

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ [Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος] [Εργαστήριο Τεχνικής Θερμοδυναμικής και Εφαρμογών Στατιστικής Μηχανικής]

ΣΠΟΥΔΑΣΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αριθμητική Προσομοίωση και Ανάλυση Προαναμεμειγμένων και Ελεύθερα Διαδιδόμενων Φλογών, καθώς και Φλογών Αντιρροής Διάχυσης σε Μίγματα Υδρογόνου-Μεθανίου

Δημήτριος Κεσίδης

1085181

Κούτμος Παναγιώτης, Καθηγητής

ΠΑΤΡΑ, Ιανουάριος/2025

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών Δημήτριος Κεσίδης

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

© 2025 - Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας δεν υποδηλοί την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. Κατά τη συγγραφή τηρήθηκαν οι αρχές της ακαδημαϊκής δεοντολογίας.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αριθμητική Προσομοίωση και Ανάλυση Προαναμεμειγμένων και Ελεύθερα Διαδιδόμενων Φλογών, καθώς και Φλογών Αντιρροής Διάχυσης σε Μίγματα Υδρογόνου-Μεθανίου

Στην σημερινή εποχή, η ανάγκη για εύρεση νέων αποδοτικών καυσίμων με χαμηλή εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου είναι πιο μεγάλη από ποτέ. . Η χρήση παραδοσιακών καυσίμων οδηγεί σε αυξημένες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, όπως το CO₂, συμβάλλοντας στην κλιματική αλλαγή. Επιπλέον, η περιορισμένη διαθεσιμότητα των ορυκτών πόρων ενισχύει την ανάγκη για ανανεώσιμες και καθαρές εναλλακτικές λύσεις. Το υδρογόνο αναδεικνύεται ως ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, αφού χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και η καύση του δεν συνοδεύεται από εκπομπές οξειδίων του άνθρακα, αφού παράγει μόνο νερό ως υποπροϊόν κατά την καύση του. Φυσικά, η ανάπτυξη υποδομών για την παραγωγή, αποθήκευση και διανομή υδρογόνου αποτελεί πρόκληση, αλλά και ευκαιρία για τη βιώσιμη μετάβαση σε μια οικονομία καθαρής ενέργειας.

Η παρούσα εργασία αφορά την μελέτη της επίδρασης της προσθήκης μικρής ποσότητας υδρογόνου στο μεθάνιο, συγκεκριμένα εξετάζονται οι περιπτώσεις συγκεντρώσεων υδρογόνου 0, 10 και 20%, μέσω συγκεκριμένων χαρακτηριστικών της καύσης. Πιο συγκεκριμένα, με χρήση του λογισμικού της ANSYS Chemkin, προσομοιώνεται η καύση του μίγματος μεθανίου-υδρογόνου για τις 3 περιπτώσεις συγκεντρώσεων σε δύο διαφορετικούς αντιδραστήρες. Με χρήση του αντιδραστήρα προαναμεμιγμένης στρωτής ταχύτητας φλόγας, η διερεύνηση πραγματοποιείται μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα υδρογόνου στο καύσιμο, ενώ πραγματοποιείται παραμετροποίηση ως προς τον λόγο ισοδυναμίας του μίγματος μεθανίου-υδρογόνου στο εύρος τιμών 0.7 – 1.4. Με τον τρόπο αυτό θα εξεταστεί η επίδραση της προθήκης υδρογόνου, στην Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

στρωτή ταχύτητα του μετώπου φλόγας, στην θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας, καθώς και στις συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO, OH, C₂H₂. Για την μοντελοποίηση φλόγας διάχυσης, επιστρατεύτηκε ο αντιδραστήρας αντιρροής με αντικριστά ακροφύσια, στον οποίο η παραμετρική μελέτη έγινε ως προς τον εφαρμοζόμενο ρυθμό παραμόρφωσης στη φλόγα, μεταβάλλοντας φυσικά την περιεκτικότητα του υδρογόνου στο καύσιμο. Η διερεύνηση και σε αυτόν τον καυστήρα θα πραγματοποιηθεί, εξετάζοντας τα αποτελέσματα που θα προκύψουν στα χαρακτηριστικά της καύσης, δηλαδή στην αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας και στις συγκεντρώσεις των παραγόμενών NO, OH, C₂H₂. Για όλες τις προσομοιώσεις, χρησιμοποιείται ο χημικός μηχανισμός GRI-Mech 3.0 που περιλαμβάνει 53 χημικά στοιχεία.

Λέξεις κλειδιά:

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Μίγμα μεθανίου-υδρογόνου, φλόγες προανάμιξης, φλόγα διάχυσης , χημικοί μηχανισμοί, στρωτή

φλόγα

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

ABSTRACT

Numerical Simulation and Analysis of Premixed and Freely Propagating Flames, and

Diffusion Counterflow Flames in Hydrogen-Methane Mixtures

Dimitrios Kesidis

In today's era, the need to find new efficient fuels with low greenhouse gas emissions is more pressing than ever. The use of traditional fuels leads to increased greenhouse gas emissions, such as CO₂, contributing to climate change. Furthermore, the limited availability of fossil resources reinforces the need for renewable and clean alternative solutions. Hydrogen emerges as a promising fuel with a low environmental footprint, characterized by high energy density, and its combustion does not produce carbon oxides, as it only generates water as a by-product. Although, the development of infrastructure for production, storage, and distribution of hydrogen presents a challenge but also an opportunity for a sustainable transition to a clean energy economy.

This study focuses on examining the impact of adding a small amount of hydrogen to methane, specifically investigating cases with hydrogen concentrations of 0%, 10%, and 20% through specific combustion characteristics. Using the ANSYS Chemkin software, the combustion of the methane-hydrogen mixture is simulated for the three concentration cases in two different reactors. By employing the premixed laminar flame speed reactor, the investigation is conducted by varying the hydrogen content in the fuel, while parameterization is performed with respect to the equivalence ratio of the methane-hydrogen mixture in the range of 0.7-1.4. In this way, the effect of hydrogen addition on the laminar flame speed, adiabatic flame temperature, and the concentrations of the produced NO, OH, and C₂H₂ will be examined.

For the modeling of diffusion flames, the counterflow reactor with opposing nozzles was utilized, where the parametric study was conducted concerning the applied strain rate on the flame, naturally varying the hydrogen content in the fuel. The investigation in this burner will also examine the results obtained in combustion characteristics, namely the adiabatic flame temperature

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

and the concentrations of the produced NO, OH, and C₂H₂. For all simulations, the GRI-Mech 3.0 chemical mechanism, which includes 53 chemical species, is used.

Key Words:

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Methane-hydrogen mixture, Premixed Flames, Diffusion flames, Chemical Mechanisms, laminar

flame

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

KATAΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Ταξινόμηση Προβλημάτων Καύσης	. 8
Πίνακας 2: Ιδιότητες του CH4 και του H2 ως καύσιμα	31

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

καταλογός εικονών

Εικόνα 20: Αποτελέσματα για το NO, $2^{o_{\varsigma}}$ καυστήρας , a=80 s ⁻¹	6
Εικόνα 21: Αποτελέσματα για την Τ, 2°ς καυστήρας , a=120 s ⁻¹	7
Εικόνα 22: Αποτελέσματα για το OH, $2^{o\varsigma}$ καυστήρας , a=120 s ⁻¹	8
Εικόνα 23: Αποτελέσματα για το C_2H_2 , $2^{o_{\varsigma}}$ καυστήρας , $a=120 \text{ s}^{-1}$	9
Εικόνα 24: Αποτελέσματα για το NO, $2^{\circ\varsigma}$ καυστήρας , a=120 s ⁻¹	9
Εικόνα 25: Αποτελέσματα για την Τ, 2°ς καυστήρας , a=160 s ⁻¹ 8	0
Εικόνα 26: Αποτελέσματα για το OH, $2^{\circ\varsigma}$ καυστήρας , a=160 s ⁻¹ 8	0
Εικόνα 27: Αποτελέσματα για το C_2H_2 , $2^{o\varsigma}$ καυστήρας , a=160 s ⁻¹ 8	1
Εικόνα 28: Αποτελέσματα για το NO, $2^{\circ\varsigma}$ καυστήρας , a=160 s ⁻¹ 8	1
Εικόνα 29: Αποτελέσματα για την Τ, 2°ς καυστήρας , a=200 s ⁻¹ 8	2
Εικόνα 30: Αποτελέσματα για το OH, $2^{\circ\varsigma}$ καυστήρας , a=200 s ⁻¹ 8	2
Εικόνα 31: Αποτελέσματα για το C_2H_2 , $2^{o_{\varsigma}}$ καυστήρας , a=200 s ⁻¹ 8	3
Εικόνα 32: Αποτελέσματα για το NO, 2°ς καυστήρας , a=200 s ⁻¹ 8	3

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

Σύμβολο	Ορισμός	
S _L [m/s]	Ταχύτητα διάδοσης μετώπου στρωτής φλόγας	
H [kJ/kg]	Θερμογόνος δύναμη	
T _{max} [K]	Θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας	
A/F [-]	Λόγος μάζας καυσίμου-αέρα	
F/O [-]	Λόγος μάζας καυσίμου-οξειδωτικού	
(F/O) _{st} [-]	Στοιχειωμετρική αναλογία καυσίμου οξειδωτικού	
Φ[-]	Λόγος ισοδυναμίας (Equivalence ratio)	
y [-]	Κλάσμα μάζας	
x [-]	Γραμμομοριακό κλάσμα	
P [Pa]	Στατική πίεση	
M _i [kg/kmol]] Γραμμομοριακό βάρος του i συστατικού	
V ² i,r	Στοιχειωμετρικός συντελεστής αντιδρώντων	
V [°] i,r	Στοιχειωμετρικός συντελεστής προϊόντων	
c _i [kmol/m ³]	Γραμμομοριακή συγκέντρωση του Ι συστατικού	
k _f [-]	Ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης	
k _b [-]	k _b [-] Ειδική σταθερά ρυθμού αντίστροφης αντίδρασης	
N _s Αριθμός συστατικών σε μια αντίδραση		

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

t [s]	t [s] Χρόνος	
ω [kmol/m ³ s]	Ρυθμός παραγωγής/κατανάλωσης ενός συστατικού	
$\tau_{ch}[s]$	Χρονική κλίμακα μιας αντίδρασης	
K _c [-]	Σταθερά χημικής ισορροπίας	
E _a [cal/mol]	Ενέργεια ενεργοποίησης	
T _a [K]	Θερμοκρασία ενεργοποίησης	
Rº [J/kmol*K]	Παγκόσμια σταθερά αερίων	
A [-]	Προ-εκθετικός παράγοντας	
B [-]	Σταθερά στον νόμο του Arrhenius	
Ar [-]	Σταθερά Arrhenius	
V _i [m/s]	Μέση ταχύτητα του συστατικού i	
m _i [kg]	Μάζα του συστατικού i	
k	Σταθερά Boltzmann	
Zi,j	Αριθμός συγκρούσεων μεταξύ των μορίων i,j	
A°	A ^o Αριθμός Avogadro	
E* [J]	Ενέργεια σύγκρουσης μεταξύ των μορίων	

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ПЕРІЛНΨН V
ABSTRACTVIII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝΧΙ
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝΧΙΙ
ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙΧΙΥ
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑΧVΙ
ΠΡΟΛΟΓΟΣ1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ⁰ – ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ
1.1 ΟΡΙΣΜΌΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΈΝΟΥ ΤΗΣ ΚΑΎΣΗΣ
1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΆ ΜΕΓΈΘΗ ΤΗΣ ΚΑΎΣΗΣ
1.3 KAΎΣIMA 4
1.4 ΣΎΓΧΡΟΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΈΣ ΤΗΣ ΚΑΎΣΗΣ5
1.5 ΤΑΞΙΝΌΜΗΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΈΝΩΝ ΚΑΎΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΏΝ
ΦΛΟΓΩΝ8
1.5.1 Φλόγες Πλήρους Πρόσμιξης (Premixed Flames)
1.5.2 Φλόγες Διάχυσης (Diffusion Flames)12
1.5.3 Φλόγες Μερικής Πρόσμιξης (Partially Premixed Flames)
1.5.4 Φλόγες Διαστρωμάτωσης (Stratified Flames)13
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

1.6 ΕΠΊΔΡΑΣΗ ΦΥΣΙΚΏΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΏΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΏΝ ΣΤΗΝ ΤΑΧΎΤΗΤΑ		
ΔΙΆΔΟΣΗΣ ΤΗΣ ΦΛΌΓΑΣ14		
1.6.1	Φυσικές Μεταβολές15	
1.6.2 Xŋ	μικές Μεταβολές15	
1.7 ΦΑΙΝΌΜ	ΙΕΝΑ ΟΠΙΣΘΟΔΡΌΜΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΜΦΥΣΉΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΦΛΌΓΑΣ	
(FLASH-BAC	CK/BLOW-OFF) 16	
1.8 ΦΑΙΝΌΜ	ΕΝΟ ΑΠΟΚΌΛΛΗΣΗΣ (LIFT-OFF)16	
1.9 ΕΠΙΠΤΩ	ΣΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΎΣΗΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΆΛΛΟΝ – ΕΚΠΟΜΠΉ ΡΎΠΩΝ. 17	
1.9.1	Διοξείδιο του Άνθρακα – CO2	
1.9.2 Mo	νοξειδίου του Άνθρακα – CO18	
1.9.3 Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες – UHC19		
1.9.4	Οξείδια του Αζώτου - ΝΟχ	
1.9.5 Oξa	είδια του Θείου- SOx	
1.9.6	Αιθάλη – Soot	
1.10 ЕТАН РС	ΟΪΚΏΝ ΠΕΔΊΩΝ – ΤΥΡΒΏΔΗ ΚΑΎΣΗ	
1.10.6	Στρωτό Ροϊκό Πεδίο (Laminar Flow)24	
1.10.2	Τυρβώδης Ροϊκό Πεδίο (Turbulence Flow)25	
1.10.3	Χαρακτηριστικά Τυρβώδους Φλόγας:	
1.11 МПГМА	ΤΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΦΥΣΙΚΟΎ ΑΕΡΊΟΥ ΜΕ ΥΔΡΟΓΌΝΟ (CH4-H2) 28	
1.11.1 По	αραγωγή και Αποθήκευση Υδρογόνου (Η2)	
1.11.2	Εμπλουτισμός Καυσίμου Μεθανίου με Υδρογόνο	
Τμήμα Μηχανολόγ	ων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και	

	1.11.3	Οξείδωση Μίγματος CH4-H233	
2	2 ΚΕΦΆΛΑΙΟ 2 ⁰ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ – ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ		
	2.1 XHMIK'H KINHTIK'H 3		
	2.2.1	Ο Νόμος Δράσης των Μαζών37	
	2.1.2	Αμφίδρομες Αντιδράσεις38	
	2.1.3	Αντιδράσεις Πολλαπλών Βημάτων 40	
	2.1.4	Προσέγγιση της Μόνιμης Κατάστασης (Steady Stade)	
	2.1.5	Προσέγγιση της Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium)	
	2.1.6	Προσέγγιση των Συνολικών ή Ημι-συνολικών (Global or Semi-Global)	
	Αντιδρ	άσεων	
	2.2 OI	εΩΡΊΕΣ ΡΥΘΜΏΝ ΑΝΤΊΔΡΑΣΗΣ 44	
	2.2.1 O	Νόμος του Arrhenious 44	
	2.2.2	Ενέργεια Ενεργοποίησης45	
	2.2.3	Η Θεωρία των Συγκρούσεων46	
	2.3 XHMIK	Ο-ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟΊ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΊ50	
3	КЕФАЛАІС	Ο 3 ⁰ – ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ CHEMKIN	
ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ			
	3.1 ГENIKA	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΆ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΆΜΜΑΤΟΣ CHEMKIN 53	
	3.2 ΒΑΣΙΚΟ	ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΉΡΕΣ ΤΟΥ CHEMKIN	
3.3 ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΉ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΊΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΊΑΣ			
	3.3.1 Av	ντιδραστήρας προαναμεμιγμένης στρωτής ταχύτητας φλόγας60	
Τμή	μα Μηχανολό	ογων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και	

	3.	3.2 Αντιδραστήρας φλόγας διάχυσης αντιρροής με αντικριστά ακροφύσια 61
4.0	K	ΕΦΑΛΑΙΟ 4 ⁰ – ΑΠΟΤΕΛΈΣΜΑΤΑ64
	4.1 АП	ΟΤΕΛΈΣΜΑΤΑ 1 ^{ογ} ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΉΡΑ64
	4.2 АП	ΟΤΕΛΈΣΜΑΤΑ 2 ^{ογ} ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΉΡΑ70
5.0	K	ΕΦΆΛΑΙΟ 5 ⁰ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΗΣ
EP	ΓΑΣΙΑΣ	
BIE	вліогр	АФІА 86
ПА	PAPTH	MA AERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
	A.2	ENOTHTA 1 ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
	A.3	ENOTHTA 2 ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

προλογος

Καθώς η σπουδαστική εργασία αποτελεί την πρώτη σημαντική εργασία που εκπονεί ένας φοιτητής και μελλοντικός επιστήμονας, θεωρώ χρέος μου να ευχαριστήσω όσους με βοηθήσαν στην ακαδημαϊκή μου πορεία μέχρι σήμερα. Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω της θερμότερες μου ευχαριστίες προς τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Παναγιώτη Κούτμο, ο οποίος καθ' όλη την πορεία της παρούσας εργασίας προσέφερε αμέριστα την βοήθεια, την στήριζη και την καθοδήγησή του. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω εξίσου τον υποψήφιο Διδάκτωρ του τμήματος, κύριο Μιχαήλ Μανουδάκη, του οποίου η καθοδήγηση και η στήριζη ήταν καταλυτική, σε οπουδήποτε κομμάτι της εργασίας χρειάστηκα βοήθεια. Τέλος, θα ήθελα να αποδώσω ιδιαίτερες ευχαριστίες προς την οικογένειά μου, των οποίων η υποστήριζη και η ηθική και ψυχολογική συμπαράσταση ήταν παραπάνω από σπουδαία καθ΄ 'όλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1⁰ – ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν σε σύντομη μορφή η θεωρία και τα χαρακτηριστικά μεγέθη που διέπουν το επιστημονικό πεδίο της καύσης, ενώ θα αναφερθούν οι διαφορετικές κατηγορίες και οι σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές της. Ασφαλώς, η εκτενής μελέτη της καύσης αποτελεί μια διεπιστημονική έρευνα, αφού εμπεριέχει κομμάτια από διάφορα επιστημονικά πεδία όπως θερμοδυναμική, θερμοχημεία, χημική κινητική, ρευστομηχανική, μετάδοση θερμότητας, επιστήμη των υλικών, περιβαλλοντική επιστήμη.

1.1 Ορισμός του Φαινομένου της Καύσης

Με τον όρο καύση ορίζεται οποιαδήποτε χημική αντίδραση συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας και φωτός. Πιο συγκεκριμένα, οι καύσεις είναι εξώθερμες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ ενός τουλάχιστον καυσίμου και ενός τουλάχιστον οξειδωτικού μέσου. Αν και παλαιότερα υπήρχε η αντίληψη πως η καύση αναφέρεται αποκλειστικά σε αντίδραση με το οξυγόνο (O₂), σήμερα γνωρίζουμε πως διάφορα άλλα στοιχεία όπως το φθόριο (F₂) και το χλώριο (Cl₂) μπορούν να λάβουν τον ρόλο του οξειδωτικού και να προκληθεί καύση. Αξίζει να σημειωθεί πως όταν αναφέρεται ο όρος καύση χωρίς περεταίρω διευκρίνιση, είθισται να παραπέμπει σε καύση με οξειδωτικό μέσο οξυγόνο ή αέρα.

1.2 Χαρακτηριστικά Μεγέθη της Καύσης

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Η ενότητα αυτή περιέχει αναλυτικά τα μεγέθη που απαιτούνται να προσδιοριστούν για τον

πλήρη ορισμό του φαινομένου της καύσης.

- Η: Θερμογόνος δύναμη (ενέργεια) του καυσίμου (Θ.Ε.Κ). Ορίζεται ως η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την πλήρη καύση του καυσίμου, όταν τα προϊόντα της καύσης ψυχθούν και επανέλθουν στην αρχική θερμοκρασία. Ανώτερη και κατώτερη Θ.Ε.Κ ονομάζονται οι θερμογόνες δυνάμεις που αντιστοιχούν στην πλήρη συμπύκνωση του νερού που υπάρχει στα προϊόντα της καύσης, στις περιπτώσεις που αυτό βρίσκεται σε υγρή ή αέρια φάση, αντίστοιχα.
- T_{max}: Θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας. Πρόκειται για την τελική θερμοκρασία στην οποία φθάνουν τα προϊόντα μιας διεργασίας καύσης, η οποία λαμβάνει χώρα υπό αδιαβατικές συνθήκες, χωρίς παραγωγή έργου ή μεταβολές στην κινητική και δυναμική ενέργεια του συστήματος. Αποτελεί την μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί για δεδομένα αντιδρώντα, αφού οι απώλειες θερμότητες και η ατελής καύση τείνουν να μειώσουν την θερμοκρασία των προϊόντων.
- Α/F: Αναλογία μάζας αέρα-καυσίμου
- F/O: Αναλογία μάζας καυσίμου-οξειδωτικού
- (F/O)_{st}: Στοιχειωμετρική αναλογία καυσίμου-οξειδωτικού. Όταν η αναλογία των αντιδρώντων είναι η στοιχειομετρική, πραγματοποιείται πλήρης (τέλεια) καύση και χαρακτηρίζεται από απουσία οξειδωτικού στα προϊόντα.
- y: Κλάσμα μάζας
- **x**: Γραμμομοριακό κλάσμα mol
- Φ=(F/O) / (F/O)st: Λόγος Ισοδυναμίας (equivalence ratio). Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της αναλογίας καυσίμου-αέρα σε σχέση με την στοιχειωμετρική αναλογία. Συγκεκριμένα, για Φ=1 υπάρχει στοιχειωμετρικό μίγμα, για Φ<1 υπάρχει φτωχό μίγμα καυσίμου-αέρα (lean), ενώ για Φ>1 το μίγμα χαρακτηρίζεται πλούσιο (rich).
- SL: Ταχύτητα διάδοσης του στρωτού μετώπου της φλόγας (flame speed). Είναι η ταχύτητα με την οποία ένα επίπεδο μέτωπο φλόγας διαδίδεται σε διεύθυνση κάθετη προς αυτό και σε σχέση με το φρέσκο άκαυστο μίγμα των αντιδρώντων. Η ταχύτητα αυτή διαφοροποιείται από στρωτή σε τυρβώδη φλόγα, ενώ μονάδα μέτρησης της είναι τα m/s ή cm/s.
- Όρια ευφλεκτότητας (Flammability limits): Καθορίζουν το εύρος τιμών του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-οξειδωτικού μέσα στο οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί καύση.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Για την ύπαρξη φλόγας απαιτούνται κατάλληλες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου καυσίμου-οξειδωτικού. Οι παράμετροι αυτοί, οριοθετούν μια περιοχή, εντός της οποίας, εάν δοθεί ένα ποσό ενέργειας το μίγμα αναφλέγεται.



