



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΝΑΥΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνος Δουλαδέρης

**Υπολογιστική μελέτη σχηματισμού σωματιδίων αιθάλης
σε ναυτικούς κινητήρες Diesel**

Εξεταστική επιτροπή:

Επιβλέπων: Α. Καϊκτσή, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μέλη: Ν. Κυρτάτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χρ. Παπαδόπουλος, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2010

Ευχαριστίες

Με τη Διπλωματική μου Εργασία εργασία ολοκληρώνονται οι σπουδές μου στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι συνέβαλαν στην εκπόνηση της εργασίας. Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Α. Καϊκτσή και τον Επιστημονικό Συνεργάτη κ. Χρ. Χρυσάκη, αφού χωρίς τη βοήθεια και την καθοδήγησή τους η περάτωση της εργασίας θα ήταν αδύνατη. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ν. Κυρτάτο και τον Λέκτορα κ. Χρ. Παπαδόπουλο, ως διδάσκοντες και μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ όλους τους φίλους συναδέλφους μου για την άπογη και πολύ ουσιαστική συνεργασία που είχαμε κατά τα χρόνια των σπουδών μας.

Σύνοψη

Οι εκπομπές ρύπων, τόσο από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας της ξηράς, όσο και από τις εγκαταστάσεις πρόωσης πλοίων, αποτελούν ένα βασικό αίτιο για την ρύπανση του περιβάλλοντος και την επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το αυξημένο ενδιαφέρον που υπάρχει τα τελευταία χρόνια για τα προβλήματα της ρύπανσης του περιβάλλοντος έχει επιφέρει την επιβολή κανονισμών περιορισμού των αέριων ρύπων πλοίων, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η διαδικασία εξέλιξης των ναυτικών κινητήρων Diesel. Οι κύριοι ρύποι των κινητήρων Diesel είναι τα οξειδία του αζώτου και τα σωματίδια αιθάλης. Σήμερα, η διαδικασία εξέλιξης θερμικών μηχανών μπορεί να υποστηριχθεί ουσιαστικά από τη χρήση εργαλείων Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής.

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην υπολογιστική μελέτη του σχηματισμού σωματιδίων αιθάλης, σε μεγάλο δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel. Αρχικά, παρουσιάζονται οι θερμοφυσικοί μηχανισμοί σχηματισμού σωματιδίων αιθάλης σε εφαρμογές καύσης, και γίνεται αναφορά σε διαφορετικές κατηγορίες μοντέλων που περιγράφουν τις διεργασίες σχηματισμού σωματιδίων. Μια σειρά μοντέλων εισάγεται στον κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-3, και, μετά από εκτενείς δοκιμές, επιλέγεται το μοντέλο Hiroyasu [35], για τη μοντελοποίηση του σχηματισμού σωματιδίων αιθάλης σε μεγάλο δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel.

Ακολούθως, μελετώνται οι διεργασίες παραγωγής και οξείδωσης σωματιδίων αιθάλης στον κινητήρα, με έμφαση στην επίδραση των ακόλουθων παραγόντων: (α) της πίεσης έγχυσης, (β) της παρουσίας κατάλληλου προφίλ έγχυσης με προέγχυση, και (γ) της λειτουργίας σε μερικό φορτίο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αύξηση της πίεσης έγχυσης επιφέρει μείωση στα τελικά επίπεδα σωματιδίων αιθάλης. Την ίδια επίδραση έχει και η παρουσία κατάλληλου προφίλ έγχυσης με προέγχυση, καθώς και η λειτουργία σε μερικό φορτίο. Τέλος, οι μελετηθείσες περιπτώσεις αναλύονται περαιτέρω με χρήση οπτικοποίησης των υπολογισθέντων ροϊκών πεδίων, καθώς και χαρτών Θερμοκρασίας – Λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα (χάρτες T – φ).

Ευχαριστίες.....	1
Σύνοψη.....	2
Κεφάλαιο 1 ^ο Εισαγωγή.....	4
1.1 Ναυτιλία, περιβάλλον και ρύποι.....	4
1.2 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας.....	6
Κεφάλαιο 2 ^ο Δημιουργία Σωματιδίων Αιθάλης.....	7
2.1 Κύκλος λειτουργίας κινητήρα.....	7
2.2 Καύση σε κινητήρες Diesel.....	8
2.2.1 Φάσεις της καύσης.....	8
2.3 Δομή και σύσταση των σωματιδίων αιθάλης.....	9
2.3.1 Γενικά.....	9
2.3.2 Στερεό τμήμα.....	12
2.3.3 Διαλυτό οργανικό τμήμα.....	13
2.3.4 Σωματίδια του θείου.....	15
2.3.5 Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων αιθάλης.....	15
2.3.6 Διαστάσεις των σωματιδίων αιθάλης σε κινητήρες Diesel.....	17
2.4 Μηχανισμοί σχηματισμού και οξειδωσης σωματιδίων αιθάλης.....	18
Κεφάλαιο 3 ^ο Μοντέλα Σχηματισμού και Οξειδωσης Σωματιδίων Αιθάλης.....	21
3.1 Γενικά.....	21
3.2 Μοντέλα δύο σταδίων.....	21
3.2.1 Μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.....	21
3.2.2 Άλλα μοντέλα.....	23
3.3 Μοντέλα πολλών σταδίων.....	23
3.4 Σύνθετα μοντέλα.....	33
Κεφάλαιο 4 ^ο Αποτελέσματα.....	51
4.1 Δεδομένα δίχρονου ναυτικού κινητήρα Diesel.....	51
4.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε πλήρες φορτίο: σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.....	52
4.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε πλήρες φορτίο με συνεχές προφίλ έγχυσης καυσίμου: διαφοροποίηση του προφίλ έγχυσης.....	66
4.4 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε μερικό φορτίο.....	69
4.5 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε πλήρες φορτίο με παρουσία προέγχυσης ...	72
4.6 Ανάλυση αποτελεσμάτων με χρήση χαρτών T – φ.....	76
4.7 Οπτικοποίηση αποτελεσμάτων.....	83
Κεφάλαιο 5 ^ο Συμπεράσματα - Προτάσεις.....	91
5.1 Συμπεράσματα.....	91
5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	92
Βιβλιογραφία.....	92

Κεφάλαιο 1^ο Εισαγωγή

1.1 Ναυτιλία, περιβάλλον και ρύποι

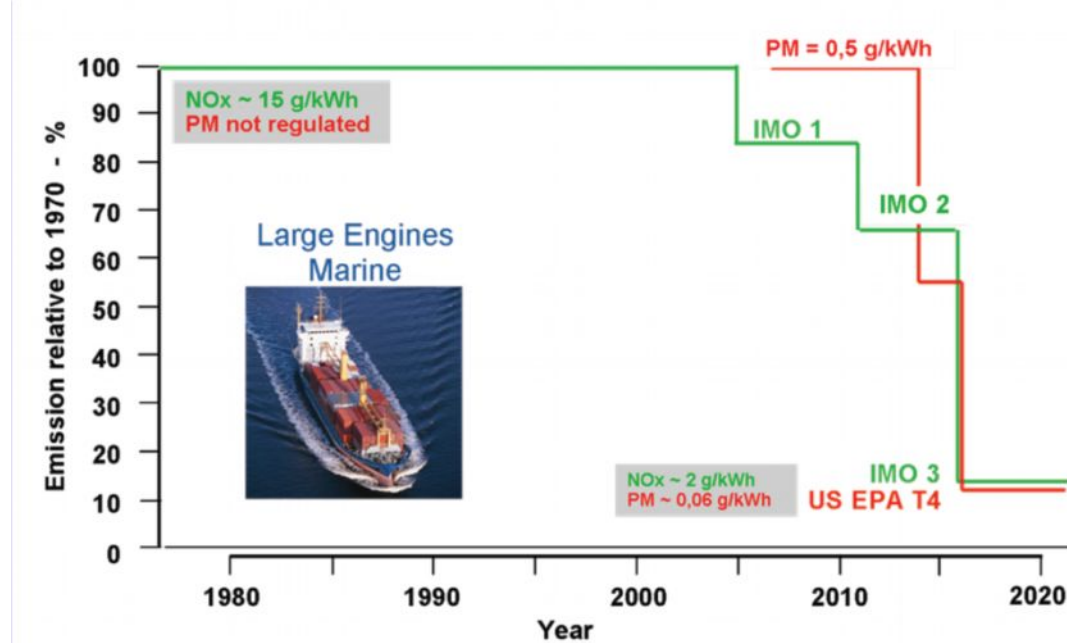
Η εξέλιξη των ναυτικών κινητήρων σήμερα επηρεάζεται από το παγκόσμιο ενδιαφέρον κρατικών και ναυτιλιακών οργανισμών για την προστασία του περιβάλλοντος. Ο Παγκόσμιος Ναυτιλιακός Οργανισμός IMO – International Maritime Organization καθώς και άλλοι οργανισμοί όπως οι CIMAC – The International Council on Combustion Engines, US EPA – Environmental Protection Agency, και EUROMOT – The European Association of Internal Combustion Engine Manufacturers μελετούν προτάσεις για την μόλυνση του περιβάλλοντος και θέτουν περιορισμούς για την ρύπανση της ατμόσφαιρας από τα πλοία. Ο US EPA θέτει περιορισμό για τις ΗΠΑ ότι μέχρι το 2016 οι εκπομπές αιθάλης (soot) θα πρέπει να έχουν μειωθεί κατά 90% σε σχέση με τα σημερινά επίπεδα, δηλαδή θα πρέπει να είναι στα 0,06 g/kWh, ενώ και ο IMO επιβάλλει μείωση για τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) κατά 70% σε σχέση με τα σημερινά επίπεδα δηλαδή στα 2 g/kWh (Εικόνα 1) [63]. Ήδη η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει μια σειρά περιοριστικών μέτρων όσον αφορά στις εκπομπές ρύπων από τα πλοία που προσεγγίζουν τα ευρωπαϊκά λιμάνια. Συνεπώς, είναι πλέον απαραίτητη η περαιτέρω ανάπτυξη τεχνολογίας για τον σχεδιασμό κινητήρων φιλικότερων προς το περιβάλλον.

Για τους ναυτικούς κινητήρες Diesel είναι αναπόφευκτη η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Όμως λόγω του υψηλού βαθμού απόδοσης της προωστήτριας εγκατάστασης (50%), η εκπομπή ανά μονάδα είναι μικρή. Επίσης, η εκπομπή μονοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ μικρή διότι οι κινητήρες Diesel λειτουργούν με περίσσεια αέρα [58]. Οι σημαντικότερες εκπομπές ρύπων των ναυτικών κινητήρων Diesel είναι τα οξείδια αζώτου (NO_x) και τα σωματίδια αιθάλης (soot ή PM – Particulate Matter). Άλλοι ρύποι είναι οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC) και τα οξείδια του θείου SO_x . Οι εκπομπές ρύπων εκτός από το φαινόμενο του θερμοκηπίου συμβάλλουν και στη δημιουργία όξινης βροχής και αιθαλομίχλης, και προκαλούν από ελαφρά μέχρι πολύ σοβαρά προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Τα σωματίδια αιθάλης είναι ένα μίγμα που αποτελείται κυρίως από στερεό ανόργανο άνθρακα και μεταλλική στάχτη, αλλά και από ένα μικρό ποσοστό υλικών σε υγρή φάση, όπως οργανική ύλη προερχόμενη από τα καύσιμα και το λιπαντικά του κινητήρα. Επίσης, ένα μικρό ποσοστό είναι θειικό οξύ και νερό. Τα σωματίδια αιθάλης ψύχονται και διαλύονται στον ατμοσφαιρικό αέρα περίπου στους 52° C. Εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους μπορούν να εισχωρήσουν στους ανθρώπινους πνεύμονες με την αναπνοή, και να προκαλέσουν διάφορα προβλήματα, από δύσπνοια μέχρι καρκίνο. Επίσης, τα επιτρεπόμενα όρια έκθεσης εκφράζονται με ποσοστά στερεού άνθρακα και δεν λαμβάνουν υπόψη τους τα ποσοστά του θείου και των οργανικών ενώσεων. Βέβαια ακόμα και ιατρικές μελέτες δεν έχουν αναπτύξει μια ξεκάθαρη άποψη για το πιο μέρος των σωματιδίων της αιθάλης ή ποιος συνδυασμός είναι υπεύθυνος για τα προβλήματα που προκαλούν στην υγεία. Είναι σημαντικό να υπάρξει κάποιο ξεκάθαρο συμπέρασμα γιατί καθημερινά οι άνθρωποι εκτίθενται σε περιοχές όπου ο ατμοσφαιρικός αέρας του περιβάλλοντος έχει τέτοιου είδους ρύπους. Κάποια καταγεγραμμένα περιστατικά μη καρκινικών αναπνευστικών προβλημάτων τα οποία έχουν προκληθεί με σωματίδια μεγέθους μικρότερου των 2,5 μm είναι δύσπνοια και άσθμα, με επείγοντα περιστατικά σε νοσοκομεία, καθώς και χρόνιες αναπνευστικές ασθένειες και σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα και θάνατο.

Επιπρόσθετα, κάποιες μελέτες έχουν δείξει ότι εργαζόμενοι με χρόνια έκθεση σε περιβάλλον όπου υπάρχουν εκπομπές καυσαερίων κινητήρων Diesel όπως εργαζόμενοι σε δρόμους, ή σε σταθμούς λεωφορείων εμφανίζουν μια αύξηση της πιθανότητας για καρκίνο του πνεύμονα [1].

Τις διάφορες προτάσεις των διεθνών οργανισμών μελετούν τόσο οι κατασκευάστριες εταιρείες όσο και η ερευνητική και πανεπιστημιακή κοινότητα με σκοπό τη διατήρηση των ρύπων εντός των ορίων των κανονισμών, χωρίς να μειώνεται η αξιοπιστία και η απόδοση του συστήματος. Η αριθμητική προσομοίωση με χρήση μεθόδων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) είναι ένα σημαντικό εργαλείο για την επίτευξη του παραπάνω στόχου.



Εικόνα 1. Όρια εκπομπών για μεγάλους ναυτικούς κινητήρες [63].

1.2 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας

Το παγκόσμιο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος οδηγεί τους μηχανικούς στην εύρεση μηχανισμών για την μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων. Η χρήση μεθόδων όπου θα βλέπουμε αποτελέσματα μετά την πραγματοποίηση κάποιων αλλαγών στις συνθήκες λειτουργίας ενός κινητήρα, με όσο το δυνατόν χαμηλότερο κόστος είναι αναγκαία. Αυτός ακριβώς είναι και ο λόγος που χρησιμοποιούνται κώδικες υπολογιστικής ρευστοδυναμικής για την προσομοίωση της λειτουργίας ενός κινητήρα. Το υπολογιστικό κόστος για την προσομοίωση ενός κινητήρα σε έναν υπολογιστή είναι πολύ μικρότερο από το κόστος της εφαρμογής κάποιων συγκεκριμένων αλλαγών πάνω σε έναν πραγματικό κινητήρα.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ενσωμάτωση στον κώδικα KIVA-3 ενός μοντέλου υπολογισμού του σχηματισμού και της οξείδωσης της μάζας αιθάλης, καθώς η συγκεκριμένη έκδοση του κώδικα δεν διαθέτει τέτοιο μοντέλο. Ο κώδικας υπολογιστικής ρευστοδυναμικής KIVA-3 χρησιμοποιείται για την αριθμητική προσομοίωση της ροής και καύσης σε κύλινδρο δίχρονης βραδύστροφης υπερπληρούμενης μηχανής Diesel της κατασκευάστριας εταιρείας Wartsilä Switzerland. Με τη χρήση υπολογιστικής ρευστοδυναμικής CFD μας δίνεται η δυνατότητα με να αποκτήσουμε πληροφορίες για τα χημικά και θερμικά μεγέθη κάθε χρονική μέσα στον κύλινδρο αφού εκτός από τις αριθμητικές τιμές είναι εφικτή και η γραφική απεικόνιση διαφόρων μεγεθών όπως ο ψεκασμός, η εξάτμιση η διεργασία της καύσης και τα συστατικά των καυσαερίων.

Συγκεκριμένα έγιναν δοκιμές με ενσωμάτωση τριών μοντέλων στον κώδικα. Το μοντέλο του Hiroyasu, το μοντέλο των Nagle – Strickland και ένα τροποποιημένο μοντέλο του Hiroyasu. Στη συνέχεια αφού καταλήξαμε στο ποιο μοντέλο λειτουργεί σωστά έγιναν εφαρμογές για τρεις καταστάσεις πλήρους φορτίου, μια κατάσταση μερικού φορτίου και τρεις καταστάσεις πλήρους φορτίου με προέγχυση, έτσι ώστε να δούμε τη συμπεριφορά του μοντέλου για την συγκεκριμένη μηχανή. Στο τέλος απεικονίσαμε γραφικά τον ψεκασμό του καυσίμου και την αιθάλη μέσα στον κύλινδρο.

Κεφάλαιο 2^ο Δημιουργία Σωματιδίων Αιθάλης

2.1 Κύκλος λειτουργίας κινητήρα

Στον δίχρονο κινητήρα ο πλήρης κύκλος λειτουργίας για κάθε κύλινδρο ολοκληρώνεται σε δύο παλινδρομικές κινήσεις του εμβόλου ή αλλιώς δυο χρόνους, δηλαδή σε μια πλήρη περιστροφή του στρόφαλου. Ακολουθεί η περιγραφή των δύο χρόνων λειτουργίας, η οποία βασίζεται σε μια ναυτική βραδύστροφη υπερπληρούμενη μηχανή Diesel.

Η σάρωση της μηχανής πραγματοποιείται μέσω περιφερειακών θυρίδων που είναι προσαρμοσμένες στο χιτώνιο και μιας βαλβίδας εξαγωγής που βρίσκεται στο πάμα του κυλίνδρου (ευθύγραμμη σάρωση). Στον κύλινδρο παλινδρομεί το έμβολο, το οποίο είναι συνδεδεμένο με τον διωστήρα μέσω του βάκτρου και του ζυγώματος. Ο διωστήρας είναι συνδεδεμένος με τον στρόφαλο.

1^{ος} χρόνος λειτουργίας (καύση – εκτόνωση – έναρξη εξαγωγής και σάρωσης)

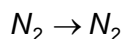
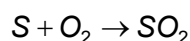
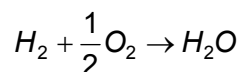
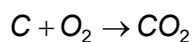
Το έμβολο βρίσκεται $25^{\circ} - 10^{\circ}$ πριν το ΑΝΣ αφού έχει συμπιέσει τον εισερχόμενο αέρα η πίεση και η θερμοκρασία είναι επαρκώς υψηλές ώστε το ψεκαζόμενο καύσιμο να μπορεί να αυταναφλεγεί. Σε αυτή τη χρονική στιγμή δηλαδή λίγο πριν ή λίγο μετά το ΑΝΣ ψεκάζεται το καύσιμο μέσα στον κύλινδρο και πραγματοποιείται καύση μέχρι 20° μετά το ΑΝΣ. Από τη θέση αυτή μέχρι $70^{\circ} - 85^{\circ}$ πριν το ΚΝΣ διαρκεί η εκτόνωση των καυσαερίων, στην οποία οφείλεται και η παραγωγή του ωφέλιμου έργου. Το άνοιγμα της βαλβίδας εξαγωγής ορίζει το τέλος της εκτόνωσης και τα καυσαέρια οδηγούνται στον οχετό εξαγωγής. Καθώς το έμβολο πλησιάζει το ΚΝΣ, $55^{\circ} - 45^{\circ}$ δηλαδή πριν από αυτό, αποκαλύπτονται οι θυρίδες σάρωσης με αποτέλεσμα ο εισερχόμενος αέρας έχοντας μεγαλύτερη πίεση από αυτή που επικρατεί στον κύλινδρο ωθεί τα καυσαέρια στον οχετό εξαγωγής. Αυτό συμβαίνει για τους εξής λόγους: τη στιγμή του ανοίγματος της βαλβίδας εξαγωγής υπάρχει κενό στον οχετό εξαγωγής με αποτέλεσμα να ξεκινάει η ροή των καυσαερίων προς αυτή την κατεύθυνση. Με την αποκάλυψη των θυρίδων εισαγωγής η αυξημένη πίεση του εισερχόμενου αέρα, εξαιτίας και του στροβιλοπληρωτή, διατηρεί την πορεία των καυσαερίων προς τον οχετό εξαγωγής.

2^{ος} χρόνος λειτουργίας (πέρας σάρωσης και εξαγωγής – συμπίεση)

Ύστερα από τον προηγούμενο χρόνο, αφού το έμβολο περάσει το ΚΝΣ ανέρχεται προς το ΑΝΣ παρασυρόμενο από τον στρόφαλο. $45^{\circ} - 55^{\circ}$ μετά το ΚΝΣ το έμβολο καλύπτει πλήρως τις θυρίδες σαρώσεως ενώ κλείνει και η βαλβίδα εξαγωγής. Μερικοί κατασκευαστές αφήνουν τη βαλβίδα εξαγωγής λίγο ακόμα ανοιχτή, μέχρι $60^{\circ} - 90^{\circ}$ μετά το ΚΝΣ, ώστε να επιτύχουν καλύτερη απόπλυση του κυλίνδρου από τα καυσαέρια, χάνοντας όμως μέρος του καθαρού αέρα στον οχετό εξαγωγής. Με το κλείσιμο της βαλβίδας εξαγωγής ξεκινάει φάση της συμπίεσης του αέρα η οποία διαρκεί μέχρι τον ψεκασμό του καυσίμου.

2.2 Καύση σε κινητήρες Diesel

Κατά την καύση αντιδρούν τα στοιχεία του καυσίμου με το οξυγόνο του αέρα, σύμφωνα με την αντίδραση: $C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$. Η τέλεια καύση περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις.



Από τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρούμε ότι τα προϊόντα της τέλει καύσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 το νερό H_2O το διοξείδιο του θείου SO_2 και το άζωτο N_2 .

Η καύση στους κινητήρες Diesel πραγματοποιείται υπό συνθήκες περίσσειας αέρα δηλαδή με συνολικό λόγο καυσίμου – αέρα ϕ_{total} μικρότερο της μονάδας. Ο λόγος καυσίμου αέρα ορίζεται ως εξής:

$$\phi = \frac{\left(\frac{F}{A}\right)_{actual}}{\left(\frac{F}{A}\right)_{stoich}}$$

Όπου $\left(\frac{F}{A}\right)_{actual}$ ο λόγος των moles καυσίμου προς τα moles του οξυγόνου

$\left(\frac{F}{A}\right)_{stoich}$ ο λόγος των moles καυσίμου προς τα moles του οξυγόνου για στοιχειομετρική καύση.

Αν λάβουμε υπόψη ότι η καύση δεν είναι τέλεια, το οποίο και συμβαίνει, παράγονται επιβλαβή για το περιβάλλον προϊόντα όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC), οξειδία του αζώτου (NO_x) και σωματίδια αιθάλης (soot). Η ατελής καύση οφείλεται στις τοπικές συνθήκες λόγου καυσίμου – αέρα και θερμοκρασίας και οι αντιδράσεις δεν λαμβάνουν χώρα προς μια κατεύθυνση [57]. Για τους κινητήρες Diesel οι κύριοι ρύποι είναι η αιθάλη (soot) και τα οξειδία του αζώτου (NO_x).

2.2.1 Φάσεις της καύσης

Οι φάσεις της καύσης μέσα στον κύλινδρο [58] παίζουν σημαντικό ρόλο για τη σωστή λειτουργία της μηχανής χωρίς εκπομπές ρύπων, επικαθήσεων και δημιουργία θορύβου.

1^η φάση – Καθυστερήση ανάφλεξης

Διαρκεί από τη στιγμή έναρξης του ψεκασμού μέχρι την έναρξη της καύσης. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου δεν πραγματοποιείται καύση λόγω φυσικής και χημικής καθυστέρησης, δηλαδή λόγω ανάμιξης και χημικής κινητικής. Άρα το καύσιμο θερμαίνεται από τον συμπιεσμένο αέρα, εξατμίζεται και είναι έτοιμο να αντιδράσει με το οξυγόνο, και λόγω του ότι δεν έχουμε καμία εξώθερμη αντίδραση δεν υπάρχει αύξηση της πίεσης. Αν η διάρκεια αυτής της φάσης είναι μεγάλη, συγκεντρώνεται πολύ καύσιμο στον κύλινδρο που λόγω της υψηλής θερμοκρασίας κάποια στιγμή αναφλέγεται απότομα, με αποτέλεσμα απότομη αύξηση της πίεσης,

δημιουργία θορύβου και καταπόνηση των εξαρτημάτων της μηχανής. Άρα αυτή η φάση πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο σύντομη.

2^η φάση – Καύση προετοιμασμένου μίγματος

Διαρκεί όσο η καύση του συσσωρευμένου από την προηγούμενη φάση καυσίμου στον κύλινδρο. Πραγματοποιείται απότομη ανάφλεξη που οδηγεί σε εκρηκτική ή κρουστική καύση με συνέπεια μεγάλη αύξηση της πίεσης, η οποία δεν οφείλεται στο καύσιμο που συνεχίζει να ψεκάζεται. Το κύμα πίεσης που δημιουργείται διαδίδεται ταχύτατα, περίπου με την ταχύτητα του ήχου, προκαλώντας οξύ ήχο που ονομάζεται κτύπος καύσης. Αυτή η συμπεριφορά είναι ανεξέλεγκτη και για τον περιορισμό της χρειάζεται μείωση της διάρκειας της πρώτης φάσης.

3^η φάση – Ελεγχόμενη καύση

Η συγκεκριμένη φάση έχει μεγάλη διάρκεια. Η πίεση και η θερμοκρασία στο θάλαμο επαρκούν ώστε το ψεκαζόμενο καύσιμο να καίγεται αμέσως μέσω διάχυσης. Ο ρυθμός της καύσης εξαρτάται από την ταχύτητα ανάμιξης του ψεκαζόμενου καυσίμου με τον αέρα του θαλάμου καύσης. Ονομάζεται ελεγχόμενη γιατί η πίεση, η ποσότητα και η ταχύτητα ψεκασμού του καυσίμου μπορούν να ρυθμιστούν ώστε να πετύχουμε καλύτερη αναμιξιμότητα.

4^η φάση – Επίκαυση

Αντιστοιχεί στη φάση όπου έχει τελειώσει η έγχυση του καυσίμου και η καύση συνεχίζεται μέχρι το τέλος της εκτόνωσης. Γενικά αυτή η φάση είναι ανεπιθύμητη λόγω της υπερθέρμανσης που δημιουργεί στη βαλβίδα εξαγωγής και στην πάνω όψη της κεφαλής του εμβόλου.

2.3 Δομή και σύσταση των σωματιδίων αιθάλης

2.3.1 Γενικά

Τα σωματίδια αιθάλης, ίσως ο πιο χαρακτηριστικός εκπεμπόμενος ρύπος των κινητήρων Diesel, είναι υπεύθυνα για τον μαύρο καπνό των συγκεκριμένων μηχανών. Τα σωματίδια αιθάλης είναι γνωστά ως PM (Particulate Matter) ή πιο γενικά soot, των οποίων το κύριο συστατικό είναι ο στερεός ατομικός άνθρακας ή αλλιώς dry soot. Γύρω απ' τον στερεό άνθρακα είναι προσκολλημένες σε μικρή ποσότητα κάποιες ενώσεις υδρογονανθράκων οι οποίες προέρχονται είτε από το καύσιμο είτε από το λιπαντικό. Άλλες ουσίες που υπάρχουν στα συγκεκριμένα σωματίδια είναι κάποια θειικά οξέα, στάχτη μετάλλων και νερό. Αργότερα θα γίνει λεπτομερέστερη περιγραφή αυτών.

Τα σωματίδια αιθάλης δημιουργούν ένα αρκετά πολύπλοκο αέριο διάλυμα. Παρόλο που έχει γίνει ένας σημαντικός αριθμός ερευνών για το συγκεκριμένο θέμα, ούτε ο μηχανισμός δημιουργίας μέσα στον κύλινδρο είναι πλήρως κατανοητός, αλλά ούτε και οι φυσικοχημικές ιδιότητες και οι επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό είναι πλήρως γνωστές. Πάντως είναι γνωστό ότι τα συγκεκριμένα σωματίδια είναι από τους πιο επιβλαβείς ρύπους που παράγονται από τους κινητήρες Diesel. Τα σωματίδια αιθάλης υπόκεινται στους περιορισμούς εκπομπών παγκοσμίως (για μικρούς κινητήρες) και μαζί με τα NOx είναι στο επίκεντρο της ανάπτυξης τεχνολογιών για τον έλεγχο των εκπομπών.

Αντιθέτως με τις αέριες εκπομπές των κινητήρων Diesel, τα σωματίδια αιθάλης δεν είναι επακριβώς ορισμένα χημικά στοιχεία. Ο καθορισμός των σωματιδίων εξαρτάται από την μέθοδο δειγματοληψίας που θα χρησιμοποιηθεί, της οποίας η λεπτομερής περιγραφή των χαρακτηριστικών της είναι σημαντική για την ρύθμιση των εκπομπών. Η δειγματοληψία περιλαμβάνει τη λήψη ενός δείγματος καυσαερίων από το σύστημα εξάτμισης, του κινητήρα διαλυμένο με αέρα και φιλτραρισμένο μέσα από συγκεκριμένα φίλτρα. Η μάζα των σωματιδίων αιθάλης καθορίζεται από το βάρος των σωματιδίων που έχουμε συλλέξει στα φίλτρα. Οποιαδήποτε αλλαγή στα φίλτρα δειγματοληψίας ή διαφορετικές παράμετροι διάλυσης με τον αέρα, παράγουν διαφορετικά αποτελέσματα.

Η τυποποίηση των μεθόδων δειγματοληψίας είναι σημαντική ώστε τα αποτελέσματα από διαφορετικά εργαστήρια να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Έχει αναπτυχθεί μια τυποποίηση από τους παγκόσμιους οργανισμούς για τα όρια εκπομπών των οχημάτων. Αυτή η τυποποίηση των μεθόδων μέτρησης προβλέπει τι δείγμα λαμβάνεται σε χαμηλή θερμοκρασία από την εξάτμιση, διαλυμένο με τον αέρα. Υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι μέτρησης της αιθάλης με δειγματοληψία, οι οποίες βασίζονται στον αριθμό των σωματιδίων αιθάλης και μάλλον είναι ακριβέστεροι από την μέτρηση μάζας. Ακόμα δεν υπάρχει τυποποίηση αυτής της μεθόδου. Όμως ερευνητικά κέντρα στην Ευρώπη δουλεύουν πάνω σε αυτό [7].

Τα σωματίδια αιθάλης αποτελούνται από σωματίδια ατομικού άνθρακα τα οποία συσσωρεύονται και απορροφούν άλλα στοιχεία, δημιουργώντας δομές οι οποίες έχουν πολύπλοκες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από την φάση στην οποία βρίσκονται. Υπάρχουν δύο φάσεις: Η μια είναι η φάση όπου υπάρχει μόνο πυρήνας, δηλαδή άνθρακας ή ενώσεις υδρογονάνθρακων και η άλλη είναι η φάση της συσσωμάτωσης με άλλα στοιχεία. Συνήθως στην εξάτμιση υπάρχει ένα μείγμα που αποτελείται από αυτές τις δυο φάσεις. Τα σωματίδια που αποτελούνται μόνο από τον πυρήνα έχουν διάμετρο περίπου 0,007 – 0,04 μm. Πιο πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι το μέγεθός τους είναι λίγο μικρότερο 0,003 – 0,03μm [52].

Τα συγκεκριμένα σωματίδια πυρήνα αναφέρονται και ως νανοσωματίδια. Ως νανοσωματίδιο ορίζεται το σωματίδιο με διάμετρο μικρότερη από 0,05μm. Άρα στα νανοσωματίδια συμπεριλαμβάνονται όλα τα σωματίδια πυρήνα αλλά και κάποια σωματίδια τα οποία βρίσκονται στην φάση της συσσώρευσης με άλλα στοιχεία.

Η φύση των σωματιδίων που βρίσκονται σε φάση πυρήνα ακόμα ερευνάται στα εργαστήρια. Πιστεύεται ότι τα συγκεκριμένα σωματίδια είναι ασταθή και αποτελούνται κυρίως από υδρογονάνθρακες και θειικό οξύ και έχουν δημιουργηθεί από αέρια στοιχεία καθώς μειωνόταν η θερμοκρασία στην εξάτμιση και αναμιγνύονταν με τον κρύο αέρα. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες διάλυσης στον αέρα. Επίσης, ένα μικρό ποσοστό των σωματιδίων σε φάση πυρήνα μπορεί να αποτελείται από στερεά ύλη, όπως άνθρακα και μεταλλική στάχτη από τα λιπαντικά [51, 93].

Τα σωματίδια που βρίσκονται στη φάση της συσσωμάτωσης με άλλα στοιχεία σχηματίζονται αρχικά από στερεά ύλη, όπως άνθρακα και με απορρόφηση άλλων αερίων και συμπυκνωμένων ατμών φθάνουν στη τελική τους φάση. Τα κύρια συστατικά τους είναι στερεός άνθρακας αναμειγμένος με βαριούς υδρογονάνθρακες, ενώσεις θείου, και μέταλλα εξαιτίας της φθοράς των κυλίνδρων. Η διάμετρος των συγκεκριμένων σωματιδίων κυμαίνεται από 0,04 έως 1μm, με την πιο συνηθισμένη να είναι ανάμεσα στα 0,1 και 0,2 μm [51, 17]. Το μεγαλύτερο μέρος από την μάζα της αιθάλης αποτελείται από αυτού του είδους τα σωματίδια, αλλά ένα μικρό ποσοστό του συνολικού αριθμού σωματιδίων αιθάλης αποτελείται από αυτά.

Βασιζόμενοι στην ανάλυση που έχει γίνει με συνδυασμό φυσικών και χημικών μεθόδων, τα σωματίδια αιθάλης χωρίζονται σε τρία βασικά μέρη [65]:

A. Το στερεό μέρος (Solid fraction, SOL), το οποίο αποτελείται από:

1. μοριακό άνθρακα
2. στάχτη

B. Το διαλυτό οργανικό μέρος (Soluble organic fraction, SOF), που αποτελείται από:

1. οργανική ύλη προερχόμενη από τα καύσιμα
2. οργανική ύλη προερχόμενη από τα λιπαντικά

Γ. Το μέρος που αποτελείται από ενώσεις θείου (SO₄).

1. θειικό οξύ
2. νερό

Σύμφωνα με την παραπάνω κατάταξη ένα σωματίδιο αιθάλης (total particulate matter) ορίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$TPM = SOL + SOF + SO_4$$

Τα σωματίδια συντίθενται αρχικά από στερεό άνθρακα. Σωματίδια άνθρακα και των δύο φάσεων (φάση πυρήνα και φάση συσσωμάτωσης) δημιουργούνται μέσα στο θάλαμο καύσης. Στην εξάτμιση, ανάλογα με την θερμοκρασία, υπόκεινται σε περιορισμένη οξειδωση και σε μια περαιτέρω συσσωμάτωση. Αρκετά σωματίδια εναποτίθενται στον οχετό εξαγωγής και στις υπόλοιπες σωληνώσεις του συστήματος της εξάτμισης εξαιτίας της μεταφοράς μάζας που προκαλείται από την αλλαγή της θερμοκρασίας. Άλλα πρόδρομοι δημιουργίας σωματιδίων αιθάλης όπως υδρογονάνθρακες, θειικά οξέα και νερό βρίσκονται στα καυσαέρια σε μορφή αερίων ή συμπυκνωμένου ατμού.

Άλλη πηγή στερεάς ύλης στην εξάτμιση των κινητήρων Diesel είναι η σύνθεση στάχτης μετάλλων που προέρχεται από τα πρόσθετα των λιπαντικών και την φθορά των μετάλλων της μηχανής. Ο σχηματισμός πυρήνα των ασταθών συστατικών της μεταλλικής στάχτης γίνεται κατά πάσα πιθανότητα κατά τη διάρκεια του χρόνου της αποτόνωσης μέσα στον κύλινδρο. Αυτοί οι πυρήνες στάχτης μπορούν μετά να συσσωματωθούν και να δημιουργήσουν σωματίδια σε φάση συσσώρευσης. Η σχετική αναλογία στάχτης στις καινούριες μηχανές γενικά αυξάνεται εξαιτίας των λιγότερων σωματιδίων άνθρακα και της μικρότερης μάζας αιθάλης.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των σωματιδίων αιθάλης αλλάζουν όταν τα καυσαέρια εισέλθουν στον οχετό εξαγωγής, αναμιχθούν με τον αέρα και ψυχθούν κάτω από τους 52 °C. Οι βαρείς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι προέρχονται από τα λιπαντικά και από τα καύσιμα που δεν έχουν καεί, ενώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων άνθρακα, σχηματίζοντας το οργανικό τμήμα των σωματιδίων αιθάλης. Εάν η ποσότητα των σωματιδίων άνθρακα, που δρουν σαν σφουγγάρια, είναι ανεπαρκής, οι υδρογονάνθρακες ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας έναν μεγάλο αριθμό ασταθών σωματιδίων σε μορφή πυρήνα υγρής φάσης.

Το θειικό οξύ που βρίσκεται στα καυσαέρια προέρχεται από το θείο που υπάρχει στο καύσιμο. Το θείο φεύγει από τον θάλαμο καύσης αρχικά ως διοξείδιο του θείου και σε ένα μικρό ποσοστό 2 - 5% ως τριοξείδιο του θείου. Στη συνέχεια, εξαιτίας της παρουσίας του νερού, αντιδρά με αυτό παράγοντας θειικό οξύ.

Τα σωματίδια θείου δημιουργούνται από τα μόρια θειικού οξέος και νερού. Κατά τη διάρκεια μετρήσεων των σωματιδίων αιθάλης, φάνηκε ότι τα σωματίδια θείου επικάθονται στα φίλτρα μαζί με ανθρακική ύλη και αρχικά υπέθεταν ότι έχουν κάποια σχέση μεταξύ τους. Πιο πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι τα σωματίδια θείου μπορούν να διαχωριστούν από τα σωματίδια άνθρακα [97]. Επίσης ανάλογα με τα

μεταλλικά στοιχεία που υπάρχουν στα καυσαέρια, τα θειικά οξέα μπορούν να σχηματίσουν θειικά άλατα.

Η σύνθεση των σωματιδίων αιθάλης ποικίλει ανάλογα με την τεχνολογία του κινητήρα, τις συνθήκες δοκιμών και την περιεκτικότητα του θείου μέσα στο καύσιμο.

Τα σωματίδια αιθάλης περιλαμβάνουν και άλλες κατηγορίες βαρέων υδρογονανθράκων, συνήθως ως μέρος του οργανικού τμήματός τους, όπως πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες ή διοξίνες. Η συγκέντρωση αυτών των ενώσεων είναι πολύ μικρή σε σχέση με το συνολικό σωματίδιο αιθάλης και αυτό τις καθιστά αόρατες στις μετρήσεις. Όμως εξαιτίας της βιολογικής τους δραστηριότητας η παρουσία τους αξίζει να βρίσκεται στο επίκεντρο της προσοχής.

2.3.2 Στερεό τμήμα

ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Το στερεό τμήμα των σωματιδίων αιθάλης σχηματίζεται αρχικά από μοριακό άνθρακα, ο οποίος αναφέρεται συχνά και ως ανόργανος άνθρακας.

Αυτός ο άνθρακας που δεν είναι χημικά συνδεδεμένος με άλλα στοιχεία, είναι γνωστός και ως μαύρος άνθρακας ή dry soot και είναι υπεύθυνος για το μαύρο χρώμα της αιθάλης. Το ανθρακικό τμήμα των σωματιδίων αιθάλης είναι αποτέλεσμα της ετερογενούς καύσης στους κινητήρες diesel, όπου πρόδρομοι αυτών των στερεών σωματιδίων σχηματίζονται τόσο στις φλόγες προανάμιξης όσο και στις φλόγες διάχυσης. Εξαγωνικές διατάξεις ατόμων άνθρακα σχηματίζουν δομές επιπέδων. Αυτά τα επίπεδα, 2 έως 5 σε αριθμό, σχηματίζουν κρυσταλλίτες γραφίτη σε σχήμα φύλλων. Οι κρυσταλλίτες αυτοί αναδιπλώνονται τυχαία με τα επίπεδά τους παράλληλα στην επιφάνεια του αρχικού κυκλικού σωματιδίου.

Τα αρχικά σωματίδια ξεκινούν να ενώνονται από τη στιγμή που βρίσκονται μέσα στον κύλινδρο, προχωρώντας στον οχετό εξαγωγής και μέχρι να σταθεροποιηθούν ενεργειακά φτάνοντας στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες μορφές σωματιδίων, αποτελούνται από μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών γραφίτη, μεγέθους μερικών νανομέτρων, και με διάταξη που μοιάζει με κρεμμύδι.

Πάντως, ενώ τα σωματίδια που βρίσκονται σε φάση πυρήνα είναι σχεδόν σφαιρικά, τα σωματίδια που βρίσκονται σε φάση συσσώρευσης δεν είναι ακριβώς σφαιρικά και σχηματίζουν μια δομή που μοιάζει με αλυσίδα, μη έχοντας καλά ορισμένη διάμετρο. Αυτό δημιουργεί πρόβλημα εάν το μέγεθος των σωματιδίων πρέπει να εκφραστεί με διάμετρο, η οποία μπορεί να διαφέρει, αναλόγως με τον τρόπο που θα μετρηθεί.

ΣΤΑΧΤΗ

Ένα άλλο σημαντικό συστατικό του στερεού τμήματος των σωματιδίων αιθάλης είναι η μεταλλική στάχτη. Στις καινούριες μηχανές, που παράγουν λιγότερα σωματίδια αιθάλης, η αναλογία των μη ανθρακικών εκπεμπόμενων στερεών σωματιδίων αυξάνεται. Σε αυτές τις μηχανές τα σωματίδια αιθάλης μπορεί να περιέχουν πάνω από 10% στάχτη [2].

Οι εκπομπές στάχτης αξίζουν προσοχής από τους κατασκευαστές φίλτρων σωματιδίων, διότι πρέπει να κατασκευάσουν φίλτρα τα οποία να αντιστέκονται στη διάβρωση που μπορεί να προκληθεί από τα στοιχεία της στάχτης. Γενικώς η στάχτη που εκπέμπεται από τις μηχανές diesel είναι ένα μίγμα με τα ακόλουθα συστατικά [68]:

- Θειικά ή φωσφορικά άλατα, οξείδια του ασβεστίου, του ψευδαργύρου και του μαγνησίου και άλλων μετάλλων, που σχηματίζονται στον θάλαμο καύσης από την καύση των προσθέτων που υπάρχουν στα έλαια λίπανσης. Αυτά τα χημικά πρόσθετα υπάρχουν στα λιπαντικά ως καθαριστικά, αδρανοποιείς των οξέων, αντιοξειδωτικά, αντιδιαβρωτικά και αντιτριβικά για μεγάλες πιέσεις.
- Προσμίξεις οξειδίων των διαφόρων μετάλλων που προέρχονται από την φθορά της μηχανής και μεταφέρονται στον θάλαμο καύσης μέσω του λιπαντικού. Αυτά μπορεί να είναι οξείδια σιδήρου, χαλκού, χρωμίου και αλουμινίου.
- Τα οξείδια του σιδήρου είναι αποτέλεσμα της διάβρωσης των μετάλλων του οχητού εξαγωγής και των υπόλοιπων σωληνώσεων του συστήματος εξάτμισης. Ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή αυτών των σωληνώσεων, αυτά τα σωματίδια μπορεί να περιλαμβάνουν χρώμιο, νικέλιο και αλουμίνιο.

2.3.3 Διαλυτό οργανικό τμήμα

ΓΕΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

Οι υδρογονάνθρακες προσροφόνται στην επιφάνεια των σωματιδίων άνθρακα και παίρνουν μέρος στον σχηματισμό του οργανικού τμήματος των σωματιδίων αιθάλης. Ο όρος ‘διαλυτό’ προέρχεται από την τεχνική που εφαρμόζεται, κατά την οποία χρησιμοποιώντας διαλύτες μπορούμε να αποσπάσουμε και να απομονώσουμε το οργανικό τμήμα των σωματιδίων. Μερικές φορές το συγκεκριμένο τμήμα αναφέρεται και ως ‘ασταθές οργανικό μέρος’.

Πρέπει να τονίσουμε πάλι ότι το οργανικό τμήμα υγροποιείται μόνο όταν ψυχθεί κάτω από 52 °C στον σωλήνα διάλυσης που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο. Σε πραγματικές συνθήκες, στις θερμοκρασίες που επικρατούν στην εξάτμιση του κινητήρα τα περισσότερα οργανικά σωματίδια εξέρχονται ατμοποιημένα και ειδικά όταν η μηχανή δουλεύει σε μεγάλα φορτία, όπου οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες. Επίσης μεγάλες αλλαγές γίνονται στα σωματίδια όταν υπάρχουν καταλύτες ή φίλτρα σωματιδίων.

Η αναλογία του οργανικού τμήματος σε ένα σωματίδιο αιθάλης διαφέρει σημαντικά από μηχανή σε μηχανή. Σωματίδια με μικρό ποσοστό οργανικής ύλης καλούνται ξηρά σωματίδια, ενώ αυτά με υψηλό ποσοστό οργανικής ύλης καλούνται υγρά σωματίδια. Στα υγρά σωματίδια το ποσοστό του οργανικού τμήματος του σωματιδίου αιθάλης μπορεί να είναι πάνω από 50%, γεγονός που δείχνει μια προσρόφηση πολλαπλών επιπέδων στην επιφάνεια των σωματιδίων. Στα ξηρά σωματίδια το οργανικό τμήμα μπορεί να είναι μικρότερο του 10%. Σε μια μηχανή το οργανικό τμήμα εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας. Γενικά η περιεκτικότητα της οργανικής ύλης είναι μεγαλύτερη σε μικρά φορτία, όπου οι θερμοκρασίες στην εξαγωγή είναι μικρότερες. Πιο λεπτομερώς, για μια συγκεκριμένη μηχανή 2,8L DI Diesel [36], σε μικρά φορτία το ποσοστό οργανικής ύλης μπορεί να φτάσει πάνω από 50% του συνόλου ενός σωματιδίου αιθάλης και για φορτία πάνω από 70% αυτό το ποσοστό κατεβαίνει κάτω από 5%.

Αυτή η επίδραση από την θερμοκρασία επιβεβαιώνεται και από δοκιμές ψυχρής εκκίνησης όπου η παραγωγή του οργανικού τμήματος είναι 25% μεγαλύτερη από τις δοκιμές θερμής εκκίνησης [96]. Οι δίχρονες μηχανές τείνουν να έχουν μεγαλύτερες εκπομπές οργανικής ύλης από τις τετράχρονες.

Η διακύμανση στην περιεκτικότητα του οργανικού τμήματος, ανάλογα με την τεχνολογία της μηχανής και τις καταστάσεις φόρτισης, είναι πολύ σημαντική για την ανάπτυξη μεθόδων ελέγχου των σωματιδίων αιθάλης, διότι τα στερεά τμήματα συμπεριφέρονται διαφορετικά από τα τμήματα οργανικής ύλης.

Τα οργανικά τμήματα συντίθενται γενικά από τους υδρογονάνθρακες που προέρχονται από τα λιπαντικά, με μια μικρή συνεισφορά από τους υδρογονάνθρακες που προέρχονται από το καύσιμο και έχουν υψηλό σημείο βρασμού. Γενικά οι υδρογονάνθρακες προερχόμενοι από τα λιπαντικά έχουν υψηλότερο σημείο βρασμού από τους υδρογονάνθρακες του καυσίμου.

Επίσης πιστεύεται ότι οι υδρογονάνθρακες των λιπαντικών συνεισφέρουν σημαντικά στον σχηματισμό σωματιδίων σε φάση πυρήνα και η σταθερότητα τους καθώς επίσης και το τελικό ποσοστό τους στο οργανικό τμήμα του σωματιδίου αιθάλης εξαρτάται από την προέλευση του ελαίου λίπανσης [52].

ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Το οργανικό τμήμα των σωματιδίων αιθάλης περιέχει τους περισσότερους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που εκπέμπονται στα καυσαέρια των κινητήρων diesel. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούνται από δυο έως έξι δακτυλίους βενζολίου ενωμένους μεταξύ τους σε ομάδες. Χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή εξαιτίας του ότι προκαλούν μεταλλάξεις και καρκινογένεσεις. Παλαιότερα υπήρχε μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τους συγκεκριμένους υδρογονάνθρακες απ' ό,τι τώρα. Αυτές οι ενώσεις εξετάζονται από τις αρχές διότι επηρεάζουν την ποιότητα του αέρα και υπόκεινται στους κανονισμούς περί τοξικότητας του αέρα.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες περιέχουν δεκάδες συστατικών και πολλοί από αυτούς έχουν πολύπλοκες δομές. Μέσα στους δακτυλίους μπορεί να περιέχονται άτομα αζώτου και θείου. Οι συγκεκριμένοι υδρογονάνθρακες μπορεί να διαχωριστούν στα καυσαέρια σε αέρια φάση και φάση σωματιδίου. Το ελαφρύ μέρος, το οποίο περιέχει έως δυο δακτυλίους, είναι σε αέρια φάση. Το πιο επιβλαβές μέρος, το οποίο περιέχει πάνω από τέσσερις δακτυλίους ενωμένους, βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στο οργανικό τμήμα των σωματιδίων αιθάλης.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες υπάρχουν μέσα στο καύσιμο diesel. Η συγκέντρωσή τους ποικίλει από 1,5% – 2,5% ανάλογα με το καύσιμο. Ένα ποσοστό από αυτούς (0,2% - 1%) δεν επηρεάζονται από την καύση και βγαίνουν αυτούσιοι στα καυσαέρια [102]. Επίσης αρκετοί από τους βαρύτερους κυκλικούς υδρογονάνθρακες είναι αποτέλεσμα της πυρόλυσης που συμβαίνει μέσα στον κύλινδρο. Γενικά πάντως οι εκπομπές των κυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων είναι της τάξης του 0,5% των σωματιδίων της αιθάλης και μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την τεχνολογία της μηχανής.

ΔΙΟΞΙΝΕΣ

Οι διοξίνες είναι ένας γενικός όρος για μια ειδική ομάδα χλωριούχων πολυκυκλικών υδρογονανθράκων, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή τοξικότητα και θεωρούνται υπεύθυνοι για καρκινογένεσεις. Παρόλο που ο όρος διοξίνη αναφέρεται χημικά σε έναν απλό ετεροκυκλικό δακτύλιο που περιέχει δύο άτομα οξυγόνου και κανένα άτομο χλωρίου, η σημασία του επεκτείνεται για να χαρακτηρίσει τρεις οικογένειες διοξινών, με την πιο τοξική από αυτές την 2,3,7,8-τετραχλωροδιβενζο-διοξίνη (TCDD). Πάντως ανάλογα με την σύνθεση της διοξίνης αλλάζει και η τοξικότητά της. Οι διοξίνες έγιναν γνωστές αρχικά κατά τη διάρκεια της καύσης χλωριούχων αποβλήτων από την κατασκευή διαφορών υλικών που περιέχουν χλώριο όπως PVC.

Μελέτες έδειξαν ότι υπάρχουν χλωριούχοι υδρογονάνθρακες στα χρησιμοποιημένα λιπαντικά έλαια [10], καθώς επίσης και αυξημένα επίπεδα διοξινών στις σήραγγες ευρωπαϊκών αυτοκινητοδρόμων [40]. Επίσης κάποια πρόσθετα καυσίμου, που λειτουργούν ως καταλύτες για την καύση και η σύνθεσή τους βασίζεται στον χαλκό, αυξάνουν τις εκπομπές διοξινών.

