

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ



ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ στην ΝΑΥΤΙΛΙΑ**

**ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΩΝ
ΚΑΥΣΙΜΩΝ**

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΚΟΥΤΣΟΥΜΑΡΗΣ

*Διπλωματική Εργασία που υποβλήθηκε στο Τμήμα Ναυτιλιακών Σπουδών του
Πανεπιστημίου Πειραιώς ως μέρος των απαιτήσεων για την απόκτηση του
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην Ναυτιλία*

Πειραιάς

Νοέμβριος 2015

Δήλωση Αυθεντικότητας / Ζητήματα Copyright

Το άτομο το οποίο εκπονεί την Διπλωματική Εργασία φέρει ολόκληρη την ευθύνη προσδιορισμού της δίκαιης χρήσης του υλικού, η οποία ορίζεται στην βάση των εξής παραγόντων: του σκοπού και χαρακτήρα της χρήσης (εμπορικός, μη κερδοσκοπικός ή εκπαιδευτικός), της φύσης του υλικού που χρησιμοποιεί (τμήμα του κειμένου, πίνακες, σχήματα, εικόνες ή χάρτες), του ποσοστού και της σημαντικότητας του τμήματος που χρησιμοποιεί σε σχέση με το όλο κείμενο υπό copyright, και των πιθανών συνεπειών της χρήσης αυτής στην αγορά ή στη γενικότερη αξία του υπό copyright κειμένου.

Ο υπογράφων

Βασίλειος Κουτσουμάρης

Τριμελής Επιτροπή

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εγκρίθηκε ομόφωνα από την Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή που ορίσθηκε από τη ΓΣΕΣ του Τμήματος Ναυτιλιακών Σπουδών Πανεπιστημίου Πειραιώς σύμφωνα με τον Κανονισμό Λειτουργίας του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στην Ναυτιλία.

Τα μέλη της Επιτροπής ήταν:

1. Ερνέστος Τζαννάτος (Επιβλέπων)
2. Τσελέντης Βασίλειος - Στυλιανός
3. Τσελεπίδης Αναστάσιος

Η έγκριση της Διπλωματικής Εργασίας από το Τμήμα Ναυτιλιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Πειραιώς δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου και ειδικά αυτούς που μου έδωσαν και μου δίνουν την ευκαιρία να εργαστώ στον χώρο του πετρελαίου και της ναυτιλίας , άνθρωποι οι οποίοι συμβάλλουν στην απόκτηση πολύτιμης εμπειρίας και γνώσης.

Βασίλειος Κουτσουμάρης
Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.
IFIA Certified Independent Inspector
Senior Petroleum Cargo Surveyor

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Τα ναυτιλιακά καύσιμα – Προέλευση , είδη , και ιδιότητες

1.1. Η Παγκόσμια αγορά των ναυτιλιακών καυσίμων.....	1
1.2. Βασικά είδη ναυτιλιακών καυσίμων – Προέλευση, συστατικά , παρασκευή , υποκατηγορίες και ιδιότητες.....	4
1.2.1. Προέλευση	4
1.2.2. Συστατικά.	6
1.2.3. Παρασκευή ναυτιλιακών καυσίμων.....	7
1.2.3.1. Αφαλάτωση	8
1.2.3.2. Ατμοσφαιρική Απόσταξη	8
1.2.3.3. Απόσταξη υπό κενό	11
1.2.3.4. Πυρόλυση	12
1.2.3.5. Θερμική Πυρόλυση	12
1.2.3.6. Καταλυτική Πυρόλυση	14
1.2.3.7. Υδρογονοπυρόλυση	16
1.2.3.8. Υδρογονοεπεξεργασία	17
1.2.3.9. Ιξωδόλυση	18
1.2.3.10. Εξανθράκωση	19
1.2.3.11. Υδρογονοαποθείωση	20
1.2.3.12. Ανάμιξη	21
1.2.4. Είδη και κατηγορίες ναυτιλιακών καυσίμων	22
1.2.4.1. Ναυτιλιακό Diesel (Marine Diesel / Marine Gasoil)	22
1.2.4.2. Ναυτιλιακό Μαζούτ (Marine Fuel Oil)	26
1.2.5. Ιδιότητες των Ναυτιλιακών Καυσίμων	29
1.2.5.1. Πυκνότητα (Density)	29
1.2.5.2. Ιξώδες (Viscosity).....	30
1.2.5.3. Σημείο Θόλωσης (Cloud Point)	31
1.2.5.4. Σημείο Ροής (Pour Point)	32
1.2.5.5. Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)	34
1.2.5.6. Περιεκτικότητα σε Θείο (Sulfur Content)	35
1.2.5.7. Περιεκτικότητα σε Νερό και Υπόσθημα (Total Sediment).....	37
1.2.5.8. Εξανθράκωμα (Carbon Residue).....	39
1.2.5.9. Τέφρα (Ash)	40
1.2.5.10. Περιεκτικότητα σε Βανάδιο και Νάτριο.....	40
1.2.5.11. Περιεκτικότητα σε Ψευδάργυρο, Φώσφορο, Ασβέστιο	41
1.2.5.12. Περιεκτικότητα σε Αργίλιο και Πυρίτιο	41
1.2.5.13. Περιεκτικότητα σε Υδρόθειο (H ₂ S).....	42
1.2.5.14. Οξύτητα (Acid Number)	42
1.2.5.15. Θερμογόνος Δύναμη (Heating Value).....	42
1.2.5.16. Αριθμός Κετανίου Diesel (Cetane Number)	43
1.2.5.17. Δείκτης Κετανίου Diesel (CCI, Calculated Cetane Index)	44
1.2.5.18. Πτητικότητα του Diesel	45
1.2.5.19. Εμφάνιση Diesel (Appearance).....	46
1.2.5.20. Διαβρωτικότητα	47
1.2.5.21. Λιπαντικότητα του Diesel (Lubricity).....	47
1.2.5.22. Αρωματικότητα	47

1.3. Είδη εναλλακτικών ναυτιλιακών καυσίμων	49
1.3.1. Φυσικό αέριο LNG (Liquefied Natural Gas)	49
1.3.2. Βιοκαύσιμα	51
1.3.3. Ηλεκτρική ενέργεια και ηλεκτροπρόωση	52
1.3.4. Άλλα υγρά και αέρια καύσιμα , παράγωγα του πετρελαίου	53
1.3.5. Πυρηνική ενέργεια	53
1.3.6. Υδρογόνο	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Διαδικασία πετρέλευσης

2.1. Εισαγωγή	56
2.2. Τα συμβαλλόμενα μέρη	57
2.2.1. Αγοραστής	57
2.2.2. Προμηθευτής	58
2.2.3. Το Μέσο παράδοσης	59
2.2.4. Το πλοίο	62
2.3. Περιγραφή της διαδικασίας πετρέλευσης	67
2.4. Ποσοτικός έλεγχος	71
2.5. Ποιοτικός έλεγχος	81
2.5.1. Δειγματοληψία από σημείο αγωγού (Line Dripping Sampling).....	81
2.5.2. Δειγματοληψία από Δεξαμενή (Tank Sampling)	84
2.5.3. Γεμισμα , σφράγισμα και τιτλοφόρηση δοχείων δειγμάτων	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Εργαστηριακή Ανάλυση Ποιότητας Δειγμάτων

3.1. Εισαγωγή	93
3.2. Αναλύσεις Προδιαγραφών	95
3.2.1. Ανάλυση Πυκνότητας (Density)	95
3.2.2. Ανάλυση Κινηματικού Ιξώδους (Viscosity).	97
3.2.3. Ανάλυση Σημείου Ροής (Pour Point).....	99
3.2.4. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Θείο (Sulfur Content)	101
3.2.5. Ανάλυση Σημείου Αναφλέξεως (Flash Point).	102
3.2.6. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε νερό (Water content).....	103
3.2.7. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε υπόστημα (Total Sediment)	106
3.2.8. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε εξανθράκωμα (Micro Carbon Residue) 108	
3.2.9. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Τέφρα (Ash Content).....	110
3.2.10. Ανάλυση Οξύτητας (Acid Number)	111
3.2.11. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Υδρόθειο (H ₂ S Content)	112
3.2.12. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Μέταλλα	113
3.2.13. Ανάλυση Εμφάνισης	115
3.2.14. Ανάλυση Σημείου Θόλωσης (Cloud Point)	115
3.2.15. Ανάλυση Απόσταξης (Distillation)	116
3.2.16. Ανάλυση Δείκτη Κετανίου (Cetane index).....	119
3.2.17. Ανάλυση Ενεργειακού Περιεχομένου (Specific Energy)	119

3.2.18. Ανάλυση Λιπαντικότητας (Lubricity)	121
3.2.19. Ανάλυση Cleanliness & Compatibility	123
3.2.20. Ανάλυση Δείκτη Αρωματικότητας (CCAI)	124

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

“On the Spot” Ποιοτικός Έλεγχος

4.1. Η ανάγκη για ποιοτικό έλεγχο “On the Spot”	125
4.2. Οι δυνατότητες για “On the Spot” ανάλυση.....	128
4.2.1. Ανάλυση Πυκνότητας (Density) και Ιξώδους (Viscosity).....	128
4.2.1.1. Ανάλυση Density κατά ISO 3675 και ASTM D1298.....	128
4.2.1.2. Αυτόματο φορητό Density Meter	128
4.2.1.3. Φορητό Density Meter με δυνατότητα θέρμανσης	129
4.2.1.4. Αυτόματο φορητό Viscosity Meter	129
4.2.1.5. Αυτόματη συσκευή Stabinger	130
4.2.1.6. Αυτόματη συσκευή Online.....	131
4.2.1.7. Υπολογισμός του δείκτη CCAI	131
4.2.2. Ανάλυση Σημείου Αναφλέξεως (Flash Point).....	132
4.2.2.1. Αυτόματη συσκευή Flash Point Tester	132
4.2.2.2. Αυτόματη συσκευή Online.....	132
4.2.3. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Μέταλλα	133
4.2.4. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Νερό (Water content).....	134
4.2.5. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Θείο (Sulfur Content)	135
4.2.5.1. Αυτόματη φορητή συσκευή	135
4.2.5.2. Αυτόματη συσκευή Online.....	135
4.2.6. Ανάλυση Compatibility.....	136
4.2.7. Test Kit.....	136
4.3. Συμπεράσματα και επίλογος.....	137

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Στατιστικά στοιχεία εργαστηριακών αναλύσεων

5.1 Εισαγωγή.....	139
5.2 Στατιστικά στοιχεία για DMA.....	141
5.3 Στατιστικά στοιχεία για RME180.....	147
5.4 Στατιστικά στοιχεία για RMG380.....	153
5.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων.....	159

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Περίληψη

Κύριος σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η **ανάλυση της διαδικασίας του ποιοτικού ελέγχου** των ναυτιλιακών καυσίμων από την στιγμή που αυτά παραλαμβάνονται από το πλοίο μέσω της **διαδικασίας πετρέλευσης** μέχρι την στιγμή που θα φτάσουν στην μηχανή του πλοίου προς κατανάλωση. Αφού αρχικά γίνει αναφορά στην προέλευση, τις μεθόδους παρασκευής, τα είδη των ναυτιλιακών καυσίμων, στις ιδιότητες τους και ταυτόχρονα στις πιθανές συνέπειες όταν είναι εκτός προδιαγραφών, θα ακολουθήσουν η περιγραφή της διαδικασίας της πετρέλευσης και ειδικότερα οι **μέθοδοι δειγματοληψίας** και σε επόμενο στάδιο οι **εργαστηριακές αναλύσεις** κατά τις οποίες πιστοποιείται η τήρηση των ποιοτικών προδιαγραφών του κάθε καυσίμου. Ως δευτερεύων σκοπός της εργασίας αυτής, θα γίνει η παρουσίαση μιας υπό εξέλιξη προσπάθειας που αναφέρεται στην **“επι τόπου” ποιοτική ανάλυση** των ναυτιλιακών καυσίμων, δηλαδή κατά την διάρκεια της πετρέλευσης και του χειρισμού τους πάνω στο πλοίο, με στόχο την όσο το δυνατόν καλύτερη και ταχύτερη εξακρίβωση της σωστής ποιότητας του καυσίμου προς αποφυγή κυρίως των διαφόρων πιθανών τεχνικών προβλημάτων στα μηχανικά μέρη του πλοίου. Τέλος, θα γίνει μια παρουσίαση στατιστικών αποτελεσμάτων εργαστηριακής ανάλυσης ναυτιλιακών καυσίμων από πιστοποιημένο εργαστήριο και σε βάθος 3ετίας.

Abstract

Main Purpose of this essay is the presentation of the procedures needed for **quality control** of marine bunkers from the time of bunkering till the moment of use in vessel's engine. At first, there are references in origin, manufacture, specific types, specifications, qualities and respective off-spec consequences of marine bunkers. Second main point of reference is the **bunkering procedure**, the measurement and calculation of bunker quantities and also the important for quality control, **sampling procedure**. Third point is the presentation of **analysis methods** needed for checking the quality of marine bunkers according to the ISO. Fourth point is an attempt for **on-board quality control** of marine bunkers, mainly during the bunkering procedure. Finally, a statistic presentation of 3-year bunker analysis results from an ISO certified laboratory is reported.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

1. Τα ναυτιλιακά καύσιμα – Προέλευση , είδη , και ιδιότητες

1.1. Η Παγκόσμια αγορά των ναυτιλιακών καυσίμων

Γενικά , τα καύσιμα του πλοίου καθιερώθηκαν διεθνώς να λέγονται "μπώνκερς" (bunkers) από την αγγλική ονομασία της δεξαμενής καυσίμων (bunker) κατά τα χρόνια της χρήσης του άνθρακα (coal) ως καύσιμο για την κίνηση των πλοίων. Η χρήση του άνθρακα αντικαταστάθηκε από τα πετρελαϊκά καύσιμα κατά την εποχή του πρώτου παγκοσμίου πολέμου , παρ' όλα αυτά η ονομασία αυτή παραμένει ακόμα και σήμερα. {1}

Στη σύγχρονη ναυτιλιακή οικονομία τα έξοδα καυσίμων των πλοίων αποτελούν σημαντικά μεταβλητά έξοδα του πλοίου και υπολογίζονται για κάθε ταξίδι ξεχωριστά. Η κατανάλωση καυσίμων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που λαμβάνονται υπόψιν στους υπολογισμούς της. Οι παράγοντες αυτοί διακρίνονται σε εσωτερικούς και εξωτερικούς. Εσωτερικοί παράγοντες είναι π.χ. το μέγεθος του πλοίου, ο ναυπηγικός του τύπος, ο τύπος των μηχανών, η κατάστασή τους, η ιπποδύναμη των μηχανών, οι διάφορες ταχύτητες που αναπτύσσονται καθώς και η μέση ταχύτητα εξ αυτών. Εξωτερικοί παράγοντες θεωρούνται η διάρκεια του ταξιδιού, (το μήκος του πλου), η ταχύτητα που θα αναπτυχθεί, ο καιρός , ο χρόνος αναμονής στα αγκυροβόλια, ο χρόνος παραμονής εντός των λιμένων τυχόν επιπρόσθετες χρονικές επιβαρύνσεις από αργίες, απεργίες κτλπ.

Έτσι , τα συνολικά έξοδα καυσίμων για κάθε πλοίο υπολογίζονται συνήθως ανά ετήσιες περιόδους. Ο υπολογισμός αυτός για κάθε πλοίο παριστάνεται από ειδικό μαθηματικό τύπο, που περισσότερο αποδίδει την ακριβέστερη οικονομική εικόνα του πλοίου ως οικονομική μονάδα εκμετάλλευσης και λιγότερο αυτό καθ' αυτό το κόστος των καυσίμων του. Ο ειδικός αυτός τύπος είναι:

$$S_n : T * \tau * \mu * \beta * \kappa$$

Όπου S_n = Όνομα πλοίου (Ship's name) , T = η χωρητικότητα πλοίου σε d.w.t., τ = ο αριθμός ταξιδιών του πλοίου μέσα στο έτος (trips), μ = ο τύπος και το μέγεθος του πλοίου (αφορά διεθνές στατιστικό στοιχείο, συντελεστή, εκμετάλλευσης κατά τύπο και μέγεθος πλοίου), β = η μέση ταχύτητα πλοίου που ανέπτυξε στα ταξίδια του έτους και τέλος κ = το κόστος των καυσίμων ανάλογα με την τιμή αγοράς του.

Βέβαια αυτός ο υπολογισμός γίνεται μόνο στα πλοία του εμπορικού ναυτικού όπου αναζητείται κάθε φορά το "optimum" της οικονομικής απόδοσης. Αντίθετα στα πολεμικά πλοία υπολογίζεται μόνο ανά ταξίδι, και χρόνο άσκησης, εκτός από εκείνον που διενεργούν οι Διευθύνσεις Καυσίμων της οικείας ανά Χώρα Διοίκησης Ναυτικής Μέριμνας, κατ' ετήσια απογραφή προμήθειας και διάθεσης καυσίμων σύμφωνα με τους εγκριθέντες ετήσιους προϋπολογισμούς. {2}

Έτσι, η παγκόσμια αγορά των ναυτιλιακών καυσίμων διαμορφώνεται, βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα, κυρίως από το κόστος κίνησης που επιβαρύνει το κάθε πλοίο και εξαρτάται άμεσα από την τιμή και την απόδοση του καυσίμου που χρησιμοποιεί, όπως επίσης και από την ζήτηση που έχει η παγκόσμια ναυτιλία για καύσιμα. Πέραν όμως των βασικών, οικονομικής φύσεως παραγόντων, στην σύγχρονη εποχή αντιμετωπίζουμε δύο επίσης σημαντικούς παράγοντες που μακροπρόθεσμα αλλάζουν και θα αλλάξουν σημαντικά στα επόμενα χρόνια την παγκόσμια αγορά των ναυτιλιακών καυσίμων.

Ο πρώτος είναι τα αποθέματα πετρελαίου τα οποία δείχνουν να έχουν σχετικά σύντομη ημερομηνία λήξης και έτσι κρίνεται αναγκαία η εύρεση και εφαρμογή εναλλακτικών καυσίμων.

Ο δεύτερος παράγοντας είναι η επιβεβλημένη και χωρίς άλλη αναβολή προστασία του περιβάλλοντος με χρήση καθαρότερων καυσίμων και περιορισμό των επιβλαβών ουσιών που εκπέμπουν τα πλοία μέσω των καυσαερίων τους.

Ο συνδυασμός των παραπάνω παραγόντων έχουν οδηγήσει σε μακροχρόνιες έρευνες για εύρεση εναλλακτικών καυσίμων και παράλληλα τον σχεδιασμό-εγκατάσταση των αντίστοιχων ναυπηγομηχανολογικών συστημάτων, ενώ ήδη γίνεται προαιρετική χρήση κάποιων εξ αυτών σε μικρή κλίμακα, με μελλοντικό στόχο την υποχρεωτική εφαρμογή τους. Στην παράγραφο 1.3 παρατίθεται μια σύντομη ανάλυση των βασικότερων εναλλακτικών ναυτιλιακών καυσίμων της σημερινής εποχής.

Με τις αλλαγές αυτές όμως να απαιτούν χρόνια, ίσως και δεκαετίες για να υλοποιηθούν, θα πρέπει να επικεντρωθούμε στην τωρινή κατάσταση της ναυτιλιακής αγοράς και στην θεματική ανάλυση των πετρελαϊκής προέλευσης ναυτιλιακών καυσίμων που αποτελεί το συντριπτικό κομμάτι σε ότι αναφορά την παγκόσμια ζήτηση και χρήση. Ταυτόχρονα, έχουν γίνει σημαντικά βήματα στην βελτίωση της ποιότητας και καθαρότητας των πετρελαϊκών καυσίμων όπως αυτά βγαίνουν από τα διυλιστήρια και επιπροσθέτως, έχουν τεθεί χρονοδιαγράμματα από τους αντίστοιχους οργανισμούς για την σταδιακή αλλαγή σε ποιοτικά χαρακτηριστικά τα οποία έχουν αντίκτυπο στην μειωμένη εκπομπή ρυπογόνων ουσιών.

Ενδεικτικά , μπορούμε να δούμε τον εν λόγω καταμερισμό της ζήτησης σε ναυτιλιακά καύσιμα από στατιστικές , ξεκινώντας από μια στατιστική του IMO (International Maritime Organization) σε συνεργασία με το λιμάνι της Σιγκαπούρης , το μεγαλύτερο λιμάνι ανεφοδιασμού παγκοσμίως , και αναφέρεται στο έτος 2009 (Εικόνα 1.1) . Η στατιστική αυτή λέει ότι τα πετρελαϊκής προελεύσεως καύσιμα κατέχουν το 99% της αγοράς έναντι του 1% των εναλλακτικών καυσίμων.

Fuel Type	Other Names	Market Percent (%)	Megatons per Year
Heavy fuel 500 CSt	HSFO 500 CSt, RFO, RMG 500 ^a , IFO 500, MFO 500	10	33
Heavy fuel 380 CSt	HSFO 380 CSt, RFO, RMG 380, IFO380, MFO 380	60	200
Heavy fuel 180 CSt	HSFO 180 CSt, RFO, RMG 180, IFO 180, MFO 180	6	20
Distillate fuels	Diesel, Marine diesel, MGO, MDO, LFO	23	77
Others		1	3
Total		100	333

Πίνακας 1.1. Στατιστική από τον IMO σε συνεργασία με το λιμάνι ανεφοδιασμού της Σιγκαπούρης που απεικονίζει την παγκόσμια χρήση ναυτιλιακών καυσίμων για το 2009.

Εν συνεχεία , μελλοντικές στατιστικές αναφέρουν πως το σκηνικό δεν πρόκειται να αλλάξει κατά πολύ αναφορικά με την σύγκριση των εναλλακτικών καυσίμων έναντι αυτών που παράγονται από το πετρέλαιο. Για παράδειγμα , έρευνα για το 2020 (πίνακας 1.2) δείχνει πως το ποσοστό για το LNG (Liquified Natural Gas) θα ανέβει στο 3,75% περίπου και προσθέτοντας και το 0,5% των Βιοκαυσίμων φτάνουμε στο 4,25% συνολικά για τα εναλλακτικά καύσιμα. Αντίστοιχη έρευνα για το 2030 ανεβάζει το ποσοστό του LNG στο maximum 11%. {3} , {4} , {5}

Vessel types	Small vessels, ferries etc.	Cargo ships with sulfur removal	Cargo ships without sulfur removal	Total
No. of vessels	55.000	30.000	20.000	105.000
HFO [Mton/yr]	-	204	-	204
LSFO [Mton/yr]	-	-	110	110
MGO/MDO [Mton/yr]	44	-	25	69
LNG [Mton/yr]	15	-	-	15
Biofuels etc. [Mton/yr]	1	-	1	2
Total fuel [Mton/yr]	60	204	136	400
Market per cent	15%	51%	34%	100%

Πίνακας 1.2. Στατιστική εκτιμώμενου καταμερισμού της ζήτησης σε ναυτιλιακά καύσιμα για το έτος 2020. Πηγή: “Alternative fuels for Shipping”, Kuhne University , Hamburg , Germany.

1.2. Βασικά είδη ναυτιλιακών καυσίμων – Προέλευση , συστατικά , παρασκευή , υποκατηγορίες και ιδιότητες

1.2.1 Προέλευση

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα , τα ναυτιλιακά καύσιμα που κατέχουν το συντριπτικό μερίδιο στην παγκόσμια αγορά και ζήτηση , είναι αυτά τα οποία προέρχονται από το αργό πετρέλαιο και την ειδική επεξεργασία του στα διυλιστήρια ανά τον κόσμο.

Το αργό πετρέλαιο, όπως λαμβάνεται κατά την εξόρυξή του από υπόγεια κοιτάσματα, είναι ένα πολύπλοκο μίγμα αερίων, υγρών και στερεών υδρογονανθράκων. Οι μεγαλύτερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες του κόσμου είναι η Σαουδική Αραβία, η Ρωσία και οι ΗΠΑ, ενώ οι χώρες του Οργανισμού Πετρελαιοπαραγωγών Κρατών (ΟΠΕΚ) ελέγχουν σε μεγάλο βαθμό την παραγωγή του αργού πετρελαίου, καθώς εκτιμάται ότι διαθέτουν περίπου το 75% των συνολικών αποθεμάτων παγκοσμίως.

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων και η σύστασή του σε άνθρακα (C) και υδρογόνο (H) κυμαίνεται μεταξύ 83-87 % κ.β. σε C και 10-14 % κ.β. σε H. Οι κυριότερες οργανικές ενώσεις του αργού πετρελαίου είναι οι παραφινικοί, ναφθениκοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, καθώς και ασφαλικές ενώσεις. Επίσης, περιέχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις θείο (0-5 %), άζωτο (0-1 %), οξυγόνο (0-2 %), και μέταλλα (0-0.1 %), κυρίως σίδηρο, νικέλιο, χρώμιο και βανάδιο. Η σύσταση του αργού πετρελαίου και οι ιδιότητές του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την περιοχή από την οποία προέρχεται το κοίτασμα.

Το αργό πετρέλαιο περιέχει επίσης νερό και αέρια , στοιχεία τα οποία , αμέσως μετά την εξόρυξη απομακρύνονται με κατάλληλες μεθόδους πριν μεταφερθεί με δεξαμενόπλοια ή αγωγούς μεταφοράς σε κατάλληλα σχεδιασμένες δεξαμενές όπου και αποθηκεύεται. Στην συνέχεια, υφίσταται μια σειρά από φυσικές και χημικές διεργασίες, οι οποίες είναι γνωστές ως διύλιση του πετρελαίου.

Η διύλιση περιλαμβάνει το φυσικό διαχωρισμό του αργού πετρελαίου σε διάφορα κλάσματα ανάλογα με το σημείο ζέσεως τους (απόσταξη), τις χημικές διεργασίες μετατροπής του σε χρήσιμα υγρά και αέρια προϊόντα, καθώς και τις διεργασίες εξευγενισμού και ετοιμασίας του τελικού, εμπορικού προϊόντος που διατίθεται προς κατανάλωση (βενζίνη και ντίζελ στα πρατήρια, ντίζελ για θέρμανση, καύσιμα για την ναυτιλία και την αεροπορία κλπ.).

Κατά την διύλιση του αργού πετρελαίου , την πρωταρχική φυσική διεργασία όλων των διυλιστηρίων ανά τον κόσμο , το αργό πετρέλαιο, μετά από μια αρχική διαδικασία απομάκρυνσης διαλυμένων αλάτων (αφαλάτωση) οδηγείται στις στήλες απόσταξης (πρώτα στον πύργο ατμοσφαιρικής απόσταξης, το υπόλειμμα της οποίας καταλήγει στην στήλη απόσταξης υπό κενό) προς διαχωρισμό σε κλάσματα ανάλογα με το μοριακό βάρος και τα σημεία ζέσεως των συστατικών του. Στην συνέχεια, τα διάφορα προϊόντα (νάφθα, κηροζίνη, αεριέλαιο) οδηγούνται σε μονάδες μετατροπής τους σε χρήσιμα υγρά και αέρια προϊόντα (υγραέρια-LPG, βενζίνη, καύσιμα αεροπορίας, ντίζελ και βαρύτερα καύσιμα).

α/α	Προϊόν	Ενδεικτικός αριθμός ατόμων άνθρακα	Θερμοκρασία απόσταξε ως (°C)	Ειδικό βάρος	Παρατηρήσεις
1α	Αέρια	1-2			Απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση
1 β	Υγραέρια	3-4	Κάτω από 0°0	0,6-0,7	
2	Βενζίνες	4-10	50-180	0,70-0,75	
3	Κηροζίνη (φωτιστικό πετρέλαιο)	10-16	150-240	0,80	
4	Γκαζοϊλ ή Diesel	12-20	200-360	0,80-0,86	
5	Υπόλειμμα αποστάξεως (μαζούτ)	πάνω από 20	πάνω από 360	0,90-1,00	
6	Λιπαντέλαια & Vacuum Gasoil	πάνω από 20	πάνω από 360	0,90-0,98	
7	Άσφαλτος	πάνω από 20	πάνω από 360	1,0-1,20	

Πίνακας 1.3. Τα σπουδαιότερα προϊόντα διύλισεως του αργού πετρελαίου

Οι δύο βασικές κατηγορίες καυσίμων που χρησιμοποιούν τα πλοία είναι τα δύο από τα επτά κύρια προϊόντα της διύλισης του αργού πετρελαίου , το Diesel Oil και το Fuel Oil (Μαζούτ) , τα οποία και θα είναι το κύριο θέμα ανάλυσης της παρούσας εργασίας , ως προς τα συστατικά τους, τις διεργασίες που σχετίζονται με την παρασκευή τους , τις υποκατηγορίες τους , τις προδιαγραφές τους και τις πιθανές συνέπειες όταν είναι εκτός ορίων , τον τρόπο παράδοσης τους και τις διαδικασίες που ακολουθούνται για τον ποιοτικό τους έλεγχο. {6} , {7} , {8}

1.2.2. Συστατικά

Κύρια συστατικά των ναυτιλιακών καυσίμων αποτελούν οι εξής τρεις κατηγορίες υδρογονανθράκων:

- Παραφίνες (Αλκάνια)

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

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

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

- Ναφθένια (Κυκλοπαραφίνες)

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

- Αρωματικά.

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

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

Η περιεκτικότητα των τελικών προϊόντων σε κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες υδρογονανθράκων εξαρτάται κατά βάση από την αντίστοιχη περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, αλλά και εν συνεχεία από τα στάδια και τις διαδικασίες παραγωγής από τα οποία προήλθαν. Το αργό πετρέλαιο κατηγοριοποιείται ανάλογα με το πρωτεύον συστατικό του στα 3 ακόλουθα είδη:

- *Πετρέλαιο παραφινικής βάσης.* Το αργό πετρέλαιο αυτής της κατηγορίας έχει μικρή πυκνότητα λόγω του μεγάλου ποσοστού παραφινικών υδρογονανθράκων. Η συγκέντρωση των ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων είναι πολύ μικρή.
- *Πετρέλαιο ναφθενικής ή ασφαλτούχου βάσης.* Το πετρέλαιο αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζεται από μεγάλη πυκνότητα και αποτελείται κυρίως από ναφθενικούς αρωματικούς και λίγους παραφινικούς υδρογονάνθρακες.
- *Πετρέλαιο μικτής βάσης.* Έχει ενδιάμεσες ιδιότητες σε σχέση με τις παραπάνω κατηγορίες. Η πλειοψηφία του αργού πετρελαίου στον πλανήτη (περίπου το 90%) είναι μικτής βάσης.

Αντίστοιχα στα προϊόντα και τα ναυτιλιακά καύσιμα , η πυκνότητα είναι χαμηλή όταν η περιεκτικότητα σε παραφίνες είναι υψηλή , και αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ναφθενικούς ή αρωματικούς υδρογονάνθρακες εις βάρος αυτής των παραφινών.

Πέραν όμως των υδρογονανθράκων , τα προϊόντα πετρελαίου περιέχουν σε μικρές ποσότητες κι άλλα , ανεπιθύμητα όμως , συστατικά τα οποία μπορεί να προέρχονται είτε από την πρώτη ύλη – το αργό πετρέλαιο , είτε από διαδικασίες παραγωγής , μεταφοράς και αποθήκευσης των προϊόντων. Για παράδειγμα , στην πρώτη κατηγορία ανήκουν το θείο , το δεσμευμένο νερό , διάφορα μέταλλα και τα ασφαλτένια ενώ στην δεύτερη οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (ολεφινικοί και πολυολεφινικοί) , οι καταλύτες αλουμίνιο και πυρίτιο καθώς επίσης και τα ελεύθερα νερά ή ο σίδηρος σε αυξημένα επίπεδα (σκουριά). Τα στοιχεία αυτά θα αναλυθούν επιμέρους παρακάτω , στις ιδιότητες των ναυτιλιακών καυσίμων. {6}, {8}

1.2.3. Παρασκευή ναυτιλιακών καυσίμων.

Γενικά σε ένα διυλιστήριο , όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως , λαμβάνουν χώρα πολλές διεργασίες οι οποίες διακρίνονται σε:

- Φυσικές διεργασίες όπου δεν αλλάζει η μοριακή δομή του καυσίμου
- Χημικές διεργασίες όπου παρατηρείται χημική μετατροπή και αλλαγή των μορίων του κατεργαζόμενου καυσίμου.

Επίσης κατηγοριοποιούνται σε :

- Πρωτογενείς ή βασικές διεργασίες μέσω των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε προϊόντα (απόσταξη) ή παράγονται διάφορα συστατικά από προϊόντα πετρελαίου (πυρόλυση) καθώς και διεργασίες εξευγενισμού των προϊόντων.
- Δευτερογενείς ή τελικές διεργασίες , ειδικά προσαρμοσμένες για τον εξευγενισμό των πρώτων υλών έστε το τελικό προϊόν να ικανοποιεί τις απαιτούμενες προδιαγραφές.
- Δευτερεύουσες διεργασίες οι οποίες είναι απαραίτητες για την παρασκευή του έτοιμου τελικού προϊόντος και η πιο συνήθης είναι η ανάμιξη του τελικού προϊόντος με ειδικά πρόσθετα που απαιτούνται για να του δώσουν τις επιθυμητές ιδιότητες.

Πολλές από τις διεργασίες ενός διυλιστηρίου αφορούν αποκλειστικά τα τελικά προϊόντα που βασίζονται σε ελαφρά κλάσματα και τα οποία δεν χρησιμοποιούνται ως ναυτιλιακά καύσιμα. Για αυτό, στην συνέχεια θα γίνει αναφορά σε συγκεκριμένες διεργασίες, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την παραγωγή των ναυτιλιακών καυσίμων είτε κατευθείαν ως τελικό προϊόν είτε ως μέρος σε προϊόν ανάμιξης για ναυτιλιακή χρήση.

1.2.3.1. Αφαλάτωση

Η Αφαλάτωση (desalting) αποτελεί γενικά την πρώτη διεργασία στην οποία υπόκεινται το αργό πετρέλαιο πριν εισέλθει στον πύργο της ατμοσφαιρικής απόσταξης και κατά την οποία περνάει από καθαρισμό για την απομάκρυνση του νερού και της λάσπης με σκοπό την αποφυγή της διάβρωσης στο δίκτυο του διυλιστηρίου. Το αργό πετρέλαιο περιέχει μικρή ποσότητα θαλασσινού νερού, διασπαρμένο υπό μορφή γαλακτώματος. Το νερό αυτό περιέχει κυρίως διαλυμένο αλάτι ή κοινώς χλωριούχο νάτριο (NaCl) αλλά και χλωριούχο μαγνήσιο. Το αλάτι αυτό, μπορεί να μετατραπεί σε αραιό υδροχλωρικό οξύ υπό την επίδραση του υδρατμού που συγκεντρώνεται στην κορυφή της αποστακτικής στήλης. Η απομάκρυνση του αλατιού γίνεται με απομάκρυνση του θαλασσινού νερού. Το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται και προστίθεται σε αυτό απογαλακτωματοποιητής. Στη συνέχεια οδηγείται σε δοχείο εντός του οποίου υπάρχει ισχυρό εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο (4 kV). Η συνεχής εναλλαγή της πολικότητας εξαναγκάζει τα πολικά μόρια του νερού να κινούνται συνεχώς πάνω-κάτω. Έτσι, τα μόρια του νερού συγκρούονται μεταξύ τους, σπάζοντας το γαλάκτωμα με τη βοήθεια του απογαλακτωματοποιητή και διαχωρίζονται από το πετρέλαιο λόγω βαρύτητας. Το αλάτι απομακρύνεται μαζί με το νερό από τον πυθμένα του δοχείου αφαλάτωσης.

1.2.3.2 Ατμοσφαιρική Απόσταξη

Η ατμοσφαιρική απόσταξη (atmospheric distillation), όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι το πρώτο και βασικότερο στάδιο στην επεξεργασία ακατέργαστου πετρελαίου καθώς επίσης και η πιο παλιά διεργασία διαχωρισμού του αργού πετρελαίου σε προϊόντα που μπορούν να βρουν πρακτική εφαρμογή. Η απόσταξη είναι μία φυσική διεργασία που απλά διαχωρίζει το μίγμα των υδρογονανθράκων σε κλάσματα, σε συγκεκριμένη περιοχή σημείων ζέσης. Συνήθως η ατμοσφαιρική απόσταξη δίνει ένα προϊόν κορυφής, που στη συνέχεια διαχωρίζεται σε αέρια, και σε νάφθα, που με αναμόρφωση θα δώσει βενζίνη. Τα πλευρικά προϊόντα είναι συνήθως τρία. Το ελαφρύτερο είναι η κηροζίνη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή καυσίμου αεριωθουμένων (jet fuel). Τα άλλα δύο πλευρικά προϊόντα, το

ελαφρύ και το βαρύ gasoil χρησιμοποιούνται είτε αυτούσια είτε κατόπιν περαιτέρω επεξεργασίας για την παραγωγή ντήζελ κίνησης και πετρελαίου θέρμανσης ή ναυτιλίας. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης χρησιμοποιείται είτε σαν πετρέλαιο εξωτερικής καύσης (μαζούτ), είτε σαν πρώτη ύλη για διεργασίες μετατροπής για παραγωγή λευκών προϊόντων.

Αρχικά, το αφαλατωμένο αργό πετρέλαιο προθερμαίνεται σε εναλλάκτες αντιρροής από τα θερμά προϊόντα της απόσταξης, ψύχοντας τα ταυτόχρονα. Στη συνέχεια εισέρχεται στην κάμινο θέρμανσης, διερχόμενο μέσα από σωλήνες οι οποίοι θερμαίνονται κατ' αρχήν από τα καυσαέρια με αγωγή και στη συνέχεια με ακτινοβολία από τη φλόγα. Η θερμοκρασία του πετρελαίου ανεβαίνει μέχρι το επιθυμητό σημείο (συνήθως λίγο πάνω από τους 350 °C), οπότε σχηματίζεται και το νέφος ατμών και σταγονιδίων που εισέρχεται στην ατμοσφαιρική στήλη, λίγο κάτω από το μέσο της. Το σημείο αυτό διαχωρίζει νοητά την αποστακτική στήλη σε δύο τμήματα. Το πάνω τμήμα αποτελεί το τμήμα διύλισης (rectification section) όπου αυξάνει η καθαρότητα του προϊόντος λόγω των διαδοχικών επαναποστάξεων και συμπυκνώσεων που πραγματοποιούνται εκεί. Το κάτω μέρος ονομάζεται τμήμα απογύμνωσης (stripping section), όπου τα πτητικά συστατικά απομακρύνονται από τα βαρύτερα με τη βοήθεια ατμού που εισάγεται στο κάτω μέρος της αποστακτικής στήλης.

Η αποστακτική στήλη είναι ένας κατακόρυφος χαλύβδινος κύλινδρος ύψους 30 m περίπου και διαμέτρου 3,5 - 4 m. Περιέχει 30 - 35 παράλληλους δίσκους πάνω στους οποίους γίνεται η κλασμάτωση του πετρελαίου, δηλαδή ο διαχωρισμός των ελαφρύτερων από τα βαρύτερα συστατικά.

Το συμπυκνούμενο υγρό συγκεντρώνεται πάνω στο δίσκο μέχρι ύψους που καθορίζεται από το σωλήνα υπερχείλισης, μέσω του οποίου το υγρό κατεβαίνει στον κατώτερο δίσκο. Κάθε δίσκος είναι διαφορετικής θερμοκρασίας και το πετρέλαιο εξατμίζεται και συμπυκνώνεται πολλές φορές μέχρι να διαχωριστούν πλήρως τα συστατικά ανάλογα με την πτητικότητα τους. Οι δίσκοι έχουν μεγάλο αριθμό οπών μέσω των οποίων διέρχονται οι ατμοί που έρχονται από το κάτω μέρος του δίσκου. Κάθε οπή περιβάλλεται από κοντό σωλήνα, πάνω απ' τον οποίο βρίσκεται αντεστραμμένη κάψα διμέτρου 10-15 cm, διάτρητη στην περιφέρεια της. Έτσι, οι ατμοί εξαναγκάζονται να διέλθουν μέσα από το υγρό κατά την περιφέρεια της κάψας. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η επαφή μεταξύ ατμών και υγρού, η οποία προκαλεί εξάτμιση των πτητικών συστατικών του υγρού και τη συμπύκνωση των βαρύτερων συστατικών των ατμών.