Εικόνα 1: Ενδεικτικά διαγράμματα Ορίων Ευφλεκτότητας

1.3 Καύσιμα

Καύσιμο ονομάζεται μια ουσία η οποία καίγεται με εξώθερμη χημική αντίδραση, παρουσία κάποιου οξειδωτή, παράγοντας θερμότητα. Τα καύσιμα χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα τεχνικών εφαρμογών για την παραγωγή θερμικής ενέργειας. Ανάλογα με την προέλευση ή την κατάσταση τους, τα καύσιμα μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες:

- Φυσικά καύσιμα: ξύλο, λιθάνθρακες, αργό πετρέλαιο
- Τεχνητά καύσιμα: βενζίνη, κηροζίνη, diesel

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

- Στερεά καύσιμα: λιγνίτης, ξύλο, κάρβουνο
- Υγρά καύσιμα: diesel, οινόπνευμα, μαζούτ
- Αέρια καύσιμα: υδρογόνο, φυσικό αέριο, φωταέριο

Επιπλέον, με την ραγδαία ανάπτυξη της πυρηνικής τεχνολογίας που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια, τα καύσιμα που αναφέρθηκαν προηγουμένως χαρακτηρίζονται συμβατά καύσιμα, για να διαγωρίζονται από τα πυρηνικά καύσιμα όπως είναι το ουράνιο.

Φυσικά, η αποδοτική και ασφαλής συμπεριφορά των επιμέρους συσκευών μιας διαδικασίας καύσης είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ποιότητα, καταλληλόλητα και λειτουργική συμπεριφορά των καυσίμων που χρησιμοποιούνται. Συνεπώς, η ανάπτυξη στην τεχνολογία της καύσης είναι αλληλεξαρτώμενη από την πρόοδο στην τεχνολογία των καυσίμων, γι' αυτό γίνονται συνεχώς προσπάθειες βελτίωσης των υπάρχων καυσίμων αλλά και ανακάλυψης νεών.

1.4 Σύγχρονές Εφαρμογές της Καύσης

Παρά τη μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων εναλλακτικών πηγών ενέργειας που υπάρχουν στη σύγχρονη εποχή, το 85% της πρωτογενής ζήτησης ενέργειας εξακολουθεί να καλύπτεται από την καύση ορυκτών καυσίμων ή βιοκαύσιμων. Οι σύγχρονες εφαρμογές καύσης εκτείνονται σε πολλούς τομείς και χρησιμοποιούνται τόσο για την παραγωγή ενέργειας όσο και για την κάλυψη βιομηχανικών και καθημερινών αναγκών. Όπως είναι γνωστό, οι εγκαταστάσεις αστικής κεντρικής θέρμανσης και βιομηχανικής παραγωγής προϊόντων μεταλλουργίας, ενέργειας και Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος

πετροχημικών, χρησιμοποιούν συσκευές καύσης στερεών, υγρών ή αέριων καυσίμων (λέβητες, κλίβανοι). Φυσικά, μορφές καύσης αποτελούν μέχρι και σήμερα την βασική πηγή θέρμανσής για οικιακές χρήσεις, με πιο σύνηθες εφαρμογές να είναι οι λέβητες φυσικού αερίου για θέρμανση οικείας ή οι κουζίνες αερίου που χρησιμοποιούνται στο μαγείρεμα. Σπουδαία είναι η συνεισφορά της θεωρίας της καύσης, στον υπολογισμός των χαρακτηριστικών λειτουργίας του θαλάμου καύσης των αεριοστροβίλων. Τα κυριότερα από τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η αποτελεσματική σταθεροποίηση του μετώπου φλόγας μέσω bluff bodies, η απόδοση και η σταθερότητα της καύσης ,την εκπομπή ρύπων και την κατανομή της θερμοκρασίας. Ταυτόχρονα, στη σύγχρονη εποχή τα επίγεια, θαλάσσια και εναέρια μέσα μεταφοράς, καθώς και τα μέσα διαστημικής τροχιάς, χρησιμοποιούν κατά κύριο λόγο μηχανές εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ). Επιπλέον, σημαντική συνεισφορά έχει η μελέτη της καύσης στην ασφάλεια, καθώς γίνονται προσπάθειες για την βελτίωση της τεχνολογίας ανίχνευσης πυρκαγιάς και την κατανόηση της δυναμικής της εξάπλωσης μιας πυρκαγιάς, δομικής ή δασικής. Τέλος, η μελέτη της καύσης ανοίγει διάπλατα τον δρόμο για εισαγωγή στη βιομηχανία νέων καυσίμων, με μειωμένη εκπομπή ρύπων, σε μια προσπάθεια αντιμετώπισης της κλιματικής αλλαγής που ταλαιπωρεί τον πλανήτη.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και



Εικόνα 2: Τομή κινητήρα turbofan



Εικόνα 3: Βασικά μέρη μιας Μ.Ε.Κ

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

1.5 Ταξινόμηση των Φαινομένων Καύσης και Των Διαφορετικών Φλογών

Η καύση είναι μια πολύπλοκη χημική διαδικασία, και τα φαινόμενά της μπορούν να ταξινομηθούν με βάση διάφορα χαρακτηριστικά όπως ο τρόπος και οι συνθήκες καύσης, η ταχύτητα της καύσης, η εμφάνιση φλόγας, η φάση των αντιδρώντων και πολλά άλλα. Στον Πίνακα [1] που ακολουθεί, παρατίθενται αναλυτικά η ταξινόμηση των διαφόρων φαινομένων της καύσης.

ΣΥΝΘΉΚΗ ΚΑΥΣΗΣ	Т	ΤΑΞΙΝΟΜΙΣΗ	
Είδος Ροής	Στρωτή	Τυρβώδης	
Εμφάνιση Φλόγας	Με Φλόγα	Χωρίς Φλόγα	
Χρονική Εξάρτηση	Μόνιμη	Μη Μόνιμη	
Χωρική Εξάρτηση	Μονοδιάστατη	Δισδιάστατη/Τρισδιάστατη	
Ανάμειξη Αντιδρώντων	Προαναμειγμένα	Μη Προαναμειγμένα	
Ταχύτητα Ροικού Πεδίου	Υποηχητική	Υπερηχητική	
Φάση των Αντιδρώντων	Μονοφασική	Πολυφασική	
Επίδραση	Συμπιεστή	Ασυμπίεστη	
Συμπιεστότητας			
Μετάδοση Θερμότητας	Φυσική	Εξαναγκασμένη	
Ρυθμός Αντίδρασης	Χημική Ισορροπία	Πεπερασμένος ρυθμός	
		αντίδρασης	

Πίνακας 1 Ταξινόμηση Προβλημάτων Καύσης

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Μια εξίσου σημαντική με τις παραπάνω ιδιότητα για να κατηγοριοποιηθούν τα φαινόμενα της Καύσης αποτελεί ο βαθμός εξάρτησης αυτών από την χημική κινητική και την διάχυση. Συμφώνα με το παραπάνω κριτήριο, σε μια καύση μπορεί να υπερισχύει ένα από τα δύο φαινόμενα που αναφέραμε, είτε να είναι ισοδύναμα. Προκύπτουν λοιπόν τρείς ακόμα κατηγορίες φαινομένων καύσης:

- Φαινόμενα που ρυθμίζονται πρωταρχικά από την χημική κινητική
- Φαινόμενα που ρυθμίζονται πρωταρχικά από τη διάχυση μάζας, ορμής και άλλες φυσικές διεργασίες ανάμιξης
- Φαινόμενα στα οποία η επιρροή της χημικής κινητικής και της φυσικής ανάμιξης είναι ισοδύναμη

Τα φαινόμενα στα οποία η χημική κινητική έχει κυρίαρχο ρόλο συνήθως εμπεριέχουν καύση στην οποία καύσιμο και οξειδωτικό είναι ήδη αναμεμειγμένα πριν την εισαγωγή τους στον χώρο καύσης, ενώ οι χημικές αντιδράσεις ξεκινούν αμέσως με την είσοδο του μείγματος στο θάλαμο καύσης. Στην προκειμένη περίπτωση, ο ρυθμός αντίδρασης είναι σημαντικά πιο αργός από τον ρυθμό διάχυσης της θερμότητας και των συστατικών της καύσης. Αναφερόμαστε λοιπόν σε **Φλόγες Προανάμιξης (Premixed Flames**). Ενδεικτικά, φαινόμενα αυτής της κατηγορίας αποτελούν:

- Η Έναυση (Ignition)
- Η Σταθεροποίηση της Φλόγας (Stabilization)
- Μετάδοση της Φλόγας (Flame spread) και Έκρηξη (explosion / detonation)
- Ψύξη και σβήσιμο της Φλόγας (Quenching Blow off)

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Αντίθετα, στην δεύτερη κατηγορία τα αντιδρώντα είναι αρχικά διαχωρισμένα και προσέρχονται στον θάλαμο καύσης, μέσα από τις διεργασίες της συναγωγής, της μεταφοράς συστατικών και της μοριακής διάχυσης τους. Συνεπώς, η εξέλιξη της καύσης καθορίζεται κυρίως από τον ρυθμό διάχυσης, ο οποίος στην προκειμένη περίπτωση είναι σημαντικά πιο αργός από τον ρυθμό αντίδρασης. Σημειώνεται, πως οι φλόγες αυτής της περίπτωσης ονομάζονται **Φλόγες** Διάχυσης (Diffusion Flames). Παραδείγματα φαινομένων της εν λόγω κατηγορίας είναι τα εξής:

- Η καύση σταγονιδίων ή στερεών σωμάτων
- Οι στρωτές και τυρβώδεις φλόγες διάχυσης, στις οποίες καύσιμο και οξειδωτικό έρχονται σε επαφή στη ζώνη καύσης

Τέλος, στην τρίτη και τελευταία κατηγορία ανήκουν φαινόμενα καύσης στα οποία η διάχυση και η χημική κινητική έχουν παρόμοια βαρύτητα με τα κυριότερα να είναι τα εξής:

- Οι στρωτές και οι τυρβώδεις φλόγες προανάμιξης, όπου καύσιμο και οξειδωτικό είναι προανεμιγμένα
- Η καύση στις Μ.Ε.Κ (Μηχανές Εσωτερικής Καύσης)
- Η καύση σε κινητήρες Ramjet
- Οι πυρκαγιές

Εξαιτίας της θεμελιώδης σημασία που έχει η κατηγοριοποίηση της φλόγας, σε μια από τις προαναφερθείσες κατηγορίες, στα φαινόμενα καύσης, κρίνεται σκόπιμο η αναλυτικότερη ενασχόληση με τις συγκεκριμένες έννοιες, σε μια προσπάθεια να κατανοηθεί σε βάθος το πολύπλοκο επιστημονικό πεδίο της καύσης. Γενικά, φλόγα ονομάζεται ο γεωμετρικός τόπος όπου εμφανίζεται έντονο φως και ακτινοβολία στο ορατό φάσμα, ως αποτέλεσμα της θερμότητας που εκλύεται από τις χημικές αντιδράσεις, ενώ διαδίδεται με υποηχητική ταχύτητα.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

1.5.1 Φλόγες Πλήρους Πρόσμιξης (Premixed Flames)

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, στις Πλήρης Προαναμεμειγμένες Φλόγες, το καύσιμο και το οξειδωτικό έγουν αναμιγθεί σε μοριακό επίπεδο πριν την είσοδο τους στο θάλαμο καύσης. Κατά την διάρκεια της καύσης, παρατηρείται η διάδοση του μετώπου της φλόγας από τα καμένα προς τα άκαυστα αντιδρώντα. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή των προανανεμειγμένων φλογών στη βιομηγανία είναι η εμφάνιση τους στις μηγανές εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ) και στους θαλάμους καύσης των αεριοστρόβιλων που λειτουργούν υπό πτωχό προαναμειγμένο καύσιμο. Οι φλόγες της παρούσας ενότητας, εμφανίζονται συνήθως ως μια λεπτή φλόγα μεγάλης έκτασης, ενώ παραμορφώνεται σημαντικά από τύρβη. Ως αποτέλεσμα, το ποσοστό διάδοσης της φλόγας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ταχύτητα της στρωτής φλόγας και την τύρβη. Με την σειρά της, η ταγύτητα της στρωτής φλόγας καθορίζεται από το ποσοστό των αντιδρώντων που λαμβάνουν μέρος στην καύση, καθώς και από την μεταφορά θερμότητας προς αυτά. Για τον αναλυτικό υπολογισμό της, απαιτείται ο υπολογισμός της εσωτερικής δομής της φλόγας, συγκεκριμένα η επίλυση της χημικής κινητικής και των φαινομένων διάχυσης σε μοριακό επίπεδο. Αυτό, σε συνδυασμό με το πολύ μικρό πάχος που χαρακτηρίζει το μέτωπο της φλόγας (δ<1mm), αυξάνει σημαντική την απαίτηση για ανάλυση υψηλής ακρίβειας, μεγεθύνοντάς με τον τρόπο αυτό το υπολογιστικό κόστος της προσομοίωσης. Συνεπώς, ευκολά γίνεται αντιληπτό πως η μοντελοποίηση Φλογών Πλήρους Πρόσμιζης είναι σημαντικά πιο απαιτητική διαδικασία από την αντίστοιχη για μη Προαναμειγμένες Φλόγες

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

1.5.2 Φλόγες Διάχυσης (Diffusion Flames)

Στην παρούσα κατηγορία, ανήκουν οι φλόγες στις οποίες, καύσιμο και οξειδωτικό εισέρχονται στο χώρο καύσης ξεχωριστά και αναμειγνύονται κατά την διάρκεια της καύσης. Πιο συγκεκριμένα, η θέση της ζώνης φλόγας εξαρτάται από την ανάμιξη, αφού παρατηρείται στην περιοχή όπου καύσιμο και οξειδωτικό καίγονται σε στοιχειωμετρική αναλογία, ενώ διαχωρίζει την εισροή καυσίμου με την εισροή οξειδωτικού. Η τιμή της θερμοκρασίας στο μπροστινό άκρο της φλόγας προσεγγίζει την τιμή αδιαβατικής θερμοκρασία της φλόγας. Επιπλέον, το πλάτος του μετώπου της φλόγας είναι σημαντικά πιο πλατύ από το αντίστοιχο μιας φλόγας προανάμιξης, ενώ σε αυτό αλλάζει ραγδαία η σύσταση του μίγματος. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται κυρίως στη διάχυση αντιδρώντων και προϊόντων, καθώς η πραγματική αντίδραση λαμβάνει χώρα σε μια πολύ λεπτή ζώνη. Υπό την συνθήκη αυτή, η έννοια της ταχύτητας της φλόγας δεν βρίσκει εφαρμογή στην φλόγες διάχυσης, εν αντιθέσει με τις φλόγας προανάμιξης.

Αντίθετα, για την περιγραφή των φλογών διάχυσης χρησιμοποιούνται οι έννοιες του ρυθμού καύσης του καυσίμου, του ύψους της φλόγας και τον βαθμό σκέδασης του βαθμωτού μεγέθους (scalar dissipation). Η σημαντικότερη ωστόσο παράμετρος που χαρακτηρίζει τις τυρβώδεις φλόγες διάχυσης, είναι η αναλογία χρόνου του Kolmogorov (χρόνος μικρών δινών) προς τον χρόνο της χημείας, δηλαδή στην ουσία αναφερόμαστε στον αντίστροφο του αριθμού Karlovitz. Πιο συγκεκριμένα, όταν η χρονική παράμετρος της χημείας είναι μικρή σε σχέση με τον Kolmogorov (Ka<1), η φλόγα θεωρείται σταθερή και δεν επηρεάζεται σημαντικά από αναταραχές. Αντίθετα, στην περίπτωση που ο αριθμός Kolmogorov είναι περίπου της ίδιας τάξης

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

με τον χρόνο χημείας, τότε η καύση περιλαμβάνει περιοχές υψηλής ανάμιξης και τύρβης. Οι περιοχές που αναφέρθηκαν μόλις, ονομάζονται περιοχές κατανεμημένης (distributed) ζώνης αντίδρασης, αντίστοιχα με τις προαναμειγμένες φλόγες. Συνεπώς, οι φλόγες διάχυσης χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις στρωτές και τις τυρβώδεις φλόγες. Η κατηγοριοποίηση μιας φλόγας σε μια από τις δύο κατηγορίες εξαρτάται από την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας, την τραχύτητα των τοιχωμάτων του θαλάμου καύσης, την διάμετρο του σωλήνα, καθώς και το ιξώδες του μίγματος που αναφλέγεται.

1.5.3 Φλόγες Μερικής Πρόσμιξης (Partially Premixed Flames)

Στις φλόγες μερικής προανάμιξης ανήκουν φλόγες οι οποίες προκύπτουν για καύση μίγματος καυσίμου-οξειδωτικού, το οποίο εισέρχεται στο χώρο καύσης με σχετικό λόγο καυσίμου αέρα, Φ, που κυμαίνεται από πολύ φτωχό έως πολύ πλούσιο μίγμα. Δεν αποκλείεται η πιθανότητα μέρος του προς καύση μίγματος να βρίσκεται εκτός των ορίων ευφλεκτότητας. Οι φλόγες τις κατηγορίας αυτής παρουσιάζουν μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον, με κυριότερες εφαρμογές να είναι οι εξής:

- Μ.Ε.Κ με πολλαπλή έγχυση καυσίμου
- Καυστήρες αερίων καυσίμων με υψηλή ένταση στροβιλισμού

1.5.4 Φλόγες Διαστρωμάτωσης (Stratified Flames)

Οι φλόγες διαστρωμάτωσης αποτελούν υποκατηγορία των μερικώς προαναμεμειγμένων φλογών. Πιο συγκεκριμένα, κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των δύο κατηγοριών αποτελεί το Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

γεγονός πως παρότι ο σχετικός λόγος καυσίμου-αέρα έχει διακυμάνσεις, όπως περιγράψαμε και προηγουμένως, εδώ περιορίζεται αποκλειστικά εντός των ορίων ευφλεκτότητας. Βασικό πλεονέκτημα της υποκατηγορίας αυτής, είναι πως υπό συνθήκες διαστρωμάτωσης βελτιώνεται σημαντικά η απόδοση της καύσης, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται σημαντικά οι εκπομπές ρυπογόνων ουσιών, όπως αιθάλη, οξείδια αζώτου (NO_x), άκαυστοι υδρογονάνθρακες. Ένα ακόμα πλεονέκτημα από την αξιοποίηση της μερικής προανάμιξης είναι η αποφυγή του φαινομένου οπισθοχώρησης (flashback) του μετώπου της φλόγας και της δημιουργίας προϋποθέσεων κρουστικής καύσης (συναντάται κυρίως σε κυλίνδρους ΜΕΚ με μεγάλα φορτία). Ιδιαίτερη πρόκληση, ωστόσο, αποτελεί η προσπάθεια σταθεροποίησης αυτών των φλογών, καθώς είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες σε ροϊκές διακυμάνσεις, οι οποίες αποτελούν σύνηθες φαινόμενο στα τυρβώδη ροϊκά πεδία των πρακτικών εφαρμογών, συγκριτικά με τις φλόγες διάχυσης. Η πιο διαδεδομένη τεχνική σταθεροποίησης των φλογών αυτών είναι η χρήση τοπικών στροβίλων.

1.6 Επίδραση Φυσικών και Χημικών Μεταβλητών στην Ταχύτητα Διάδοσης της Φλόγας

Στο παρόν Κεφάλαιο, θα αναλυθούν οι διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας σε μια καύση, διαιρεμένοι σε δύο μεγάλες κατηγορίες φυσικές και χημικές μεταβολές

<u>Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και</u> Περιβάλλοντος 14

1.6.1 Φυσικές Μεταβολές

- Παράγοντας Πίεση: Η ταχύτητα διάδοσης μιας φλόγας εξαρτάται από την πίεση σύμφωνα με την εξίσωση : $S_L \approx p^{\frac{n-2}{n}}$, όπου n είναι η τάξη της αντίδρασης
- Παράγοντας Θερμοκρασία φλόγας και μίγματος: Η αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, επιφέρει εκθετική αύξηση της ταχύτητας της στρωτής φλόγας, σύμφωνα με την κινητική εξίσωση του Arrhenius. Αυτό οφείλεται κυρίως στις αντιδράσεις διασπάσεων που ευνοούνται να πραγματοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες παράγουν ριζικά στην φλόγα

1.6.2 Χημικές Μεταβολές

- Επίδραση του λόγου καυσίμου-αέρα (Φ): Η μεταβολή της ταχύτητας της στρωτής φλόγας εξαρτάται κυρίως από την μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του λόγου (Φ). Για καύσιμους υδρογονάνθρακές (HC) η μέγιστη ταχύτητα εμφανίζεται συνήθως σε στοιχειωμετρικά ή ελαφρώς πλούσια μίγματα. Σε πολύ φτωχά ή πολύ πλούσια μίγματα είναι αδύνατο να διαδοθεί η φλόγα και συνεπώς έχουμε ανώτερα και κατώτερα όρια ευφλεκτότητας.
- Επίδραση της Μοριακής δομής του καυσίμου: Η μεταβολή της μοριακής δομής του καυσίμου επηρεάζει την ταχύτητα. Συγκεκριμένα, η αύξηση του αριθμού των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα του καυσίμου, αυξάνει την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας. Η επίδραση που μόλις αναφέρθηκε είναι σημαντική στους ακόρεστους υδρογονάνθρακες, ενώ στις παραφίνες είναι αρκετά ασθενείς.
- Επίδραση προσθετικών: Η επίδραση ανενεργών συστατικών, όπως CO₂, N₂, He και Ar

οφείλεται στην μεταβολή του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας. Παρόμοια επίδραση

παρατηρείται και κατά την επιπλέον προσθήκη οξειδωτικού ή καυσίμου. Για την

καλύτερη κατανόηση της ανάμιξης καυσίμων συστατικών θα διατυπωθεί ο νόμος

Mallard και Le Chatelier: Εάν δύο ή τρία καύσιμα μίγματα αναμιχθούν με ίσες ταχύτητες

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

καύσης σε οποιαδήποτε αναλογία, η ταχύτητα καύσης του τελικού μίγματος θα παραμείνει αναλλοίωτη.