2.3.4 Σωματίδια του θείου

Τα σωματίδια θείου αρχικά δημιουργούνται από ένυδρο θειικό οξύ και γι' αυτό τα περισσότερα είναι σε υγρή κατάσταση. Ο σχηματισμός των σωματιδίων θείου απαιτεί αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια του θειικού οξέος και του νερού. Η σύνθεση ξεκινά όταν μικρές ομάδες μορίων θειικού οξέος και νερού σχηματίζουν σωματίδια σε σχήμα πυρήνα και μεγαλώνοντας δημιουργούν πιο σταθερές ενώσεις. Η πιο σταθερή μορφή αυτών των σωματιδίων συναντάται όταν η αναλογία νερό / θειικό οξύ είναι 8:3. Είναι πολύ πιθανό τα σωματίδια θείου αρχικά να παρουσιάζονται στα καυσαέρια σε φάση πυρήνα, διαχωρισμένα από τα σωματίδια άνθρακα.

Ο σχηματισμός των σωματιδίων θείου εξαρτάται από την πίεση των ατμών του θειικού οξέος και του νερού, η οποία εξαρτάται από τα ακόλουθα:

- Το επίπεδο θείου στο καύσιμο
- Τον σχηματισμό του θείου σε θειικό οξύ
- Τον λόγο ισοδυναμίας αέρα/καυσίμου
- Τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία στην εξάτμιση (ή στην σήραγγα αραίωσης όταν πρόκειται για δειγματοληπτικές μετρήσεις).

Μετρήσεις στη σήραγγα αραίωσης έχουν δείξει ότι η παραγωγή σωματιδίων θείου εξαρτάται άμεσα από την σχετική υγρασία.

Εκτός από το θειικό οξύ τα σωματίδια θείου μπορεί να περιέχουν και θειικά άλατα. Το πιο σύνηθες άλας είναι το θειικό άλας του ασβεστίου, το οποίο σχηματίζεται με αντίδραση μεταξύ του θειικού οξέος και των ενώσεων ασβεστίου που προέρχονται από τα πρόσθετα των λιπαντικών. Διάφορα άλλα άλατα μπορεί να παραχθούν από αντιδράσεις μεταξύ του θειικού οξέος και των συστατικών (μετάλλων) του συστήματος της εξάτμισης. Τα σωματίδια θείου έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε άλατα, στα οποία δεσμεύεται λιγότερο νερό, διότι τα περισσότερα θειικά άλατα είναι λιγότερο υδρόφιλα σε σχέση με το θειικό οξύ.

Τα δείγματα που συλλέγονται για τον καθορισμό των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης μπορούν να αναλυθούν για σωματίδια θείου. Χρειάζεται προσοχή στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων, διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές μέθοδοι για την ανάλυση. Πολλά εργαστήρια αναφέρουν τα αποτελέσματα ως μάζα της συνολικής ομάδας των οξειδίων του θείου. Είναι απαραίτητες κάποιες διορθώσεις για να εκτιμηθεί σωστά η συνολική συνεισφορά των ενώσεων του θείου στα σωματίδια αιθάλης. Ειδικότερα, αν έχουμε και θειικά άλατα του ασβεστίου, η συνεισφορά τους είναι άγνωστη αν δε γίνει μια περεταίρω χημική ανάλυση.

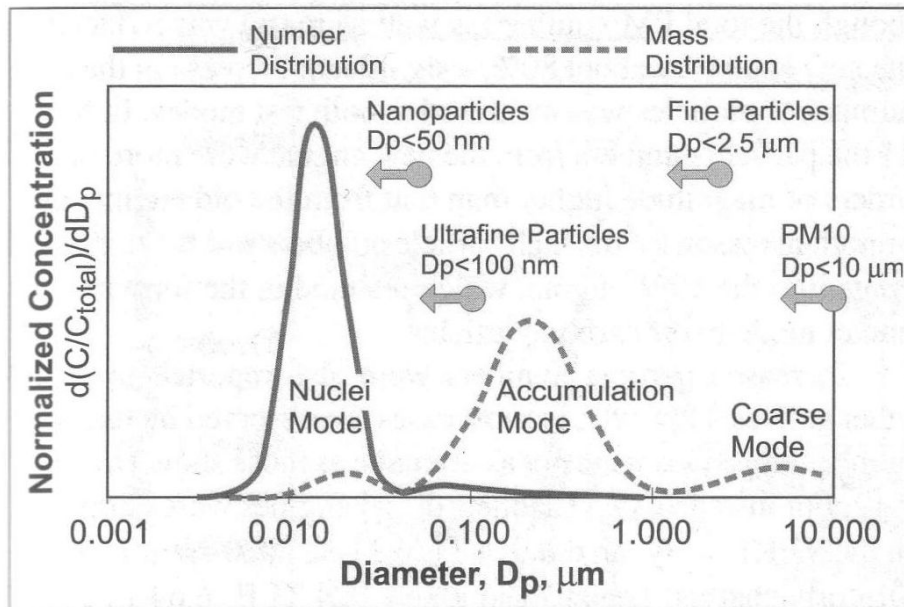
2.3.5 Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων αιθάλης

Αυξημένο ενδιαφέρον παρατηρήθηκε για το μέγεθος των σωματιδίων αιθάλης, όταν ιατρικές έρευνες έδειξαν ότι οι επιπτώσεις στην υγεία εξαιτίας της έκθεσης σε αυτά τα σωματίδια αυξάνονται καθώς μειώνεται το μέγεθός τους, ακόμα και αν τα υλικά που τα συνθέτουν είναι τοξικολογικά αδρανή. Στις Η.Π.Α. αυτή η

ανησυχία φαίνεται από το 1997 από το γεγονός της εισαγωγής νέων μέτρων για την ποιότητα του περιβάλλοντος αέρα για σωματίδια μικρότερα των 2,5 μm, επιπρόσθετα στα ήδη υπάρχοντα για σωματίδια κάτω των 10μm.

Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων αιθάλης παρουσιάζει έναν διττό χαρακτήρα με δύο διαφορετικές κατανομές μεγεθών που αντιστοιχούν στα σωματίδια σε φάση πυρήνα και στα σωματίδια σε φάση συσσώρευσης. Όταν παρουσιάζονται κατανομές μάζας τα σωματίδια πυρήνα είναι ασήμαντα μπροστά στα σωματίδια συσσωμάτωσης [Εικόνα 2]. Όταν όμως παρουσιάζονται κατανομές με αριθμό σωματιδίων, τα σωματίδια πυρήνα είναι πάνω από το 90% του συνολικού αριθμού σωματιδίων. Αρκετά εργαστήρια κάνουν έρευνες για τον τρόπο μέτρησης του μεγέθους των σωματιδίων, γιατί αντιθέτως με τις μετρήσεις για τον καθορισμό της μάζας τους, για τον καθορισμό του αριθμού τους δεν υπάρχουν τυποποιημένες μέθοδοι. Αυτό έχει ως συνέπεια τα αποτελέσματα διαφορετικών εργαστηρίων να μην είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Είναι σημαντικό να συμφωνηθεί μια τυποποιημένη και αξιόπιστη μέθοδος για τον αριθμό των σωματιδίων αλλά και για τις κατανομές του μεγέθους τους [7, 52].

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι μια έρευνα που έγινε από το Health Effects Institute για δυο μεγάλου φορτίου μηχανές diesel δείχνει ότι οι παλαιότερες μηχανές μπορεί να εξέπεμπαν περισσότερη μάζα αιθάλης, ο αριθμός των σωματιδίων όμως ήταν μικρότερος από τις αντίστοιχες νεότερες που παράγουν λιγότερη μάζα αιθάλης με μικρότερου μεγέθους και αυξημένου αριθμού σωματίδια [9], τα οποία είναι πιο επικίνδυνα για την υγεία. Άλλη νεότερη έρευνα του Coordinating Research Council δείχνει ότι αυτό ήταν χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων μηχανών που έγιναν οι δοκιμές και δεν αφορά το σύνολο, καθώς οι καινούριες μηχανές που παράγουν λιγότερη μάζα σωματιδίων, παράγουν και μικρότερο αριθμό αυτών σε σχέση με τις αντίστοιχες παλαιότερες. Επίσης, άλλη έρευνα υποστηρίζει ότι η ανησυχία που προκαλείται από την εκπομπή των νανοσωματιδίων από τους κινητήρες diesel είναι υπερβολική. Για παράδειγμα τα σωματίδια που εκπέμπονται σε φάση πυρήνα, επειδή παράγονται από υγροποιημένα συστατικά είναι λιγότερο επιβλαβή για τους ανθρώπινους πνεύμονες απ' ότι τα στερεά. Επιπλέον τα μικρότερα σωματίδια έχουν πολύ μικρή διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα έχουμε 100% μείωση του αριθμού σωματιδίων για μεγέθη μικρότερα από 0.1μm, μέσα σε λίγα λεπτά ή σε απόσταση 100 – 1000 m όταν εκτεθούν στην ατμόσφαιρα.



Diesel particulate size distribution.

Εικόνα 2. Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων αιθάλης [65].

2.3.6 Διαστάσεις των σωματιδίων αιθάλης σε κινητήρες Diesel

ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΟΙ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ

Τα εκπεμπόμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα των κινητήρων Diesel χωρίζονται στις επόμενες κατηγορίες ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο. Η αεροδυναμική διάμετρος ορίζεται ως η διάμετρος σφαίρας πυκνότητας 1g/cm^3 που κινείται στην ατμόσφαιρα με την ίδια ταχύτητα με το προς μέτρηση σωματίδιο.

- PM_{10} Τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μέχρι $10\ \mu\text{m}$.
- Τα λεπτά σωματίδια με διάμετρο μέχρι $2,5\ \mu\text{m}$.
- Τα πολύ λεπτά σωματίδια με διάμετρο μέχρι $0,1\ \mu\text{m}$ ή 100nm .
- Τα νανοσωματίδια με διάμετρο μέχρι $50\ \text{nm}$.

Σχεδόν όλα τα σωματίδια αιθάλης των κινητήρων diesel έχουν διάμετρο μέχρι $1\ \mu\text{m}$. Δηλαδή εκπροσωπούνται οι κατηγορίες των λεπτών, πολύ λεπτών και νανοσωματιδίων.

Οι κατανομές των διαστάσεων των σωματιδίων έχουν διπλό χαρακτήρα ο οποίος αντιστοιχεί στη φάση πυρήνα και στη φάση συσσώρευσης των σωματιδίων. Σε ένα διάγραμμα διαμέτρου – συγκέντρωσης, η καμπύλη κατανομής εμφανίζει κορυφές για τη φάση πυρήνα όταν η συγκέντρωση μετράται με αριθμό σωματιδίων και για τη φάση συσσώρευσης όταν η συγκέντρωση μετράται με μάζα [Εικόνα 2]. Συνεπώς το σύνολο των σωματιδίων αιθάλης είναι ένα μίγμα από μεγάλο αριθμό σωματιδίων μικρής μάζας μαζί με μικρό αριθμό σωματιδίων τα οποία έχουν το μεγαλύτερο μέρος μάζας του εκπεμπόμενου συνόλου.

- *Φάση πυρήνα.* Η διάμετρος των αρχικών πυρήνων που δημιουργούνται από το θεικό οξύ και κάποιους υδρογονάνθρακες είναι περίπου στο $1\ \text{nm}$ [3]. Οι σημερινές τεχνικές μπορούν να εντοπίσουν μεγέθη μέχρι $3\ \text{nm}$. Βάσει μιας έρευνας που είχε γίνει για μηχανές diesel μεγάλου φορτίου οι διαστάσεις των πυρήνων κυμαίνονταν από 3 έως $30\ \text{nm}$ [52, 32], με την μεγαλύτερη συγκέντρωση να είναι της τάξης των $10 - 20\ \text{nm}$. Γενικά και αναλόγως με την μηχανή, τα σωματίδια φάσης πυρήνα αποτελούν το $0.1 - 10\%$ της

συνολικής μάζας και το 90 – 99% του συνολικού αριθμού των σωματιδίων αιθάλης.

- *Φάση συσσωμάτωσης.* Τα συγκεκριμένα σωματίδια δημιουργούνται από σωματίδια διαμέτρου μικρότερης του 1 μm, δηλαδή περίπου της τάξης των 30 – 500 nm [52], με την μεγαλύτερη συγκέντρωση να κυμαίνεται μεταξύ 100 – 200 nm. Αυτά τα σωματίδια δημιουργούνται από στερεές ενώσεις άνθρακα και στάχτης μετάλλων.
- *Φάση χονδροειδών σωματιδίων.* Την συγκεκριμένη φάση δεν την έχουμε αναφέρει ως τώρα, διότι τα συγκεκριμένα σωματίδια δεν σχηματίζονται από την διαδικασία της καύσης αλλά από τα άλλα είδη σωματιδίων συμπαρασύροντας ύλη κατά τη σύγκρουση τους στα τοιχώματα του οχετού εξαγωγής και του υπόλοιπου συστήματος της εξάτμισης. Η αεροδυναμική διάμετρος αυτών των σωματιδίων είναι πάνω από 1μm και αποτελούν περίπου το 5 – 20% της συνολικής μάζας των σωματιδίων [52], ενώ η συνεισφορά τους στον συνολικό αριθμό σωματιδίων είναι ουσιαστικά μηδαμινή.

ΣΥΓΧΡΟΝΟΙ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ

Το ενδιαφέρον για τις διαστάσεις των σωματιδίων αιθάλης ξεκίνησε από την έρευνα που αναφέραμε προηγουμένως του Health Effects Institute, η οποία αναφέρει ότι οι καινούριες μηχανές παράγουν μικρότερη μάζα αλλά μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων. Η διαφορά των δυο μηχανών ήταν ότι η πιο σύγχρονη είχε μεγαλύτερη πίεση ψεκασμού, μεγαλύτερη πίεση υπερπλήρωσης και μεγαλύτερο intercooler. Και οι δυο μηχανές μετρήθηκαν σε ταχύτητες 25% και 75% της μέγιστης ροπής τους. Τα αποτελέσματα και για τις δυο μηχανές ήταν 0.02 μm και 0.2 μm για σωματίδια φάσης πυρήνα και φάσης συσσωρευσης αντίστοιχα. Στην παλαιότερη μηχανή τα περισσότερα σωματίδια ήταν σε φάση συσσωρευσης. Για τη νεότερη μηχανή η συνολική μάζα σωματιδίων ήταν μειωμένη κατά 90%, ο αριθμός όμως των σωματιδίων ήταν αυξημένος 40% [11]. Πάντως, αύξηση στον αριθμό σωματιδίων έδειξαν και άλλες μετρήσεις για νεότερες μηχανές, όχι όμως αυτής της τάξης αλλά αρκετά μικρότερης. Αυτές οι μετρήσεις έγιναν για μικρές μηχανές diesel και η τάση που εμφάνιζαν ήταν ότι στις νεότερες μηχανές η συνολική μάζα των σωματιδίων μειώνεται ενώ ο αριθμός τους παραμένει σταθερός σε σύγκριση με παλαιότερες μηχανές. Με άλλα λόγια οι νεότερες μηχανές παράγουν σωματίδια σε φάση πυρήνα και ελάχιστα έως καθόλου σε φάση συσσωρευσης.

Γενικά, μετρήσεις μικρών κινητήρων Diesel με πιστοποίηση Euro I, Euro II και Euro III έδειξαν μειωμένο αριθμό σωματιδίων. Όμως εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν υπάρχουν τυποποιημένες μέθοδοι μετρήσεων για τον αριθμό των σωματιδίων αιθάλης τα αποτελέσματα μεταξύ διαφορετικών εργαστηρίων δεν είναι συγκρίσιμα. Συνεπώς δεν μπορούμε να εξάγουμε απολύτως ασφαλή συμπεράσματα για τον αριθμό των σωματιδίων των σύγχρονων μηχανών.

2.4 Μηχανισμοί σχηματισμού και οξείδωσης σωματιδίων αιθάλης

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι ο μηχανισμός για τον σχηματισμό των σωματιδίων αιθάλης στους κινητήρες Diesel βασίζεται στην ύπαρξη πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) [13] και άλλων σταθερών ενώσεων μέσα στο καύσιμο. Για φλόγες προανάμιξης, η σειρά αυτών των ενώσεων ως προς τον σχηματισμό αιθάλης με φθίνουσα κατεύθυνση είναι [76]:

Αρωματικοί > Αλκοόλες > Παραφίνες > Ολεφίνες > Ακετυλένιο

Για φλόγες διάχυσης η παραπάνω κατάταξη γίνεται:

Αρωματικοί > Ακετυλένιο > Ολεφίνες > Παραφίνες > Αλκοόλες

Η παρουσία αυτών των χημικά σταθερών ενώσεων σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία, τον μικρό χρόνο διάρκειας της καύσης, καθώς και τις όχι και τόσο κατάλληλες συνθήκες μέσα στο θάλαμο καύσης (πχ κακή αναμιξιμότητα καυσίμου και οξειδωτικού μέσου), έχει ως αποτέλεσμα την πυρόλυση αυτών των μορίων και όχι την οξείδωσή τους.

Τα κύρια στάδια του μηχανισμού σχηματισμού αιθάλης είναι τα παρακάτω:

Σε πρώτη φάση παρατηρούμε μια αύξηση του μεγέθους των μορίων των αρωματικών υδρογονανθράκων με συσπείρωση μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, η υψηλή θερμοκρασία του θαλάμου καύσης προσφέρει αρκετή ενέργεια ώστε να σπάσουν οι δεσμοί των μορίων των υδρογονανθράκων και να δημιουργηθούν ελεύθερες ρίζες, με την πιο βασική να είναι το ακετυλένιο C_2H_2 ή το C_3H_3 . Επίσης προϊόντα ατελούς καύσης όπως το μονοξειδίο του άνθρακα μπορούν να δράσουν όπως οι ελεύθερες ρίζες. Οι ελεύθερες ρίζες συντελούν στη συσπείρωση των μορίων των υδρογονανθράκων. Αρχικά αυτή η συσπείρωση ή ένωση των μορίων οδηγεί σε μια δομή δυο διαστάσεων, δηλαδή σε δημιουργία μακρομορίων και στη συνέχεια με αναδίπλωση των μακρομορίων έχουμε δομές τριών διαστάσεων, δηλαδή έναρξη δημιουργίας σωματιδίων. Σε αυτό το στάδιο συνεχίζεται η δράση των ελευθέρων ριζών που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφάνειας των σωματιδίων καθώς επίσης και την συμπύκνωση αυτών με συνέπεια την περαιτέρω αύξηση του μεγέθους τους. Κατά την διάρκεια ολόκληρης της παραπάνω διαδικασίας το υδρογόνο αποσπάται συνεχώς και σταθερά και στο τέλος τα σωματίδια χαρακτηρίζονται από ένα πολύ υψηλό ποσοστό άνθρακα.

Τα σωματίδια αιθάλης ποικίλουν αναφορικά με το μέγεθος τους. Ξεκινάνε από 10nm και μπορούν να φτάσουν μέχρι 1000nm με ένα μέσο όρο τα 100nm. Η μέση τους πυκνότητα είναι περίπου 2000 kg/m^3 . Στην Εικόνα 3 φαίνονται τα στάδια σχηματισμού των σωματιδίων αιθάλης. Εξαιτίας της πορώδους φύσης τους χαρακτηρίζονται από ένα μεγάλο λόγο επιφάνειας προς μάζα. Για το λόγο αυτό μπορούν να απορροφήσουν πολύ εύκολα επιπλέον μόρια υδρογονανθράκων ακόμα και μετά το τέλος της καύσης.

Οι ρυθμός σχηματισμού των σωματιδίων αιθάλης εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία και τον λόγο ισοδυναμίας καυσίμου/αέρα φ. Η παραγωγή των σωματιδίων αιθάλης αυξάνεται απότομα όσο το μίγμα γίνεται πλουσιότερο δηλαδή για λόγους φ από 2 και πάνω. Όσο το μίγμα γίνεται φτωχότερο δηλαδή για λόγους φ κάτω από 1.67 σταματά η δημιουργία αιθάλης και έχουμε παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα αντί αιθάλης. Αυτό σημαίνει πως δεν υφίσταται η διαδικασία της πυρόλυσης και η ύπαρξη περισσώτερου οξειδωτικού μέσου οδηγεί σε καλύτερη αναμιξιμότητα με αποτέλεσμα να έχουμε καύση, έστω και ατελή. Επίσης ο σχηματισμός αιθάλης περιορίζεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 1200K και 2000K, με τις καλύτερες θερμοκρασίες για παραγωγή αιθάλης να είναι μεταξύ 1600K και 1700K. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι για την παραγωγή αιθάλης χρειάζονται ελεύθερες ρίζες. Οι πρόδρομοι των ελευθέρων ριζών πυρολύονται και οξειδώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες δηλαδή στο εύρος μεταξύ 1200K και 2000K [99]. Επιπλέον ένας παράγοντας που επηρεάζει το σχηματισμό αιθάλης είναι η πίεση, η οποία όμως δεν είναι τόσο καθοριστική όσο η θερμοκρασία και ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου/αέρα. Γενικά πάντως παρατηρείται μια περιορισμένη αύξηση στην παραγωγή αιθάλης με την αύξηση της πίεσης.

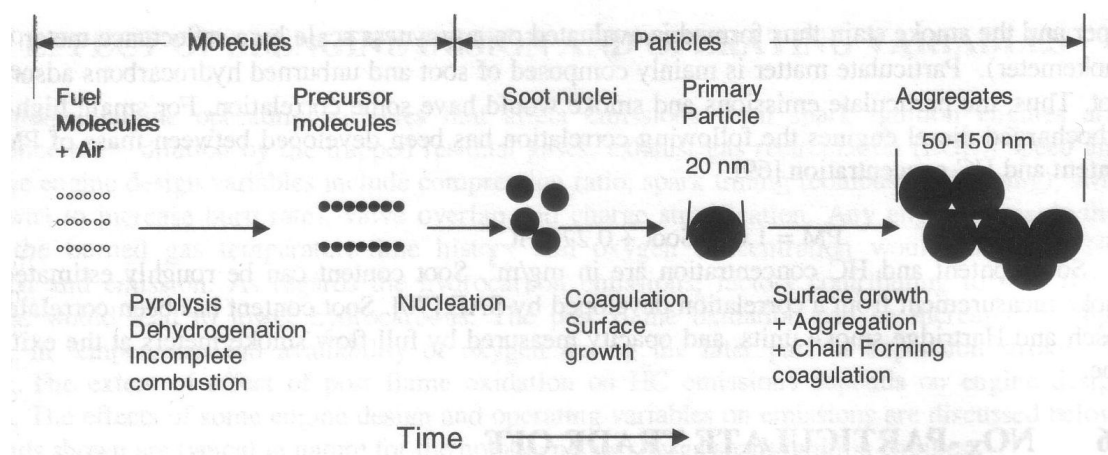
Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι εκπομπές αιθάλης είναι ένα πιο έντονο φαινόμενο για τους κινητήρες Diesel παρά για άλλες μηχανές εσωτερικής καύσης.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στους Diesel δεν έχουμε ομοιογένεια του μίγματος στο θάλαμο καύσης. Δηλαδή σε κάποιο σημείο μπορεί να έχουμε φτωχό μείγμα ενώ σε κάποιο άλλο σημείο μπορεί να έχουμε πλούσιο. Αυτές οι συνθήκες εξηγούνται από το εξής: ο χρόνος που υπάρχει για την ανάμιξη λίγο πριν την καύση είναι πολύ περιορισμένος, διότι ο ψεκασμός του καυσίμου γίνεται στον ήδη συμπιεσμένο αέρα λίγο πριν ή λίγο μετά το ΑΝΣ. Ως αποτέλεσμα έχουμε στρωματοποιημένο μίγμα το οποίο αλλάζει συνεχώς καθόλη τη διάρκεια του ψεκασμού και της καύσης αλλά και μετά από αυτή και τελειώνει με το τέλος της εκτόνωσης. Αυτό το στρωματοποιημένο μίγμα δημιουργεί τοπικά περιοχές με πλουσιότερο μείγμα και ως εκ τούτου προκαλεί τη μεγαλύτερη παραγωγή αιθάλης τις στιγμές που το έμβολο βρίσκεται κοντά στο ΑΝΣ δηλαδή αμέσως μετά την ανάφλεξη.

Καθώς το έμβολο απομακρύνεται από το ΑΝΣ, δηλαδή αρκετά αργότερα από την έναρξη της καύσης, τα ήδη σχηματισμένα σωματίδια αιθάλης αναμιγνύονται ξανά με το οξυγόνο που υπάρχει στο θάλαμο καύσης και οξειδώνονται. Αυτό είναι εφικτό διότι ο καθολικός λόγος αέρα/καυσίμου για το θάλαμο καύσης είναι αρκετά μεγάλος και υπάρχει περίσσεια οξυγόνου.

Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι δεν οξειδώνεται ολόκληρη η ποσότητα αιθάλης που έχει σχηματιστεί. Σε κάποιο σημείο κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης σταματά η οξείδωση των σωματιδίων της αιθάλης, διότι η συγκέντρωση των ατόμων οξυγόνου O και των ριζών OH, τα οποία είναι σημαντικά για την οξείδωση, γίνεται πολύ μικρή, εξαιτίας της μείωσης της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η οξείδωση. Αυτό το πάγωμα της οξείδωσης συμβαίνει μεταξύ των 1300K και 1400K [88].

Τυπικά, συνήθως το 99% και τουλάχιστον το 90% της σχηματιζόμενης αιθάλης οξειδώνεται πριν βγει στα καυσαέρια. Έτσι αυτό που βγαίνει στην ατμόσφαιρα είναι ένα πολύ μικρό ποσοστό από τη σχηματιζόμενη αιθάλη. Αυτό το γεγονός όμως επιφέρει ένα σημαντικότερο πρόβλημα στη μοντελοποίηση των εκπομπών αιθάλης από ένα κινητήρα. Εφόσον αυτό που εκπέμπεται τελικά είναι η πολύ μικρή διαφορά μεταξύ δυο μεγάλων ποσοτήτων, δηλαδή η διαφορά μεταξύ του σχηματισμού και της οξείδωσης των σωματιδίων της αιθάλης, θα προκύψει ένα σημαντικότερο σφάλμα εάν υπάρξει μόνο ένα ανεπαίσθητο λάθος είτε στον υπολογισμό της παραγωγής των σωματιδίων είτε στον υπολογισμό της οξείδωσης. Ως εκ τούτου τα μοντέλα για τον υπολογισμό των σωματιδίων αιθάλης που υπάρχουν σήμερα είναι χρήσιμα μόνο για ποιοτική εκτίμηση, καθώς το σφάλμα μπορεί να φτάσει μέχρι και 100%.



Εικόνα 3. Στάδια σχηματισμού των σωματιδίων αιθάλης [76].

Κεφάλαιο 3^ο Μοντέλα Σχηματισμού και Οξειδωσης Σωματιδίων Αιθάλης

3.1 Γενικά

Εφόσον η τελική εκπομπή αιθάλης καθορίζεται από ανταγωνισμό ανάμεσα στο σχηματισμό και την οξείδωσή της, ένα πλήρες μοντέλο για την περιγραφή της παραγωγής αιθάλης, ή για τον κρίσιμο λόγο C/O σε μια φλόγα προανάμιξης, ή για το σημείο αιθάλης σε μια φλόγα διάχυσης, θα πρέπει να περιλαμβάνει και τα δύο φαινόμενα. Τα μοντέλα για την περιγραφή αυτών των δυο φαινομένων μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες: απλές εμπειρικές σχέσεις, ημι-εμπειρικά υπολογιστικά μοντέλα και μέθοδοι που επιχειρούν να περιγράψουν με χρήση αναλυτικής χημείας όλες τις χημικές αντιδράσεις και τις φυσικές διεργασίες για την παραγωγή της αιθάλης [45]. Όλες οι προσεγγίσεις απαιτούν τη χρήση υπολογιστών, με τις δυο τελευταίες να χρησιμοποιούνται ευρέως στη σχεδίαση πολύπλοκων συστημάτων καύσης. Εμείς θα αναφερθούμε κυρίως στα ημι-εμπειρικά μοντέλα.

3.2 Μοντέλα δύο σταδίων

3.2.1 Μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

Η πρώτη προσέγγιση για τον υπολογισμό της μάζας αιθάλης προτάθηκε από τους Hiroyasu et al. [35], με ένα μοντέλο δύο σταδίων. Το συγκεκριμένο μοντέλο περιγράφει τον ρυθμό μεταβολής της τελικής μάζας της αιθάλης με την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{dm_{s,f}}{dt} - \frac{dm_{s,ox}}{dt} \quad [3.2.1]$$

όπου ο πρώτος και ο δεύτερος όρος του δευτέρου μέλους δείχνουν το ρυθμό σχηματισμού και οξείδωσης αιθάλης αντίστοιχα.

Συγκεκριμένα, έχουμε:

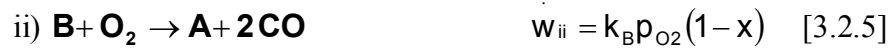
$$\frac{dm_{s,f}}{dt} = A_f m_{f,v} \cdot p^{0.5} \cdot \exp\left[-\frac{E_{s,ox}}{\tilde{R}T}\right] \quad [3.2.2]$$

$$\frac{dm_{s,ox}}{dt} = A_{ox} m_s \cdot \frac{p_{O_2}}{p} p^{1.8} \cdot \exp\left[-\frac{E_{s,ox}}{\tilde{R}T}\right] \quad [3.2.3]$$

Έτσι, ο ρυθμός παραγωγής σωματιδίων αιθάλης, $dm_{s,f}/dt$, είναι ανάλογος της μάζας του ατμοποιημένου καυσίμου, $m_{f,v}$, ενώ ο ρυθμός οξείδωσης, $dm_{s,ox}/dt$, εξαρτάται από την υπάρχουσα μάζα σωματιδίων, m_s , καθώς και από τη μερική πίεση του μοριακού οξυγόνου, p_{O_2} . Οι ενέργειες ενεργοποίησης έχουν οριστεί ως $E_{s,f} = 52335$ kJ/kmol και $E_{s,ox} = 58615$ kJ/kmol [35], ενώ η παγκόσμια σταθερά των αερίων εκφράζεται σε αντίστοιχες μονάδες. Οι μονάδες των πιέσεων που χρησιμοποιήσαμε ήταν οι χρησιμοποιούμενες στον κώδικα KIVA-3 (dyn/cm²). Έτσι, οι σταθερές A_f και A_{ox} πρέπει να προσδιοριστούν κατάλληλα, ώστε να αναπαράγεται ικανοποιητικά μια αντιπροσωπευτική καμπύλη της ιστορίας των σωματιδίων αιθάλης. Με βάση τη βιβλιογραφία, η τελική τιμή της μάζας σωματιδίων είναι από 1% έως 10% της μέγιστης στον κύκλο [88].

Σε αρκετές πρόσφατες μελέτες για κινητήρες που περιλαμβάνουν εκτίμηση των εκπομπών αιθάλης περιλαμβάνονται οι παραπάνω εξισώσεις, εκτός αυτής που

περιγράφει το ρυθμό οξείδωσης, η οποία αντικαθίσταται από ένα προσεγγιστικό μοντέλο που προτάθηκε από τους Nagle και Strickland-Constable [72]. Το μοντέλο αυτό αφορά στην οξείδωση του άνθρακα περιλαμβάνοντας περισσότερες δραστηρές περιοχές για οξείδωση (A) και λιγότερες δραστηρές περιοχές (B). Λαμβάνονται υπόψη τρεις τύποι αντιδράσεων: η οξείδωση και των δυο περιοχών A και B καθώς και η θερμική τους ανακατάταξη



Το ποσοστό των περιοχών A στην επιφάνεια του άνθρακα συμβολίζεται με x. Υποθέτοντας ότι το x είναι περίπου σταθερό, και για τις ταχύτητες των αντιδράσεων

ότι ισχύει: $w_{ii} = w_{iii}$ έχουμε:

$$x = \left(1 + \frac{k_T}{k_B p_{O_2}} \right)^{-1} \quad [3.2.7]$$

Οι ρυθμοί μεταβολής των αντιδράσεων (reaction rate) είναι σε (g-atom/cm²-s) και οι αντίστοιχες σταθερές είναι οι παρακάτω:

$$k_A = 20.0 \exp[15100K/T] \quad [3.2.8]$$

$$k_B = 4.46 \cdot 10^{-3} \exp[-7650K/T] \quad [3.2.9]$$

$$k_T = 1.51 \cdot 10^5 \exp[-48800K/T] \quad [3.2.10]$$

$$k_Z = 21.3 \exp[2060K/T] \quad [3.2.11]$$

Η εξίσωση του ρυθμού οξείδωσης της αιθάλης που αντικαταστάθηκε τώρα γίνεται:

$$\frac{dm_{s,ox}}{dt} = \frac{6MW_C}{\rho_s D_s} m_s R_{tot} \quad [3.2.12]$$

όπου το MW_C είναι το μοριακό βάρος του άνθρακα, ρ_s είναι η πυκνότητα της αιθάλης, D_s είναι η χαρακτηριστική διάμετρος του σωματιδίου της αιθάλης και το R_{tot} είναι ο συνολικός ρυθμός οξείδωσης, δηλαδή το άθροισμα των εξισώσεων (i) και (ii):

$$R_{tot} = \left(\frac{k_A p_{O_2}}{1 + k_Z p_{O_2}} \right) x + k_B p_{O_2} (1 - x) \quad [3.2.13]$$

Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί διάφορες τιμές για τις ιδιότητες των σωματιδίων της αιθάλης. Τυπικά, η πυκνότητα και η χαρακτηριστική διάμετρος του σωματιδίου της αιθάλης λαμβάνονται προσεγγιστικά ίσες με $\rho_s = 2000 \text{ kg/m}^3$ και $D_s = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε ένα τροποποιημένο μοντέλο του Hiroyasu, το οποίο είχε δοκιμαστεί από τους Kaario et al. [43] και χρησιμοποιούσε στις σχέσεις σχηματισμού και οξείδωσης λόγους μάζας αντί για απόλυτη μάζα, όπως εφαρμόζεται στο μοντέλο του Hiroyasu.

$$\frac{dSoot}{dt} = k_1 \sqrt{p} - k_2 \sqrt{p} \tilde{m}_{Soot} \tilde{m}_{O_2} \quad [3.2.14]$$

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1 / RT)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2 / RT)$$

όπου: p είναι η ολική πίεση, \tilde{m}_{soot} είναι το κλάσμα μάζας της υπάρχουσας αιθάλης, \tilde{m}_{O_2} το κλάσμα μάζας του οξυγόνου και T η θερμοκρασία.

3.2.2 Άλλα μοντέλα

Οι Schubiger et al. [81] χρησιμοποίησαν επίσης ένα χημικό μοντέλο δύο σταδίων παρόμοιο με αυτό του Higoyasu, με τη διαφορά ότι εφάρμοσαν επιπλέον έναν εμπειρικό τύπο του Arrhenius, επιδιώκοντας να συμπεριληφθούν στους υπολογισμούς της οξειδωσης της αιθάλης και φαινόμενα στροβιλισμού. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα ο ρυθμός οξειδωσης της αιθάλης να περιγράφεται και με όρους που χαρακτηρίζουν τον χρόνο όπου έχουμε στροβιλισμό του μίγματος, οπότε η εξίσωση του ρυθμού οξειδωσης της αιθάλης να γίνεται η ακόλουθη:

$$\frac{dm_{s,ox}}{dt} = A_{ox} \frac{1}{T_{trb}} m_s \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,ref}} \right)^{1.3} \exp \left[-\frac{15000K}{T} \right] \quad [3.2.15]$$

Εάν το μοντέλο αιθάλης πρόκειται να χρησιμοποιηθεί εντός του κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής, θα πρέπει η κλίμακα του χρόνου στροβιλισμού να συσχετίζεται άμεσα με τις ιδιότητες του στροβιλισμού. Ο παράγοντας A_{ox} θα πρέπει πάλι να καθοριστεί σύμφωνα με πειραματικές μετρήσεις εκπομπής αιθάλης.

3.3 Μοντέλα πολλών σταδίων

Το επόμενο στάδιο για τη μοντελοποίηση της αιθάλης επιχειρεί να συνδυάσει κάποιες φυσικές και χημικές ιδιότητες διεργασίες που συνθέτουν το φαινόμενο. Αυτό συνήθως οδηγεί στην ανάπτυξη εξισώσεων για τον ρυθμό των αντιδράσεων των πρόδρομων ενώσεων αιθάλης και των σωματιδίων αιθάλης με χρήση απλής χημείας.

Οι Fusco et al. [24] παρουσίασαν έναν πιο λεπτομερή μηχανισμό υπολογισμού της αιθάλης ο οποίος αποτελείται από 8 βήματα αντιδράσεων.

Το ατμοποιημένο καύσιμο δύναται να μετασχηματιστεί, εξαιτίας της πυρόλυσης, είτε σε ρίζα-πρόδρομο σωματιδίου αιθάλης (soot precursor radicals-PR), είτε στην ελεύθερη ρίζα (C_2H_2) που συμβάλλει στην αύξηση της επιφάνειας των ήδη υπάρχοντων σωματιδίων αιθάλης (growth species). Και τα δυο ενδιάμεσα στοιχεία μπορούν είτε να οξειδωθούν άμεσα σε αδρανή προϊόντα, είτε να συμβάλλουν στη δημιουργία και διάδοση των σωματιδίων της αιθάλης. Η έναρξη της δημιουργίας των σωματιδίων αιθάλης γίνεται από τις ρίζες-προδρόμους με την μεταξύ τους ένωση και οι ρίζες αύξησης επιφάνειας οδηγούν σε αύξηση του μεγέθους κάθε σωματιδίου αιθάλης ξεχωριστά. Στα τελευταία στάδια τα υπάρχοντα σωματίδια αιθάλης μπορούν είτε να οξειδωθούν πάλι σε αδρανή προϊόντα, είτε να υποστούν συμπίκνωση κατά την οποία το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται και ο αριθμός τους ελαττώνεται. Αναλυτικά τα 8 στάδια των αντιδράσεων παρουσιάζονται παρακάτω, ορίζοντας και υπολογίζοντας αρχικά τέσσερις βασικές ποσότητες:

[N_P] πυκνότητα του αριθμού των σωματιδίων σε 1/cm³

[PR] συγκέντρωση των ριζών-προδρόμων σε mol/cm³

[C₂H₂] συγκέντρωση των ριζών αύξησης επιφάνειας σε mol/cm³

[f_v] ποσοστό όγκου αιθάλης σε cm³/cm³.

$$\frac{d[N_P]}{dt} = N_A r_5 - r_8 \quad [3.3.1]$$

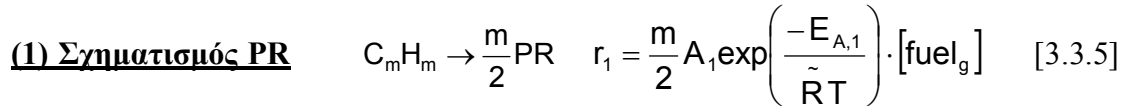
$$\frac{d[PR]}{dt} = r_1 - r_3 - r_5 \quad [3.3.2]$$

$$\frac{d[C_2H_2]}{dt} = r_2 - r_4 - r_6 \quad [3.3.3]$$

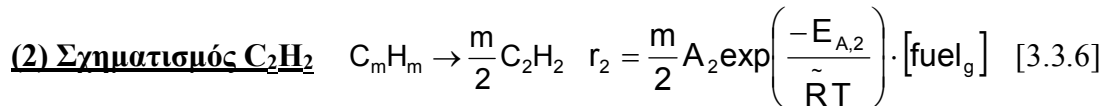
$$\frac{d[f_v]}{dt} = \frac{1}{\rho_s} (r_5 MW_{PR} + r_6 MW_C - r_7 MW_C) \quad [3.3.4]$$

όπου τα MW_{PR} και MW_C είναι τα μοριακά βάρη των PR και του ατόμου του άνθρακα αντίστοιχα. Η πυκνότητα της αιθάλης υποθέτουμε ότι είναι $\rho_s = 1800 \text{ kg/m}^3$ και το N_A είναι η σταθερά του Αβογadro $6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

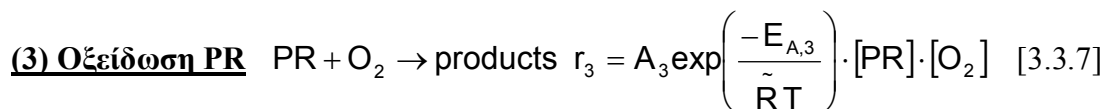
Στη συνέχεια έχουμε τις ταχύτητες αντίδρασης των 8 πιθανών αντιδράσεων:



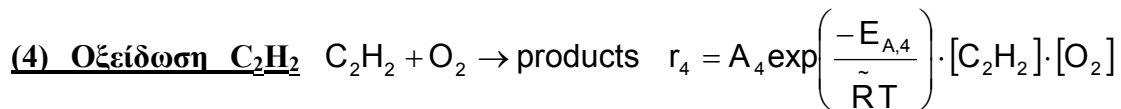
$$A_1 = 0.7 \cdot 10^{12} [\text{mol, cm, s}] \quad E_{A,1} = 502400 [\text{J/mol}]$$



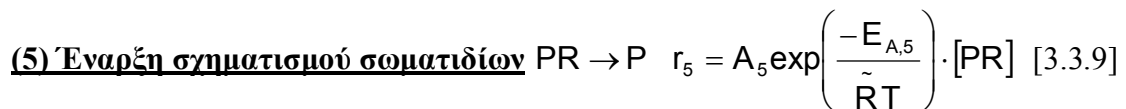
$$A_2 = 2 \cdot 10^8 [\text{mol, cm, s}] \quad E_{A,2} = 205200 [\text{J/mol}]$$



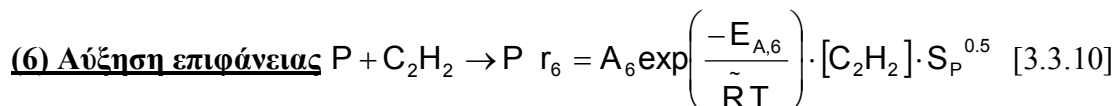
$$A_3 = 1 \cdot 10^{12} [\text{mol, cm, s}] \quad E_{A,3} = 167500 [\text{J/mol}]$$



$$A_4 = 6 \cdot 10^{13} [\text{mol, cm, s}] \quad E_{A,4} = 209000 [\text{J/mol}]$$



$$A_5 = 1 \cdot 10^{10} [\text{mol, cm, s}] \quad E_{A,5} = 209000 [\text{J/mol}]$$



$$A_6 = 4.2 \cdot 10^4 [\text{mol, cm, s}] \quad E_{A,6} = 50200 [\text{J/mol}] \quad S_p = \pi D_p^2 N_p$$



$$r_7 = S_p \left[x \frac{k_A p_{O_2}}{1 + k_z p_{O_2}} + (1 + x) k_B p_{O_2} \right] \quad [3.3.11] \quad x = \left(1 + \frac{k_T}{k_B p_{O_2}} \right)^{-1}$$

$$\begin{aligned}
k_A &= A_A \exp\left(\frac{-E_{A,A}}{\tilde{R}T}\right) & A_A &= 2 \cdot 10^1 \text{ [mol, cm, s]} & E_{A,A} &= 125600 \text{ [J/mol]} \\
k_B &= A_B \exp\left(\frac{-E_{A,B}}{\tilde{R}T}\right) & A_B &= 4.46 \cdot 10^{-3} \text{ [mol, cm, s]} & E_{A,B} &= 63640 \text{ [J/mol]} \\
k_T &= A_T \exp\left(\frac{-E_{A,T}}{\tilde{R}T}\right) & A_T &= 1.51 \cdot 10^5 \text{ [mol, cm, s]} & E_{A,T} &= 406100 \text{ [J/mol]} \\
k_Z &= A_Z \exp\left(\frac{-E_{A,Z}}{\tilde{R}T}\right) & A_Z &= 2.13 \cdot 10 \text{ [mol, cm, s]} & E_{A,Z} &= -17200 \text{ [J/mol]}
\end{aligned}$$

Τα k_A και k_B σε $\text{g atom cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$, το k_T σε g atom cm^{-2} και το k_Z σε atm^{-1} .

(8) Συμπύκνωση $\quad x \cdot P \rightarrow P \quad r_8 = k_k \cdot T^{0.5} \cdot f_v^{1/6} \cdot N_p^{11/6} \quad [3.3.12]$
 $k_k = 1.05 \cdot 10^{-7}, \quad (\text{cm mix s}^{-1} \text{ K}^{-1/2})$

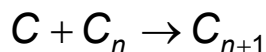
Οι παραπάνω μηχανισμοί σχηματισμού και οξείδωσης των σωματιδίων αιθάλης χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε ρευστοδυναμικές και φαινομενολογικές μελέτες καύσης. Υποθέτοντας ότι οι εμπειρικές παράμετροι που περιέχονται στις μαθηματικές σχέσεις είναι σωστά επιλεγμένες σύμφωνα με τη συγκεκριμένη προς μελέτη μηχανή, είναι δυνατόν να γίνουν ποιοτικές εκτιμήσεις του σχηματισμού και οξείδωσης της αιθάλης. Είναι πιθανόν να προβλεφθεί το εάν θα αυξηθεί ή θα μειωθεί η συγκέντρωση των σωματιδίων αιθάλης αν γίνει κάποια αλλαγή σε μια παράμετρο λειτουργίας της μηχανής. Όμως εξαιτίας της έλλειψης λεπτομερειών στις χημικές αντιδράσεις και πολύ περισσότερο του κυρίου μαθηματικού προβλήματος το ότι η τελική εκπομπή αιθάλης είναι η μικρή διαφορά μεταξύ δυο μεγάλων ποσοτήτων είναι αρκετά δύσκολο να γίνουν αξιόπιστες ποσοτικές προβλέψεις για τη συγκέντρωση αιθάλης στα τελικά καυσαέρια, καθώς είναι σύνηθες φαινόμενο το σφάλμα να είναι αρκετά μεγάλο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει μια σημαντική διαφορά στα αποτελέσματα μεταξύ των μηχανισμών δυο σταδίων και οκτώ σταδίων. Οι μηχανισμοί οκτώ σταδίων τείνουν να προβλέπουν υψηλούς ρυθμούς οξείδωσης αιθάλης, με αποτέλεσμα η τελική εκπομπή στα καυσαέρια να είναι μόνο το 1% της μέγιστης συγκέντρωσης μέσα στον κύλινδρο. Οι μηχανισμοί δυο σταδίων όμως προβλέπουν χαμηλότερους ρυθμούς οξείδωσης με αποτέλεσμα η τελική εκπομπή αιθάλης να είναι το 10-20% της μέγιστης μέσα στον κύλινδρο [87]. Αυτή η συμπεριφορά δύσκολα μπορεί ν' αλλάξει ακόμα και αν τροποποιήσουμε τις εμπειρικές παραμέτρους με σκοπό να αλλάξουμε την τελική συγκέντρωση στα καυσαέρια. Γενικά πάντως το μοντέλο των οκτώ βημάτων είναι πιο ρεαλιστικό για τις σύγχρονες μηχανές Diesel άμεσου ψεκασμού οι οποίες είναι εξοπλισμένες με συστήματα ψεκασμού υψηλής πίεσης [31, 66, 81].

Μια πρόβλεψη ολόκληρου του χρονικού προφίλ της συγκέντρωσης αιθάλης είναι σημαντική ειδικότερα αν χρησιμοποιηθούν προχωρημένα μοντέλα μεταφοράς θερμότητας τα οποία λαμβάνουν υπόψη την επίδραση της μεταφοράς θερμότητας με ακτινοβολία και συναγωγή. Σ' αυτήν την περίπτωση η μέγιστη και η εκπεμπόμενη

συγκέντρωση αιθάλης είναι σημαντική και το μοντέλο οκτώ βημάτων ως πιο λεπτομερές, είναι καταλληλότερο. Το μειονέκτημα αυτού του μοντέλου είναι ότι η τροποποίηση των παραμέτρων του για μια συγκεκριμένη μηχανή είναι πολύ πιο δύσκολη από την παραμετροποίηση ενός μοντέλου δυο βημάτων καθώς το πρώτο περιέχει πάνω από 21 εμπειρικές παραμέτρους. Η σωστή τροποποίηση αυτού είναι δυνατή μόνο αν έχουμε στη διάθεσή μας μεγάλη βάση δεδομένων από πειραματικές τιμές. Συνεπώς το μοντέλο δύο βημάτων είναι αυτό που χρησιμοποιείται ευρέως για υπολογισμούς, το οποίο τροποποιείται καταλλήλως ώστε να παράγει εύλογα αποτελέσματα εκπομπών αιθάλης και οι πιθανότητες για μη πραγματικές χαμηλές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της καύσης είναι ανεκτές.

Παρόμοιο μοντέλο πολλών σταδίων προτάθηκε από τους Hudson και Heicklen [37]. Υπολόγισαν τη δημιουργία του άνθρακα από την πυρόλυση του αερίου άνθρακα. Θεώρησαν έναν ισοθερμικό αντιδραστήρα ροής και αγνόησαν την αξονική διάχυση για να αποφύγουν την επίλυση πολύπλοκων διαφορικών εξισώσεων. Υπέθεσαν ότι από την πυρόλυση παράγεται ένα δραστικό στοιχείο το οποίο σχετίζεται προσωρινά με τα C_2 , C_2H ή με το C_2H_2 . Ο σχηματισμός αυτού του δραστικού στοιχείου αναφερόμενο γενικά ως C, ακολουθείται από μια σειρά αντιδράσεων αύξησης και ανάπτυξης όπως:



Θεώρησαν ότι όλες οι αντιδράσεις των C και C_n καταλήγουν στα μεγαλύτερα στοιχεία C_{n+1} . Η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης υπολογίστηκε απλά από την κινητική θεωρία των αερίων. Η μόνη εξάρτηση από την θερμοκρασία που εμφανίστηκε ήταν η συνάρτηση $T^{0.5}$, η οποία προήλθε από τον ρυθμό των συγκρούσεων. Αρχικά είχαν υποθέσει ότι η συγκέντρωση των δραστικών στοιχείων ήταν σταθερή. Αργότερα παρουσίασαν μια εξίσωση προς επίλυση για τον ρυθμό παραγωγής των δραστικών στοιχείων C από την πυρόλυση του αρχικού καυσίμου [33]. Ένας μεγάλος στόχος των παραπάνω ήταν ο καθορισμός των ιδανικών συνθηκών για την απόθεση ενός στρώματος γραφίτη μεγάλης πυκνότητας στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Ένας δευτερεύων στόχος είχε να κάνει με τον σχηματισμό άνθρακα αέριας φάσης, ο οποίος αναγνωρίστηκε ως αιθάλη όταν τα σωματίδια ξεπέρασαν ένα κρίσιμο μέγεθος. Οι ρυθμοί που χρησιμοποιήθηκαν από τους Heicklen et al. [37, 33], βασίζονταν αποκλειστικά στην κινητική θεωρία των ρυθμών των συγκρούσεων. Αυτοί οι ρυθμοί αντιδράσεων δεν αντιπροσωπεύουν τις πιο αργές χημικές αντιδράσεις που γνωρίζουμε ότι είναι σημαντικό χαρακτηριστικό του σχηματισμού αιθάλης. Επομένως ήταν αναμενόμενο ότι το μοντέλο τους θα υπερεκτιμούσε κατά πολύ τον σχηματισμό αιθάλης σε ένα σύστημα πυρόλυσης.