Τα πτητικότερα συστατικά, δηλαδή τα αέρια και η νάφθα εξέρχονται από την κορυφή της αποστακτικής στήλης. Το προϊόν κορυφής ψύχεται σε αερόψυκτους και υδρόψυκτους συμπυκνωτές. Μαζί με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες του προϊόντος κορυφής συμπυκνώνεται και ο υδρατμός

που χρησιμοποιείται για την απογύμνωση του υπολείμματος και των πλευρικών κλασμάτων. Το νερό αυτό απομακρύνεται από το δοχείο συλλογής του προϊόντος κορυφής. Μέρος του συμπυκνώματος (νάφθα) επανεισάγεται στην κορυφή της αποστακτικής στήλης σαν αναρροή. Η αναρροή εξασφαλίζει τη συνεχή ροή υγρού από την κορυφή προς τον πυθμένα της αποστακτικής στήλης, ενώ μέσω της ποσότητας της ρυθμίζεται η θερμοκρασία της κορυφής της στήλης.

Τα υπόλοιπα αποστάγματα παίρνονται σαν πλευρικά κλάσματα από την αποστακτική στήλη. Τα σημεία απόληψης γίνονται από σημεία τέτοια ώστε τα προϊόντα να έχουν την επιθυμητή περιοχή ζέσης. Για να βελτιωθεί η κλασμάτωση του αργού πετρελαίου σε προϊόντα, κάθε πλευρικό κλάσμα υφίσταται περαιτέρω κλασμάτωση σε μικρότερη αποστακτική στήλη που ονομάζεται απογυμνωτής (stripper). Υπάρχει ένας απογυμνωτής για κάθε πλευρικό κλάσμα. Το κλάσμα εισάγεται στην κορυφή του απογυμνωτή και απογυμνώνεται ερχόμενο σε επαφή με ανοδικό ρεύμα ατμού που εισέρχεται στον πυθμένα του απογυμνωτή. Το ρεύμα ατμού - ελαφρών συστατικών επανεισάγεται στην αποστακτική στήλη.

Η βάση της αποστακτικής στήλης διατηρείται στην επιθυμητή θερμοκρασία με αναθέρμανση (reboiling) μέρους του υπολείμματος το οποίο επανεισάγεται στην αποστακτική στήλη. Η υπερβολική θέρμανση αποφεύγεται για να μην επέλθει πυρόλυση του υπολείμματος, η οποία θα του υποβάθμιζε την ποιότητα. Η απαραίτητη ροή ατμών από τον πυθμένα προς την κορυφή της αποστακτικής στήλης εξασφαλίζεται με την εισαγωγή ατμού στον πυθμένα της στήλης.

Επειδή η αφαλάτωση του αργού πετρελαίου δεν είναι ποτέ τέλεια, στην κορυφή της αποστακτικής στήλης προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα αμμωνίας (NH_3), η οποία εξουδετερώνει τυχόν σχηματισθέν υδροχλωρικό οξύ, καθώς και υδρόθειο (H_2S) που βρίσκεται διαλυμένο στο πετρέλαιο.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας της αποστακτικής στήλης γίνεται μέσω της αναρροής από την κορυφή και της αναθέρμανσης από τον πυθμένα. Για καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας και για τη βελτίωση της κλασμάτωσης γίνεται ανακυκλοφορία (rumparound) ποσοτήτων από τα πλευρικά κλάσματα της στήλης. Γίνεται δηλαδή απόληψη κλασμάτων από συγκεκριμένα σημεία της στήλης, τα οποία ψύχονται (θερμαίνοντας ταυτόχρονα την τροφοδοσία) και επανατροφοδοτούνται στην αποστακτική στήλη.

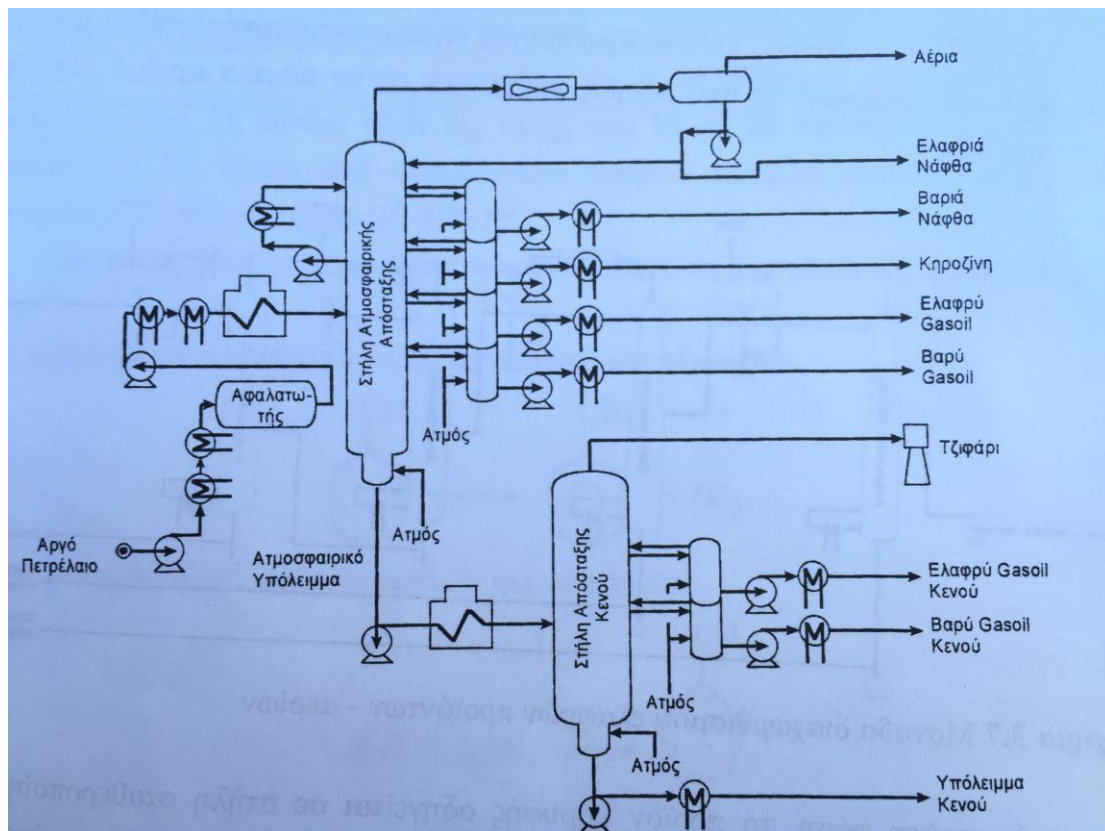
1.2.3.3. Απόσταξη υπό κενό

Το υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης αποτελεί περίπου το 45 - 50% της τροφοδοσίας αργού πετρελαίου. Ο λόγος που δεν συνεχίζεται η ατμοσφαιρική απόσταξη σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι η διάσπαση των βαρύτερων υδρογονανθράκων λόγω πυρόλυσης, που δίνει ανεπιθύμητα προϊόντα. Για ν' αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα, η απόσταξη συνεχίζεται με ελαττωμένη πίεση (vacuum distillation), όπου γίνεται περαιτέρω διαχωρισμός χωρίς το πρόβλημα των πυρολύσεων. Τα προϊόντα αυτής της διεργασίας είναι το ελαφρύ, μέσο και βαρύ gasoil κενού (vacuum gasoil) και ένα πολύ βαρύ υπόλειμμα. Τα vacuum gasoil χρησιμοποιούνται είτε για παραγωγή λιπαντικών είτε σαν τροφοδοτική ύλη μονάδων καταλυτικής μετατροπής. Το υπόλειμμα επειδή είναι πολύ βαρύ, οδηγείται συνήθως σε μονάδες ιξωδόλυσης, ή αναμιγνύεται με ελαφρύτερα συστατικά για να πωληθεί σαν μαζούτ.

Η πίεση στην απόσταξη υπό κενό, κυμαίνεται από τα 40 mmHg όταν ενδιαφέρει η παραγωγή προϊόντων για τροφοδοσία μονάδων πυρόλυσης, έως τα 120 mmHg για την περίπτωση παρασκευής λιπαντικών. Αντίστοιχα οι θερμοκρασίες είναι από 400 °C έως 450 °C. Η απογύμνωση, υποβοηθάται και σε αυτήν την περίπτωση με εισαγωγή ατμού στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης, ενώ το απαιτούμενο κενό δημιουργείται στη στήλη με απομάκρυνση των μη συμπυκνούμενων ατμών. Η απομάκρυνση γίνεται με τη χρησιμοποίηση ακροφυσίων ατμού που συμπαρασύρουν τα μη συμπυκνούμενα αέρια δημιουργώντας έτσι το απαραίτητο κενό.

Η αποστακτική στήλη κενού μπορεί να έχει από 20 δίσκους (παραγωγή προϊόντων τροφοδοσίας πυρολυτικών διεργασιών) έως 40 δίσκους (παραγωγή λιπαντικών). Ανάλογα κυμαίνεται και το ύψος τους από 20 ως 30 m. Η διάμετρος τους φτάνει τα 6 m. Στην απόσταξη υπό κενό χρησιμοποιούνται δίσκοι που αντί για κάψες έχουν καπάκια τα οποία ανασηκώνονται από την πίεση των ατμών. Αυτό συμβαίνει για ν' αποφευχθεί η μεγάλη πτώση πίεσης σε κάθε δίσκο. Λόγω του υψηλού ιξώδους του υγρού και του μικρού ύψους του υγρού πάνω στο δίσκο, ο βαθμός απόδοσης των δίσκων της απόσταξης υπό κενό είναι σημαντικά μικρότερος από τον αντίστοιχο των δίσκων της ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Στην εικόνα 1.4. που ακολουθεί, διακρίνεται ένα γενικευμένο διάγραμμα της βασικής διεργασίας διαχωρισμού του αργού πετρελαίου σε προϊόντα μέσω της ατμοσφαιρικής απόσταξης και της απόσταξης υπό κενό.



Εικόνα 1.4. Γενικευμένο διάγραμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης και απόσταξης υπό κενό.

1.2.3.4. Πυρόλυση

Γενικά , η πυρόλυση είναι η κατεργασία με την οποία μεγάλου η μεσαίου μεγέθους μόρια υδρογονανθράκων διασπώνται σε μόρια με μικρότερο μοριακό βάρος. Οι πυρολυτικές διεργασίες που εφαρμόζονται σε ένα διυλιστήριο χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες , στις θερμικές και τις καταλυτικές. Οι θερμικές πυρολυτικές διεργασίες είναι πιο ήπιες, και με αυτές επιτυγχάνεται χαμηλότερος βαθμός μετατροπής. Οι καταλυτικές πυρολυτικές διεργασίες χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό καθώς με αυτές παράγονται προϊόντα πιο σταθερά και με καλύτερες ιδιότητες.

1.2.3.5. Θερμική Πυρόλυση

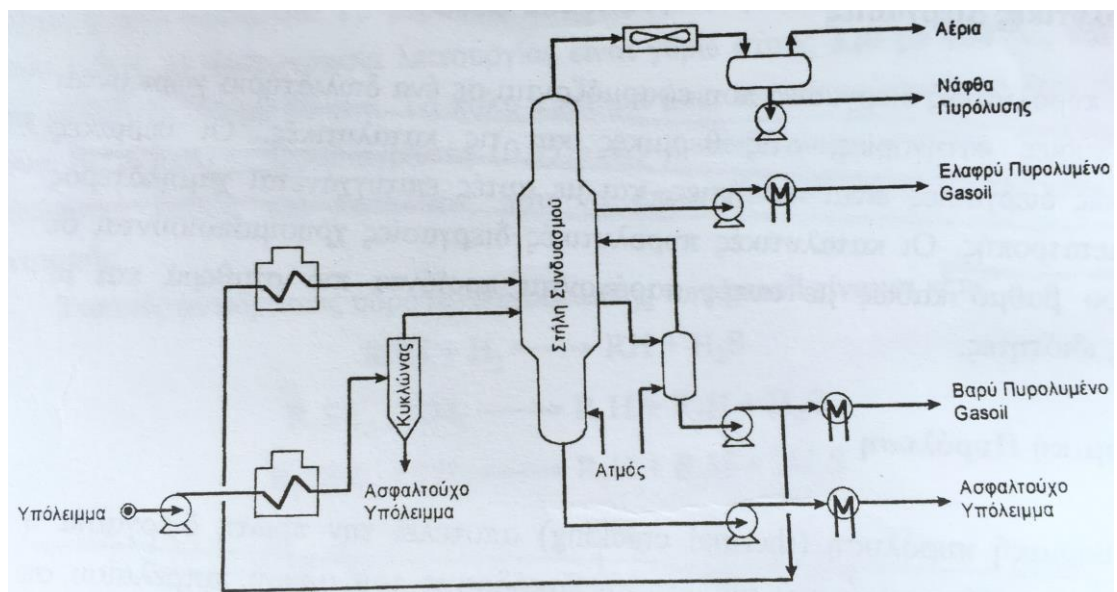
Η θερμική πυρόλυση (thermal cracking) αποτελεί την πρώτη διεργασία η οποία χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση της απόδοσης του αργού πετρελαίου σε λευκά προϊόντα. Με τη θερμική πυρόλυση, το υπόλειμμα της απόσταξης υφίσταται θέρμανση στους 450-500 °C, υπό υψηλή σχετικά πίεση (15 atm). Κατά τη θέρμανση αυτή επέρχεται διάσπαση των μεγαλομορίων του υπολείμματος σε μικρότερα μόρια που έχουν σημεία ζέσης στην περιοχή της

βενζίνης και του ντήζελ. Τυπικές αντιδράσεις θερμικής πυρόλυσης είναι η σχάση μορίου, η αφυδρογόνωση παραφινών και ναφθενίων, ο ισομερισμός των ολεφινών, ομοίως ο πολυμερισμός των ολεφινών καθώς και η περαιτέρω αφυδρογόνωση ολεφινών.

Η κατάταξη των τύπων υδρογονανθράκων όσον αφορά τη δραστικότητα στις συνθήκες πυρόλυσης είναι: παραφίνες > ναφθένια > αρωματικά. Σε ναφθένια και αρωματικά με παραφινική πλευρική αλυσίδα, η ευκολία διάσπασης εξαρτάται από την πλευρική αλυσίδα. Στην περίπτωση των παραφινών, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της αλυσίδας, τόσο ευκολότερη είναι η πυρόλυση.

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

Κατά τη θερμική πυρόλυση παράγονται προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε ολεφίνες. Οι ολεφίνες είναι ασταθείς κι έχουν μεγάλη τάση για πολυμερισμό, ο οποίος αλλοιώνει την ποιότητα του καυσίμου. Για αυτό το λόγο τα προϊόντα θερμικής πυρόλυσης θεωρούνται χαμηλής ποιότητας.



Εικόνα 1.5. Τυπικό διάγραμμα Θερμικής πυρόλυσης.

1.2.3.6. Καταλυτική πυρόλυση

Η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί μεταγενέστερο στάδιο της θερμικής πυρόλυσης. Η χρήση καταλύτη επιτρέπει μεγαλύτερη απόδοση σε συστατικά κατάλληλα για την παραγωγή βενζίνης, καθώς και υψηλότερο αριθμό οκτανίου αυτών των προϊόντων. Η χρήση καταλύτη δεν επιτρέπει την τροφοδοσία υπολείμματος διότι περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων που τον απενεργοποιούν. Έτσι, σαν τροφοδοσία χρησιμοποιείται είτε vacuum gasoil είτε ατμοσφαιρικό gasoil.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την καταλυτική πυρόλυση είναι ίδιες με αυτές της θερμικής πυρόλυσης, προσθέτοντας την υδρογόνωση των ολεφινών και την αφυδρογονοκυκλίωση των παραφινών.

Η σειρά δραστηριότητας των υδρογονανθράκων κατά την καταλυτική πυρόλυση είναι: ολεφίνες > αλκυλοβενζόλια > ναφθένια > πολυμεθυλοαρωματικά > παραφίνες > αρωματικά χωρίς υποκαταστάτες.

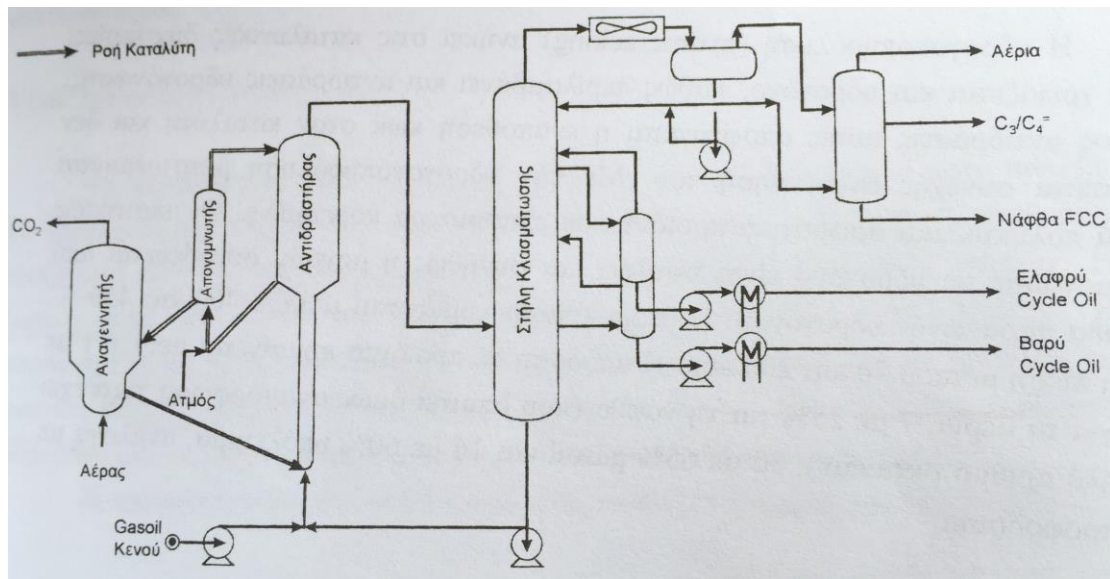
Η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται στα σύγχρονα διυλιστήρια είναι η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (fluid catalytic cracking - F.C.C.) η οποία ουσιαστικά έχει εξαλείψει τις μεθόδους σταθερής κλίνης από τα σημερινά διυλιστήρια. Στη μέθοδο αυτή ο καταλύτης βρίσκεται σε αιώρηση με τη βοήθεια ρεύματος αέρα, και κυκλοφορεί μεταξύ του αντιδραστήρα και του αναγεννητή. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς μάζας και ενέργειας μεταξύ καταλύτη και αντιδρώντων, κι έτσι επιτυγχάνονται υψηλότεροι ρυθμοί μετατροπής. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου 500 °C, ενώ η πίεση 2 με 3 atm. Τα προϊόντα είναι αέρια, νάφθα και cycle oil. Οι αποδόσεις στα επιμέρους προϊόντα κυμαίνονται μεταξύ 3 και 8% για τα αέρια, 14 με 27% για τη νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης, 14 με 30% για το light cycle oil και 35 με 55% για το medium cycle oil.

Σε ότι αφορά την διαδικασία, η τροφοδοσία θερμαίνεται σε εναλλάκτες θερμότητας μεταξύ 260 και 425 °C και εισάγεται στη βάση του σωλήνα του αντιδραστήρα, όπου ατμοποιείται αναμιγνυόμενη με το θερμό καταλύτη, ο οποίος έχει τη μορφή σφαιριδίων ή κυλινδρίσκων. Ο καταλύτης μεταφέρεται από τους ατμούς και μαζί εισέρχονται στον αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα κυμαίνεται από 480 μέχρι 540 °C. Μέσα στον αντιδραστήρα ο καταλύτης αρχίζει να διαχωρίζεται από τους ατμούς, δημιουργώντας έτσι την κλίνη του καταλύτη. Οι αντιδράσεις πυρόλυσης ξεκινούν στο σωλήνα τροφοδοσίας και συνεχίζονται και μέσα στην κλίνη του αντιδραστήρα. Οι ατμοί εξέρχονται από την κορυφή του αντιδραστήρα κι οδηγούνται στην αποστατική στήλη για κλασμάτωση όπου διαχωρίζονται σε νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης προς παραγωγή βενζίνης, σε Light Cycle oil και Heavy Cycle oil. Ο καταλύτης απάγεται συνεχώς από τον αντιδραστήρα από το σωλήνα εξόδου και οδηγείται στον απογυμνωτή, όπου

απομακρύνονται οι υδρογονάνθρακες που είχαν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο απογυμνωθής καταλύτης οδηγείται στον αναγεννητή. Εκεί, με τη βοήθεια ρεύματος θερμού αέρα (η θερμοκρασία στον αναγεννητή είναι περίπου 700 °C , θερμότητα η οποία θα εναλλαχθεί στην νέα τροφοδοσία που εισέρχεται στον αντιδραστήρα) καίγεται το κωκ που έχει εναποτεθεί πάνω στον καταλύτη. Ο θερμός αναγεννηθείς καταλύτης οδηγείται στο κάτω μέρος του σωλήνα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα, όπου συναντά την τροφοδοσία , οπότε και αρχίζει νέος κύκλος πυρόλυσης.

Η καταλυτική πυρόλυση έχει καλύτερη απόδοση από τη θερμική, ενώ δίνει και σταθερότερα προϊόντα, καθώς η ύπαρξη καταλύτη δεν ευνοεί το σχηματισμό διολεφινών. Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι το light cycle oil που παράγεται κατά την καταλυτική πυρόλυση έχει σημεία ζέσης παραπλήσια με του ντήζελ. Η χρήση του όμως σαν ανάμιξη στο ντήζελ είναι προβληματική γιατί έχει υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά και πολύ χαμηλό αριθμό κετανίου. Για αυτό και είναι προτιμότερο το light cycle oil να χρησιμοποιείται μαζί με το heavy cycle oil σε ανάμιξη με το μαζούτ για την μείωση του ιξώδους του.

Στην καταλυτική πυρόλυση μαζί με την πρόσδοση θερμότητας χρησιμοποιούνται , όπως προαναφέρθηκε , και καταλύτες οι οποίοι έχουν ως βάση το αργίλιο και το πυρίτιο για την διάσπαση των μορίων υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα , ο καταλύτης της αντίδρασης αποτελείται από μίγμα αργιλιοπυριτικών ενώσεων (Al_2O_3 και SiO_2), ενεργοποιημένο με οξύ. Τα διυλιστήρια προσπαθούν να έχουν ανάκτηση των καταλυτικών αυτών στοιχείων (Αργίλιο και Πυρίτιο , γνωστά ως Cat Fines) στον μεγαλύτερο δυνατό βαθμό ώστε να επαναχρησιμοποιηθούν στις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης , παρ' όλα αυτά παραμένουν μικρές ανεπιθύμητες συγκεντρώσεις στο Heavy Cycle Oil (HCO). Όταν το HCO αναμιχθεί με Fuel Oil με σκοπό την χρήση του σε μηχανές εσωτερικής καύσης , τα στοιχεία αυτά σε συγκεντρώσεις άνω των επιτρεπτών ορίων μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα στην λειτουργία των μηχανών. Ειδικά στα ναυτιλιακά καύσιμα όπου είναι πολύ συνηθισμένη η χρήση αυτής της μίξης προϊόντος , δίνεται μεγάλη βαρύτητα στην καθαρότητα τους και στο να βρίσκεται η περιεκτικότητά τους ως προς τα cat fines σε χαμηλά επίπεδα και εντός των ορίων.



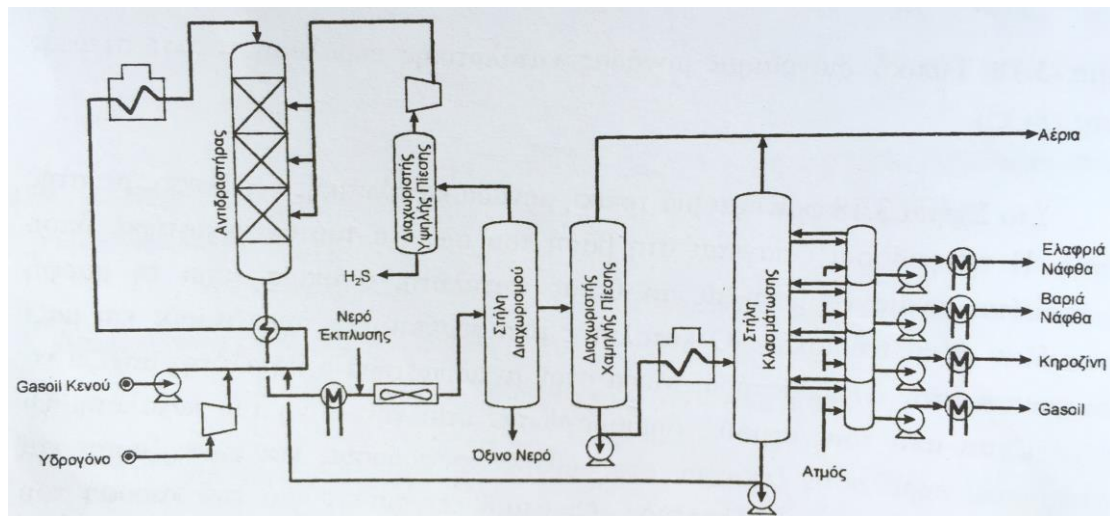
Εικόνα 1.6. Τυπικό διάγραμμα Καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης FCC.

1.2.3.7. Υδρογονοπυρόλυση

Η υδρογονοπυρόλυση (hydrocracking) ανήκει στις καταλυτικές διεργασίες, αλλά χρειάζεται και υδρογόνο, καθώς περιλαμβάνει και αντιδράσεις υδρογόνωσης. Με τις αντιδράσεις αυτές αποφεύγεται η εναπόθεση κωκ στον καταλύτη και δεν απαιτείται συνεχής αναγέννησή του. Με την υδρογονοπυρόλυση μετατρέπονται βαριά πολυκυκλικά αρωματικά προϊόντα σε ελαφρύτερα κορεσμένα. Ο μηχανισμός της υδρογονοπυρόλυσης είναι η σχάση ενός απλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα και ταυτόχρονα προσθήκη υδρογόνου σε έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Τα προϊόντα τροφοδοσίας είναι αρωματικά cycle oil καθώς και gasoil κενού. Τα αρωματικά συστατικά μπορούν να μετατραπούν σε κυκλοπαραφίνες δηλαδή ναφθένια, οπότε το χαμηλής αξίας cycle oil μετατρέπεται σε ένα χρήσιμο προϊόν. Οι απαιτήσεις της μονάδας σε υδρογόνο είναι υψηλές, και συνήθως η μονάδα συνοδεύεται από μονάδα παραγωγής υδρογόνου. Η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 400 και 450 °C και η πίεση μεταξύ 70 και 200 atm. Η απόδοση σε προϊόντα κυμαίνεται μεταξύ 1 με 5% για τα αέρια, 7 με 25% για τη νάφθα (που απαιτεί όμως αναμόρφωση γιατί έχει χαμηλό αριθμό οκτανίου), 30 με 65% gasoil και 16 με 60% υπόλειμμα, ανάλογα με την τροφοδοσία και το επίπεδο τεχνολογίας.

Οι συνθήκες που επικρατούν κατά την υδρογονοπυρόλυση ευνοούν αντιδράσεις διάσπασης και υδρογόνωσης πολυπυρηνικών ενώσεων προς μονοπυρηνικές και παραφίνες (κανονικές και ισοπαραφίνες). Η παρουσία υδρογόνου και καταλύτη μετατρέπει τις ολεφίνες που παράγονται από τις

διασπάσεις των μορίων σε παραφίνες. Έτσι, το προϊόν της πυρόλυσης είναι πολύ σταθερό. Ο καταλύτης της διεργασίας είναι μεταλλικός (Co/Mo ή Ni/Co/Mo όπου Ni = Νικέλιο , Co = Κοβάλτιο , Mo = Μολυβδαίνιο) σε φορέα αλούμινα. Καταλύτες που περιέχουν και λευκόχρυσο (Pt) έχουν ακόμη μεγαλύτερη δραστηριότητα. Η τροφοδοσία αφού αναμιχθεί με το αέριο υδρογόνο προθερμαίνεται σε εναλλάκτες, οδηγείται σε κάμινο θέρμανσης κι εν συνεχεία στον αντιδραστήρα. Τα προϊόντα του αντιδραστήρα κλασματώνονται σε διάφορες βαθμίδες. Η περίσσεια του υδρογόνου διαχωρίζεται από το παραχθέν υδρόθειο (H_2S) και επανατροφοδοτείται στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 1.7. Τυπικό διάγραμμα υδρογονοπυρόλυσης.

1.2.3.8. Υδρογονοεπεξεργασία

Υδρογονοεπεξεργασία είναι η διεργασία που εφαρμόζεται για να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα συστατικά όπως μέταλλα, θείο, άζωτο και συστατικά υψηλής τάσης σχηματισμού κωκ. Επιπλέον βελτιώνεται και η αναλογία υδρογόνου άνθρακα αλλά τα προϊόντα παραμένουν αρωματικά. Τροφοδοσία της υδρογονοεπεξεργασίας είναι το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης καθώς και το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό.

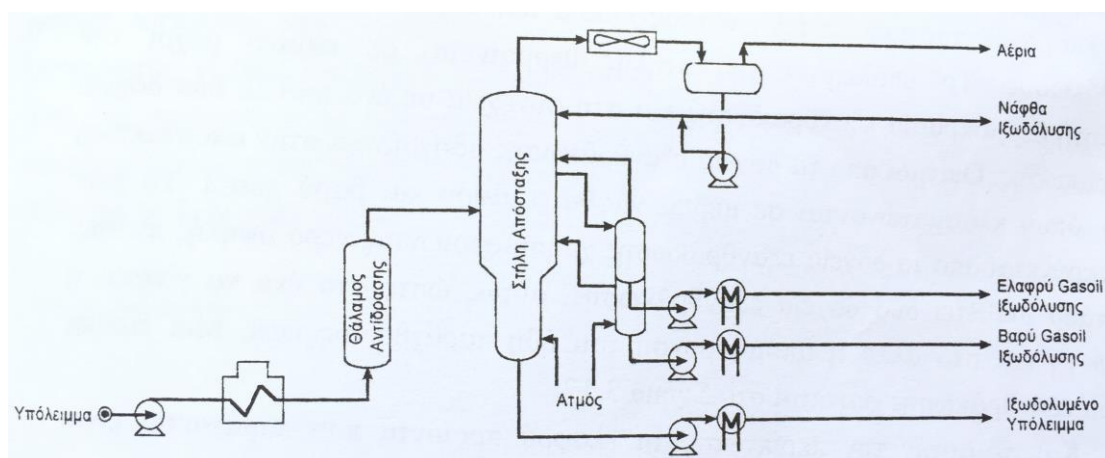
1.2.3.9. Ιξωδόλυση

Η ιξωδόλυση (visbreaking) είναι μία ήπια μορφή θερμικής πυρόλυσης, που έχει σαν στόχο την μείωση του ιξώδους βαρέων υπολειμμάτων είτε ατμοσφαιρικής απόσταξης είτε απόσταξης υπό κενό. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται η ποσότητα των μέσων αποσταγμάτων που πρέπει να αναμιχθούν με τα βαρέα υπολείμματα ώστε να παραχθεί μαζούτ που θα πληρεί τις προδιαγραφές της αγοράς. Εκτός όμως από υπόλειμμα χαμηλού ιξώδους παράγονται και μερικές ποσότητες αποσταγμάτων. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι θερμοκρασίες γύρω στους 500 °C, και πιέσεις περίπου 20 atm. Η παραγωγή νάφθας κυμαίνεται μεταξύ 4 και 8%, ενώ του gasoil μεταξύ 12 και 15%, ανάλογα με το είδος της τροφοδοσίας.

Η τροφοδοσία που είναι βαρύ υπόλειμμα με υψηλό ιξώδες, εισάγεται σε κάμινο όπου θερμαίνεται και στη συνέχεια οδηγείται στο θάλαμο αντίδρασης, όπου παραμένει τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να επέλθει η πυροδιάσπαση. Τα προϊόντα του θαλάμου αντίδρασης οδηγούνται σε στήλη κλασμάτωσης, όπου και διαχωρίζονται. Από την κορυφή της αποστακτικής στήλης εξέρχονται αέρια και βενζίνη σε ποσοστό μικρότερο του 10% κ.β. εισερχόμενου μίγματος. Από την μέση της στήλης θα παραλάβουμε gasoil ιξωδόλυσης. Από το κάτω μέρος της στήλης θα εξέλθει το υπόλειμμα με πολύ ελαττωμένο ιξώδες.

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

Επειδή η ιξωδόλυση είναι ουσιαστικά μια θερμική πυρόλυση, τα ελαφρά προϊόντα που παράγονται είναι χαμηλής ποιότητας λόγω της ύπαρξης ολεφινών.



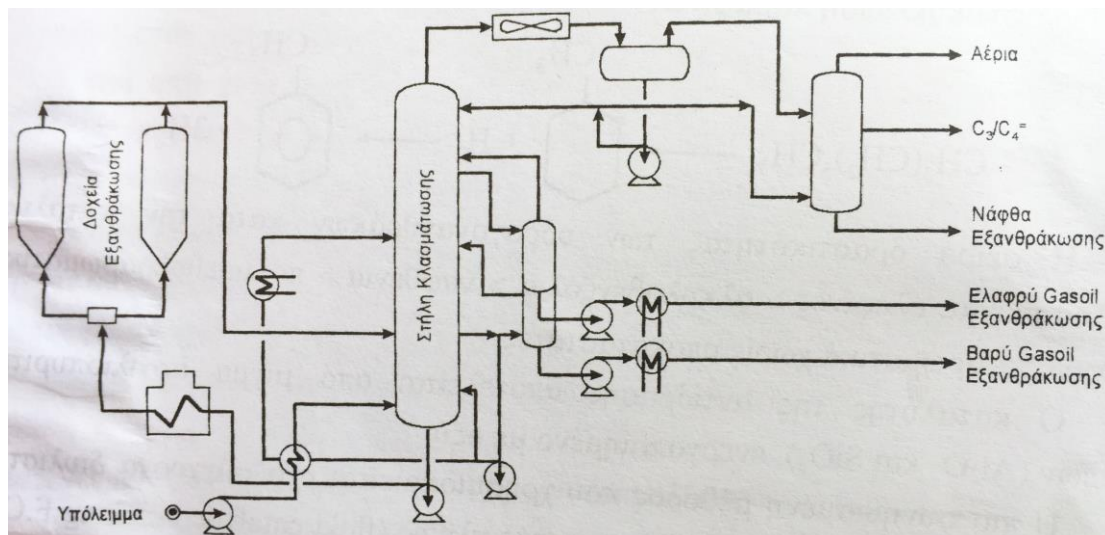
Εικόνα 1.8. Τυπικό διάγραμμα Ιξωδόλυσης.

1.2.3.10. Εξανθράκωση

Η εξανθράκωση (coking) ανήκει επίσης στις διεργασίες θερμικής πυρόλυσης, που μετατρέπει υπολείμματα απόσταξης σε λευκά προϊόντα και κωκ. Είναι μία αρκετά σημαντική διεργασία, ιδίως σε αγορές με περιορισμένη ζήτηση μαζούτ. Το κωκ που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σαν καύσιμο είτε σαν ηλεκτρόδια για ηλεκτροχημικές δράσεις. Η θερμοκρασία της εξανθράκωσης είναι 500 °C περίπου, και η πίεση από 1 έως 7 atm. Η παραγωγή σε προϊόντα κυμαίνεται ανάλογα με το είδος της τροφοδοσίας και είναι 7 ως 10% αέρια, 9 ως 20% νάφθα, 42 έως 51% gasoil και 25 έως 40% κωκ.

Η θερμή τροφοδοσία εισέρχεται στον πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης όπου κλασματούνεται μαζί με την ανατροφοδοσία των συμπυκνωμάτων του δοχείου εξανθράκωσης. Το υπόλειμμα της στήλης θερμαίνεται σε κάμινο μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία εξανθράκωσης και στη συνέχεια σε ένα από τα δύο δοχεία εξανθράκωσης. Οι ατμοί από τα δοχεία εξανθράκωσης οδηγούνται στην αποστακτική στήλη, όπου κλασματούνονται σε αέρια, νάφθα, ελαφρύ και βαρύ gasoil. Το κωκ απομακρύνεται από τα δοχεία εξανθράκωσης χρησιμοποιώντας νερό υψηλής πίεσης. Η μονάδα διαθέτει δύο δοχεία εξανθράκωσης, ούτως ώστε στο ένα να γίνεται η παραγωγή και στο άλλο η απομάκρυνση του ήδη παραχθέντος κωκ.

Και σε αυτήν την περίπτωση, τα ελαφρά προϊόντα που παράγονται είναι χαμηλής ποιότητας λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε ολεφίνες.

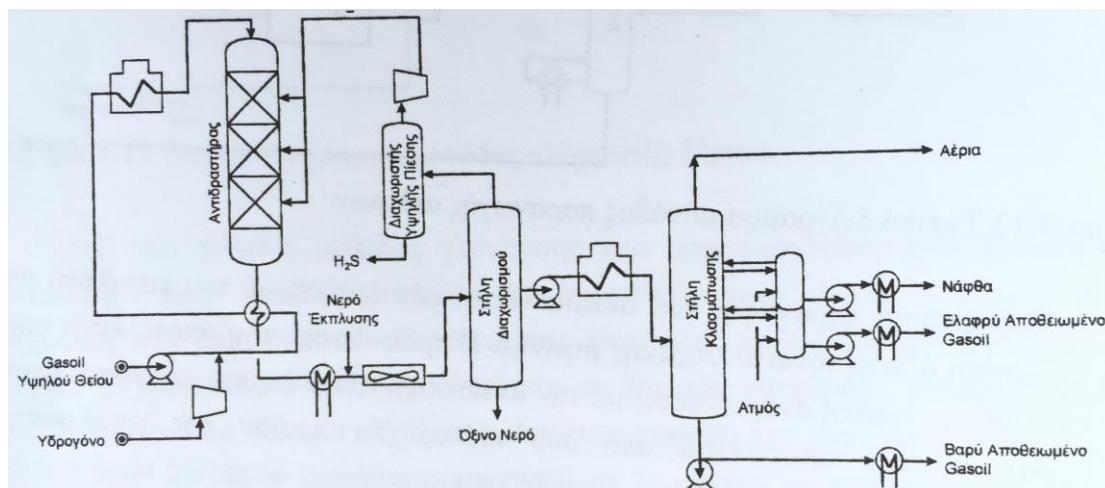


Εικόνα 1.9. Τυπικό διάγραμμα Εξανθράκωσης.

1.2.3.11. Υδρογονοαποθείωση

Επειδή οι περισσότεροι τύποι αργού πετρελαίου δίνουν gasoil με περιεκτικότητα σε θείο μεγαλύτερη από αυτή που θέτουν οι προδιαγραφές, οι οποίες γίνονται ολοένα και πιο αυστηρές σύμφωνα με τους καινούργιους κανονισμούς που απαιτούν τα ναυτιλιακά καύσιμα να έχουν χαμηλή συγκέντρωση θείου, κρίνεται αναγκαία η υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization) τους. Ταυτόχρονα με την αποθείωση γίνεται και απαζώτωση, που βελτιώνει το χρώμα και την οσμή του καυσίμου. Χρησιμοποιείται καταλύτης που περιέχει κοβάλτιο (Co) και μολυβδένιο (Mo) σε φορέα αλούμινα. Το υδρόθειο που παράγεται μετατρέπεται σε θείο με την μέθοδο Claus. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι γύρω στους 320 με 400 °C , και η πίεση γύρω στις 50 με 60 atm. Τα πολύ αυστηρά όρια περιεκτικότητας σε θείο που θέτουν οι ισχύουσες προδιαγραφές και οι οποίες αναλύονται παρακάτω , επιβάλλουν έντονες συνθήκες αποθείωσης, καθώς και καταλύτες που να επιτυγχάνουν πολύ υψηλό βαθμό μετατροπής.

