



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΕΛΕΓΧΟΣ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΩΝ
ΚΑΥΣΙΜΩΝ
ΜΕ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ**

ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ: ΖΑΦΕΙΡΗΣ ΜΑΤΘΑΙΟΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ ΙΟΥΝΙΟΣ 2008

Αφιερώνεται σε αυτούς που
είχαν ασαφή όνειρα για το
μέλλον τους και κατέληξαν
να γίνουν μηχανικοί...

“Χρήσιμη και άχρηστη γνώση συγκρούονται καθημερινά με πεδίο αντιπαράθεσης την ανθρώπινη επιβίωση και καλύτερη διαβίωση. Και οι 2 είναι σημαντικές για την επιστήμη. Η πρώτη μας διδάσκει που οφείλουμε να στοχεύουμε ενώ η δεύτερη τι πρέπει να αποφεύγουμε....”

«Με το να ανήκεις στην μειοψηφία, ακόμα και στην μειοψηφία του ενός, δεν σημαίνει πως είσαι τρελός»

George Orwell, 1984

Περιεχόμενα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

Ιδιότητες και προδιαγραφές ναυτιλιακών καυσίμων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
1.1 Ναυτιλιακά Καύσιμα	3
1.2 Τύποι Ναυτιλιακών Diesel.	4
1.3 Ναυτιλιακά Μαζούτ.	4
1.4 Ιδιότητες των Ναυτιλιακών Καυσίμων.	4
1.4.1 Πυκνότητα	4
1.4.2 Ιξώδες	5
1.4.3 Σημείο Ανάφλεξης	5
1.4.4 Σημείο Καύσεως	6
1.4.5 Σημείο Αυτανάφλεξης	6
1.4.6 Σημείο Ροής	6
1.4.7 Σημείο Θόλωσης	6
1.4.8 Τέφρα	6
1.4.9 Νερό	7
1.4.10 Εξανθράκωμα	7
1.4.11 Ολικό Ίζημα	7
1.4.12 Αριθμός Κετανίου	8
1.4.13 Θείο	8
1.4.15 Ψευδάργυρος, Φωσφόρος, Ασβέστιο	9
1.5 Εμπειρικοί τύποι	9
1.5.1 Δείκτης Κετανίου	9
1.5.2 Δείκτης Αρωματικότητας	10
1.6 Προδιαγραφές κατά ISO	11

Κεφάλαιο 2

Συστατικά και παρασκευή των ναυτιλιακών καυσίμων

2.1 Συστατικά Ναυτιλιακών Καυσίμων	13
2.1.1 Παραφίνες	13
2.1.2 Ναφθένια	13
2.1.3 Αρωματικά.	13
2.2 Ασφαλτένια	14
2.3 Κατηγορίες Αργού Πετρελαίου	14
2.4 Παρασκευή Ναυτιλιακών Καυσίμων	14
2.4.1 Αφαλάτωση	14
2.4.2 Ατμοσφαιρική Απόσταξη	14
2.4.3 Απόσταξη υπό κενό	15
2.4.4 Πυρόλυση.	16
2.4.4.1 Θερμική Πυρόλυση	16
2.4.4.2 Καταλυτική πυρόλυση	17

2.4.5	Ιξωδόλυση	18
2.4.6	Υδρογονοπυρόλυση	18
2.4.7	Υδρογονοεπεξεργασία	18
2.4.8	Αποθείωση	19

Κεφάλαιο 3 **Περιγραφή του δικτύου πετρελαίου του πλοίου**

3.1	Εισαγωγή	20
3.2	Συστήματα Πλήρωσης και Μεταφοράς	20
3.3	Δεξαμενές Αποθήκευσης	20
3.4	Δεξαμενές Καθιζήσεως	20
3.5	Φυγοκεντρικοί Διαχωριστήρες	20
3.6	Δεξαμενές Ημερήσιας Κατανάλωσης	21
3.7	Φίλτρα	22
3.8	Αντλίες	22

Κεφάλαιο 4 **Κινητήρες Diesel. Λειτουργία και Καύση**

4.1	Εισαγωγή	23
4.2	Τετράχρονοι Κινητήρες (4-X)	23
4.3	Δίχρονοι Κινητήρες (2-X)	24
4.4	Σύγκριση των 2-X με τους 4-X Κινητήρες	25
4.5	Η Καύση στον Κύλινδρο	25

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5 **Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας**

5.1	Εισαγωγή	28
5.2	Παρουσίαση της Διαδικασίας	28
5.3.1	Απόσταξη	30
5.3.2	Μέτρηση Ιξώδους και Πυκνότητας	32
5.3.3	Micro Carbon Residue	33
5.3.4	Ramsbottom Carbon Residue	34
5.3.5	Υπολογισμός περιεκτικότητας σε θείο	35

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1 ^η	σειρά πινάκων. Πυκνότητα, Δυναμικό και Κινηματικό Ιξώδες	37
2 ^η	σειρά πινάκων. Καμπύλες Απόσταξης	47
3 ^η	σειρά Πινάκων. Δείκτης Κετανίου	55
4 ^η	σειρά πινάκων. Δείκτης Αρωματικότητας	58
5 ^η	σειρά πινάκων: Micro Carbon Residue	61

6 ^η σειρά πινάκων. Ramsbottom Carbon Residue	69
7 ^η σειρά πινάκων. Μέτρηση θείου	82
8 ^η σειρά πινάκων. Συγκεντρώσεις προσμίξεων	84
9 ^η σειρά πινάκων. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα	87

Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα

7.1 Εισαγωγή	91
7.2 Καμπύλη Απόσταξης	91
7.3 Πυκνότητα και Ιξώδες	91
7.4 Δείκτης Αρωματικότητας, Δείκτης Κετανίου	91
7.5 Micro Carbon Residue	92
7.6 Ramsbottom Carbon Residue	92
7.7 Θείο και Προσμίξεις	92
7.8 Τελικά Συμπεράσματα	92

Βιβλιογραφία	94
---------------------	----

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας εύρεσης του ποσοστού της πρόσμιξης χρησιμοποιημένου λιπαντικού σε ναυτιλιακά καύσιμα μέσω ταχείας μεθόδου προσδιορισμού υπολείμματος.

Η παραγωγή των λιπαντικών σημαίνει ανάμιξη του "βασικού λαδιού" με τα κατάλληλα πρόσθετα. Τα κύρια στοιχεία που περιέχουν τα πρόσθετα είναι ο ψευδάργυρος, ο φωσφόρος και το ασβέστιο. Η ύπαρξη αυτών των στοιχείων στο καύσιμο, σε ποσότητες μεγαλύτερες από τις προδιαγραφόμενες υποδηλώνει πως έχει γίνει επιμόλυνση με χρησιμοποιημένα λιπαντικά.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των τριών στοιχείων μπορεί να πραγματοποιηθεί με στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η φασματοσκοπία πλάσματος (Inductively Coupled Plasma ICP) η οποία είναι ακριβή και δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί σε όλα τα προς εξέταση καύσιμα ενός πλοίου.

Για αυτόν τον λόγο έγινε η προσπάθεια να ανιχνευτεί το ποσοστό επιμόλυνσης με απλές και γρήγορες εργαστηριακές διαδικασίες όπως μέτρηση εξανθρακώματος και υπολείμματος.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου κύριο Δημήτριο Καρώνη για την έμπνευση του παραπάνω θέματος και την βοήθεια του για την περάτωση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Λεωνίδα Ματθαίου και την Δρ Μηχανικό του Εργαστηρίου Μαρία Κομιώτου για την βοήθεια που μου προσέφεραν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς επίσης και όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου.

Ζωγράφου, Ιούνιος 2008
Ματθαίος Ζαφείρης

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- Κεφάλαιο 1^ο -

Ιδιότητες και Προδιαγραφές Ναυτιλιακών Καυσίμων

1.1 Ναυτιλιακά Καύσιμα

Τα ναυτιλιακά καύσιμα διακρίνονται σε 2 βασικές κατηγορίες

- Τα αποστάγματα (distillate type)
- Τα υπολείμματα αποστάξεως (residual oil)

Αποστάγματα

Είναι τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης στο διυλιστήριο Είναι κυρίως Diesel (Gasoil, Diesel oil) που αποστάζει σε θερμοκρασίες 200 έως 360 °C.

Υπολείμματα αποστάξεως

Είναι τα προϊόντα τα οποία δεν μπόρεσαν να αποσταχθούν κατά την διεργασία της κλασματικής απόσταξης. Αποτελούνται από τα βαρύτερα συστατικά του αργού πετρελαίου τα οποία συγκεντρώνονται στην βάση του πύργου της απόσταξης.

Η κατάταξη των ναυτιλιακών καυσίμων γίνεται με βάση το πρότυπο ISO 8217-2005. Η πρώτη τυποποίηση για τα καύσιμα έγινε το 1982 από τον B.S.I. (British Standards Institute) και ακολούθησαν και οι υπόλοιποι οργανισμοί τυποποίησης. Το πρότυπο ISO 8217-2005 είναι αναθεώρηση του προηγούμενου ISO 8217-1996.

Οι διαφορές που παρουσιάζονται ανάμεσα στις δυο εκδόσεις του ISO 8217, του 1996 και του 2005, είναι στα υπολειμματικά καύσιμα

- Οι κατηγορίες υπολειμματικών καυσίμων μειώθηκαν από 15 σε 10
- Η θερμοκρασία μέτρησης του ιξώδους με βάση την πρώτη έκδοση γινόταν στους 100 °C ενώ με την αναθεώρηση του 2005 γίνεται στους 50 °C
- Το ποσοστό της τέφρας μειώθηκε από 0,20% m/m σε 0,15% m/m σε ορισμένες κατηγορίες καυσίμων.
- Το μέγιστο επιτρεπόμενο ποσοστό νερού ορίστηκε στα 0,5% V/V (κατ' όγκο) για όλες τις κατηγορίες καυσίμων.
- Το μέγιστο ποσοστό κατά βάρους περιεκτικότητας σε θείο στο καύσιμο μειώθηκε από 5% σε 4,5%.
- Εισήχθησαν τρεις νέες προδιαγραφές σύμφωνα με τις οποίες καθορίζονται οι επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των στοιχείων ψευδαργύρου (Zn), φωσφόρου (P) και του ασβεστίου (Ca).

1.2 Τύποι Ναυτιλιακών Diesel.

Ονοματολογία: Το γράμμα D στην αρχή της ονομασίας υποδηλώνει πως το καύσιμο αυτό είναι προϊόν απόσταξης (Distillate fuel). Το γράμμα R στην αρχή της ονομασίας υποδηλώνει πως το καύσιμο είναι υπόλειμμα (Residual fuel). Το γράμμα M δηλώνει πως πρόκειται για ναυτιλιακό καύσιμο (Marine fuel).

Με βάση με το πρότυπο ISO 8217 υπάρχουν τέσσερα είδη ναυτιλιακών Diesel.

- DMX. Είναι καύσιμο ελαφρύ που προορίζεται αποκλειστικά για χρήση σε κινητήρες έκτακτης ανάγκης και όχι στο μηχανοστάσιο, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης (min 43 °C)
- DMA (Συνήθως ονομάζεται και MGO, Marine GasOil) Πρόκειται για καθαρό πετρέλαιο υψηλής ποιότητας και χρησιμοποιείται μόνο σε μικρού μεγέθους μηχανές με όγκο εμβολισμού κάτω από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- DMB Είναι καύσιμο που μπορεί να περιέχει μικρή ποσότητα μαζούτ. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες που έχουν όγκο εμβολισμού μεγαλύτερο από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- DMC. Είναι καύσιμο που περιέχει σημαντική ποσότητα μαζούτ. Παράγεται στα διυλιστήρια από ελαφρύτερα κλάσματα του υπολείμματος ατμοσφαιρικής απόσταξης. Μπορεί επίσης να παραχθεί στους τερματικούς σταθμούς των ναυτιλιακών καυσίμων με ανάμιξη DMA και μαζούτ. Πολλές μηχανές δεν μπορούν να λειτουργήσουν αξιόπιστα με αυτό το καύσιμο.

1.3 Ναυτιλιακά Μαζούτ.

Με βάση το ISO 8217 2005 προδιαγράφονται 10 τύποι ναυτιλιακών μαζούτ. Η ονομασία αυτών των καυσίμων είναι της μορφής: RMX-00 όπου το X είναι ένα γράμμα από το A έως το K και το 00 ένας αριθμός που δείχνει το μέγιστο ιξώδες του συγκεκριμένου τύπου στους 50 °C και σε μονάδες cSt.

1.4 Ιδιότητες των Ναυτιλιακών Καυσίμων.

1.4.1 Πυκνότητα (Density)

Η πυκνότητα ορίζεται ως ο λόγος της μάζας μιας ουσίας προς τον όγκο αυτής. Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο SI είναι τα kg/m^3 .

Η ιδιότητα αυτή μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για την σύσταση του καυσίμου, την ποιότητα ανάφλεξης καθώς και για την δυνατότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η τιμή 991 kg/m^3 στα περισσότερα καύσιμα είναι το άνω όριο ώστε να γίνει διαχωρισμός του νερού από το καύσιμο. Ο διαχωρισμός γίνεται με φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες (purifier). Πάντως η τεχνολογία σήμερα έχει επιτρέψει ακόμα και τον διαχωρισμό του νερού σε καύσιμα πυκνότητας έως 1010 kg/m^3 .

Τα πλοία που κινούνται με ατμό κυρίως LNG (Liquified Natural Gas, Πλοία Υγροποιημένου Φυσικού Αερίου) δεν έχουν ανάγκη φυγοκέντρισης του καυσίμου

καθώς οι λέβητες έχουν την δυνατότητα να λειτουργήσουν με πολύ βαρύ πετρέλαιο. Τα συγκεκριμένα πλοία δεν έχουν κάποιο περιορισμό στην πυκνότητα του καυσίμου που πρόκειται να χρησιμοποιήσουν.

Η πυκνότητα των μαζούτ μετριέται μεταξύ 50 °C και 60 °C και έπειτα διορθώνεται και αναφέρεται στους 15 °C. Η διόρθωση γίνεται με συντελεστές διόρθωσης που έχουν δημοσιευτεί από τους επίσημους φορείς τυποποίησης (ASTM, IP, ISO)

Η πυκνότητα των Diesel μετριέται κατευθείαν στους 15 °C.

1.4.2 Ιξώδες (Viscosity)

Το ιξώδες ορίζεται ως αντίσταση του ρευστού σε διάτμηση ή ροή και αποτελεί ένα μέτρο των δυνάμεων συνεκτικότητας ή τριβών που παρουσιάζει το καύσιμο. Η τιμή του εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται το ιξώδες μειώνεται, ενώ όσο αυξάνεται η πίεση το ιξώδες αυξάνεται.

Ορίζονται 2 είδη μέτρησης του ιξώδους: Το δυναμικό και το κινηματικό.

Το δυναμικό ιξώδες αναφέρεται και ως απόλυτο ιξώδες και είναι η εφαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφανείας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζοντίου επιπέδου ως προς ένα άλλο σταθερό σε σταθερή ταχύτητα αφού το ρευστό έχει διανύσει κάποια απόσταση. Η μονάδα του δυναμικού ιξώδους είναι το Poise (P) το οποίο ισούται με $\frac{g^r}{cm \cdot sec}$. Οι μονάδες του δυναμικού ιξώδους

στο SI είναι $Pa \cdot sec = 10 P$. Στην πράξη χρησιμοποιείται μια υποδιαίρεση του Poise το centiPoise. (cP).

$$1 cP = 10^{-2} P = 10^{-3} Pa \cdot sec$$

Το κινηματικό ιξώδες είναι ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα, μετρημένα στην ίδια θερμοκρασία. Οι μονάδες του έχουν ονομαστεί Stokes.(S)

$1 S = \frac{cm^2}{sec} = 10^{-4} \frac{m^2}{sec}$. Η υποδιαίρεση του είναι τα cSt.

$$1 cS = 10^{-2} S = 10^{-6} \frac{m^2}{sec}$$

Για τα μαζούτ η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους είναι οι 50 °C. Για τα καύσιμα Diesel η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους είναι οι 40 °C. Η μέτρηση του γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 445

1.4.3 Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι το κατώτερο όριο θερμοκρασίας για το οποίο το καύσιμο αναφλέγεται όταν έρθει σε επαφή με φλόγα και ξανασβήνει όταν η φλόγα απομακρυνθεί. Η μέτρηση του γίνεται όπως ορίζεται από την πρότυπη μέθοδο ASTM D 93.

1.4.4 Σημείο Καύσεως

Είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αναφλέγεται όταν το πλησιάσει φλόγα και εξακολουθεί να φλέγεται όταν η φλόγα απομακρυνθεί. Το σημείο αυτό είναι μεγαλύτερο του σημείου αναφλέξεως μέχρι και κατά 60 °C.

1.4.5 Σημείο Αυτανάφλεξης

Είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αναφλέγεται μόνο του υπό ατμοσφαιρική πίεση.

1.4.6 Σημείο Ροής (Pour Point)

Σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία για την οποία το καύσιμο μπορεί να ρέει. Κάτω από αυτή την θερμοκρασία η ροή του καυσίμου είναι πολύ δύσκολη ή ακόμα και αδύνατη. Οι απαιτήσεις είναι αυστηρότερες για την περίοδο Οκτώβριο έως Μάιο λόγω των μειωμένων θερμοκρασιών περιβάλλοντος που επικρατούν στο Βόρειο ημισφαίριο εκείνη την περίοδο. Η μέτρηση του γίνεται με βάση με την μέθοδο ASTM D 97.

Η πρακτική σημασία του σημείου ροής των μαζούτ είναι πολύ μικρή. Το μαζούτ ακόμη και πολλούς βαθμούς πάνω από το σημείο ροής του δεν πληρεί τις προδιαγραφές του κατασκευαστή του κινητήρα για την έγχυση στον θάλαμο. Η θέρμανση του μαζούτ είναι απολύτως απαραίτητη για να οδηγηθεί στους εγχυτήρες όπου θα ψεκαστεί στους κυλίνδρους.

Η σημασία του σημείου ροής στο Diesel είναι μεγάλη καθώς το καύσιμο δεν θερμαίνεται προ της εισαγωγής του στον κινητήρα. Η θερμοκρασία στην οποία το diesel σταματάει να ρέει είναι πολύ σημαντική για πλοία τα οποία πλέουν στα πιο ψυχρά γεωγραφικά πλάτη της Γης όπως για παράδειγμα τα παγοθραυστικά.

1.4.7 Σημείο Θόλωσης (Cloud Point)

Σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο γίνεται θολό ή νεφελώδες λόγω εμφάνισης κρυστάλλων. Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι οι πρώτοι που παγώνουν λόγω του υψηλού σημείου ροής τους, δημιουργώντας κρυστάλλους. Αξίζει να σημειωθεί πως η εμφάνιση των κρυστάλλων δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής του καυσίμου.

Η προδιαγραφή για το σημείο θόλωσης υπάρχει μόνο για το καύσιμο DMX και είναι -16 °C. Η πρακτική σημασία αυτής της απαίτησης είναι πως το καύσιμο πρέπει να είναι κατάλληλο για χρήση σε θερμοκρασίες έως -16 °C χωρίς την θέρμανση του.

Η μέτρηση του σημείου θόλωσης γίνεται με βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM D 2500.

1.4.8 Τέφρα (Ash)

Η τέφρα είναι ανόργανα στερεά συστατικά που εμπεριέχονται μέσα στο αργό πετρέλαιο και παραμένουν μέσα σε αυτό μετά την διαδικασία της απόσταξης. Αποτελούνται από βανάδιο, νάτριο, αργίλιο, πυρίτιο νικέλιο. Μετριέται σε ποσοστό % m/m με την μέθοδο ASTM D 482.

Η τέφρα είναι ανεπιθύμητη καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου. Επιπροσθέτως η τέφρα εναποτίθεται στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας με συνέπεια να μειωθεί και ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης.

1.4.9 Νερό (Water)

Το νερό προϋπάρχει στο αργό πετρέλαιο από την φάση άντλησης του από τις γεωτρήσεις και δεν δύναται να διαχωριστεί ολόκληρη η ποσότητα του στον πύργο απόσταξης. Επίσης μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο και κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από διαρροές που υπάρχουν στο σύστημα θέρμανσης των δεξαμενών με ατμό.

Η ύπαρξη του δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα στον κινητήρα αλλά και προβλήματα οικονομικής φύσεως.

Τα λειτουργικά προβλήματα στον κινητήρα είναι πως το νερό συμβάλει στο σχηματισμό ιζήματος, διαβρώνει τις δεξαμενές, τις σωληνώσεις καθώς και τους εγχυτήρες. Επιπλέον προκαλεί καθυστέρηση στην ταχύτητα της καύσης με συνέπεια τα μόρια να καίγονται όταν χτυπούν στα τοιχώματα και την κορώνα των εμβόλων, προκαλώντας κρουστικά φορτία.

Τα οικονομικής φύσεως προβλήματα είναι η μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου που ως επακόλουθο είναι η μείωση της αποδιδόμενης ισχύος της μηχανής. Επιπρόσθετα με την αγορά του καυσίμου αγοράζεται και ένα ποσοστό του νερού το οποίο είναι ανεπιθύμητο και για το οποίο πρέπει να ξοδευτεί ενέργεια πάνω στο πλοίο για να απομακρυνθεί.

1.4.10 Εξανθράκωμα (Residue)

Το εξανθράκωμα είναι ανθρακούχες αποθέσεις οι οποίες δημιουργούνται κατά την καύση του καυσίμου. Τα βαρύτερα από τα συστατικά του πετρελαίου δεν οξειδώνονται άλλα πυρολύονται, και επικάθονται μέσα στον κύλινδρο και στις βαλβίδες. Τα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υπόλειμμα άνθρακα προκαλούν αυξανόμενη φθορά των αεραγωγών της μηχανής, ειδικά των λεβήτων και των στροβιλοϋπερπληρωτών

Η μέτρηση του εξανθρακώματος γίνεται με 2 μεθόδους. Είτε με την μέθοδο Micro Carbon Residue (ASTM D-4530) είτε με την Ramsbottom Carbon Residue (ASTM D-524). Για τα diesel η μέτρηση του εξανθρακώματος δεν γίνεται στο καύσιμο αλλά στο υπόλειμμα 10% της απόσταξης. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ποσοστό % κατά βάρος.

1.4.11 Ολικό Ίζημα (Total Sediment)

Ίζηματα είναι τα αδιάλυτα υπολείμματα όπως άμμος ρύποι και σκουριά που δεν προέρχονται από το καύσιμο. Το ίζημα είναι σημαντικό στο καύσιμο και στην σταθερότητα του καθώς την επηρεάζει αρνητικά.

Σταθερότητα ενός καυσίμου μπορεί να οριστεί η ως η δυνατότητα να παραμένει αμετάβλητο παρά τις καταστάσεις που μπορούν να προκαλέσουν την αλλαγή του.

Ένα μίγμα θεωρείται πως είναι ομοιογενές δηλαδή έχει τις ίδιες ιδιότητες σε κάθε σημείο του αμέσως μετά την παρασκευή του και παραμένει το ίδιο μετά την αποθήκευση του. Αντίθετα ένα μη σταθερό καύσιμο είναι αυτό που κατά την πάροδο

του χρόνου ή με την αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζει ασφαλτικά ή ανθρακούχα αποθέματα.

Η μέτρηση του ιζήματος πραγματοποιείται με την μέθοδο TSP (Total Sediment Potential) ή όποια όμως έχει χρόνο προετοιμασίας 24 ώρες. Αντί της TSP χρησιμοποιείται συχνά η μέθοδος TSA (Total Sediment Accelerated) η οποία είναι πιο γρήγορη.

1.4.12 Αριθμός Κετανίου (Cetane Number)

Ο αριθμός κετανίου είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει την καθυστέρηση ανάφλεξης του Diesel κατά την έγχυση του στον κύλινδρο. Όσο μεγαλύτερο είναι το χρονικό διάστημα από την αρχή της έγχυσης μέχρι να αρχίσει η καύση τόσο περισσότερο άκαυστο πετρέλαιο συσσωρεύεται στον κύλινδρο. Αυτό θα καεί απότομα, με αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Οι απότομες μεταβολές προκαλούν τους λεγόμενους κτύπους στην μηχανή και φθείρουν τα εξαρτήματα της. Επιθυμητό είναι να υπάρχει όσο το δυνατό μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης μέσα τον κύλινδρο δηλαδή καύσιμο με μεγάλο αριθμό κετανίου.

Ο αριθμός κετανίου κυμαίνεται από 0 έως 100. Χρησιμοποιούνται 2 χημικές ενώσεις που έχουν ως αριθμό κετανίου τα παραπάνω όρια. Η α-μεθυλο-ναφθαλίνη ($C_{10}H_7-CH_3$) έχει πολύ μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης και θεωρήθηκε αριθμός κετανίου ίσος με 0 ενώ το κ-δεκαεξάνιο (κετάνιο, $C_{16}H_{34}$) έχει αριθμό κετανίου 100. Η χημική ένωση επταμεθυλο-εννεάνιο (2,2,4,4,6,8,8 $C_{16}H_{34}$) έχει αριθμό κετανίου 15 και έχει αντικαταστήσει την α-μεθυλο-ναφθαλίνη.

Ο προσδιορισμός του αριθμού κετανίου γίνεται σε πρότυπο μονοκύλινδρο κινητήρα (CFR Cetane Engine, ASTM D-613).

1.4.13 Θείο (Sulfur)

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Η μέτρηση του γίνεται με φθορισμό ακτίνων X (ASTM D 4294).

Το θείο στα καύσιμα καίγεται σχηματίζοντας SO_2 . Το αέριο αυτό είναι όξινο και διαβρωτικό ενώ συμβάλει και στο φαινόμενο της όξινης βροχής. Το πρόβλημα γίνεται μεγαλύτερο όταν σχηματιστεί τριοξείδιο του θείου SO_3 που με τους υδρατμούς των καυσαερίων θα μετατραπεί σε θειικό οξύ (H_2SO_4). Το θειικό οξύ θα επιτείνει τα προβλήματα διάβρωσης στην έξοδο των καυσαερίων και στους λέβητες. Το θειικό οξύ συμπυκνώνεται στους 140 °C. Η θερμοκρασία των καυσαερίων δεν πρέπει να είναι μικρότερη από αυτήν για να μην υγροποιηθεί το οξύ. Ο σχεδιασμός του λέβητα καυσαερίων γίνεται με θερμοκρασία εξόδου καυσαερίων υψηλότερη των 140 °C. Λόγω όμως της υψηλής θερμοκρασίας χάνεται πολύτιμη θερμική ισχύς και μειώνεται ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης.

Ήδη εφαρμόζεται από το 2006 ανώτατο όριο 1,5% κ.β. για όλα τα πλοία που προσεγγίζουν τα λιμάνια της Βόρειας Θάλασσας και της Βαλτικής ενώ από το 2010 το όριο θα γίνει 0,1% κ.β. για όλα τα λιμάνια της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

1.4.14. Βανάδιο, Νάτριο

Το βανάδιο βρίσκεται στο αργό πετρέλαιο. Το νάτριο βρίσκεται στο θαλασσινό νερό που συνοδεύει το αργό πετρέλαιο. Ένα μέρος του νατρίου απομακρύνεται με την αφαλάτωση που υφίσταται το αργό πετρέλαιο. Το βανάδιο δεν μπορεί να απομακρυνθεί από το αργό πετρέλαιο και ολόκληρη η ποσότητα του θα βρεθεί στο υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Αυτές οι ενώσεις είναι ανεπιθύμητες στο καύσιμο καθώς το βανάδιο οξειδώνεται σε V_2O_5 και το νάτριο με την παρουσία SO_2 μετατρέπεται σε Na_2SO_4 . Η ταυτόχρονη παρουσία αυτών των 2 ενώσεων σε θερμοκρασίες άνω των $550\text{ }^\circ\text{C}$ προκαλεί διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών λόγω της δημιουργίας ευτηκτικών αλάτων. Τα προβλήματα παρουσιάζονται κυρίως στην κορώνα των εμβόλων και στις βαλβίδες εξαγωγής.

1.4.15 Ψευδάργυρος, Φωσφόρος, Ασβέστιο

Η προδιαγραφή για αυτά τα 3 στοιχεία εισήλθε στην τελευταία αναθεώρηση του προτύπου 8217 και εξετάζει την επιμόλυνση του καυσίμου με χρησιμοποιημένο λιπαντικό (ULO, Used Lubrication Oil). Σύμφωνα με την προδιαγραφή αυτή ένα καύσιμο θεωρείται ότι δεν έχει επιμολυνθεί όταν ένα η περισσότερα ποσοστά των στοιχείων είναι κάτω από αυτά τα όρια. Για να θεωρηθεί το καύσιμο επιμολυσμένο με χρησιμοποιημένο λιπαντικό πρέπει οι συγκεντρώσεις των τριών στοιχείων να είναι μεγαλύτερες από τα καθορισμένα όρια

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των τριών παραπάνω στοιχείων έχουν προταθεί τρεις μέθοδοι:

- IP 470/03 Προσδιορισμός αργιλίου, πυριτίου, βαναδίου, νικελίου, σιδήρου, ασβεστίου, και ψευδαργύρου με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης
- IP 500/03 Προσδιορισμός του φωσφόρου με φασματομετρία υπεριώδους
- IP501/03 Προσδιορισμός αργιλίου, πυριτίου, βαναδίου, νικελίου, σιδήρου, ασβεστίου, ψευδαργύρου και φωσφόρου με φασματομετρία πλάσματος.

Αξίζει να σημειωθεί πως ακόμα και εάν γίνει ανίχνευση των παραπάνω στοιχείων στο καύσιμο, δεν θα σημαίνει αυτόματα πως το καύσιμο είναι ακατάλληλο για χρήση.

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των στοιχείων στο καύσιμο δεν μας δίνει καμία πληροφορία για το ποσοστό επιμόλυνσης του με χρησιμοποιημένο λιπαντικό. Μια εμπειρική σχέση που έχει αναπτυχθεί είναι πως 10 ppm ψευδαργύρου αντιστοιχούν σε 1% ποσοστό επιμόλυνσης με ULO.

1.5 Εμπειρικοί τύποι

1.5.1 Δείκτης Κετανίου (CCI, Calculated Cetane Index)

Η μέθοδος μέτρησης του αριθμού κετανίου στον κινητήρα CFR είναι χρονοβόρα και με χαμηλή ακρίβεια μέτρησης. Για αυτόν τον λόγο έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι προσδιορισμού της αντικροτικότητας. Μια από αυτές είναι ο δείκτης κετανίου.

Ο δείκτης κετανίου CCI (Calculated Cetane Index) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Αποτελεί μια προσπάθεια

πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης.

Η αρχική σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου δεν έδινε ικανοποιητικά αποτελέσματα σε προϊόντα πυρόλυσης. Για αυτόν τον λόγο καθιερώθηκε μια νέα σχέση η οποία λαμβάνει τρία σημεία από την καμπύλη απόσταξης.

Η πρώτη σχέση που προτάθηκε (ASTM D-976) είναι:

$$CCI = 454,74 - 1641,416 \cdot D + 774,74 \cdot D^2 - 0,554 \cdot T_{50} + 97,803 \cdot (\log T_{50})^2$$

Η αναθεωρημένη σχέση (ASTM D-4737) είναι:

$$CCI = 45,2 + 0,0892 \cdot (T_{10} - 215) + 0,131 \cdot (T_{50} - 260) + 0,0523 \cdot (T_{90} - 310) + 0,901 \cdot B \cdot (T_{50} - 260) - 0,420 \cdot B \cdot (T_{90} - 310) + 0,00049 \cdot (T_{10} - 215)^2 - 0,00049 \cdot (T_{90} - 310)^2 + 107 \cdot B + 60 \cdot B^2$$

όπου:

$$B = e^{[-3,5(D-0,85)]} - 1$$

D = πυκνότητα (g/ml στους 15 °C)

T₁₀ = θερμοκρασία στο 10% της απόσταξης

T₅₀ = θερμοκρασία στο 50% της απόσταξης

T₉₀ = θερμοκρασία στο 90% της απόσταξης

1.5.2 Δείκτης Αρωματικότητας (CCAI Calculated Carbon Aromaticity Index)

Η καθυστέρηση ανάφλεξης σχετίζεται με την αρωματικότητα του καυσίμου. Αρωματικότητα είναι μια ένδειξη του ποσοστού των αρωματικών υδρογονανθράκων που εμπεριέχονται στο καύσιμο. Η μέτρηση της αρωματικότητας των καυσίμων απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και είναι ιδιαίτερα ακριβή.

Για αυτόν τον λόγο έχει προταθεί μία σχέση η οποία σχετίζει την αρωματικότητα με άμεσα μετρούμενα μεγέθη του καυσίμου, την πυκνότητα και το ιξώδες. Ο τύπος που προτάθηκε είναι:

$$CCAI = d - 80,6 - 140,7 \cdot \log \log (v + 0,85)$$

όπου:

d = πυκνότητα (g/ml στους 15 °C)

v = κινηματικό ιξώδες (mm²/sec, στους 50 °C)

Η κατάταξη των ναυτιλιακών καυσίμων με βάση των δείκτη αρωματικότητας έχει ως εξής:

Δείκτης CCAI	Ποιότητας Ανάφλεξης
790 – 830	Πολύ καλή έως καλή
830 – 850	Καλή έως ικανοποιητική
850 – 870	Μέτρια έως κακή
870 – 950	Κακή έως μη αποδεκτή.