1.7 Φαινόμενα Οπισθοδρόμησης και Εμφυσήματος της Φλόγας (Flash-back/Blow-off)

Οπισθοδρόμηση ή Αναστροφή της φλόγας ονομάζεται το φαινόμενο στο οποίο η ταχύτητα του μετώπου της φλόγας είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα κίνησης του φρέσκου άκαυτου μίγματος, με αποτέλεσμα η φλόγα να διαχέεται προς το φρέσκο μίγμα. Το αντίστροφο του εν λόγω φαινομένου, δηλαδή εάν η ταχύτητα του φρέσκου μίγματος είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της φλόγας και κατά συνέπεια η φλόγα μετατοπίζεται προς τα καυσαέρια ,ονομάζεται εμφύσημα της φλόγας. Ο πιο διαδεδομένος τρόπος μελέτης των δύο φαινομένων που μόλις αναφέρθηκαν, είναι ο λύχνος Bunsen. Πιο συγκεκριμένα, αέριο καύσιμο υψηλής ταχύτητας εισάγεται σε έναν σωλήνα από την βάση του ενώ αναρροφά αέρα περιβάλλοντος από ειδικά σχεδιασμένες οπές που υπάρχουν στη βάση του. Η συγκεκριμένη συσκευή, με την απλή λειτουργία που μόλις αναφέρθηκε, προσφέρει στον ερευνητή την δυνατότητα πειραματικού προσδιορισμού των περισσότερων θεμελιωδών μεγεθών και φαινόμενων της καύσης.

1.8 Φαινόμενο Αποκόλλησης (Lift-off)

Αποκόλληση της φλόγας συμβαίνει όταν εξαιτίας της αύξησης της ταχύτητας εκροής του άκαυστου μίγματος από έναν σωλήνα, η φλόγα αναγκάζεται να αποκολλήσει από το στόμιο του σωλήνα και αιωρείται σε κάποιο ύψος. Το παρόν φαινόμενο εξαρτάται από τις τοπικές ιδιότητες Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος 16
της φλόγας, καθώς και από την ροή κοντά στο χείλος του σωλήνα καύσης. Για να κατανοήσουμε το φαινόμενο της αποκόλλησης, ας υποτεθεί μια σταθεροποιημένη φλόγα σε έναν κυκλικής διατομής σωλήνα. Όσο η ταχύτητα ροής του μίγματος διατηρείτε σε χαμηλά επίπεδα, το χείλος της φλόγας παραμένει αρκετά κοντά στο γείλος του ακροφυσίου και θεωρείται αγκιστρωμένη (attached). Καθώς η ταχύτητα του μείγματος αυξάνεται και ξεπεράσει την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας (κρίσιμη ταχύτητα), η φλόγα ξεκολλάει και αιωρείται μακριά από τον καυστήρα, ενώ πλέον ονομάζεται αποκολλημένη (lifted). Με περεταίρω αύξηση της ταχύτητας πέρα της κρίσιμης τιμής της, η απόσταση από το χείλος του σωλήνα θα αυξηθεί, ενώ τελικά η φλόγα θα σβήσει απότομα (blow-off).

1.9 Επιπτώσεις της Καύσης στο Περιβάλλον – Εκπομπή Ρύπων

Η καύση, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αποτελεί μία από τις κύριες διεργασίες παραγωγής ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο, καθώς χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τη θέρμανση και την κίνηση οχημάτων. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή έχει σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, καθώς παράγει πληθώρα ρύπων και αερίων του θερμοκηπίου. Τα τελευταία έτη, η ανάγκη για κατανόηση των φαινομένων της καύσης και τον έλεγχο των εκπομπών της είναι πιο επιτακτική από ποτέ. Στόχος των σύγχρονων ερευνητών του φαινομένου αποτελεί η εύρεση νέων καυσίμων, τα οποία θα συνδυάζουν ελάττωση των παραγόμενων ρύπων αλλά και πιο αποδοτικές καύσεις.

Στην συνέχεια, θα αναφερθούν οι σημαντικότεροι ρυπαντές που συνοδεύουν μια διαδικασία καύσης.

1.9.1 Διοξείδιο του Άνθρακα - CO2

Όπως είναι πλέον γνωστό, το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί την κύρια αιτία για την υπερθέρμανση του πλανήτη, αφού απορροφάει μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας, η οποία προοριζόταν να επιστρέψει στο διάστημα. Η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, είναι δεδομένη σε κάθε καύση ορυκτών καυσίμου, συνεπώς η μείωση της παραγωγής του, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας από την ανθρωπότητα. Η εξίσωση που περιγράφει την καύση του με οξειδωτικό τον αέρα, όπως συμβαίνει στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές, είναι η ακόλουθη:

$$C_{x}H_{y} + \left(\frac{x+y}{4}\right)O_{2} + 3.76\left(\frac{x+y}{4}\right)N_{2} = > xCO_{2} + \left(\frac{y}{2}\right)H_{2}O + 3.76\left(\frac{x+y}{4}\right)N_{2}$$

Από την παραπάνω εξίσωση παρατηρούμε, πως η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα θα ελαττωθεί, με την μείωση της κατανάλωσης καυσίμου, που επιτυγχάνεται μέσω της αύξησης της απόδοσης της καύσης, βελτιώνοντας τα επιμέρους μέρη των εγκαταστάσεων καύσης.

1.9.2 Μονοξειδίου του Άνθρακα - CO

Το μονοξειδίου του άνθρακα είναι ένα τοξικό προϊόν της καύσης και γνωρίζουμε πως οφείλεται για τον θάνατο εκατοντάδων ανθρώπων ανά τον κόσμο, αφού η έκθεση σε αυτό οδηγεί

σε προσβολή του νευρικού συστήματος και της καρδίας, με τελικό στάδιο την πρόκληση ασφυξίας.

Η παραγωγή του, οφείλεται κυρίως στην ανεπάρκεια αέρα που χαρακτηρίζει της καύσεις με πλούσιο μίγμα, αφού δεν υπάρχει αρκετός για την πλήρη μετατροπή του άνθρακα σε διοξείδιο. Επιπλέον, στις φλόγες με φτωχό μίγμα, παράγεται μονοξείδιο από την αλληλεπίδραση και την ψύξη της φλόγας κοντά στα τοιχώματα του θαλάμου, ή λόγω αλληλεπίδρασης με την τύρβη. Ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την εκπομπή μονοξειδίου είναι ο λόγος καυσίμουαέρα Φ. Για να ελαχιστοποιηθεί, συνεπώς η παραγωγή του, απαιτείται μειώσει του χρόνου και του χώρου όπου η φλόγα έχει πρόσβαση σε πλούσιο μίγμα, καθώς και πιο ολοκληρωμένη ανάμιξη καυσίμου και οξειδωτικού (αέρας). Ο ρυθμός σχηματισμού του μονοξειδίου παίρνει την ελάχιστη τιμή του για καύση μίγματος με λόγο ισοδυναμίας Φ=0.8 περίπου.

Η κύρια εξίσωση οξείδωσης του μονοξειδίου περιγράφεται από την εξής γρήγορη αντίδραση <<υδρατμών-αερίου>> σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας:

$$CO + OH => CO_2 + H$$

Αντίστοιχα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, το φαινόμενο περιγράφεται από την αργή αντίδραση:

$$CO + O_2 => CO_2 + O$$

1.9.3 Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες - UHC

Η εκπομπή άκαυστων υδρογονανθράκων (unburned hydrocarbons) στην ατμόσφαιρα, οφείλεται κυρίως σε καύσιμο που δεν είσελθε στην ζώνη της φλόγας, άρα δεν κάηκε, και <u>Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και</u> Περιβάλλοντος 19 δευτερευόντως σε μικρότερης ή μεγαλύτερης αλυσίδας υδρογονάνθρακες που δημιουργήθηκαν από το αρχικό μόριο καυσίμου, μέσω ενδιάμεσων αντιδράσεων. Μερικοί από τους λόγους της εμφάνισης άκαυστων υδρογονανθράκων στα καπναέρια μιας καύσης είναι οι εξής:

- Κακής ποιότητας ή ελλιπής καύση: Στον θάλαμο καύσης υπάρχουν σημεία με πολύ φτωχό ή πολύ πλούσιο μίγμα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν χαμηλές θερμοκρασίες καύσεις και μια ποσότητα του μίγματος να μην καίγεται
- Ψύξη της φλόγας στα τοιχώματα του θαλάμου
- Εναπόθεση καυσίμου μέσα σε εσοχές της διάταξης. Ως αποτέλεσμα ένα ποσοστό του καυσίμου δεν προλαβαίνει να αντιδράσει κατά το χρόνο της καύσης. Για παράδειγμα, <<χάνεται>> καύσιμο στη σχισμή του εμβόλου στις Μ.Ε.Κ.

Εμφανίζονται, κατά κύριο λόγο, με την μορφή ατμών, σταγονιδίων καυσίμου ή παραγώγων θερμικής επεξεργασίας του καυσίμου. Οι αντιδράσεις σχηματισμού τους είναι αρκετά πολύπλοκες και δύσκολες στο να ορισθούν και να προβλεφθούν, συγκριτικά με τις αντίστοιχες για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί πως παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες μεταξύ των μηχανισμών τους, προς διευκόλυνση των ερευνητών. Ουσιαστικότερος τρόπος για την αντιμετώπιση του φαινομένου, είναι η ανακυκλοφορία των καυσαερίων (Exhaust Gas Recirculation - EGR), τεχνική που εφαρμόζεται κατά κόρον στις μηχανές των μέσων μεταφοράς, αλλά και στην βιομηχανία.

1.9.4 Οξείδια του Αζώτου - ΝΟχ

Αποτελούν ενδεχομένως την σημαντικότερη κατηγορία ρύπων κατά την καύση. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες φλόγας πραγματοποιούνται ενδόθερμες αντιδράσεις μεταξύ αζώτου και οξυγόνου, που ως αποτέλεσμα έχουν την δημιουργία οξειδίων του αζώτου. Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι το μονοξείδιο του αζώτου ΝΟ και το διοξείδιο αντίστοιχα NO₂. Τα οξείδια του αζώτου, καθώς και τα παράγωγά του στην ατμόσφαιρα, συνεισφέρουν στον σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους, στη δημιουργία της <<όξινης βροχής>>, στην καταστροφή του όζοντος της στρατόσφαιρας αλλά και στην υπερθέρμανση της ατμόσφαιρας του πλανήτη. Επίσης, ευθύνονται για την πρόκληση άσθματος, καθώς και για την δημιουργία αιθαλομίχλης που συχνά παρατηρείται πάνω από μεγάλες πόλεις. Συνεπώς είναι εύκολα αντιληπτό, το πόσο σημαντικό είναι να κατανοηθούν σε βάθος οι μηχανισμού σχηματισμού των οξειδίων αλλά και η εύρεση τρόπων για τον περιορισμό τους. Για πληρέστερη κατανόηση της δημιουργία των οξειδίων του αζώτου, θα παρουσιαστούν οι τέσσερις μηγανισμού που συναντώνται στην καύση:

- Μηχανισμός Θερμικού NO_x (Μηχανισμός Zeldovich): Παράγεται κατά την οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου με το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός παραγωγής του θερμικού NO_x αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και ασφαλώς αυξάνεται με την παρατεταμένη χρονικά παραμονή του μίγματος σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ ενισχύεται με υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου, το οποίο διευκολύνει την διάσπαση του αζώτου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί προθερμασμένος αέρας, ο εν λόγω μηχανισμός αποτελεί την κύρια πηγή NO_x κατά την καύση
- Μηχανισμός «Άμεσου» NO_x (Μηχανισμός Fenimore): Ο συγκεκριμένος μηχανισμός προκύπτει κατά την γρήγορη αντίδραση του αέρα (άζωτο, οξυγόνο) και των ριζικών υδρογονανθράκων, όπως είναι το CH, CH₂, C. Διαδραματίζεται στα πρώτα στάδια της καύσης, σε περιοχές με πλούσιο μίγμα, όταν το άζωτο παγιδεύεται από τα ριζικά υδρογονανθράκων, σχηματίζοντας τα ριζικά του αζώτου. Αξίζει να αναφερθεί, πως σε φλόγες υδρογόνου, ο εν λόγω μηχανισμός δεν έχει εφαρμογή, καθώς δεν υπάρχουν ριζικά υδρογονάνθρακα.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

- Παραγωγή NO_x από το προερχόμενο από το καύσιμο άζωτο: Αποτελεί την κύρια πηγή παραγωγής οξειδίων του αζώτου για καύσιμα όπως πετρέλαιο και ορισμένους λυχνίτες. Τα οξείδια προκύπτουν από την μετατροπή των δεσμευμένων αζώτων που έχουν στην μοριακή τους δομή. Συγκεκριμένα, οι δεσμοί των ενώσεων σπάνε κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων και παράγονται ριζικά, τα οποία με τη σειρά τους σχηματίζουν N₂,NO. Αντίθετα, σε αέρια καύσιμα όπως φυσικό αέριο ή προπάνιο, ο συγκεκριμένος μηχανισμός δεν βρίσκει εφαρμογή.
- Μηχανισμός Παραγωγής N2O και NO: Σε συνθήκες υψηλής πίεσης έχει παρατηρηθεί πως το άζωτο πραγματοποιεί αντίδραση ανασύνθεσης μέσω ενός «τρίτου στοιχείου» ως εξής:

$$N_2 + \boldsymbol{O} + \boldsymbol{M} => N_2 \boldsymbol{O} + \boldsymbol{M}$$

Μετά τον σχηματισμό του N₂O, αντιδρά με το οξυγόνο για τον σχηματισμό τελικά μονοξείδιο του αζώτου.

$$N_2 0 + 0 => N0 + 0$$

1.9.5 Οξείδια του Θείου- SOx

Το θείο (S) είναι ένα σχετικά αδρανές και αβλαβές για τον άνθρωπο στοιχείο, απαραίτητο σε μικρές ποσότητες για την ζωή. Τα οξείδια του ωστόσο, θεωρούνται ρυπογόνες για τον πλανήτη ουσίες. Βασικές ενώσεις τις κατηγορίας είναι: SO,SO₂,SO₃,SO₄. Όταν τα οξείδια αυτά απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα προκαλούν την «όξινη βροχή» μέσα από την ένωση τους με υδρατμούς, δημιουργώντας θεϊκό οξύ (H₂SO₄). Η συγκεκριμένη ένωση είναι πολύ διαβρωτική και προκαλεί φθορές στο περιβάλλον, στα φυτά και στα ζώα. Οι βασικές αντιδράσεις σχηματισμού οξειδίων του θείου είναι οι εξής:

 $S + O_2 => SO_2$ (σε υψηλές θερμοκρασίες)

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

 $SO_2 + 0.5O_2 => SO_3$ (σε χαμηλές θερμοκρασίες) $SO_3 + H_2O => H_2SO_4$

1.9.6 Αιθάλη – Soot

Η αιθάλη ή καπναιθάλη είναι το σημαντικότερο συστατικό του καπνού που παρατηρείται στην καύση πλούσιων άνθρακα οργανικών καυσίμων, υπό συνθήκη έλλειψης οξυγόνου και παρατηρείται κατά κύριο λόγο στις προαναμειγμένες φλόγες. Πιο συγκεκριμένα, αποτελείται από επικάθιση άκαυστων υπολοίπων του καυσίμου, σε μορφή σκούρας σκόνης, ενώ συνήθως αποτελείται από άμορφο άνθρακα. Έχει αποδειχθεί πως όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος ανθράκων προς υδρογόνου (C/H) στο αρχικό μόριο του καυσίμου, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του για παραγωγή καπναιθάλης. Η περιγραφή αλλά και η κατανόηση της διαδικασίας παραγωγής της αποτελεί ένα αρκετά περίπλοκο έργο, αφού αποτελείται από πλήθος διαδοχικών χημικών αντιδράσεων. Τα μόρια του καυσίμου διασπώνται σε διάφορα τμήματα, στη ζώνη της πυρόλυσης, με κάποια από αυτά να είναι τα ριζικά CH, κυκλικές αλυσίδες άνθρακα, μονοατομικό και διατομικό υδρογόνο (Η και H₂). Στην συνέχεια της καύσης, τα ριζικά που αναφέραμε δημιουργούν νέες δομές συνδυαζόμενα μεταξύ τους, εκλύοντας θερμότητα. Οι δομές αυτές, με την σειρά τους, πολυμερίζονται σε μεγαλύτερες αλυσίδες και δημιουργούν σχηματισμούς πλούσιους σε υδρογόνο , μπαίνοντας πλέον στη ζώνη έναρξης του σχηματισμού της αιθάλης. Καθώς αυξάνεται ο σχηματισμός αιθάλης στο μίγμα, οι σχηματισμοί που αναφέρθηκαν προηγουμένως αποχωρίζονται Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

το υδρογόνο που διαθέτουν μέσω διάχυσης και μετατρέπονται σε στερεές δομές, υπό μορφή ενωμένων σφαιρών σε αλυσίδα, οι οποίες αποτελούν τελικά την περιοχή έντονου κίτρινου χρώματος της φλόγας.

Σε μια ιδανική τέλεια καύση η αιθανόλη δεν υφίσταται αφού ουσιαστικά αντικαθίσταται από διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Επιπτώσεις της αυξανόμενης συγκέντρωσης αιθάλης στην ατμόσφαιρα είναι η μειωμένη ορατότητα με σημαντικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο αλλά και το οικοσύστημα. Επιπλέον, καθώς τα σωματίδια αυτά είναι πολύ μικρού μεγέθους (2.5 μm έως 10μm) ο κίνδυνος εισπνοής τους είναι πολύ μεγάλος, δημιουργώντας έτσι σοβαρά αναπνευστικά και καρδιολογικά προβλήματα στον πληθυσμό της γης. Τέλος, εκτός των μεγάλων επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία, η αιθάλη σε μια Μ.Ε.Κ μολύνει το λάδι της μηγανής μειώνοντας την αποδοτικότητά του και αυξάνει την θερμοκρασία των τοιχωμάτων της, εξαιτίας της ακτινοβολίας.

1.10 Είδη Ροϊκών Πεδίων – Τυρβώδη Καύση

Στην παρούσα ενότητα, θα αναλυθούν τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών ροϊκών πεδίων, στρωτής ροής και τυρβώδους ροής και συζητηθούν οι διαφορές που τα γαρακτηρίζουν. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στην τυρβώδη ροή και ειδικά στην τυρβώδη καύση, καθώς φαινόμενα σαν και αυτά καλείται να αντιμετωπίσει σε συχνή βάση ένας μηγανολόγος μηγανικός.

1.10.6 Στρωτό Ροϊκό Πεδίο (Laminar Flow)

Η στρωτή ροή είναι ένας τύπος που χαρακτηρίζεται από ομαλές, παράλληλες στρώσεις, οι οποίες κινούνται με σταθερή ταχύτητα και χωρίς αναταράξεις. Σε αυτήν την κατάσταση, τα μόρια του ρευστού κινούνται σε ευθείες γραμμές και παραμένουν σε διακριτές στρώσεις, διατηρώντας μια σταθερή, προδιαγεγραμμένη πορεία. Η στρωτή ροή εμφανίζεται κυρίως σε συνθήκες χαμηλής ταχύτητας και υψηλού ιξώδους, όταν ο αριθμός Reynolds είναι χαμηλός (Re < 2000). Ένα σύνηθες παράδειγμα στρωτής ροής στη μηγανολογία αποτελεί η ροή λαδιού μέσα σε ένα ρουλεμάν. Εξαιτίας του μικρότερου βαθμού δυσκολίας σε σχέση με την τυρβώδη, η στρωτή ροή έχει ερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό ανά τα έτη. Ωστόσο, στην φύση αλλά και στις τεχνικές εφαρμογές, η στρωτή ροή αποτελεί την εξαίρεση και όγι τον κανόνα, καθώς η τύρβη υπεισέργεται στα περισσότερα προς μελέτη φαινόμενα.