Ο Smith [84] πρότεινε ένα μοντέλο αιθάλης σύμφωνα με το οποίο θεώρησε ότι η έναρξη σχηματισμού σωματιδίων οφειλόταν αποκλειστικά σε μια φυσική διαδικασία σχηματισμού πυρήνων. Η κλασική θεωρία σχηματισμού πυρήνων υπολόγιζε τον ρυθμό σχηματισμού σωματιδίων πυρήνα. Οι τιμές των ιδιοτήτων, όπως η επιφανειακή τάση από ένα σύμπλεγμα άνθρακα ήταν κατ' εκτίμηση. Το μέγεθος ενός σωματιδίου αιθάλης περιορίστηκε από την μείωση των στοιχείων αύξησης και ανάπτυξης. Όμως υπάρχουν ενδείξεις ότι ο σχηματισμός αιθάλης δεν αντιπροσωπεύεται σωστά, παρά μόνο ως μια διαδικασία συμπύκνωσης. Η έναρξη σχηματισμού σωματιδίων εμφανίζει μια σχετικά υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία δεν συμφωνεί με μια φυσική διαδικασία συμπύκνωσης.

Οι Tenser et al. [91, 92] παρουσίασαν το 1971 ένα μοντέλο σχηματισμού αιθάλης το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως. Ερμήνευσαν τις μετρήσεις τους για τον σχηματισμό σωματιδίων αιθάλης σε μια φλόγα ακετυλενίου – υδρογόνου με όρους

από ένα απλό μοντέλο κινητικής. Πρότειναν έναν μηχανισμό δύο σταδίων, ο οποίος περιγράφει τον ρυθμό σχηματισμού ενός πυρήνα αιθάλης n ο οποίος λειτουργεί ως ελεύθερη ρίζα.

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n - g_0 Nn, \quad [3.3.13]$$

όπου: n_0 είναι ο ρυθμός της αυτόματης δημιουργίας ενός πυρήνα σωματιδίου αιθάλης f και g είναι συντελεστές διαχωρισμού και τερματισμού.

g_0 είναι συντελεστής απωλειών των πυρήνων εξαιτίας των συγκρούσεων με τα σωματίδια αιθάλης.

N είναι ο αριθμός των σωματιδίων αιθάλης.

Αυτό το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε ευρέως σε μια σειρά εφαρμογών καύσης [56, 64, 26].

Ο Surovikin [89] ανέπτυξε ένα πιο πολύπλοκο μοντέλο το οποίο αντιπροσώπευε με πολλά στάδια την παραγωγή του στερεού άνθρακα. Μέσα σε αυτό περιλαμβάνονταν και η οξείδωση. Τα στάδια αυτά περιλάμβαναν: 1) Τον σχηματισμό του πυρήνα ο οποίος λειτουργεί ως ελεύθερη ρίζα. 2) την ανάπτυξη και αύξηση του πυρήνα σε μια κρίσιμη διάμετρο όπου γίνεται αρχικό σωματίδιο με φυσική επιφάνεια. 3) την ανάπτυξη αυτών των σωματιδίων σε σωματίδια άνθρακα. Ο ρυθμός σχηματισμού του πυρήνα περιγράφεται ως εξής:

$$\frac{dn}{dt} = V_0 + fn - g_0 n^2 - K \quad [3.3.14]$$

Όπου το V_0 αντιπροσωπεύει τον ρυθμό διάσπασης των μορίων υδρογονανθράκων με ενέργεια ενεργοποίησης αντίστοιχη της ενέργειας του δεσμού C – C ή του δεσμού C – H. Ο συντελεστής f αντιπροσωπεύει τη διακλάδωση της αντίδρασης σχηματισμού των πυρήνων. Η απώλεια των πυρήνων λόγω των συγκρούσεων μεταξύ τους εκπροσωπείται από το g_0 ενώ η απώλεια των πυρήνων στην επιφάνεια των σωματιδίων εκπροσωπείται από το K .

Ο ρυθμός μεταβολής της διαμέτρου ενός πυρήνα (πυρήνα με συμπεριφορά ελεύθερης ρίζας) περιγράφεται ως εξής:

$$\frac{dD_m}{dt} = \frac{1}{3} \left(\frac{6}{\rho_m} \right)^{1/2} m^{-2/3} \frac{dm}{dt} \quad [3.3.15]$$

Όπου: D_m η διάμετρος του πυρήνα.

ρ_m η πυκνότητα του πυρήνα.

m η μάζα του πυρήνα.

Ο ρυθμός αύξησης της μάζας του πυρήνα υπολογίστηκε από τον ρυθμό των συγκρούσεων των μορίων υδρογονανθράκων με τους πυρήνες και η μάζα των μορίων υδρογονανθράκων με την ενέργεια ενεργοποίησης $1,3 \times 10^{-5} \text{ kJ kmol}^{-1}$.

Τελικά, τα σωματίδια πυρήνα αναπτύχθηκαν ως αποτέλεσμα της προσθήκης μορίων υδρογονανθράκων στην επιφάνειά τους. Ο ρυθμός ανάπτυξης θεωρήθηκε να είναι ανάλογος με την επιφάνεια των σωματιδίων.

Η φυσική σημασία μερικών όρων στα μοντέλα των Tesner [91, 92] και Surovikin [89] δεν ήταν εντελώς ξεκάθαρη. Παρόλα αυτά πολλοί ερευνητές χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Tesner συμπεριλαμβάνοντας και το μοντέλο του Magnussen [64]. Εφάρμοσαν ένα γενικευμένο μοντέλο σκεδασμού των δινών σε μια τυρβώδη φλόγα ακετυλενίου. Το συγκεκριμένο μοντέλο χρησιμοποιεί χημικές αντιδράσεις οι οποίες συμβαίνουν σε περιοχές της φλόγας όπου τα αντιδρώντα υποτίθεται ότι είναι τέλεια αναμιγμένα. Αυτές οι περιοχές της φλόγας καθορίστηκαν ύστερα από αρκετές συζητήσεις. Όμως δεν μπορούν να αντιδράσουν όλα τα στοιχεία του ρευστού λόγω μη επαρκών θερμοκρασιών. Γι' αυτό απαιτείται μια πρόσθετη

υπόθεση για να βρεθούν αυτές οι περιοχές και να καθοριστούν κάποιοι μέσοι ρυθμοί καύσης. Έτσι υπέθεσαν ότι η αιθάλη σχηματίζεται και στις παραπάνω περιοχές πλήρους ανάμιξης αλλά και στην περίμετρο του ρευστού. Οι ταχύτητες σχηματισμού των πυρήνων αιθάλης αλλά και της τελικής μάζας αιθάλης υπολογίστηκαν από το μοντέλο του Tesner. Η οξείδωση της αιθάλης θεώρησαν ότι είναι ανάλογη του ρυθμού καύσης του καυσίμου. Επίσης δεν λήφθηκαν υπόψη οι συγκεντρώσεις των O_2 και OH . Το ολοκληρωμένο μοντέλο περιέχει μεγάλο αριθμό από σταθερές. Το μοντέλο της τύρβης από μόνο του απαιτεί τον καθορισμό 10 παραμέτρων, αριθμός μεγαλύτερος από ένα συνηθισμένο μοντέλο τύρβης εξαιτίας του συνυπολογισμού των εξισώσεων για τον αριθμό των πυρήνων και της μάζας της αιθάλης. Επίσης το μοντέλο αιθάλης απαιτεί τον καθορισμό έξι επιπλέον παραμέτρων, οι περισσότερες από τις οποίες αντλήθηκαν από το μοντέλο του Tesner.

Επιλύθηκαν δυο εξισώσεις για την περιοχή της αιθάλης, συγκεκριμένα για τον μέσο αριθμό των πυρήνων αιθάλης και για τη μέση συγκέντρωση μάζας της αιθάλης. Τα υπολογιστικά δεδομένα συγκρίθηκαν με πειραματικά τα οποία τα πήρανε από μια μικρή διασπορά. Φάνηκε να υπάρχει συμφωνία σε ένα εύρος αριθμών Reynolds. Όμως χρειάζεται προσοχή στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων εξαιτίας της χρήσης του προσεγγιστικού μοντέλου σκέδασης των δινών. Η χρήση μικρής διασποράς για να εξάγουμε τη μάζα της αιθάλης σε μια τυρβώδη φλόγα κρύβει αβεβαιότητα. Επίσης το μοντέλο περιέχει πολλές παραμέτρους. Η φυσική βάση για ένα μοντέλο σκεδασμού των δινών για μια τυρβώδη φλόγα διάχυσης είναι επίσης ένα ερώτημα.

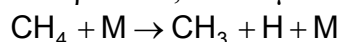
Οι Kyriakides et al. [67] και Mehta et al. [20] χρησιμοποίησαν παρόμοιες προσεγγίσεις για να μοντελοποιήσουν τις εκπομπές αιθάλης από κινητήρες Diesel. Καί στις δυο περιπτώσεις υιοθέτησαν τη μεθοδολογία του Magnussen μαζί με το μοντέλο αιθάλης του Tesner για να υπολογίσουν τον σχηματισμό αιθάλης στον κύλινδρο της μηχανής. Οι Kyriakides et al. [67] έκαναν χρήση του μοντέλου οξείδωσης του Lee [59] για να υπολογίσουν την καύση της αιθάλης. Οι Mehta et al. [20] χρησιμοποίησαν πιο απλό μοντέλο για την οξείδωση της αιθάλης. Σε αυτή την περίπτωση οι τοπικοί ρυθμοί οξείδωσης των πυρήνων και των σωματιδίων αιθάλης σχετίζονταν με τον τοπικό ρυθμό κατανάλωσης και τη μέση συγκέντρωση πυρήνων και σωματιδίων αντίστοιχα. Αυτή η προσέγγιση δεν λαμβάνει υπόψη την διαφορετική συμπεριφορά στην θερμοκρασία της οξείδωσης του καυσίμου και της αιθάλης καθώς και την επίδραση του OH στην καύση της αιθάλης.

Η συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων των υπολογισθέντων και πειραματικών εκπομπών γι' αυτά τα μοντέλα ήταν παρόμοια με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τον Khan [56]. Οι Kyriakides et al. κατέδειξαν δυο σημαντικά ελαττώματα του μοντέλου τους. Θεώρησαν ότι όλα τα σωματίδια αιθάλης είχαν το ίδιο μέγεθος και ότι το μέγεθος αυτό ήταν σταθερό. Οι προσομοιώσεις με μέγεθος σωματιδίου 25 nm παράγουν πολύ χαμηλά επίπεδα σωματιδίων αιθάλης, έτσι το μέγεθος σωματιδίου αυξήθηκε στα 50 nm, πετυχαίνοντας καλύτερη συμφωνία μεταξύ υπολογισμών και πειραμάτων. Οι ακριβείς προβλέψεις για την αναμιξιμότητα των ψεκαζόμενων σταγονιδίων εμφάνιζαν πρόβλημα για τα μοντέλα αιθάλης στις μηχανές. Οι προβλέψεις για την αιθάλη επηρεάζονται αρκετά από τα δεδομένα του μοντέλου ψεκασμού.

Ο Jensen [38] παρουσίασε ένα μοντέλο το οποίο είχε σταθερή βάση στη φυσική και τη χημεία του σχηματισμού αιθάλης. Η περιγραφή του περιλάμβανε τα περισσότερα βασικά φαινόμενα. Θεώρησε ότι ο σχηματισμός αιθάλης ελέγχεται από πέντε διαδικασίες. Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει αντιδράσεις αερίων τα οποία παράγουν ελεύθερες ρίζες οι οποίες συνιστούν τους πυρήνες. Ο σχηματισμός πυρήνα ακολουθείται από συμπύκνωση, ανάπτυξη και οξείδωση.

Ο αρχικός πυρήνας επιλέχθηκε να είναι C_2 ή C_2H . Ένας αντιστρεπτός μηχανισμός 11 σταδίων προτάθηκε για τον υπολογισμό του σχηματισμού αυτών των στοιχείων. Η αύξηση της μάζας του πυρήνα είναι αποτέλεσμα της προσθήκης C_2 , C_2H , C_3 , ή C_2H_2 . Ο ρυθμός της αύξησης ήταν ανάλογος με την επιφάνεια του σωματιδίου και με τον ρυθμό άφιξης των ανεπτυγμένων στοιχείων στην επιφάνεια. Δεν χρειάστηκε ενέργεια ενεργοποίησης για τις αντιδράσεις αύξησης. Η πήξη ή συμπύκνωση υπολογίστηκε διαχωρίζοντας το διάλυμα αερίων αιθάλης σε 15 τάξεις μεγέθους. Η οξειδωση δεν λήφθηκε υπόψη στις περιοχές όπου είναι πλούσιες σε καύσιμο.

Το μοντέλο εφαρμόστηκε σε έναν πυραυλικό θάλαμο με καύσιμο νιτρικό ισοπροπύλιο. Οι μετρήσεις έγιναν για τις συγκεντρώσεις της αιθάλης και τη σύνθεση των αερίων στο ακροφύσιο εξόδου του πυραύλου. Οι παρατηρήσεις μπορούν να ταιριάξουν μόνο εάν ο πυρήνας ήταν το C_2 και ανεπτυγμένο στοιχείο το C_2H_2 ή ο πυρήνας να είναι το C_2H και το ανεπτυγμένο στοιχείο το C_2H_2 . Άλλοι συνδυασμοί πυρήνων και ανεπτυγμένων στοιχείων παράγουν συγκεντρώσεις αιθάλης πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τις μετρούμενες. Κατέληξε ότι για τις καταστάσεις του, η διαδικασία ελέγχου του σχηματισμού αιθάλης είχε να κάνει με το ρυθμό των αερίων αντιδράσεων, ειδικά με το ρυθμό του πρώτου σταδίου



Οι ρυθμοί των αντιδράσεων ανάπτυξης και πήξης είναι δευτερεύουσας σημασίας. Πάντως, χρειάζεται προσοχή στην εξαγωγή συμπερασμάτων από αυτά τα αποτελέσματα εξαιτίας της ειδικής τους εφαρμογής.

Οι Brown και Heywood [16] ανέπτυξαν ένα στοχαστικό μοντέλο ανάμιξης για να υπολογίσουν την ανομοιογενή ανάμιξη στον κύλινδρο μιας μηχανής Diesel. Αυτό το στοχαστικό μοντέλο θεωρεί ότι το ρευστό αποτελείται από διαχωρισμένα στοιχεία τα οποία διαλέγονται τυχαία και αναμιγνύονται σε μοριακό επίπεδο ακολουθώντας την προσέγγιση των Curl [18] και Pratt [75]. Το συγκεκριμένο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για πολυδιάστατους υπολογισμούς της ροής στον κύλινδρο με τον κώδικα KIVA. Ο σκοπός τους ήταν να προβλέψουν τις εκπομπές αιθάλης και OH σε μια μηχανή diesel άμεσου ψεκασμού. Το μοντέλο συγκρίθηκε με μια μηχανή κυλινδρισμού 1173 cm^3 ανά κύλινδρο.

Ο ρυθμός σχηματισμού αιθάλης μοντελοποιήθηκε μετά από τα αποτελέσματα του Wang [98] τα οποία εξήχθησαν από μια μελέτη σχηματισμού αιθάλης από μεθυλοβενζόλιο σε ένα σωλήνα. Η οξειδωση εκτιμήθηκε με το μοντέλο των Nagle-Strickland-Constable. Η συμφωνία του μοντέλου κυμαίνεται από καλή σε μια περίπτωση (χωρίς ανακύκλωση καυσαερίων και χαμηλό στροβιλισμό) έως κακή σε άλλες τρεις περιπτώσεις. Σε αυτές τις τρεις περιπτώσεις το μοντέλο υπερεκτίμησε τις συγκεντρώσεις της αιθάλης. Αυτό όμως δεν είναι τόσο περίεργο αφού το μοντέλο οξειδωσης ήταν βασισμένο στις συνθήκες του σωλήνα με το μεθυλοβενζόλιο οι οποίες απέχουν αρκετά από εκείνες μέσα στον κινητήρα.

Τα μοντέλα που συζητήθηκαν μέχρι τώρα εφαρμόστηκαν για την πιο απλή διαμόρφωση μηχανής, παρόλο που χρησιμοποιήθηκαν σε ορισμένες περιπτώσεις υπολογισμοί πολλαπλών ζωνών για μηχανές με άμεσο ψεκασμό. Οι μηχανές μη άμεσου ψεκασμού προκαλούν επιπλέον δυσκολία εξαιτίας της ανταλλαγής μάζας και ενέργειας μεταξύ του προθάλαμου και του κυρίου θαλάμου καύσης. Οι Kouremenos et al. [54] του ανέπτυξαν ένα μοντέλο για αυτήν την περίπλοκη γεωμετρία για να εκτιμήσουν τις εκπομπές NO και αιθάλης από μια μονοκύλινδρη μηχανή Richardo με στροβιλισμό στον προθάλαμο και κυλινδρισμό 536 cm^3 . Χρησιμοποίησαν ένα μοντέλο δυο ζωνών και για τους δυο θαλάμους για να περιγράψουν το καμένο και το άκαυστο αέριο. Η χημεία της καύσης περιγράφηκε από έναν ισολογισμό μεταξύ 11

χημικών στοιχείων. Το μοντέλο του Higoyasu χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς τους. Έκπληξη ήταν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση ήταν μεγαλύτερη του σχηματισμού, προσέγγιση η οποία είναι αντίθετη με τις άλλες παρατηρήσεις. Οι τιμές των παραμέτρων επιλέχθηκαν ώστε να ταιριάζουν στα αποτελέσματα μιας πειραματικής κατάστασης.

Οι εκτιμήσεις για την εκπεμπόμενη αιθάλη συγκρίθηκαν με τις μετρήσεις καπνού που πραγματοποιήθηκαν σε ένα φάσμα φορτίων και χρονισμών ψεκασμού. Τα αποτελέσματα δείχνουν τις υπολογισθέντες συγκεντρώσεις αιθάλης στον προθάλαμο και στον κύριο θάλαμο καύσης για τρεις διαφορετικές μέσες πιέσεις ή αλλιώς για τρία διαφορετικά φορτία. Είναι αξιοσημείωτο ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας αιθάλης σχηματίστηκε στον προθάλαμο εξαιτίας του γενικά υψηλότερου λόγου καυσίμου – αέρα αλλά και των θερμοκρασιών. Η συμφωνία ανάμεσα στις μετρήσεις και τους υπολογισμούς της εκπεμπόμενης αιθάλης ήταν καλή με απόκλιση 20% ή μικρότερη. Παρόμοια συμφωνία επιτεύχθηκε και με τις μεταβολές στον χρονισμό ψεκασμού. Οι εκτιμήσεις για τα NO δεν ήταν τόσο ακριβείς όσο της αιθάλης. Τα αποτελέσματα δείχνουν τη χρησιμότητα ενός σχετικά απλού μοντέλου, τουλάχιστον για ένα περιορισμένο εύρος καταστάσεων.

Ο Graham [30] προσπάθησε να μοντελοποιήσει την ανάπτυξη των σωματιδίων αιθάλης, η οποία συμβαίνει εξαιτίας της πυρόλυσης των αρωματικών υδρογονανθράκων σε προσπίπτοντα κύματα διαταραχών [29]. Θεώρησε ότι οι συγκρούσεις των σωματιδίων αιθάλης ήταν συγκρούσεις συγχώνευσης δηλαδή κολλούσαν και σχημάτιζαν τέλεια σφαιρικά σχήματα. Επιπλέον θεώρησε ότι η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων διατηρούταν. Θεώρησε δύο βασικά μοντέλα για την ανάπτυξη των σωματιδίων αιθάλης. Το πιο απλό μοντέλο θεωρεί ότι ο σχηματισμός νέων πυρήνων και η ανάπτυξη από την συμπύκνωση στα υπάρχοντα σωματίδια δεν συνεισφέρουν στην μεταβολή του τελικού μέσου όγκου και ακολούθως ούτε στην μεταβολή της κατανομής του μεγέθους, δηλαδή αυξομειώνονται οι διαστάσεις τους ώστε να διατηρείται ένα σταθερό μέσο μέγεθος. Το άλλο πιο γενικό μοντέλο θεωρεί ότι ο σχηματισμός πυρήνων σταματάει μόλις υπάρξει μια διαταραχή θερμότητας, και από αυτό το σημείο και μετά ο σχηματισμός είναι αμελητέος.

Τα δύο μοντέλα εκφράζονται με όρους ρυθμού μεταβολής του μέσου όγκου \bar{V} του αέριου διαλύματος των σωματιδίων αιθάλης. Η υπόθεση της αυτοδιατηρούμενης κατανομής του μεγέθους οδηγεί στην δημιουργία του πρώτου μοντέλου για τη συμπύκνωση:

$$\frac{d\bar{V}}{dt} = kf_v \bar{V}^{-1/6}, \quad [3.3.16]$$

όπου το k εκφράζεται ως εξής:

$$k = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left(\frac{6KT}{\rho} \right)^{1/2} \alpha G, \quad [3.3.17]$$

όπου K είναι η σταθερά Boltzmann. Η σταθερά α εκφράζει την επίδραση του ρυθμού των συγκρούσεων, ενώ η επίδραση του εύρους των διασκορπισμένων δυνάμεων στον ρυθμό των συγκρούσεων εκφράζεται μέσω της παραμέτρου G , η οποία λαμβάνει τιμές εγγύς του 2. Η ολοκλήρωση της εξίσωσης [3.3.16] οδηγεί σε μια εξίσωση για τον μέσο όγκο των σωματιδίων αιθάλης συναρτήσει του χρόνου:

$$\bar{V}(t) = \left[\bar{V}_0^{5/6} + \frac{5}{6} k \int_{t=0}^t f_v(t) dt \right]^{6/5}, \quad [3.3.18]$$

όπου το V_0 ο αρχικός όγκος ενός σωματιδίου.

Το δεύτερο μοντέλο περιλαμβάνει την επίδραση από τον σχηματισμό πυρήνα και την συμπύκνωση και οδηγεί σε μια σχέση για τον ρυθμό μεταβολής του μέσου όγκου των σωματιδίων.

$$\frac{d\bar{V}(t)}{dt} = k f_v(\bar{V})^{1/6} + \left(\frac{\bar{V}}{f_v} \right) \frac{df_v}{dt}, \quad [3.3.19]$$

η οποία όμως δεν μπορεί να ολοκληρωθεί εύκολα όπως η προηγούμενη παρά μόνο με αριθμητική ολοκλήρωση. Τα αποτελέσματα των δυο αυτών μοντέλων με τα πειραματικά δεδομένα του σωλήνα ταιριάζανε πολύ μέσω πολλών παραμέτρων όπως της πυκνότητας, τον δείκτη διάθλασης των σωματιδίων και τον συντελεστή προσαύξεσης των συγκρούσεων G . Ο Graham συμπεράνε από αυτά τα αποτελέσματα ότι ο σχηματισμός πυρήνων είναι μια πάρα πολύ γρήγορη και ουσιώδης διαδικασία, έχει πολύ μικρή διάρκεια και είναι περισσότερο φυσική παρά χημική διεργασία.

Επίσης συμπεράνε ότι οι συγκρούσεις των σωματιδίων προκαλούσαν συγχώνευση. Από αυτή την παρατήρηση κατέληξε ότι τα σωματίδια αιθάλης περιέχουν μέρη από υγρές κυκλικές αρωματικές ενώσεις.

Η μαθηματική προσέγγιση για τα μοντέλα σχηματισμού σωματιδίων αιθάλης συνεχίστηκε από τον Mulholland [71], ο οποίος πρότεινε ένα απλό σενάριο σύμφωνα με το οποίο οι πυρήνες σχηματίζονται από την πυρόλυση του καυσίμου. Οι πυρήνες μπορούσαν να προστίθενται στο καύσιμο και να γίνονται μεγαλύτεροι. Για τον ρυθμό σχηματισμού των πυρήνων χρησιμοποιήθηκαν εκφράσεις του Arrhenius. Η συγκέντρωση των σωματιδίων αιθάλης θα προέκυπτε από το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των πυρήνων. Ο ρυθμός αύξησης της επιφάνειάς τους θα ήταν ανάλογος με το εμβαδόν της επιφάνειας. Τα ανεπτυγμένα στοιχεία ήταν το καύσιμο από μόνο του, άρα το μοντέλο ήταν σωστό μόνο αν το καύσιμο ήταν ακετυλένιο. Για άλλα καύσιμα θα χρειάζονταν επιπλέον βήματα πυρόλυσης για να οδηγήσουν στο ακετυλένιο. Η χρονική εξάρτηση διαφόρων παραμέτρων όπως η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, ο αριθμός τους κλπ συγκρίθηκε με τα πειραματικά δεδομένα κάτω από την προϋπόθεση ότι η ανάπτυξη του πυρήνα, της επιφάνειας και οι συμπυκνώσεις δεν υφίστανται. Βρέθηκε ότι μια ικανοποιητική εξάρτηση από τον χρόνο δεν θα μπορούσε να επιτευχθεί εάν λαμβάνονταν υπόψη όλες οι διαδικασίες από τα πειραματικά δεδομένα, πράγμα το οποίο δεν είναι παράξενο εξαιτίας της απλής φύσης του μοντέλου.

Μερικά μοντέλα αιθάλης περιέχουν πολύ λίγες μαθηματικές διαδικασίες. Τέτοια μοντέλα όπως των Jones και Rosenfeld [39] βασίζονται σε μια καθαρά φυσική υπόθεση για τον σχηματισμό και οξείδωση της αιθάλης. Οι Jones και Rosenfeld χρησιμοποίησαν την θεωρία των Berk – Schumann [101] για τις μακροσκοπικές ιδιότητες μιας επίπεδης φλόγας διάχυσης. Θεώρησαν ως βασική προϋπόθεση ότι στην αρχή της στοιχειομετρικής επιφάνειας – στο μπροστινό μέρος της φλόγας – ξεκινάει ο σχηματισμός αιθάλης. Θεωρητικά αυτό μπορεί να συμβεί σε μια φλόγα απείρου ύψους και για αντιδρώντα όπου βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία. Η στοιχειομετρία μπορεί να διαφέρει στην πράξη εξαιτίας των διαφόρων μερικών πιέσεων καυσίμου και οξειδωτικού σε κάθε ρεύμα αερίου. Η μερική πίεση του O_2 η οποία οδηγεί θεωρητικά το άπειρο ύψος της φλόγας χρησιμοποιείται ως μέτρο των συνθηκών στις οποίες ανοίγει η φλόγα. Αυτή η πίεση συγκρίνεται με πειραματικά δεδομένα.

Η μερική πίεση του O_2 στην εξωτερική ροή ποικίλει σε μια σειρά πειραμάτων. Η μέγιστη μερική πίεση κατά την οποία αρχίζει να παρατηρείται αιθάλη πάνω από την φλόγα χρησιμοποιείται ως μέτρο του σημείου αιθάλης για αρκετά καύσιμα. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια αξιοσημείωτη συμφωνία ανάμεσα στις υπολογισθέντες και μετρούμενες μερικές πιέσεις για ένα εύρος διαφορετικών καυσίμων. Συμφωνούν ότι τα αποτελέσματα δείχνουν την σημαντικότητα της δομής μιας φλόγας διάχυσης για τον καθορισμό της συμπεριφοράς της αιθάλης. Υποβιβάζουν την κινητική της αιθάλης σε δευτερεύοντα ρόλο. Δεν είναι ξεκάθαρο γιατί οι θεωρητικές καταστάσεις για μια φλόγα απείρου ύψους πρέπει να ταιριάζουν τόσο καλά με το πειραματικά καθορισμένο σημείο αιθάλης, ειδικά επειδή η κινητική του σχηματισμού και της οξειδωσης είναι αρκετά αργή. Η υπόθεση του ελέγχου της διάχυσης δεν είναι η κατάλληλη σε αυτήν την περίπτωση. Η ποσότητα αιθάλης σε μια φλόγα διάχυσης εξαρτάται από τον διαθέσιμο χρόνο για να σχηματιστεί αιθάλη, δηλαδή το ύψος της φλόγας. Επομένως θα αναμενόταν μεγάλη εξάρτηση από τον τύπο του καυσίμου. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν από τους ερευνητές για να δείξουν πόσο σημαντικός είναι ο έλεγχος των χαρακτηριστικών της φλόγας ώστε να απομονώσουν τις χημικές επιδράσεις στην παραγωγή αιθάλης. Αυτό το απλό μοντέλο δεν είχε στην πραγματικότητα μεγάλη ικανότητα πρόβλεψης.

Η περιγραφή για τις φλόγες διάχυσης διευκολύνεται από τη χρήση της ιδέας της διάσπασης του μίγματος. Πολλά μοντέλα σχηματισμού αιθάλης χρησιμοποίησαν το κλάσμα ανάμιξης (μάζα καυσίμου προς τη συνολική μάζα καυσίμου και οξειδωτικού μέσου) για να περιγράψουν τη σύνθεση του αερίου και την θερμοκρασία της φλόγας [21]. Ένα παράδειγμα αυτής της ιδέας είναι η συνάρτηση των Shvab – Zeldovich. Μια σημαντική άποψη αυτού του μοντέλου είναι ότι όλα τα στοιχεία και η ενέργεια διαχέονται με τον ίδιο ρυθμό. Ένας διαφορετικός τρόπος να εκφραστεί αυτή η απαίτηση είναι ο αριθμός Lewis για όλα τα στοιχεία να γίνει μονάδα. Το κλάσμα ανάμιξης είναι μια χρήσιμη μεταβλητή για την περιγραφή της τοπικής θερμοχημικής κατάστασης σε μια φλόγα διάχυσης διότι περιέχει μια σταθερή ποσότητα. Συνεπώς, οι μη γραμμικοί όροι των ρυθμών αντιδράσεων παραλείπονται. Με σκοπό να συσχετίσουν το κλάσμα ανάμιξης με τον λόγο των μορίων των στοιχείων και τη θερμοκρασία, χρειάζονται κάποιες υποθέσεις σχετικά με την θερμοχημεία. Συχνά χρησιμοποιείται το χημικό ισοζύγιο για να παραχθεί αυτή η σχέση. Μια εναλλακτική μέθοδος είναι να χρησιμοποιηθούν οι μετρήσεις ή υπολογισμοί [27] από παραμορφωμένες επίπεδες φλόγες διάχυσης σε ένα εύρος παραμορφώσεων [86].

Ο Delichatsios [19] δημιούργησε ένα θεωρητικό μοντέλο στο οποίο ανέπτυξε μια κλίμακα σχηματισμού αιθάλης ανάλογα με το ύψος της φλόγας και την πίεση. Επικεντρώθηκε στην εξέλιξη της αιθάλης παράλληλα με τον άξονα της επίπεδης φλόγας διάχυσης. Ο λόγος της μάζας της αιθάλης προς την συνολική μάζα του μίγματος είναι ο παρακάτω:

$$\left(\rho u \frac{dY_s}{dx} \right) = \dot{w}_s \quad [3.3.20]$$

όπου ο ρυθμός αντίδρασης \dot{w}_s είναι συνάρτηση του κλάσματος ανάμιξης, ξ , της θερμοκρασίας και του λόγου της μάζας καυσίμου στο ακροφύσιο εξόδου.

$$\dot{w}_s = C\rho^2 \left(Y_{F0} \frac{\xi - \xi^*}{1 - \xi^*} \right) \exp(-E/RT) \quad [3.3.21]$$

για τιμές του κλάσματος ανάμιξης $\xi > \xi^*$ όπου ξ^* είναι ο μικρότερος λόγος στον οποίο σχηματίζεται αιθάλη. Το μοντέλο βασίζεται στην υπόθεση ότι η αύξηση μάζας της αιθάλης ελέγχεται αποκλειστικά από την διαθεσιμότητα ενός αερίου στοιχείου,

του ακετυλενίου. Η αύξηση, από αυτή την άποψη είναι ανεξάρτητη των ιδιοτήτων του αερίου διαλύματος, συμπεριλαμβανομένων το εμβαδόν της επιφάνειας και τον αριθμό των σωματιδίων. Δεν είναι επιβεβαιωμένο από λεπτομερείς υπολογισμούς ότι αυτή η προσέγγιση είναι ακριβής. Ο Lindstedt [61] βρήκε ότι ο μηχανισμός του ρυθμού αύξησης, ο οποίος είναι συνάρτηση του αριθμού των σωματιδίων, λειτουργούσε σωστά. Σε αυτήν την περίπτωση ο σχηματισμός πυρήνων μπορεί να είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα για την ροή, τουλάχιστον σε φλόγες μέσου φορτίου όπως χρησιμοποίησε ο Lindstedt.

Ο μέγιστος λόγος του όγκου αιθάλης ως προς τον συνολικό όγκο του αερίου διαλύματος θεωρήθηκε ότι υπάρχει στο άκρο της φλόγας όπου $\xi = \xi_{st}$. Το πεδίο ροής διατηρήθηκε από την παρατήρηση ότι η ταχύτητα στον κεντρικό άξονα, u_c , ως συνάρτηση της απόστασης, x , σε μια επίπεδη φλόγα διάχυσης ελέγχεται από δυνάμεις άνωσης όπως:

$$u_c = \alpha_u \sqrt{gx} \quad [3.3.22]$$

Αγνοώντας την οξείδωση και υποθέτοντας ότι η θερμοκρασία είναι συνάρτηση του κλάσματος ανάμιξης, η πρώτη από τις τρεις παραπάνω εξισώσεις μπορεί να ολοκληρωθεί και να δώσει τον μέγιστο λόγο του όγκου της αιθάλης.

$$f_v^{\max} = \frac{L_f}{\alpha_u \sqrt{gL_f}} \frac{1}{\tau} \quad [3.3.23]$$

όπου το τ είναι ο χρόνος του σχηματισμού αιθάλης και ορίζεται ως εξής:

$$\tau^{-1} = \int_{\xi_{st}}^1 \frac{C}{f} \left(\frac{\xi_{st}}{\xi} \right)^{1/2} \rho \left(Y_{f0} \frac{\xi - \xi_{st}}{1 - \xi} \right) \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) d\xi \quad [3.3.24]$$

και το μήκος της φλόγας L_f . Ο Delichatsios χρησιμοποίησε το μοντέλο για να δημιουργήσει μια κλίμακα για τον ρυθμό ροής της μάζας αιθάλης σε φλόγες Wolfhard – Parker. Το μοντέλο απέτυχε και ειδικά σε μεγάλες αποστάσεις από τον καυστήρα.

Οι Faeth et al. [27] επιχείρησαν να χρησιμοποιήσουν το κλάσμα ανάμιξης για να αναπτύξουν μια σχέση με τον λόγο του όγκου της αιθάλης. Με άλλα λόγια ο λόγος του όγκου συσχετιζόταν με το κλάσμα ανάμιξης. Ο υπολογισμός μιας τυρβώδους φλόγας διάχυσης περιπλέκει τους υπολογισμούς του κλάσματος ανάμιξης και του πεδίου της ταχύτητας [42].

Η αιθάλη δεν διαχέεται με τον ίδιο ρυθμό όπως τα μοριακά στοιχεία. Επιπλέον η αιθάλη είναι προϊόν μιας σχετικά αργής αντίδρασης και δεν βρίσκεται σε ισορροπία. Συνεπώς δεν μπορούμε να στηριζόμαστε σε ιδέες που λένε ότι η αιθάλη πρέπει να συσχετιστεί με το κλάσμα ανάμιξης. Για παράδειγμα κοντά στην βάση της φλόγας υπάρχει λίγη αιθάλη παρόλο που οι τιμές του κλάσματος ανάμιξης κυμαίνονται από 0 στην εξωτερική ροή έως 1 στον άξονα της φλόγας. Σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες αιθάλης βρίσκονται πάνω σε όμοιο εύρος του κλάσματος ανάμιξης πιο μακριά από τη βάση της φλόγας. Η χρήση του κλάσματος ανάμιξης είναι πολύ καλή από υπολογιστικής πλευράς αλλά παραλείπει την επίδραση της χημείας στην κατανομή της αιθάλης στη φλόγα.

3.4 Σύνθετα μοντέλα

Μια πιο θεμελιώδης προσέγγιση χρησιμοποιεί εξισώσεις ρυθμών μεταβολής για να υπολογίσει τη χημεία, έστω και σε μια αρχική ανώριμη μορφή. Μια ολόκληρη τάξη μοντέλων χαρακτηρίζεται από το εγχείρημα να λύσει έναν μικρό αριθμό

διαφορικών εξισώσεων για τον υπολογισμό του αριθμού και το κλάσμα του όγκου των σωματιδίων αιθάλης. Στην πιο απλή τους μορφή, τα μοντέλα μπορεί να περιέχουν έναν μόνο υπολογισμό για τον σχηματισμό των πυρήνων αιθάλης. Οι Kesten et al. [49] χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Tesner για να περιγράψουν τον σχηματισμό αιθάλης γύρω από ένα σταγονίδιο καυσίμου. Η μόνη αναφορά σχετικά με σχηματισμό αιθάλης είναι ένα απλό μοντέλο για σχηματισμό πυρήνων. Μοντέλα που αναπτύχθηκαν από άλλους ερευνητές συμπεριέλαβαν ρυθμούς μεταβολής για την έναρξη σχηματισμού αιθάλης, την αύξηση της επιφάνειας, την συμπύκνωση και την οξειδωση. Η κοινή τους φιλοσοφία ήταν να δημιουργήσουν μοντέλα όπου περιγράφουν τα βασικά φαινόμενα της αιθάλης. Ο τελικός τους σκοπός ήταν ένα μοντέλο που θα περιλάμβανε σχέσεις για τυρβώδη καύση. Συνεπώς μια λεπτομερής περιγραφή των αντιδράσεων της αιθάλης δεν θα ήταν πρακτική. Οι διαφορές σε αυτήν την κατηγορία μοντέλων είναι σχετικά μικρές.

Οι Kennedy et al. επιχείρησαν να χρησιμοποιήσουν μια μόνο εξίσωση για να περιγράψουν το σχηματισμό και την οξειδωση της αιθάλης σε μια επίπεδη φλόγα διάχυσης ως πρόδρομοι ενός μοντέλου τυρβωδών φλογών διάχυσης. Ο σκοπός τους ήταν να χρησιμοποιήσουν μικρό αριθμό εξισώσεων για να τις εφαρμόσουν σε ένα μοντέλο υπολογισμού της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας. Μετρήσεις σε αρκετές φλόγες έχουν δείξει ότι ο αριθμός των σωματιδίων μειώνεται πολύ γρήγορα ως αποτέλεσμα της γρήγορης συμπύκνωσης κοντά στην περιοχή έναρξης σχηματισμού των σωματιδίων. Συνεπώς οι Kennedy et al. αγνόησαν την εξίσωση για τον αριθμό των σωματιδίων, χρησιμοποιώντας έναν μέσο αριθμό και έτσι δεν έκαναν υπολογισμούς για διάφορες μεταβολές του ρυθμού σχηματισμού πυρήνων με την αλλαγή των συνθηκών της φλόγας. Χρησιμοποίησαν μια μόνο εξίσωση για την διατήρηση του λόγου του όγκου αιθάλης για ολόκληρη την φλόγα. Αυτή η προσέγγιση είναι καταλληλότερη για φλόγες που παράγουν πολύ αιθάλη, ενώ δεν είναι ικανοποιητική για τις υπόλοιπες φλόγες.

Ο όγκος της αιθάλης αυξάνεται ως αποτέλεσμα του σχηματισμού πυρήνων. Το μέγεθος του μικρότερου σωματιδίου θεωρήθηκε να είναι 1 nm. Η προέλευση του όγκου της αιθάλης είναι ανάλογη με τον ρυθμό έναρξης σχηματισμού σωματιδίων. Ο ρυθμός έναρξης σχηματισμού σωματιδίων λήφθηκε ως συνάρτηση του κλάσματος ανάμιξης στην περιοχή έναρξης σχηματισμού ακριβώς δηλαδή στην πλευρά που είναι πλούσια σε καύσιμο. Η δεύτερη προέλευση του όγκου αιθάλης προέκυψε από την ανάπτυξη της επιφάνειας. Ο ρυθμός ανάπτυξης της επιφάνειας λήφθηκε να είναι συνάρτηση του κλάσματος ανάμιξης και της θερμοκρασίας. Ως θερμοκρασία ενεργοποίησης θεωρήθηκε θερμοκρασία 10000 K στις μετρήσεις του Tesner. Η συναρτησιακή σχέση ανάμεσα στον ρυθμό ανάπτυξης ανά μονάδα επιφάνειας και στο κλάσμα ανάμιξης λήφθηκε από τις μετρήσεις ανάπτυξης της αιθάλης σε μια φλόγα διάχυσης αντιρροής αιθυλενίου/αέρα. Συνεπώς η προσέγγιση ήταν ειδικά για το συγκεκριμένο καύσιμο, οξειδωτικό και πίεση και τις υπόλοιπες συνθήκες μέτρησης. Το μοντέλο θεώρησε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης επιφάνειας των σωματιδίων εξαρτάται από την ολική επιφάνεια του αερίου διαλύματος αιθάλης.

Το μοντέλο αρχικά εφαρμόστηκε σε μια επίπεδη φλόγα διάχυσης αιθυλενίου σε ομοροπή. Οι υπολογισμοί έγιναν για διάφορους άξονες και οι τιμές τους ήταν πολύ κοντά με τα πειραματικά δεδομένα για τον μέγιστο όγκο αιθάλης.

Η μέθοδος του Kennedy ήταν αποκλειστικά για αιθυλένιο. Οι Said et al. [79] προσπάθησαν να αφαιρέσουν αυτόν τον περιορισμό θέτοντας ως δεδομένο την ύπαρξη υποθετικών στοιχείων να παρεμβάλλονται ανάμεσα στο καύσιμο και την αιθάλη. Στην πραγματικότητα τα υποθετικά στοιχεία θα μπορούσαν να συσχετιστούν με το ακετυλένιο παρόλο που δεν χρειάστηκε να κάνουν κάποια σαφή μετάβαση από

ένα ενδιάμεσο σε ένα πραγματικό στοιχείο. Ακολούθησαν την προσέγγιση, αγνοώντας την δυναμική του αέριου διαλύματος (δεν έλυσαν κάποια εξίσωση για τον αριθμό των σωματιδίων).

Όμως δημιουργήθηκαν δυο εξισώσεις ρυθμού μεταβολής στο μοντέλο. Η πρώτη περιγράφει τον ρυθμό σχηματισμού και οξείδωσης των ενδιάμεσων στοιχείων, συμβολίζοντας τα με το I . Το κλάσμα μάζας του I βρίσκεται ως εξής:

$$\frac{dY_I}{dt} = k_A Y_{fuel} Y_{ox}^\alpha \exp\left(-\frac{T_{A1}}{T}\right) - k_B Y_I Y_{ox}^\beta \exp\left(-\frac{T_{A2}}{T}\right) - k_I(T) Y_I \quad [3.3.25]$$

όπου τα Y_{fuel} , Y_{ox} και Y_I είναι τα κλάσματα μάζας του καυσίμου, του οξειδωτικού και των ενδιάμεσων στοιχείων αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες παράμετροι της εξίσωσης καθορίζονται εμπειρικά. Ο ρυθμός παραγωγής της αιθάλης βρίσκεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ του μετατροπής των ενδιάμεσων I σε αιθάλη και της οξείδωσης της αιθάλης, όπως φαίνεται και στην εξίσωση του λόγου μάζας αιθάλης:

$$\frac{dY_S}{dt} = k_S(T) Y_I - \frac{k_{ox}}{\rho_s d_s} Y_{ox} Y_S P T^{-1/2} \exp\left(\frac{T_{A3}}{T}\right) \quad [3.3.26]$$

Ο ρυθμός οξείδωσης της παραπάνω εξίσωσης προέρχεται από το μοντέλο του Lee. Επιλέχθηκε μια σταθερή τιμή για την διάμετρο σωματιδίου αιθάλης 1 nm. Όμως αυτή η τιμή διαμέτρου μπορεί να είναι κατάλληλη για την αρχική αιθάλη δεν είναι όμως για την αιθάλη στην άκρη της φλόγας όπου υπάρχουν μεγαλύτερα σωματίδια. Ο ρυθμός σχηματισμού βρέθηκε από πειράματα. Η τιμή της k_S καθορίστηκε από πειραματικά δεδομένα [48] σε μια επίπεδη φλόγα προανάμιξης. Η θερμοκρασία στο τέλος της φλόγας θεωρήθηκε σταθερή και η συγκέντρωση μηδενική, με αποτέλεσμα την απλοποίηση των δυο παραπάνω εξισώσεων. Οι τιμές για τα T_{A1} και T_{A2} αντλήθηκαν από αποτελέσματα του Leung ενώ οι α και β καθορίστηκαν αυθαίρετα 0 και 1 αντίστοιχα. Οι τιμές από τις σταθερές k_A και k_B καθορίστηκαν μετά από προσαρμογή και σύγκριση με τα πειράματα του Santoro [80] όπου τα αποτελέσματα μεταξύ υπολογισμών και πειραμάτων ήταν πολύ κοντά. Το κλάσμα μάζας του οξυγόνου καθορίστηκε από μια εμπειρική σχέση μεταξύ κλάσματος ανάμιξης και κλάσματος μάζας οξυγόνου [82].

Το μοντέλο εφαρμόστηκε για την πρόβλεψη της τυρβώδους φλόγας διάχυσης που μετρήθηκε από τους Kent και Honnery [47]. Η συμφωνία μεταξύ υπολογισμών και πειράματος ήταν πολύ καλή και ειδικά στον μέγιστο λόγο του όγκου αιθάλης η πρόβλεψη ήταν ακριβής. Το μοντέλο περιείχε πολλές παραμέτρους, μερικές από τις οποίες καθορίστηκαν αυθαίρετα ενώ άλλες μετά από σύγκριση και προσαρμογή από πειράματα με επίπεδες φλόγες. Ο αριθμός των παραμέτρων ήταν σημαντικά μεγαλύτερος από αυτές που χρησιμοποίησε ο Kennedy γι' αυτό αναμενόταν καλύτερη συμφωνία με τα πειράματα. Η ρύθμιση του μοντέλου είναι απαραίτητη αν αλλάξουν το καύσιμο και η πίεση, γι' αυτό η χρησιμότητα των ενδιάμεσων ψευδο-στοιχείων I δεν είναι ξεκάθαρη.

Οι Moss et al. [70] του πρότειναν μια προσέγγιση flamelet για την ροή του σχηματισμού αιθάλης. Επιλύθηκαν οι συνηθισμένες εξισώσεις του πεδίου ροής και επιπλέον κάποιες εξισώσεις ισορροπίας για τον αριθμό σωματιδίων, n , για τον λόγο του όγκου αιθάλης f_v στην ακόλουθη μορφή:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{n}{N_0} \right) = \alpha(\xi) - \beta(\xi) (n/N_0)^2 \quad [3.3.27]$$

$$\rho_s \frac{df_v}{dt} = \gamma(\xi) n + \delta(\xi) \quad [3.3.28]$$

Η πυκνότητα της αιθάλης ρ_s λήφθηκε ίση με 1800 kg m^{-3} και N_0 ήταν ο αριθμός Avogadro. Ο πρώτος όρος στην πρώτη από τις δυο παραπάνω εξισώσεις εκπροσωπεί την αύξηση του αριθμού των σωματιδίων αιθάλης εξαιτίας της έναρξης σχηματισμού. Ο δεύτερος όρος εκπροσωπεί την μείωση του αριθμού σωματιδίων εξαιτίας της συμπύκνωσης. Ο πρώτος όρος της δεύτερης εξίσωσης εκπροσωπεί την αύξηση του όγκου αιθάλης εξαιτίας της ανάπτυξης της επιφάνειας και είναι ανάλογος του αριθμού των σωματιδίων και όχι της επιφάνειας ενώ ο δεύτερος όρος εκπροσωπεί την αύξηση του όγκου αιθάλης εξαιτίας του σχηματισμού νέων πυρήνων. Ο αριθμός σωματιδίων ενός αέριου διαλύματος φθάνει γρήγορα σε μια σταθερή τιμή ως αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ έναρξης σχηματισμού σωματιδίων και συμπύκνωσης. Συνεπώς εάν ο αριθμός των σωματιδίων είναι πρακτικά σταθερός η δεύτερη εξίσωση προβλέπει ότι ο λόγος του όγκου θα αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο εάν η θερμοκρασία και η συγκεντρώσεις είναι χωρικά ομογενείς. Εάν η ανάπτυξη της επιφάνειας είναι ανάλογη με το εμβαδόν της επιφάνειας τότε αναμένεται εξάρτηση από έναν όρο t^3 για τις ίδιες συνθήκες. Όμως η ανομοιογένεια της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης σε μια φλόγα διάχυσης μπορεί να καταργήσει την επίδραση οποιασδήποτε υπόθεσης σχετικά με την συναρτησιακή μορφή της ανάπτυξης της επιφάνειας κατά την χρονική εξέλιξη του όγκου αιθάλης.

Οι αρχικοί όροι α , β , γ , δ για τον αριθμό των σωματιδίων n και το λόγο του όγκου f_v γράφονται ως συναρτήσεις του κλάσματος ανάμιξης ζ και της θερμοκρασίας T ως εξής:

$$\alpha = C_\alpha \rho^2 T^{1/2} X_C \exp(-T_\alpha / T) = \delta / 144 \quad [3.3.29]$$

$$\beta = C_\beta T^{1/2} \quad [3.3.30]$$

$$\gamma = C_\gamma \rho T^{1/2} X_C \exp(-T_\gamma / T) \quad [3.3.31]$$

όπου τα C_{is} είναι σταθερές όπου καθορίζονται παράλληλα με τις θερμοκρασίες ενεργοποίησης T_i , από μετρήσεις σε επίπεδες φλόγες. Οι αρχικοί όροι είναι επίσης όροι του λόγου του αριθμού των poles του καυσίμου X_C . Οι θερμοκρασίες στους πραγματικούς θαλάμους καύσης και ειδικά στους αεροστρόβιλους συχνά ξεπερνάνε τις μέγιστες θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται στις εργαστηριακές φλόγες. Οι Moss et al. εφάρμοσαν το μοντέλο σε μια επίπεδη φλόγα διάχυσης αιθυλενίου σε έναν καυστήρα Wolfhard – Parker. Το οξειδωτικό μέσο ήταν 52% O_2 και 48% Ar . Οι μέγιστες θερμοκρασίες ήταν γύρω στους 2600 K. Όταν χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι της αρχικής μελέτης γι' αυτή την περίπτωση οι προβλέψεις για το μέγεθος και τον αριθμό των σωματιδίων δεν ήταν ρεαλιστικές. Χρειάστηκε να ρυθμιστούν οι παράμετροι C_α , C_β , C_γ για να έχουνε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τον σχηματισμό πυρήνων και την ανάπτυξη της επιφάνειας έμειναν αμετάβλητες. Επίσης μέσα στο μοντέλο συμπεριλαμβανόταν και η οξείδωση από το O_2 και OH .

Το πεδίο ροής δυο διαστάσεων υπολογίστηκε με θερμοχημεία προερχόμενη από την προσέγγιση των flamelets. Γενικά, υπήρχε συμφωνία μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των υπολογισμών για τον όγκο αιθάλης και τον αριθμό των σωματιδίων κατά μήκος του κεντρικού άξονα της φλόγας. Ωστόσο αυτό δεν ήταν περίεργο καθώς είχαν γίνει κατάλληλες ρυθμίσεις στις παραμέτρους του μοντέλου. Επίσης η καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων οφείλεται και στους βασικούς κανόνες φυσικής που συμπεριλήφθηκαν στο μοντέλο. Αυτό δείχνει ότι τέτοια μοντέλα δεν είναι καθολικά και κάθε φορά που αλλάζουν οι συνθήκες χρειάζεται ρύθμιση των παραμέτρων.