Η τροφοδοσία (gasoil προς αποθείωση) αναμιγνύεται με υδρογόνο, προθερμαίνεται σε εναλλάκτες και παίρνει την απαιτούμενη θερμοκρασία στην κάμινο θέρμανσης. Στη συνέχεια οδηγείται στον αντιδραστήρα. Τα προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνται σε διαδοχικές στήλες κλασμάτωσης, όπου λαμβάνονται τα επιθυμητά αποθειωμένα προϊόντα. Με την ύπαρξη καταλυτών το υδρογόνο αντιδρά προς παραγωγή υδρόθειου και το ελεύθερο (κατά μεγάλο ποσοστό) από θείο καύσιμο είναι έτοιμο για διανομή. Η περίσσεια υδρογόνου που δεν αντέδρασε, ανακυκλώνεται, αφού προηγουμένως έχει καθαριστεί από το υδρόθειο.



Εικόνα 1.10. Τυπικό διάγραμμα υδρογονοαποθείωσης.

1.2.3.12. Ανάμιξη

Η παραγωγή ενός τελικού προϊόντος απαιτεί συνήθως την ανάμιξη δύο τουλάχιστον συστατικών. Η διεργασία ανάμιξης δεν είναι απλή υπόθεση, καθώς οι περισσότερες από τις βασικές ιδιότητες των καυσίμων δεν ακολουθούν γραμμικές σχέσεις ανάμιξης. Η πολυπλοκότητα της ανάμιξης αυξάνει με την ύπαρξη μονάδων μετατροπής και με την επεξεργασία πολλών τύπων αργού πετρελαίου. Η χρήση οξυγονούχων συστατικών σε συνδυασμό με την ύπαρξη ποικιλίας προϊόντων από διεργασίες μετατροπής κάνει αρκετά πολύπλοκο το πρόβλημα της ανάμιξης. Θα πρέπει να υπάρχει συμβατότητα μεταξύ των συστατικών που αναμιγνύονται και να παρασκευαστεί ένα προϊόν που θα έχει σταθερές ιδιότητες. Με δεδομένη την υψηλότερη τιμή των καυσίμων αεριωθουμένων, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι τα διυλιστήρια επιδιώκουν τη μεγιστοποίηση παραγωγής κηροζίνης σε βάρος του gasoil. Έτσι, η ζήτηση ντήζελ θα πρέπει να ικανοποιηθεί με αυξημένη χρήση προϊόντων πυρόλυσης.

Οι περιορισμοί που τίθενται για την σύσταση των τελικών μιγμάτων είναι οι ισχύουσες προδιαγραφές της αγοράς, ο απαιτούμενος όγκος τελικού προϊόντος, και η ποσότητα και ποιότητα των διαθέσιμων συστατικών ανάμιξης. Η τιμή κάθε προϊόντος αποτελεί μία πολύ σημαντική παράμετρο, καθώς επιζητείται πάντα η παραγωγή προϊόντος με το χαμηλότερο δυνατό κόστος και την υψηλότερη δυνατή τελική τιμή.

Ο προγραμματισμός της ανάμιξης γίνεται ακόμη πιο σύνθετος αν συνυπολογιστεί η δυνατότητα χρήσης κάποιων συστατικών σε δύο ή περισσότερα τελικά προϊόντα. Η χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών και προγραμμάτων γραμμικού προγραμματισμού έχουν βοηθήσει σημαντικά σε αυτήν την κατεύθυνση. Η χρήση νέων μεθόδων μη γραμμικού προγραμματισμού έχει να επιδείξει εντυπωσιακά αποτελέσματα. Η προσπάθεια για βελτίωση του προγραμματισμού ανάμιξης συνεχίζεται στην κατεύθυνση της άμεσης σύνδεσης του προγράμματος ανάμιξης με τα δεδομένα των μονάδων ελέγχου του διυλιστηρίου και των δεδομένων ποιοτικής ανάλυσης των προϊόντων. {6}, {7}, {8}, {9}, {10}, {11}, {12}

1.2.4. Είδη και κατηγορίες ναυτιλιακών καυσίμων.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως , οι δύο κύριες κατηγορίες ναυτιλιακών καυσίμων είναι δύο από τα προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου , το Diesel Oil , το οποίο ανήκει και στην κατηγορία των “καθαρών” ή “λευκών” προϊόντων κατά την αργκό της βιομηχανίας πετρελαίου, και το Fuel Oil (Μαζούτ) το οποίο αντίστοιχα ανήκει στα “μαύρα” προϊόντα. Αντίστοιχα τις καθορίζει και το πρότυπο ISO 8217 , ανάλογα με τις φυσικές ιδιότητες και την χρήση τους. Τα καύσιμα των δύο κατηγοριών , μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε αυτούσια , είτε ως μίγματα. Αυτό αυτομάτως μας δίνει πολλές υποκατηγορίες καυσίμων , για πολλές και διαφορετικές χρήσεις , προσαρμόζοντας παράλληλα το κόστος αγοράς τους από τον καταναλωτή.

Τα ναυτιλιακά καύσιμα κατηγοριοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1982 όπου δημοσιοποιήθηκε το πρώτο πρότυπο στην Βρετανία από τον B.S.I. (British Standards Institute) και ακολούθησαν και οι υπόλοιποι οργανισμοί τυποποίησης. Έκτοτε βγαίνουν ανανεώσεις , έως το τελευταίο ISO 8217 του 2012 , με την επόμενη έκδοση να αναμένεται μέσα στο 2016. Το ISO 8217 ορίζει τις υποκατηγορίες των ναυτιλιακών καυσίμων και τα όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών για κάθε μία εξ αυτών. Με το πέρασμα των χρόνων , τα όρια αυτά γίνονται ολοένα και πιο αυστηρά σε προδιαγραφές όπως π.χ. η περιεκτικότητα σε Θείο ή σε μέταλλα , και αυτό γίνεται αφενός για την προστασία του περιβάλλοντος και αφετέρου για την ομαλή λειτουργία των μηχανών. Ο διαχωρισμός των καυσίμων ως προς την χρήση πάνω στο πλοίο αλλά και οι περιορισμοί διαφορετικής περιεκτικότητας σε θειάφι ανά περίπτωση (ενότητα 1.2.5.6. πίνακας 1.13) , είναι οι κύριοι λόγοι που τα περισσότερα πλοία χρειάζονται περισσότερα από ένα είδος Marine Fuel.

1.2.4.1. Ναυτιλιακό Diesel (Marine Diesel / Marine Gasoil)

Πάρα πολύ γνωστό με τη διεθνή του ονομασία diesel oil ή gasoil, είναι το κατ' εξοχή καύσιμο των MEK (Μηχανές Εσωτερικής Καύσεως) και ειδικότερα των ταχύστροφων πετρελαιομηχανών, ενώ στις βραδύστροφες μηχανές, που χρησιμοποιούν τα πλοία του Εμπορικού Ναυτικού για την πρόωση τους, υποκαθίσταται από το μαζούτ. Το Gasoil είναι το τελευταίο κλάσμα - απόσταγμα της ατμοσφαιρικής αποστάξεως του πετρελαίου και έχει τελικό σημείο ζέσεως περίπου 360°C. Πάνω από τη θερμοκρασία αυτή επέρχεται θερμική διάσπαση των υδρογονανθράκων που οδηγεί στην πυρόλυση τους. Παραπέρα απόσταξη συνεπώς, μόνο με ελαττωμένη πίεση (κενό) μπορεί να συνεχισθεί. Η ονομασία Diesel βγαίνει από το “Distillate Fuel” καθώς αποτελεί απόσταγμα φυσικού πετρελαίου , ενώ η ονομασία Gas Oil προέρχεται από το γεγονός ότι πρόκειται για έλαιο (Oil) το οποίο μέσω εξαερίωσης παράγει αέριο (Gas).

Τα Diesel είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης γενικά στην περιοχή 150 ως 380 °C. Χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, προερχόμενα κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και συστατικά από άλλες μονάδες ή διεργασίες, για αύξηση της παραγωγής του ντήζελ σε σύνθετα διυλιστήρια.

Τα διάφορα συστατικά αναμιγνύονται έτσι ώστε το τελικό Diesel να ικανοποιεί τις αντίστοιχες προδιαγραφές. Οι προδιαγραφές προέρχονται από τα χαρακτηριστικά των καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του Diesel, και τις απαιτήσεις των κατασκευαστών κινητήρων με στόχο την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης και της αξιοπιστίας.

Η βασική διεργασία παραγωγής gasoil σε ένα διυλιστήριο είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Επειδή οι αποδόσεις των διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου διαφέρουν σημαντικά από τις απαιτήσεις της αγοράς σε προϊόντα, κάθε διυλιστήριο θα πρέπει να επεξεργάζεται ποικιλία αργών πετρελαίων για να έχει τα απαραίτητα συστατικά ανάμιξης ώστε να επιτύχει την ποιότητα των προϊόντων που απαιτούνται. Τα καύσιμα Diesel περιέχουν παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου και αζώτου. Οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων, καθώς και από το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας.

Ο μόνος τρόπος για εξισορρόπηση της παραγωγής των διυλιστηρίων με τη ζήτηση είναι η χρήση διεργασιών μετατροπής ενδιαμέσων ρευμάτων όπως αυτές που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 1.2.3. Τα περισσότερα διυλιστήρια διαθέτουν τώρα μονάδα απόσταξης υπό κενό, και τουλάχιστον έναν τύπο μονάδας μετατροπής - θερμική πυρόλυση (συμπεριλαμβανομένης ιξωδόλυσης και εξανθράκωσης), καταλυτική πυρόλυση, και/ή υδρογονοπυρόλυση - για την αύξηση της απόδοσης σε "λευκά" προϊόντα, με πυρόλυση των ανεπιθύμητων βαρέων κλασμάτων.

Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι ελκυστικοί για την παραγωγή Diesel εξαιτίας της υψηλής τους ποιότητας ανάφλεξης, αν και μπορεί να παρουσιάσουν προβλήματα στην ικανοποίηση των προδιαγραφών ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδίως αν προέρχονται από αργά πετρέλαια υψηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες. Οι διεργασίες πυρόλυσης δίνουν συστατικά ανάμιξης χαμηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες, αλλά τα gasoil από καταλυτική και θερμική πυρόλυση ενώ έχουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν χαμηλότερη ποιότητα ανάφλεξης, με αποτέλεσμα το διυλιστήριο να πρέπει να κάνει προσεκτική επιλογή των συστατικών ανάμιξης για την παρασκευή του τελικού προϊόντος.

Στην Ναυτιλία χρησιμοποιούνται 4 τύποι ναυτιλιακού diesel σύμφωνα με το ISO 8217. Η ονοματολογία των τύπων αυτών περιέχει 3 γράμματα. Το γράμμα D στην αρχή της ονομασίας υποδηλώνει πως το καύσιμο αυτό είναι προϊόν απόσταξης (Distillate fuel). Το γράμμα M δηλώνει πως πρόκειται για ναυτιλιακό καύσιμο (Marine fuel). Το τρίτο γράμμα είναι αυτό που διαφοροποιεί τους 4 αυτούς τύπους των Marine Diesel Fuels και οι οποίοι έχουν αναλυτικά ως εξής :

- DMX. Είναι καύσιμο ελαφρύ που προορίζεται αποκλειστικά για χρήση σε κινητήρες έκτακτης ανάγκης και όχι στο μηχανοστάσιο, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης (min 43 °C)
- DMA (Συνήθως ονομάζεται και MGO, Marine GasOil). Πρόκειται για καθαρό πετρέλαιο υψηλής ποιότητας από ατμοσφαιρικό απόσταγμα και χρησιμοποιείται μόνο σε μικρού μεγέθους μηχανές με όγκο εμβολισμού κάτω από 5 λίτρα ανά κύλινδρο (το ίδιο ισχύει και για το DMX). Η περιεκτικότητα του σε υπόλειμμα (residual fuel) πρέπει να είναι μηδενική , ενώ μπορεί να περιέχει σε μικρή αναλογία LC(G)O – Light Cycle Oil , προϊόν της καταλυτικής πυρόλυσης. Προς συμμόρφωση με τους νέους κανονισμούς για την προστασία του περιβάλλοντος , υπάρχουν τύποι MGO με μειωμένη περιεκτικότητα σε θείο (προϊόντα της διεργασίας αποθείωσης) , όπως το Low Sulfur MGO – LSMGO με περιεκτικότητα μικρότερη του 0,1% και το Ultra Low Sulfur MGO – ULSMGO με περιεκτικότητα μικρότερη του 0,001% ή 10 ppm (pounds per million) όπως συνηθέστερα αποκαλείται.
- DMB (Συνήθως ονομάζεται και MDO, Marine Diesel Oil). Είναι καύσιμο που είναι πιθανό και επιτρεπτό να περιέχει ίχνη υπολείμματος ύστερα από επιμόλυνση κατά τις διαδικασίες μεταφοράς. Σε σύγκριση με το DMA , έχει μικρότερο αριθμό κετανίου , μεγαλύτερη πυκνότητα και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε LC(G)O. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες που έχουν όγκο εμβολισμού μεγαλύτερο από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- DMC. Είναι καύσιμο που περιέχει σημαντική ποσότητα IFO (περίπου 10-15%). Παράγεται στα διυλιστήρια από ελαφρύτερα κλάσματα του υπολείμματος ατμοσφαιρικής απόσταξης. Μπορεί επίσης να παραχθεί με ανάμιξη (Blend) από IFO μαζί με DMA ή DMB. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες που έχουν όγκο εμβολισμού μεγαλύτερο από 5 λίτρα ανά κύλινδρο , αν και πολλές μηχανές δεν μπορούν να λειτουργήσουν αξιόπιστα με αυτό το καύσιμο , οπότε χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην ανάμιξη ώστε να αποφευχθούν προβλήματα σταθερότητας και ανάφλεξης στις ΜΕΚ.

Requirements for marine distillate fuels

Characteristic	Unit	Limit	Category ISO-F				Test method reference
			DMX	DMA	DMB	DMC ^a	
Density at 15°C	kg/m ³	max.	-	890.0	900.0	920.0	ISO 3675 or ISO 12185
Viscosity at 40°C	mm ² /s ^b	min. max.	1.40 5.50	1.50 6.00	- 11.0	- 14.0	ISO 3104 ISO 3104
Flash point	°C	min. min.	- 43	60 -	60 -	60 -	ISO 2719
Pour point (upper) ^c - winter quality - summer quality	°C	max. max.	- -	-6 0	0 6	0 6	ISO 3016 ISO 3016
Cloud point	°C	max.	-16	-	-	-	ISO 3015
Sulfur ^c	% (m/m)	max.	1.00	1.50	2.00 ^e	2.00 ^e	ISO 8754 or ISO 14596
Cetane index	-	min.	45	40	35	-	ISO 4264
Carbon residue on 10% (V/V) distillation bottoms	% (m/m)	max.	0.30	0.30	-	-	ISO 10370
Carbon residue	% (m/m)	max.	-	-	0.30	2.50	ISO 10370
Ash % (m/m)	% (m/m)	max.	0.01	0.01	0.01	0.05	ISO 6245
Appearance ^f	-	-	Clear and bright		f	-	VISUALLY
Total sediment, existent	% (m/m)	max.	-	-	0.10 ^f	0.10	ISO 10307-1
Water	% (V/V)	max.	-	-	0.3 ^f	0.3	ISO 3733
Vanadium	mg/kg	max.	-	-	-	100	ISO 14597 or IP 501 or IP 470
Aluminium plus silicon	mg/kg	max.	-	-	-	25	ISO 10478 or IP 501 or IP 470
Used lubricating oil (ULO) - Zinc - Phosphorus - Calcium	mg/kg mg/kg mg/kg	max. max. max.	- - -	- - -	- - -	The fuel shall be free of ULO ^g 15 15 30	IP 501 or IP 470 IP 501 or IP 500 IP 501 or IP 470
Hydrogen Sulfide	mg/kg	max.	2,00	2,00	2,00	2,00	IP 570
Lubricity	µm	max.	520	520	520	520	ISO 12156-1
Acid Number	mgKOH/kg	max.	0.50	0.50	0.50	0.50	ASTM D664

a Note that although predominantly consisting of distillate fuel, the residual oil proportion can be significant.

b 1 mm²/s = 1 cSt

c Purchasers should ensure that this pour point is suitable for the equipment on board, especially if the vessel operates in both the northern and southern hemispheres.

d This fuel is suitable for use without heating at ambient temperatures down to -16°C.

e A sulfur limit of 1.5 % (m/m) will apply in SOx emission control areas designated by the International Maritime Organization, when its relevant protocol enters into force. There may be local variations, for example the EU requires that sulphur content of certain distillate grades be limited to 0.1 % (m/m) in certain applications.

f If the sample is clear and with no visible sediment or water, the total sediment existent and water tests shall not be required.

g A fuel shall be considered to be free of used lubricating oils (ULOs) if one or more of the elements zinc, phosphorus and calcium are below or at the specified limits. All three elements shall exceed the same limits before a fuel shall be deemed to contain ULOs.

Πίνακας 1.11. Requirements for Marine Distillate Fuels

Στον παραπάνω πίνακα (1.11) απεικονίζονται τα είδη των Marine Distillate Fuels όπως αναλύονται στην προηγούμενη παράγραφο , μαζί με τα όρια και τις μεθόδους ανάλυσης σε κάθε μία από τις προδιαγραφές ποιότητας όπως αυτά ορίζονται από το ISO 8217:2012. Οι προδιαγραφές ποιότητας – ιδιότητες παρουσιάζονται αναλυτικά στην ενότητα 1.2.5.

1.2.4.2. Ναυτιλιακό Μαζούτ (Marine Fuel Oil).

Ο όρος μαζούτ (προέρχεται από το γαλλικό mazout) ή πετρέλαιο εξωτερικής καύσης (fuel oil) αναφέρεται σε βαριά προϊόντα τα οποία είναι υπολείμματα της απόσταξης του αργού πετρελαίου κι όχι αποστάγματα. Γενικά, το μαζούτ είναι ένα μαύρο παχύρευστο σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας υγρό που χρησιμοποιείται κυρίως σαν καύσιμο σε μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής ατμού ή ηλεκτρισμού. Αποτελεί το υπόλειμμα της αποστάξεως δηλαδή το μέρος εκείνο του φυσικού πετρελαίου, που δεν έχει αποσταχθεί ως τους 360°C. Περιέχει τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες με περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα και γι' αυτό έχει και το σχετικά μεγαλύτερο ειδικό βάρος (0,90-1,00). Περιέχει ακόμα πολλές από τις προσμίξεις του φυσικού πετρελαίου γι' αυτό και χρησιμοποιήθηκε κυρίως σε μηχανές εξωτερικής καύσεως (ατμομηχανές). Σήμερα όμως, λόγω του χαμηλού κόστους του, είναι το κατ' εξοχήν καύσιμο των πετρελαιομηχανών του Εμπορικού Ναυτικού. Οι προδιαγραφές της αγοράς θέτουν περιορισμούς κυρίως στο ιξώδες και την περιεκτικότητα σε θείο.

Στα πρώτα χρόνια της ιστορίας του πετρελαίου, το βασικό προϊόν ήταν η κηροζίνη που χρησιμοποιούταν σε λάμπες φωτισμού. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης αρχικά πετιόταν. Γρήγορα όμως βρήκε χρήση σαν καύσιμο λεβητών, αντικαθιστώντας την επικίνδυνη και αντικοινωνική χρήση αργού πετρελαίου. Η αύξηση της ζήτησης βενζίνης είχε σαν αποτέλεσμα την εισαγωγή της θερμικής πυρόλυσης στα διυλιστήρια. Με τη θερμική πυρόλυση μειώθηκε σημαντικά η διαθέσιμη ποσότητα υπολείμματος και η παρασκευή των καυσίμων για λέβητες γινόταν με ανάμιξη των υπαρχόντων ατμοσφαιρικών υπολειμμάτων με τα πολύ βαριά υπολείμματα (πίσσεσ) της θερμικής πυρόλυσης. Η εισαγωγή της καταλυτικής πυρόλυσης "απαίτησε" την απόσταξη υπό κενό του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης για να παραχθεί η απαιτούμενη τροφοδοσία αυτών των μονάδων. Το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό είναι πολύ βαρύ για να διατεθεί ως έχει. Έτσι προέκυψε η ανάγκη της ανάμιξης των βαρέων υπολειμμάτων με αποστάγματα, ούτως ώστε το τελικό προϊόν να έχει την επιθυμητή ρευστότητα. Η εισαγωγή της ιξωδόλυσης έλυσε εν μέρει το πρόβλημα, αφού με ήπια θερμική πυρόλυση παράγει σημαντικές ποσότητες υπολείμματος με ικανοποιητικό ιξώδες. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται σημαντικά η ποσότητα των ελαφρών προϊόντων που πρέπει ν' αναμιχθούν με τα υπολείμματα.

Τα βασικά συστατικά για την παρασκευή των μαζούτ, είναι τα βαριά υπολείμματα από όλες τις διεργασίες. Στα σύγχρονα διυλιστήρια το υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης (Straight Run) είναι σπάνιο επειδή υφίσταται περαιτέρω διεργασίες για την αύξηση της παραγωγής λευκών προϊόντων. Το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό είναι πολύ βαρύ και δε μπορεί να ικανοποιήσει τις προδιαγραφές της αγοράς. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται εν μέρει με ιξωδόλυση των βαρέων υπολειμμάτων, όπως προαναφέρθηκε,

αλλά η πιο συνήθης πρακτική είναι η ανάμιξη των βαρέων υπολειμμάτων με ελαφρά συστατικά, ώστε το τελικό προϊόν να έχει το επιθυμητό ιξώδες. Προτιμάται η χρήση gasoil που προέρχονται από πυρολυτικές διεργασίες, λόγω της κακής τους ποιότητας για την παραγωγή diesel. Για λόγους ασφαλείας αποκλείεται η χρήση ελαφρών συστατικών της κλάσης της βενζίνης και της κηροζίνης τα οποία ενδέχεται να μειώσουν το Flash Point σε επίπεδα κατώτερα του ορίου.

Επειδή το κόστος αποθείωσης των υπολειμμάτων είναι πολύ υψηλό και η τιμή του τελικού προϊόντος είναι χαμηλή, για την παρασκευή μαζούτ χαμηλού θείου (LSFO) χρησιμοποιείται υπόλειμμα απόσταξης αργού πετρελαίου χαμηλού θείου.

Γενικά συναντώνται τα παρακάτω είδη ως Bunker Fuel Oils:

HFO – Heavy Fuel Oil. Είναι όμοιο με το βαρύ υπόλειμμα που καταναλώνεται από μεγάλες εργοστασιακές μονάδες αλλά χρησιμοποιείται μετά από ανάμιξη με άλλα ναυτιλιακά καύσιμα και όχι αυτούσιο. Η ποιότητα του εξαρτάται ως επί το πλείστον από την ποιότητα του αργού πετρελαίου από το οποίο παρασκευάστηκε.

IFO – Intermediate Fuel Oil. Αποτελεί μίξη HFO με Distillate Oil σε περιεκτικότητα από 2 έως 12% περίπου, ανάλογα με το επιθυμητό τελικό ιξώδες του προϊόντος. Μπορεί επίσης να περιέχει LCO ή HCO.

MFO – Medium Fuel Oil. Είναι HFO σε ανάμιξη με MGO σε ποσοστό μικρότερο από αυτό που περιέχει το IFO.

LSFO – Low Sulfur Fuel Oil. Είναι Fuel Oil που πληρεί τις προδιαγραφές του κανονισμού 14 του ANNEX VI της MARPOL για τις περιοχές SECA, και ο οποίος θέτει όριο μικρότερο του 0,1% (1% μέχρι πρότινος) σε περιεκτικότητα σε θείο σε αντίθεση με τα συμβατικά F.O. που έχουν προδιαγραφή το 3,5%.

Για τις ανάγκες της αγοράς που απαιτεί διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά για διαφορετικούς τύπους μηχανών, υπάρχουν 10 διαφορετικοί τύποι ναυτιλιακού μαζούτ, στην ονοματολογία των οποίων το γράμμα R στην αρχή της ονομασίας υποδηλώνει πως το καύσιμο είναι υπόλειμμα (Residual fuel) και το γράμμα M, ομοίως με τους τύπους για το Diesel, δηλώνει πως πρόκειται για ναυτιλιακό καύσιμο (Marine fuel). Το τρίτο γράμμα έχει μία κλίμακα που συμβαδίζει με το αυξανόμενο ειδικό βάρος, ενώ παράλληλα ο αριθμός που συνοδεύει κάθε τύπο υποδηλώνει το μέγιστο κινηματικό ιξώδες του συγκεκριμένου τύπου στους 50 °C και σε μονάδες cSt.

Στον πίνακα που ακολουθεί (1.12) απεικονίζονται τα είδη των Marine Residual Fuels όπως αναλύονται στην προηγούμενη παράγραφο, μαζί με τα όρια και τις μεθόδους ανάλυσης σε κάθε μία από τις προδιαγραφές ποιότητας όπως

αυτά ορίζονται από το ISO 8217:2012. Οι προδιαγραφές ποιότητας – ιδιότητες παρουσιάζονται αναλυτικά στην ενότητα 1.2.5. {6}, {12}, {13}, {14}

Characteristic		Unit	Limit	Category ISO-F-												Test method reference						
				RMA			RMB			RMD			RME				RMG			RMK		
				10 ^a	30	80	180	180	380	380,0	500,0	700,0	180,0	180,0	380,0		380,0	500,0	700,0	380,0	500,0	700,0
Kinematic viscosity at 50 °C ^b		mm ² /s	max.	10,00	30,00	80,00	180,0	180,0	80,00	180,0	180,0	380,0	380,0	500,0	700,0	380,0	500,0	700,0	ISO 3104			
Density at 15 °C		kg/m ³	max.	920,0	960,0	975,0	991,0	991,0	920,0	960,0	975,0	991,0	991,0	991,0	991,0	1010,0	1010,0	1010,0	ISO 3675 or ISO 12185			
CCAI		—	max.	850	860	860	860	860	850	860	860	860	860	860	860	870	870	870				
Sulfur ^c		mass %	max.	Statutory requirements															ISO 8754 ISO 14596			
Flash point		°C	min.	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	ISO 2719			
Hydrogen sulfide		mg/kg	max.	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	IP 570			
Acid number ^d		mg KOH/g	max.	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	ASTM D664			
Total sediment aged		mass %	max.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	ISO 10307-2			
Carbon residue: micro method		mass %	max.	2,50	10,00	14,00	15,00	15,00	2,50	10,00	14,00	15,00	15,00	15,00	15,00	20,00	20,00	20,00	ISO 10370			
Pour point (upper) ^e	winter quality	°C	max.	0	0	30	30	30	0	0	30	30	30	30	30	30	30	30	ISO 3016			
	summer quality	°C	max.	6	6	30	30	30	6	6	30	30	30	30	30	30	30	30	ISO 3016			
Water		volume %	max.	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	ISO 3733			
Ash		mass %	max.	0,040	0,070	0,070	0,070	0,070	0,040	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,100	0,150	0,150	0,150	ISO 6245			
Vanadium		mg/kg	max.	50	150	150	150	150	50	150	150	150	150	150	150	450	450	450	IP 501, IP 470 or ISO 14597			
Sodium		mg/kg	max.	50	100	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	IP 501 IP 470			
Aluminium plus silicon		mg/kg	max.	25	40	40	40	40	25	40	40	40	40	40	60	60	60	60	IP 501, IP 470 or ISO 10478			
Used lubricating oils (ULO): - calcium and zinc; or - calcium and phosphorus		mg/kg	—	The fuel shall be free from ULO. A fuel shall be considered to contain ULO when either one of the following conditions is met: — calcium > 30 and zinc > 15; or — calcium > 30 and phosphorus > 15															IP 501 or IP 470 IP 500			

Πίνακας 1.12. Requirements for Marine Residual Fuels

1.2.5. Ιδιότητες των Ναυτιλιακών Καυσίμων.

Στην ενότητα αυτή , αναλύονται οι ιδιότητες των ναυτιλιακών καυσίμων καθώς επίσης και οι περιπτώσεις όπου κάποια από τις προδιαγραφές αυτές βρίσκεται εκτός των επιτρεπτών ορίων με τα πιθανά προβλήματα που μπορεί να προκληθούν στο σύστημα πρόωσης του πλοίου ή στο σύστημα διακίνησης του καυσίμου στο πλοίο το οποίο και περιγράφεται στην ενότητα 2.2.4.

1.2.5.1 Πυκνότητα (Density)

Η πυκνότητα ορίζεται ως ο λόγος της μάζας μιας ουσίας προς τον όγκο αυτής σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο SI είναι τα kg/m³.

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

Η πυκνότητα των μαζούτ μετριέται μεταξύ 50 °C και 60 °C ώστε το δείγμα να είναι πλήρως ομογενοποιημένο και ρευστό και έπειτα διορθώνεται και αναφέρεται στους 15 °C. Η διόρθωση γίνεται με συντελεστές διόρθωσης που έχουν δημοσιευτεί από τους επίσημους φορείς τυποποίησης (ASTM, IP, ISO) με συνηθέστερο τον “ASTM Table 53B for Generalized Products”. Η πυκνότητα των Diesel μετριέται κατευθείαν στους 15 °C.

Εκτός από την πυκνότητα , μπορεί να μετρηθεί και το σχετικό ειδικό βάρος στους 60 °F (15,6 °C) ή Βάρος API , κλίμακα η οποία έχει ορισθεί από το American Petroleum Institute.

Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Η σχέση για την πυκνότητα ανάλογα με την κατηγορία είναι:

παραφινικοί < ναφθενικοί < αρωματικοί

Η πυκνότητα είναι σημαντικό να μην υπερβαίνει το ανώτατο όριο (δεν υπάρχει κατώτατο) ώστε να διασφαλίζεται η σωστή περιεκτικότητα σε επιθυμητούς υδρογονάνθρακες και παράλληλα η καλή ποιότητα καύσης , ειδικά στα καύσιμα χαμηλού ιξώδους. Επίσης διασφαλίζεται η σωστή λειτουργία στους φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες (purifier) και ο διαχωρισμός από το νερό , για αυτό και η τιμή 991 kg/m³ στα περισσότερα καύσιμα είναι το άνω όριο ώστε να γίνεται σωστός διαχωρισμός του νερού (πυκνότητα 1000 kg/m³) από το καύσιμο. Πάντως η τεχνολογία σήμερα έχει επιτρέψει ακόμα και τον διαχωρισμό του νερού σε καύσιμα πυκνότητας έως 1010 kg/m³.

1.2.5.2 Ιξώδες (Viscosity)

Το ιξώδες ορίζεται ως αντίσταση του ρευστού σε διάτμηση ή ροή και αποτελεί ένα μέτρο των δυνάμεων συνεκτικότητας ή τριβών που παρουσιάζει το καύσιμο ή αλλιώς , ένα μέτρο της εσωτερικής του αντίστασης στη ροή. Ορίζονται δύο είδη μέτρησης του ιξώδους , το δυναμικό και το κινηματικό.

Το δυναμικό ιξώδες αναφέρεται και ως απόλυτο ιξώδες και είναι η επαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφανείας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζοντίου επιπέδου ως προς ένα άλλο σταθερό σε σταθερή ταχύτητα αφού το ρευστό έχει διανύσει κάποια απόσταση. Η μονάδα του δυναμικού ιξώδους είναι το Poise (P) το οποίο ισούται με $1 \frac{gr}{cm \cdot sec}$

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

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

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

$$1 S = \frac{cm^2}{sec} = 10^{-4} \frac{m^2}{sec}$$

Η υποδιαίρεση του είναι τα cSt και ισχύει :

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

Στα μαζούτ , για να είναι νευτώνια ρευστά όπως απαιτεί η μέθοδος, το ιξώδες τους μετρείται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία η οποία είναι 50 °C. Για τα καύσιμα Diesel η θερμοκρασία μέτρησης και αναφοράς του ιξώδους είναι οι 40 °C.

Η τιμή του ιξώδους εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται το ιξώδες μειώνεται, ενώ όσο αυξάνεται η πίεση το ιξώδες αυξάνεται. Το ιξώδες μεταβάλλεται σημαντικά με τη θερμοκρασία και η μεταβολή του ιξώδους σε σχέση με τη θερμοκρασία δίνεται με την ακόλουθη σχέση (νόμος του Walther):

$$\log \log (\nu + 0.7) = A + B \cdot \log T$$

όπου: ν = κινηματικό ιξώδες (cSt) , T = θερμοκρασία (σε $K = ^\circ C + 273,15$) και A, B = σταθερές. Οι σταθερές A και B υπολογίζονται αν είναι γνωστό το ιξώδες του καυσίμου σε δύο θερμοκρασίες.

Όπως έχει προαναφερθεί, τα μαζούτ παρασκευάζονται συνήθως με την ανάμιξη ενός υπολείμματος με ένα ελαφρύτερο συστατικό. Επειδή το ελαφρύτερο συστατικό έχει σημαντικά χαμηλότερη τιμή από το βαρύτερο, είναι ιδιαίτερα σημαντική η γνώση της σχέσης που δίνει το ιξώδες του μίγματος από τα ιξώδη των συστατικών και την αναλογία ανάμιξης. Η σχέση, η οποία είναι εμπειρική κι έχει εξαχθεί από στατιστική επεξεργασία πάρα πολλών μετρήσεων, είναι η εξής:

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

όπου: x = αναλογία ανάμιξης του συστατικού χαμηλού ιξώδους ($x = A/(A+B)$)

V_A = κινηματικό ιξώδες του συστατικού χαμηλού ιξώδους (cSt)

V_B = κινηματικό ιξώδες του συστατικού υψηλού ιξώδους (cSt)

V_M = κινηματικό ιξώδες του μίγματος (cSt)

Η σχέση αυτή ισχύει όταν το ιξώδες και των τριών συστατικών αναφέρεται στην ίδια θερμοκρασία.

Στην αγορά των μαζούτ χρησιμοποιούνται ακόμη τιμές ιξώδους μετρημένες με διαφορετικές μεθόδους. Οι μέθοδοι αυτές είναι εμπειρικές και μετρούν το χρόνο ροής του δείγματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία στον αντίστοιχο υποδοχέα. Οι πιο γνωστές μέθοδοι είναι οι Saybolt (Universal και Furol), Redwood (I και II) και Engler.

Το ιξώδες είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα που επηρεάζει τον ατομισμό του καυσίμου, δηλαδή τη διάσπασή του σε πολύ μικρά σταγονίδια στο ακροφύσιο (injection) του καυστήρα. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες, τόσο δυσκολότερος είναι ο ατομισμός και κατ' επέκταση ελλιπή η καύση του καυσίμου και η απόδοση του, ενώ παράλληλα σχηματίζονται και επικαθήσεις. Γι' αυτό το λόγο τα μαζούτ υφίστανται πάντα προθέρμανση πριν οδηγηθούν στον καυστήρα, ενώ πρέπει ταυτόχρονα το κινηματικό ιξώδες του καυσίμου να είναι τέτοιο ώστε το καύσιμο να έχει κατάλληλο ιξώδες μετά την προθέρμανση που να μπορεί να αποδώσει σωστά μέσα στον κινητήρα.

1.2.5.3. Σημείο Θόλωσης (Cloud Point)

Σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία, ύστερα από ψύξη κάτω από ειδικές συνθήκες, το καύσιμο γίνεται θολό ή νεφελώδες λόγω εμφάνισης κρυστάλλων. Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες, και ειδικότερα οι μεγαλομοριακοί, είναι οι πρώτοι που παγώνουν λόγω του υψηλού σημείου ροής τους, δημιουργώντας κρυστάλλους οι οποίοι διαχωρίζονται από το καύσιμο. Αξίζει να σημειωθεί πως η εμφάνιση των κρυστάλλων δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής του καυσίμου.

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

1.2.5.4. Σημείο Ροής (Pour Point)

Σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο μπορεί να ρέει, όταν αυτό ψύχεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Κάτω από αυτή την θερμοκρασία η ροή του καυσίμου είναι πολύ δύσκολη ή ακόμα και αδύνατη. Οι απαιτήσεις είναι αυστηρότερες για την περίοδο Οκτώβριο έως Μάιο λόγω των μειωμένων θερμοκρασιών περιβάλλοντος που επικρατούν στο Βόρειο ημισφαίριο εκείνη την περίοδο.

Η πρακτική σημασία του σημείου ροής των μαζούτ είναι πολύ μικρή. Ο λόγος είναι ότι για να καεί ένα μαζούτ, πρέπει να προθερμανθεί για να αποκτήσει το επιθυμητό ιξώδες. Οι θερμοκρασίες προθέρμανσης είναι υψηλότερες του σημείου ροής του καυσίμου, εξασφαλίζοντας έτσι τη ρευστότητά του. Άλλωστε, το μαζούτ ακόμη και πολλούς βαθμούς πάνω από το σημείο ροής του δεν πληρεί τις προδιαγραφές του κατασκευαστή του κινητήρα για την έγχυση στον θάλαμο οπότε η θέρμανση του μαζούτ σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες είναι απολύτως απαραίτητη για να οδηγηθεί στους εγχυτήρες όπου θα ψεκαστεί στους κυλίνδρους. Το ίδιο φυσικά ισχύει και για την αποθήκευση του και ειδικότερα για την διακίνηση του, όπου απαιτείται θέρμανση και διατήρηση του σε θερμοκρασία (συγκριτικά με το εκάστοτε περιβάλλον) που το καθιστά κατάλληλο για μεταφορά. Το Pour Point του μαζούτ εξαρτάται κατά πολύ από το αργό πετρέλαιο από το οποίο προήλθε, ενώ επίσης, τα Straight-run Residuals (υπολείμματα ατμοσφαιρικής απόσταξης) τείνουν να έχουν υψηλότερο Pour Point από τα Cracked Residuals (υπολείμματα πυρολυτικών διεργασιών).

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

Το σημείο ροής στην ουσία, δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες.

Το πρόβλημα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι ότι δίνουν δύο ακραίες θερμοκρασίες: αυτή της εμφάνισης των πρώτων κρυστάλλων παραφίνης και αυτή στην οποία η διαχωρισμένη παραφίνη δεν επιτρέπει στο

καύσιμο να είναι ρευστό. Καμία από τις δύο δοκιμές δε δίνει την ενδιάμεση θερμοκρασία στην οποία η ποσότητα της παραφίνης είναι ικανή να εμποδίσει τη ροή σε ένα σύστημα τροφοδοσίας κινητήρα ή καυστήρα. Το σημείο θόλωσης υποεκτιμά τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου, ενώ αντίθετα το σημείο ροής τις υπερεκτιμά. Υπάρχουν δηλαδή περιπτώσεις όπου τα καύσιμα είναι λειτουργικά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου θόλωσης, αλλά παύουν να είναι σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου ροής. Σαν όριο λειτουργικότητας ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ικανοποιητική λειτουργία του κινητήρα.

Η αδυναμία του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής να προβλέψουν την ικανότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες έκανε επιτακτική την ανάγκη ύπαρξης μίας δυναμικής μεθόδου δοκιμής που θα προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point, CFPP) χρησιμοποιείται ευρέως γι' αυτό το σκοπό στα Distillate Fuels. Στη μέθοδο αυτή, το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. Μετريέται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία ποσότητα 20 ml καυσίμου μπορεί να περάσει μέσω του φίλτρου σε λιγότερο από 60 sec, κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου. Συνήθως, σε Distillate Fuels τα οποία δεν περιέχουν αντιπαγωτικά πρόσθετα (ρυθμιστές παραφίνης), το CFPP είναι περίπου 3 °C χαμηλότερο του Cloud Point, ενώ όταν υπάρχουν πρόσθετα, η διαφορά αυτή είναι άγνωστη. Δεδομένου ότι σχεδόν πάντα δεν γνωρίζουμε εάν το καύσιμο που μας αφορά έχει πρόσθετα ή όχι, για τον λόγο αυτόν η ανάλυση του CFPP, παρ' όλο που δεν βρίσκεται στο ISO 8217 και δεν απαιτείται για τα ναυτιλιακά Distillate Fuels την στιγμή που χρησιμοποιείται για τα diesel των μηχανολογικά πιο λεπτομερών και ευαίσθητων μηχανών που χρησιμοποιούν π.χ. τα αυτοκίνητα, θα έδινε μια καλύτερη ένδειξη για την θερμοκρασία της σωστής λειτουργικότητας των ναυτιλιανών Distillate Fuels, παρέχοντας έτσι μεγαλύτερη αξιοπιστία ειδικά σε πλοία που κινούνται σε ψυχρά κλίματα. Παρεπιπτόντως, θα έλυνε κατά πάσα πιθανότητα και το ερώτημα που τέθηκε προηγουμένως για την ύπαρξη ή όχι αντιπαγωτικού προσθέτου στο καύσιμο.