1.6 Προδιαγραφές κατά ISO

ISO -8217:2005

Marine Distillate Fuels

Παράμετρος	Μονάδες	Όρια	DMX	DMA	DMB	DMC	Μέθοδος
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m ³	Max	-	890,0	900,0	920,0	ISO 3675 ISO 12185
Κιν. Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	Max	5,5	6,0	11,0	14,0	ISO 3104
Κιν. Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	Min	1,4	1,5	-	-	ISO 3104
Εξανθράκωμα στο 10% του υπολείμματος απόσταξης	% m/m	Max	0,30	0,30	-	-	ISO 10370
Εξανθράκωμα	% m/m	Max	-	-	0,30	2,50	ISO 10370
Νερό	% V/V	Max	-	-	0,3	0,3	ISO 3733
Θείο	% m/m	Max	1,0	1,5	2,0	2,0	ISO 8754 ή ISO 14596
Ολικό ίζημα	% m/m	Max	-	-	0,10	0,10	ISO 10307-1
Τέφρα	% m/m	Max	0,01	0,01	0,01	0,05	ISO 6245
Βανάδιο	mg/kg	Max	-	-	-	100	ISO 14597
Αργίλιο και Πυρίτιο	mg/kg	Max	-	-	-	25	ISO 10478
Σημείο Ανάφλεξης	°C	Min	43	60	60	60	ISO 2719
Σημείο Ροής Καλοκαίρι	°C	Max	-	0	6	6	ISO 3016
Σημείο Ροής Χειμώνας	°C	Max	-	-6	0	0	ISO 3016
Σημείο Θόλωσης	°C	Max	-16	-	-	-	ISO 3015
Δείκτης Κετανίου		Min	45	40	35	-	ISO 4264
Εμφάνιση			Καθαρό και διαυγές		-	-	
Ψευδάργυρος	mg/kg	Max	-	-	-	15	IP 501 IP 470
Φωσφόρος	mg/kg	Max	-	-	-	15	IP 501 IP 500
Ασβέστιο	mg/kg	Max	-	-	-	30	IP 501 IP470

Marine Residual Fuels

Παράμετροι.	Μονάδες	Όριο	RMA 30	RMB 30	RMC 80	RME 180	RMF 180	RMG 380	RMH 380	RMK 380	RMH 700	RMK 700
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m ³	Max	960,0	975,0	980,0	991,0	991,0	991,0	991,0	1010,0	991,0	1010,0
Κιν. Ιξώδες στους 50 °C	mm ² /s	Max	30,0	30,0	80,0	180,0	180,0	380,0	380,0	380,0	700,0	700,0
Εξανθράκωμα	% m/m	Max	10	10	14	15	20	18	22	22	22	22
Νερό	% V/V	Max	0,5									
Θείο ¹	% m/m	Max	3,5	3,5	4,00	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
Ολικό ίζημα	% m/m	Max	0,10									
Τέφρα	% m/m	Max	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Βανάδιο	mg/kg	Max	150	150	350	200	500	300	600	600	600	600
Αργίλιο και Πυρίτιο	mg/kg	Max	80									
Σημείο ανάφλεξης	°C	Min	60									
Σημείο Ροής Καλοκαίρι	°C	Max	6	24	30	30	30	30	30	30	30	30
Σημείο Ροής Χειμώνας	°C	Max	0	24	30	30	30	30	30	30	30	30
Ψευδάργυρος ²	mg/kg	Max	15									
Φωσφόρος ²	mg/kg	Max	15									
Ασβέστιο ²	mg/kg	Max	30									

¹ Ο περιορισμός του θείου στο 1,5% m/m θα ισχύει στις περιοχές ελέγχου εκπομπών SO_x οι οποίες είναι σχεδιασμένες από τον IMO. (International Maritime Organization). Μπορεί να υπάρχουν τοπικές διαφοροποιήσεις

² Το καύσιμο πρέπει αν είναι ελεύθερο από χρησιμοποιημένο λιπαντικό (ULO). Ένα καύσιμο θεωρείται ελεύθερο από ULO όταν ένα η περισσότερα από τα στοιχεία είναι κάτω από τα όρια. Και τα τρία στοιχεία πρέπει να ξεπερνάνε τα όρια για να θεωρηθεί πως ένα καύσιμο είναι επιμολυμένο με ULO

- Κεφάλαιο 2^ο -

Συστατικά και Παρασκευή των Ναυτιλιακών Καυσίμων

2.1 Συστατικά Ναυτιλιακών Καυσίμων

Στα ναυτιλιακά καύσιμα υπάρχουν οι εξής τρεις κατηγορίες υδρογονανθράκων:

- Παραφίνες
- Ναφθένια
- Αρωματικά

2.1.1 Παραφίνες (Αλκάνια)

Είναι άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους και με υδρογόνα, με απλούς δεσμούς. Ο χημικός τους τύπος είναι C_nH_{2n+2} . Η πρώτη παραφίνη που μπορεί να υπάρξει είναι το μεθάνιο (CH_4) και ακολουθούν το αιθάνιο (C_2H_6), το προπάνιο (C_3H_8), το βουτάνιο (C_4H_{10}) το πεντάνιο (C_5H_{12}) κ.ο.κ.

Όταν τα άτομα άνθρακα είναι περισσότερα από 3 τότε δεν έχουμε αμφιμονοσήμαντη διάταξη του υδρογονάνθρακα. Οι ενώσεις που έχουν ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφορετική διάταξη ονομάζονται ισομερείς.

Οι παραφίνες είναι επιθυμητές στο καύσιμο γιατί καίγονται χωρίς καπνό και έχουν μεγάλη θερμογόνο δύναμη. Επιπροσθέτως είναι σταθερά λόγω του απλού δεσμού με τον οποίον είναι ενωμένα μεταξύ τους τα άτομα του άνθρακα.

Μειονέκτημα τους είναι το υψηλό σημείο ροής.

2.1.2 Ναφθένια (Κυκλοπαραφίνες)

Τα ναφθένια είναι κυκλικοί υδρογονάνθρακες που συνδέονται μεταξύ τους με απλούς δεσμούς. Τα ναφθένια έχουν χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη από τις παραφίνες αλλά και χαμηλότερα σημεία ροής

2.1.3 Αρωματικά.

Αποτελούνται από έναν δακτύλιο βενζολίου (κυκλικός δακτύλιος με 6 άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους με μονό διπλό δεσμό εναλλάξ) και στους ελεύθερους δεσμούς του άνθρακα μπορούν να ενωθούν παραφίνες ή ναφθένια.

Έχουν υψηλή τάση για σχηματισμό εξανθρακώματος και καίγονται δύσκολα, για αυτό είναι ανεπιθύμητα στα καύσιμα.

Η πυκνότητα των παραπάνω υδρογονανθράκων για ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα κατά αύξουσα σειρά είναι:

1. παραφίνες
2. ναφθένια
3. αρωματικά

2.2 Ασφαλτένια

Τα ασφαλτένια είναι μη κρυσταλλικές στερεές ενώσεις με μαύρο χρώμα που είναι αδιάλυτες στο προπάνιο και στο βουτάνιο. Αποτελούνται κυρίως από στρώσεις ναφθενικών και αρωματικών δακτυλίων με παραφινικές πλευρικές αλυσίδες. Αυτές οι στρώσεις συνδέονται μεταξύ τους με διάφορα άλλα στοιχεία όπως θείο και άζωτο. Η αναλογία υδρογόνου/άνθρακα είναι πολύ μικρή και το μοριακό βάρος των ασφαλτενίων είναι πολύ μεγάλο.

2.3 Κατηγορίες Αργού Πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο κατηγοριοποιείται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με το πρωτεύον συστατικό του.

- Πετρέλαιο παραφινικής βάσης.

Το αργό πετρέλαιο αυτής της κατηγορίας έχει μικρή πυκνότητα λόγω του μεγάλου ποσοστού παραφινικών υδρογονανθράκων. Η συγκέντρωση των ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων είναι πολύ μικρή.

- Πετρέλαιο ναφθενικής ή ασφαλτούχου βάσης.

Το πετρέλαιο αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζεται από μεγάλη πυκνότητα και αποτελείται κυρίως από ναφθενικούς αρωματικούς και λίγους παραφινικούς υδρογονάνθρακες.

- Πετρέλαιο μικτής βάσης.

Έχει ενδιάμεσες ιδιότητες σε σχέση με τις παραπάνω κατηγορίες. Η πλειοψηφία του αργού πετρελαίου στον πλανήτη είναι μικτής βάσης.

2.4 Παρασκευή Ναυτιλιακών Καυσίμων

2.4.1 Αφαλάτωση

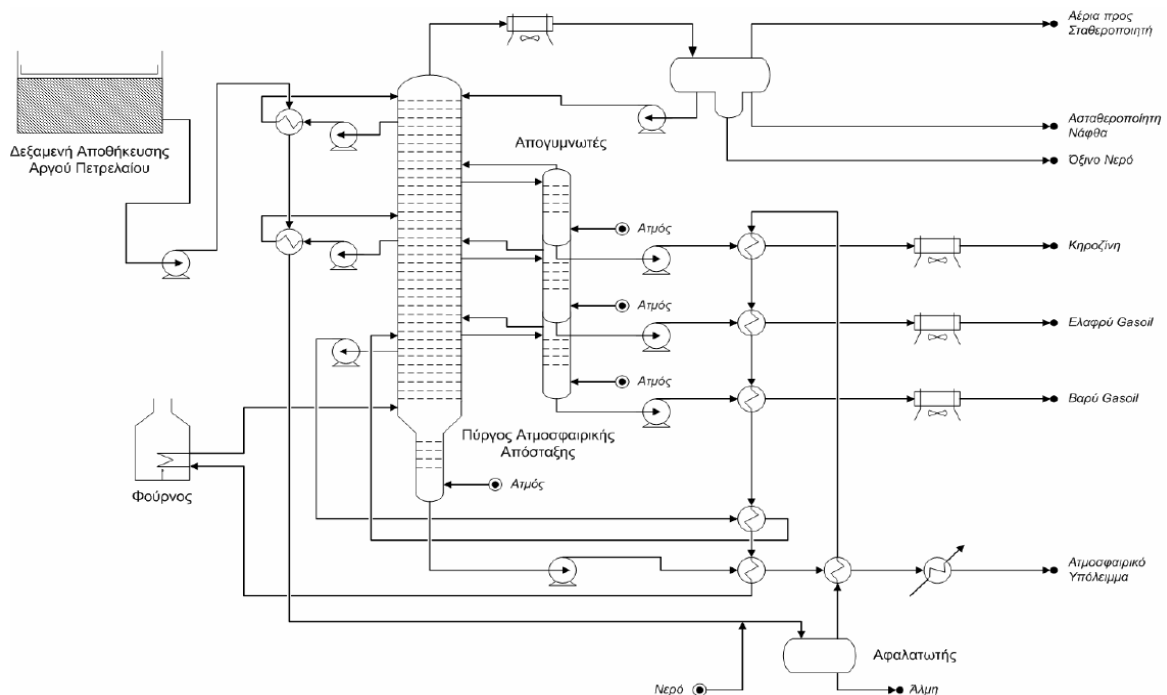
Το αργό πετρέλαιο πριν εισέλθει στον πύργο της ατμοσφαιρικής απόσταξης περνάει από καθαρισμό για την απομάκρυνση των νερού και λάσπης. Επίσης απομακρύνονται όλα τα άλατα (κυρίως χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο μαγνήσιο) για να μην υπάρξει διάβρωση στο δίκτυο του διυλιστηρίου.

2.4.2 Ατμοσφαιρική Απόσταξη

Η ατμοσφαιρική απόσταξη είναι το πρώτο στάδιο στην επεξεργασία ακατέργαστου πετρελαίου. Μετά τις παραπάνω διεργασίες το αργό πετρέλαιο διέρχεται μέσα από εναλλάκτες θερμότητας και η θερμοκρασία του αυξάνει στους 250 °C περίπου. Στην συνέχεια οδηγείται σε φούρνο και η θερμοκρασία του αυξάνει ακόμα περισσότερο στους 350 °C.

Ύστερα από την θέρμανση το αργό πετρέλαιο εισάγεται στον πύργο της ατμοσφαιρικής απόσταξης όπου υπάρχουν 30 με 50 διαδοχικοί παράλληλοι δίσκοι. Κάθε δίσκος είναι διαφορετικής θερμοκρασίας και το πετρέλαιο εξατμίζεται και συμπυκνώνεται πολλές φορές μέχρι να διαχωριστούν πλήρως τα συστατικά ανάλογα με την πτητικότητα τους. Τα πιο πτητικά είναι τα αέρια και η νάφθα από την οποία παράγεται η βενζίνη, ενώ τα λιγότερο πτητικά είναι η κηροζίνη και το gasoil.

Τα βαρύτερα συστατικά του αργού πετρελαίου τα οποία δεν μπορούν να αποσταχθούν στην στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης, θα συγκεντρωθούν στο κάτω μέρος του πύργου. Αυτό είναι το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης

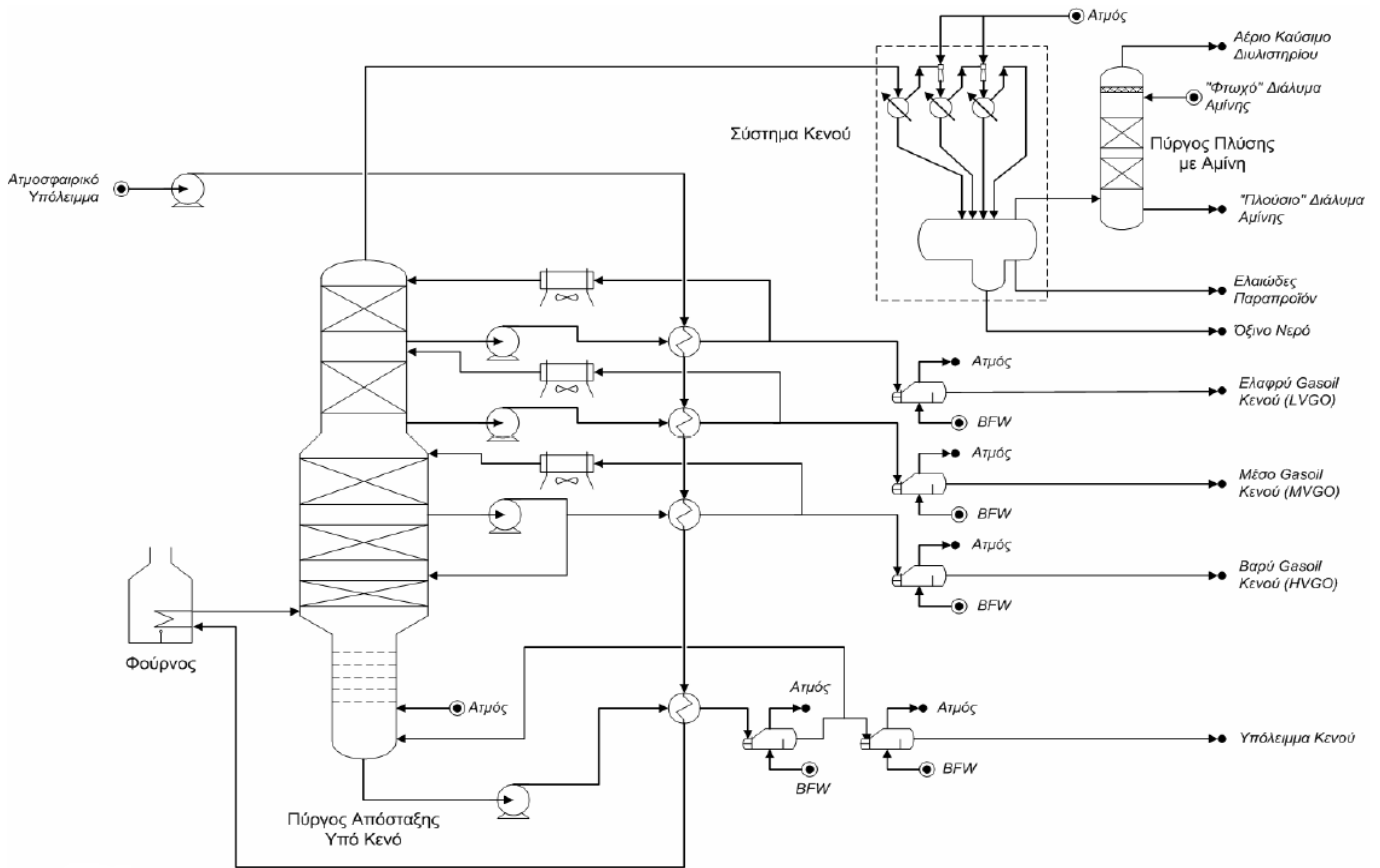


Σχήμα 1. Διάγραμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης

2.4.3 Απόσταξη υπό κενό

Το υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης αποτελεί περίπου το 50% της τροφοδοσίας αργού πετρελαίου. Για την περαιτέρω επεξεργασία του θα οδηγηθεί στην στήλη κλασμάτωσης υπό κενό. Η πίεση στην στήλη είναι χαμηλή 10 με 25 mmHg.

Το καύσιμο προθερμαίνεται σε εναλλάκτες θερμότητας και κατευθύνεται σε φούρνο θερμοκρασίας 350 °C περίπου. Έπειτα οδηγείται στην στήλη κλασμάτωσης όπου η χαμηλή πίεση λειτουργίας προκαλεί σημαντική αύξηση στον όγκο των ατμών ανά ατμοποιούμενη τροφοδοσία. Οι ατμοί αυτοί θα συμπυκνωθούν όταν εξέλθουν από πλευρικές απολήψεις και θα αποτελέσουν τα προϊόντα της απόσταξης υπό κενό. Ελαφρύ, μέσο και βαρύ gasoil κενού καθώς και υπόλειμμα απόσταξης υπό κενό.



Σχήμα 2. Διάγραμμα απόσταξης υπό κενό

2.4.4 Πυρόλυση.

Πυρόλυση είναι η κατεργασία με την οποία μεγάλα η μεσαίου μεγέθους μόρια υδρογονανθράκων διασπώνται σε μόρια με μικρότερο μοριακό βάρος. Διακρίνονται δυο διαδικασίες πυρόλυσης.

- Θερμική πυρόλυση.
- Καταλυτική πυρόλυση.

2.4.4.1 Θερμική Πυρόλυση

Με την θερμική πυρόλυση παράγουμε diesel και μικρά ποσοστά βενζίνης και αερίων από μαζούτ.

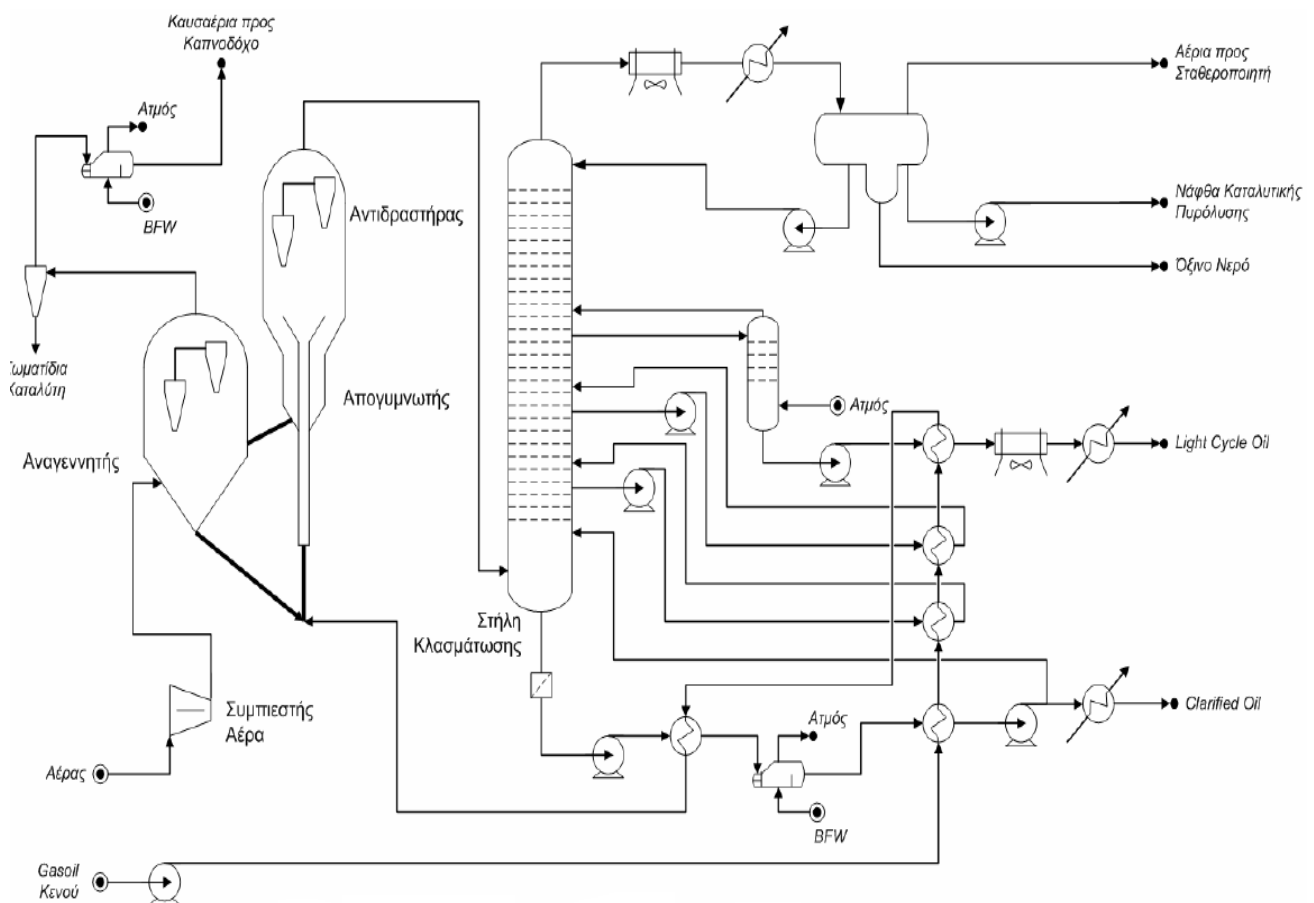
Το υπόλειμμα εισάγεται σε φούρνο ώστε να θερμανθεί και ύστερα οδηγείται σε στήλη κλασμάτωσης. Η τροφοδοσία η οποία είναι βαρύ υπόλειμμα εισέρχεται στην στήλη και χωρίζεται σε κλάσματα. Τα ελαφρύτερα κλάσματα και οι βενζίνες θα παραληφθούν από το πάνω μέρος της στήλης, ενώ το ελαφρύ και βαρύ gasoil θα εξέλθει από το μέσο της στήλης. Το ελαφρύ gasoil θερμικής πυρόλυσης θα ενωθεί με το ελαφρύ gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης για να οδηγηθούν προς αποθείωση. Ένα μέρος του βαρέος gasoil θα ανακυκλοφορήσει στην στήλη για να παραχθούν ελαφρύτερα συστατικά ενώ το υπόλοιπο θα οδηγηθεί σε υδρογονοκατεργασίες.

2.4.4.2 Καταλυτική πυρόλυση

Στην καταλυτική πυρόλυση μαζί με την πρόσδοση θερμότητας χρησιμοποιούνται και καταλύτες που έχουν ως βάση το αργίλιο και το πυρίτιο για την διάσπαση των μορίων υδρογονανθράκων. Η καταλυτική πυρόλυση τροφοδοτείται με gasoil κενού ή ατμοσφαιρικό. Με αυτήν την μέθοδο δεν μπορούν να πυρολυθούν υπολείμματα καθώς θα επιμολυνθούν με τα συστατικά του καταλύτη και θα είναι ακατάλληλα για χρήση σε κινητήρες.

Τα προϊόντα της διεργασίας αυτής είναι η νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης και τα gasoil καταλυτικής πυρόλυσης που ονομάζονται κυκλέλαια (cycle oil). Αυτά, λόγω του πολύ χαμηλού αριθμού κετανίου τους που οφείλεται στην αρωματικότητα τους δεν μπορούν να αναμιχθούν στο diesel. Η μόνη ανάμιξη που μπορεί να γίνει είναι με μαζούτ για την μείωση του ιξώδους του.

Η τροφοδοσία θερμαίνεται σε εναλλάκτες θερμότητας μεταξύ 260 και 425 °C και οδηγείται στον αντιδραστήρα. Εκεί έρχεται σε επαφή με τον θερμό καταλύτη και ξεκινούν οι αντιδράσεις πυρόλυσης. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα κυμαίνεται από 480 μέχρι 540 °C. Οι ατμοί υδρογονανθράκων διαχωρίζονται στην συνέχεια από τον καταλύτη και οδηγούνται σε στήλη κλασμάτωσης, όπου διαχωρίζονται σε νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης προς παραγωγή βενζίνης και Light Cycle oil και Heavy Cycle oil. Ο καταλύτης οδηγείται στον αναγεννητή όπου καίγονται οι υδρογονάνθρακες που έχει προσροφήσει. Η θερμοκρασία στον αναγεννητή είναι 700 περίπου °C, και αυτή η θερμότητα θα προσφερθεί στην νέα τροφοδοσία που εισέρχεται στον αντιδραστήρα.



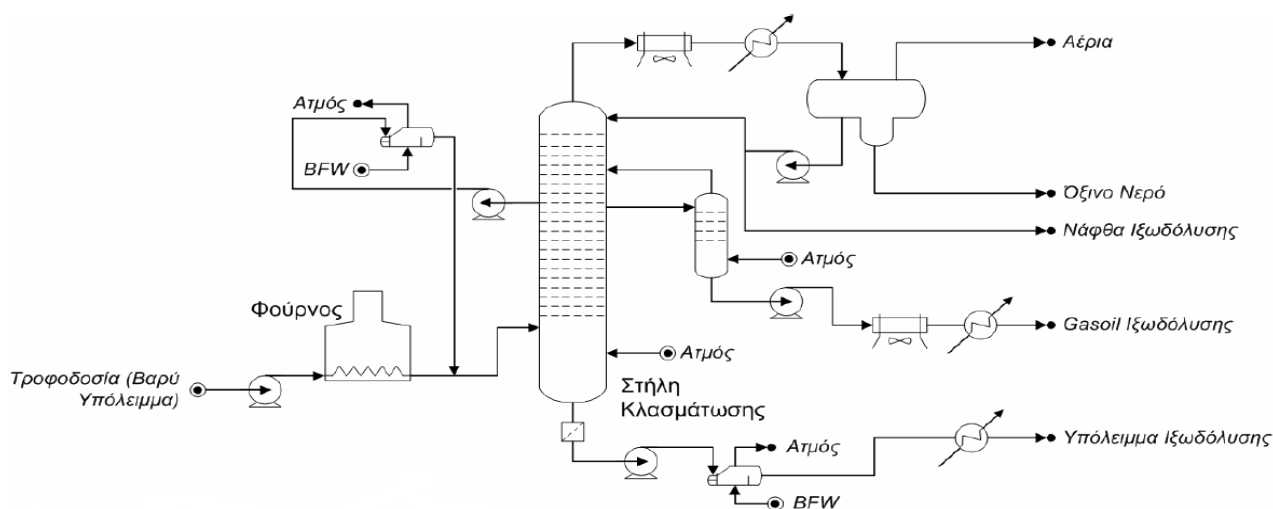
Σχήμα 3. Διάγραμμα μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης

2.4.5 Ιξωδόλυση

Ιξωδόλυση είναι μία ήπια θερμική πυρόλυση που έχει ως σκοπό την ελάττωση του ιξώδους του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης ή της απόσταξης υπό κενό. Σκοπός της είναι να μπορέσει το υπόλειμμα να χρησιμοποιηθεί ως μαζούτ χωρίς να χρειάζεται να προστεθούν μεγάλες ποσότητες από ελαφρύτερα συστατικά.

Αιτία του υψηλού ιξώδους των παραφινικών υπολειμμάτων της απόσταξης πετρελαίου είναι οι μακριές παραφινικές αλυσίδες οι οποίες ενώνονται σε αρωματικούς δακτυλίους. Με την ιξωδόλυση γίνεται διάσπαση αυτών των πλευρικών αλυσίδων και επακόλουθη πυρόλυση τους σε συστατικά με χαμηλότερο ιξώδες.

Το υπόλειμμα εισέρχεται σε φούρνο όπου θερμαίνεται και στην συνέχεια οδηγείται στην αποστακτική στήλη. Από την κορυφή της αποστακτικής στήλης εξέρχονται αέρια και βενζίνη σε ποσοστό μικρότερο του 10% κ.β. εισερχόμενου μίγματος. Από την μέση της στήλης θα παραλάβουμε gasoil ιξωδόλυσης. Από το κάτω μέρος της στήλης θα εξέλθει το υπόλειμμα με πολύ ελαττωμένο ιξώδες.



Σχήμα 4. Διάγραμμα μονάδας ιξωδόλυσης

2.4.6 Υδρογονοπυρόλυση

Ο μηχανισμός της υδρογονοπυρόλυσης είναι η σχάση ενός απλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα και ταυτόχρονα προσθήκη υδρογόνου σε έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Τα προϊόντα τροφοδοσίας είναι αρωματικά cycle oil καθώς και gasoil κενού. Τα αρωματικά συστατικά μπορούν να μετατραπούν σε κυκλοπαραφίνες δηλαδή ναφθένια, οπότε το χαμηλής αξίας cycle oil μετατρέπεται σε ένα χρήσιμο προϊόν.

2.4.7 Υδρογονοεπεξεργασία

Υδρογονοεπεξεργασία είναι η διεργασία που εφαρμόζεται για να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα συστατικά όπως μέταλλα, θείο άζωτο και συστατικά υψηλής τάσης σχηματισμού κοκ. Επιπλέον βελτιώνεται και η αναλογία υδρογόνου άνθρακα αλλά τα προϊόντα παραμένουν αρωματικά. Τροφοδοσία της

- Κεφάλαιο 3^ο -

Περιγραφή του Δικτύου Πετρελαίου του Πλοίου

3.1 Εισαγωγή

Το δίκτυο πετρελαίου του σκάφους είναι αρκετά πολύπλοκο και αυτό οφείλεται στο ότι το καύσιμο όπως παραλαμβάνεται από την εγκατάσταση ξηράς ή από το πλοίο ανεφοδιασμού στο λιμάνι, δεν είναι κατάλληλο για την καύση στον κινητήρα χωρίς την κατάλληλη επεξεργασία. Το ιξώδες του είναι πολύ υψηλό, και υπάρχουν ποσότητες νερού και ακαθαρσιών που πρέπει να απομακρυνθούν.

Στο πλοίο ως καύσιμο χρησιμοποιείται μαζούτ για την κύρια μηχανή και diesel για τις ηλεκτρογεννήτριες. Υπάρχουν δυο ξεχωριστά δίκτυα διανομής, ένα για κάθε καύσιμο. Τα δυο αυτά δίκτυα μοιάζουν πολύ μεταξύ τους, καθώς αποτελούνται από τα ίδια συστήματα.

3.2 Συστήματα Πλήρωσης και Μεταφοράς

Το σύστημα πλήρωσης και μεταφοράς επιτρέπει την πλήρωση των δεξαμενών καυσίμου από αντλίες εγκατεστημένες στο λιμάνι ή σε φορτηγίδα καυσίμου. Η διάταξη του συστήματος πρέπει να επιτρέπει την παραλαβή του νέου καυσίμου με την ελάχιστη δυνατή ανάμειξη αυτού με το καύσιμο που είναι ήδη στο πλοίο. Επίσης θα πρέπει να μπορεί να μεταφερθεί το καύσιμο από το πλοίο στην εγκατάσταση στεριάς ή στην φορτηγίδα.

3.3 Δεξαμενές Αποθήκευσης (Storage Tanks)

Οι δεξαμενές αποθήκευσης είναι κωνικές και έχουν επαρκή όγκο για την θερμική διαστολή του καυσίμου. Όλες είναι εφοδιασμένες με συστήματα προθέρμανσης του καυσίμου με ατμό ή λάδι.

3.4 Δεξαμενές Καθιζήσεως (Settling Tank).

Είναι ο επόμενος σταθμός του πετρελαίου. Σε αυτές μεταφέρεται το πετρέλαιο από τις δεξαμενές αποθήκευσης. Ονομάζονται δεξαμενές καθιζήσεως γιατί εκεί παραμένει το καύσιμο για αρκετό χρόνο ώστε τα βαρύτερα συστατικά του να κατακαθίσουν στον πυθμένα όπου και απομακρύνονται με ειδική βαλβίδα. Όταν υπάρχει χώρος πρέπει να εγκαθίστανται δυο δεξαμενές καθιζήσεως κάθε μια 24ωρου χωρητικότητας ώστε το καύσιμο να παραμένει σε ηρεμία για καθίζηση επί αρκετό χρονικό διάστημα

3.5 Φυγοκεντρικοί Διαχωριστήρες

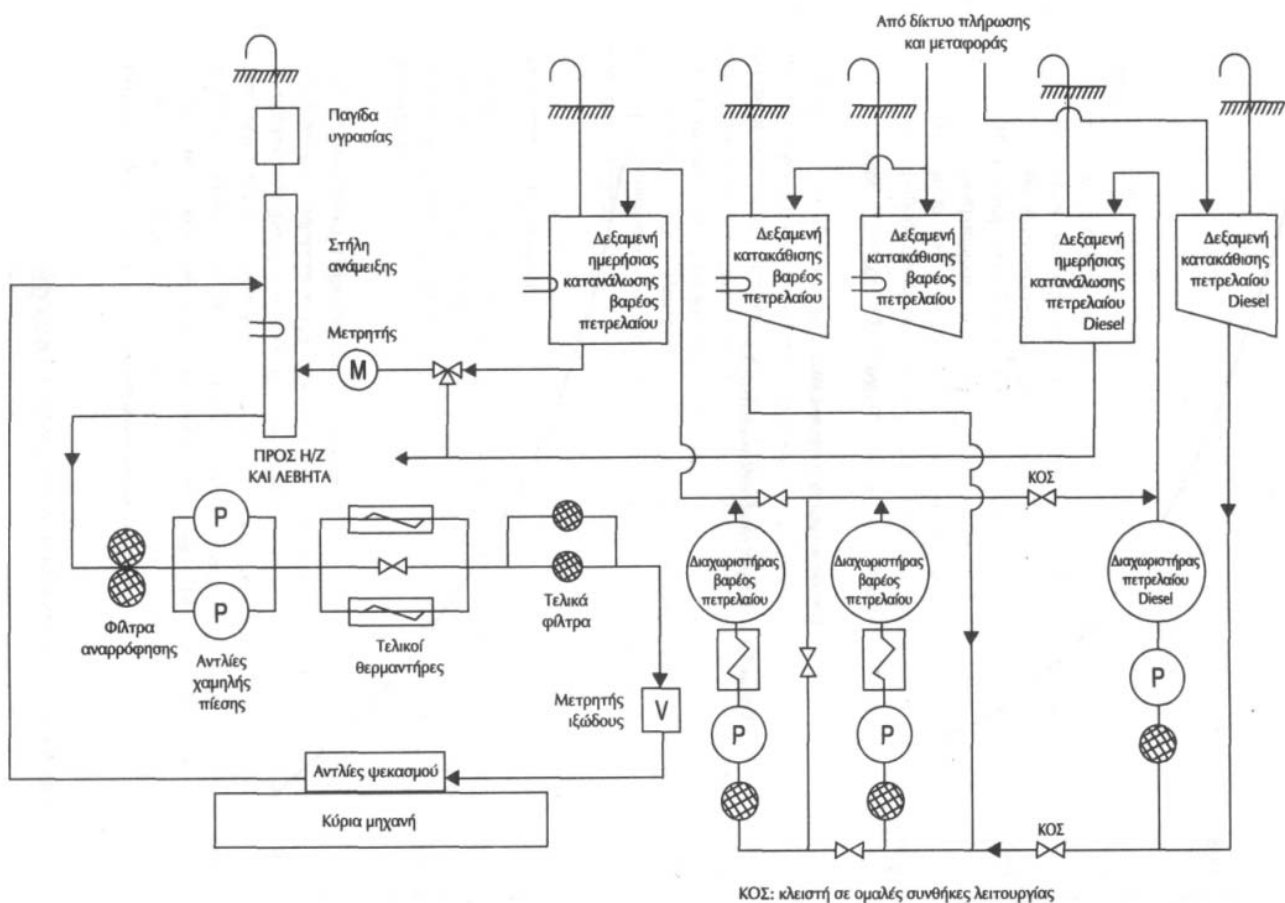
Οι διαχωριστήρες είναι μηχανήματα που απομακρύνουν το νερό και τα ξένα σώματα από το καύσιμο. Η απαίτηση από τους νηογνώμονες είναι να υπάρχουν τουλάχιστον δυο φυγοκεντρικοί διαχωριστές που να μπορούν να συνδεθούν παράλληλα ή σε σειρά. Η ονομαστική ικανότητα κάθε διαχωριστήρα πρέπει να

ικανοποιεί τουλάχιστον την κατανάλωση της κύριας μηχανής στην ονομαστική ισχύ λειτουργίας έχοντας ένα περιθώριο του 10%. Η απαίτηση αυτή υπάρχει για να μπορεί να γίνει καθαρισμός ή συντήρηση ή επιδιόρθωση του ενός διαχωριστήρα ενώ η κύρια μηχανή είναι σε λειτουργία.