Οι Syed et al. [90] χρησιμοποίησαν την προσέγγιση των flamelets σε συνδυασμό με το μοντέλο του Moss [70] στη μοντελοποίηση της δημιουργίας σωματιδίων αιθάλης σε μια τυρβώδη φλόγα διάχυσης μεθανίου. Δόθηκε ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη θερμική ακτινοβολία από φλόγες μεγάλης άνωσης. Τα πειράματα έγιναν σε μια επίπεδη φλόγα διάχυσης μεθανίου για να επαληθεύσουν το μοντέλο αιθάλης. Βρήκαν ότι το μοντέλο ανάπτυξης της επιφάνειας που χρησιμοποίησε ο Moss δεν ήταν συμβατό με τις παρατηρήσεις τους στην φλόγα μεθανίου. Ο Syed χρησιμοποίησε ένα μοντέλο ανάπτυξης επιφάνειας το οποίο περιείχε μια γραμμική εξάρτηση από την επιφάνεια του αερίου διαλύματος.

$$\rho_s \frac{d}{dt} f_v = \bar{\gamma}(\xi) (\rho_s f_v)^{2/3} n^{1/3} \quad [3.3.32]$$

όπου το $\bar{\gamma}$ είναι μια τροποποιημένη τιμή της σταθεράς C_γ και τα f_v και n υπολογίστηκαν για την επιφάνεια της αιθάλης. Όταν ο αριθμός σωματιδίων προσέγγιζε μια σταθερή τιμή, αυτή η εξίσωση προέβλεπε μια κατανομή t^3 για τον λόγο όγκου της αιθάλης όπως είχε δείξει ο Kennedy.

Η συμφωνία μεταξύ πειραμάτων και υπολογισμών στην επίπεδη φλόγα διάχυσης ήταν γενικά ικανοποιητική παρόλο που το μοντέλο είχε μια τάση υποεκτίμησης του όγκου της αιθάλης στον κεντρικό άξονα της φλόγας. Παρόμοιο πρόβλημα υπήρχε και στο μοντέλο του Kennedy. Περιορίζοντας την έναρξη σχηματισμού των σωματιδίων σε μικρές τιμές το μοντέλο δούλεψε καλά στη χαμηλή περιοχή της φλόγας αλλά η συσχέτιση της έναρξης σχηματισμού με το κλάσμα ανάμιξης ήταν λιγότερο ικανοποιητική στην ψηλότερη περιοχή της φλόγας.

Οι Syed et al. εφάρμοσαν το μοντέλο σε μια τυρβώδη φλόγα άνωσης. Η σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και κλάσματος ανάμιξης μεταβλήθηκε για να υπολογιστεί η επίδραση της ακτινοβολίας. Οι μέσες θερμοκρασίες προβλέφθηκαν καλά συγκριτικά με τις μετρήσεις που λήφθηκαν από ένα θερμοστοιχείο. Λιγότερο ικανοποιητική συμφωνία επιτεύχθηκε σε μια στενή περιοχή ακτινοβολίας. Μια σοβαρή αιτία για την ασυμφωνία πιστεύουν ότι είναι ο τρόπος διαχείρισης της οξειδωσης της αιθάλης.

Οι Alizadeh και Moss [4] αξιολόγησαν το ίδιο μοντέλο αιθάλης με σύγκριση μετρήσεων και υπολογισμών σε έναν ιδανικό καυστήρα ίδιας σχεδίασης με των Heitor και Whitelaw [34]. Χρησιμοποιήθηκαν καθορισμένες σχέσεις και για την προσέγγιση ισορροπίας και για την flamelet προσέγγιση επίπεδης φλόγας. Επίσης για την εκτίμηση της αιθάλης χρησιμοποίησαν μια προσέγγιση με αποχωρισμό της αιθάλης από τον υπολογισμό του πεδίου ροής, χωρίς να έχει επιτυχία εξαιτίας δυο λόγων: 1) την επίδραση της εκπομπής αιθάλης στην θερμοκρασία και την πυκνότητα. 2) η αιθάλη δρα ως οχετός για τον άνθρακα στην φλόγα.

Ασχολήθηκαν με το πρώτο φαινόμενο αγνοώντας την απώλεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Το δεύτερο φαινόμενο περιγράφηκε με τον τρόπο που περιέγραψε ο Young. Το κλάσμα ανάμιξης αποσυντέθηκε σε δυο παράγοντες, ο ένας είχε σχέση με την αέρια φάση μόνο και ο άλλος είχε σχέση με την συγκέντρωση της αιθάλης. Η πολυπλοκότητα του πεδίου ροής εμπόδισε τη χρήση μιας πιο ρεαλιστικής προσέγγισης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν μεγάλη αύξηση στον λόγο όγκου της αιθάλης με την αύξηση της πίεσης. Η επίδραση της πίεσης ήταν επικρατέστερη εξαιτίας του αυξανόμενου ρυθμού του σχηματισμού πυρήνα. Όμως οι καταστάσεις της προσομοίωσης ήταν έξω από το εύρος ρύθμισης του μοντέλου. Οι μελετητές βρήκαν ότι το 75% του τοπικά διαθέσιμου άνθρακα μετατράπηκε σε αιθάλη. Σε αυτή την περίπτωση ήταν σημαντικός ο υπολογισμός της μεταβολής του κλάσματος ανάμιξης

εξαιτίας της μετατροπής του άνθρακα σε αιθάλη. Η χρήση του τροποποιημένου κλάσματος ανάμιξης εμπόδισε την παραγωγή αιθάλης γύρω από την περιοχή του ψεκαστήρα, εμποδίζοντας την παραγωγή της σε περιοχές κοντά στις κύριες ζώνες της δέσμης.

Η επίδραση της πίεσης ερευνήθηκε από τους Young et al. [104] σε μια σειρά πειραμάτων όπου σχεδίασαν διαγράμματα για τις κυριότερες μεταβλητές, όπως την θερμοκρασία, το κλάσμα ανάμιξης και τον λόγο όγκου της αιθάλης. Η δειγματοληψία σε μικροσκοπικό επίπεδο χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του ολικού κλάσματος ανάμιξης σε μια τυρβώδη φλόγα κηροζίνης σε πιέσεις μέχρι 6,4 bar. Η απομόνωση των επιδράσεων της πίεσης σε μια τυρβώδη φλόγα διάχυσης είναι δύσκολη διότι το ιστορικό των στοιχείων του ρευστού αλλάζει συνεχώς καθώς αλλάζει το μήκος της φλόγας. Ο Young περιόρισε τα δεδομένα του σε μια τυποποιημένη μορφή, ομαλοποιώντας την απόσταση του μέγιστου όγκου αιθάλης από το ακροφύσιο και διορθώνοντας τον μετρούμενο όγκο αιθάλης σε μια πρότυπη πίεση. Η ανάλυση πρότεινε μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση του όγκου αιθάλης και του ρυθμού σχηματισμού με την πίεση. Με τις μετρήσεις του μέσου κλάσματος ανάμιξης, τα αποτελέσματα παρέχουν βιβλιοθήκες των ιδιοτήτων προς χρήση για μια flamelet προσέγγιση της μοντελοποίησης του σχηματισμού αιθάλης και της ακτινοβολίας σε φλόγες υψηλής πίεσης. Οι χάρτες του λόγου όγκου αιθάλης ως συνάρτηση του κλάσματος ανάμιξης σε ένα εύρος πιέσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μοντελοποίηση του σχηματισμού αιθάλης σε έναν αεροστρόβιλο.

Οι Young και Moss [103] χρησιμοποίησαν μια διευρυμένη προσέγγιση των flamelets για την πρόβλεψη της αιθάλης σε τυρβώδεις φλόγες διάχυσης. Ο στόχος τους ήταν να συνδυάσουν τον σχηματισμό σωματιδίων αιθάλης και τις διεργασίες ακτινοβολίας στον υπολογισμό της φλόγας χωρίς ύστερη επεξεργασία. Υιοθέτησαν ένα συμβατικό μοντέλο τύρβης $k - \epsilon$ [42] στο οποίο προσθέσανε εξισώσεις Favre για τον αριθμό των σωματιδίων και το λόγο όγκου αιθάλης.

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{\zeta}_n) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\zeta} \frac{\partial \tilde{\zeta}_n}{\partial x_j} \right) = \alpha - \tilde{\rho}^2 \beta \tilde{\zeta}_n^2 \quad [3.3.33]$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{\zeta}_n) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\zeta} \frac{\partial \tilde{\zeta}_n}{\partial x_j} \right) = \bar{\delta} + N_0 \bar{\rho} \tilde{\gamma} \tilde{\zeta}_n - N_0^{1/3} \bar{\rho} \bar{w}_{ox} \tilde{\zeta}_n^{1/3} \tilde{\zeta}_s^{2/3} \quad [3.3.34]$$

όπου το σύμβολο \sim δείχνει έναν μέσο όρο Favre (δηλαδή, με συντελεστή βαρύτητας την πυκνότητα) και ισχύει ότι $\zeta_n = \frac{n}{\rho N_0}$, $\zeta_s = \frac{\rho_s}{\rho} f_v$. Ο αριθμός σωματιδίων

εκπροσωπείται από το n . Το N_0 είναι ο αριθμός Avogadro, ρ_s η πυκνότητα ενός σωματιδίου αιθάλης, f_v ο λόγος όγκου αιθάλης. Οι παράμετροι α και δ εκπροσωπούν την επίδραση του σχηματισμού πυρήνα στην στον αριθμό n και τον όγκο f_v . Οι διαδικασίες συμπίκνωσης, ανάπτυξης επιφάνειας και οξειδωσης εκπροσωπούνται από τις παραμέτρους β , γ και w_{ox} αντίστοιχα.

Όπως στα περισσότερα άλλα μοντέλα τυρβώδης καύσης οι κύριοι όροι παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δυσκολία ως αποτέλεσμα της μη γραμμικής εξάρτησης από την θερμοκρασία. Οι Young και Moss επιχείρησαν τη λύση του προβλήματος με flamelet προσέγγιση μέσω της πυκνότητας, της θερμοκρασίας και των προδρόμων αιθάλης ή τη συγκέντρωση άνθρακα όπου εκφράζονται ως συναρτήσεις του κλάσματος ανάμιξης. Ήταν πιθανό να βρουν τους κύριους όρους όπως το α ή το w_{ox} υπολογίζοντας τον μέσο όρο σε μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για το κλάσμα ανάμιξης ώστε ο κύριος όρος να γίνεται:

$$\bar{w} = \bar{\rho} \int_0^1 w(\xi) \frac{\tilde{P}(\xi)}{\rho} d\xi \quad [3.3.35]$$

Δυστυχώς, εκφράζοντας τις ποσότητες με όρους του κλάσματος ανάμιξης εμπόδισαν την αποτίμηση πιθανών συσχετισμών. Οι Kollmann et al. [53] χρησιμοποίησαν αυτή την προσέγγιση για τον υπολογισμό του σχηματισμού αιθάλης και της ακτινοβολίας σε μια τυρβώδη φλόγα διάχυσης αιθυλενίου. Επιχείρησαν να προβλέψουν τη συσχέτιση μεταξύ διαφόρων σημαντικών ποσοτήτων όπως τη θερμοκρασία και τον όγκο αιθάλης.

Οι Young και Moss χρησιμοποίησαν λεπτομερείς υπολογισμούς από μια αδιαβατική φλόγα για να λάβουν την θερμοκρασία και την ενθαλπία ως συναρτήσεις του κλάσματος ανάμιξης. Προσπάθησαν να υπολογίσουν την επίδραση των απωλειών της ακτινοβολούμενης θερμότητας στη θερμοκρασία και στον όγκο της αιθάλης. Μείωσαν την ενθαλπία για έναν συγκεκριμένο κλάσμα ανάμιξης από μια αυθαίρετη ποσότητα. Η θερμοκρασία λήφθηκε από την ενθαλπία. Η εφαρμογή της flamelet προσέγγισης για την αιθάλη βοήθησε για τον υπολογισμό της μέσης ενθαλπίας του μίγματος από μια εξίσωση ισορροπίας της ενέργειας με την ακτινοβολία. Η βάση δεδομένων της flamelet μεθόδου για υπολογισμό αιθάλης σαρώθηκε για μια ενθαλπία κοντά στην υπολογισμένη και η θερμοκρασία του μίγματος λήφθηκε από αυτή την τιμή απώλειας της θερμότητας. Δεν είναι ξεκάθαρο πως εφαρμόστηκε αυτή η μέθοδος χωρίς μια ακριβή σε υπολογιστική ισχύ επανάληψη σε κάθε σημείο του πλέγματος εφόσον ο σχηματισμός αιθάλης είναι εξαρτώμενος από την θερμοκρασία και η απώλεια της ακτινοβολούμενης θερμότητας η οποία καθορίζει την ενθαλπία εξαρτάται από τον όγκο της αιθάλης. Οι δημιουργοί εφάρμοσαν την μεθοδολογία τους σε μια τυρβώδη φλόγα διάχυσης αιθυλενίου.

Οι Lindstedt et al. ανέπτυξαν μοντέλα αιθάλης για επίπεδες και τυρβώδεις φλόγες διάχυσης. Ο Lindstedt [62] χρησιμοποίησε ένα απλό μηχανισμό κινητικής για να προβλέψει τον όγκο αιθάλης σε επίπεδες φλόγες διάχυσης ομορροής και αντιρροής. Θεώρησε ότι το ακετυλένιο αρχικά υπεύθυνο για τον σχηματισμό πυρήνα και την ανάπτυξη των σωματιδίων αιθάλης. Η διαδικασία πυρηνοποίησης περιγράφεται από ένα βήμα:



Η αντίδραση αγνοεί το γεγονός ότι η αιθάλη δεν παράγεται μόνο από άνθρακα αλλά αυτό είναι αρκετό για ένα ημι-εμπειρικό μοντέλο. Ο ρυθμός σχηματισμού πυρήνα θεωρήθηκε να είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του ακετυλενίου, έτσι αυτός ο ρυθμός υπολογίστηκε ως εξής:

$$\dot{w}_n = 10^4 e^{-21100/T} [C_2H_2] \quad [3.3.36]$$

όπου το $[C_2H_2]$ είναι η συγκέντρωση του ακετυλενίου σε kmol/m³/sec. Ο ρυθμός ανάπτυξης της επιφάνειας επίσης θεωρήθηκε να είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του ακετυλενίου και εξαρτάται από μια συνάρτηση της επιφάνειας του αερίου διαλύματος. Ο Lindstedt δεν θεώρησε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης της επιφάνειας των σωματιδίων ήταν απλά άμεσα ανάλογος με την επιφάνεια του αερίου διαλύματος, όπως κάνανε άλλοι ερευνητές. Οι Bockhorn et al. [14] έδειξαν ότι η ανάπτυξη της επιφάνειας των σωματιδίων όχι μόνο δεν είχε σχέση με την επιφάνεια του αερίου αλλά θα μπορούσε να είναι και ανεξάρτητη της επιφάνειας. Τα αποτελέσματά τους θα μπορούσαν να ερμηνευτούν με όρους αύξησης της μάζας η οποία ελέγχεται από την ύπαρξη ενεργών περιοχών. Ο Lindstedt έκανε την υπόθεση ότι ο αριθμός των ενεργών περιοχών ήταν ανάλογος με την τετραγωνική ρίζα της συνολικής επιφάνειας του αερίου διαλύματος. Συνεπώς έγραψε το ρυθμό αύξησης της αιθάλης ως εξής:

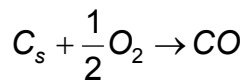
$$\dot{w}_g = k(T)[C_2H_2][C_s]^{1/3}[\rho N]^{1/6} \quad [3.3.37]$$

όπου:

$$k(T) = 6 \times 10^3 \left[\pi (6M_c / \pi \rho_s)^{2/3} \right]^{1/2} e^{-12100/T} \quad [3.3.38]$$

το M_c είναι το μοριακό βάρος του άνθρακα, το ρ_s είναι η πυκνότητα της αιθάλης, N ο αριθμός των σωματιδίων αιθάλης ανά μονάδα αέριου μίγματος και το $[C_s]$ δίνεται από το $\rho Y_{C_s}/M_c$ όπου το Y_{C_s} είναι ο λόγος της μάζας αιθάλης στη ροή.

Στην ίδια μελέτη [62], η οξειδωση της αιθάλης μοντελοποιήθηκε με τη μέθοδο του Lee. Οι Leung et al. υποστήριξαν ότι η οξειδωση δεν ήταν σημαντικός παράγοντας για την παραγωγή αιθάλης σε μια φλόγα αντιρροής. Όμως ενώ το O_2 μπορεί να μην είναι σημαντικό στην περίπτωση της φλόγας αντιρροής, είναι αρκετά πιθανό ότι το OH το οποίο διαχέεται πίσω από την ζώνη αντίδρασης είναι ένα σημαντικό οξειδωτικό ακόμα και σε γεωμετρία αντιρροής. Ο ρυθμός οξειδωσης στο μοντέλο του Lindstedt ρυθμίστηκε με έναν συντελεστή 14 για να δώσει ικανοποιητική ακρίβεια με τα πειράματα του Garo [25]. Αυτή η ρύθμιση είναι τυπική για ημι-εμπειρικά μοντέλα παραγωγής αιθάλης στα οποία είναι απαραίτητη η ρύθμιση ενός ή δυο ρυθμών μεταβολής για να έχουμε συμφωνία με τα πειράματα. Σε αυτήν την περίπτωση ήταν αναγκαία η παράλειψη του OH ως οξειδωτικού της αιθάλης. Ο ρυθμός οξειδωσης της αντίδρασης



γράφεται ως εξής:

$$w_{ox} = k(T) \frac{\pi}{M_c} \left[\frac{6M_c}{\pi \rho_c} \right]^{2/3} [C_{O_2}][C_s]^{2/3} [\rho N]^{1/3} \quad [3.3.39]$$

όπου το $[C_{O_2}]$ είναι η συγκέντρωση του O_2 και το $k(T)$ είναι:

$$k(T) = 1,25 \times 10^5 T^{1/2} e^{-19680/T} \quad [3.3.40]$$

Ο αριθμός των σωματιδίων υπολογίστηκε υποθέτοντας ότι το αέριο διασκορπίζεται σε μια διάσταση. Η εξίσωση του αριθμού σωματιδίων περιλαμβάνει την επίδραση του σχηματισμού πυρήνων και την συμπύκνωση των σωματιδίων.

Οι αντιδράσεις της αέριας φάσης μοντελοποιήθηκαν με απλό τρόπο, παρόλο που ήταν περισσότερο λεπτομερείς από την απλή προσέγγιση ισορροπίας που χρησιμοποιήθηκε από τον Kennedy. Μια εκτεταμένη έκδοση του μηχανισμού των Jones και Lindstedt [41] χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση του σχηματισμού και της καταστροφής του ακετυλενίου. Χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας αντιδρώντων δεσμών σε αντιρροή (opposed jets) του Vandsburger [94]. Τα πειράματα έγιναν με έναν σταθερό ρυθμό αλλά με μεταβαλλόμενη σύνθεση της ροής του οξειδωτικού. Τα ποσοστά του O_2 ήταν από 18% - 28% του N_2 . Η μεταβολή της συγκέντρωσης του O_2 είναι μια καλή δοκιμή της ακρίβειας πρόβλεψης του ακετυλενίου και συνεπώς της αιθάλης. Δυστυχώς τα πειραματικά δεδομένα δεν περιείχαν πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων της αέριας φάσης, έτσι οι συγκρίσεις έγιναν αποκλειστικά για τον όγκο αιθάλης και του αριθμού των σωματιδίων. Η συμφωνία με τον μετρούμενο όγκο αιθάλης στο εύρος των αναφερόμενων συγκεντρώσεων οξυγόνου ήταν αρκετά καλή, ενώ η συμφωνία για τον αριθμό των σωματιδίων δεν ήταν και τόσο καλή. Γενικά όμως η τελευταία ποσότητα είναι δύσκολο να προβλεφθεί με πιστότητα από ένα μοντέλο. Η δυναμική των σωματιδίων στις φλόγες είναι πολύπλοκη από την μεταβλητότητα των ρυθμών συμπύκνωσης ως αποτέλεσμα

των διαφόρων δυνάμεων Van der Waals και προσθέτοντας αρκετούς συντελεστές υπάρχει αβεβαιότητα στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων με διασπορά.

Ο Lindstedt εφάρμοσε επίσης το μοντέλο του για την πρόβλεψη του σχηματισμού αιθάλης σε μια φλόγα μεθανίου ομοροής με άξονα συμμετρίας τύπου Garo. Το μοντέλο αιθάλης δεν μεταβλήθηκε. Πάλι, επιτεύχθηκε καλή συμφωνία για την κατανομή του όγκου αιθάλης. Ο Lindstedt απέδωσε τις διαφορές στο πρόβλημα του καθορισμού του αρχικού προφίλ όγκου της αιθάλης κοντά στο ακροφύσιο όπου δεν υπάρχουν μετρήσεις. Δεν είναι ξεκάθαρο γιατί το μοντέλο δεν χρησιμοποιήθηκε για την περιοχή κοντά στο ακροφύσιο όπου ο σχηματισμός πυρήνων είναι ασήμαντος.

Οι Fairweather et al. [22] εφάρμοσαν ένα μοντέλο για την πρόβλεψη της αιθάλης σε μια τυρβώδη φλόγα προπανίου σε ομοροή. Η προσέγγιση της πρόβλεψης αιθάλης για το τυρβώδες υπολογιστικό μέρος ήταν όμοια με τη μέθοδο του Syed. Ένα συμβατικό $k - \epsilon$ μοντέλο τύρβης χρησιμοποιήθηκε με επιπλέον εξισώσεις για το κλάσμα μάζας αιθάλης και τον αριθμό σωματιδίων. Το μοντέλο του Fairweather διαφέρει από την προσέγγιση του Moss περισσότερο από τη χρήση του ακετυλενίου ως προδρόμου για τον σχηματισμό πυρήνων και την ανάπτυξη των σωματιδίων αιθάλης. Συνεπώς οι στιγμιαίοι ρυθμοί πυρηνοποίησης και ανάπτυξης των σωματιδίων της αιθάλης ήταν ανάλογοι με την συγκέντρωση του ακετυλενίου παρά με τη συγκέντρωση του γονικού καυσίμου. Αυτή η ιδέα είναι πιο ρεαλιστική από φυσικής πλευράς παρόλο που περιπλέκει το μοντέλο με την ανάγκη καθορισμού του λόγου μάζας του ακετυλενίου. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα μοντέλα των Fairweather και Syed δεν υπολόγισαν τη δράση του OH ως οξειδωτικού της αιθάλης. Αυτή δύναται να είναι μια σημαντική παράλειψη.

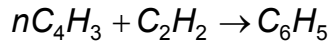
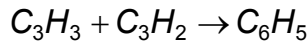
Ένας κώδικας αντιρροής χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των πληροφοριών για την flamelet προσέγγιση για την συγκέντρωση του ακετυλενίου, της θερμοκρασίας, της πυκνότητας και άλλων μεγεθών ως συνάρτηση του κλάσματος ανάμιξης. Ο κώδικας έτρεξε σε χαμηλούς ρυθμούς πίεσης (15sec^{-1}). Η σχέση του κλάσματος ανάμιξης με τα υπόλοιπα μεγέθη δεν άλλαξε λόγω του χαμηλού ρυθμού πίεσης. Οι υπολογισμοί της φλόγας αντιρροής έγιναν κάτω από αδιαβατικές συνθήκες. Οι Fairweather et al. έκριναν ότι ήταν απαραίτητο να υπολογίσουν την ακτινοβολία με την ρύθμιση της θερμοκρασίας της φλόγας με έναν αυθαίρετο τρόπο ώστε να ταιριάζει στις μέγιστες μετρούμενες θερμοκρασίες. Βρήκαν ότι η απαιτούμενη μείωση της θερμοκρασίας δεν είχε σημαντική επίδραση στους υπολογισμούς της μάζας του ακετυλενίου όταν οι υπολογισμοί της αντιρροής επαναλαμβάνονταν με μια συγκεκριμένη απώλεια ακτινοβολούμενης ενέργειας.

Οι προβλέψεις της τυρβώδους φλόγας συγκρίθηκαν με τις μετρήσεις των Nishida και Mukohara [73]. Οι προβλέψεις του λόγου των moles του ακετυλενίου και του O_2 ήταν πολύ κοντά με τις μετρήσεις. Οι συμφωνίες τέτοιων μεγεθών είναι απαραίτητες αν υπάρχει βέβαια συμφωνία μεταξύ πειραμάτων και εκτιμήσεων και για τον όγκο της αιθάλης, διότι ο σχηματισμός και η οξείδωση της αιθάλης είναι άμεσα συσχετισμένη με αυτά τα στοιχεία.

Οι Fairweather et al. βρήκαν ότι η οξείδωση της αιθάλης που εκτιμήθηκε με την μέθοδο του Lee ήταν αρκετά υπερβολική. Επανέλαβαν τις υπολογισμούς με τον ρυθμό οξείδωσης μειωμένο δυο φορές περίπου. Η συμφωνία τώρα μεταξύ υπολογισμών και μετρήσεων ήταν αρκετά καλή και ειδικά στο τέλος της φλόγας. Ήταν όμως αναμενόμενο ότι ο συνυπολογισμός της δράσης του OH ως οξειδωτικού θα χειροτέρευε τη συμφωνία των αποτελεσμάτων.

Ο σχηματισμός πυρήνων σε αυτό το μοντέλο ήταν εξολοκλήρου συσχετισμένος με το ακετυλένιο ως ενδιάμεσο στοιχείο. Ο Lindstedt επέκτεινε το

μοντέλο για την βελτίωση του υπολογισμών του σχηματισμού πυρήνων και της αύξησης της μάζας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησε έναν μηχανισμό κινητικής για τον σχηματισμό των στοιχείων C₃ και C₄ τα οποία ήταν ικανά να παράγουν βενζόλιο μέσω των παρακάτω αντιδράσεων:



Ο σχηματισμός πυρήνων αιθάλης θεωρήθηκε ότι είναι αποτέλεσμα όχι μόνο από τον πρώτο όρο της αντίδρασης του ακετυλενίου αλλά και από την αντίδραση του βενζολίου.



Με τον ρυθμό της αντίδρασης να δίνεται από την σχέση:

$$\dot{w}_n = k(T)[C_{C_6H_6}] \quad [3.3.41]$$

$$k(T) = 7,5 \times 10^4 e^{-21000/T} \quad [kmol / m / sec / K] \quad [3.3.42]$$

Ο Lindstedt έδωσε επίσης προσοχή στο μοντέλο της αύξησης μάζας της αιθάλης, όπου στην πραγματικότητα μπορεί να είναι ανεξάρτητη της επιφάνειας. Εξέτασε τέσσερα μοντέλα για την αντίδραση της αύξησης της μάζας. Στο πρώτο μοντέλο ακολούθησε την προσέγγιση των Frenklach και Wang [23] στην οποία η χημεία της επιφάνειας αποδιδόταν στις αντιδράσεις αφαίρεσης του υδρογόνου ή πρόσθεσης ακετυλενίου. Θεωρήθηκε ένας αριθμός ενεργών περιοχών ανά μονάδα επιφάνειας του αερίου. Έτσι η αύξηση της μάζας εξαρτιόταν από την επιφάνεια του αερίου διαλύματος αιθάλης και από μια σταθερή κατάσταση των αντιδράσεων αφαίρεσης υδρογόνου/πρόσθεσης ακετυλενίου.

Στο δεύτερο μοντέλο του αύξησης της μάζας αιθάλης κατήργησε τον μηχανισμό αφαίρεσης υδρογόνου/πρόσθεσης ακετυλενίου, έτσι η αύξηση ήταν ανάλογη με την συγκέντρωση του ακετυλενίου και την επιφάνεια της αιθάλης. Αυτό το μοντέλο βρήκε εφαρμογή σε αρκετά ημι-εμπειρικά μοντέλα σχηματισμού αιθάλης. Στο τρίτο του μοντέλο θεώρησε ότι ο ρυθμός αύξησης της αιθάλης ήταν ανάλογος με τον αριθμό σωματιδίων αιθάλης και ανεξάρτητος της επιφάνειας. Αυτό το μοντέλο συμφωνούσε με δυο παρατηρήσεις του Wieschnowsky [100] σε φλόγες προανάμιξης. Το τέταρτο μοντέλο του θεωρούσε ο αριθμός των σωματιδίων ήταν σταθερός μέσα στη φλόγα. Αυτό το μοντέλο είχε το μεγάλο πλεονέκτημα της απαλλαγής από την εξίσωση του αριθμού των σωματιδίων από τις εξισώσεις που έπρεπε να επιλυθούν. Συνεπώς είχε ένα υπολογιστικό πλεονέκτημα ειδικά σε υπολογισμούς τυρβώδων φλογών όπου το υπολογιστικό κόστος είναι σημαντικό. Οι Kennedy et al. εφάρμοσαν την ίδια προσέγγιση στο απλοποιημένο μοντέλο τους για τον σχηματισμό αιθάλης σε φλόγα διάχυσης.

Ο κώδικας πάλι συγκρίθηκε με τα πειραματικά αποτελέσματα του Vandsburger σε μια φλόγα διάχυσης αιθυλενίου σε αντιροή με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση οξυγόνου στη ροή του οξειδωτικού. Ο Lindstedt σύγκρινε τα αποτελέσματά του με τις μέγιστες τιμές όγκου αιθάλης που μέτρησε ο Vandsburger.

Γενικά επιτεύχθηκε κακή συμφωνία με το πρώτο μοντέλο. Η καλή συμφωνία στην περίπτωση του 22% οξυγόνου θεωρήθηκε σύμφωνα με τον Lindstedt ότι είναι τυχαία, εξαιτίας της ευαισθησίας του μοντέλου στη σταθερά που σχετίζει την συγκέντρωση του βενζολίου με τον αριθμό των ενεργών περιοχών αύξησης μάζας και την συνολική επιφάνεια αιθάλης. Απαιτούνται επιπλέον βελτιώσεις στο μοντέλο ώστε να πετύχει καλύτερη ακρίβεια. Ο Lindstedt θεώρησε ότι η υπόθεση σφαιρικών σωματιδίων θα δημιουργούσε πρόβλημα στο μοντέλο. Οι Kouylu et al. [55] υποστήριξαν ότι η μορφολογία των σωματιδίων είναι μια σημαντική ιδιότητα της

αιθάλης στην οποία δεν δόθηκε ιδιαίτερη σημασία από τα μοντέλα. Είναι πιθανό μια διόρθωση στην επιφάνεια για το σχήμα των σωματιδίων να απαιτείται, παρόλο που μπορεί να προσθέσει ένα επίπεδο πολυπλοκότητας και αβεβαιότητας στο μοντέλο.

Με το τρίτο μοντέλο επιτεύχθηκε καλή συμφωνία στο οποίο η αύξηση της μάζας αιθάλης είναι απλά μια συνάρτηση του αριθμού των σωματιδίων και ανεξάρτητη από την επιφάνεια της αέριου μίγματος. Οι μικρές διαφορές αποδίδονται σύμφωνα με τον Lindstedt στην αβεβαιότητα του βήματος σχηματισμού πυρήνων. Στο δεύτερο μοντέλο στο οποίο η αύξηση της μάζας είναι ανάλογη με την επιφάνεια δεν απέδωσε καλά. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αυτό το μοντέλο αύξησης αιθάλης δεν είναι γενικά έγκυρο. Το τέταρτο μοντέλο με σταθερό τον αριθμό σωματιδίων πέτυχε καλύτερα αποτελέσματα από το πρώτο και δεύτερο μοντέλο με σφάλματα της τάξης του 40%. Ο Lindstedt σωστά σημείωσε ότι το μοντέλο είναι καλό για απλοϊκά μοντέλα σχηματισμού αιθάλης, αλλά γενικά δεν είναι αρκετά έγκυρο. Η χρήση του πιθανώς δεν ενδείκνυται για φλόγες με πολύ αιθάλη όπου η συμπύκνωση των σωματιδίων είναι γρήγορη. Η πρόσθεση της ρίζας βενζολίου στο σχηματισμό πυρήνων αιθάλης ήταν σημαντική. Ένας μηχανισμός που ενσωματώνει μόνο το βήμα πυρηνοποίησης του ακετυλενίου είχε σφάλματα έως 50% όταν χρησιμοποιήθηκε το τρίτο, το πιο ακριβές μοντέλο.

Οι Sivathanu και Gore [83] εφάρμοσαν το μοντέλο του Lindstedt, του Jones και των συνεργατών σε μια επίπεδη φλόγα ακετυλενίου. Έλυσαν την αξονική εξίσωση ορμής, τον λόγο του αέριου μίγματος, την εξίσωση ενέργειας, την μάζα αιθάλης και τον αριθμό σωματιδίων. Επειδή, σε μια φλόγα ακετυλενίου, μόνο το 30% του άνθρακα μπορεί να μετατραπεί σε αιθάλη οι ιδιότητες του κλάσματος ανάμιξης του αερίου απαιτεί ειδική μεταχείριση. Αυτό ορίζεται από το μέρος της μάζας του ρευστού που προέρχεται από το ακροφύσιο και είναι σε αέρια φάση. Ως αποτέλεσμα αυτού του ορισμού δεν είναι ένα σταθερό μέγεθος και στην πραγματικότητα αυξάνεται με την οξείδωση της αιθάλης και μειώνεται με την οξείδωση αυτής. Συνεπώς η εξίσωσή του απαιτεί έναν αρχικό και έναν εξαρτώμενο όρο ο οποίος εμφανίζεται επίσης στην εξίσωση της μάζας αιθάλης. Οι σχέσεις μεταξύ του κλάσματος ανάμιξης αέριας φάσης και του λόγου των moles του ακετυλενίου, του O₂ και της απελευθέρωσης χημικής ενέργειας λήφθηκαν από τα αποτελέσματα του Gore [28] σε μια φλόγα ακετυλενίου. Η εξίσωση της ενέργειας περιέχει τρεις αρχικούς όρους ο ένας από τους οποίους υπολογίστηκε για την μετατροπή του ακετυλενίου σε αιθάλη, ο άλλος για την απελευθέρωση θερμότητας μέσω της οξείδωσης και ο τελικός όρος για την ακτινοβολία. Η οξείδωση θεωρήθηκε να συμβαίνει εξαιτίας του O₂, το OH δεν περιλαμβανόταν στους υπολογισμούς.

Η ακτινοβολία Q_{rad} θεωρήθηκε να αποτελείται από δυο μέρη:

$$Q_{rad} = Q_{abs} - Q_{emi} \quad [3.3.43]$$

Η εκπομπή

$$Q_{emi} = C f_v T^5 \quad [3.3.44]$$

υπολογίστηκε από τον λόγο του όγκου $f_v = \rho Y_s / \rho_s$ και την θερμοκρασία T, όπου το Y_s είναι το κλάσμα μάζας αιθάλης, ρ η ολική πυκνότητα του αερίου και της αιθάλης και ρ_s η πυκνότητα των σωματιδίων αιθάλης, σε αυτήν την περίπτωση 2000 kgm⁻³.

Η φλόγα δεν θεωρήθηκε να είναι οπτικά λεπτή, δηλαδή οι λεπτομέρειες της απορρόφησης που περιλαμβάνονταν σε όλα τα σημεία της φλόγας. Αυτό επιτεύχθηκε με έναν επαναληπτικό τρόπο, αρχικά με τον υπολογισμό μιας αρχικής λύσης η οποία παρείχε τους όρους απορρόφησης της ακτινοβολίας χωρίς συμπλοκή στη δομή της φλόγας. Η απορρόφηση υπολογίστηκε ως:

$$Q_{abs} = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \alpha_{\lambda} I_{\lambda} \sin d \theta d \phi d \lambda \quad [3.3.45]$$

όπου I_{λ} είναι η ένταση του φάσματος, α_{λ} ο συντελεστής απορρόφησης του Planck

$$\alpha_{\lambda} = \frac{(1 - \exp(-K_{\lambda} f_v \Delta_s))}{\Delta_s} \quad [3.3.46]$$

Η ασυνέχεια του χώρου που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς είναι το Δ_s . Το K_{λ} είναι ο συντελεστής ειδικής απορρόφησης της αιθάλης. Μετά την αρχική εκτίμηση της δομής της φλόγας, όλοι οι υπολογισμοί επαναλήφθηκαν έξι φορές με έναν συντελεστή μείωσης της ακτινοβολίας στην εξίσωση της ενέργειας, για να επιτευχθεί σύγκλιση στους όρους της ακτινοβολίας 2%. Ξεκάθαρα, αυτή δεν είναι προσέγγιση που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί εύκολα σε ένα λεπτομερές χημικό μοντέλο. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών συγκρίθηκαν με τις πειραματικές μετρήσεις του όγκου αιθάλης. Ο προσανατολισμός της δειγματοληψίας των στοιχείων αέριας φάσης στη ροή φλόγας που περιέχει αιθάλη απαιτεί τον ορισμό του φαινομενικού κλάσματος ανάμιξης της αέριας φάσης

$$\xi_{ga} = \frac{\xi_g}{(1 - Y_g)} \quad [3.3.47]$$

όπου το ξ_g είναι το πραγματικό κλάσμα ανάμιξης που υπολογίστηκε.

Ο υπολογισθείς όγκος συγκρίθηκε με τον πειραματικό συναρτήσει του φαινομενικού κλάσματος ανάμιξης, ξ_g . Τα αποτελέσματα είναι για δυο διαφορετικούς αριθμούς Reynolds σε ένα εύρος αποστάσεων από το ακροφύσιο. Οι υπολογισμοί για τον όγκο αιθάλης ήταν πολύ ακριβείς και ειδικά με το γεγονός ότι η οξειδωση από OH αγνοήθηκε.

Οι υπολογισμοί των Sivathanu και Gore επισήμαναν τη σημαντικότητα του συνυπολογισμού της ακτινοβολίας με έναν συνδυαστικό τρόπο στους υπολογισμούς των φλογών αιθάλης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μοντέλο αιθάλης του Leung [60] ήταν καλό, παρόλο που χρειαζόταν προσοχή εξαιτίας της απουσίας ενός μοντέλου για την δράση του OH ως οξειδωτικού. Βέβαια ίσως τα αποτελέσματα να ήταν χειρότερα με τη χρήση ενός τέτοιου μοντέλου.

Η σημαντικότητα και οι δυσκολίες στα να συμπεριληφθεί ένα ακριβές μοντέλο για την οξειδωση από το OH φάνηκαν από την έρευνα των Puri et al [77]. Μέτρησαν το λείζερ που προκαλεί φθορισμό του OH σε φλόγες διάχυσης μεθανίου, μεθανίου-βουτανίου και βουτανίου. Οι μετρήσεις διορθώθηκαν για την διασπορά της αιθάλης και για τον φθορισμό των PAH. Επίσης έγιναν και κάποιες διορθώσεις για τη φλόγα quenching κατά μήκος του άξονα.

Το προφίλ του OH σε σχέση με τα άλλα στοιχεία στη φλόγα ήταν αξιοσημείωτο. Το ορατό ύψος της φλόγας ήταν περίπου 107 mm. Τα ακτινωτά προφίλ των moles των σημαντικών στοιχείων εμφάνισαν το μέγιστο στον κεντρικό άξονα στα 102 mm πάνω από την έξοδο του ακροφυσίου. Όμως το προφίλ του OH εμφάνισε το μέγιστο εκτός άξονα. Οι ερευνητές απέδωσαν αυτό το φαινόμενο στην απώλεια του OH στα σωματίδια αιθάλης κοντά στον άξονα της φλόγας, όπου οξειδωνόταν η αιθάλη.

Η συγκέντρωση του OH στις φλόγες συχνά λαμβάνεται από τους υπολογισμούς ισορροπίας. Όμως τα αποτελέσματα του Puri έδειξαν ότι τα επίπεδα της συγκέντρωσης OH μπορούν να ξεπεράσουν τα επίπεδα ισορροπίας κατά μια ή δυο τάξεις μεγέθους σε ατμοσφαιρική πίεση. Η παρουσία των συγκεντρώσεων ισορροπίας θέτει ένα ξεκάθαρο πρόβλημα για τα μοντέλα αιθάλης που μεταχειρίζονται την επίδραση του OH με έναν λεπτομερή τρόπο.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων του Puri έδειξε ότι η συνεισφορά του O₂ στην οξειδωση της αιθάλης ήταν μικρή. Η πλειοψηφία της οξειδωσης της αιθάλης ήταν εξαιτίας της επίδρασης OH. Με δεδομένη τη σημαντικότητα του OH ως οξειδωτικού αιθάλης, είναι βασικό να χρησιμοποιηθεί ένας ακριβής ρυθμός μεταβολής της επίδρασης του OH σε ένα μοντέλο αιθάλης. Πολλά μοντέλα έχουν χρησιμοποιήσει την αποδοτικότητα της αντίδρασης που πρώτος ανέφερε ο Neoh. Ο Puri βρήκε ότι η αποδοτικότητα των συγκρούσεων του OH με την αιθάλη είναι συνάρτηση του χρόνου παραμονής της αιθάλης στη φλόγα, πιθανώς ως αποτέλεσμα της αλλαγής στη δραστηριότητα της αιθάλης. Η αποδοτικότητα ήταν χαμηλή περίπου 0,05 στους πρώτους χρόνους και αυξήθηκε στο 0,2 στους επόμενους χρόνους.

Δυστυχώς η εκτίμηση του ρυθμού των Nagle – Strickland – Constable από τον Puri στο άρθρο του το 1994 ήταν βασισμένη σε εσφαλμένη ερμηνεία του αρχικού ρυθμού έκφρασης της δράσης του O₂. Μια μεταγενέστερη παρατήρηση αναθεώρησε την εκτίμηση του ρυθμού του O₂ ανοδικά με έναν συντελεστή 12. Συνεπώς, η αρχική σύγκριση του ρυθμού οξειδωσης του OH με αυτόν του O₂ τόνισε τον ρόλο του OH. Επιπλέον η περίπτωση για μια μεταβλητότητα στην απόδοση των συγκρούσεων του OH με την αιθάλη δεν πρέπει να στηριχθεί παρόλο που τα δεδομένα της φλόγας μεθανίου – βουτανίου συνέχισαν να δείχνουν μια τάση αύξησης της απόδοσης των συγκρούσεων αναλόγως με το ύψος της φλόγας. Εάν η μεταβλητότητα της απόδοσης των συγκρούσεων με το χρόνο είναι αξιόλογη πρέπει να θέσει μια επιπλέον πρόκληση στους ερευνητές για τα μοντέλα αιθάλης. Για παράδειγμα ο Kennedy βρήκε ότι η μεταβλητότητα στην απόδοση των συγκρούσεων έπαιξε ρόλο για την ακριβή κατανόηση της συμπεριφοράς του αερίου διαλύματος αιθάλης κατά τη διάρκεια του σχηματισμού και της οξειδωσης.

Οι Miller et al. [69] επιχείρησαν να υπολογίσουν την αύξηση του μεγέθους των PAH και συνεπώς και της αιθάλης, σε μια επίπεδη φλόγα διάχυσης επεκτείνοντας την προσέγγιση του Kennedy. Υπέθεσαν ότι τα PAH δεν διαχέονται και γι' αυτό, αυτά τα σχετικά μεγάλα μόρια ακολουθούν συγκεκριμένες γραμμές ροής μέσα στη φλόγα. Επικαλέστηκε την flamelet προσέγγιση για να συσχετίσει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων όπως του H, του H₂, του C₂H₂ και του OH με το τοπικό κλάσμα ανάμιξης σε κάποια σημεία στη φλόγα. Οι μετρήσεις από τον Smyth [85] σε μια φλόγα μεθανίου παρείχαν μια εκτίμηση του ρυθμού σχηματισμού του βενζολίου συναρτήσει του κλάσματος ανάμιξης. Θεωρήθηκε το βενζόλιο να είναι το εναρκτήριο στοιχείο για τα σωματίδια αιθάλης. Ο σχηματισμός του βενζολίου προέρχεται από μια μη αναστρέψιμη αύξηση του μεγέθους των PAH. Οι ρυθμοί αύξησης των PAH καθορίστηκαν από μια τροποποιημένη έκδοση του συστήματος HACA του Frenklach. Θεωρήθηκε οξειδωση των PAH ή της αιθάλης από το O₂ και από το OH. Ο ρυθμός της δράσης του OH βασιζόταν στο ρυθμό αναφοράς της δράσης του OH με το βενζόλιο ενώ ο ρυθμός δράσης του O₂ στο ρυθμό αναφοράς της δράσης του οξυγόνου με τη ρίζα φαινυλίου. Καθορίστηκε η αιθάλη να είναι το άθροισμα των μαζών των μεγάλων στοιχείων και η πυκνότητα αιθάλης θεωρήθηκε 1800 kgm⁻³.

Οι αρχικοί υπολογισμοί με το μοντέλο έβγαλαν απογοητευτικά μικρούς όγκους αιθάλης με μέγιστες τιμές της τάξης του 10⁻²¹. Ερευνήθηκε η ευαισθησία στους ρυθμούς αύξησης και οξειδωσης. Η μέγιστη τιμή του λόγου όγκου αιθάλης ήταν ευαίσθητη στους ρυθμούς αύξησης. Οι λόγοι όγκου της τάξης του 10⁻⁷ λήφθηκαν με την άνοδο του ρυθμού αύξησης κατά 200 φορές. Η πιο γρήγορη ανάπτυξη των PAH ήταν κατά μήκος της ροής όπου τα άτομα H και C₂H₂ κάλυπταν την έλλειψη του OH και του O₂. Αυτό συνέβη για κλάσματα ανάμιξης ανάμεσα στο 0,08 και 0,11.

Ήταν αρκετά εμφανές ότι οι απλές καταστατικές σχέσεις ανάμεσα στο λόγο όγκου της αιθάλης και στο κλάσμα ανάμιξης δεν ήταν επαρκείς. Οι Kent και Honnery [46] επιδίωξαν να επεκτείνουν το εργαλείο της προσέγγισης του κλάσματος ανάμιξης χαρτογραφώντας τους ρυθμούς αύξησης αιθάλης σε φλόγες διάχυσης συναρτήσει του κλάσματος ανάμιξης και της θερμοκρασίας. Στην αρχική τους δουλειά οι Kent και Honnery χρησιμοποίησαν μετρήσεις με λείζερ σε τυρβώδεις φλόγες διάχυσης αιθυλενίου για να λάβουν μια σχέση ανάμεσα στο λόγο όγκου αιθάλης και στο ολικό κλάσμα ανάμιξης. Το κλάσμα ανάμιξης στην περιοχή που μετρήθηκε ο όγκος αιθάλης εξαγόταν από αριθμητικούς υπολογισμούς της τυρβώδους φλόγας.

Το αριθμητικό μοντέλο της φλόγας γράφτηκε με όρους συναρτήσεων ροής των εξισώσεων του αξονοσυμμετρικού οριακού επιπέδου για μια φλόγα διάχυσης. Επίσης λύθηκαν εξισώσεις ενέργειας και ορμής. Η εξίσωση ενέργειας περιείχε έναν όρο προς υπολογισμό για την απώλεια της ενθαλπίας μέσω της ακτινοβολίας. Η ροή της ακτινοβολίας βρέθηκε λύνοντας την εξίσωση μεταφοράς ακτινοβολίας στο οριζόντιο επίπεδο. Η αριθμητική προσομοίωση της φλόγας εξυπηρετούσε δυο σκοπούς, να καθοριστεί το πεδίο της ταχύτητας και το πεδίο του κλάσματος ανάμιξης έτσι ώστε οι ρυθμοί αύξησης της αιθάλης να μπορούν να ληφθούν κατά μήκος της τροχιάς της αιθάλης και επίσης να αξιολογηθεί η ακρίβεια του μοντέλου για την αύξηση της αιθάλης όταν συνεργάζεται με το αριθμητικό μοντέλο της φλόγας.

Οι μετρήσεις έγιναν σε φλόγες αιθανίου και αιθυλενίου. Οι χάρτες των ρυθμών αύξησης μάζας αιθάλης ανά μονάδα επιφάνειας αερίου κατασκευάστηκαν από δεδομένα ενός αριθμού φλογών. Οι χάρτες περιείχαν ρυθμούς αύξησης μάζας συναρτήσει του κλάσματος ανάμιξης και της θερμοκρασίας. Όταν τα δεδομένα του χάρτη για ένα εύρος φλογών δοσμένου καυσίμου συνδυάστηκαν, η τετραγωνική ρίζα του μέσου της διασποράς ήταν περίπου το 10 – 30% του μέσου ρυθμού ανάπτυξης. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι εύλογο να εφαρμοστεί η συνάρτηση ανάπτυξης για ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων για ένα δοσμένο καύσιμο. Η υπόθεση δοκιμάστηκε χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση ανάπτυξης ως πηγαίο όρο στο αριθμητικό μοντέλο της φλόγας με μια επιπλέον εξίσωση για την μάζα αιθάλης.

Η σχέση του μετρούμενου όγκου με το υπολογισθέν κλάσμα ανάμιξης έδειξε μια σημαντική μεταβολή με το ύψος της φλόγας. Αυτό ήταν ξεκάθαρη απόδειξη ότι η χρήση του κλάσματος ανάμιξης από μόνη της δεν επαρκεί για να παράγει χρήσιμες προβλέψεις για την αιθάλη. Οι Honnery και Kent σε μια επόμενη μελέτη προσπάθησαν να βελτιώσουν την προσέγγιση του κλάσματος ανάμιξης συσχετίζοντας τον μετρούμενο όγκο αιθάλης με δυο μεταβλητές, το κλάσμα ανάμιξης και τη θερμοκρασία. Ανέλυσαν τα δεδομένα του ρυθμού της ειδικής αύξησης επιφάνειας του Honnery σε φλόγες διάχυσης C_2H_4 και C_2H_6 . Οι ρυθμοί μεταβολής \dot{W}_g ήταν συσχετισμένοι με τους όρους του κλάσματος ανάμιξης και της θερμοκρασίας. $\dot{W}_g = A_s k_s (T, \xi)$ όπου το A_s είναι η επιφάνεια της αιθάλης, το k_s είναι ο ειδικός ρυθμός αύξησης και ξ το κλάσμα ανάμιξης. Λύθηκαν εξισώσεις για το κλάσμα ανάμιξης, την ενθαλπία και τον λόγο όγκου αιθάλης. Εφαρμόστηκε επίσης μια προσέγγιση για την μεταφορά της ακτινοβολίας, κατάλληλη για χρήση με παραβολικό κώδικα. Η επιφάνεια αιθάλης A_s υπολογίστηκε από μια σχέση μιας οπτικά καθορισμένης επιφάνειας και όγκο αιθάλης σε μια γραμμική μορφή $A_s = \alpha + b f_v$. Για μια φλόγα αιθυλενίου $\alpha=55,5$ και $b=78,6$. Η χρήση της εμπειρικής σχέσης της επιφάνειας με τον όγκο αποτρέπει την ανάγκη του υπολογισμού του αριθμού σωματιδίων. Αυτή η προσέγγιση είναι πιο εξεζητημένη από αυτή του Kennedy ο οποίος θεώρησε έναν μέσο αριθμό σωματιδίων στην περίπτωση όπου η επιφάνεια αλλάζει συναρτήσει του $f_v^{2/3}$. Η οξείδωση διαχειρίστηκε με τον τρόπο του

Bradley [15] και περιλάμβανε τη δράση των O_2 και OH . Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων λήφθηκαν από έναν υπολογισμό ισορροπίας.

Το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του ρυθμού της ροής της μάζας αιθάλης, τον όγκο και τις θερμοκρασίες σε φλόγες αιθανίου και αιθυλενίου διαφόρων υψών. Γενικά υπήρχε εντυπωσιακή συμφωνία με τις μετρήσεις του ρυθμού της ροής της μάζας αιθάλης στις ζώνες σχηματισμού, παρόλο που η συμφωνία ήταν λιγότερο καλή σε μεγάλες αποστάσεις από το ακροφύσιο στη ζώνη σβησίματος. Οι μετρούμενοι ρυθμοί ροής της μάζας αιθάλης υπερεκτιμήθηκαν, πιθανώς ως αποτέλεσμα κάποιων αβεβαιοτήτων στο μοντέλο οξειδωσης. Οι Honnery και Kent επιβεβαίωσαν ξανά την ευαισθησία των εκτιμήσεων για τον όγκο αιθάλης στους συγκεκριμένους ρυθμούς αύξησης της επιφάνειας που είχε αναφέρει ο Kennedy.