Όπως αναφέρθηκε και στο μαζούτ (το οποίο κατά κανόνα θερμαίνεται), οι παραπάνω ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι σημαντικό, ειδικά για το Diesel, να διατηρούνται εντός προδιαγραφών ειδικά σε ψυχρές περιόδους και ψυχρά κλίματα, ως επί το πλείστον για να μην υπάρχουν προβλήματα στην διακίνηση και την μεταφορά του καυσίμου από την στιγμή που θα παραχθεί έως και το τελικό στάδιο της κατανάλωσης - καύσης μέσα στον κινητήρα.

1.2.5.5. Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)

Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία , ύστερα από θέρμανση υπό πρότυπες συνθήκες , αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου όταν αυτό έρθει σε επαφή με φλόγα και ξανασβήνει όταν η φλόγα απομακρυνθεί. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με τη μετωπική πτητικότητα του καυσίμου, και καθορίζει εν μέρει τα ελαφρύτερα συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Όταν το καύσιμο έρχεται σε επαφή με τον αέρα , ένα μέρος εξατμίζεται και οι ατμοί του καυσίμου δημιουργούν μίγμα ατμών/αέρα. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του Flash Point , οι ατμοί δεν είναι αρκετοί για να υποστηρίξουν συνθήκες καύσης , ενώ όσο το καύσιμο θερμαίνεται , η αναλογία των ατμών στο μίγμα αυξάνεται και όταν ξεπεραστεί το σημείο ανάφλεξης η αναλογία των ατμών στο μίγμα είναι αρκετή και ευνοϊκή για καύση παρουσία σπινθήρα.

Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μία προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς καθώς η πιθανή εμφάνιση σπινθήρα λόγω πιθανής ύπαρξης στατικού ηλεκτρισμού μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητη ανάφλεξη και έκρηξη. Ειδικά στο Fuel Oil το οποίο θερμαίνεται για λόγους ομαλής ροής, πρέπει να βρίσκεται μια μέση θερμοκρασία (συνήθως κοντά στους 50 °C) ανάμεσα στις προδιαγραφές αυτές η οποία να εξυπηρετεί την διακίνηση του καυσίμου αλλά και την ασφάλεια. Επίσης, το Flash point αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά (π.χ. βενζίνη με Flash Point κοντά στους 0 °C).

Πέραν του σημείου ανάφλεξης , υπάρχει το Σημείο Καύσεως το οποίο είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αναφλέγεται όταν το πλησιάσει φλόγα και εξακολουθεί να φλέγεται όταν η φλόγα απομακρυνθεί. Το σημείο αυτό είναι μεγαλύτερο του σημείου ανάφλεξης μέχρι και κατά 60 °C.

Επίσης, υπάρχει το Σημείο Αυτανάφλεξης το οποίο ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αναφλέγεται μόνο του υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η ποιότητα ανάφλεξης είναι η σημαντικότερη ιδιότητα του καυσίμου Diesel , σε σχέση με τη χρήση του σε κινητήρες. Με τον όρο ποιότητα ανάφλεξης εννοείται η ευκολία με την οποία αυτανάφλεγεται το καύσιμο. Για τη μέτρηση της ποιότητας ανάφλεξης έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο μηχανικές όσο και φυσικοχημικές μέθοδοι. Η ποιότητα ανάφλεξης συσχετίζεται άμεσα με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο. Η κατάταξη των τύπων υδρογονανθράκων ανάλογα με την ποιότητα ανάφλεξής τους είναι:

αρωματικοί<ναφθενικοί<ισοπαραφινικοί<παραφινικοί

Αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα του μορίου αυξάνει την τάση του για αυτανάφλεξη.

1.2.5.6. Περιεκτικότητα σε Θείο (Sulfur Content)

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου απ' το οποίο προήλθε. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο σαν ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες, και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Εκφράζεται σε ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος (% (m/m)) και η μέτρηση του βασίζεται σε φθορισμό ακτίνων Χ.

Ειδικότερα στα Distillate Fuels , η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης, οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής για να μπορέσουν να επιτύχουν τα αυστηρά όρια που ισχύουν. Στα Residual Fuels , λόγω της χαμηλής τιμής τους δεν συμφέρει η διαδικασία της αποθείωσης οπότε η παρασκευή low sulfur residual fuels (sulfur content < 1%) βασίζεται περισσότερο στην χρήση Crude Oil χαμηλού θείου ως πρώτη ύλη. Η αποθείωση είναι ιδιαίτερα δύσκολη όσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού καυσίμου που πρέπει να επιτευχθεί. Αυτό συμβαίνει επειδή στα τελευταία στάδια της αποθείωσης πρέπει να απομακρυνθεί το θείο από τα διβενζοθειοφάνια που εμφανίζουν το μικρότερο βαθμό μετατροπής σε ηπιότερες συνθήκες κατεργασίας.

Το θείο είναι ανεπιθύμητο επειδή κατά την καύση του μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου SO₂ που είναι όξινο και διαβρωτικό, ενώ επίσης συμβάλλει στο φαινόμενο της όξινης βροχής. Το πρόβλημα γίνεται οξύτερο όταν σχηματιστεί τριοξείδιο του θείου SO₃ που με τους υδρατμούς των καυσαερίων γίνεταιθεικό οξύ, που επιτείνει τα προβλήματα διάβρωσης, ενώ μειώνει και το βαθμό απόδοσης της μηχανολογικής εγκατάστασης επειδή τα καυσαέρια εγκαταλείπουν την εγκατάσταση σε υψηλή θερμοκρασία για ν' αποφευχθεί η συμπύκνωση των όξινων καυσαερίων κι έτσι χάνεται πολύτιμη θερμική ισχύς.

Τα τελευταία χρόνια δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στην προδιαγραφή αυτή για περιβαλλοντικούς κυρίως λόγους , με τα όρια τα οποία ορίζει το Annex VI (εισήχθη το 1997 με σκοπό τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα καυσαέρια των πλοίων) της συνθήκης MARPOL 73/78 να γίνονται ολοένα και πιο αυστηρά. Για τις περιοχές SECA (SO_x Emission Control Areas) τα όρια είναι ακόμα πιο αυστηρά καθώς πρόκειται για ευαίσθητες περιοχές όπου προέχει η διατήρηση της ρύπανσης σε πολύ χαμηλά επίπεδα για την προστασία της υγείας των κατοίκων.

Για την κίνηση των πλοίων εκτός SECA , το όριο περιεκτικότητας για τα Distillate Marine Fuels είναι στο 1,5% σύμφωνα με το ISO 8217 , ενώ στα Residual Marine Fuels , και σύμφωνα με τους ισχύοντες περιβαλλοντικούς κανονισμούς , είναι στο 3,5% (από Ιανουάριο του 2012) για εμπορικά πλοία και 1,5% για επιβατικά πλοία γραμμής (Ro-Pax) . Το όριο όμως αυτό

πρόκειται να αλλάξει από τον Ιανουάριο του 2020 σε 0,5% για όλα. Για τα Distillate Fuels είναι εύκολα εφαρμόσιμο λόγω της διεργασίας υδρογονοαποθείωσης η οποία έχει φτάσει το θείο στα Diesel σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα εδώ και χρόνια (ακόμα και σε πλήρη αποθείωση).

Στα residual fuels όμως θα περιοριστεί αναγκαστικά κατά πολύ η χρήση των τωρινών Heavy Fuel Oils , και θα αντικατασταθεί από ελαφρύτερα Light Fuel Oils που βασίζονται σε μίξη υπολείμματος με ελαφρύτερα αποθειωμένα προϊόντα διαφόρων διεργασιών. Αν τα αποθέματα σε τέτοια καύσιμα κριθούν ανεπαρκή , τότε η εφαρμογή του ορίου αυτού μπορεί να αναβληθεί για το 2025.

Για την κίνηση των πλοίων εντός SECA (αλλά και για κίνηση σε ποταμούς – inland waterways) το όριο είναι ενιαίο στο 0,1% , όριο το οποίο ισχύει και για το καύσιμο που καταναλώνεται όταν το πλοίο είναι σε λιμάνι ή αγκυροβολημένο (π.χ. για ηλεκτρική ενέργεια) περίπτωση όπου χρησιμοποιείται κυρίως MGO. Το όριο για περίπτωση κίνησης εντός SECA , άρχισε να εσχύει από την 1^η Ιανουαρίου 2015 (από 1% που ήταν , με ευρεία χρήση του L.S.F.O.) , με τους περισσότερους αγοραστές να εμμένουν στην χρήση του γνωστού MGO 0,1% λόγω χαμηλής τιμής του πετρελαίου κατά την πρώτη περίοδο εφαρμογής του μέτρου , παρ' όλο που υπάρχει στην αγορά ακόμα και Ultra Low Sulfur Fuel Oil (στην ουσία πρόκειται για Heavy Vacuum Gasoil) που τηρεί το όριο του 0,1% και που όμως δεν είναι ακόμα πλήρως εμπιστεύσιμο ως προς την λειτουργία του.

Στον πίνακα 1.13 που ακολουθεί συνοψίζονται τα όρια περιεκτικότητας σε θείο ανά χρονολογία εφαρμογής και ανα κατηγορία περιοχής χρήσης.

Sulphur content summary table				
	2011	2012 →	2015 →	2020 →
Ships at berth	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
Inland waterways	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
Outside SECAs	4.5%	3.5%	3.5%	0.5%
Inside SECAs	1%	1%	0.1%	0.1%
Ro-Pax (outside SECAs)	1.5%	1.5%	1.5%	0.5%

Πίνακας 1.13 – Σύνοψη ορίων περιεκτικότητας σε θείο

Αντίστοιχες ελεγχόμενες περιοχές είναι οι NECA (NO_x Emission Control Areas) που σχετίζονται με τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου , οι οποίες όμως δεν εξαρτώνται τόσο από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο , η οποία είναι σε χαμηλά επίπεδα , αλλά περισσότερο από μηχανολογικούς παράγοντες , την λειτουργία του κινητήρα και την παρουσία καταλυτών ή άλλων συστημάτων στα σημεία εξόδου των καυσαερίων. Γι αυτό άλλωστε και δεν υπάρχει ακόμα επίσημη οριοθέτηση στην περιεκτικότητα των Marine Fuels σε άζωτο.

1.2.5.7. Περιεκτικότητα σε Νερό (Water) και Υπόσθημα (Total Sediment)

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

Η ύπαρξη του δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα στον κινητήρα, αφού το νερό συμβάλει στο σχηματισμό ιζήματος, διαβρώνει τις δεξαμενές, τις σωληνώσεις καθώς και τους εγχυτήρες. Επιπλέον προκαλεί καθυστέρηση στην ταχύτητα της καύσης με συνέπεια τα μόρια να καίγονται όταν χτυπούν στα τοιχώματα και την κορώνα των εμβόλων, προκαλώντας κρουστικά φορτία. Επίσης δημιουργεί οικονομικής φύσεως προβλήματα όπως η μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου που ως επακόλουθο έχει την μείωση της αποδιδόμενης ισχύος της μηχανής. Επιπρόσθετα με την αγορά του καυσίμου αγοράζεται και ένα ποσοστό του νερού το οποίο είναι ανεπιθύμητο και για το οποίο πρέπει να ξοδευτεί ενέργεια, χρόνος και χρήμα ώστε να γίνουν διεργασίες στις εγκαταστάσεις ή πάνω στο πλοίο για να απομακρυνθεί.

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί εντελώς από τα Diesel. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς. Η ύπαρξη νερού στο καύσιμο υποβοηθά την ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων που μπορεί να οδηγήσουν σε φραγή των φίλτρων καυσίμου. Επιπροσθέτως, ο σχηματισμός γαλακτωμάτων του καυσίμου με νερό μπορεί να δώσει μια θολότητα στην εμφάνιση του καυσίμου, κάτι που προκαλεί προβλήματα διάθεσής του στην αγορά. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων.

Το υπόσθημα που εμφανίζεται στα Diesel είναι κυρίως ανόργανης προέλευσης: σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης. Οργανικό υπόσθημα μπορεί να εμφανιστεί από βακτηριδιακή δράση ή από την συσσωμάτωση ολεφινών από πυρολυμένα gasoil, μια ανεπιθύμητη αντίδραση υποβάθμισης των υδρογονανθράκων στο καύσιμο που γίνεται με την πάροδο του χρόνου. Η τάση σχηματισμού τέτοιων ιζημάτων εξετάζεται ως Oxidation Stability.

Στα μαζούτ το νερό δεν μπορεί επίσης να απομακρυνθεί εντελώς από το καύσιμο (δυσκολότερο από ότι στα Diesel) με απλές μεθόδους επειδή έχει παραπλήσια πυκνότητα με αυτά. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο ομοίως κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς.

Το υπόσθημα που εμφανίζεται στα μαζούτ είναι ή ανόργανης προέλευσης, δηλαδή σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης, ή οργανικής από τη συσσωμάτωση ολεφινών από πυρολυμένα gasoil. Το πρόβλημα του υποσθηματος είναι πιο έντονο όταν το μαζούτ έχει προέλθει

από ανάμιξη ενός βαρέος υπολείμματος πυρολυτικών διεργασιών με gasoil από ατμοσφαιρική απόσταξη. Γενικά , σε τέτοιες περιπτώσεις ανάμιξης στα Residual Fuels όπου ένα βαρύ υπόλειμα με υψηλό αριθμό ασφατενίων αναμιγνύεται με ελαφρύτερα προϊόντα για διόρθωση του ιξώδους , της πυκνότητας και άλλων προδιαγραφών , παρατηρείται συχνά διαχωρισμός βαρέων συστατικών (πίσσα) λόγω ασυμβατότητας μεταξύ των υδρογονανθράκων που υπάρχουν στα δύο συστατικά. Η ασυμβατότητα αυτή δυσχεραίνει όταν τα ελαφρά αυτά προϊόντα προέρχονται απο συμπληρωματικές διεργασίες διαχωρισμού (π.χ. πυρολιτικές) γεγονός που κάνει τα συστατικά τους να είναι πιο ασταθή. Η αρμονία της συνύπαρξης των συστατικών και η τάση για τέτοιου είδους διαχωρισμό και σχηματισμό υποστήματος σε μίγματα Marine Residual Fuels μπορεί να εξεταστεί και με την ανάλυση του Compatibility.

Ιζήματα ανόργανης προέλευσης είναι τα αδιάλυτα υπολείμματα όπως άμμος ρύποι και σκουριά που δεν προέρχονται από το καύσιμο , ή ανόργανη ύλη που υπάρχει στο αργό πετρέλαιο αλλά απομακρύνεται πριν την ατμοσφαιρική απόσταξη. Το ίζημα είναι σημαντικό στο καύσιμο και στην σταθερότητα του καθώς την επηρεάζει αρνητικά. Σταθερότητα (Fuel Oil Stability) ενός καυσίμου μπορεί να οριστεί ως η δυνατότητα να παραμένει αμετάβλητο παρά τις καταστάσεις που μπορούν να προκαλέσουν την αλλαγή του. Ένα μίγμα θεωρείται πως είναι ομοιογενές δηλαδή έχει τις ίδιες ιδιότητες σε κάθε σημείο του αμέσως μετά την παρασκευή του και παραμένει το ίδιο μετά την αποθήκευση του και την μεταφορά του. Αντίθετα ένα μη σταθερό καύσιμο είναι αυτό που κατά την πάροδο του χρόνου ή με την αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζει ασφατικά (ασφαλτένια) ή ανθρακούχα αποθέματα (Total Sediment Aged).

Τα ασφατένια αποτελούν το κλάσμα του αργού πετρελαίου που είναι αδιάλυτο σε ελαφρούς παραφινικούς διαλύτες και διαλυτό σε θερμό τολουόλιο. Αποτελούν ένα πολύπλοκο μίγμα πολυκυκλικών συμπλεγμάτων τα οποία περιέχουν ετεροάτομα. Έχουν σκούρο χρώμα και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο τήξης. Περιέχουν σημαντικό ποσοστό θείου, αζώτου και οξυγόνου και σε μικρότερα ποσοστά βαριά μέταλλα, όπως σίδηρο, νικέλιο και βαννάδιο. Τα ασφατένια είναι ανεπιθύμητα επειδή έχουν την τάση να διαχωρίζονται από το υπόλοιπο καύσιμο, σχηματίζοντας αδιάλυτο υπόστημα. Επίσης τα ασφατένια περιέχουν εν διαλύσει μέταλλα που κατά την καύση μετατρέπονται στα αντίστοιχα οξειδία (τέφρα) προκαλώντας προβλήματα φθοράς στις εγκαταστάσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται.

Το νερό και τα ιζήματα συμβάλουν στη φραγή των φίλτρων των δικτύων διανομής , εκτός από τα προβλήματα λόγω διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Τα ιζήματα , δημιουργούν προβλήματα στα συστήματα καθαρισμού του καυσίμου ειδικά

στα Residual Fuels , ασταθή καύση στις μηχανές , αλλά και επικαθίσεις στις δεξαμενές αποθήκευσης , κάτι που απαιτεί ειδικές διεργασίες καθαρισμού.

Η πιο απλή μέθοδος μέτρησης νερού και υποστήματος είναι με φυγοκέντρηση. Ο προσδιορισμός του νερού μπορεί να γίνει είτε με απόσταξη ή με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση (Karl-Fischer titration) για τα Diesel , ενώ στα μαζούτ με απόσταξη με διαλύτη που είναι μίγμα τολουολίου-ξυλολίου που βοηθά την απομάκρυνση του νερού από το καύσιμο. Η μέτρηση του ιζήματος στα Diesel πραγματοποιείται με την μέθοδο Total Sediment by Hot Filtration , ενώ χρησιμοποιείται η Oxidation Stability ως ένδειξη της σταθερότητας του καυσίμου με την πάροδο του χρόνου σε περεταίρω σχηματισμό ιζημάτων. Στα μαζούτ όπου ενδιαφέρει επίσης η σταθερότητα του καυσίμου με την πάροδο του χρόνου σε περεταίρω σχηματισμό ιζημάτων (Total Sediment Aged), τα ιζήματα μετρώνται με TSP (Total Sediment Potential) ή οποία όμως έχει χρόνο προετοιμασίας 24 ώρες, οπότε αντί της TSP χρησιμοποιείται συχνά η μέθοδος TSA (Total Sediment Accelerated) η οποία είναι πιο γρήγορη.

1.2.5.8. Εξανθράκωμα (Carbon Residue)

Το εξανθράκωμα προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο, και κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πυρολύονται και πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα δηλαδή , προσδιορίζει την τάση του καυσίμου να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις οι οποίες επικάθονται μέσα στον κύλινδρο και στις βαλβίδες. Τα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υπόλειμμα άνθρακα , έχουν δυσκολία και καθυστέρηση στην καύση και προκαλούν αυξανόμενη φθορά των αεραγωγών στις μηχανές. Επίσης, οι ανθρακούχες αυτές αποθέσεις μειώνουν την απόδοση των ακροφυσίων ψεκασμού μειώνοντας την απόδοση του καυστήρα. Τέλος, συνδυασμός μεγάλης περιεκτικότητας σε ασφατένια μαζί με υψηλό εξανθράκωμα οδηγεί στην επιτακτική ανάγκη συχνού καθαρισμού ή αλλαγής των φίλτρων και των διαχωριστήρων.

Οι δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του εξανθρακώματος είναι κατά Conradson Carbon Residue (ή και Micro Carbon Residue) και Ramsbottom Carbon Residue. Και στις δύο μεθόδους, το καύσιμο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (600 °C περίπου) για συγκεκριμένο χρόνο με ελάχιστο αέρα. Οι συνθήκες που επικρατούν ευνοούν την πυρόλυση και όχι την καύση. Επειδή τα Diesel δίνουν μικρές ποσότητες εξανθρακώματος, ο προσδιορισμός γίνεται και αναφέρεται στο υπόλειμμα 10% της απόσταξης. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ποσοστό % κατά βάρος.

1.2.5.9. Τέφρα (Ash)

Τα Diesel και τα Fuel Oils μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση. Τα υλικά αυτά είναι ανόργανα στερεά συστατικά που είτε εμπεριέχονται μέσα στο αργό πετρέλαιο και παραμένουν μέσα σε αυτό και μετά την διαδικασία της απόσταξης, είτε προέρχονται από επιμόλυνση σε κάποιο από τα επόμενα στάδια παραγωγής και διακίνησης. Συγκεκριμένα, πρόκειται για αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις που αποτελούνται από βανάδιο, νάτριο, αργίλιο, πυρίτιο και νικέλιο. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου, καθώς και φθορά στο έμβολο ή τα ελατήρια. Φθορά, μπορούν να προκαλέσουν επίσης στις εγκαταστάσεις μεταφοράς θερμότητας στις θερμικές εγκαταστάσεις (Fuel Oil). Η εναπόθεση τέφρας στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας εκτός από τη διάβρωση μειώνει και το συντελεστή μεταφοράς θερμότητας, άρα και την απόδοση της θερμικής εγκατάστασης.

Η τέφρα προσδιορίζεται με μέθοδο κατά την οποία καίγεται μια ποσότητα καυσίμου μέχρι να καταναλωθεί όλη η ποσότητα του καυσίμου, και ν' απομείνουν μόνο τα άκαυστα ανόργανα συστατικά. Εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό στη συνολική μάζα του καυσίμου.

Από τα μέταλλα που περιέχονται στην τέφρα, αυτά που ενδιαφέρουν περισσότερο είναι το νάτριο και το βανάδιο. Ο λόγος είναι ότι τα οξειδία τους έχουν χαμηλό σημείο τήξης και μπορούν έτσι να μεταφερθούν και να εναποτεθούν σε διάφορα σημεία της θερμικής εγκατάστασης, προκαλώντας τα προαναφερθέντα προβλήματα διάβρωσης και μείωσης της απόδοσης.

1.2.5.10. Περιεκτικότητα σε Βανάδιο και Νάτριο (Vanadium & Sodium)

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

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

1.2.5.11. Περιεκτικότητα σε Ψευδάργυρο (Zn), Φώσφορο (P), Ασβέστιο (Ca)

Η προδιαγραφή για αυτά τα 3 στοιχεία εισήλθε στην αναθεώρηση του προτύπου ISO 8217 του 2005 και εξετάζει την επιμόλυνση του καυσίμου με χρησιμοποιημένο λιπαντικό (ULO, Used Lubrication Oil). Σύμφωνα με την προδιαγραφή αυτή ένα καύσιμο θεωρείται ότι δεν έχει επιμολυνθεί όταν ένα η περισσότερα ποσοστά των στοιχείων είναι κάτω από αυτά τα όρια. Για να θεωρηθεί το καύσιμο επιμολυσμένο με χρησιμοποιημένο λιπαντικό πρέπει οι συγκεντρώσεις και των τριών στοιχείων ταυτόχρονα (η κάθε μια ξεχωριστά και όχι αθροιστικά) να είναι μεγαλύτερες από τα καθορισμένα όρια. Αξίζει να σημειωθεί πως ακόμα και εάν γίνει ανίχνευση των παραπάνω στοιχείων στο καύσιμο, δεν θα σημαίνει αυτόματα πως το καύσιμο είναι ακατάλληλο για χρήση. Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των στοιχείων στο καύσιμο δεν μας δίνει καμία πληροφορία για το ποσοστό επιμόλυνσης του με χρησιμοποιημένο λιπαντικό. Μια εμπειρική σχέση που έχει αναπτυχθεί είναι πως 10 mg/kg ψευδαργύρου αντιστοιχούν σε 1% ποσοστό επιμόλυνσης με ULO. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των τριών παραπάνω στοιχείων χρησιμοποιείται η φασματομετρία πλάσματος.

1.2.5.12 Περιεκτικότητα σε Αργίλιο (Al) και Πυρίτιο (Si)

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.2.3.6. , το Αργίλιο (ή Αλουμίνιο – Aluminium) και το Πυρίτιο (Silica) είναι υπολείμματα της καταλυτικής πυρόλυσης και καταλήγουν στο Bunker Fuel Oil όταν αυτό περιέχει Heavy Cycle Oil (HCO) το οποίο αποτελεί προϊόν της FCC. Γνωστά ως Cat Fines (Catalytic Fines) , μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα στις μηχανές των πλοίων. Επειδή έχουν πολύ μικρό μέγεθος και ταυτόχρονα είναι πολύ σκληρά , μπορούν να εισχωρήσουν μέσα στους κυλίνδρους και να δημιουργήσουν σκληρές τραχές επιφάνειες ύστερα από επικάθιση τους στα τοιχώματα και στα πιστόνια , με αποτέλεσμα να μπορούν να αποβούν καταστροφικά για την ομαλή λειτουργία της μηχανής λόγω τριβών. Προβλήματα επίσης μπορούν να προκαλέσουν στο σύστημα ψεκασμού. Το πρόβλημα γίνεται ακόμα μεγαλύτερο όταν η κοκκομετρία των Cat Fines ξεπερνά τα 10 micron. Κατά την αναθεώρηση του ISO 8217 του 2010 , το όριο πειεκτικότητας σε Αργίλιο και Πυρίτιο (προσθετικά) ορίστηκε στα 60ppm από 80 ppm που ήταν.

Μονάδα μέτρησης των στοιχείων που αναφέρθηκαν στις ενότητες 1.2.5.10-12 είναι τα mg/kg ή αλλιώς ppm (pounds per million).

1.2.5.13. Περιεκτικότητα σε Υδρόθειο (H₂S)

Η παρουσία υδρόθειου (H₂S) στα καύσιμα προέρχεται ως επί το πλείστον από την διαδικασία υδρογονοαποθείωσης , αν και υδρόθειο μπορεί να περιέχεται και στο αργό πετρέλαιο όπως αυτό παραλαμβάνεται από τα διυλιστήρια. Είναι μια άχρωμη χημική ένωση που είναι και τοξική και εύφλεκτη , με χαρακτηριστική μυρωδιά κλούβιου αυγού , και θέτει έναν διπλό κίνδυνο μέσω της αποθήκευσης και της διακίνησης των καυσίμων. Όχι μόνο πρέπει να γνωρίζουμε για τους σχετικούς κινδύνους υγείας και ασφάλειας αλλά και τη ζημιά που αυτό το διαβρωτικό αέριο μπορεί να προκαλέσει στις δεξαμενές και τις γραμμές καυσίμων. Στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να προσβάλει διάφορα συστήματα με σημαντικότερο το νευρικό σύστημα , ενώ σε συγκεντρώσεις πάνω από 800-1000 ppm μπορεί να προκαλέσει παράλυση και να αποβεί ακόμα και θανατηφόρο. Ανεκτή συγκέντρωση για τον άνθρωπο είναι τα 10 ppm (περιβάλλον εργασίας). Το ISO 8217 έχει θέσει ανώτατο όριο 2ppm. Για αυτό, επιτακτική κρίνεται η ανάγκη χρήσης ειδικών φορητών ανιχνευτών συγκέντρωσης αερίων σε περιπτώσεις χειρισμού φορτίων με υψηλή περιεκτικότητα σε H₂S

1.2.5.14. Οξύτητα (Acid Number)

Η οξύτητα σε νέα ή χρησιμοποιημένα καύσιμα οφείλεται σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις οξείδωσης των συστατικών που οδηγούν στην υποβάθμιση των υδρογονανθράκων και οι οποίες έχουν ως προϊόντα όξινες ενώσεις οι οποίες μπορεί να είναι διαβρωτικές. Για να μετρηθεί η περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά , χρησιμοποιείται το υδροξείδιο του καλίου KOH ως βάση εξουδετέρωσης, μετρώντας τα mg/kg KOH που χρησιμοποιήθηκε για να εξουδετερωθεί πλήρως συγκεκριμένη ποσότητα μετρούμενου δείγματος.

1.2.5.15 Θερμογόνος Δύναμη (Heating Value)

Το θερμικό (ενεργειακό) περιεχόμενο είναι μία βασική ιδιότητα ενός καυσίμου. Είναι μια μέτρηση της ενέργειας που ελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης. Ο όρος που χρησιμοποιείται είναι θερμογόνος δύναμη, και μετριέται με χρήση ειδικού θερμιδομέτρου (ASTM D-240). Εκφράζεται σε μονάδες ενέργειας ανά μάζα ή ανά όγκο καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται σαν ανώτερη θερμογόνος δύναμη ΑΘΔ και σαν κατώτερη θερμογόνος δύναμη ΚΘΔ, ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση (υγρή και αέρια αντίστοιχα). Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο. Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου επηρεάζεται και από την περιεκτικότητά του σε θείο, νερό και τέφρα.

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και εμπειρικές σχέσεις και διαγράμματα όταν δεν είναι δυνατός ο πειραματικός προσδιορισμός της. Οι σχέσεις αυτές έχουν πολύ ικανοποιητική ακρίβεια και προτείνονται ακόμη και από επίσημους οργανισμούς τυποποίησης (ASTM, British Standards, ISO). Οι σχέσεις αυτές που αφορούν τον υπολογισμό των ΑΘΔ και ΚΘΔ έχουν ως εξής:

$$A\theta\Delta = (12403 - 2101 \cdot d^2) \cdot \left(1 - \frac{S + Y + T}{100}\right) + 2251 \cdot \frac{S}{100}$$

$$K\theta\Delta = (12403 - 2101 \cdot d^2 + 761 \cdot d) \cdot \left(1 - \frac{S + Y + T}{100}\right) + 2251 \cdot \frac{S}{100} - 585 \cdot \frac{Y}{100}$$

Όπου : ΑΘΔ και ΚΘΔ μετρώνται σε kcal / kg, d = πυκνότητα g/ml στους 15 °C, S = Θείο (%κ.β.), Y = Νερό (%κ.β.), T = Τέφρα (%κ.β.).

1.2.5.16. Αριθμός Κετανίου Diesel (Cetane Number)

Η ετοιμότητα ενός καυσίμου Diesel να αναφλεγεί όταν ψεκάζεται σ' έναν κινητήρα, δείχνεται από τον αριθμό κετανίου του. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη. Δηλαδή, ο αριθμός κετανίου είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει την καθυστέρηση ανάφλεξης του Diesel κατά την έγχυση του στον κύλινδρο. Όσο μεγαλύτερο είναι το χρονικό διάστημα από την αρχή της έγχυσης μέχρι να αρχίσει η καύση, τόσο περισσότερο άκαυστο πετρέλαιο συσσωρεύεται στον κύλινδρο. Αυτό θα καεί απότομα, με αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Οι απότομες μεταβολές προκαλούν τους λεγόμενους κτύπους στην μηχανή και φθείρουν τα εξαρτήματα της. Επιθυμητό είναι να υπάρχει όσο το δυνατό μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης μέσα τον κύλινδρο δηλαδή καύσιμο με μεγάλο αριθμό κετανίου. Επίσης, όσο πιο πολύστροφος είναι ο κινητήρας, τόσο μεγαλύτερη είναι η ανάγκη σε υψηλό αριθμό κετανίου. Η ανάφλεξη σε ένα καύσιμο μπορεί να καθυστερήσει είτε λόγω υψηλού ιξώδους, είτε λόγω αυξημένης περιεκτικότητας σε αρωματικά. Επίσης φυσικός παράγοντας που επηρεάζει την ανάφλεξη είναι η ταχύτητα με την οποία το καύσιμο θα ατομιστεί κατά τον ψεκασμό και ακολούθως εξατμιστεί και υποστεί θερμική διάσπαση ώστε να δημιουργήσει μίγμα ικανό προς καύση.

Ο αριθμός κετανίου κυμαίνεται από 0 έως 100. Χρησιμοποιούνται δύο χημικές ενώσεις που έχουν ως αριθμό κετανίου τα παραπάνω όρια. Η α-μεθυλο-ναφθαλίνη με χημικό τύπο $C_{10}H_7-CH_3$ έχει πολύ μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης και θεωρείται ως αριθμός κετανίου ίσος με 0. Από την άλλη, το κ-δεκαεξάνιο γνωστό ως κετάνιο και με χημικό τύπο $C_{16}H_{34}$ έχει αριθμό κετανίου 100. Η χημική ένωση επταμεθυλο-εννεάνιο έχει αριθμό κετανίου 15 και έχει αντικαταστήσει την α-μεθυλο-ναφθαλίνη. Ο προσδιορισμός του αριθμού κετανίου γίνεται σε πρότυπο μονοκύλινδρο κινητήρα (CFR Cetane Engine).

1.2.5.17. Δείκτης Κετανίου Diesel (CCI, Calculated Cetane Index)

Η ανάγκη χρήσης κινητήρα CFR για τον προσδιορισμό της ποιότητας ανάφλεξης των καυσίμων Diesel, έχει κάνει τη μέθοδο του αριθμού κετανίου να μην είναι ιδιαίτερα ελκυστική καθώς είναι χρονοβόρα και με χαμηλή ακρίβεια μέτρησης. Με δεδομένο ότι μέχρι τη δεκαετία του '70 όταν η χρήση προϊόντων πυρόλυσης για την παραγωγή Diesel ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη δεν υπήρχε ιδιαίτερο πρόβλημα με την ποιότητα ανάφλεξης του Diesel. Για αυτόν τον λόγο έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι προσδιορισμού της αντικροτικότητας και της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Μια από αυτές είναι ο δείκτης κετανίου CCI (Calculated Cetane Index) ο οποίος είναι μια προσπάθεια πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης με αρκετά καλή ακρίβεια. Η σχέση υπολογισμού έχει τροποποιηθεί επειδή οι συντελεστές που είχαν χρησιμοποιηθεί αρχικά δεν έδιναν ικανοποιητική πρόβλεψη του αριθμού κετανίου προϊόντων πυρόλυσης. Από το 1982, η ASTM έκανε μια προσπάθεια για να καθιερώσει νέα μέθοδο πρόβλεψης του αριθμού κετανίου. Η προσπάθεια αυτή έδωσε μια νέα σχέση, η οποία έγινε επίσημη μέθοδος που χρησιμοποιεί τρία σημεία της καμπύλης απόσταξης και την πυκνότητα του καυσίμου. Η σχέση αυτή έχει ως εξής:

$$CCI = 45.2 + 0.0892 \cdot (T_{10} - 215) + 0.131 \cdot (T_{50} - 260) + 0.0523 \cdot (T_{90} - 310) + 0.901 \cdot B \cdot (T_{50} - 260) - 0.420 \cdot B \cdot (T_{90} - 310) + 0.00049 \cdot (T_{10} - 215)^2 - 0.00049 \cdot (T_{90} - 310)^2 + 107 \cdot B + 60 \cdot B^2$$

όπου: $B = \exp[-3,5 \cdot (D - 0,85)] - 1$, D = πυκνότητα (g/ml στους 15 °C), T_{10} = θερμοκρασία ανάκτησης στο 10% της απόσταξης, T_{50} = θερμοκρασία ανάκτησης στο 50% της απόσταξης, T_{90} = θερμοκρασία ανάκτησης στο 90% της απόσταξης.

Σε περίπτωση ύπαρξης βελτιωτικού προσθέτου για τον αριθμό κετανίου, ο δείκτης κετανίου δεν μπορεί να εφαρμοσθεί γιατί δεν θα δώσει σωστά αποτελέσματα. Βέβαια, ο δείκτης κετανίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τον αριθμό κετανίου (πραγματική μέτρηση) για την εύρεση υπερβολικής ποσότητας βελτιωτικού προσθέτου αριθμού κετανίου ώστε το καύσιμο να πληρεί τις προδιαγραφές.

1.2.5.18. Πτητικότητα του Diesel

Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καυσίμου Diesel εκφράζονται σε όρους θερμοκρασίας στην οποία αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες από ένα δείγμα του καυσίμου, υπό ελεγχόμενη θέρμανση και εντός προτυποποιημένης συσκευής.

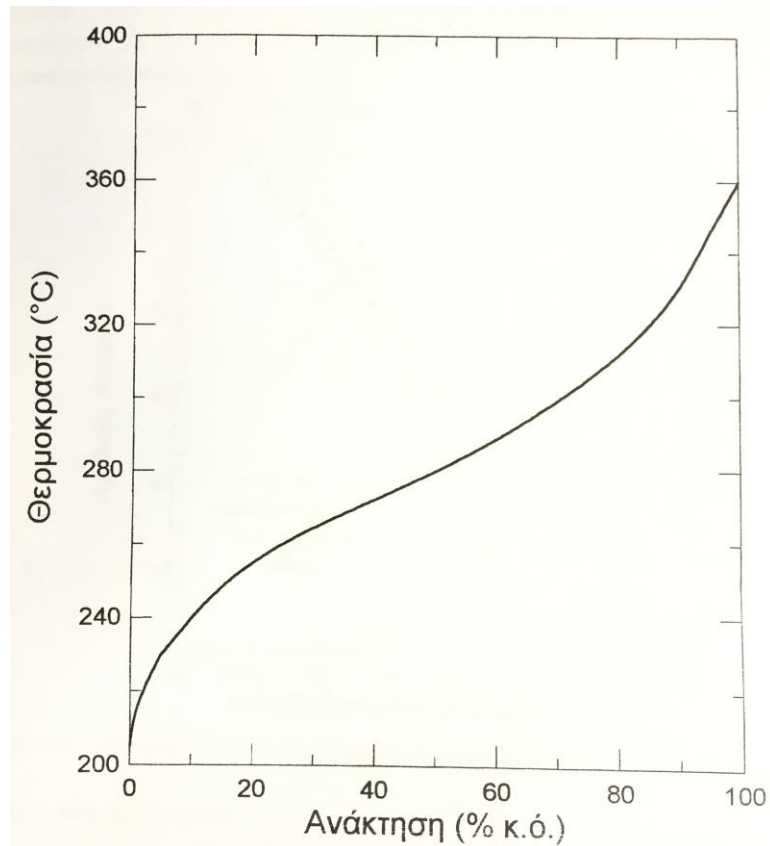
Η απόσταξη, ή περιοχή βρασμού του καυσίμου, επηρεάζει και άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Καθώς η απόσταξη είναι ο δρόμος με τον οποίο το διυλιστήριο ξεχωρίζει τα ρεύματα από τα οποία με ανάμιξη παρασκευάζει τα τελικά προϊόντα, είναι ένας σημαντικός παράγοντας ελέγχου της ποιότητας του καυσίμου.

Στην μέθοδο ανάλυσης η απόσταξη του καυσίμου πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Οι ατμοί που σχηματίζονται καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει, συμπυκνώνονται και συλλέγονται σε ογκομετρικό κύλινδρο, σε ποσοστά του αρχικού όγκου του υγρού. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι το καύσιμο ν' αρχίσει ν' αποσυντίθεται, ή μέχρι να μη μπορεί ν' ανακτηθεί περισσότερο συμπύκνωμα. Τα στοιχεία που συλλέγονται κατά τη διάρκεια της απόσταξης είναι:

- Αρχικό σημείο βρασμού (Initial Boiling Point)
- Τελικό σημείο βρασμού (Final Boiling Point)
- Ποσοστό ανάκτησης συμπυκνώματος
- Ποσοστό υπολείμματος μη πτητικού υλικού.

Οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στα ποσά που αποστάζουν κατά την πρόοδο της δοκιμής, επιτρέπουν να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα καμπύλης απόσταξης (Εικόνα 1.14).

Πάνω από τους 370 °C, υπάρχει η πιθανότητα της αποσύνθεσης ή πυρόλυσης του καυσίμου, που τερματίζουν τη διεργασία της απόσταξης. Όμως, αν δεν παρατηρηθεί πυρόλυση, είναι δυνατόν να συνεχιστεί ως τους 400 °C περίπου, όριο στο οποίο είναι βαθμονομημένο το θερμόμετρο, χωρίς σημαντική απώλεια ακρίβειας. Οι θερμοκρασίες ανάκτησης του 10% και 90% ή 95% χρησιμοποιούνται συχνά αντί του αρχικού και τελικού σημείου βρασμού, σαν πιο ρεαλιστικές ενδείξεις της μετωπικής πτητικότητας και της πτητικότητας ουράς του καυσίμου.



