



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

***Διπλωματική ικανότητα ναυτιλιακών καυσίμων***



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΒΛΑΒΙΑΝΟΣ ΙΑΣΩΝ**

**Επιβλέπων: Ζαννίκος Φανούριος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ 2018**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή αποτελεί προϊόν της μελέτης και της έρευνας που κλήθηκα να πραγματοποιήσω στο πλαίσιο της ανάθεσης “Διπλωματικής Εργασίας”, όπως από αυτή προβλέπεται από το πρόγραμμα σπουδών της σχολής μου, Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2017-2018.

Αντικείμενό της αποτελεί η διερεύνηση της λιπαντικής ικανότητας αποσταγμάτων ναυτιλιακών καυσίμων και μειγμάτων τους με βιοκαύσιμο, όπως αυτά προβλέπονται από τις διεθνείς προδιαγραφές. Το σύνολο της έρευνας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο **Ζαννίκο Φανούριο**, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και τη δυνατότητα που μου έδωσε, μέσω αυτής, να διευρύνω σημαντικά το γνωστικό μου πεδίο. Εξίσου, θέλω να ευχαριστήσω και την Υποψήφια Διδάκτορα **Τυροβολά Θεοδώρα**, για την εξαιρετική συνεργασία μας, τη διαρκή υποστήριξη και τη συνολική βοήθειά της, η οποία κατέστη απαραίτητη και καθοριστική για την ολοκλήρωση του έργου μου. Πολλές ευχαριστίες οφείλω και στο σύνολο του προσωπικού του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, που υπήρξε από την αρχή ιδιαίτερα φιλικό και πρόθυμο να μου παράσχει κάθε βοήθεια και συμβουλή.

Τέλος, ειδική μνεία οφείλω πρωτίστως στους γονείς μου και ακολούθως στους στενούς μου φίλους, για την πολύτιμη στήριξη που μου παρείχαν, κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO), ορίζει τα παγκόσμια όρια εκπομπών θείου για τα ναυτιλιακά καύσιμα, σύμφωνα με τις διατάξεις του παραρτήματος VI της Διεθνούς Σύμβασης MARPOL για την πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα πλοία. Οι κανονισμοί του παραρτήματος αυτού θέτουν όρια για τον περιορισμό των εκπομπών οξειδίων του θείου (SO<sub>x</sub>) και οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>), όπως επίσης και των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) από τα πλοία, ενώ απαγορεύουν τις εκπομπές ουσιών που καταστρέφουν τη στιβάδα του όζοντος. Παράλληλα, θέτουν αυστηρότερα όρια εκπομπών για συγκεκριμένες περιοχές, τις Περιοχές Ελέγχου Εκπομπών (Emission Control Areas – ECAs). Ως εκ τούτου, η περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων στις ECAs προσαρμόστηκε από 1,5% m/m σε 1,0% m/m από την 1η Ιουλίου 2010 και σε 0,1% m/m από την 1η Ιανουαρίου 2015. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η υψηλότερη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων ναυτιλίας (αποσταγμάτων και υπολειμματικών) μειώνεται σε 0,50% m/m από το 2020.

Το διεθνές πρότυπο EN ISO 8217 καθορίζει τις απαιτήσεις των πετρελαϊκών καυσίμων για χρήση σε θαλάσσιους κινητήρες ντήζελ και λέβητες. Σύμφωνα με την προηγούμενη έκδοση του EN ISO 8217:2012, τα ναυτιλιακά αποστάγματα καυσίμου έπρεπε να συμμορφώνονται με το "de minimis level", που υπαγορεύει περίπου 0,1% v/v προσθήκη βιοντήζελ FAME (Fatty Acid Methyl Esters) στο ναυτιλιακό πετρέλαιο. Παρόλα αυτά, με την τελευταία αναθεώρηση του προτύπου EN ISO 8217 το 2017, επιτρέπεται η ενσωμάτωση FAME έως 7% v/v σε συγκεκριμένες κλάσεις ναυτιλιακών αποσταγμάτων (DF grades).

Ως αποτέλεσμα των αλλαγών αυτών, μεταξύ άλλων, ανακύπτουν τα εξής δύο βασικά ζητήματα: α) η επίπτωση που μπορεί να έχει η μειωμένη περιεκτικότητα θείου στη λιπαντική ικανότητα των ναυτιλιακών αποσταγμάτων, και β) το κατά πόσο μπορεί η παρουσία βιοντήζελ (FAME) σε κάποια ποσοστά να βοηθήσει στη βελτίωση της ικανότητας αυτής, συνεισφέροντας παράλληλα και σε μικρή, αλλά διόλου ευκαταφρόνητη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο.

Με βάση τις εξελίξεις αυτές, στην παρούσα εργασία γίνεται μία πειραματική διερεύνηση της λιπαντικής ικανότητας ναυτιλιακών αποσταγμάτων - δύο κοινών και ενός ειδικών προδιαγραφών - και των μειγμάτων τους με βιοντήζελ, με χρήση της πρότυπης μεθόδου HFRR (High Frequency Reciprocating Rig). Ακόμη, πραγματοποιείται έλεγχος της λιπαντικής ικανότητας των δύο κοινών ναυτιλιακών αποσταγμάτων, με τροποποιημένες παραμέτρους συγκριτικά με αυτές της πρότυπης μεθόδου HFRR, σε μια προσπάθεια να γίνει καλύτερη προσέγγιση των ιδιαίτερα δυσμενών συνθηκών που επικρατούν στους ναυτικούς κινητήρες και στα βοηθητικά τους συστήματα, κατά τη λειτουργία τους.

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

### **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ: Η ΝΑΥΤΙΛΙΑ, ΟΙ ΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ ΚΑΙ ΤΟ ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΡΟΤΥΠΟ EN ISO 8217**

### **2. ΚΑΥΣΙΜΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ**

- 2.1 Γενικά περί ναυτιλιακών καυσίμων
- 2.2 Οι ιδιότητες των ναυτιλιακών καυσίμων και το Διεθνές Πρότυπο ISO 8217
- 2.3 Ναυτιλιακό καύσιμο (απόσταγμα) F-76 (Navy Fuel)

### **3. ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ**

- 3.1 Γενικά
- 3.2 Λίπανση
- 3.4 Είδη Λίπανσης
- 3.5 Η Καμπύλη Stribeck
- 3.6 Υδροδυναμική Λίπανση
- 3.7 Υδροδυναμική Ανύψωση
- 3.8 Υδροδυναμικά Έδρανα
- 3.9 Ελαστοϋδροδυναμική Λίπανση
- 3.10 Κυλιόμενα Στοιχεία Έδρασης
- 3.11 Οριακή Λίπανση
- 3.12 Μεικτή Λίπανση

### **4. ΕΛΕΓΧΟΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ**

- 4.1 Γενικά
- 4.2 Χρήση της μεθόδου HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) - ISO / CD 12156-1, ISO / TC 28 N 2215
  - 4.2.1 Εισαγωγή
  - 4.2.2 Μεθοδολογία πειραματισμού

### **5. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΜΕΙΓΜΑΤΑ**

- 5.1 Εισαγωγή
  - 5.1.1 Βιοκαύσιμα 1<sup>ης</sup> γενιάς
  - 5.1.2 Βιοκαύσιμα 2<sup>ης</sup> γενιάς
  - 5.1.3 Βιοκαύσιμα 3<sup>ης</sup> γενιάς
- 5.2 Μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME ή Βιοντήζελ)
- 5.3 Ιδιότητες βιοκαυσίμων
- 5.4 Λιπαντική ικανότητα βιοκαυσίμων

## **6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ**

- 6.1 Προσδιορισμός Πυκνότητας – Ιξώδους
- 6.2 Προσδιορισμός Ιδιοτήτων Ψυχρής Ροής
- 6.3 Προσδιορισμός της Οξειδωτικής Σταθερότητας
- 6.4 Προσδιορισμός της Περιεκτικότητας σε Θείο
- 6.5 Καύσιμα και Μείγματα που χρησιμοποιήθηκαν

## **7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ ΕΠΙ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

- 7.1 Πυκνότητα και Κινηματικό Ιξώδες
- 7.2 Οξειδωτική Σταθερότητα
- 7.3 Ιδιότητες Ψυχρής Ροής
- 7.4 Περιεκτικότητα σε Θείο
- 7.5 Λιπαντική Ικανότητα

## **8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

## **9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

# **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ: Η ΝΑΥΤΙΛΙΑ, ΟΙ ΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ ΚΑΙ ΤΟ ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΡΟΤΥΠΟ EN ISO 8217**

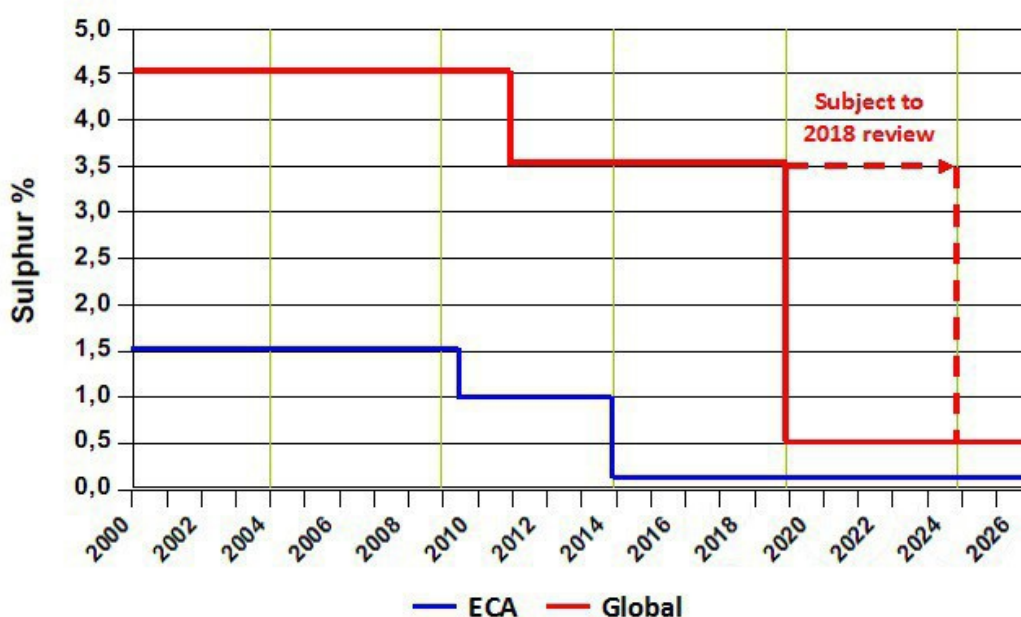
Με τον όρο ναυτιλία εννοούμε όλες εκείνες τις δραστηριότητες που συνδέονται και υποστηρίζουν τις θαλάσσιες μεταφορές ανθρώπων και αγαθών. Πρόκειται για αναπόσπαστο στοιχείο των ειρηνικών διεθνών εμπορικών συναλλαγών της ανθρωπότητας. Πλοία διαφόρων τύπων, μεταφέρουν ανθρώπους, ξηρά και υγρά φορτία, συσκευασμένα ή σε χύμα μορφή, καθώς επίσης οχήματα, ζώα κ.ά. σε όλα τα πλάτη και μήκη της γης. Τον όρο αυτό τον χρησιμοποιούμε και όταν αναφερόμαστε στην ίδια τη λειτουργία του πλοίου, που είναι η επιστήμη και η τέχνη της διακυβέρνησης, της πρόωσης, αλλά και της φόρτωσης του, ώστε να πλέει με ασφάλεια.

Η λέξη ναυτιλία υποδηλώνει και τη ναυτιλιακή βιομηχανία μιας χώρας, που είναι το σύνολο των δραστηριοτήτων γύρω από τις θαλάσσιες μεταφορές, ενώ αποκαλούμε παγκόσμια ναυτιλία όλες τις εθνικές βιομηχανίες οι οποίες λειτουργούν και ελέγχονται μέσω ναυτιλιακής νομοθεσίας που θεσπίζεται από το Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό-ΙΜΟ (International Maritime Organization). Ο ΙΜΟ είναι ένας ειδικός, διακρατικού χαρακτήρα, οργανισμός, που τελεί υπό την αιγίδα των Ηνωμένων Εθνών και είναι υπεύθυνος για την ασφάλεια στα πλοία και την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος από τη ρύπανση που προκαλεί ο ανθρώπινος παράγοντας, κατά τη διάρκεια των ναυτιλιακών δραστηριοτήτων του. Ιδρύθηκε το 1948 στη Γενεύη, η έδρα του βρίσκεται στο Λονδίνο και αποτελείται από 171 χώρες – μέλη και από τρεις συνεργαζόμενες χώρες – μέλη.

Η ναυτιλία αποτελεί την σπονδυλική στήλη του παγκόσμιου εμπορίου και την σανίδα σωτηρίας για τις νησιωτικές κοινότητες, μεταφέροντας περίπου το 90% του συνόλου των εμπορεύσιμων αγαθών, όπως εκτιμάται από το Διεθνές Επιμελητήριο Ναυτιλίας. Αυτή τη στιγμή υπάρχουν περίπου 60.000 εμπορικά πλοία που μεταφέρουν φορτία σε όλο τον κόσμο, ενώ ο αριθμός των ναυτικών που απασχολούνται στον τομέα της ναυτιλίας παγκοσμίως αγγίζει το 1,5 εκατομμύριο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ελληνική ναυτιλία βρίσκεται πρώτη στην παγκόσμια κατάταξη με βάση την μεταφορική δυναμικότητα, ενώ σύμφωνα και με έκθεση φορέα των Ηνωμένων Εθνών (UNCTAD – United Nations Conference of Trade And Development), μεταξύ των λιμένων διακίνησης εμπορευματοκιβωτίων που παρακολουθούνται διεθνώς, ο Πειραιάς εμφανίζει τα τελευταία χρόνια τους υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης (14,1%) και κατατάσσεται πλέον στην 36η θέση παγκοσμίως, στην τρίτη θέση μεταξύ των λιμανιών της Μεσογείου και στην 7η μεταξύ όλων των ευρωπαϊκών λιμένων. Στο Review of Maritime Transport επισημαίνεται πως οι πέντε κορυφαίοι εθνικοί πλοιοκτήτες όσον αφορά στη μεταφορά φορτίου (dwt - deadweight) είναι κατά σειρά η Ελλάδα, η Ιαπωνία, η Κίνα, η Γερμανία και η Σιγκαπούρη. Μαζί, αυτές οι πέντε χώρες κατέχουν μερίδιο 49,5% , σε όρους χωρητικότητας dwt, επί του παγκόσμιου στόλου.

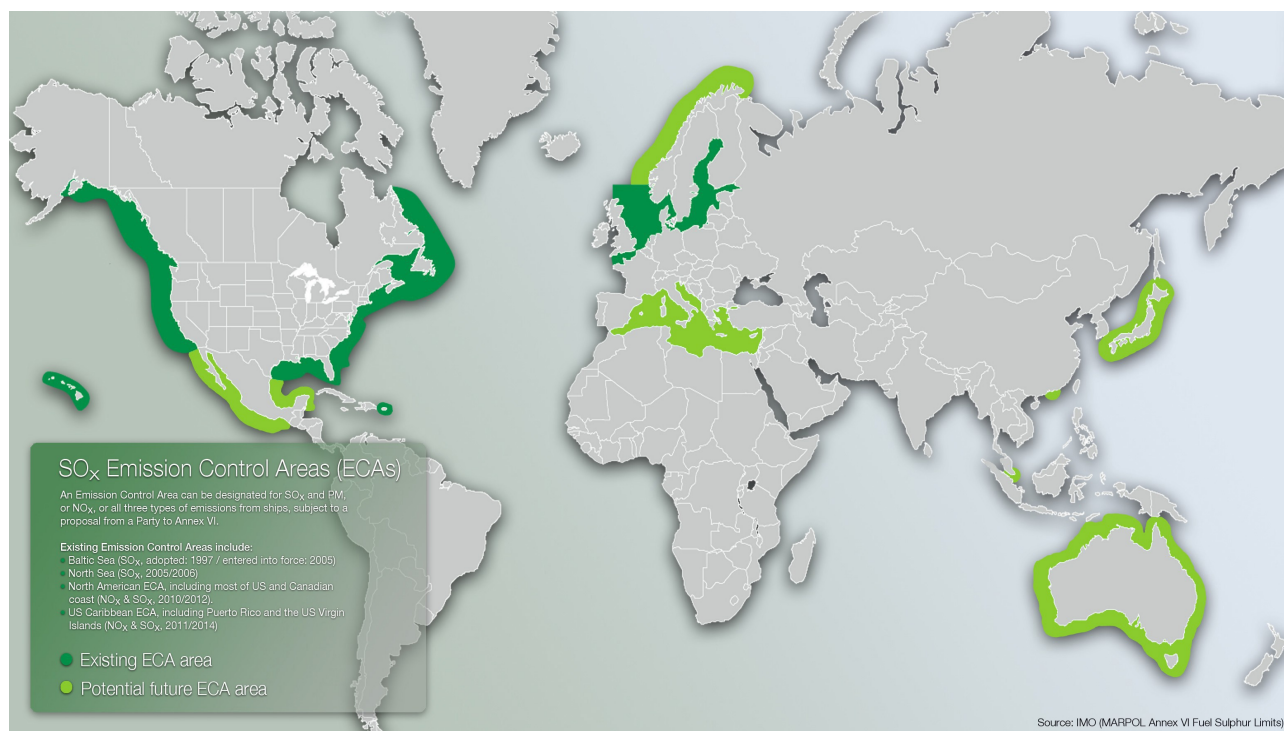
Οι θαλάσσιες μεταφορές αποτελούν μια σχετικά καθαρή μορφή μεταφοράς (ανά κιλό υλικού) και παράλληλα αποτελεσματική, καθώς απαιτούν 2-3 γραμμάρια καυσίμου ανά τόνο x χιλιόμετρα ( $[/\text{ton} \cdot \text{km}]$ ), σε σύγκριση με τις οδικές μεταφορές με φορτηγά που απαιτούν περίπου 15 γραμμάρια καυσίμου ανά τόνο x χιλιόμετρα ( $[/\text{ton} \cdot \text{km}]$ ). Ωστόσο, οι εκπομπές από τον τομέα των θαλάσσιων μεταφορών συμβάλλουν σημαντικά στην ατμοσφαιρική ρύπανση σε παγκόσμιο επίπεδο και το 2013 αντιπροσώπευαν το 2,7% των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Αυτές οι εκπομπές αναμένεται να αυξηθούν από 2% έως 3% μέχρι το 2050, εάν δεν ληφθούν κατάλληλα μέτρα (International Maritime Organization – IMO)<sup>[1]</sup>.

Η Διεθνής Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από τα Πλοία (MARPOL 73/78 – Marine Pollution), που εγκρίθηκε από το Διεθνή Οργανισμό Ναυτιλίας IMO, είναι η κύρια διεθνής σύμβαση που καλύπτει την πρόληψη της ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος από τα πλοία, εξαιτίας λειτουργικών ή τυχαίων γεγονότων. Το Παράρτημα VI το οποίο τέθηκε σε ισχύ στις 19 Μαΐου 2005 αφορά στην πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα πλοία και προβλέπει την σύνθεση των ειδικών περιοχών ελέγχου εκπομπών. Οι περιοχές ειδικού ελέγχου ECA περιλαμβάνουν τη Βαλτική Θάλασσα, τη Βόρεια Θάλασσα, τη Μάγχη και ύδατα σε απόσταση 200 ναυτικών μιλίων από την ακτή των ΗΠΑ και του Καναδά. Η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο μειώνεται στις ειδικές ζώνες ελέγχου των εκπομπών θείου SECAs (Sulfur Emission Control Areas) από 1,50% m/m έως 1% m/m από την 1η Ιουλίου 2010 και ως 0,10% m/m από την 1η Ιανουαρίου 2015. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η υψηλότερη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων μειώνεται από την 1η Ιανουαρίου 2012, από 4,50% m/m σε 3,50% m/m, και σε 0,50% m/m από την 1η Ιανουαρίου 2020<sup>[2]</sup>. (Διάγραμμα 1)



**Διάγραμμα 1.**

Εκτός από τις ήδη υπάρχουσες περιοχές ειδικού ελέγχου ECAs SO<sub>x</sub> και ECAs NO<sub>x</sub>, υπάρχει ολοένα και εντονότερο ενδιαφέρον για ένταξη νέων περιοχών σε καθεστώς ελέγχου των εκπομπών των πλοίων στο κοντινό μέλλον, με επικρατέστερες αυτές της θάλασσας της Μεσογείου, των ακτών της Αυστραλίας και των ακτών της Νορβηγίας. Στον Χάρτη 1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι υφιστάμενες περιοχές ελέγχου εκπομπών, καθώς και οι περιοχές που ενδέχεται να τεθούν μελλοντικά σε αυτό το καθεστώς.



**Χάρτης 1.**

Η απαίτηση για μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο 0,10% m/m των ναυτιλιακών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε πλοία που πλέουν ή λειτουργούν στις ECAs (Emission Control Areas) από την 1η Ιανουαρίου 2015 σημαίνει πρακτικά ότι είναι σχεδόν αδύνατον να αναμειχθεί υπολειμματικό καύσιμο (residual fuel) με απόσταγμα καυσίμου (distillate fuel) και να εξακολουθεί να πληροί την ανώτατη απαίτηση σε περιεκτικότητα θείου. Συνεπώς, μόνο αποστάγματα καυσίμου που πληρούν τις απαιτήσεις των περιοχών SECA σε θείο θα είναι διαθέσιμα <sup>[3]</sup>.

Το Διεθνές Πρότυπο ISO 8217 προδιαγράφει τις απαιτήσεις των καυσίμων πετρελαίου για χρήση σε κινητήρες ντήζελ και καυστήρες των πλοίων. Η μέχρι πρόσφατα ισχύουσα έκδοση του προτύπου ISO 8217 για τα Ναυτιλιακά Καύσιμα, αναθεωρημένη εν έτει 2012 λάμβανε υπόψη τα κύρια θέματα που σχετιζόνταν με τη χρήση αποστάγματος καυσίμου χαμηλού θείου. Σύμφωνα λοιπόν με το πρότυπο ISO 8217:2012 τα καύσιμα έπρεπε να είναι απαλλαγμένα από βιοκαύσιμα, εκτός από τα επίπεδα «*de minimis*» των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων. «*De minimis*» θεωρείται η ποσότητα βιοκαυσίμου που καθιστά το καύσιμο κατάλληλο για χρήση σε θαλάσσιες εφαρμογές και η διατήρηση της αρχής αυτής σχετιζόταν με προβλήματα οξειδωτικής



σταθερότητας, ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου και χαμηλών σημείων ροής. Το επίπεδο «de minimis» για τα απόσταγμα ναυτιλιακών καυσίμων υποδεικνυόταν να είναι περίπου 0,1% κατ'όγκο βιοντήζελ(FAME). Μέχρι πρότινος, λοιπόν, ενώ τα τρέχοντα πρότυπα για το πετρέλαιο αυτοκίνησης επέτρεπαν την ανάμειξη με βιοντήζελ έως και 7% v/v (το βιοντήζελ αποτελεί συστατικό του πετρελαίου κίνησης της σύγχρονης αγοράς), δεν προβλεπόταν εκτεταμένα η χρήση του βιοντήζελ στα καύσιμα ναυτιλίας, λόγω του ισχύοντος νομοθετικού πλαισίου που προέκυπτε από το EU Directive 2009/30/EC και το πρότυπο EN ISO 8217:2012.

Η προσφάτως αναθεωρημένη, έκτη έκδοση του προτύπου EN ISO 8217:2017 ήρθε για να ακυρώσει και να αντικαταστήσει την προηγούμενη έκδοση του προτύπου EN ISO 8217:2012, με κύρια και σημαντικότερη διαφοροποίηση την προσθήκη μίας νέας σειράς βαθμών αποσταγμάτων που περιέχουν βιο-καύσιμα. Η ζήτηση για χρήση των αποσταγμάτων ναυτιλιακών καυσίμων με εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο οδήγησαν σε περαιτέρω έρευνα και συλλογή στοιχείων, που τελικά επέτρεψαν την ενσωμάτωση του FAME σε συγκεκριμένες βαθμίδες ναυτιλιακών αποσταγμάτων καυσίμων για διάθεση στη θαλάσσιο αγορά. Το FAME μέχρι στιγμής θεωρούνταν πρόσμειξη μολυσματική για τα καύσιμα πλοίων, αλλά οι νέες βαθμίδες (distillate grades) επιτρέπουν μείγματα με βιο-καύσιμα που περιέχουν έως και 7% FAME. Τα ναυτιλιακά αποστάγματα επιτρέπεται επίσης να περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες από συνθετικές ή ανανεώσιμες πηγές, παρόμοιους στην σύνθεση των αποσταγμάτων καυσίμων πετρελαίου.

## **2. ΚΑΥΣΙΜΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ**

### **2.1 Γενικά περί ναυτιλιακών καυσίμων**

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται συνήθως στη ναυτιλία διακρίνονται σε βαριά υπολειμματικά καύσιμα (residual oil) και σε ελαφρά αποστάγματα του αργού πετρελαίου (marine gas oil – marine diesel oil). Η ποιότητά τους καθορίζεται από την προέλευση του αργού πετρελαίου, το βαθμό και τον τρόπο διύλισης, το βαθμό ανάμιξης με ελαφρύτερα προϊόντα και τον τρόπο μεταφοράς και αποθήκευσής τους <sup>[4]</sup>.

Τα υπολειμματικά καύσιμα ονομάζονται έτσι γιατί εξέρχονται από την βάση του πύργου αποστάξεως του διυλιστηρίου. Από τη δεκαετία του 1960, το βαρύ μαζούτ ήταν ο βασιλιάς των ναυτιλιακών καυσίμων. Φθινό και ευρέως διαθέσιμο το βαρύ μαζούτ προκάλεσε μια μακρά περίοδο ισχυρής ανάπτυξης στη διεθνή ναυτιλία, η οποία μεταφέρει πάνω από το 90% του διηπειρωτικού εμπορίου κατ'όγκο κάθε χρόνο. Για πολλούς, είναι η ψυχή της ναυτιλιακής βιομηχανίας, αλλά η χαμηλή τιμή του είναι αντιστρόφως ανάλογη των επιπτώσεων του στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Η περιεκτικότητά του σε θείο μπορεί να φθάσει τα 35.000 ppm και καταναλώνεται κυρίως από μεγάλα πλοία μεταφοράς φορτίου <sup>[5]</sup>. Σε αρκετές περιπτώσεις,

τα καύσιμα αυτά δεν πληρούν τις προδιαγραφές που καταρχήν υποδεικνύουν οι κατασκευαστές, εξαιτίας του υψηλού κινηματικού ιξώδους και της πυκνότητάς τους. Μια αποτελεσματική λύση σχετικά με τη χρήση τους στους συμβατικούς ναυτιλιακούς κινητήρες αποτελεί η ανάμιξή τους με ελαφρύτερα προϊόντα σε καθορισμένες αναλογίες, προκειμένου να επιτευχθεί βελτίωση του κινηματικού ιξώδους, της πυκνότητας, αλλά και των υπόλοιπων ποιοτικών χαρακτηριστικών τους. Ανάλογα με τον τύπο κινητήρα του κάθε πλοίου, οι κατασκευαστές ναυτιλιακών μηχανών προτείνουν συγκεκριμένο τύπο καυσίμου με συγκεκριμένο ιξώδες <sup>[4]</sup>. Με βάση το ISO 8217 προδιαγράφονται 11 τύποι ναυτιλιακών μαζούτ, όπως φαίνονται και στον Πίνακα 1. Η ονομασία αυτών των καυσίμων έχει τη μορφή 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 (mm<sup>2</sup>/s). Γενικά ισχύει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του ιξώδους, τόσο πιο παχύρευστο και χαμηλότερης ποιότητας είναι το καύσιμο. Το γράμμα R στην αρχή της ονομασίας υποδηλώνει πως το καύσιμο είναι υπολειμματικό (Residual fuel) <sup>[6]</sup>.

|            |            |
|------------|------------|
| <b>RMA</b> | <b>10</b>  |
| <b>RMB</b> | <b>30</b>  |
| <b>RMD</b> | <b>80</b>  |
| <b>RME</b> | <b>180</b> |
| <b>RMG</b> | <b>180</b> |
| <b>RMG</b> | <b>380</b> |
| <b>RMG</b> | <b>500</b> |
| <b>RMG</b> | <b>700</b> |
| <b>RMK</b> | <b>380</b> |
| <b>RMK</b> | <b>500</b> |
| <b>RMK</b> | <b>700</b> |

**Πίνακας 1. Ποιότητες ναυτιλιακών υπολειμματικών καυσίμων βάσει του ISO 8217**

Τα ναυτιλιακά αποστάγματα είναι τα καύσιμα τα οποία προέρχονται από τα συστατικά του αργού πετρελαίου που εξατμίζονται με κλασματική απόσταξη και στη συνέχεια συμπυκνώνονται από την αέρια φάση σε υγρά κλάσματα. Τα ναυτιλιακά αποστάγματα συνήθως αποτελούνται από ένα μίγμα διαφόρων αποσταγμάτων, το οποίο είναι παρόμοιο με το πετρέλαιο ντήζελ, αλλά έχει μεγαλύτερη πυκνότητα <sup>[7]</sup>. Το πρότυπο ISO 8217 προδιαγράφει τα εξής τέσσερα είδη ναυτιλιακών Diesel:

- **DMX:** Πρόκειται για ελαφρύ καύσιμο που προορίζεται αποκλειστικά για χρήση σε κινητήρες έκτακτης ανάγκης και όχι στο μηχανοστάσιο, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης (43°C).

- **DMA:** (ονομάζεται ακόμα και MGO, Marine GasOil) Πρόκειται για καθαρό πετρέλαιο υψηλής ποιότητας και χρησιμοποιείται μόνο σε μικρού μεγέθους κινητήρες με όγκο εμβολισμού κάτω από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- **DMB:** Πρόκειται για καύσιμο που μπορεί να περιέχει και μικρή ποσότητα μαζούτ. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες που έχουν όγκο εμβολισμού μεγαλύτερο από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- **DMC:** Πρόκειται για 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, ωστόσο, δεν μπορούν να λειτουργήσουν αξιόπιστα με αυτό το καύσιμο [6].

## 2.2 Οι ιδιότητες των ναυτιλιακών καυσίμων και το Διεθνές Πρότυπο ISO 8217

Οι διεθνείς προδιαγραφές ναυτιλιακών καυσίμων έχουν θεσμοθετηθεί από τον ISO με στόχο να διασφαλίσουν την παροχή καυσίμων με συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά τα οποία θα είναι διαθέσιμα στις ανά τον κόσμο λιμενικές εγκαταστάσεις σε επαρκή ποσότητα και λογικό κόστος. Στην προσπάθεια αυτή έχουν εμπλακεί τόσο τα διυλιστήρια, όσο και οι κατασκευαστές κινητήρων, αλλά και οι εφοπλιστικές εταιρείες. Με τις προδιαγραφές επιδιώκεται να τεθούν ανώτατα όρια σε ότι αφορά στην περιεκτικότητα ανεπιθύμητων συστατικών ή κατώτατα όρια σε ότι αφορά ιδιότητες καλής λειτουργίας. Αν και υπάρχουν αρκετοί διεθνείς οργανισμοί που συμμετέχουν στη διαμόρφωση των προδιαγραφών των ναυτιλιακών καυσίμων, όπως η SAE (Society of Automotive Engineers), η ASTM (American Society for Tests and Materials) και το IP (Institute of Petroleum), εντούτοις, η συντριπτική πλειοψηφία των προμηθευτών ναυτιλιακών καυσίμων υπακούει στις προδιαγραφές που έχει θεσπίσει ο διεθνής οργανισμός τυποποίησης ISO [4].

Από το 1982 που ξεκίνησε η πρώτη κατηγοριοποίηση των ναυτιλιακών καυσίμων και με την πάροδο του χρόνου, οι εκδόσεις του ISO 8217 εκσυγχρονίζονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, έχοντας αισίως φτάσει σήμερα στην πρόσφατα δημοσιευθείσα έκτη έκδοση του ISO 8217: 2017. Οι προδιαγραφές και τα πρότυπα των καυσίμων γίνονται ολοένα και πιο αυστηρά χρόνο με τον χρόνο, ιδιαίτερα σε θέματα που αφορούν στο περιβάλλον, όπως είναι η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο [8].

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, νωρίτερα μέσα στον τρέχον έτος δημοσιεύθηκε η τελευταία αναθεωρημένη έκτη έκδοση του ISO 8217: 2017 η οποία ακυρώνει και αντικαθιστά την προηγούμενη πέμπτη έκδοση ISO 8217: 2012. Η νέα αυτή έκδοση του ISO 8217 περιέχει αρκετές σημαντικές αλλαγές σχετικά με τη συμμόρφωση της ναυτιλιακής βιομηχανίας με τις νέες

περιβαλλοντολογικές απαιτήσεις. Στις πιο σημαντικές αλλαγές περιλαμβάνονται η μείωση της περιεκτικότητας των αποσταγμάτων σε θείο και η προσθήκη μιας νέας κατηγορίας αποσταγμάτων που επιτρέπεται να περιέχουν βιοκαύσιμα <sup>[9]</sup>.

Ακολουθούν αναλυτικά οι αλλαγές που εισάγει το αναθεωρημένο πρότυπο ISO 8217: 2017:

#### → **Νέα προσέγγιση στο FAME:**

Εισάγονται οι βαθμίδες DF (Distillate FAME) DFA, DFZ και DFB οι οποίες επιτρέπεται να περιέχουν FAME έως και 7% v/v. Σε όλες τις άλλες παραμέτρους οι βαθμίδες αυτές είναι ακριβώς ίδιες με τις παραδοσιακές βαθμίδες DMA, DMZ και DMB. Η εισαγωγή των βαθμίδων DF έχει στόχο να επιτρέψει μεγαλύτερη χρήση του πετρελαίου ντήζελ αυτοκίνησης στην δεξαμενή των θαλάσσιων αποσταγμάτων, η οποία με τη σειρά της αναμένεται να βελτιώσει τη διαθεσιμότητα του πετρελαίου σε ορισμένους λιμένες που διαφορετικά θα δυσκολεύονταν να παρέχουν στα πλοία καύσιμα που να πληρούν το όριο περιεκτικότητας σε θείο του 0,10%.