Τα αποτελέσματα σε επόμενη μελέτη σε φλόγες αιθανίου και αιθυλενίου είναι ενθαρρυντικά, ειδικά σε φλόγες αιθυλενίου με περισσότερη αιθάλη. Οι ρυθμοί της ροής του καυσίμου καλύπτουν μια τάξη μεγέθους για τις φλόγες αιθυλενίου, χωρίς αιθάλη έως με πολύ αιθάλη. Το μοντέλο με τους χάρτες των ρυθμών μεταβολής δούλεψε πολύ καλά για την παραγωγή ρυθμών ροής της μάζας αιθάλης συναρτήσει του ύψους πάνω από τον καυστήρα. Η μεγαλύτερη δυσκολία ήταν η σύλληψη του σημείου σβησίματος της αιθάλης στο τέλος της φλόγας με χαμηλό ρυθμό ροής. Το μοντέλο εκτίμησε μια φλόγα με αιθάλη, ενώ οι μετρήσεις έδειξαν μια φλόγα χωρίς αιθάλη. Οι ερευνητές απέδωσαν την ασυμφωνία στις συγκεντρώσεις ισορροπίας του O και του OH . Η προσέγγιση των Kent και Honnery δεν ήταν πολύ διαφορετική από αυτή που προτάθηκε και δοκιμάστηκε από τον Kennedy και τον Villasenor [95]. Και οι δυο μέτρησαν τους ρυθμούς αύξησης της αιθάλης για να τους χρησιμοποιήσουν ως δεδομένα εισόδου στα μοντέλα με τις φλόγες. Οι Kent και Honnery διάλεξαν να δουλέψουν με μια σχέση ανάμεσα στους ρυθμούς αύξησης και στις θερμοκρασίες ενώ οι Villasenor και Kennedy συνδύασαν την επίδραση της θερμοκρασίας μέσω μιας υποθετικής ενέργειας ενεργοποίησης. Η ποιότητα των εκτιμήσεων ήταν όμοια. Το σημείο σβησίματος της αιθάλης στο τέλος της φλόγας διάχυσης ήταν δύσκολο να συλληφθεί επακριβώς εξαιτίας της αβεβαιότητας στην κινητική και πιο πολύ στις εκτιμήσεις των συγκεντρώσεων OH και O . Σε αυτό το σημείο δόθηκε έμφαση από τον Kennedy.

Μερικοί ερευνητές χρησιμοποίησαν ένα ημι-εμπειρικό μοντέλο για τον σχηματισμό αιθάλης για να ερευνήσουν την επίδραση της ακτινοβολίας της αιθάλης στη δομή της φλόγας λεπτομερώς. Ο Kaplan [44] χρησιμοποίησε ένα πιο ολοκληρωμένο μοντέλο ακτινοβολίας σε μια επίπεδη φλόγα διάχυσης αιθυλενίου. Χρησιμοποίησαν την διακριτή μέθοδο τεταγμένων για να υπολογίσουν την ακτινοβολία από το CO_2 το H_2O και την αιθάλη. Χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα του συντελεστή απορρόφησης αυτών των στοιχείων.

Χρησιμοποίησαν το μοντέλο αιθάλης του Moss. Συνεπώς επιλύθηκαν δυο εξισώσεις για την αιθάλη, ο λόγος όγκου αιθάλης και ο αριθμός σωματιδίων αιθάλης. Η οξείδωση αποδόθηκε αποκλειστικά στην δράση του O_2 παρόλη τη χρήση του μηχανισμού Nagle – Strickland – Constable. Ως αποτέλεσμα ο ρυθμός οξειδωσης πιθανώς υποεκτιμήθηκε αγνοώντας την σημαντική επίδραση του OH στην οξείδωση της αιθάλης. Χρησιμοποιήθηκε μια λεπτομερής περιγραφή του πεδίου ροής με τις εξισώσεις συνέχειας, ορμής, ενέργειας και του αριθμού των στοιχείων. Όμως η χημική κινητική περιγράφηκε με πολύ απλούς όρους με μια αντίδραση ενός βήματος από καύσιμο σε CO_2 και H_2O .

Επιχειρήθηκε ένας δοκιμαστικός υπολογισμός για τη σύγκριση του κώδικα με τις μετρήσεις των Gore και Faeth σε μια επίπεδη φλόγα διάχυσης αιθυλενίου σε ομορροή. Ο καυστήρας αποτελούταν από ένα σωλήνα διαμέτρου 14,3 mm ο οποίος

ήταν μέσα σε ένα άλλον διαμέτρου 102 mm. Το καύσιμο έρρεε μέσα από τον εσωτερικό σωλήνα και ο αέρας μέσα από τον εξωτερικό. Οι αριθμοί Reynolds ήταν στο 50. Οι Kaplan et al. βρήκαν ότι οι υπολογισμοί τους έδειξαν ότι η φλόγα ήταν ασταθής, παρόλο τους σχετικά μικρούς αριθμούς Reynolds. Οι παλμοί της φλόγας ήταν στα 16Hz το οποίο δεν οφείλεται σε αριθμητική αστάθεια, αλλά στην αστάθεια από την άνωση που οδηγείται η φλόγα. Οι ερευνητές συγκρίνανε τους υπολογισμούς τους με τα πειραματικά αποτελέσματα των Gore και Faeth αναλύοντας τα αποτελέσματά τους με όρους συσχετίσεων μεταξύ του κλάσματος ανάμιξης και των λόγων μάζας και του όγκου των στοιχείων. Ανέφεραν μια εύλογη συμφωνία για τα μεγαλύτερα στοιχεία όπως C₂H₄, O₂, CO₂, και H₂O. Είναι πολύ δύσκολο να εξακριβώσουν την ακρίβεια των υπολογισμών αιθάλης από την σχέση ερμηνείας των αποτελεσμάτων, ειδικά εφόσον τα αριθμητικά αποτελέσματα παρουσιάζουν μια μη συστηματική διασπορά. Η διασπορά μπορεί να είναι εξαιτίας της ανεπαρκούς συσχέτισης μεταξύ της αιθάλης και του κλάσματος ανάμιξης.

Ένας δεύτερος υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για μεγαλύτερους αριθμούς Reynolds έως 5000. Τα αποτελέσματα από αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν για την διευκρίνιση της επίδρασης της ακτινοβολίας στη δομή της φλόγας διάχυσης. Οι απώλειες της ακτινοβολούμενης θερμότητας μειώνουν τις θερμοκρασίες και τους ρυθμούς απελευθέρωσης θερμότητας. Ως αποτέλεσμα η φλόγα είχε μικρότερο ύψος από την αντίστοιχη αδιαβατική φλόγα. Οι υπολογισμοί ήταν εντατικοί, περισσότερο από το μοντέλο ακτινοβολίας DOM στο λεπτομερές πλέγμα που απαιτείται για την επίλυση της δομής της φλόγας.

Οι Kennedy et al. μοντελοποίησαν μια φλόγα με αιθάλη και μια χωρίς για τις καταστάσεις των πειραμάτων του Santoro. Το οριακό επίπεδο σχηματίζεται από τις αρχικές εξισώσεις για μια κυκλική επίπεδη δέσμη φλόγας που επιλύθηκαν σε μεταβαλλόμενη μορφή, με το ανάδελτα μηδενικής αξονικής πίεσης. Η εξίσωση της ενέργειας γράφτηκε με όρους της θερμοκρασίας με την ακτινοβολία να εκπροσωπείται από την υπόθεση μιας οπτικά λεπτής φλόγας χωρίς ακτινοβολία αέριας φάσης παρά μόνο ακτινοβολία αιθάλης.

Οι εξισώσεις λύθηκαν για N-1 κλάσματα μάζας των στοιχείων.

$$\rho u \frac{\partial Y_n}{\partial x} + \rho v \frac{\partial Y_n}{\partial r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \{r \rho Y_n V_n\} + M_n \dot{W}_n \quad [3.3.48]$$

$$\rho u \frac{\partial Y_s}{\partial x} + \rho v \frac{\partial Y_s}{\partial r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \{r \rho Y_s V_s\} + \rho S(Y_s, T, f) \quad [3.3.49]$$

$$V_T = -0,55 \frac{\nu}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad [3.3.50]$$

Ο πηγαίος όρος στη δεύτερη από τις τρεις παραπάνω εξισώσεις περιλαμβάνει τη συνεισφορά του ρυθμού σχηματισμού πυρήνων αιθάλης \dot{W}_{nucl} , του ρυθμού ανάπτυξης της επιφάνειας \dot{W}_g και της οξειδωσης αιθάλης \dot{W}_0

$$S(Y_s, T, f) = \dot{W}_{nucl} + \dot{W}_g - \dot{W}_0 \quad [3.3.51]$$

Ο δεύτερος όρος έχει δυο συνεισφορές, την οξειδωση αιθάλης από το O₂ και από το OH για σχηματισμό CO.

Οι παλαιότερες μελέτες σχηματισμού αιθάλης από τον Kennedy χρησιμοποίησαν έναν μέσο αριθμό σωματιδίων για να παράγουν κατ' εκτίμηση την επιφάνεια του αέριου διαλύματος αιθάλης. Η πιο πρόσφατη μελέτη ακολούθησε την προσέγγιση του Fairweather στην επίλυση μιας εξίσωσης του αριθμού σωματιδίων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωσή τους για τον αριθμό σωματιδίων δεν συνδυάζει την επίδραση της θερμοχωρητικότητας.

Το μοντέλο του Fairweather υιοθετήθηκε ολόκληρο με την ακόλουθη σημαντική διαφορά. Ο ρυθμός της αύξησης επιφάνειας της αιθάλης αυξανόταν δυο φορές για να παράγει μια επαρκή παρουσίαση των μετρούμενων όγκων αιθάλης στη φλόγα. Αυτή η ενέργεια υιοθετήθηκε διότι ο Fairweather δεν συνδύασε την επίδραση του OH στο μοντέλο του. Στην περίπτωση του η οξειδωση της αιθάλης αποδόθηκε μόνο στη δράση του O_2 . Οι παράμετροι του μοντέλου του ρυθμίστηκαν αντίθετα των πειραμάτων αυτή τη φορά. Ως αποτέλεσμα το μοντέλο αύξησης αιθάλης υποεκτίμησε τον όγκο αιθάλης όταν χρησιμοποιήθηκε με την οξειδωση από το OH.

Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στη σωστή μορφοποίηση του μηχανισμού οξειδωσης στο μοντέλο. Ο μηχανισμός Nagle – Strickland – Constable χρησιμοποιήθηκε για την οξειδωση της αιθάλης από το O_2 . Η οξειδωση από το OH ήταν γενικά πιο σημαντική στις περισσότερες φλόγες και συνεπώς απαιτούσε μεγαλύτερη προσοχή από τον μηχανισμό του O_2 . Αρχικά, οι υπολογισμοί έγιναν με την προσέγγιση των Villasenor και Kennedy, χρησιμοποιήθηκε συντελεστής συγκρούσεων 0,1 για την αντίδραση του OH με την αιθάλη. Όμως, βρέθηκε ότι μια σταθερή τιμή για την αποδοτικότητα των συγκρούσεων, ανεξάρτητα του μεγέθους της, δεν θα μπορούσε να αναπαράγει αξιόπιστα τα χαρακτηριστικά για την κατανομή της αιθάλης στη φλόγα. Συνεπώς η αναφορά έγινε στα αποτελέσματα του Purī ο οποίος βρήκε η φαινομενική απόδοση των συγκρούσεων του OH με την αιθάλη να αλλάζει με το χρόνο και/ή τη θερμοκρασία. Η απόδοση των συγκρούσεων θεωρήθηκε να μεταβάλλεται γραμμικά με την απόσταση το ακροφύσιο του καυσίμου, για ελάχιστο το 0,05 και για μέγιστο το 0,2 στο άκρο της φλόγας. Αυτό το μοντέλο με την επίδραση του OH πέτυχε εύλογα αποτελέσματα.

Ένας απλός μηχανισμός χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει συνοπτικά τις αντιδράσεις C_1 και C_2 για την οξειδωση του αιθυλενίου. Ο μηχανισμός μεθανίου του Smoke ενσωματώθηκε στον κώδικα με τους ρυθμούς όλων των χημικών αντιδράσεων C_2 από τον Frenklach. Η χημεία του C_2 περιγράφηκε από μια σειρά αντιδράσεων μετατροπής του C_2H_4 σε C_2H_3 και C_2H_2 . Ολόκληρος ο μηχανισμός αντιδράσεων συντέθηκε από 62 αντιδράσεις συμπεριλαμβάνοντας 24 στοιχεία, τα σημαντικά βήματα οξειδωσης από τα O , O_2 και OH καθώς και τα βήματα οξειδωσης του CO.

Τα περισσότερα αποτελέσματα λήφθηκαν για τη φλόγα χωρίς αιθάλη του Santoro. Οι εκτιμήσεις του προφίλ της θερμοκρασίας και των ταχυτήτων ήταν αρκετά καλές. Τα υπολογισθέντα προφίλ των σημαντικών στοιχείων συγκρίθηκαν με τις μετρήσεις που έγιναν με GC/MS ανάλυση. Μια μέτρηση για την αξιοπιστία του μοντέλου αιθάλης δόθηκε με τον υπολογισμό του ολοκληρώματος του λόγου όγκου αιθάλης σε μια φλόγα χωρίς αιθάλη. Αυτή η ποσότητα μετρήθηκε ολοκληρώνοντας τον λόγο όγκου αιθάλης κατά μήκος ενός επιπέδου της δέσμης. Δείχνει τη συνολική ποσότητα αιθάλης σε ένα μέρος του άξονα στη φλόγα. Η συμφωνία μεταξύ μετρήσεων και υπολογισμών ήταν καλή. Το μοντέλο μπορούσε να αναπαράγει τη μέγιστη ολοκλήρωση του όγκου αιθάλης καθώς και να εκτιμήσει το σημείο σβησίματος της αιθάλης στο άκρο της φλόγας. Όμως η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων αιθάλης στον κεντρικό άξονα της φλόγας σε θέση 50 mm από το ακροφύσιο δεν είχε προβλεφθεί. Για να γίνει μια τέτοια πρόβλεψη απαιτείται πιο λεπτομερές μοντέλο που υπολογίζει το σχηματισμό των PAH οι οποίοι παράγονται στον άξονα των φλογών διάχυσης.

Οι λόγοι των αριθμών των moles του OH μετρήθηκαν με λέιζερ που προκαλούν φθορισμό και συγκρίθηκαν με τους υπολογισθέντες σε 7 και 70 mm. Το μοντέλο είχε μια τάση να υπερεκτιμά τον αριθμό των moles OH μέσα στη φλόγα.

Όμως πρέπει να αναφερθεί ότι οι παραπάνω μετρήσεις με το λέιζερ εμπεριέχουν αβεβαιότητες που έχουν να κάνουν με διορθώσεις quenching και άλλα σφάλματα. Τα σφάλματα εκτιμήθηκαν ότι είναι $\pm 50\%$ [78]. Οι συγκεντρώσεις του OH μειώνονταν καθώς προσέγγιζαν το άκρο της φλόγας εξαιτίας της απώλειας OH από την αντίδραση με τα σωματίδια αιθάλης και το CO.

Η χρήση ενός λεπτομερούς μοντέλου κινητικής με ένα μοντέλο σχηματισμού αιθάλης και ακτινοβολίας επιτρέπει την εξέταση ερωτημάτων σχετικά με την επίδραση της διαδικασίας της αιθάλης στη χημεία της φλόγας με έναν τρόπο όπου τα πειράματα μόνα τους δεν μπορούν να επιχειρήσουν. Για παράδειγμα οι υπολογισμοί τυρβώδων φλογών απαιτούν ένα μοντέλο θερμοχημείας. Μια βολική και κοινή προσέγγιση είναι να χρησιμοποιηθεί χημική ισορροπία. Είναι πιθανό να εξεταστεί η αξιοπιστία αυτής της υπόθεσης όταν υπάρχει σημαντική απώλεια θερμότητας με ακτινοβολία από μια φλόγα υδρογονανθράκων. Το αποτέλεσμα της μη – ισορροπίας είναι μεγαλύτερο για τα μικρότερα στοιχεία – ελεύθερες ρίζες όπως το O και OH. Αυτά τα στοιχεία είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για το σχηματισμό και οξείδωση ρυπαντών όπως NO και αιθάλη. Ο λόγος των υπολογισθέντων moles OH προς τα moles σε ισορροπία στην τοπική υπολογισθείσα θερμοκρασία υπολογίστηκαν στα 40 mm από το ακροφύσιο. Σε μια ακτίνα $r/D = 0,745$ έχουμε $\frac{OH_{numerical}}{OH_{eq}} = 22$ ενώ

$\frac{O_{numerical}}{O_{eq}} = 478$. Αυτή η τοποθεσία ήταν στην περιοχή του αέρα της ζώνης

αντίδρασης με κλάσμα ανάμιξης 0,03 (ο στοιχειομετρικός λόγος είναι 0,064. Είναι φανερό ότι μεγάλες συγκεντρώσεις ισορροπίας μπορούν να επιτευχθούν ως αποτέλεσμα των χαμηλωμένων θερμοκρασιών σε αυτή τη φλόγα ακτινοβολίας. Οι Puri et al. βρήκαν ότι ο λόγος ισορροπίας του OH ήταν 9,4 στην ανώτερη τοποθεσία του OH σε αυτή τη φλόγα σε ύψος 70 mm. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η υπόθεση για την χημική ισορροπία ήταν ανεπαρκής για την εκτίμηση των μικρών στοιχείων. Αυτό προκαλεί πρόβλημα και στον υπολογισμό της οξείδωσης της αιθάλης από το OH.

Μια από τις πιο δύσκολες δοκιμές για κάθε μοντέλο αιθάλης σε φλόγες διάχυσης είναι η εκτίμηση της μετάβασης από την κατάσταση χωρίς αιθάλη στην κατάσταση με αιθάλη καθώς ο ρυθμός ροής του καυσίμου αυξάνεται. Η σωστή αναπαραγωγή της μεταβατικής συμπεριφοράς απαιτεί όχι μόνο τον ακριβή υπολογισμό του σχηματισμού αιθάλης αλλά και τον υπολογισμό της εξαφάνισης της αιθάλης στο άκρο της φλόγας. Οι πειραματικές καταστάσεις για την φλόγα αιθάλης του Santoro χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς του Kennedy. Η αυξημένη παραγωγή αιθάλης με τον αυξημένο ρυθμό ροής του καυσίμου εκτιμήθηκε πολύ σωστά από τον κώδικα ειδικά όσο έχει να κάνει με το μέγιστο όγκο αιθάλης. Όμως δεν μπορούσε να εκτιμήσει σωστά την εκπομπή αιθάλης. Αυτό το ελάττωμα αποδίδεται σε μια πολύ έντονη οξείδωση της αιθάλης η οποία έγινε πολύ γρήγορα και συνεχίστηκε στα επόμενα πιο ψυχρά αέρια της φλόγας. Ο Kennedy πίστευε ότι αυτό το πρόβλημα ήταν εξαιτίας του υπολογισμού της οξείδωσης με τον μηχανισμό Nagle – Strickland – Constable. Στοιχεία από την βιβλιογραφία λένε ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός υπερεκτιμά τον ρυθμό οξείδωσης της αιθάλης και την οξειδώνει με το O₂ σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1800 K. Έτσι η ακριβής εκτίμηση της μετάβασης από την κατάσταση χωρίς αιθάλη στην κατάσταση με αιθάλη απαιτεί ένα βελτιωμένο μοντέλο για την οξείδωση της αιθάλης σε χαμηλές θερμοκρασίες από το O₂.

Κεφάλαιο 4^ο Αποτελέσματα

4.1 Δεδομένα δίχρονου ναυτικού κινητήρα Diesel

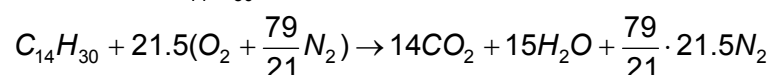
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας υπολογιστικής ρευστοδυναμικής KIVA-3 [6, 5] για την αριθμητική προσομοίωση της ροής και καύσης σε κύλινδρο βραδύστροφου υπερπληρούμενου κινητήρα Diesel της κατασκευάστριας εταιρείας Wärtsilä Switzerland. Τα χαρακτηριστικά του κινητήρα δίνονται στον Πίνακα 1.

ΤΥΠΟΣ	RTA58T
ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΕΜΒΟΛΟΥ	580 mm
ΔΙΑΔΡΟΜΗ ΕΜΒΟΛΟΥ	2416 mm
ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ	105 RPM
ΜΕΣΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΕΜΒΟΛΟΥ	8.46 m/s
ΕΝΑΡΞΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΑΠΟ ΑΝΣ	-96°
ΠΕΡΑΣ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΑΠΟ ΑΝΣ	120°
ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΓΧΥΣΗΣ	Common Rail System – CRS
ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΓΧΥΤΗΡΩΝ	3
ΕΝΑΡΞΗ ΕΓΧΥΣΗΣ	2°
ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΕΓΧΥΣΗΣ	15.2
ΜΕΓΙΣΤΗ ΙΣΧΥΣ ΠΕΔΗΣ / ΚΥΛΙΝΔΡΟ	2125 kW

Πίνακας 1: Στοιχεία Κινητήρα RTA58T

Ο συγκεκριμένος κινητήρας λειτουργεί με περίσσεια αέρα με συνολικό λόγο καυσίμου – αέρα $\phi_{total} = 0.511$. Η συγκεκριμένη τιμή προκύπτει ως εξής:

Η στοιχειομετρική αντίδραση τέλει καύσης είναι η ακόλουθη: (θεωρώντας ως καύσιμο το $C_{14}H_{30}$).



Δηλαδή για την καύση 1 mole καυσίμου απαιτούνται 21.5 moles οξυγόνου. Άρα ο

λόγος των moles καυσίμου προς moles οξυγόνου είναι: $\left(\frac{F}{A}\right)_{stoich.} = \frac{1}{21.5} = 0.047$

Στον συγκεκριμένο κινητήρα καίγονται 60.1 gr καυσίμου με 1774.2 gr αέρα.

Για τα μοριακά βάρη καυσίμου και οξυγόνου έχουμε:

$$MW_{C_{14}H_{30}} = 14 \cdot MW_C + 30 \cdot MW_H = 14 \cdot 12 + 30 \cdot 1 = 198 \frac{gr}{mole}$$

$$MW_{air} = 0.21 \cdot 2 \cdot MW_O + 0.79 \cdot 2 \cdot MW_N = 0.21 \cdot 2 \cdot 16 + 0.79 \cdot 2 \cdot 14 = 28.84 \frac{gr}{mole}$$

$$N_{C_{14}H_{30}} = \frac{60.1gr}{198 \frac{gr}{mole}} = 0.304 moles$$

$$N_{air} = \frac{1774.2gr}{198 \frac{gr}{mole}} = 61.519 moles$$

$$N_{O_2} = 0.21 \cdot N_{air} = 0.21 \cdot 61.519 = 12.919 moles$$

Οπότε για την καύση 0.304 moles καυσίμου χρησιμοποιούνται 12.919 moles αέρα. Άρα ο λόγος των moles καυσίμου προς αέρα είναι

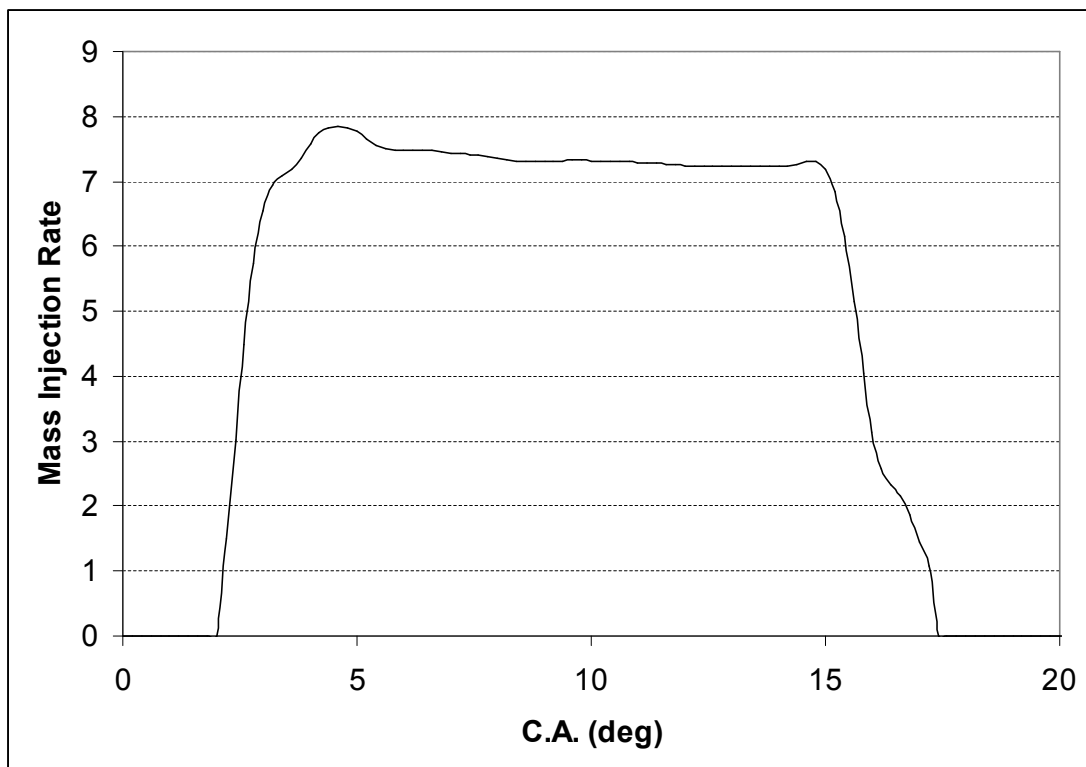
$$\left(\frac{F}{A}\right)_{actual} = \frac{0.304}{12.919} = 0.024 \text{ και από τον ορισμό του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου –}$$

αέρα έχουμε:

$$\phi = \frac{\left(\frac{F}{A}\right)_{actual}}{\left(\frac{F}{A}\right)_{stoich}} = \frac{0.024}{0.047} = 0.511$$

4.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε πλήρες φορτίο: σύγκριση με πειραματικά δεδομένα

Το προφίλ έγχυσης καυσίμου που χρησιμοποιείται στον κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής KIVA-3 βασίζεται σε μετρήσεις της κατασκευάστριας Wartsila Switzerland και παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1: Προφίλ ψεκασμού του καυσίμου στην περίπτωση αναφοράς.

Στο Διάγραμμα 1 το προφίλ είναι αδιαστατοποιημένο ως προς τη συνολική μάζα καυσίμου.

$$\text{Mass Injection Rate} = \frac{dm}{d\phi} \cdot \frac{100}{m_{tot}} \quad [4.2.1]$$

Όπου $\frac{dm}{d\phi}$ είναι η παροχή εγχυόμενης μάζας καυσίμου ανά γωνία στροφάλου $\left(\frac{\text{gr}}{^\circ\text{CA}}\right)$.

m_{tot} η συνολική εγχυόμενη μάζα καυσίμου (gr). Εξαιτίας της αδιαστατοποίησης του προφίλ η επιφάνεια κάτω από την καμπύλη του διαγράμματος ισούται με τη μονάδα. Το συγκεκριμένο προφίλ είναι ίδιο και για τους τρεις ψεκαστήρες και άρα η συνολική μάζα του καυσίμου ισοκατανέμεται στους τρεις εγχυτήρες.

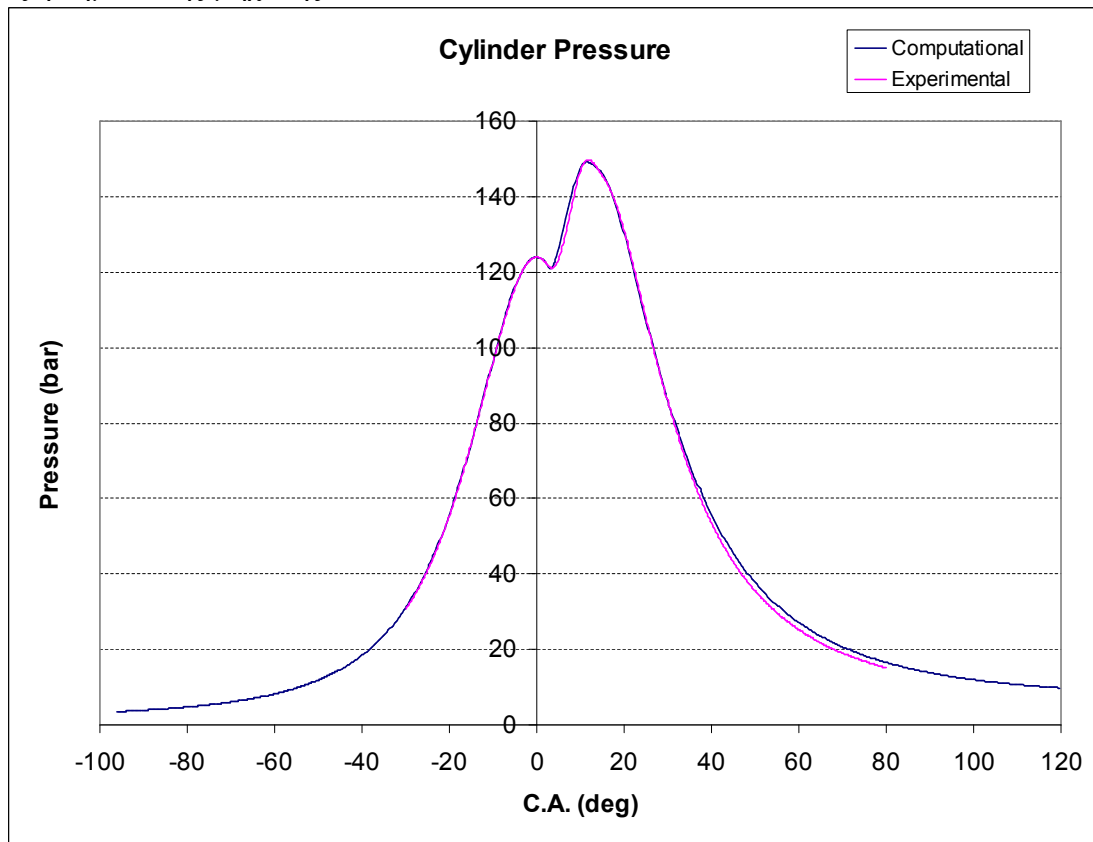
Στα Διαγράμματα Διάγραμμα 2 και Διάγραμμα 3 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες καμπύλες πίεσης και ρυθμού έκλυσης θερμότητας (Rate of Heat Release – ROHR) και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες πειραματικές. Επίσης πρέπει να αναφέρουμε ότι οι τιμές του ρυθμού έκλυσης έχουν αδιαστατοποιηθεί σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{ROHR} = \frac{d(Q_{chem})}{d(\text{CA})} \cdot \frac{100}{Q_{chem,tot}} \quad [4.2.2]$$

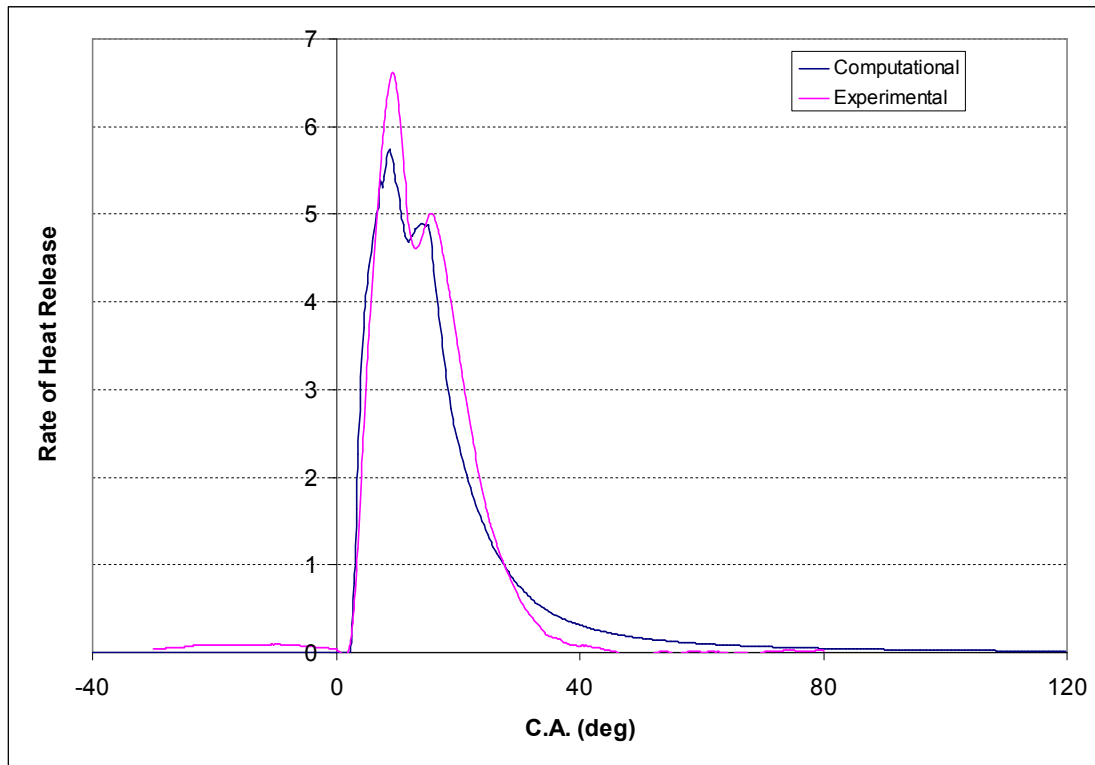
Όπου, Q_{chem} η εκλυόμενη θερμότητα καύσης

$Q_{chem,tot}$ η συνολικά εκλυόμενη θερμότητα καύσης.

Η εκλυόμενη θερμότητα καύσης που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή της υπολογισθείσας καμπύλης είναι ολόκληρη η θερμότητα που αποδίδεται από το καύσιμο χωρίς να έχουμε λάβει υπόψη τις απώλειες από τα τοιχώματα και τα εξαρτήματα της μηχανής.



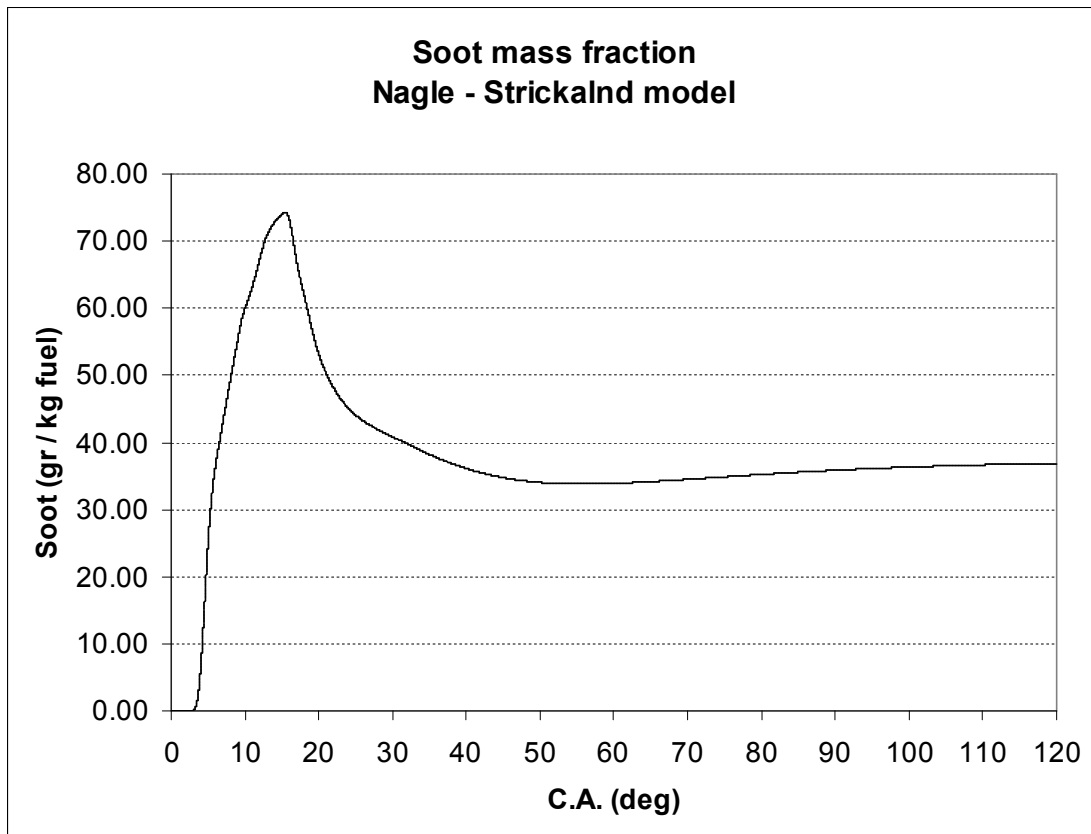
Διάγραμμα 2: Υπολογισθείσα και πειραματική πίεση συναρτήσει της γωνίας στροφάλου, στην περίπτωση αναφοράς.



Διάγραμμα 3: Υπολογισθείσα και πειραματική καμπύλη ρυθμού έκλυσης θερμότητας στην περίπτωση αναφοράς.

Όπως παρατηρούμε από τα Διαγράμματα Διάγραμμα 2 και Διάγραμμα 3 η σύγκριση μεταξύ πειράματος και υπολογισμών για τις καμπύλες της πίεσης είναι πολύ καλή, κάτι που δεν ισχύει για τις καμπύλες ROHR. Αυτή η διαφορά στις τελευταίες δείχνει ότι στην προσομοίωση η καύση εξελίσσεται με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με τα πειράματα.

Όσον αφορά στον υπολογισμό της μάζας των σωματιδίων αιθάλης, αρχικά το μοντέλο που δοκιμάστηκε για τις συνθήκες αναφοράς ήταν το μοντέλο των Nagle – Strickland, για τον λόγο ότι ήταν πιο εύκολο από πλευράς ρύθμισης των σταθερών, καθώς αυτή που μπορούσε να ρυθμιστεί ήταν αυτή του σχηματισμού, διότι οι σταθερές της οξειδωσης ήταν συγκεκριμένες. Η μάζα των σωματιδίων αιθάλης προς τη συνολική μάζα του καυσίμου συναρτήσεται της γωνίας στροφάλου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.



Διάγραμμα 4: Αδιαστατοποιημένη μάζα σωματιδίων αιθάλης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου στην περίπτωση αναφοράς, σύμφωνα με το μοντέλο Nagle – Strickland.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 4 η καμπύλη πλησιάζει την τυπική καμπύλη αιθάλης όμως δεν είναι πλήρως ικανοποιητική. Συγκεκριμένα, θα αναμέναμε χαμηλότερα επίπεδα τελικής συγκέντρωσης σωματιδίων αιθάλης.

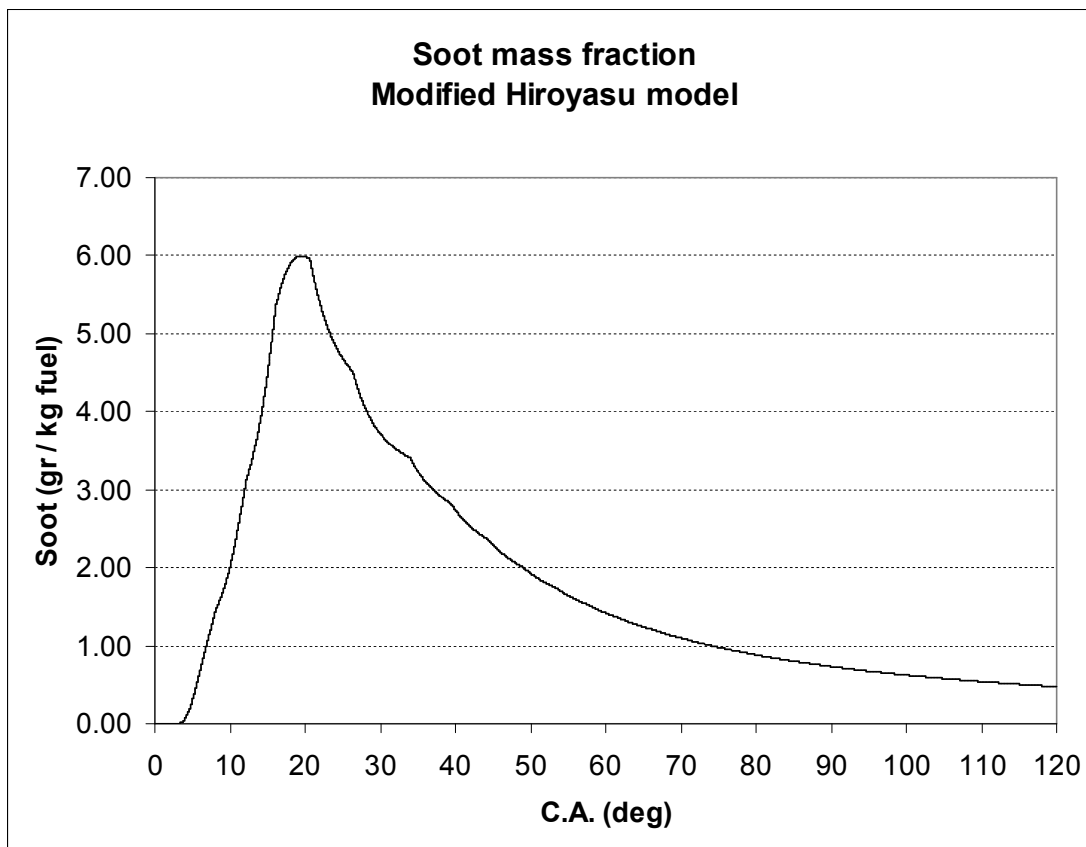
Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε το τροποποιημένο μοντέλο του Hiroyasu, των Kaario et al. [43]. Στο συγκεκριμένο μοντέλο, γίνεται χρήση, στις σχέσεις σχηματισμού και οξείδωσης, του κλάσματος μάζας αντί για την απόλυτη μάζα, η οποία χρησιμοποιείται στο αρχικό μοντέλο Hiroyasu.

$$\frac{dSoot}{dt} = k_1 \sqrt{p} - k_2 \sqrt{p} \tilde{m}_{Soot} \tilde{m}_{O_2} \quad [4.2.3]$$

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1 / RT)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2 / RT)$$

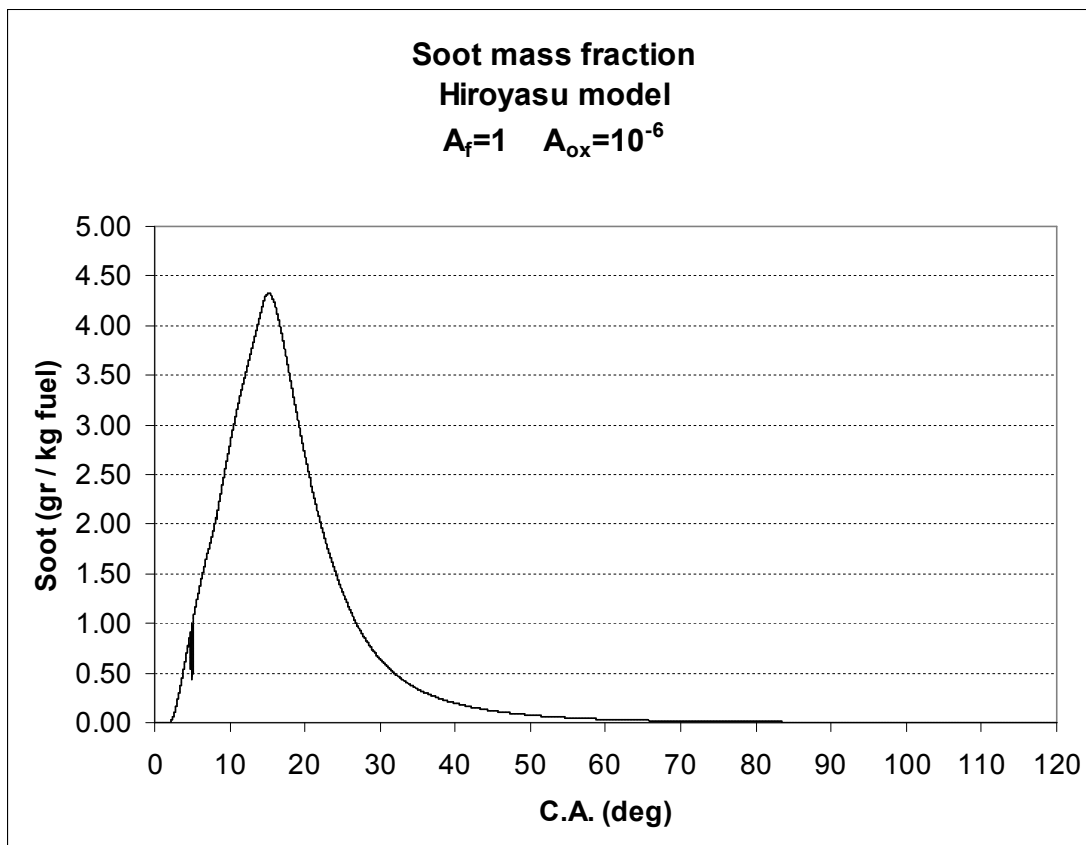
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.



Διάγραμμα 5: Αδιαστατοποιημένη μάζα σωματιδίων αιθάλης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου στην περίπτωση αναφοράς, σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο Hiroyasu των Kaario et al. [43].

Με βάση το Διάγραμμα 5, η υπολογισθείσα καμπύλη θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ικανοποιητική, χαρακτηριζόμενη από ικανοποιητικά επίπεδα μάζας σωματιδίων αιθάλης στο τέλος της εκτόνωσης. Όμως, θα αναμέναμε στα τελικά στάδια της καύσης ο ρυθμός οξείδωσης των σωματιδίων να είναι περισσότερο έντονος, και αντίστοιχα ο ρυθμός μείωσης της μάζας τους.

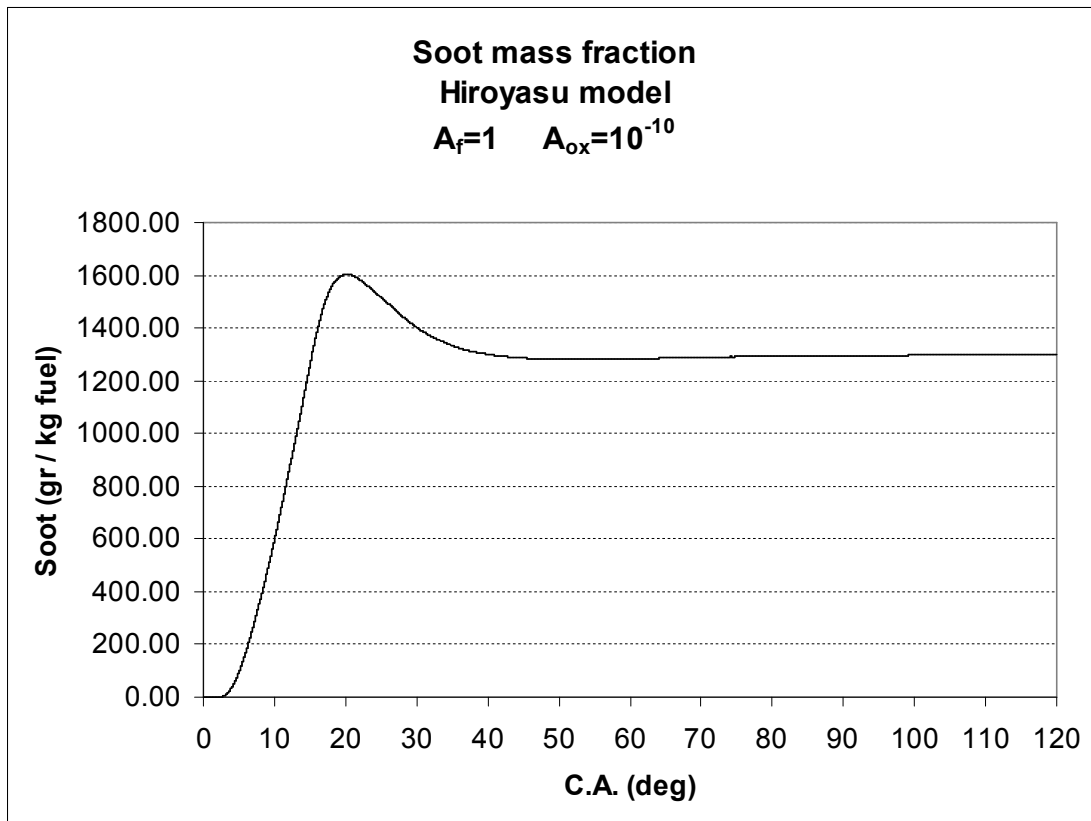
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι δοκιμές που έγιναν με το μοντέλο Hiroyasu. Χρειάστηκαν αρκετές δοκιμές με το συγκεκριμένο μοντέλο, καθώς εφόσον υπάρχουν δύο σταθερές, μία για τον σχηματισμό και μία για την οξείδωση των σωματιδίων, οι οποίες μπορούν να ρυθμιστούν ανεξάρτητα μεταξύ τους, έπρεπε να ψάξουμε για κάποιον συσχετισμό μεταξύ τους ώστε το μοντέλο να αποδίδει σωστά το συνολικό φαινόμενο. Αρχικά έγινε δοκιμή με τη σταθερά σχηματισμού να έχει τιμή 1 και τη σταθερά οξείδωσης να έχει την ίδια τιμή. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6. Είναι σημαντικό σε αυτό το σημείο να σημειώσουμε ότι για σταθερά σχηματισμού ίση με 1 και για τη σταθερά οξείδωσης από 10^{-6} και πάνω εξάγουμε ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα, δηλαδή την ίδια καμπύλη. Αυτό συμβαίνει για τον εξής λόγο: για το συγκεκριμένο φάσμα τιμών της σταθεράς οξείδωσης, η υπολογιζόμενη μάζα αιθάλης που οξειδώνεται είναι μεγαλύτερη από αυτή που υπάρχει ήδη. Όμως στο μοντέλο έχουμε εισάγει περιορισμό ώστε η μάζα αιθάλης που οξειδώνεται να είναι το πολύ ίση με αυτή που υπάρχει ήδη, γι' αυτό και οι καμπύλες για τις συγκεκριμένες σταθερές οξείδωσης είναι ακριβώς ίδιες.



Διάγραμμα 6: Αδιαστατοποιημένη μάζα σωματιδίων αιθάλης στην περίπτωση αναφοράς, σύμφωνα με το μοντέλο Hiroyasu για $A_f=1$ και $A_{ox}=10^{-6}$.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6 η συγκεκριμένη καμπύλη ομοιάζει πολύ με μια τυπική καμπύλη αιθάλης όμως η μάζα της αιθάλης κάποια στιγμή πέφτει πολύ χαμηλά, δηλαδή πρακτικά μηδενίζεται. Αυτό δεν είναι ικανοποιητικό, καθώς δεν αποτυπώνει την πραγματικότητα σε έναν κινητήρα .