Εικόνα 1.14. Τυπική καμπύλη απόσταξης ενός Diesel

Τα σημεία ζέσης των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων που έχουν ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Αντίθετα, αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο αυξάνει το σημείο ζέσης του μορίου.

1.2.5.19. Εμφάνιση Diesel (Appearance)

Η εμφάνιση για το Diesel είναι μια σημαντική πρώτη ένδειξη καθαρότητας του καυσίμου και πρόκειται για οπτική παρατήρηση που βασίζεται στην εμπειρία του αναλυτή.

Γίνεται μία παρατήρηση εντός διάφανου σκεύους και εξέταση για τυχούσα θολώτητα ή τυχούσα ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς και παρατήρηση του χρώματος με ταυτόχρονη παρατήρηση τυχόντος χρωματισμού με ειδικές χρωστικές πρόσθετες ουσίες για φορολογικούς – ελεγκτικούς σκοπούς. Όταν το πετρέλαιο είναι καθαρό και διαυγές χαρακτηρίζεται ως “Clear and Bright” ενώ αν είναι χρωματισμένο με χρωστική ουσία (μαύρη συνήθως για τα ναυτιλιακά καύσιμα) χαρακτηρίζεται ως “Dyed” και δεν είναι διαυγές.

1.2.5.20. Διαβρωτικότητα

Ένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα καύσιμο Diesel είναι η εξασφάλιση ότι δε θα προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης διανομής και τροφοδοσίας στον κινητήρα. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητα από συγκεκριμένες ενώσεις θείου που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος (Copper Corrosion) , δίνει μία ένδειξη της τάσης του καυσίμου να προσβάλει μεταλλικές επιφάνειες. Ένα χάλκινο έλασμα εμβαπτίζεται σε καύσιμο και θερμαίνεται για 1 ώρα στους 100 °C. Ο βαθμός αμαύρωσης ή διάβρωσης συγκρίνεται με την πρότυπη κλίμακα της ASTM. Το ISO 8217 δεν απαιτεί μέτρηση διαβρωτικότητας.

1.2.5.21. Λιπαντικότητα του Diesel (Lubricity)

Η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς το καύσιμο θα πρέπει να λιπαίνει κατά κύριο λόγο τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού. Η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου μετριέται με ειδικό μηχάνημα εξέτασης της φθοράς σε μεταλλική επιφάνεια και χρησιμοποιεί την τεχνολογία HFRR (High Frequency Reciprocating Rig).

1.2.5.22. Αρωματικότητα

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

Στα Diesel , ο όρος αρωματικότητα περιλαμβάνει το σύνολο των ενώσεων που υπάρχουν στο καύσιμο και περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο στο μόριό τους. Στα Diesel περιλαμβάνονται υδρογονάνθρακες με 10 ως 20 άτομα άνθρακα, επομένως οι ενώσεις που έχουν αρωματικό δακτύλιο έχουν και ένα τμήμα μη αρωματικό (παραφινικό ή ναφθενικό). Σε μικρές αναλογίες μπορεί να υπάρξουν μόρια με δύο ή και τρεις αρωματικούς δακτυλίους. Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των αρωματικών ενώσεων σε Diesel είναι αυτή της χρωματογραφίας στήλης με χρήση φθορίζοντος δείκτη. Επειδή η μέθοδος έχει αμφίβολη ακρίβεια για δείγματα που έχουν τελικό σημείο βρασμού πάνω από 315 °C, έχουν προταθεί νέες μέθοδοι που χρησιμοποιούν τεχνικές HPLC, ή χρωματογραφίας με ρευστό σε υπερκρίσιμες συνθήκες (supercritical fluid chromatography). Το ISO 8217 δεν απαιτεί μέτρηση αρωματικότητας για τα Distillate Fuels και χρησιμοποιείται ο Δείκτης κετανίου για τον ανάλογο σκοπό.

Αντίθετα , για τα Residual Fuels υπάρχει στο ISO 8217 ο Δείκτης Αρωματικότητας CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index) όπου πρόκειται για μία σχέση η οποία σχετίζει την αρωματικότητα με δύο άμεσα μετρούμενα μεγέθη του καυσίμου, την πυκνότητα και το ιξώδες. Ο τύπος που προτάθηκε είναι:

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

όπου:

d=πυκνότητα (g/ml στους 15°C) , v=κινηματικό ιξώδες (mm²/sec, στους 50°C)

Η κατάταξη των ναυτιλιακών καυσίμων σχετικά με την ποιότητα ανάφλεξης με βάση το αποτέλεσμα του δείκτη αρωματικότητας έχει ως εξής:

790 - 830 = Πολύ καλή έως καλή.

830 - 850 = Καλή έως ικανοποιητική.

850 - 870 = Μέτρια έως κακή.

870 - 950 = Κακή έως μη αποδεκτή.

{6} , {7} , {12} , {13} , {15} , {16} , {17} , {18} , {19}

1.3. Είδη εναλλακτικών ναυτιλιακών καυσίμων

Ο IMO στο πλαίσιο της Δ.Σ. MARPOL Annex VI εφαρμόζει από το 2013 μηχανισμούς, όπως το EEDI (Energy Efficiency Design Index) και SEEMP (Ship Energy Efficiency Management Plan), και επεξεργάζεται την καθιέρωση των MBM (Market Based Measures) για να επιτύχει μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG) που προέρχονται από τη ναυτιλία, ενώ ήδη εφαρμόζονται σταδιακά οι απαιτήσεις για τον περιορισμό εκπομπών από τα πλοία ως προς SO_x και NO_x ώστε να καταπολεμηθεί η κλιματική αλλαγή που προκαλείται από τα καυσαέρια των πλοίων.

Στην προσπάθεια αυτή, πέραν των δύο βασικών ειδών ναυτιλιακών καυσίμων, υπάρχουν και άλλα εναλλακτικά καύσιμα τα οποία δεν προέρχονται από το αργό πετρέλαιο (εκτός αυτών της ενότητας 1.3.4.) και είναι είτε σε πιλοτική εφαρμογή, είτε σε εφαρμογή μικρής κλίμακας. Τα σημαντικότερα εναλλακτικά ναυτιλιακά καύσιμα είναι τα εξής:

1.3.1. Φυσικό αέριο LNG (Liquefied Natural Gas)

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG) ως καύσιμο έχει την ιδιότητα της καθαρής καύσης οπότε σε σύγκριση με τα συμβατικά καύσιμα μειώνει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) περίπου 25-30%, τις εκπομπές οξειδίων του θείου (SO_x) σχεδόν στο μηδέν και τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) περισσότερο από 80% και για αυτό εμφανίζει περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με οποιοδήποτε ορυκτό καύσιμο. Οπότε είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον να εξετασθούν οι απαιτήσεις χρήσης του LNG ως ναυτιλιακό καύσιμο πρόωσης και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στο πλοίο.

Επιπροσθέτως, στην διεθνή αγορά φυσικού αερίου, αν και η παραγωγή LNG έχει δείξει αυξητικές τάσεις εύρεσης και ύπαρξης αποθεμάτων, δηλαδή έχει δώσει ένα ασφαλές μήνυμα διαθεσιμότητας, οι τιμές του φυσικού αερίου προβλέπεται να παραμείνουν εξαρτημένες από τις τιμές του πετρελαίου και αυτό αναμένεται να τις κρατήσει σχετικά υψηλά στο προβλέψιμο μέλλον. Επιπλέον η εξέλιξη του παγκόσμιου δικτύου υφιστάμενων και σχεδιαζόμενων εγκαταστάσεων προμήθειας LNG και η ανάπτυξη του στόλου μεταφοράς LNG παρουσιάζει ενδιαφέρον, διότι για τον ανεφοδιασμό των πλοίων με χρήση LNG διαπιστώθηκε ότι απαιτείται πυκνό δίκτυο, δεδομένης της ευελιξίας ανεφοδιασμού που παρέχεται είτε από τερματικές εγκαταστάσεις υγροποιημένου αερίου είτε από μικρά δεξαμενόπλοια.

Η διερεύνηση των τεχνολογικών εξελίξεων στον τομέα των ναυτικών μηχανών, προκειμένου να προσδιορισθεί η μείωση των εκπομπών καυσαερίων σε περίπτωση χρήσης LNG ως ναυτιλιακό καύσιμο είναι σε εξέλιξη καθώς νηογνώμονες και κατασκευαστές ναυτικών μηχανών έχουν

ήδη συγκροτήσει ερευνητικές ομάδες και εκπονούν μελέτες σκοπιμότητας (case studies) για διαφορετικούς τύπους πλοίων (Ro-Ro, capsized bulk carrier, feeder container). Ειδικότερα, τα υβριδικά μοντέλα ναυτικής μηχανής (dual-fuel DF) που παράγουν 80% λιγότερο NO_x, 20% λιγότερο CO₂ και πρακτικά μηδενικές εκπομπές SO_x κατά τη λειτουργία με LNG σε σύγκριση με HFO, αποτελούν βιώσιμες εναλλακτικές εφαρμογές. Επίσης, παρέχουν ευελιξία λόγω της υβριδικής τους φύσης κατά τη διέλευση του πλοίου από περιοχές ECA στα πλαίσια της Δ.Σ. MARPOL.

Για να αξιολογηθεί εάν η επένδυση μετασκευής πλοίου ή νέας κατασκευής πλοίου με χρήση LNG ως ναυτιλιακό καύσιμο είναι αποδοτική, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα κόστη μετατροπής ή εγκατάστασης της μηχανής, το κόστος του δοχείου αποθήκευσης, τα λειτουργικά κόστη, το κόστος συντήρησης και τέλος το περιβαλλοντικό κόστος στα πλαίσια των επερχόμενων MBM (περιβαλλοντική επιβάρυνση ή χρηματιστήριο ανταλλαγής ρύπων).

Τα πλοία που κινούνται με LNG δεν έχουν ανάγκη φυγοκέντρισης του καυσίμου καθώς οι λέβητες έχουν την δυνατότητα να λειτουργήσουν με πολύ βαρύ πετρέλαιο. Υπάρχουν όμως δυσκολίες στην αποθήκευση του και την μεταφορά του καθώς πρέπει να διατηρείται σε υγρή μορφή υπό ειδικές συνθήκες για λόγους ασφαλείας αλλά και για να μην καταλαμβάνει μεγάλο όγκο (1 λίτρο υγρής φάσης = 600 λίτρα αέριας φάσης).

Τα συγκεκριμένα πλοία δεν έχουν κάποιο περιορισμό στην πυκνότητα του καυσίμου που πρόκειται να χρησιμοποιήσουν. Το πιο σημαντικό στοιχείο στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του LNG είναι ο αριθμός μεθανίου, Methane Number (αντίστοιχος με τον αριθμό κετανίου στο Diesel ή τον ευρέως γνωστό αριθμό οκτανίου στην βενζίνη) ο οποίος είναι σημαντική ένδειξη του βαθμού απόδοσης του καυσίμου. Περαιτέρω σημαντικές προδιαγραφές για το LNG είναι η περιεκτικότητα σε νερό, έλαια, και θειάφι (περιέχεται στο LNG ως υδρόθειο) τα οποία πρέπει να παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Όλα δείχνουν πως η χρήση LNG ως ναυτιλιακό καύσιμο αποτελεί μια ανερχόμενη κατηγορία καυσίμου, που λόγω της καθαρότητας του και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες τιμολόγησης φυσικού αερίου φαίνεται να είναι ελκυστική σαν περίπτωση, ιδιαίτερα όταν τα πλοία προορίζονται να ταξιδεύουν εντός ειδικών προστατευμένων περιοχών ECA. Μάλιστα, ήδη υπάρχουν περίπου 50 πλοία που κινούνται με LNG (χωρίς να συμπεριλαμβάνονται αυτά που μεταφέρουν LNG) και υπολογίζεται ότι μπορεί να παραδοθούν περίπου 650 μέχρι το 2025, ενώ υπολογίζεται γρήγορη άνοδος του LNG μέσα στα επόμενα 10 χρόνια.

1.3.2. Βιοκαύσιμα

Τα βιοκαύσιμα μπορούν να προέλθουν από τρεις πηγές: εδώδιμες καλλιέργειες, μη φαγώσιμες καλλιέργειες, και άγλη η οποία μπορεί να μεγαλώσει στο νερό και δεν ανταγωνίζονται τα τρόφιμα. Εκτός από την δυνατότητα να συμβάλουν σε μια ουσιαστική μείωση των γενικών εκπομπών οξειδίου του θείου, θειικών, μονοξειδίου του άνθρακα και μικροσωματιδίων, τα βιολογικά καύσιμα που προέρχονται από συστήματα ή οργανισμούς που βιοδιασπώνται γρήγορα, θέτουν πολύ λιγότερους κινδύνους για το θαλάσσιο περιβάλλον σε περίπτωση ατυχήματος και ρύπανσης. Τα βιολογικά καύσιμα είναι επίσης εύχρηστα γιατί μπορούν να αναμιχθούν με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα με αναλογία συμβατικού καυσίμου/βιοκαυσίμου 80/20 για να καούν στις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσεως, ενώ το βιοαέριο που παράγεται από τα απόβλητα μπορεί να αντικαταστήσει το LNG. Επίσης οι προδιαγραφές ασφάλειας είναι παρόμοιες με του Diesel και λιγότερο απαιτητικές. Η παρουσία Biodiesel μέσα στο μίγμα χαρακτηρίζεται από την ανάλυση περιεκτικότητας (πρότυπη μέθοδος ASTM D6751) σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων γνωστοί ως FAME (Fatty acid methyl ester), κύριο συστατικό των βιοντίζελ, οι οποίοι αποτελούν προϊόν μετεστεροποίησης των βιολιπιδίων με μεθανόλη (CH_3OH) υπό την επίδραση καταλυτών όπως το καυστικό κάλιο (KOH) ή το καυστικό νάτριο (NaOH).

Τα βιολογικά καύσιμα που προέρχονται από τα απόβλητα έχουν πολλά οφέλη, αλλά η εξασφάλιση παραγωγής των απαραίτητων ποσοτήτων είναι ένα ευαίσθητο θέμα. Θεωρείται ότι το έδαφος που απαιτείται για την παραγωγή 300 μεγατόνων biodiesel βασισμένο στη σημερινή τεχνολογία είναι λίγο μεγαλύτερο από το 5% του τρέχοντος γεωργικού εδάφους στον κόσμο. Τα βιολογικά καύσιμα που βασίζονται στην άγλη φαίνονται να είναι τα αποδοτικότερα και η διαδικασία έχει το προστιθέμενο όφελος ότι “καταναλώνει” σημαντικές ποσότητες CO_2 , αλλά η παραγωγή μεγάλης κλίμακας χρήζει εξέλιξης. Ανησυχίες σχετικές με τη σταθερότητα (επιρρεπή σε fuel degradation προς σχηματισμό υπεροξειδίων, αδιάλυτων ενώσεων κλπ.) μακροπρόθεσμης αποθήκευσης των βιολογικών καυσίμων σε στεριά και στα πλοία, και ζητήματα περί διάβρωσης πρέπει επίσης να αντιμετωπιστούν.

Ο πειραματισμός με τα βιολογικά καύσιμα έχει αρχίσει ήδη σε μεγάλα πλοία, και τα πρώτα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά. Εντούτοις, οι πρόοδοι στην ανάπτυξη των βιολογικών καυσίμων που προέρχονται από τα απόβλητα ή την άγλη θα εξαρτηθούν από την τιμή του πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Κατά συνέπεια, τα βιολογικά καύσιμα θα συνεχίσουν να έχουν περιορισμένο ρόλο στην αγορά ναυτιλιακών καυσίμων μέσα στην επόμενη δεκαετία. Εντούτοις μέχρι το 2030, τα βιολογικά καύσιμα τίθενται ως στόχος να διαδραματίσουν έναν μεγαλύτερο ρόλο, υπό τον όρο ότι αρκετές ποσότητες θα μπορούν να παραχθούν χωρίς να επηρεάσουν σημαντικά άλλους τομείς, και σε μια ελκυστική τιμή.

1.3.3. Ηλεκτρική ενέργεια και ηλεκτροπρόωση

Οι πρόσφατες εξελίξεις στην παροχή / παραγωγή ηλεκτρισμού στα πλοία υπόσχονται αποδοτικότερη χρήση της ενέργειας. Η ηλεκτρική ενέργεια ουσιαστικά αποτελεί εναλλακτική μορφή ενέργειας και όχι εναλλακτικό καύσιμο. Η παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας στην στεριά , είτε από τον αέρα ή τον ήλιο , μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια, προκειμένου να τροφοδοτηθούν τα πλοία στα λιμάνια , ή για να φορτίσουν οι μπαταρίες στα πλήρως ηλεκτρικά και υβριδικά πλοία. Επίσης , η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από υβριδικά συστήματα μηχανών επάνω στο πλοίο είναι σημαντικές εφαρμογές διότι εκμεταλλεύονται τις ενεργειακές απώλειες. Η ενίσχυση του ρόλου της ηλεκτρικής ενέργειας στα πλοία θα συμβάλει προς τη βελτιωμένη διαχείριση της ενέργειας και την αποδοτικότητα των καυσίμων.

Οι συσκευές ενεργειακής αποθήκευσης είναι κρίσιμες για τη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για την προώθηση σκαφών (Ηλεκτροπρόωση) , ενώ είναι επίσης σημαντικές για τη βελτιστοποίηση της χρήσης της ενέργειας στα υβριδικά σκάφη. Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες ενεργειακής αποθήκευσης διαθέσιμες σήμερα. Συστήματα προώθησης που τροφοδοτούνται από μπαταρία κατασκευάζονται ήδη για μικρότερα σκάφη, ενώ για τα μεγαλύτερα πλοία, οι κατασκευαστές μηχανών στρέφονται σε υβριδικές λύσεις. Ερωτήματα σχετικά με την ασφάλεια, τη διαθεσιμότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται, και τη διάρκεια ζωής των συστημάτων πρέπει να εξεταστούν για να εξασφαλίσουν ότι τα πλοία με τέτοια συστήματα πρόωσης είναι ανταγωνιστικά απέναντι στα συμβατικά. Υπάρχουν κι άλλες τεχνολογίες ενεργειακής αποθήκευσης που μπορούν να βρουν εφαρμογή στο μέλλον όπως οι συσκευές αποθήκευσης θερμικής ενέργειας.

Σημαντικά πλεονεκτήματα της ηλεκτροπρόωσης μεταξύ άλλων είναι ο περιορισμός των εκπεμπόμενων ρύπων διότι η κατανάλωση καυσίμου είναι μικρότερη, ο περιορισμός του κινδύνου ρύπανσης του περιβάλλοντος από ατυχήματα όπως αυτά των δεξαμενοπλοίων χάρη στην ταχύτερη απόκριση του συστήματος κατά τους χειρισμούς και τη δυναμική τοποθέτηση του σκάφους , η μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής της έλικας και της ταχύτητας του πλοίου σε όλο το πεδίο 0-100 % , η γρήγορη απόκριση κατά τη διάρκεια χειρισμών και δυναμικής τοποθέτησης του σκάφους , η χαμηλή στάθμη θορύβου και κραδασμών, και η οικονομία καυσίμου καθώς είναι δυνατή η επιλογή των μηχανών που θα λειτουργούν έτσι ώστε η κάθε μία να λειτουργεί κοντά στο βέλτιστο σημείο. Μεγάλο αρνητικό αποτελεί το υψηλό κόστος επένδυσης.

Η σημαντική αύξηση των υβριδικών σκαφών, όπως τα ρυμουλκά, τα σκάφη παροχής υπηρεσιών σε διεθνή ύδατα, και τα Ferry Boats πρέπει να αναμένεται μετά από το 2020, παρ' όσα αυτά οι τεχνολογίες αυτές μπορούν να εφαρμοστούν σε γεραμούς για τις μεταφορές χύδην φορτίου ή στους

λιμένες. Μετά από το 2030, οι βελτιώσεις στην τεχνολογία ενεργειακής αποθήκευσης θα επιτρέψουν κάποιο βαθμό υβριδοποίησης για τα περισσότερα πλοία. Για τα μεγάλα πλοία η υβριδική τεχνολογία θα χρησιμοποιηθεί για την τροφοδότηση των βοηθητικών συστημάτων για διαδικασίες ελιγμού στα λιμάνια, για να μειωθούν οι εκπομπές αερίων εντός κατοικημένων περιοχών.

1.3.4. Άλλα υγρά και αέρια καύσιμα, παράγωγα του πετρελαίου

Διάφορα υγρά καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις διπτές μηχανές καυσίμων, ως υποκατάστατο του πετρελαίου. Τυπικά, μια μικρή ποσότητα συμβατικού καυσίμου χρησιμοποιείται για να εκκινήσει την διαδικασία ανάφλεξης, ώστε να ακολουθήσει η καύση του επιλεγμένου εναλλακτικού καυσίμου. Μερικά από τα καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατ' αυτόν τον τρόπο είναι το υδροποιημένο αέριο πετρελαίου (LPG - ένα μίγμα προπανίου και βουτανίου), η μεθανόλη, η αιθανόλη, και ο διμεθυλικός αιθέρας (DME). Τα περισσότερα από αυτά τα καύσιμα προσφέρουν σημαντικές μειώσεις εκπομπών των NO_x και άλλων σωματιδίων, ενώ έχουν μηδενική περιεκτικότητα σε θείο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συμμόρφωση με τους κανονισμούς σε περιοχές ECA.

Οι κατασκευαστές ναυτιλιακών μηχανών προσφέρουν γκάμα διπλών μηχανών καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τις προαναφερθείσες επιλογές καυσίμων και να προσαρμόσουν τα χαρακτηριστικά τους ανάλογα με τον τύπο καυσίμων, και τα σχέδια που απαιτούνται για τις δεξαμενές αποθήκευσης των καυσίμων και τους αγωγούς εσωτερικής διακίνησης τους.

Λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας όλων αυτών των καυσίμων, δεν αναμένεται να χρησιμοποιηθούν από την ναυτιλία ανοιχτών θαλασσών και μεγάλων αποστάσεων στο κοντινό και μεσοπρόθεσμο μέλλον. Εντούτοις, μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό κεφάλαιο για μίγματα καυσίμων σε τοπικές αγορές και διαδρομές.

1.3.5. Πυρηνική ενέργεια

Η πυρηνική ενέργεια είναι μια μάλλον αμφισβητούμενη τεχνολογία που μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στη ναυτιλία, ανάλογα με τις εξελίξεις τεχνολογίας και την κοινωνική αποδοχή. Το πυρηνικό υλικό καθορίζεται από τη διεθνή αντιπροσωπεία ατομικής ενέργειας (ΙΑΕΑ) ως ουράνιο, πλουτώνιο και θόριο. Για να αποφύγουν την πιθανότητα κατασκευής πυρηνικών όπλων από το πυρηνικό υλικό, τα πυρηνικά τροφοδοτούμενα πλοία θα πρέπει να χρησιμοποιήσουν πυρηνικό υλικό με χαμηλό εμπλουτισμό. Αν και δεν θεωρείται βιώσιμη ενεργειακή εναλλακτική λύση λόγω των περιορισμένων

πόρων, έχει το προφανές πλεονέκτημα της μη εκπομπής αερίων GHG, με εξαίρεση τις εκπομπές σχετικές με τον χειρισμό των πυρηνικών υλικών.

Η πυρηνική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προώθηση στα πολύ μεγάλα πλοία, ή στα πλοία που πρέπει να είναι αυτόνομα για πολύ μεγάλες χρονικές περιόδους. Ο ρωσικός στόλος παγοθραυστών, που λειτουργεί στη βόρεια θαλάσσια διαδρομή είναι ένα παράδειγμα όπου η πυρηνική ενέργεια προσαρμόζεται πλήρως. Επιπλέον διάφορα πυρηνικώς τροφοδοτούμενα πολεμικά πλοία είναι σε λειτουργία σήμερα. Ακόμα, πολύ λίγα αντίστοιχα εμπορικά πλοία έχουν ναυπηγηθεί ως τώρα, και όλα χωρίς εμπορική επιτυχία.

Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τις χερσαίες εγκαταστάσεις πυρηνικής ενέργειας μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να τροφοδοτηθούν τα πλοία στα λιμάνια, για τη φόρτιση των μπαταριών των υβριδικών πλοίων, ή για την παροχή της απαραίτητης ενέργειας για την παραγωγή άλλων καυσίμων, όπως τα βιολογικά καύσιμα ή το υδρογόνο.

Σχετικά με την πυρηνική ενέργεια, σημαντικό εμπόδιο που πρέπει να υπερνικηθεί συσχετίζεται με την ασφαλή αποθήκευση και την ανακύκλωση των ξοδευμένων καυσίμων. Η χρήση του θορίου ως πυρηνικό καύσιμο (αντί του ουράνιου ή του πλουτωνίου) μπορεί επίσης να προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως η υψηλότερη διαθεσιμότητα καυσίμων, υψηλότερη αποδοτικότητα, και μειωμένη παραγωγή πυρηνικών αποβλήτων.

Η πυρηνική ενέργεια είναι μια από τις πιο αμφισβητούμενες τεχνολογίες για παραγωγή ηλεκτρισμού και για πρόωση. Ενώ τα πρότυπα ασφάλειας είναι πολύ υψηλά και ο αριθμός ατυχημάτων πολύ χαμηλός, οι συνέπειες ενός ατυχήματος μπορούν να είναι καταστρεπτικές. Η πρόσφατη ιστορία (Τσέρνομπιλ, Φουκουσίμα κλπ) επεξηγεί τον αντίκτυπο ενός ατυχήματος στη διαμόρφωση της κοινής γνώμης και την οδήγηση των πολιτικών αποφάσεων.

Λαμβάνοντας υπόψιν τη δημόσια αντίθεση στην πυρηνική ενέργεια στις περισσότερες χώρες, και τους φόβους σχετικούς με τις πιθανές συνέπειες από τα ατυχήματα, φαίνεται πολύ απίθανο ότι η πυρηνική προώθηση θα υιοθετηθεί στη ναυτιλία μέσα στα επόμενα 10-20 έτη. Η παραγωγή πυρηνικής ενέργειας στο έδαφος θα μείνει σε σημερινά επίπεδα. Αυτή η εικόνα θα μπορούσε να αλλάξει μετά από το 2030, υπό τον όρο της αύξησης της κοινωνικής αποδοχής, και ότι άλλες προσπάθειες να μειωθούν τα GHG δεν αποδεικνύονται τόσο αποτελεσματικές όπως επιδιώκονται.

1.3.6. Υδρογόνο

Η ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί το υδρογόνο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ενεργειακές κυψέλες στα πλοία. Το υδρογόνο είναι το μικρότερο και το ελαφρύτερο όλων των μορίων αερίου, προσφέροντας κατά συνέπεια την καλύτερη αναλογία βάρους αποθήκευσης - ενέργειας όλων των καυσίμων. Εντούτοις, το υδρογόνο ως καύσιμο μπορεί να είναι δύσκολο και δαπανηρό να παραχθεί, να μεταφερθεί, και να αποθηκευθεί. Το συμπιεσμένο υδρογόνο έχει πολύ χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα και για να συγκριθεί ενεργειακά με το HFO , απαιτεί 6 με 7 φορές τον όγκο που απαιτεί το HFO. Το υγρό υδρογόνο αφ' ετέρου, απαιτεί κρυογόνο αποθήκευση σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (-253 °C ή 20K), κάτι που ισοδυναμεί με μεγάλες ενεργειακές απώλειες και πολύ καλά μονωμένες δεξαμενές καυσίμων.

Οι ενεργειακές κυψέλες είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιημένες συσκευές για να μετατρέψουν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια. Ζητήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν είναι οι υψηλές δαπάνες επένδυσης, οι διαστάσεις και το βάρος των εγκαταστάσεων ενεργειακών κυψελών, και η αναμενόμενη διάρκεια ζωής τους. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην αποθήκευση του υδρογόνου στα πλοία, για να εξασφαλιστεί η ασφάλεια των διαδικασιών.

{3} , {4} , {5} , {20} , {21} , {22} , {23} , {24}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2. Διαδικασία πετρέλευσης

2.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει περιγραφή της διαδικασίας ανεφοδιασμού ενός πλοίου από πλοίο τροφοδοσίας ναυτιλιακών καυσίμων. Η περιγραφή αυτή θα χωριστεί σε δύο βασικά μέρη , τον ποσοτικό και τον ποιοτικό έλεγχο. Από την μία πλευρά , είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την διαδικασία μεταφοράς και προσδιορισμού των ποσοτήτων του καυσίμου που μεταφέρονται από το ένα πλοίο στο άλλο , και από την άλλη , αν και λιγότερο περίπλοκο , είναι επίσης σημαντικό να κατανοήσουμε τους τρόπους ποιοτικού ελέγχου του φορτίου ειδικότερα για το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Θα ακολουθήσει λοιπόν περιγραφή της διαδικασίας της πετρέλευσης σύμφωνα με το πρότυπο “International Standard ISO 13739 – Petroleum Products , Procedures for Transfer of Bunkers to Vessels” το οποίο περιέχει λεπτομερώς το τι πρέπει να τηρείται από τα συμβαλλόμενα μέρη. Να σημειωθεί πως το παραπάνω πρότυπο , είναι απλώς ένα προτεινόμενο έγγραφο από τον IMO και δεν αντικαθιστά τους κανονισμούς και τους νόμους του κάθε λιμανιού για τους οποίους θα πρέπει να είναι ενήμερα τα συμβαλλόμενα μέρη. Επίσης, θα πρέπει να είναι κατανοητό ότι περιέχει προτάσεις σχετικές με την διαδικασία και την ασφαλή διεξαγωγή της οπότε θα πρέπει πάντα να συνοδεύεται από την γνώση των διεθνών κανονισμών σε θέματα της προστασίας περιβάλλοντος, της υγείας και της ασφάλειας , όπως αυτά έχουν οριστεί από τους οργανισμούς IMO , MARPOL και SOLAS. {30} , {31}



Εικόνα 2.1 : Typical Bunkering Procedure

2.2 Τα συμβαλλόμενα μέρη

Τα συμβαλλόμενα μέρη σε μια τροφοδοσία καυσίμων σε πλοίο, θεωρητικά , είναι τα εξής τέσσερα:

1. Αγοραστής

Είναι αυτός που αγοράζει και πληρώνει το φορτίο , δηλαδή είτε η πλοιοκτήτρια εταιρεία είτε η εταιρεία που έχει ναυλώσει το πλοίο. Όπως συνηθίζεται να συμβαίνει , η περίπτωση όπου η πλοιοκτήτρια εταιρεία αναλαμβάνει την αγορά του καυσίμου χαρακτηρίζει την tramp ναυτιλία όπου επικρατούν τα spot ναυλοσύμφωνα ανα ταξίδι (Bulk Carriers , Tankers κλπ) ενώ η δεύτερη , όπου ο ναυλωτής παίζει τον ρόλο του αγοραστή , ανήκει στα χαρακτηριστικά της liner ναυτιλίας και αντίστοιχα τα συμβόλαια χρονοναύλωσης (Containership , Επιβατικά κλπ). Ο Αγοραστής σχεδόν πάντα εκπροσωπείται από κάποιο πρόσωπο επάνω στο πλοίο , εκτός ελαχίστων περιπτώσεων όπου ο αγοραστής είναι πλοιοκτήτης και υπάρχει εμπιστοσύνη ανάμεσα στο πλήρωμα και την εταιρεία , με το πρώτο να αναλαμβάνει εξ' ολοκλήρου την παραλαβή. Το πρόσωπο που έχει σταλεί από τον αγοραστή για τον συγκεκριμένο έλεγχο , μπορεί να είναι είτε κάποιος υπάλληλος του Technical Department (όταν ο αγοραστής είναι πλοιοκτήτης) είτε , ως επί το πλείστον , κάποιος ανεξάρτητος επιθεωρητής φορτίου (Independent Cargo Surveyor) . Ειδικότερα μάλιστα όταν ο αγοραστής είναι κάποιος ναυλωτής , η παρουσία επιθεωρητή είναι επιβεβλημένη.

Πέρα όμως από την περίπτωση της παραλαβής καυσίμων , πολύ σημαντικό θεωρείται και το On/Off Hire Survey στην περίπτωση της χρονοναύλωσης καθώς ο απεσταλμένος επιθεωρητής φορτίου κάνει καταμέτρηση των καυσίμων που υπάρχουν στο πλοίο και προσμετρώνται ως αξία η οποία στην έναρξη της χρονοναύλωσης παραδίδεται απο τον πλοιοκτήτη στον χρονοναυλωτή , που τώρα πια θα είναι εκείνος ο «Αγοραστής» , και το ίδιο συμβαίνει κατά την λήξη της χρονοναύλωσης με αντίστροφους ρόλους.

Ο επιθεωρητής φορτίου (Cargo / Bunker Surveyor)

Οι ανεξάρτητοι επιθεωρητές φορτίου είναι άνθρωποι με εμπειρία πάνω στον ποσοτικό και ποιοτικό έλεγχο των φορτίων με εξιδίκευση συνήθως είτε στα χύδην υγρά φορτία (αργό πετρέλαιο , προϊόντα διύλισης αργού , χημικά , υγροποιημένα αέρια κλπ) , όπως στην περίπτωση των ναυτιλιακών καυσίμων , είτε σε άλλα φορτία όπως τα χύδην ξηρά , τα containers , τα οχήματα κλπ. Αναφορικά με την περίπτωση που μας απασχολεί , οι επιθεωρητές με ειδίκευση στα χύδην υγρά – πετρελαιοειδή φορτία προέρχονται κατά κανόνα από σπουδές σχετικές με την Χημεία ή γενικότερα το πετρέλαιο είτε από την ναυτιλία και με σχετική πολύχρονη εμπειρία πάνω σε

Tankers. Όπως είναι λογικό , η κατηγορία επιθεωρητών με σπουδές χημείας ασχολείται περισσότερο με θέματα ποιότητας , ενώ η δεύτερη κατηγορία των ναυτικών αξιωματικών περιορίζεται σε θέματα ποσοτικών ελέγχων. Πέρα απο τις σπουδές του και την εμπειρία του, ο κάθε επιθεωρητής θα πρέπει να είναι και πιστοποιημένος από την “International Federation of Inspection Agencies” (IFIA) και το αντίστοιχο “Petroleum Inspector Certification Program” , πρόγραμμα που πιστοποιεί διεθνώς τις βασικές γνώσεις του επαγγέλματος. Ειδικά για τις επιθεωρήσεις πετρελεύσεων υπάρχει και η εξειδικευμένη πιστοποίηση από την “International Bunker Industry Association” (IBIA).

Λόγω της παγκόσμιας κλίμακας της ναυτιλίας , είναι ανέφικτο για την κάθε εταιρεία να μπορεί να έχει δικό της εκπρόσωπο με ανάλογη εμπειρία σε κάθε λιμάνι , οπότε ο βασικός ρόλος των ανεξάρτητων επιθεωρητών φορτίου ερμηνεύεται ως τα “μάτια” της εταιρείας που εκπροσωπούν επάνω στο πλοίο , και υποχρέωση τους είναι στο τελικό Bunker Report να καταγράφουν τα αληθή γεγονότα χωρίς επιρροές , με απόλυτη ακρίβεια και αντικειμενικότητα.

2. Προμηθευτής

Ο Προμηθευτής του φορτίου (Supplier) είναι αυτός που κατέχει το φορτίο καυσίμου και το πουλάει στον αγοραστή. Όπως όλοι οι προμηθευτές , επιλέγεται από τον αγοραστή του και συγκεκριμένα από το τμήμα προμηθειών καυσίμων της ναυτιλιακής εταιρείας σε συνεργασία κυρίως με τα τμήματα του Operation και του Technical αλλά και το πλοίο. Τα κριτήρια επιλογής προμηθευτή ποικίλλουν και μπορεί να είναι είτε γεωγραφικά , είτε οικονομικά είτε ποιοτικά κτλπ .

Ο λόγος που λέμε ότι τα συμβαλλόμενα μέρη είναι θεωρητικά τέσσερα , είναι γιατί υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο προμηθευτής του φορτίου μπορεί να είναι διαφορετικό νομικό πρόσωπο από το μέσο παράδοσης που αναλύεται παρακάτω , με διαφοροποιημένα οικονομικά συμφέροντα μεταξύ τους. Για παράδειγμα μπορεί ο Supplier να στέλνει το καύσιμο με ναυλωμένα βυτιοφόρα στο πλοίο ή ο κάτοχος του φορτίου να είναι κάποιος Trader , και να το παραδίδει είτε από Storage terminal όπου το έχει αποθηκευμένο είτε μέσω πλοίου τροφοδοσίας ναυτιλιακών καυσίμων το οποίο και έχει ναυλώσει. Βέβαια , στις περιπτώσεις αυτές ο Trader στέλνει και δικό του επιθεωρητή να παρακολουθήσει την διαδικασία.

Παρ όλα αυτά , όπως είναι διαμορφωμένη η παγκόσμια οικονομία , και στα πλαίσια της κάθετης ολοκλήρωσης των προμηθευτών εταιρειών , οι τελευταίες είναι συνήθως εξοπλισμένες με δικά τους μέσα παράδοσης οπότε , ρεαλιστικά , έχουμε τρία συμβαλλόμενα μέρη σε μια διαδικασία πετρέλευσης.

3. Το Μέσο παράδοσης

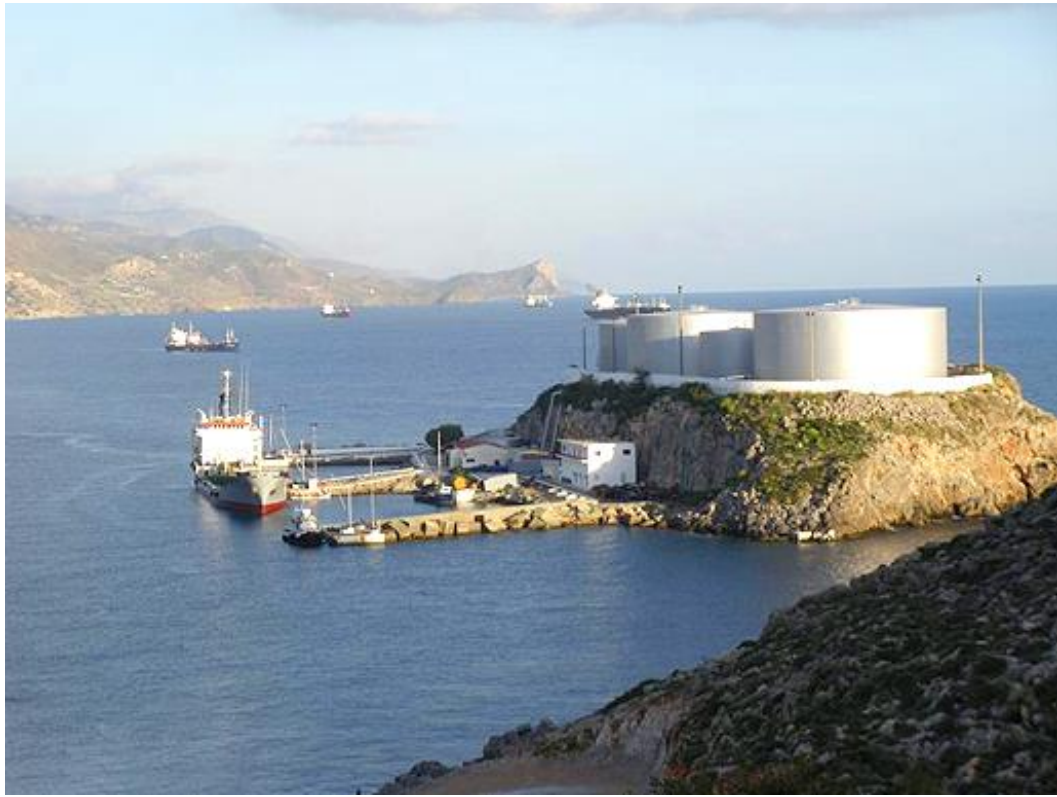
Όπως προαναφέρθηκε , το μέσο παράδοσης θεωρείται συμβαλλόμενο μέρος σε μια πετρέλευση, είτε ως ανεξάρτητο μέρος είτε ως Supplier. Οι άνθρωποι που εργάζονται για αυτό , υποχρεούνται να παραδώσουν την ποσότητα που έχει συμφωνηθεί χωρίς ελλείμματα , τα οποία ωστόσο είναι συχνό φαινόμενο σε όλον τον κόσμο λόγω διαφόρων οικονομικών συμφερόντων. Επίσης , υποχρέωση τους είναι να διατηρήσουν την ποιότητα του φορτίου ως έχει , αποφεύγοντας τυχόν προσμίξεις με άλλα φορτία. Αυτό προϋποθέτει την τοποθέτηση τους σε δεξαμενές οι οποίες έχουν συγκεκριμένη χρήση , είτε για λευκά είτε για μαύρα προϊόντα , και να είναι επίσης καθαρισμένες από προηγούμενη χρήση τηρώντας συγκεκριμένη διαδικασία καθαρισμού, ειδικότερα για τα καθαρά φορτία (MGO , MDO) . Το ίδιο ισχύει και για την μεταφορά τους που πρέπει να γίνεται με αντίστοιχους αγωγούς για Diesel και Fuel Oil. Τέλος , σχετικά με τον σωστό ποσοτικό προσδιορισμό κατά την παράδοση , θα πρέπει οι δεξαμενές του και οι αγωγοί του να παρέχουν ακρίβεια στις μετρήσεις με τρόπους και μέσα που αναφέρονται παρακάτω. Τα τρία είδη μέσων παράδοσης ναυτιλιακών καυσίμων είναι τα εξής :

- Τα Βυτιοφόρα τα οποία χρησιμοποιούνται για μικρές ποσότητες (μερικές δεκάδες τόνους το μέγιστο) και για χερσαίες μεταφορές. Η παράδοση των καυσίμων σε πλοίο μπορεί να γίνει μόνο σε λιμάνι , με το πλοίο δεμένο , και η συνηθέστερη χρήση τους , πέραν των μικρών σκαφών , είναι για πλοία μικρού tonnage ή για επιβατηγά πλοία με σταθερά δρομολόγια. Υπεύθυνος της παράδοσης είναι ο οδηγός του βυτιοφόρου ο οποίος φέρει και τα τιμολόγια παράδοσης καθώς και τα πρωτόκολλα του τελωνείου με τους αριθμούς των σφραγίδων που πρέπει να φέρουν οι δεξαμενές και οι βάνες του βυτιοφόρου πριν την παράδοση.