1.10.2 Τυρβώδης Ροϊκό Πεδίο (Turbulence Flow)

Το τυρβώδες ροϊκό πεδίο αποτελεί ένα από τα πλέον δύσκολα επιστημονικά πεδία όσον αφορά την ανάλυση, μέτρηση και τον υπολογισμό του, εξαιτίας των πολυπληθών κλιμάκων χρόνου και χώρου που είναι αναγκαία να υπολογιστούν για την πλήρη αποτύπωση των φυσικογημικών διεργασιών του πεδίου. Λόγω της δυσκολίας που υπάργει στην σύλληψη ενός ακρινής ορισμού για την τύρβη, θα επιγειρήσουμε να την ορίσουμε περιγράφοντας κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά της:

- Αταξία (Irregularity): Ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά της ροής. Ουσιαστικά, ο υπολογισμός του ροϊκού πεδίου με βάση τις εξισώσεις Navier-Stokes είναι εξαιρετικά δύσκολος, οπότε καταφεύγουμε στη βοήθεια της στατιστικής ανάλυσης
- Διαχυτότητα (diffusivity): Ως αποτέλεσμα της χαοτικής κίνησης της ροής, παρατηρείται έντονη ανάμειξη και αυξημένες τυρβώδεις εγκάρσιες ροές ορμής, θερμότητας και μάζας.
 Στην πλειοψηφία τους τα τεχνικά προβλήματα, καταπιάνονται με τον υπολογισμό αυτών των ροών.
- Μεγάλος αριθμός Reynolds: Η μεγάλη τιμή του αριθμού Reynolds είναι χαρακτηριστικό των τυρβωδών ροών. Αυτό υποδεικνύει πως αυτό το είδος ροής είναι αποτέλεσμα δυναμικής αστάθειας των παραπάνω εξισώσεων
- Τρισδιάστατες Διακυμάνσεις Στροβιλότητας (3D Vorticity): Παρότι το πεδίο ροής είναι μονοδιάστατο ή δισδιάστατο, η τύρβη είναι πάντα τρισδιάστατη. Είναι γνωστό πώς η δυναμική αστάθεια της ροής, επηρεάζεται σε ,μεγάλο βαθμό από την στροβιλότητα.
- Εκφυλισμός ή Απορρόφηση (dissipation) της Τυρβώδους Κινητικής Ενέργειας: Η τύρβη παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το ιξώδες, καθώς επενεργεί διαχυτικά μετατρέποντας κινητική ενέργεια σε θερμότητα. Εάν δεν υπάρχει συνεχής επανατροφοδοσία της ροής με μηχανική ενέργεια, η ενέργεια της τύρβης εκφυλίζεται και μετατρέπεται σε θερμότητα, με αποτέλεσμα την εξαφάνιση της
- Συνεχές Πεδίο Ροής (Continuum): Η τύρβη είναι χαρακτηριστικό του πεδίου ροής και η μικρότερη κλίμακα τύρβης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της μοριακής δομής του ρευστού
- Χαρακτηριστικό της ροής: Η τύρβη είναι χαρακτηριστική ιδιότητα της ροής και όχι του ρευστού και εμφανίζεται μόνο όταν υπάρχουν μη μηδενικές ταχύτητες στο ρευστό, δηλαδή υπό ροή συγκεκριμένων συνθηκών

Η βασική διάκριση μεταξύ στρωτού και τυρβώδους πεδίου ροής, είναι η χρονική συμπεριφορά μιας διαταραχής ορισμένου πλάτους και συχνότητας που δημιουργείται μέσα στο πεδίο ροής. Πιο συγκεκριμένα, εάν το πλάτος της τυχαίας διαταραχής (πχ λόγω τραχύτητας του σωλήνα) ελαττώνεται με τον χρόνο , τότε πρόκειται περί στρωτής ροής. Αν όμως, το πλάτος της αυξάνει με τον χρόνο, υποδεικνύοντας ότι η αρχική διαταραχή μπορεί να αφαιρέσει κινητική ενέργεια από τη ροή και στη συνέχεια να δημιουργήσει και άλλες διαταραχές μικρότερου πλάτους και διαφορετικής συχνότητας, τότε η ροή που περιεγράφηκε είναι τυρβώδης.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, λόγω της τυχαιότητας που χαρακτηρίζει ένα τυρβώδες ροϊκό πεδίο, για τον ακριβή προσδιορισμό του, επιβάλλεται η χρήση στατιστικών μεθοδολογιών. Οι δύο πιο διαδεδομένες μεθόδους είναι οι εξής:

- Εύρεση των μέσων τιμών διάφορων ποσοτήτων και των τυρβωδών διακυμάνσεών αυτών
- Χρησιμοποίηση της Συνάρτησης της Πυκνότητας Πιθανότητας -ΣΠΠ(Probability Density Function-PDF)

1.10.3 Χαρακτηριστικά Τυρβώδους Φλόγας:

Η τυρβώδης φλόγα, αντίθετα με την στρωτή, συχνά συνοδεύεται από θόρυβο και γοργές διαταραχές των ορίων της. Εν αντιθέσει με ότι συμβαίνει στη στρωτή φλόγα, στην τυρβώδης η ταχύτητα διάδοσης της φλόγας εξαρτάται και από τις συνθήκες του τυρβώδους πεδίου, εκτός από την σύνθεση (Φ) και τις ιδιότητες του ρευστού (ρ,k,μ,D). Εν συνεχεία, θα αναφερθούν συνοπτικά ορισμένα επιπλέον χαρακτηριστικά των τυρβωδών φλογών:

- Η επιφάνεια της φλόγας είναι πολυσύνθετη, οπότε είναι εξαιρετικά δύσκολο να προσδιοριστούν οι διάφορες επιφάνειες που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό της στρωτής φλόγας (πχ ένα μέτωπο φλόγας)
- Η ταχύτητα της τυρβώδους φλόγας είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της στρωτής, εξαιτίας των αυξημένων ιδιοτήτων μεταφοράς (ρ,μ,c_p,D) που την χαρακτηρίζουν

Για την ίδια παροχή καυσίμου, ίδιο λόγο αέρα-καυσίμου και ίδιας διατομής καυστήρα, το

ύψος της τυρβώδους φλόγας, τύπου δέσμης (jet), είναι μικρότερο από αυτό της στρωτής. Αυτό

μπορεί να αποδειχθεί με σύγκριση φωτογραφιών φλόγας, όταν αυξανόμενης της έντασης της

τύρβης, με σταθερή ταχύτητα, το ύψος της φλόγας μειώνεται

- Η ζώνη αντίδρασης είναι σημαντικά παχύτερη από την αντίστοιχη της στρωτής φλόγας
- Η ταχύτητα διάδοσης του μετώπου μιας τυρβώδους φλόγας, S_T, αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού Reynolds (Re).

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και



Εικόνα 4: Τυρβώδης Φλόγα

1.11 Μίγματα Καυσίμου Φυσικού Αερίου με Υδρογόνο (CH4-H2)

Η προσθήκη υδρογόνου στο μεθάνιο (συχνά αναφερόμενη ως μίξη υδρογόνου με μεθάνιο) είναι μια τεχνολογία που εξετάζεται ευρέως για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών καύσης του μεθανίου και τη μείωση των εκπομπών ρύπων, καθώς και για την επιθυμητή απανθρακοποίησης της καταναλισκόμενης ενέργειας. Ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει τη βελτίωση της

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

αποδοτικότητας της καύσης, ενώ μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου πχ διοξειδίου του άνθρακα (CO2), και άλλων επιβλαβών ουσιών.

1.11.1 Παραγωγή και Αποθήκευση Υδρογόνου (H2)

Όπως είναι γνωστό, το υδρογόνο δεν συναντάται ελεύθερο στο φύση αλλά εμφανίζεται κατά κόρον σε ενώσεις με άλλα στοιχεία, με σπουδαιότερο το νερό (H₂O). Για τον λόγο αυτό, μια από της σημαντικότερες δυσκολίες που θα κριθούν οι μηγανικοί να αντιμετωπίσουν στην προσπάθεια εισαγωγής του υδρογόνου στην βιομηγανία των καυσίμων είναι ο τρόπος παραγωγής του. Οι κύριες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία είναι η ηλεκτρόλυση του νερού και η αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων πχ μεθάνιο (CH4).

Ως ηλεκτρόλυση ορίζεται η ηλεκτροχημική διεργασία κατά την οποία χρησιμοποιείται ηλεκτρικό ρεύμα με στόχο την διάσπαση των μορίων του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο και ακολουθεί την ακόλουθη σγέση:

$$H_2 O + \Delta h_r = H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Φυσικά, προκειμένου να επιτευχθεί ο στόχος της μειωμένης εκπομπής ρύπων στην ατμόσφαιρα, η απαιτούμενη για την ηλεκτρόλυση ηλεκτρική ενέργεια πρέπει να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειάς, ώστε η διεργασία να μην συνοδεύεται από εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Στην περίπτωση που τηρείται αυτή η συνθήκη, το υδρογόνο που παράγεται ονομάζεται «πράσινο υδρογόνο». Κρίνεται σημαντικό να αναφερθεί, πως η ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται κατά την

ηλεκτρόλυση, είναι ακριβώς ίδια με την ποσότητα που παράγεται κατά την καύση του υδρογόνου, συνεπώς δεν τίθεται ζήτημα «απώλειας» νερού στον πλανήτη.

Ωστόσο, πιο διαδεδομένη διαδικασία για παραγωγή υδρογόνου είναι η αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων άνθρακα ή φυσικού αερίου. Συγκεκριμένα, το φυσικό αέριο αποτελεί ίσως την Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος

29

πιο συμφέρουσα επιλογή καυσίμου για αναμόρφωση, καθώς είναι σχετικά οικονομικό και ευρέως διαθέσιμο, ενώ η αναλογία του υδρογόνου στη σύσταση του έναντι του άνθρακα είναι υψηλή, ελαχιστοποιώντας την παραγωγή οξειδίων του άνθρακα κατά την αντίδραση σχηματισμού του υδρογόνου. Η αντίδραση που αναφέρθηκε μόλις είναι η εξής:

$$CH_4 + H_2O \Longrightarrow CO + 3H_2 + \Delta h_r$$

Εξαιτίας της χαμηλής πυκνότητας του υδρογόνου (περίπου 8 φορές μικρότερη από αυτή του μεθανίου) και της αυξημένης επικινδυνότητα του σε συνθήκες υψηλής πίεσης (συμπίεσης), η μεταφορά και η αποθήκευση του αποτελούν πρόκληση για τους μηχανικούς. Εναλλακτική τεχνική αποθήκευσης και μεταφοράς εκτός της συμπίεσης, αποτελεί η υγροποίηση του υδρογόνου ψύχοντας το σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (-253 °C) και μετατρέποντας το σε υγρό. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι σε υγρή μορφή υπάρχει πολύ μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα σχετικά με την αέρια, οπότε επιτρέπεται η μεταφορά μεγαλύτερων ποσοτήτων με μεγαλύτερη ευκολία.

1.11.2 Εμπλουτισμός Καυσίμου Μεθανίου με Υδρογόνο

Η πρόσμιξη μεθανίου με υδρογόνο προσφέρει φαινόμενα καύσης με ιδιαίτερο πρακτικό ενδιαφέρον για έναν μηχανικό, καθώς παρουσιάζουν χαρακτηριστικά διαφορετικά σε σχέση με την καύση καθαρού μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλότερη ταχύτητα στρωτής φλόγας που παρουσιάζει το υδρογόνο σε σχέση με το μεθάνιο, συνεπάγεται καύση με σημαντικά μικρότερη χρονική διάρκεια για προσθήκες μικρής συγκέντρωσης H₂, επιτρέποντας αποτελεσματικότερη λειτουργία του κινητήρα (αυξημένη απόδοση καύσης) και μεγαλύτερη σταθερότητα καύσης, αποφεύγοντας έτσι προβλήματα διακυμάνσεων ή καθυστερήσεων στην ανάφλεξη. Το πως μεταβάλλεται η στρωτή ταχύτητα φλόγας του μίγματος CH₄-H₂ συναρτήσει της αναλογίας ενδιαφέρον και πρόκειται να μελετηθεί υπολογιστικά στη συνέχεια της παρούσας εργασίας. Τα κύρια χαρακτηριστικά μεγέθη του μεθανίου και του υδρογόνου ως καύσιμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

	CH ₄	H ₂
Πυκνότητα [kg/m³]	0,65	0,08
Μοριακό Βάρος [g/mol]	16,04	2,02

Πίνακας 2: Ιδιότητες του CH4 και του H2 ως καύσιμα

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Αδιαβατική θερμοκρασία	2210	2400
φλόγας (για στοιχειωμετρικό		
μίγμα) [Κ]		
Όριο ευφλεκτότητας	5 - 15	4 – 75
(25°C, 1 bar)		
Ενέργεια Ενεργοποίησης	0,47	0,02
για Φ=1		
(1 bar) [mJ]		
Ανώτερη Θερμαντική	55,5	141,8
Αξία [MJ/kg]		
Ανώτερη Θερμαντική	36,17	11,6
Αξία κατ' όγκο [MJ/m³]		
Κατώτερη Θερμαντική	50	120
Αξία [MJ/Kg]		
Κατώτερη Θερμαντική	35,3	10,6
Αξία κατ' όγκο [MJ/m³]		
Κατώτερη Θερμαντική	3,6	3,1
Αξία κατ' όγκο (στοιχειωμετρικό		
μίγμα) [MJ/m ³]		
(A/F) _{st}	17,2	34,3

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

1.11.3 Οξείδωση Μίγματος CH4-H2

Οι αντιδράσεις οξείδωσης του κάθε συστατικού περιγράφονται από τις εξής σχέσεις:

$$CH_4 + O_2 \implies CO_2 + H_2O$$

 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \implies H_2O$

Ένα σημαντικό προς προσδιορισμό μέγεθος κατά τον εμπλουτισμό με υδρογόνο ενός καυσίμου μεθανίου είναι το μοριακό κλάσμα ξ (mol), το οποίο προσδιορίζεται από τους αντίστοιχους όγκους για τα δύο συστατικά του μίγματος:

$$\xi = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{CH_4}} = \frac{V_{H_2}}{V_{H_2} + V_{CH_4}}$$

Η παραπάνω ισότητα φυσικά ισχύει με την προϋπόθεση πως πραγματεύονται ιδανικά αέρια και προκύπτει η απλοποίηση σύμφωνα με τον Νόμο των Ιδανικών Αερίων (PV=nRT) για αέρια σε σταθερές συνθήκες (θερμοκρασία και πίεση).

Με δεδομένο κλάσμα υδρογόνου στο καύσιμο ίσο με ξ, η συνολική στοιχειωμετρική αντίδραση της οξείδωσης του μίγματος καυσίμου γράφεται:

$$(1-\xi)CH_4 + \xi H_2 + (\frac{1}{2}\xi + 2(1-\xi))O_2 \implies (1-\xi)CO_2 + (2-\xi)H_2O_2$$

Με βάση την παραπάνω συνολική αντίδραση, ο συνολικός στοιχειωμετρικός λόγος ισοδυναμίας προκύπτει:

$$\left(\frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{air}}\right)_{st} = \frac{\xi M_{H_2} + (1-\xi)M_{CH_4}}{(2-1.5\xi)M_{O_2}} * Y_{O_2}^{air}$$

Όπου M τα μοριακά βάρη των CH₄, H₂, O₂ και $Y_{O_2}^{\ air}$ η περιεκτικότητα του οξυγόνου στον ατμοσφαιρικό αέρα, δηλαδή στο οξειδωτικό μέσο της αντίδρασης. Φυσικά, στις αντιδράσεις οξείδωσης που παρατέθηκαν προηγουμένως εμπεριέχεται και το άζωτο ως βασικό συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα. Ωστόσο καθώς είναι ανενεργό στοιχείο, παραλήφθηκε για απλότητα και για τον λόγο αυτόν εισάγεται η περιεκτικότητα του υδρογόνου στον ατμοσφαιρικό αέρα στον παραπάνω τύπο.

Τέλος, ο λόγος ισοδυναμίας του μίγματος συναρτήσει των ρυθμών παροχής μάζας καυσίμου και οξειδωτικού υπολογίζεται ως:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{air}}\right)}{\left(\frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{air}}\right)_{st}}$$

Στην παρούσα εργασία θα διερευνηθεί η καύση τριών διαφορετικών περιπτώσεων μίγματος καυσίμου:

- ξ = 0, δηλαδή καύση καθαρού μεθανίου
- ξ = 0.1, δηλαδή μίγματος μεθανίου εμπλουτισμένο με υδρογόνο με κατ΄όγκο περιεκτικότητες 90% και 10% αντίστοιχα

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

 ξ = 0.2, δηλαδή μίγματος μεθανίου εμπλουτισμένο με υδρογόνο με κατ΄όγκο περιεκτικότητες 80% και 20% αντίστοιχα

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

ΚΕΦΆΛΑΙΟ 2⁰ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ – ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ 2

2.1 Χημική Κινητική

Η Χημική Κινητική (Chemical Kinetics) είναι ένας κλάδος της χημείας που μελετά ποσοτικά τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων και τους παράγοντες που τους επηρεάζουν. Επιπλέον, περιλαμβάνει την ερμηνεία των εμπειρικών νόμων της γημικής κινητικής σε σγέση με προτεινόμενες βιβλιοθήκες χημικής κινητικής ή μηχανισμούς αντίστοιχα (reaction mechanisms). Στην περίπτωση της καύσης, η χημική κινητική είναι κρίσιμη για την κατανόηση του πώς εξελίσσεται η αντίδραση μεταξύ ενός καυσίμου και ενός οξειδωτικού που οδηγεί στην παραγωγή θερμότητας και προϊόντων καύσης. Πιο συγκεκριμένα, με την χημική κινητική είναι δυνατή η κατανόηση του ρυθμού αντίδρασης της καύσης καθώς και των παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται, η αντιμετώπιση περιβαλλοντικών ρύπων που παράγονται κατά τις αντιδράσεις καθώς και η πρόληψη ανεπιθύμητων αντιδράσεων και εκρήξεων. Η κατανόηση της χημικής κινητικής είναι λοιπόν απαραίτητη για τον έλεγχο και τη βελτιστοποίηση της καύσης σε βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, καθώς και για την επίτευξη ασφαλών και αποδοτικών συνθηκών καύσης.

Γενικά, οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων εξαρτώνται από τις εξής συνθήκες του συστήματος:

- Συγκέντρωση των Αντιδρώντων Συστατικών
- Θερμοκρασία
- Πίεση
- Παρουσία Καταλύτη/Αναστολέα
- Επίδραση της Ακτινοβολίας
- Τύρβη

2.2.1 Ο Νόμος Δράσης των Μαζών

Για μια προς τα εμπρός χημική αντίδραση γραμμένη σε παραγοντική μορφή ως:

$$\sum_{i=1}^{N_s} v'_i M_i \stackrel{k_f}{\Rightarrow} \sum_{i=1}^{N_s} v''_i M_i$$

Τα v'i, v''i είναι οι στοιχειωμετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων και προϊόντων αντίστοιχα, M_i είναι το κάθε συστατικό και N_s ο συνολικός αριθμός συστατικών. Για την ανώτερη γενικευμένη αντίδραση, ο ρυθμός μεταβολής της μοριακής συγκέντρωσης του κάθε συστατικού I (kmol/m³s) γράφεται:

$$\dot{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} = (v''_i - v'_i) * \omega$$

Το ω είναι ανεξάρτητο από τα συστατικά και ορίζεται ως ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης. Σύμφωνα με τον Νόμο των Μαζών ισχύει:

$$\omega = k_f(T) \prod_{i=1}^{N_s} c_i^{\nu' i}$$

Η σταθερά αναλογίας k_f(T) ονομάζεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης (specific reaction rate constant) και εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία. Ο συντελεστής f συμβολίζει Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

την προς τα εμπρός κατεύθυνση της αντίδρασης (forward reaction). Ένα εξίσου σημαντικό μέγεθος για μια χημική αντίδραση είναι ο πεπερασμένος χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωσή της, ο οποίος μεταβάλλεται ανάλογα της συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται. Η χρονική κλίμακα της αντίδρασης, λοιπόν, ορίζεται ως:

$$\tau_{ch,i} = \frac{c_i}{\dot{\omega}_i} = \frac{c_i}{\sum_i^{N_s} (v''_i - v'_i)\omega}$$

Οι κλίμακες χρόνου των χημικών αντιδράσεων είναι αρκετά σημαντικές, καθώς η σύγκριση τους με τις κλίμακες χρόνου των διεργασιών της διάχυσης, της ορμής, της θερμότητας και της μάζας, επιτρέπει την ανάλυση της σχετικής επίδρασης των φαινομένων μεταφοράς στις χημικές διεργασίες, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο μέτωπο της φλόγας.

2.1.2 Αμφίδρομες Αντιδράσεις

Με κάθε μονόδρομη αντίδραση πρόσθιας φοράς, είναι συνδεδεμένη και μια αντίστροφης φοράς (reversible). Το σύνολο των αμφίδρομων (πρόσθιων και αντίστροφης φοράς) αντιδράσεων εκφράζεται γενικά:

$$\sum_{i=1}^{N_s} v'_i M_i \stackrel{k_f,k_b}{\longleftrightarrow} \sum_{i=1}^{N_s} v''_i M_i$$

Ο καθαρός ρυθμός αντίδρασης για μια αμφίδρομη αντίδραση ορίζεται ως εξής:

$$\omega = \omega_f - \omega_b = k_f(T) \prod_{i=1}^{N_s} c_i^{\nu'_i} - k_b(T) \prod_{i=1}^{N_s} c_i^{\nu'_i}$$

Φυσικά, όταν υπάρχουν συνθήκες χημικού ισοζυγίου, ω = 0, οι δύο ταχύτητες, εμπρόσθιας και αντίστροφης αντίδρασης είναι ίσες. Για τον λόγο αυτό, είναι απαραίτητος ο

<u>Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και</u>

υπολογισμός μόνο της μιας εκ των δύο σταθερών αντίδρασης. Για συνθήκες χημικού ισοζυγίου, η παραπάνω εξίσωση επαναδιατυπώνεται ως εξής:

$$\frac{k_f}{k_b} = \prod_{i=1}^{N_s} c_i v''_{i} v_i'$$

Το πηλίκο που ορίστηκε μόλις, $K_C = k_f/k_b$, είναι η σταθερά χημικού ισοζυγίου. Η σταθερά αυτή, συνήθως υπολογίζεται με μεγαλύτερη ευκολία από την k_b , ενώ για ευκολία πινακοποιείται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σε πολλές περιπτώσεις, η πρόσθια αντίδραση πραγματοποιείται με σημαντικά πιο γρήγορους ρυθμούς από ότι η αντίστροφη. Αυτό συμβαίνει σε αμφίδρομες αντιδράσεις, όπου στα προϊόντα υπάρχουν ριζικά, τα οποία είναι σε πολύ μικρές ποσότητες με αποτέλεσμα η συχνότητα των αντιδράσεων αντιστροφής να είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη πρόσθια αντίδραση. Στις περιπτώσεις που η αντίστροφη αντίδραση χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό ρυθμό, η εξίσωση που αναφέρθηκε προηγουμένως για τον ρυθμό αντίδρασης μπορεί να απλοποιηθεί στην μορφή:

$$\omega \cong \omega_f = k_f(T) \prod_{i=1}^{N_s} c_i^{\nu'_i}$$

Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται μη αντιστρεπτές. Η προσέγγιση που αναφέρθηκε μόλις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αρκετά καλή ακρίβεια εκτός από τις φάσεις που το σύστημα προσεγγίζει την χημική ισορροπία, όπου οι δυο ρυθμοί θεωρούνται ίσοι και η παραπάνω προσέγγιση θα εμπεριέχει σημαντικό σφάλμα.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

2.1.3 Αντιδράσεις Πολλαπλών Βημάτων

Οι περιπτώσεις χημικών αντιδράσεων στις οποίες τα αντιδρώντα αλληλεπιδρούν σε μοριακό επίπεδο και παράγουν προϊόντα σε μία γημική εξίσωση αποτελούν την εξαίρεση και όγι τον κανόνα. Στην πράξη, η αναπαράσταση για παράδειγμα της οξείδωσης του μεθανίου με μια απευθείας οξείδωση με το οξυγόνο ως :

$$CH_4 + 2O_2 \implies CO_2 + 2H_2O_2$$

Είναι μια υπερ-απλούστευση, αφού στην πραγματικότητα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων στοιγειωδών βημάτων, που οδηγεί στην δημιουργία πλήθος ενδιάμεσων συστατικών πριν καταλήξουμε στην παραγωγή τελικών προϊόντων. Η γενική έκφραση μιας κλιμακωτής αντίδρασης με Κ ενδιάμεσα βήματα είναι:

$$\sum_{i=1}^{N_s} v'_{i,r} M_i \stackrel{k_f,k_b}{\longleftrightarrow} \sum_{i=1}^{N_s} v''_{i,r} M_i \text{ , } \delta\pi ov: r = 1,2,3, \dots, K$$

Ενώ ο γενικοποιημένος νόμος Δράσης των Μαζών γράφεται:

$$\omega_{k} = k_{k,f}(T) \prod_{i=1}^{N_{s}} c_{i}^{\nu'_{i,k}} - k_{k,b}(T) \prod_{i=1}^{N_{s}} c_{i}^{\nu'_{i,k}}, \delta \pi o \nu k = 1, 2, ..., K$$

Για να υπολογισθεί ένα τόσο λεπτομερές σύστημα χημικών αντιδράσεων, απαιτείται ο ακριβώς προσδιορισμών των χημικών συστατικών του, τα βήματα των χημικών αντιδράσεων και όλους τους ρυθμούς αντίδρασης. Συνεπώς, εάν τα Κ θεμελιώδη βήματα είναι γνωστά μαζί με τις σταθερές ρυθμού αντίδρασης, τότε μπορούν να υπολογιστούν επακριβώς οι ρυθμοί παραγωγής και καταστροφής των διάφορων συστατικών. Συχνά ωστόσο, είναι σχεδόν αδύνατο να Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος

εξακριβωθούν όλα τα ενδιάμεσα βήματα και οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης. Βέβαια, ακόμα και εάν ήταν γνωστά όλα τα ενδιάμεσα στάδια, ο μεγάλος αριθμός των συμμετεχόντων συστατικών και οι μεγάλες διαφορές στις χρονικές κλίμακες μεταξύ των βημάτων, καθιστούν την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων ενός τέτοιου συστήματος πολύ δύσκολη και σημαντικά ακριβή υπολογιστικά. Για τον λόγο που αναφέρθηκε μόλις, η επίλυση του φαινομένου της καύσης συχνά αποκαλείται δύσκαμπτη διαδικασία (stiffness problem). Για την απλοποίηση και την διευκόλυνση της επίλυσης του προβλήματος της καύσης, έχουν αναπτυχθεί διάφορες προσεγγιστικές τεχνικές, οι οποίες θα αναφερθούν στη συνέχεια.