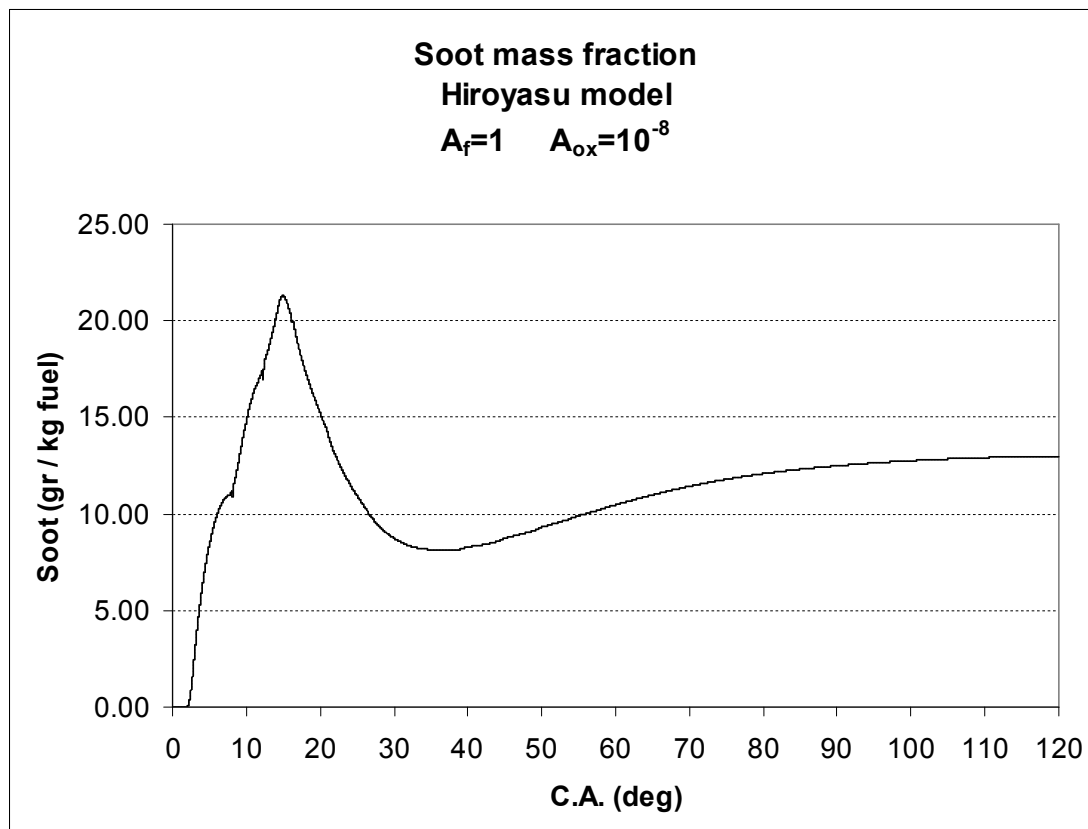
Στη συνέχεια ακολουθούν δοκιμές με την σταθερά σχηματισμού να διατηρείται στην τιμή 1 και τη σταθερά οξείδωσης να μειώνεται στις διαδοχικές δοκιμές. Για σταθερά οξείδωσης ίση με 10^{-10} εξάγουμε την καμπύλη του Διαγράμματος Διάγραμμα 7.



Διάγραμμα 7: Αδιαστατοποιημένη μάζα σωματιδίων αιθάλης στην περίπτωση αναφοράς, σύμφωνα με το μοντέλο Hiroyasu για $A_f=1$ και $A_{ox}=10^{-10}$.

Όπως παρατηρούμε από το Διάγραμμα 7, η καμπύλη της αιθάλης δεν είναι ικανοποιητική. Αφ' ενός η ανώτερη τιμή είναι υπερβολικά υψηλή, αφ' ετέρου η οξείδωση είναι πολύ περιορισμένη, με αποτέλεσμα στην εξαγωγή να έχουμε υπερβολική μάζα αιθάλης, κάτι που πιθανότατα δεν ανταποκρίνεται στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Βέβαια το παραπάνω αποτέλεσμα είναι βέβαια απόρροια της χαμηλής τιμής της σταθεράς οξείδωσης, με συνέπεια και η οξείδωση της αιθάλης να είναι εξαιρετικά περιορισμένη.

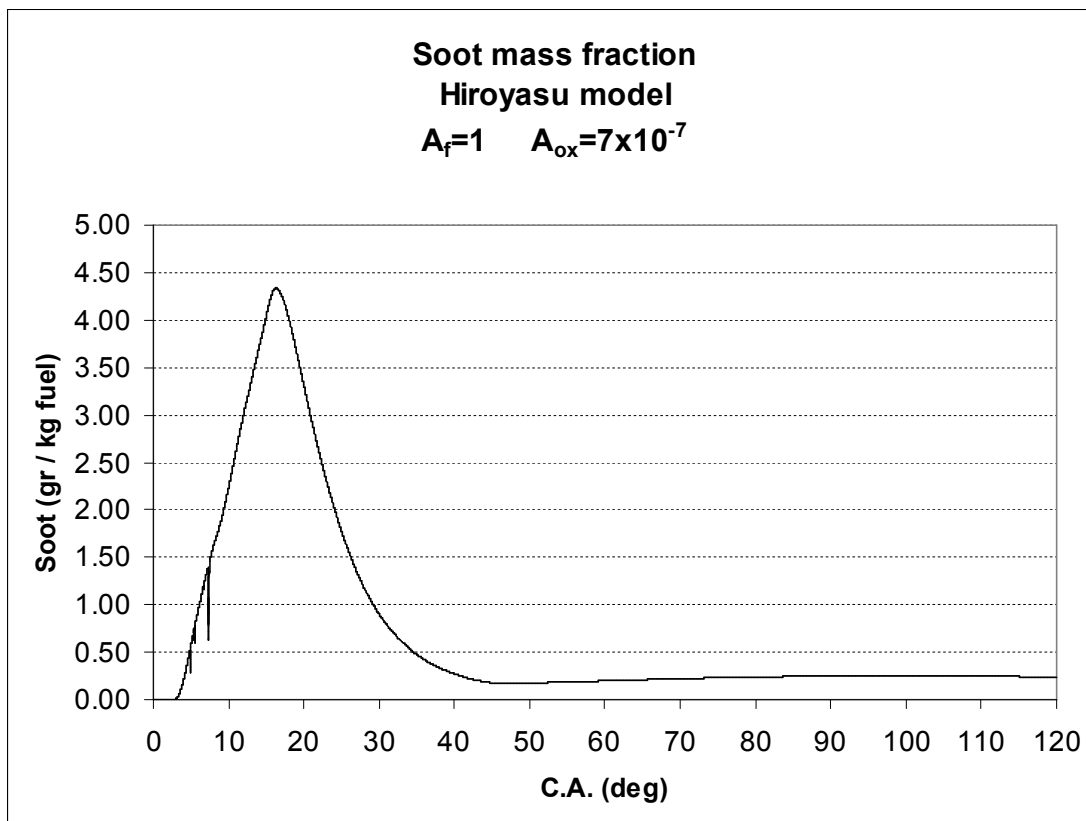
Στη συνέχεια, η τιμή της σταθεράς οξείδωσης αυξάνεται σε $A_{ox} = 10^{-8}$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8.



Διάγραμμα 8: Αδιαστατοποιημένη μάζα σωματιδίων αιθάλης στην περίπτωση αναφοράς, σύμφωνα με το μοντέλο Hiroyasu για $A_f=1$ και $A_{ox}=10^{-8}$.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 8, σε σχέση με το Διάγραμμα 7, η αύξηση της τιμής της σταθεράς οξείδωσης οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού οξείδωσης στα τελικά στάδια της καύσης, όμως η συνολική μορφή της καμπύλης δεν είναι ικανοποιητική, καθώς παρατηρείται αύξηση της μάζας σωματιδίων αιθάλης για τιμές της γωνίας στροφάλου μεγαλύτερες από περίπου 35° .

Τέλος, η τιμή της σταθεράς οξείδωσης τίθεται ίση με 7×10^{-7} . Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9.



Διάγραμμα 9: Αδιαστατοποιημένη μάζα σωματιδίων αιθάλης στην περίπτωση αναφοράς, σύμφωνα με το μοντέλο Hiroyasu για $A_f=1$ και $A_{ox}=7 \times 10^{-7}$.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 9, η καμπύλη μπορεί να χαρακτηριστεί αρκετά ικανοποιητική διότι είναι μια τυπική καμπύλη χρονικής μεταβολής της μάζας σωματιδίων αιθάλης σε κινητήρα Diesel. Παρατηρούμε ότι από ένα σημείο και μετέπειτα η καμπύλη γίνεται περίπου οριζόντια, δηλαδή η υπάρχουσα μάζα σταθεροποιείται. Επίσης, η μέγιστη τιμή της αδιαστατοποιημένης μάζας είναι σε συμφωνία με δεδομένα της βιβλιογραφίας. Ένα μικρό μόνο μειονέκτημα συνιστά η παρατηρούμενη μικρή άνοδος της μάζας για τιμές της γωνίας στροφάλου μεγαλύτερες από περίπου 50° .

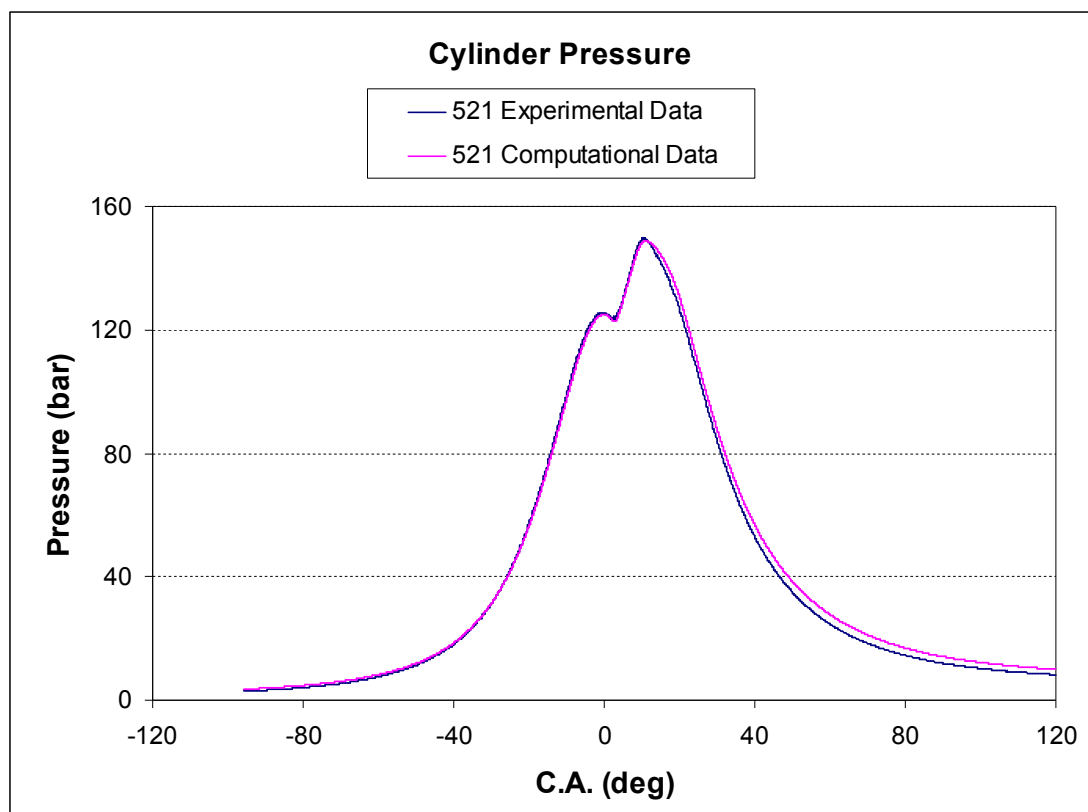
Συμπερασματικά, για την περίπτωση αναφοράς, έχουμε λάβει τα καλύτερα αποτελέσματα με χρήση του μοντέλου Hiroyasu, για τιμές των σταθερών $A_f=1$ $A_{ox}=7 \times 10^{-7}$. Στη συνέχεια, το μοντέλο χρησιμοποιείται σε τρεις περιπτώσεις λειτουργίας του κινητήρα σε πλήρες φορτίο με συνεχή έγχυση, στις οποίες, σε σχέση με την περίπτωση αναφοράς, υπάρχει διαφοροποίηση αναφορικά με το προφίλ έγχυσης και τις διαμέτρους των οπών των εγχυτήρων.

Στις τρεις περιπτώσεις δίνονται οι κωδικές ονομασίες “521”, “523” και “1020”. Οι τρεις περιπτώσεις αντιστοιχούν με πιέσεις ψεκασμού 1000, 600 και 800 bar. Τα δεδομένα αναφορικά με την αρχή της έγχυσης (Start Of Injection – SOI) και το πέρας της έγχυσης (End Of Injection – EOI) παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Σημειώνεται ότι η συνολική ποσότητα εγχυόμενου καυσίμου διαφοροποιείται για κάθε μια από τις τρεις περιπτώσεις. Τα δεδομένα μάζ παρασχέθηκαν από την εταιρία Wartsila Switzerland.

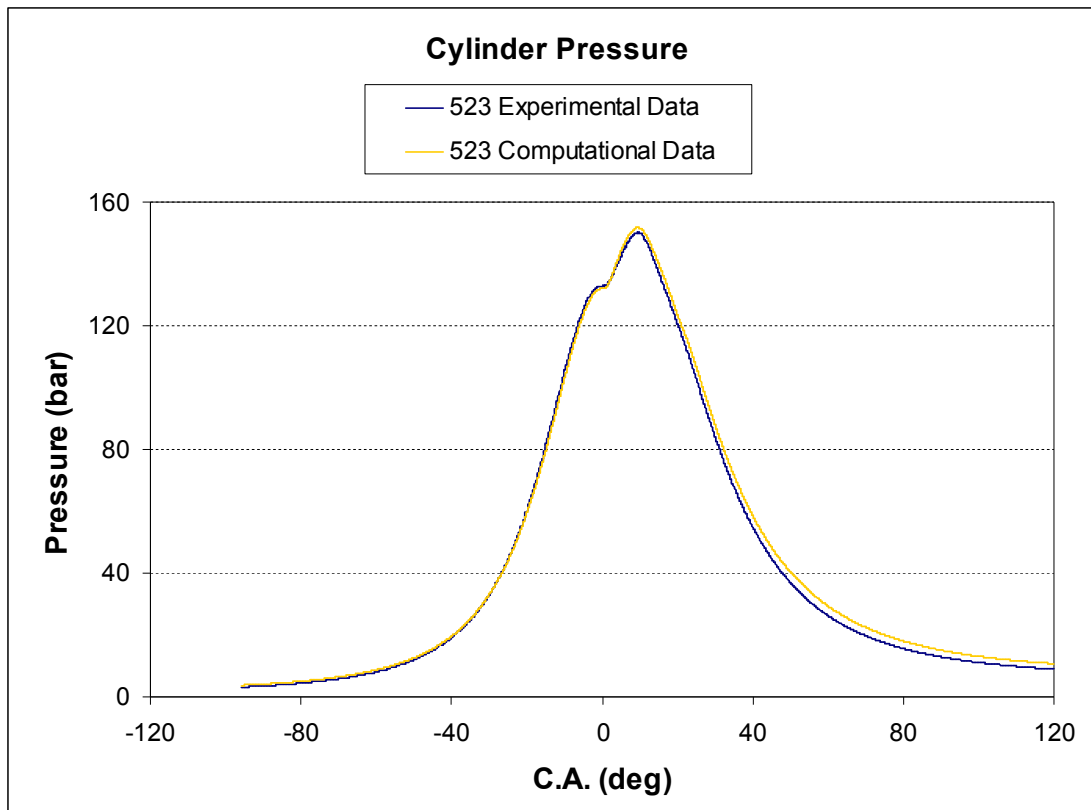
	521 (P. Rail 1000 bar)	523 (P. Rail 600 bar)	1020 (P. Rail 800 bar)
SOI (C.A.)	1.8	0	0.4
EOI (C.A.)	19.4	23.0	20.2

Πίνακας 2: Δεδομένα προφίλ έγχυσης περιπτώσεων λειτουργίας σε πλήρες φορτίο.

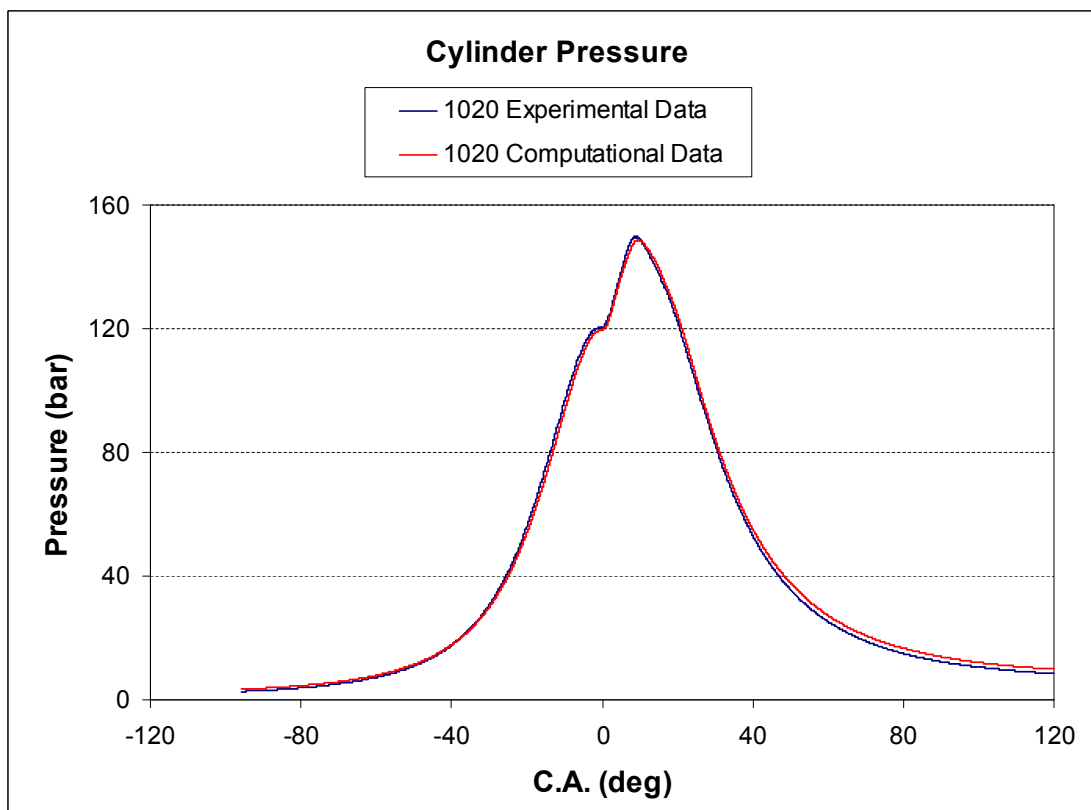
Στα Διαγράμματα Διάγραμμα 10, Διάγραμμα 11 και Διάγραμμα 12 παρουσιάζονται οι καμπύλες πίεσης για καθεμία από τις παραπάνω καταστάσεις πλήρους φορτίου. Σε κάθε περίπτωση, η μία καμπύλη είναι η πειραματική καμπύλη πίεσης και η άλλη η υπολογισμένη με βάση τον κώδικα KIVA-3. Παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ της υπολογισθείσας και της πειραματικής καμπύλης.



Διάγραμμα 10: Υπολογισθείσα και πειραματική καμπύλη πίεσης για την περίπτωση 521.



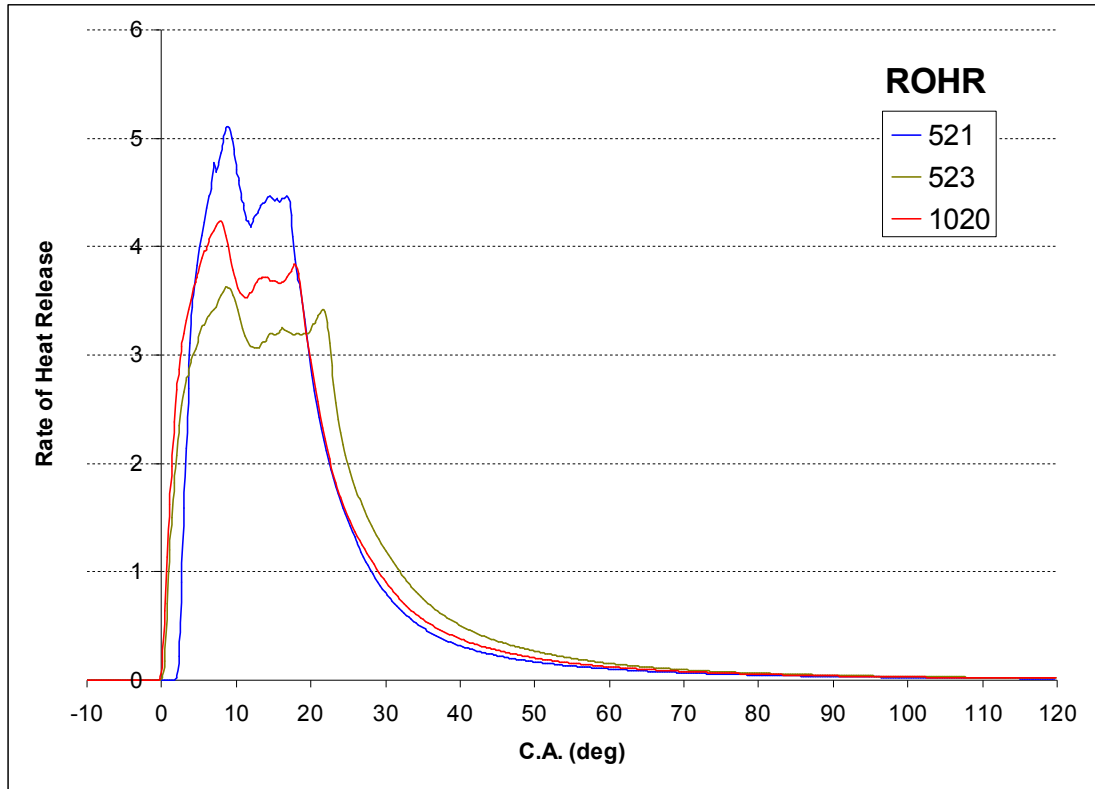
Διάγραμμα 11: Υπολογισθείσα και πειραματική καμπύλη πίεσης για την περίπτωση 523.



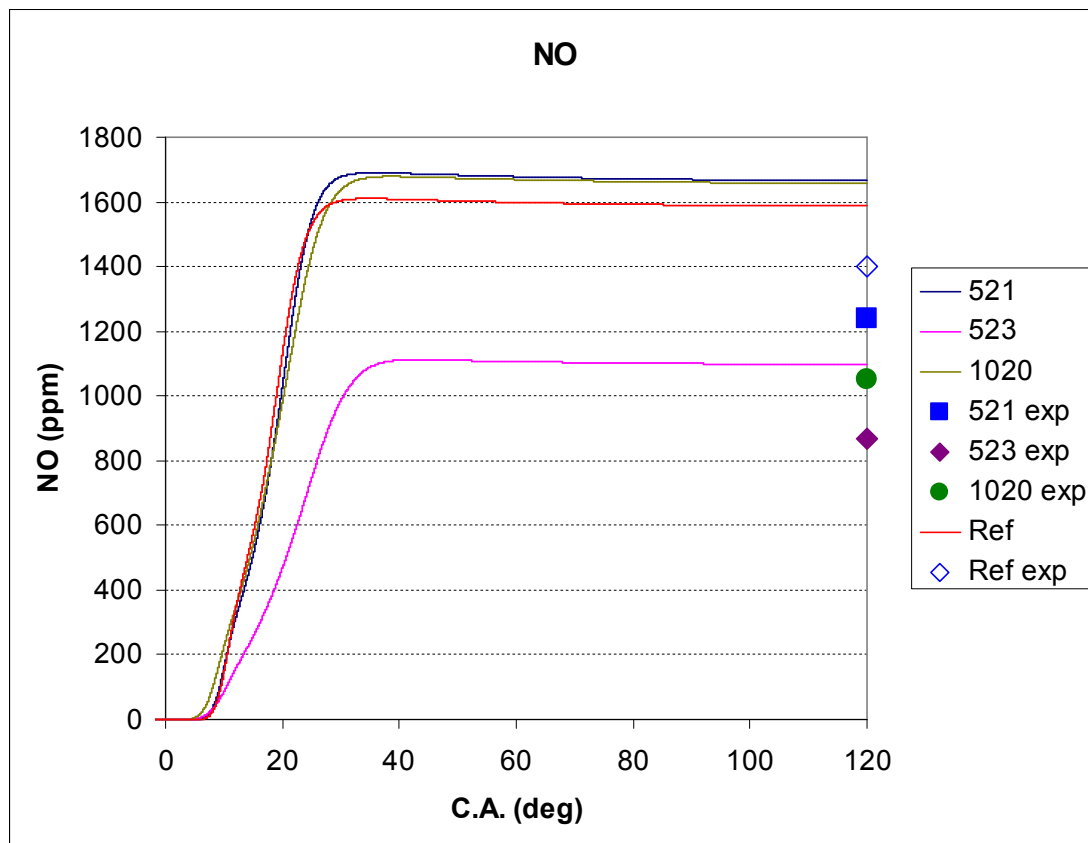
Διάγραμμα 12: Υπολογισθείσα και πειραματική καμπύλη πίεσης για την περίπτωση 1020.

Στα Διαγράμματα Διάγραμμα 13 και Διάγραμμα 14 παρουσιάζονται οι καμπύλες της χρονικής μεταβολής του ρυθμού έκλυσης θερμότητας και της συγκέντρωσης NO. Στο

Διάγραμμα 14 παρουσιάζονται και τελικές τιμές NO, με βάση πειραματικές μετρήσεις. Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας αυξάνεται με αύξηση της ταχύτητας (συνεπώς και της παροχής) του εγχυόμενου καυσίμου. Αντίστοιχη είναι η μεταβολή στα επίπεδα του παραγόμενου NO. Οι υπολογισθείσες τιμές των τελικών συγκεντρώσεων NO είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές.

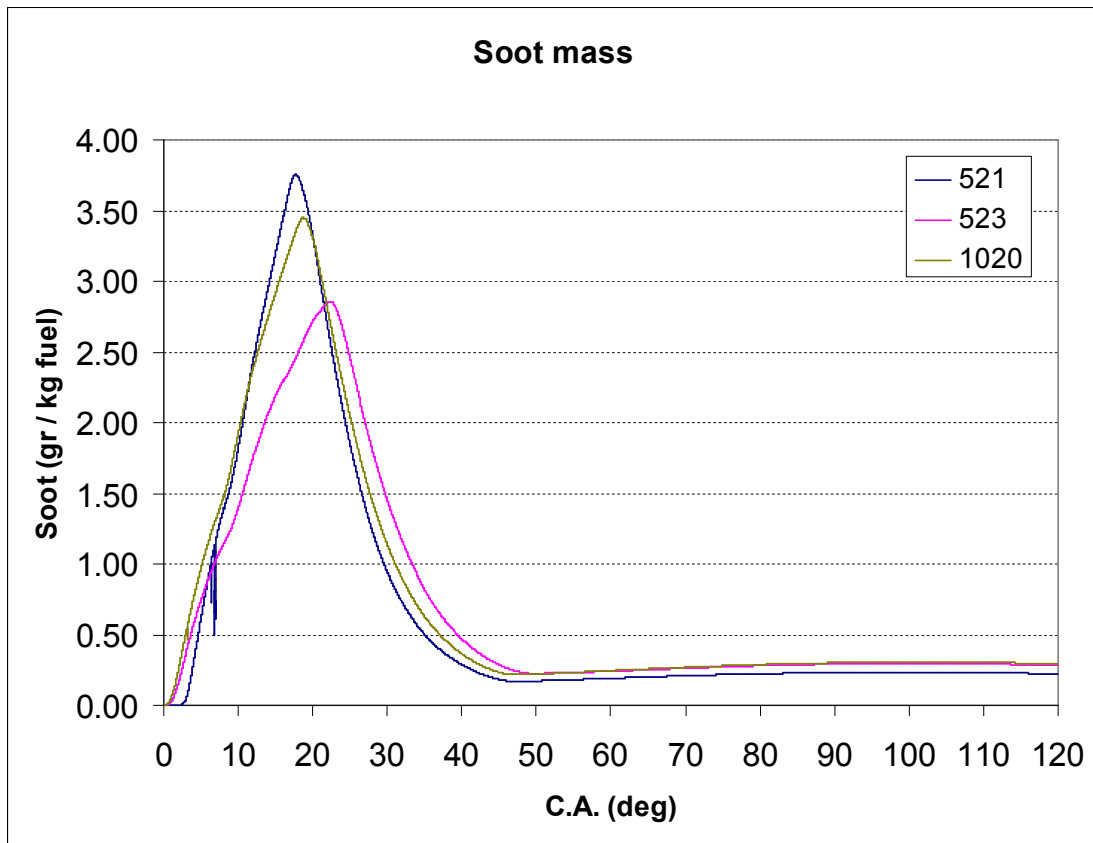


Διάγραμμα 13: Υπολογισθείσες καμπύλες ρυθμού έκλυσης θερμότητας στις περιπτώσεις 521, 523 και 1020.

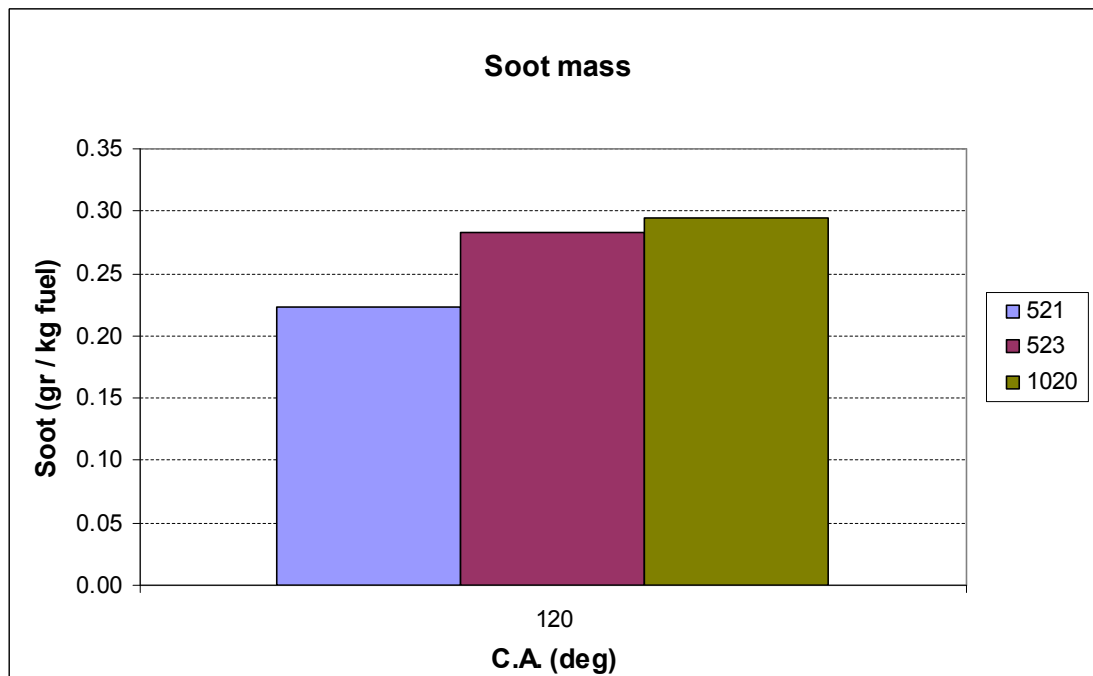


Διάγραμμα 14: Υπολογισθείσες καμπύλες χρονικής μεταβολής της συγκέντρωσης NO, και τελικές τιμές των συγκεντρώσεων με βάση πειραματικές μετρήσεις, στις περιπτώσεις 521, 523 και 1020.

Στα Διαγράμματα Διάγραμμα 15 και Διάγραμμα 16 παρουσιάζονται η χρονική ιστορία και οι τελικές τιμές της αδιαστατοποιημένης μάζας σωματιδίων αιθάλης, αντίστοιχα, για τις παραπάνω περιπτώσεις πλήρους φορτίου. Παρατηρούμε ότι με αύξηση της πίεσης έγχυσης αυξάνεται τόσο ο ρυθμός παραγωγής όσο και ο ρυθμός οξείδωσης των σωματιδίων αιθάλης. Το τελευταίο, συνεπικουρούμενο από τον αυξημένο διαθέσιμο χρόνο για οξείδωση, οδηγεί σε χαμηλότερη τελική μάζα σωματιδίων αιθάλης στην περίπτωση της υψηλότερης πίεσης (περίπτωση 521).



Διάγραμμα 15: Υπολογισθείσες καμπύλες χρονικής μεταβολής της αδιαστατοποιημένης μάζας σωματιδίων αιθάλης, για τρεις περιπτώσεις λειτουργίας σε πλήρες φορτίο.

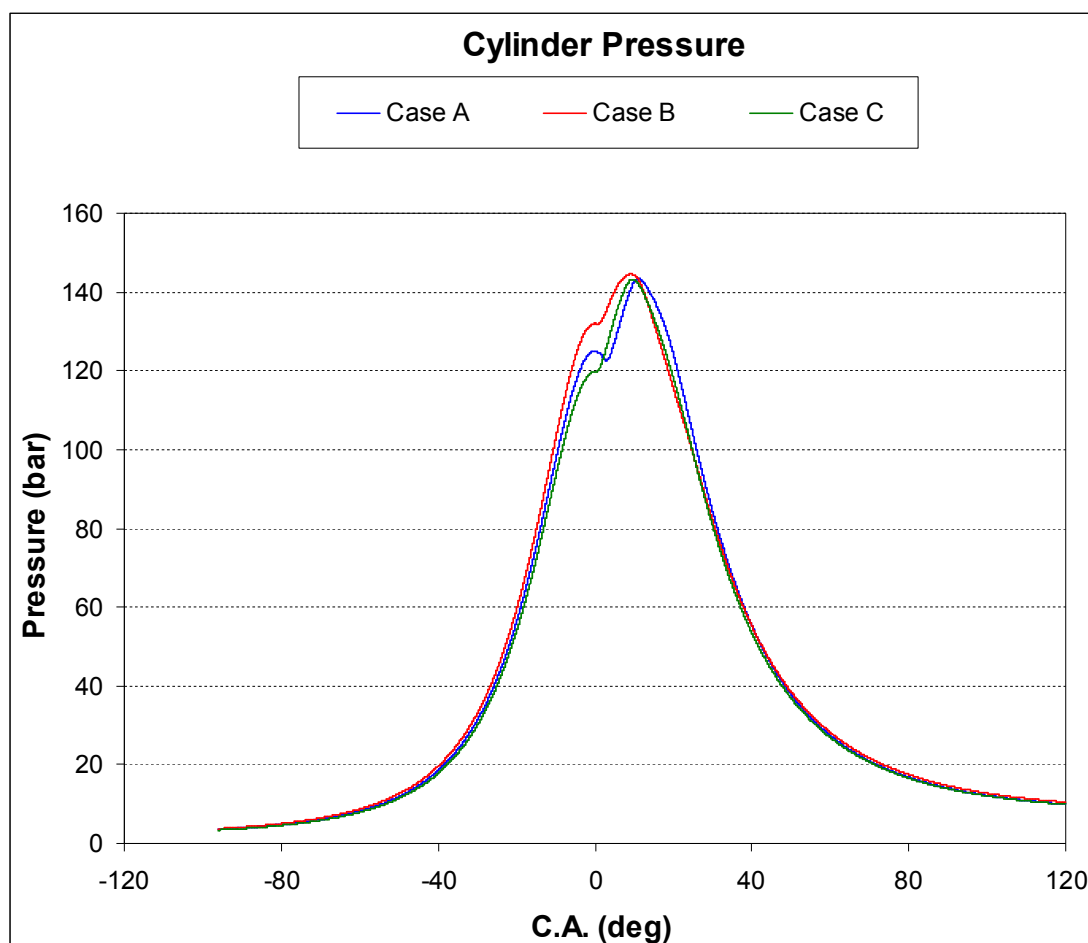


Διάγραμμα 16: Αδιαστατοποιημένη τελική τιμή της μάζας σωματιδίων αιθάλης, για τρεις περιπτώσεις λειτουργίας σε πλήρες φορτίο.

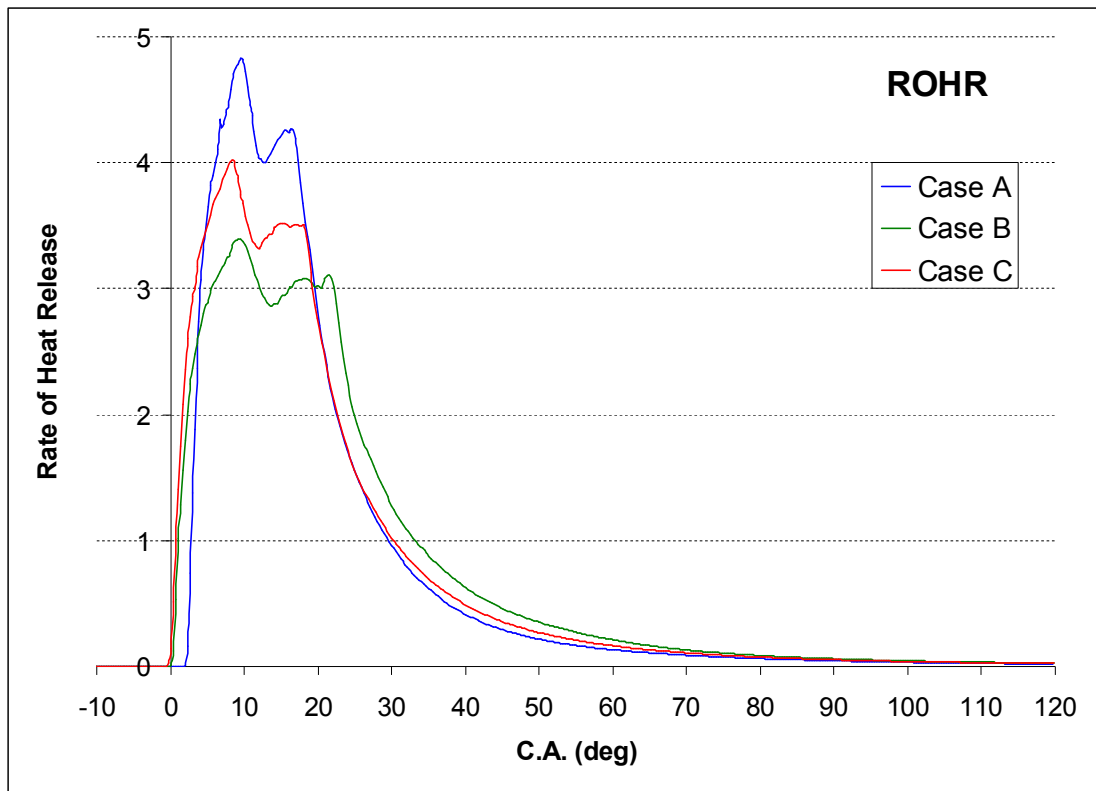
4.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε πλήρες φορτίο με συνεχές προφίλ έγχυσης καυσίμου: διαφοροποίηση του προφίλ έγχυσης

Στη συνέχεια εξετάζουμε τρεις περιπτώσεις πλήρους φορτίου, **Case A**, **Case B**, και **Case C**, με διαφοροποιημένο προφίλ έγχυσης σε σχέση με την περίπτωση αναφοράς. Τα προφίλ έγχυσης είναι αντίστοιχα με αυτά των περιπτώσεων **521**, **523** και **1020**, αντίστοιχα, οι οποίες μελετήθηκαν στην Ενότητα 4.2. Η μάζα του εγχυόμενου καυσίμου καθώς και η διάμετρος των οπών των εγχυτήρων είναι ίδιες με αυτές της περίπτωσης αναφοράς. Τα κύρια υπολογισθέντα μεγέθη παρουσιάζονται στη συνέχεια (Διαγράμματα Διάγραμμα 17-Διάγραμμα 21).

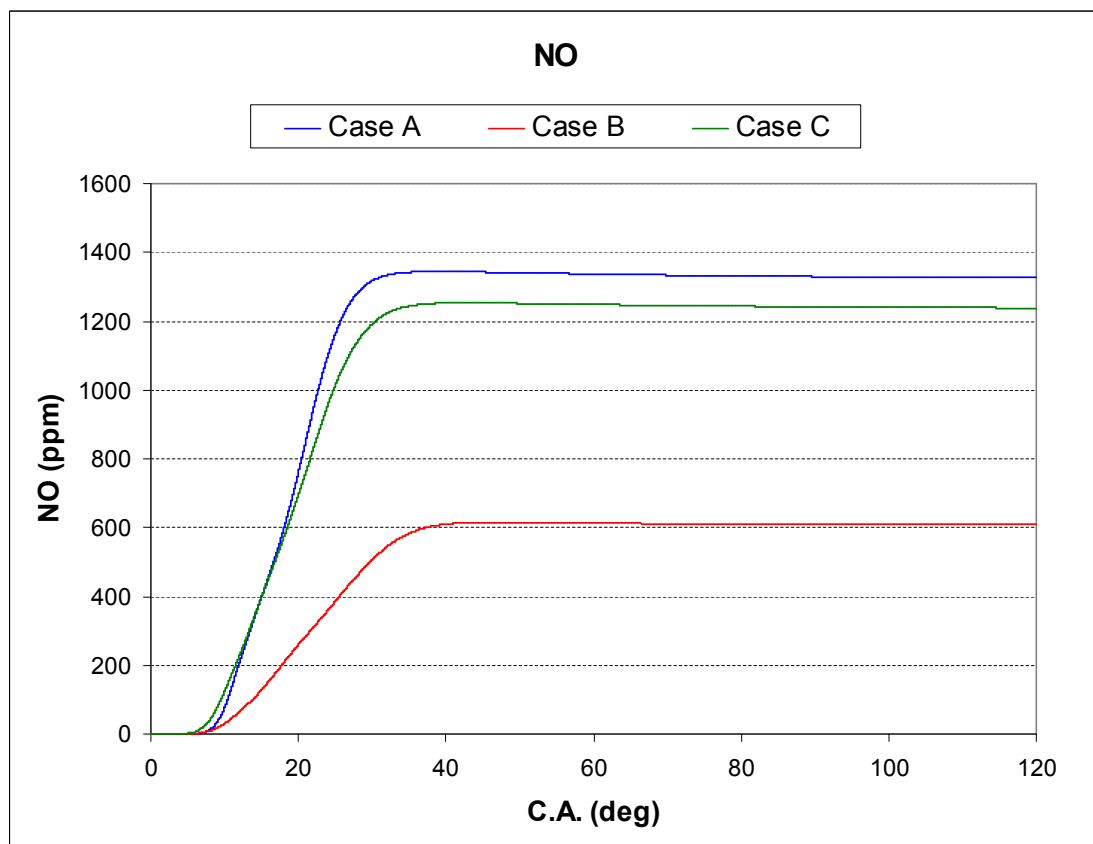
Από τα αποτελέσματα των περιπτώσεων A, B και C εξάγονται συμπεράσματα τα οποία είναι σε συμφωνία με αυτά της Ενότητας 4.2. Συγκεκριμένα, επιβεβαιώνεται ότι ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας αυξάνεται με αύξηση της ταχύτητας (παροχή) του εγχυόμενου καυσίμου, με αντίστοιχη αύξηση στην παραγωγή οξειδίων του αζώτου. Επίσης σε συμφωνία με τις περιπτώσεις της Ενότητας 4.2, αύξηση της πίεσης έγχυσης οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής αλλά και του ρυθμού οξείδωσης των σωματιδίων αιθάλης, και τελικά σε χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης στην εξαγωγή. Η μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης με αύξηση της πίεσης έγχυσης είναι σε συμφωνία με πειραματικά δεδομένα [63], βλ. Εικόνα 4.



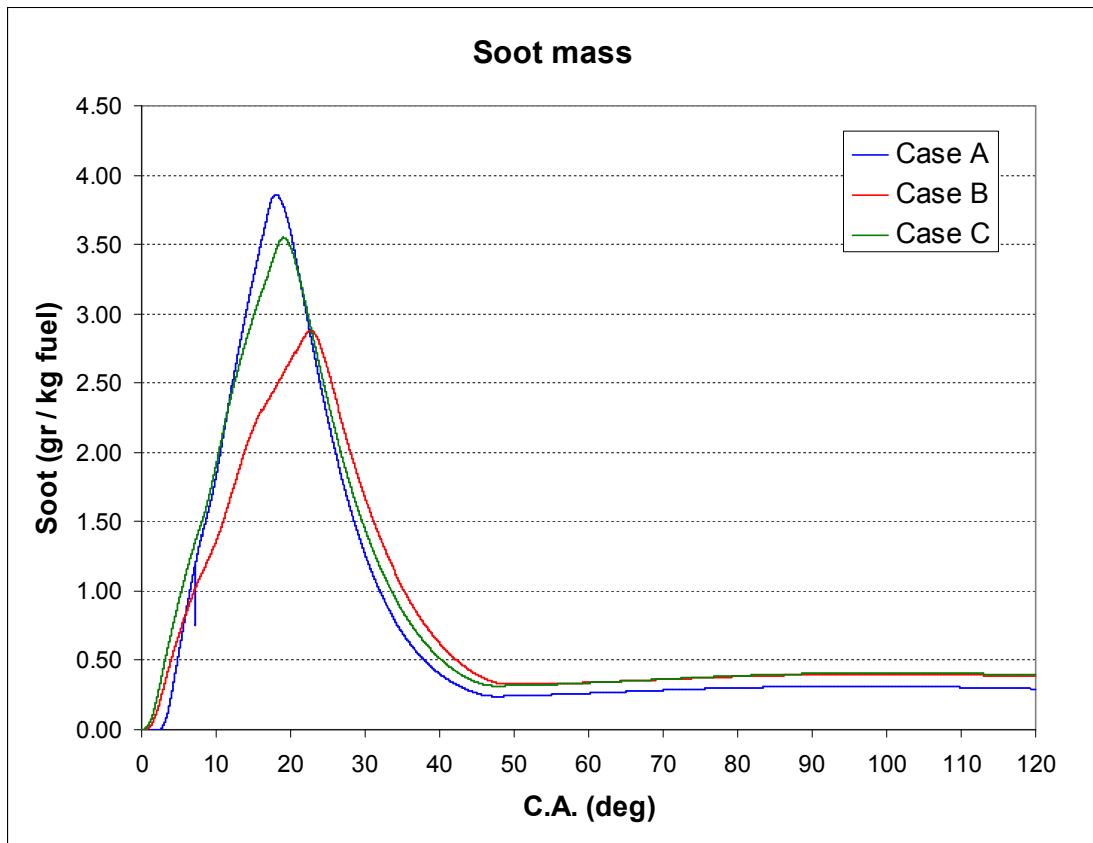
Διάγραμμα 17: Υπολογισθείσες καμπύλες πίεσης για τις περιπτώσεις A, B και C.



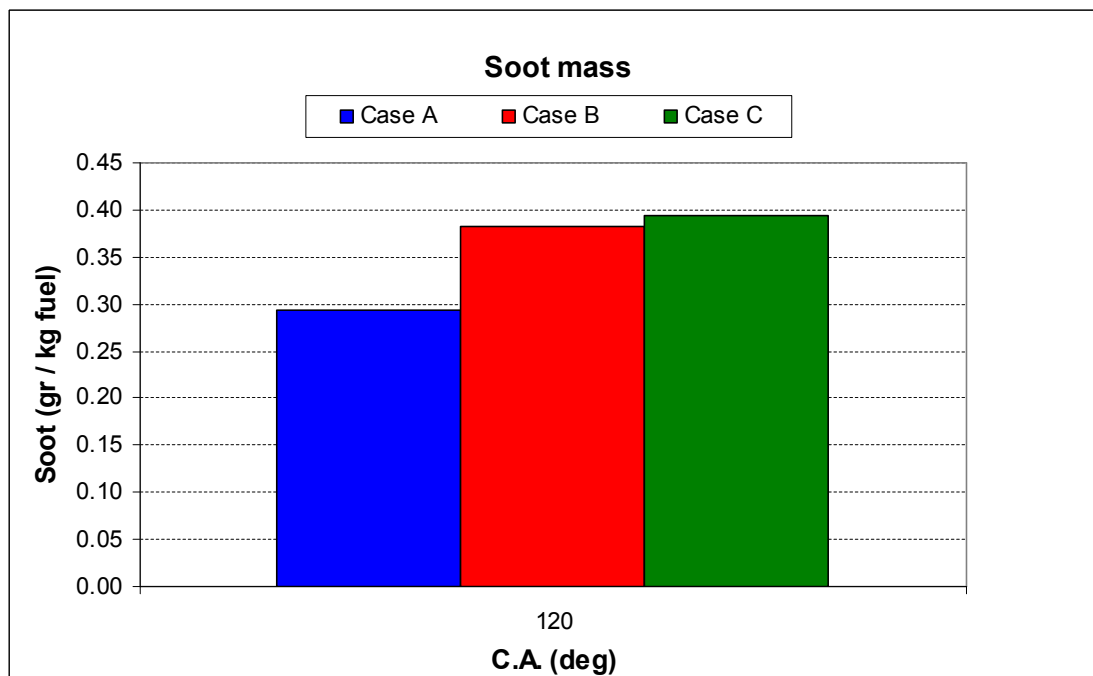
Διάγραμμα 18: Υπολογισθείσες καμπύλες ρυθμού έκλυσης θερμότητας, στις περιπτώσεις A, B και C.



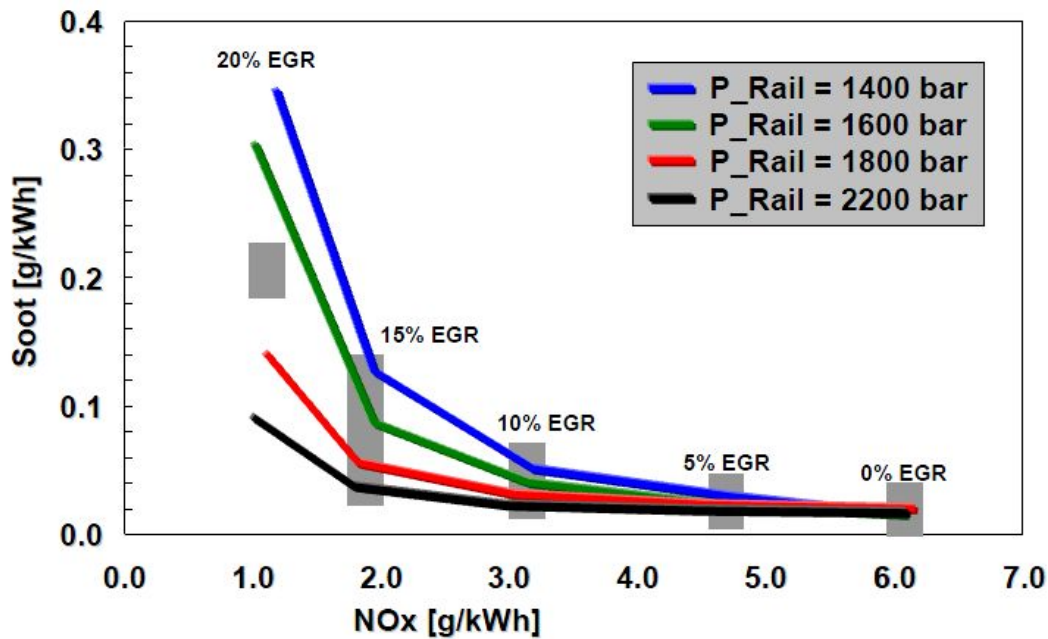
Διάγραμμα 19: Υπολογισθείσες καμπύλες χρονικής μεταβολής της συγκέντρωσης NO, στις περιπτώσεις A, B και C.



Διάγραμμα 20: Υπολογισθείσες καμπύλες χρονικής μεταβολής της αδιαστατοποιημένης μάζας σωματιδίων αιθάλης, για τις περιπτώσεις A, B, και C.



Διάγραμμα 21: Αδιαστατοποιημένη τελική μάζα των σωματιδίων αιθάλης για τις περιπτώσεις A, B και C.



Εικόνα 4: Εκπομπές ρύπων σε κινητήρα Diesel, για διαφορετικές τιμές της πίεσης έγχυσης, με παράμετρο το ποσοστό μάζας του ανακυκλούμενου καυσαερίου [63].