Εικόνα 2.2. : Εφοδιασμός σκάφους αναψυχής από βυτιοφόρα.

- Τα Storage Terminals όπου έχουν αποθηκευμένες μεγάλες ποσότητες ναυτιλιακών καυσίμων και λειτουργούν ως τερματικοί σταθμοί ανεφοδιασμού. Με τον όρο Storage terminals εννοούμε κατά κύριο λόγο τα χερσαία τερματικά με δεξαμενές στεριάς και την μεταφορά προς τα πλοία μέσω χερσαίων αγωγών (pipelines) ύστερα από πρόσδεση του πλοίου που πρόκειται να παραλάβει καύσιμα , σε ανάλογη προβλήτα. Εκτός όμως από τα χερσαία τερματικά , υπάρχει και η περίπτωση μεγάλων Tankers τα οποία , συνήθως προς το τέλος της ζωής τους , μετατρέπονται σε Bunker storage terminals (γνωστά ως FSO – Floating Storage and Offloading) και ανεφοδιάζουν τα πλοία ύστερα από μεταξύ τους πρόσδεση και με την μεταφορά να γίνεται όπως στα Ship to Ship Operations. Υπεύθυνοι παράδοσης και έκδοσης των ειδικών εγγράφων είναι οι αρμόδιοι διακίνησης φορτίων σε κάθε μία από τις δύο περιπτώσεις.



Εικόνα 2.3. : Χαρακτηριστικό Bunker Storage Terminal νότια της Κρήτης.

- Τα μικρού μεγέθους πλοία – Barge Ships – τα οποία και αποτελούν τον πιο διαδεδομένο τρόπο παράδοσης ναυτιλιακών καυσίμων σε όλον τον κόσμο. Οι μπάριζες, όπως τα αποκαλούν οι Έλληνες ναυτικοί, είναι μικρού μεγέθους δεξαμενόπλοια, χωρητικότητας 2000 – 5000 τόννων περίπου, και είναι ευρέως διαδεδομένα για την χρήση αυτή λόγω της ευελιξίας που προσφέρουν στην παράδοση των ναυτιλιακών καυσίμων, σε συνδυασμό με το μέγεθος των ποσοτήτων τις οποίες μπορούν να υποστηρίξουν καλύπτοντας όλο το αριθμητικό φάσμα που μπορεί να ζητήσει το οποιοδήποτε πλοίο για ανεφοδιασμό. Δίνει στο εκάστοτε πλοίο την δυνατότητα να παραμείνει στην θέση του, π.χ. εκεί όπου έχει αγκυροβολήσει, να το προσεγγίσει και να δέσει στο πλάι του, και με μια απλουστευμένη μορφή ενός Ship to Ship Operation σε ανοιχτή θάλασσα, να πραγματοποιήσει την παράδοση μέσα σε λίγες ώρες, με αποτέλεσμα το πλοίο να αποφεύγει τυχόν έξοδα εισόδου σε λιμάνι ή τυχόν χρονικές καθυστερήσεις. Με την ίδια ευκολία μπορεί να δέσει και σε ένα πλοίο δεμένο σε λιμάνι (από την αντίθετη πλευρά από αυτήν που έχει δέσει το πλοίο) και να πραγματοποιήσει Bunkering Operation ταυτόχρονα με το Cargo Operation του πλοίου, διαδικασία που συνηθίζεται στην Liner Ναυτιλία (Containerships, Passenger, Ro-Ro) όπου ο χρόνος είναι σχεδόν πάντα περιορισμένος. Οι μπάριζες συνηθίζουν να χρησιμοποιούν μονίμως συγκεκριμένα αμπάρια για το κάθε είδος του φορτίου προς αποφυγήν δυσμενών προσμίξεων, με το Fuel Oil να καταλαμβάνει πάντα το μεγαλύτερο μέρος ποσοτικά, γεγονός που αντικατροπτίζεται και στις αναλογίες των ποσοτήτων Fuel Oil / MGO που αγοράζει και καταναλώνει η σημερινή ναυτιλία. Υπεύθυνος για την παράδοση των φορτίων (καθώς επίσης και για την φόρτωση) μαζί με την έκδοση των κατάλληλων δελτίων είναι ο υποπλοίαρχος (Cargo Officer or Chief Officer), όπως άλλωστε ισχύει σε όλα τα δεξαμενόπλοια.



Εικόνα 2.4: Barge Ship που δραστηριοποιείται στον Πειραιά και ανήκει σε Ελληνική, και παγκοσμίου βεληνεκούς, εταιρεία Bunker Supplier.

4. Το πλοίο

Το πλοίο για το οποίο προορίζεται το καύσιμο , είναι ίσως και το βασικότερο συμβαλλόμενο μέρος σε μια πετρέλευση. Μπορεί να είναι πλοίο οποιασδήποτε μορφής , χρήσης και είδους , και οποιουδήποτε μεγέθους. Υπεύθυνος για την σωστή παραλαβή των ποσοτήτων καυσίμων που έχει συμφωνηθεί είναι ο 1^{ος} Μηχανικός (Chief Engineer) ο οποίος θα πρέπει στο τέλος να υπογράψει και τα αντίστοιχα έγγραφα παραλαβής του φορτίου που του δίνει ο προμηθευτής αλλά και τα χαρτιά της διαδικασίας ελέγχου που εκδίδει ο επιθεωρητής φορτίου. Ο ίδιος είναι υπεύθυνος για την τήρηση αρχείου σε ειδικό βιβλίο (Logbook) όπου πρέπει να καταγράφει κάθε κίνηση σχετική με τα καύσιμα του πλοίου όπως για παράδειγμα το πότε (ημερομηνία και ώρα) , το τί είδος καυσίμου και τί ποσότητα παρέλαβε ή κατανάλωσε ή μετέφερε εσωτερικά από μία δεξαμενή σε κάποια άλλη.

Το πλήρωμα του πλοίου (ομοίως και του Barge Ship) είναι υποχρεωμένο να γνωρίζει τις διαδικασίες ενός Bunkering Operation , και τους ανάλογους κανόνες ασφαλείας όπως αυτοί ορίζονται από τον γενικό κώδικα ασφαλείας ISM – “International Safety Management Code” - και ειδικότερα το SMS – “Safety Management System” - του πλοίου , όπως για παράδειγμα η διατήρηση των κλειστών θυρών από την μεριά που γίνεται το Operation και η απαραίτητη ένδυση ασφαλείας καθ’ όλη την διάρκεια της διαδικασίας , ο κατάλληλος εξοπλισμός προστασίας για θέματα υγείας κλπ.

Το καύσιμο σε ένα πλοίο , ακολουθεί μια συγκεκριμένη πορεία από την στιγμή της παραλαβής μέχρι την χρήση του , δηλαδή την καύση στο εσωτερικό της κύριας μηχανής πρόωσης. Αρχικά εισέρχεται στο πλοίο μέσω του Bunker Manifold το οποίο στην ουσία είναι το πρώτο άκρο του αγωγού (Bunker Line) που καταλήγει στα Storage tanks. Μερικά χαρακτηριστικά ενός manifold είναι η βάνα εισόδου , το μανόμετρο με την ένδειξη πίεσης για λόγους ασφαλείας και το σημείο δειγματοληψίας. Τα manifold είναι συγκεκριμένης διατομής και στην άκρη τους έχουν περιμετρικά θέσεις για βίδες με τις οποίες γίνεται η σύνδεση με την μάνικα τροφοδοσίας βάζοντας ενδιάμεσα φλάτζα για στεγανοποίηση. Για τις περιπτώσεις όπου η διατομή του Bunker manifold διαφέρει από την διατομή της μάνικας , υπάρχουν ειδικοί αντάπτορες , γνωστοί ως manifold reducers , όπου έχουν από την κάθε μια από τις δύο πλευρές τους την κατάλληλη διατομή για σύνδεση με μάνικα και manifold. Τα bunker manifolds (ο πληθυντικός αναφέρεται στα πλοία που έχουν διαφορετικά bunker manifolds για Diesel και Fuel Oil) είναι τοποθετημένα συνήθως πλευρικά του πλοίου ενώ η ακριβής θέση τους διαφέρει ανάλογα με το είδος και το μέγεθος του πλοίου. Εξάιρεση αποτελούν τα δεξαμενόπλοια , των οποίων τα Bunker manifolds βρίσκονται πάντα μαζί με τα Cargo manifolds πλευρικά του πλοίου και στην μέση κατά μήκος.



Εικόνα 2.5. : Bunker manifold για Diesel Oil (μικρής διατομής αριστερά) και για Fuel Oil (μεγάλης διατομής δεξιά με μαύρου χρώματος reducer).

Το καύσιμο κατά την παραλαβή , καταλήγει στις δεξαμενές αποθήκευσης του . Κάθε πλοίο έχει συγκεκριμένες και ποσοτικά πιστοποιημένες δεξαμενές στις οποίες αποθηκεύει το κάθε είδος καυσίμου (Storage tanks). Η θέση στην οποία βρίσκονται τα storage tanks διαφέρει από πλοίο σε πλοίο και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως π.χ. το είδος χρήσης του πλοίου , τα σχέδια ναυπήγησης του κτλπ. Μετά την παραλαβή , το καύσιμο μένει στις δεξαμενές αποθήκευσης μέχρι να αποφασίσει ο 1^{ος} Μηχανικός , σύμφωνα με τις ανάγκες του πλοίου , να το χρησιμοποιήσει. Όταν έρθει η ώρα αυτή , το καύσιμο δεν εισέρχεται κατευθείαν στην μηχανή αλλά αντιθέτως περνά από μία σχετικά πολύπλοκη διαδρομή.

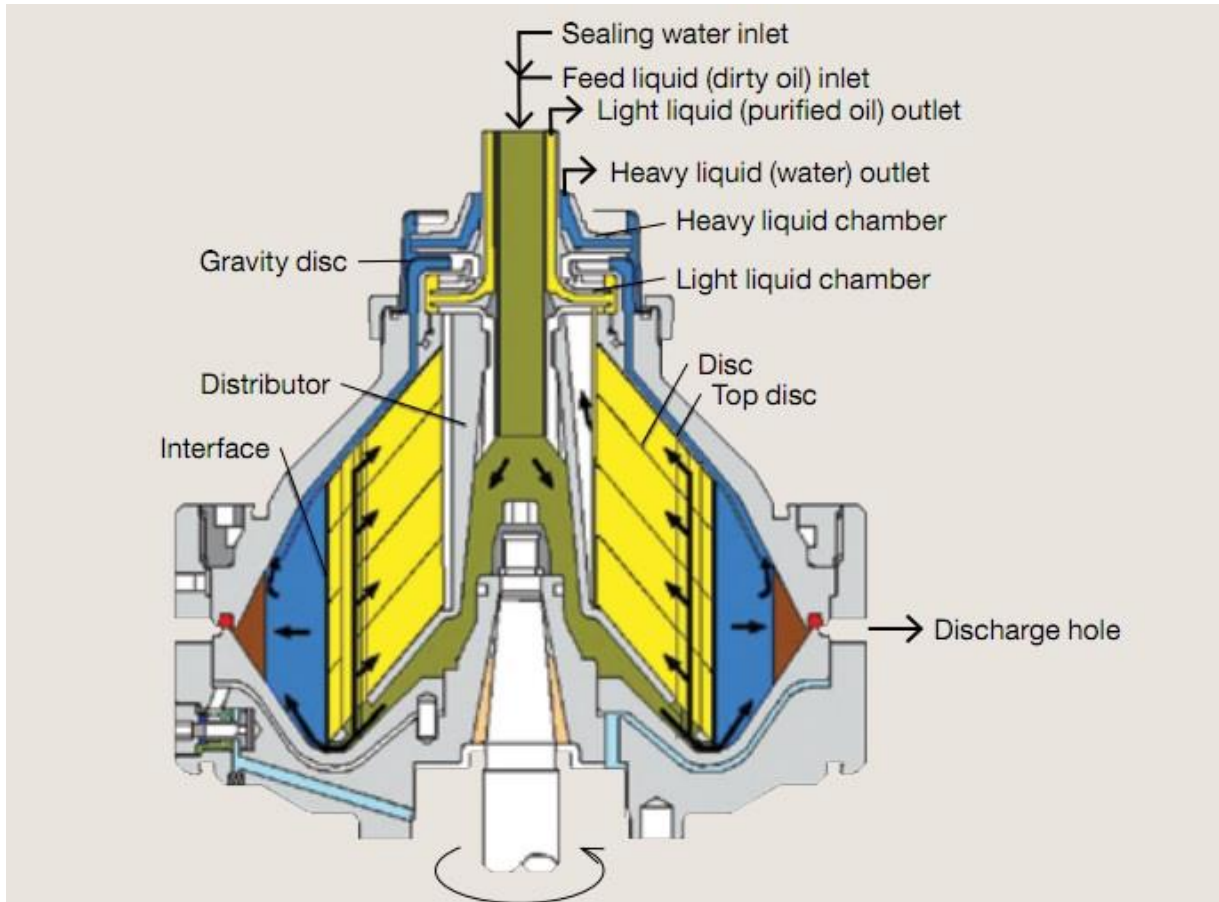
Αρχικά το Fuel Oil , κύριο καύσιμο στα περισσότερα πλοία , αντλείται από τα storage tanks προς τα Settling tanks (δεξαμενές καθίζησης) , τα οποία είναι δεξαμενές στις οποίες γίνεται ο πρώτος καθαρισμός του καυσίμου από τα ελεύθερα νερά και τα ιζήματα τα οποία περιέχει. Ο καθαρισμός αυτός γίνεται με μέθοδο διαχωρισμού στοιβάδας λόγω διαφοράς πυκνότητας και διευκολύνεται με θέρμανση του υγρού. Ως σύστημα θέρμανσης , και όχι μόνο στο settling tank αλλά και στα storage και service tanks και όπου επίσης είναι απαραίτητο , χρησιμοποιείται ένα εσωτερικό δίκτυο σωλήνων (γνωστά και ως σερπαντίνες) μέσα στο οποίο κυκλοφορεί θερμαινόμενο

υγρό , συνήθως ατμοποιημένο νερό ή θερμαινόμενο λάδι και έτσι επιτυγχάνεται η θέρμανση του φορτίου μέσα στην δεξαμενή μέσω της φυσικής διεργασίας της εναλλαγής θερμότητας. Η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το Fuel Oil στο settling tank θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 6 βαθμούς χαμηλότερα από το σημείο ανάφλεξης , για λόγους ασφαλείας , αλλά ταυτόχρονα και σχετικά υψηλή ώστε να επιτυγχάνεται ο σωστός διαχωρισμός που προαναφέρθηκε. Όσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλώνει η διαφορά ανάμεσα στις πυκνότητες καθαρού καυσίμου και νερού καθώς η μείωση της πυκνότητας στο καύσιμο είναι περισσότερο εκθετική από την μείωση της πυκνότητας στο νερό συναρτήσει της θερμοκρασιακής ανόδου. Συμψηφίζοντας λοιπόν και άλλους παράγοντες μαζί με τα παραπάνω, όπως το ότι ρόλος του settling tank είναι να σταθεροποιεί το καύσιμο σε μια καλή θερμοκρασία ως προετοιμασία για την σωστή καύση του , όπως επίσης και το ότι δεν πρέπει να εκτεθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε να μην υποστεί θερμική γήρανση , προτεινόμενη θερμοκρασία είναι οι 70 βαθμοί Κελσίου περίπου εκτός εάν έχουμε σημείο ανάφλεξης στο καύσιμο χαμηλότερο των 76 βαθμών Κελσίου (όχι όμως κάτω από 60 όπου είναι η διεθνής προδιαγραφή). Τέλος , το settling tank θα πρέπει να καθαρίζεται τακτικά μέσω των εξόδων που έχει στο κάτω μέρος και να εκκενώνεται από τα νερά και τα ιζήματα που έχουν κατακαθίσει στον πάτο προς αποσυμφόρηση του συστήματος ώστε να πραγματοποιείται όσο το δυνατόν καλύτερος καθαρισμός σε μελλοντικά φορτία.

Επόμενος ενδιάμεσος σταθμός για το Fuel Oil είναι οι διαχωριστές (Centrifugal Separators) οι οποίοι με την μέθοδο της φυγοκέντρωσης καθαρίζουν το βαρύ καύσιμο από αδιάλυτα νερά , καταλυτικά σωματίδια (Cat Fines) , άμμο ή σκουριά από το αμπάρι και γενικά από διάφορα μικροσωματίδια με κοκκομετρία (particles size) εκτός προδιαγραφών τα οποία μπορεί να περιέχει το καύσιμο. Βασικό είδος διαχωριστή είναι ο purifier ο οποίος κάνει τον κύριο καθαρισμό , αλλά για ένα σίγουρο αποτέλεσμα και έναν πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό προτείνεται η χρήση σε σειρά (μετά τον purifier) και του clarifier ο οποίος απομακρύνει τα ξένα στερεά σωματίδια που δεν διαχωριστήκαν στον purifier.

Το Fuel Oil μετά τον καθαρισμό από τους separators καταλήγει στο service tank ή αλλιώς daily tank γιατί σε αυτό εισέρχεται ποσότητα καυσίμου που πρόκειται να καταναλωθεί μέσα στις επόμενες 24 ώρες. Το service tank κάνει προετοιμασία του καυσίμου (διαχωρισμό και θερμική προετοιμασία) όπως και το Settling tank , αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία για καλύτερο αποτέλεσμα. Με λίγα λόγια το settling tank και οι separators ως πρώτα στάδια διαχωρίζουν τον κύριο όγκο των ανεπιθύμητων στοιχείων ενώ το service tank μαζί με τα φίλτρα που ακολουθούν στην συνέχεια στον δρόμο προς την μηχανή , κάνουν τον λεπτομερή καθαρισμό που απαιτείται.

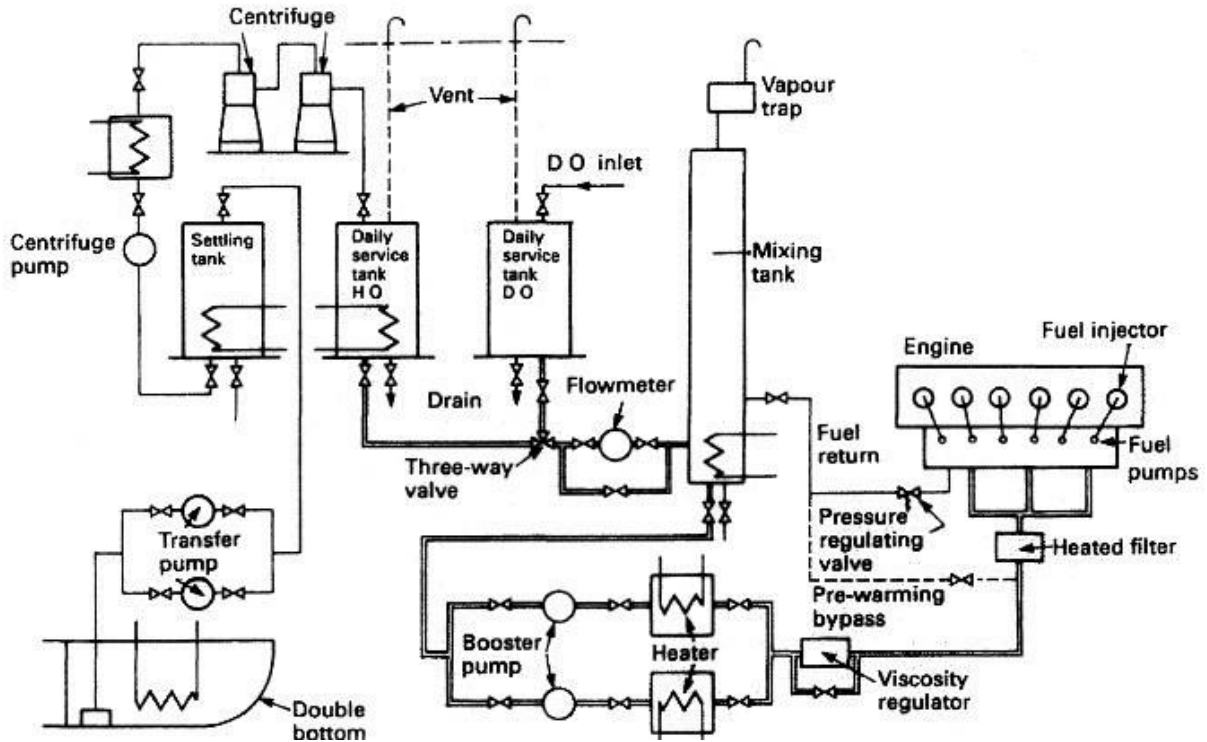
Να σημειωθεί πως στα σύγχρονα πλοία , λόγω της υποχρεωτικής ύπαρξης και κατανάλωσης και του Low Sulphur Fuel Oil σε ειδικές περιοχές , υπάρχουν διαφορετικά settling tanks και service tanks για τα HFO και LSFO αντίστοιχα. Αλλιώς , όπως γίνεται σε αρκετά πλοία παλαιάς τεχνολογίας , θα πρέπει να γίνεται άδειασμα και καθαρισμός των συγκεκριμένων δεξαμενών από το HFO πρώτου εισέλθει σε αυτές το LSFO.



Εικόνα 2.6. : Βασική αρχή λειτουργίας ενός HFO Purifier.

Τα παραπάνω ισχύουν και για το «καθαρό» καύσιμο Diesel όπου υπάρχουν αντίστοιχα τα MDO/MGO Settling & Service tanks όπως και οι Diesel Oil Purifiers, παρ' όλα αυτά όμως , συναντάται συχνά η περίπτωση όπου σε ένα πλοίο κρίνεται μη απαραίτητη η ύπαρξη τους με το καύσιμο να εισέρχεται στα service tanks κατευθείαν από τα αντίστοιχα storage tanks.

Τέλος , το καύσιμο μετά το service tank , αφού περάσει από φίλτρα , σύστημα θέρμανσης και ρυθμιστή ιξώδους , εισέρχεται στην μηχανή και καταναλώνεται.



Εικόνα 2.7. : Τυπικό σχεδιάγραμμα της πορείας του καυσίμου από τις δεξαμενές αποθήκευσης έως την μηχανή.

Όλες οι παραπάνω πλευρές που εμπλέκονται σε μια πετρέλευση , κατά κανόνα συντονίζονται από τον ατζέντη που έχει αναλάβει την πρακτόρευση του πλοίου στην τοποθεσία όπου πρόκειται να γίνει το Operation. Το πρακτορείο αναλαμβάνει μεταξύ άλλων , την έγκαιρη επικοινωνία και σωστή ενημέρωση των εμπλεκόμενων για θέματα ωρών , την τυχόν μεταφορά τους με service boat στο αγκυροβόλιο , την έκδοση αδειών εισόδου σε εγκαταστάσεις καθώς και την έκδοση και αλληλογραφία διαφόρων απαιτούμενων εγγράφων. {12} , {15} , {25} , {26} , {27} , {29} , {30}

2.3 Περιγραφή της διαδικασίας πετρέλευσης

Η διαδικασία πετρέλευσης που θα αναλυθεί στην συνέχεια , θα ακολουθεί το πρότυπο “International Standard ISO 13739 – Petroleum Products , Procedures for Transfer of Bunkers to Vessels” που αναφέρθηκε στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου. Επίσης , θα έχει τα χαρακτηριστικά της περισσότερο διαδεδομένης περίπτωσης Bunkering Operation τα οποία είναι τα εξής:

- Ο Αγοραστής (είτε charterer είτε Owner) θα εκπροσωπείται από κάποιον ανεξάρτητο επιθεωρητή φορτίου επάνω στο πλοίο.
- Το μέσο τροφοδοσίας θα είναι Barge Ship το οποίο ανήκει στον Supplier οπότε πρακτικά έχουμε 3 συμβαλλόμενα μέρη.
- Η παράδοση θα γίνει σε ανοιχτή θάλασσα , σε περιοχή αγκυροβολίου.
- Το πλοίο θα ανήκει στην εμπορική ποντοπόρο ναυτιλία και θα παραλάβει 2 είδη ναυτιλιακών καυσίμων , HFO και MGO , συνολικής ποσότητας μερικών εκατοντάδων τόνων.

Αρχικά έχουμε την άφιξη του πλοίου στην περιοχή και την αγκυροβόληση του , ώρες οι οποίες καταγράφονται από το πλήρωμα (End of Sea Passage & Drop Anchor). Πριν την άφιξη της μπάριζας την ώρα που έχει συμφωνηθεί , το πλήρωμα του πλοίου προετοιμάζει τις δεξαμενές του και τα bunker manifold όπου , αν χρειαστεί , τοποθετεί τους κατάλληλους αντάπτορες για προσαρμογή στο μέγεθος των bunker hoses της μπάριζας (πληροφορία που παρέχει ο πράκτορας). Η μπάριζα καταφθάνει και ξεκινάει διαδικασία πρόσδεσης (mooring) επάνω στο πλοίο , στην πλευρά και στο σημείο που βρίσκονται τα Vessel’s bunker manifolds. Οι ώρες εκκίνησης (first line) και τέλους (all fast ή barge alongside) του mooring επίσης καταγράφονται. Μετά το πέρας της πρόσδεσης , ανεβαίνει στο πλοίο ο Cargo Officer της μπάριζας και ξεκινά το pre-delivery safety meeting με τον Chief Engineer του πλοίου. Στην σύσκεψη αυτή συζητούν , συμφωνούν , συμπληρώνουν και υπογράφουν τα παρακάτω έγγραφα:

- Το *Bunker pre-delivery safety checklist* όπου καταγράφονται λεπτομέρειες περί ασφάλειας , επικοινωνίας , επειγόντων περιστατικών κλπ
- Το *Bunker requisition form* όπου αναγράφει την ποσότητα (Quantity) του κάθε ενός από τα είδη (grades) ναυτιλιακών καυσίμων που πρόκειται να μεταφερθούν , την σειρά με την οποία θα γίνει η μεταφορά του κάθε grade , στοιχεία της ποιότητας του κάθε grade (Quality) , στοιχεία για τον ρυθμό μεταφοράς του φορτίου (rate , line pressure) καθώς και μεθόδους καθαρισμού της γραμμής μετά το Bunker transfer και της δειγματοληψίας του κάθε grade.

Επίσης ο Cargo Officer δίνει στον Chief Engineer και το Material Safety Data Sheet του κάθε φορτίου το οποίο περιέχει βασικές πληροφορίες όπως η επικινδυνότητα ή η κατάλληλη αποθήκευση και μεταφορά. Έτσι , με τα χαρτιά αυτά συμφωνούν οι δύο πλευρές για τις λεπτομέρειες του operation και διασφαλίζουν την ασφαλή μεταφορά των προϊόντων.

Παράλληλα όμως με το pre-delivery safety meeting ο επιθεωρητής φορτίου που παρευρίσκεται ήδη στο πλοίο , ύστερα από τον έλεγχο και την καταγραφή των βυθισμάτων του πλοίου και της μπάριζας , προχωρά στις μετρήσεις όλων των δεξαμενών τους (ανεξαρτήτως τι είδος περιέχουν) για τον ακριβή υπολογισμό των ποσοτήτων που έχει το κάθε ένα πριν την έναρξη της παράδοσης. Επίσης , αν ζητηθεί από τον αγοραστή ή το κρίνει απαραίτητο ο επιθεωρητής , ο τελευταίος πραγματοποιεί δειγματοληψία των φορτίων κατευθείαν από τις δεξαμενές για περαιτέρω ανάλυση και καλύτερη εξακρίβωση της ποιότητας. Οι συγκεκριμένες διαδικασίες , που θα αναλυθούν σε επόμενες παραγράφους , εκτελούνται από το πλήρωμα του πλοίου ή της μπάριζας αντίστοιχα , και επιβλέποντες είναι ο επιθεωρητής φορτίου που κάνει και την καταγραφή , και ένας εκπρόσωπος από κάθε πλευρά. Συνήθως οι εκπρόσωποι αυτοί είναι ο 3^{ος} Μηχανικός για το πλοίο και ο ανθυποπλοίαρχος της μπάριζας. Μετά το πέρας των μετρήσεων και των κατάλληλων υπολογισμών, και αφού καταγραφούν οι ώρες έναρξης – λήξης αρχικής επιθεώρησης (Commenced - Completed Initial Inspection) και πέρας υπολογισμών (Calculations Completed) , ο επιθεωρητής εκδίδει τα αρχικά έγγραφα (initial forms) με τις αρχικές ποσότητες του πλοίου και της μπάριζας τα οποία υπογράφονται και από τις τρεις πλευρές. Τα έγγραφα που αναφέρονται στις ποσότητες των φορτίων καυσίμου λέγονται “Bunker report” (του πλοίου) ή “Ullage report” (της μπάριζας) ή γενικότερα “Cargo Measurements/Calculation forms”. Αντίστοιχα τα έγγραφα που αναφέρονται στα υπόλοιπα αμπάρια των πλοίων , όπως για παραδειγμα τα Ballast tanks των οποίων οι ποσότητες επίσης μετρώνται και καταγράφονται , ονομάζονται “non – cargo tanks inspection forms”.

Ταυτόχρονα τα πληρώματα κάνουν την σύνδεση των bunker hoses με τα manifold (με τις αντίστοιχες ώρες , Commenced – Completed connecting hoses να σημειώνονται) και εγκαθιστούν στο σημείο σύνδεσης και τον ειδικό δειγματολήπτη που ως επι το πλείστον χρησιμοποιείται στα Bunkering Operations για την δημιουργία αντιπροσωπευτικών δειγμάτων του κάθε φορτίου με σκοπό τον μετέπειτα ποιοτικό έλεγχο τους.

Μετά το πέρας όλων των παραπάνω διαδικασιών , η μεταφορά των φορτίων από την μπάριζα στο πλοίο ξεκινά (Commenced Bunkering) με χαμηλές πιέσεις στην αρχή και με το rumping rate να ανεβαίνει σταδιακά αφού πρώτα έχει επιβεβαιωθεί ότι το φορτίο μεταφέρεται στις σωστές δεξαμενές σύμφωνα με το προσχέδιο φόρτωσης (loading plan) του 1^{ου} Μηχανικού. Σε όλη την διάρκεια του Operation παρευρίσκονται

στα manifold και των δύο πλοίων οι κατάλληλοι άνθρωποι του πληρώματος οι οποίοι ελέγχουν συνεχώς τα μανόμετρα ώστε η πίεση να μην ξεπεράσει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια.

Η μεταφορά διαρκεί μερικές ώρες , και διακόπτεται από την μπάριζα όταν ο Cargo Officer , μετά από συνεχείς μετρήσεις και υπολογισμούς , δει ότι έχει ξεφορτώσει την συμφωνηθείσα ποσότητα. Καταγράφεται η ώρα ως το πέρας μεταφοράς (Completed Bunkering). Να σημειωθεί πως στην περίπτωση μας όπου γίνεται παραλαβή 2 ειδών καυσίμων , οι αντίστοιχες ώρες συνηθίζεται να σημειώνονται ξεχωριστά ως “Commenced – Completed MGO Bunkering” και “Commenced – Completed HFO Bunkering” και εξαρτάται κατα κανόνα από το πλοίο το αν έχει την δυνατότητα να τα παραλάβει ταυτόχρονα ή κατα σειρά.

Μετά το πέρας 10-15 λεπτών από το τέλος παράδοσης ώστε να σταθεροποιηθούν οι στάθμες και να αδειάσουν οι γραμμές , ο επιθεωρητής μαζί με τους εκπροσώπους επαναλαμβάνει την διαδικασία των μετρήσεων και , αν είναι πάλι απαραίτητο , της δειγματοληψίας. Μετά διεξάγει τους κατάλληλους υπολογισμούς των ποσοτήτων και πιστοποιεί αν το πλοίο έχει παραλάβει την ποσότητα που έχει συμφωνηθεί (οι αντίστοιχες ώρες είναι Commenced – Completed Final Inspection , Completed Calculations) . Αν όχι , ζητείται από την μπάριζα να δώσει κι άλλη ποσότητα ώσπου να καταλήξουν στις επιθυμητές μετρήσεις. Σε αντίθετη περίπτωση , ο επιθεωρητής εκδίδει γράμμα (Letter of Protest) προς τις δύο πλευρές στο οποίο καταγράφει την διαφορά συμφωνηθείσας και παραδοθείσας ποσότητας καθώς και ένα “Statement of Facts” με τυχόν παρατηρήσεις όπως π.χ. υποψίες για “κλέψιμο” φορτίου με κλασσικές μεθόδους (μεταφορά σε άλλες δεξαμενές ακόμα και κρυφές , κράτημα φορτίου στους αγωγούς κλπ) ή με άλλες μεθόδους όπως το πρόσφατα διαδεδομένο “Carpuccino effect” το οποίο βασίζεται σε ταυτόχρονη παροχή φορτίου και αέρα με αποτέλεσμα “διογκωμένων” τελικών μετρήσεων όγκου φορτίου στο πλοίο.

Όταν έχουν τις τελικές μετρήσεις , ο επιθεωρητής φορτίου δίνει την συγκαταθεσή του και με την σειρά του ο 1^{ος} Μηχανικός την εντολή να αποσυνδεθούν οι μάνικες (Commenced – Completed disconnecting hoses) , αφού πρώτα γίνει καλό άδειασμα των γραμμών (blowing lines) με παροχή αέρα και την βοήθεια της βαρύτητας. Επίσης , τα τελικά αντιπροσωπευτικά δείγματα συλλέγονται , σφραγίζονται και μπαίνουν τα κατάλληλα συμπληρωμένα , υπογεγραμμένα και σφραγισμένα από όλους ταμπελάκια ώστε μετά να μοιραστούν στα συμβαλλόμενα μέρη.

Για να ολοκληρωθεί το Bunkering Operation θα πρέπει να εκδοθούν και να υπογραφούν τα απαιτούμενα έγγραφα τα οποία είναι τα εξής:

- Από τον επιθεωρητή αρχικά , οι φόρμες υπολογισμού των τελικών ποσοτήτων των φορτίων σε πλοίο και μπάριζα (“Final Cargo Measurements/Calculation

forms”) και οι αντίστοιχες τελικές φόρμες των υπόλοιπων αμπαριών (“Final non – cargo tanks inspection forms”). Υπογράφονται και σφραγίζονται και απο τα τρία συμβαλλόμενα μέρη.

- Από τον Cargo Officer της μπάριζας εκδίδεται το BDN – “Bunker Delivery Note” το οποίο είναι στην ουσία η απόδειξη παράδοσης – παραλαβής των φορτίων. Σε αυτό είναι υποχρεωτικό να αναγράφονται πληροφορίες όπως τα στοιχεία του Supplier , τα στοιχεία του πλοίου και το IMO number του , η ημερομηνία παράδοσης , οι σημαντικότερες καταγεγραμμένες ώρες του operation (πχ “Commenced – Completed Bunkering”) , οι παραδοθείσες ποσότητες των φορτίων , στοιχεία του μέσου παράδοσης (δηλ στοιχεία μπάριζας) , τα νούμερα σφραγίδων των δειγμάτων που δίνει η μπάριζα , βασικά στοιχεία προδιαγραφών ποιότητας κάθε είδους καυσίμου (density , viscosity , sulphur content) καθώς και η τοποθεσία πραγματοποίησης της πετρέλευσης. Το BDN υπογράφεται και σφραγίζεται από τον Cargo Officer της μπάριζας και τον Chief Engineer πλοίου.
- Από τον επιθεωρητή επίσης συμπληρώνεται το “Sample report” που περιέχει τα δείγματα που πάρθηκαν , ενώ για το καθένα είναι συμπληρωμένα η ημερομηνία και η ώρα δειγματοληψίας , από ποιο grade είναι , η ποσότητα , ο τρόπος δειγματοληψίας , το σημείο δειγματοληψίας και η σφραγίδα την οποία φέρει. Το “Sample report” υπογράφεται και σφραγίζεται και απο τα τρία συμβαλλόμενα μέρη.
- Το τελευταίο χαρτί που εκδίδει ο επιθεωρητής είναι το “Time Log” , που καταγράφει όλες τις ώρες που προαναφέραμε προσθέτοντας την ώρα παράδοσης των εγγράφων στο πλοίο (Documents on Board) , την εκτιμώμενη ώρα αποχώρησης του επιθεωρητή (Surveyor left) και την εκτιμώμενη ώρα που η μπάριζα θα εγκαταλείψει το πλοίο (Barge Departed). Το Time Log υπογράφεται και σφραγίζεται και απο τα τρία συμβαλλόμενα μέρη.

Ακολούθως τα έγγραφα μοιράζονται στους 3 ενδιαφερόμενους με τον ισχύοντα κανόνα πως όποιο έγγραφο υπογράφεται από κάποιον , αυτός δικαιούται και γνήσιο αντίγραφο του συγκεκριμένου εγγράφου. Η διαδικασία της πετρέλευσης έχει πια τελειώσει , ο επιθεωρητής αναχωρεί με το service boat , και ο εκπρόσωπος της μπάριζας επιστρέφει στο πλοίο του και ύστερα από μια σύντομη διαδικασία , τα πλοία λύνουν μεταξύ τους (unmooring) , διαχωρίζονται με χαμηλές ταχύτητες και είναι πια έτοιμα να αναχωρήσουν για τον επόμενο προορισμό τους.