Πριν την εισαγωγή στους διαχωριστήρες το πετρέλαιο θερμαίνεται κοντά στο σημείο βρασμού του νερού ώστε να είναι ευκολότερος ο διαχωρισμός. Η θέρμανση γίνεται είτε με ατμό είτε με ηλεκτρική αντίσταση.

Το diesel παρόλο που είναι πιο καθαρό καύσιμο από το μαζούτ θα περάσει από ξεχωριστό διαχωριστήρα ώστε να απομακρυνθούν όλες οι προσμίξεις που μπορεί να περιέχει. Ο ένας από τους διαχωριστήρες του βαρέος πετρελαίου συνήθως χρησιμοποιείται ως εφεδρικός του μοναδικού διαχωριστήρα του diesel.

Σε περίπτωση που οι δεξαμενές ημερήσιας κατανάλωσης είναι εφοδιασμένες με γραμμές υπερχείλισης προς τις δεξαμενές καθίζσεως τότε οι διαχωριστήρες μπορούν να λειτουργούν συνεχώς ανεξάρτητα από την κατανάλωση της κύριας μηχανής.



Σχήμα 6. Τυπικό σύστημα επεξεργασίας και τροφοδότησης καυσίμου

3.6 Δεξαμενές Ημερήσιας Κατανάλωσης (Service Tanks)

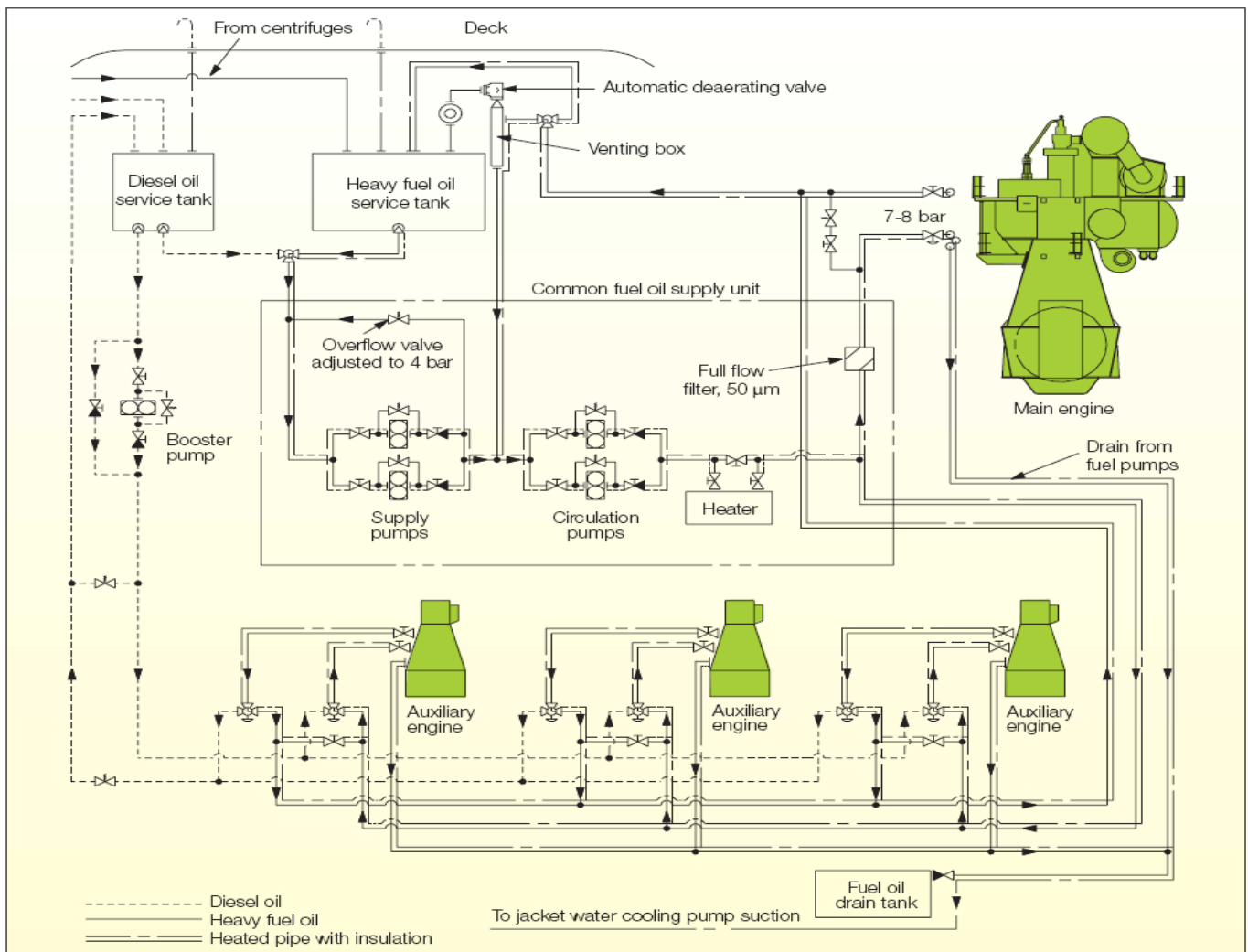
Αυτή η δεξαμενή είναι ο τελευταίος αποθηκευτικός χώρος καυσίμου πριν την εισαγωγή του στον κινητήρα. Το καύσιμο που προέρχεται από τον διαχωριστήρα βρίσκεται σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου ανάφλεξης. Για αυτόν τον λόγο σε ορισμένα πλοία μετά τον καθαρισμό τοποθετείται ψυγείο καυσίμου.

3.7 Φίλτρα

Εκτός από τον καθαρισμό με την αρχή της φυγοκέντρισης, χρησιμοποιούνται και φίλτρα για την απομάκρυνση όλων των ανεπιθύμητων προσμίξεων. Με τα φίλτρα μπορούν να απομακρυνθούν μόνο στερεές προσμίξεις. Φίλτρα τοποθετούνται συνήθως πριν από τους διαχωριστήρες, πριν τις αντλίες και πριν την εισαγωγή στην μηχανή.

3.8 Αντλίες

Οι τροφοδοτικές αντλίες καυσίμου χαμηλής πίεσης εγκαθίστανται σε ζεύγη και είναι συνήθως περιστροφικές. Οι αντλίες αυτές κανονικά λειτουργούν για την κυκλοφορία μερικώς προθερμασμένου καυσίμου, πρέπει όμως έχουν την δυνατότητα κυκλοφορίας και ψυχρού βαρέως πετρελαίου κατά το μεταβατικό στάδιο, έως ότου το δίκτυο φθάσει σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας. Εγκαθίστανται μετά τις δεξαμενές αποθήκευσης, πριν τους διαχωριστήρες και πριν τους τελικούς θερμαντήρες.



Σχήμα 7 Δίκτυο εισαγωγής πετρελαίου στην κύρια μηχανή και στις ηλεκτρογεννήτριες

- Κεφάλαιο 4^ο -

Κινητήρες Diesel. Λειτουργία και Καύση

4.1 Εισαγωγή

Ο κινητήρας Diesel είναι θερμική μηχανή εσωτερικής καύσης. Θερμικές μηχανές, ονομάζονται οι μηχανές οι οποίες παράγουν μηχανικό έργο από την θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση υγρών καυσίμων.

Μηχανές εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ) θεωρούνται οι μηχανές στις οποίες το εργαζόμενο μέσο για την παραγωγή της μηχανικής ισχύος είναι τα προϊόντα της καύσης του αέρα με το καύσιμο δηλαδή τα καυσαέρια.

Στα πλοία σήμερα χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά μηχανές Diesel οι οποίες εκτόπισαν τον ατμοστρόβιλο και δεν έδωσαν ευκαιρίες ανάπτυξης στον αεριοστρόβιλο. Ο λόγος είναι πως ο θερμοδυναμικός βαθμός απόδοσης του κινητήρα Diesel είναι ανώτερος του ατμοστροβίλου και του αεριοστροβίλου, και πως μπορεί να λειτουργήσει με φθηνά καύσιμα πολύ χαμηλής ποιότητας. Η κατακόρυφη αύξηση της τιμής του αργού πετρελαίου από το 1973 που φτάνει μέχρι σήμερα οδήγησαν τον κινητήρα Diesel ως την μοναδική επιλογή προωστήριας εγκατάστασης ενός πλοίου. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στο πλοίο γίνεται με νηζελογεννήτριες.

Διαχωρισμός κινητήρων Diesel

Οι κινητήρες Diesel με βάση τον κύκλο λειτουργίας τους χωρίζονται σε 2 κατηγορίες. Τετράχρονοι και δίχρονοι κινητήρες. Οι τετράχρονοι κινητήρες χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρογεννήτριες στα εμπορικά πλοία και ως κύρια προωστήρια εγκατάσταση στα επιβατικά και στα πλοία RO-RO. (Roll-on Roll-off) Οι δίχρονοι κινητήρες είναι εγκατεστημένοι ως κύριες μηχανές στα εμπορικά πλοία πλην των RO-RO.

4.2 Τετράχρονοι Κινητήρες (4-X)

Ως τετράχρονη μηχανή ορίζεται η μηχανή που ο πλήρης θερμικός της κύκλος ολοκληρώνεται σε τέσσερις χαρακτηριστικές φάσεις που ονομάζονται διαδρομές ή χρόνοι. Μια περίοδος λειτουργίας διαρκεί 2 περιστροφές ή 720° της στροφαλοφόρου ατράκτου.

Το έμβολο κατά την κίνηση του θα σταματήσει σε 2 θέσεις προκειμένου να αναστραφεί η κίνηση του. Αυτά τα σημεία ορίζονται ως Άνω Νεκρό Σημείο (ΑΝΣ) και Κάτω Νεκρό Σημείο (ΚΝΣ). Ο χρόνος ή διαδρομή που ορίστηκε παραπάνω είναι η απόσταση που διανύει το έμβολο από το ένα νεκρό σημείο στο άλλο.

Ο κύκλος λειτουργίας της τετράχρονης μηχανής είναι:

1^{ος} χρόνος. (Αναρρόφηση αέρα)

Το έμβολο κινείται από το ΑΝΣ προς το ΚΝΣ. Η βαλβίδα εισαγωγής είναι ανοιχτή ενώ η βαλβίδα εξαγωγής είναι κλειστή. Λόγω της κίνησης του εμβόλου δημιουργείται κενό στον κύλινδρο, οπότε αυτός πληρώνεται με ατμοσφαιρικό αέρα που εισέρχεται μέσα από την ανοιχτή βαλβίδα.

2^{ος} χρόνος. (Συμπίεση αέρα)

Το έμβολο κινείται στην αντίθετη κατεύθυνση με τον προηγούμενο χρόνο δηλαδή από το ΚΝΣ στο ΑΝΣ. Οι βαλβίδες παραμένουν κλειστές καθόλη την διάρκεια του κύκλου. Ο αέρας στον κύλινδρο συμπιέζεται επομένως έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας.

3^{ος} χρόνος (Καύση)

Λίγο πριν το ΑΝΣ, ψεκάζεται το καύσιμο από τους εγχυτήρες. Το καύσιμο βρίσκεται σε μορφή λεπτών σταγονιδίων που μόλις έρθουν σε επαφή με τον θερμό λόγω της προηγούμενης συμπίεσης αέρα αυταναφλέγονται και καίγονται. Τα καυσαέρια που δημιουργούνται ωθούν το έμβολο προς τα κάτω. Σε αυτόν τον χρόνο παράγεται το μηχανικό έργο για την κίνηση της στροφαλοφόρου ατράκτου.

4^{ος} χρόνος. (Εξαγωγή καυσαερίων)

Το έμβολο ακολουθεί πορεία από το ΚΝΣ στο ΑΝΣ και ωθεί τα καυσαέρια που παρήχθησαν στον προηγούμενο χρόνο έξω από τον κύλινδρο μέσω της βαλβίδας εξαγωγής η οποία είναι ανοιχτή.

Συνοψίζοντας, από τις 4 διαδρομές οι 2 είναι αφιερωμένες στην εναλλαγή των αερίων. Στην πρώτη διαδρομή γίνεται η αναρρόφηση και στην τέταρτη γίνεται η εξαγωγή των καυσαερίων. Η μια διαδρομή είναι αφιερωμένη στην συμπίεση του αέρα και μόνο μια διαδρομή παράγει το ωφέλιμο έργο για την κίνηση του στροφαλοφόρου.

4.3 Δίχρονοι Κινητήρες (2-X)

1^{ος} χρόνος.

Το έμβολο βρίσκεται στο άνω νεκρό σημείο. Ο αέρας έχει συμπιεστεί από τον προηγούμενο χρόνο και ψεκάζεται το καύσιμο. Το καύσιμο αυταναφλέγεται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατεί στον κύλινδρο. Τα καυσαέρια ωθούν το έμβολο προς το ΚΝΣ. Καθώς το έμβολο κατεβαίνει αποκαλύπτει την θυρίδα εξαγωγής και τα καυσαέρια εξέρχονται από τον κύλινδρο. Στο ίδιο ύψος ή λίγες μοίρες στροφαλοφόρου αργότερα αποκαλύπτεται και η θυρίδα εισαγωγής όπου εισέρχεται ο υπερπληρωμένος αέρας με την βοήθεια μιας αντλίας σαρώσεως. Ένα μέρος του αέρα αυτού θα χρησιμοποιηθεί για να παρασύρει τα καυσαέρια έξω από τον κύλινδρο.

2^{ος} χρόνος.

Το έμβολο έχει φτάσει το ΚΝΣ και κατευθύνεται προς τα άνω. Καθώς κινείται θα κλείσει τις θυρίδες εισαγωγής και εξαγωγής. Ο αέρας που απέμεινε στον κύλινδρο θα συμπιεστεί.

4.4 Σύγκριση των 2-X με τους 4-X Κινητήρες

Το κύριο πλεονέκτημα του δίχρονου κινητήρα είναι πως το αποδιδόμενο ωφέλιμο έργο είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με τετράχρονο κινητήρα με τις ίδιες διαστάσεις. Αυτό συμβαίνει καθώς στην δίχρονη μηχανή παράγεται ωφέλιμο έργο κάθε 2^ο χρόνο ενώ στην τετράχρονη κάθε 4^ο χρόνο.

Στην τετράχρονη μηχανή ο καθαρισμός του κυλίνδρου από τα καυσαέρια είναι πιο αποδοτικός καθώς αφιερώνεται μια ολόκληρη διαδρομή, ενώ στην δίχρονη συμβαίνει παράλληλα με την εκτόνωση. Αυτό οδηγεί σε 2 σημαντικά μειονεκτήματα. Από την μια δεν γίνεται πλήρης εκμετάλλευση της θερμικής ισχύς των καυσαερίων και από την άλλη χάνεται μια ποσότητα αέρα, που έχει περάσει μέσα από στροβιλοϋπερπληρωτή, για τον καθαρισμό του κυλίνδρου από τα καυσαέρια.

4.5 Η Καύση στον Κύλινδρο

Η καύση στον κινητήρα είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο και η μεταβολή της πίεσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως την χρονική στιγμή της έγχυσης, τον αριθμό των εγχυτήρων, τον αριθμό κετανίου του καυσίμου κ.λ.π.

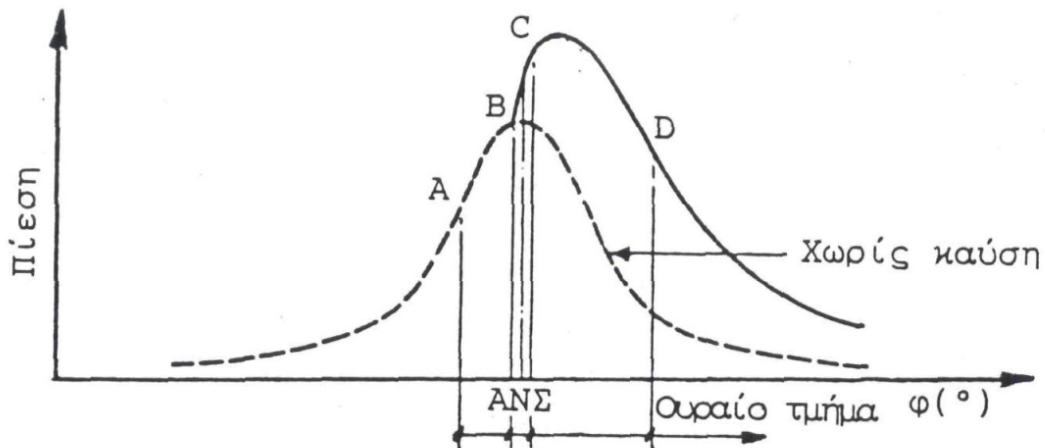
Η καύση χρειάζεται ένα χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί το οποίο μεταφράζεται σε ένα εύρος μοιρών περιστροφής της στροφαλοφόρου ατράκτου. Η μέγιστη πίεση θέλουμε να αναπτυχθεί λίγες μοίρες μετά το ΑΝΣ, ώστε να λάβουμε το μεγαλύτερο μηχανικό έργο και κατ' επέκταση μεγαλύτερο ωφέλιμο έργο. Η έναρξη της καύσης, τοποθετείται χρονικά λίγες μοίρες πριν το έμβολο φτάσει το ΑΝΣ. Η έναρξη της καύσης καθορίζεται από την έγχυση του καυσίμου στον κύλινδρο.

Κατά την καύση έχουμε πολύ έντονη εναλλαγή θερμότητας με τα τοιχώματα του κυλίνδρου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας των αερίων. Ένα ποσοστό της θερμότητας απάγεται αμέσως δια των τοιχωμάτων λόγω της ψύξης τους από ψυκτικό μέσο. Η απώλεια αυτής της θερμότητας οδηγεί σε ελαττωμένο έργο και βαθμό απόδοσης.

Η ανάπτυξη πιέσεων στον κύλινδρο δείχνεται στο δυναμομετρικό διάγραμμα του κάθε κινητήρα. Σε αυτό παριστάνεται η κατανομή των πιέσεων συναρτήσει της γωνίας στροφαλοφόρου.

Το δυναμομετρικό διάγραμμα κινητήρα σε λειτουργία με καύσιμο διακρίνεται σε 3 στάδια.

- Το στάδιο της καθυστέρησης ανάφλεξης
- Το στάδιο της ανεξέλεγκτης καύσης
- Το στάδιο της ελεγχόμενης καύσης



Σχήμα 8. Στάδια της καύσης σε δυναμομετρικό διάγραμμα κινητήρα Diesel

Στο στάδιο της καθυστέρησης ανάφλεξης (AB) δεν έχουμε εμφανή απόκλιση της γραμμής πίεσεως από την γραμμή συμπίεσης χωρίς καύση. Η καθυστέρηση αυτή της αναφλέξεως οφείλεται στον απαραίτητο χρόνο που πρέπει να παρέλθει για την φυσική και χημική προετοιμασία του καυσίμου μέχρι να γίνει ανάφλεξη. Η διάρκεια αυτού του σταδίου είναι 1 με 4 ms.

Κατά το στάδιο της ανεξέλεγκτης καύσης (BC) έχουμε μια πολύ απότομη αύξηση της πίεσης, που προκαλείται από την καύση του ήδη προετοιμασμένου καυσίμου. Εάν η διάρκεια του προηγούμενου σταδίου είναι πολύ μεγάλη τότε λόγω της μεγάλης ποσότητας του προετοιμασμένου καυσίμου η ανύψωση της πίεσης μπορεί να φτάσει σε απαγορευτικές τιμές (κρουστική καύση του κινητήρα Diesel). Η μείωση της χρονικής διάρκειας του σταδίου της καθυστέρησης καύσης μπορεί να γίνει είτε με βελτίωση των συνθηκών καύσεως είτε χρήση καυσίμου υψηλότερου αριθμού κετανίου.

Κατά το τελευταίο στάδιο, αυτό της ελεγχόμενης καύσης (CD), το εγχυόμενο καύσιμο βρίσκει ιδανικές συνθήκες στον θάλαμο καύσης οπότε καίγεται χωρίς καθυστέρηση.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- Κεφάλαιο 5^ο -

Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει πλήρης ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των μετρήσεων και την εξαγωγή των συμπερασμάτων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κατά την περίοδο Οκτώβριος 2007 – Μάιος 2008.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε συνοπτικά ήταν η εξής:

1. Χρησιμοποίηση ορισμένων καυσίμων βάσης
2. Επιμόλυνση των καυσίμων βάσης με συγκεκριμένα ποσοστά χρησιμοποιημένου λιπαντικού. Δημιουργία των μιγμάτων.
3. Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους σε όλα τα μίγματα.
4. Απόσταξη όλων των μιγμάτων. Συγκέντρωση του τελευταίου 10% της απόσταξης.
5. Μέτρηση εξανθρακώματος στην συσκευή Micro Carbon Residue
6. Μέτρηση υπολείμματος και εξανθρακώματος στην συσκευή Ramsbottom
7. Μέτρηση θείου και μετάλλων στα καύσιμα βάσης.

5.2 Παρουσίαση της Διαδικασίας

Το Εργαστήριο προμηθεύτηκε Marine Diesel Oil (MDO), Light Cycle Oil (LCO) καθώς και υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης (straight run) που αποτέλεσαν τα καύσιμα βάσης από διυλιστήριο. Η προμήθεια χρησιμοποιημένου λιπαντικού έγινε από συνεργείο αυτοκινήτων.

Δημιουργία καυσίμων βάσης.

- Το πρώτο καύσιμο βάσης ήταν 100% MDO.
- Το δεύτερο καύσιμο βάσης ήταν μίγμα 75% MDO και 25% LCO κατά όγκο.
- Το τρίτο καύσιμο βάσης ήταν μίγμα 80% MDO και 20% Mazout κατά όγκο. Η αναλογία αυτή επιλέχθηκε με σκοπό να δημιουργηθεί ένα καύσιμο το οποίο να έχει τις ιδιότητες της κατηγορίας του DMB κατά το ISO 8217. Το μέγιστο κινηματικό ιξώδες σε αυτήν την κατηγορία καυσίμων είναι 11 cSt στους 40 °C. Χρησιμοποιήθηκε ο εμπειρικός τύπος

$$x \cdot \log \log(v_A + 0.7) + (1-x) \cdot \log \log(v_B + 0.7) = \log \log(v_M + 0.7)$$

όπου

x η αναλογία ανάμιξης του MDO

v_A κινηματικό ιξώδες του MDO

v_B κινηματικό ιξώδες του Mazout

v_M κινηματικό ιξώδες του μίγματος. (=11 cSt)

Λύνοντας την εξίσωση το x βρέθηκε ίσο με 80%. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε με αυτήν την αναλογία κατά όγκο και μετρήθηκε το ιξώδες στο ιξωδόμετρο. Η τιμή του ιξώδους βρέθηκε υψηλότερη από 11 cSt. Προστέθηκε MDO στο μίγμα και μετά την νέα μέτρηση το ιξώδες ήταν μέσα στα όρια που θέτει ο κανονισμός. Παρόλο που η αναλογία δεν ήταν ακριβώς 80%-20% διατηρήθηκε αυτή η ονομασία για το 3^ο καύσιμο βάσης.

Τα ποσοστά επιμόλυνσης των καυσίμων βάσης επιλέχθηκαν να καλύπτουν ένα σημαντικό εύρος. Τα ποσοστά αυτά ήταν:

- 0,5%
- 1%
- 2%
- 5%
- 10%
- 15%
- 20%

Τα παραπάνω ποσοστά είναι κατά βάρος ανάμιξη στο καύσιμο βάσης.

Συνολικά δημιουργήθηκαν 24 μίγματα στα οποία μετρήθηκε η πυκνότητα και το ιξώδες σε θερμοκρασίες 15, 40 και 50 °C. Στους 15 °C μετριέται η πυκνότητα για τα ναυτιλιακά Diesel, στους 40 °C μετριέται το ιξώδες για τα ναυτιλιακά Diesel, ενώ στους 50 °C μετριέται το ιξώδες για την εφαρμογή του δείκτη αρωματικότητας (CCAI).

Ακολούθησε απόσταξη σε όσα μίγματα μπορούσαν να αποσταχθούν. Αυτά ήταν τα μίγματα που είχαν ως καύσιμο βάσης το 100% MDO και το 75% MDO - 25% LCO.

Έγινε προσπάθεια να αποσταχθούν και τα μίγματα που είχαν συστατικό το μαζούτ αλλά δεν κατέστη δυνατό. Μεγάλο ποσοστό του καυσίμου δεν μπορούσε να αποσταχθεί λόγω του ότι τα πολύ βαριά συστατικά από τα οποία αποτελείται το μαζούτ έχουν σημείο βρασμού πάνω από τους 400 °C.

Στο τέλος της απόσταξης των 16 μιγμάτων συγκεντρώθηκε το τελευταίο 10%. Αυτό αποτελούταν από μια ποσότητα αποστάγματος και από μία ποσότητα υπολείμματος. Το δείγμα αυτό αποθηκεύτηκε και ακολουθούσε η μέτρηση του εξανθρακώματος του στην συσκευή Micro Carbon Residue. Στην ίδια συσκευή μετρήθηκε και το εξανθράκωμα όλων των μιγμάτων.

Στην συσκευή Ramsbottom έγινε μέτρηση υπολείμματος για τα 24 μίγματα στις θερμοκρασίες 375, 400, 425 και 450 °C ενώ έγινε και μέτρηση εξανθρακώματος στους 550 °C.

Στην συσκευή ASOMA 200T έγινε μέτρηση του ποσοστού θείου των καυσίμων MDO, LCO Mazout και ULO.

Με την μέθοδο ICP μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και ανόργανων συστατικών στο μαζούτ και στο ULO.

5.3 Περιγραφή των Διαδικασιών

5.3.1 Απόσταξη (ASTM D-86)

Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης έχουν σημαντική επίδραση για την ασφάλεια και συμπεριφορά των υδρογονάνθρακων. Το εύρος της περιοχής βρασμού δίνει σημαντικές πληροφορίες για την σύνθεση του καυσίμου και την συμπεριφορά του κατά την αποθήκευση και την χρήση.

Περιγραφή της συσκευής.

Η συσκευή όπως φαίνεται και στο σχήμα αποτελείται από δυο κύρια τμήματα. Το πρώτο τμήμα είναι το σύστημα θέρμανσης ενώ το δεύτερο το σύστημα ψύξης. Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από μια ηλεκτρική αντίσταση η οποία βρίσκεται κάτω από μια κεραμική πλάκα. Στην κεραμική πλάκα τοποθετείται ο κλασματήρας.

Το σύστημα ψύξης αποτελείται από ένα δοχείο με νερό όπου από μέσα του διέρχεται ένας αγωγός. Ο αγωγός στην μια του πλευρά συνδέεται στο στόμιο του κλασματήρα. Στην άλλη πλευρά υπάρχει ένα κάθετο στόμιο από όπου συλλέγεται το αποσταγμένο προϊόν σε βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο.

Ο κλασματήρας έχει δυο στόμια. Από το ένα γίνεται η εισαγωγή του δείγματος και στην συνέχεια φράζει με το θερμόμετρο ενώ από την άλλη διέρχονται οι ατμοί για να οδηγηθούν στο σύστημα ψύξης.

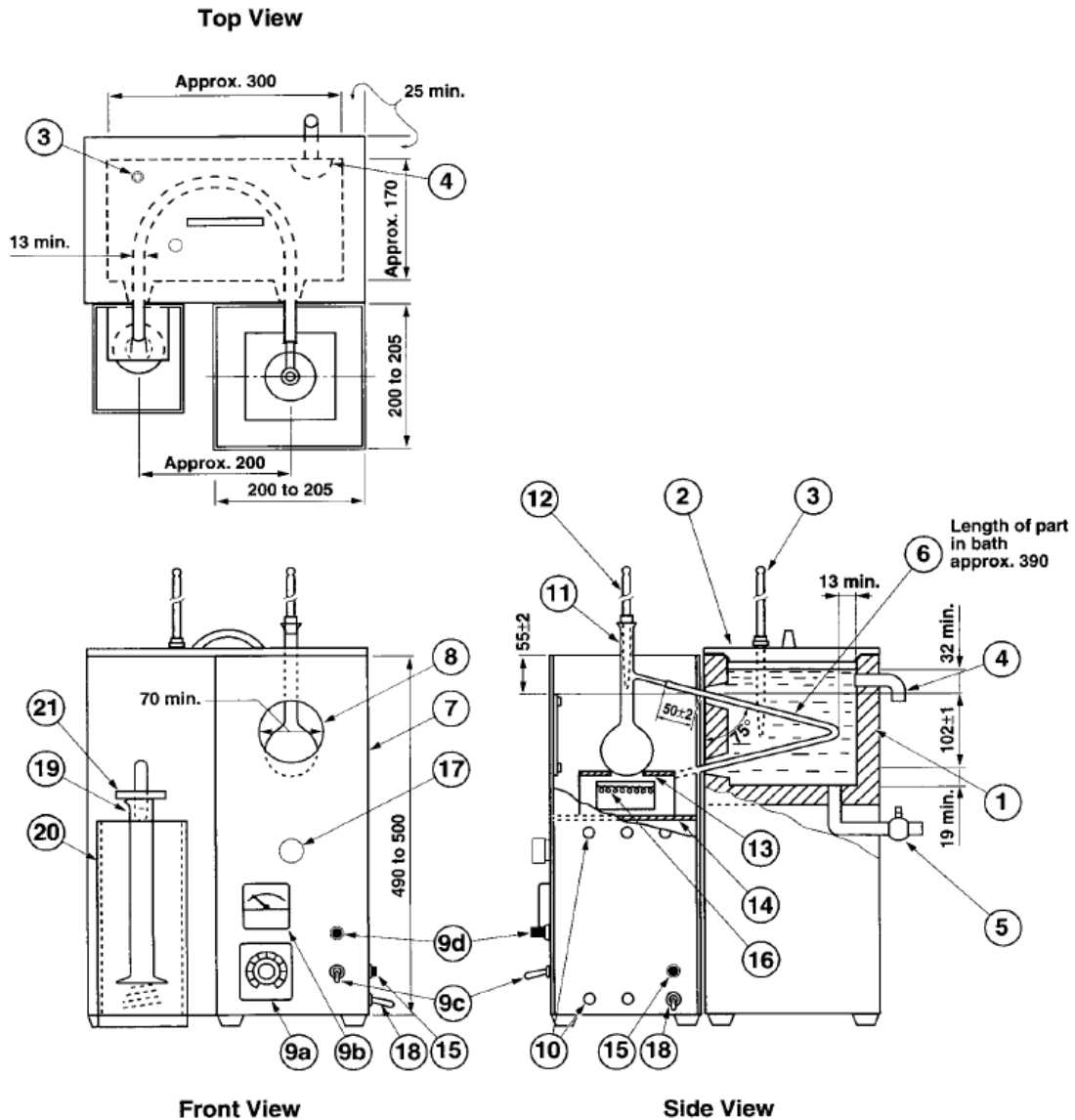
Το θερμόμετρο είναι βαθμονομημένο μέχρι τους 400 °C. Ο ογκομετρικός κύλινδρος είναι βαθμονομημένος στα 100 ml με υποδιαίρεση κάθε ένα ml.

Περιγραφή της μεθόδου

Τοποθετούνται 100 ml δείγματος στον κλασματήρα. Στο πάνω στόμιο του κλασματήρα τοποθετείται το θερμόμετρο κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο βολβός του υδραργύρου να είναι στο ίδιο ύψος με το κεκλιμένο στόμιο. Ο κλασματήρας στερεώνεται σωστά πάνω στην κεραμική πλάκα και στον χάλκινο σωλήνα που προεξέχει από το σύστημα ψύξης. Στο στόμιο εξόδου του σωλήνα τοποθετείται ο ογκομετρικός κύλινδρος.

Το νερό στο σύστημα ψύξης πρέπει να έχει θερμοκρασία γύρω στους 40 °C για να μην επέλθει στερεοποίηση των παραφινικών υδρογονανθράκων του καυσίμου. Η συσκευή ενεργοποιείται και γίνεται ρύθμιση του ροοστάτη της αντίστασης ανάλογα με την βαρύτητα του καυσίμου. Οι πρώτοι ατμοί θα εμφανιστούν μερικά λεπτά από την ενεργοποίηση της συσκευής. Οι ατμοί θα διέλθουν μέσα από το σύστημα ψύξης και θα επανυγροποιηθούν. Η πρώτη θερμοκρασία που καταγράφεται είναι μόλις η πρώτη σταγόνα εξέλθει από το στόμιο. Αυτή η θερμοκρασία είναι το Αρχικό Σημείο Ζέσεως (Α.Σ.Ζ.) ή IBP (Initial Boiling Point). Ο ροοστάτης της αντίστασης ρυθμίζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο ρυθμός της απόσταξης να είναι 5 ml/min.