Το ανώτατο όριο FAME 7% στο πετρέλαιο ντήζελ είναι σύμφωνο με τη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα στις περισσότερες χώρες και το FAME στις βαθμίδες DF ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις του EN 14214 ή ASTM D6751 σχετικά με την ανάμιξη <sup>[9]</sup>.

Οι βαθμίδες DMA, DMZ, DMB και RM (υπολειμματικά) δεν προβλέπεται να περιλαμβάνουν FAME, πέραν του επιπέδου "de minimis", ενώ το DMX πρέπει να είναι τελείως απαλλαγμένο από FAME. «De minimis» θεωρείται η ποσότητα του βιοκαυσίμου που καθιστά το καύσιμο κατάλληλο για χρήση σε θαλάσσιες εφαρμογές. Στην προηγούμενη έκδοση, το όριο "de minimis" υποδεικνυόταν να μην υπερβαίνει κατά προσέγγιση το 0,1%. Αυτό το όριο ανέβηκε στο 0,5%, επειδή η ομάδα εργασίας που είναι επιφορτισμένη με την ανάπτυξη των προτύπων για τα καύσιμα πλοίων ISO / TC28 / SC4 / WG6 ήταν πεπεισμένη βάσει εμπειρίας ότι σε αυτό το επίπεδο δεν μπορούν να προκληθούν επιχειρησιακά ζητήματα <sup>[9]</sup>.

#### → **Έλεγχος της ψυχρής ροής:**

Για την προστασία των πλοίων από ζητήματα σχετικά με τη λειτουργικότητά τους σε ψυχρό κλίμα, που έχουν προκύψει μετά από τη θέσπιση του ορίου περιεκτικότητας σε θείο 0,10% στις περιοχές ελέγχου εκπομπών (ECA) το 2015, στην έκδοση αυτή έχουν συμπεριληφθεί επιπρόσθετες απαιτήσεις για τα αποσταγματικά καύσιμα. Ανταποκρινόμενη στις ανησυχίες γύρω από αυτά τα ζητήματα, η έκτη έκδοση εισάγει την απαίτηση να αναφέρονται οι βαθμοί σημείου θόλωσης (Cloud Point - CP) και ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point - CFPP) στις χειμερινές βαθμίδες DMA / DFA και DMZ / DFZ. Δεν υπάρχει κάποιο καθορισμένο όριο, παρά μόνο απαίτηση για αναφορά ώστε να ενημερώνεται έγκαιρα ο χειριστής αν το καύσιμο χρειάζεται θέρμανση. Μόνο το DMX, ένα ειδικό εξειδικευμένο προϊόν που προορίζεται κυρίως για γεννήτριες έκτακτης ανάγκης έχει καθορισμένα όρια για το CP <sup>[9]</sup>.

Για τις καλοκαιρινές βαθμίδες αποσταγμάτων (DMA / DFA και DMZ / DFZ) η μόνη ιδιότητα ψυχρής ροής που καθορίζεται είναι το σημείο ροής (Pour Point - PP). Τα υπολειμματικά καύσιμα (RF) έχουν επίσης συγκεκριμένα όρια PP, αλλά αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα αφού διατηρούνται σε θερμαινόμενες δεξαμενές αποθήκευσης <sup>[9]</sup>.

#### → Πεδίο εφαρμογής και γενικές απαιτήσεις:

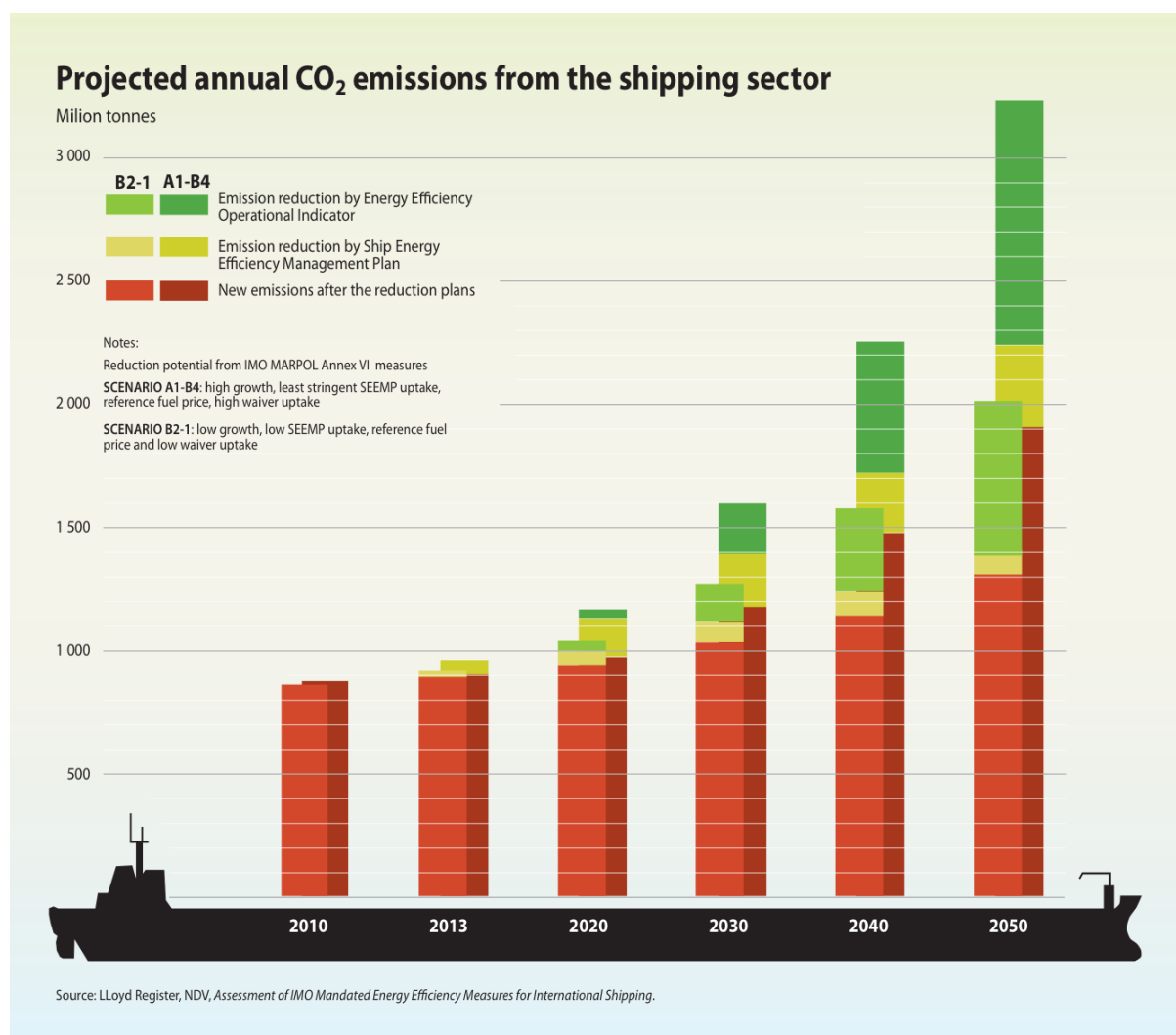
Το πεδίο εφαρμογής έχει επεκταθεί έτσι ώστε να μην περιλαμβάνει μόνο καύσιμα που περιέχουν "υδρογονάνθρακες από παράγωγα πετρελαίου", αλλά και υδρογονάνθρακες από συνθετικές ή ανανεώσιμες πηγές. Η τροποποίηση αυτή πραγματοποιήθηκε προκειμένου να αντιμετωπιστεί η συνεχής εξέλιξη της σύνθεσης των καυσίμων. Οι υδρογονάνθρακες από συνθετικές και ανανεώσιμες πηγές έχουν παρόμοια σύνθεση με αυτή των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων <sup>[9]</sup>.

#### → Όρια θείου:

Τα όρια του θείου έχουν μειωθεί σε αρκετές βαθμίδες απόσταξης. Το όριο θείου για τα DMA και DMZ μειώθηκε από 1,50% σε 1,00% m/m, ενώ τα ίδια όρια ισχύουν και για τα αντίστοιχα DFA και DFZ. Το όριο για το DMX παραμένει αμετάβλητο στο 1,00%. Το όριο θείου για το DMB και το αντίστοιχο DFB έχει μειωθεί από 2,00% σε 1,50% m/m <sup>[9]</sup>.

Η μείωση των ορίων του θείου πραγματοποιήθηκαν περισσότερο ως ένδειξη αναγνώρισης των τάσεων της αγοράς, καθώς τα καύσιμα αυτά σπάνια υπερέβησαν τα νέα ανώτατα όρια. Τα νέα όρια δεν αντιστοιχούν σε κανένα ισχύον νόμιμο όριο, με εξαίρεση αυτό του DMB, το οποίο στο 1,50% m/m συμπίπτει με το ισχύον όριο για τα επιβατικά πλοία που εκτελούν τακτικά δρομολόγια μεταξύ λιμένων της Ευρωπαϊκής Ένωσης (εκτός των ECA) μέχρι το 2020 <sup>[9]</sup>.

Τα υπολειμματικά καύσιμα (RM), όπως και στις εκδόσεις 2010 και 2012, δεν έχουν καθορισμένα όρια θείου. Αυτά πρέπει να καθορίζονται από τον αγοραστή σύμφωνα με τους θεσπισμένους εκ του νόμου περιορισμούς <sup>[9]</sup>. (Διάγραμμα 2)



**Διάγραμμα 2.**

Οι κύριες ιδιότητες των ναυτιλιακών καυσίμων, που απασχολούν και μελετώνται από τους ερευνητές, είναι: το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα, το σημείο ροής, το σημείο ανάφλεξης, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, η λιπαντική ικανότητα, ο δείκτης κετανίου, ο αριθμός κετανίου, η οξειδωτική σταθερότητα, η περιεκτικότητα σε θείο, η πτητικότητα, η τέφρα, το νερό, ο δείκτης αρωματικότητας (CCAI), το ολικό υπόστημα, η περιεκτικότητα σε βανάδιο και η περιεκτικότητα σε αργίλιο και πυρίτιο <sup>[10]</sup>.

#### ◆ Κινηματικό ιξώδες:

Το κινηματικό ιξώδες είναι συχνά το μόνο καθοριζόμενο χαρακτηριστικό της ποιότητας ενός ναυτιλιακού καυσίμου κατά την παραγγελία του. Το ιξώδες είναι ένα μέτρο της εσωτερικής αντίστασης ενός ρευστού σε διάτμηση και κατ' επέκταση επηρεάζει τη δυνατότητα άντλησης, κυκλοφορίας και ψεκασμού του καυσίμου. Το ιξώδες είναι επίσης ένας δείκτης του εξανθρακώματος και των περιεχόμενων ασφαλενίων στο καύσιμο. Υψηλές περιεκτικότητες τέτοιων υδρογονανθράκων εντοπίζονται γενικά σε υπολειμματικά καύσιμα υψηλού ιξώδους.

Επιπροσθέτως, όσο πιο χαμηλό είναι το ιξώδες, τόσο πιο εύκολος είναι ο διαχωρισμός του νερού και των στερεών σωματιδίων από το καύσιμο. Τα καύσιμα υψηλού ιξώδους απαιτούν κατάλληλη προθέρμανση για καλή φυγοκεντρική λειτουργία και περαιτέρω θέρμανση πριν την έγχυση, ώστε να επιτευχθεί ο βέλτιστος διασκορπισμός του εκνεφώματος.

Στα ναυτιλιακά καύσιμα το κινηματικό ιξώδες προσδιορίζεται από τις διαδικασίες της πρότυπης μεθόδου ISO 3104, η οποία είναι ισοδύναμη με την μέθοδο ASTM D 445 <sup>[4]</sup>.

#### ◆ Πυκνότητα:

Πυκνότητα είναι η μάζα ενός υγρού ανά μονάδα όγκου στη θερμοκρασία των 15°C. Η πυκνότητα των υπολειμματικών καυσίμων επηρεάζει την ικανότητα των διαχωριστών να το καθαρίσουν. Γενικά, καύσιμα υψηλής πυκνότητας έχουν και υψηλό εξανθράκωμα και αυξημένη περιεκτικότητα σε ασφαλτένια. Απαιτούνται ειδικοί διαχωριστές για τα βαριά καύσιμα με πυκνότητα μεγαλύτερη των 991 kg/m<sup>3</sup> σε συνθήκες περιβάλλοντος (15°C). Η πυκνότητα επηρεάζει και τις αντλίες έγχυσης καυσίμου (όπου μετράται ο όγκος του καυσίμου). Έτσι, για διάφορες πυκνότητες του καυσίμου, η θέση του εμβόλου (rack) των αντλιών μεταβάλλεται προκειμένου να επιτευχθεί σταθερή ισχύς στον κινητήρα.

Η πυκνότητα των ναυτιλιακών καυσίμων προσδιορίζεται από τις πειραματικές διαδικασίες της πρότυπης μεθόδου ISO 3675, η οποία είναι ισοδύναμη με την μέθοδο ASTM D 1298 <sup>[4]</sup>.

#### ◆ Σημείο ανάφλεξης:

Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή, όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Η θερμοκρασία του καυσίμου στις δεξαμενές ενός πλοίου πρέπει να κρατείται χαμηλότερα από το σημείο ανάφλεξης, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος πυρκαγιάς. Ενδεχόμενος κίνδυνος μπορεί να εμφανισθεί στην περίπτωση που βαρύ καύσιμο θερμαίνεται σε διαχωριστή (όπου η θερμοκρασία μπορεί να φθάσει και τους 98°C) και στη συνέχεια επιστρέφει στη δεξαμενή ημερήσιας κατανάλωσης.

Ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης στα ναυτιλιακά καύσιμα πραγματοποιείται με την μέθοδο ISO 2719. Το δείγμα θερμαίνεται με μικρή, σταθερή ταχύτητα και συνεχή ανάδευση. Μικρή δοκιμαστική φλόγα προσάγεται μέσα στο δοχείο του δείγματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ συγχρόνως διακόπτεται η ανάδευση. Ως σημείο ανάφλεξης λαμβάνεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του δείγματος, οι οποίοι δημιουργούνται πάνω από την επιφάνειά του <sup>[4]</sup>.

#### ◆ **Ιδιότητες ψυχρής ροής:**

Η ροή του καυσίμου είναι ένα ζήτημα που απασχολεί έντονα τα πλοία που ταξιδεύουν σε περιοχές όπου επικρατούν αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες. Τα ενδεχόμενα προβλήματα οφείλονται κυρίως στους παραφινικούς υδρογονάνθρακες που περιέχονται στα καύσιμα, οι οποίοι σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυσταλλώνονται, γεγονός που προκαλεί δυσλειτουργίες στο σύστημα διανομής καυσίμου του κινητήρα, επηρεάζοντας έτσι και την λειτουργικότητα του πλοίου. Προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου χρησιμοποιούνται διάφορα πρόσθετα.

Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ψυχρής ροής ενός καυσίμου χρησιμοποιούνται το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου <sup>[10]</sup>.

Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία, στην οποία αρχίζει να παρατηρείται η δημιουργία κρυστάλλων παραφίνης στο καύσιμο. Η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν εμποδίζει την ροή του καυσίμου <sup>[10]</sup>.

Το σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο ρέει, όταν αυτό αρχίζει να ψύχεται. Η πρακτική σημασία του είναι μικρή, όμως για να καεί ένα καύσιμο θα πρέπει αυτό να διαθέτει την κατάλληλη ρευστότητα. Έτσι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τα καύσιμα χρειάζονται προθέρμανση ώστε να εξασφαλίσουν την ρευστότητα αυτή <sup>[10]</sup>.

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου αποτελεί την ενδιάμεση τιμή του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής και δείχνει την θερμοκρασία κατά την οποία ο διαχωρισμός της παραφίνης από το καύσιμο εμποδίζει την ροή στο σύστημα τροφοδοσίας <sup>[10]</sup>.

Οι πρότυπες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ψυχρής ροής είναι η ISO 3015 για το σημείο θόλωσης, η ISO 3016 για το σημείο ροής και οι IP 309, IP 612 για το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου <sup>[4],[10]</sup>.

#### ◆ **Οξειδωτική σταθερότητα:**

Η οξειδωτική σταθερότητα δείχνει την τάση που έχει το καύσιμο να αντιδρά με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Στην πράξη, η οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου μελετάται για να δείξει την σταθερότητα που παρουσιάζει το καύσιμο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του. Η σταθερότητα επηρεάζεται από παράγοντες όπως η υγρασία, η θερμοκρασία, η ηλιακή ακτινοβολία, το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και οι μικροοργανισμοί.

Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας ενός καυσίμου μπορεί να μετρηθεί με την μέθοδο ASTM D7545 και με την χρήση της συσκευής Petrotest PetrOXY <sup>[10],[11]</sup>.



◆ **Περιεκτικότητα σε Θείο:**

Η περιεκτικότητα σε θείο είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα του αργού πετρελαίου και όλων των προϊόντων του, διότι η μεγάλη περιεκτικότητά του θείου δημιουργεί προβλήματα τόσο στο περιβάλλον (εκπομπές διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα), όσο και στον κινητήρα του πλοίου, καθώς οι θειούχες ενώσεις έχουν διαβρωτική δράση για τα μεταλλικά εξαρτήματα. Το θείο στα καύσιμα περιέχεται στους υδρογονάνθρακες και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Τα ναυτιλιακά καύσιμα παραδοσιακά έχουν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο από τα υπόλοιπα καύσιμα μεταφορών.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των ναυτιλιακών καυσίμων σε θειάφι πραγματοποιείται με την μέθοδο ISO 8754, όπου το υπό εξέταση δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X από μία πηγή χαμηλής ενέργειας, οπότε το προς μέτρηση στοιχείο διεγείρεται και, μεταπίπτοντας στην αρχική του κατάσταση, εκπέμπει ακτινοβολία (φθορίζει). Η ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και η έντασή της είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα <sup>[4], [12]</sup>.

Στους Πίνακες 2(α,β) & 3(α,β) παρουσιάζονται οι Προδιαγραφές ναυτιλιακών καυσίμων (αποσταγμάτων) σύμφωνα με το ISO 8217 :2017.

| Ιδιότητα                                   | Μονάδα     | Όρια       | Κατηγορία ISO-F |               |                |                | Μέθοδος Ελέγχου       |
|--|------------|------------|-----------------|---------------|----------------|----------------|-----------------------|
|  |            |            | DMX             | DMA/<br>DFA   | DMZ/<br>DFZ    | DMB/<br>DFB    |                       |
| Κινηματικό ιξώδες στους 40°C               | 2<br>mm /s | Max<br>Min | 5,500<br>1,400  | 6,000<br>2,00 | 6,000<br>3,000 | 11,00<br>2,000 | ISO 3104              |
| Πυκνότητα στους 15°C                       | 3<br>Kg/m  | Max        | -               | 890,0         | 890            | 900            | ISO 3675 Ή ISO 1285   |
| Δείκτης Κετανίου                           |            | Min        | 45              | 40            | 40             | 35             | ISO 4264              |
| Θείο                                       | mass%      | Max        | 1,00            | 1,00          | 1,00           | 1,50           | ISO 8754<br>ISO 14596 |
| Σημείο Ανάφλεξης                           | °C         | Min        | 43,0            | 60,0          | 60,0           | 60,0           | ISO 2719              |
| Υδροθείο                                   | mg/kg      | Max        | 2,00            | 2,00          | 2,00           | 2,00           | IP 570                |
| Οξύτητα                                    | mgKOH/g    | Max        | 0,5             | 0,5           | 0,5            | 0,5            | ASTM D664             |
| Ολικό Υπόλειμμα μέσω ζεστού φίλτραρίσματος | mass%      | Max        | -               | -             | -              | 0,10           | ISO 10307-1           |
| Οξειδωτική σταθερότητα                     | 3<br>g/m   | Max        | 25              | 25            | 25             | 25             | ISO 12205             |
| Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME)          | volume%    | Max        | -               | -7,0          | -7,0           | -7,0           | ASTM D7963 Ή IP 579   |

**Πίνακας 2α.**

|   |         |     |                    |       |       |       |             |
|---|---------|-----|--------------------|-------|-------|-------|-------------|
| Ανθρακούχο Υπόλειμμα-μικρομέγεθος στο 10%(v/v) του υπολείμματος απόσταξης | mass%   | Max | 0,3                | 0,30  | 0,30  | -     | ISO 10370   |
| Ανθρακούχο Υπόλειμμα-μικρομέγεθος   | mass%   | Max | -                  | -     | -     | 0,3   | ISO 10670   |
| Σημείο θάλωσης  | °C      | Max | -16                | -     | -     | -     | ISO 3015    |
| Σημείο ροής   |         |     |                    |       |       |       | ISO 3016    |
| Χειμερινή ποιότητα  | °C      | Max | -                  | -6    | -6    | 0     | ISO 3016    |
| Καλοκαιρινή ποιότητα  | °C      | Max | -                  | 0     | 0     | -6    | ISO 3016    |
| Οπτικός έλεγχος   |         |     | Καθαρό και Διαυγές |       |       |       |             |
| Νερό  | Volume% | Max | -                  | -     | -     | 0,30  | ISO 3733    |
| τέφρα   | Mass%   | Max | 0,010              | 0,010 | 0,010 | 0,010 | ISO 6245    |
| Λιπαντική ικανότητα, Διορθωμένη διάμετρος φθοράς (wsd1,4) στους 60°C      | μm      | Max | 520                | 520   | 520   | 520   | ISO 12156-1 |

### Πίνακας 2β.

### Πίνακες 2α & 2β: Προδιαγραφές ναυτιλιακών καυσίμων (αποσταγμάτων) σύμφωνα με το ISO 8217 :2017

| Ιδιότητα                     | Μονάδα                | Όρια | Κατηγορία ISO-F        |           |           |            |                         |                    |                            |
|------------------------------|-----------------------|------|------------------------|-----------|-----------|------------|-------------------------|--------------------|----------------------------|
|                              |                       |      | RMA<br>10              | RMB<br>30 | RMD<br>80 | RME<br>180 | RMG<br>180/380/500/700  | RMK<br>380/500/700 |                            |
| Κινηματικό ιξώδες στους 40°C | <sup>2</sup><br>mm /s | Max  | 10,00                  | 30,00     | 80,00     | 180,00     | 180,0/380,0/500,0/700,0 | 390,0/500/700,0    | ISO 3104                   |
| Πυκνότητα στους 15°C         | <sup>3</sup><br>Kg/m  | Max  | 920,0                  | 960,0     | 975,0     | 991,0      | 991,0                   | 2010,0             | ISO 3675<br>H<br>ISO 12185 |
| CCAI                         |                       | Max  | 850                    | 860       | 860       | 860        | 870                     | 870                |                            |
| Θείο                         | mass%                 | Max  | Νομοθετικές απαιτήσεις |           |           |            |                         |                    | ISO 8754<br>ISO 14596      |
| Σημείο Ανάφλεξης             | °C                    | Min  | 60,0                   | 60,0      | 60,0      | 60,0       | 60,0                    | 60,0               | ISO 2719                   |
| Υδροθείο                     | mg/kg                 | Max  | 2,00                   | 2,00      | 2,00      | 2,00       | 2,00                    | 2,00               | IP570                      |

### Πίνακας 3α.

|  |             |     |       |       |       |       |       |       |                                 |
|--|-------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|
| Οξύτητα                                  | mgKOH/<br>g | Max | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | ASTM<br>D664                    |
| Total sediment-<br>aged                  | mass%       | Max | 0,10  | 0,10  | 0,10  | 0,10  | 0,10  | 0,10  | ISO<br>10307-2                  |
| Ανθρακούχο<br>Υπόλειμμα<br>-μικρομέγεθος | mass%       | Max | 2,50  | 10,00 | 14,00 | 15,00 | 18,00 | 20,00 | ISO 10370                       |
| Σημείο ροής                              | °C          | Max |       |       |       |       |       |       | ISO 3016                        |
| Χειμερινή<br>ποιότητα                    | °C          | Max | 0     | 0     | 30    | 30    | 30    | 30    | ISO 3016                        |
| Καλοκαιρινή<br>ποιότητα                  | °C          | Max | 6     | 6     | 30    | 30    | 30    | 30    | ISO 3016                        |
| Νερό                                     | Volume%     | Max | 0,30  | 0,50  | 0,50  | 0,50  | 0,50  | 0,50  | ISO 3733                        |
| τέφρα                                    | Mass%       |     | 0,040 | 0,070 | 0,070 | 0,070 | 0,100 | 0,150 | ISO 6245                        |
| Βανάδιο                                  | mg/kg       | Max | 50    | 150   | 150   | 150   | 350   | 450   | IP 501, IP<br>470, ISO<br>14597 |
| Νάτριο                                   | mg/kg       | Max | 50    | 100   | 100   | 50    | 60    | 60    | IP 501, IP<br>470               |
| Αλουμίνιο +<br>πυρίτιο                   | mg/kg       | Max | 25    | 40    | 40    | 50    | 60    | 60    | IP 501, IP<br>470. ISO<br>10478 |

### Πίνακας 3β.

#### **Πίνακες 3α & 3β: Προδιαγραφές ναυτιλιακών υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με το ISO 8217 :2017**

#### **2.3 Ναυτιλιακό καύσιμο (απόσταγμα) F-76 (Navy Fuel)**

Ανάλογα με την ειδική χρήση για την οποία ένα καύσιμο προορίζεται, πολλές φορές οφείλει να συμμορφώνεται με κάποιες άλλες - συχνά πιο αυστηρές - προδιαγραφές. Ένα τέτοιο καύσιμο είναι και το F-76, που ουσιαστικά είναι ένα ναυτιλιακό απόσταγμα τύπου DMA, το οποίο όμως έχει αναπτυχθεί βάσει συγκεκριμένων κριτηρίων και απαιτήσεων, για χρήση στα πλαίσια της στρατιωτικής συμμαχίας του NATO (North Atlantic Treaty Organization).

Πρόκειται για ένα καύσιμο με εξαιρετική συμπεριφορά και πολύ καλές ιδιότητες, συγκριτικά με άλλα τύπου DMA, όπως η υψηλή θερμική σταθερότητα, που εκφράζεται και από τα ιδιαίτερα χαμηλά σημεία θλώσης, ροής και απόφραξης ψυχρού φίλτρου, η χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και η ταυτόχρονα πολύ καλή λιπαντική ικανότητα. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση χρήσης του σε αεροπορικό κινητήρα (για θερμοκρασίες αυστηρά άνω των 0 °C), στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος των ενόπλων δυνάμεων των ΗΠΑ <sup>[40]</sup>.

Όλες οι απαιτήσεις σχετικά με τα όρια με τα οποία πρέπει να συμμορφώνονται οι ιδιότητές του προδιαγράφονται από το Defence Standard 91-4, Issue 9, UK Ministry of Defence <sup>[41]</sup>.

### **3. ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ**

#### **3.1 Γενικά**

Οι ορισμοί που έχουν κατά καιρούς δοθεί για να περιγράψουν την λιπαντική ικανότητα (lubricity) ως έννοια είναι πολλοί. Ένας γενικός ορισμός την περιγράφει ως την ιδιότητα ενός υγρού να μειώνει την τριβή μεταξύ στερεών επιφανειών που βρίσκονται σε σχετική κίνηση μεταξύ τους, ενώ πιο επιστημονικά μπορεί να περιγραφεί ως η ιδιότητα που μπορεί να προσφέρει σε ένα υγρό την ικανότητα υδροδυναμικής και/ή οριακής λίπανσης, ώστε να προστατευτούν τα κινούμενα μέρη από φθορά. Για τη λιπαντική ικανότητα των καυσίμων και τις εφαρμογές στις οποίες αυτή παίζει σημαντικό ρόλο θα μπορούσαμε απλώς να την ορίσουμε ως την ιδιότητα ενός υγρού να εμποδίζει τη φθορά μεταξύ κινούμενων μεταλλικών μερών που έρχονται σε επαφή.

Η λιπαντική ικανότητα αναγνωρίζεται ως πιθανό πρόβλημα κατά τον ποιοτικό έλεγχο, όταν πρόκειται για καύσιμα αποστάξεως χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και ως εκ τούτου έχει εισαχθεί ένα όριο στην τέταρτη έκδοση του προτύπου ISO 8217: 2010, σχετικού με την ταξινόμηση και τις προδιαγραφές των θαλάσσιων καυσίμων. Το καθορισμένο όριο είναι το μέγιστο 520 $\mu$ m WSD (διάμετρος φθοράς), όπως μετράται με τη μέθοδο HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με το πρότυπο ISO 12156-1 <sup>[13],[14]</sup>.

Για πολλά χρόνια, οι λιπαντικές ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ ήταν επαρκείς προκειμένου να παρέχουν την απαιτούμενη προστασία για τη διατήρηση της απόδοσης και της σωστής λειτουργίας των κινητήρων. Οι σχετικά πρόσφατες αλλαγές, όμως, στη σύνθεση των καυσίμων ντήζελ (από το 1993 και μετά), που είχαν ως κύριο στόχο την μείωση των επιπέδων θείου και αρωματικών καυσίμων, είχαν δυσμενείς επιπτώσεις στις λιπαντικές ιδιότητές τους. Η κοινή χημική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση αυτών των αλλαγών, προκάλεσε άθελά της την υποβάθμιση των λιπαντικών ιδιοτήτων των καυσίμων αυτών, αφού απομάκρυνε και ορισμένες χημικές ενώσεις που παρείχαν λίπανση στο καύσιμο <sup>[15]</sup>.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, περίοδος κατά την διάρκεια της οποίας τα καύσιμα ντήζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο άρχισαν να εισάγονται στην αγορά αυτοκινήτων, η λιπαντικότητα ήταν ελάχιστα κατανοητή ως ιδιότητα και αμέσως ακολούθησαν ζητήματα σχετικά με τη φθορά των αντλιών καυσίμων. Συνολικά, εκείνη την περίοδο αναφέρθηκαν ζημιές σε περίπου 65 εκατομμύρια αντλίες. Μετά από πολλές έρευνες σχετικά με τις λιπαντικές ιδιότητες, οι προδιαγραφές καυσίμων ντήζελ αυτοκινήτων εισήγαγαν σε παγκόσμιο επίπεδο όρια λιπαντικότητας με τη χρήση της μεθόδου HFRR. Όπως συμβαίνει και με τις αντλίες καυσίμων των αυτοκινήτων, έτσι και οι αντλίες καυσίμων των πλοίων βασίζονται στο καύσιμο ως μέσο λίπανσης <sup>[15]</sup>.

Η απαίτηση που θέτει το πρότυπο ISO 8217: 2010, ότι το όριο λιπαντικότητας ισχύει μόνο για τα καύσιμα με περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη των 500 ppm, είναι αμφιλεγόμενη, διότι πολλά δείγματα σημαντικά υψηλότερης περιεκτικότητας σε θείο έδωσαν αποτελέσματα κοντά στο όριο, μετά από σχετικό έλεγχο. Παρά το γεγονός πως δεν βρέθηκαν αποτυχίες σε καύσιμα με περιεκτικότητα μεγαλύτερη των 500 ppm θείου, είναι γνωστό από την εμπειρία των καυσίμων αυτοκινήτων ότι σε ακραίες περιπτώσεις μια τέτοια κατάσταση είναι αρκετά πιθανό να προκύψει. Αξίζει να σημειωθεί ότι πολύ συχνά οι αγοραστές καυσίμων εξακολουθούν να καθορίζουν τις συμφωνίες τους με βάση το πρότυπο ISO 8217: 2005 και όχι με τις προδιαγραφές του 2010 <sup>[14]</sup>.

Οι πετρελαϊκές βιομηχανίες, από την πλευρά τους, προκειμένου να εξασφαλίσουν τις προδιαγραφές που απαιτούνται στα καύσιμα ντήζελ τα επεξεργάζονται μέσω διεργασιών υδρογονοκατεργασίας και υδρογονοπυρόλυσης <sup>[16]</sup>.

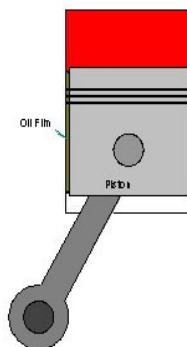
Η υδρογονοκατεργασία εφαρμόζεται με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας του θείου στο τελικό καύσιμο ντήζελ. Κατά τη διεργασία αυτή, εκτός από το θείο απομακρύνονται και πολυαρωματικές, οξυγονούχες και αζωτούχες ενώσεις, καθώς επίσης και ακόρεστα συστατικά του καυσίμου. Οι φυσικές λιπαντικές ιδιότητες του καυσίμου, όμως, εξαρτώνται άμεσα από τα πολικά είδη του καυσίμου, όπως το άζωτο και το οξυγόνο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, τα οποία υπόκεινται σε περαιτέρω υδρογονοεπεξεργασία, να χάνουν το μεγαλύτερο μέρος της φυσικής τους λιπαντικότητας <sup>[17]</sup>.

Για την επίλυση του προβλήματος των κακών λιπαντικών ιδιοτήτων, το μοντέλο που εφαρμόζεται ως επί το πλείστον είναι η προσθήκη ειδικών πρόσθετων στα καύσιμα, ενώ μία λύση που κερδίζει σιγά σιγά έδαφος είναι και η προσθήκη βιοντήζελ, ακόμα κι αν πρόκειται για αρκετά μικρές ποσότητες προς το παρόν. Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως ειδικά πρόσθετα λιπαντικότητας περιλαμβάνουν ένα εύρος χημικών ουσιών που καλούνται επιφανειοδραστικές. Οι ουσίες αυτές σχηματίζουν οριακές μεμβράνες που εμποδίζουν τις επαφές μετάλλου-μέταλλου, οι οποίες σε διαφορετική περίπτωση θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε σημαντική φθορά κάτω από την επίδραση ελαφρών έως μέτριων φορτίων <sup>[18]</sup>.