Μετά το πέρας του συνολικού Operation , αποτελεί υποχρέωση του Cargo Officer για την μπάριζα και του 1^{ου} Μηχανικού για το πλοίο να ενημερώσουν το αντίστοιχο logbook τους με τις κινήσεις των φορτίων (παράδοση και παραλαβή) που πραγματοποιήθηκαν. {25} , {28} , {29} , {30} , {31}

2.4 Ποσοτικός έλεγχος

Αρχικά , θα πρέπει να γίνει κατανοητό το γιατί είναι σημαντικό να γνωρίζουμε περί ποσοτικού ελέγχου όταν το αντικείμενο ανάλυσης μας είναι η ποιότητα. Ένα σημαντικό κομμάτι του ποιοτικού ελέγχου (ίσως το σημαντικότερο) είναι κατά πόσο το δείγμα το οποίο πρόκειται να αναλυθεί , είναι αντιπροσωπευτικό ολόκληρου του φορτίου το οποίο αφορά η ανάλυση. Εν ολίγοις , σε μια συνηθισμένη παραλαβή π.χ. καυσίμου Fuel Oil , έχουμε ένα δείγμα 500 ml το οποίο αντιπροσωπεύει μερικές εκατοντάδες κυβικά μέτρα. Αξίζει να αναφέρουμε επίσης και την περίπτωση μεταφοράς μεγάλων φορτίων πετρελαίου όπου αναλύεται ένα δείγμα 5 λίτρων το οποίο μπορεί να αντιπροσωπεύει ακόμα και εκατοντάδες χιλιάδες κυβικά μέτρα ενός φορτίου , που μπορεί μάλιστα να μην είναι ομογενοποιημένο και να προέρχεται από μίξη μικρότερων φορτίων με ευαίσθητες προδιαγραφές που είναι ταυτόχρονα και μη γραμμικά μεταβαλλόμενες κατά την ανάμιξη. Είναι λοιπόν ευνόητο , πως ένα λάθος δείγμα , στην τελευταία περίπτωση ειδικά , μπορεί να αποφέρει ζημία εκατομμυρίων δολλαρίων.

Επιστρέφοντας στην περίπτωση της πετρέλευσης , η ζημία από ένα λάθος δείγμα και πάλι μπορεί να είναι μεγάλη , είτε λόγω μή πώλησης του φορτίου , είτε λόγω βλαβών που μπορεί να προκληθούν στο πλοίο από ένα καύσιμο εκτός προδιαγραφών που στην ανάλυση βγήκε εντός. Θα πρέπει λοιπόν να γνωρίζουμε την στάθμη του φορτίου που υπάρχει σε ένα αμπάρι ώστε να πάρουμε δείγματα σημείου από τα σωστά ύψη αλλά και την ποσοτική αναλογία με την οποία το φορτίο είναι μοιρασμένο στα αμπάρια του πλοίου ώστε από τα ξεχωριστά δείγματα που έχουμε από το κάθε αμπάρι , να φτιάξουμε στο εργαστήριο ένα σωστό συνολικό αντιπροσωπευτικό δείγμα. Ακόμα και στην περίπτωση της συνεχούς δειγματοληψίας από το manifold , θα πρέπει να έχουμε ανα πάσα στιγμή σωστές μετρήσεις της ποσότητας που έχει μεταφερθεί ώστε να ρυθμίζεται σωστά η ροή δειγματοληψίας και να έχουμε ακριβή «εικόνα» από το σύνολο του μεταφερθέντος φορτίου.

(Οι διαδικασίες δειγματοληψίας που αναφέρθηκαν αναλύονται εκτενέστερα στην παράγραφο «2.5 Ποιοτικός έλεγχος»)

Στην συνέχεια θα γίνει λεπτομερής περιγραφή μετρήσεων και υπολογισμών της ποσότητας ενός φορτίου bunker σε μια μπάριζα ή σε ένα πλοίο. Η περιγραφή αυτή θα βασιστεί στον ποσοτικό προσδιορισμό του φορτίου ενός μικρού δεξαμενοπλοίου (μπάριζα) , επειδή περιέχει όλες τις αναγκαίες βασικές διαδικασίες που χρειάζεται να γνωρίζουμε , και έπειτα θα επεκταθούμε σε χρήσιμες λεπτομέρειες που αφορούν τα bunker tanks ενός οποιουδήποτε πλοίου ή μια δεξαμενή στεριάς.

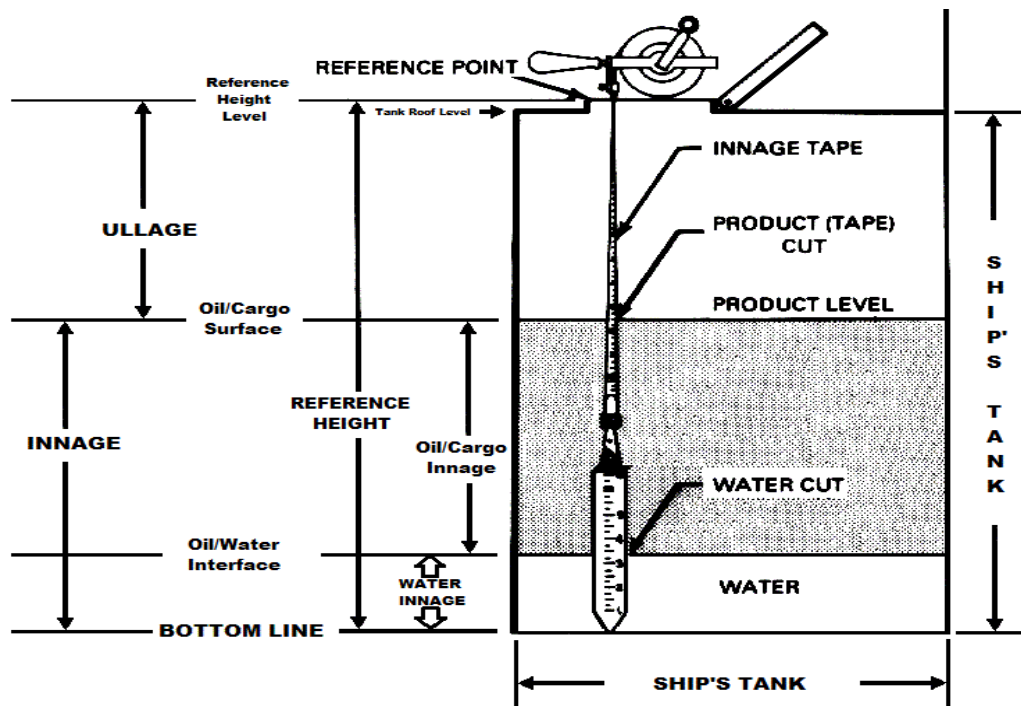
Η διαδικασία ξεκινά με τις μετρήσεις της μέσης θερμοκρασίας και της στάθμης του υγρού σε κάθε αμπάρι ξεχωριστά από τα οποία γίνεται ο υπολογισμός του όγκου σε κάθε αμπάρι και ύστερα μετατροπή του σε βάρος μέσω της πυκνότητας. Προσθέτοντας τα νούμερα από κάθε αμπάρι , βρίσκουμε τα αντίστοιχα συνολικά για όλο το φορτίο. Στην συνέχεια θα αναλυθούν τα βήματα αυτά με σκοπό την πλήρη κατανόηση της διαδικασίας υπολογισμών.

- Μετρήσεις στάθμης και θερμοκρασίας

Η στάθμη ενός υγρού φορτίου μέσα στο αμπάρι του πλοίου ορίζεται ως η απόσταση της επιφάνειας (liquid surface) από τον πάτο της δεξαμενής. Η επίσημη ονομασία αυτής της απόστασης είναι “Innage” ή “Sounding”. Εξαιτίας όμως του συνήθη τρόπου με τον οποίο για ευκολία και ταχύτητα γίνονται οι μετρήσεις, έχει καθιερωθεί και ένας άλλος όρος, το “Ullage” ή αλλιώς “Outage”. Ως “Ullage” ορίζεται η απόσταση της επιφάνειας του υγρού από το ανώτατο σημείο του συστήματος της δεξαμενής - “Reference height”, το οποίο είναι και το σημείο καταμέτρησης - “Ullage point”. Ως διευκρίνιση, το “Reference height point”, εκτός σπανίων περιπτώσεων, είναι ψηλότερα από το ύψος της οροφής της δεξαμενής κατά μερικά εκατοστά για τεχνικούς λόγους, ή λόγους ασφαλείας και πρακτικότητας. Όπως είναι κατανοητό, ισχύει το:

$$\text{“Innage”} + \text{“Ullage”} = \text{“Reference height point”}$$

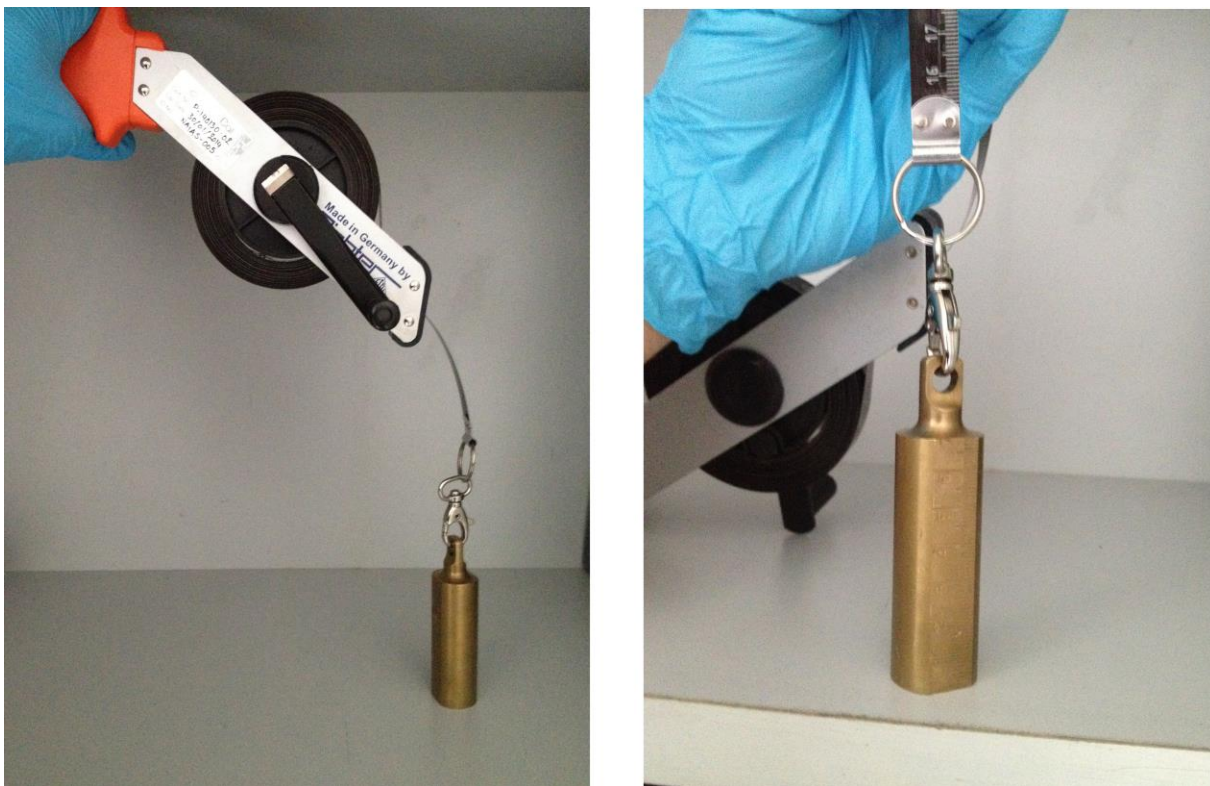
Φυσικά δεν πρέπει να αγνοήσουμε την ύπαρξη ελεύθερου νερού που πολλές φορές εντοπίζουμε στις δεξαμενές και το οποίο βρίσκεται πάντα κάτω από το φορτίο όταν μιλάμε για Bunker Fuels (θυμίζουμε άλλωστε πως η διεθνής προδιαγραφή του Density at 15° C για το βαρύ Fuel Oil είναι maximum 0,9910 g/cm³ άρα είναι πάντα ελαφρύτερο από το νερό με πυκνότητα σχεδόν 1 g/cm³). Η συνοριακή γραμμή μεταξύ του φορτίου και του νερού ορίζεται ως “Oil/water interface” ή, για τις ανάγκες υπολογισμού του όγκου του νερού, “water innage or sounding” ή “water ullage or outage”. Στην περίπτωση αυτή το συνολικό Innage είναι το άθροισμα του “Oil/Cargo Innage” με το “Water Innage”.



Εικόνα 2.8. Σχηματική απεικόνιση ορολογίας μετρήσεων

Η μέτρηση της στάθμης του υγρού γίνεται είτε με ειδικές μετροταινίες χειρός (100% manual τρόπος) είτε με ταινίες αυτόματης ένδειξης στάθμης και θερμοκρασίας (UTI Meter). Στην πρώτη περίπτωση, πρόκειται για μεταλλικές μετροταινίες μήκους περίπου από 10 έως 30 μέτρα, τυλιγμένες, με χειρολαβή και με μηχανισμό ξετυλίγματος. Στην άκρη τους φέρουν σιδερένιο βαρύδι από το οποίο ξεκινά η αρίθμηση της μονάδας μήκους που έχει η μετροταινία (είτε εκατοστά είτε ίντσες). Το βαρύδι χρησιμοποιείται ώστε κατά το ξετύλιγμα η μετροταινία να κατέρχεται προς το υγρό σε όσο το δυνατόν σταθερότερο κάθετο άξονα για πιο σταθερές μετρήσεις, αλλά και για να μπορεί να βυθίζεται με ευκολία εντός του υγρού, ειδικά όταν πρόκειται για φορτία με μεγάλο ιξώδες. Η μέτρηση του Innage γίνεται με την καθαρή μετροταινία να κατέρχεται με ακρίβεια ως τον πάτο (δηλαδή το βαρύδι ίσα που να ακουμπά στην Bottom Line), και κατά το ανέβασμα της (τύλιγμα) να διαβάζουμε το ύψος της μετροταινίας στο οποίο έχουμε το «κόψιμο» του υγρού, δηλαδή την γραμμή που χωρίζει την καθαρή μετροταινία από την υπόλοιπη που έχει λερωθεί από την είσοδό της στο φορτίο. Η γραμμή αυτή είναι ευδιάκριτη σε μαύρα φορτία (π.χ. Fuel Oil) αλλά δεν διακρίνεται εύκολα στα «καθαρά» προϊόντα (π.χ. Marine Gasoil) ή στην ανίχνευση της γραμμής Oil/Water Interface για τον προσδιορισμό του νερού. Για τον λόγο αυτό υπάρχουν ειδικές πάστες οι οποίες αλείφονται πάνω στην μετροταινία και σε ένα ικανό εύρος γύρω από το ύψος όπου αναμένουμε την ένδειξη, πριν ξεκινήσουμε την εμβάπτιση της μετροταινίας στο φορτίο. Η πάστα που χρησιμοποιείται για καθαρά προϊόντα πετρελαίου, έχει χρώμα ανοιχτού ροζ όταν επαλειφθεί ενώ κατά την επαφή της με το φορτίο το χρώμα της σκουραίνει και γίνεται πια ευδιάκριτη η διαφορά μεταξύ βρεγμένης και στεγνής μετροταινίας. Η πάστα που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του νερού, έχει χρώμα κίτρινο, ενώ κατά την επαφή της με το νερό αλλάζει σε έντονο κόκκινο χρώμα.

Για λόγους διευκόλυνσης και ταχύτητας καθώς επίσης και προς αποφυγήν του λερώματος μεγάλου μέρους της ταινίας ειδικά για την περίπτωση του δύσκολου στον καθαρισμό Fuel Oil, έχει καθιερωθεί η μέτρηση του “Ullage”, αν και επικρατεί η άποψη πως η μέτρηση του “Innage” παρέχει μεγαλύτερη ακρίβεια. Η μέτρηση του “Ullage” γίνεται ως εξής: Έστω ότι ξετυλίγοντας την μετροταινία, την στιγμή που το βαρύδι φτάσει στην επιφάνεια του υγρού (εάν δεν έχουμε οπτική επαφή, κάνουμε εκτίμηση) έχουμε μια ένδειξη σε εκατοστά στο σημείο που η ταινία ακουμπά την ειδική ακίδα του “Reference Height Point”. Από αυτήν την ένδειξη προσθέτουμε ένα διάστημα που το ορίζουμε εμείς και το οποίο πρέπει να είναι είτε μικρότερο των 10 εκατοστών ώστε το “κόψιμο” του υγρού να γίνει πάνω στο βαρύδι είτε πάνω από 20 εκατοστά για να έχουμε “κόψιμο” από το υγρό πάνω στην μετροταινία (από τα 10 cm μέχρι τα περίπου 20 cm βρίσκεται συνήθως το ασαφές σημείο σύνδεσης βαρυδίου και μετροταινίας). Εμβαπτίζουμε την μετροταινία τόσο όσο είναι το διάστημα που ορίσαμε και παίρνουμε την ένδειξη “χ” στο σημείο που η ταινία ακουμπά την ειδική ακίδα του “Reference Height Point”. Τυλίγουμε και πάλι την μετροταινία προς τα πάνω και παίρνουμε την ένδειξη “ψ” που “έκοψε” το υγρό πάνω στην μετροταινία. Το “Ullage” πρακτικά είναι η απλή αφαίρεση “χ” – “ψ”.



Εικόνα 2.9. : Φωτογραφία μετροταινίας στα αριστερά και κοντινή φωτογραφία του άκρου της ίδιας μετροταινίας (βαρύτερι και σύνδεση) στα δεξιά.



Εικόνα 2.10. : Αριστερά απεικονίζεται πάστα για ένδειξη στάθμης σε “καθαρά” προϊόντα πετρελαίου ενώ δεξιά η αντίστοιχη πάστα για εντοπισμό νερού.

Στην μέτρηση του “Ullage” βασίζεται και η χρήση των ηλεκτρονικών μέσων μέτρησης UTI Meter τα οποία προσφέρουν ταχύτητα και ευκολία στην μέτρηση. Ειδικά στα μεγάλα τάνκερ (χωρητικότητας από 10.000 tn και πάνω) η μέτρηση των φορτίων γίνεται αποκλειστικά με κλειστά συστήματα UTI για επιπλέον λόγους ασφαλείας καθώς δεν επιτρέπουν την έξοδο των αδρανών αερίων με τα οποία είναι υπό πίεση τα cargo tanks . Παρ’ όλα αυτά , ακόμα και στα μεγάλα τάνκερ , στην μέτρηση των bunker tanks συνηθίζεται η χρήση των απλών μετροταινιών. Επομένως , για την

περίπτωση που εξετάζουμε , η UTI μας ενδιαφέρει για τις όχι και τόσο συχνές περιπτώσεις όπου μια μπάριζα κάνει μετρήσεις του φορτίου της με UTI. Μια συσκευή UTI είναι στην ουσία μια ηλεκτρονικά αναβαθμισμένη μετροταινία. Βιδώνει με ειδικό σπείρωμα πάνω στο “Ullage point” ενώ έχει πάνω και την ειδική ακίδα στην οποία παίρνουμε την μέτρηση κατευθείαν. Αυτό συμβαίνει διότι το βαρύδι που φέρει στο άκρο της , έχει αισθητήρες αγωγιμότητας οπότε με το που ακουμπήσει στην επιφάνεια του υγρού φορτίου εκπέμπει έναν συνεχόμενο ήχο που μας δίνει σήμα πως η ένδειξη εκείνης της στιγμής είναι και το ακριβές “Ullage”. Το ίδιο ισχύει και για τον έλεγχο της στάθμης του νερού και τον εντοπισμό της διεπιφάνειας “Oil / Water Interface” καθώς εκεί η αγωγιμότητα αλλάζει και η συσκευή εκπέμπει έναν διακεκομμένο ήχο. Επιπροσθέτως, το βαρύδι της UTI έχει και αισθητήρα θερμοκρασίας η οποία απεικονίζεται με ακρίβεια δεκαδικών σε ηλεκτρονική οθόνη πάνω στην συσκευή.



Εικόνα 2.11. : Στην αριστερή εικόνα απεικονίζεται μια UTI ηλεκτρονική μετροταινία κλειστού συστήματος όπου στο κάτω μέρος διακρίνεται το σπείρωμα βιδώματος στο “Ullage Point” και το βαρύδι με τους αισθητήρες. Πάνω δεξιά , σε ένα κοντινό της κεφαλής βλέπουμε τα κουμπιά χειρισμού ενώ κάτω δεξιά εικονίζεται το άνω μέρος με την ένδειξη της μετροταινίας και την ηλεκτρονική οθόνη ένδειξης της θερμοκρασίας.

Σε περιπτώσεις όπου το πλοίο δεν είναι σταθερό λόγω κυμάτων , με την κατάσταση να χειροτερεύει όταν τα κύματα πλαγιοκοπούν το πλοίο , οι μετρήσεις στάθμης επαναλαμβάνονται 3 ή 4 φορές και λαμβάνουμε την μέση τιμή τους ως τελικό αποτέλεσμα. Επίσης , το τελικό αυτό αποτέλεσμα “Innage” ή “Ullage” χρειάζεται διόρθωση σε περιπτώσεις όπου το πλοίο έχει κλίση , είτε διαμήκη (Trim Correction) όπου το πίσω βύθισμα (AFT Draft) διαφέρει από το μπροστινό (FWD Draft) , είτε πλάγια (List Correction) όπου το αριστερό βύθισμα στην μέση (Port Middle Draft) διαφέρει από το αντίστοιχο δεξιό (Starboard Middle Draft). Η διόρθωση αυτή γίνεται από τους ειδικούς ογκομετρικούς πίνακες , γνωστοί ως “Calibration Tables”, οι οποίοι πέρα από την συγκεκριμένη διόρθωση της κλίσης , χρησιμοποιούνται κυρίως για τον υπολογισμό του όγκου του υγρού , έχοντας καταγεγραμμένο τον όγκο που αντιστοιχεί σε κάθε εκατοστό (η συνήθης κλίμακα) ύψους της κάθε δεξαμενής του πλοίου ξεχωριστά. Οι συγκεκριμένοι πίνακες έχουν εκδοθεί κατά την ναυπήγηση και πρέπει να έχουν σφραγίδα πιστοποίησης.

Εκτός από την μέτρηση της στάθμης του υγρού , σημαντική είναι και η μέτρηση της θερμοκρασίας του. Πραγματοποιείται είτε με υδραργυρικά θερμομέτρα , είτε με ηλεκτρονικά , τα οποία εμβαπτίζονται στο υγρό , και αφού περιμένουμε ένα ικανό χρονικό διάστημα για να θερμοστατηθούν , λαμβάνουμε την ένδειξη. Τα υδραργυρικά θερμομέτρα είναι φυσικά πιο δύσχρηστα διότι για να διαβάσουμε την ένδειξη θα πρέπει να τα τραβήξουμε εκτός υγρού με κίνδυνο σφαλμάτων ειδικά όταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος διαφέρει πολύ από αυτήν του υγρού. Τα ηλεκτρονικά θερμομέτρα προσφέρουν ακρίβεια εάν είναι σωστά στανταρισμένα και διακριβωμένα , ταχύτητα στην μέτρηση , την ευκολία της άμεσης ένδειξης σε ηλεκτρονική οθόνη και επίσης το ότι μπορούμε να αλλάζουμε εύκολα ύψος μέτρησης , κάτι το οποίο είναι αναγκαίο ειδικά σε φορτία Fuel Oil όπου παρατηρείται διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των στρωματώσεων που διαμορφώνονται ανά διάφορα ύψη του φορτίου. Για τον λόγο αυτόν ενδείκνυται γενικότερα ο υπολογισμός μιας μέσης τιμής μετά την λήψη ενδείξεων θερμοκρασίας ανά 2 – 5 μέτρα ύψους, ειδικά στα παχύρευστα φορτία τα οποία είναι “ακίνητα” για μέρες.

Ένα απλό ηλεκτρονικό θερμομέτρο μοιάζει με μια UTI μετροταινία , μόνο που στην θέση της μετροταινίας έχει απλώς ένα καλώδιο με σημάδι ανά μέτρο (ως ένδειξη μήκους ξετυλιγμένου καλωδίου) με αισθητήρα θερμοκρασίας στην άκρη.

Φυσικά , στα ηλεκτρονικά θερμομέτρα συμπεριλαμβάνεται και η UTI μετροταινία , για αυτό και θεωρείται το πιο εύχρηστο , γρήγορο και ολοκληρωμένο μέσο λήψης μετρήσεων ύψους στάθμης και θερμοκρασίας (σχεδόν ταυτόχρονη διαδικασία).

Όλα τα παραπάνω εργαλεία που περιγράφηκαν , για τα μεταλλικά τους μέρη έχουν ως βασικό υλικό κατασκευής το ανοξειδωτο ατσάλι ώστε να περιορίζεται η διάβρωση και ο κίνδυνος δημιουργίας στατικού ηλεκτρισμού και σπινθήρων.



Εικόνα 2.12. : Φωτογραφία υδραργυρικού θερμομέτρου στα αριστερά και ηλεκτρονικού θερμομέτρου με άγκιστρο γείωσης στα δεξιά.

Πέραν των μέσων μετρήσεων όμως , οι παραπάνω ενδείξεις είναι ανά πάσα στιγμή διαθέσιμες μέσω αισθητήρων , στα ηλεκτρονικά όργανα του πλοίου που βρίσκονται στους χώρους ελέγχου. Σε όλα τα πλοία υπάρχει το Engine Control Room στο οποίο υπάρχουν οι ενδείξεις που αφορούν τα Bunker tanks. Ειδικότερα στα δεξαμενόπλοια (όπως η μπάριζα) οι ενδείξεις των cargo tanks είναι διαθέσιμες στο Cargo Control Room.



Εικόνα 2.13. Φωτογραφία ενός Cargo Control Room. Παρόμοιες εικόνες συναντάμε και σε ένα Engine Control Room.

- Υπολογισμός του όγκου του υγρού

Από την στιγμή που έχουμε το τελικό αποτέλεσμα της στάθμης του υγρού “Innage Corrected” ή “Ullage Corrected” για την συγκεκριμένη θερμοκρασία κατά την οποία πήραμε την μέτρηση , χρησιμοποιώντας τους πίνακες ογκομέτρησης (“Calibration Tables”) του πλοίου βρίσκουμε τον αντίστοιχο συνολικό όγκο του υγρού (Total Observed Volume – T.O.V.). Εάν δεν έχουμε εντοπίσει ελεύθερα νερά , τότε ο όγκος του καθαρού φορτίου (Gross Observed Volume – G.O.V.) συμπίπτει με τον συνολικό όγκο TOV. Αν όμως έχουμε ελεύθερα νερά , τότε από την αντιστοιχία του Oil/Water Interface στους πίνακες ογκομέτρησης , βρίσκουμε τον όγκο των ελεύθερων νερών για τα οποία κάνουμε την παραδοχή ότι είναι διαχωρισμένα πλήρως από το φορτίο , και αφαιρώντας τον όγκο αυτόν (Free Water Volume) από το T.O.V. , παίρνουμε το G.O.V. σαν αποτέλεσμα.

Επόμενο βήμα είναι να μετατρέψουμε τον όγκο που έχουμε από μια δεδομένη θερμοκρασία σε όγκο στους 15° C , ώστε να μπορέσουμε μετά να κάνουμε μετατροπή σε βάρος με το επίσημο Density του Δελτίου Ανάλυσης (Quality Report) το οποίο αναφέρεται πάντοτε στους 15° C (και σε κενό). Η μετατροπή του G.O.V. σε όγκο στους 15° C (Gross Standard Volume – G.S.V.) γίνεται με πολλαπλασιασμό του G.O.V. με τον συντελεστή διόρθωσης όγκου (Volume Correction Factor – V.C.F.). Το V.C.F. λαμβάνεται από ειδικό πίνακα που αναφέρεται σε προϊόντα πετρελαίου , τον “Table 54B” και ο οποίος μας δίνει συγκεκριμένο νούμερο που αντιστοιχεί στον συνδυασμό της θερμοκρασίας του υγρού την στιγμή της μέτρησης και του Density στους 15° C. Για να γίνει πιο απλό , δεδομένου ό,τι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται ο όγκος , όταν η θερμοκρασία μέτρησης είναι άνω των 15° C , το V.C.F. θα πρέπει να είναι μικρότερο της μονάδας ενώ το αντίστροφο ισχύει για θ ° C μέτρησης < 15 ° C. Φυσικά , όταν θ ° C μέτρησης = 15 ° C αυτό συνεπάγεται με V.C.F. = 1.

Μονάδα μέτρησης των παραπάνω όγκων είναι τα κυβικά μέτρα , τα οποία μετατρέπονται εύκολα στην έτερη ευρέως διαδεδομένη μονάδα μέτρησης , τα US Barrels , πολλαπλασιάζοντας με τον αριθμό 6,292 , όσα δηλαδή θεωρείται ότι είναι και τα βαρέλια των οποίων ο όγκος ισούται με 1 κυβικό μετρο.

Στους παραπάνω υπολογισμούς υπάρχουν δύο είδη σφαλμάτων που μπορεί να συναντήσουμε στην εύρεση του σωστού T.O.V. Το πρώτο πιθανό σφάλμα εντοπίζεται στην ογκομέτρηση των δεξαμενών ή γενικότερα στην απόκλιση της τιμής του όγκου που μας δίνουν τα “Calibration Tables” από την πραγματική. Για τον λόγο αυτό υπάρχει ένας εμπειρικός δείκτης ο οποίος μας δίνει στοιχεία για τις προηγούμενες 20-30 φορτώσεις που αφορούν τις διαφορές μεταξύ του συνόλου των

μετρηθέντων όγκων που φορτώθηκαν σε όλες τις δεξαμενές του πλοίου από τον συνολικό όγκο που δηλώνει ότι εκφόρτωσε ο προμηθευτής στο πλοίο. Ο δείκτης αυτός λέγεται Vessel Experience Factor – V.E.F. αλλά χρησιμοποιείται κυρίως σε cargo tankers και μεγάλες ποσότητες ενώ σπανίως συναντάται στην περίπτωση των Bunker Fuels.

Δεύτερο πιθανό σφάλμα αποτελεί η περίπτωση κατά την οποία σε πολύ χαμηλά ύψη στάθμης, και λόγω μεγάλης κλίσης του πλοίου για την οποία δεν υπάρχει ανάλογη διόρθωση στα “Calibration Tables”, το υγρό δεν ακουμπά και στα τέσσερα τοιχώματα της δεξαμενής με αποτέλεσμα τα στοιχεία που έχουμε να είναι ανεπαρκή για τον υπολογισμό του πραγματικού όγκου του φορτίου. Το σφάλμα αυτό λύνεται με μια μαθηματική μέθοδο , γνωστή ως “wedge formula” στην οποία αφού πρώτα γίνουν παραδοχές όπως π.χ. ότι η δεξαμενή είναι ορθογώνιου σχήματος ή ότι δεν υπάρχουν εντός της διάφοροι άλλοι όγκοι (“deadwoods”) , κατόπιν εισάγονται μετρήσεις στάθμης , γωνίες κλίσης και γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πλοίου και της συγκεκριμένης δεξαμενής ώστε να βρεθεί το αποτέλεσμα που να πλησιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο την πραγματικότητα. Το σφάλμα αυτό συναντάται σχετικά συχνά στα Bunker tanks των πλοίων όταν , για λόγους εξοικονόμησης χώρου , τα bunker tanks κατασκευάζονται με γεωμετρία που συνδυάζει μεγάλο μήκος ή/και πλάτος με μικρό ύψος.

- Μετατροπή του όγκου σε βάρος

Ύστερα από την εύρεση του G.S.V. , ακολουθεί το τελευταίο στάδιο υπολογισμών κατα το οποίο με έναν απλό πολλαπλασιασμό με την πυκνότητα του φορτίου στους 15 ° C παίρνουμε το βάρος του σε μετρικούς τόννους. Χρειάζεται προσοχή στο να γίνεται πολλαπλασιασμός με την πυκνότητα που αναφέρεται στις ανάλογες μονάδες , δηλαδή αν από m³ θέλω να βρώ metric tons , θα πολλαπλασιάσω με το Density σε g/cm³ όπως δίνεται συνήθως στα Quality Certificates , και όχι με το kg/m³ το οποίο επίσης συναντάται συχνά. Επίσης, το Density στους 15 ° C που αναγράφουν τα Quality Certificates , είναι πυκνότητα στο κενό (Density in Vacuum) , οπότε με τον αντίστοιχο πολλαπλασιασμό βρίσκουμε μετρικούς τόννους στο κενό. Αναλόγως υπάρχουν και οι μετρικοί τόννοι στον αέρα , οι οποίοι υπολογίζονται με το Density in air at 15 ° C και το οποίο είναι ίσο με

$$\text{Density in air at 15 } ^\circ \text{C} = \text{Density in Vacuum at 15 } ^\circ \text{C} - 0,0011 \text{ g/cm}^3$$

Ο υπολογισμός ενός φορτίου σε μετρικούς τόννους γίνεται διότι το βάρος είναι αυτό που έχει επικρατήσει στο παγκόσμιο εμπόριο ως μονάδα μέτρησης , σύγκρισης και αναφοράς στην πώληση και διακίνηση των χύδην φορτίων.

- Συνολικές ποσότητες

Σε όλα τα στάδια υπολογισμών όγκου και βάρους για κάθε δεξαμενή ξεχωριστά , είναι απαραίτητος και ο υπολογισμός των αντίστοιχων συνόλων τα οποία μας δίνουν την εικόνα του συνολικού φορτίου επάνω στο πλοίο. Ασφαλώς , όταν το πλοίο έχει δύο ή περισσότερα είδη καυσίμου , υπολογίζονται οι συνολικές ποσότητες για το κάθε είδος ξεχωριστά.

Όλα τα παραπάνω καταγράφονται σε ένα “Ullage Report” , φύλλο καταγραφής μετρήσεων και αποτελεσμάτων το οποίο αναφέρεται σε πλοίο που έχει φορτίο και έχει πάρει την ονομασία του από το είδος μέτρησης (“Ullage”) που κυρίως χρησιμοποιείται στην περίπτωση γεμάτων δεξαμενών. Το “Innage” άλλωστε στα τάνκερ χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις μικροποσοτήτων δηλαδή όταν μετράμε ποσότητες που έχουν απομείνει στο πλοίο (Remaining On Board – R.O.B. Report) μετά από εκφόρτωση ή μικροποσότητες που μπορεί να έχει ένα μη σωστά καθαρισμένο αμπάρι πριν από μια φόρτωση (On Board Quantity – O.B.Q. Report).

Με τον τρόπο που αναλύθηκε ως τώρα γίνεται και η διαδικασία σε ένα οποιοδήποτε πλοίο κατά την καταμέτρηση και τον υπολογισμό των ποσοτήτων των φορτίων καυσίμου στα Bunker tanks. Απλώς , μερικές φορές υπάρχουν ιδιορρυθμίες στην θέση των δεξαμενών καυσίμου πάνω στο πλοίο ή στην κατασκευή τους , στοιχεία τα οποία μπορεί να καθιστούν δύσκολη ή αδύνατη την επιθεώρησή τους. Επίσης συνηθίζεται τα Settling tanks και τα Service tanks να είναι κλειστά συστήματα χωρίς δυνατότητα εισόδου κάποιου οργάνου καταμέτρησης , οπότε οι μετρήσεις βασίζονται σε εσωτερικά όργανα που δείχνουν απευθείας τον όγκο του υγρού (By Gauge Measurement) και την θερμοκρασία.

Όλα καταγράφονται σε ένα Bunker Report όπου η σειρά παρουσίασης των αποτελεσμάτων είναι ακριβώς ίδια όπως σε ένα “Ullage Report” με την διαφορά ότι στις ενδείξεις στάθμης μπορεί να έχουμε είτε “Ullage” (συνήθως στα Fuel Oil) είτε “Innage” (συνήθως στα MDO / MGO).

Τέλος , για να αναφερθούμε και στην δεξαμενή στεριάς η οποία μας ενδιαφέρει σε περίπτωση φόρτωσης από Storage terminal , είναι σαν να γίνεται καταμέτρηση σε ένα αμπάρι πλοίου με την διαφορά ότι είναι κυλινδρική (σχεδόν πάντα) και έχει κατά κανόνα πιο σταθερές και σωστές ογκομετρήσεις (και συνήθως ανά χιλιοστό). Οι μετρήσεις ύψους στάθμης γίνονται με μετροταινία από την κορυφή της δεξαμενής όπου υπάρχει ειδική εξέδρα και μία μικρή τρύπα – είσοδος για την μετροταινία (ή το θερμόμετρο ή τον δειγματολήπτη) προς το βάθος της δεξαμενής. Στις σύγχρονες δεξαμενές στεριάς υπάρχουν ακόμα και αυτόματοι μετρητές στάθμης με Laser αλλά και θερμόμετρα σε διάφορα ύψη της δεξαμενής της οποίας το συνολικό ύψος μπορεί να φτάνει και τα 20 – 30 μέτρα. {25} , {32} , {33} , {34} , {35} , {36} , {37} , {38}

2.5 Ποιοτικός έλεγχος

Ο σωστός ποιοτικός έλεγχος των ναυτιλιακών καυσίμων , και όχι μόνο , ξεκινά από το σωστό αντιπροσωπευτικό δείγμα. Είναι πολύ σημαντικό , το δείγμα το οποίο θα αναλυθεί , να αντιπροσωπεύει το δυνατόν καλύτερα όλο το φορτίο και αυτό ισούται με την τήρηση κάποιων standards που αφορούν την δειγματοληψία. Αν και δεν αφορούν αποκλειστικά τα Bunker procedures , τα ISO 3170 , ISO 3171 και ASTM D4057 , είναι πρότυπα που αφορούν την δειγματοληψία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι δειγματοληψίας. Κατά τον πρώτο , το δείγμα λαμβάνεται από αγωγό στον οποίο ρέει το φορτίο , ενώ κατά τον έτερο τρόπο , γίνεται λήψη του δείγματος κατευθείαν από την δεξαμενή (πλοίου ή στεριάς). Ακολουθεί ανάλυση των δύο αυτών κατηγοριών δειγματοληψίας.

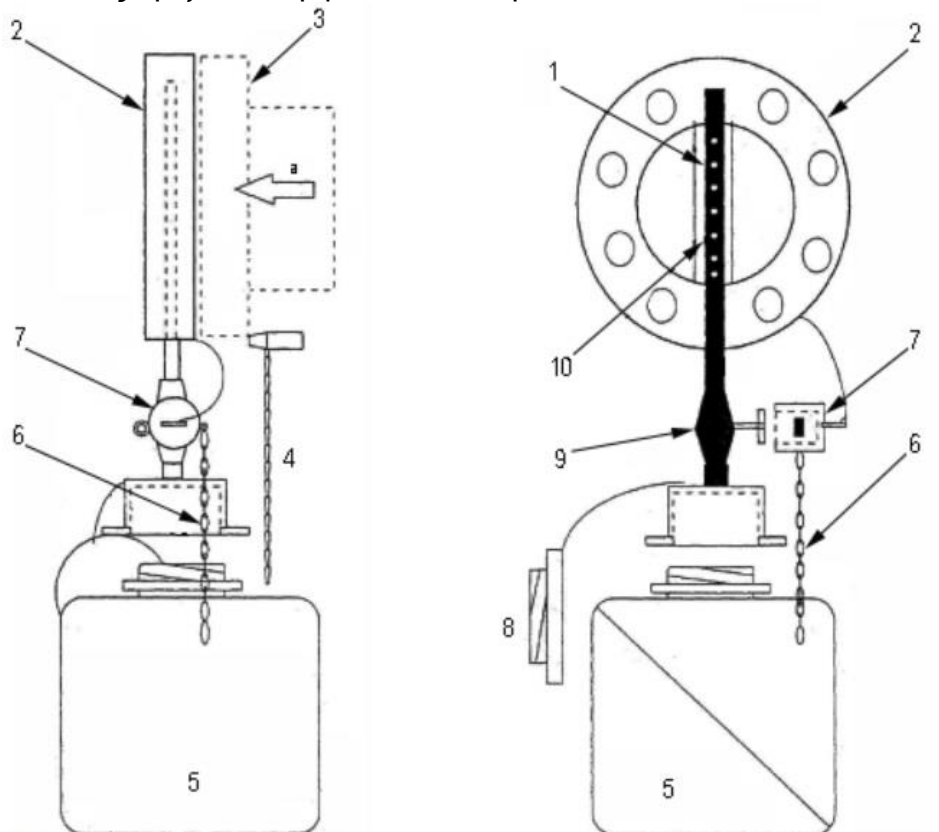
2.5.1 Δειγματοληψία από σημείο αγωγού (Line Dripping Sampling)

Ο τρόπος αυτός προτείνεται από το πρότυπο “International Standard ISO 13739 – Petroleum Products , Procedures for Transfer of Bunkers to Vessels” , και αποτελεί παγκοσμίως την πιο διαδεδομένη και αναγνωρίσιμη μέθοδο λήψης αντιπροσωπευτικού δείγματος ναυτιλιακών καυσίμων που παραδίδονται μέσω των Bunkering procedures. Το δείγμα λαμβάνεται μέσω αυτόματου δειγματολήπτη ή με χρήση συσκευής δειγματοληψίας ρυθμιζόμενης και συνεχόμενης ροής. Και οι δύο εγκαθίστανται ενδιάμεσα των αγωγών μέσω των οποίων γίνεται η μεταφορά των φορτίων. Ως επί το πλείστον , στα Bunkering procedures γίνεται χρήση του δειγματολήπτη ρυθμιζόμενης και συνεχόμενης ροής και για αυτόν τον λόγο η ανάλυση μας θα βασιστεί σε αυτήν την μέθοδο. Ο αυτόματος δειγματολήπτης , χρησιμοποιείται συνήθως σε μεγαλύτερων διαστάσεων Operations και πιο χρονοβόρα, καθώς με τον αυτόματο δειγματολήπτη δεν είναι απαραίτητη η ανθρώπινη παρουσία σε όλη την διάρκεια δειγματοληψίας. Επίσης αποτελεί μια πολύ πιο ακριβή συσκευή και πιο πολύπλοκη (λειτουργεί με αισθητήρα πίεσης εντός αγωγού που είναι ανάλογη του Bunker Cargo Flow Rate και ακολούθως ρυθμίζει αυτόματα την ροή λήψης από ειδικό εσωτερικό μηχανισμό) , κάτι που την καθιστά λιγότερο αναλώσιμη απο ότι ο απλούστερος δειγματολήπτης ρυθμιζόμενης και συνεχόμενης ροής. Παρεπιπτόντως, πέραν της δειγματοληψίας κατά την πετρέλευση, δειγματοληψία από αγωγό (με απλή βάνα εξόδου) μπορεί να έχουμε π.χ. και σε σημεία πριν και μετά τους Purifier στο πλοίο για τον έλεγχο του καθαρισμού που επιτυγχάνουν στο καύσιμο και στην απομάκρυνση νερού και σωματιδίων.