Κατά την διάρκεια της απόσταξης σημειώνονται οι θερμοκρασίες στα ποσοστά ανάκτησης 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95% και Τελικό Σημείο Ζέσεως (Τ.Σ.Ζ.) ή Final Boiling Point (FBP).



Σχήμα 9. Συσκευή απόσταξης

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| 1 Λουτρό συμπύκνωσης | 11 Κλασματήρας |
| 2 Κάλυμμα λουτρού | 12 Θερμόμετρο |
| 3 Αισθητήρας θερμοκρασίας λουτρού | 13 Κεραμική πλάκα. |
| 4 Αγωγός υπερχείλισης | 14 Πλατφόρμα |
| 5 Αγωγός απορροής | 15 Σύνδεση εδάφους |
| 6 Αγωγός συμπύκνωσης | 16 Ηλεκτρική αντίσταση |
| 7 Περιβλήμα | 17 Σφαιρική λαβή για την |
| 8 Παράθυρο παρακολούθησης | ρύθμιση του |
| 9a Ρυθμιστής τάσης | ύψους της πλατφόρμας |
| 9b Βολτόμετρο | 18 Καλώδιο |
| 9c Διακόπτης | 19 Ογκομετρικός |
| 9d Λυχνία | Κύλινδρος |
| 10 Σχισμή | 20 Λουτρό Ογκομετρικού |
| | Κυλίνδρου |
| | 21 Πώμα |

5.3.2 Μέτρηση Ιξώδους και Πυκνότητας

Για την μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Stabinger SVM 3000. Η συσκευή λειτουργεί σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D7042. Η αρχή λειτουργίας της είναι η εξής:

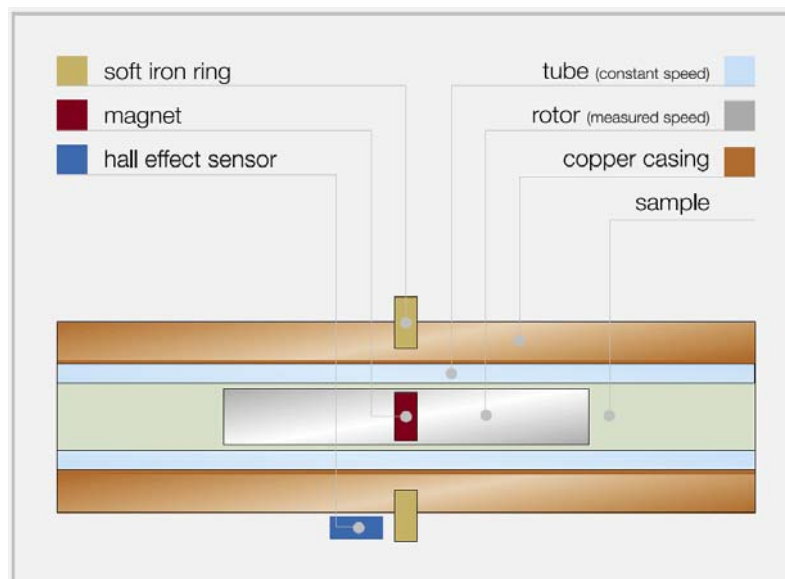
Ένας σωλήνας ο οποίος θα γεμίσει πλήρως με το προς μέτρηση δείγμα περιστρέφεται κατά τον x του άξονα με σταθερή ταχύτητα. Μέσα στον σωλήνα υπάρχει ένα ρότορας φτιαγμένος από υλικό με πολύ μικρή πυκνότητα. Αυτός ο ρότορας έχει στο κέντρο του έναν μαγνήτη. Γύρω από τον σωλήνα υπάρχει ένας δακτύλιος από μαλακό σίδηρο έτσι ώστε να κρατάει τον ρότορα στην ίδια θέση κατά τον x άξονα καθόλη την διάρκεια των περιστροφών.

Γύρω από τον σωλήνα υπάρχει χάλκινος δακτύλιος. Όταν ο σωλήνας περιστρέφεται θα περιστραφεί κατά την ίδια φορά και με την ίδια ταχύτητα ο ρότορας με το δείγμα. Λόγω του μαγνήτη όμως δημιουργούνται δινορεύματα στον χαλκό που επηρεάζουν την περιστροφή του ρότορα επιβραδύνοντας τον. Αυτές οι 2 ροπές, η μία λόγω αδράνειας και η άλλη που είναι επιβραδυντική, όταν εξισορροπηθούν θα μπορέσει να μετρηθεί το δυναμικό ιξώδες.

Η συσκευή επίσης μετράει και την πυκνότητα του μίγματος. Έχοντας αυτά τα 2 δεδομένα, υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες.

$$\text{Κινηματικο Ιξώδες} = \frac{\text{Δυναμικό Ιξώδες}}{\text{Πυκνότητα}}$$

Τα αποτελέσματα μέτρησης του ιξώδους σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042 είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μεθόδου ASTM D445 (προσδιορισμός κινηματικού ιξώδους).



Σχήμα 10. Περιγραφή των εξαρτημάτων του ιξωδομέτρου

5.3.3 Micro Carbon Residue. (ASTM D 4530)

Η μέθοδος Micro είναι η πιο σύγχρονη μέθοδος μέτρησης εξανθρακώματος η οποία αντικατέστησε την παλαιότερη Conradson.

Το δείγμα τοποθετείται σε μικρά φιαλίδια. Υπάρχουν 2 ειδών φιαλίδια. Φιαλίδια χωρητικότητας 2 ml και φιαλίδια χωρητικότητας 15 ml. Η επιλογή του κατάλληλου φιαλιδίου θα γίνει σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα.

Περιγραφή Δείγματος	Αναμενόμενο Ποσοστό Εξανθρακώματος (m/m) %	Ενδεδειγμένη μάζα δείγματος	Φιαλίδιο
Μαύρο, ημίρρευστο η στερεό	>5	0,15 ± 0,05	Μικρό
Καφέ ημίρρευστο	1-5	0,5 ± 0,1	Μικρό
Πυκνότητας ή εμφάνισης λιπαντικού ή 10% υπολείμματος απόσταξης.	0,2-1	1,5 ± 0,5	Μικρό
Μικρό φιαλίδιο	<0,2	1,5 ± 0,5	Μικρό
Μεγάλο φιαλίδιο	<0,2	3,0 ± 1,0	Μεγάλο

Περιγραφή της μεθόδου

Τα άδεια φιαλίδια πρώτα θα ζυγιστούν. Ακολουθεί η τοποθέτηση του δείγματος στο φιαλίδιο και η ζύγιση του. Η διαφορά των 2 βαρών είναι η μάζα του δείγματος. Έπειτα τα φιαλίδια με τα μίγματα θα τοποθετηθούν στην συσκευή.

Τα βήματα για την καύση των δειγμάτων είναι τα ακόλουθα.

1. Για 10 λεπτά η θερμοκρασία ανεβαίνει μέχρι τους 100 °C με παροχή αζώτου 600 ml/λεπτό.
2. Στα επόμενα 27 με 40 λεπτά η θερμοκρασία θα ανέβει στους 500 °C με παροχή αζώτου 150 ml/λεπτό. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας σε αυτό το στάδιο πρέπει να είναι 10 με 15 °C/λεπτό.
3. Η θερμοκρασία σταθεροποιείται στους 500 °C για 15 λεπτά με την ίδια παροχή αδρανούς αερίου (150 ml/λεπτό).
4. Η συσκευή απενεργοποιείται και τα δείγματα αφήνονται να κρυσώσουν με παροχή αζώτου 600 ml/λεπτό. Όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 250 °C ο θάλαμος καύσης ανοίγει και τα δείγματα εξέρχονται του θαλάμου και αφήνονται να κρυσώσουν στον εξαεριστήρα. Όταν η θερμοκρασία τους φτάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος γίνεται μέτρηση του βάρους των φιαλιδίων.

Η σχέση υπολογισμού του εξανθρακώματος είναι:

$$\% \text{ εξανθράκωμα} = \frac{B_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}} - B_{\text{ΦΙΑΛΙΔΙΟΥ}}}{B_{\text{ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}}} \cdot 100$$

5.3.4 Ramsbottom Carbon Residue (ASTM D 524)

Η μέθοδος Ramsbottom διαφέρει από την Micro τόσο στην μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην συσκευή όσο και στον χρόνο παραμονής σε αυτήν καθώς και στο είδος του φιαλιδίου που χρησιμοποιείται.

Τα φιαλίδια που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την μέθοδο έχουν όγκο 8 ml περίπου. Η πλήρωση τους γίνεται με την μάζα που φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Expected Ramsbottom Carbon Residue %	Sample Size (g)
<6.0	4,0 ± 0,1
6 – 14	1,0 ± 0,1
14-20	0,5 ± 0,1

Όπως και στην προηγούμενη μέθοδο η τοποθετούμενη μάζα εξαρτάται από το αναμενόμενο ποσοστό εξανθρακώματος.

Περιγραφή της μεθόδου

Τα κύρια βήματα της μεθόδου είναι τα εξής:

1. Τοποθετούμε τα άδεια φιαλίδια σε φούρνο με θερμοκρασία 550 °C για 20 λεπτά περίπου ώστε να απομακρυνθούν όλα τα οργανικά συστατικά και το νερό. Έπειτα αφαιρούνται το φιαλίδια από τον φούρνο και αφήνονται να κρυώσουν. Ύστερα ζυγίζονται.
2. Το δείγμα αναμειγνύεται καλά. Ο λόγος είναι πως τα βαρύτερα συστατικά του δείγματος μπορεί να έχουν κατακαθίσει στον πυθμένα ενώ τα ελαφρύτερα βρέθηκαν υψηλότερα. Με την ανάδευση το δείγμα ξαναγίνεται ομοιογενές. Στην συνέχεια το δείγμα τοποθετείται στον φούρνο σε θερμοκρασία περίπου 50 °C για μισή ώρα. Σκοπός αυτής της προθέρμανσης είναι η μείωση του ιξώδους. Με μια σύριγγα γίνεται μετάγγιση της ποσότητας του δείγματος που αναφέρεται παραπάνω, στο φιαλίδιο και μετριέται το βάρος.
3. Το φιαλίδιο τοποθετείται στον φούρνο. Ο φούρνος πρέπει να έχει θερμοκρασία 550 °C. Το δείγμα θα παραμείνει για 20 λεπτά μέσα στον φούρνο και μετά θα αφαιρεθεί με μία λαβίδα. Εάν υπάρξει απώλεια δείγματος λόγω αφρισμού οι μετρήσεις ακυρώνονται.
4. Το φιαλίδιο, αφήνεται να κρυώσει μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζεται.

Η σχέση υπολογισμού του κατά βάρος ποσοστού εξανθρακώματος είναι:

$$\% \text{ εξανθράκωμα} = \frac{B_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}} - B_{\text{ΦΙΑΛΙΔΙΟΥ}}}{B_{\text{ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}}} \cdot 100$$

Με την τοποθέτηση του δείγματος στον προθερμασμένο φούρνο (550 °C) έχουμε άμεση εξάτμιση των πτητικότερων συστατικών. Στις περισσότερες περιπτώσεις δειγμάτων η θερμοκρασία του φούρνου είναι υψηλότερη της

θερμοκρασίας αυτανάφλεξης οπότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα για φλόγα. Η εμφάνιση φλόγας θα ευνοηθεί και από την παρουσία του ατμοσφαιρικού αέρα καθώς η θέρμανση δεν γίνεται με παρουσία αδρανούς αερίου όπως στην μέθοδο Micro.

Στην συσκευή Ramsbottom λόγω της δυνατότητας ρύθμισης της θερμοκρασίας του φούρνου είναι δυνατόν να μετρηθεί και το υπόλειμμα της θέρμανσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η τελική θερμοκρασία βρασμού των ναυτιλιακών diesel είναι στην περιοχή των 400 °C. Για αυτόν τον λόγο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπολείμματος στις θερμοκρασίες 375 °C, 400 °C, 425 °C, και 450 °C. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια όπως περιγράφηκε παραπάνω.

5.3.5 Υπολογισμός περιεκτικότητας σε θείο (ASTM D 4294)

Η μέτρηση του θείου έγινε στην συσκευή ASOMA 200T. Η μέθοδος αυτή προσδιορίζει την περιεκτικότητα ενός δείγματος σε θείο με φθορισμό ακτίνων X. Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X από μια πηγή χαμηλής ενέργειας. Το προς μέτρηση στοιχείο διεγείρεται και καθώς μεταπίπτει στην αρχική του κατάσταση εκπέμπει ακτινοβολία (φθορίζει). Η ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και η ένταση της είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στο μίγμα.



Σχήμα 11. Συσκευή ASOMA 200T

Περιγραφή της διαδικασίας

Σε έναν καθαρό υποδοχέα τοποθετείται το μίγμα. Η ποσότητα του μίγματος θα είναι περίπου 75% του όγκου του υποδοχέα. Ένας δακτύλιος μικρού ύψους θα χρησιμοποιηθεί για να κλείσει το ανοιχτό άκρο του υποδοχέα όταν τοποθετηθεί μια διαφανής μεμβράνη. Ο υποδοχέας θα αναστραφεί για να γίνει επιθεώρηση για τυχόν διαρροές. Εάν δεν παρατηρηθούν διαρροές ο υποδοχέας μαζί με το μίγμα τοποθετείται στην συσκευή. Έπειτα δίνεται εντολή για την εκκίνηση της μέτρησης η οποία θα κρατήσει 120 δευτερόλεπτα ή 2 λεπτά. Στο τέλος της μέτρησης τα αποτελέσματα θα εκτυπωθούν.

Η εύρεση του ποσοστού του θείου θα βρεθεί με έμμεσο τρόπο. Στα αποτελέσματα που δίνονται από την συσκευή είναι οι χτύποι που δίνει το δείγμα όταν ακτινοβολείται με τις ακτίνες X. Στο εργαστήριο υπάρχουν πρότυπα δείγματα τα οποία καλύπτουν ένα εύρος τιμών από 0,2% έως 5% κατά βάρος θείου.

Γίνεται μέτρηση των χτύπων που έχουν τα πρότυπα δείγματα και έπειτα με γραμμική παρεμβολή ανάμεσα στις πλησιέστερες τιμές θα βρεθεί το ποσοστό του θείου στο προς μέτρηση δείγμα.

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

**1^η σειρά πινάκων.
Πυκνότητα, Δυναμικό και Κινηματικό Ιξώδες**

Πίνακας 1. Καύσιμα Βάσης.

Θερμοκ. °C	Μετρούμενο μέγεθος	100% MDO	75% MDO+ 25% LCO	80% MDO+ 20% Mazout	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	12,55	9,96	24,89	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	14,49	11,22	28,21	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8663	0,8881	0,8823	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	5,41	4,46	9,32	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	6,37	5,13	10,76	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8494	0,8708	0,8663	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	4,15	3,49	6,83	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	4,92	4,04	7,95	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8433	0,8644	0,8594	g/cm ³

Το καύσιμο 100% MDO πληρεί τις προδιαγραφές του ιξώδους για την κατηγορία DMB.

Το καύσιμο βάσης 75% MDO+ 25% LCO λόγω τις ανάμιξης με το χαμηλού ιξώδους συστατικό LCO πληρεί τις προδιαγραφές για DMA καθώς το κινηματικό του ιξώδες είναι κάτω από 6cSt στους 40 °C

Το καύσιμο βάσης 80% MDO+20% Mazout παρασκευάστηκε ώστε να πληρεί τις προδιαγραφές του ιξώδους για τα καύσιμα DMB. Παρόλα αυτά, όπως θα υπολογιστεί στην συνέχεια αυτό το καύσιμο θα ανήκει στην κατηγορία DMC επειδή το ποσοστό του εξάνθράκωματος του θα είναι πάνω από τα όρια της κατηγορίας DMB.

Πίνακας 2. Χρησιμοποιημένο Λιπαντικό.

Θερμοκρασία °C	Μετρούμενο μέγεθος	Χρησιμοποιημένο Λιπαντικό (ULO)	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	520,69	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	578,20	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,9005	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	118,45	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	133,83	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8851	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	74,16	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	84,39	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8788	g/cm ³

Υπενθύμιση των μονάδων των μετρούμενων μεγεθών.

$$mPa \cdot sec = cP$$

$$mm^2 / sec = cSt$$

Πίνακας 3α. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 100% MDO

Καύσιμο Βάσης 100% MDO					
Θερμοκ. °C	Μετρούμενο μέγεθος	0,5% ULO	1% ULO	2% ULO	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	12,64	12,82	13,22	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	14,58	14,79	15,24	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8667	0,8668	0,8672	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	5,45	5,51	5,67	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	6,42	6,48	6,67	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8496	0,8508	0,8508	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	4,19	4,23	4,34	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	4,97	5,01	5,14	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8430	0,8437	0,8441	g/cm ³

Πίνακας 3β. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 100% MDO

Καύσιμο Βάσης 100% MDO					
Θερμοκ. °C	Μετρούμενο μέγεθος	5% ULO	10% ULO	15% ULO	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	14,51	16,96	19,64	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	16,72	19,50	22,54	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,868	0,8698	0,8712	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	6,12	6,99	7,90	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	7,19	8,18	9,24	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8512	0,8535	0,8544	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	4,68	5,27	5,95	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	5,53	6,22	7,01	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8453	0,8469	0,8485	g/cm ³

Πίνακας 3γ. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 100% MDO

Καύσιμο Βάσης 100% MDO			
Θερμοκρασία	Μετρούμενο μέγεθος	20% ULO	Μονάδες
°C			
15	Δυναμικό ιξώδες	23,40	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	26,79	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8734	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	9,16	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	10,68	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8573	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	6,84	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	8,03	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8508	g/cm ³

Πίνακας 4α. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 75% MDO+25% LCO

Καύσιμο Βάσης 75% MDO+25% LCO					
Θερμοκ. °C	Μετρούμενο μέγεθος	0,5% ULO	1% ULO	2% ULO	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	10,14	10,34	10,65	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	11,42	11,64	11,98	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8883	0,8885	0,8884	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	4,57	4,64	4,75	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	5,24	5,33	5,45	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8716	0,8712	0,8717	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	3,55	3,61	3,69	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	4,11	4,18	4,26	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8647	0,865	0,8648	g/cm ³

Πίνακας 4β. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 75% MDO+25% LCO

Καύσιμο Βάσης 75% MDO+25% LCO					
Θερμοκ. °C	Μετρούμενο μέγεθος	5% ULO	10% ULO	15% ULO	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	11,80	13,90	16,62	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	13,27	15,60	18,67	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8891	0,8888	0,8901	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	5,19	5,95	6,92	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	5,95	6,83	7,92	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8723	0,8722	0,8735	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	4,01	4,57	5,27	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	4,64	5,28	6,07	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8655	0,8663	0,8667	g/cm ³

Πίνακας 4γ. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 75% MDO+25% LCO

Καύσιμο Βάσης 75% MDO+25% LCO			
Θερμοκρασία °C	Μετρούμενο μέγεθος	20% ULO	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	19,45	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	21,83	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8908	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	7,98	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	9,13	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8742	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	5,96	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	6,87	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8673	g/cm ³

Πίνακας 5α. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout

Καύσιμο Βάσης 80% MDO + 20% Mazout					
Θερμοκ. °C	Μετρούμενο μέγεθος	0,5% ULO	1% ULO	2% ULO	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	26,55	26,43	28,15	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	30,08	29,95	31,89	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8824	0,8824	0,8827	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	9,74	9,69	10,06	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	11,24	11,19	11,61	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,866	0,8656	0,8664	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	7,15	7,21	7,31	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	8,32	8,38	8,51	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8594	0,8598	0,8597	g/cm ³

Πίνακας 5β. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout

Καύσιμο Βάσης 80% MDO + 20% Mazout					
Θερμοκ. °C	Μετρούμενο μέγεθος	5% ULO	10% ULO	15% ULO	Μονάδες
15	Δυναμικό ιξώδες	29,51	34,26	37,79	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	33,40	38,74	42,71	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8834	0,8842	0,8847	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	10,78	11,89	13,20	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	12,44	13,70	15,21	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8665	0,8678	0,8681	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	7,92	8,53	9,56	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	9,20	9,90	11,09	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8605	0,8612	0,8623	g/cm ³

Πίνακας 5γ. Επιμολυσμένα μίγματα με καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout

Καύσιμο Βάσης: 80% MDO + 20% Mazout			
Θερμοκρασία	Μετρούμενο μέγεθος	20% ULO	Μονάδες
°C			
15	Δυναμικό ιξώδες	44,05	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	49,77	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8851	g/cm ³
40	Δυναμικό ιξώδες	14,95	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	17,20	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8695	g/cm ³
50	Δυναμικό ιξώδες	10,67	mPa·sec
	Κινηματικό ιξώδες	12,36	mm ² / sec
	Πυκνότητα	0,8629	g/cm ³

Παρατηρήσεις στις μετρήσεις του ιξώδους και της πυκνότητας.

Σύμφωνα με την θεωρία η πυκνότητα ενός μίγματος θα ισούται με τα γινόμενα των πυκνοτήτων των επιμέρους συστατικών του με την κατά βάρος συγκέντρωσή τους.

$$\rho_{12} = x \cdot \rho_1 + (1-x) \rho_2$$

ή στην γενικότερη περίπτωση που υπάρχουν πάνω από 2 συστατικά:

$$\rho = \sum x_i \cdot \rho_i$$

Γνωρίζοντας την κατά βάρος σύσταση των μιγμάτων καθώς και τις πυκνότητες των καυσίμων βάσης μπορεί να υπολογιστεί η θεωρητική πυκνότητα όλων των μιγμάτων. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ της πειραματικής και της υπολογισθείσας πυκνότητας ήταν πολύ μικρές. Επιβεβαιώθηκε πως τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την συσκευή μέτρησης δεν είχαν κάποια σημαντική απόκλιση.

Το μέγεθος το οποίο δείχνει την διασπορά των σημείων γύρω από την άριστη ευθεία προσαρμογής (γραμμή ελαχίστων τετραγώνων) είναι ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 . Το R υπολογίζεται από την σχέση:

$$R^2 = \frac{(n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y)^2}{(n \sum x^2 - (\sum x)^2) \cdot (n \sum y^2 - (\sum y)^2)} \quad 0 < R^2 < 1$$

όπου

n ο αριθμός των σημείων

x οι ανεξάρτητες μεταβλητές

y οι εξαρτημένες μεταβλητές (πειραματικές τιμές).

Εάν το R^2 ισούται με μονάδα σημαίνει πως όλα τα σημεία βρίσκονται πάνω σε μια ευθεία.

Στα διαγράμματα πυκνότητας ποσοστού επιμόλυνσης για τα τρία καύσιμα βάσης έχει υπολογιστεί ο συντελεστής προσδιορισμού. Σε όλες τις περιπτώσεις το R^2 είναι μεγαλύτερο από 0,94.

Το ιξώδες του χρησιμοποιημένου λιπαντικού είναι πολύ μεγάλο σε όλες τις θερμοκρασίες σε σχέση με τα ιξώδη των καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν. Αναμενόμενο ήταν τα ιξώδη των μιγμάτων να αυξάνονται όσο μεγαλύτερη ήταν η επιμόλυνση. Η μεταβολή του ιξώδους ακολουθεί την εμπειρική σχέση

$$x \cdot \log \log(v_A + 0.7) + (1-x) \cdot \log \log(v_B + 0.7) = \log \log(v_M + 0.7)$$

όπου

x η αναλογία ανάμιξης του καυσίμου βάσης

v_A κινηματικό ιξώδες του καυσίμου βάσης

v_B κινηματικό ιξώδες του χρησιμοποιημένου λιπαντικού

v_M κινηματικό ιξώδες του μίγματος.

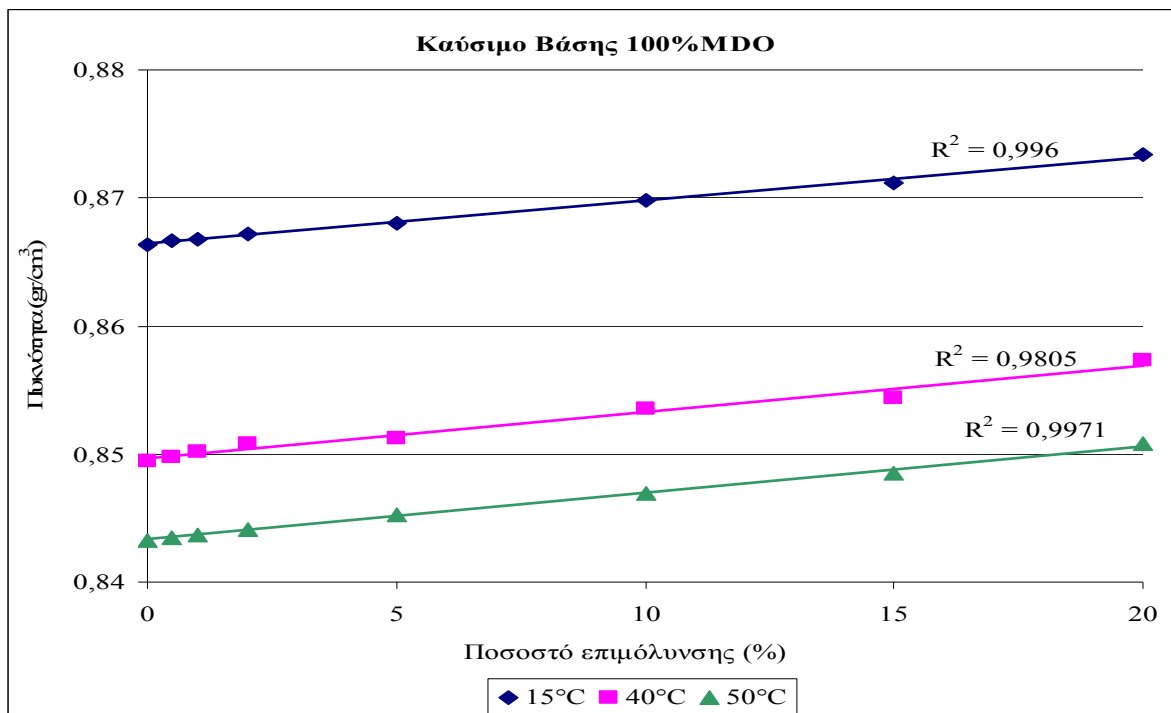
Σε ορισμένα μίγματα το ιξώδες ξεπέρασε τα όρια του ιξώδους της κατηγορίας στην οποία ανήκε το καύσιμο βάσης και θεωρήθηκε επόμενης κατηγορίας. Αυτό συνέβη ως επί το πλείστον στο καύσιμο βάσης 80% M.D.O.+ 20% mazout.

Το καύσιμο αυτό είχε δημιουργηθεί ώστε να πληρεί τις προδιαγραφές DMB (Maximum κιν. Ιξώδες =11cSt στους 40 °C). Προσθέτοντας χρησιμοποιημένο λιπαντικό το ιξώδες του μίγματος μετρήθηκε πάνω από 11 cSt. Το μίγμα πληρούσε τις προδιαγραφές DMC.

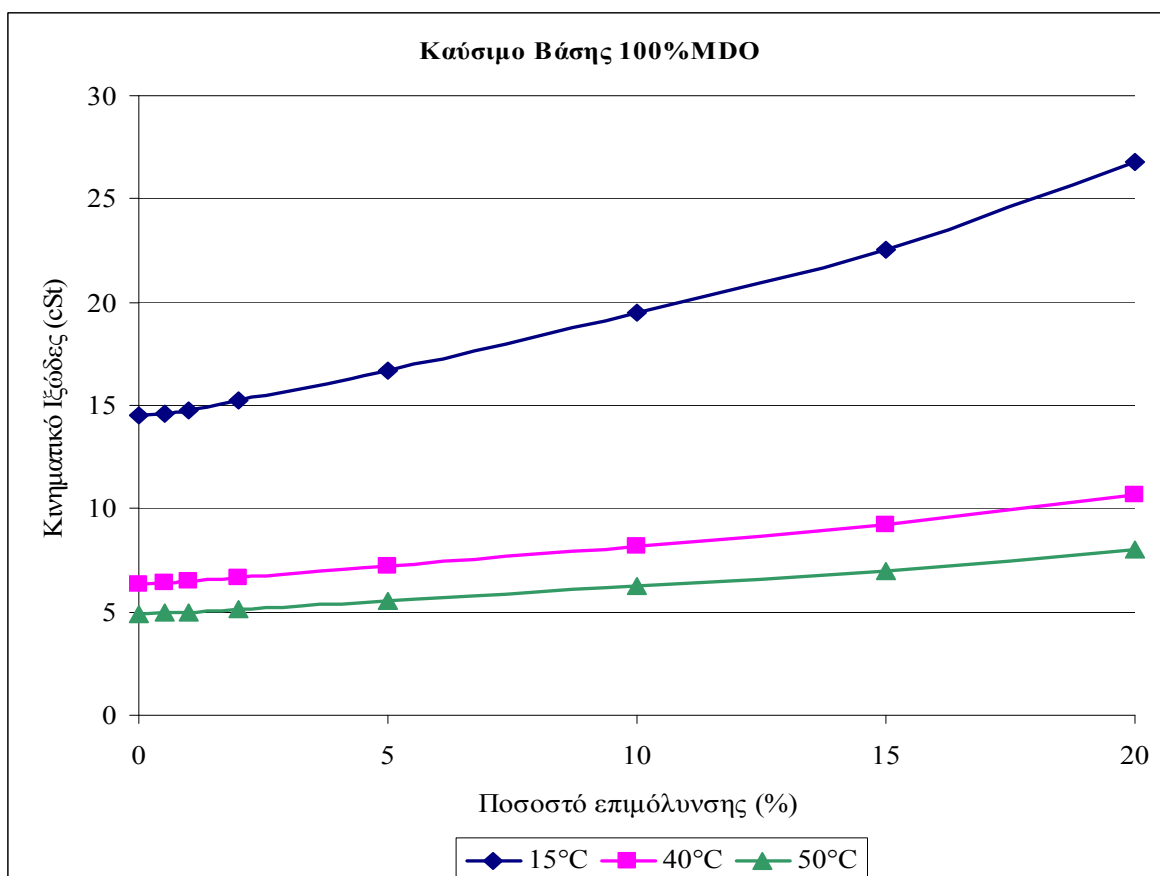
Πίνακας 6. Ιξώδη των μιγμάτων με καύσιμο βάσης 80% MDO +20% Mazout.

	0%	0.5%	1%	2%	5%	10%	15%	20%
Κιν. Ιξώδες (40 °C)	10,76	11,24	11,19	11,61	12,44	13,7	15,21	17,2
Κατηγορία	DMB	DMC	DMC	DMC	DMC	DMC	RMA	RMA

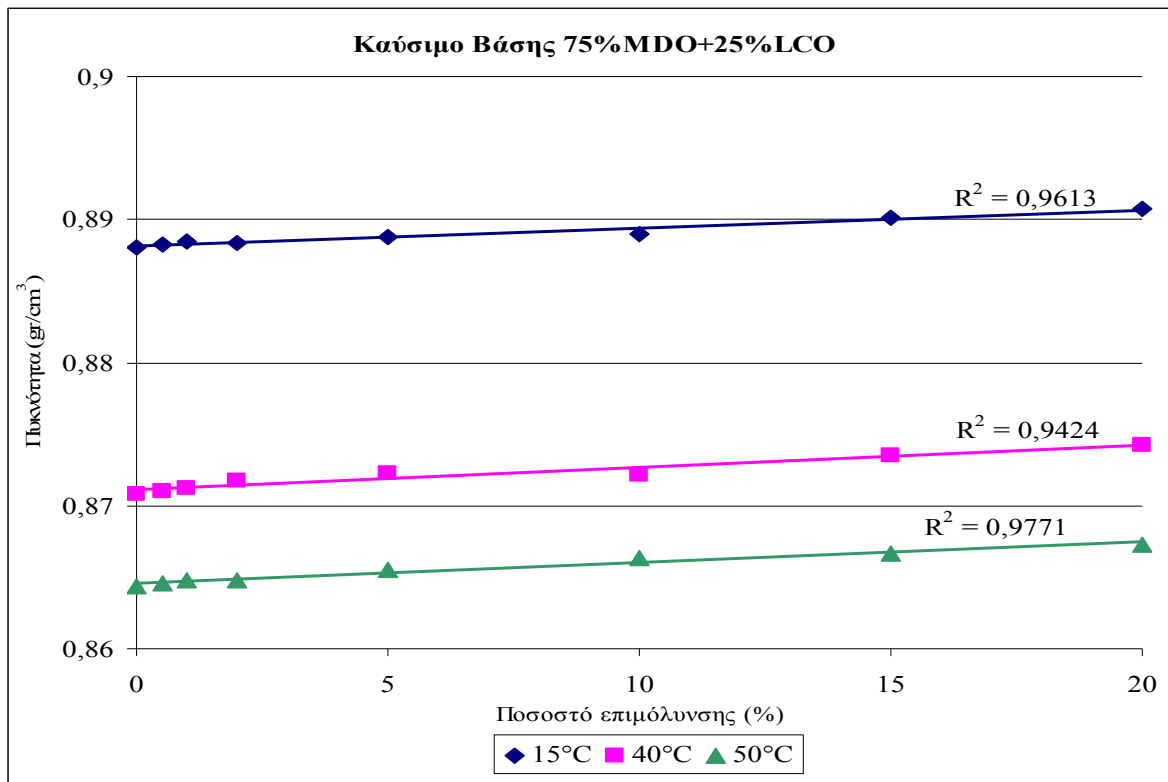
Η επιμόλυνση με τα μεγάλα ποσοστά του 15 και 20% ανέβασε το ιξώδες πάνω και από τα όρια του DMC (Maximum κιν. Ιξώδες =14 cSt στους 40 °C). Τα δύο μίγματα ανήκαν στην πρώτη κατηγορία υπολειμματικών καυσίμων.