2.1.4 Προσέγγιση της Μόνιμης Κατάστασης (Steady Stade)

Κατά την διάρκεια ενός πολύπλοκου σχήματος χημικών αντιδράσεων, όπου συμβαίνει η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα, παράγεται ένας μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων συστατικών (chain carriers), τα οποία παίζουν κρίσιμο ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασής, αφού παρέχουν τον σύνδεσμο μεταξύ των ανεξάρτητων επιμέρους αντιδράσεων. Στις αντιδράσεις αυτές συχνά οι συγκεντρώσεις των συστατικών τους είναι σχετικά μικρές και ο ολικός ρυθμός αντίδρασης είναι σχετικά χαμηλός. Συνεπώς, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η παραγωγή και η κατανάλωση αυτών των ενδιάμεσων συστατικών συμβαίνει αστραπιαία αλλά με ίσο ρυθμό μεταξύ τους, έτσι ώστε να γίνει η υπόθεση ότι δεν μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις τους. Άρα, για ένα ενδιάμεσο στοιχείο i, ο ρυθμός αντίδρασής του θα είναι:

 $\dot{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} = \dot{\omega}_i^+ - \dot{\omega}_i^-$, όπου +, - παραγωγές καταναλώσεις

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

τότε η προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης υποθέτει ότι:

$$\frac{dC_{Mi}}{dt} = 0$$

Έτσι ώστε : $\dot{\omega_i}^+ = \dot{\omega_i}^-$

Η παραπάνω προσέγγιση απλοποιεί τη διαδικασία επίλυσης αφού αντί για την λύση μιας διαφορικής εξίσωσης, πλέον απαιτείται η λύση μιας αλγεβρικής.

2.1.5 Προσέγγιση της Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium)

Η προσέγγιση της Μερικής Ισορροπίας κάνει την υπόθεση ότι οι ρυθμοί αντίδρασης της πρόσθιας και της αντίστροφης φοράς μιας αντίδρασης k, είναι πολύ μεγαλύτεροι από τον καθαρό ρυθμό της αντίδρασης, ω_k , έτσι ώστε να υποτεθεί ότι $\omega_k \approx 0$. Πραγματοποιώντας αυτή την απλούστευση προκύπτει:

$$k_{k,f}(T) \prod_{i=1}^{N_s} c_i^{\nu'_{i,k}} = k_{k,b}(T) \prod_{i=1}^{N_s} c_i^{\nu'_{i,k}}$$

Μια σημείωση αξία αναφοράς είναι πως ο καθαρός ρυθμός της αντίδρασης ω_k, είναι μικρός μόνο εάν συγκριθεί με τους αντίστοιγους ρυθμούς των μονόδρομων και των αμφίδρομων αντιδράσεων και συνεπώς η απλοποίηση $\omega_k \approx 0$ δεν μπορεί να εφαρμόζεται απευθείας.

2.1.6 Προσέγγιση των Συνολικών ή Ημι-συνολικών (Global or Semi-Global) Αντιδράσεων

Οι δύο παραπάνω προσεγγίσεις που περιεγράφηκαν παρέγουν μια συστηματική μέθοδο ελάττωσης ενός πλήρους και λεπτομερούς χημικό-κινητικού μηχανισμού σε έναν πιο Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος

απλοποιημένο μηχανισμό. Η προσέγγιση που θα συζητηθεί στην παρούσα ενότητα, επιχειρεί να αναπαραστήσει ένα λεπτομερές χημικό-κινητικό σχήμα μέσω μικρού αριθμού χημικών αντιδράσεων, συχνά διαμορφούμενων μέσω εμπειρικής διατύπωσης, στις οποίες συμμετέχουν μόνο ένας κατάλληλα επιλεγμένος μικρός αριθμός σημαντικών συστατικών. Η πλέον απλοποιημένη μορφή της προσέγγισης που μόλις αναφέρθηκε, είναι η περιγραφή της εξέλιξης ενός εκτενούς και λεπτομερούς μηχανισμού διαμέσου μιας μονόδρομης αντίδρασης ενός συνολικού βήματος (global reaction). Στην τελική αυτή εξίσωση συμμετέχουν μόνο τα αρχικά

Ο ρυθμός αντίδρασης θα δίνεται από μια συνολική έκφραση ως :

$$\omega = k_f \prod_{i=1}^{N_s} c_{M_i}^{n_i}$$

Όπου n_i είναι η τάξη της αντίδρασης

Φυσικά, εάν σε αντίθεση με την συνολική αντίδραση, επιλεχθεί να κρατηθούν κάποια σημαντικά ενδιάμεσα στοιχεία που συμμετέχουν σε έναν αριθμό ενδιάμεσων βημάτων αντίδρασης, τότε ο μηχανισμός πλέον θεωρείται πως έχει ήμι-συνολικές αντιδράσεις. Είναι προφανές, πως στην πράξη λίγα χημικό-κινητικά σχήματα μοντελοποιούνται σε ικανοποιητικό βαθμό μέσω ενός ή δύο συνολικών βημάτων. Τις περισσότερες φορές πολύπλοκά σχήματα απαιτούν παραπάνω από δύο η τρία βήματα, ώστε να προσεγγιστούν με αρκετή ακρίβεια, συνεπώς είναι εύκολα αντιληπτή η σημαντικότητα της προσέγγισης των ήμι-συνολικών αντιδράσεων.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

2.2 Θεωρίες Ρυθμών Αντίδρασης

2.2.1 Ο Νόμος του Arrhenious

Η μεγάλη εξάρτηση που έχουν οι ρυθμοί αντίδρασης από την θερμοκρασία αιτιολογείται με βάση τον ειδικό ρυθμό αντίδρασης k(T). Πιο συγκεκριμένα, για ένα στοιχειώδες βήμα αντίδρασης ο νόμος του Arrhenious αναφέρει:

$$k_f = AT^b exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right)$$

Όπου R_u είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ,E_a ονομάζεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, ενώ το A ονομάζεται προ-εκθετική σταθερά και b εκθέτης που μεταβάλλεται από 0 έως 1. Αυτοί οι σταθεροί όροι μπορούν να προσδιοριστούν από πειραματικά δεδομένα και πίνακες. Περισσότερες πληροφορίες για την ενέργεια ενεργοποίησης και της σημασία της για μια αντίδραση ακολουθούν στο επόμενο χωρίο. Εάν τα δύο παραπάνω μεγέθη είναι σταθερά, μπορεί να οριστεί μια χρήσιμη παράμετρος για μια αντίδραση, η θερμοκρασία ενεργοποίησης ως :

$$T_a = \frac{E_a}{R_u}$$

Η χρησιμότητα του εν λόγω μεγέθους έγκειται στο ότι, εάν διαιρεθεί με την κατά περίπτωση μέγιστη θερμοκρασία στο πεδίο της καύσης, υποδεικνύει το πόσο σταδιακά ή απότομα μεταβάλλεται ο ρυθμός αντίδρασης από την αρχή έως το τέλος της διεργασίας καύσης.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

2.2.2 Ενέργεια Ενεργοποίησης

Η Ενέργεια Ενεργοποίησης, συμβολίζεται ως E_a, είναι η ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για να ξεκινήσει μια χημική αντίδραση. Η ενέργεια ενεργοποίησης ουσιαστικά αντιπροσωπεύει το «ενεργειακό φράγμα» που πρέπει να υπερβούν τα αντιδρώντα μόρια, ώστε να φτάσουν σε μια ήμι-σταθερή κατάσταση υψηλότερης ενέργειας, που ονομάζεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο ή κατάσταση μετάβασης. Μόνο μόρια που έχουν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης μπορούν να φτάσουν σε αυτή την κατάσταση και να αντιδράσουν.

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο χωρίο, ορίζεται ο αριθμός Arrhenius:

$$Ar = \frac{E_a}{R^o T_{max}} = \frac{T_a}{T_{max}}$$

Όπου T_{max} θα μπορούσε να είναι η θερμοκρασία του μετώπου της φλόγας.

Ουσιαστικά ο αριθμός Ar είναι ο λόγος της ενέργειας ενεργοποίησης προς την μέγιστη θερμική ενέργεια της ροής και είναι ένα μέτρο του πόσο μεγάλη ή όχι είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για ένα σύστημα. Σε μεγάλες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης, μια αντίδραση γίνεται σημαντικά ευαίσθητη σε μεταβολές της θερμοκρασίας.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και



Εικόνα 5: Διάγραμμα της Ενέργειας Ενεργοποίησης για μια εξώθερμη αντίδραση

Στο σχήμα [5], καθιστά ξεκάθαρο πως τα αντιδρώντα μιας εξώθερμης προς τα εμπρός αντίδρασης, πριν μετατραπούν σε προϊόντα, απαιτείται να περάσουν πρώτα από μια υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Τα αντιδρώντα, όντας σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο από τα προϊόντα έχουν αποθηκευμένη ενέργεια, η οποία απελευθερώνεται κατά την αντίδραση. Φυσικά, για την αντίστροφη διαδικασία, η ενέργεια ενεργοποίησης θα ήταν σημαντικά μεγαλύτερη, καθιστώντας την αντίστροφη αντίδραση αρκετά αργή, αφού η E_a στην προκειμένη περίπτωση θα ήταν το άθροισμα της αποθηκευμένης από τα αντιδρώντα ενέργειας συν την ενέργεια ενεργοποίησης της πρόσθιας αντίδρασης. Ασφαλώς, για μια ενδόθερμη αντίδραση ισχύουν τα αντίθετα ακριβώς.

2.2.3 Η Θεωρία των Συγκρούσεων

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Η Θεωρία των Συγκρούσεων είναι μια βασική θεωρία στην χημική κινητική, που εξηγεί πώς και γιατί λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις, καθώς και τους παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό τους. Σύμφωνα με αυτήν, για να γίνει μια χημική αντίδραση, τα αντιδρώντα μόρια πρέπει να συγκρουστούν. Ωστόσο, δεν αρκεί απλώς μια σύγκρουση, αφού η σύγκρουση πρέπει να έχει τα σωστά χαρακτηριστικά για να είναι επιτυχής και να παράγει προϊόντα. Ουσιαστικά, συσχετίζει τον ρυθμό αντίδρασης μιας εξίσωσης με τον ρυθμό των μοριακών συγκρούσεων. Επιτυχής, κρίνεται μια σύγκρουση της οποίας η ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης. Ακόμη και αν τα μόρια διαθέτουν την απαραίτητη ενέργεια, η σύγκρουση πρέπει να συγκρουστούν στη σωστή γωνία, ώστε τα άτομα ή οι ομάδες ατόμων που πρέπει να αλληλοεπιδράσουν να βρίσκονται κοντά. Στα πλαίσια του φαινομένου της καύσης, για τις διεργασίες των χημικών αντιδράσεων μπορεί να υπολογιστεί με άθροιση όλων των δυνατών συγκρούσεων που ικανοποιούν την απαίτηση της ελάχιστης ενέργειας σύγκρουσης.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας θα παρουσιασθεί η απλή μονοδιάστατη περίπτωση των μοριακών συγκρούσεων, καθώς οτιδήποτε άλλο ξεφεύγει από τους σκοπούς της εργασίας. Αρχικά, γίνεται η υπόθεση ενός όγκου που περιέχει n_i μόρια του είδους i και n_j του είδους j. Επιπλέον, τα μόρια αυτά θα θεωρηθούν άκαμπτες σφαίρες μάζας m_i, m_j και διαμέτρου σ_i, σ_j αντίστοιχα. Την χρονική διάρκεια της σύγκρουσης μεταξύ του σωματιδίου i και του j, οι σφαίρες θα απέχουν απόσταση ίση με σ_{i,j} = (σ_i+σ_j)/2, ενώ η σχετική ταχύτητα τους θα είναι V_{i,j}. Για αέριο σε θερμοκρασία T, από την κατανομή Maxwell μπορεί να υπολογιστεί η ταχύτητα ως:

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

$$\overline{V_{i,j}} = \left(\frac{8kT}{\pi m_{i,j}}\right)^{1/2}$$

Όπου το k είναι η σταθερά Boltzmann ενώ το μέγεθος: $m_{i,j} = \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)}$ είναι η μειωμένη

μάζα

Αθροίζοντας όλα τα μόρια, ο συνολικός αριθμός συγκρούσεων ανά μονάδα όγκου και χρόνου ανάμεσα στα συστατικά Ι, j είναι:

$$Z_{i,j} = \pi \sigma_i^2 n_i n_j \left(\frac{8kT}{\pi m_{i,j}}\right)^{1/2}$$



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση των μορίων στη θεωρία των συγκρούσεων για μονοδιάστατη περίπτωση []

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Ωστόσο, μόνο ένα μικρό ποσοστό αυτών των συγκρούσεων περιέχουν αρκετή ενέργεια για να προκαλέσουν χημική αντίδραση. Με την βοήθεια της κατανομής Boltzmann, μπορεί να υπολογισθεί ο αριθμός των μορίων n^{*} που έχουν την απαραίτητη ενέργεια:

$$\frac{n^*}{n} = e^{\frac{-E^*}{TR^o}}$$

Πλέον, μπορεί να ορισθεί η συχνότητα των ικανών συγκρούσεων για τα συστατικά i,j με ενέργειες E_i^* , E_i^*

Ενώ θα τεθεί $E_a = E_i^{*} + E_j^{*}$ ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για πραγματοποίηση αντίδρασης:

$$Z_{i,j}^{*} = Z_{i,j} e^{\frac{-E^{*}}{TR^{o}}}$$

Παράλληλα θα θεωρηθεί πως :

$$Z_{i,j}^{*} = -\frac{dc_i}{dt} = -\frac{dc_j}{dt}$$

Γνωρίζοντας ότι $c_i = n_i/A$, με $A^O = 6.022*10^{23}$ ο αριθμός Avogadro, ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από την σχέση:

$$\omega = -\frac{dc_i}{dt} = -\frac{dc_j}{dt} = A^o \sigma_i^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_{i,j}}\right)^{1/2} c_i c_j e^{\frac{-E_a}{TR^o}}$$

Από την παραπάνω εξίσωση, μπορεί να οριστεί ο συντελεστής συχνότητας Α(Τ) που εξαρτάται από την θερμοκρασία και ορίζεται:

$$A(T) = A^o \sigma_i^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_{i,j}}\right)^{1/2}$$

Αν τέλος αντικατασταθεί ο συντελεστής αυτός στον τύπο υπολογισμού του ρυθμού αντίδρασης, καταλήγουμε σε μια μορφή που πρακτικά συσχετίζει τη θεωρία των συγκρούσεων, με τον νόμο δράσης των μαζών και τον νόμο του Arrhenius:

$$\omega = A(T)c_i c_j e^{\frac{-E_a}{TR^o}}$$

Προφανώς, για γίνει η ανάλυση που παρουσιάστηκε παραπάνω και να καταλήξουμε σε αυτές τις σχέσεις έγιναν σημαντικά πολλές υποθέσεις για απλοποίηση του φαινομένου. Πιο συγκεκριμένα, η σύγκρουση μεταξύ δύο μορίων περιλαμβάνει επίσης περιστροφική κίνηση και ταλάντωση, οι οποίες δεν λαμβάνονται υπόψιν στην παρούσα ανάλυση. Επιπλέον, η δομή των μορίων δεν είναι τελείως σφαιρική, ενώ η συχνότητα των συγκρούσεων θα σχετίζεται με την γεωμετρία και την διεύθυνση του κάθε μορίου στο χρονικό βήμα της σύγκρουσης.

2.3 Χημικό-Κινηματικοί Μηχανισμοί

Στο παρόν υποκεφάλαιο, θα παρουσιαστούν οι χημικοί μηχανισμοί που θα χρησιμοποιηθούν για την εκπόνηση της εργασίας, εισάγοντάς τους στο υπολογιστικό πρόγραμμα Chemkin. Περισσότερες πληροφορίες για το πρόγραμμα, καθώς και για τις χρήσεις του, θα αναλυθούν στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενος, μια γενική χημική εξίσωση δεν είναι δυνατόν να αναπαριστά με ακρίβεια ένα πραγματικό φαινόμενο στη φύση και δη την διαδικασία της καύσης. Για τον λόγο αυτό, μηχανικοί ανά τα χρόνια έχουν αναπτύξει κατάλληλους χημικούς μηχανισμούς ώστε να περιγράψουν όσο το δυνατόν καλύτερα γίνεται την πραγματική χημική διεργασία της καύσης.

Το χημικό-κινητικό μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία είναι ο GRI-Mech 3.0,0 οποίος αποτελεί έναν από τους πιο διαδεδομένους μηγανισμούς καύσης για το φυσικό αέριο (μεθάνιο). Ο μηχανισμός αναπτύχθηκε από μια ομάδα επιστημόνων με πρωτοβουλία του Gas Research Institute (GRI), ενός ερευνητικού οργανισμού των Ηνωμένων Πολιτειών που χρηματοδοτείται κυρίως από τη βιομηχανία φυσικού αερίου. Επιπλέον, ο συγκεκριμένος μηχανισμός μπορεί να διαγειριστεί με ικανοποιητική ακρίβεια μίγματα καυσίμων μεθανίου και υδρογόνου σε μικρές συγκεντρώσεις, καθιστώντας τον εξαιρετικά γρήσιμο για τους σκοπούς της συγκεκριμένης εργασίας. Φυσικά, περιλαμβάνει τους σγηματισμούς των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), οπότε δίνει στον χρήστη την δυνατότητα μελέτης των παραγόμενων ρύπων κατά την διάρκεια της καύσης. Συγκεκριμένα ο GRI-Mech 3.0 περιλαμβάνει 325 χημικές αντιδράσεις ανάμεσα σε 53 χημικά είδη. Το μόνο αρνητικό που ενδεγομένως να μπορούσε να «προσάψει» κανείς σε αυτόν τον μηγανισμό, είναι πως παρά την μεγάλη του ακρίβεια, απαιτεί σημαντικά μεγάλο υπολογιστικό κόστος, ως αποτέλεσμα των πολλών και λεπτομερών αντιδράσεων που εμπεριέγει. Συνεπώς, για μια μελέτη που το υπολογιστικό κόστος υπερτερεί της ακρίβειας, προτείνεται η χρήση μειωμένων μηχανισμών του GRI-Mech 3.0 όπως ένας μηχανισμός με 45 είδη που προέκυψε από μείωση στον μηχανισμό GRI-Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Mech II. Ουσιαστικά, με υπολογιστικές επαναλήψεις αποκλείονται στοιχεία και αντιδράσεις που επηρεάζουν σε μικρό βαθμό την διαδικασία της καύσης «ελαφραίνοντας» με τον τρόπο αυτό τον μηχανισμό.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και
3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3⁰ – ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ CHEMKIN ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

3.1 Γενικά χαρακτηριστικά του προγράμματος Chemkin

Το Chemkin, λογισμικό της ANSYS, είναι ένα ισχυρό υπολογιστικό πρόγραμμα που εξειδικεύεται στην προσομοίωση και την μελέτη σύνθετων χημικών αντιδράσεων, με κύρια έμφαση στην καύση. Πιο συγκεκριμένα, έχει τη δυνατότητα να μοντελοποιήσει χιλιάδες στοιχειώδεις αντιδράσεις και εκατοντάδες χημικά είδη (species), επιτρέποντας την ακριβή αναπαράσταση των χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση. Επιπλέον, μπορεί να προσομοιώσει τις συνθήκες ανάφλεξης ενός καυσίμου, καθώς και την εξάπλωση της φλόγας του σε διάφορα περιβάλλοντα, χαρακτηριστικά που το καθιστούν εξαιρετικά χρήσιμο για τον σχεδιασμό κινητήρων, με στόχο υψηλότερη αποδοτικότητα και χαμηλότερη εκπομπή ρύπων. Η πιο διαδεδομένη του χρήση ωστόσο, περιορίζεται στην εύρεση χαρακτηριστικών ιδιοτήτων της καύσης της οποίας ο χρήστης μελετάει, πχ την ταχύτητα στρωτή φλόγας, ο χρόνος ανάφλεξης κ.α., καθώς και η επίδραση που έχουν στις ιδιότητες αυτές οι μεταβολές των συνθηκών καύσης που ορίζονται από τον χρήστη. Συχνά, το Chemkin συχνά χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με λογισμικό CFD (Computational Fluid Dynamics) για την ταυτόχρονη προσομοίωση ροής και καύσης, ώστε να προκύπτει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των φαινομένων σε περιβάλλοντα όπως θάλαμοι

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

καύσης ή αγωγοί αερίων. Η ενσωμάτωση αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την κατανόηση της επίδρασης της ροής στις διαδικασίες ανάφλεξης και εξάπλωσης φλόγας. Το πρόγραμμα, προσφέρει την δυνατότητα μοντελοποίησης πολλών διαφορετικών αντιδραστήρων, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές καύσης, καταλυτικών αντιδράσεων και σύνθετων διεργασιών.