### **3.2 Λίπανση**

Από πρακτική εμπειρία, έχει γίνει πλέον γνωστό ότι η προσθήκη κάποιου λιπαντικού σε μία διεπαφή στερεού – στερεού θα οδηγήσει σε σημαντική μείωση της τριβής. Η μειωμένη τριβή με τη σειρά της οδηγεί σε μείωση της φθοράς, της παραγόμενης θερμότητας και της απώλειας ενέργειας – τα οποία μειώνουν το κόστος λειτουργίας και την αδράνεια των μηχανικών μερών. Παρακάτω γίνεται μια ανάλυση του μηχανισμού ο οποίος επιτρέπει αυτή τη λειτουργία των λιπαντικών.

Η πρωταρχική λειτουργία ενός λιπαντικού είναι να προσφέρει προστασία στα κινούμενα μέρη – με συνέπεια τη μείωση της τριβής και της φθοράς της μηχανής. Η ψύξη και η απομάκρυνση ακαθαρσιών είναι τα άλλα σημαντικά οφέλη τα οποία παρέχονται από ένα υγρό λιπαντικό. Λιπαντικά χρησιμοποιούνται σε σχεδόν όλα τα μηχανικά μέρη, από τα πιστόνια της μηχανής μέχρι και τα γρανάζια <sup>[19],[20]</sup>. ( Εικόνα 1 )



**Εικόνα 1.** Έμβολο μηχανής

### **3.3 Ιξώδες και ρευστά**

Με απλούς όρους, ένα ρευστό είναι ένα υλικό το οποίο μπορεί να είναι είτε υγρό είτε αέριο και τα ρευστά περιλαμβάνουν τον αέρα, το νερό και το λάδι. Η λίπανση, κατά βάση, είναι το αποτέλεσμα ενός ρευστού φιλμ που δημιουργείται μεταξύ δύο στερεών επιφανειών οι οποίες βρίσκονται σε σχετική κίνηση η μία με την άλλη. Το ρευστό φιλμ στην υπό λίπανση περιοχή μπορεί να έχει ένα πάχος που μεταβάλλεται από μερικά νανόμετρα (δισεκατομμυριοστά του μέτρου) σε μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα (εκατομμυριοστά του μέτρου). Ως μέτρο αναφοράς, μπορεί να ληφθεί η διάμετρος μίας ανθρώπινης τρίχας, η οποία μεταβάλλεται από 50 έως 150 μικρόμετρα.

Η πιο σημαντική ιδιότητα ενός λιπαντικού είναι το ιξώδες. Αυθαίρετα ορισμένο, το ιξώδες είναι η ικανότητα ενός ρευστού να αντιστέκεται στην κίνηση. Υψηλό ιξώδες σημαίνει ότι ένα ρευστό είναι πιο παχύρρευστο και έτσι η ροή του δεν είναι τόσο πολύ εύκολη.

Παραδείγματος χάριν, η μελάσα ή το μέλι έχουν πιο υψηλό ιξώδες από το νερό, το οποίο με τη σειρά του έχει πιο υψηλό ιξώδες από τον αέρα. Το ιξώδες του λαδιού έχει σχετικές τιμές μεταξύ αυτών του νερού και της μελάσας. Ένα ρευστό με τυπικά υψηλότερο ιξώδες δημιουργεί ένα πιο παχύ φιλμ μεταξύ των στερεών κινούμενων επιφανειών και μπορεί να υποστηρίξει μεγαλύτερα φορτία.

Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι το ιξώδες δεν είναι μια σταθερή ιδιότητα των ρευστών, αλλά, όπως πολλές από τις ιδιότητές τους, εξαρτάται από την πίεση και τη θερμοκρασία, ιδιαίτερα από την τελευταία. Τα λάδια της μηχανής έχουν πιο αυξημένο ιξώδες σε χαμηλές θερμοκρασίες απ' ό,τι μετά την εκκίνηση της μηχανής και την προκύπτουσα θέρμανσή τους.

Βεβαίως, το ιξώδες και μόνο δεν είναι αρκετό για να οριστεί ένα ρευστό σαν κατάλληλο για χρήση ως λιπαντικό. Γι' αυτό άλλωστε και δεν χρησιμοποιείται η μελάσα ή το μέλι στη μηχανή. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ρευστού, καθώς επίσης και οι συνθήκες που επικρατούν στην διεπαφή καθορίζουν τις απαιτήσεις για την επιλογή του κατάλληλου λιπαντικού <sup>[19],[20]</sup>.

### **3.4 Είδη Λίπανσης**

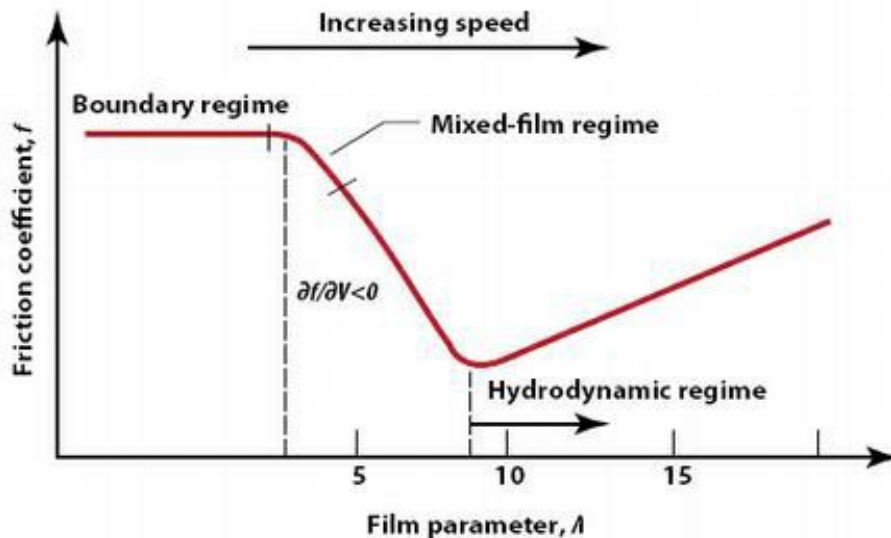
Το πάχος του ρευστού φιλμ καθορίζει και το είδος λίπανσης. Τα βασικά είδη λίπανσης είναι:

- α) **Υδροδυναμική λίπανση:** οι δύο επιφάνειες χωρίζονται από ένα ρευστό φιλμ
- β) **Ελαστοϋδροδυναμική λίπανση:** οι δύο επιφάνειες χωρίζονται από ένα πολύ λεπτό ρευστό φιλμ
- γ) **Μεικτή λίπανση:** οι δύο επιφάνειες είναι μερικώς διαχωρισμένες και μερικώς σε επαφή
- δ) **Οριακή λίπανση:** οι δύο επιφάνειες είναι κυρίως σε επαφή η μία με την άλλη, παρά την παρουσία ενός ρευστού.

Εκτός της λίπανσης ρευστού φιλμ, υπάρχει και η λίπανση στερεού φιλμ, κατά την οποία ένα λεπτό στερεό φιλμ χωρίζει τις δύο κινούμενες επιφάνειες.

Το ιξώδες του ρευστού, το φορτίο που επιβάλλεται στις δύο κινούμενες επιφάνειες, καθώς και η ταχύτητα με την οποία κινούνται οι δύο επιφάνειες η μία σε σχέση με την άλλη συνδυάζονται και διαμορφώνουν το πάχος του ρευστού φιλμ. Αυτό με τη σειρά του διαμορφώνει και το είδος της λίπανσης. Τον τρόπο με τον οποίο όλοι αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τις απώλειες τριβής και ανταποκρίνονται στα διάφορα είδη απεικονίζεται στην καμπύλη του Stribeck. Οι μηχανικοί χρησιμοποιούν την καμπύλη Stribeck για να αξιολογήσουν λιπαντικά, για να σχεδιάσουν έδρανα και για να κατανοήσουν είδη λίπανσης <sup>[19],[20]</sup>.

### 3.5 Η καμπύλη Stribeck



**Διάγραμμα 3. Η καμπύλη Stribeck**

Η καμπύλη Stribeck (Διάγραμμα 3) είναι ένα διάγραμμα το οποίο απεικονίζει το συσχετισμό της τριβής με το ιξώδες, την ταχύτητα και το φορτίο. Στον κάθετο άξονα είναι ο συντελεστής τριβής (friction coefficient,  $f$ ). Ο οριζόντιος άξονας δείχνει ένα συνδυασμό των υπολοίπων παραμέτρων  $\Lambda = \mu N/P$ , όπου:  $\mu$ : το ιξώδες,  $N$ : η σχετική ταχύτητα των επιφανειών,  $P$ : το φορτίο στη διεπαφή

Συνεπώς, όσο πιο δεξιά μεταφέρεται ο οριζόντιος άξονας, τόσο πιο ορατά γίνονται τα αποτελέσματα της αυξημένης ταχύτητας, του αυξημένου ιξώδους και του μειωμένου φορτίου. Η αρχή των αξόνων αντικατοπτρίζει τη στατική τριβή.

Ο συνδυασμός χαμηλής ταχύτητας, χαμηλού ιξώδους και αυξημένου φορτίου θα οδηγήσει σε οριακή λίπανση. Η οριακή λίπανση χαρακτηρίζεται από μικρή ποσότητα ρευστού στη διεπαφή και αυξημένη επιφάνεια επαφής. Παρατηρώντας την καμπύλη Stribeck είναι εμφανές ότι αυτό οδηγεί σε αυξημένη τριβή.

Καθώς μεγαλώνει η ταχύτητα και το ιξώδες, ή καθώς μειώνεται το φορτίο, οι επιφάνειες θα αρχίσουν να διαχωρίζονται και ένα ρευστό φιλμ αρχίζει να σχηματίζεται. Το φιλμ αρχικά είναι πολύ λεπτό, αλλά μπορεί και υποστηρίζει όλο και μεγαλύτερο ποσοστό του εφαρμοζόμενου φορτίου. Το αποτέλεσμα είναι η μεικτή λίπανση, και διακρίνεται καθαρά στην καμπύλη Stribeck ως μία απότομη πτώση του συντελεστή τριβής. Η πτώση αυτή είναι αποτέλεσμα της μείωσης της επιφάνειας επαφής και της αύξησης της λίπανσης από το ρευστό. Οι επιφάνειες θα συνεχίσουν να χωρίζονται όσο αυξάνεται η ταχύτητα και το ιξώδες μέχρι να σχηματιστεί ένα πλήρες φιλμ ρευστού και να εξαλειφθεί η επαφή των δύο επιφανειών. Ο συντελεστής τριβής θα φτάσει την ελάχιστη τιμή του και το σύστημα θα υποστεί μετάβαση στην υδροδυναμική λίπανση. Σε αυτό το σημείο το



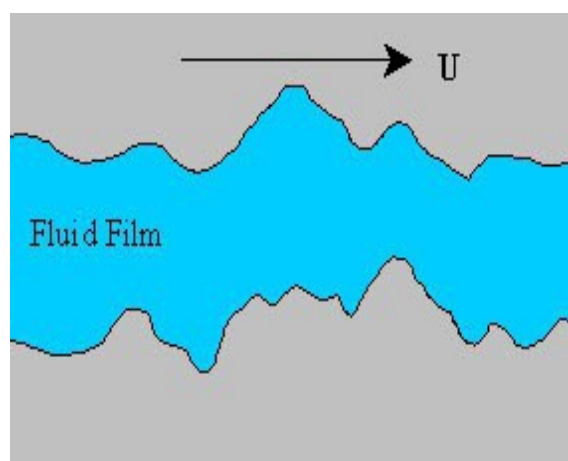
φορτίο στη διεπαφή υποστηρίζεται πλήρως από το ρευστό φιλμ. Υπάρχει μικρή τριβή και καθόλου φθορά στη υδροδυναμική λίπανση καθώς το φιλμ του ρευστού είναι πλήρες και τα δύο μηχανικά μέρη δεν έρχονται σε επαφή.

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η καμπύλη Stribeck απεικονίζει μία αύξηση της τριβής στη περιοχή της υδροδυναμικής λίπανσης. Αυτό συμβαίνει λόγω της τριβής ρευστού. Η αύξηση της ταχύτητας οδηγεί σε μεγαλύτερο πάχος του ρευστού φιλμ, αλλά παράλληλα αυξάνει και την τριβή του ρευστού με τις κινούμενες επιφάνειες. Για παράδειγμα, αρκεί κάποιος να σκεφτεί πόσο πιο δύσκολο είναι να τρέξει μέσα στο νερό από ότι είναι να περπατήσει. Ομοίως, αυξημένο ιξώδες θα ευεργετήσει το πάχος του ρευστού φιλμ, αλλά επίσης θα αυξήσει και την τριβή. Πάλι, αρκεί να σκεφτεί κάποιος τη διαφορά του να περπατάει περιβαλλόμενος από αέρα και από νερό αντίστοιχα.

Στις μηχανές έχουμε οριακή λίπανση στην εκκίνηση και στο κλείσιμο (χαμηλές ταχύτητες και λεπτό φιλμ), πριν την μετάβαση στη υδροδυναμική λίπανση σε φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας (υψηλές ταχύτητες και παχύ φιλμ). Η παρατήρηση της καμπύλης Stribeck θα δείξει ότι ένα μηχανήμα θα υποστεί την μεγαλύτερη τριβή και φθορά κατά την εκκίνηση και το κλείσιμο <sup>[19]</sup>, <sup>[20]</sup>.

### **3.6 Υδροδυναμική Λίπανση**

Στις παραπάνω παραγράφους διευκρινίστηκε ότι η παρουσία ενός πλήρους ρευστού φιλμ και η απουσία επιφάνειας επαφής υποδεικνύει υδροδυναμική λίπανση. Η υδροδυναμική λίπανση έχει οριστεί με την ονομασία αυτή διότι το ρευστό φιλμ παράγεται από τη σχετική κίνηση των στερεών επιφανειών και την προκύπτουσα αύξηση της πίεσης του ρευστού.



**Εικόνα 2. Ρευστό φιλμ υδροδυναμικής λίπανσης**

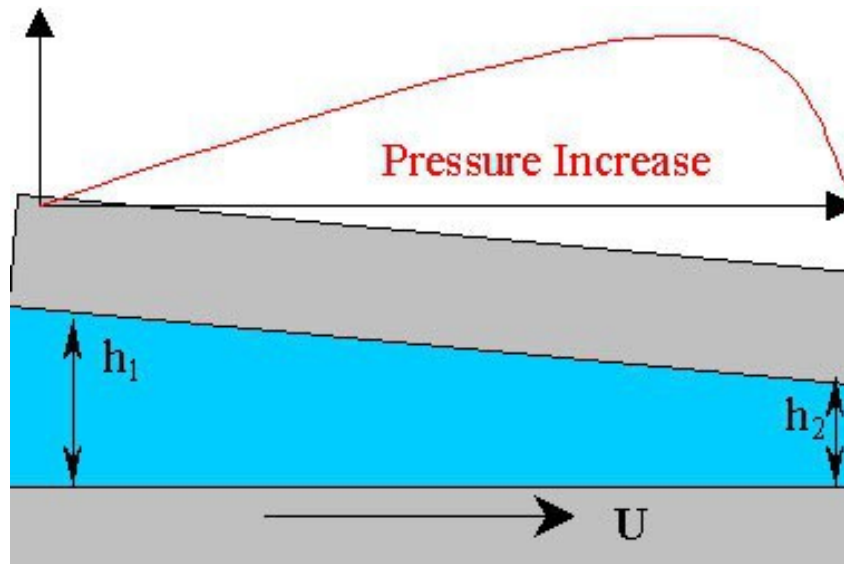
Η υδροδυναμική λίπανση θα γίνει πιο κατανοητή αν παρατηρηθεί η Εικόνα 2. Είναι γνωστό ότι μία επιφάνεια θα έχει μικρές κορυφές οι οποίες θα έρθουν σε επαφή όταν τα δύο μηχανικά μέρη τοποθετηθούν μαζί. Εάν το ένα ολισθήσει πάνω στο όλο, τότε η τριβή θα αυξηθεί, οι κορυφές θα

σπάσουν και οι επιφάνειες θα φθαρούν. Στην υδροδυναμική λίπανση, ένα ρευστό φιλμ διαχωρίζει τις επιφάνειες, μειώνει την τριβή και εμποδίζει τη φθορά.

Το υδροδυναμικό φιλμ σχηματίζεται όταν η γεωμετρία, η επιφανειακή κίνηση και το ιξώδες του υγρού συνδυάζονται για να αυξήσουν την πίεση του ρευστού σε τέτοιο βαθμό ώστε αυτό με τη σειρά του να υποστηρίζει το φορτίο. Η αυξημένη πίεση εξαναγκάζει τις επιφάνειες να απομακρυνθούν και εμποδίζει την περαιτέρω επαφή τους. Συνεπώς, στην υδροδυναμική λίπανση, η μία επιφάνεια επιπλέει πάνω στην άλλη. Η αύξηση στην πίεση του υγρού που απομακρύνει την μία επιφάνεια από την άλλη είναι η υδροδυναμική ανύψωση <sup>[19],[20]</sup>.

### **3.7 Υδροδυναμική Ανύψωση**

Έστω ότι δύο δοκίμια παραλληλόγραμμης γεωμετρίας βρίσκονται σε σχετική κίνηση: εάν η μία επιφάνεια είναι υπό γωνία εκεί όπου η περιοχή εισόδου είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την περιοχή εξόδου, τότε δημιουργείται ένα κενό σφηνοειδούς μορφής. Αυτό είναι ένα συγκλινόμενο κενό και αποτελεί την απαραίτητη γεωμετρία ώστε να παραχθεί υδροδυναμική ανύψωση. Όμως, είναι σημαντικό να δοθεί προσοχή στο γεγονός ότι η διαφορά ανάμεσα στην περιοχή εισροής και εκροής είναι εξαιρετικά μικρή (το πολύ μερικά μικρόμετρα), έτσι ώστε με γυμνό μάτι οι επιφάνειες να φαίνονται παράλληλες. Στην Εικόνα 3 οι διαστάσεις απεικονίζονται σε υπερβάλλοντα βαθμό για πλήρη κατανόηση της έννοιας. Επιφάνειες οι οποίες έρχονται σε τόσο κοντινή απόσταση σχηματίζουν μία σύμμορφη επαφή. Όταν κινείται μια επιφάνεια πάνω σε ένα ρευστό, ή όταν ένα ρευστό ρέει πάνω σε μια επιφάνεια, τότε το άμεσα γειτονικό στην επιφάνεια ρευστό θα κινηθεί στην ίδια ταχύτητα με την επιφάνεια. Επομένως, εάν δύο επιφάνειες βρίσκονται σε σχετική κίνηση μεταξύ τους με την ταυτόχρονη παρουσία ενός ρευστού, τότε αυτό θα παρασυρθεί στη διεπαφή. Ένα ρευστό το οποίο εισέρχεται σε ένα συγκλινόμενο κενό με τον τρόπο αυτό θα υποστεί μία αύξηση στην πίεση του καθώς το κενό συγκλίνει, γεγονός που δημιουργεί υδροδυναμική ανύψωση και διαχωρίζει τις επιφάνειες σαν σφήνα.



**Εικόνα 3. Υδροδυναμική Ανύψωση**

Υδροστατική ανύψωση εμφανίζεται όταν ένα ρευστό υψηλής πίεσης εισέρχεται μεταξύ δύο επιφανειών. Σε αυτήν την περίπτωση, ο διαχωρισμός των επιφανειών προκαλείται από την στατική πίεση ρευστού και μπορεί να λάβει χώρα επιφανειακή κίνηση <sup>[19],[20]</sup>.

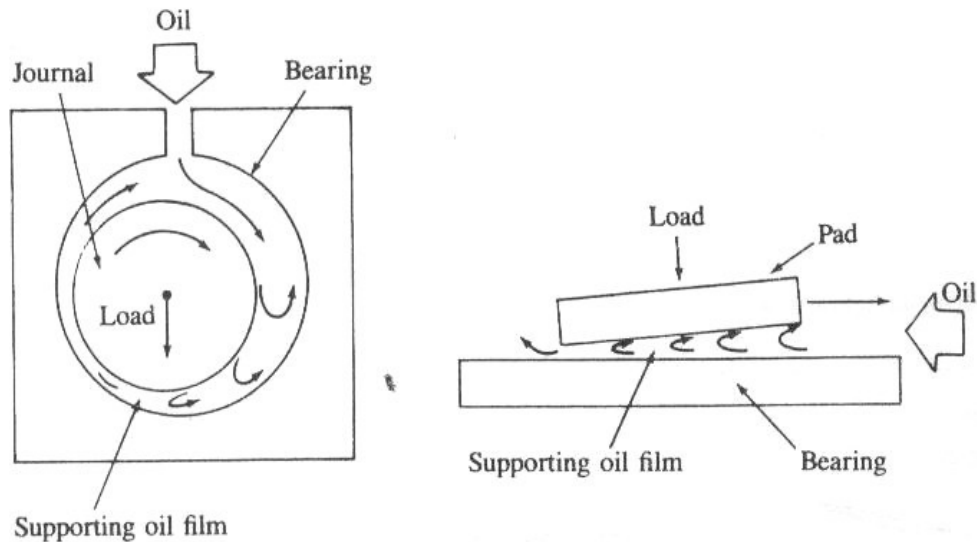
### **3.8 Υδροδυναμικά Έδρανα**

Το έδρανο είναι ένα στοιχείο της μηχανής το οποίο υποστηρίζει ή φέρει το φορτίο μιας υπό κίνηση διεπαφής. Παραδείγματα εδράνων ρευστού φιλμ περιλαμβάνουν τα ρουλεμάν, τα περιστρεφόμενα έδρανα και τα έδρανα ώσης. Τα έδρανα ρευστού φιλμ χωρίζονται σε υδροδυναμικά, υδροστατικά και ελαστοϋδροδυναμικά έδρανα. Τα υδροδυναμικά έδρανα υποστηρίζονται από την υδροδυναμική ανύψωση. Τα πιο αναγνωρίσιμα υδροδυναμικά έδρανα είναι τα περιστρεφόμενα έδρανα (journal bearing) και τα έδρανα ολίσθησης (slider bearing).

Μία απλή περιγραφή ενός εδράνου ολίσθησης είναι ένα δοκίμιο το οποίο κινείται πάνω από μία ακίνητη επιφάνεια σε ένα λεπτό ρευστό φιλμ. Σε ένα έδρανο ολίσθησης, η κινούμενη επιφάνεια «ολισθαίνει» πάνω στην σταθερή επιφάνεια – εξ' ου και το όνομα. Αυτή η διαρρύθμιση χρησιμοποιείται για την παροχή υποστήριξης του φορτίου σε πολλές μηχανές.

Έστω ότι το συγκλινόμενο κενό τυλίσσεται. Τότε το αποτέλεσμα θα είναι η δημιουργία ενός περιστρεφόμενου εδράνου. Το περιστρεφόμενο έδρανο αποτελείται από έναν άξονα (το έδρανο) και ένα δακτύλιο (το ρουλεμάν). Ένα περιστρεφόμενο έδρανο χρησιμοποιείται για να υποστηρίξει το φορτίο σε ένα περιστρεφόμενο άξονα. Το φορτίο προκαλεί μια μικρή αντιστάθμιση του εδράνου σε σχέση με το ρουλεμάν έτσι ώστε να δημιουργείται το συγκλινόμενο κενό. Καθώς τροφοδοτείται λιπαντικό στο ρουλεμάν και παρασύρεται από τον άξονα στο συγκλινόμενο κενό, αυξάνεται η πίεση του ρευστού και δημιουργείται υδροδυναμική ανύψωση. Αφού το ρευστό εξέλθει από το

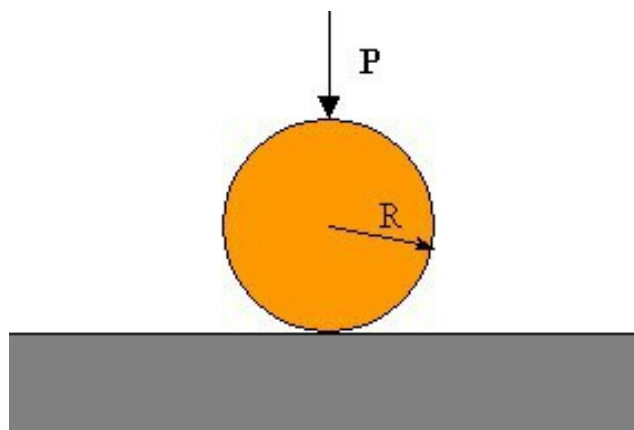
στενότερο μέρος του κενού, η πίεση του ρευστού μειώνεται και θύλακες ατμού μπορεί να σχηματιστούν στο φιλμ (μια δυσμενής κατάσταση γνωστή ως σπηλαιώση). Το προστιθέμενο ρευστό στην είσοδο του λιπαντικού αντικαθιστά το λιπαντικό το οποίο διαρρέει από το περιστρεφόμενο έδρανο <sup>[19],[20]</sup>. (Εικόνα 4)



**Εικόνα 4.** Σχηματική αναπαράσταση ενός λιπαινόμενου περιστρεφόμενου εδράνου καθώς και ενός εδράνου ολίσθησης

### **3.9 Ελαστοϋδροδυναμική Λίπανση**

Ένα ρευστό φιλμ με μεγάλο πάχος, χαμηλή τριβή και απουσία φθοράς είναι τα καθοριστικά χαρακτηριστικά της υδροδυναμικής λίπανσης, η οποία συμβαίνει στις σύμμορφες επαφές. Μία υπό λίπανση ασύμμορφη επαφή θα υποστεί ελαστοϋδροδυναμική λίπανση.



**Εικόνα 5.** Ασύμμορφη Επαφή

Η κλασική περιγραφή της ασύμμορφης επαφής είναι η σφαίρα (Εικόνα 5) πάνω σε επίπεδη επιφάνεια (ball-on-flat). Είναι επίσης γνωστή και ως Ερτζιανή επαφή, η οποία είναι μια σημειακή

επαφή με εξαιρετικά υψηλή πίεση. Παραδείγματος χάριν, μια χαλύβδινη σφαίρα διαμέτρου 19mm τοποθετημένη πάνω σε μία επίπεδη χαλύβδινη επιφάνεια έχει μέγιστη σημειακή πίεση 950 MPa (138000 psi) για ένα φορτίο 30 N. Αυτό είναι 9300 φορές μεγαλύτερο από την ατμοσφαιρική πίεση, η οποία είναι μόλις 14,7psi. Διαφαίνεται ότι η ασύμμορφη επαφή μπορεί να παράγει πιέσεις τόσο μεγάλες που μπορούν προσωρινά να παραμορφώσουν την στερεή χαλύβδινη επιφάνεια.

Η τεράστια πίεση που παράγεται κατά την ασύμμορφη πίεση προκαλεί μια αρκετά ενδιαφέρουσα συμπεριφορά στα λιπαντικά. Ενώ η πίεση είναι αρκετά μεγάλη για να παραμορφώσει τα στερεά, θα επηρεάσει επίσης το ιξώδες του λιπαντικού. Αναφέρθηκε, ανωτέρω, ότι το ιξώδες αλλάζει ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν. Υπό φυσιολογικές συνθήκες, οι επιπτώσεις της πίεσης είναι ελάχιστα αξιοπρόσεχτες, όμως, οι ελαστοϋδροδυναμικές πιέσεις είναι αρκετά υψηλές για να έχουν σημαντικές επιδράσεις στο ιξώδες του ρευστού. Στην πραγματικότητα, το λιπαντικό στην ελαστοϋδροδυναμική επαφή μπορεί να μετατραπεί σε ημιστερεά μορφή, αντίστοιχη αυτής του τυριού. Αυτό επιτρέπει το σχηματισμού ενός πολύ λεπτού φιλμ λιπαντικού το οποίο μπορεί και να υποστηρίξει το εφαρμοζόμενο φορτίο <sup>[19]</sup>.  
[20].

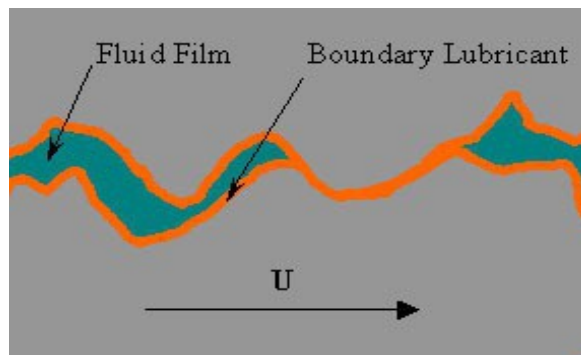
### **3.10 Κυλιόμενα Στοιχεία Έδρασης**

Όπως αναφέρει και το όνομα, τα έδρανα αυτά περιέχουν κυλιόμενα στοιχεία τα οποία φέρουν το φορτίο. Τα στοιχεία αυτά έχουν διάφορες μορφές όπως σφαίρες ή κυλίνδρους, ή και ενδιάμεσες μορφές, αλλά πάντα θα υφίστανται ασύμμορφη επαφή και ελαστοϋδροδυναμική λίπανση. Η ασύμμορφη επαφή συνήθως δεν είναι του τύπου σφαίρα πάνω σε επίπεδο εφόσον το κυλιόμενο στοιχείο μπορεί να εφάπτεται σε μία καμπύλη επιφάνεια. Παρά ταύτα, η καμπυλότητα της επιφάνειας είναι τέτοια που και πάλι θεωρείται ασύμμορφη επαφή.

Τα κυλιόμενα στοιχεία και τα έδρανα είναι κατασκευασμένα από σκληρυμένο χάλυβα ο οποίος είναι ικανός να υπομείνει τις εξαιρετικές πιέσεις που εμφανίζονται στην ασύμμορφη επαφή. Το υλικό του εδράνου και η αύξηση στο ιξώδες του ρευστού επιτρέπουν στα κυλιόμενα στοιχεία έδρασης να υποστηρίξουν τα φορτία ομαλά και αξιόπιστα σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπου υπάρχει ένας περιστρεφόμενος άξονας, όπως τα οχήματα, οι αντλίες, οι συμπιεστές και οι στρόβιλοι <sup>[19]</sup>,<sup>[20]</sup>.

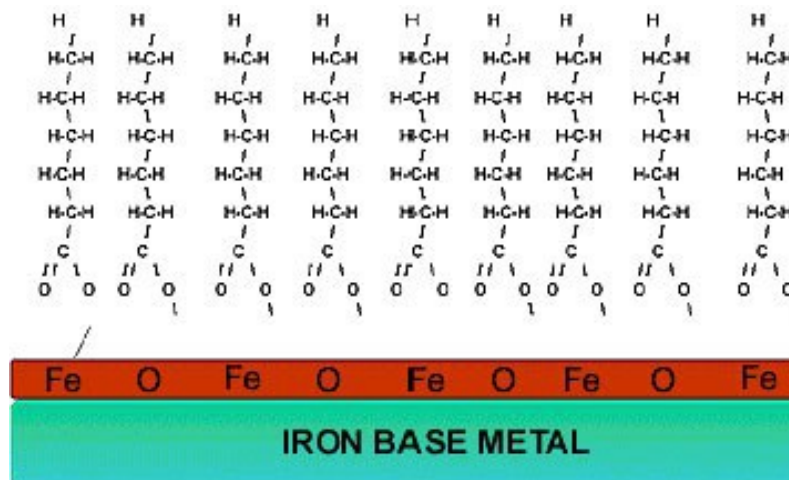
### 3.11 Οριακή Λίπανση

Η οριακή λίπανση λαμβάνει χώρα όταν το λιπαντικό φιλμ αποκτήσει το ίδιο πάχος με την τραχύτητα της επιφάνειας, έτσι ώστε τα εξέχοντα σημεία της επιφάνειας των δύο στερεών να έρχονται σε επαφή (Εικόνα 6). Αυτό σε γενικές γραμμές είναι ανεπιθύμητο σύστημα λειτουργίας για ένα υδροστατικό ή υδροδυναμικό έδρανο, αφού οδηγεί σε αυξημένη τριβή, απώλεια ενέργειας, φθορά και απώλεια υλικού. Όμως, η πλειοψηφία των μηχανημάτων θα υποστούν οριακή λίπανση κατά τη λειτουργία τους, ειδικά κατά την εκκίνηση, το κλείσιμο και την λειτουργία σε χαμηλές ταχύτητες. Συγκεκριμένα λιπαντικά και πρόσθετα έχουν πλέον αναπτυχθεί για να μειώσουν τις αρνητικές επιπτώσεις της οριακής λίπανσης



**Εικόνα 6. Οριακή Λίπανση**

Τα οριακά λιπαντικά έχουν γενικώς μακριά, ευθεία, πολικά μόρια τα οποία θα συνδεθούν άμεσα στις μεταλλικές επιφάνειες. Τα λιπαντικά μόρια θα δημιουργήσουν ένα παχύ προστατευτικό στρώμα το οποίο ομοιάζει σε ένα μοριακό τραχύ «χαλί». (Εικόνα 7).



**Εικόνα 7.**

Τα λεπτά στρώματα εμποδίζουν τις μεταλλικές επιφάνειες από το να έρθουν σε επαφή, αλλά τα στρώματα του οριακού λιπαντικού θα έρθουν σε επαφή το ένα με το άλλο προκαλώντας φθορά. Το λιπαντικό στρώμα, στην ουσία, φθείρεται για να προστατεύσει το μέταλλο και να μειώσει τη μεταλλική φθορά άλλα και για να επιμηκύνει τη ζωή της μηχανής <sup>[19],[20]</sup>.