4.4 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε μερικό φορτίο

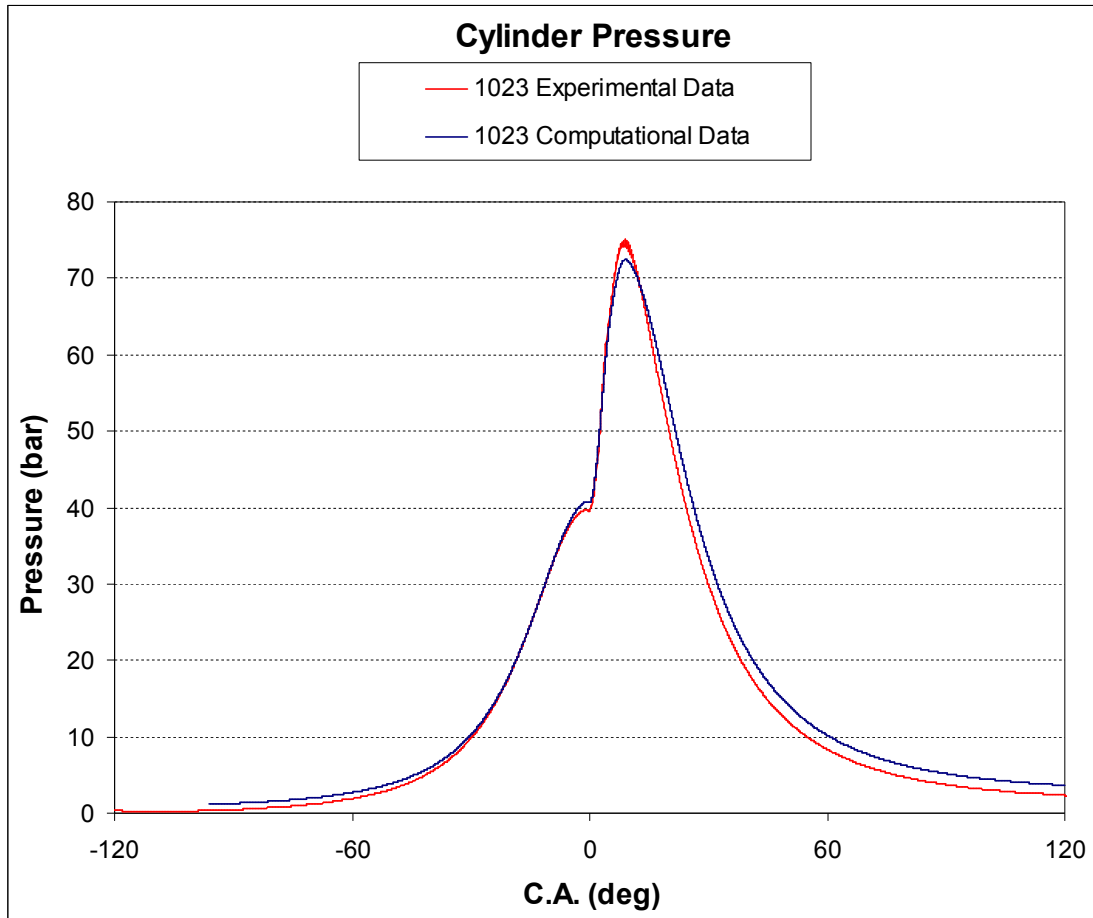
Στην παρούσα Ενότητα, παρουσιάζονται αποτελέσματα προσομοίωσης για λειτουργία του κινητήρα σε μερικό φορτίο (25%), στο οποίο ο κινητήρας λειτουργεί σε 66.1 RPM. Δεδομένα αναφορικά με το προφίλ έγχυσης δίνονται στον Πίνακα Πίνακας 3, στον οποίο περιλαμβάνονται επίσης στοιχεία για την περίπτωση 521 (η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλά επίπεδα εκπομπών σωματιδίων αιθάλης). Σε αντιστοιχία με την ανάλυση της Ενότητας 4.1, η τιμή του λόγου ισουδυναμίας καύσιμου αέρα υπολογίζεται σε $\phi=0.62$. Υπενθυμίζεται ότι, στο πλήρες φορτίο, $\phi=0.51$, συνεπώς, σε σύγκριση με τη λειτουργία σε πλήρες φορτίο, οι συνθήκες λειτουργίας είναι εγγύτερα προς τις στοιχειομετρικές, και έτσι αναμένονται υψηλότερα επίπεδα θερμοκρασίας των καυσαερίων. Για τη μοντελοποίηση της παραγωγής και οξείδωσης σωματιδίων αιθάλης χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Hiroyasu, με τιμές των σταθερών $A_f=1$ και $A_{ox}=10^{-5}$. Οι τιμές των σταθερών προσδιορίστηκαν μετά από σειρά δοκιμών, αντίστοιχων με αυτές της Ενότητας 4.2 για πλήρες φορτίο.

	521 (P. Rail 1000 bar)	1023 (25% Load)
SOI (C.A.)	1.8	-0.6
EOI (C.A.)	19.4	6.8

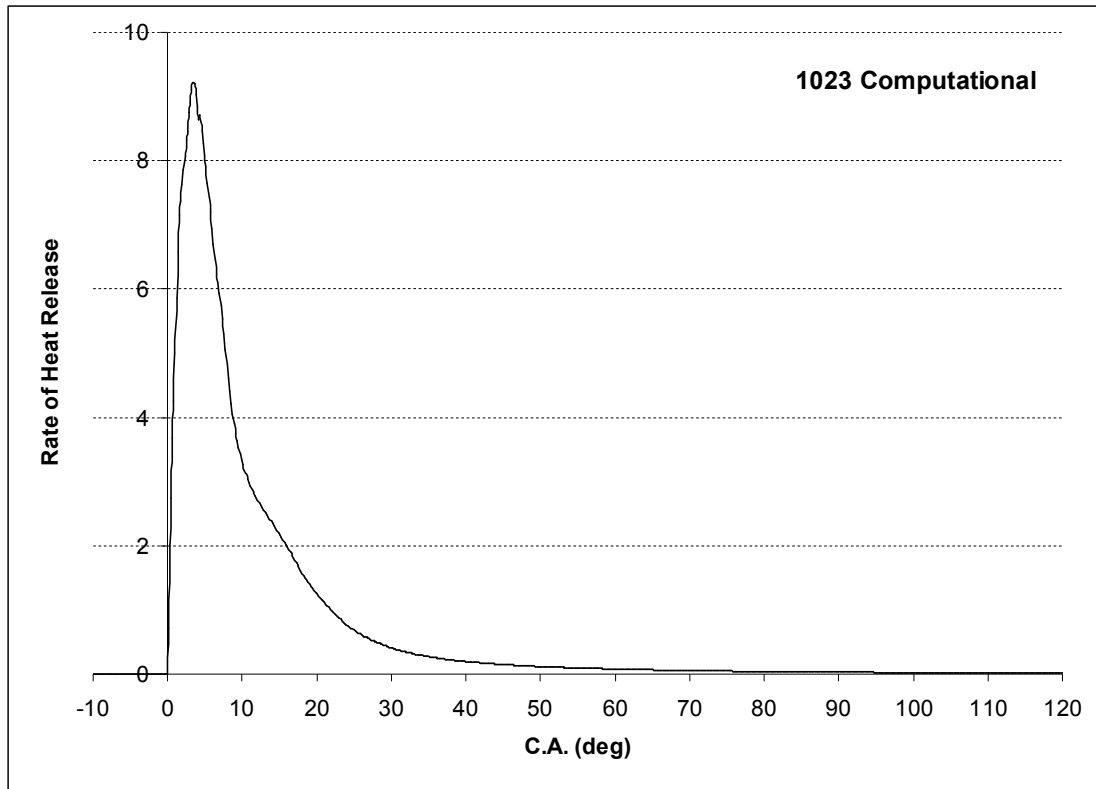
Πίνακας 3: Δεδομένα του προφίλ έγχυσης σε πλήρες φορτίο (περίπτωση 521), και σε μερικό φορτίο (περίπτωση 1023).

Στο Διάγραμμα 22 παρουσιάζονται η υπολογισθείσα και η πειραματική καμπύλη πίεσης. Διαπιστώνεται ότι τα υπολογιστικά αποτελέσματα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά. Η υπολογισθείσα καμπύλη του ρυθμού έκλυσης θερμότητας παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 23. Διαπιστώνεται ότι, εξαιτίας της

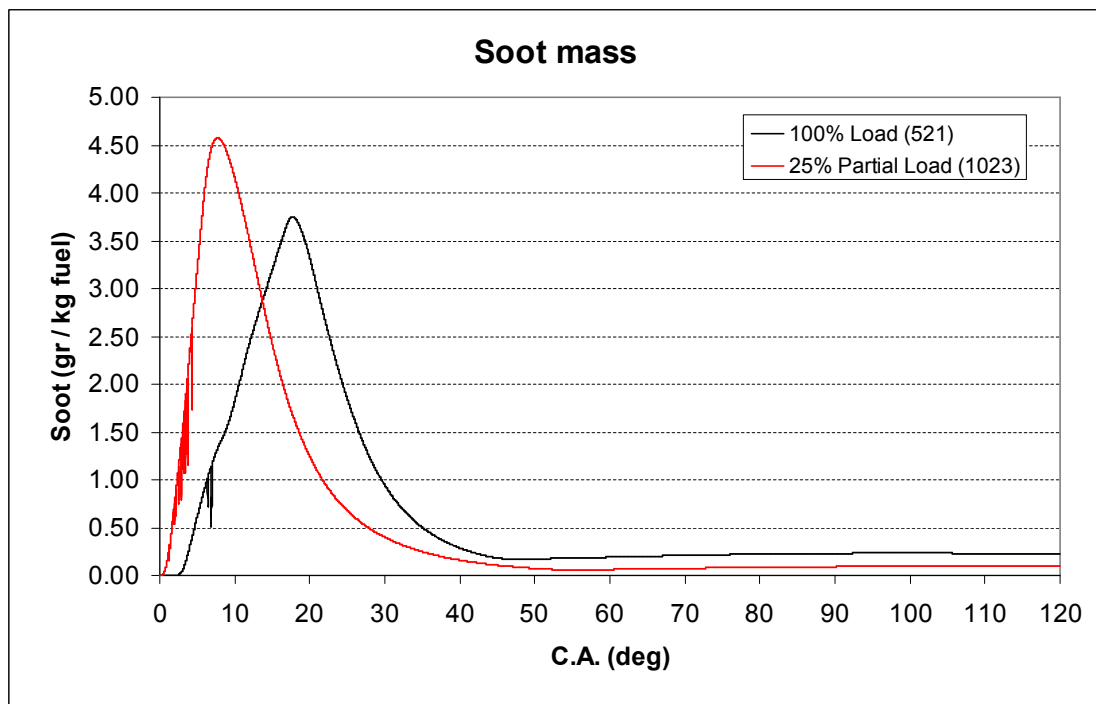
μικρότερης διάρκειας της έγχυσης, η καύση περατώνεται νωρίτερα, σε σχέση με το πλήρες φορτίο. Στο Διάγραμμα 24 παρουσιάζεται η καμπύλη της χρονικής μεταβολής της αδιαστατοποιημένης μάζας σωματιδίων αιθάλης, και συγκρίνεται με την αντίστοιχη της περίπτωσης 521 (πλήρες φορτίο). Παρατηρείται ότι, στην εξαγωγή υπάρχουν χαμηλότερα επίπεδα σωματιδίων αιθάλης, για λειτουργία σε μερικό φορτίο, σε συμφωνία με διαπιστώσεις των κατασκευαστών. Η μείωση σχετίζεται με τα υψηλότερα επίπεδα θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, βλ Ενότητα 4.7, η οποία αντιστοιχεί σε υψηλότερους ρυθμούς οξειδωσης των παραχθέντων σωματιδίων. Επιπλέον, λόγω της μικρής διάρκειας της έγχυσης, η παραπάνω επίδραση επικουρείται από την αύξηση του διαθέσιμου χρόνου για την οξειδωση.



Διάγραμμα 22: Υπολογισθείσα και πειραματική καμπύλη πίεσης για την περίπτωση 1023 (μερικό φορτίο).



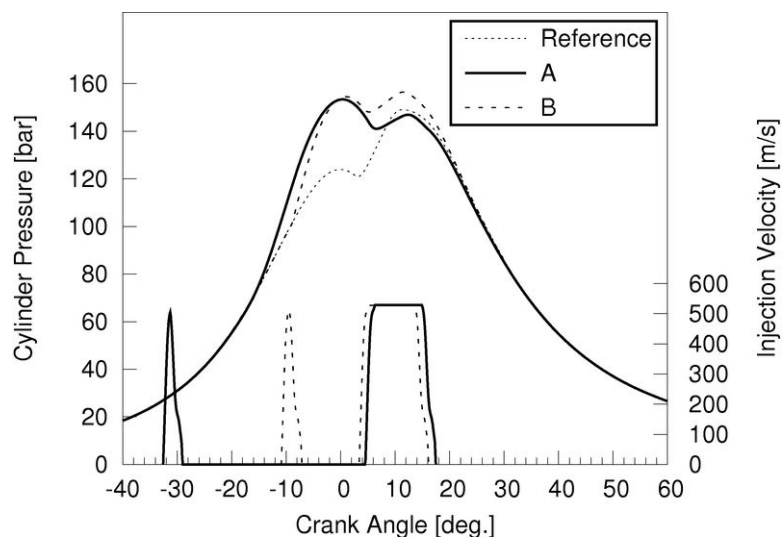
Διάγραμμα 23: Ρυθμός έκλυσης θερμότητας για την περίπτωση 1023 (μερικό φορτίο).



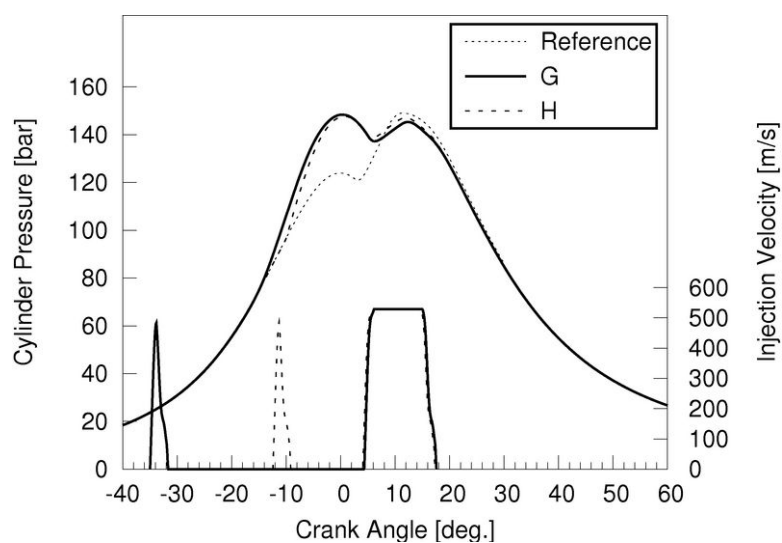
Διάγραμμα 24: Αδιαστατοποιημένη μάζα σωματιδίων αιθάλης για την περίπτωση 521 (πλήρες φορτίο) και την περίπτωση 1023 (μερικό φορτίο).

4.5 Αποτελέσματα προσομοίωσης σε πλήρες φορτίο με παρουσία προέγχυσης

Στην παρούσα Ενότητα, παρουσιάζονται αποτελέσματα προσομοίωσης για λειτουργία του κινητήρα σε πλήρες φορτίο, και προφίλ έγχυσης χαρακτηριζόμενο από παρουσία προέγχυσης. Συγκεκριμένα, μελετώνται τρεις περιπτώσεις, οι οποίες προέκυψαν από διαδικασία βελτιστοποίησης του προφίλ έγχυσης, με στόχο την ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου και των εκπομπών οξειδίων του αζώτου [8]. Οι περιπτώσεις που μελετώνται εδώ είναι οι περιπτώσεις, A, B και H, βλ. Διάγραμμα Διάγραμμα 25 και Διάγραμμα 26. Η περίπτωση A χαρακτηρίζεται από αρχή της προέγχυσης περί τις -33° γωνίας στροφάλου, ενώ στις περιπτώσεις B και H η αντίστοιχη τιμή είναι περίπου -11° και -12° , αντίστοιχα. Βασικά χαρακτηριστικά των τριών περιπτώσεων, καθώς και της περίπτωσης αναφοράς, παρουσιάζονται στον Πίνακα Πίνακας 4.



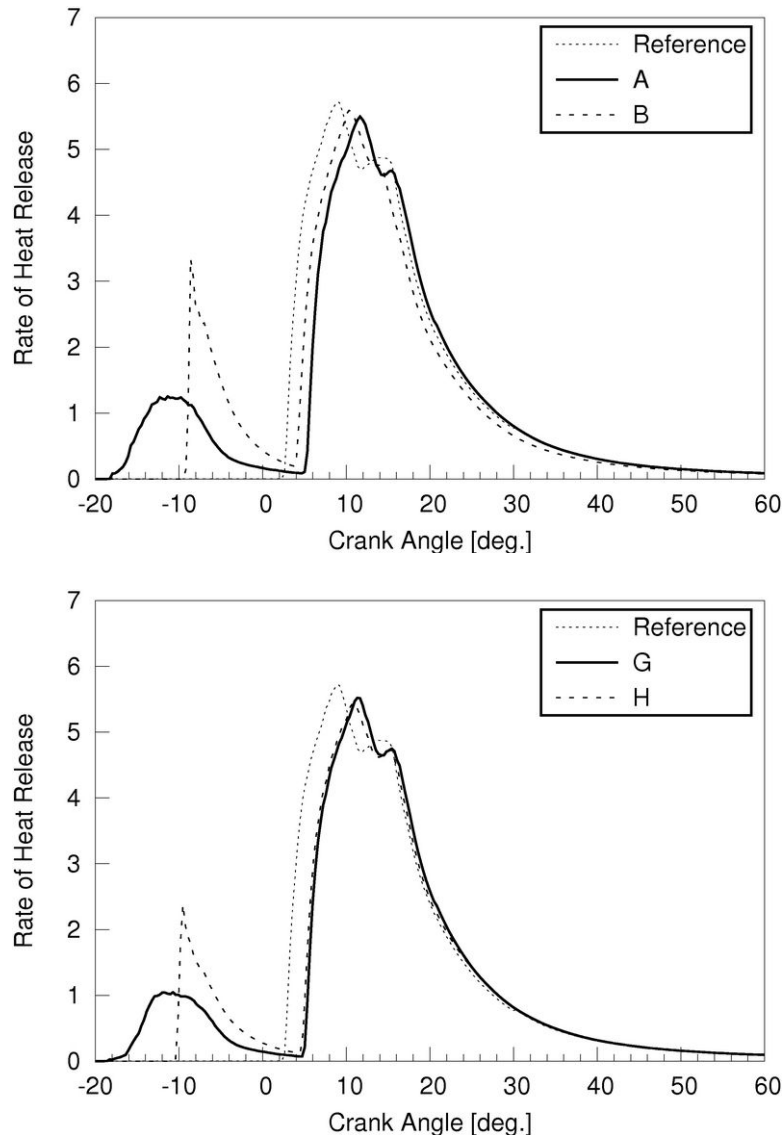
Διάγραμμα 25: Υπολογιστικό προφίλ έγχυσης με προέγχυση και καμπύλη πίεσης για τις περιπτώσεις αναφοράς, A και B [8].



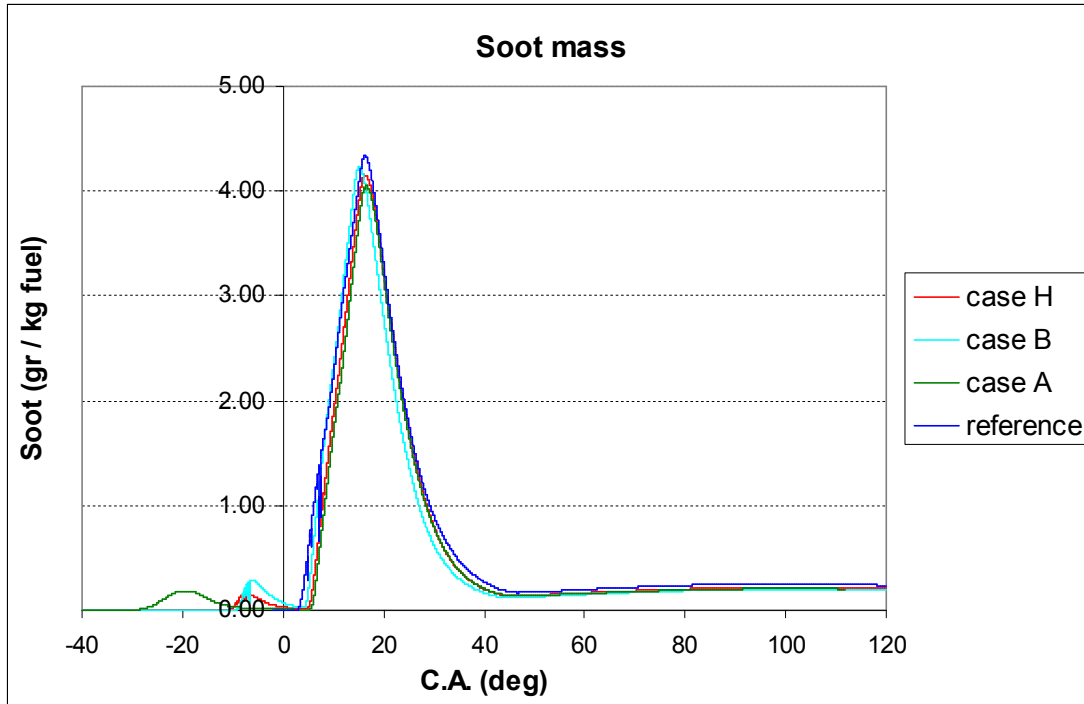
Διάγραμμα 26: Υπολογιστικό προφίλ έγχυσης με προέγχυση και καμπύλη πίεσης για τις περιπτώσεις αναφοράς, G και H [8].

	Ref.	A	B	H
Μεταβλητές Σχεδίασης				
SOPI [° CA aTDC]	-	-32.6	-10.9	-12.4
SOMI [° CA aTDC]	2	4.5	3.4	4.1
PMF [% of total injected mass]	-	13.7	15.4	11.6
MR [%]	-	3.9	3.7	3.7
Στόχοι				
NO _x [%]	100	75.8	91.9	83.7
SFOC [%]	100	98.4	96.0	97.6
Πίεση Κυλίνδρου				
Max. Pressure [bar]	149.8	152.5	156.5	147.7

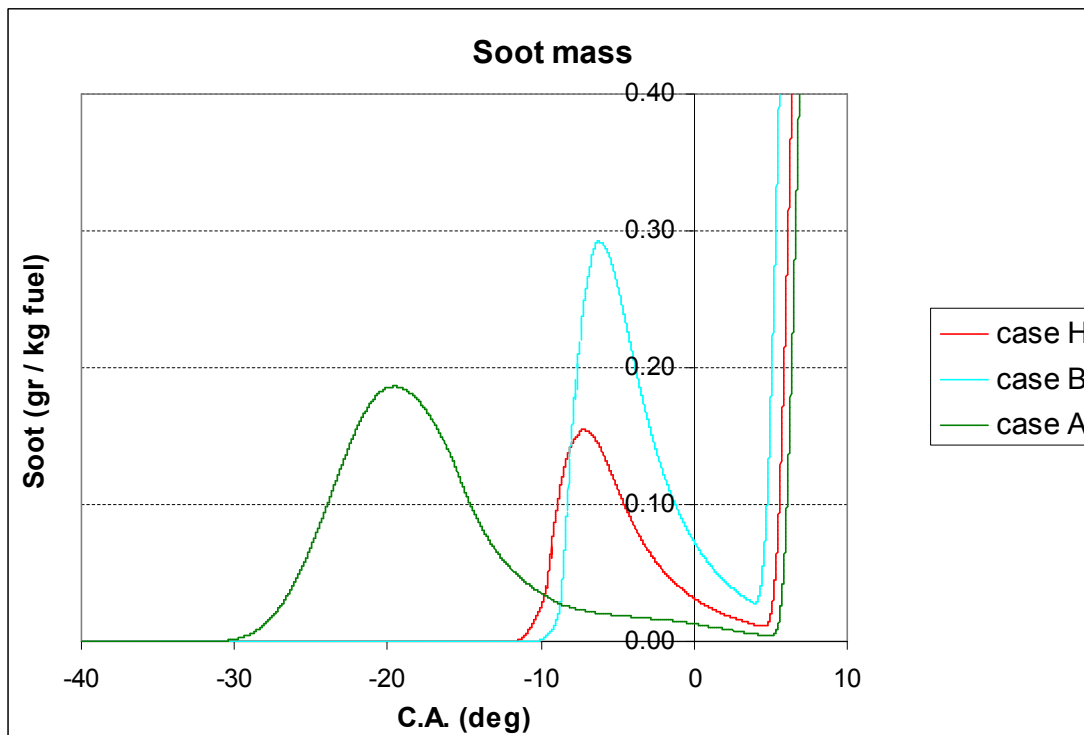
Πίνακας 4: Παράμετροι έγχυσης, τελική συγκέντρωση NO_x, ειδική κατανάλωση καυσίμου (SFOC) και μέγιστη πίεση εντός του κυλίνδρου για τις περιπτώσεις A, B, H και αναφοράς [8].



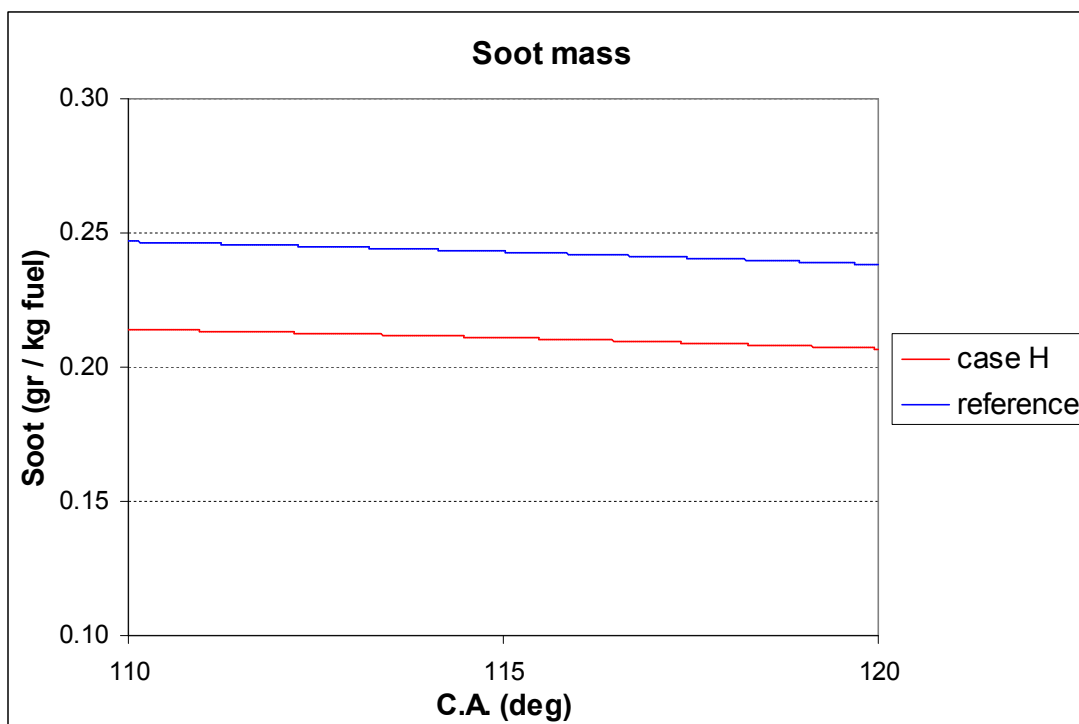
Διάγραμμα 27: Υπολογισθείσες καμπύλες ρυθμού έκλυσης θερμότητας, στις περιπτώσεις A, B, G και H, καθώς και στην περίπτωση αναφοράς [8].



Διάγραμμα 28: Αδιαστατοποιημένη μάζα σωματιδίων αιθάλης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου για τις περιπτώσεις A, B, H και αναφοράς.



Διάγραμμα 29: Μεγέθυνση της περιοχής $-40^{\circ} - 10^{\circ}$ του Διαγράμματος 28, για τις περιπτώσεις A, B και H.



Διάγραμμα 30: Μεγέθυνση της περιοχής 110° – 120° του Διαγράμματος 28 για τις περιπτώσεις H και αναφοράς.

Στο Διάγραμμα 27 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες καμπύλες ρυθμού έκλυσης θερμότητας για τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Στην περίπτωση A, μετά από σημαντική καθυστέρηση έναυσης, το καύσιμο της πρέγχυσης αρχίζει να καίγεται ομαλά μετά τις -20° γωνίας στροφάλου. Στις περιπτώσεις B και H η καύση εκκινά με έντονο ρυθμό, μετά από μικρή καθυστέρηση έναυσης. Η χρονική μεταβολή της αδιαστατοποιημένης μάζας σωματιδίων αιθάλης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 28. Τα Διαγράμματα Διάγραμμα 29 και Διάγραμμα 30 παρουσιάζουν σε μεγέθυνση περιοχές του Διαγράμματος Διάγραμμα 28 (καύση της μάζας προέγχυσης, και πέρας της συνολικής διεργασίας, αντίστοιχα).

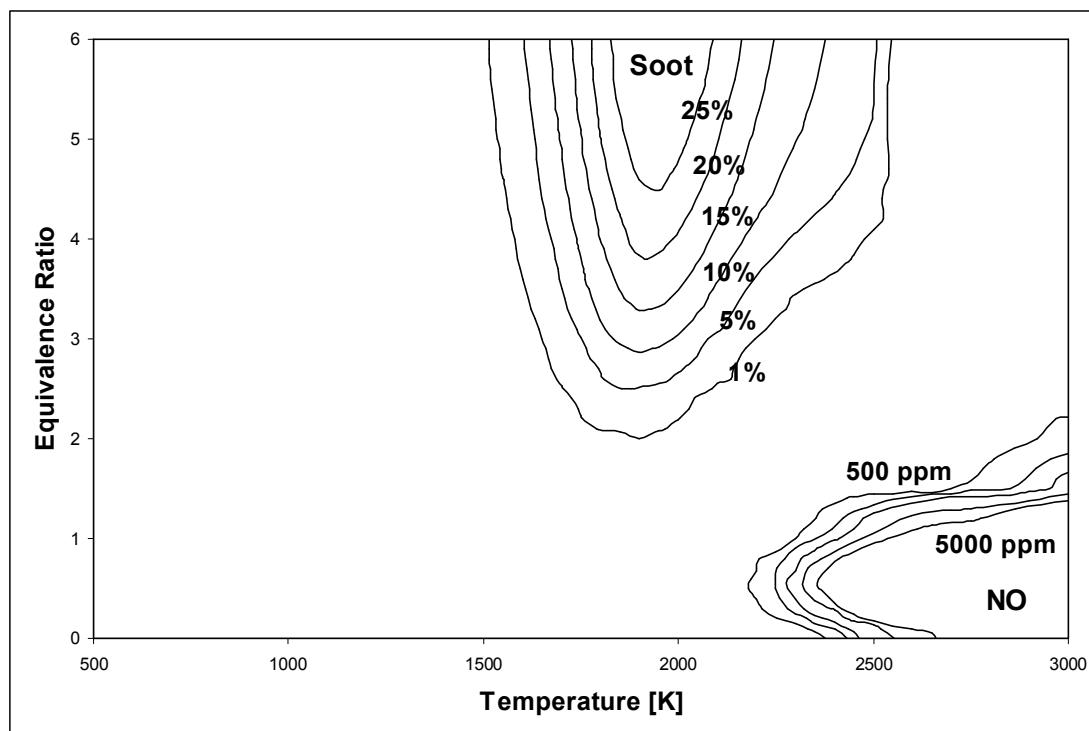
Από τη σύγκριση του Διαγράμματος Διάγραμμα 27 με το Διάγραμμα 29 προκύπτει ότι η παραγωγή σωματιδίων αιθάλης αρχίζει λίγο μετά την έναρξη της προέγχυσης, και οφείλεται στην παρουσία εξατμισθέντος καυσίμου. Αυτό είναι ιδιαίτερα αισθητό στην περίπτωση A, κατά την οποία η παραγωγή σωματιδίων αιθάλης εκκινά σημαντικά πριν από την έναυση του καυσίμου. Στην περίπτωση A, παρατηρείται σημαντική οξείδωση των σωματιδίων μετά τις -20° γωνίας στροφάλου, δηλαδή μετά την έναυση του καυσίμου της προέγχυσης. Στις περιπτώσεις B και H, η προπορεία στην παραγωγή σωματιδίων αιθάλης σε σχέση με την έναυση είναι πολύ μικρή, λόγω της μικρής τιμής της καθυστέρησης έναυσης. Η οξείδωση των παραχθέντων σωματιδίων είναι, και στις τρεις περιπτώσεις, σχεδόν πλήρης, πριν από την έναρξη της κύριας έγχυσης. Η εκ νέου παραγωγή σωματιδίων αρχίζει σχεδόν ταυτόχρονα με την έναρξη της κύριας έγχυσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, η παραχθείσα μάζα σωματιδίων λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της πριν τις 20° γωνίας στροφάλου (Διάγραμμα 28), ακολουθούμενη από έντονη οξείδωση. Σε όλες τις περιπτώσεις με προέγχυση, οι τελικές εκπομπές σωματιδίων είναι μειωμένες, σε σύγκριση με την περίπτωση αναφοράς (βλ. ενδεικτικά Διάγραμμα 30, για την περίπτωση H). Η βελτίωση πρέπει να αποδοθεί στην αύξηση του ρυθμού οξείδωσης

κατά την κύρια φάση της καύσης, εξαιτίας των αυξημένων επιπέδων θερμοκρασίας λόγω της καύσης του προεγχυθέντος καυσίμου.

4.6 Ανάλυση αποτελεσμάτων με χρήση χαρτών T – φ

Στην παρούσα Ενότητα αναλύονται περαιτέρω τα αποτελέσματα προσομοιώσεων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής των Ενοτήτων 4.3 και 4.4 με χρήση χαρτών T – φ. Οι χάρτες T – φ είναι ισουΐεις καμπύλες συγκέντρωσης παραγόμενων ρύπων (οξειδία του αζώτου, σωματίδια αιθάλης), όπως προκύπτουν από υπολογισμούς χημικής κινητικής, για διαφορετικές αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα (T – φ), σε συγκεκριμένη πίεση. Σημειώνεται ότι στους διαθέσιμους στη βιβλιογραφία χάρτες T – φ λαμβάνεται υπόψη μόνο η παραγωγή σωματιδίων αιθάλης, αλλά όχι η οξειδωσή τους. Οι χάρτες T – φ έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτες της βιβλιογραφίας για την ανάλυση αποτελεσμάτων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής. Όταν χρησιμοποιείται μόνο ένας χάρτης (δηλαδή, μία μόνο τιμή της πίεσης), αναφερόμαστε σε «στατικούς χάρτες» [50], ενώ σε αντίθετη περίπτωση σε «δυναμικούς χάρτες» T – φ [12].

Στην παρούσα Εργασία, χρησιμοποιείται ένας μόνο χάρτης T – φ (στατικός χάρτης), ο οποίος έχει δημιουργηθεί για συνθήκες πίεσης 60 bar και χρόνο ολοκλήρωσης 2 ms [50], βλ. Εικόνα 5. Ο συγκεκριμένος χρόνος ολοκλήρωσης αντιστοιχεί σε 1.3° γωνίας στροφάλου, για την περιστροφική ταχύτητα του παρόντος κινητήρα, 105 RPM. Στο πλαίσιο της ανάλυσης των αποτελεσμάτων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής, τοποθετούμε τις τιμές (T, φ) όλων των υπολογιστικών κελιών επί των χαρτών T – φ, λαμβάνοντας έτσι μια ποιοτική συνολική εικόνα αναφορικά με τον σχηματισμό σωματιδίων αιθάλης και οξειδίων του αζώτου.

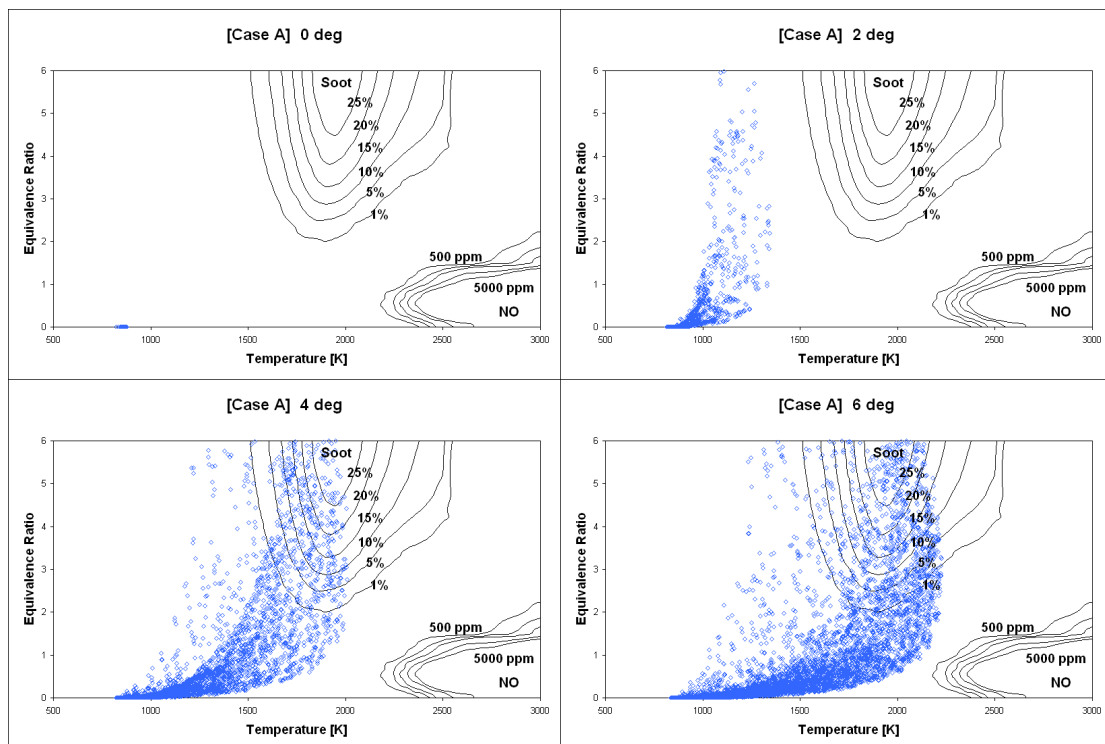


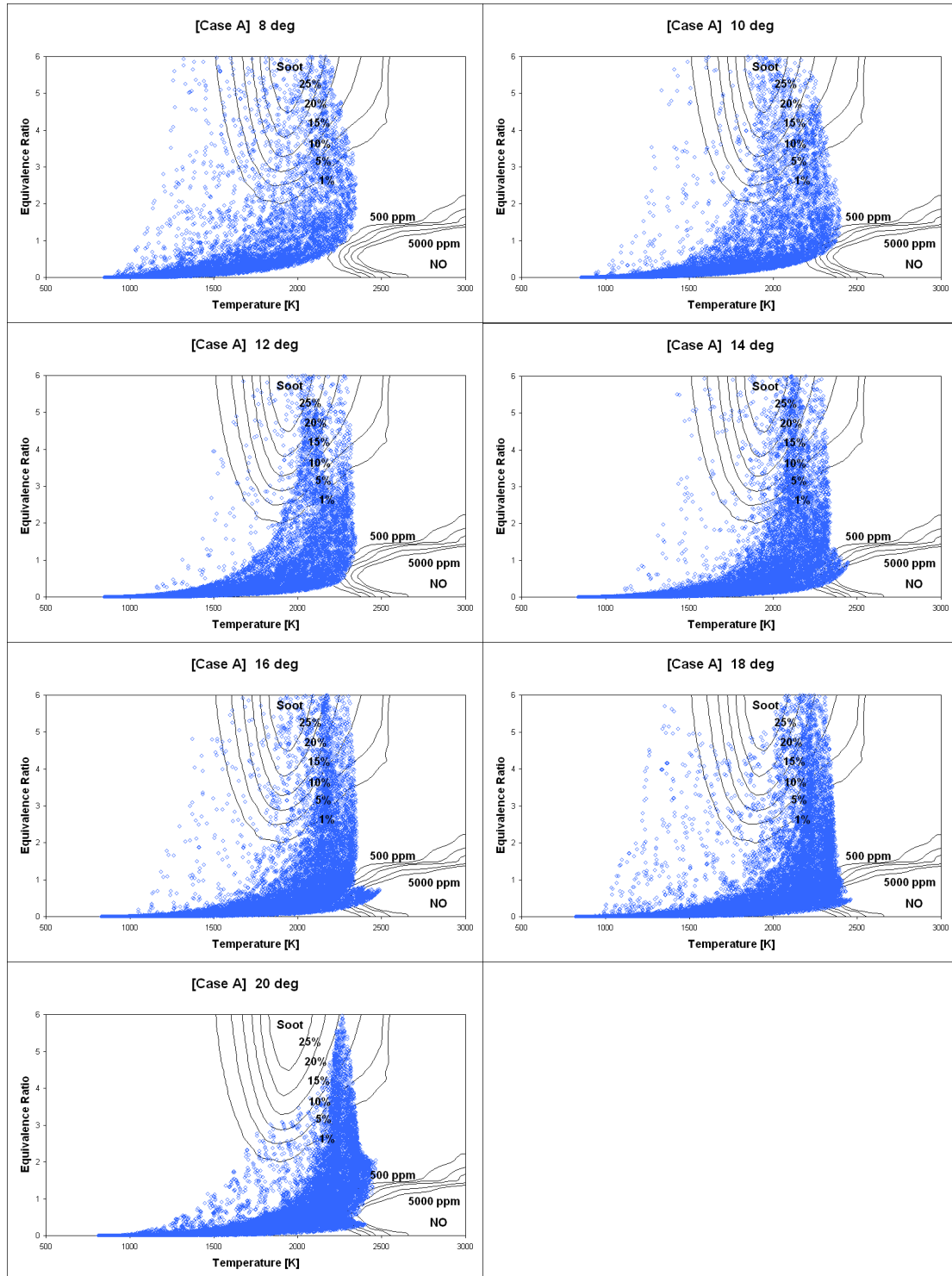
Εικόνα 5. Στατικός χάρτης T – φ για πίεση 60 bar και χρόνο ολοκλήρωσης 2ms [50].

Στην Εικόνα 6 παρουσιάζονται οι χάρτες T – φ με τις αντίστοιχες τιμές των υπολογιστικών κελιών, σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, για την περίπτωση Α

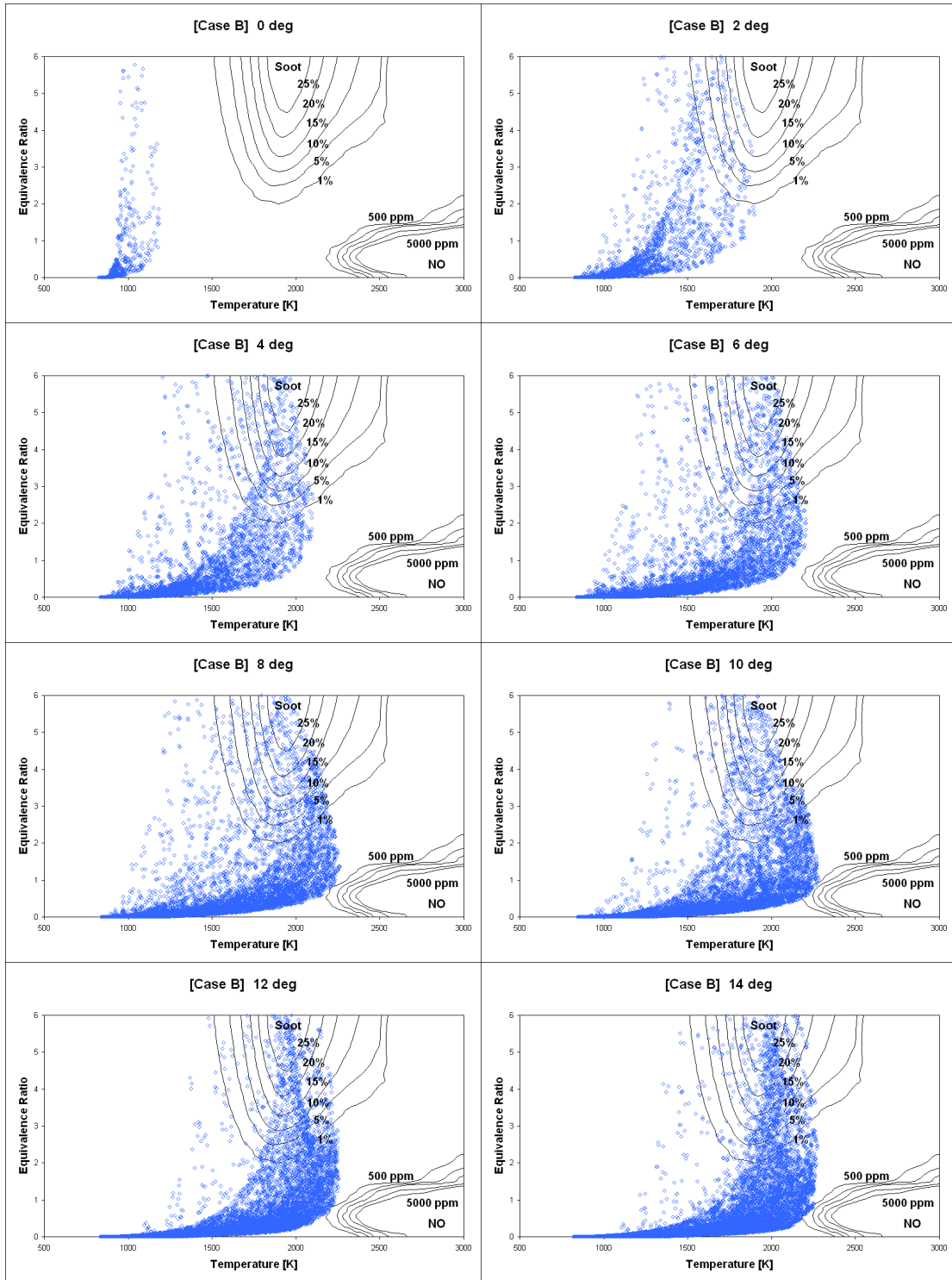
(υψηλή πίεση έγχυσης). Στην Εικόνα 7 παρουσιάζονται αντίστοιχα στιγμιότυπα για την περίπτωση B (χαμηλή πίεση έγχυσης). Τέλος, στην Εικόνα 8 παρουσιάζεται η αντίστοιχη πληροφορία για την περίπτωση C (ενδιάμεση τιμή της πίεσης έγχυσης). Συγκρίνοντας τις περιπτώσεις A και B, παρατηρούμε παρόμοια εικόνα αναφορικά με την παραγωγή σωματιδίων αιθάλης. Αναφορικά με τον σχηματισμό οξειδίων του αζώτου, η περίπτωση A χαρακτηρίζεται από λιγότερο έντονη διεύθυνση του νέφους των σημείων των διαγραμμάτων στην περιοχή παραγωγής NO (κάτω και δεξιά στο διάγραμμα T – φ). Αυτό οδηγεί σε χαμηλότερα επίπεδα οξειδίων του αζώτου, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, βλ. Διάγραμμα 19. Στην περίπτωση C, η εικόνα παραμένει παρόμοια αναφορικά με τον σχηματισμό σωματιδίων αιθάλης, ενώ τα επίπεδα παραγωγής NO βρίσκονται μεταξύ αυτών των περιπτώσεων A και B, επίσης σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 19.

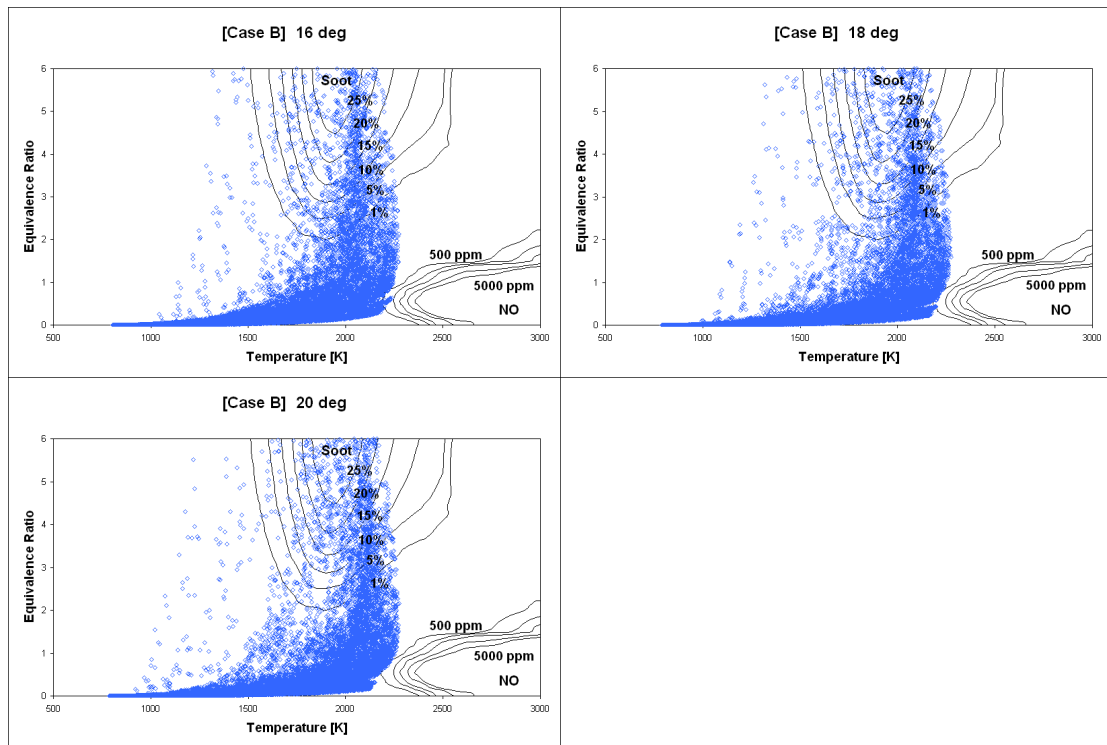
Στην Εικόνα 9 παρουσιάζονται οι χάρτες T – φ με τις αντίστοιχες τιμές των υπολογιστικών κελιών, στην περίπτωση 1023 (λειτουργία σε μερικό φορτίο). Σε σύγκριση με τη λειτουργία σε πλήρες φορτίο (π.χ. περίπτωση A, όπως αποτυπώνεται στην Εικόνα 6), παρατηρούνται παρόμοια επίπεδα παραγωγής οξειδίων του αζώτου, και ελαττωμένα επίπεδα παραγωγής σωματιδίων αιθάλης. Εν γένει, τα επίπεδα των θερμοκρασιών της περίπτωσης 1023 είναι αυξημένα. Αυτό αναμένεται να οδηγήσει σε υψηλότερους ρυθμούς οξείδωσης των σωματιδίων αιθάλης, και συνεπώς σε χαμηλότερα επίπεδα στην εξαγωγή, βλ. π.χ. Διάγραμμα 24.