3.2 Βασικοί αντιδραστήρες του Chemkin

Στην παρούσα ενότητα, θα παρουσιαστούν συνοπτικά οι βασικοί αντιδραστήρες του λογισμικού, τα χαρακτηριστικά του καθενός καθώς και οι λειτουργίες τους.

• Κλειστός Ομογενής Αντιδραστήρας (Closed Homogeneous)

Ο κλειστός ομογενής αντιδραστήρας (Closed Homogeneous Reactor) είναι ένα μοντέλο αντιδραστήρα που προσομοιώνει αντιδράσεις σε κλειστό και σταθερό όγκο χωρίς εισροή ή εκροή υλικών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στον αντιδραστήρα αυτό, το μίγμα των αντιδρώντων είναι ομοιογενές, δηλαδή πλήρως αναμεμιγμένο, ώστε οι συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, σύσταση) να είναι ίδιες σε όλη την έκταση του αντιδραστήρα. Χρησιμοποιείται για την εύρεση της καθυστέρησης έναυσης (ignition delay) ενός καυσίμου, αφού καθοριστούν από τον χρήστη ο λόγος ισοδυναμίας και οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Είναι πολύ σπουδαίο να γνωρίζει κανείς τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης έναυσης για μια καύση, αφού καθορίζει τον χρόνο που θα

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

χρειαστεί αφού επιτευχθούν οι κατάλληλες συνθήκες, για να υπάρξει ανάφλεξη, διαδικασία απαραίτητα για τον σχεδιασμό μιας Μ.Ε.Κ. Το πρόβλημα στον συγκεκριμένο καυστήρα είναι μηδενικής διάστασης.



Εικόνα 7: Κλειστός Ομογενής Αντιδραστήρας

• Αντιδραστήρας Προαναμεμιγμένης στρωτής ταχύτητα φλόγας (Flame Speed Freely Propagating)

Ο αντιδραστήρας προαναμεμιγμένης στρωτής ταχύτητας φλόγας είναι ένας τύπος αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της διάδοσης φλόγας σε προαναμεμιγμένα καύσιμα, δηλαδή σε μίγματα όπου το καύσιμο και το οξειδωτικό είναι πλήρως αναμεμιγμένα πριν από την ανάφλεξη. Στόχος αυτού του αντιδραστήρα είναι να μετρήσει και να αναλύσει τη ταχύτητα διάδοσης της φλόγας χωρίς την επίδραση εξωτερικής ροής αέρα ή άλλων διαταραχών. Η ταχύτητα αυτή, εξαρτάται από την σύνθεση του μίγματος καυσίμου-αέρα, την πίεση, την θερμοκρασία και τον λόγο ισοδυναμίας. Καθώς το πρόβλημα είναι μονοδιάστατο, χρειάζεται ο χρήστης να καθορίσει την θερμοκρασία στο πρώτο κόμβο του πλέγματος, ώστε να

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

ξεκινήσει η προσομοίωση. Όπως φαίνεται και στην εικόνα () που ακολουθεί, προκειμένου να τηρείται το ισοζύγιο μάζας της καύσης, προστίθεται στο μοντέλο η έξοδος των προϊόντων. Ως ταχύτητα διάδοσης στρωτής φλόγας, το Chemkin ορίζει την ταχύτητα του άκαυστου προαναμεμιγμένου μίγματος που μετατοπίζεται προς την φλόγας και την διατηρεί αγκιστρωμένη σε ένα σταθερό σημείο.



Εικόνα 8: Αντιδραστήρας προαναμεμιγμένης στρωτής ταχύτητας φλόγας

Αντιδραστήρας προαναμεμιγμένης στρωτής φλόγας – Σταθεροποιημένης Φλόγας (Premixed Laminar burner – Stabilized Flame)

Μοντελοποιεί μονοδιάστατη προαναμεμιγμένη στρωτή φλόγα, ενώ αποτελεί μια πιο ρεαλιστική εκδοχή του αντιδραστήρα προαναμεμιγμένης στρωτής φλόγας, καθώς η φλόγα αυτή δεν διαδίδεται ελεύθερα, αλλά σταθεροποιείται και παραμένει σε μια καθορισμένη θέση, συνήθως πάνω από μια επιφάνεια ή σε κάποιο άλλο σημείο μέσα στον αντιδραστήρα. Συχνά χρησιμοποιείται για να μελετηθούν διάφοροι χημικοί μηχανισμοί σε ένα περιβάλλον καύσης με προκαθορισμένες συνθήκες. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας, παρέχει ένα πολύτιμο εργαλείο για την έρευνα και την ανάπτυξη τεχνολογιών καύσης, καθώς λόγο της δυνατότητας του να <u>Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και</u>

μοντελοποιεί λεπτομερείς χημικούς μηχανισμούς και διεργασίες μεταφοράς, διευκολύνει την ερμηνεία και την ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων και παρατηρήσεων.

Open Projects	🞇 Diagram View (pre-mixed_burnerburner_stabilized)	
 - pre-mixed_burnerburner_ Diagram View - Pre-Processing - Pre-Mixed_Burner (C1) - Run Calculations - Analyze Results - Monitor Project Run 		Ansys 2024 R2
	Zoom E Streamline Uncluster Display Options Print	Update Project

Εικόνα 9: Αντιδραστήρας προαναμεμιγμένης στρωτής φλόγας - Σταθεροποιημένης Φλόγας

• Αντιδραστήρας στρωτής φλόγας αντιρροής με αντικριστά ακροφύσια (Diffusion or premixed Opposed-flow Flame)

Σε αυτόν τον αντιδραστήρα, τα αέρια καύσιμα και οξειδωτικά διοχετεύονται από δύο αντίθετα ακροφύσια, τα οποία είναι τοποθετημένα αντικριστά. Οι δύο αντίθετες ροές συναντώνται στο κέντρο του αντιδραστήρα, δημιουργώντας μια ζώνη καύσης όπου τα αέρια έρχονται σε επαφή και αντιδρούν, σχηματίζοντας μια φλόγα. Η φλόγα που δημιουργείται είναι στρωτή, επίπεδη και σταθερή, καθιστώντας τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα ιδανικό για τη λεπτομερή μελέτη της χημικής κινητικής και της δομής της φλόγας. Παρότι το φαινόμενο της ροής είναι τρισδιάστατο, εξαιτίας της συμμετρίας της διάταξης, μοντελοποιείται ικανοποιητικά ως μονοδιάστατη. Τέλος, ο συγκεκριμένες καυστήρας, προσφέρεται τόσο για φλόγες διάχυσης όσο και για <u>Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και</u>

προαναμεμειγμένες, αφού στην μια περίπτωση το ένα ακροφύσιο εκρέει το καύσιμο και το άλλο το οξειδωτικό, ενώ στην άλλη τα δύο ακροφύσια εκρέουν το ίδιο μίγμα καυσίμου-αέρα.

Open Projects	😭 Diagram View (opposed-flow_flameh2_air)	$\Box X$
 → opposed-flow_flameh2_aii → Diagram View → Pre-Processing > Opposed-flow_Flame (C1) → Run Calculations → Analyze Results → Monitor Project Run 		Ansys 2024 R2
	Zoom E Streamline Uncluster Display Options Print	Update Project

Εικόνα 10: Αντιδραστήρας Φλόγας Αντιρροής

• Αντιδραστήρας απόσβεσης για φλόγες διάχυσης-πρόσμιξης αντίρροπων δεσμών (Extinction of diffusion or premixed opposed-flow flame)

Ο αντιδραστήρας απόσβεσης για φλόγες διάχυσης ή πρόμιξης σε αντίρροπους δεσμούς είναι ένας ειδικός τύπος αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της σταθερότητας της φλόγας και των συνθηκών υπό τις οποίες η φλόγα σβήνει (αποσβένεται) σε περιβάλλον αντίρροπων ροών. Ασφαλώς και είναι θεμελιώδες για τον χαρακτηρισμό μιας φλόγας να γνωρίζει ο ερευνητής το πότε και υπό ποιες συνθήκες μια φλόγα σβήνει. Ο χρήστης προσαρμόζοντας ανάλογα την θερμοκρασία του μίγματος, τις αναλογίες του αλλά και τις ταχύτητες της ροής, μπορεί να διερευνήσει τα όρια στα οποία η φλόγα παραμένει σταθερή και αυτά στα οποία

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

αποσβένει. Συνήθως, όταν διερευνάται η απόσβεση, το ένα ακροφύσιο επιλέγεται να ρέει προαναμεμειγμένο μίγμα καυσίμου-αέρα και από το άλλο αέρας. Γνωρίζουμε πως οι προαναμεμειγμένες φλόγες είναι γενικά πιο ευαίσθητες, αφού απαιτούν συγκεκριμένες συνθήκες για να διατηρηθούν σταθερές.

Open Projects	😭 Diagram View (opposed-flow_flameextinction)	_□X
opposed-flow_flameextinc Diagram View Pre-Processing Extinction_Flame (C1) Run Calculations Analyze Results Monitor Project Run		Ansys 2024 R2
		>
	Zoom Estreamline Uncluster Display Options	Print Update Project

Εικόνα 11: Αντιδραστήρας αντιρροής για απόσβεση φλόγας

3.3 Αριθμητική Μεθοδολογία της Εργασίας

Για την παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό της ANSYS, Chemkin 2024 R2. Θα πραγματοποιηθούν δύο ξεχωριστές προσομοιώσεις, μια χρησιμοποιώντας τον αντιδραστήρα προαναμεμιγμένης στρωτής ταχύτητας φλόγας και μια με τον αντιδραστήρα στρωτή φλόγας αντιρροής.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος

3.3.1 Αντιδραστήρας προαναμεμιγμένης στρωτής ταχύτητας φλόγας

Οι αργικές συνθήκες που δόθηκαν στο μοντέλο, συμβαδίζουν με παρόμοιες μελέτες ανά τον κόσμο, ώστε να είναι συμβατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων []. Συνκεκριμένα, η θερμοκρασία του άκαυστου μίγματος καυσίμου ορίστηκε στους 300K ενώ η πίεσή του σε 1 atm. Το καύσιμο είναι προαναμειγμένο με τον αέρα (οξειδωτικό) πριν από την έναρξη της καύσης. Το μίγμα καυσίμου-αέρα εισέρχεται στο θάλαμο καύσης με ταχύτητα εισόδου (inlet velocity) 40 cm/sec. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, επιλέχθηκε η Πολυσυστατική Μεταφορά (Multicomponent Transport), ώστε να ληφθούν υπόψιν οι ιδιότητες των διαφορετικών συστατικών στους υπολογισμούς των συντελεστών μεταφοράς. Σγετικά με το πλέγμα της προσομοίωσης, το υπολογιστικό πεδίο (Computational Domain) ορίστηκε να είναι 2 cm μονοδιάστατο, η μέγιστη επιτρεπόμενη καμπυλότητα μεταξύ δύο σημείων είναι 0.5, η μέγιστη κλίση στα 0.1, ενώ σε κάθε βήμα γρόνου μπορούν να προστεθούν το πολύ μέγρι 10 σημεία. Οι παράμετροι που αναφέρθηκαν μόλις επιλέγθηκαν με σκοπό να επιτευχθεί συνδυασμός ικανοποιητικής ακρίβειας και υπολογιστικός γρόνος εντός του επιθυμητού. Σγετικά με τον λύτη, η απόλυτη και σγετική ακρίβεια πήραν τις τιμές 10^{-9} και 10^{-4} αντίστοιγα. Οι παράμετροι του προγράμματος για τις οποίες δεν έγινε ειδική αναφορά, λαμβάνουν τις προκαθορισμένες τιμές (default values) που ορίζει το Chemkin.

Η παραμετροποίηση της μελέτης θα γίνει ως προς τον λόγο ισοδυναμίας (Φ) στο εύρος τιμών 0.7 – 1.4, με βήμα 0.05. Η παραπάνω υπολογιστική προσομοίωση όπως περιεγράφηκε, θα χρησιμοποιηθεί τρείς φορές για τρία διαφορετικά μίγματα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου, στα οποία μεταβάλλεται η περιεκτικότητα σε υδρογόνο, 0%, 10% και 20%. Για την κάθε περίπτωση

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

συγκέντρωσης, θα εξάγουμε 5 ξεχωριστά διαγράμματα συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας (Φ), στα οποία θα εμφανίζονται η μέγιστη θερμοκρασία του μίγματος, η ταχύτητα διάδοσης του στρωτού μετώπου της φλόγας (SL), καθώς και οι συγκεντρώσεις των παραγόμενων OH, C2H2, ΝΟ. Στο επόμενο και τελευταίο κεφάλαιο, θα παρουσιαστούν συγκεντρωτικά τα διαγράμματα που δημιουργήθηκαν με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση που έχει στα 5 επιλεγμένα μεγέθη η προσθήκη υδρογόνου στο μεθάνιο. Φυσικά, ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο ρόλος που έχει ο λόγος ισοδυναμίας στα παραπάνω, καθώς βηματίζουμε από πολύ πτωχό μίγμα σε πολύ πλούσιο.

3.3.2 Αντιδραστήρας φλόγας διάχυσης αντιρροής με αντικριστά ακροφύσια

Για την δεύτερη προσομοίωση στόχος ήταν η μελέτη των χαρακτηριστικών μια φλόγας διάχυσης οπότε επιλέγεται ο αντιδραστήρας στρωτής φλόγας αντιρροής, οποίος είναι και αυτός μονοδιάστατος. Συγκριμένα, επιλέγεται ο τύπος του προβλήματος να είναι Solve Gas Energy Equation, ενώ η πίεση και η μέγιστη θερμοκρασία της αργικής εκτίμησης της προσομοίωσης ορίζονται 1 atm και 2300 K αντίστοιγα. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, επιλέχθηκε και εδώ η Πολυσυστατική Μεταφορά (Multicomponent Transport). Η απόσταση μεταξύ των ακροφυσίων ορίσθηκε L = 1 cm. Αφού θέλουμε να μελετήσουμε φλόγες διάχυσης, το ένα ακροφύσιο ορίζεται να περιέχει το καύσιμο (μίγμα μεθανίου-υδρογόνου) και το άλλο το οξειδωτικό (αέρας). Το αρχικό υπολογιστικό πλέγμα ορίζεται στα 21 σημεία, αφού χωρίζεται η απόσταση L με βήμα 0.05, ενώ επιλέχθηκε η χρησιμοποίηση κυλινδρικών συντεταγμένων. Ο μέγιστος επιτρεπόμενος αριθμός σημείων για την επίλυση του προβλήματος ορίστηκε στα 250. Η προσαρμοστικότητα του Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος

πλέγματος σχετικά με την καμπυλότητα (curvature) και την κλίση (gradient) αφέθηκε στις προκαθορισμένες τιμές του προγράμματος. Για την παρούσα προσομοίωση, επιλέγονται 4 ρυθμοί παραμόρφωσης α = 80 s⁻¹, 120 s⁻¹, 160 s⁻¹,200 s⁻¹ έτσι ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά της φλόγας υπό τάση. Ωστόσο, επειδή στο λογισμικό της ANSYS δεν υπάρχει δυνατότητα αλλαγή του ρυθμού παραμόρφωσης της φλόγας, η ρύθμιση αυτή θα πραγματοποιηθεί έμμεσα με κατάλληλες αλλαγές της ταχύτητας εκροής στην έξοδο του ακροφυσίου για το καύσιμο και το οξειδωτικό αντίστοιχα. Η σχέση που συνδέει την ταχύτητα με τον ρυθμό παραμόρφωσης χρησιμοποιείται συχνά σε άλλες μελέτες [] και θα χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα εργασία είναι:

$$a = \frac{2V_{ox}}{L} \left[1 + \frac{V_f}{V_{ox}} \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_{ox}}} \right]$$

Επίσης, χρησιμοποιούμε την αρχή διατήρησης της ορμής για τα δύο jet καυσίμου και οξειδωτικού, έχοντας πλέον δύο σχέσης για να υπολογιστούν κατάλληλα οι ταχύτητες εξόδου των ακροφυσίων για να επιτευχθούν οι επιθυμητοί ρυθμοί παραμόρφωσης.

$$\rho_{ox} * V_{ox}^2 = \rho_f * V_f^2$$

Η παραπάνω προσομοίωση θα χρησιμοποιηθεί και αυτή τη φορά για τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες υδρογόνου στο καύσιμο, 0%, 10%, 20%. Με τον τρόπο αυτό δοκιμάζονται τρία διαφορετικά μίγματα καυσίμου, σε διαφορετικές συνθήκες φλόγας, τάσεις στη δομή της φλόγας, με στόχο να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την επίδραση των παραπάνω στην διεργασία της καύσης. Για κάθε μια τιμή του ρυθμού παραμόρφωσης της φλόγας (α), θα εξαχθούν 4 Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

διαγράμματα συναρτήσει της απόσταση μεταξύ των δύο ακροφυσίων (jet), τα οποία θα περιέχουν την θερμοκρασία και τις παραγόμενες συγκεντρώσεις των ΝΟ, ΟΗ και C₂H₂. Συνολικά, δηλαδή, θα προκύψουν 16 διαγράμματα, στα οποία το κάθε ένα θα περιέχει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για τα τρία διαφορετικά μίγματα καυσίμου.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

4.0 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4⁰ – ΑΠΟΤΕΛΈΣΜΑΤΑ

4.1 Αποτελέσματα 1° αντιδραστήρα

Στο παρόν υποκεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα που προέκυψαν για τα μεγέθη που αναφέρθηκαν προηγουμένως, με χρήση του αντιδραστήρα προαναμεμιγμένης στρωτής ταχύτητας φλόγας, για καύση μίγματος μεθανίου-υδρογόνο σε τρείς διαφορετικές περιεκτικότητες του δευτέρου.

Στην εικόνα [12], φαίνεται η μεταβολή της αδιαβατικής θερμοκρασίας φλόγας της καύσης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας, για τα τρία μίγματα καυσίμου. Σαν πρώτη παρατήρηση μπορεί να αναφερθεί πως με την προσθήκη υδρογόνου στο μεθάνιο η αδιαβατική θερμοκρασία τείνει να αυξηθεί. Η μέγιστη απόκλιση μεταξύ της μηδενικής και της 20% περιεκτικότητας του καυσίμου σε υδρογόνο είναι 0.9929%, ενώ η μέση απόκλιση κυμαίνεται στα 0.4836%. Οι μικρές τιμές των αποκλίσεων δικαιολογούνται εξαιτίας της μικρής προσθήκης υδρογόνου που πραγματοποιείται στο καύσιμο, αφού σε περιπτώσεις προσθήκης της τάξεως του 35-40% οι διαφορές είναι σημαντικά πιο ευκρινείς. Ωστόσο, κάτι τέτοιο ξεφεύγει από τους σκοπούς της παρούσας μελέτης. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι για πτωχό μίγμα (Φ=0.7 έως 0.9) οι διαφορές στη θερμοκρασία μεταξύ των καυσίμων είναι μηδαμινές, ενώ στα πλούσια μίγματα (Φ=1.2 έως 1.4) παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες αποκλίσεις.

Στην εικόνα [13] παρουσιάζεται η μεταβολή της ταχύτητας του στρωτού μετώπου της φλόγας καύσης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας, για τα τρία μίγματα καυσίμου. Κύριο Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

συμπέρασμα που προκύπτει από το εν λόγω διάγραμμα είναι πως με την προσθήκη υδρογόνου στο μεθάνιο η τιμή της ταχύτητας ανεβαίνει. Ενδεικτικές του παραπάνω γεγονότος, είναι οι αποκλίσεις των τιμών της ταχύτητας που προκύπτουν για μηδενική και 10% περιεκτικότητα υδρογόνου, μέση απόκλιση 8.04% και μέγιστη 12.29%, ενώ για μηδενικής και 20% περιεκτικότητας οι αποκλίσεις αυξάνονται πιο πολύ, 17.991% η μέση και η μέγιστη 29.44%. Άξια αναφοράς είναι η τάση της ταχύτητας του μετώπου να λαμβάνει σε κάθε περίπτωση καυσίμου τις μέγιστες τιμές της σε λόγο ισοδυναμίας στοιχειωμετρικό προς ελαφρώς πλούσιο (Φ=1 έως 1.1).