### **3.12 Μεικτή Λίπανση**

Η μεικτή λίπανση παρουσιάζεται ανάμεσα στην οριακή λίπανση και την υδροδυναμική, όπως φαίνεται και από το όνομά της. Το πάχος του ρευστού φιλμ είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από την επιφανειακή τραχύτητα, έτσι ώστε να υπάρχει πολύ μικρή επαφή των εξεχόντων σημείων, αλλά οι επιφάνειες είναι πάλι πολύ κοντά ώστε να επηρεάζουν η μία την άλλη. Σε ένα μεικτό είδος λίπανσης, τα εξέχοντα σημεία της επιφάνειας αυτά καθαυτά μπορούν να διαμορφώσουν μικροσκοπικές ασύμμορφες επαφές, οι οποίες, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οδηγούν σε ελαστοϋδροδυναμική λίπανση. Όμως, αφού στην περίπτωση αυτή πρόκειται για επιφανειακά σημεία και όχι για έδρανα το φαινόμενο είναι αρκετά εντοπισμένο και ονομάζεται μικροελαστοϋδροδυναμική λίπανση <sup>[19],[20]</sup>.

## **4. ΕΛΕΓΧΟΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ**

### **4.1 Γενικά**

Στις εταιρίες παρασκευής μηχανών υπάρχει ανάγκη για την ύπαρξη μιας γρήγορης, αξιόπιστης και οικονομικής μεθόδου για να μπορούν να προβλέπουν την απόδοση και την αποτελεσματικότητα του καυσίμου υπό πραγματικές συνθήκες. Δύο είδη δοκιμών προέκυψαν: το High Frequency Reciprocating Rig (HFRR), το οποίο αναπτύχθηκε με την συνεργασία της εταιρίας PCS Instruments Ltd, London και του Imperial College of Science and Technology, και το Scuffling Load Ball On Cylinder Lubricity Evaluator (SL-BOCLE), το οποίο αναπτύχθηκε στο Southwest Research Institute <sup>[21]</sup>.

Οι ευρωπαϊκές εταιρίες παραγωγής μηχανών ανέπτυξαν ένα ολοκληρωμένο πρόγραμμα για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων τα οποία παρείχαν αυτές οι δύο μέθοδοι ώστε να προσδιοριστεί ποια εκ των δύο ήταν η πιο ακριβής. Το συμπέρασμα ήταν ότι η HFRR παρείχε πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα σε ό,τι αφορά την αντοχή των αντλιών έγχυσης καυσίμου. Η μέθοδος αυτή υιοθετήθηκε σαν το στάνταρ της CEC (Commission on European Communities) το 1996. Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα τροποποίησε το πρότυπο EN 590 ώστε να περιλαμβάνει και δοκιμές λιπαντικής ικανότητας. Το HFRR επιλέχθηκε με όριο μεγίστης διαμέτρου φθοράς 520μm στα ναυτιλιακά καύσιμα όπως αναγράφεται στο ISO:8217/2010 <sup>[21]</sup>.

Η χρήση της μεθόδου HFRR απαιτεί και μικρότερη επέμβαση του χειριστή κατά τη διάρκεια της δοκιμής σε σχέση με την SL-BOCLE. Αφού οι περισσότερες διαφορές και διακυμάνσεις εμφανίζονται στην μέθοδο SL-BOCLE κατά την επέμβαση του χειριστή, η HFRR φαίνεται να είναι πιο αξιόπιστη σαν επιλογή για την εκτίμηση λιπαντικής ικανότητας. Η αποδοχή και χρήση της μεθόδου αυτής από το σύνολο των κατασκευαστών ναυτιλιακών μηχανών και συστημάτων αντλιών δίνει την δυνατότητα πιο άμεσης και εύκολης σύγκρισης αποτελεσμάτων <sup>[21]</sup>.

### **4.2 Χρήση της μεθόδου HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) - ISO / CD 12156-1, ISO / TC 28 N 2215**

Ο ISO (International Organization of Standardization) είναι ένας διεθνής οργανισμός εθνικών πρότυπων μελών (ISO member bodies). Η διαδικασία προετοιμασίας διεθνών προτύπων συνήθως διεξάγεται από τις τεχνικές επιτροπές του ISO. Κάθε μέλος το οποίο ενδιαφέρεται σχετικά με ένα αντικείμενο, για το οποίο έχει εδραιωθεί μια τεχνική επιτροπή, έχει το δικαίωμα να εκπροσωπείται από έναν αντιπρόσωπο στην επιτροπή αυτή. Διεθνείς οργανισμοί, κυβερνητικοί και μη κυβερνητικοί, σε συνεργασία με τον ISO, επίσης παίρνουν μέρος στις διεργασίες. Ο ISO συνεργάζεται πολύ στενά με τη Διεθνή Ηλεκτροτεχνική Επιτροπή (International Electrotechnical Commission – IEC) σε όλα τα θέματα ηλεκτροτεχνικής προτυποποίησης <sup>[22]</sup>.



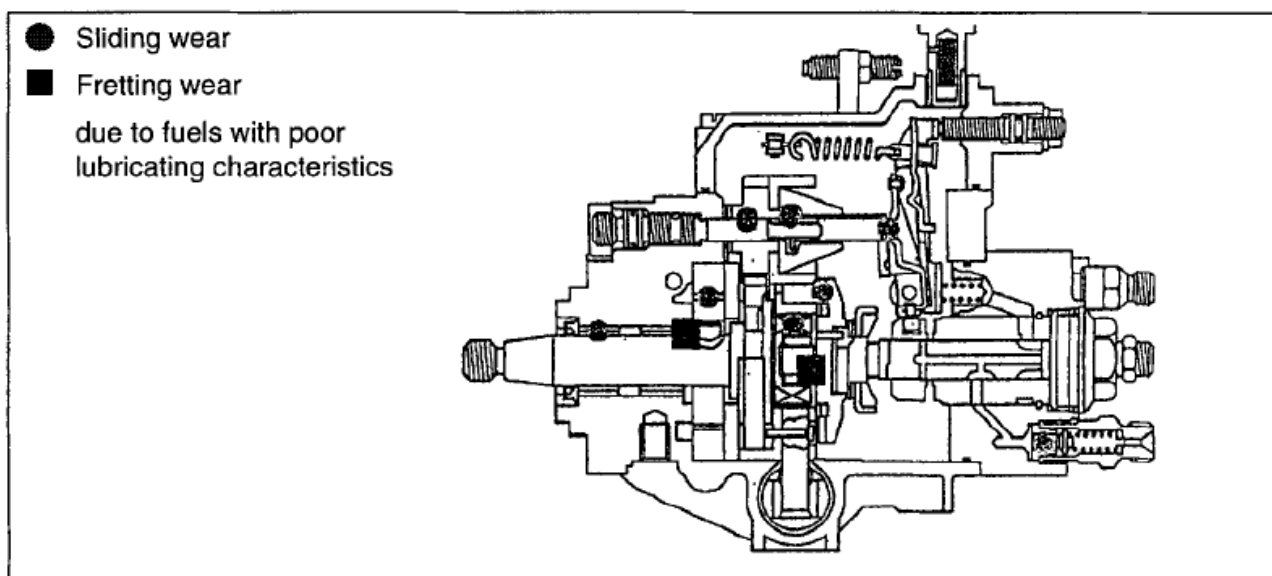
Τα προσχέδια Διεθνών Προτύπων τα οποία υιοθετούνται από τις τεχνικές επιτροπές κυκλοφορούν και διαμοιράζονται στα μέλη για να ψηφιστούν. Η αποδοχή και έκδοση ενός προσχεδίου ως αποδεκτό Διεθνές Πρότυπο απαιτεί την ψήφο τουλάχιστον του 75% των μελών.

Το Διεθνές Πρότυπο ISO / CD 12156-1 προετοιμάστηκε με την συνεργασία της τεχνικής επιτροπής ISO / TC 22, Οχήματα Δρόμου – Road Vehicles, Υποεπιτροπή SC 7, Εξοπλισμός έγχυσης και φίλτρα για χρήση σε οχήματα δρόμου – Injection equipment and filters for use on road vehicles και ISO / TC 28, Παράγωγα πετρελαίου και λιπαντικά – Petroleum products and lubricants.

Το ISO 12156-1 περιλαμβάνει τα επόμενα μέρη, κάτω από το γενικό τίτλο Diesel Fuel – Assessment of lubricity using the High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) <sup>[22],[23]</sup>.

#### **4.2.1 Εισαγωγή**

Όλοι οι εξοπλισμοί έγχυσης καυσίμου στηρίζονται μέχρι ενός βαθμού στις λιπαντικές ιδιότητες των καυσίμων Diesel. Η φθορά λόγω υπερβολικής τριβής με αποτέλεσμα τη μείωση ζωής των επί μέρους μερών της μηχανής, όπως οι αντλίες έγχυσης καυσίμου Diesel και οι εγχυτήρες, έχει πολλές φορές αποδοθεί στην έλλειψη λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου. Η σχέση των αποτελεσμάτων των πειραματισμών με την επιβάρυνση των στοιχείων του εξοπλισμού έγχυσης καυσίμου Diesel έχει αποδειχθεί για κάποιους συνδυασμούς καυσίμου / υλικών, όπου η οριακή λιπαντική ικανότητα είναι ένας παράγοντας στη λειτουργία του στοιχείου. Τα αποτελέσματα των πειραματισμών από καύσιμα που ελέγχθηκαν με αυτή τη διαδικασία έχει αποδειχθεί ότι σχετίζονται με πολλούς συνδυασμούς καυσίμων / υλικών και παρέχουν μία επαρκή πρόβλεψη της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου <sup>[22],[23]</sup>. ( Εικόνα 8. )



**Εικόνα 8.** Σκαριφηματική αναπαράσταση του τύπου αντλίας πάνω στον οποίο βασίστηκε η ανάπτυξη του ISO 12156-1

## 4.2.2 Μεθοδολογία πειραματισμού

### Προειδοποιήσεις

Κατά τη διαδικασία εφαρμογής του μέρους αυτού του πειραματισμού του ISO 12156-1 γίνεται χρήση επικίνδυνων συστατικών, διαδικασιών και εξοπλισμού. Αυτό το μέρος του ISO 12156-1 δεν σκοπεύει να επισημάνει όλα τα προβλήματα ασφάλειας τα οποία σχετίζονται με τη χρήση του. Είναι στην ευθύνη του χρήστη αυτού του μέρους του ISO 12156-1 να εφαρμόσει τις κατάλληλες πρακτικές ασφάλειας και υγείας και να διευκρινίσει τους εφαρμόσιμους ρυθμιστικούς περιορισμούς πριν την εκκίνηση της διαδικασίας <sup>[22],[23]</sup>.

### Σκοπός

Αυτό το κομμάτι του ISO 12156-1 ορίζει την μέθοδο πειραματισμού με τον εξοπλισμό ταλάντωσης υψηλής συχνότητας (high frequency reciprocating rig – HFRR), για να εκτιμηθεί η λιπαντική ικανότητα καυσίμων Diesel συμπεριλαμβανομένων και των καυσίμων αυτών τα οποία μπορεί να περιέχουν πρόσθετα βελτίωσης της λιπαντικής ικανότητας. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν σε μηχανές καυσίμων που χρησιμοποιούν Diesel. (Υποσημείωση: Δεν έχει διευκρινιστεί και δεν είναι γνωστό εάν αυτή η μέθοδος προβλέπει τη συμπεριφορά, τη λιπαντική ικανότητα και τις επιδόσεις όλων των συνδυασμών καυσίμων / προσθέτων).

### Ορισμοί

Για τους σκοπούς του μέρους αυτού του ISO 12156-1 ισχύουν οι παρακάτω ορισμοί:

- ◆ **Λιπαντική Ικανότητα:** μία ιδιότητα του υγρού, η οποία υπολογίζεται από την παραγόμενη διάμετρο φθοράς σε ένα ταλαντευόμενο σφαιρικό δοκίμιο από την επαφή με ένα σταθερό επίπεδο δοκίμιο εμβαπτισμένο στο υγρό και λειτουργώντας σε πολύ ελεγχόμενες συνθήκες.
- ◆ **MWSD:** μετρηθείσα μέση διάμετρος της φθοράς που παράγεται στη σφαίρα του πειράματος
- ◆ **WS1.4:** υπολογισμένη τιμή της διαμέτρου φθοράς διορθωμένη στην προτυποποιημένη πίεση ατμών νερού των 1,4kPa.

### Αρχή

Ένα μείγμα του υπό έλεγχο υγρού τοποθετείται σε μία δεξαμενή πειραματισμού η οποία διατηρείται στην ορισμένη θερμοκρασία του πειραματισμού. Ένα σταθερό χαλύβδινο σφαιρικό δοκίμιο διατηρείται σε ένα κάθετα τοποθετημένο βραχίονα και εφαρμόζεται απέναντι σε ένα σταθερά οριζόντια τοποθετημένο χαλύβδινο επίπεδο δοκίμιο υπό ορισμένο φορτίο. Το σφαιρικό

δοκίμιο που χρησιμοποιείται ταλαντώνεται με σταθερή συχνότητα και μήκος χτυπήματος, ενώ το χαλύβδινο επίπεδο δοκίμιο είναι πλήρως εμβαπτισμένο στο υγρό. Οι συνθήκες περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια του πειράματος χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση του μεγέθους της διαμέτρου φθοράς που δημιουργείται στη σφαίρα σε ένα πρότυπο συνδυασμό περιβαλλοντικών συνθηκών.

### Αντιδραστήρια και Υλικά

- ◆ **Πεπιεσμένος αέρας:** εάν χρησιμοποιείται για το στέγνωμα του εξοπλισμού θα πρέπει να παρέχεται σε πίεση 140kPa – 210kPa και να περιέχει λιγότερο από 0.1 ml/m<sup>3</sup> υδρογονάνθρακες και λιγότερο από 50ml/m<sup>3</sup> νερό.
- ◆ **Τολουόλιο:** σύμφωνα με το ISO 5272.
- ◆ **Ακετόνη:** σύμφωνα με το ISO 5272.
- ◆ **Υγρά αναφοράς:** δύο υγρά αναφοράς, τα οποία έχουν παραχθεί σύμφωνα με τις μεθόδους που ορίζονται στα ISO Guide 34 και ISO Guide 35, θα χρησιμοποιηθούν για να επιβεβαιώσουν την επίδοση του εξοπλισμού ελέγχου. Τα υγρά αυτά θα πρέπει να έχουν σημαντικά διαφορετικές επιδόσεις λιπαντικής ικανότητας, καθώς αυτή ορίζεται από το αυτό το Διεθνές Πρότυπο. Θα είναι σαφώς σημειωμένα με την HFRR τιμή (WS1,4) και την εκτεταμένη αβεβαιότητά τους, εκφρασμένη σε μικρόμετρα, και με την τιμή HCF εκφρασμένη σε μικρόμετρα ανά κιλοπασκάλ (kP). Τα δύο υγρά αναφοράς θα πρέπει να έχουν μια ελάχιστη διαφορά στην τιμή HFRR των 200 μικρομέτρων, καθώς ορίζονται σε αυτό το μέρος του ISO 12156-1.

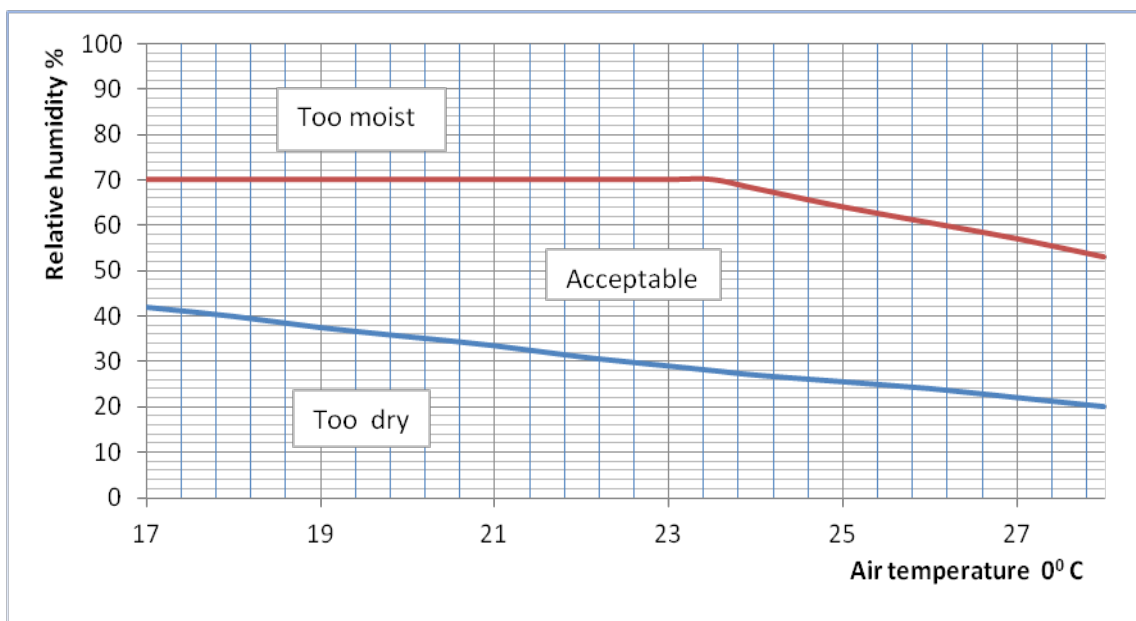
### Εξοπλισμός

- ◆ **Εξοπλισμός ελέγχου:** Ο εξοπλισμός ελέγχου θα είναι ικανός να εφαρμόσει ένα χαλύβδινο σφαιρικό δοκίμιο έναντι ενός ακίνητου χαλύβδινου επίπεδου δοκιμίου με ένα εφαρμοζόμενο φορτίο και το οποίο θα ταλαντώνεται με σταθερή συχνότητα και μήκος χτυπήματος ενώ η επιφάνεια επαφής είναι πλήρως εμβαπτισμένη σε ένα υγρό σύμφωνα με τις συνθήκες οι οποίες ορίζονται στον παρακάτω πίνακα. Η δεξαμενή του υγρού θα πρέπει να είναι ικανή στο να κρατά το επίπεδο δοκίμιο ελέγχου ακίνητο και να περιέχει επίσης το υγρό ελέγχου. Η θερμοκρασία της δεξαμενής αυτής, και κατά συνέπεια του περιεχόμενου σε αυτήν υγρού, θα πρέπει να επιτυγχάνεται διαμέσου ενός ηλεκτρικά ελεγχόμενου θερμαντικού εξοπλισμού στον οποίο η δεξαμενή του υγρού θα είναι άμεσα συνδεδεμένη. Η συσκευή ελέγχου του εξοπλισμού η οποία θα ελέγχει τις διάφορες παραμέτρους θα πρέπει να περιέχει και δυνατότητα για αποθήκευση και ανάκτηση των αποτελεσμάτων πειραματισμού.

- ◆ **Επίπεδο δοκίμιο ελέγχου:** Πρέπει να είναι κατασκευασμένο από χάλυβα AISIE-52100, προερχόμενο από ανοπτημένη ράβδο, με σκληρότητα κατά Vickers “HV 30” από 190 έως 210 και στιλβωμένο με τραχύτητα επιφάνειας  $Ra < 0,02 \mu\text{m}$ .
- ◆ **Σφαιρικό δοκίμιο ελέγχου:** Πρέπει να έχει 6 mm διάμετρο, grade 28 χάλυβα σύμφωνα με το ANSIB3.12 του AISIE-52100. Θα έχει σκληρότητα κατά Rockwell “C” από 50 έως 66 με τραχύτητα επιφάνειας  $Ra < 0,05\mu\text{m}$ .
- ◆ **Μικροσκόπιο:** Μεταλλουργικού τύπου, ικανό να μετρήσει την διάμετρο φθοράς του άνω δείγματος με ακρίβεια 1  $\mu\text{m}$ .
- ◆ **Ξηραντήρας:** Θα περιέχει ξηραντικό παράγοντα, ικανό να αποθηκεύσει τα σφαιρικά και τα επίπεδα δοκίμια, όπως επίσης και τον υπόλοιπο εξοπλισμό.
- ◆ **Λουτρό καθαρισμού :** Υπερηχητικού τύπου, ομογενούς ανοξειδωτής χαλύβδινης δεξαμενής, επαρκούς χωρητικότητας και δύναμης καθαρισμού των 40W ή και ανώτερης.
- ◆ **Δοχεία καυσίμου :** Εποξικού χάλυβα, εκτός και αν δεικνύεται ότι εναλλακτικά υλικά δίδουν ισοδύναμα αποτελέσματα.
- ◆ **Συσκευή χρονομέτρησης :** Μηχανικού ή ηλεκτρονικού τύπου, ικανή να μετρήσει σε λεπτά ( $75 \pm 0.1\text{min}$ ).
- ◆ **Μάζα ελέγχου :** 200 γραμμαρίων συμπεριλαμβανομένης και οποιασδήποτε συσκευής για προσάρτηση στο βραχίονα ταλάντωσης.(Πίνακας 4)

| Παράμετρος                           | Τιμή          |
|--------------------------------------|---------------|
| Όγκος υγρού, ml                      | $2 \pm 0.2$   |
| Μήκος Χτυπήματος, mm                 | $1 \pm 0.02$  |
| Συχνότητα, Hz                        | $50 \pm 1$    |
| Αέρας εργαστηρίου                    | Διάγραμμα 4   |
| Θερμοκρασία Υγρού, οC                | $60 \pm 2$    |
| Μάζα ελέγχου, g                      | $200 \pm 1$   |
| Διάρκεια ελέγχου, min                | $75 \pm 0.1$  |
| Επιφάνεια δεξαμενής, mm <sup>2</sup> | $600 \pm 100$ |

**Πίνακας 4.**



**Διάγραμμα 4. Συνθήκες Περιβάλλοντος**

**Επιλεγθείς Εξοπλισμός Ελέγχου**

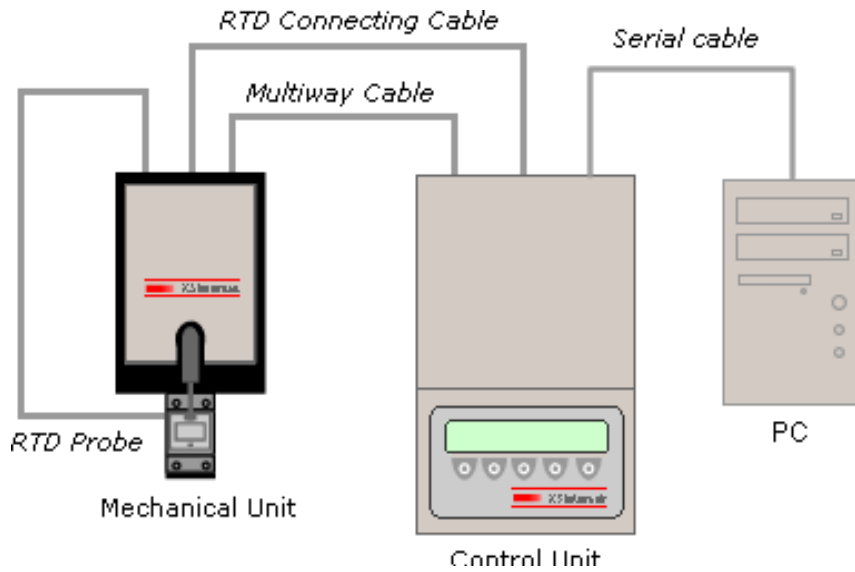
Επιλέχθηκε η συσκευή HFRR η οποία κατασκευάζεται από την εταιρία PCS Instruments.

(Εικόνα 9.)



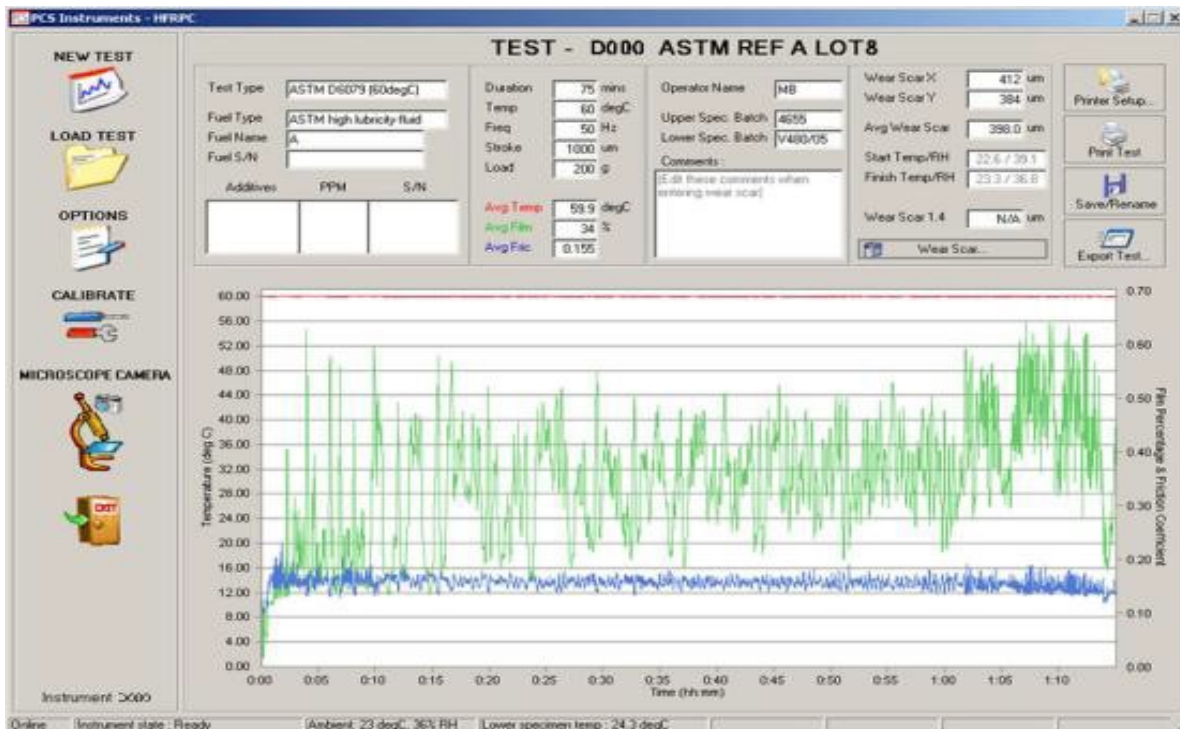
**Εικόνα 9. Συσκευή HFRR**

Περιέχει ένα μικροεπεξεργαστή ο οποίος ελέγχει το σύστημα ελέγχου τριβής και φθοράς παρέχοντας άμεση, επαναλαμβανόμενη εκτίμηση της επίδοσης διαφόρων λιπαντικών και καυσίμων. Στους ελέγχους του εργαστηρίου χρησιμοποιήθηκε η διαμόρφωση της Εικόνας 10.

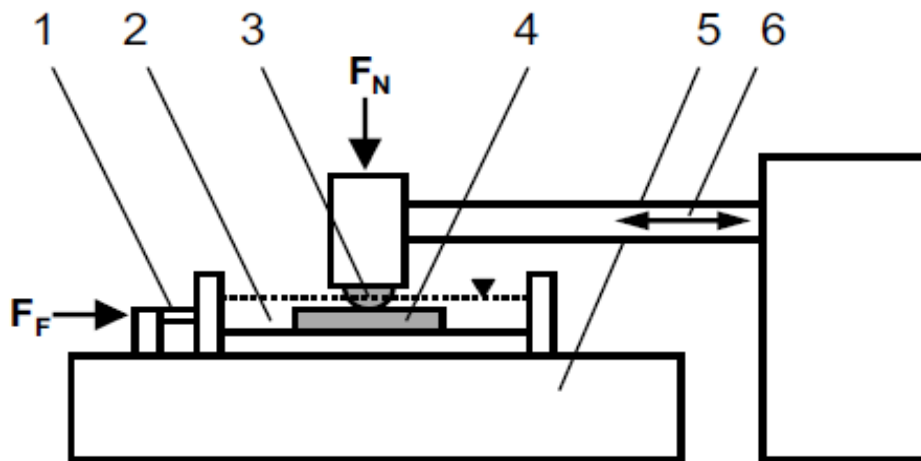


**Εικόνα 10.**

Επιλέχθηκε η διαμόρφωση διότι προσφέρει και εκμεταλλεύεται στο μέγιστο τις δυνατότητες που προσφέρει η συσκευή. Συγκεκριμένα είναι δυνατή η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων που καταγράφονται καθώς επίσης και η ψηφιακή αποθήκευση των δεδομένων. Στην Εικόνα 11 παρατίθεται μία τέτοια αναπαράσταση τυχαίου ελέγχου και στην Εικόνα 12 μία σκαριφηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της συσκευής HFRR.



**Εικόνα 11.**



**Εικόνα 12.** Σκαριφηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της συσκευής HFRR

1. Αισθητήρας τριβής
2. Δεξαμενή υγρού δείγματος
3. Σφαιρικό δοκίμιο
4. Επίπεδο δοκίμιο
5. Βάση θέρμανσης κάτω δείγματος
6. Ταλαντωτική κίνηση

### **Προετοιμασία για τη διεξαγωγή πειράματος**

Απαιτούμενα συστατικά:

- ◆ **Βάσεις άνω και κάτω δείγματος:** (Εικόνα 13.)



**Εικόνα 13.**

- ◆ **Άνω και κάτω δοκίμια** (όπως περιγράφηκαν παραπάνω): (Εικόνα 14.)



**Εικόνα 14.**

- ◆ **Απαραίτητοι κοχλίες:** (Εικόνα 15.)



**Εικόνα 15.**

Οι κοχλίες με τη μαύρη κεφαλή χρησιμοποιούνται για να ασφαλίσουν την άνω βάση (x1) και την κάτω βάση (x2) στο μηχανισμό. Οι δύο μικροί ανοξείδωτοι κοχλίες χρησιμοποιούνται για να ασφαλίσουν το επίπεδο δοκίμιο στην κάτω βάση, ενώ ένας από τους πιο μικρούς κοχλίες ασφαλίζει το σφαιρικό δοκίμιο στην άνω βάση.



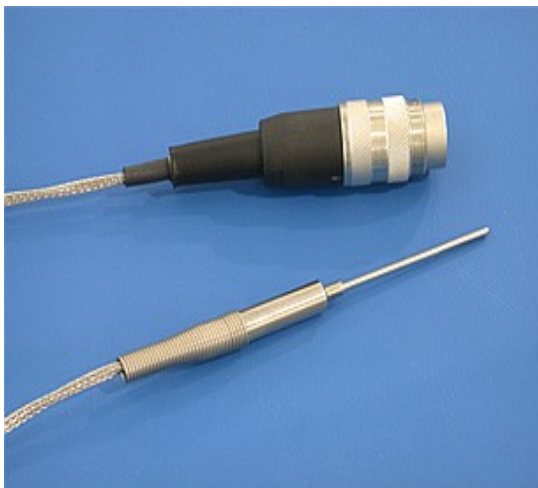
- ◆ **Απαραίτητα εργαλεία:** (Εικόνα 16.)



**Εικόνα 16.**

- ◆ **Βασικό θερμοστοιχείο:** Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας της βάσης του κάτω δείγματος (Εικόνα 17.)

- ◆ **Κορδόνι συγκράτησης βάρους:** (Εικόνα 18.)



**Εικόνα 17.**



**Εικόνα 18.**

- ◆ **Συλλογή βαρών:** Περιέχει βάρη 100gr (Εικόνα 19.)



**Εικόνα 19.**

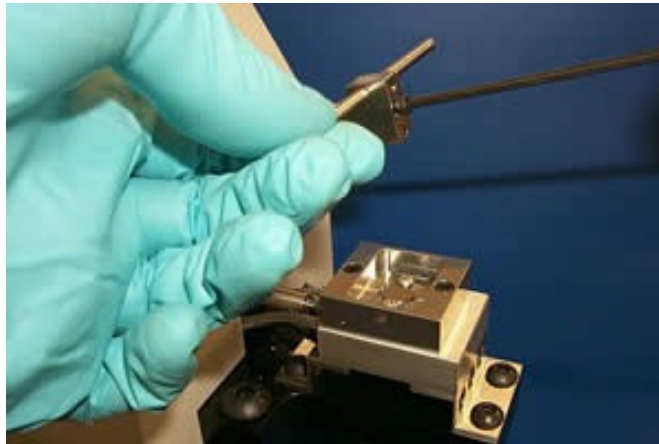
**Σύνδεση των επιμέρους κομματιών της συσκευής προ της διεξαγωγής του πειράματος:**

1. Χρησιμοποιώντας τις τσιμπίδες τοποθετείται το σφαιρικό δοκίμιο στην άνω βάση και το επίπεδο δοκίμιο στην κάτω βάση. Έπειτα λαμβάνονται με τις τσιμπίδες οι δύο ανοξείδωτοι κοχλίες και με αυτούς ασφαρίζονται το κάτω δείγμα στη βάση του με το αντίστοιχο εξάγωνο κλειδί. Επόμενο βήμα είναι να χρησιμοποιηθεί μικρότερος κοχλίας και να ασφαλιστεί το άνω δείγμα στη βάση του με το μικρότερο εξάγωνο κλειδί. Τα δείγματα χρειάζεται να είναι ασφαλισμένα σε βαθμό που να μην επιτρέπεται η περιστροφή του σφαιρικού δοκιμίου και η μετατόπιση του επίπεδου δοκιμίου. Εντέλει, τα δύο δείγματα συντίθενται σε αυτή τη μορφή: (Εικόνα 20.)



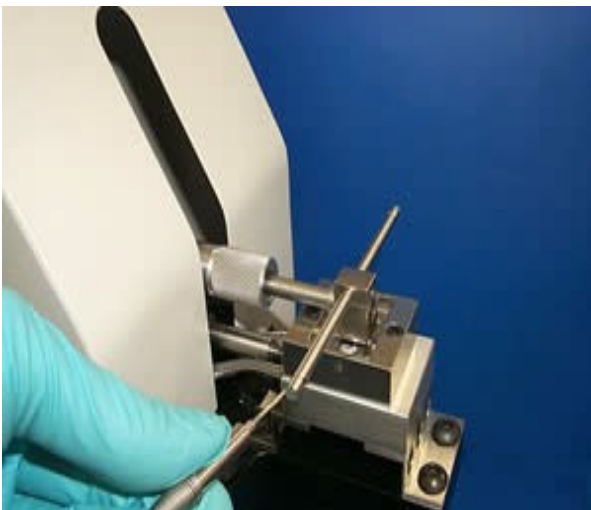
**Εικόνα 20.**

2. Τα δύο δείγματα μεταφέρονται στη συσκευή. Το κάτω δείγμα ασφαρίζεται με δύο (2) από τους κοχλίες που έχουν μαύρη κεφαλή και το άνω δείγμα με έναν (1) εξ' αυτών χρησιμοποιώντας το εξάγωνο κατσαβίδι. (Εικόνα 21.)