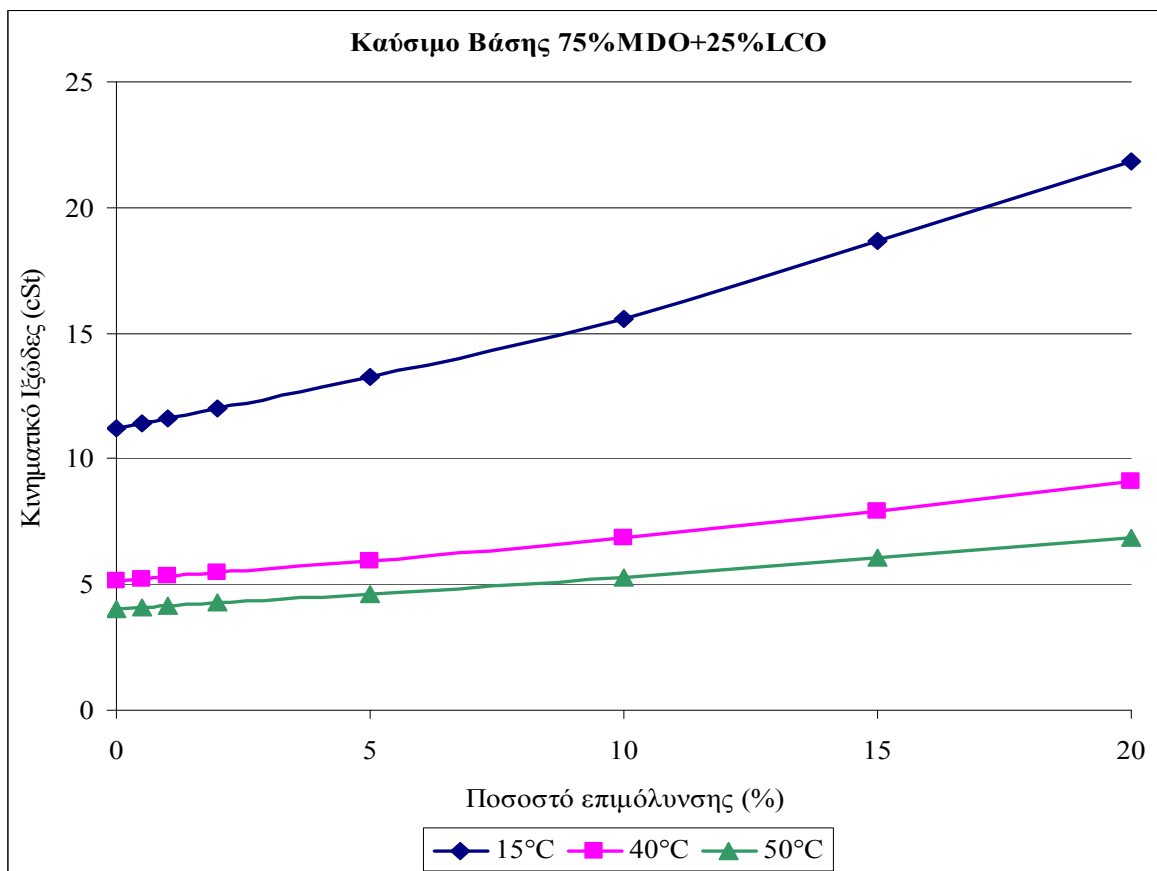
Σχήμα 12. Καύσιμο Βάσης 100% MDO.
Μεταβολή πυκνότητας συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης
για τις θερμοκρασίες 15 °C, 40 °C και 50 °C



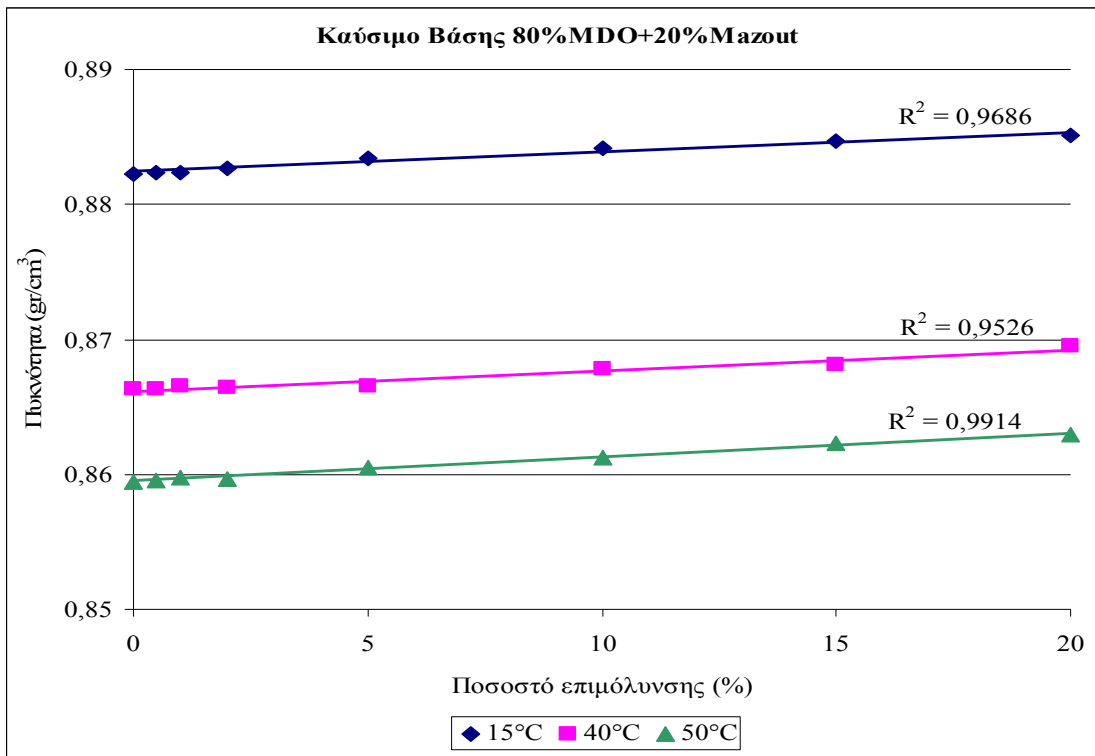
Σχήμα 13. Καύσιμο Βάσης 100% MDO.
Μεταβολή κινηματικού ιξώδους συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης
για τις θερμοκρασίες 15 °C, 40 °C και 50 °C



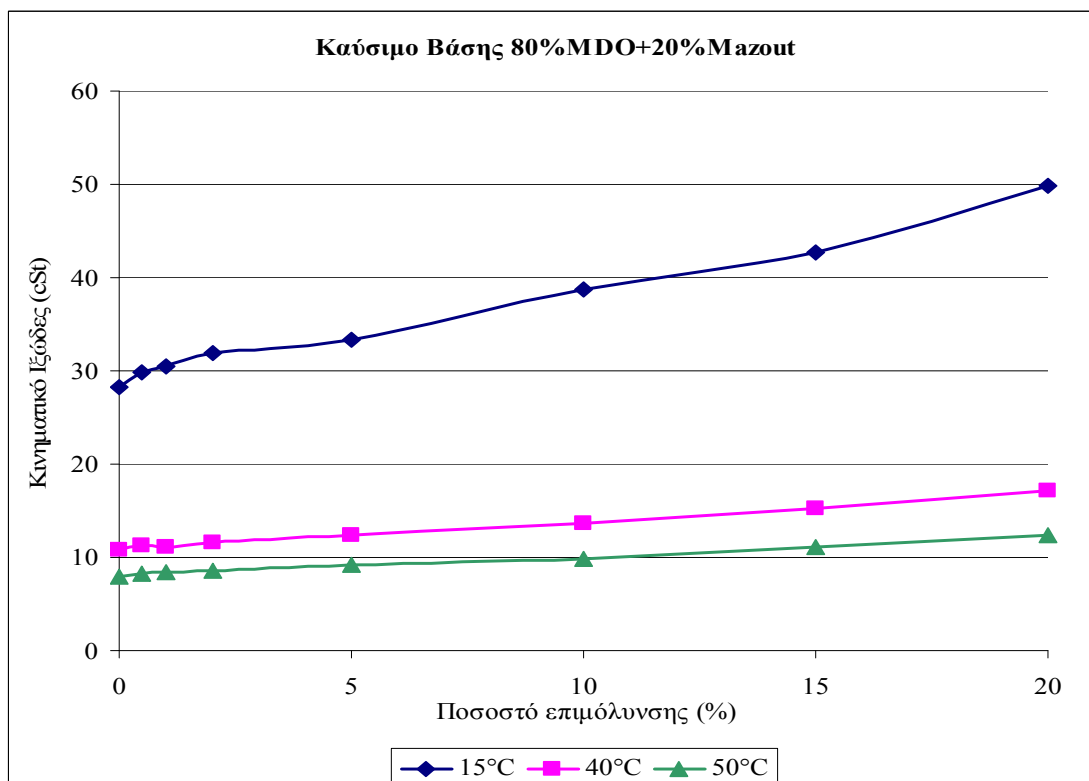
Σχήμα 14. Καύσιμο Βάσης 75% MDO + 25% LCO.
Μεταβολή πυκνότητας συναρτήσεως του ποσοστού επιμόλυνσης
για τις θερμοκρασίες 15 °C, 40 °C και 50 °C



Σχήμα 15. Καύσιμο Βάσης 75% MDO + 25% LCO.
Μεταβολή κινηματικού ιξώδους συναρτήσεως του ποσοστού επιμόλυνσης
για τις θερμοκρασίες 15 °C, 40 °C και 50 °C



Σχήμα 16. Καύσιμο Βάσης 80% MDO + 20% Mazout. Μεταβολή πυκνότητας συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης για τις θερμοκρασίες 15 °C, 40 °C και 50 °C



Σχήμα 17. Καύσιμο Βάσης 80% MDO + 20% Mazout.. Μεταβολή κινηματικού ιξώδους συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης για τις θερμοκρασίες 15 °C, 40 °C και 50 °C

**2^η σειρά πινάκων.
Καμπύλες Απόσταξης**

Πίνακας 7α. Καμπύλες απόσταξης επιμολυσμένων μιγμάτων με καύσιμο βάσης
100% MDO

Καύσιμο Βάσης 100% MDO					
Ποσότητα %	MDO	0,5% ULO	1% ULO	2% ULO	Μονάδες
A.Σ.Ζ.*	209	208	212	212	°C
5	239	244	244	237	°C
10	259	262	260	262	°C
20	288	288	287	290	°C
30	307	306	305	308	°C
40	319	319	316	321	°C
50	330	332	329	332	°C
60	340	342	340	341	°C
65	345	347	345	347	°C
70	350	352	350	352	°C
80	362	362	361	364	°C
85	368	369	368	369	°C
90	376	377	376	381	°C
95	392	-	385	-	°C
T.Σ.Ζ.**	392 στο 95%	384 στο 93%	385 στο 95%	387 στο 94%	°C
Ανάκτηση	98	97	97	96	%
Υπόλειμμα	1,2	1,8	2	1,8	%
Απώλειες	0,8	1,2	1	2,2	%

* Α.Σ.Ζ.: Αρχικό Σημείο Ζέσης

** Τ.Σ.Ζ.: Τελικό Σημείο Ζέσης

Πίνακας 7β. Καμπύλες απόσταξης επιμολυσμένων μιγμάτων με καύσιμο βάσης 100% MDO

Καύσιμο Βάσης 100% MDO					
Ποσότητα %	5% ULO	10% ULO	15% ULO	20% ULO	Μονάδες
A.Σ.Ζ.	210	203	205	201	°C
5	246	233	243	245	°C
10	262	262	261	261	°C
20	291	290	291	296	°C
30	308	308	310	314	°C
40	322	321	323	322	°C
50	332	333	334	339	°C
60	342	342	347	350	°C
65	348	347	354	355	°C
70	353	351	359	359	°C
80	366	367	371	372	°C
85	373	373	375	375	°C
90	380	378	-	-	°C
95	-	-	-	-	°C
T.Σ.Ζ.	384 στο 92%	379 στο 91%	375 στο 89%	375 στο 85%	°C
Ανάκτηση	96	96	96	95	%
Υπόλειμμα	2,4	2,4	3	2	%
Απώλειες	1,6	1,6	1	3	%

Σημείωση. Με έντονα γράμματα έχουν σημειωθεί τα ποσοστά ανάκτησης στα οποία μετριέται η θερμοκρασία για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου.

Πίνακας 8α. Καμπύλες απόσταξης επιμολυσμένων μιγμάτων με καύσιμο βάσης
75% MDO + 25% LCO

Καύσιμο Βάσης 75% MDO + 25% LCO					
Ποσότητα %	75%MDO + 25%LCO	0.5% ULO	1% ULO	2% ULO	Μονάδες
A.Σ.Ζ.	211	212	207	210	°C
5	236	235	227	232	°C
10	247	248	247	245	°C
20	275	270	272	270	°C
30	290	288	287	289	°C
40	304	304	302	305	°C
50	319	317	318	319	°C
60	331	330	330	330	°C
65	337	335	337	337	°C
70	343	341	343	342	°C
80	355	352	355	354	°C
85	363	360	361	363	°C
90	373	369	370	370	°C
95	-	-	383	384	°C
T.Σ.Ζ.	386 στο 94%	376 στο 94%	384 στο 96%	384 στο 95%	°C
Ανάκτηση	97,5	97	98,5	98,5	%
Υπόλειμμα	1	2,5	1	1	%
Απώλειες	1,5	0,5	0,5	0,5	%

Πίνακας 8β. Καμπύλες απόσταξης επιμολυσμένων μιγμάτων με καύσιμο βάσης
75% MDO + 25% LCO

Καύσιμο Βάσης 75% MDO + 25% LCO					
Ποσότητα %	5% ULO	10% ULO	15% ULO	20% ULO	Μονάδες
A.Σ.Ζ.	209	210	217	206	°C
5	232	235	240	240	°C
10	251	249	251	254	°C
20	270	275	275	277	°C
30	290	294	296	300	°C
40	305	311	313	317	°C
50	321	325	330	333	°C
60	334	338	342	346	°C
65	341	345	348	353	°C
70	347	350	355	359	°C
80	360	365	370	370	°C
85	368	374	375	373	°C
90	380	383	380	-	°C
95	-	-	-	-	°C
T.Σ.Ζ.	384 στο 93%	386 στο 93%	380 στο 90%	375 Στο 89%	°C
Ανάκτηση	97	98	97	95,5	%
Υπόλειμμα	1	1	2	2,5	%
Απώλειες	2	1	1	2	%

Έγινε μια προσπάθεια απόσταξης του μίγματος ναυτιλιακού Diesel και Μαζούτ. Σύμφωνα με την θεωρία η ποσότητα που δεν θα έπρεπε να αποστάξει θα ήταν το ποσοστό του μαζούτ στο μίγμα. Επειδή το ποσοστό του ήταν γύρω στο 20% η απόσταξη θα έπρεπε να σταματήσει στο 80%. Το πείραμα επιβεβαίωσε την παραπάνω θεωρία καθώς η τελική θερμοκρασία της απόσταξης πάρηκε στο 80%, ενώ η ανάκτηση σταμάτησε στο 86%. 13% ήταν το υπόλειμμα και 1% οι απώλειες. Η μέγιστη θερμοκρασία ήταν 368 °C

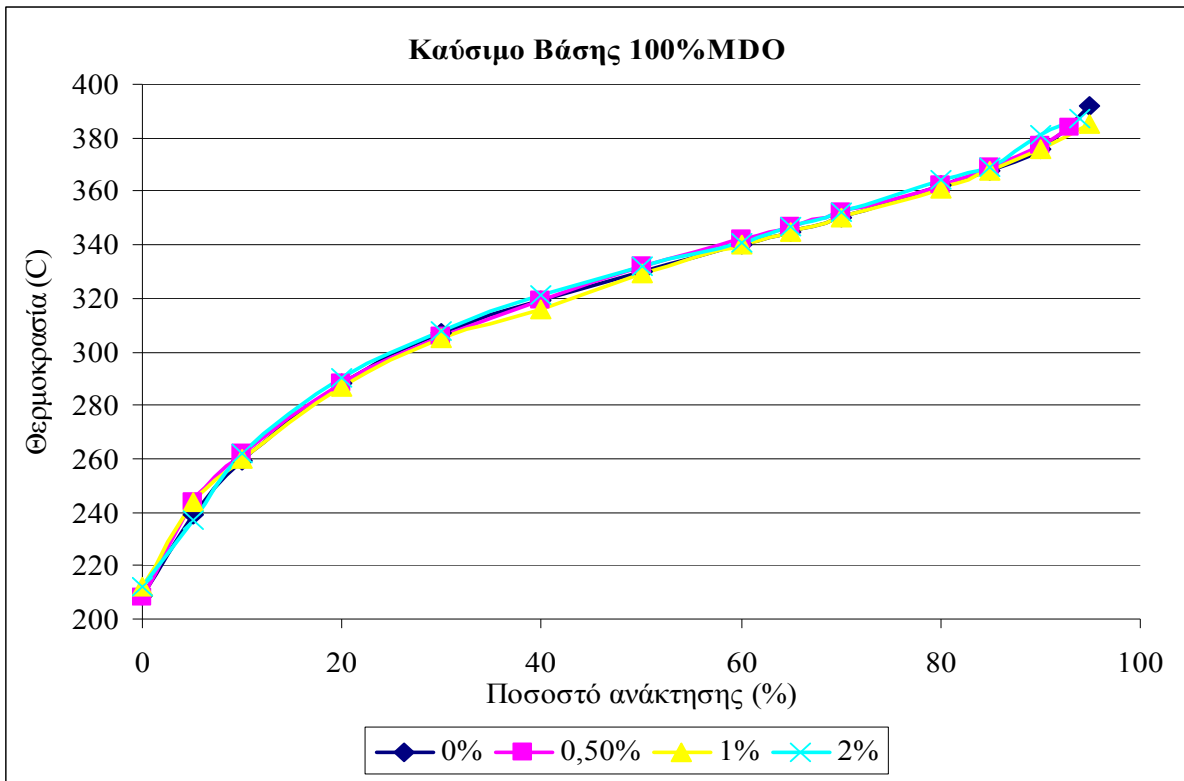
Πίνακας 9. Θερμοκρασίες απόσταξης καυσίμου σύστασης
80% M.D.O. + 20% mazout

Ποσότητα	Καύσιμο :	Μονάδες
	80% M.D.O.+ 20% mazout	
A.Σ.Ζ.	218	°C
5	254	°C
10	274	°C
20	296	°C
30	312	°C
40	325	°C
50	338	°C
60	351	°C
65	356	°C
70	362	°C
80	368	°C
85	-	
90	-	
T.Σ.Ζ.	368 στο 80%	°C
Ανάκτηση	86	%
Υπόλειμμα	13	%
Απώλειες	1	%

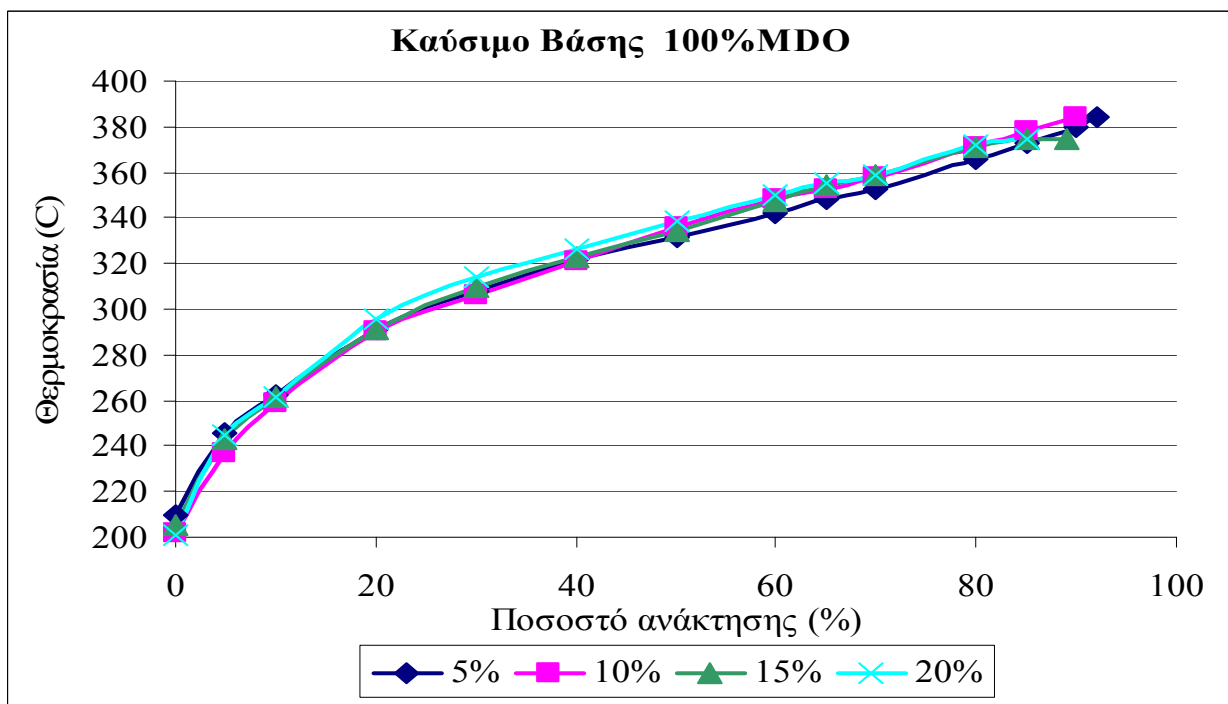
Παρατηρήσεις στις καμπύλες απόσταξης.

Το Αρχικό Σημείο Ζέσης μεταβάλλεται ακαθόριστα χωρίς να υπάρχει μια γενική κατεύθυνση της μείωσης ή της αύξησης του με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ULO. Αντιθέτως το Τελικό Σημείο Ζέσης μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ULO χωρίς όμως να παρατηρούνται πολύ μεγάλες διαφορές. Η διαφορά μεταξύ των μιγμάτων MDO + 0%ULO και MDO + 20%ULO στο Τ.Σ.Ζ. ήταν 17 °C (392 °C έναντι 375 °C). Η διαφορά ανάμεσα στο μίγμα 0%ULO και 20%ULO με καύσιμο βάσης το 75% MDO +25% LCO, ήταν 11 °C (386 °C έναντι 375 °C).

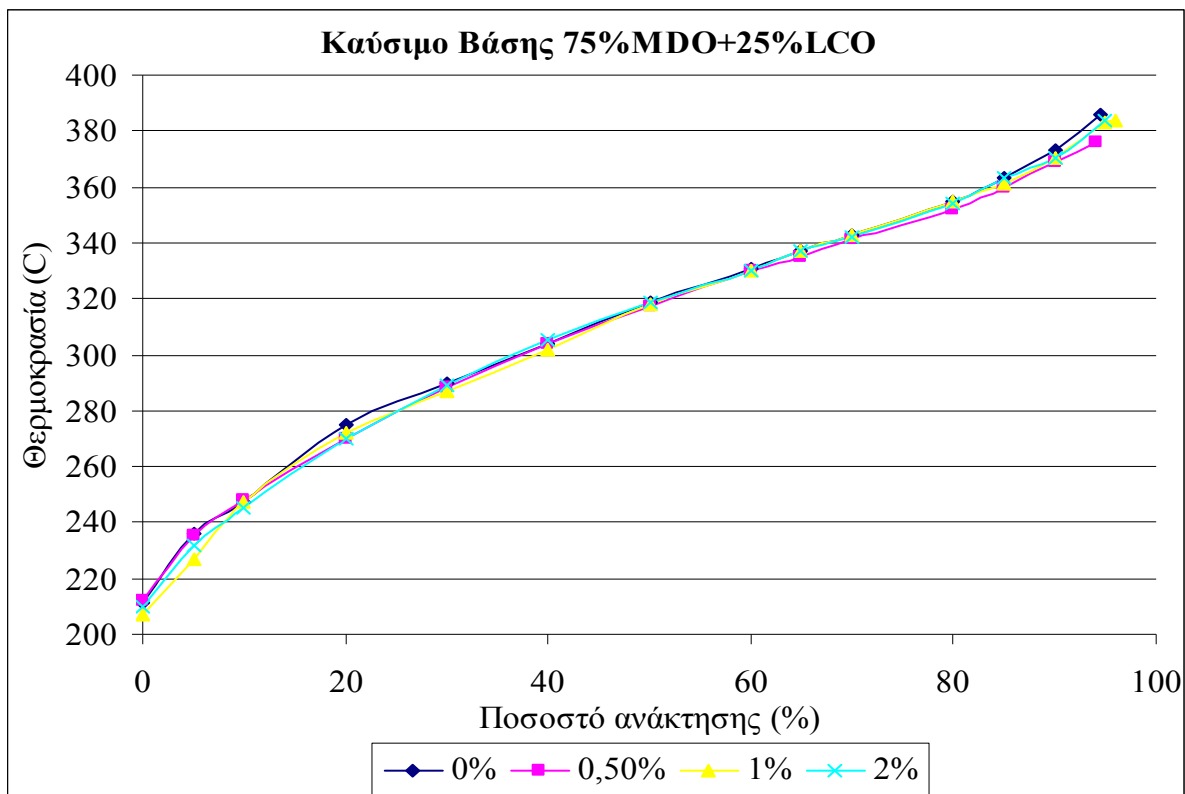
Διαφορετικά είναι τα αποτελέσματα για το ποσοστό ανάκτησης στο οποίο εμφανίζεται η ανώτερη θερμοκρασία. Ενώ στα μη επιμολυσμένα μίγματα η Τ.Σ.Ζ. παρατηρείται στην περιοχή του 95% της ανάκτησης, στα επιμολυσμένα μίγματα το ποσοστό αυτό κυμαίνεται ακόμα και κάτω από 90%. Η ύπαρξη των βαρύτερων συστατικών του λιπαντικού στο μίγμα οδηγεί σε μειωμένο ποσοστό ανάκτησης που θα εμφανιστεί η τελική θερμοκρασία και κατ' επέκταση και μειωμένο τελικό ποσοστό ανάκτησης. Το τελικό ποσοστό ανάκτησης στα καύσιμα βάσης κυμαίνεται στην περιοχή του 97 με 98 %, ενώ στα επιμολυσμένα μίγματα με 20% ULO είναι 95%.



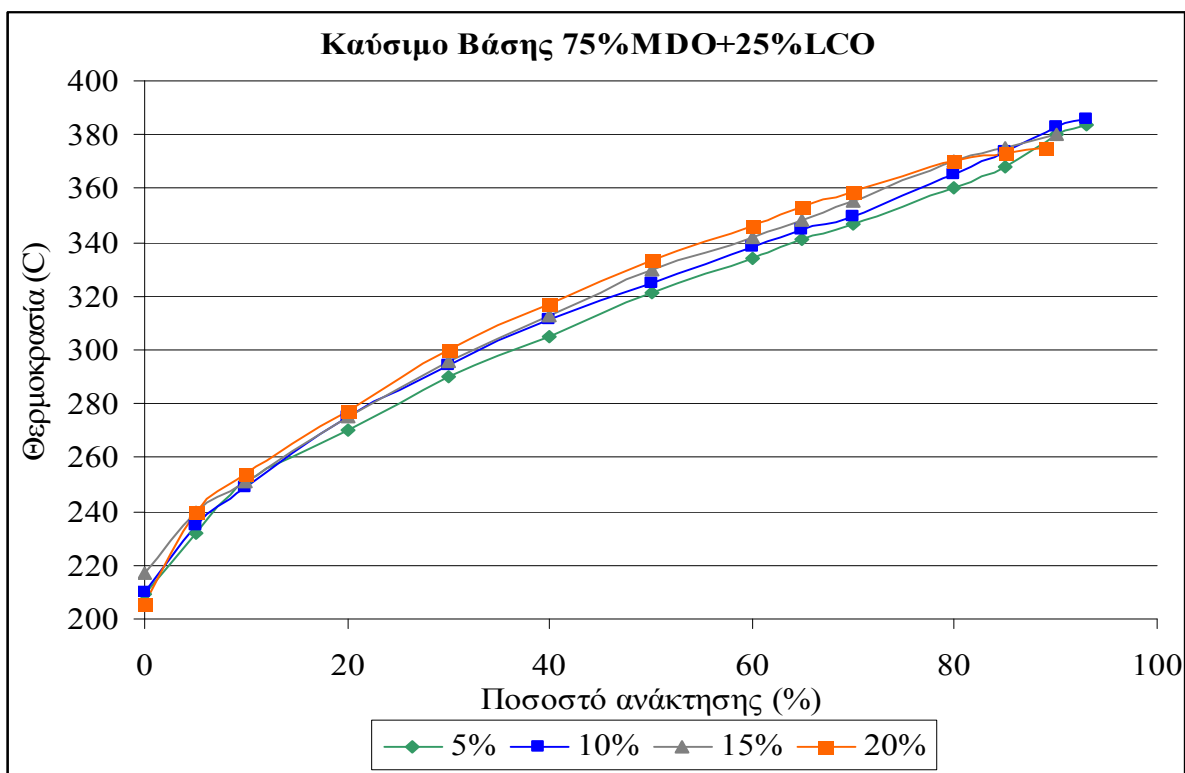
Σχήμα 18α. Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με καύσιμο βάσης 100% MDO για ποσοστά επιμόλυνσης 0%, 0,5% 1% και 2% ULO.



Σχήμα 18β. Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με καύσιμο βάσης 100% MDO για ποσοστά επιμόλυνσης 5%, 10% 15% και 20% ULO.



Σχήμα 19α. Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με καύσιμο βάσης 75% MDO+25%LCO για ποσοστά επιμόλυνσης 0%, 0,5% 1% και 2% ULO.



Σχήμα 19β. Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με καύσιμο βάσης 75% MDO+25%LCO για ποσοστά επιμόλυνσης 5%, 10% 15% και 20% ULO.

3η σειρά Πινάκων. Δείκτης Κετανίου

Για να υπολογιστεί ο δείκτης κετανίου σύμφωνα με το πιο πρόσφατο πρότυπο (ASTM D 4737) πρέπει να είναι γνωστή η πυκνότητα και οι θερμοκρασίες ανάκτησης σε 3 ποσοστά της απόσταξης, 10%, 50%, 90%.

Στα μίγματα στα οποία η απόσταξη σταμάτησε πριν το 90% δεν μπορεί να υπολογιστεί ο δείκτης κετανίου. Για τα μίγματα του είχαν ως καύσιμο βάσης το 80% M.D.O. + 20% mazout δεν μπόρεσε να υπολογιστεί ο δείκτης κετανίου καθώς δεν πραγματοποιήθηκε απόσταξη.

Πίνακας 10α. Δείκτες Κετανίου για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης 100% MDO

Καύσιμο βάσης 100% MDO				
		Ποσοστό επιμόλυνσης		
		0%	0,5%	1%
T ₁₀	°C	259	262	260
T ₅₀	°C	330	332	329
T ₉₀	°C	376	377	376
D	g/m ³	0,8663	0,8667	0,8668
B	-	-0,055	-0,057	-0,057
CCI	-	52,8	53,2	52,7

Πίνακας 10β. Δείκτες Κετανίου για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης 100% MDO

Καύσιμο βάσης 100% MDO				
		Ποσοστό επιμόλυνσης		
		2%	5%	10%
T ₁₀	°C	262	262	259
T ₅₀	°C	332	332	336
T ₉₀	°C	381	380	384
D	g/m ³	0,8672	0,868	0,8698
B	-	-0,058	-0,061	-0,067
CCI	-	53,0	52,7	51,8

Πίνακας 11α. Δείκτες Κετανίου για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
75% MDO+25% LCO

Καύσιμο βάσης 75% MDO+25% LCO					
		Ποσοστό επιμόλυνσης			
		0%	0,5%	1%	2%
T ₁₀	°C	247	248	247	245
T ₅₀	°C	331	317	318	319
T ₉₀	°C	376	369	370	370
D	g/m ³	0,8881	0,8888	0,8885	0,8889
B	-	-0,1248	-0,127	-0,1261	-0,1273
CCI	-	42,2	41,5	41,6	41,2

Πίνακας 11β. Δείκτες Κετανίου για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
75% MDO+25% LCO

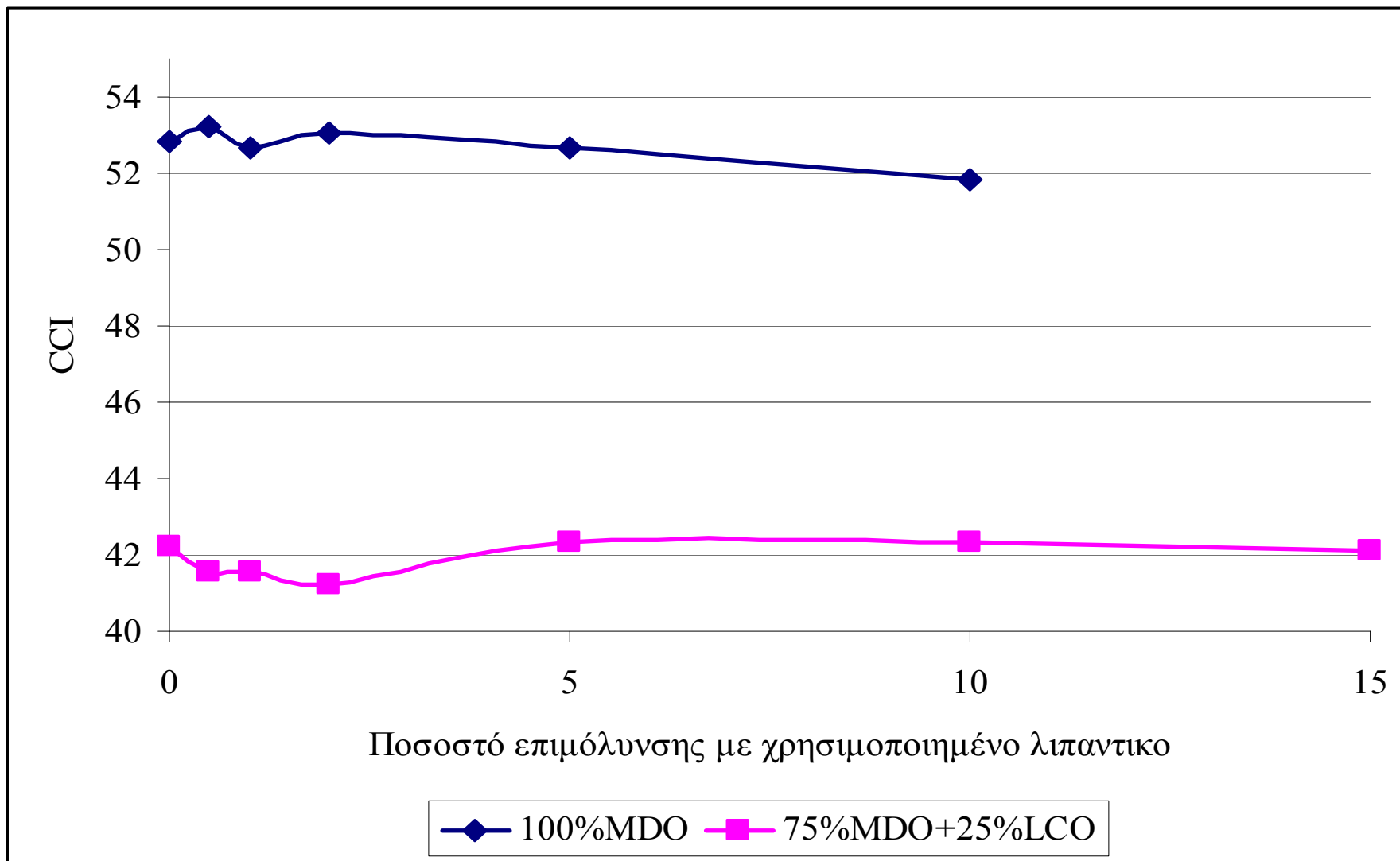
Καύσιμο βάσης 75% MDO+25% LCO					
		Ποσοστό επιμόλυνσης			
		5%	10%	15%	
T ₁₀	°C	251	249	251	
T ₅₀	°C	321	325	330	
T ₉₀	°C	380	383	380	
D	g/m ³	0,8891	0,8888	0,8901	
B	-	-0,1279	-0,127	-0,1309	
CCI	-	42,3	42,4	42,1	

Παρατηρήσεις στον δείκτη κετανίου

Τα μίγματα που είχαν καύσιμο βάσης το 100% MDO είχαν υψηλό δείκτη κετανίου. Τα μίγματα με χαμηλό ποσοστό επιμόλυνσης (έως 5%) είχαν δείκτη κετανίου στην περιοχή του 53 ενώ το μίγμα MDO +10%ULO είχε δείκτη κετανίου 51,8.