Από την εικόνα [14] μπορούμε να εξετάσουμε την συμπεριφορά της παραγωγής ΟΗ κατά την διάρκεια της καύσης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας, για τα τρία μίγματα καυσίμου. Συμπεραίνεται πως η προσθήκη υδρογόνου στο μεθάνιο συνεπάγεται αύξηση της παραγωγής υδροξυλίου. Σε σχέση με το καύσιμο μηδενικού υδρογόνου, η 10% προσθήκη επιφέρει μέση αύξηση του ΟΗ 6.13%, ενώ η 20% προσθήκη υδρογόνου 14.2%. Μεγαλύτερη αύξηση των τιμών του ΟΗ παρατηρείται στο πλούσιο μίγμα, για λόγους ισοδυναμίας 1.3 έως 1.4, με τις αποκλίσεις στις εν λόγω περιπτώσεις να παίρνουν μέγιστες τιμές 18.8% για 10% υδρογόνο και 46.66% για 20% υδρογόνο αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα [15], φαίνεται η επίδραση του λόγου ισοδυναμίας στην παραγωγή μονοξειδίου του αζώτου (NO) κατά τη διάρκεια της καύσης, για τα τρία μίγματα καυσίμου. Σαν γενική παρατήρηση, φαίνεται πως η προσθήκη υδρογόνου στο μεθάνιο ελαττώνει την παραγωγή NO κατά την διαδικασία της καύσης. Πιο συγκεκριμένα, για πτωχό μίγμα (Φ= 0.7 έως 0.85) παρατηρούνται πολύ μικρές, σχεδόν ανεπαίσθητες μειώσεις της συγκέντρωσης του μονοξειδίου με την προσθήκη υδρογόνου. Ωστόσο, καθώς το μίγμα ξεπερνάει την στοιχειωμετρική αναλογία <u>Τμήμα</u> Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

Δημήτριος Κεσίδης

και γίνεται πλούσιο (Φ από 1.05 έως 1.35) παρατηρούμε σημαντική μείωση της παραγωγής μονοξειδίου καθώς η περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο αυξάνεται από 0% σε 10% και σε 20%, με μέση απόκλιση από την περίπτωση του σκέτου μεθανίου -2.625% και -6.083% αντίστοιχα. Σημαντική διαφοροποίηση προκύπτει για λόγο ισοδυναμίας ίσο με 1.4, όπου η προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο ξανά αυξάνει την παραγωγή του μονοξειδίου, αντίθετα με ότι συνέβαινε για πτωχότερα μίγματα. Όπως είναι λογικό, στην περίπτωση του τελευταίου Φ εμφανίζονται οι μεγαλύτερες αποκλίσεις με βάση το σκέτο μεθάνιο, αφού προσθέτοντας 10% υδρογόνο προκύπτει θετική απόκλιση 21%, ενώ για 20% προσθήκη ανεβαίνει στο 46.29%

Τέλος, στο διάγραμμα [15] είναι ξεκάθαρο πως καθώς με την προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο η συγκέντρωση της ακετυλίνης (C₂H₂) στα προϊόντα της καύσης μειώνεται. Γενικά, παρατηρούμε πως καθώς προχωράμε από φτωχό μίγμα σε πλούσιο, η συγκέντρωση της αυξάνεται σημαντικά, ενώ για Φ=1.8 παίρνει τις μέγιστες τιμές της στις τρείς περιπτώσεις καυσίμου. Παράλληλα καθώς «κινούμαστε» από φτωχό σε πλούσιο μίγμα, η μείωση της συγκέντρωσης που επιφέρει η προσθήκη υδρογόνου φαίνεται να συμβαίνει με όλο και ελαττωμένο ρυθμό, με την μέση απόκλιση με το σκέτο υδρογόνο να είναι -11.7% για προσθήκη 10% υδρογόνου και -24% για προσθήκη 20% αντίστοιχα.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και



Εικόνα 12: Αποτελέσματα της T_max, 1°ς καυστήρας



Εικόνα 13: Αποτελέσματα για το S_L , $1^{O_{\varsigma}}$ καυστήρας



Εικόνα 14: Αποτελέσματα για το ΟΗ, 1°ς καυστήρας



Εικόνα 15: Αποτελέσματα για το ΝΟ, 1°ς καυστήρας



Εικόνα 16:Αποτελέσματα για το C2N2, 1ος καυστήρας

4.2 Αποτελέσματα 200 αντιδραστήρα

Προκειμένου να μπορέσουμε να σχολιάσουμε στοχευμένα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον δεύτερο καυστήρα, θα ομαδοποιήσουμε τα διαγράμματα κάθε μεγέθους (Τ, [NO], [C₂H₂], [OH]) και θα συζητηθεί η επίδραση που έχουν οι διαφορετικοί ρυθμοί παραμορφώσεων στις τιμές τους. Πιο συγκεκριμένα, στα διαγράμματα της θερμοκρασίας [17,21,25,29] για τους τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης 80, 120,160 και 200 s⁻¹, <u>Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και</u>

παρατηρούμε πως όσο αυξάνεται η παραμόρφωση που ασκείται στην φλόγα η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία φθάνει το μίγμα μειώνεται. Επιπλέον, για μια σταθερή τιμή του ρυθμού παραμόρφωσης a είναι ξεκάθαρο πως με την προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο η μέγιστη θερμοκρασία του μίγματος αυξάνεται σημαντικά, συμπεριφορά την οποία είγαμε εντοπίσει με χρήση και του πρώτου καυστήρα. Τέλος, πάλι για μια τιμή παραμόρφωσης, με την αύξηση της περιεκτικότητας το καυσίμου σε υδρογόνο παρατηρούμε μια ελαφριά τάση της μέγιστης θερμοκρασίας της φλόγας να μετατοπιστεί πιο αριστερά, κατά μήκος της απόστασης των δύο ακροφυσίων, ενώ η «καμπάνα» της κατανομής της θερμοκρασίας φαίνεται να μεγαλώνει και να είναι πιο απλωμένη με την προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο.

Εν συνεχεία, όσον αναφορά την παραγωγή υδροξυλίου [OH], ακολουθούν τα διαγράμματα [18,22,26,30]. Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός παραμόρφωσης παρατηρείται μείωση της μέγιστης τιμής του παραγόμενου ΟΗ, όπως ακριβώς συνέβαινε και στην περίπτωση της θερμοκρασίας. Φυσικά, για μια τιμή του a, η προθήκη του υδρογόνου στο καύσιμο αυξάνει σημαντικά την παραγωγή του OH. Άξιο αναφοράς, είναι το γεγονός πως ο εμπλουτισμός υδρογόνου «ανοίγει» την καμπύλη της κατανομής, μεγαλώνοντας με τον τρόπο αυτό την περιοχή του πεδίου στην οποία υπάρχει παραγωγή ΟΗ.

Τέλος, για την παραγωγή ακετυλίνης (διαγράμματα [19,23,27,31]) και μονοξειδίου του αζώτου (διαγράμματα [20,24,28,32]) θα γίνουν συμπτυγμένος σχολιασμός καθώς τα διαγράμματα παρουσιάζουν παρόμοια μεταξύ τους χαρακτηριστικά. Όπως αναμενόταν, η παραγωγή των αυτών δύο συστατικών μειώνεται σημαντικά, καθώς αυξάνεται ο εφαρμοζόμενος ρυθμός παραμόρφωσης Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και Περιβάλλοντος

στην φλόγα, συμπεριφορά που επιβεβαιώνεται και για τα τέσσερα μεγέθη με τα οποία ασχολούμαστε στην παρούσα εργασία. Άλλη μια συμπεριφορά η οποία επιβεβαιώνεται για όλα τα μεγέθη είναι η τάση των συγκεντρώσεων των μεγεθών που μας απασχολούν, να ανεβαίνουν σημαντικά καθώς προστίθεται υδρογόνο στο καύσιμο, διατηρώντας σταθερή την παραμόρφωση που υφίσταται η φλόγα.

Σαν γενική παρατήρηση για όλα τα διαγράμματα, θα μπορούσε να σχολιαστεί πως για τις περιπτώσεις όπου η φλόγα υφίσταται τον μεγαλύτερο ρυθμό παραμόρφωσης (a = 200 s⁻¹) στα διαγράμματα και των τεσσάρων μεγεθών, παρατηρείται μια ξεκάθαρη μετατόπιση των μέγιστων τιμών τους προς τα αριστερά του οριζόντιου άξονα. Για τις περιπτώσεις των υπολοίπων ρυθμών παραμόρφωσης, η συγκεκριμένη συμπεριφορά δεν εμφανίζεται είτε εμφανίζεται σε πολύ μικρή κλίμακα.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και



Εικόνα 17: Αποτελέσματα για την Τ, $2^{o\varsigma}$ καυστήρας , a=80 s⁻¹



Εικόνα 18: Αποτελέσματα για το OH, $2^{\rm o\varsigma}$ καυστήρας , a=80 s $^{\rm 1}$



Εικόνα 19: Αποτελέσματα για το C2H2, $2^{o\varsigma}$ καυστήρας , a=80 s⁻¹



Εικόνα 20: Αποτελέσματα για το NO, 2°ς καυστήρας , a=80 s $^{-1}$



Εικόνα 21: Αποτελέσματα για την Τ, $2^{\rm og}$ καυστήρας , a=120 $\rm s^{-1}$



Εικόνα 22: Αποτελέσματα για το OH, 2°ς καυστήρας , a=120 s $^{-1}$



Εικόνα 23: Αποτελέσματα για το $C_2H_2, 2^{o\varsigma}$ καυστήρας , a=120 s $^{-1}$



Εικόνα 24: Αποτελέσματα για το NO, 2°ς καυστήρας , a=120 s⁻¹ Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και



Εικόνα 25: Αποτελέσματα για την T, $2^{\mathsf{o}\mathsf{s}}$ καυστήρας , a=160 s^-1



Εικόνα 26: Αποτελέσματα για το OH, 2^{05} καυστήρας , a=160 s⁻¹



Εικόνα 27: Αποτελέσματα για το C_2H_2 , 2^{o_5} καυστήρας , a=160 s⁻¹



Εικόνα 28: Αποτελέσματα για το NO, 2°ς καυστήρας , a=160 s $^{-1}$



Εικόνα 29: Αποτελέσματα για την T, $2^{\mathsf{o}\mathsf{s}}$ καυστήρας , a=200 s^-1



Εικόνα 30: Αποτελέσματα για το OH, $2^{0\varsigma}$ καυστήρας , a=200 s⁻¹



Εικόνα 31: Αποτελέσματα για το C2H2, $2^{o\varsigma}$ καυστήρας , a=200 s⁻¹



Εικόνα 32: Αποτελέσματα για το NO, $2^{0\varsigma}$ καυστήρας , a=200 s⁻¹

5.0 ΚΕΦΆΛΑΙΟ 5⁰ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια υπολογιστικής προσομοίωσης της συμπεριφοράς της καύσης μίγματος μεθανίου-υδρογόνου, χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα προαναμεμιγμένης φλόγας και έναν αντιδραστήρα για φλόγα διάχυσης. Για την πρώτη περίπτωση, μελετήθηκε η μεταβολή ορισμένων μεγεθών της καύσης συναρτήσει των συνθηκών εισόδου του μίγματος αέρα καυσίμου (λόγος ισοδυναμίας), ενώ στην δεύτερη η μελέτη έγινε συναρτήσει του εφαρμοζόμενου στην φλόγα ρυθμού παραμόρφωσης. Ασφαλώς, οι μελέτες και στους δύο καυστήρες έγιναν και συναρτήσει του ίδιου του καυσίμου, συγκεκριμένα την περιεκτικότητα του υδρογόνου εμπλουτισμένο στο μεθάνιο, καθώς επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τα μεγέθη της καύσης.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, μπορούν να χαρακτηριστούν ως αρκετά ενθαρρυντικά καθώς αυξάνοντας την περιεκτικότητα υδρογόνου στο καύσιμο, παρατηρείται μια σταδιακή βελτίωση των μεγεθών της καύσης. Πιο συγκεκριμένα, η παραγωγή των ρύπων παρουσιάζει σημαντική μείωση, η ταχύτητα διάδοσης του στρωτού μετώπου της φλόγας τείνει να αυξηθεί (ορίζεται μόνο για την περίπτωση του πρώτου καυστήρα), ενώ η αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας αυξάνεται και αυτή με την σειρά της, μεταβολές οι οποίες καθιστούν πιο αποτελεσματική την καύση. Αξίζει να αναφερθεί, πως τα παραπάνω χαρακτηριστικά εμφανίζονται πιο ξεκάθαρα στην περίπτωση της προαναμεμιγμένης φλόγας, αφού στην φλόγα διάχυσης οι μεταβολές που Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι μικρότερες και δυσκολότερα αντιληπτές. Φυσικά, σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να γίνει η υπόθεση πως η παραπάνω υπολογιστική μελέτη μπορεί να υποκαταστήσει πλήρως την πειραματική διερεύνηση της μεταβολής των μεγεθών της καύσης με την προσθήκη υδρογόνου. Η παρούσα εργασία , αλλά και οι εν γένει υπολογιστικές προσομοιώσεις αποτελούν απλώς έναν εύκολο και γρήγορο τρόπο εκτέλεσης μιας παραμετρικής μελέτης, με σκοπό ο μηχανικός να εντοπίσει πιθανά σφάλματα αλλά και πλεονεκτήματά της.

Τέλος, η μελλοντική εξέλιξη της παρούσας μελέτης, θα μπορούσε να είναι η επανάληψη της σε δισδιάστατο υπολογιστικό πλέγμα και η χρησιμοποίηση ενός διαφορετικού μηχανισμού χημικής κινητικής για αυξημένη ακρίβεια και αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Ασφαλώς, η διεκπεραίωση ενός πειράματος στο εργαστήριο, αναπαράγοντας τις ίδιες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν, θα προσέφερε στην μελέτη μεγαλύτερη αξία, καθώς και την δυνατότητα σύγκρισης αποτελεσμάτων, υπολογιστικών και πειραματικών.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. Law Chunk K., (2006), Combustion Physics, Cambridge University Press, UK
- 2. Ali, S. M. (2017). On the extinction strain rates of counter-flow diffusion flames.
- Κούτμος Παναγιώτης, (2015), Εισαγωγή στις Βασικές Αρχές της Θεωρίας της Καύσης και της Τεχνολογίας της Καύσης, Kalipos, Αθήνα
- 4. Glassman Irvin, (2015), Combustion, Elsevier, UK
- 5. Cheng, X., & Scribano, G. (2024). Effects of hydrogen addition on the laminar premixed flames and emissions of methane and propane. *International Journal of Hydrogen Energy*
- 6. Mughees Ali, S., Varunkumar, S., & Ali, S. M. (2017). The University of Sydney, NSW Australia
- 7. Ilbas, M., Crayford, A. P., Yilmaz, I., Bowen, P. J., & Syred, N. (2006). Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*
- 8. Κολαΐτης Διονύσιος Ι., (2014), Θεωρία Καύσης, Fountas Books, Αθήνα
- 9. Παπανίκας Δημήτρης Γ., (2010), Εφαρμοσμένη Ρευστοδυναμική, Φ. ΠΑΠΑΝΙΚΑ, Αθήνα
- 10. Ansys Chemkin-Pro Theory Manual. (2022)
- 11. Ansys Chemkin-Pro Reaction Workbench User's Manual Third-Party Software. (2022).
- 12. Ansys Chemkin-Pro Input Manual Third-Party Software. (2022)

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

$\Pi APAPTHMA-\Pi INAKE\Sigma MHXANI\Sigma M\Omega N$

Στο σημείο αυτό παρατίθεται ο χημικός μηχανισμός GRI – Mech 3.0, 53 χημικών στοιχείων και 325 χημικών αντιδράσεων, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις που χρειάστηκαν να γίνουν για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας.

ELEMENTS
O H C N AR
END
SPECIES
H2 H O O2 OH H2O HO2 H2O2
C CH CH2 CH2(S) CH3 CH4 CO CO2
HCO CH2O CH2OH CH3O CH3OH C2H C2H2 C2H3
C2H4 C2H5 C2H6 HCCO CH2CO HCCOH N NH
NH2 NH3 NNH NO NO2 N2O HNO CN
HCN H2CN HCNN HCNO HOCN HNCO NCO N2
AR C3H7 C3H8 CH2CHO CH3CHO
END
REACTIONS

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και
Περιβάλλοντος
87

2O+M<=>O2+M	1.200E+17 -1.000 .00
O+H+M<=>OH+M	5.000E+17 -1.000 .00
O+H2<=>H+OH	3.870E+04 2.700 6260.00
O+HO2<=>OH+O2	2.000E+13 .000 .00
O+H2O2<=>OH+HO2	9.630E+06 2.000 4000.00
0+CH<=>H+CO	5.700E+13 .000 .00
O+CH2<=>H+HCO	8.000E+13 .000 .00
O+CH2(S)<=>H2+CO	1.500E+13 .000 .00
O+CH2(S)<=>H+HCO	1.500E+13 .000 .00
0+CH3<=>H+CH2O	5.060E+13 .000 .00
O+CH4<=>OH+CH3	1.020E+09 1.500 8600.00
O+CO(+M)<=>CO2(+M)	1.800E+10 .000 2385.00
LOW/ 6.020E+14 .000	3000.00/

H2/2.00/ O2/6.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/3.50/ C2H6/3.00/ AR/ .50/

O+HCO<=>OH+CO	3.000E+13 .000 .00
O+HCO<=>H+CO2	3.000E+13 .000 .00
O+CH2O<=>OH+HCO	3.900E+13 .000 3540.00
O+CH2OH<=>OH+CH2O	1.000E+13 .000 .00
O+CH3O<=>OH+CH2O	1.000E+13 .000 .00
O+CH3OH<=>OH+CH2OH	3.880E+05 2.500 3100.00
O+CH3OH<=>OH+CH3O	1.300E+05 2.500 5000.00

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και
O+C2H<=>CH+CO	5.000E+13 .000 .00	
O+C2H2<=>H+HCCO	1.350E+07 2.000 1900.00)
O+C2H2<=>OH+C2H	4.600E+19 -1.410 28950.00	0
O+C2H2<=>CO+CH2	6.940E+06 2.000 1900.00	I
O+C2H3<=>H+CH2CO	3.000E+13 .000 .00	
O+C2H4<=>CH3+HCO	1.250E+07 1.830 220.00)
O+C2H5<=>CH3+CH2O	2.240E+13 .000 .00	
O+C2H6<=>OH+C2H5	8.980E+07 1.920 5690.00)
O+HCCO<=>H+2CO	1.000E+14 .000 .00	
O+CH2CO<=>OH+HCCO	1.000E+13 .000 8000.	.00
O+CH2CO<=>CH2+CO2	1.750E+12 .000 1350.0	00
O2+CO<=>O+CO2	2.500E+12 .000 47800.00	
O2+CH2O<=>HO2+HCO	1.000E+14 .000 40000.	00
H+O2+M<=>HO2+M	2.800E+18860 .00	
O2/ .00/ H2O/ .00/ CO/ .75/ CO2/	1.50/ C2H6/1.50/ N2/ .00/ AR/ .00/	/
H+2O2<=>HO2+O2	2.080E+19 -1.240 .00	
H+O2+H2O<=>HO2+H2O	11.26E+18760 .00	1
H+O2+N2<=>HO2+N2	2.600E+19 -1.240 .00	
H+O2+AR<=>HO2+AR	7.000E+17800 .00	
H+O2<=>O+OH	2.650E+166707 17041.00	
2H+M<=>H2+M	1.000E+18 -1.000 .00	

H2/ .00/ H2O/ .00/ CH4/2.00/ CO2/ .00/ C2H6/3.00/ AR/ .63/

2H+H2<=>2H2	9.000E+16600 .00
2H+H2O<=>H2+H2O	6.000E+19 -1.250 .00
2H+CO2<=>H2+CO2	5.500E+20 -2.000 .00
H+OH+M<=>H2O+M	2.200E+22 -2.000 .00
H2/ .73/ H2O/3.65/ CH4/2.00/ C	2H6/3.00/ AR/ .38/
H+HO2<=>O+H2O	3.970E+12 .000 671.00
H+HO2<=>O2+H2	4.480E+13 .000 1068.00
H+HO2<=>2OH	0.840E+14 .000 635.00
H+H2O2<=>HO2+H2	1.210E+07 2.000 5200.00
H+H2O2<=>OH+H2O	1.000E+13 .000 3600.00
H+CH<=>C+H2	1.650E+14 .000 .00
H+CH2(+M)<=>CH3(+M)	6.000E+14 .000 .00
LOW / 1.040E+26 -2.760	1600.00/

TROE/ .5620 91.00 5836.00 8552.00/

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

 $H+CH2(S) \le CH+H2$ 3.000E+13 .000 .00

H+CH3(+M)<=>CH4(+M) 13.90E+15 -.534 536.00

LOW / 2.620E+33 -4.760 2440.00/

TROE/ .7830 74.00 2941.00 6964.00 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/3.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

H+CH4<=>CH3+H2	6.600E+08 1.620 10840.00	
H+HCO(+M)<=>CH2O(+M)	1.090E+12 .480 -260.00	
LOW / 2.470E+24 -2.570 425	5.00/	
TROE/ .7824 271.00 2755.00 (6570.00 /	
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1	.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/	
H+HCO<=>H2+CO	7.340E+13 .000 .00	
H+CH2O(+M)<=>CH2OH(+M)	5.400E+11 .454 3600.00	
LOW / 1.270E+32 -4.820 653	0.00/	
TROE/ .7187 103.00 1291.00 4160.00 /		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1	.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/	
H+CH2O(+M)<=>CH3O(+M)	5.400E+11 .454 2600.00	
LOW / 2.200E+30 -4.800 5560.00/		
TROE/ .7580 94.00 1555.00 4200.00/		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1	.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/	
H+CH2O<=>HCO+H2	5.740E+07 1.900 2742.00	
H+CH2OH(+M)<=>CH3OH(+M)	1.055E+12 .500 86.00	
LOW / 4.360E+31 -4.650 5080.00/		
TROE/ .600 100.00 90000.0 10000.0 /		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/		
H+CH2OH<=>H2+CH2O	2.000E+13 .000 .00	
H+CH2OH<=>OH+CH3	1.650E+11 .650 -284.00	

H+CH2OH<=>CH2(S)+H2O	3.280E+13	090	610.00
----------------------	-----------	-----	--------

H+CH3O(+M)<=>CH3OH(+M) 2.430E+12 .515 50.00

LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.0/

TROE/ .700 100.00 90000.0 10000.00 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/

H+CH3O<=>H+CH2OH	4.150E+07	1.630	1924.00
H+CH3O<=>H2+CH2O	2.000E+13	.000	.00
H+CH3O<=>OH+CH3	1.500E+12	.500 -1	110.00
H+CH3O<=>CH2(S)+H2O	2.620E+14	230	1070.00
H+CH3OH<=>CH2OH+H2	1.700E+07	2.100	4870.00
H+CH3OH<=>CH3O+H2	4.200E+06	2.100	4870.00
H+C2H(+M)<=>C2H2(+M)	1.000E+17	-1.000	.00

LOW / 3.750E+33 -4.800 1900.00/

TROE/ .6464 132.00 1315.00 5566.00 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

 $H+C2H2(+M) \le C2H3(+M)$ 5.600E+12 .000 2400.00

LOW / 3.800E+40 -7.270 7220.00/

TROE/ .7507 98.50 1302.00 4167.00 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