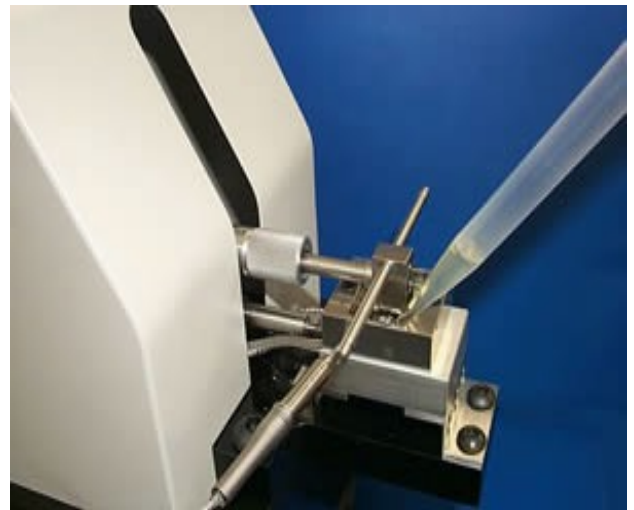


**Εικόνα 21.**

3. Το θερμογόνιο στοιχείο εισάγεται στην οπή η οποία διακρίνεται στη μία πλευρά της βάσης του κάτω δείγματος. ΠΡΟΣΟΧΗ: Το στοιχείο περιέχει ένα σένσορα κατασκευασμένο από κεραμικό υλικό στην άκρη το οποίο μπορεί να καταστραφεί μόνιμα αν το στοιχείο λυγίσει έστω και ελάχιστα. (Εικόνα 22.)



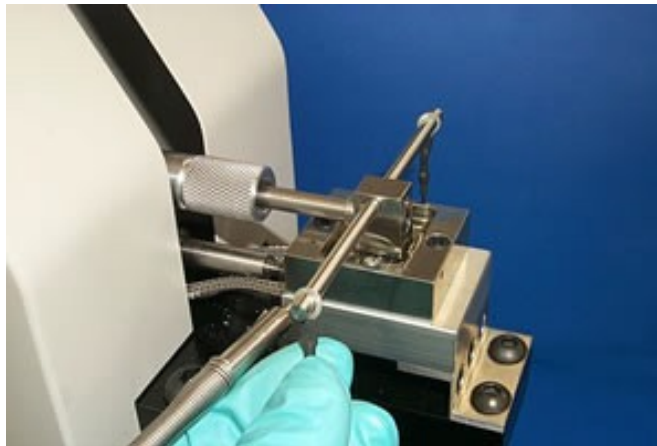
**Εικόνα 22.**



**Εικόνα 23.**

4. Με τη χρήση σύριγγας προστίθενται 2ml του υγρού που θα ελεγχθεί. (Εικόνα 23.)

5. Εντοπίζονται οι εγκοπές στα άκρα της βάσης του άνω δείγματος και σε αυτές τοποθετούνται οι δύο (2) δακτύλιοι που βρίσκονται στα άκρα του κορδονιού συγκράτησης βάρους. Έπειτα εφαρμόζεται το απαραίτητο βάρος που θα χρησιμοποιηθεί κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. (Εικόνα 24.)



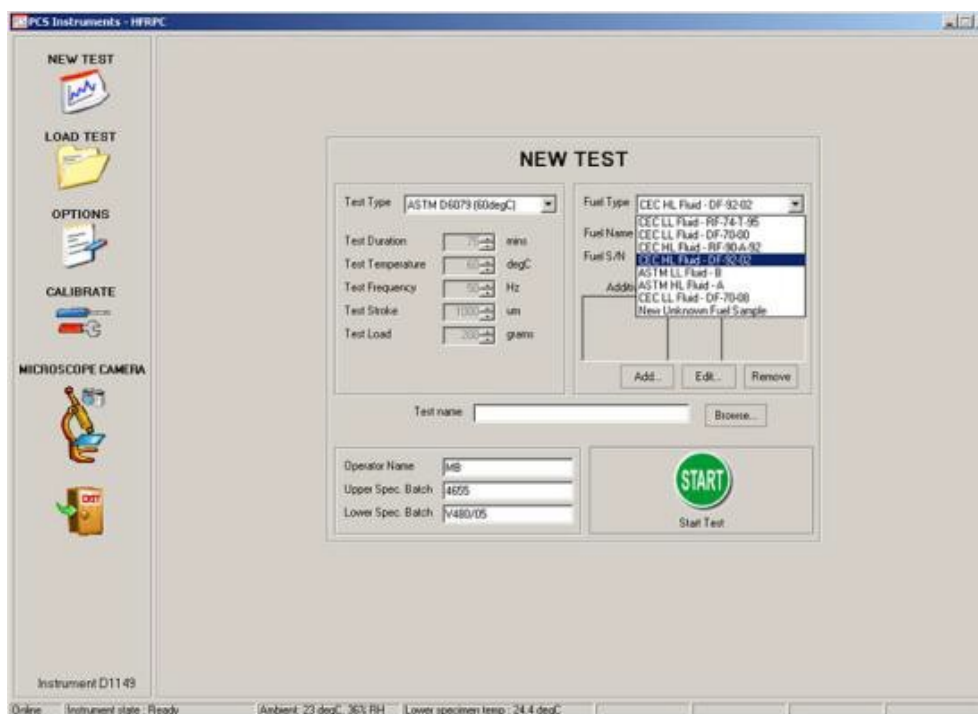
**Εικόνα 24.**

### **Διεξαγωγή του πειράματος:**

Το λογισμικό της συσκευής είναι προγραμματισμένο με πέντε (5) βασικά προκαθορισμένα τεστ. Αυτά μπορούν να επιλεγθούν στην οθόνη εκκίνησης και περιλαμβάνουν τους εξής ελέγχους:

- ◆ CEC F-06-A-96
- ◆ ISO 121516-1
- ◆ ASTM D6079 25°C
- ◆ ASTM D6079 60°C
- ◆ GASOLINE - Test procedure at 25°C suitable for testing gasoline

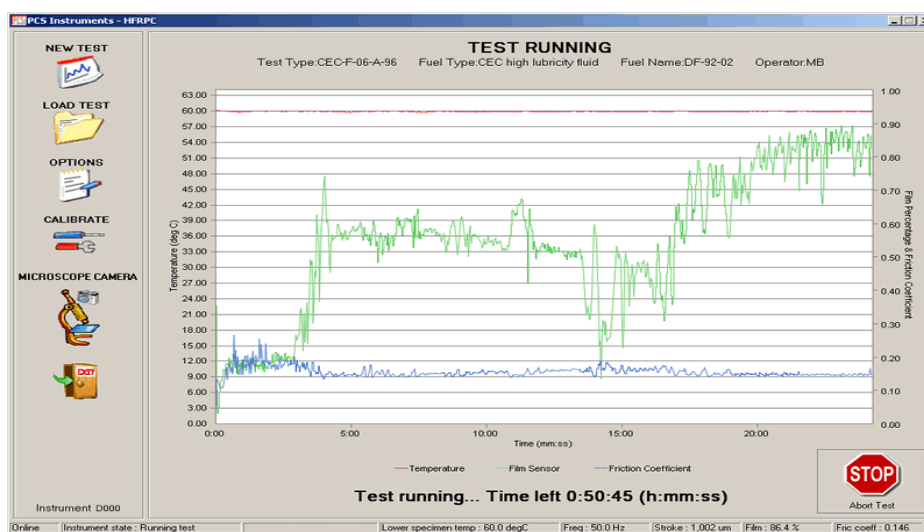
Η οθόνη εκκίνησης έχει την παρακάτω μορφή: (Εικόνα 25.)



**Εικόνα 25.**

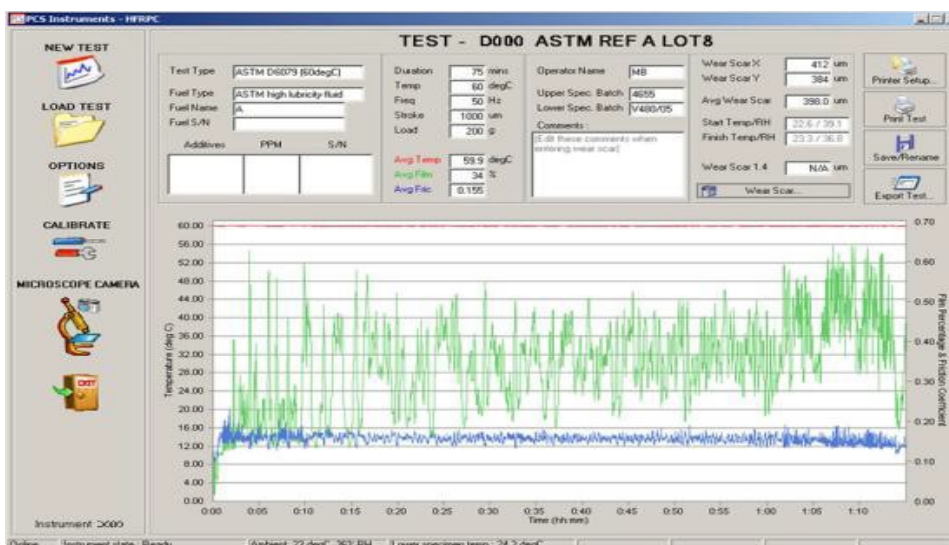
Από αυτήν μπορούμε να επιλέξουμε ένα εκ των πέντε προκαθορισμένων ελέγχων ή και να δώσουμε τις δικές μας παραμέτρους. Επίσης επιλέγεται το είδος καυσίμου, καταχωρούνται διάφορες πληροφορίες αναγνώρισης του υγρού και δεδομένα που αφορούν στα πρόσθετα, αν περιέχονται σε αυτό. Τέλος, δίδεται και ένα όνομα για το αρχείο στο οποίο θα αποθηκευτούν τα αποτελέσματα του ελέγχου και επιλέγεται το κουμπί εκκίνησης για να ξεκινήσει ο έλεγχος του υγρού.

Το πρόγραμμα καταχωρεί τα δεδομένα ανά δευτερόλεπτο και αυτά αφορούν στο συντελεστή τριβής, στο ποσοστό του φιλμ που δημιουργείται μεταξύ του άνω και κάτω δείγματος και στις μεταβολές της θερμοκρασίας του κάτω δείγματος. Παρατίθεται στην Εικόνα 26 ενδεικτική διεξαγωγή του πειράματος από πλευράς λογισμικού:



**Εικόνα 26.**

Μετά την ολοκλήρωση του ελέγχου η οθόνη αποτελεσμάτων έχει την μορφή της Εικόνας 27.



**Εικόνα 27.**

Σε αυτήν (Εικόνα 27) παρατίθενται οι συνθήκες του πειράματος, τα αποτελέσματα του πειράματος και δίδεται η δυνατότητα υπολογισμού της φθοράς Wear Scar 1,4. Είναι απαραίτητη η γνώση των διαμέτρων φθοράς στους άξονες X και Y καθώς επίσης και οι εξής παράμετροι:

- ◆ Αρχική θερμοκρασία περιβάλλοντος
- ◆ Τελική θερμοκρασία περιβάλλοντος
- ◆ Αρχική υγρασία περιβάλλοντος
- ◆ Τελική υγρασία περιβάλλοντος

Εισάγοντας τα δεδομένα αυτά στο λογισμικό υπολογίζεται η προκληθείσα Wear Scar Diameter 1,4.

### Επιλεγθείς Εξοπλισμός Μικροσκοπίου

Το μικροσκόπιο που επιλέχθηκε για να χρησιμοποιηθεί κατά την φωτογράφιση και καταχώρηση των δεδομένων αυτών είναι το μοντέλο Leica M165C της εταιρίας Leica Microsystems. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

|  | <b>Leica M 165C</b>   |
|--|---|
| <b>Optical data</b>                                      | 16.5: 1 manual  |
| Zoom   |   |
| Data with standard optics<br>(1xobjective/10x eyepieces) |   |
| — Zoom range   | 7.3x – 120x   |
| — Resolution   | max. 453lp/mm   |
| — Working distance                                       | 61.5mm (planapochromatic)   |
| — Object field   | Ø 31,5 mm – 1,92 mm   |
| Maximum values<br>(based on optics combination)          |   |
| — Magnification  | 960x  |
| — Resolution   | 906 lp/mm   |
| — Visable structural<br>width                            | 551 mm<br>0.302   |
| — Numerical aperture                                     | Ø 63 mm   |
| — Object field   |   |
| Working distances  | 135 mm (0.5x planachromatic)<br>112 mm (0.8x planachromatic)<br>67 mm (0.63x planachromatic)<br>61.5 mm (1x planachromatic)<br>30.5 mm (1.6x planachromatic)<br>20.1 mm (2x planachromatic) |
| <b>Optics carrier</b>                                    |   |
| 100% apochromatic optical<br>system                      | CMO (Common Main<br>Objective)<br>lead free   |
| Coded/motorized function                                 | Zoom, iris diaphragm, objective<br>nosepiece<br>(coded only)  |
| Specific surface resistivity<br>(housing)                | $2 \times 10^{11} \Omega/\text{mm}$<br>discharge time < 2 seconds<br>from 1000 V to 100 V   |
| Engageable zoom notches                                  | 13 for repetitive tasks   |
| Double – iris diaphragm for<br>depth of field control    | Built – in and encoded  |

**Πίνακας 5.**

Παρακάτω παρατίθενται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του μικροσκοπίου (Εικόνα 28) όπως αυτά παρέχονται από την εταιρία :

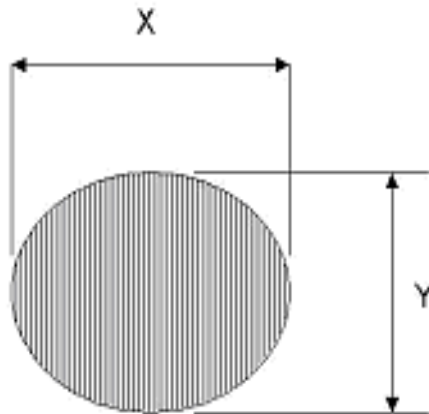
1. Επιλέκτης μεγέθυνσης
2. Διακόπτης βηματικής μεγέθυνσης
3. Εστίαση
4. Κοχλίας για την εφαρμογή διάφορων παρελκόμενων
5. Εναλλάκτης αντικειμένου
6. Ρυθμιζόμενες διόπτρες
7. Διόπτρες για μυωπικούς με διόρθωση διοπτρικής εστίασης
8. Κοχλίες για την εφαρμογή των διοπτρών
9. Τριοπτική σήραγγα
10. Ενσωματωμένο διάφραγμα ίριδος



**Εικόνα 28.**

### Μέτρηση των επιμέρους διαμέτρων φθοράς στους άξονες X & Y

Με την ολοκλήρωση του πειράματος αφαιρείται η βάση του άνω δείγματος. Η βάση υφίσταται πλύση στο μηχάνημα υπερήχων σε τολουόλιο και σε ακετόνη. Μετά την ολοκλήρωση της πλύσης μπορεί να τεθεί υπό το μικροσκόπιο για να ελεγχθούν και να καταχωρηθούν οι δύο διάμετροι ουλής φθοράς στους άξονες X και Y. (Εικόνα 29)



**Εικόνα 29.**

Ενδεικτικές φωτογραφίες που απεικονίζουν την κατάσταση της σφαίρας και τη μορφή της ουλής φθοράς μετά το πέρας του πειράματος παρατίθενται κατωτέρω στις Εικόνες 30 & 31:



**Εικόνα 30.**



**Εικόνα 31.**

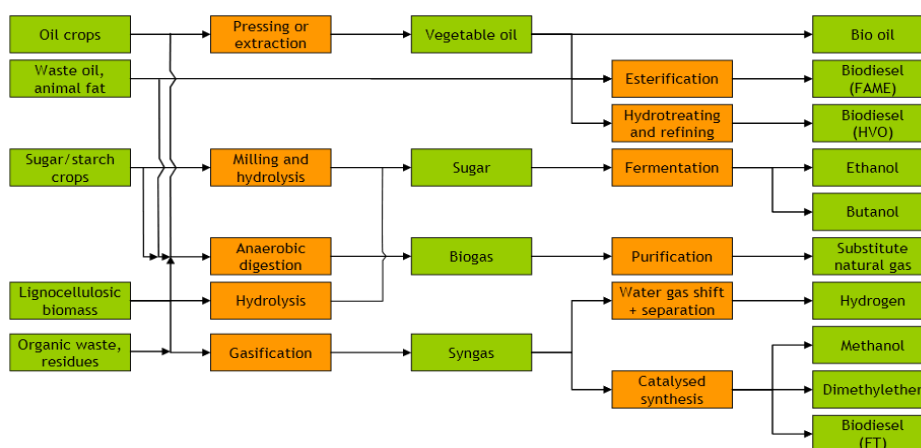


## 5. ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΜΕΙΓΜΑΤΑ

### 5.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη για μείωση των επιβλαβών εκπομπών από τις θαλάσσιες πηγές οδήγησε τα διεθνή ρυθμιστικά όργανα, όπως ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) και οι περιβαλλοντικές υπηρεσίες πολλών χωρών, να εκδώσουν κανονισμούς που να θέτουν περιορισμούς σχετικά με τις εκπομπές αυτές. Πολλοί φορείς εκμετάλλευσης πλοίων, με τους σημερινούς κινητήρες και τα καύσιμα που χρησιμοποιούν, δεν μπορούν να συμμορφωθούν με αυτούς τους νέους κανονισμούς, χωρίς να εγκαταστήσουν ακριβό εξοπλισμό μετεπεξεργασίας καυσαερίων ή να στραφούν σε ντήζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, υπολειμματικά καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο ή εναλλακτικά καύσιμα, χωρίς να επηρεαστούν φυσικά και τα κέρδη τους. Ο αντίκτυπος αυτών των νέων εθνικών και διεθνών κανονισμών στον τομέα της ναυτιλίας σε παγκόσμιο επίπεδο έχει φέρει τα εναλλακτικά καύσιμα στο προσκήνιο, ως μέσο για την πραγματοποίηση της συμμόρφωσης. Η βιομηχανία εναλλακτικών καυσίμων έχει σημειώσει σημαντική ανάπτυξη και πρόοδο τόσο στον τομέα των υγρών όσο και των αέριων καυσίμων. Μέχρι το 2030, τα βιοκαύσιμα αναμένεται να διαδραματίσουν μεγαλύτερο ρόλο, υπό την προϋπόθεση ότι μπορούν να παραχθούν σημαντικές ποσότητες με βιώσιμο τρόπο και σε ελκυστικές τιμές (DNV GL, 2014). Η Maersk προβλέπει ότι μέχρι το 2030 το 10% του παγκόσμιου στόλου θα μπορεί να τροφοδοτείται με βιοκαύσιμα [26],[27].

Βιοκαύσιμα (biofuels) ονομάζονται τα καύσιμα εκείνα -στερεά, υγρά ή αέρια - τα οποία προέρχονται από την επεξεργασία της βιομάζας, το βιοδιασπώμενο δηλαδή κλάσμα προϊόντων ή αποβλήτων διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων. Ως ανανεώσιμα καύσιμα έχουν το χαρακτηριστικό των χαμηλότερων εκπομπών CO<sub>2</sub> στο συνολικό κύκλο ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, στοιχείο που εξαρτάται άμεσα από την προέλευση τους, τη χρήση τους αλλά και τον τρόπο παραγωγής και διανομής τους [28], [29], [30]. (Διάγραμμα 5)



**Διάγραμμα 5 :** Περίληψη των οδών για την παραγωγή συμβατικών και προηγμένων βιοκαυσίμων (Ecofys, 2012)

### **5.1.1 Βιοκαύσιμα 1<sup>ης</sup> γενιάς**

Σε αυτή την γενιά βιοκαυσίμων, ο άνθρακας προέρχεται από πηγές όπως η ζάχαρη και τα λιπίδια ή τα άμυλα, που εκπέμπονται απευθείας από ένα φυτό. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τα εξής: βιοντήζελ, φυτικά λίπη, βιοαέριο, βιο-αλκοόλες και συνθετικό αέριο. Τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται εμπορικά είναι το βιοντήζελ (μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων), η αιθανόλη και το βιοαέριο, τα οποία έχουν παραχθεί μέχρι στιγμής σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως και η παραγωγική τους διαδικασία θεωρείται καθιερωμένη τεχνολογία. Το βιοντήζελ αποτελεί υποκατάστατο του πετρελαίου ντήζελ και παράγεται μέσω της διεστεροποίησης φυτικών ελαίων και υπολειμματικών ελαίων και λιπών με μικρές τροποποιήσεις του κινητήρα, ενώ μπορεί να χρησιμεύσει και ως πλήρες υποκατάστατο. Η βιοαιθανόλη είναι ένα υποκατάστατο της βενζίνης, προέρχεται από ζάχαρη ή άμυλο, μέσω ζύμωσης, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε οχήματα ευέλικτων κινητήρων. Το βιοαέριο (ή βιομεθάνιο) είναι ένα καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οχήματα βενζίνης με μικρές προσαρμογές και μπορεί να παραχθεί μέσω αναερόβιας χώνευσης υγρής κοπριάς και άλλων εύπεπτων ζωοτροφών <sup>[31]</sup>.

Η παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς σήμερα είναι εμπορική, με παραγωγή σχεδόν 50 δισεκατομμυρίων λίτρων ετησίως. Τα βιοκαύσιμα αυτά μπορούν να προσφέρουν σημαντικά οφέλη σχετικά με τις εκπομπές CO<sub>2</sub> και μπορούν να συμβάλουν στη βελτίωση της ενεργειακής ασφάλειας στην εγχώρια αγορά. Ακόμη, εκτιμάται βάσει κύκλου ζωής ότι θα αυξήσουν τα «καθαρά ενεργειακά κέρδη» σε σχέση με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς <sup>[30]</sup>.

Ωστόσο, τα βιοκαύσιμα της γενιάς αυτής φαίνεται να δημιουργούν σημαντικές ανησυχίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τις ισορροπίες άνθρακα, λόγοι που θέτουν αξιοσημείωτα όρια στην παραγωγή τους. Το κύριο μειονέκτημα των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς αποτελεί η αύξηση των τιμών των τροφίμων ως συνέπεια της αύξησης της παραγωγής τους, δεδομένου ότι στην πλειονότητά τους παράγονται απευθείας από καλλιέργειες τροφίμων <sup>[32]</sup>.

### **5.1.2 Βιοκαύσιμα 2<sup>ης</sup> γενιάς**

Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς έχουν αναπτυχθεί για να ξεπεράσουν τους περιορισμούς των βιοκαυσίμων της πρώτης γενιάς. Μπορούν να ομαδοποιηθούν σε εκείνα που παράγονται βιοχημικά, θερμοχημικά, με τη χρήση καλλιεργειών που δεν προέρχονται από φυτά, ιδιαίτερα από ζωοτροφεία, αυτά που προέρχονται από υπολείμματα καλλιεργειών, δασών ή ξυλείας, και αυτά από πολυετή φυτά ή δέντρα. Οι καλλιέργειες αυτές είναι πιθανό να είναι πιο παραγωγικές από τις περισσότερες καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται για την 1<sup>η</sup> γενιά βιοκαυσίμων.

Στη δεύτερη γενιά βιοκαυσίμων ανήκουν τα ακόλουθα: μεθυλεστέρες που προέρχονται από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, βιο-έλαια, βουτανόλη, μικτές αλκοόλες, λιγνοκυτταρινική αλκοόλη και υδρογονωμένα έλαια φυτικής προέλευσης (HVO). Αναμένεται ότι αυτά τα βιοκαύσιμα θα μπορούσαν να μειώσουν σημαντικά τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, ενώ παράλληλα δεν ανταγωνίζονται τις καλλιέργειες τροφίμων και μερικά από αυτά μπορούν να προσφέρουν καλύτερες επιδόσεις στον κινητήρα <sup>[33], [34]</sup>.

### **5.1.3 Βιοκαύσιμα 3<sup>ης</sup> γενιάς**

Η τρίτη γενιά βιοκαυσίμων βασίζεται σε βελτιώσεις στην παραγωγή βιομάζας. Επωφελείται από ειδικά σχεδιασμένες ενεργειακές καλλιέργειες, όπως τα φύκια. Τα φύκια καλλιεργούνται για να λειτουργούν ως πρώτες ύλες χαμηλού κόστους, υψηλής ενέργειας και πλήρως ανανεώσιμες. Προβλέπεται ότι τα φύκια θα έχουν τη δυνατότητα να παράγουν περισσότερη ενέργεια ανά στρέμμα από τις συμβατικές καλλιέργειες, ενώ μπορούν επίσης να καλλιεργηθούν χρησιμοποιώντας γη και νερό ακατάλληλα για την παραγωγή τροφίμων, μειώνοντας έτσι την ένταση στις ήδη εξαντλημένες πηγές νερού. Ένα άλλο πλεονέκτημα των βιοκαυσίμων με βάση τα άλγη είναι ότι το καύσιμο μπορεί να κατασκευαστεί σε ένα ευρύ φάσμα καυσίμων <sup>[35]</sup>.

### **5.2 Μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME ή Βιοντήζελ)**

Το βιοντήζελ, χημικά γνωστό και ως μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME - Fatty Acid Methyl Esters), είναι ο πιο κοινός τύπος βιοκαυσίμου που χρησιμοποιείται στις ευρωπαϊκές χώρες. Το βιοντήζελ παράγεται από την διαδικασία μετεστεροποίησης των λιπαρών οξέων μακράς αλυσού, που προέρχονται από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές, όπως φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη ή απόβλητα μαγειρικών ελαίων με βάση τα τριγλυκερίδια. Θεωρείται πιθανό υποκατάστατο ή συμπλήρωμα του συμβατικού καυσίμου ντήζελ. Εκτός από την παραγωγή μονογλυκεριδίων, μέσω της διαδικασίας αυτής παράγεται επίσης ως παραπροϊόν και γλυκερίνη, η οποία χρησιμοποιείται σε πολύ μεγάλο βαθμό για την παραγωγή καλλυντικών <sup>[36], [37]</sup>.

Η ιδέα της χρήσης φυτικών ελαίων στους κινητήρες ντήζελ δεν είναι καινούργια. Ήδη από το 1900, στην Παγκόσμια Έκθεση του Παρισιού, μόλις πέντε χρόνια μετά την κατοχύρωση του κινητήρα από τον Rudolph Diesel, αποδείχθηκε ότι ο κινητήρας μπορούσε να λειτουργήσει με φυτικέλαιο. Ωστόσο, η προμήθεια έτοιμου φθηνού ορυκτού καυσίμου, από τότε μέχρι και σήμερα, έχει αποτρέψει και επιβραδύνει ως ένα βαθμό οποιαδήποτε μεγαλύτερη προσπάθεια προς την κατεύθυνση ευρύτερης παραγωγής και χρήσης του βιοντήζελ <sup>[36]</sup>.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση βιοντίζελ είναι:

◆ Διαθεσιμότητα : Το βιοντίζελ διατίθεται στο εμπόριο σε τιμές συγκρίσιμες με εκείνες του καυσίμου ναυτιλιακού ντίζελ. Σχετικά με τον ποιοτικό του έλεγχο, παράγεται σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Αμερικανικής Εταιρείας Δοκιμών και Υλικών (ASTM) και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ). Έχει χαρακτηριστεί ως προηγμένο βιοκαύσιμο.

◆ Ασφάλεια : Το βιοντίζελ είναι εξίσου ασφαλές με το καύσιμο ντίζελ. Έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης από το ντίζελ, είναι βιοαποικοδομήσιμο και υποβαθμίζεται γρήγορα στο νερό. Το σημείο ανάφλεξης του B100 είναι περίπου 149 ° C, σε σύγκριση με αυτό του πετρελαίου ντίζελ που κυμαίνεται μεταξύ 49-77 °C.

◆ Κατώτερες εκπομπές : Το καθαρό βιοντίζελ δεν περιέχει σχεδόν καθόλου θείο, επομένως οι εκπομπές SOx είναι σχεδόν μηδενικές. Η ανάμειξη με κανονικό ντίζελ μειώνει αναλογικά την περιεκτικότητα σε θείο. Παρέχει σημαντικά μειωμένες εκπομπές CO, PM, άκαυστων υδρογονανθράκων και θεικών αλάτων σε σύγκριση με το πετρέλαιο ντίζελ <sup>[38]</sup>.

Το βιοντίζελ όμως αντιμετωπίζει ορισμένες προκλήσεις όπως, η σταθερότητα αποθήκευσης, ο σχηματισμός επικαθίσεων στο καύσιμο, η συμβατότητα με το καύσιμο και το έλαιο του κινητήρα και η διάρκεια ζωής των συστημάτων μετεπεξεργασίας των καυσαερίων. Πιο αναλυτικά έχουμε:

◆ Λειτουργία χαμηλής θερμοκρασίας: Το βιοντίζελ έχει υψηλό σημείο θόλωσης σε σύγκριση με το πετρέλαιο ντίζελ, που μπορεί να προκαλέσει απόφραξη φίλτρου και κακή ροή καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες (0°C και χαμηλότερες). Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοντίζελ έχει ισχυρή επίδραση στο σημείο θόλωσης. Ειδικά πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση του σημείου θόλωσης.

◆ Σύστημα καυσίμου και συμβατότητα κινητήρα: Το βιοντίζελ, ειδικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, μπορεί να διαλύσει ορισμένα μη μεταλλικά υλικά, όπως σφραγίδες, ελαστικούς σωλήνες και φλάντζες. Μπορεί επίσης να αλληλεπιδράσει με ορισμένα μεταλλικά υλικά, όπως ο χαλκός και ο ορείχαλκος. Για τα υπάρχοντα πλοία, ενδέχεται να χρειάζονται τροποποιήσεις στο σύστημα καυσίμου και στους κινητήρες, αντικαθιστώντας δηλαδή τα ευπαθή εξαρτήματα με άλλα συμβατά με βιοντίζελ, για ικανοποιητικότερη λειτουργία.

◆ Καθαριστική δράση: Το βιοντίζελ, ειδικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, έχει τη δράση διαλύτη που καθαρίζει / αφαιρεί τα υπολείμματα που υπάρχουν στα τοιχώματα των σωληνώσεων, με

αποτέλεσμα να τα συμπαρασύρει και να φράζουν τα φίλτρα καυσίμου. Το σύστημα καυσίμου θα πρέπει να υπόκειται σε προσεκτικό καθαρισμό, προκειμένου να αφαιρούνται όλες οι εναποθέσεις πριν χρησιμοποιηθεί το βιοντήζελ.

◆ **Μακροπρόθεσμη σταθερότητα αποθήκευσης:** Το βιοντήζελ μπορεί να υποβαθμιστεί με την πάροδο του χρόνου, σχηματίζοντας μολυσματικές ουσίες με τη μορφή υπεροξειδίων, οξέων και άλλων αδιάλυτων σωματιδίων. Η ευαισθησία του στην οξείδωση εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης και από την παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών στο αρχικό έλαιο. Επομένως, οι μεθυλεστέρες με πλούσια περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα οξέα παρουσιάζουν ως βασικό μειονέκτημα την υψηλή ευπάθεια στην οξείδωση. Εάν το βιοντήζελ αποθηκεύεται για περισσότερο από δύο μήνες, το καύσιμο πρέπει να παρακολουθείται στενά και να ελέγχεται ώστε να διαπιστώνεται ότι παραμένει εντός των προδιαγραφών <sup>[38]</sup>.

### **5.3 Ιδιότητες βιοκαυσίμων**

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των βιοκαυσίμων μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από την μία πρώτη ύλη στην άλλη. Λόγω της σημαντικής περιεκτικότητάς τους σε οξυγόνο (τυπικά στο 11%) τα βιοκαύσιμα έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και υδρογόνο σε σχέση με το ντήζελ, με αποτέλεσμα να έχουν 10% χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ενέργεια μάζας. Όμως, λόγω της υψηλότερης πυκνότητας καυσίμου στα βιοντήζελ, η ογκομετρική περιεκτικότητα ενέργειας είναι μόνο 5-6% χαμηλότερη από αυτή του ντήζελ πετρελαίου. Τυπικά, το βιοντήζελ έχει υψηλότερο μοριακό βάρος από το ντήζελ πετρελαίου, το οποίο αντικατοπτρίζεται σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες απόσταξης. Περιέχοντας κυρίως εστέρες ευθέων αλυσίδων, τα περισσότερα βιοντήζελ έχουν πολύ καλούς αριθμούς κετανίου, ενώ και το ιξώδες των περισσότερων βιοκαυσίμων είναι επίσης σημαντικά υψηλότερο από αυτό των καυσίμων ντήζελ, συχνά κατά ένα παράγοντα της τάξης του δύο (2) <sup>[39]</sup>.

Το ανανεώσιμο ντήζελ περιέχει κυρίως παραφινικούς υδρογονάνθρακες, συνήθως κυριαρχούμενους από περιττούς αριθμούς άνθρακα. (Ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής, μπορούν να παραχθούν υδρογονάνθρακες και ζυγού αριθμού). Ενώ μερικά ανανεώσιμα ντήζελ περιέχουν κυρίως συνήθεις παραφίνες ευθείας αλυσίδας, άλλα περιέχουν αξιόλογες ποσότητες διακλαδισμένων αλυσίδων. Σαν συνέπεια του υψηλού παραφινικού περιεχομένου τους, τα ανανεώσιμα ντήζελ έχουν συνήθως αριθμούς κετανίου πολύ υψηλότερους από αυτούς των βιοκαυσίμων. Με βάση τη μάζα τους, το ενεργειακό περιεχόμενο των ανανεώσιμων ντήζελ είναι υψηλότερο των βιοκαυσίμων (όπως και με το ντήζελ πετρελαίου). Σε ογκομετρική βάση, το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοκαυσίμου και του ανανεώσιμου ντήζελ είναι παρόμοια <sup>[39]</sup>.