Η παρουσία ULO δεν μειώνει αξιοσημείωτα τον δείκτη κετανίου.

Τα μίγματα με καύσιμο βάσης 75% MDO + 25% LCO είχαν εμφανώς μικρότερο δείκτη κετανίου. Οι τιμές κυμαίνονταν μεταξύ 41,2 και 42,5. Αυτή η διαφορά των 10 περίπου μονάδων σε σχέση με το προηγούμενο καύσιμο οφείλεται στην παρουσία του LCO. Το πυρολυμένο ελαφρύ κυκλέλαιο αποτελείται από πολλούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που το καθιστούν δύσκολο στην καύση. Η ανάμιξη του με το παραφινικό MDO θα μειώσει τον αριθμό κετανίου του μίγματος. Η παρουσία του ULO δεν θα μεταβάλει τον δείκτη κετανίου. Στα μικρά ποσοστά επιμόλυνσης παρατηρείται μια μικρή μείωση του δείκτη αλλά καθώς η συγκέντρωση του ULO στο μίγμα αυξάνεται ο δείκτης κετανίου αυξάνεται και σταθεροποιείται στην περιοχή του δείκτη κετανίου του καυσίμου βάσης.



Σχήμα 20.
 Δείκτης κετανίου για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμων βάσης
 100% MDO και 75% MDO+25% LCO

4^η σειρά πινάκων Δείκτης Αρωματικότητας

Ο δείκτης αρωματικότητας θα υπολογιστεί με τον τύπο

$$CCAI = d - 80.6 - 140.7 \cdot \log\log(v + 0.85)$$

Ο όποιος εξαρτάται μόνο από την πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες στους 50 °C

Πίνακας 12α. Δείκτες αρωματικότητας για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
100% MDO

Καύσιμο βάσης 100% MDO					
		Ποσοστό επιμόλυνσης			
		0%	0,5%	1%	2%
d	kg/m ³	866,3	866,7	866,8	867,2
v (50 °C)	cSt	4,92	4,97	5,01	5,14
CCAI		802,3	802,4	802,2	801,9

Πίνακας 12β. Δείκτες αρωματικότητας για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
100% MDO

Καύσιμο βάσης 100% MDO					
		Ποσοστό επιμόλυνσης			
		5%	10%	15%	20%
d	kg/m ³	868	869,8	871,2	873,4
v (50 °C)	cSt	5,53	6,22	7,01	8,03
CCAI		800,5	799,1	797,2	795,9

Πίνακας 13α. Δείκτες αρωματικότητας για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
75% MDO+25% LCO

Καύσιμο βάσης 75% MDO+25% LCO					
		Ποσοστό επιμόλυνσης			
		0%	0,5%	1%	2%
d	kg/m ³	888,1	888,8	888,5	888,9
v (50 °C)	cSt	4,04	4,11	4,16	4,27
CCAI		830,2	830,3	829,6	829,2

Πίνακας 13β. Δείκτες αρωματικότητας για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
75% MDO+25% LCO

Καύσιμο βάσης 75% MDO+25% LCO					
		Ποσοστό επιμόλυνσης			
		5%	10%	15%	20%
d	kg/m ³	889,1	888,8	890,1	890,8
v (50 °C)	cSt	4,64	5,28	6,07	6,87
CCAI		826,8	822,7	820,0	817,4

Πίνακας 14α. Δείκτες αρωματικότητας για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
80% MDO+20% Mazout

Καύσιμο βάσης 80% MDO+20% Mazout					
		Ποσοστό επιμόλυνσης			
		0%	0,5%	1%	2%
d	kg/m ³	882,3	882,4	882,4	882,7
v (50 °C)	cSt	7,95	8,32	8,38	8,51
CCAI		805,1	804,0	803,9	803,8

Πίνακας 14β. Δείκτες αρωματικότητας για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
80% MDO+20% Mazout

Καύσιμο βάσης 80% MDO+20% Mazout					
		Ποσοστό επιμόλυνσης			
		5%	10%	15%	20%
d	kg/m ³	883,4	884,2	884,7	885,1
v (50 °C)	cSt	9,20	9,90	11,09	12,36
CCAI		802,6	801,6	799,5	797,4

Παρατηρήσεις στον δείκτη αρωματικότητας

Όλα τα μίγματα που παρασκευάστηκαν έχουν ποιότητα ανάφλεξης «Πολύ καλή έως Καλή» καθώς ο δείκτης αρωματικότητας τους κυμαίνεται στο εύρος 790 με 830.

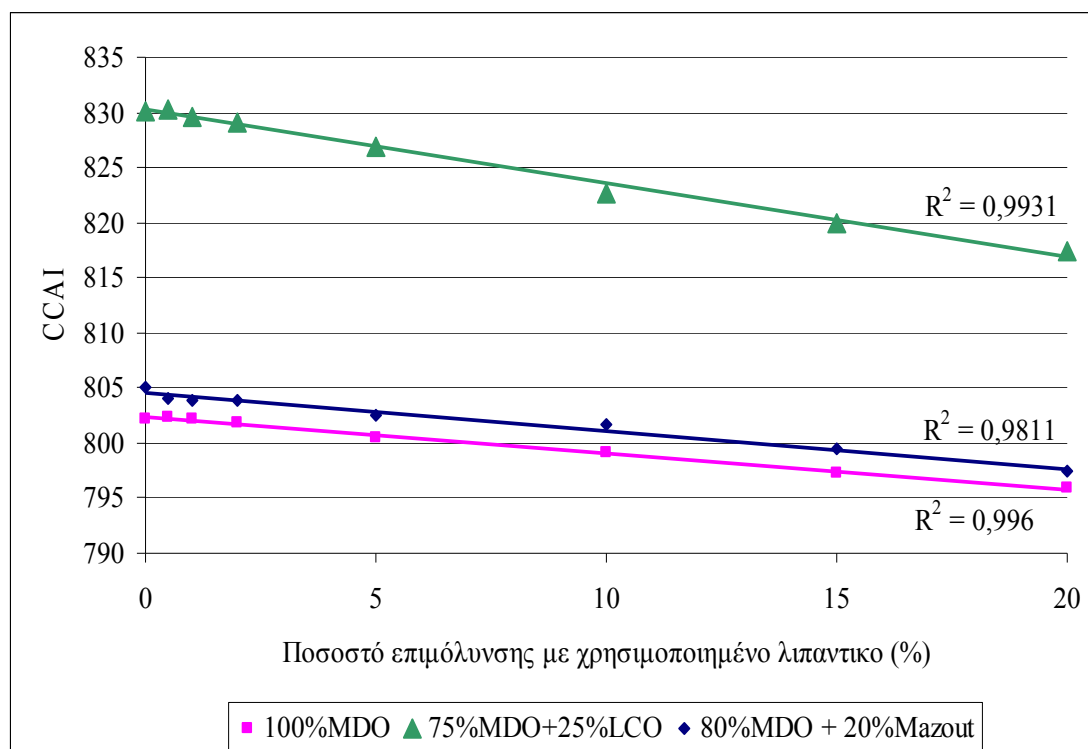
Συγκεκριμένα τα μίγματα που είχαν καύσιμο βάσης 100% MDO έχουν πολύ καλή ποιότητα καύσης. Η προσθήκη του ULO στο καύσιμο βελτιώνει τον δείκτη αρωματικότητας.

Τα μίγματα που είχαν καύσιμο βάσης το 75% MDO+25% LCO λόγω των αρωματικών υδρογονανθράκων του LCO έχουν χειρότερη ποιότητα αναφλέξεως από το MDO, παραμένοντας όμως στην ίδια κατηγορία με αυτό.

Τα μίγματα 80% MDO+20% Mazout έχουν χαμηλή τιμή του δείκτη αρωματικότητας, δηλαδή έχουν καλή ποιότητα ανάφλεξης. Η παρουσία του ULO όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις βελτιώνει τον δείκτη.

Ο λόγος για τον οποίο ο δείκτης αρωματικότητας μειώνεται (δηλαδή η ποιότητα καύσης είναι καλύτερη) καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ULO στο μίγμα οφείλεται στους παραφινικούς υδρογονάνθρακες του χρησιμοποιημένου λιπαντικού. Τα λιπαντικά περιέχουν παραφίνες οι οποίες έχουν πολύ καλή ποιότητα καύσης οπότε με την προσθήκη ULO στα καύσιμα βάσης η ποιότητα καύσης του μίγματος αυξάνεται.

Η σχέση που συνδέει την μεταβολή του CCAI με το ποσοστό επιμόλυνσης είναι γραμμική. Αυτό αποδεικνύεται από τις τιμές κοντά στην μονάδα του συντελεστή προσδιορισμού R^2 .



Σχήμα 21.

Δείκτης αρωματικότητας για τα επιμολυσμένα μίγματα όλων των καυσίμων βάσης

5^η σειρά πινάκων: Micro Carbon Residue

Το εξανθράκωμα αποτελεί μια πολύτιμη εργαστηριακή διαδικασία για τον καθορισμό του ποσοστού της πιθανής επιμόλυνσης του καυσίμου με χρησιμοποιημένο λιπαντικό.

Πίνακας 15. Εξανθράκωμα για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης 100% MDO

Καύσιμο Βάσης	Ποσοστό επιμόλυνσης	Μικρά Φιαλίδια (περ. 1,5 g)	Μεγάλα Φιαλίδια (περ. 3 g)
		Ποσοστό %	Ποσοστό %
100% MDO	0%	0,00	0,00
	0,5%	0,05	0,00
	1%	0,03	0,00
	2%	0,03	0,03
	5%	0,11	0,06
	10%	0,23	-
	15%	0,36	-
	20%	0,52	-

Πίνακας 16. Εξανθράκωμα για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης 75% MDO +25% LCO

Καύσιμο Βάσης	Ποσοστό επιμόλυνσης	Μικρά Φιαλίδια (περ. 1,5 g)	Μεγάλα Φιαλίδια (περ. 3 g)
		Ποσοστό %	Ποσοστό %
75% MCO + 25% LCO	0%	0,01	0,00
	0,5%	0,02	0,01
	1%	0,04	0,04
	2%	0,10	0,08
	5%	0,15	0,12
	10%	0,29	-
	15%	0,45	-
	20%	0,58	-

Σημείωση: Όταν το ποσοστό του εξανθρακώματος είναι κάτω από 0,2%, πραγματικές τιμές θα θεωρηθούν αυτές που ελήφθησαν από την μέτρηση με τα μεγάλα φιαλίδια. Όταν το ποσοστό είναι πάνω από 0,2% τότε οι τιμές θα είναι αυτές που μετρήθηκαν με τα μικρά φιαλίδια.

Αντιθέτως για το μαζούτ (παρακάτω) όταν το ποσοστό του εξανθρακώματος είναι μεγαλύτερο από 1%, πραγματικές τιμές θεωρούνται οι υπολογισμένες με την ποσότητα των 0,5g.

Πίνακας 17. Εξανθράκωμα για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης
80% MDO +20% Mazout

Καύσιμο Βάσης	Ποσοστό επιμόλυνσης με ULO (%)	Μικρά Φιαλίδια (περ. 1,5 g)	Μικρά Φιαλίδια (περ. 0,5 g)
		Ποσοστό %	Ποσοστό %
80% MDO + 20% Mazout	0	1,68	1,47
	0,5	1,68	1,45
	1	1,72	1,45
	2	1,71	1,45
	5	1,79	1,54
	10	1,83	1,57
	15	1,91	1,69
	20	1,98	1,73

Πίνακας 18. Εξανθράκωμα στο 10% υπολείμματος απόσταξης για μίγμα καυσίμου βάσης 100% MDO.

Καύσιμο Βάσης	Ποσοστό επιμόλυνσης με ULO (%)	Μικρά Φιαλίδια (περ. 1,5 g)	Μεγάλα Φιαλίδια (περ. 3 g)
		Ποσοστό %	Ποσοστό %
100% MDO (10% υπολείμματος απόσταξης)	0	0,03	0,03
	0,5	0,06	0,07
	1	0,11	0,07
	2	0,05	0,10
	5	0,13	0,15
	10	0,29	-
	15	0,41	-
	20	0,67	-

Πίνακας 19. Εξανθράκωμα στο 10% υπολείμματος απόσταξης για μίγμα καυσίμου βάσης 75% MDO +25% LCO

Καύσιμο Βάσης	Ποσοστό επιμόλυνσης με ULO (%)	Μικρά Φιαλίδια (περ. 1,5 g)	Μεγάλα Φιαλίδια (περ. 3 g)
		Ποσοστό %	Ποσοστό %
75% MCO + 25% LCO (10% υπολείμματος απόσταξης)	0	0,07	0,10
	0,5	0,05	0,09
	1	0,07	0,11
	2	0,09	0,12
	5	0,13	0,19
	10	0,26	-
	15	0,51	-
	20	0,66	-

Πίνακας 20. Εξανθράκωμα για το ULO και το μαζούτ.

Μίγμα	Μικρά Φιαλίδια (περ. 0,5 g)	Μικρά Φιαλίδια (περ. 0,15 g)
	Ποσοστό %	Ποσοστό %
100% ULO	2,97	2,67
100% Mazout	8,27	7,62

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM 4530 εάν το εξανθράκωμα είναι μεταξύ 1 και 5% τότε το πραγματικό ποσοστό εξανθρακώματος είναι αυτό που μετρήθηκε με τα μικρά φιαλίδια που περιέχουν 0,5g. Αντιθέτως όταν το εξανθράκωμα είναι μεγαλύτερο από 5% οι πραγματικές του τιμές είναι αυτές που μετριοούνται με φιαλίδια που περιέχουν 0,15g. Το εξανθράκωμα του ULO είναι 2,97% ενώ το εξανθράκωμα του το Μαζούτ είναι 7,62%

Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος.

Το καύσιμο βάσης MDO όπως και το χρησιμοποιημένο λιπαντικό έχουν ένα ποσοστό εξανθρακώματος. Στην ιδανική θεωρητική περίπτωση, το μίγμα MDO και ULO διαφόρων αναλογιών κατά βάρος θα έπρεπε να έχουν ποσοστό εξανθρακώματος ίσο με την κατά βάρος αναλογία των 2 συστατικών. Ο τύπος που θα δώσει το θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος είναι:

$$Carbon\ Re\ sidue = x \cdot CR_{ULO} + (1 - x) \cdot CR_{K.B.} \quad (1)$$

όπου

x η κατά βάρος αναλογία του ULO

CR_{ULO} το εξανθράκωμα του ULO

CR_{K.B.} το εξανθράκωμα του καυσίμου βάσης.

Πίνακας 21. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος για μίγματα με καύσιμο βάσης 100% MDO.

Καύσιμο Βάσης	Ποσοστό επιμόλυνσης (%)	Θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος (% m/m)	Πειραματικό ποσοστό εξανθρακώματος (% m/m)
100% MDO	0	0,00	0,00
	0,5	0,01	0,00
	1	0,03	0,00
	2	0,06	0,03
	5	0,15	0,06
	10	0,30	0,23
CR _{ULO} =2,97%	15	0,45	0,36
CR _{K.B} =0%	20	0,59	0,52

Πίνακας 22. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος για μίγματα με καύσιμο βάσης 75% MDO+ 25%LCO.

Καύσιμο Βάσης	Ποσοστό επιμόλυνσης (%)	Θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος (% m/m)	Πειραματικό ποσοστό εξανθρακώματος (% m/m)
	0	0,00	0,00
75% MDO + 25% LCO	0,5	0,01	0,01
	1	0,03	0,04
	2	0,06	0,08
	5	0,15	0,12
	10	0,30	0,29
	CR _{ULO} =2,97%	15	0,45
CR _{K,B} =0%	20	0,59	0,58

Το θεωρητικό ποσοστό επιμόλυνσης των μιγμάτων που έχουν ως καύσιμο βάσης το 80% MDO + 20% Mazout μπορεί να βρεθεί με 2 τρόπους. Ο πρώτος είναι να θεωρηθεί το μίγμα 80% MDO +20% Mazout, ως ένα συστατικό και να χρησιμοποιηθεί το ήδη γνωστό ποσοστό εξανθρακώματος. Ο δεύτερος τρόπος είναι το MDO και το mazout να θεωρηθούν ως 2 ξεχωριστά συστατικά, και το θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος να υπολογιστεί με βάση τα ήδη γνωστά ποσοστά εξανθρακώματος αυτών των συστατικών.

Το καύσιμο βάσης 80% MDO +20% Mazout θεωρητικά θα έπρεπε να έχει ποσοστό εξανθρακώματος:

$$\text{Carbon Residue} = 20\% \cdot 7,62\% + 80\% \cdot 0\% = 1,52\%$$

Το ποσοστό του εξανθρακώματος έχει υπολογιστεί ίσο με:

$$\text{CR}_{80\% \text{ MDO} + 20\% \text{ Mazout}} = 1,47\%. \text{ Η διαφορά των 2 τιμών είναι μικρή.}$$

Το θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος θα υπολογιστεί και με τους 2 τρόπους ώστε να βρεθεί η μεθοδολογία που δίνει το πλησιέστερο αποτέλεσμα στα πειραματικά δεδομένα.

Σημείωση.

Ο ορισμός "θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος" δεν είναι απολύτως ακριβής καθώς για τον υπολογισμό του χρησιμοποιήθηκαν πειραματικές τιμές των συστατικών των μιγμάτων. Το πιθανό σφάλμα που έγινε κατά τον υπολογισμό του εξανθρακώματος των συστατικών θα εισέρθει και στην "θεωρητική τιμή". Παρόλα αυτά προτιμήθηκε ο ορισμός "θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος" από τον όρο "υπολογισθέν ποσοστό εξανθρακώματος".

Πίνακας 23. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος για μίγματα με καύσιμο βάσης 80% MDO+ 20% Mazout.

Καύσιμο Βάσης	Ποσοστό επιμόλυνσης	Θεωρητικό ποσοστό εξαν. (α)	Θεωρητικό ποσοστό εξαν. (β)	Πειραματικό ποσοστό εξάν
		Ποσοστό %		Ποσοστό %
80% MDO + 20% Mazout	0%	1,47	1,52	1,47
	0,5%	1,48	1,53	1,45
	1%	1,48	1,54	1,45
	2%	1,50	1,55	1,45
	5%	1,54	1,58	1,54
CR _{80% MDO +20% Mazout} = 1,47%	10%	1,62	1,64	1,57
CR _{ULO} =2,97%	15%	1,69	1,70	1,69
CR _{K.B} =0%	20%	1,77	1,75	1,73

Και οι 2 μεθοδολογίες δίνουν κοντινά αποτελέσματα. Θα προτιμηθεί η πρώτη καθώς τα αποτελέσματα είναι πλησιέστερα στα πραγματικά στα μικρά ποσοστά επιμόλυνσης.

Οι επόμενοι πίνακες αναφέρονται στην προσπάθεια να υπολογιστεί το ποσοστό επιμόλυνσης με ULO ενός μίγματος του οποίου είναι γνωστή η πειραματική τιμή του εξανθρακώματος και το ποσοστό εξανθρακώματος των συστατικών του. Ο τύπος που θα υπολογίσει το ποσοστό επιμόλυνσης είναι:

$$\%ULO = \frac{\%C.R._{exp.} - \%C.R._{K.B.}}{\%C.R._{ULO} - \%C.R._{K.B.}} \quad (2)$$

Ο τύπος αυτός προκύπτει εάν λυθεί η εξίσωση (1) ως προς x.

Πίνακας 24. Υπολογισμός ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα με καύσιμο βάσης 100% MDO.

Καύσιμο Βάσης	Πειραματικό ποσοστό εξάνθρακώματος (% m/m)	Πραγματικό Ποσοστό επιμόλυνσης (%)	Υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης (%)
100% MDO	0,00	0	0,00
	0,00	0,5	0,00
	0,00	1	0,00
	0,03	2	0,90
	0,06	5	2,10
	0,23	10	7,83
CR _{ULO} =2,97%	0,36	15	12,16
C.R. _{K.B.} =0%	0,52	20	17,67

Πίνακας 25. Υπολογισμός ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα με καύσιμο βάσης 75% MDO+ 25% LCO.

Καύσιμο Βάσης	Πειραματικό ποσοστό εξάνθρακώματος (% m/m)	Πραγματικό Ποσοστό επιμόλυνσης (%)	Υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης (%)
75% MDO + 25% LCO	0,00	0	0,00
	0,01	0,5	0,34
	0,04	1	1,43
	0,08	2	2,67
	0,12	5	4,14
	0,29	10	9,86
CR _{ULO} =2,97%	0,45	15	15,01
C.R. _{K.B.} =0%	0,58	20	19,52

Πίνακας 26. Υπολογισμός ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα με καύσιμο βάσης 80% MDO+ 20% Mazout.

Καύσιμο Βάσης	Πειραματικό ποσοστό εξάνθρακώματος (% m/m)	Πραγματικό Ποσοστό επιμόλυνσης (%)	Υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης (%)
80% MDO + 20% Mazout	1,47	0	0,00
	1,45	0,5	-1,15
	1,45	1	-1,12
	1,45	2	-1,57
	1,54	5	4,65
	1,57	10	6,86
C.R. _{ULO} =2,67%	1,69	15	14,90
C.R. _{K.B.} =1,47%	1,73	20	17,50

Παρατηρήσεις στο ποσοστό εξανθρακώματος με την μέθοδο Micro.

Τα καύσιμα βάσης 100% MDO και 75% MDO +25% LCO λόγω της καθαρότητας τους είχαν μηδενικό ποσοστό εξανθρακώματος. Αντιθέτως το 80% MDO + 20% Mazout είχε ποσοστό εξανθρακώματος κοντά στο 1,5%. Η αύξηση του ποσοστού εξανθρακώματος συναρτῆσει του ποσοστού επιμόλυνσης είναι σχεδόν γραμμική σε όλα τα καύσιμα βάσης. Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι μεγαλύτερος από 0,96 σε όλα καύσιμα βάσης (Σχήμα 22)

Στα μικρά ποσοστά επιμόλυνσης (κάτω από 5%) δεν ισχύει η γραμμικότητα καθώς το εξανθράκωμα έχει πολύ έντονη διακύμανση. Στα μίγματα με καύσιμο βάσης μαζούτ ισχύει το παράδοξο πως το εξανθράκωμα των επιμολυσμένων με βαρύτερα συστατικά είναι μικρότερο από το ίδιο το καύσιμο βάσης. Αυτό οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα κατά την μέτρηση.

Το εξανθράκωμα εξαρτάται έντονα από την ποσότητα του μίγματος που θα τοποθετηθεί στα φιαλίδια. Εάν το καύσιμο βάσης είναι καθαρό τότε πρέπει να τοποθετηθεί μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος στο φιαλίδιο. Αντιθέτως εάν το καύσιμο αποτελείται από βαρύτερα συστατικά η ποσότητα πρέπει να είναι μικρότερη. Η μέτρηση στο τελευταίο 10% της απόσταξης έγινε για να υπάρξει σαφής εικόνα ως προς την κατάταξη των καυσίμων. Θεωρητικά το εξανθράκωμα στο τελευταίο 10% της απόσταξης πρέπει να είναι πάντα μεγαλύτερο από το εξανθράκωμα σε ολόκληρο το καύσιμο. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό συνέβη, αν και σε ορισμένες υπήρξαν αποκλίσεις από την παραπάνω θεωρία.

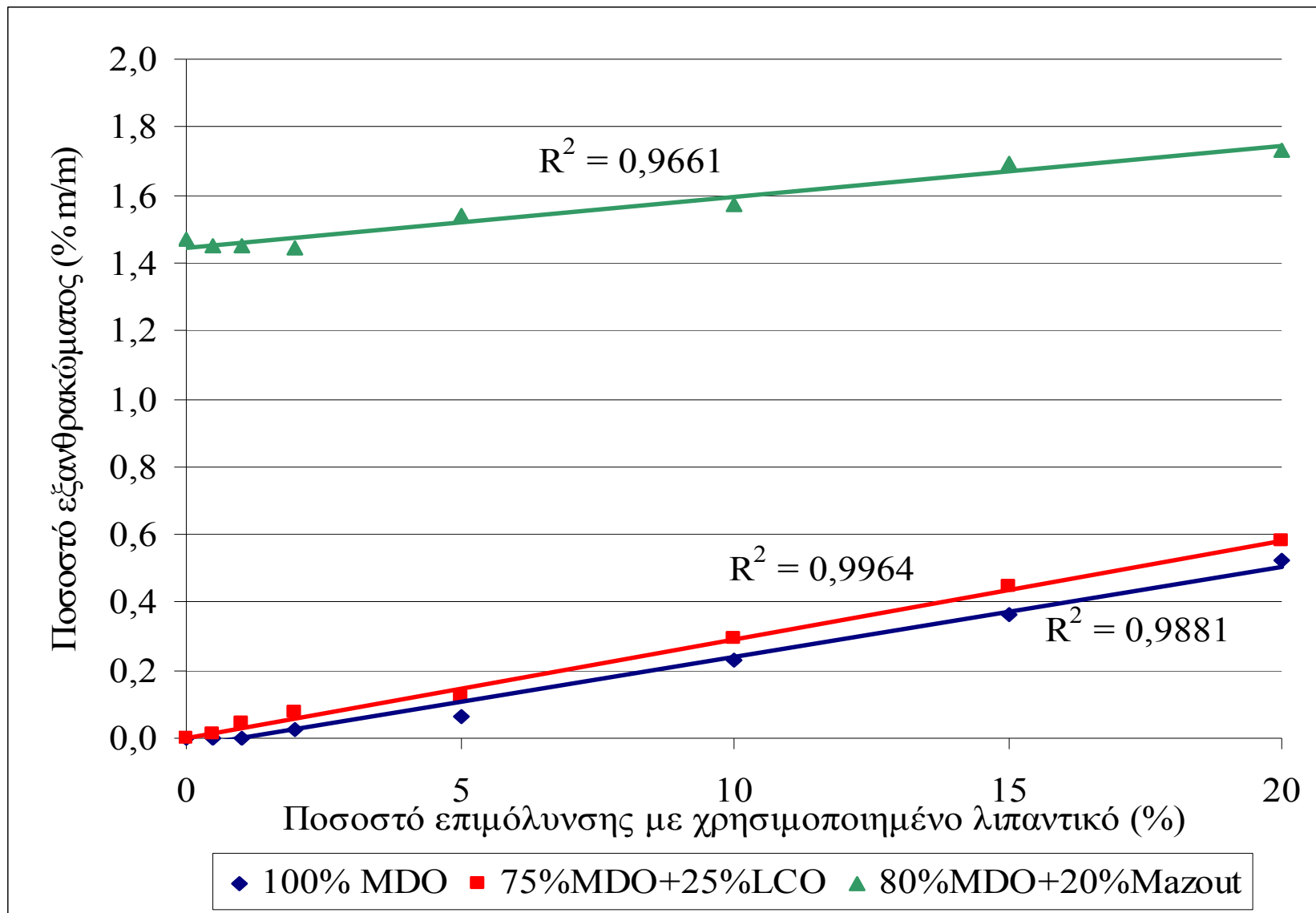
Οι τιμές του θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος δεν διαφέρουν σε μεγάλο ποσοστό από τις πειραματικές τιμές. Η θεωρία που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό τους στηρίζεται στο γεγονός της γραμμικής σχέσης μεταξύ του εξανθρακώματος και του ποσοστού επιμόλυνσης. Όταν είναι γνωστό το εξανθράκωμα στα επιμέρους συστατικά ενός μίγματος, τότε το εξανθράκωμα του μίγματος θα είναι ανάλογο της κατά βάρος αναλογία των συστατικών στο μίγμα.

Η παραπάνω παραδοχή φαίνεται να ισχύει στην μέτρηση εξανθρακώματος με την μέθοδο Micro Carbon Residue. Οι αποκλίσεις του ποσοστού εξανθρακώματος που παρουσιάστηκαν σε όλα τα μίγματα δεν είναι μεγαλύτερες από 0,08% m/m με τα περισσότερα να κυμαίνονται κάτω από 0,05% m/m

Γνωρίζοντας τα ποσοστά εξανθρακώματος των επιμέρους συστατικών μπορεί να εφαρμοστεί και η αντίστροφη διαδικασία. Δηλαδή εάν μετρηθεί το εξανθράκωμα ενός μίγματος με γνωστά συστατικά αλλά άγνωστη κατά βάρος αναλογία είναι δυνατή η εξεύρεση αυτής της αναλογίας. Στα μίγματα που εφαρμόστηκε η παραπάνω πρόταση τα αποτελέσματα διέφεραν.

Για μίγματα με ποσοστό επιμόλυνσης άνω του 5% η μέγιστη διαφορά μεταξύ πραγματικού και υπολογισθέντος ποσοστού επιμόλυνσης ήταν 3,5%. Οι περισσότερες διαφορές κυμαινόταν κοντά στο 1,5 με 2%. Πρακτικά αυτό σημαίνει πως ένα μίγμα 10% ULO θα δώσει υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης από 8 έως 12%.

Για τα μίγματα με μικρά ποσοστά επιμόλυνσης (κάτω του 5%) η μέθοδος δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα που υπολογίζονται είναι ακόμα και αρνητικά το οποίο προκύπτει από την ακανόνιστη μεταβολή του εξανθρακώματος στα μικρά ποσοστά επιμόλυνσης. Παρόλα αυτά σε ορισμένα μίγματα το υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης είναι αρκετά κοντά στο πραγματικό, κάτι το οποίο αφήνει περιθώρια για καλύτερα αποτελέσματα στην περιοχή αυτή.



Σχήμα 22. Ποσοστό εξανθρακώματος Micro Carbon Residue όλων των μιγμάτων συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης με χρησιμοποιημένο λιπαντικό

6^η σειρά πινάκων. Ramsbottom Carbon Residue

Πίνακας 27. Υπόλειμμα και εξανθράκωμα στην συσκευή Ramsbottom για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης 100% MDO

Καύσιμο βάσης 100% MDO					
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	375 °C	400 °C	425 °C	450 °C	550 °C
0%	22,97	4,77	1,31	0,49	0,07
0,5%	22,70	5,09	1,27	0,48	0,07
1%	23,60	4,82	1,54	0,52	0,13
2%	24,90	5,68	1,55	0,54	0,12
5%	25,87	6,31	1,69	0,66	0,16
10%	30,15	9,10	2,94	0,74	0,27
15%	33,82	9,47	3,24	0,82	0,35
20%	36,99	12,14	4,18	0,99	0,40

Πίνακας 28. Υπόλειμμα και εξανθράκωμα στην συσκευή Ramsbottom για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης 75% MDO +25% LCO

Καύσιμο βάσης 75% MDO + 25% LCO					
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	375 °C	400 °C	425 °C	450 °C	550 °C
0%	17,72	2,10	2,10	0,48	0,04
0,5%	17,85	2,46	2,46	0,52	0,06
1%	18,02	2,14	2,14	0,49	0,06
2%	18,01	2,86	2,86	0,56	0,07
5%	19,38	3,75	3,75	0,65	0,11
10%	21,55	4,49	4,49	0,88	0,27
15%	27,17	7,61	7,61	1,04	0,37
20%	30,97	9,65	9,65	1,09	0,43

Πίνακας 29. Υπόλειμμα και εξανθράκωμα στην συσκευή Ramsbottom για επιμολυσμένα μίγματα καυσίμου βάσης 80% MDO +20% Mazout

Καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout					
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	375 °C	400 °C	425 °C	450 °C	550 °C
0%	41,26	17,60	11,03	4,69	1,31
0,5%	42,58	17,50	11,29	4,86	1,33
1%	42,71	17,72	10,99	4,70	1,35
2%	42,61	17,98	11,40	4,86	1,34
5%	45,35	18,06	11,73	4,90	1,41
10%	47,66	18,51	12,31	5,10	1,50
15%	49,45	19,77	13,65	5,21	1,60
20%	51,25	20,25	14,31	5,40	1,78

Πίνακας 30. Υπόλειμμα και εξανθράκωμα στην συσκευή Ramsbottom για το ULO και το Mazout.

Θερμοκρασία /Μίγμα	375 °C	400 °C	425 °C	450 °C	550 °C
100% ULO	83,25	66,67	25,10	7,3	2,5
100% Mazout	90,33	81,6	49,5	21,6	6,9

Όπως και στην προηγούμενη μέθοδο θα υπολογιστεί το θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος καθώς και το ποσοστό επιμόλυνσης των καυσίμων βάσης που εξαρτάται από το θεωρητικό ποσοστό εξανθρακώματος. Όλοι οι υπολογισμοί θα γίνουν και για τις 5 θερμοκρασίες.

Πίνακας 31α. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 100% MDO.