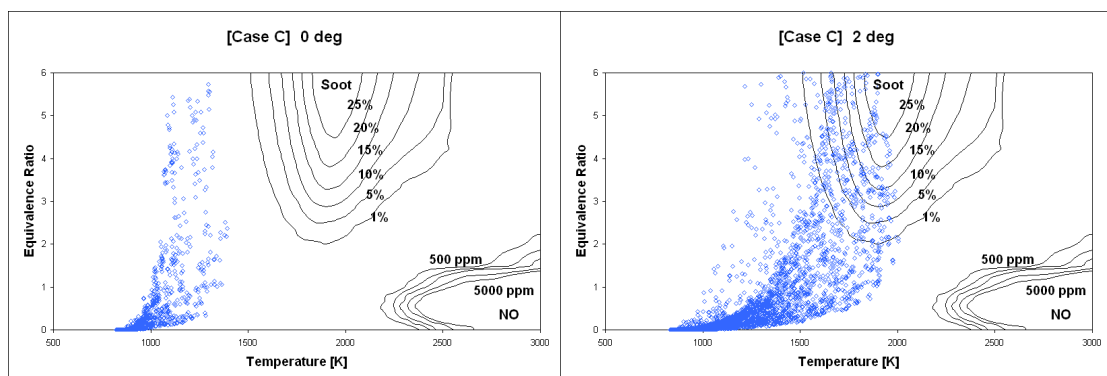


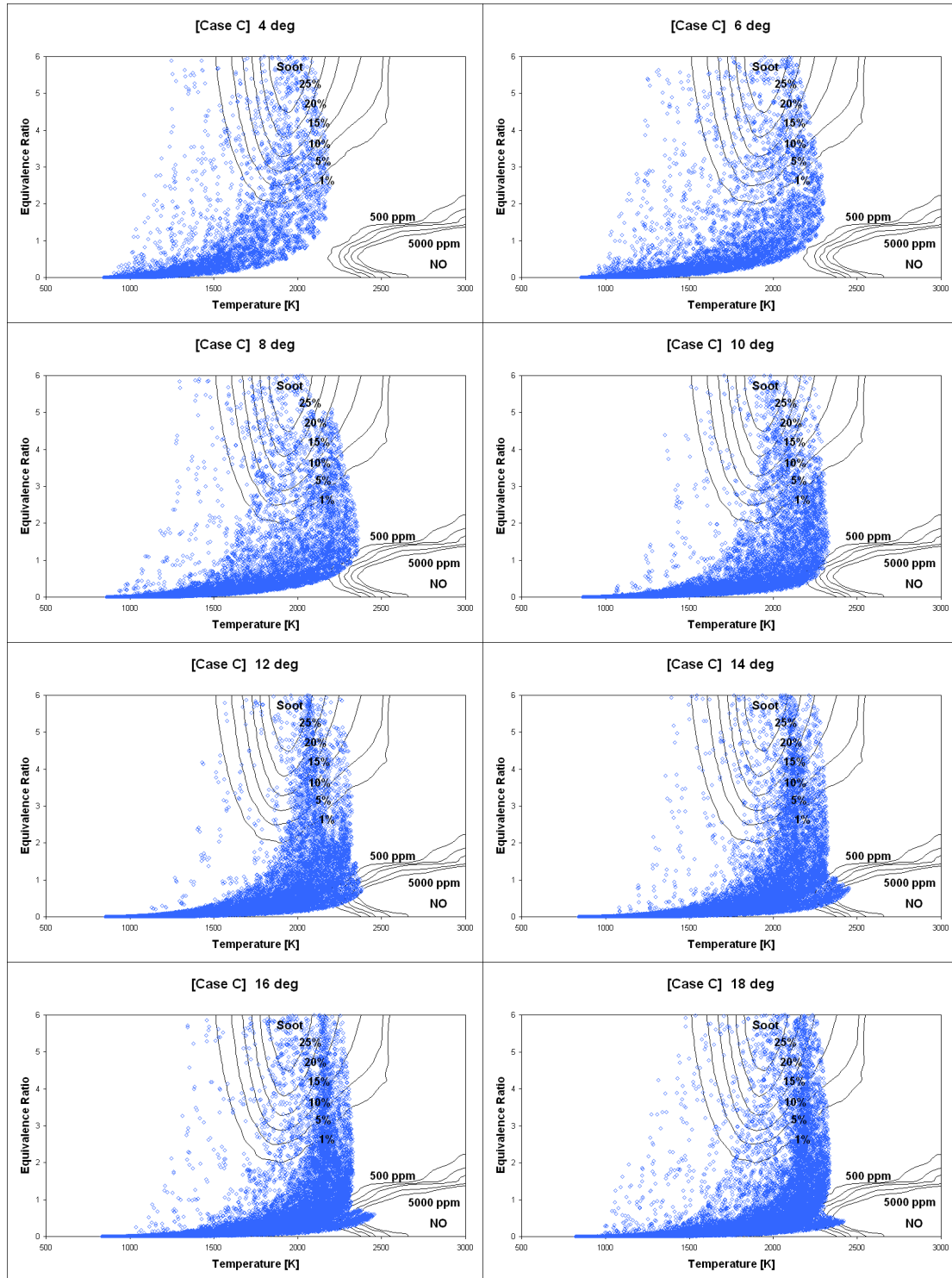
Εικόνα 6: Χάρτες T – φ, σε επιλεγμένα χρονικά στιγμιότυπα, στην περίπτωση Α.



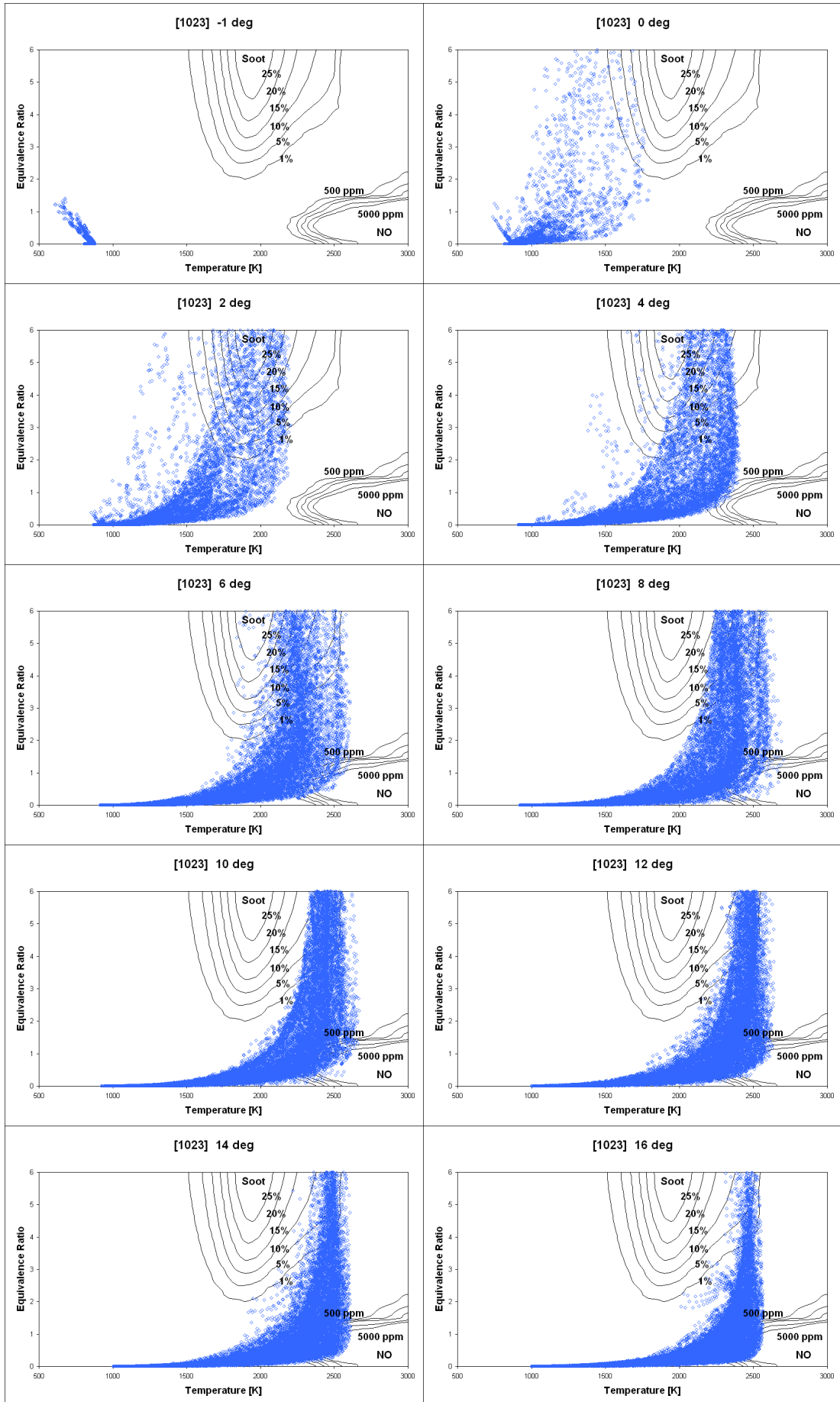


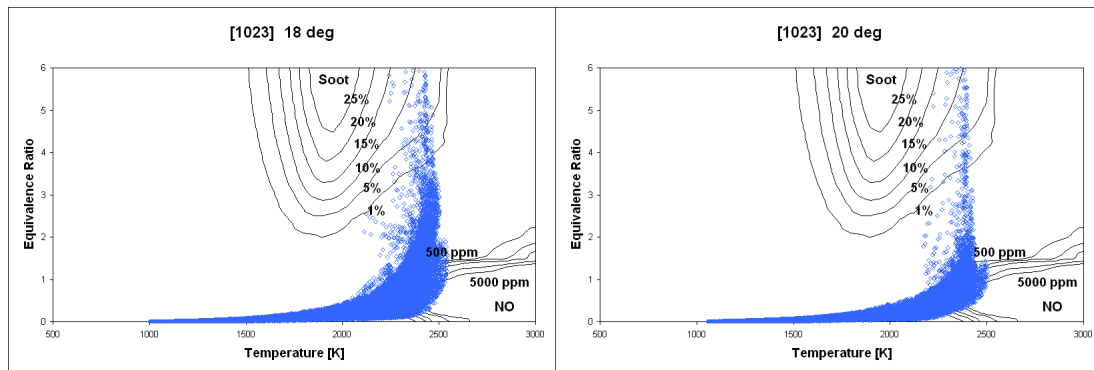
Εικόνα 7: Χάρτες T – φ, σε επιλεγμένα χρονικά στιγμιότυπα, στην περίπτωση Β.





Εικόνα 8: T – φ, σε επιλεγμένα χρονικά στιγμιότυπα, στην περίπτωση C.





Εικόνα 9: Χάρτες T – φ, σε επιλεγμένα χρονικά στιγμιότυπα, στην περίπτωση 1023 (λειτουργία σε μερικό φορτίο).

4.7 Οπτικοποίηση αποτελεσμάτων

Στην παρούσα Ενότητα, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με χρήση του κώδικα KIVA-3 οπτικοποιούνται, με στόχο την απεικόνιση της εξέλιξης της καύσης, και την πληρέστερη κατανόηση της δημιουργίας σωματιδίων αιθάλης στον κινητήρα. Η οπτικοποίηση γίνεται με χρήση του λογισμικού Enight. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται ισοϋψείς του μοριακού κλάσματος σωματιδίων αιθάλης σε κάθε υπολογιστικό κελί, της θερμοκρασίας (σε K) και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, σε διαφορά χρονικά στιγμιότυπα, για τις περιπτώσεις A, B, C (πλήρες φορτίο) και 1023 (μερικό φορτίο). Σε όλες τις περιπτώσεις, η οπτικοποίηση γίνεται για οριζόντιο επίπεδο που συμπίπτει με το επίπεδο που ορίζεται από τους τρεις εγχυτήρες.

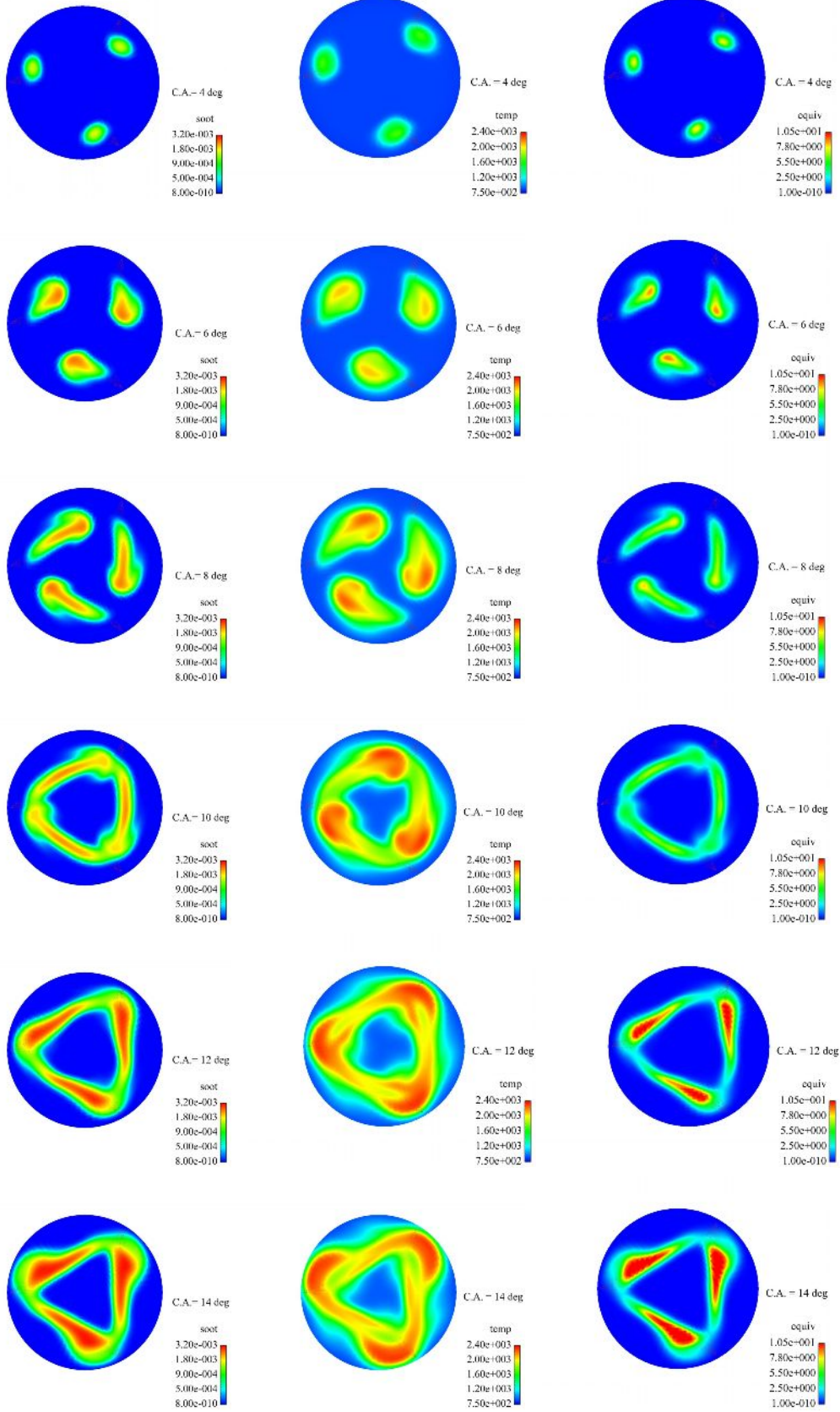
Στην Εικόνα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οπτικοποίησης για την περίπτωση A (μέγιστη πίεση έγχυσης). Παρατηρείται ότι η περιοχή δημιουργίας σωματιδίων αιθάλης συμπίπτει σε μεγάλο βαθμό με την περιοχή του εξατμισθέντος καυσίμου. Επιπλέον, η μάζα σωματιδίων λαμβάνει τη μέγιστη τιμή στις 16° γωνίας στροφάλου, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Διαγράμματος Διάγραμμα 20. Η χωρική κατανομή των σωματιδίων αιθάλης παραμένει ποιοτικά η ίδια και στις άλλες δύο αναλυόμενες περιπτώσεις λειτουργίας σε πλήρες φορτίο (περιπτώσεις B και C, Εικόνες Εικόνα 11 και Εικόνα 12, αντίστοιχα).

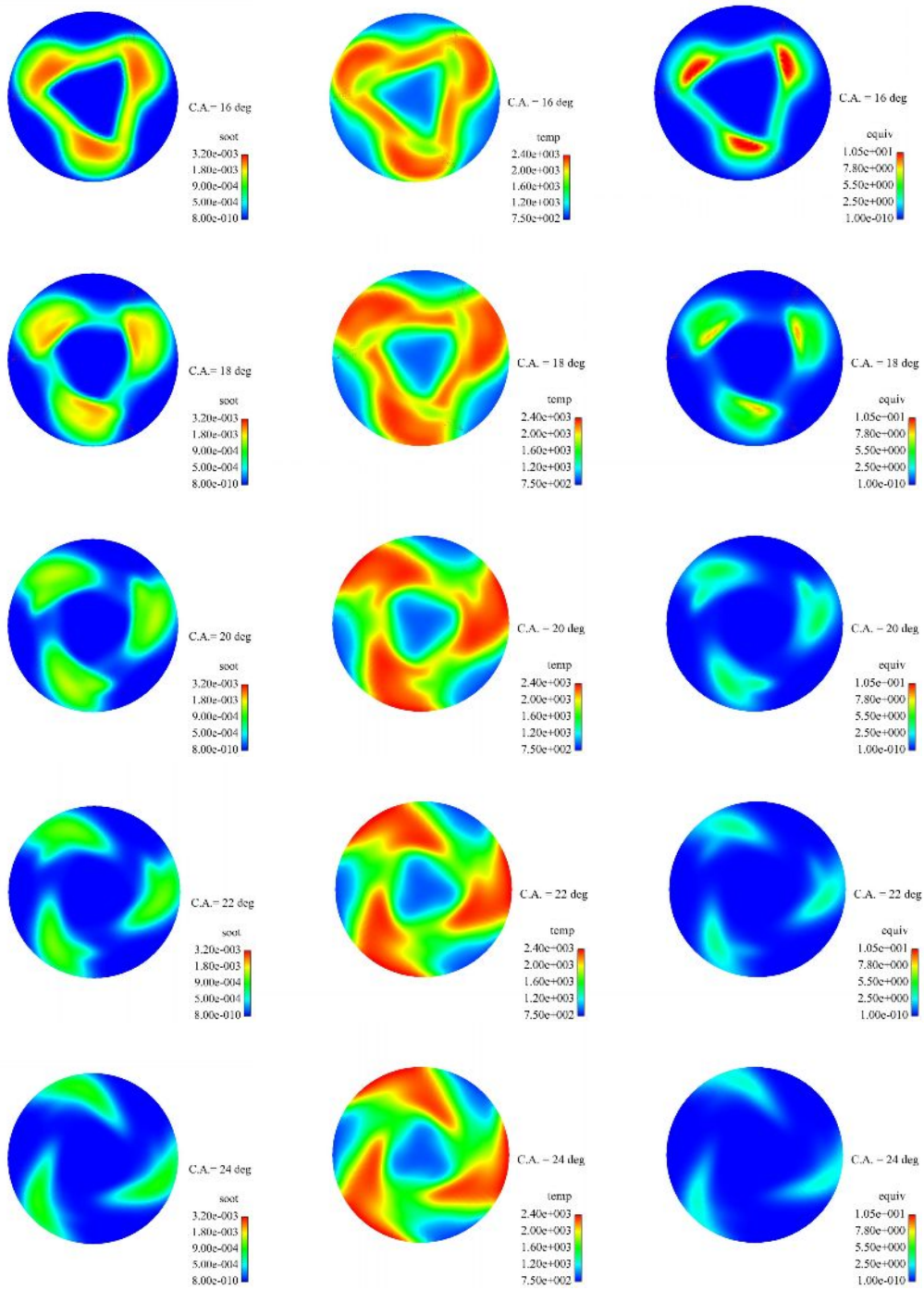
Στην Εικόνα 13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οπτικοποίησης για την περίπτωση 1023 (λειτουργία σε μερικό φορτίο). Παρατηρείται ότι, σε σχέση με τη λειτουργία σε πλήρες φορτίο, η φάση αύξησης της μάζας σωματιδίων αιθάλης περατώνεται πολύ νωρίτερα (περί τις 7° γωνίας στροφάλου), σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Διαγράμματος Διάγραμμα 24. Αυτό οφείλεται, φυσικά, στη μικρή διάρκεια της έγχυσης, βλ. Πίνακα Πίνακας 3.

Soot

T

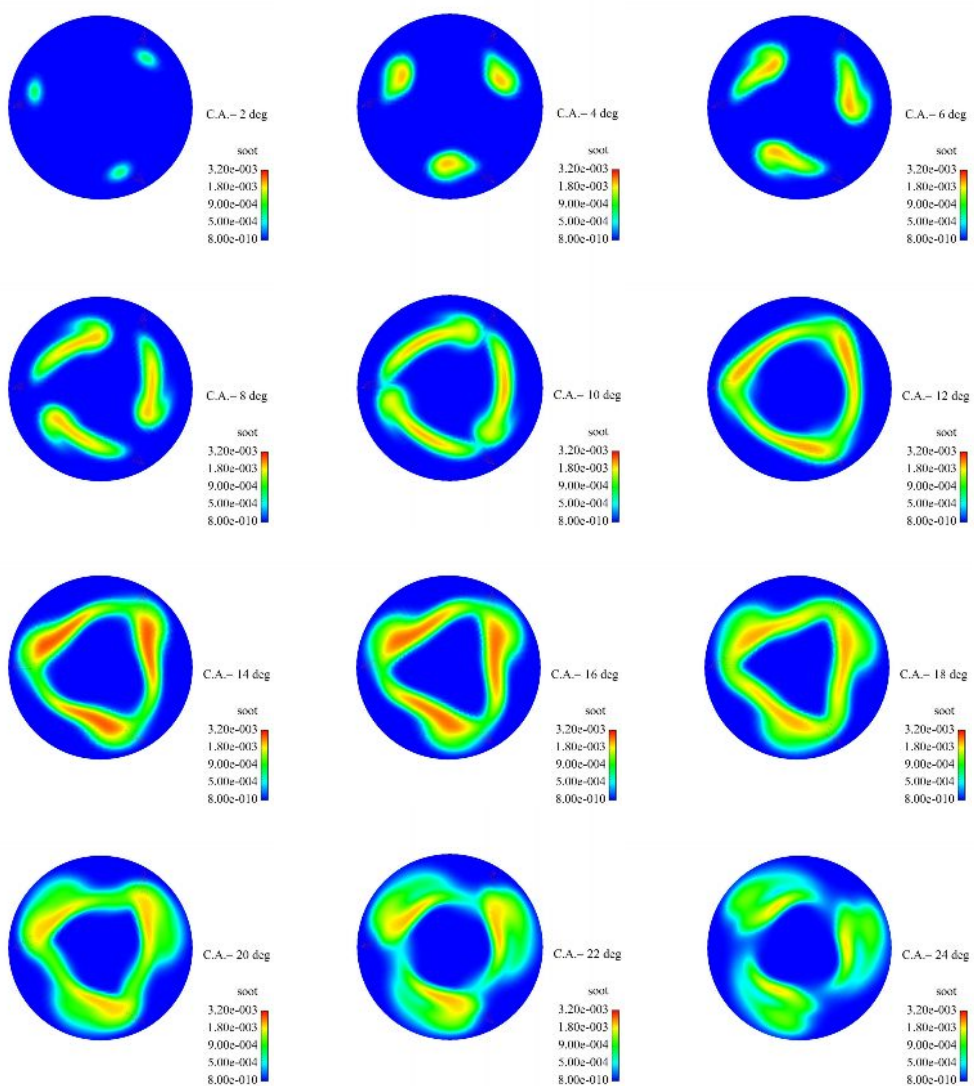
ϕ





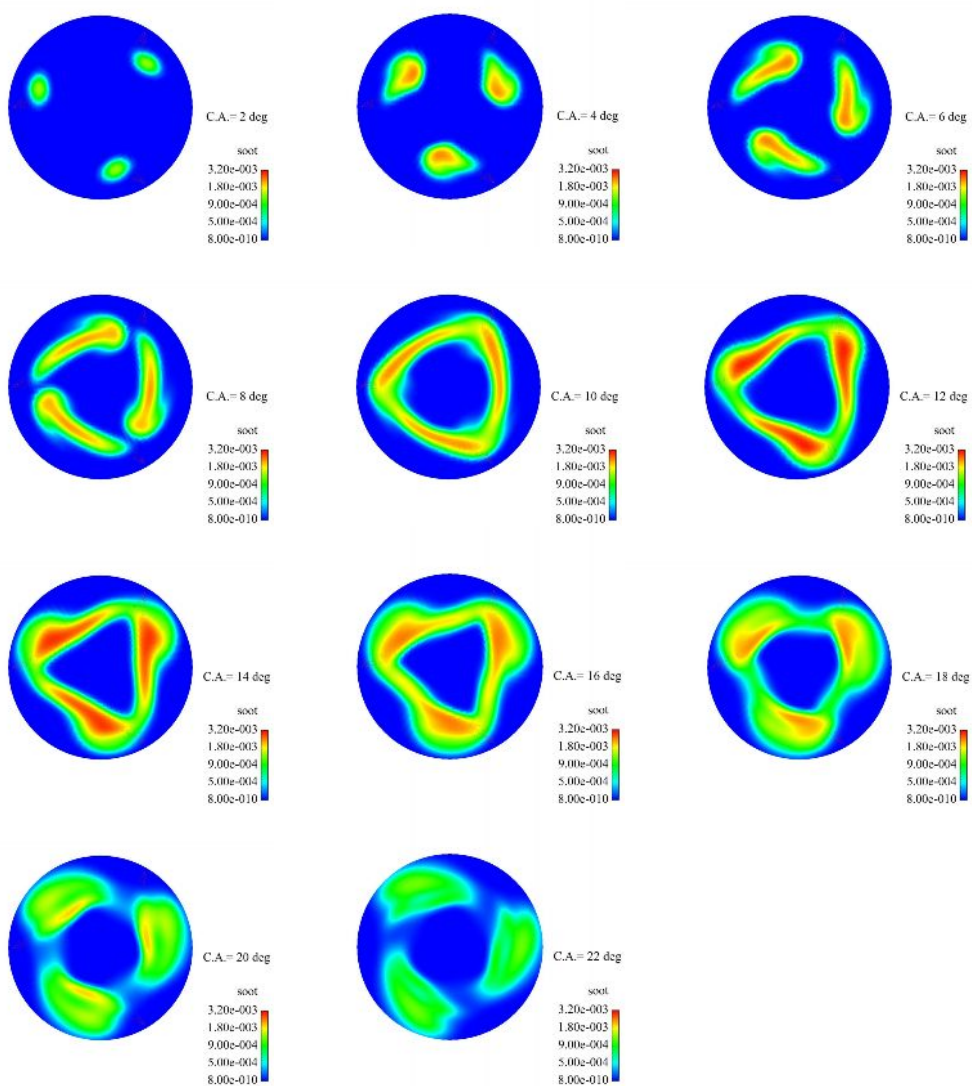
Εικόνα 10: Περίπτωση A: ισοϋνείς καμπύλες του μοριακού κλάσματος σωματιδίων αιθάλης, της θερμοκρασίας και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, σε επιλεγμένα χρονικά στιγμιότυπα.

Soot

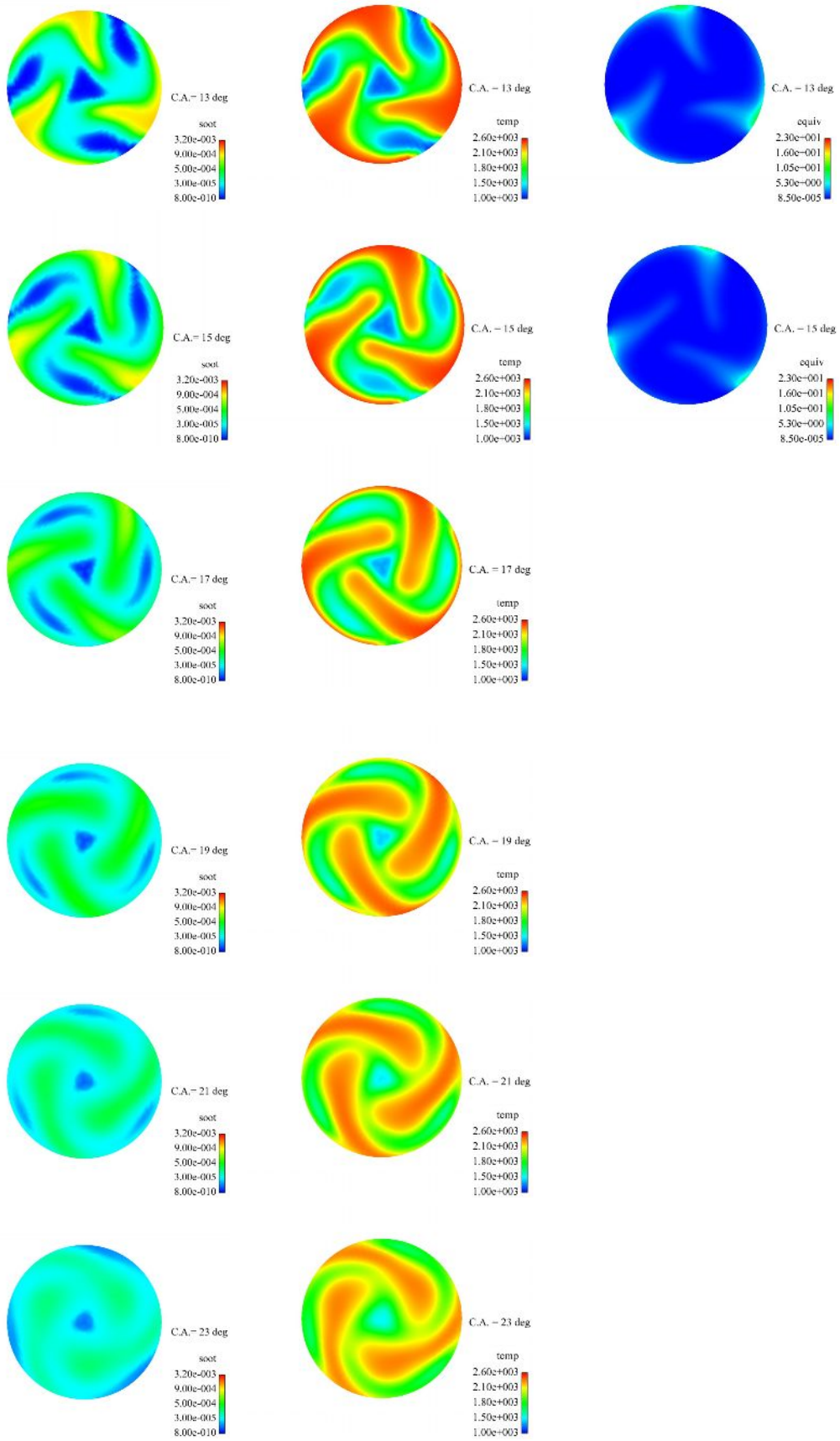


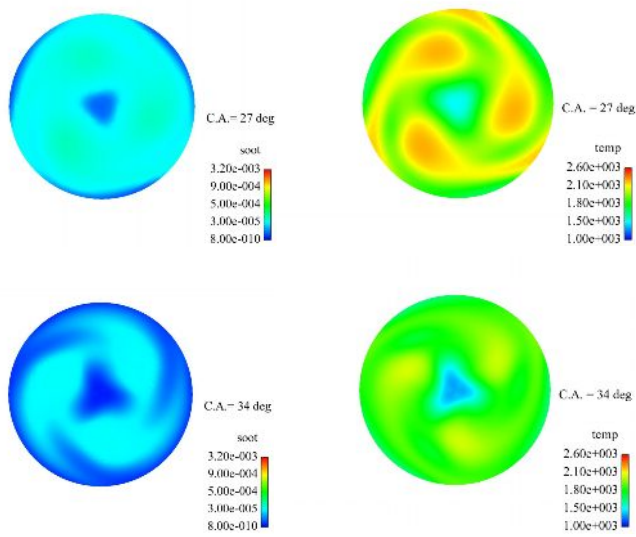
Εικόνα 11: Περίπτωση Β: ισοψείς καμπύλες του μοριακού κλάσματος σωματιδίων αιθάλης, σε επιλεγμένα χρονικά στιγμιότυπα.

Soot



Εικόνα 12: Περίπτωση C: ισοψείς καμπύλες του μοριακού κλάσματος σωματιδίων αιθάλης, σε επιλεγμένα χρονικά στιγμιότυπα.





Εικόνα 13: Περίπτωση 1023 (λειτουργία σε μερικό φορτίο): ισοψείς καμπύλες του μοριακού κλάσματος σωματιδίων αιθάλης, της θερμοκρασίας και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, σε επιλεγμένα χρονικά στιγμιότυπα.

Κεφάλαιο 5^ο Συμπεράσματα - Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκαν οι διεργασίες παραγωγής και οξείδωσης σωματιδίων αιθάλης σε μεγάλο δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel, με χρήση υπολογιστικής ρευστοδυναμικής. Αρχικά, έγινε μια βιβλιογραφική επισκόπηση των φυσικών διεργασιών που σχετίζονται με τη δημιουργία σωματιδίων αιθάλης, και των διαφορετικών κατηγοριών μοντέλων που την περιγράφουν. Ακολούθως, εισήχθησαν τα φαινομενολογικά μοντέλα Nagle-Strickland [72], Hiroyasu [35] και το τροποποιημένο μοντέλο Hiroyasu [43] στον κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής KIVA-3, και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους στην περίπτωση μεγάλου δίχρονου ναυτικού κινητήρα. Μετά από εκτενείς δοκιμές, διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Hiroyasu μπορεί να αποδώσει ικανοποιητικά τις διεργασίες παραγωγής και οξείδωσης σωματιδίων αιθάλης στον συγκεκριμένο κινητήρα. Από τις πραγματοποιηθείσες δοκιμές, προέκυψαν οι ενδεδειγμένες τιμές των σταθερών (σχηματισμού και οξείδωσης) του μοντέλου.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής του προφίλ έγχυσης καυσίμου στη λειτουργία του κινητήρα σε πλήρες φορτίο, με έμφαση στην παραγωγή σωματιδίων αιθάλης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε αρχικά η επίδραση της πίεσης έγχυσης, μέσω της διαφοροποίησης του προφίλ έγχυσης καυσίμου (μείωση της διάρκειας έγχυσης με αύξηση της πίεσης έγχυσης). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της πίεσης έγχυσης επιφέρει μείωση στις εκπομπές σωματιδίων αιθάλης, ενώ η επίδραση στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου δείχνει να είναι αυξητική. Η μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του ρυθμού οξείδωσης με αύξηση της πίεσης έγχυσης, καθώς και στον αυξημένο διαθέσιμο χρόνο οξείδωσης. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση βελτιστοποιημένων προφίλ έγχυσης με παρουσία προέγχυσης, όπως αυτά προέκυψαν από πρόσφατη σχετική μελέτη [8], στα επίπεδα εκπομπών σωματιδίων αιθάλης. Σε σχέση με τα αποτελέσματα για συνεχές προφίλ έγχυσης, διαπιστώθηκε η μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης. Η μείωση αυτή πρέπει να αποδοθεί στην αύξηση του ρυθμού οξείδωσης κατά τη φάση της καύσης που αντιστοιχεί στην κύρια έγχυση, λόγω των αυξημένων επιπέδων θερμοκρασίας από την καύση του προεγχυθέντος καυσίμου.

Επιπλέον, μελετήθηκε η λειτουργία του κινητήρα σε μερικό φορτίο. Σε σχέση με τη λειτουργία σε πλήρες φορτίο, διαπιστώθηκε αισθητή μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης. Η μείωση πρέπει να αποδοθεί στα υψηλά επίπεδα των αναπτυσσόμενων θερμοκρασιών (αύξηση του ρυθμού οξείδωσης), καθώς και στην αύξηση του διαθέσιμου για την οξείδωση χρόνου, λόγω της μικρής διάρκειας της έγχυσης καυσίμου.

Τέλος, οι μελετηθείσες περιπτώσεις αναλύθηκαν περαιτέρω με χρήση χαρτών $T - \varphi$, και οπτικοποίησης των αποτελεσμάτων, επαληθεύοντας τα παραπάνω συμπεράσματα.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για περαιτέρω έρευνα με αντικείμενο την παραγωγή σωματιδίων αιθάλης σε μεγάλους δίχρονους ναυτικούς κινητήρες Diesel. Συγκεκριμένα, σε επόμενο βήμα μπορεί να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση της σταθεράς οξειδωσης του μοντέλου Hiroyasu στα αποτελέσματα. Επίσης, θα έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η εισαγωγή περισσότερο σύνθετων μοντέλων σχηματισμού και οξειδωσης σωματιδίων αιθάλης σε κώδικες υπολογιστικής ρευστοδυναμικής. Τέλος, προτείνεται η υπολογιστική βελτιστοποίηση του προφίλ έγχυσης, σε συνέχεια της εργασίας [8], με εισαγωγή των τελικών εκπομπών σωματιδίων αιθάλης ως τρίτης αντικειμενικής συνάρτησης, από κοινού με την ειδική κατανάλωση καυσίμου και τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου.

Βιβλιογραφία

1. “Proposed Identification of Diesel Exhaust as a Toxic Air Contaminant”, Report by the Staff of the California Air Resources Board and the Office of Environmental Health Hazard Assessment, April 22, 1998
2. Abdul Khalek, I.S., “Diesel Exhaust Particle Size: Measurement Issues and Trends”, SAE Paper No. 980525, SAE International, 1998
3. Abdul Khalek, I.S., and D.B. Kittelson, “The Influence of Dilution Conditions on Diesel Exhaust Particle Size Distribution Measurements”, SAE Paper No. 1999 01 1142, SAE International, 1999
4. Alizadeh, S. and Moss, J. B., AGARD Conference Proceedings 536. Fuels and Combustion Technology for Advanced Aircraft Engines, 7-1 to 7-20, AGARD Fiuggi, Italy, 1993
5. Amsden, A.A., “KIVA-3: A KIVA Program with Block-Structured Mesh for Complex Geometries”, Los Alamos National Laboratory LA-12503-MS, 1993
6. Amsden, A.A., O'Rourke P.J. and Butler T.D., “KIVA II – A Computer Program for Chemically Reactive Flows with Sprays”, Los Alamos National Laboratory LA-11560-MS, 1989
7. Andersson, J., “UK Particle Measurement Programme: Heavy Duty Methodology Development”, Report DP02/2493, Ricardo Consulting Engineers, 2002
8. Ανδρεάδης, Π., “Βελτιστοποίηση Παραμέτρων Έγχυσης σε δίχρονους ναυτικούς κινητήρες Diesel”, Διπλωματική Εργασία Σχολής Ν.Μ.Μ., Ε.Μ.Π. 2008
9. Bagley, S.T., K.J., Baumgard, L.D., Gratz, J.J., Johnson and D.G. Leddy, “Characterization of Fuel and After Treatment Device Effects on Diesel Emissions”, Report No. 76, Health Effects Institute, 1996
10. Ballschmiter, K., H. Buchert, R. Niemczyk, A. Munder and M. Sewrev, “Automobile Exhausts versus Municipal Waste Incineration as Sources of the Polychloro Dibenzodioxins and Furans Found in the Environment”, Chemosphere, 1986
11. Baumgard, K.J., and J.H. Johnson, “The Effect of Fuel and Engine Design on Diesel Exhaust Particle Size Distribution”, SAE Paper No. 960131, SAE International, 1996
12. Bergman, M., Golovitchev, V.I., “Application of Transient Temperature vs. Equivalence Ratio Emission Maps to Engine Simulations”, SAE Technical Paper Series 2007-01-1086, 2007

13. Bockhorn H (ed) (1994) Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models, Springer
14. Bockhorn, H., Moser, A., Wenz, H. and Warnatz, J., Nineteenth Symposium (International) on Combustion, pp. 197-209, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1982
15. Bradley, D., Dixon-Lewis, G., Habik, S. E.-D. and Mushi, E. M. J., Twentieth Symposium (International) on Combustion, pp. 931-940, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1984
16. Brown, A. J. and Heywood, J. B., Combust. Sci. Tech. 58, 195-207 (1988)
17. Brown, J.E., M.J. Clayton, D.B. Harris and F.G. King, Jr., "Comparison of the Particle Size Distribution of Heavy Duty Diesel Exhaust Using a Dilution Tailpipe Sampler and In Plume Sampler During On Road Operation", J. Air Waste Management Assoc. 50, 2000
18. Curl, R. L., A.I.Ch.E.J. 9, 175-181 (1963)
19. Delichatsios, M. A., Combust. Sci. Tech. 108, 283-298 (1994)
20. Ermolin, N. E., Korobeinichev, O. P., Tereshchenko, A. G. and Fomin, V. M., Combust., Explosion Shock Waves 18, 36-38 (1982)
21. Fairweather, M., Jones, W. P. and Lindstedt, R. P., Combust. Flame 89, 45-64 (1992)
22. Fairweather, M., Jones, W. P., Ledin, H. S. and Lindstedt, R. P., Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, pp. 1067-1074, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992
23. Frenklach, M. and Wang, H., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, pp. 1559-1566, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1990
24. Fusco A, Knox-Kelecy AL, Foster DE, "Application of a Phenomenological Soot Model to Diesel Engine Combustion", COMODIA, 1994
25. Garo, A., Prado, G. and Lahaye, J., Combust. Flame 79, 226-233 (1990)
26. Gordiets, B. F., Shelepin, L. A. and Shmotkin, Y. S., Fizika Goreniya i Vzryva 18, 71-76 (1982)
27. Gore, J. P. and Faeth, G. M., Twenty-First Symposium (International) on Combustion, pp. 1521-1531, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1986
28. Gore, J. P., Ph.D., The Pennsylvania State University, University Park (1986)
29. Graham, S. C., Howard, J. B. and Rosenfeld, J. L. J., Proc. Royal Soc. London A 344, 259-285 (1975)
30. Graham, S. C., Proc. Royal Soc. Lond. A 377, 119-145 (1981)
31. Greis AE, Grunefeld G., Becker M., Pischinger S., "Quantitative Measurements of the Soot Distribution in a Realistic Common-Rail DI Diesel Engine", 2002
32. Hall, D.E., "Measurement of the Number and Mass Weighted Size Distributions of Exhaust Particles Emitted from European Heavy Duty Engines", Report 01/51, CONCAWE, 2001
33. Hecklen, J., Hudson, J. L. and Armi, L., Carbon 7 (1969)
34. Heitor, M. V. and Whitelaw, J. H., Combust. Flame 64, 1-32 (1986)
35. Hiroyasu H., Kadota T, Arai M., "Development and Use of a Spray Combustion Model to Predict Diesel Engine Efficiency and Pollutant Emissions, Part 1: Combustion Modeling", 1983
36. Horiuchi, M., K. Saito and S. Ichibara, "The Effects of Flow Through Type Oxidation Catalysts on the Particulate Reduction of 1990's Diesel Engines", SAE Paper No. 900600, SAE International, 1990
37. Hudson, J. L. and Hecklen, J., Carbon 6, 405-418 (1968)

38. Jensen, D. E., Proc. Royal Soc. Lond. A 338, 375-396 (1974)
39. Jones, J. M. and Rosenfeld, J. L. J., Combust. Flame 19, 427-434 (1972)
40. Jones, K.H., "Diesel Truck Emissions, an Unrecognized Source of PCDD/PCDF Exposure in United States", Risk Anal., 1993
41. Jones, W. P. and Lindstedt, R. P., Combust. Flame 73, 233-249 (1988)
42. Jones, W. P., Models for turbulent flows with variable density and combustion, Prediction Methods for Turbulent Flows, W. Kollmann (Ed.), pp. 379-421, Hemisphere, Washington, 1980
43. Kaario, O., "Applying Soot Phi-T Maps for Engineering CFD Applications in Diesel Engines", SAE International, 2005
44. Kaplan, C. R., Back, S. W., Oran, E. S. and Elzey, J. L., Combust. Flame 96, 1-21 (1994)
45. Kennedy, M., "Models of Soot Formation and Oxidation", Elsevier Science Ltd. Paper, 1997
46. Kent, J. H. and Honnery, D. R., Soot mass growth in laminar diffusion flames – parametric modelling, Soot Formation in Combustion, H. Bockhorn (Ed.), pp. 199-218, Springer - Verlag, Berlin, 1994
47. Kent, J. H. and Honnery, D., Combust. Sci. Tech. 54, 383-397 (1987)
48. Kent, J. H., Jander, H. and Wagner, H. G., Eighteenth Symposium (International) on Combustion, pp. 1117-1126, The Combustion Institute, 1980
49. Kesten, A. S., Sangiovanni, J. J. and Goldberg, P., ASME 79-GT-lsr-12 (1979)
50. Kitamura, T., Ito, T., Senda, J., Fujimoto, H., "Mechanism of Smokeless Diesel Combustion with Oxygenated Fuels Based on the Dependency of the Equivalence Ratio and Temperature on Soot Particles Information", International Journal of Engine Research, Vol. 3, No 4, pp. 223-247, 2002
51. Kittelson, D.B., "Engines and Nanoparticles: A Review", J. Aerosol Sci., 1998
52. Kittelson, D.B., W.F. Watts and J. Johnson, "Diesel Aerosol Sampling Methodology – CRC E 43: Final Report", University of Minnesota, Report for the Coordinating Research Council, 2002
53. Kollmann, W., Kennedy, I. M., Metternich, M. and Chen, J.-Y., Application of a soot model to a turbulent ethylene diffusion flame, Soot Formation in Combustion, H. Bockhorn (Ed.), pp. 503-526, Springer-Verlag, Berlin, 1994
54. Kouremenos, D. A., Rakopoulos, C. D., Hountalas D. and Kotsiopoulos, P., Forschung im Ingenieurwesen 56, 22-32 (1990)
55. Koylu, U. O., Faeth, G. M., Farias, T. L. and Carvalho, M. G., Combust. Flame 100, 621-633 (1995)
56. Kyriakides, S. C., Dent, J. C. and Mehta, P. S., SAE Technical Paper Series 860330 (1986)
57. Καϊκτσής, Α., "Καύση", Σημειώσεις Ε.Μ.Π., 2006
58. Κυρτάτος, Ν.Π., "Ναυτικοί Κινητήρες Diesel – Θέματα Σχεδίασης και Λειτουργίας", Εκδόσεις Συμμετρία, 1993
59. Lee, K. B., Thring, M. W. and Beer, J. M., Combust. Flame 6, 137-145 (1962)
60. Leung, K. M., Lindstedt, R. P. and Jones, W. P., Combust. Flame 87, 289-305 (1991)
61. Lindstedt, P. R., Simplified soot nucleation and surface growth steps for non-premixed flames, Soot Formation in Combustion, H. Bockhorn (Ed.), pp. 417-439, Springer-Verlag, Berlin, 1994

62. Lindstedt, P., A simple reaction mechanism for soot formation in non-premixed flames, *Aerothermodynamics in Combustors*, R. S. Lee, J. H. Whitelaw and T. S. Wung (Eds), pp. 145-156, Springer-Verlag, Berlin, 1992
63. Ludu A. "Ultra Low Emissions a Great Challenge for Large Bore Engines", ASME Icefall Meeting, September 2009
64. Magnussen, B. F., Hjertager, B. H., Olsen, J. G. and Bhaduri, D., Seventeenth Symposium (International) on Combustion, pp. 1383-1393, The Combustion Institute, 1978
65. Majewski, W.A. and Khair, M.K., "Diesel Emissions and Their Control", SAE International, 2006
66. Mayer K., Spicher U., "Optical Investigations on Combustion in a DI Diesel Engine with an Endoscopic System and the Two-Color-Method", ASME ICE Spring Congress, 2000
67. Mehta, P. S., Gupta, A. K. and Gupta, C. P., SAE Technical Paper Series 881251 (1988)
68. Merkel, G.A., W.A., Cutler and C.J. Warren, "Thermal Durability of Wall Flow Ceramic Diesel Particulate Filters", SAE Paper No. 2001 01 0190, SAE International, 2001
69. Miller, J. H., Honnery, D. R. and Kent, J. H., Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, pp. 1031-1039, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992
70. Moss, J. B., Stewart, C. D. and Syed, K. J., Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, pp. 413-423, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988
71. Mulholland, G. W., Global soot growth model, *Fire Safety Science*, C. E. Grant and P. J. Pagni (Eds), pp. 709-718, Hemisphere Publishing Corp., Washington, 1986
72. Nagle J., Strickland Constable RF, "Oxidation of Carbon between 1000-2000°C", Proc. 5th Conf on Carbon, Pergamon Press, 1962
73. Nishida, O. and Mukohara, S., *Combust. Flame* 47, 269-279 (1982)
74. Peters, N., "Turbulent Combustion", Cambridge University Press, 2000
75. Pratt, D. T., *Prog. Energy Combust. Sci.* 1, 73 (1975)
76. Pundir, P.B., "Engine Emissions, Pollutant Formation and Advances in Control Technology", Alpha Science, 2007
77. Puri, R., Santoro, R. J. and Smyth, K. C., *Combust. Flame* 97, 125-144 (1994)
78. Purl, R., Moser, M., Santoro, R. J. and Smyth, K. C., Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion pp. 1015-1022, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992
79. Said, R., Garo, A. and Borghi, R., *Combust. Flame* 108, 71-86 (1997)
80. Santoro, R. J., Yeh, T. T., Horvath, J. J. and Semerjian, H. G., *Combust. Sci. Tech.* 53, 89-115 (1987)
81. Schubiger RA, Boulouchos K, Eberle MK, "Rußbildung und Oxidation bei der dieselmotorischen Verbrennung", *Motortechnische Zeitschrift MTZ*, 2002
82. Sivathanu, Y. R. and Faeth, G. M., *Combust. Flame* 82, 211-230 (1990)
83. Sivathanu, Y.R. and Gore, J.P., *Combust Flame* 97, 161-172 (1994)
84. Smith, G., *Combust. Flame* 48, 265-272 (1982)
85. Smyth, K. C., Miller, J. H., Dorfman, R. C., Mallard, W. G. and Santoro, R. J., *Combust. Flame* 62, 157-181 (1985)
86. Stewart, C. D., Syed, K. J. and Moss, J. B., *Combust. Sci. Tech.* 75, 211-226 (1991)

87. Stiesch G., "Phänomenologisches Multizonen-Modell der Verbrennung und Schadstoffbildung im Dieselmotor. Ph.D. Thesis", University of Hanover, 1999
88. Stiesch, G., "Modeling Engine Spray and Combustion Processes", Springer, 2003
89. Surovikin, V. F., *Khimiya Tverdogo Topliva* 10, 111-122 (1976)
90. Syed, K. J., Stewart, C. D. and Moss, J. B., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, pp. 1533-1541, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1990
91. Tesner, P. A., Snegiriova, T. D. and Knorre, V. G., *Combust. Flame* 17, 253-260 (1971)
92. Tesner, P. A., Tsygankova, E. I., Guilazetdinov, E. I., Zuyev, V. P. and Loshakova, G. V., *Combust. Flame* 17, 279 (1971).
93. Tobias, H.J., D.E. Beving, P.J. Ziemann, H. Sakurai, M. Zuk, P. McMurry, D.Zarling, R. Waytulonis, D.B. Kitelson, "Chemical Analysis of Diesel Engines Nanoparticles Using a Nano DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer", *Environ. Sci. Technol.* 35, 2001
94. Vandsburger, U., Kennedy, I. M. and Glassman, I., *Combust. Sci. Tech.* 39, 263-285 (1984)
95. Villasenor, R. and Kennedy, I. M., Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, pp. 1023-1030, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1992
96. Wachter, W.F., Analysis of Transient Emission Data of a Model Year 1991 Heavy Duty Diesel Engine", SAE 900443, SAE International, 1990
97. Walters, R.B., 1988 "A Generator for the Production of Sulfuric Acid Coated Diesel Soot Aerosols", *Atmospheric Environ*
98. Wang, T. S., Matula, R. A. and Farmer, R. C., Twentieth Symposium (International) on Combustion, pp. 1149, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981
99. Warnatz, J., Maas U., Dibble RW *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation , Experiments, Pollutant Formation*, Springer, 2001
100. Wieschnowsky, U., Bockhorn, H. and Fetting, F., Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, pp. 343-352, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988
101. Williams, F. A., *Combustion Theory*, Benjamin/Cummings Menlo Park, CA, 1985
102. Williams, P.T., "The Relation between Polycyclic Aromatic Compounds in Diesel Fuels and Exhaust Particulates", *Fuel* 65, 1986
103. Young, K. J. and Moss, J. B., *Combust. Sci. Tech.* 105, 33-53 (1995)
104. Young, K. J., Stewart, C. D. and Moss, J. B., Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1994