Όταν ελέγχονται οι ιδιότητες του βιοκαυσίμου το οποίο έχει παραχθεί από διαφορετικές πρώτες ύλες, είναι σημαντικό να έχουμε υπόψιν μας τις βασικές προδιαγραφές που έχουν οριστεί από διάφορους οργανισμούς, συγκεκριμένα ο ASTM (στις Ηνωμένες Πολιτείες) και η CEN (στην Ευρωπαϊκή Ένωση) <sup>[39]</sup>. (Πίνακας 6)

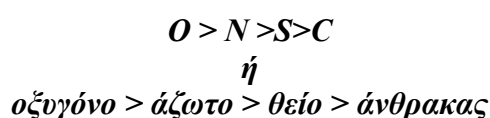
| Ιδιότητα  | Μονάδα             | Όρια |      | Μέθοδος                    |
|---|--------------------|------|------|----------------------------|
|   |                    | min  | max  |                            |
| Περιεκτικότητα σε εστέρες                               | % (m/m)            | 96,5 | -    | EN 14103                   |
| Κινηματικό ιξώδες στους 40°C                            | kg/m <sup>3</sup>  | 860  | 900  | EN ISO 3675, EN ISO 12185  |
| Πυκνότητα στους 15°C                                    | mm <sup>2</sup> /s | 3,50 | 5,00 | EN ISO 3104, EN ISO 14105  |
| Περιεκτικότητα σε θείο                                  | mg/kg              | -    | 10   | EN ISO 20846, EN ISO 20884 |
| Περιεχόμενο σε νερό                                     | mg/kg              | -    | 500  | EN ISO 12937               |
| Μονογλυκερίδια  | % (m/m)            | -    | 0,70 | EN 14105                   |
| Διγλυκερίδια  | % (m/m)            | -    | 0,20 | EN 14105                   |
| Τριγλυκερίδια   | % (m/m)            | -    | 0,20 | EN 14105                   |
| Ελεύθερη γλυκερόλη                                      | % (m/m)            | -    | 0,02 | EN 14105, EN 14106         |
| Ολική γλυκερόλη   | % (m/m)            | -    | 0,20 | EN 14105                   |
| CFPP  | oC                 | 5    |      | EN 116                     |
| Οξειδωτική Σταθερότητα                                  | h                  | 8    | -    | EN 14112                   |
| Αριθμός κετανίου  |                    | 51   | -    | EN ISO 5165                |
| Υπόλειμμα άνθρακα ( στο 10% του υπολείμματος απόσταξης) | % (m/m)            | -    | 0,30 | EN ISO 10370               |
| Περιεκτικότητα σε θειϊκή τέφρα                          | % (m/m)            | -    | 0,02 | ISO 3987                   |

**Πίνακας 6. :** Πιστοποίηση του παραγόμενου βιοντήζελ σύμφωνα με το EN-14214

#### 5.4 Λιπαντική ικανότητα βιοκαυσίμων

Η καλή λιπαντική ικανότητα στα καύσιμα ντίζελ είναι πολύ σημαντική για να προστατευθεί το σύστημα έγχυσης καυσίμου. Σε πολλές περιπτώσεις, το μόνο λιπαντικό που υπάρχει στον εγχυτήρα είναι το καύσιμο αυτό καθαυτό. Με τις αυξανόμενες λειτουργικές απαιτήσεις των σύγχρονων συστημάτων έγχυσης – όπως οι υψηλότερες πιέσεις, η διαμόρφωση του ρυθμού έγχυσης καυσίμου, οι πολλαπλές εγχύσεις ανά κύκλο και άλλα χαρακτηριστικά – η διατήρηση της ικανοποιητικής λιπαντικής ικανότητας είναι πιο σημαντική από ποτέ. Όμως, καθώς αυξάνεται η ανάγκη για βελτιωμένη λιπαντική ικανότητα, η φυσική λιπαντική ικανότητα των καυσίμων ντίζελ μειώνεται [39].

Ο υψηλός βαθμός υδρογονοκατεργασίας που χρειάζεται για την παραγωγή καυσίμων ντίζελ πολύ χαμηλού θείου αφαιρεί ουσιαστικά όλα τα μόρια ετεροατόμων (οξυγόνου, αζώτου και θείου) τα οποία έχουν βελτιώσει την λιπαντική ικανότητα σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες. Γενικά, η αποτελεσματικότητα της λιπαντικής ικανότητας μειώνεται με την αφαίρεση των παραπάνω στοιχείων με την εξής σειρά:



Το βιοντίζελ που προέρχεται από όλες τις πρώτες ύλες θεωρείται γενικά να έχει πάρα πολύ καλή λιπαντική ικανότητα, και η λιπαντική ικανότητα των ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel) μπορεί να βελτιωθεί με την ανάμειξη με βιοκαύσιμα. Λόγω της φυσικά υψηλής λιπαντικής ικανότητάς τους, δεν υπάρχει προδιαγραφή για τη λιπαντική ικανότητα για τα B-100 ούτε στα πρότυπα βιοκαυσίμων της Ευρώπης ούτε των Ηνωμένων Πολιτειών. Όμως, τα πρότυπα των Ηνωμένων Πολιτειών για τα μείγματα B6-B20 (ASTM D7467) περιλαμβάνουν προδιαγραφή για τη λιπαντική ικανότητα, όπως και το πρότυπο για τα συμβατικά καύσιμα Diesel, ASTM D975. Χαμηλά επίπεδα B (συχνά στο 1-2%) προσφέρουν μια τυπικά ικανοποιητική λιπαντική ικανότητα στα ULSD [39].

Εν μέρει, η καλή λιπαντική ικανότητα των βιοκαυσίμων μπορεί να αποδοθεί στην ομάδα εστέρων η οποία περιέχεται στα μόρια των FAME, αλλά ένας μεγαλύτερος βαθμός λιπαντικής ικανότητας αποδίδεται σε ίχνη ακαθαρσιών στα βιοκαύσιμα. Συγκεκριμένα, ελεύθερα λιπαρά οξέα και μονογλυκερίδια λειτουργούν ως ιδιαίτερα αποτελεσματικά λιπαντικά. Έχει σημειωθεί ότι ο εξαγνισμός βιοκαυσίμων, μέσω της μεθόδου της απόσταξης, μειώνει τη λιπαντική ικανότητα, διότι αυτές οι ακαθαρσίες αφαιρούνται. Η επίδραση της ακορεστότητας στη λιπαντική ικανότητα δεν είναι ξεκάθαρη, με ορισμένους ερευνητές να αναφέρουν θετικές επιδράσεις διπλών δεσμών άνθρακα – άνθρακα, ενώ άλλοι αναφέρουν ότι δεν υπάρχουν επιδράσεις [39].

Μπορεί η επίδραση των ακαθαρσιών του βιοκαυσίμου να είναι θετική ως προς τη λιπαντική ικανότητα, ορισμένες από αυτές όμως τις ακαθαρσίες (όπως τα μονογλυκερίδια) είναι υπεύθυνες για τα λειτουργικά προβλήματα που εμφανίζονται στις χαμηλές θερμοκρασίες. Προσπάθειες για να μειωθούν αυτές οι ακαθαρσίες (και να βελτιωθεί η λειτουργικότητα στις χαμηλές θερμοκρασίες) θα μπορούσαν να έχουν ανεπιθύμητες επιπτώσεις στις ιδιότητες της λιπαντικής ικανότητας, με άμεσο και αναμενόμενο αποτέλεσμα την επιδείνωσή της <sup>[39]</sup>.



## **6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ**

Βασικό αντικείμενο της πειραματικής διαδικασίας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μέτρηση και η μελέτη της λιπαντικής ικανότητας ναυτιλιακών καυσίμων και μειγμάτων τους με βιοκαύσιμο, διαδικασία που περιγράφεται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 4. Παρ' όλα αυτά, πριν τη διενέργεια των μετρήσεων αυτών δεν θα μπορούσαν να μην πραγματοποιηθούν και μετρήσεις των βασικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων καυσίμων. Παρακάτω παρουσιάζονται σύντομα, αλλά περιεκτικά, τόσο ο εργαστηριακός εξοπλισμός, όσο και οι διαδικασίες χρήσης του, ενώ στο τέλος ακολουθεί και πλήρης αναφορά και περιγραφή, τόσο των καυσίμων και των μειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, όσο και των ιδιοτήτων τους, όπως αυτές μετρήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

### **6.1 Προσδιορισμός Πυκνότητας – Ιξώδους**

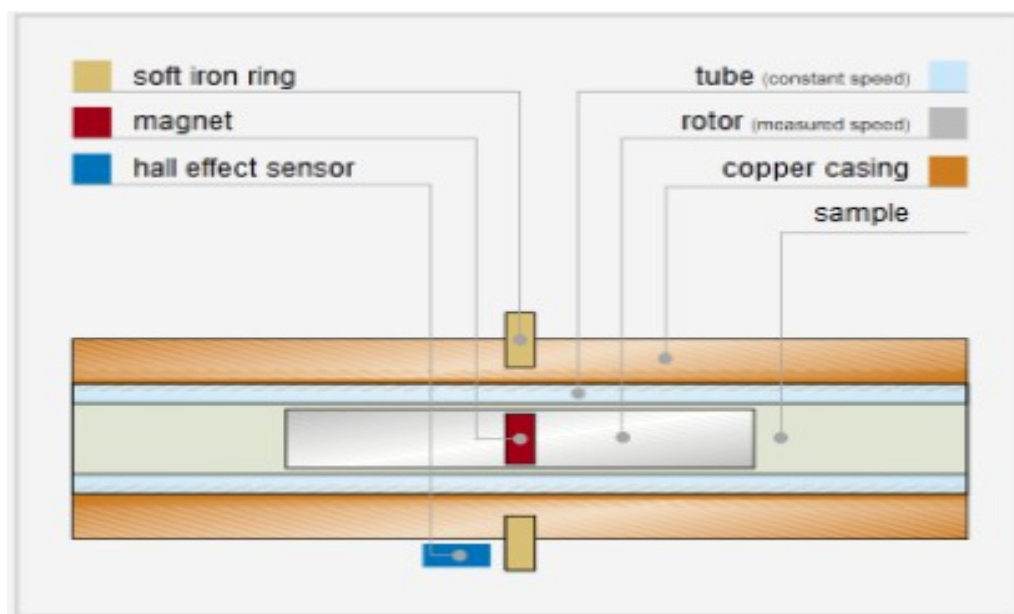
Οι μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους ISO 12185 και EN ISO 3104 αντίστοιχα, μέσω της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar (Εικόνα 32). Το SVM 3000 Stabinger μετρά το δυναμικό ιξώδες ( $\eta$ ) σε MPa·s (cP) και την πυκνότητα ( $\rho$ ) σε g/cm<sup>3</sup> (kg/m<sup>3</sup>) στην ίδια θερμοκρασία. Από αυτά τα αποτελέσματα, το ιξωδόμετρο υπολογίζει αυτόματα το κινητικό ιξώδες ( $\nu$ ) σε mm<sup>2</sup>/s (cSt).



**Εικόνα 32. SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar**

Η συσκευή περιλαμβάνει μία κυψελίδα μέτρησης του ιξώδους που αποτελείται από δύο περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους. Ο εξωτερικός κύλινδρος (tube) είναι γεμισμένος με δείγμα και περιστρέφεται με μια σταθερή ταχύτητα, ενώ μέσα βρίσκεται ο εσωτερικός κύλινδρος, ένας ρότορας (rotor) χαμηλής πυκνότητας. Ο ρότορας παραμένει σταθερός στον κάθετο άξονα λόγω των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται στο δείγμα και στον οριζόντιο άξονα με την βοήθεια ενός σιδερένιου δακτυλίου (soft iron ring) και ενός μαγνήτη (magnet). Κατά συνέπεια, η τριβή είναι μηδέν, ενώ ο ρότορας φθάνει σε σταθερή ταχύτητα μετά την έναρξη της μέτρησης, που διαμορφώνεται από τη ροπή πέδης των δινορευμάτων και από τις διατμητικές δυνάμεις, που δημιουργούνται από το δείγμα και τον μαγνήτη. Το ιξώδες μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (hall effect sensor) που μετρά την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου.

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται μέσω της ταλάντωσης ενός σωλήνα σχήματος U. Στον σωλήνα στον οποίο έχει εισαχθεί το δείγμα ταλαντώνεται και με την επιβολή ηλεκτρομαγνητικής δύναμης μετριέται η συχνότητα και η διάρκεια της ταλάντωσης. Η θερμοκρασία ελέγχεται μέσω ενός χάλκινου περιβλήματος (copper casing) που περιβάλλει τους σωλήνες μέτρησης. (Εικόνα 33.)

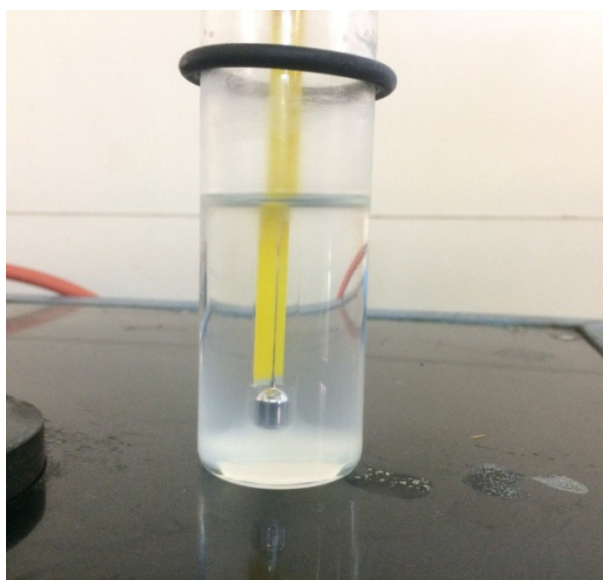


**Εικόνα 33. Εσωτερική διάταξη ιξωδόμετρου [63]**

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιούνταν κάθε φορά περίπου 3-4 mL από το προς εξέταση δείγμα, το οποίο εγχυόταν στην συσκευή μέσω μιας απλής σύριγγας των 5 mL. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 15 °C για την πυκνότητα και στους 40 °C για το κινηματικό ιξώδες. Ανάμεσα στις μετρήσεις των διαφόρων δειγμάτων, η συσκευή καθαριζόταν με διαδοχικές εγχύσεις τολουόλιου και εξανίου, όπως προβλέπεται από τη διαδικασία <sup>[42]</sup>

## 6.2 Προσδιορισμός Ιδιοτήτων Ψυχρής Ροής

Το **σημείο θόλωσης (Cloud Point)** μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 3015. Το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ένα γυάλινο φιαλίδιο κυλινδρικής μορφής, το οποίο πληρώνεται ως την χαραγή που υπάρχει και κατόπιν τοποθετείται πλαστικό πώμα για να καλυφθεί το άνοιγμά του. Το πώμα διαθέτει υποδοχή για την εισαγωγή θερμομέτρου το οποίο τοποθετείται κάθετα και παραμένει στη θέση αυτή καθ' όλη την διάρκεια της μέτρησης, ενώ η κεφαλή του οδηγείται κοντά στον πυθμένα του σκεύους χωρίς όμως να τον ακουμπά. Στην συνέχεια, το γυάλινο σκεύος τοποθετείται στο ψυγείο, στις κατάλληλες υποδοχές που αυτό διαθέτει. Το δείγμα ελέγχεται κάθε 1°C και ως σημείο θόλωσης ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η θόλωση στον πυθμένα <sup>[43]</sup>. (Εικόνα 34).



**Εικόνα 34. Σημείο θόλωσης**

Το **σημείο ροής (Pour Point)** μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 3016, στην οποία χρησιμοποιούνται τα ίδια σκεύη και το ίδιο ψυγείο που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση του σημείου θόλωσης. Η διαφορά που υπάρχει στη διαδικασία μέτρησης βρίσκεται στον τρόπο τοποθέτησης του θερμομέτρου, το οποίο τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε η κεφαλή του να βρίσκεται βυθισμένη ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του δείγματος, ενώ και για το γυάλινο σκεύος επιλέγεται υποδοχή που ψύχει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το δείγμα ελέγχεται κάθε 3°C και παρατηρείται αν υπάρχει ροή. Στην θερμοκρασία στην οποία δεν παρατηρείται ροή προστίθενται 3°C και αυτή ορίζεται ως το σημείο ροής <sup>[44]</sup>.

Το **σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point, CFPP)** μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο IP 309, IP 612 και την χρήση της συσκευής ISL FFP 5Gs. Το προς εξέταση δείγμα (45 mL) ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και αναρροφάται σε μια πιπέτα με ελεγχόμενο κενό, διαμέσου τυποποιημένου φίλτρου με κυψελωτό πλέγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε 1 °C μείωσης της θερμοκρασίας του δείγματος. Όταν η ποσότητα των παραφινικών κρυστάλλων, που διαχωρίζονται από το καύσιμο, είναι ικανή να σταματήσει ή να επιβραδύνει την ροή, δηλαδή όταν ο χρόνος που απαιτείται για να γεμίσει η πιπέτα ξεπερνά τα 60s ή όταν το καύσιμο δεν προλαβαίνει να επιστρέψει εξ' ολοκλήρου στο δοχείο ελέγχου προτού ψυχθεί κατά ακόμη 1 °C, η διαδικασία σταματά <sup>[45]</sup>.

### **6.3 Προσδιορισμός της Οξειδωτικής Σταθερότητας**

Η οξειδωτική σταθερότητα μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D7545 και την χρήση της συσκευής PetrOXY της Petrotest. Η κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας δοκιμή μικρής κλίμακας ταχείας οξειδώσεως (RSSOT) παρέχει πλήρη ανάλυση της οξειδωτικής σταθερότητας των προϊόντων πετρελαίου, αυτόματα σε πολύ σύντομο χρόνο.

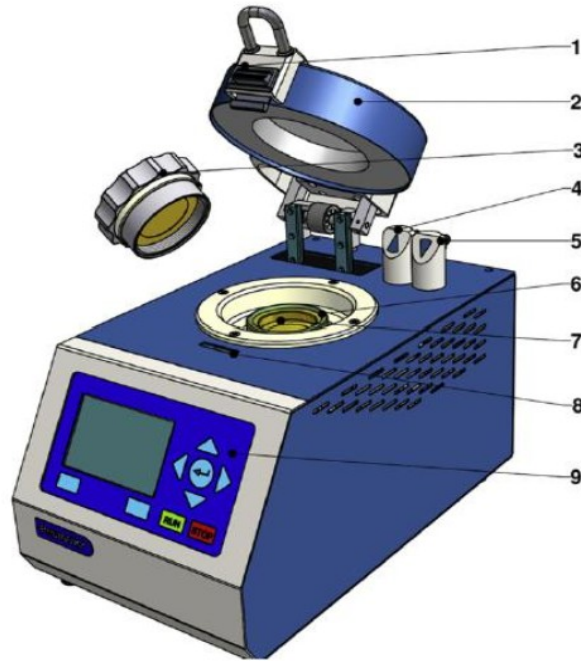
Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα τοποθετείται σε έναν θάλαμο που σφραγίζεται και στην συνέχεια πληρώνεται με οξυγόνο, υπό πίεση 700 kPa και θερμοκρασία 140°C. Στην παρούσα διπλωματική η θερμοκρασία καθορίστηκε στους 160°C για άμεσα και ακριβή αποτελέσματα. Οι συνθήκες αυτές εκκινούν μια διαδικασία ταχείας γήρανσης, η οποία μετράται από την πτώση πίεσης μέσα στο θάλαμο και έχει προσδιοριστεί ότι ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί μια σταθερή πτώση πίεσης συνδέεται με την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου <sup>[46]</sup>.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 35, η συσκευή αποτελείται από ένα κυκλικό ανοξειδωτο θάλαμο (7), στον οποίο εισάγεται ποσότητα δείγματος ίση με 5 ml. Ο θάλαμος αυτός σφραγίζεται με ένα πώμα (3) και ένα κάλυμμα ασφαλείας (2). Ο ατμοσφαιρικός αέρας που βρίσκεται στο θάλαμο απομακρύνεται μέσω το συστήματος εξαγωγής (4) και αντικαθίσταται από οξυγόνο, το οποίο εισέρχεται στο θάλαμο μέσω του συστήματος τροφοδοσίας (5). Στη συνέχεια, αναγράφονται στην οθόνη (9) η θερμοκρασία και η πίεση ρύθμισης. Το πείραμα ολοκληρώνεται μόλις η πτώση πίεσης φτάσει το 10% της μέγιστης <sup>[47]</sup>.

### **6.4 Προσδιορισμός της Περιεκτικότητας σε Θείο**

Η περιεκτικότητα σε θείο μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 8754 και την χρήση της συσκευής XRF Spectro XEPOS της Ametek (Εικόνα 36). Το υπό εξέταση δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X από μια πηγή χαμηλής ενέργειας και με αυτό τον τρόπο διεγείρεται, μεταπίπτοντας στην αρχική του κατάσταση και εκπέμποντας ακτινοβολία (φθορίζει). Για κάθε εξεταζόμενο δείγμα, η

ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι διαφορετική και η έντασή της ανάλογη της συγκέντρωσης του θείου στο καύσιμο [48].



**Εικόνα 35.** Συσκευή PetrOxy της Petrotest



**Εικόνα 36.** Συσκευή XRF Spectro XEPOS της Ametek

## 6.5 Καύσιμα και Μείγματα που χρησιμοποιήθηκαν

Στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν τρία (3) καύσιμα βάσης και ένα (1) βιοκαύσιμο (βιοντήξελ), των οποίων η σύντομη περιγραφή και οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητές τους, όπως αυτές μετρήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία, παρουσιάζονται στους Πίνακες 7, 8, 9 & 10 .

- ◆ **Καύσιμο βάσης DMA1:** Ναυτιλιακό Απόσταγμα (MDF-Marine Distillate Fuel) κατηγορίας DMA/Προδιαγραφές κατά ISO 8217:2017, χρώμα υπό-κίτρινο (εταιρίας MOTOR OIL HELLAS).

| ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ                                      |                    | ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΟ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ- DMA1 |      |        |     |                              |         |
|---|--------------------|-------------------------------------|------|--------|-----|------------------------------|---------|
| ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ   |                    | Μονάδα                              | Όριο | DMA    | DFA | ΜΕΘΟΛΟΣ                      | ΜΕΤΡΗΣΗ |
| Κινηματικό Ιξώδες @40oC                             |                    | mm <sup>2</sup> /s                  | max. | 6,000  |     | ISO 3104                     | 3,662   |
|   |                    |                                     | min. | 2,000  |     |                              |         |
| Πυκνότητα @15oC                                     |                    | kg/m <sup>3</sup>                   | max. | 890,0  |     | ISO 3675 or ISO 12185        | 860,4   |
| Δείκτης Κετανίου                                    |                    |                                     | min. | 40     |     | ISO 4246                     | 46      |
| Περιεκτικότητα σε θείο                              |                    | mass%                               | max. | 1,00   |     | ISO 8754 , ISO 14596, D 4294 | 0,0960  |
| Σημείο Θόλωσης (Cloud point)                        | χειμερινή ποιότητα | oC                                  | max. | report |     | ISO 3015                     | 3       |
|   | θερινή ποιότητα    | oC                                  | max. | -      |     |                              |         |
| Σημείο Ροής (Pour point)                            | χειμερινή ποιότητα | oC                                  | max. | -6     |     | ISO 3016                     | -7      |
|   | θερινή ποιότητα    | oC                                  | max. | 0      |     |                              |         |
| Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)              | χειμερινή ποιότητα | oC                                  | max. | report |     | IP 309 or IP 612             | -3      |
|   | θερινή ποιότητα    | oC                                  | max. | -      |     |                              |         |
| Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φοράς (WSD 1,4) @60oC |                    | μm                                  | max. | 520    |     | ISO 12156-1                  | 446     |

**Πίνακας 7. Πίνακας Ιδιοτήτων Ναυτιλιακού Καυσίμου βάσης DMA1**

- ◆ **Καύσιμο βάσης DMA2:** Ναυτιλιακό Απόσταγμα (MDF-Marine Distillate Fuel) κατηγορίας DMA/Προδιαγραφές κατά ISO 8217:2017, χρώμα μαύρο (δεν προσδιορίζεται το σημείο θόλωσης) (εταιρίας MOTOR OIL HELLAS).

| ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ                                      |                    | ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΟ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ- DMA2 |      |        |     |                              |         |
|---|--------------------|-------------------------------------|------|--------|-----|------------------------------|---------|
| ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ   |                    | Μονάδα                              | Όριο | DMA    | DFA | ΜΕΘΟΛΟΣ                      | ΜΕΤΡΗΣΗ |
| Κινηματικό Ιξώδες @40oC                             |                    | mm <sup>2</sup> /s                  | max. | 6,000  |     | ISO 3104                     | 3,585   |
|   |                    |                                     | min. | 2,000  |     |                              |         |
| Πυκνότητα @15oC                                     |                    | kg/m <sup>3</sup>                   | max. | 890,0  |     | ISO 3675 or ISO 12185        | 845,5   |
| Δείκτης Κετανίου                                    |                    |                                     | min. | 40     |     | ISO 4246                     | 0,0820  |
| Περιεκτικότητα σε θείο                              |                    | mass%                               | max. | 1,00   |     | ISO 8754 , ISO 14596, D 4294 |         |
| Σημείο Θόλωσης (Cloud point)                        | χειμερινή ποιότητα | oC                                  | max. | report |     | ISO 3015                     | -13     |
|   | θερινή ποιότητα    | oC                                  | max. | -      |     |                              |         |
| Σημείο Ροής (Pour point)                            | χειμερινή ποιότητα | oC                                  | max. | -6     |     | ISO 3016                     | -11     |
|   | θερινή ποιότητα    | oC                                  | max. | 0      |     |                              |         |
| Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)              | χειμερινή ποιότητα | oC                                  | max. | report |     | IP 309 or IP 612             |         |
|   | θερινή ποιότητα    | oC                                  | max. | -      |     |                              |         |
| Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φοράς (WSD 1,4) @60oC |                    | μm                                  | max. | 520    |     | ISO 12156-1                  | 506     |

**Πίνακας 8. Πίνακας Ιδιοτήτων Ναυτιλιακού Καυσίμου βάσης DMA2**

- ◆ **Καύσιμο βάσης F-76:** Ναυτιλιακό Απόσταγμα Καύσιμο (MDF-Marine Distillate Fuel) κατηγορίας DMA/Προδιαγραφές κατά Defence Standard 91-4, Issue 9, UK Ministry of Defence, χρώμα υπό-κίτρινο (καύσιμο που έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται στα πλαίσια της στρατιωτικής συμμαχίας του NATO).

| ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ                         |                    | ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΟ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ-F-76 (DMA) |           |         |     |                                  |         |
|--|--------------------|--|-----------|---------|-----|----------------------------------|---------|
| ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ                              |                    | Μονάδα                                   | Όριο      | DMA     | DFA | ΜΕΘΟΛΟΣ                          | ΜΕΤΡΗΣΗ |
| Κινηματικό Ιξώδες @40oC                |                    | mm <sup>2</sup> /s                       | max.      | 4,300   |     | IP 71/ASTM D445                  | 2,682   |
|  |                    |  | min.      | 1,700   |     |                                  |         |
| Πυκνότητα @15oC                        |                    | kg/m <sup>3</sup>                        | min. Max. | 820-880 |     | IP 365/ASTM D4052                | 830,8   |
| Δείκτης Κετανίου                       |                    |  | min.      | 45      |     | ASTM D613                        |         |
| Περιεκτικότητα σε θείο                 |                    | mass%                                    | max.      | 0,10    |     | IP 336 ( R ) / IP 447 / IP 243   | 0,070   |
| Σημείο Θόλωσης (Cloud point)           | χειμερινή ποιότητα | oC                                       | max.      | report  |     | IP 219 ( R ) / IP 444/ASTM D5771 |         |
|  | θερινή ποιότητα    | oC                                       | max.      | -1      |     |                                  | -3      |
| Σημείο Ροής (Pour point)               | χειμερινή ποιότητα | oC                                       | max.      |         |     | IP 15/ASSTMD97                   |         |
|  | θερινή ποιότητα    | oC                                       | max.      | -6      |     |                                  | -25     |
| Σημείο Απόφραξης Ψυγρού Φίλτρου (CFPP) | χειμερινή ποιότητα | oC                                       | max.      | report  |     | IP 309 or IP 612                 |         |
|  | θερινή ποιότητα    | oC                                       | max.      |         |     |                                  | -15     |

**Πίνακας 9. Πίνακας Ιδιοτήτων Καυσίμου βάσης F-76**

- ◆ **Βιοκαύσιμο (UCOME – Used Cooking Oil Methyl Ester):** Βιοντήζελ προερχόμενο από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (2<sup>ης</sup> γενιάς Βιοντήζελ), διπλής απόσταξης (διαυγές). Προδιαγραφές κατά EN 14214.

**Πίνακας 10. Πίνακας Ιδιοτήτων Βιοκαυσίμου (βιοντήζελ) UCOME**

| ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ            |                    | UCOME                      |          |         |  |
|---------------------------|--------------------|----------------------------|----------|---------|--|
| ΙΔΙΟΤΗΤΑ                  | ΜΟΝΑΔΑ             | ΜΕΘΟΛΟΣ                    | EN 14214 | ΜΕΤΡΗΣΗ |  |
| Περιεκτικότητα σε εστέρες | % (m/m)            | EN 14103                   | min 96,5 | 97,10   |  |
| Πυκνότητα @15oC           | kg/m <sup>3</sup>  | EN ISO 3675, EN ISO 12185  | 860-900  | 873,0   |  |
| Κινηματικό Ιξώδες @40oC   | mm <sup>2</sup> /s | EN ISO 3104, EN ISO 14105  | 3,5-5,0  | 4,139   |  |
| Περιεκτικότητα σε θείο    | mg/kg              | EN ISO 20846, EN ISO 20884 | max 10   | 4,5     |  |
| Περιεκτικότητα σε νερό    | mg/kg              | EN ISO 12937               | max 500  | 200     |  |
| Μονογλυκερίδια            | % (m/m)            | EN 14105                   | max 0,70 | 0,068   |  |
| Διγλυκερίδια              | % (m/m)            | EN 14105                   | max 0,20 | 0,114   |  |
| Τριγλυκερίδια             | % (m/m)            | EN 14105                   | max 0,20 | 0,059   |  |
| Ελεύθερη γλυκερόλη        | % (m/m)            | EN 14105, EN 14106         | max 0,02 | 0,008   |  |
| Ολική γλυκερόλη           | % (m/m)            | EN 14105                   | max 0,25 | 0,039   |  |
| CFPP                      | oC                 | EN 116                     | 5        | 2       |  |
| Οξειδωτική σταθερότητα    | h                  | EN 14112                   | min 8    | 14,5    |  |

Με καθένα από τα τρία καύσιμα βάσης παρασκευάστηκαν τρία μείγματα με βιοντήζελ, περιεκτικότητας 2% v/v, 5% v/v και 7% v/v. Στους Πίνακες 11- 17 που ακολουθούν παρουσιάζονται, για κάθε καύσιμο βάσης, οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των μειγμάτων του με βιοντήζελ, όπως αυτές προέκυψαν από τον εργαστηριακό έλεγχο.