Καύσιμο βάσης 100% MDO						
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	375 °C			400 °C		
	Π.Π.Ε.* (% m/m)	Θ.Π.Ε.** (% m/m)	Υ.Π.Ε*** (%)	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε (%)
0%	22,97	22,97	0,00	4,77	4,77	0,00
0,5%	22,70	23,27	-0,45	5,09	5,08	0,51
1%	23,60	23,57	1,04	4,82	5,39	0,07
2%	24,90	24,18	3,20	5,68	6,01	1,46
5%	25,87	25,99	4,81	6,31	7,87	2,48
10%	30,15	29,00	11,92	9,10	10,96	7,00
15%	33,82	32,01	17,99	9,47	14,06	7,59
20%	36,99	35,03	23,25	12,14	17,15	11,90

- * Π.Π.Ε.: Πειραματικό Ποσοστό Εξανθρακώματος
- ** Θ.Π.Ε.: Θεωρητικό Ποσοστό Εξανθρακώματος
- *** Υ.Π.Ε.: Υπολογισθέν Ποσοστό Επιμόλυνσης

Πίνακας 31β. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 100% MDO.

Καύσιμο βάσης 100% MDO						
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	425 °C			450 °C		
	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε. (%)	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε. (%)
0%	1,31	1,31	0,00	0,49	0,49	0,00
0,5%	1,27	1,43	-0,20	0,48	0,52	-0,15
1%	1,54	1,55	0,95	0,52	0,56	0,44
2%	1,55	1,79	0,99	0,54	0,63	0,74
5%	1,69	2,50	1,56	0,66	0,83	2,57
10%	2,94	3,69	6,85	0,74	1,17	3,68
15%	3,24	4,88	8,08	0,82	1,51	4,85
20%	4,18	6,07	12,04	0,99	1,85	7,35

Πίνακας 31γ. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 100% MDO.

Καύσιμο βάσης 100% MDO			
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	550 °C		
	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε. (%)
0%	0,07	0,07	0,00
0,5%	0,07	0,08	0,03
1%	0,13	0,09	2,58
2%	0,12	0,12	1,96
5%	0,16	0,19	3,69
10%	0,27	0,31	8,45
15%	0,35	0,42	12,01
20%	0,40	0,54	13,85

Πίνακας 32α. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 75% MDO + 25% LCO.

Καύσιμο βάσης 75% MDO + 25% LCO						
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	375 °C			400 °C		
	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε (%)	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε (%)
0%	17,72	17,72	0,00	2,10	2,10	0,00
0,5%	17,85	18,05	0,21	2,46	2,42	0,56
1%	18,02	18,38	0,47	2,14	2,74	0,06
2%	18,01	19,04	0,45	2,86	3,37	1,18
5%	19,38	21,03	2,54	3,75	5,29	2,57
10%	21,55	24,34	5,86	4,49	8,49	3,70
15%	27,17	27,66	14,43	7,61	11,68	8,54
20%	30,97	30,97	20,23	9,65	14,88	11,69

Πίνακας 32β. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 75% MDO + 25% LCO

Καύσιμο βάσης 75% MDO + 25% LCO						
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	425 °C			450 °C		
	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε (%)	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε (%)
0%	1,14	1,14	0,00	0,48	0,48	0,00
0,5%	1,08	1,26	-0,25	0,52	0,51	0,60
1%	1,13	1,38	-0,03	0,49	0,55	0,13
2%	1,52	1,62	1,59	0,56	0,61	1,15
5%	2,06	2,33	3,84	0,65	0,81	2,53
10%	2,91	3,53	7,38	0,88	1,13	5,89
15%	3,62	4,72	10,34	1,04	1,46	8,17
20%	3,80	5,91	11,09	1,09	1,79	8,88

Πίνακας 32γ. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 75% MDO + 25% LCO

Καύσιμο βάσης 75% MDO + 25% LCO			
Θερμοκρασία / Ποσοστό επιμόλυνσης	550 °C		
	Π.Π.Ε. (% m/m)	Θ.Π.Ε. (% m/m)	Υ.Π.Ε (%)
0%	0,04	0,04	0,00
0,5%	0,06	0,05	0,84
1%	0,06	0,06	0,95
2%	0,07	0,09	1,32
5%	0,11	0,16	2,84
10%	0,27	0,28	9,59
15%	0,37	0,40	13,79
20%	0,43	0,52	16,57

Για τα μίγματα με καύσιμο βάσης το 80% MDO + 20% Mazout, υπάρχουν 2 τρόποι υπολογισμού του θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος. Οι τρόποι αυτοί είναι οι ίδιοι που αναφέρθηκαν στη μέθοδο Micro.

1. Θεώρηση του μίγματος 80% MDO + 20% Mazout ως ένα συστατικό με γνωστό εξανθράκωμα για κάθε θερμοκρασία.
2. Θεώρηση του MDO και του Mazout ως ξεχωριστά συστατικά με γνωστό εξανθράκωμα για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 33α. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 80% MDO + 20% Mazout

Καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout								
Θερμ.	375 °C				400 °C			
Ποσοστ Επιμολ.	Π.Π.Ε. (%m/m)	Θ.Π.Ε. (%m/m) (1)	Θ.Π.Ε. (%m/m) (2)	Υ.Π.Ε (%)	Π.Π.Ε. (%m/m)	Θ.Π.Ε. (%m/m) (1)	Θ.Π.Ε. (%m/m) (2)	Υ.Π.Ε (%)
0%	41,26	41,26	36,44	0,00	17,60	17,60	20,14	0,00
0,5%	42,58	41,47	36,67	3,16	17,50	17,85	20,37	-0,20
1%	42,71	41,68	36,90	3,45	17,72	18,09	20,60	0,25
2%	42,61	42,10	37,37	3,23	17,98	18,58	21,07	0,77
5%	45,35	43,36	38,78	9,74	18,06	20,06	22,46	0,95
10%	47,66	45,46	41,12	15,25	18,51	22,51	24,79	1,85
15%	49,45	47,56	43,46	19,52	19,77	24,97	27,12	4,43
20%	51,25	49,66	45,80	23,80	20,25	27,42	29,45	5,40

Πίνακας 33β. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 80% MDO + 20% Mazout

Καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout								
Θερμ.	425 °C				450 °C			
Ποσοστ Επιμολ.	Π.Π.Ε. (%m/m)	Θ.Π.Ε. (%m/m) (1)	Θ.Π.Ε. (%m/m) (2)	Υ.Π.Ε. (%)	Π.Π.Ε. (%m/m)	Θ.Π.Ε. (%m/m) (1)	Θ.Π.Ε. (%m/m) (2)	Υ.Π.Ε. (%)
0%	11,03	11,03	10,95	0,00	4,69	4,69	4,71	0,00
0,5%	11,29	11,10	11,02	1,80	4,86	4,70	4,72	6,33
1%	10,99	11,18	11,09	-0,32	4,70	4,72	4,74	0,38
2%	11,40	11,32	11,23	2,59	4,86	4,74	4,76	6,51
5%	11,73	11,74	11,66	4,93	4,90	4,82	4,84	8,05
10%	12,31	12,44	12,36	9,07	5,10	4,95	4,97	15,71
15%	13,65	13,14	13,07	18,58	5,21	5,08	5,10	19,92
20%	14,31	13,85	13,78	23,29	5,40	5,21	5,23	27,20

Πίνακας 33γ. Υπολογισμός θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και ποσοστού επιμόλυνσης για μίγματα καυσίμου βάσης 80% MDO + 20% Mazout

Καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout				
Θερμοκρ.	550 °C			
Ποσοστό Επιμολ.	Πειραματικό Εξανθράκωμα (%m/m)	Θεωρητικό Εξανθράκωμα (%m/m) (1)	Θεωρητικό Εξανθράκωμα. (%m/m) (2)	Υπολογισθέν Ποσοστό Επιμόλυνσης (%)
0%	11,03	11,03	10,95	0,00
0,5%	11,29	11,10	11,02	1,80
1%	10,99	11,18	11,09	-0,32
2%	11,40	11,32	11,23	2,59
5%	11,73	11,74	11,66	4,93
10%	12,31	12,44	12,36	9,07
15%	13,65	13,14	13,07	18,58
20%	14,31	13,85	13,78	23,29

Παρατηρήσεις στα αποτελέσματα της μεθόδου Ramsbottom.

Το υπόλειμμα μετρήθηκε στις θερμοκρασίες 375 °C, 400 °C, 425 °C και 450 °C, ενώ το εξανθράκωμα στην θερμοκρασία των 550 °C. Η σχέση του ποσοστού υπολείμματος και εξανθρακώματος συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης για σταθερή θερμοκρασία είναι σχεδόν γραμμική. Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι μεγαλύτερος από 0,95 σε όλες τις περιπτώσεις.

Η σχέση του ποσοστού εξανθρακώματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για σταθερό ποσοστό επιμόλυνσης είναι υπερβολική. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 26 όπου το καύσιμο βάσης είναι το 100% MDO. Στα υπόλοιπα δυο σχήματα η συνάρτηση έχει κάποιες αποκλίσεις αλλά αυτό οφείλεται σε πιθανά σφάλματα μετρήσεων.

Όπως και στην προηγούμενη μέθοδο έτσι και στην παρούσα έγινε υπολογισμός του θεωρητικού ποσοστού εξανθρακώματος και υπολείμματος με βάση τα δεδομένα από τα επιμέρους συστατικά των μιγμάτων αλλά επίσης έγινε προσπάθεια να ανιχνευτεί το ποσοστό επιμόλυνσης από τις πειραματικές τιμές. Τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά σε σχέση με την μέθοδο Micro.

Πρώτα από όλα οι διαφορές στα ποσοστά υπολείμματος ήταν ακόμη και 10% σε ορισμένα δείγματα για τις χαμηλές θερμοκρασίες. Στις υψηλότερες (425 °C, 450 °C) οι διαφορές ήταν μικρότερες χωρίς όμως να μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες, ενώ στην μέτρηση των 550 °C οι τιμές θεωρητικού και πειραματικού εξανθρακώματος ήταν πολύ κοντά. Όσον αφορά την σύγκριση του υπολογισθέντος ποσοστού επιμόλυνσης με το πραγματικό υπήρχαν πολύ μεγάλες διαφορές για τις θερμοκρασίες 400 °C 425 °C και 450 °C ενώ οι διαφορές ήταν μικρότερες για τις θερμοκρασίες των 375 °C και 550 °C.

Όλα τα παραπάνω εξαρτώνται έντονα και από το καύσιμο βάσης. Ακολουθεί ανάλυση για κάθε καύσιμο βάσης και θερμοκρασία ξεχωριστά.

Καύσιμο Βάσης 100% MDO

Στην θερμοκρασία των 375 °C (Πίνακας 31α) οι διαφορές του υπολογισθέντος ποσοστού επιμόλυνσης με το πραγματικό δεν είναι πολύ μεγάλες. Ακόμα και στα μικρά ποσοστά επιμόλυνσης τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά. Στο μίγμα 0,5% η τιμή του υπολογισθέντος ποσοστού επιμόλυνσης είναι αρνητική καθώς το υπόλειμμα είναι μικρότερο από αυτό του καυσίμου βάσης. Τέτοια σφάλματα μετρήσεων είναι συνηθισμένα σε αυτήν την περιοχή.

Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες (Πίνακες 31β, 31γ) οι διαφορές είναι εξαιρετικά μεγάλες. Το υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης έχει υποτιμηθεί σε σχέση με το πραγματικό. Τα 2 μεγέθη δεν δείχνουν να συνδέονται με καμία σχέση.

Η διαφορά αυτή ανάμεσα στις θερμοκρασίες οφείλεται στο εξής φαινόμενο:

Στους 375 °C εξατμίζονται τα ελαφρύτερα συστατικά των μιγμάτων, αλλά η θερμοκρασία δεν είναι αρκετά υψηλή ώστε να αρχίσει η διαδικασία της πυρόλυσης. Έτσι οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες των συστατικών των μιγμάτων παραμένουν στο φιαλίδιο και αποτελούν το υπόλειμμα η τιμή του οποίου είναι πολύ κοντινή στην κατά βάρος αναλογία του υπολείμματος των συστατικών.

Αντιθέτως από τους 400 °C και υψηλότερα έχουμε πυρόλυση των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Το ULO που περιέχει και τους περισσότερους έχει αναμιχθεί πλήρως με το ελαφρύτερο MDO ήδη από την φάση της παρασκευής του μίγματος και

με την βοήθεια της θερμότητας οι βαρείς υδρογονάνθρακες διασπώνται σε μικρότερους οι οποίοι στην συνέχεια εξατμίζονται.

Το φαινόμενο αυτό δεν λαμβάνει χώρα σε τέτοιο μεγάλο βαθμό όταν τοποθετηθεί 100% ULO για μέτρηση υπολείμματος. Τα βαριά συστατικά του χρησιμοποιημένου λιπαντικού δεν μπορούν να πυρολυθούν στον σύντομο χρόνο (20 min) που γίνεται η μέτρηση του υπολείμματος. Για να μπορέσουν να πυρολυθούν τα συστατικά σε ένα μίγμα που περιέχει μόνο βαρείς υδρογονάνθρακες χρειάζεται περισσότερος χρόνος. Έτσι στο φιαλίδιο μένει η πραγματική ποσότητα του υπολείμματος. Όταν χρησιμοποιηθεί αυτό το αποτέλεσμα για τον υπολογισμό του θεωρητικού υπολείμματος, η τιμή του θα είναι πολύ υψηλότερη από την πειραματική τιμή του υπολείμματος. Οι μικρές τιμές του πειραματικού υπολείμματος θα οδηγήσουν σε μειωμένο υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης.

Συνοψίζοντας, τα μίγματα σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C έχουν πολύ μικρότερο υπόλειμμα από όσο θεωρητικά θα έπρεπε να έχουν, λόγω της διαδικασίας της πυρόλυσης που ευνοείται σε τέτοιες συνθήκες. Το ίδιο θα παρατηρηθεί και στα υπόλοιπα μίγματα.

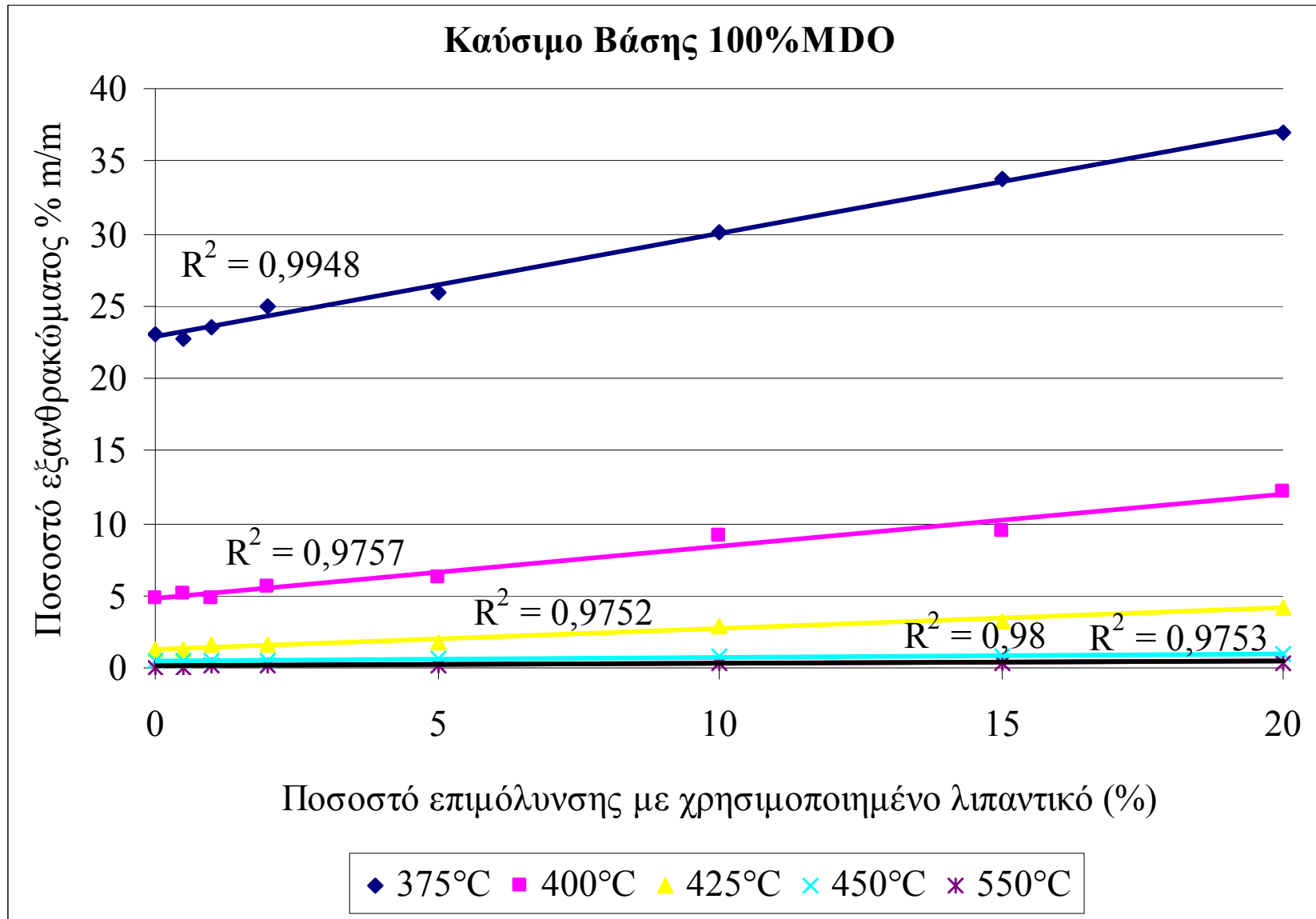
Καύσιμο Βάσης 75% MDO+25% LCO

Στους 375 °C (πίνακας 32α) τα υπολογισθέν ποσοστά επιμόλυνσης είναι κοντά στις τιμές του πραγματικού. Υπάρχουν βέβαια και μεγάλες διαφορές στα ποσοστά 5 και 10% αλλά στα υπόλοιπα οι διαφορές είναι μικρές.

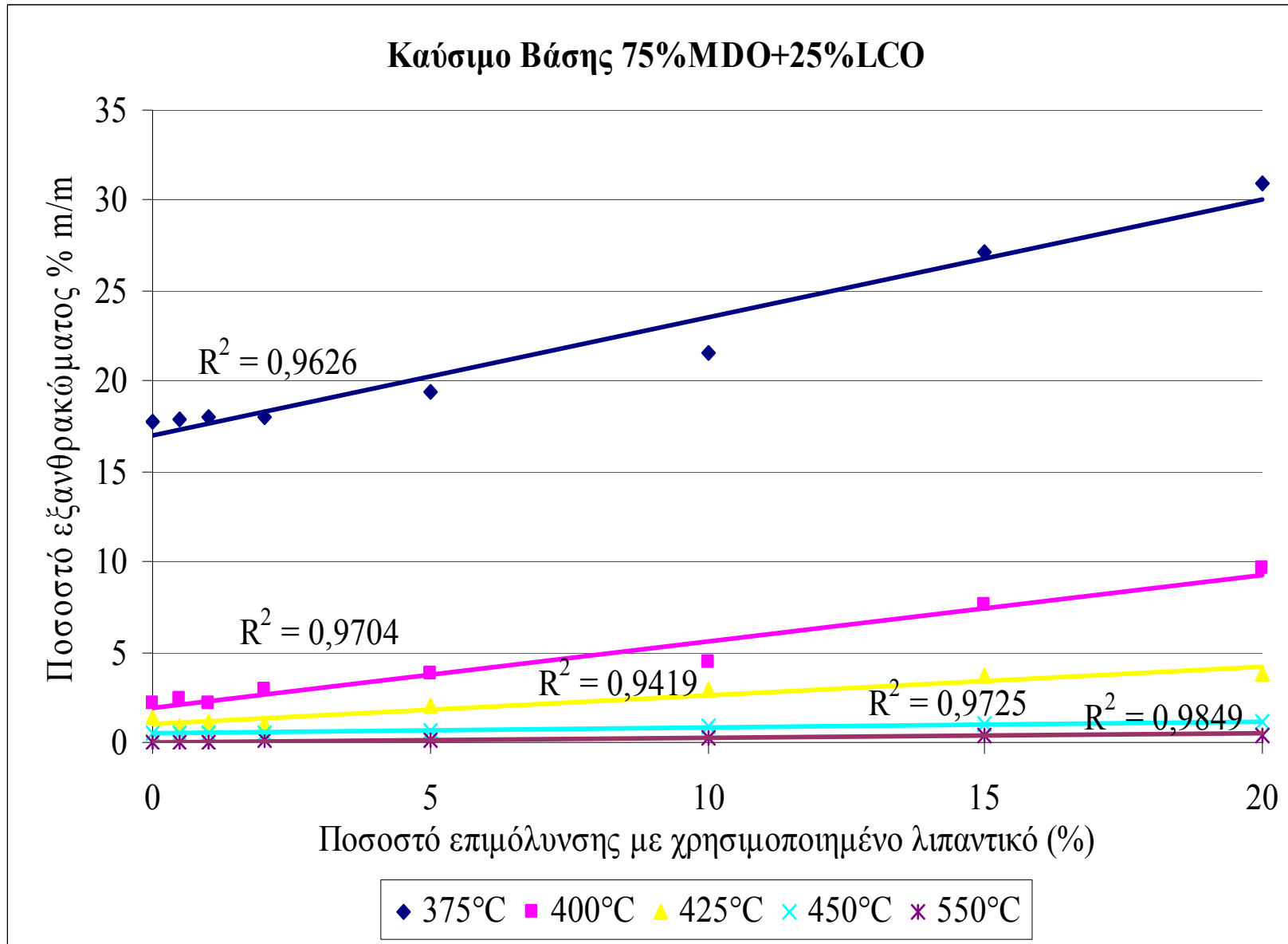
Στις υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούνται οι μεγάλες διαφορές μεταξύ των τιμών του υπολογισθέντος και του πραγματικού ποσοστού επιμόλυνσης οι οποίες εξηγήθηκαν πιο πάνω. Στην μέτρηση του εξανθρακώματος στους (550 °C) οι διαφορές είναι πολύ μικρότερες. Οι υπολογισθείσες τιμές παραμένουν όμως υποτιμημένες.

Καύσιμο Βάσης 80% MDO+20% Mazout

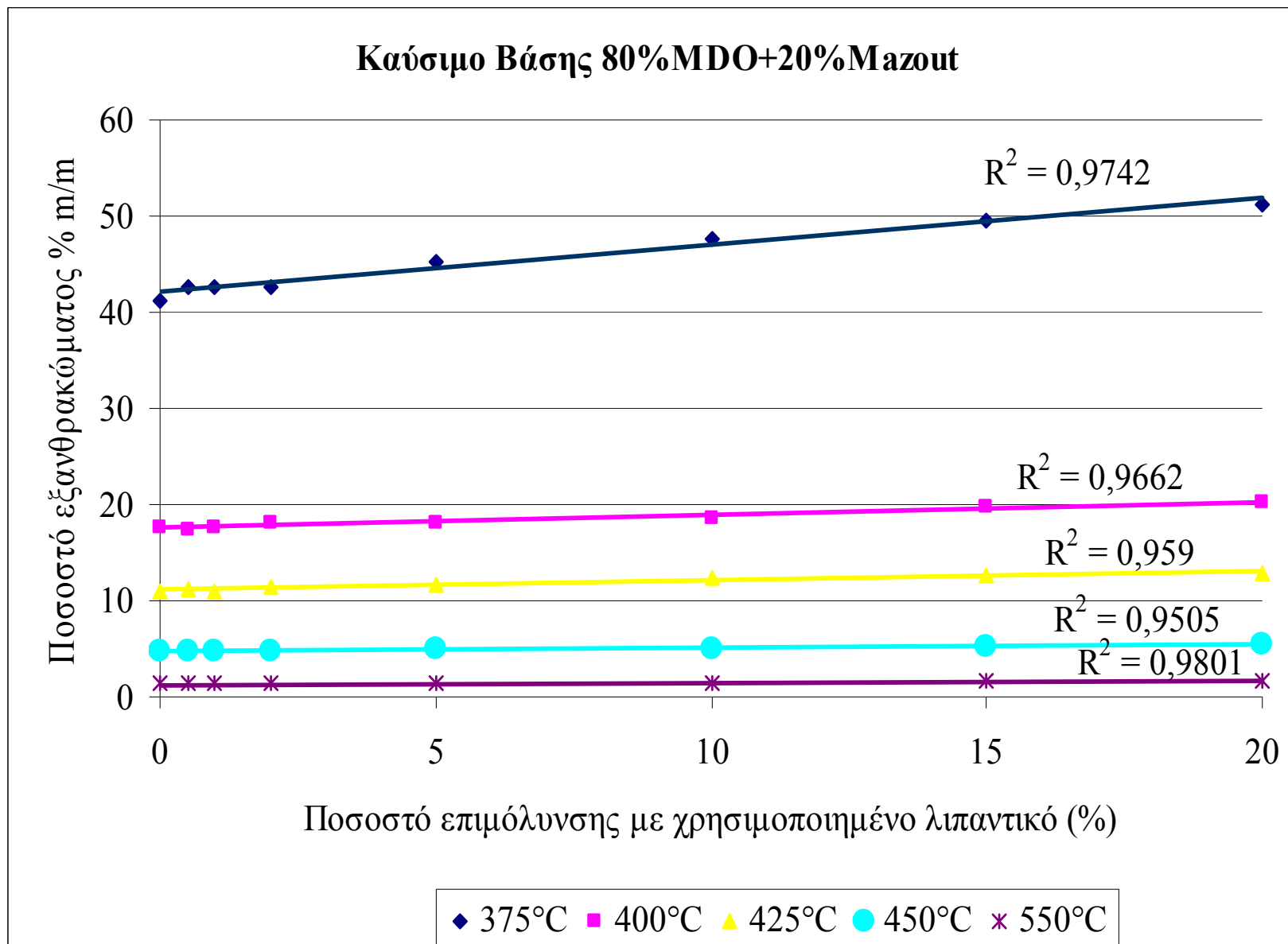
Στους 375 °C (Πίνακας 33α) σε διαφοροποίηση με τις προηγούμενες περιπτώσεις το υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης για όλα τα δείγματα είναι σχετικά μακριά από τις τιμές του πραγματικού ποσοστού επιμόλυνσης. Ακόμα πιο μεγάλες διαφορές παρατηρούνται στις υπόλοιπες θερμοκρασίες. Οι μικρότερες διαφορές παρατηρούνται στους 550 °C, δηλαδή στην θερμοκρασία στην οποία η θερμότητα ήταν αρκετή για να πραγματοποιηθούν σε σύντομο χρονικό διάστημα οι πυρολύσεις και να παραμείνει ως εξανθράκωμα μόνο τα βαρύτερα συστατικά.



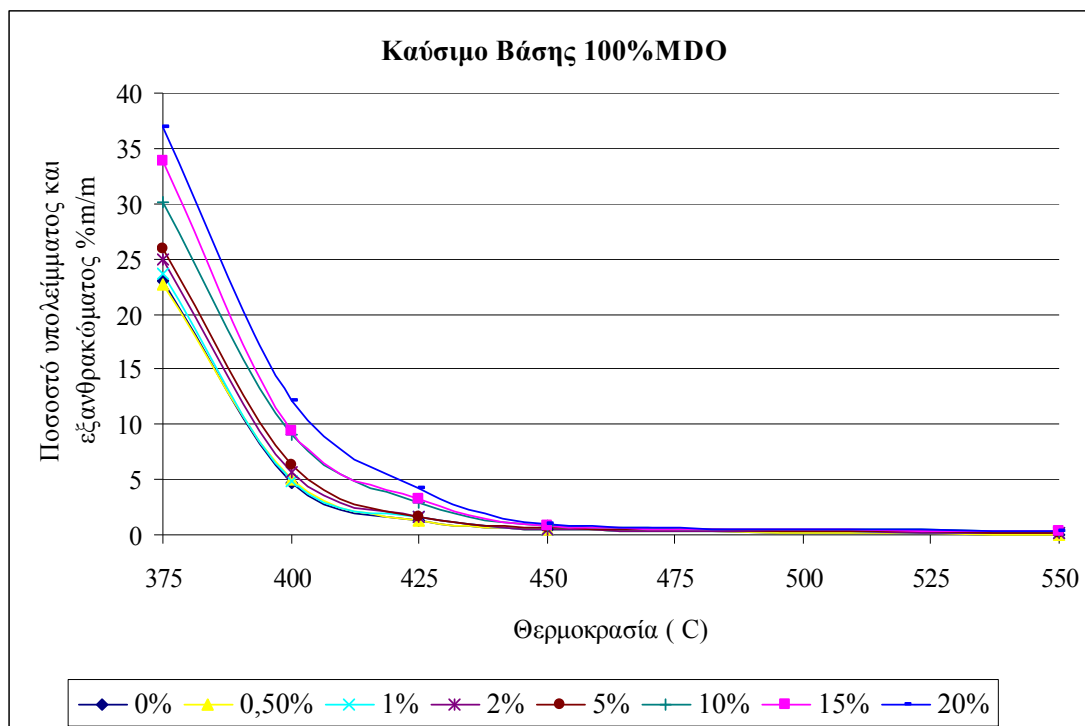
Σχήμα 23. Ποσοστό εξανθρακώματος Ramsbottom μιγμάτων με καύσιμο βάσης 100% MDO συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης με χρησιμοποιημένο λιπαντικό για διάφορες θερμοκρασίες



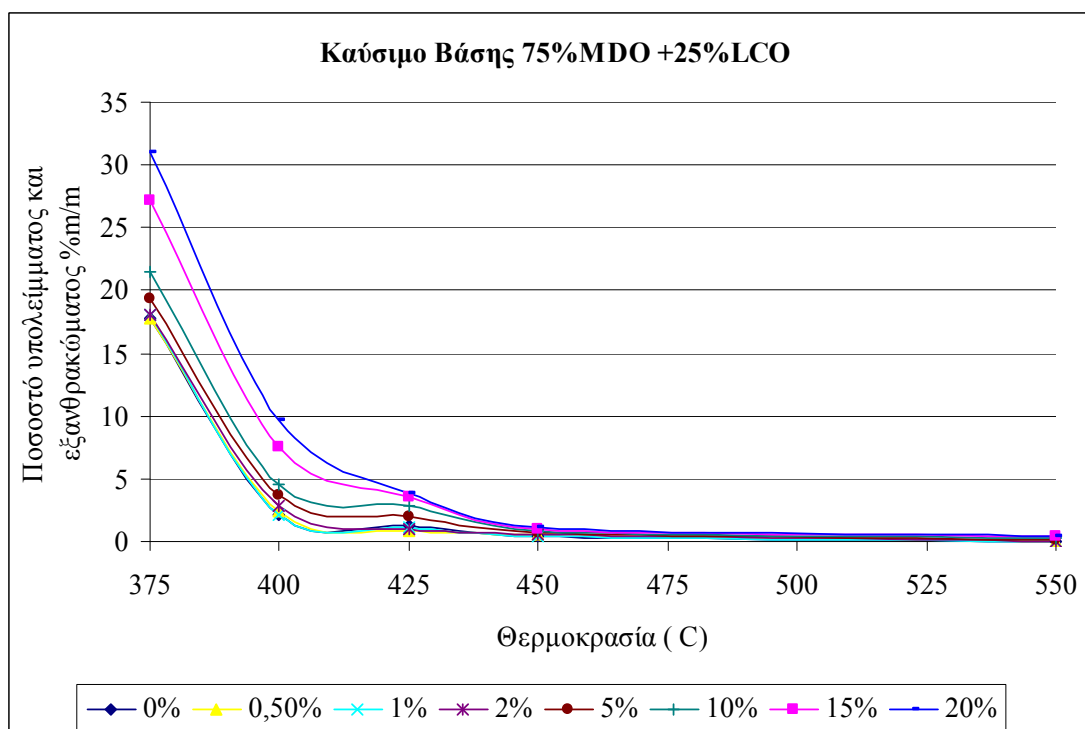
Σχήμα 24. Ποσοστό εξανθρακώματος Ramsbottom μιγμάτων με καύσιμο βάσης 75% MDO+25% LCO συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης με χρησιμοποιημένο λιπαντικό για διάφορες θερμοκρασίες



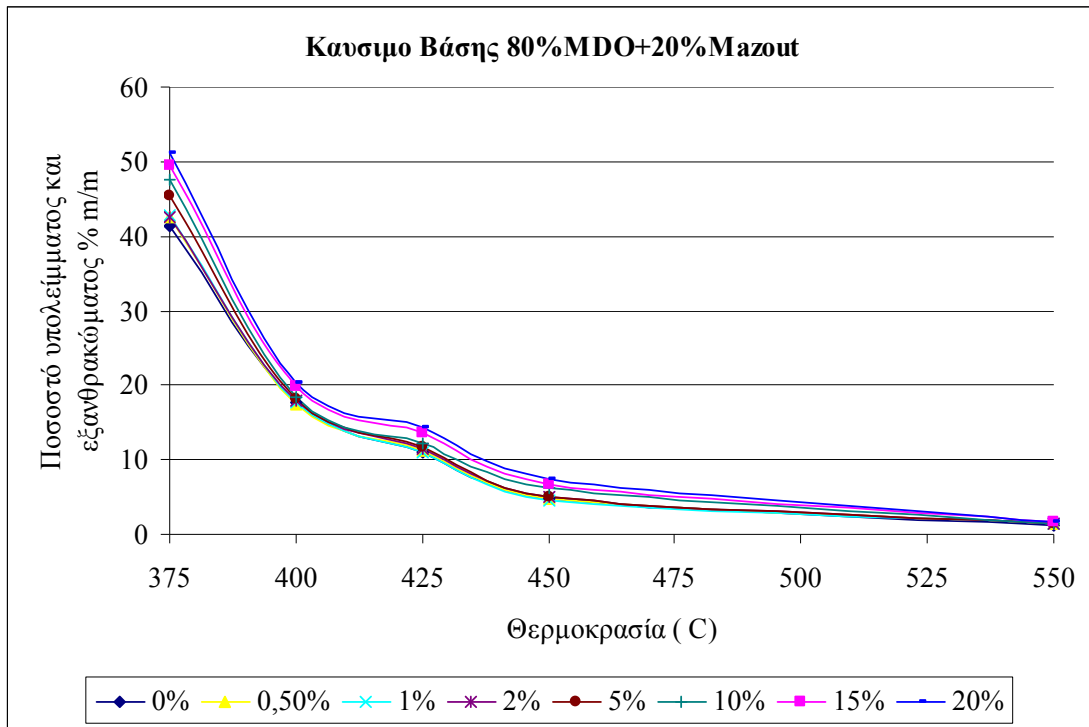
Σχήμα 25. Ποσοστό εξανθρακώματος Ramsbottom μιγμάτων με καύσιμο βάσης 80% MDO+20% Mazout συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης με χρησιμοποιημένο λιπαντικό για διάφορες θερμοκρασίες



Σχήμα 26. Ποσοστό υπολείμματος και εξανθρακώματος για μίγματα καυσίμου βάσης 100%MDO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα ποσοστά επιμόλυνσης.