 $H+C2H3(+M) \le C2H4(+M)$ 6.080E+12 .270 280.00

LOW / 1.400E+30 -3.860 3320.00/

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

TROE/ .7820 207.50 2663.00 6095.00 /		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/		
H+C2H3<=>H2+C2H2	3.000E+13 .000 .00	
H+C2H4(+M)<=>C2H5(+M)	0.540E+12 .454 1820.00	
LOW / 0.600E+42 -7.620 6970	0.00/	
TROE/ .9753 210.00 984.00 4374.00/		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/		
H+C2H4<=>C2H3+H2	1.325E+06 2.530 12240.00	
H+C2H5(+M)<=>C2H6(+M)	5.210E+17990 1580.00	
LOW / 1.990E+41 -7.080 6685.00/		
TROE/ .8422 125.00 2219.00 6882.00 /		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.	50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/	
H+C2H5<=>H2+C2H4	2.000E+12 .000 .00	
H+C2H6<=>C2H5+H2	1.150E+08 1.900 7530.00	
H+HCCO<=>CH2(S)+CO	1.000E+14 .000 .00	
H+CH2CO<=>HCCO+H2	5.000E+13 .000 8000.00	
H+CH2CO<=>CH3+CO	1.130E+13 .000 3428.00	
H+HCCOH<=>H+CH2CO	1.000E+13 .000 .00	
H2+CO(+M)<=>CH2O(+M)	4.300E+07 1.500 79600.00	

LOW / 5.070E+27 -3.420 84350.00/

TROE/ .9320 197.00 1540.00 10300.00 /

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/		
OH+H2<=>H+H2O	2.160E+08 1.510 3430.00	
2OH(+M)<=>H2O2(+M)	7.400E+13370 .00	
LOW / 2.300E+18900 -17	/00.00/	
TROE/ .7346 94.00 1756.00	5182.00 /	
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/		
20H<=>O+H2O	3.570E+04 2.400 -2110.00	
OH+HO2<=>O2+H2O	1.450E+13 .000 -500.00	
DUPLICATE		
OH+H2O2<=>HO2+H2O	2.000E+12 .000 427.00	
DUPLICATE		
OH+H2O2<=>HO2+H2O	1.700E+18 .000 29410.00	
DUPLICATE		
OH+C<=>H+CO	5.000E+13 .000 .00	
OH+CH<=>H+HCO	3.000E+13 .000 .00	
OH+CH2<=>H+CH2O	2.000E+13 .000 .00	
OH+CH2<=>CH+H2O	1.130E+07 2.000 3000.00	
OH+CH2(S)<=>H+CH2O	3.000E+13 .000 .00	
OH+CH3(+M)<=>CH3OH(+M)	2.790E+18 -1.430 1330.00	
LOW / 4.000E+36 -5.920 3	140.00/	

TROE/ .4120 195.0 5900.00 6394.00/

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/

OH+CH3<=>CH2+H2O	5.600E+07 1.600 5420.00
OH+CH3<=>CH2(S)+H2O	6.440E+17 -1.340 1417.00
OH+CH4<=>CH3+H2O	1.000E+08 1.600 3120.00
OH+CO<=>H+CO2	4.760E+07 1.228 70.00
OH+HCO<=>H2O+CO	5.000E+13 .000 .00
OH+CH2O<=>HCO+H2O	3.430E+09 1.180 -447.00
OH+CH2OH<=>H2O+CH2O	5.000E+12 .000 .00
OH+CH3O<=>H2O+CH2O	5.000E+12 .000 .00
OH+CH3OH<=>CH2OH+H2O	1.440E+06 2.000 -840.00
OH+CH3OH<=>CH3O+H2O	6.300E+06 2.000 1500.00
OH+C2H<=>H+HCCO	2.000E+13 .000 .00
OH+C2H2<=>H+CH2CO	2.180E-04 4.500 -1000.00
OH+C2H2<=>H+HCCOH	5.040E+05 2.300 13500.00
OH+C2H2<=>C2H+H2O	3.370E+07 2.000 14000.00
OH+C2H2<=>CH3+CO	4.830E-04 4.000 -2000.00
OH+C2H3<=>H2O+C2H2	5.000E+12 .000 .00
OH+C2H4<=>C2H3+H2O	3.600E+06 2.000 2500.00
OH+C2H6<=>C2H5+H2O	3.540E+06 2.120 870.00
OH+CH2CO<=>HCCO+H2O	7.500E+12 .000 2000.00
2HO2<=>O2+H2O2	1.300E+11 .000 -1630.00

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

DUPLICATE

2HO2<=>O2+H2O2	4.200E+14 .000 12000.00
DUPLICATE	
HO2+CH2<=>OH+CH2O	2.000E+13 .000 .00
HO2+CH3<=>O2+CH4	1.000E+12 .000 .00
HO2+CH3<=>OH+CH3O	3.780E+13 .000 .00
HO2+CO<=>OH+CO2	1.500E+14 .000 23600.00
HO2+CH2O<=>HCO+H2O2	5.600E+06 2.000 12000.00
C+O2<=>O+CO	5.800E+13 .000 576.00
C+CH2<=>H+C2H	5.000E+13 .000 .00
C+CH3<=>H+C2H2	5.000E+13 .000 .00
CH+O2<=>O+HCO	6.710E+13 .000 .00
CH+H2<=>H+CH2	1.080E+14 .000 3110.00
CH+H2O<=>H+CH2O	5.710E+12 .000 -755.00
CH+CH2<=>H+C2H2	4.000E+13 .000 .00
CH+CH3<=>H+C2H3	3.000E+13 .000 .00
CH+CH4<=>H+C2H4	6.000E+13 .000 .00
CH+CO(+M)<=>HCCO(+M)	5.000E+13 .000 .00

LOW / 2.690E+28 -3.740 1936.00/

TROE/ .5757 237.00 1652.00 5069.00 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

CH+CO2<=>HCO+CO	1.900E+14 .000 15792.00
CH+CH2O<=>H+CH2CO	9.460E+13 .000 -515.00
CH+HCCO<=>CO+C2H2	5.000E+13 .000 .00
CH2+O2=>OH+H+CO	5.000E+12 .000 1500.00
CH2+H2<=>H+CH3	5.000E+05 2.000 7230.00
2CH2<=>H2+C2H2	1.600E+15 .000 11944.00
CH2+CH3<=>H+C2H4	4.000E+13 .000 .00
CH2+CH4<=>2CH3	2.460E+06 2.000 8270.00
CH2+CO(+M)<=>CH2CO(+M)	8.100E+11 .500 4510.00

LOW / 2.690E+33 -5.110 7095.00/

TROE/ .5907 275.00 1226.00 5185.00 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

CH2+HCCO<=>C2H3+CO	3.000E+13 .000 .00
CH2(S)+N2<=>CH2+N2	1.500E+13 .000 600.00
CH2(S)+AR<=>CH2+AR	9.000E+12 .000 600.00
CH2(S)+O2<=>H+OH+CO	2.800E+13 .000 .00
CH2(S)+O2<=>CO+H2O	1.200E+13 .000 .00
CH2(S)+H2<=>CH3+H	7.000E+13 .000 .00
CH2(S)+H2O(+M)<=>CH3OH(+M)	4.820E+17 -1.160 1145.00

LOW / 1.880E+38 -6.360 5040.00/

TROE/ .6027 208.00 3922.00 10180.0/

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/

CH2(S)+H2O<=>CH2+H2O	3.000E+13 .000 .00
CH2(S)+CH3<=>H+C2H4	1.200E+13 .000 -570.00
CH2(S)+CH4<=>2CH3	1.600E+13 .000 -570.00
CH2(S)+CO<=>CH2+CO	9.000E+12 .000 .00
CH2(S)+CO2<=>CH2+CO2	7.000E+12 .000 .00
CH2(S)+CO2<=>CO+CH2O	1.400E+13 .000 .00
CH2(S)+C2H6<=>CH3+C2H5	4.000E+13 .000 -550.00
CH3+O2<=>O+CH3O	3.560E+13 .000 30480.00
CH3+O2<=>OH+CH2O	2.310E+12 .000 20315.00
CH3+H2O2<=>HO2+CH4	2.450E+04 2.470 5180.00
2CH3(+M)<=>C2H6(+M)	6.770E+16 -1.180 654.00

LOW / 3.400E+41 -7.030 2762.00/

TROE/ .6190 73.20 1180.00 9999.00 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

2CH3<=>H+C2H5	6.840E+12 .100 10600.00
CH3+HCO<=>CH4+CO	2.648E+13 .000 .00
CH3+CH2O<=>HCO+CH4	3.320E+03 2.810 5860.00
CH3+CH3OH<=>CH2OH+CH4	3.000E+07 1.500 9940.00
CH3+CH3OH<=>CH3O+CH4	1.000E+07 1.500 9940.00
CH3+C2H4<=>C2H3+CH4	2.270E+05 2.000 9200.00

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

CH3+C2H6<=>C2H5+CH4	6.140E+06 1.740 10450.00		
HCO+H2O<=>H+CO+H2O	1.500E+18 -1.000 17000.00		
HCO+M<=>H+CO+M	1.870E+17 -1.000 17000.00		
H2/2.00/ H2O/ .00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
HCO+O2<=>HO2+CO	13.45E+12 .000 400.00		
CH2OH+O2<=>HO2+CH2O	1.800E+13 .000 900.00		
CH3O+O2<=>HO2+CH2O	4.280E-13 7.600 -3530.00		
C2H+O2<=>HCO+CO	1.000E+13 .000 -755.00		
C2H+H2<=>H+C2H2	5.680E+10 0.900 1993.00		
C2H3+O2<=>HCO+CH2O	4.580E+16 -1.390 1015.00		
C2H4(+M)<=>H2+C2H2(+M)	8.000E+12 .440 86770.00		
LOW / 1.580E+51 -9.300 9	7800.00/		

TROE/ .7345 180.00 1035.00 5417.00 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

C2H5+O2<=>HO2+C2H4	8.400E+11 .	000 3875.00
HCCO+O2<=>OH+2CO	3.200E+12 .	000 854.00
2HCCO<=>2CO+C2H2	1.000E+13 .0	00.00
N+NO<=>N2+O	2.700E+13 .000	355.00
N+O2<=>NO+O	9.000E+09 1.000	6500.00
N+OH<=>NO+H	3.360E+13 .000	385.00
N2O+O<=>N2+O2	1.400E+12 .000	10810.00

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

N2O+O<=>2NO	2.900E+13 .000 23150.00		
N2O+H<=>N2+OH	3.870E+14 .000 18880.00		
N2O+OH<=>N2+HO2	2.000E+12 .000 21060.00		
N2O(+M)<=>N2+O(+M)	7.910E+10 .000 56020.00		
LOW / 6.370E+14 .000	56640.00/		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/	CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .625/		
HO2+NO<=>NO2+OH	2.110E+12 .000 -480.00		
NO+O+M<=>NO2+M	1.060E+20 -1.410 .00		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
NO2+O<=>NO+O2	3.900E+12 .000 -240.00		
NO2+H<=>NO+OH	1.320E+14 .000 360.00		
NH+O<=>NO+H	4.000E+13 .000 .00		
NH+H<=>N+H2	3.200E+13 .000 330.00		
NH+OH<=>HNO+H	2.000E+13 .000 .00		
NH+OH<=>N+H2O	2.000E+09 1.200 .00		
NH+O2<=>HNO+O	4.610E+05 2.000 6500.00		
NH+O2<=>NO+OH	1.280E+06 1.500 100.00		
NH+N<=>N2+H	1.500E+13 .000 .00		
NH+H2O<=>HNO+H2	2.000E+13 .000 13850.00		
NH+NO<=>N2+OH	2.160E+13230 .00		
NH+NO<=>N2O+H	3.650E+14450 .00		

NH2+O<=>OH+NH	3.000E+12 .000 .00
NH2+O<=>H+HNO	3.900E+13 .000 .00
NH2+H<=>NH+H2	4.000E+13 .000 3650.00
NH2+OH<=>NH+H2O	9.000E+07 1.500 -460.00
NNH<=>N2+H	3.300E+08 .000 .00
NNH+M<=>N2+H+M	1.300E+14110 4980.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CG	D/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
NNH+O2<=>HO2+N2	5.000E+12 .000 .00
NNH+O<=>OH+N2	2.500E+13 .000 .00
NNH+O<=>NH+NO	7.000E+13 .000 .00
NNH+H<=>H2+N2	5.000E+13 .000 .00
NNH+OH<=>H2O+N2	2.000E+13 .000 .00
NNH+CH3<=>CH4+N2	2.500E+13 .000 .00
H+NO+M<=>HNO+M	4.480E+19 -1.320 740.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CG	D/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
HNO+O<=>NO+OH	2.500E+13 .000 .00
HNO+H<=>H2+NO	9.000E+11 .720 660.00
HNO+OH<=>NO+H2O	1.300E+07 1.900 -950.00
HNO+O2<=>HO2+NO	1.000E+13 .000 13000.00
CN+O<=>CO+N	7.700E+13 .000 .00
CN+OH<=>NCO+H	4.000E+13 .000 .00

CN+H2O<=>HCN+OH	8.000E+12 .000 7460.00
CN+O2<=>NCO+O	6.140E+12 .000 -440.00
CN+H2<=>HCN+H	2.950E+05 2.450 2240.00
NCO+O<=>NO+CO	2.350E+13 .000 .00
NCO+H<=>NH+CO	5.400E+13 .000 .00
NCO+OH<=>NO+H+CO	0.250E+13 .000 .00
NCO+N<=>N2+CO	2.000E+13 .000 .00
NCO+O2<=>NO+CO2	2.000E+12 .000 20000.00
NCO+M<=>N+CO+M	3.100E+14 .000 54050.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1	.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
NCO+NO<=>N2O+CO	1.900E+17 -1.520 740.00
NCO+NO<=>N2+CO2	3.800E+18 -2.000 800.00
HCN+M<=>H+CN+M	1.040E+29 -3.300 126600.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1	.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
HCN+O<=>NCO+H	2.030E+04 2.640 4980.00
HCN+O<=>NH+CO	5.070E+03 2.640 4980.00
HCN+O<=>CN+OH	3.910E+09 1.580 26600.00
HCN+OH<=>HOCN+H	1.100E+06 2.030 13370.00
HCN+OH<=>HNCO+H	4.400E+03 2.260 6400.00
HCN+OH<=>NH2+CO	1.600E+02 2.560 9000.00
H+HCN(+M)<=>H2CN(+M)	3.300E+13 .000 .00

LOW / 1.400E+26 -3.400 1900.00/			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H2CN+N<=>N2+CH2	6.000E+13 .000 400.00		
C+N2<=>CN+N	6.300E+13 .000 46020.00		
CH+N2<=>HCN+N	3.120E+09 0.880 20130.00		
CH+N2(+M)<=>HCNN(+M)	3.100E+12 .150 .00		
LOW / 1.300E+25 -3.160 7	/40.00/		
TROE/ .6670 235.00 2117.00) 4536.00 /		
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CC	0/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ 1.0/		
CH2+N2<=>HCN+NH	1.000E+13 .000 74000.00		
CH2(S)+N2<=>NH+HCN	1.000E+11 .000 65000.00		
C+NO<=>CN+O	1.900E+13 .000 .00		
C+NO<=>CO+N	2.900E+13 .000 .00		
CH+NO<=>HCN+O	4.100E+13 .000 .00		
CH+NO<=>H+NCO	1.620E+13 .000 .00		
CH+NO<=>N+HCO	2.460E+13 .000 .00		
CH2+NO<=>H+HNCO	3.100E+17 -1.380 1270.00		
CH2+NO<=>OH+HCN	2.900E+14690 760.00		
CH2+NO<=>H+HCNO	3.800E+13360 580.00		
CH2(S)+NO<=>H+HNCO	3.100E+17 -1.380 1270.00		
CH2(S)+NO<=>OH+HCN	2.900E+14690 760.00		

CH2(S)+NO<=>H+HCNO	3.800E+13	360	580.00
CH3+NO<=>HCN+H2O	9.600E+13	.000	28800.00
CH3+NO<=>H2CN+OH	1.000E+12	.000	21750.00
HCNN+O<=>CO+H+N2	2.200E+13	.000	.00
HCNN+O<=>HCN+NO	2.000E+12	.000	.00
HCNN+O2<=>O+HCO+N2	1.200E+13	3.000	00. (
HCNN+OH<=>H+HCO+N2	1.200E+1	3 .00	00.00
HCNN+H<=>CH2+N2	1.000E+14	.000	.00
HNCO+O<=>NH+CO2	9.800E+07	1.410	8500.00
HNCO+O<=>HNO+CO	1.500E+08	1.570	44000.00
HNCO+O<=>NCO+OH	2.200E+06	2.110	11400.00
HNCO+H<=>NH2+CO	2.250E+07	1.700	3800.00
HNCO+H<=>H2+NCO	1.050E+05	2.500	13300.00
HNCO+OH<=>NCO+H2O	3.300E+07	1.50	0 3600.00
HNCO+OH<=>NH2+CO2	3.300E+06	1.500	3600.00
HNCO+M<=>NH+CO+M	1.180E+16	.000	84720.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.5	0/ CO2/2.00/ 0	C2H6/3	.00/ AR/ .70/
HCNO+H<=>H+HNCO	2.100E+15	690	2850.00
HCNO+H<=>OH+HCN	2.700E+11	.180	2120.00
HCNO+H<=>NH2+CO	1.700E+14	750	2890.00
HOCN+H<=>H+HNCO	2.000E+07	2.000	2000.00

HCCO+NO<=>HCNO+CO	0.900E+13 .000 .00
CH3+N<=>H2CN+H	6.100E+14310 290.00
CH3+N<=>HCN+H2	3.700E+12 .150 -90.00
NH3+H<=>NH2+H2	5.400E+05 2.400 9915.00
NH3+OH<=>NH2+H2O	5.000E+07 1.600 955.00
NH3+O<=>NH2+OH	9.400E+06 1.940 6460.00
NH+CO2<=>HNO+CO	1.000E+13 .000 14350.00
CN+NO2<=>NCO+NO	6.160E+15 -0.752 345.00
NCO+NO2<=>N2O+CO2	3.250E+12 .000 -705.00
N+CO2<=>NO+CO	3.000E+12 .000 11300.00
O+CH3=>H+H2+CO	3.370E+13 .000 .00
O+C2H4<=>H+CH2CHO	6.700E+06 1.830 220.00
O+C2H5<=>H+CH3CHO	1.096E+14 .000 .00
OH+HO2<=>O2+H2O	0.500E+16 .000 17330.00
DUPLICATE	
OH+CH3=>H2+CH2O	8.000E+09 .500 -1755.00
CH+H2(+M)<=>CH3(+M)	1.970E+12 .430 -370.00
LOW/ 4.820E+25 -2.80 590.0 /	
TROE/ .578 122.0 2535.0 9365.0	/
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1	.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
CH2+O2=>2H+CO2	5.800E+12 .000 1500.00
	Μηναμικόν Τουάκο Ευάρνουσο Αρ

CH2+O2<=>O+CH2O	2.400E+12 .000 1500.00
CH2+CH2=>2H+C2H2	2.000E+14 .000 10989.00
CH2(S)+H2O=>H2+CH2O	6.820E+10 .250 -935.00
C2H3+O2<=>O+CH2CHO	3.030E+11 .290 11.00
C2H3+O2<=>HO2+C2H2	1.337E+06 1.610 -384.00
O+CH3CHO<=>OH+CH2CHO	2.920E+12 .000 1808.00
O+CH3CHO=>OH+CH3+CO	2.920E+12 .000 1808.00
O2+CH3CHO=>HO2+CH3+CO	3.010E+13 .000 39150.00
H+CH3CHO<=>CH2CHO+H2	2.050E+09 1.160 2405.00
H+CH3CHO=>CH3+H2+CO	2.050E+09 1.160 2405.00
OH+CH3CHO=>CH3+H2O+CO	2.343E+10 0.730 -1113.00
HO2+CH3CHO=>CH3+H2O2+CO	3.010E+12 .000 11923.00
CH3+CH3CHO=>CH3+CH4+CO	2.720E+06 1.770 5920.00
H+CH2CO(+M)<=>CH2CHO(+M)	4.865E+11 0.422 -1755.00
LOW/ 1.012E+42 -7.63 3854.0/	
TROE/ 0.465 201.0 1773.0 5333.0)/

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

O+CH2CHO=>H+CH2+CO2	1.500E+14 .00	00.00
O2+CH2CHO=>OH+CO+CH2O	1.810E+10 .	00. 000
O2+CH2CHO=>OH+2HCO	2.350E+10 .000	.00
H+CH2CHO<=>CH3+HCO	2.200E+13 .000	.00

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

H+CH2CHO<=>CH2CO+H2	1.100E+13	.000	.00
OH+CH2CHO<=>H2O+CH2CO	1.200E+13	.000	.00
OH+CH2CHO<=>HCO+CH2OH	3.010E+13	.000	.00
CH3+C2H5(+M)<=>C3H8(+M)	.9430E+13	.000	.00

LOW/ 2.710E+74 -16.82 13065.0 /

TROE/ .1527 291.0 2742.0 7748.0 /

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

O+C3H8<=>OH+C3H7	1.930E+05 2.680 3716.00
H+C3H8<=>C3H7+H2	1.320E+06 2.540 6756.00
OH+C3H8<=>C3H7+H2O	3.160E+07 1.800 934.00
C3H7+H2O2<=>HO2+C3H8	3.780E+02 2.720 1500.00
CH3+C3H8<=>C3H7+CH4	0.903E+00 3.650 7154.00
CH3+C2H4(+M)<=>C3H7(+M)	2.550E+06 1.600 5700.00

LOW/ 3.00E+63 -14.6 18170./

TROE/.1894 277.0 8748.0 7891.0/

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

O+C3H7<=>C2H5+CH2O 9.640)E+13 .00	00. 0
--------------------------	-----------	-------

 $H+C3H7(+M) \le C3H8(+M)$ 3.613E+13 .000 .00

LOW/ 4.420E+61 -13.545 11357.0/

TROE/.315 369.0 3285.0 6667.0/

H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – Τομέας Ενέργειας Αεροναυτικής και

H+C3H7<=>CH3+C2H5	4.060E+06 2.190 890.00
OH+C3H7<=>C2H5+CH2OH	2.410E+13 .000 .00
HO2+C3H7<=>O2+C3H8	2.550E+10 0.255 -943.00
HO2+C3H7=>OH+C2H5+CH2O	2.410E+13 .000 .00
CH3+C3H7<=>2C2H5	1.927E+13 -0.320 .00
END	