### **Πίνακες 11- 12. Ιδιότητες Μειγμάτων DMA1 - UCOME**

| <b>ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ</b>                                | <b>DMA1 UCOME (2%) UCOME (5%) UCOME (7%)</b> |                       |                |        |        |        |
|--|--|-----------------------|----------------|--------|--------|--------|
| <b>ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>                                     | <b>Μονάδα</b>                                | <b>Μέθοδος</b>        | <b>Μέτρηση</b> |        |        |        |
| Κινηματικό Ιξώδες @40oC                              | mm <sup>2</sup> /s                           | ISO 3104              | 3,662          | 3,755  | 3,761  | 3,770  |
| Πυκνότητα @15oC                                      | kg/m <sup>3</sup>                            | ISO 3675 or ISO 12185 | 860,4          | 860,6  | 860,7  | 861,9  |
| Δείκτης Κετανίου                                     | -  | ISO 4246              | 46             | 46     | 48     | 49     |
| Περιεκτικότητα σε θείο                               | mass%  | ISO 8754 , ISO 14596  | 0,0960         | 0,0950 | 0,0940 | 0,0910 |
| Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)                       | oC   | ISO 2719              | 64             | 67     | 68     | 70     |
| Σημείο Θόλωσης (Cloud point)                         | oC   | ISO 3015              | 3              | 3      | 4      | 4      |
| Σημείο Ροής (Pour point)                             | oC   | ISO 3016              | -8             | -7     | -6     | -6     |
| Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)               | oC   | IP 309, IP 612        | -4             | -4     | -3     | -3     |
| Εμφάνιση   | -  |                       | CB             | CB     | CB     | CB     |
| Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC | μm   | ISO 12156-1           | 446            | 381    | 343    | 308    |

| <b>ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ</b> | <b>(ΩΡΕΣ) h @160oC</b> | <b>ΜΕΘΟΔΟΣ</b> |
|-------------------------------|------------------------|----------------|
| DMA1                          | 02:15:03               | ASTM D7545     |
| DMA1-UCOME (2%)               | 01:58:40               | ASTM D7545     |
| DMA1-UCOME (5%)               | 01:08:02               | ASTM D7545     |
| DMA1-UCOME (7%)               | 00:58:08               | ASTM D7545     |



### Πίνακες 13-14. Ιδιότητες Μειγμάτων DMA2- UCOME

| ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ                                       |                    |                       | DMA2    | UCOME (2%) | UCOME (5%) | UCOME (7%) |
|--|--------------------|-----------------------|---------|------------|------------|------------|
| ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ  | Μονάδα             | Μέθοδος               | Μέτρηση |            |            |            |
| Κινηματικό Ιξώδες @40oC                              | mm <sup>2</sup> /s | ISO 3104              | 3,585   | 3,598      | 3,610      | 3,679      |
| Πυκνότητα @15oC                                      | kg/m <sup>3</sup>  | ISO 3675 or ISO 12185 | 845,5   | 846,2      | 847,2      | 847,8      |
| Δείκτης Κετανίου                                     | –                  | ISO 4246              |         |            |            |            |
| Περιεκτικότητα σε θείο                               | mass%              | ISO 8754 , ISO 14596  | 0,0820  | 0,0800     | 0,0770     | 0,0750     |
| Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)                       | oC                 | ISO 2719              | 68      |            |            |            |
| Σημείο Θόλωσης (Cloud point)                         | oC                 | ISO 3015              | –       | –          | –          | –          |
| Σημείο Ροής (Pour point)                             | oC                 | ISO 3016              | -13     | -12        | -12        | -11        |
| Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)               | oC                 | IP 309, IP 612        | -11     | -11        | -11        | -9         |
| Εμφάνιση   | –                  |                       | CB      | CB         | CB         | CB         |
| Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC | μm                 | ISO 12156-1           | 506     | 463        | 431        | 397        |

| ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ | (ΩΡΕΣ) h @160oC | ΜΕΘΟΔΟΣ    |
|------------------------|-----------------|------------|
| DMA2                   | 01:54:46        | ASTM D7545 |
| DMA2-UCOME (2%)        | 01:12:32        | ASTM D7545 |
| DMA2-UCOME (5%)        | 00:54:25        | ASTM D7545 |
| DMA2-UCOME (7%)        | 00:42:17        | ASTM D7545 |

### Πίνακες 15-16. Ιδιότητες Μειγμάτων F-76 – UCOME

| ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ                                       |                    |                       | F-76    | UCOME (2%) | UCOME (5%) | UCOME (7%) |
|--|--------------------|-----------------------|---------|------------|------------|------------|
| ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ  | Μονάδα             | Μέθοδος               | Μέτρηση |            |            |            |
| Κινηματικό Ιξώδες @40oC                              | mm <sup>2</sup> /s | ISO 3104              | 2,682   | 2,755      | 2,774      | 2,795      |
| Πυκνότητα @15oC                                      | kg/m <sup>3</sup>  | ISO 3675 or ISO 12185 | 830,8   | 832,3      | 833,7      | 834,5      |
| Δείκτης Κετανίου                                     | –                  | ISO 4246              |         |            |            |            |
| Περιεκτικότητα σε θείο                               | mass%              | ISO 8754 , ISO 14596  | 0,070   | 0,070      | 0,069      | 0,066      |
| Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)                       | oC                 | ISO 2719              |         |            |            |            |
| Σημείο Θόλωσης (Cloud point)                         | oC                 | ISO 3015              | -3      | -3         | -2         | -2         |
| Σημείο Ροής (Pour point)                             | oC                 | ISO 3016              | -25     | -25        | -20        | -19        |
| Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)               | oC                 | IP 309, IP 612        | -19     | -19        | -17        | -16        |
| Εμφάνιση   | –                  |                       | CB      | CB         | CB         | CB         |
| Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC | μm                 | ISO 12156-1           | 482     | 400        | 362        | 342        |

| ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ | (ΩΡΕΣ) h @160oC | ΜΕΘΟΔΟΣ    |
|------------------------|-----------------|------------|
| F76                    | 10:30:05        | ASTM D7545 |
| F76-UCOME (2%)         | 09:53:20        | ASTM D7545 |
| F76-UCOME (5%)         | 06:00:17        | ASTM D7545 |
| F76-UCOME (7%)         | 05:32:35        | ASTM D7545 |

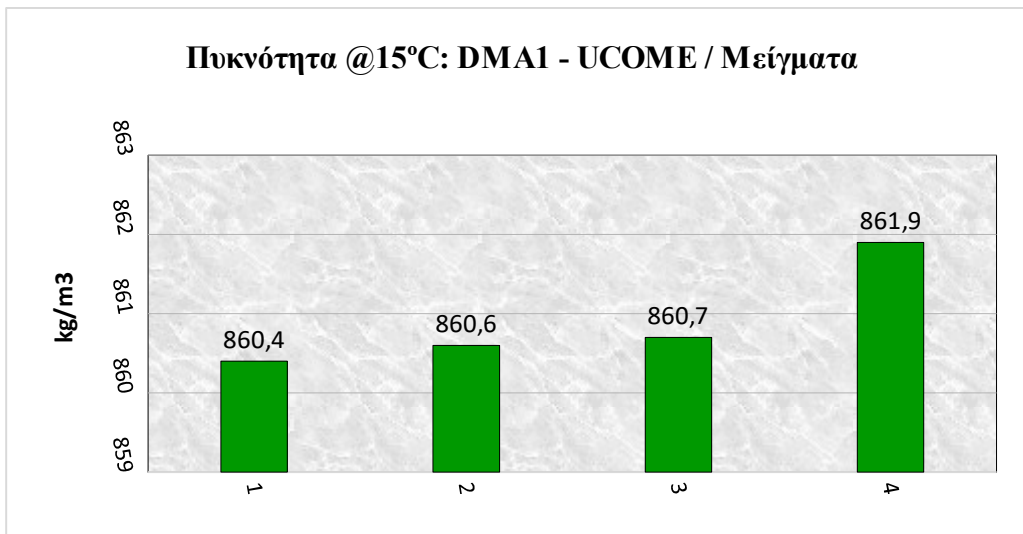
**Πίνακας 17. Ιδιότητες Βιοκαυσίμου UCOME**

| ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ            |                    | UCOME                      |          |         |
|---------------------------|--------------------|----------------------------|----------|---------|
| ΙΔΙΟΤΗΤΑ                  | ΜΟΝΑΔΑ             | ΜΕΘΟΔΟΣ                    | EN 14214 | ΜΕΤΡΗΣΗ |
| Περιεκτικότητα σε εστέρες | % (m/m)            | EN 14103                   | min 96,5 | 97,10   |
| Πυκνότητα @15oC           | kg/m <sup>3</sup>  | EN ISO 3675, EN ISO 12185  | 860-900  | 873,0   |
| Κινηματικό Ιξώδες @40oC   | mm <sup>2</sup> /s | EN ISO 3104, EN ISO 14105  | 3,5-5,0  | 4,139   |
| Περιεκτικότητα σε θείο    | mg/kg              | EN ISO 20846, EN ISO 20884 | max 10   | 4,5     |
| Περιεκτικότητα σε νερό    | mg/kg              | EN ISO 12937               | max 500  | 200     |
| Μονογλυκερίδια            | % (m/m)            | EN 14105                   | max 0,70 | 0,068   |
| Διγλυκερίδια              | % (m/m)            | EN 14105                   | max 0,20 | 0,114   |
| Τριγλυκερίδια             | % (m/m)            | EN 14105                   | max 0,20 | 0,059   |
| Ελεύθερη γλυκερόλη        | % (m/m)            | EN 14105, EN 14106         | max 0,02 | 0,008   |
| Ολική γλυκερόλη           | % (m/m)            | EN 14105                   | max 0,25 | 0,039   |
| CFPP                      | oC                 | EN 116                     | 5        | 2       |
| Οξειδωτική σταθερότητα    | h                  | EN 14112                   | min 8    | 14,5    |

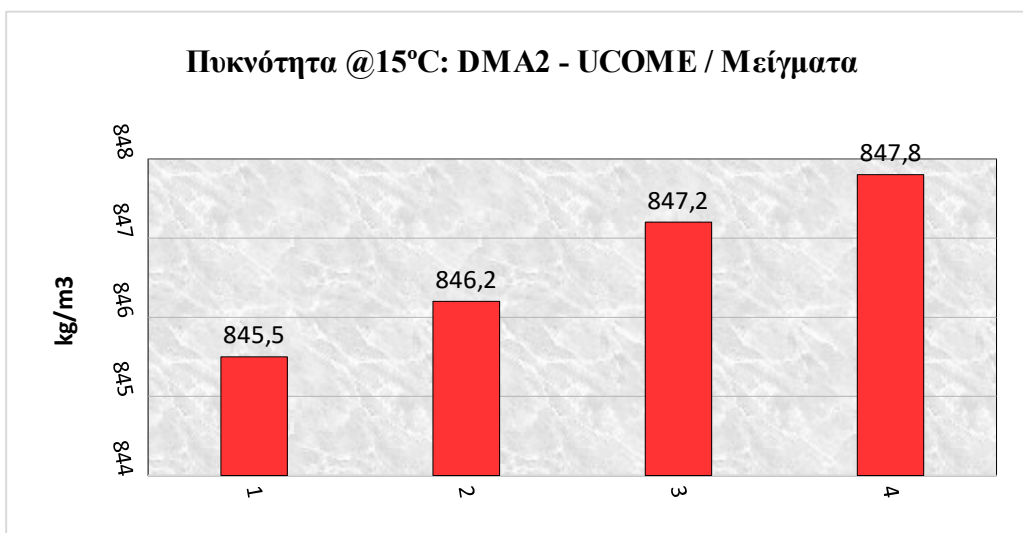
## 7. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ ΕΠΙ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 7.1 Πυκνότητα και Κινηματικό Ιξώδες

Οι τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους του βιοντήζελ είναι σημαντικά υψηλότερες, από τις αντίστοιχες τιμές των ναυτιλιακών αποσταγμάτων, γεγονός που αναμένεται να επιφέρει κάποια αύξηση και στις αντίστοιχες τιμές των μειγμάτων τους. Στα Διαγράμματα 6 -10 επιβεβαιώνεται και απεικονίζεται η αύξηση αυτή, τόσο για την πυκνότητα, όσο και για το κινηματικό ιξώδες.

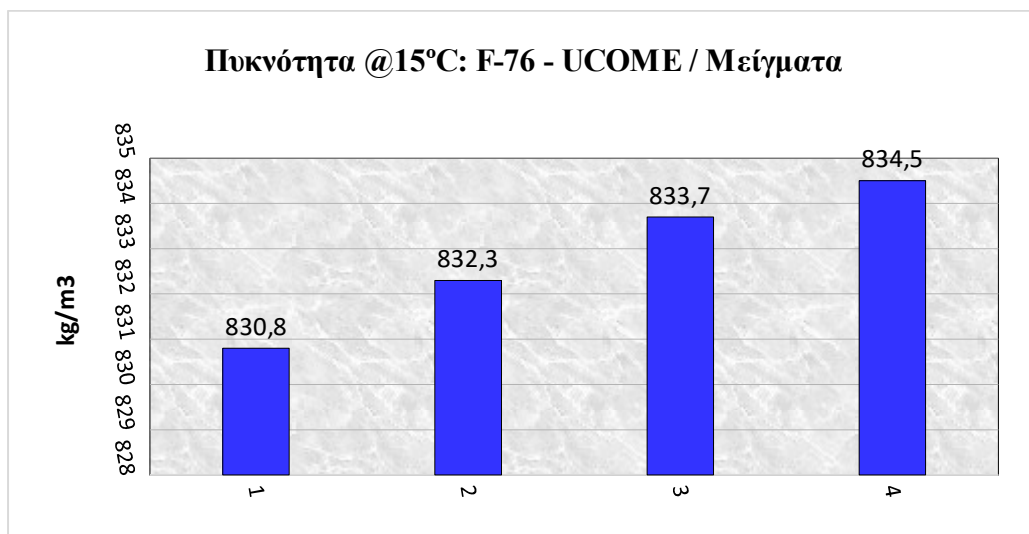


Διάγραμμα 6.



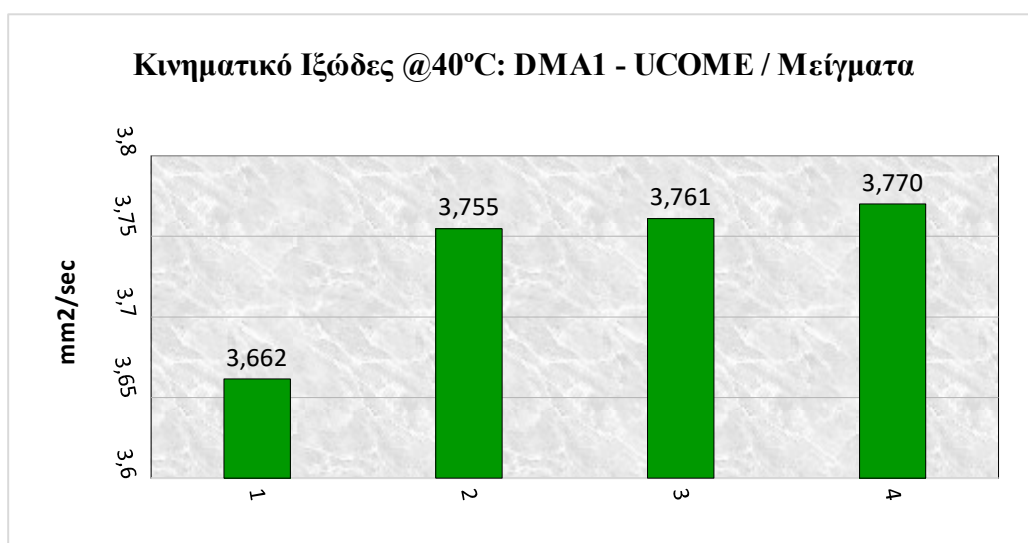
Διάγραμμα 7.

- 1: Καύσιμο Βάσης
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ



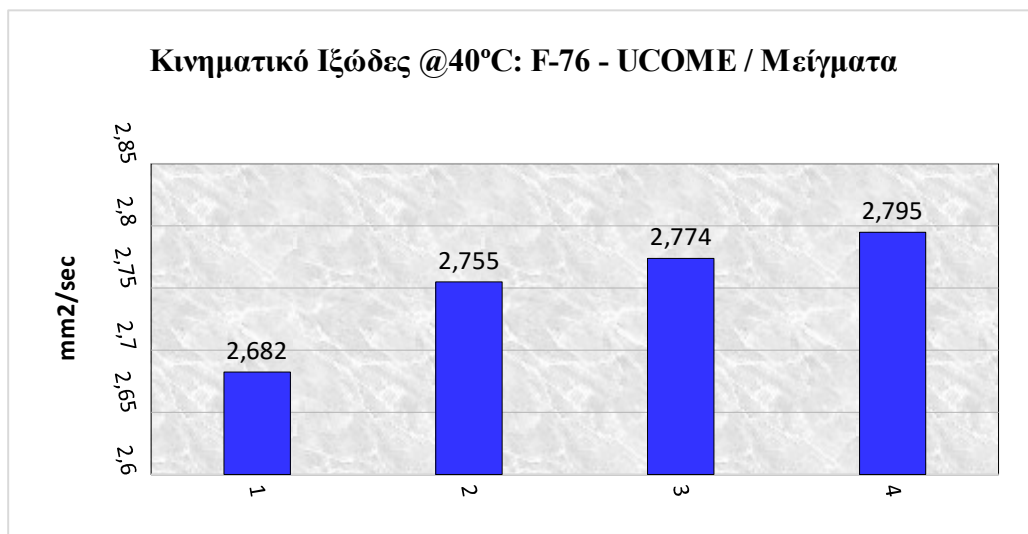
**Διάγραμμα 8.**

- 1: Καύσιμο Βάσης F-76**
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ**
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ**
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ**



**Διάγραμμα 9.**

- 1: Καύσιμο Βάσης**
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ**
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ**
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ**

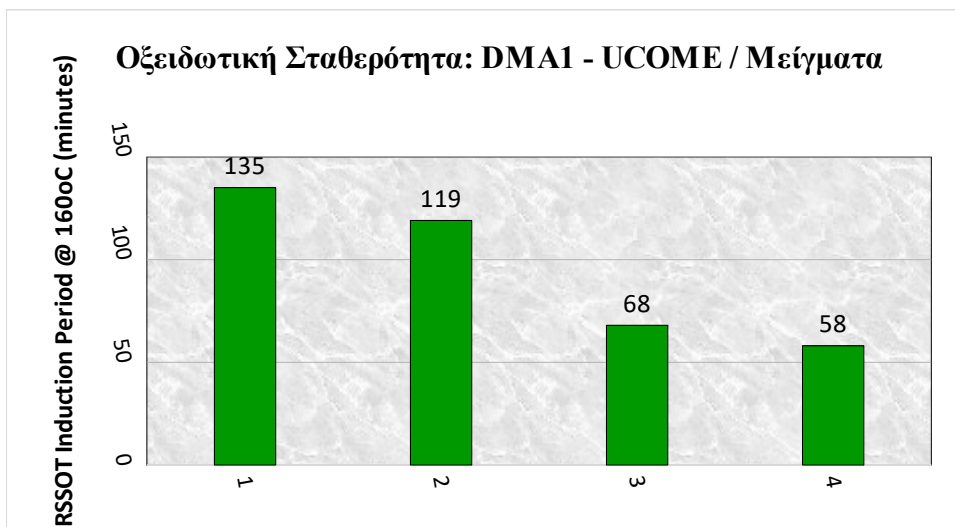


**Διάγραμμα 10.**

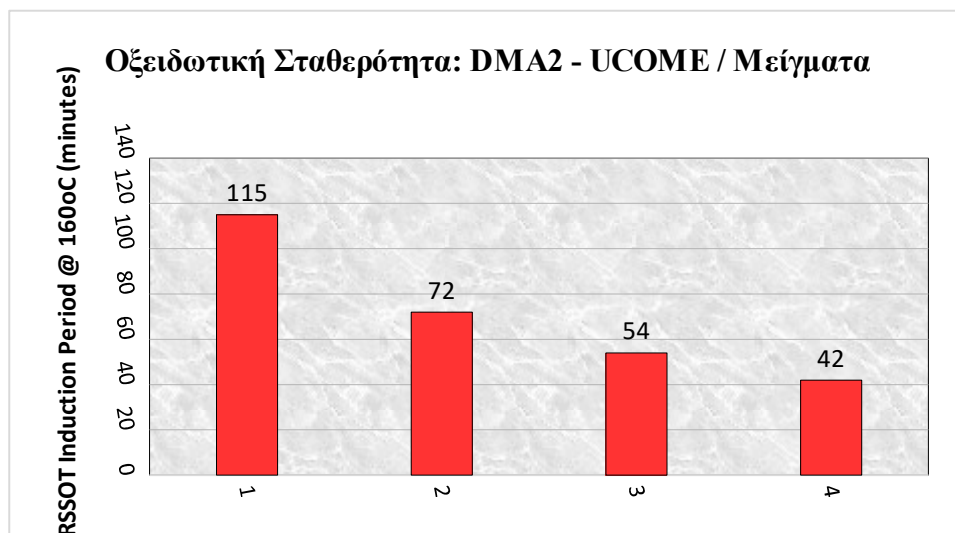
- 1: Καύσιμο Βάσης F-76**
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ**
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ**
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ**

## 7.2 Οξειδωτική Σταθερότητα

Συγκριτικά με τα ναυτιλιακά αποστάγματα, το βιοντήζελ, λόγω της χημικής του δομής, έχει χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα, η οποία αποτελεί και τη βασική του αδυναμία κατά την μακροχρόνια αποθήκευσή του. Επομένως, η οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων ναυτιλιακού αποστάγματος με βιοντήζελ αναμένεται να είναι εμφανώς μειωμένη σε σχέση με αυτήν του αρχικού καυσίμου βάσης, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και απεικονίζεται και στα Διαγράμματα 11- 13.

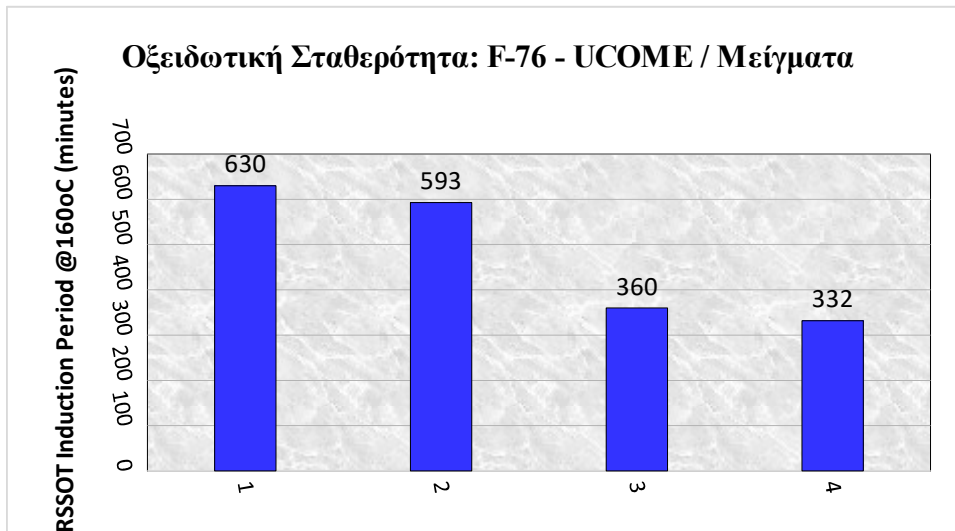


Διάγραμμα 11.



Διάγραμμα 12.

- 1: Καύσιμο Βάσης
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ



**Διάγραμμα 13.**

**1: Καύσιμο Βάσης F-76**

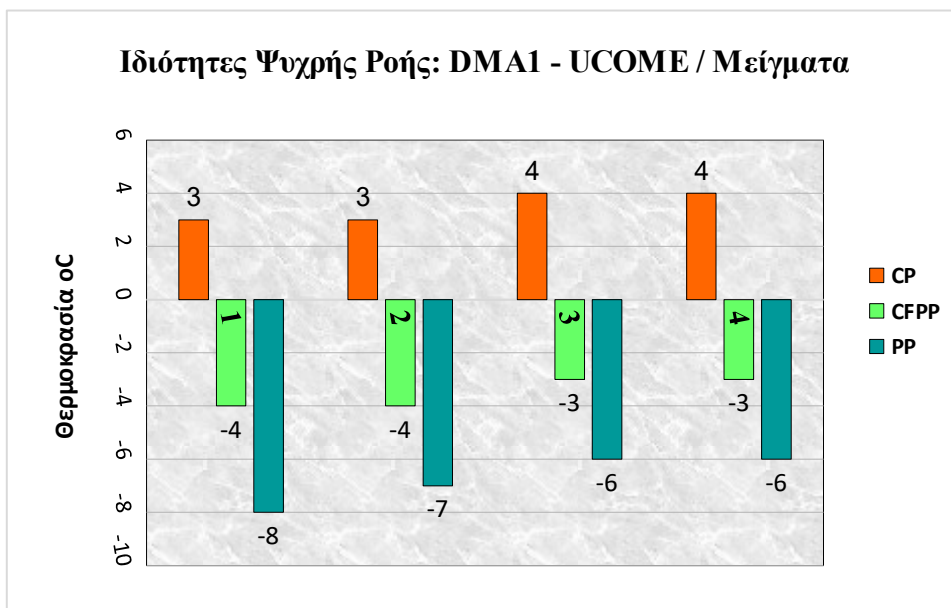
**2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ**

**3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ**

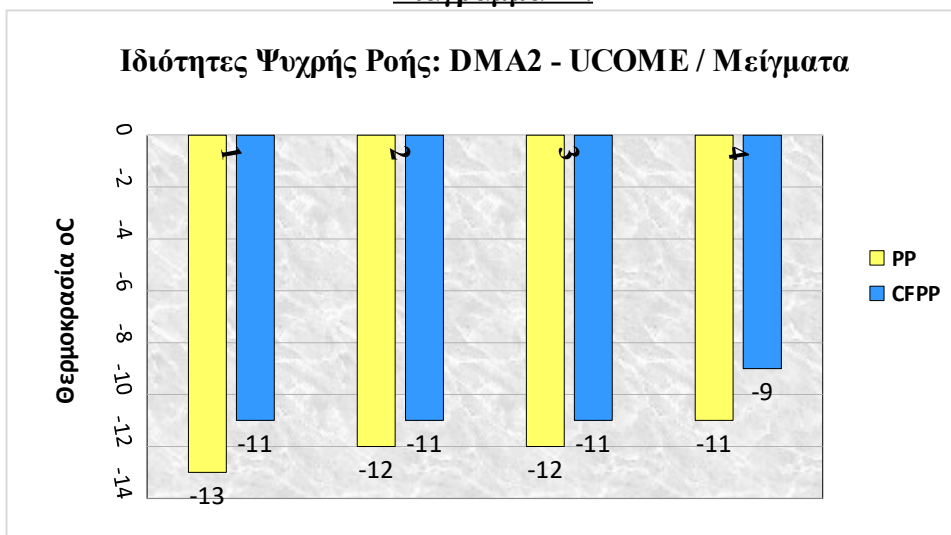
**4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ**

### 7.3 Ιδιότητες Ψυχρής Ροής

Συγκριτικά με τα ναυτιλιακά αποστάγματα, το βιοντήζελ έχει ελαφρώς χειρότερες ιδιότητες ψυχρής ροής, με πιο έντονη διαφοροποίηση να παρατηρείται στο σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP), όπου το βιοντήζελ παρουσιάζει υψηλότερες τιμές. Συνεπώς, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του βιοντήζελ στα μείγματα με τα ναυτιλιακό καύσιμο βάσης, οι ιδιότητες ψυχρής ροής αναμένεται να είναι ελαφρώς υποβαθμισμένες για τα μείγματα των DMA1 και DMA2, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και απεικονίζεται και στα Διαγράμματα 14 & 15.



Διάγραμμα 14.



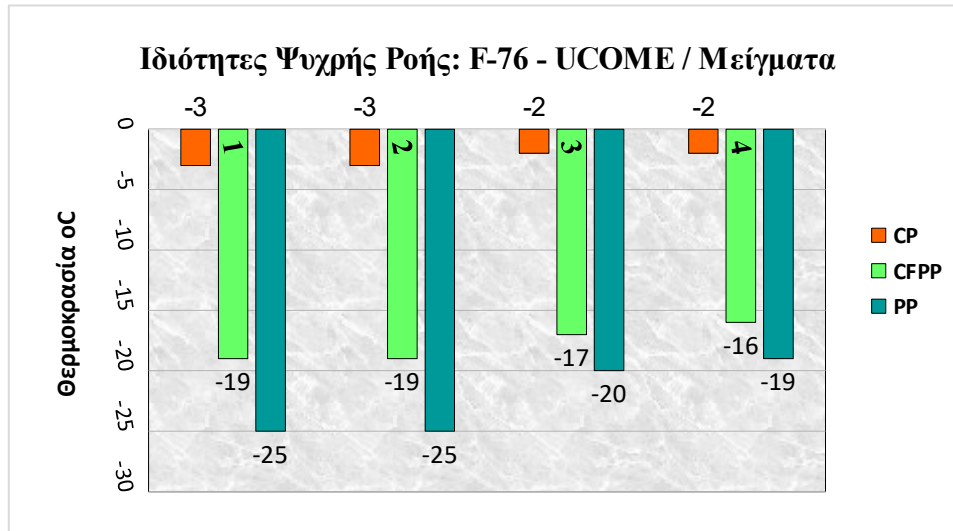
Διάγραμμα 15.

- 1: Καύσιμο Βάσης
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ

**Σημείωση:** Στο ναυτιλιακό καύσιμο DMA2, εξαιτίας του μαύρου χρώματός του, δεν μπορούσε να προσδιοριστεί το σημείο θόλωσης του (CP).



Για τα μείγματα του F-76, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων ψυχρής ροής που επιδεικνύει το καύσιμο αυτό, η επιδείνωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής, ιδιαίτερα για τα υψηλότερα ποσοστά βιοντήζελ, αναμένεται μεγαλύτερη, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και απεικονίζεται και στο Διάγραμμα 16.



**Διάγραμμα 16.**

**1: Καύσιμο Βάσης F-76**

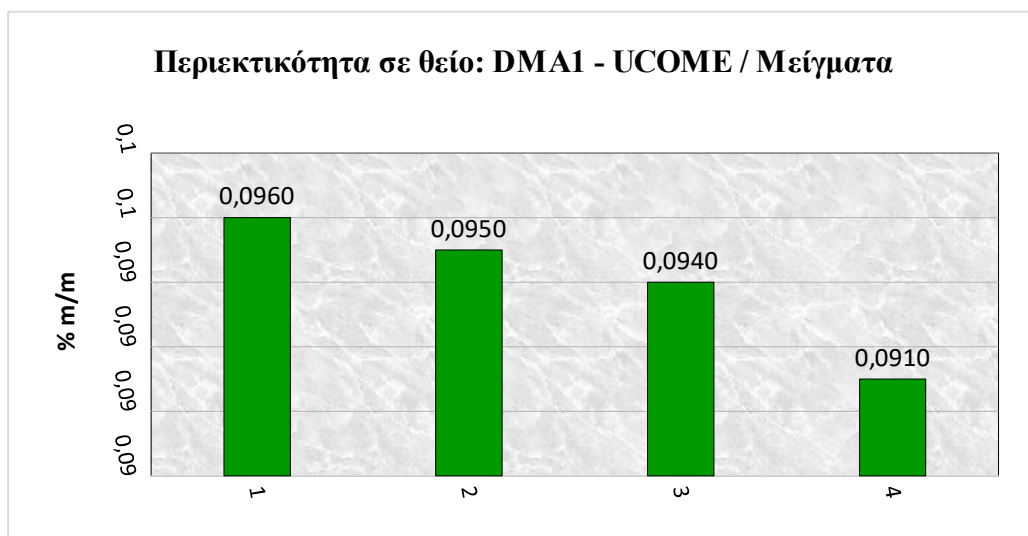
**2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ**

**3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ**

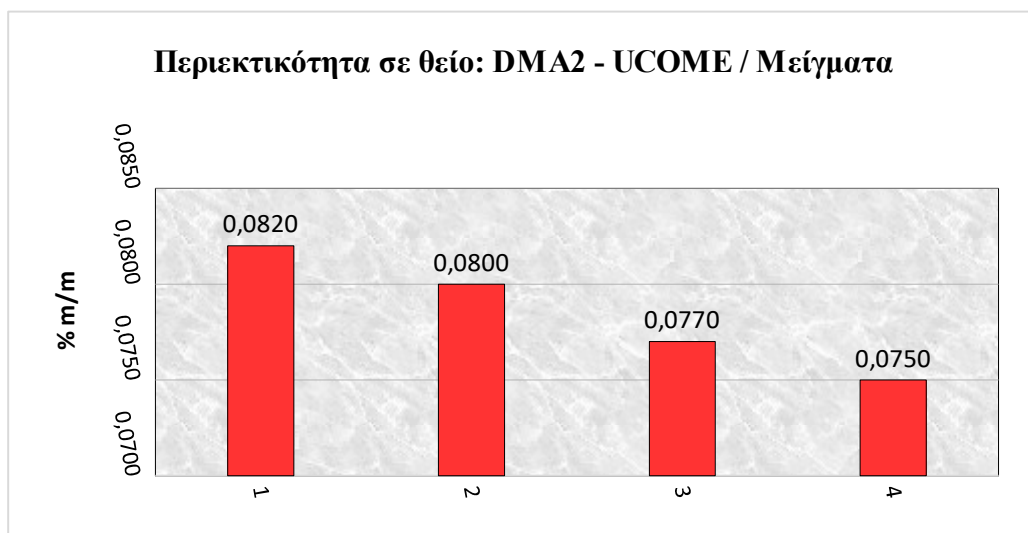
**4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ**

## 7.4 Περιεκτικότητα σε Θείο

Σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ISO 8217: 2017, το ποσοστό ανάμιξης βιοντήζελ με ναυτιλιακά αποστάγματα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 7% v/v. Το βιοντήζελ είναι καύσιμο με πολύ μικρή περιεκτικότητα σε θείο, ιδιότητα που καθιστά τα μείγματά του με ναυτιλιακά αποστάγματα μία ενδιαφέρουσα λύση, στην κατεύθυνση της μείωσης του θείου στα καύσιμα της ναυτιλίας, όπως αυτή προβλέπεται από τους κανονισμούς. Όπως απεικονίζεται και στα Διαγράμματα 17-19, επιβεβαιώνεται, και από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής, η θετική επίδραση της παρουσίας βιοντήζελ στην επιθυμητή μείωση της περιεκτικότητας του θείου στα ναυτιλιακά αποστάγματα.

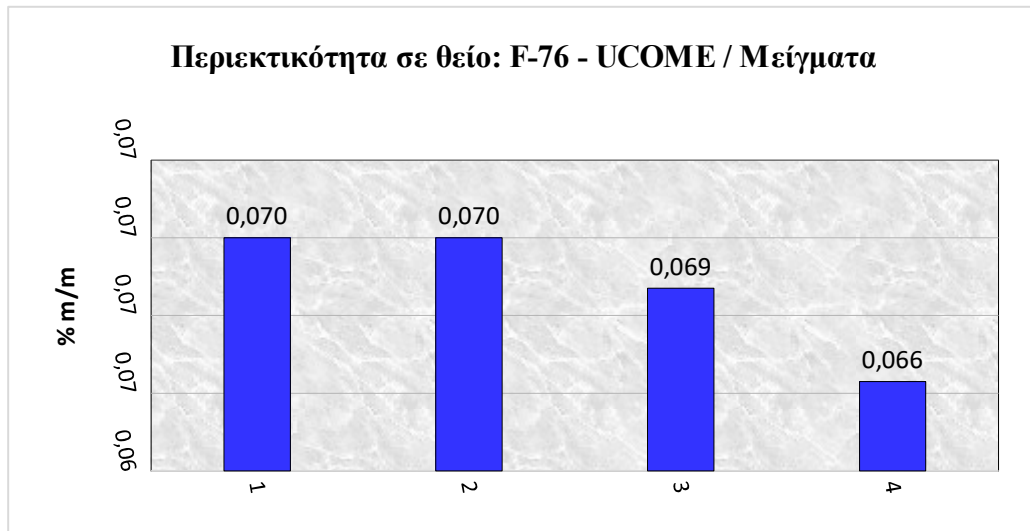


Διάγραμμα 17.