Σχήμα 27. Ποσοστό υπολείμματος και εξανθρακώματος για μίγματα καυσίμου βάσης 75% MDO+25% LCO συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα ποσοστά επιμόλυνσης.



Σχήμα 28. Ποσοστό υπολείμματος και εξανθρακώματος για μίγματα καυσίμου βάσης 80% MDO+20% Mazout συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα ποσοστά επιμόλυνσης.

7^η σειρά πινάκων Μέτρηση θείου

Για να υπολογιστεί το ποσοστό του θείου στα μίγματα πρέπει πρώτα να μετρηθούν οι χτύποι σε πρότυπα δείγματα γνωστού ποσοστού θείου. Έπειτα θα μετρηθούν οι χτύποι στα μίγματα και θα γίνει γραμμική παρεμβολή μεταξύ των 2 πλησιέστερων τιμών.

Πίνακας 34. Χτύποι πρότυπων δειγμάτων

Ποσοστό θείου πρότυπου δείγματος	Χτύποι
0,200	456,9
1,122	1340,2
2,000	1847,7
3,000	2950,0
4,040	3211,2
5,040	3760,4

Πίνακας 35. Ποσοστό θείου στα συστατικά καυσίμων βάσης

Δείγμα	Χτύποι	Ποσοστό θείου στο δείγμα
Marine Diesel Oil	1145,3	0,92
Light Cycle Oil	603,8	0,35
Mazout	2561,8	2,65
Used Oil	1000,1	0,77

Το θείο μετρήθηκε στα συστατικά των μιγμάτων και γνωρίζοντας την κατά βάρος σύστασή τους υπολογίστηκε για όλα τα μίγματα.

Πίνακας 36. Ποσοστά θείου στα επιμολυσμένα μίγματα

Μίγμα	100% MDO	75% MDO + 25% LCO	80% MDO + 20% Mazout
0%	0,92	0,78	1,26
0,5%	0,92	0,78	1,26
1%	0,92	0,78	1,26
2%	0,92	0,78	1,25
5%	0,91	0,78	1,24
10%	0,90	0,78	1,21
15%	0,90	0,78	1,19
20%	0,89	0,78	1,16

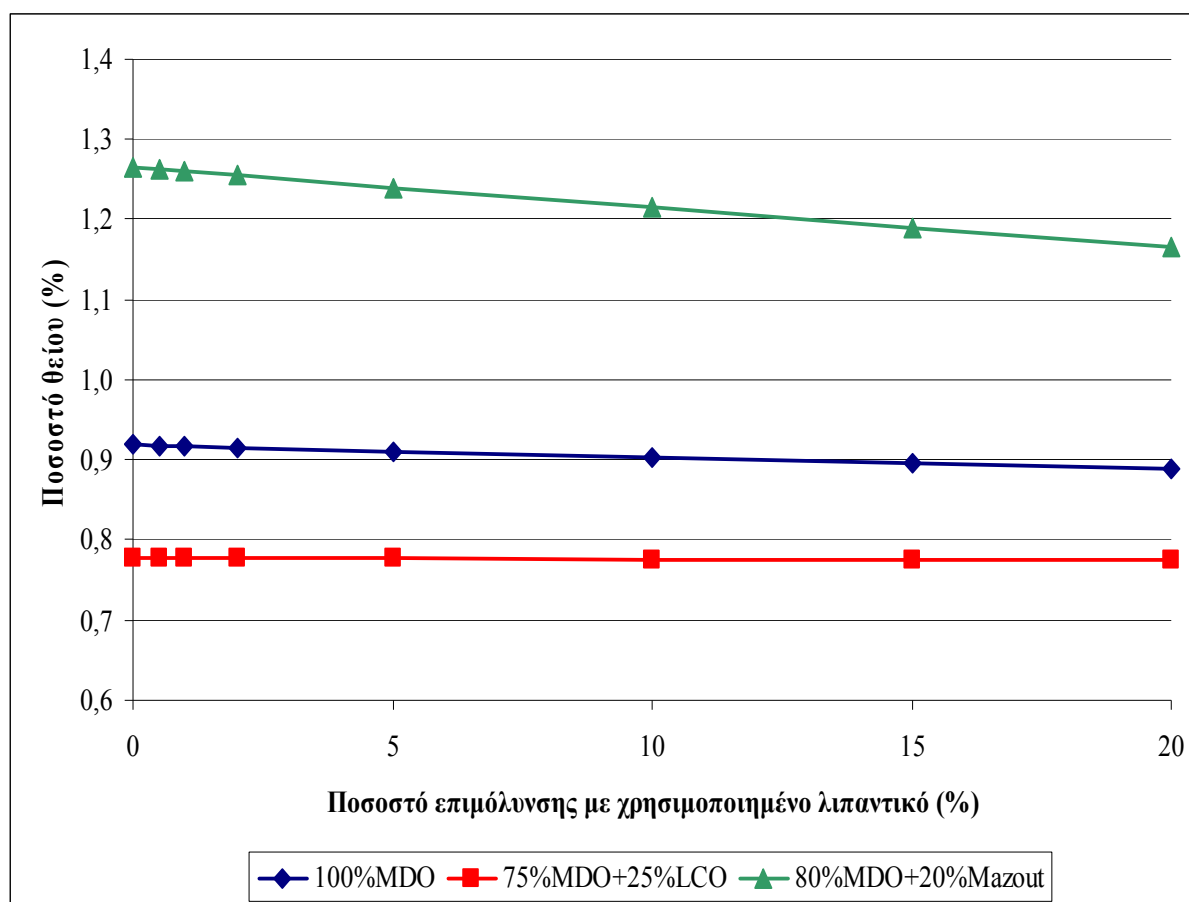
Παρατηρήσεις πάνω στο ποσοστό του θείου

Στα μίγματα με καύσιμο βάσης το 100% MDO με την προσθήκη χρησιμοποιημένου λιπαντικού το ποσοστό του θείου μειώνεται. Αυτό συμβαίνει επειδή το ποσοστό του θείου στο ULO είναι μικρότερο από του MDO.

Στα μίγματα με καύσιμο βάσης 75% MDO +25% LCO το ποσοστό του θείου παραμένει αμετάβλητο με την επιμόλυνση με ULO.

Τα μίγματα 80% MDO + 20% Mazout έχουμε μεγάλη μείωση του ποσοστού θείου καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του ULO. Ο λόγος είναι ο ίδιος με την περίπτωση του MDO.

Όλα τα μίγματα πληρούν τις προδιαγραφές των καυσίμων χαμηλού θείου.



Σχήμα 29. Μεταβολή θείου συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης για τα μίγματα των τριών καυσίμων βάσης

**8^η σειρά πινάκων.
Συγκεντρώσεις προσμίξεων**

Οι συγκεντρώσεις σε ppm των μετάλλων που βρίσκονται στο μαζούτ και στο χρησιμοποιημένο λιπαντικό βρέθηκαν με την μέθοδο ICP

Πίνακας 37. Συγκεντρώσεις μετάλλων του μαζούτ

ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	ΜΟΝΑΔΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
ΒΑΝΑΔΙΟ	ppm	ICP	67
ΝΙΚΕΛΙΟ	ppm		21
ΣΙΔΗΡΟΣ	ppm		7
ΝΑΤΡΙΟ	ppm		2

Πίνακας 38. Συγκεντρώσεις μετάλλων και ανόργανων συστατικών του χρησιμοποιημένου λιπαντικού.

ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	ΜΟΝΑΔΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
ΑΣΒΕΣΤΙΟ (Ca)	ppm	ICP	1053
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)	ppm		902
ΜΑΓΝΗΣΙΟ (Mg)	ppm		181
ΦΩΣΦΟΡΟΣ (P)	ppm		50
ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)	ppm		207
ΧΑΛΚΟΣ (Cu)	ppm		44
ΑΡΓΙΛΙΟ (Al)	ppm		10
ΠΥΡΙΤΙΟ (Si)	ppm		18
ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)	ppm		24
ΝΑΤΡΙΟ (Na)	ppm		26

Από τα παραπάνω δεδομένα θα υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των προσμίξεων όλων των μιγμάτων. Η συγκεντρώσεις των προσμίξεων είναι γραμμικώς ανάλογες των κατά βάρος συγκεντρώσεων των συστατικών στο μίγμα. Στα μίγματα στα οποία είναι γνωστή η κατά όγκο σύσταση, με τον υπολογισμό των πυκνοτήτων θα βρεθεί η κατά βάρος σύσταση.

Για τα καύσιμα MDO και LCO οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της συσκευής μέτρησης οπότε και θεωρήθηκαν μηδενικές.

Πίνακας 39α. Υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις προσμίξεων στα επιμολυσμένα καύσιμα

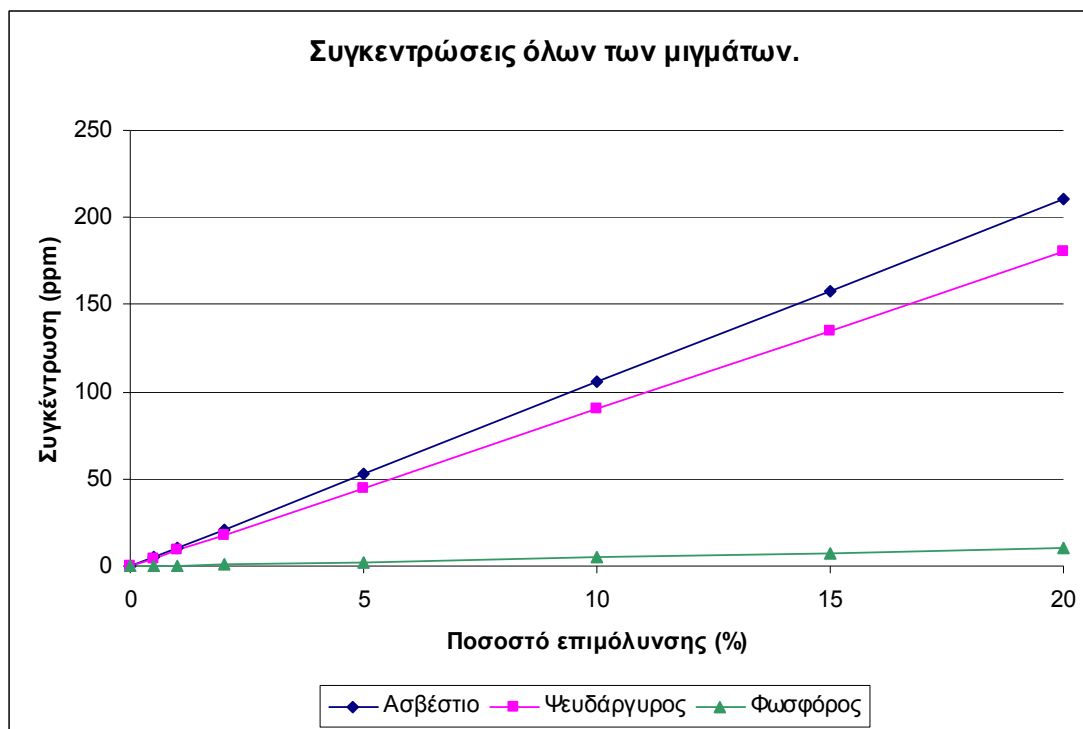
Καύσιμα βάσης: 100% MDO και 75% MDO +25% LCO								
ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	Μονάδες	0,5%	1%	2%	5%	10%	15%	20%
ΑΣΒΕΣΤΙΟ (Ca)	ppm	5,3	10,5	21,1	52,7	105,3	158,0	210,6
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)	ppm	4,5	9,0	18,0	45,1	90,2	135,3	180,4
ΜΑΓΝΗΣΙΟ (Mg)	ppm	0,9	1,8	3,6	9,1	18,1	27,2	36,2
ΦΩΣΦΟΡΟΣ (P)	ppm	0,3	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)	ppm	1,0	2,1	4,1	10,4	20,7	31,1	41,4
ΧΑΛΚΟΣ (Cu)	ppm	0,2	0,4	0,9	2,2	4,4	6,6	8,8
ΑΡΓΙΛΙΟ (Al)	ppm	0,1	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0
ΠΥΡΙΤΙΟ (Si)	ppm	0,1	0,2	0,4	0,9	1,8	2,7	3,6
ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)	ppm	0,1	0,2	0,5	1,2	2,4	3,6	4,8
ΝΑΤΡΙΟ (Na)	ppm	0,1	0,3	0,5	1,3	2,6	3,9	5,2

Πίνακας 39β. Υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις προσμίξεων στα επιμολυσμένα καύσιμα

Καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout									
ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	Μονάδες	0%	0,5%	1%	2%	5%	10%	15%	20%
ΑΣΒΕΣΤΙΟ (Ca)	ppm	0	5,3	10,5	21,1	52,7	105,3	158,0	210,6
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (Zn)	ppm	0	4,5	9,0	18,0	45,1	90,2	135,3	180,4
ΜΑΓΝΗΣΙΟ (Mg)	ppm	0	0,9	1,8	3,6	9,1	18,1	27,2	36,2
ΦΩΣΦΟΡΟΣ (P)	ppm	0	0,3	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)	ppm	1,4	2,3	3,3	5,4	11,6	21,8	32,1	42,4
ΧΑΛΚΟΣ (Cu)	ppm	0	0,2	0,4	0,9	2,2	4,4	6,6	8,8
ΑΡΓΙΛΙΟ (Al)	ppm	0	0,1	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0
ΠΥΡΙΤΙΟ (Si)	ppm	0	0,1	0,2	0,4	0,9	1,8	2,7	3,6
ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)	ppm	0	0,1	0,2	0,5	1,2	2,4	3,6	4,8
ΝΑΤΡΙΟ (Na)	ppm	0,4	0,5	0,6	0,9	1,6	2,9	4,2	5,5

Το καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout περιέχει μόνο τα μέταλλα του μαζούτ.

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο ασβέστιο, στον ψευδάργυρο στον σίδηρο και στο μαγνήσιο. Αντιθέτως η συγκέντρωση του φωσφόρου που υπάρχει και στις προδιαγραφές δεν είναι υψηλή.



Σχήμα 30. Υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις των τριών στοιχείων αντίχρυσου του ULO όλων των μιγμάτων συναρτήσει του ποσοστού επιμόλυνσης.

9^η σειρά πινάκων
Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Πίνακας 40α. Ιδιότητες μιγμάτων με καύσιμο βάσης το 100% MDO

Καύσιμο βάσης: 100% MDO					
		0% ULO	0,5% ULO	1% ULO	2% ULO
Πυκνότητα στους 15 °C	g/cm ³	0,8663	0,8667	0,8668	0,8672
Κιν. Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	6,37	6,42	6,48	6,67
Εξανθράκωμα στο 10% του υπολείμματος απόσταξης	% m/m	0,03	0,07	0,07	0,10
Εξανθράκωμα	% m/m	0	0	0	0,03
CCI		52,85	53,24	52,68	53,06
Θείο	% m/m	0,92	0,92	0,92	0,92
Ψευδάργυρος	mg/kg	0	4,5	9,0	18,0
Φωσφόρος	mg/kg	0	0,25	0,5	1
Ασβέστιο	mg/kg	0	5,3	10,5	21,1
Κατηγορία κατά ISO 8217		DMB	DMB	DMB	DMB

Πίνακας 40β. Ιδιότητες μιγμάτων με καύσιμο βάσης το 100% MDO

Καύσιμο βάσης: 100% MDO					
		5% ULO	10% ULO	15% ULO	20% ULO
Πυκνότητα στους 15 °C	g/cm ³	0,868	0,8698	0,8712	0,8734
Κιν. Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	7,19	8,18	9,24	10,68
Εξανθράκωμα στο 10% του υπολείμματος απόσταξης	% m/m	0,15	0,29	0,41	0,67
Εξανθράκωμα	% m/m	0,06	0,23	0,36	0,52
CCI		52,69	51,82	-	-
Θείο	% m/m	0,91	0,90	0,90	0,89
Ψευδάργυρος	mg/kg	45,1	90,2	135,3	180,4
Φωσφόρος	mg/kg	2,5	5	7,5	10
Ασβέστιο	mg/kg	52,7	105,3	158,0	210,6
Κατηγορία κατά ISO 8217		DMB	DMB	DMC	DMC

Το καύσιμο MDO ανήκει στην κατηγορία DMB. Ο λόγος για αυτήν την κατηγοριοποίηση του είναι το ιξώδες το οποίο είναι μεγαλύτερο από τα 6 cSt που απαιτεί η κατηγορία DMA. Παρόλα αυτά ο δείκτης κετανίου του είναι αρκετά υψηλός και το ποσοστό εξανθράκωματος είναι σχεδόν μηδενικό.

Με την προσθήκη ULO έως 10% το μίγμα συνεχίζει να πληρεί τις προδιαγραφές των καυσίμων DMB. Από 10% ποσοστό επιμόλυνσης και ανώτερο το μίγμα εισέρχεται στην κατηγορία DMC εξαιτίας του αυξημένου εξανθρακώματος καθώς και της μη δυνατότητας υπολογισμού του δείκτη κετανίου.

Όλα τα μίγματα θεωρούνται ελεύθερα από χρησιμοποιημένο λιπαντικό καθώς δεν ξεπερνάνε και οι 3 συγκεντρώσεις τα ανώτερα όρια που έχουν θεσπιστεί. Το καύσιμο για να θεωρηθεί επιμολυσμένο πρέπει και οι 3 συγκεντρώσεις να είναι πάνω από τα όρια. Παρόλο που τα μίγματα είναι επιμολυσμένα με ποσοστό έως και 20%, θεωρούνται ελεύθερα από ULO. Ο λόγος ήταν η χαμηλή περιεκτικότητα σε φωσφόρο που δεν ξεπερνούσε τα όρια που θέτει η προδιαγραφή. Παρόλο που οι συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν μέχρι και 12 φορές περισσότερο από την προδιαγραφή ενώ η συγκέντρωση του ασβεστίου μέχρι και 7 φορές περισσότερο το καύσιμο θεωρούταν ότι δεν περιέχει χρησιμοποιημένο λιπαντικό.

Η εξήγηση για αυτό το αποτέλεσμα είναι πως το χρησιμοποιημένο λιπαντικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν χαμηλής περιεκτικότητας σε φωσφόρο. Ο φωσφόρος αποτελεί πρόσθετο στα λιπαντικά των κινητήρων που χρησιμοποιείται για την βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων του λιπαντικού. Παρόλα αυτά δεν χρησιμοποιείται σε όλα τα είδη λιπαντικού σε μεγάλες ποσότητες και αυτό εξαρτάται από τις ιδιότητες που θέλουμε να προσδώσουμε στο λιπαντικό αυτό.

Πίνακας 41α. Ιδιότητες μιγμάτων με καύσιμο βάσης το 75% MDO +25% LCO

Καύσιμο βάσης: 75% MDO +25% LCO					
		0% ULO	0,5% ULO	1% ULO	2% ULO
Πυκνότητα στους 15 °C	g/cm ³	0,8881	0,8888	0,8885	0,8889
Κιν. Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	5,13	5,23	5,30	5,46
Εξανθράκωμα στο 10% του υπολείμματος απόσταξης	% m/m	0,10	0,09	0,11	0,12
CCI		42,23	41,53	41,58	41,21
Θείο	% m/m	0,78	0,78	0,78	0,78
Ψευδάργυρος	mg/kg	0	4,5	9,0	18,0
Φωσφόρος	mg/kg	0	0,25	0,5	1
Ασβέστιο	mg/kg	0	5,3	10,5	21,1
Κατηγορία κατά ISO 8217		DMA	DMA	DMA	DMA

Πίνακας 41β. Ιδιότητες μιγμάτων με καύσιμο βάσης το 75% MDO +25% LCO

Καύσιμο βάσης: 75% MDO +25% LCO					
		5% ULO	10% ULO	15% ULO	20% ULO
Πυκνότητα στους 15 °C	g/cm ³	0,8891	0,8888	0,8901	0,8908
Κιν. Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	5,95	6,83	7,92	9,13
Εξανθράκωμα στο 10% του υπολείμματος απόσταξης	% m/m	0,19	0,26	0,51	0,66
Εξανθράκωμα	% m/m		0,29	0,45	0,58
CCI		42,32	42,36	42,08	-
Θείο	% m/m	0,78	0,78	0,78	0,78
Ψευδάργυρος	mg/kg	45,1	90,2	135,3	180,4
Φωσφόρος	mg/kg	2,5	5	7,5	10
Ασβέστιο	mg/kg	52,7	105,3	158,0	210,6
Κατηγορία κατά ISO 8217		DMA	DMB	DMC	DMC

Το καύσιμο βάσης 75% MDO +25% LCO είναι κατηγορίας DMA. Αναμιγνύοντας MDO με το ελαφρύτερο LCO το ιξώδες μειώνεται κάτω από 6 cSt. Το τίμημα είναι η χαμηλότερη τιμή του δείκτη κετανίου η οποία βρίσκεται λίγο πάνω από το όριο της κατηγορίας.

Με την προσθήκη ULO έως 5% τα μίγματα πληρούν τις προδιαγραφές της κατηγορίας DMA. Από το 5% και πάνω το ιξώδες είναι μεγαλύτερο από 6 cSt οπότε το μίγμα ανήκει στην κατηγορία DMB.

Τα μίγματα με ποσοστά επιμόλυνσης 15% και 20% ανήκουν στην κατηγορία DMC λόγω των υψηλών τιμών του εξανθρακώματος.

Όλα τα μίγματα θεωρούνται ελεύθερα από ULO.

Πίνακας 42α. Ιδιότητες μιγμάτων με καύσιμο βάσης το 80% MDO + 20% Mazout

Καύσιμο βάσης: 80% MDO + 20% Mazout					
		0% ULO	0,5% ULO	1% ULO	2% ULO
Πυκνότητα στους 15 °C	g/cm ³	0,8823	0,8824	0,8824	0,8827
Κιν. Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	10,76	11,24	11,19	11,61
Εξανθράκωμα	% m/m	1,68	1,68	1,72	1,71
CCI		-	-	-	-
Θείο	% m/m	1,26	1,26	1,26	1,25
Ψευδάργυρος	mg/kg	0	4,5	9,0	18,0
Φωσφόρος	mg/kg	0	0,25	0,5	1
Ασβέστιο	mg/kg	0	5,3	10,5	21,1
Κατηγορία κατά ISO 8217		DMC	DMC	DMC	DMC

Πίνακας 42β. Ιδιότητες μιγμάτων με καύσιμο βάσης το 80% MDO + 20% Mazout

Καύσιμο βάσης: 80% MDO + 20% Mazout					
		5% ULO	10% ULO	15% ULO	20% ULO
Πυκνότητα στους 15 °C	g/cm ³	0,8834	0,8842	0,8847	0,8851
Κιν. Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	12,44	13,7	15,21	17,2
Κιν. Ιξώδες στους 50 °C	mm ² /s			11,09	12,36
Εξανθράκωμα	% m/m	1,79	1,83	1,91	1,98
CCI		-	-	-	-
Θείο	% m/m	1,24	1,21	1,19	1,16
Ψευδάργυρος	mg/kg	45,1	90,2	135,3	180,4
Φωσφόρος	mg/kg	2,5	5	7,5	10
Ασβέστιο	mg/kg	52,7	105,3	158,0	210,6
Κατηγορία κατά ISO 8217		DMC	DMC	RMA	RMA

Το καύσιμο βάσης 80% MDO + 20% Mazout παρασκευάστηκε για να πληρεί τις απαιτήσεις του ιξώδους της κατηγορίας DMB. Παρόλα αυτά η τιμή του εξανθρακώματος ήταν μεγαλύτερη από 0,30% m/m που απαιτεί η κατηγορία οπότε τελικά κατηγοριοποιήθηκε ως DMC.

Τα μίγματα 15% και 20% ULO είχαν τιμές ιξώδους μεγαλύτερες από 14 cSt οπότε η κατηγοριοποίησή τους έγινε στην πρώτη κατηγορία των υπολειμματικών καυσίμων, την RMA. Η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους στα υπολειμματικά καύσιμα είναι στους 50 °C και για αυτό παρατίθεται.

Όλα τα μίγματα θεωρούνται ελεύθερα από ULO.

- Κεφάλαιο 6^ο -

Συμπεράσματα

7.1 Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η αξιολόγηση μιας ταχείας μεθόδου προσδιορισμού υπολείμματος για τον προσδιορισμό της πιθανής επιμόλυνσης ναυτιλιακών καυσίμων με χρησιμοποιημένο λιπαντικό (ULO). Παρασκευάστηκαν μίγματα με διάφορα ποσοστά επιμόλυνσης και πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές μετρήσεις. Τα αποτελέσματα συγκεντρώθηκαν αξιολογήθηκαν και εξήχθησαν ορισμένα συμπεράσματα τα οποία παρουσιάζονται ανά πειραματική διαδικασία.

7.2 Καμπύλη Απόσταξης

Από τις καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα.

Το Αρχικό Σημείο Ζέσης (Α.Σ.Ζ.) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο ελέγχου επιμόλυνσης με βαρύτερα συστατικά και δε δίνει ασφαλή αποτελέσματα για την επιμόλυνση. Το Τελικό Σημείο Ζέσης (Τ.Σ.Ζ.) έχει την τάση να μειώνεται όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε ULO χωρίς να παρατηρούνται μεγάλες διαφορές. Παρόμοια συμπεριφορά έχει και το τελικό ποσοστό ανάκτησης.

Πιο χρήσιμα συμπεράσματα για την πιθανή επιμόλυνση του καυσίμου δίνονται από το ποσοστό ανάκτησης στην τελική θερμοκρασία. Οι διαφορές ανάμεσα στα καύσιμα βάσης και στα επιμολυσμένα μίγματα είναι μεγάλες και μπορεί να προκύψει μια ένδειξη για επιμόλυνση του καυσίμου με βαρύτερα συστατικά.

7.3 Πυκνότητα και Ιξώδες

Η πυκνότητα μεταβάλλεται γραμμικά ανάλογα με το ποσοστό επιμόλυνσης του μίγματος. Οι πυκνότητες των συστατικών των μιγμάτων είναι πολύ κοντινές οπότε η διαφορά σε ποσοστά δεν είναι μεγάλη και δεν μπορεί να γίνει εξακρίβωση για ύπαρξη χρησιμοποιημένου λιπαντικού.

Οι διαφορές στις τιμές του ιξώδες ανάμεσα στα διάφορα μίγματα είναι μεγάλες. Ορισμένα μίγματα ξεπερνάνε τα όρια ιξώδους των κατηγοριών και εισέρχονται στην επόμενη κατηγορία υψηλότερου ιξώδους. Το ιξώδες είναι δίνει μια σημαντική ένδειξη επιμόλυνσης με βαρύτερα συστατικά, όπως μαζούτ ή ULO.

7.4 Δείκτης Αρωματικότητας, Δείκτης Κετανίου

Ο δείκτης αρωματικότητας βελτιώνεται όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό επιμόλυνσης. Η μείωση του CCAI μπορεί να φτάσει ακόμα και τις 10 μονάδες μεταξύ ενός 100% καυσίμου βάσης και ενός μίγματος καυσίμου βάσης με 20% ULO. Η ένδειξη αυτή είναι σημαντική, ειδικά εάν είναι γνωστό το καύσιμο βάσης. Επίσης η γραμμικότητα που παρουσιάζεται μεταξύ του δείκτη αρωματικότητας και του ποσοστού επιμόλυνσης είναι σημαντικό δεδομένο. Με την μείωση όμως του CCAI

(καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης) εμπεριέχεται μια παγίδα. Εάν ένα καύσιμο έχει χαμηλό CCAI δεν σημαίνει ότι είναι και ελεύθερο από ULO. Χρειάζεται προσοχή στον υπολογισμό του δείκτη αρωματικότητας, καθώς πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλα τα υπόλοιπα δεδομένα από το εργαστήριο. (εξανθράκωμα, ιξώδες, καμπύλη απόσταξης).

Ο δείκτης κετανίου επειδή εξαρτάται από τις θερμοκρασίες σε τρία σημεία της καμπύλης απόσταξης δεν μεταβάλλεται σημαντικά με την προσθήκη του ULO. Επομένως δεν μπορεί να δώσει καμία πληροφορία για το ποσοστό επιμόλυνσης.

7.5 Micro Carbon Residue

Η μέθοδος Micro συσχετίζει αρκετά καλά και με μικρό σφάλμα το πραγματικό ποσοστό επιμόλυνσης με το υπολογισθέν ποσοστό επιμόλυνσης. Στα μίγματα με μικρό ποσοστό επιμόλυνσης η μέθοδος δεν μπορεί να εντοπίσει τις μικροδιαφορές στο εξανθράκωμα που υπάρχουν ανάμεσα στα μίγματα και στο καύσιμο βάσης. Αντιθέτως για τα μίγματα πάνω από 5% ULO ο εντοπισμός είναι δυνατός και με μικρό σφάλμα. Η μέθοδος δείχνει να υπολογίζει σωστά τα ποσοστά επιμόλυνσης για όλα τα καύσιμα βάσης, από τα πιο ελαφριά έως τα βαρύτερα.

7.6 Ramsbottom Carbon Residue

Η μέθοδος Ramsbottom δεν είναι τόσο ακριβής όσο η μέθοδος Micro σε όλες τις θερμοκρασίες στις οποίες έγιναν μετρήσεις. Οι μικρότερες διαφορές μεταξύ υπολογισθέντος ποσοστού επιμόλυνσης και πραγματικού εντοπίζονται στην περιοχή κάτω από 400 °C δηλαδή εκεί που δεν έχει ξεκινήσει ακόμα η διαδικασία της πυρόλυσης. Μικρές διαφορές αλλά όχι για όλα τα καύσιμα βάσης εμφανίζονται και στην θερμοκρασία μέτρησης εξανθρακώματος στους 550 °C. Σε αυτές τις 2 θερμοκρασιακές περιοχές πρέπει να επικεντρωθεί η μελέτη για την εύρεση της διαδικασίας ανίχνευσης βαρύτερων συστατικών στο καύσιμα.

7.7 Θείο και Προσμίξεις

Η μείωση του θείου στα μίγματα με αυξανόμενο το ποσοστό της επιμόλυνσης με ULO δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη και δεν μπορεί να δώσει ασφαλή συμπεράσματα.

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα μίγματα αυξάνεται αναλογικά με το ποσοστό του ULO. Η ανάλυση της συγκέντρωσης με την μέθοδο ICP δεν προσδιορίζει ποσοστό επιμόλυνσης, αλλά μόνο συγκεντρώσεις προσμίξεων.

Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου έγινε για υπάρξει πληρέστερη γνώση γύρω από τα χρησιμοποιούμενα συστατικά και όχι για να εξαχθούν συμπεράσματα. Άλλωστε σκοπός αυτής την διπλωματικής ήταν να βρεθεί μια εναλλακτική μέθοδος εύρεσης της επιμόλυνσης με ULO χωρίς να χρειαστεί να γίνει φασματομετρία πλάσματος

7.8 Τελικά Συμπεράσματα

Ο προσδιορισμός της επιμόλυνσης ενός καυσίμου με βαρύτερα συστατικά έχοντας ως δεδομένο μόνο το καύσιμο είναι δύσκολη με απλές εργαστηριακές μεθόδους. Εάν είναι γνωστές οι ιδιότητες του καυσίμου βάσης τότε με την μέτρηση της πυκνότητας, του ιξώδους και του εξανθρακώματος σε συσκευές Micro και

Ramsbottom μπορεί να υπολογιστεί με σχετική ακρίβεια το ποσοστό επιμόλυνσης με ULO. Καθώς όμως το καύσιμο βάσης δεν είναι πάντα γνωστό το πρόβλημα γίνεται ακόμα πιο σύνθετο.

Για να μπορέσει να υπολογιστεί το ποσοστό επιμόλυνσης με χρησιμοποιημένο λιπαντικό πρέπει να γίνουν εξειδικευμένες εργαστηριακές διαδικασίες (φασματομετρία πλάσματος, ατομικής απορρόφησης και φασματομετρία υπεριώδους). Μόνο τότε θα μπορέσει με βεβαιότητα να ειπωθεί εάν ένα καύσιμο είναι επιμολυσμένο ή όχι. Ακόμα όμως και μετά από αυτές τις μετρήσεις μπορεί να υπάρξουν κενά. Εάν μια από τις τρεις προσμίξεις (φωσφόρος, ψευδάργυρος, ασβέστιο) είναι κάτω από τα όρια τότε το καύσιμο θεωρείται ελεύθερο από χρησιμοποιημένο λιπαντικό παρόλο που μπορεί να έχει γίνει επιμόλυνση του με μεγάλο ποσοστό. Αυτό κάνει το έργο της ανίχνευσης ακόμα πιο δύσκολο. Μπορεί οι ενδείξεις από τις απλές διαδικασίες να δώσουν κάποια στοιχεία για την σύσταση του καυσίμου σε ελαφριά και βαρύτερα συστατικά αλλά η τελική επιβεβαίωση θα γίνει μετά την εφαρμογή των επίσημων μεθόδων. Όταν με τις επίσημες μεθόδους δεν μπορεί ένα καύσιμο επιμολυσμένο με ULO να θεωρηθεί ως τέτοιο, τότε όλες οι ενδείξεις από τις απλές μετρήσεις του εργαστηρίου θα παραμένουν απλώς ενδείξεις.

Βιβλιογραφία

1. Καρώνης Δ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Στούρνας Σ. “Τεχνολογία πετρελαίου και φυσικού αερίου” Αθήνα 2003
2. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ. “Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών” Αθήνα 2007
3. Κυρτάτος Ν. “Ναυτικοί Κινητήρες Diesel” Εκδόσεις Συμμετρία 1993
4. SNAME Μεταφραση: Παπαδόπουλος Χ, Επιμέλεια: Φραγκόπουλος Χ. “ Μέθοδος προμελέτης ναυτικών συστημάτων με κινητήρες Diesel” Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2003
5. Ιωαννίδης Ι.Π. “ Ναυτικές Μηχανές” Αθήνα 2005
6. Ρακόπουλος Δ. “Αρχές εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ.” Εκδόσεις Φούντας
7. Gary J.H., Handwerk G.E. “ Petroleum Refining Technology and Economics ” 4th Edition Marcel Dekker 2001
8. www.wikipedia.com
9. www.epa.gov/OMSWWW/regs/nonroad/marine/ci/fr/dfuelrpt.pdf
10. www.dieselnet.com/standards/us/fuel.php
11. www.intertek-cb.com/news/documentsISO8217released1Nov05.pdf