Διάγραμμα 18.

- 1: Καύσιμο Βάσης
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ



**Διάγραμμα 19.**

**1: Καύσιμο Βάσης F-76**

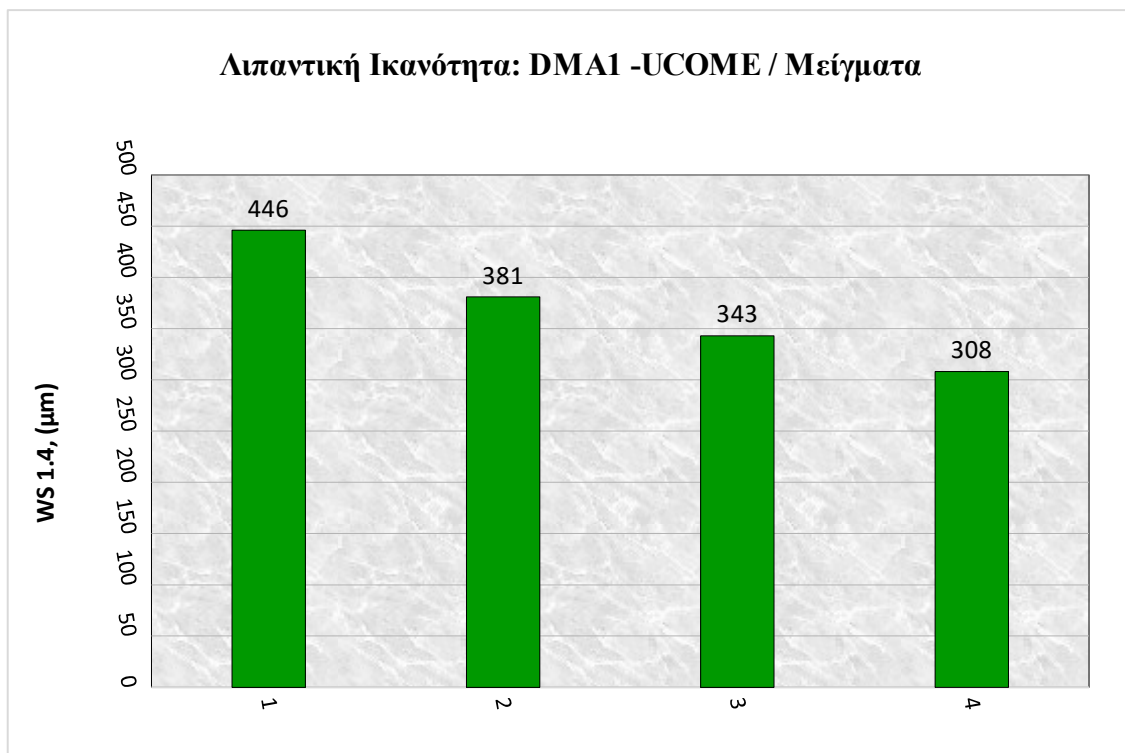
**2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ**

**3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ**

**4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ**

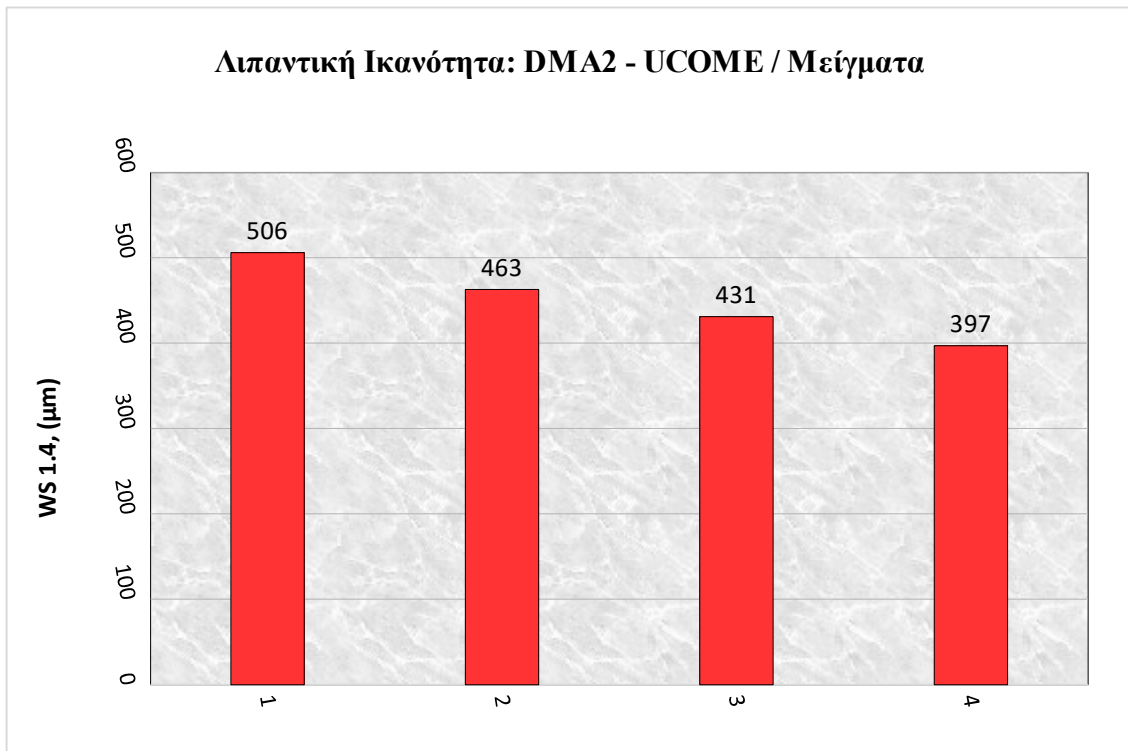
## 7.5 Λιπαντική Ικανότητα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν σε πρώτη φάση μετρήσεις της λιπαντικής ικανότητας, τόσο των καυσίμων βάσης DMA1, DMA2, F-76, όσο και των μειγμάτων τους με βιοντήζελ σε ποσοστά 2% v/v, 5% v/v και 7% v/v. Το βιοντήζελ, όπως έχει περιγραφεί εκτενώς και στο κεφάλαιο 5, διαθέτει από τη φύση του πολύ καλή λιπαντική ικανότητα, επομένως η λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων αυτών αναμένεται αισθητά βελτιωμένη, ιδιαίτερα για τα μεγαλύτερα ποσοστά περιεκτικότητας σε βιοντήζελ. Στα Διαγράμματα 20-22, προϊόντα της πειραματικής διαδικασίας, είναι εμφανές πως τόσο τα κοινά ναυτιλιακά αποστάγματα DMA1, DMA2, όσο και το ακόμα καλύτερων ιδιοτήτων ναυτιλιακό καύσιμο F-76, παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση της λιπαντικής τους ικανότητας, όσο αυξάνεται το ποσοστό παρουσίας του βιοντήζελ, επιβεβαιώνοντας έτσι την παραπάνω εκτίμηση.

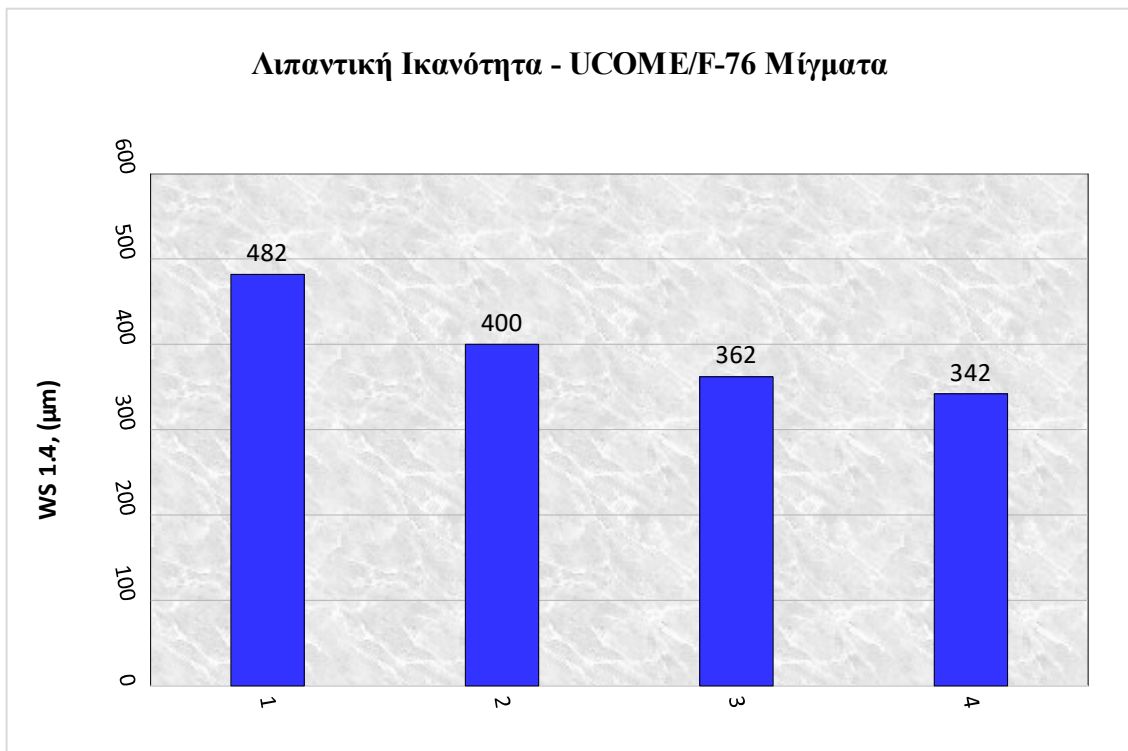


Διάγραμμα 20.

- 1: Καύσιμο Βάσης
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ



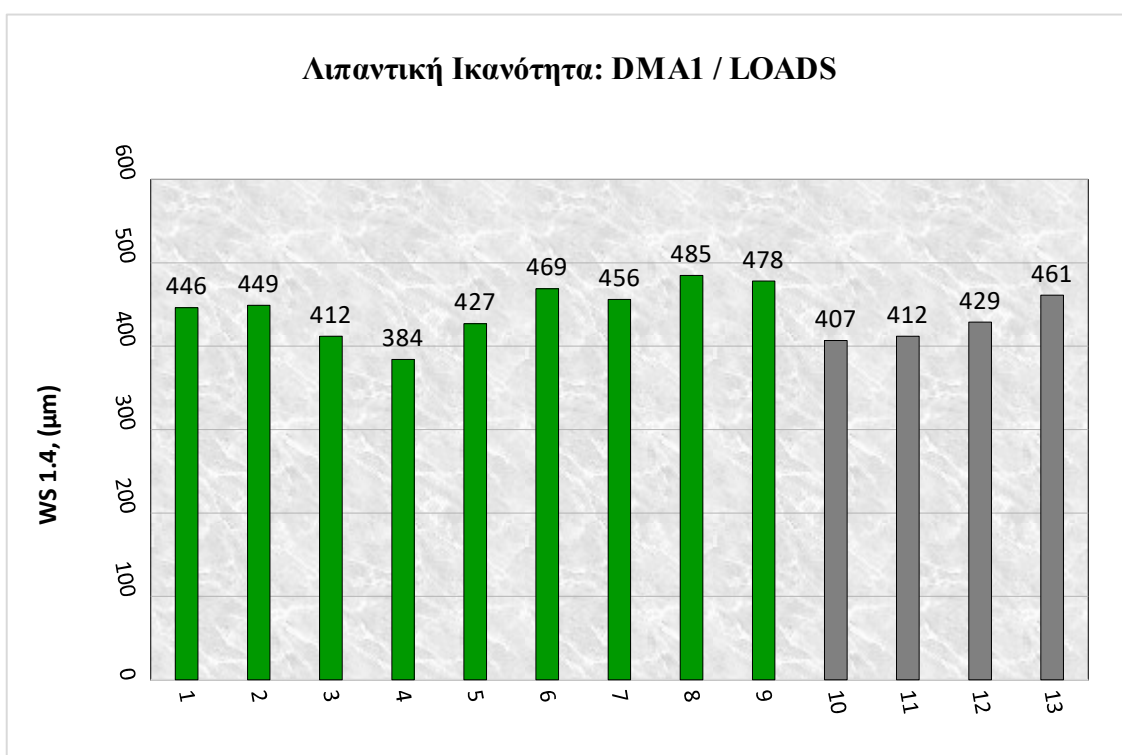
**Διάγραμμα 21.**



**Διάγραμμα 22.**

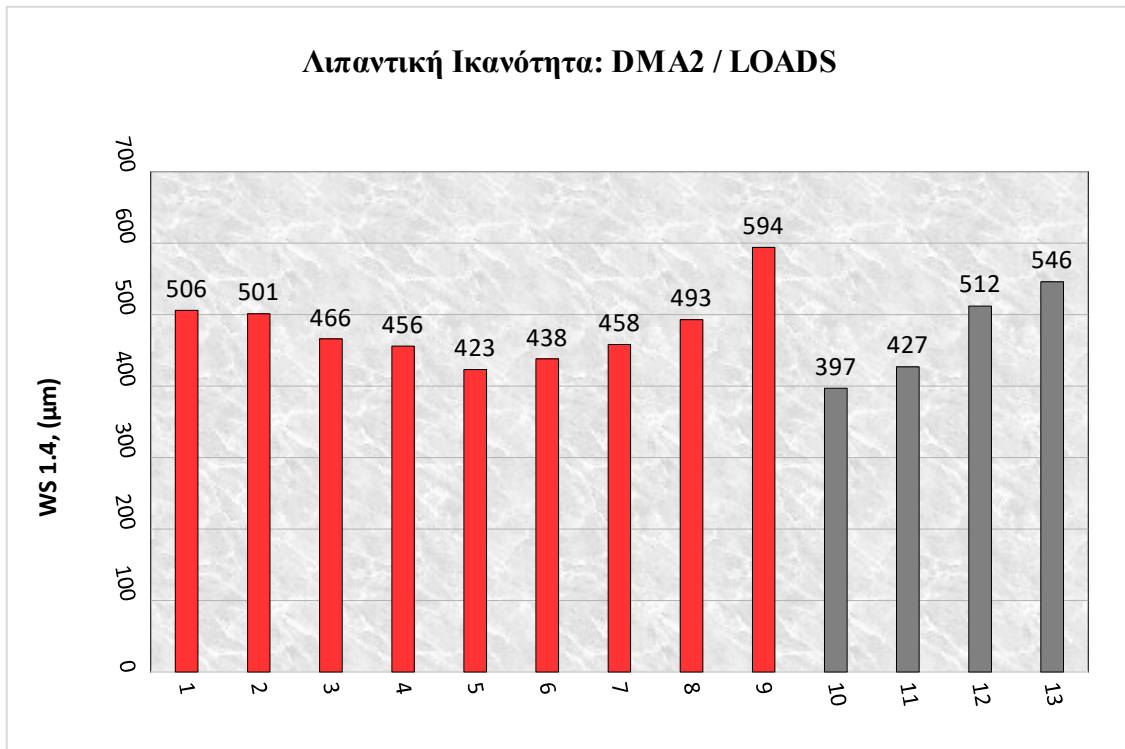
- 1: Καύσιμο Βάσης**
- 2: Μείγμα με 2% v/v βιοντήζελ**
- 3: Μείγμα με 5% v/v βιοντήζελ**
- 4: Μείγμα με 7% v/v βιοντήζελ**

Σε δεύτερη φάση, αντικείμενο της πειραματικής διαδικασίας υπήρξε η μέτρηση της λιπαντικής ικανότητας των τριών καυσίμων βάσης DMA1, DMA2, με τροποποιημένες παραμέτρους, εκτός των ορίων της πρότυπης μεθόδου, σε μία προσπάθεια καλύτερης προσομοίωσης των δυσμενών συνθηκών που αντιμετωπίζουν τα ναυτιλιακά αποστάγματα στους ναυτικούς κινητήρες. Πιο συγκεκριμένα, για καθένα από τα δύο αυτά καύσιμα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με επιβαλλόμενο φορτίο 200g, 300g, 400g, 500g, 600g, 700g, 800g, 900g και 1000g, ενώ ακολούθησαν μετρήσεις με συνδυασμούς επιβαλλόμενου φορτίου, 500g και 1000g, και χρόνου φόρτισης 120min και 150min (Διαγράμματα 23 & 24). Υπενθυμίζεται ότι κατά την πρότυπη διαδικασία το φορτίο ορίζεται στα 200g και ο χρόνος φόρτισης στα 75min.



Διάγραμμα 23.

- 1: 200g
- 2: 300g
- 3: 400g
- 4: 500g
- 5: 600g
- 6: 700g
- 7: 800g
- 8: 900g
- 9: 1000g
- 10: 500g+120min
- 11: 500g+150min
- 12: 1000g+120min
- 13: 1000g+150min



**Διάγραμμα 24.**

- 1: 200g**
- 2: 300g**
- 3: 400g**
- 4: 500g**
- 5: 600g**
- 6: 700g**
- 7: 800g**
- 8: 900g**
- 9: 1000g**
- 10: 500g+120min**
- 11: 500g+150min**
- 12: 1000g+120min**
- 13: 1000g+150min**

Παρατηρούμε ότι η λιπαντική ικανότητα του DMA1 δεν επηρεάζεται σημαντικά, όσο κι αν χειροτερεύουν οι συνθήκες της μέτρησης, με τη διάμετρο φθοράς του δοκιμίου να μην υπερβαίνει σε καμία περίπτωση το ανώτατο όριο των 520μm που θέτει το διεθνές πρότυπο ISO 8217: 2017. Αντιθέτως, στην περίπτωση του DMA2, παρατηρούμε ότι, ναι μεν δεν έχουμε αξιοσημείωτες διαμέτρους φθοράς στα περισσότερα φορτία, αλλά στα 1000g η διάμετρος φθοράς ξεπερνά σημαντικά το όριο των 520μm. Ακόμη, στις μετρήσεις του DMA2 υπό συνδυασμό δυσχερέστερων συνθηκών – αυξημένα και το φορτίο και ο χρόνος φόρτισης – παρατηρούμε μία ομοιόμορφη αύξηση της διαμέτρου φθοράς, όσο χειροτερεύουν οι συνθήκες, με αποκορύφωμα τη διάμετρο φθοράς για φορτίο 1000g και χρόνο φόρτισης 150min, η οποία ξεπερνά το όριο των 520μm.

Η ελαφρώς καλύτερη λιπαντική ικανότητα του DMA1 σε συγκριτικά με αυτή του DMA2 ενδεχομένως να οφείλεται στην λίγο μεγαλύτερη περιεκτικότητα του DMA1 σε θείο, η παρουσία του οποίου στα καύσιμα θεωρείται ευεργετική για αυτήν.

## **8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η πρότυπη μέθοδος HFRR, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ξεκίνησε να χρησιμοποιείται για ελέγχους της λιπαντικής ικανότητας των καυσίμων στον χώρο της αυτοκινητοβιομηχανίας. Ύστερα, η χρήση της διαδόθηκε και στον χώρο των ναυτιλιακών καυσίμων και παραμένει έως και σήμερα η πιο διαδεδομένη μέθοδος ελέγχου της λιπαντικής τους ικανότητας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που διενεργήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έρχονται να δικαιολογήσουν τον λόγο που συμβαίνει αυτό, καθώς στις πρότυπες συνθήκες μέτρησης τόσο τα ναυτιλιακά αποστάγματα DMA1 και DMA2, όσο και το ΝΑΤΟϊκών προδιαγραφών F-76, δεν υπερβαίνουν το όριο των 520μm της διαμέτρου φθοράς του δοκιμίου.

Παρ' όλα αυτά, οι συνθήκες που επικρατούν σε έναν ναυτικό κινητήρα και στα βοηθητικά του συστήματα (αντλίες, σωληνώσεις, κλπ.) αναμένονται δυσχερέστερες από αυτές που προβλέπει η πρότυπη μέθοδος HFRR. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε να πραγματοποιηθούν μετρήσεις με τροποποιημένες παραμέτρους (μεγαλύτερα φορτία και μεγαλύτερους χρόνους φόρτισης) για τα DMA1 και DMA2, οι οποίες στην πλειοψηφία τους βρέθηκαν εντός του επιτρεπτού ορίου των 520μm. Οι μόνες δύο μετρήσεις που ξεπέρασαν το εν λόγω όριο αφορούσαν το ναυτιλιακό απόσταγμα DMA1, σε φορτίο 1000g (594μm) και σε συνδυασμό φορτίου 1000g και χρόνου φόρτισης 150min (546μm), που αποτελούν και συνθήκες στο άκρο του φάσματος δυνατοτήτων της συσκευής.

Η λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων βελτιώνεται με την εισαγωγή του βιοκαυσίμου UCOME στο ναυτιλιακό καύσιμο. Για τα μείγματα που ελέγχθηκαν με την πρότυπη μέθοδο HFRR, παρατηρείται σημαντική επίδραση του βιοντήζελ ακόμα και σε μικρό ποσοστό, με τη μέση διάμετρο φθοράς (WSD 1.4, μέση διάμετρος φθοράς διορθωμένη σε πίεση 1.4 kPa) να φθάνει να είναι έως και κατά 140μm μικρότερη στην περίπτωση του F-76 με 7% v/v UCOME. Η στατιστική απόκλιση της μεθόδου / επαναληψιμότητα, με βάση την μέθοδο της οπτικής παρατήρησης (Visual Observation-Method B) που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο τεχνολογίας καυσίμων και λιπαντικών, είναι 70μm. Όλες οι μετρήσεις που αφορούν την λιπαντική ικανότητα ήταν εντός της επαναληψιμότητας της μεθόδου.

Με την ποσοστιαία αύξηση της ανάμειξης του βιοκαυσίμου UCOME στα DMA1, DMA2 και F-76 η περιεκτικότητα του μείγματος σε θείο μειώνεται σημαντικά. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής των μιγμάτων (Cloud Point, Pour Point, Cold Filter Plugging Point – C.F.P.P.) ελαφρώς δυσχεραίνονται με την προσθήκη ολοένα και περισσότερης ποσότητας UCOME. Η πυκνότητα και το ιξώδες των μειγμάτων δεν επηρεάζονται σημαντικά, παρατηρείται όμως μια μικρή αύξηση στις τιμές τους.



Το ιξώδες των μειγμάτων, όπως και η πυκνότητά τους παρουσιάζουν μικρή αύξηση, όσο αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε UCOME (αλλά οι τιμές είναι πάντα εντός των προδιαγραφών του ISO 8217: 2017).

Η περιεκτικότητα σε θείο - Sulphur (S) του τελικού μείγματος μειώνεται όσο αυξάνεται η αναλογία ανάμειξης σε UCOME, όπως είναι και το αναμενόμενο.

Τέλος, βάσει των εργαστηριακών μετρήσεων η ποσοστιαία προσθήκη UCOME στο ναυτιλιακό πετρέλαιο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας του μείγματος σε σχέση με το αρχικό καύσιμο βάσης, γεγονός αναμενόμενο αν αναλογιστεί κανείς την σημαντικά χειρότερη οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ σε σχέση με τα ναυτιλιακά αποστάγματα.

Τα οφέλη της ανάμειξης των ναυτιλιακών αποσταγμάτων με βιοντήζελ FAME περιλαμβάνουν την μείωση των εκπομπών αιθάλης και τον περιορισμό των επιπτώσεων στα μηχανικά μέρη του κινητήρα. Στον αντίποδα όμως, υπάρχουν χαρακτηριστικά του βιοντήζελ που ενδεχομένως επηρεάζουν την ασφάλεια στις θαλάσσιες εφαρμογές, όπως η αμφισβητήσιμη ποιότητα, οι εγγυήσεις του κατασκευαστή του κινητήρα, οι ασύμφορες υδρόφιλες ιδιότητες (δημιουργία μικροβιακού φορτίου) και η περιορισμένη ικανότητα τους να παραμένουν σταθερά στο θαλάσσιο περιβάλλον κατά τη διάρκεια μιας μεγάλης χρονικής περιόδου. Στο εγγύς μέλλον τα πλοία θα πρέπει να είναι φιλικότερα στο περιβάλλον με μειωμένες εκπομπές, με μεγαλύτερη απαίτηση σε αντοχή και καθαρότερα καύσιμα από ό,τι σήμερα. Επιπλέον, θα πρέπει να είναι σε θέση να λειτουργήσουν σε όλες τις κλιματολογικές συνθήκες, ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες σε ορισμένες αγορές.

Τα βιοκαύσιμα αποτελούν την πιο ελπιδοφόρα επιλογή για τον περιορισμό της ενεργητικότητας του άνθρακα στην πρόωση των πλοίων και την μείωση της επίδρασης των αερίων εκπομπών του θερμοκηπίου στην ποιότητα του αέρα. Τα φυτικά έλαια και λίπη μπορούν να μετατραπούν σε καύσιμο κατάλληλο για χρήση σε κινητήρες ντήζελ και έχουν το πλεονέκτημα να είναι απαλλαγμένα από το θείο. Ωστόσο, ο τομέας της ναυτιλίας είναι ακόμα σε πολύ πρώιμο στάδιο όσον αφορά τον προσανατολισμό προς τα βιοκαύσιμα. Επί του παρόντος, δεν πραγματοποιείται σημαντική κατανάλωση βιοκαυσίμων στην ναυτιλία εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η εισαγωγή των βιοκαυσίμων στην ναυτιλία συνοδεύεται από επιπρόσθετη πολυπλοκότητα στους εξής τομείς: α) υποδομές παροχής καυσίμου, β) κανονισμούς για την ασφαλή χρήση καυσίμων επί του σκάφους και γ) λειτουργία νέων συστημάτων. Ανάλογα με το είδος του βιοκαυσίμου, η χρήση στον τομέα της ναυτιλίας θα μπορούσε να γίνει εύκολα (drop-in καύσιμα) ή με τεράστιες τροποποιήσεις (νέα κατασκευή). Αν και δεν υπάρχει αρκετή πρακτική εμπειρία με την χρήση βιοκαυσίμων σε πλοία, η τεχνική συμβατότητα των βιοκαυσίμων με τους πετρελαιοκινητήρες θαλάσσης υπολογίζεται να είναι υψηλή και η ενσωμάτωσή τους διαχειρίσιμη.

## **9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1]: Air Quality in Europe – 2016 Report, European Environment Agency.
- [2] *IMO, International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL)*, Available from: [http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/InternationalConvention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-\(MARPOL\).aspx](http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/InternationalConvention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-(MARPOL).aspx).
- [3] CO2 Emissions from Fuel Combustion Highlights, International Energy Agency, 2015 edition, IEA Statistics. *Guideline for the Operation of Marine Engines on Low Sulphur Diesel*, The International Council on Combustion Engines, CIMAC 2013.
- [4] Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, «Τεχνολογία καυσίμων και Λιπαντικών», Αθήνα 2013, Κεφάλαιο 8
- [5] Haifeng Wang «The end of the era of heavy fuel oil in maritime shipping», 07-09-2014. The International Council on Clean Transportation <http://www.theicct.org/blogs/staff/end-era-heavy-fuel-oil-maritime-shipping>
- [6] ISO 8217 standard “Petroleum Products – Fuel (class F) – Specifications of marine fuels.
- [7] <https://www.marquard-bahls.com/en/news-info/glossary/detail/term/marine-gasoil-mgo.html>
- [8] International Organization for Standardization. «The ISO story», <https://www.iso.org/the-iso-story.html#12>
- [9] ISO 8217:2017 –« what’s new and why» , The International Bunker Industry Association <http://ibia.net/iso-82172017-whats-new-and-why/>
- [10] Monique B. Vermeire, «Everything You Need to Know About Marine Fuels», Chevron Global Marine Products , 2012
- [11] A.Neumann, T. Jebens, V. Wierzbicki, «A Method for Determining Oxidation Stability of Petrodiesel, Biodiesel, and Blended Fuels»,2008
- [12] “Σημειώσεις Καυσίμων και Λιπαντικών”, YEN/ΚΕΣΕΝ Δ/νση Μηχανικών, Αθήνα 2004
- [13] Y.C.Liang, C.Y.May, M.A.Ngan, «Determination of lubricity of biodiesel and diesel fuel», ISSN, 2008
- [14] ISO8217:2010 – Petroleum Products – Fuels (Class F) – Specification of Marine Fuels
- [15] “Fuel Lubricity Reviewed”, Paul Lacey, Southwest Research Institute, Steve Howell, MARC-IV Consulting, Inc., SAE paper number 982567, International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, October 19-22, 1998, San Francisco, California.
- [16] G. Anastopoulos, E. Lois, F. Zannikos, S. Kalligeros, C. Teas, « Influence of aceto acetic esters and di-carboxylic acid esters on diesel fuel lubricity», Tribology International, 34 (2001), 749-755
- [17] G. Anastopoulos, E. Lois, D. Karonis, S. Kalligeros, F. Zannikos, « Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels», Energy, 30 (2005), 415–426

- [18] Danping W, Spikes HA.»The lubricity of diesel fuels. *Wear.*» 1986, 35-217
- [19] <http://www.stle.org/resources/lubelearn/lubrication/default.aspx#stribeck>.  
STLE – Society of Tribologists and Lubrication Engineers
- [20] Engineering Tribology, Third Edition, Gwidon W. Stachowiak School of Mechanical Engineering, University of Western Australia, Perth, Australia / Andrew W. Bachelor School of Engineering, Monash University Malaysia, Bandar Sunway, Selangor, Malaysia  
ISBN – 13: 978-0-7506-7836-0
- [21] Development of Laboratory Tests to Predict the Lubricity Properties of Diesel Fuels and their Application to the Development of Highly Refined Diesel Fuels, C. Bovington and R. Caprotti, Exxon Chemicals, Abingdon, UK/ K. Meyer, Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Germany / H.A. Spikes, Imperial College, London, UK, *Tribotest journal* 2-2, December 1995
- [22] Engineering Tribology, Third Edition, Gwidon W. Stachowiak School of Mechanical Engineering, University of Western Australia, Perth, Australia / Andrew W. Bachelor School of Engineering, Monash University Malaysia, Bandar Sunway, Selangor, Malaysia  
ISBN – 13: 978-0-7506-7836-0
- [23] ISO 12156-1: Diesel Fuel – Assessment of Lubricity using the High Frequency Reciprocating Rig (HFRR)
- [24] ASTM D6078: Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the Scuffing Load Ball-on-Cylinder Lubricity Evaluator (SL-BOCLE)
- [25] Review of biodiesel composition, properties, and specifications - Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 1, January 2012
- [26] The Royal Society «Sustainable biofuels: prospects and challenges», January 2008, 1-7
- [27] Körbitz, W.: «The Biodiesel Market Today and its Future Potential». Proceedings of the Plant Oils as Fuels – Present State of Science and Future Developments Symposium held in Potsdam, Germany, February 16-18, 1997, 3-12
- [28] Anselm Eisentraut, «Sustainable Production of Second Generation Biofuels, Potential and Perspectives in Major Economies and Developing Countries, International Energy Agency (IEA)», Feb. 2010, 69-1221
- [29] O. A. Opdal and J. F. Hojem, «Biofuels in Ships», A project report and feasibility study into the use of biofuels in the Norwegian domestic fleet, Zero Report, 2007, 10
- [30] Anouk Florentinus, Carlo Hamelinck, Arno van den Bos, Rob Winkel, Maarten Cuijper, «Potential of biofuels for shipping», Final Report , January 2012  
[http://www.ecofys.com/files/files/ecofys\\_2012\\_potential\\_of\\_biofuels\\_in\\_shipping\\_02.pdf](http://www.ecofys.com/files/files/ecofys_2012_potential_of_biofuels_in_shipping_02.pdf) (EMSA)
- [31] UN Report «Sustainable Bioenergy: A Framework for Decision Makers» April 2007
- [32] S.N. Naik, Vaibhav V. Goud, PrasantK. Rout, Ajay K. Dalai, «Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review», Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010
- [33] Review of EU Biofuels Directive, «Public consultation exercise», April- July 2006

- [34] Zabaniotou A, Ioannidou O, Skoulou V. Rapessed «residues utilization for energy and 2<sup>nd</sup> generation biofuels.» Fuel 2008, 502-1492
- [35] Chisti Y, «Biodiesel from Microalgae», Biotechnology Advances 25 (2007) 294–306
- [36]. AMEC (2007) «Techno-economic evaluation of emerging biodiesel production technologies.» Prepared for National Non-Food Crop Council by AMEC. NFC 07/009, AMEC, 14020075
- [37]. T. Tyrovola, G. Dodos, F. Zannikos. «The Effect of FAME and HVO on Oxidation Stability, Cold Properties and Lubricity of Marine Distillate Fuels», 11<sup>th</sup> International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen (TAE)
- [38] «Biodiesel Handling and Use Guide», Fourth Edition, revised December 2009
- [39] Review of biodiesel composition, properties, and specifications - Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 1, January 2012
- [40] Navy Fuel Specificataion Standardization, Interim Report, BFLRF No.225, J.D. Tosh, D.S. Moulton, C.A. Moses, Belvoir Fuels and Lubricants Research Facility (SwRI), Southwest Research Institute, San Antonio, Texas
- [41] Defence Standard 91-4, Issue 9, Fuel, Naval, Distillate NATO Code: F-76 Joint Service Designation DIESO F-76, UK Ministry of Defence
- [42] Anton Paar, “Leaflet SVM 3000 Stabinger Viscometer” (Brochure)
- [43] ASTM D2500: “Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products”
- [44] ASTM D97: “Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products”
- [45] ASTM D6371: “Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels”
- [46] A. Neumann, T. Jebens, V. Wiembicki, «A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels», American Laboratory, 40, (2008)
- [47] C. Marteau, F. Ruyffelaere, J.-M. Aubry, C. Penverne, D. Favier, V. Nardello-Rataj, «Oxidative degradation of fragrant aldehydes. Autoxidation by molecular oxygen», Tetrahedron, 69, (2013)
- [48] [http://xrf.spectro.com/wp-content/uploads/brochure\\_spectro-xepos.pdf](http://xrf.spectro.com/wp-content/uploads/brochure_spectro-xepos.pdf)