Ο δειγματολήπτης ρυθμιζόμενης και συνεχόμενης ροής (Continuous Drip Sampler) είναι είτε μόνιμα εγκατεστημένος μηχανισμός μέσα στον αγωγό και έχει έξοδο με ειδική ρυθμιζόμενη βάνα στο κάτω μέρος του αγωγού είτε είναι συσκευή σε μορφή φλάντζας που εγκαθίσταται ανάμεσα στην φλάντζα του Bunker Manifold , ή του πλοίου ή της Μπάριζας , και την φλάντζα της μάνικας (Bunker Delivery Hose). Γενικά , ως σημείο εγκατάστασης προτιμάται και είναι πιο αποδεκτή η θέση μεταξύ Vessel’s Bunker Manifold και Bunker Delivery Hose.

Η λειτουργία ενός Continuous Drip Sampler βασίζεται στο ότι κάθετα της ροής του φορτίου παρεμβάλλεται λεπτή σωλήνα με μικρές τρύπες συνεχούς εισαγωγής και λήψης του υγρού το οποίο καταλήγει σε βάνια ρυθμιζόμενης εξόδου στο κάτω μέρος του δειγματολήπτη. Μετά την βάνια εξόδου εφαρμόζεται ειδικό δοχείο (Sampling container ή γνωστό και ως cubitainer) στο οποίο θα πρέπει το δείγμα να εισάγεται καθ' όλη την διάρκεια της μεταφοράς του φορτίου με Sampling Rate ανάλογο του Bunker Delivery Rate.

Το sampling container θα πρέπει να είναι καινούριο και όχι από προηγούμενη χρήση. Επίσης η χωρητικότητά του θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε σε αυτό να εισαχθεί αρκετή ποσότητα για όλα τα απαραίτητα επιμέρους δείγματα καθώς το δείγμα αυτό είναι αντιπροσωπευτικό του συνολικού φορτίου που μεταφέρθηκε και θα πρέπει να διασπαστεί ομογενοποιημένο (σωστή ανακίνηση) στα δοχεία που προορίζονται για το οποιοδήποτε συμβαλλόμενο μέρος, προσθέτοντας και αυτό που προορίζεται για την MARPOL όπως ορίζει το περιβαλλοντικό πρότυπο ANNEX VI of MARPOL 73/78.



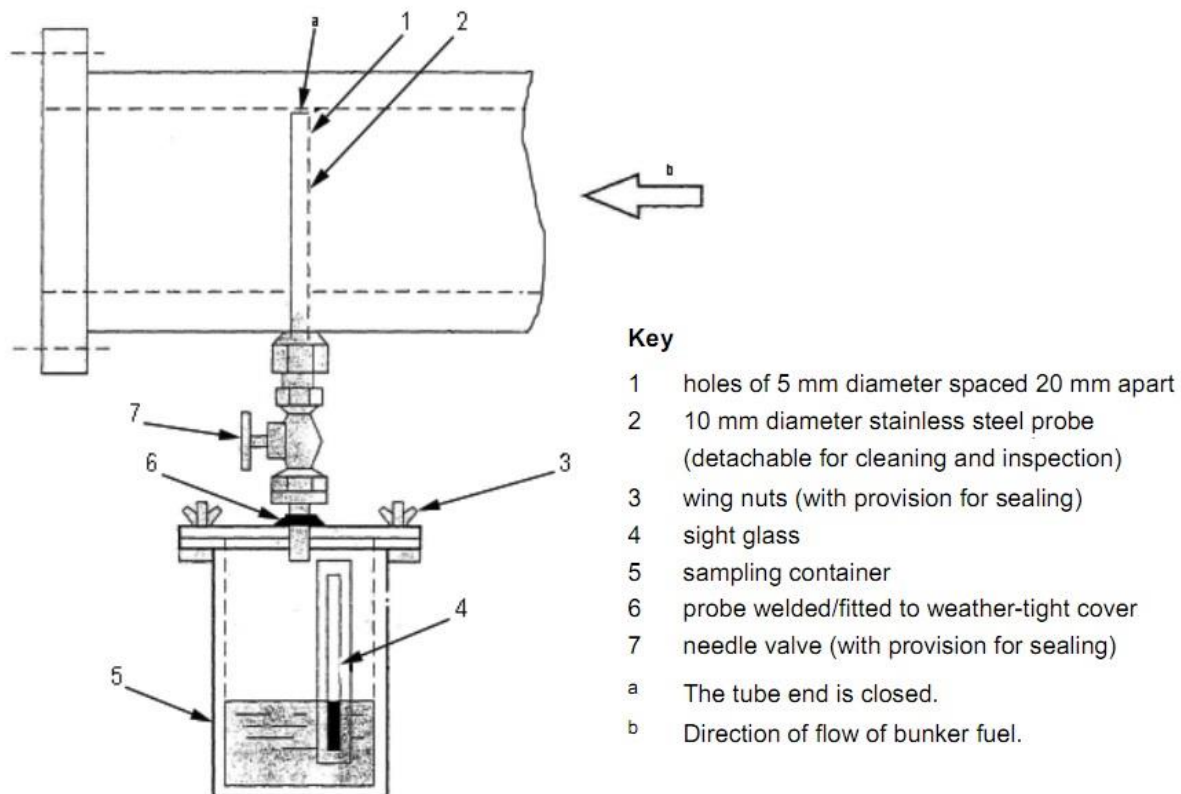
Key

- 1 baffle plate
- 2 stainless steel sampler
- 3 sampler fitted to bunker tanker delivery hose flange
- 4 seal with unique number
- 5 weather-tight sampling container
- a Direction of flow of bunker fuel.

NOTE The figure is not drawn to scale.

- 6 locking chain
- 7 needle valve with security cap
- 8 cap
- 9 needle valve
- 10 detachable stainless steel probe with perforated holes of 5 mm diameter spaced 20 mm apart (holes face direction of flow of bunkers)

Εικόνα 2.14. : Διαγραμματική απεικόνιση συσκευής Continuous Drip Sampler σε πλάγια τομή (αριστερά) και πρόσοψη (δεξιά)



Εικόνα 2.15. : Διαγραμματική απεικόνιση , σε πλάγια τομή , συσκευής Continuous Drip Sampler εγκατεστημένης εντός αγωγού.



Εικόνα 2.16. : Φωτογραφία φορητού Continuous Drip Sampler εφαρμοσμένου μεταξύ Vessel's Bunker Manifold (Μαύρη σωλήνα δεξιά της σύνδεσης) και Bunker Delivery Hose (Μάνικα αριστερά της σύνδεσης). Εικόνα επίσημης διαδικασίας δειγματοληψίας που συναντάται στην πλειονότητα των πετρελεύσεων μέσω μπάριζας.

2.5.2 Δειγματοληψία από Δεξαμενή (Tank Sampling)

Η δειγματοληψία κατευθείαν από δεξαμενές πλοίου είναι χαρακτηριστικό φαινόμενο και σχεδόν μόνιμη διαδικασία στις φορτοεκφορτώσεις πετρελαιοειδών φορτίων μεγάλων ποσοτήτων. Στα Bunker procedures συναντάται σε ιδιόρρυθμες περιπτώσεις, όπως πχ όταν πρόκειται για μεγάλες, για Bunker Fuels, ποσότητες, ή όταν υπάρχουν αμφιβολίες για την ποιότητα του ναυτιλιακού καυσίμου. Αποτελεί πιο σίγουρη μέθοδο για την δημιουργία ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος, αλλά απαιτεί χρόνο, ο οποίος στις πετρελεύσεις μικρού μεγέθους είναι περιορισμένος. Επίσης υπάρχει μεγάλος αριθμός πλοίων που δεν επιτρέπουν δειγματοληψία τέτοιου είδους από τα Bunker Tanks λόγω κατασκευής. Παρ' όλα αυτά μπορεί να γίνει επιπλέον του Dripping Sampling, είτε από την Μπάριζα πριν την παράδοση, είτε από το πλοίο μετά την παράδοση, και θα γίνει αν το απαιτήσει ο αγοραστής ή αν το θεωρήσει απαραίτητο ο Bunker Surveyor, φυσικά με την προϋπόθεση ότι είναι και τεχνικά εφικτό.

Για να γίνει δειγματοληψία σωστού συνολικού αντιπροσωπευτικού δείγματος θα πρέπει πρώτα να ληφθεί δείγμα από κάθε δεξαμενή ξεχωριστά το οποίο να αντιπροσωπεύει το σύνολο του επιμέρους φορτίου που βρίσκεται στην συγκεκριμένη δεξαμενή (Individual Tank's Composite Sample). Οι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να έχουμε ένα σωστό Individual Composite Sample από μια δεξαμενή, είναι οι εξής δύο :

A. "Running" or "All Level" Sampling

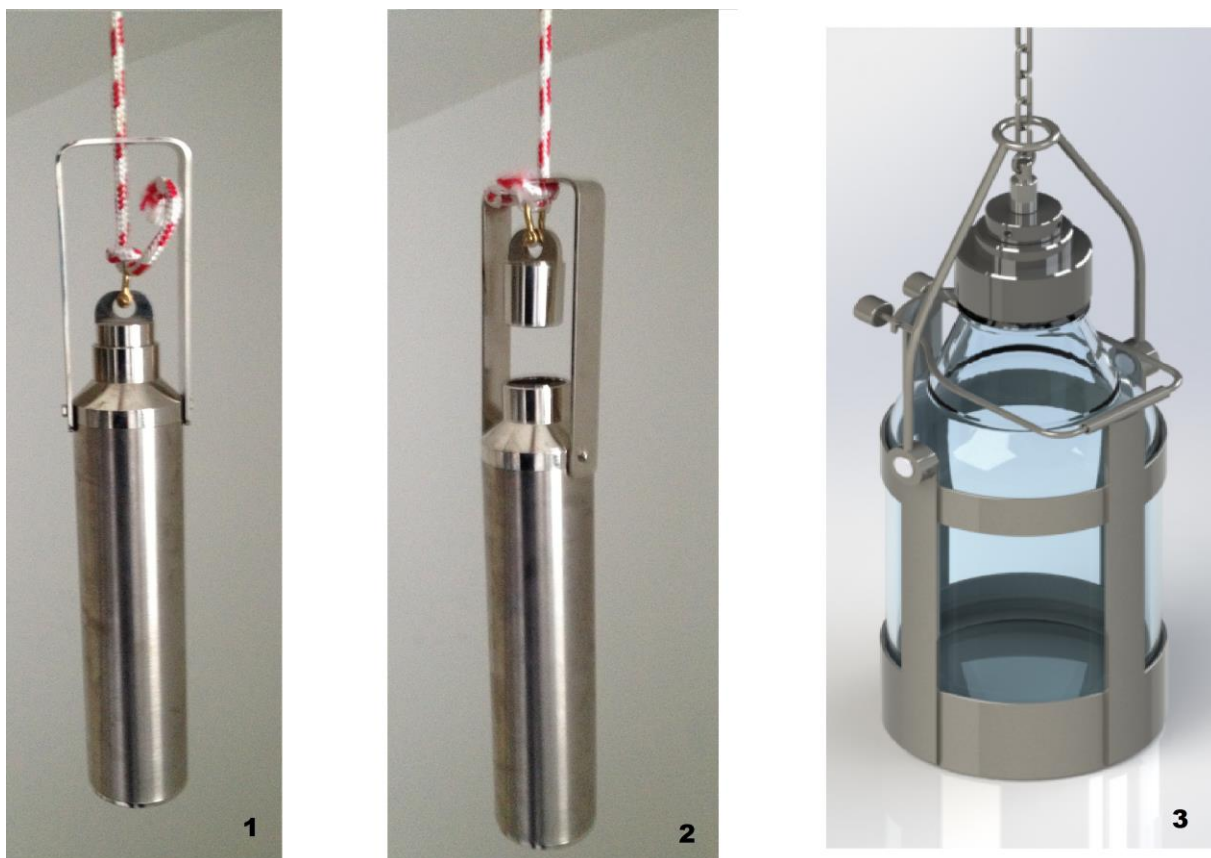
Το δείγμα Running και το δείγμα All Level είναι αποδεκτοί γενικά ως οι καλύτεροι τρόποι για την λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος, κάτι που έχει αποδειχθεί εμπειρικά μέσω των αναλύσεων. Ειδικά μάλιστα στην περίπτωση του Fuel Oil που κάνει στρωματώσεις ύστερα από πολυήμερη ακινησία, οι συγκεκριμένοι τύποι δειγμάτων είναι πολλές φορές απαραίτητοι για την εύρεση σωστών αποτελεσμάτων. Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιείται έχει την μορφή μπουκαλιού, με το στόμιο του να είναι κλειστό με ειδική τάπα στην οποία συνδέεται και το σχοινί (ή μια αλυσίδα) από το οποίο κρέμεται. Η σχετικά βαριά κατασκευή του δειγματολήπτη αυτού (Weighted Beaker Sampler), του επιτρέπει να κατεβαίνει εντός του υγρού κρεμασμένος (χωρίς όμως απότομες κινήσεις) μέσω της τάπας, ενώ όταν η τάπα ανοιχθεί, το μπουκάλι συνεχίζει να κρέμεται όντας ανοιχτό για να γεμίσει.

Συγκεκριμένα για το "All Level" Sample, ο δειγματολήπτης πρέπει να φτάσει κλειστός μέχρι τον πάτο της δεξαμενής, να ανοιχτεί στο σημείο αυτό (τραβάμε απότομα το σχοινί και περιμένουμε να δούμε φουσαλίδες στην επιφάνεια του υγρού, ως επιβεβαίωση ότι άνοιξε και γεμίζει) και να τραβηχθεί με σταθερό ρυθμό μέχρι επάνω ώστε να γεμίσει ισόποσα από όλο το ύψος του υγρού. Για να βεβαιωθούμε ότι έγινε αυτό, θα πρέπει ο δειγματολήπτης να μην βγεί από την επιφάνεια γεμάτος, ειδάλλως δεν θα γνωρίζουμε σε ποιο ύψος έγινε η πλήρωση, οπότε δεν είμαστε βέβαιοι για το αποτέλεσμα. Άρα, όπως καταλαβαίνουμε το σωστό δείγμα έρχεται από μία σωστή συνάρτηση μεταξύ ύψους του υγρού, ρυθμού ανόδου του δειγματολήπτη, και ρυθμού πλήρωσης ο οποίος εξαρτάται από το μέγεθος του στομίου του

δειγματολήπτη αλλά και από το ιξώδες του υγρού. Παρόμοιο είναι και το “Running Sample” , με την διαφορά ότι ο δειγματολήπτης μπαίνει στο υγρό με ανοιχτή τάπα , πρέπει να φτάσει μέχρι κάτω και εν συνεχεία μέχρι πάνω , ασταμάτητα και με σταθερό ρυθμό , και χωρίς να εξέλθει γεμάτος για τους ίδιους λόγους.

Σε περιπτώσεις “λευκών” προϊόντων , όπως π.χ. το MGO στα Bunker Fuels , χρησιμοποιείται ως δειγματολήπτης ένα γυάλινο μπουκάλι μέσα σε ειδικό βαρύ ατσάλινο κλουβί (Cage Sampler) για να μπορεί να κατέρχεται στο υγρό και να μην φεύγει απο αυτό. Η χρήση του στοχεύει κυρίως σε μια πρώτη οπτική παρατήρηση εμφάνισης του δείγματος και ποιοτική αξιολόγηση του με το που βγαίνει από την δεξαμενή.

Τέλος, προτείνεται η κάθοδος του δειγματολήπτη έως 30 – 50 εκατοστά πάνω από την Bottom Line , υπολογίζοντας το μήκος του σχοινιού που απελευθερώνεται και γνωρίζοντας το συνολικό ύψος της δεξαμενής. Έτσι αποφεύγεται η επαφή με την Bottom Line και η πιθανή ανακίνηση σκουριάς (κυρίως στα Diesel / Gasoil που έχουν χαμηλό ιξώδες) , η οποία μπορεί να εισέλθει στο δείγμα και να δείξει μεγάλα ποσοστά σιδήρου στην ανάλυση. Επίσης αποφεύγεται και η λήψη από το κατακάθι της δεξαμενής (κυρίως στο Fuel Oil) όπου επηρεάζει πολλούς παραμέτρους όπως η πυκνότητα , τα sediments , τα νερά , τα βαριά μέταλλα κλπ.



Εικόνα 2.17. : Δειγματολήπτες για Running Sample

Εικόνα 2.17 – 1 (Αριστερά) - Weighted Beaker Sampler με κλειστή την τάπα

Εικόνα 2.17 – 2 (Μέση) – Ο ίδιος Weighted Beaker Sampler με ανοιχτή την τάπα

Εικόνα 2.17 – 3 (Δεξιά) - Cage Sampler γυάλινου μπουκαλιού με κλειστή την τάπα

B. “Spot Level” Sampling

Spot level Sample είναι το δείγμα το οποίο λαμβάνεται από συγκεκριμένο ύψος του υγρού. Υπάρχουν πέντε συγκεκριμένα σημεία από το συνολικό ύψος του υγρού, τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως για να ληφθεί το “δείγμα σημείου” σε μια δεξαμενή. Αρχικά, είναι τα 3 σημεία όπου λαμβάνονται δείγματα που μετά την μίξη τους μας δίνουν ένα συνολικό αντιπροσωπευτικό Composite της δεξαμενής, το οποίο όμως θεωρείται κατώτερο του Running Sample σε ό,τι αφορά την αντιπροσωπευτικότητα του. Τα σημεία αυτά είναι το “Άνω” (or Upper), το “Μέσο” (or Middle) και το “Κάτω” (or Lower). Υπάρχει ένας άτυπος κανόνας μαθηματικής λογικής από τον οποίον υπολογίζονται τα ύψη αυτά ώστε το συνολικό μίγμα τους να είναι αντιπροσωπευτικό του συνόλου. Είναι ο κανόνας των $2/3$, κατά τον οποίον αν χωρίσουμε το ύψος του υγρού (“Innage”) στα δύο, με το μέσο της απόστασης “Innage” να είναι το Middle Level, και ακολούθως το πάνω και το κάτω διάστημα στα 3 (άρα το σύνολο του “Innage” στα 6), τότε το “Άνω” (or Upper Level) βρίσκεται πάνω από το Middle Level και σε απόσταση από αυτό κατά $2/3$ του πάνω μεσοδιαστήματος (ή $2/6$ του “Innage”), ενώ το “Κάτω” (or Lower Level) βρίσκεται κάτω από το Middle Level και σε απόσταση από αυτό κατά $2/3$ του κάτω μεσοδιαστήματος (ή $2/6$ του “Innage”). Άρα το Upper Level βρίσκεται κατά $1/6$ του “Innage” κάτω της επιφάνειας του υγρού, ενώ το Lower Level βρίσκεται σε απόσταση $1/6$ του “Innage” πάνω από την Bottom Line.

Τα άλλα δύο σημεία που χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις είναι το Bottom Sample και το Top Sample. Το Bottom Sample λαμβάνεται από τον πάτο με ειδικό δειγματολήπτη και το δείγμα αυτό χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου είναι επιθυμητό, μέσω της ανάλυσης, να εξεταστούν παράμετροι όπως τα νερά (όπου Density φορτίου μικρότερο του 1) ή τα ιζήματα ή διάφορα μέταλλα και γενικότερα στοιχεία που κατακάθονται. Το Top Sample λαμβάνεται περίπου 15 cm κάτω από την επιφάνεια του υγρού και χρησιμοποιείται για τον αντίστροφο λόγο, δηλαδή για υγρά ή στοιχεία τα οποία μένουν στην επιφάνεια λόγω μικρότερου Density από το φορτίο. Τέτοια μπορεί να είναι π.χ. το νερό σε περιπτώσεις πολύ βαρέων φορτίων (Density>1) ή κάποιο άλλο είδος υγρού, όπως για παράδειγμα η από λάθος ύπαρξη Βενζίνης σε φορτίο Marine Diesel, περίπτωση κατά την οποία μπορεί να βγάλει εκτός προδιαγραφών το Flash Point του M.D.O.

Ως Δειγματολήπτες για Spot Level Sampling σε δεξαμενή , μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι εξής παρακάτω:

- Weighted Beaker Sampler ή Cage Sampler

Είναι οι δειγματολήπτες που περιγράφηκαν στο “Running” or “All Level” Sampling , με την διαφορά ότι κατά την λήψη του δείγματος , ο δειγματολήπτης πρέπει να φτάσει ταπωμένος στο επιθυμητό Level , να ανοιχτεί , και να παραμείνει εκεί μέχρι να γεμίσει. Ιδανικοί για οποιοδήποτε Level εκτός του Bottom για το οποίο υπάρχουν ειδικοί δειγματολήπτες.

- Bacon Bomb Sampler

Ο Bacon Bomb Sampler είναι κατασκευασμένος για λήψη δείγματος από τον πάτο της δεξαμενής , δηλαδή από το Bottom Level. Έχει ειδικά κατασκευασμένη τάπα στο κάτω μέρος η οποία, εκμεταλλευόμενη το βάρος του ίδιου του δειγματολήπτη, ανοίγει με το που ακουμπά στον πάτο και ο δειγματολήπτης γεμίζει από ένα ύψος στάθμης περίπου 1-2 εκατοστών.



Εικόνα 2.18. Στα Αριστερά ο Bacon Bomb Sampler όπως όταν είναι κρεμασμένος και κατέρχεται προς τον πάτο , ενώ στα δεξιά απεικονίζεται ο ίδιος δειγματολήπτης όταν έχει φτάσει στον πάτο , τον έχει ακουμπήσει , και είναι ανοιχτός προς πλήρωση.

- Zone Samplers

Χαρακτηριστικό των Zone Samplers είναι ότι όσο κατέρχονται μέσα στο υγρό , εκείνο εισέρχεται από το κάτω μέρος του δειγματολήπτη και εξέρχεται από το πάνω μέρος του (συνήθως πορτάκια που ανοίγουν μόνο προς τα πάνω) . Όταν όμως σταματήσει σε κάποιο Level , λαμβάνει το δείγμα , και κατά την άνοδο του οι έξοδοι λειτουργούν σαν “ανεπίστροφες βαλβίδες” και παραμένουν κλειστές , οπότε διατηρείται εντός του δειγματολήπτη το δείγμα που ελήφθη στο επιθυμητό Level.

Οι Zone Samplers μπορούν να λάβουν δείγμα από οποιοδήποτε σημείο του υγρού με εξαίρεση το Top Sample (15cm κάτω από την επιφάνεια) κατά το οποίο , εξαιτίας του γεγονότος ότι ο δειγματολήπτης γεμίζει από κάτω , θα πρέπει σε κάθε “ριζιά” να αρκεστούμε στην ποσότητα που αναλογεί στα 15cm του δειγματολήπτη , γεγονός που οφείλεται στην φυσική εξισορρόπηση της επιφάνειας του υγρού εντός και εκτός δειγματολήπτη.



Εικόνα 2.19. Δειγματολήπτης Zone Sampler με το άνω μέρος του (έξοδος) να απεικονίζεται στα αριστερά και το κάτω μέρος του (είσοδος) στα δεξιά.

- Αυτόματοι δειγματολήπτες κλειστού συστήματος.

Οι αυτόματοι δειγματολήπτες συναντώνται στα μεγάλα δεξαμενόπλοια για δειγματοληψία στα cargo tanks και χρησιμοποιούνται για λόγους ασφαλείας. Στην περίπτωση των Bunkeringς συναντώνται σπανίως , τόσο στις μπάριζες , όσο και στα πλοία για δειγματοληψία από τα Bunker tanks. Είναι ειδικές συσκευές , παρόμοιες με τις UTI Meters , και βιδώνουν (συνήθως με προσαρμογέα quick release) επάνω στο Ullage Point με σκοπό να γίνει δειγματοληψία χωρίς να υπάρχει διαφυγή των αδρανών αερίων με τα οποία είναι υπό πίεση το αμπάρι για λόγους ασφαλείας. Η αρχή λειτουργίας τους μπορεί να παρομοιαστεί με αυτήν των Zone Samplers.



Εικόνα 2.20. Πραγματική φωτογραφία κλειστού δειγματολήπτη στα αριστερά. Σχέδιο Close Sampler με εσωτερική όψη στην μέση. Φωτογραφία δειγματοληψίας από Ullage point με ίδιο δειγματολήπτη πάνω σε πλοίο στα δεξιά.

Ολοκληρώνοντας τους τρόπους δειγματοληψίας , αξίζει να αναφέρουμε πως όλα τα παραπάνω εργαλεία που περιγράφηκαν , συμπεριλαμβανομένου και του ποσοτικού ελέγχου , έχουν ως βασικό υλικό κατασκευής το ανοξείδωτο ατσάλι ώστε να περιορίζεται η διάβρωση και ο κίνδυνος δημιουργίας στατικού ηλεκτρισμού και σπινθήρων.

Επίσης θα πρέπει να τονισθεί η σημασία της χρήσης καθαρών δειγματοληπτών για να μην υπάρχουν προσμίξεις. Σε περίπτωση που ο δειγματολήπτης έχει ξαναχρησιμοποιηθεί , απαιτείται καλό ξέπλυμα με το φορτίο από το οποίο θα παρθεί το δείγμα. Βέβαια η χρήση σε λευκά προϊόντα ύστερα από χρήση σε μαύρα προϊόντα δεν ενδείκνυται.

Ομοίως ισχύει και για τα δοχεία στα οποία αποθηκεύεται το κάθε δείγμα , τα οποία θα πρέπει να είναι καθαρά και καινούρια , χωρίς προηγούμενη χρήση , εκτός και αν έχουν ξεπλυθεί με ειδική διαδικασία και με βοήθεια διαλυτών σε εργαστήριο. Πάντοτε πριν την πλήρωση τους με το προς ανάλυση δείγμα , θα πρέπει να ελέγχονται οπτικώς για την καθαρότητα τους.

Αφού λοιπόν συγκεντρωθούν τα αντιπροσωπευτικά δείγματα κάθε δεξαμενής στην οποία υπάρχει το υπό έλεγχο φορτίο, επόμενο βήμα είναι να φτιάξουμε ένα συνολικό αντιπροσωπευτικό δείγμα (Ship's Tanks Composite) σύμφωνα με την αναλογία με την οποία είναι μοιρασμένη η συνολική ποσότητα στις εκάστοτε δεξαμενές και η οποία εξάγεται μέσω του ποσοτικού ελέγχου. Ο πιο ασφαλής τρόπος για την δημιουργία του Ship's Tanks Composite είναι στο εργαστήριο είτε με ογκομετρικό σωλήνα είτε , για μεγαλύτερη ακρίβεια , με ζυγαριά ακριβείας.

Παρομοίως , όπως και σε κάθε περίπτωση δείγματος το οποίο πρόκειται να διασπαστεί σε διαφορετικά δοχεία για το κάθε συμβαλλόμενο μέρος , η σωστή ανακίνηση και ομογενοποίηση είναι επιβεβλημένη.

Η όλη διαδικασία που περιγράφηκε, επαναλαμβάνεται για κάθε διαφορετικό είδος φορτίου που προορίζεται για ποιοτικό έλεγχο.

2.5.3 Γεμισμα , σφράγιση και τιλοφόρηση δοχείων δειγμάτων

Εξίσου σημαντικό κομμάτι στην διαδικασία της δειγματοληψίας είναι και η προετοιμασία του κάθε δείγματος πριν αυτό φύγει από το σημείο της επιθεώρησης. Απο τη μια το δείγμα θα πρέπει να είναι χαρακτηρισμένο , να φέρει δηλαδή επάνω του διάφορα στοιχεία που θα βοηθήσουν στην εξαγωγή των ποιοτικών αποτελεσμάτων στο εργαστήριο. Από την άλλη , θα πρέπει τα στοιχεία αυτά, όπως επίσης και το ίδιο το δείγμα, να έχουν πιστοποίηση από τα συμβαλλόμενα μέρη για την ταυτότητα τους.

Καταρχήν , το κάθε δείγμα θα πρέπει να γεμίζεται από το ομογενοποιημένο συνολικό, στο κατάλληλο και καθαρό πάντα δοχείο, παρουσία όλων των συμβαλλόμενων μερών και να σφραγίζεται επι τόπου με ειδική σφραγίδα (ενδέχεται το κάθε συμβαλλόμενο μέρος να βάλει την δικιά του σφραγίδα οπότε μπορεί να είναι και παραπάνω από μία) της οποίας το νούμερο καταγράφεται. Ακολουθως θα πρέπει να τοποθετηθεί στο δοχείο η ειδική ετικέτα η οποία φέρει τις σφραγίδες και υπογραφές όλων των συμβαλλόμενων μερών καθώς και όλα τα απαραίτητα στοιχεία που αφορούν το δείγμα και με τα οποία το εργαστήριο θα το εκθέσει στο ανάλογο Analysis Report που θα εκδώσει μετά το πέρας των αναλύσεων. Τα στοιχεία αυτά αναλυτικά είναι τα εξής:

- Όνομα πλοίου και το IMO Number του.
- Ημερομηνία δειγματοληψίας.
- Λιμάνι / τοποθεσία (Port / Location).
- Προμηθευτής (Supplier).
- Μέσο Παράδοσης και τα στοιχεία του (Π.χ. όνομα μπάρτζας ή αριθμός κυκλοφορίας βυτιοφόρου ή όνομα του shore terminal).
- Σημείο Δειγματοληψίας (Sampling Point) όπως για παράδειγμα από ποιο αμπάρι ή από ποιά αμπάρια ή ποιό σημείο του αγωγού κλπ.
- Μέθοδος δειγματοληψίας (Sampling Method) – π.χ. Running ή Spot Level ή Spot Dripping Line κλπ.
- Ποσότητα δείγματος σε λίτρα.
- Είδος Καυσίμου (Grade)
- Τα χαρακτηριστικά και μοναδικά νούμερα των ειδικών σφραγίδων με τις οποίες είναι σφραγισμένο το δείγμα. Ενδέχεται στο κάθε ταμπελάκι να αναγράφονται και οι σφραγίδες των άλλων δειγμάτων που μοιράστηκαν στα συμβαλλόμενα μέρη.
- Ονόματα και υπογραφές των συμβαλλόμενων μερών.

Όλα τα δείγματα αναγράφονται στο Samples Report όπου αναφέρεται το κάθε δείγμα που προετοιμάστηκε και μοιράστηκε. Συγκεκριμένα για κάθε δείγμα αναγράφεται η ποσότητα , το είδος καυσίμου , η μέθοδος και το σημείο δειγματοληψίας , η ακριβής ημερομηνία και μέρα δειγματοληψίας , τα νούμερα των σφραγίδων που φέρει καθώς και το για ποιόν προορίζεται. Επίσης το Sample Report αναγράφει και όλα τα υπόλοιπα απαραίτητα στοιχεία που το ταυτοποιούν με το συγκεκριμένο Operation ενώ στο τέλος υπογράφεται και σφραγίζεται επίσης από όλους , όπως περιγράφηκε και στην διαδικασία πετρέλευσης. Έτσι, το χαρτί αυτό , μαζί με την σφραγίδα που

φέρει το δείγμα , αποτελούν αποδεικτικά στοιχεία για την ταυτοποίηση και την αξιοπιστία του συγκεκριμένου δείγματος κατά την ανάλυση , ακόμα και αν αυτή γίνει παρουσία τρίτων (witnessing) σε περίπτωση αντιδικίας (claim) για λόγους αμφισβήτησης των ποιοτικών προδιαγραφών του. {39} , {40} , {41} , {42} , {43}



Εικόνα 2.21. Φωτογραφία σειράς από έτοιμα σφραγισμένα δείγματα ενός Bunkering Operation λίγο πριν μοιραστούν στα συμβαλλόμενα μέρη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3. Εργαστηριακή Ανάλυση Ποιότητας Καυσίμων

3.1. Εισαγωγή

Επόμενο βήμα για την πιστοποίηση καταλληλότητας του καυσίμου , είναι η ανάλυση των προδιαγραφών του και η σύγκριση τους με τα όρια όπως αυτά αναφέρονται για κάθε προδιαγραφή του συγκεκριμένου Grade στο τελευταίο πρότυπο ISO 8217 (ή ενδεχομένως με όρια πιο αυστηρά , τα οποία μπορεί να έχει απαιτήσει ο αγοραστής από τον προμηθευτή).

Το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί φτάνει στο χημείο και ακολουθούν διαδικασίες καταγραφής του για λόγους οργάνωσης και μηχανογράφησης. Ύστερα φτάνει στα χέρια του πρώτου αναλυτή , ο οποίος αποσφραγίζει το δείγμα παρουσία (εάν χρειαστεί / απαιτηθεί / συμφωνηθεί ή σε περίπτωση claim) εκπροσώπου/ων των συμβαλλόμενων μερών. Κατόπιν , αρχίζουν οι αναλύσεις , οι οποίες σε περίπτωση παρουσίας εκπροσώπου , γίνονται παρουσία του σε όλα τα βήματα. Αλλιώς , για λόγους εξοικονόμησης χρόνου , οι αναλύσεις γίνονται ταυτόχρονα από τον κάθε αναλυτή που είναι αρμόδιος και πιστοποιημένος για την αντίστοιχη ανάλυση. Για όλες τις αναλύσεις (σε κάποιες δίνεται και ιδιαίτερη βαρύτητα) το δείγμα πρέπει να είναι καλά ομογενοποιημένο , γιαυτό επιβάλλεται η καλή ανακίνηση του μπουκαλιού (η θέρμανση βοηθά στα Residual Oils) πριν ληφθεί ποσότητα για την κάθε ανάλυση.

Αφού πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις , τα αποτελέσματα περνούν από κάποιον εκτιμητή ο οποίος συμπληρώνει το Analysis Report , στο οποίο αναφέρει τα αποτελέσματα , τυχούσες παρατηρήσεις , καθώς και εάν το καύσιμο είναι κατάλληλο κατά ISO 8217 ή όχι.

Κατά την εκτίμηση των αποτελεσμάτων και ειδικά αν το αποτέλεσμα βρίσκεται κοντά στα όρια , λαμβάνεται υπόψιν και η επαναληψιμότητα της μεθόδου όπως αυτή ορίζεται στην πρότυπο μέθοδο της συγκεκριμένης ανάλυσης. Επαναληψιμότητα (Repeatability) ορίζεται ως η μέγιστη ανεκτή διαφορά ανάμεσα σε δύο αποτελέσματα μετρήσεων οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο ίδιο χημείο , με τα ίδια μηχανήματα και όργανα και από τον ίδιο αναλυτή μέσα σε χρονικό διάστημα 24 ωρών ακολουθώντας την πρότυπη μέθοδο . Για αυτό και μπορεί να ληφθεί και ως το περιθώριο λάθους (ακρίβεια μέτρησης) , το οποίο μπορεί να υπάρχει στο αποτέλεσμα , ή αλλιώς η πιθανή απόκλιση του από το πραγματικό ώστε να γίνει περαιτέρω σύγκριση με τα συγκεκριμένα όρια του ISO 8217.

Αντίστοιχα υπάρχει και το περιθώριο της αναπαραγωγιμότητας (Reproducibility) , το οποίο έχει μεγαλύτερο αριθμητικό εύρος και αφορά δύο διαφορετικές μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά χημεία (συνεπώς με διαφορετικό εξοπλισμό και από άλλον αναλυτή) και με απροσδιόριστη χρονική διαφορά , αλλά βασίστηκαν στην ίδια πρότυπη μέθοδο ανάλυσης. Χρησιμοποιείται περισσότερο σε περιπτώσεις αντιδικίας (claim) , ή γενικά , όταν είναι απαραίτητη η σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ δύο ή περισσότερων χημείων που αφορούν ανάλυση συγκεκριμένης προδιαγραφής.

Στην συνέχεια , περιγράφονται οι πρότυπες μέθοδοι ανάλυσης οι οποίες ακολουθούνται από τα πιστοποιημένα χημεία ανάλυσης ναυτιλιακών καυσίμων (και πετρελαιοειδών γενικότερα) ανά τον κόσμο που χρησιμοποιούν διακριβωμένους εξοπλισμούς και πιστοποιημένους αναλυτές , και αφορούν τις σημαντικότερες προδιαγραφές , όπως αυτές ορίζονται από το ISO 8217. Υπάρχουν 3 οργανισμοί πιστοποίησης (ASTM , ISO και Energy Institute-IP) που παίζουν πρωταρχικό ρόλο στην έκδοση πρότυπων μεθόδων και οι οποίοι έχουν εκδόσει πρότυπη μέθοδο ανάλυσης για κάθε μία από τις προδιαγραφές αυτές , ενώ οι μέθοδοι των 3 οργανισμών που αφορούν συγκεκριμένη ανάλυση διαφέρουν ως επί το πλείστον μόνο σε λεπτομέρειες.

Να σημειωθεί, ότι οι περιγραφές που ακολουθούν γίνονται για τις ανάγκες της παρουσίασης και κατανόησης του θέματος , και δεν περιέχουν όλες τις λεπτομέρειες για την πλήρη διεκπεραίωση της ανάλυσης. Ο εκάστοτε ενδιαφερόμενος θα πρέπει να αγοράσει από τον εκάστοτε οργανισμό τα δικαιώματα χρήσης της πλήρους πρότυπης μεθόδου που απαιτείται. {13}

3.2. Αναλύσεις Προδιαγραφών

3.2.1. Ανάλυση Πυκνότητας (Density).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης πυκνότητας όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 3675 ή ASTM D1298 ή IP 160.

Εξοπλισμός

- Υδρόμετρα από γυαλί , βαθμονομημένα σε μονάδες πυκνότητας
- Θερμόμετρα με κατάλληλο εύρος θερμοκρασιών και κατάλληλη σκάλα διαβάθμισης (ανά 0,1 ή 0,2 °C).
- Υδρομετρικός Κύλινδρος , από καθαρό και διάφανο υλικό , με κατάλληλη διάμετρο και ύψος ώστε να χωράει εντός και να επιπλέει ελεύθερα το υδρόμετρο. Συνήθως χρησιμοποιείται ογκομετρικός κύλινδρος.
- Για δείγματα που χρειάζονται ρύθμιση θερμοκρασίας , λουτρό σταθερής θερμοκρασίας στο οποίο να μπορεί να τοποθετηθεί και να στερεωθεί ο υδρομετρικός κύλινδρος ώστε να θερμοστατηθεί το δείγμα για να γίνει μέτρηση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

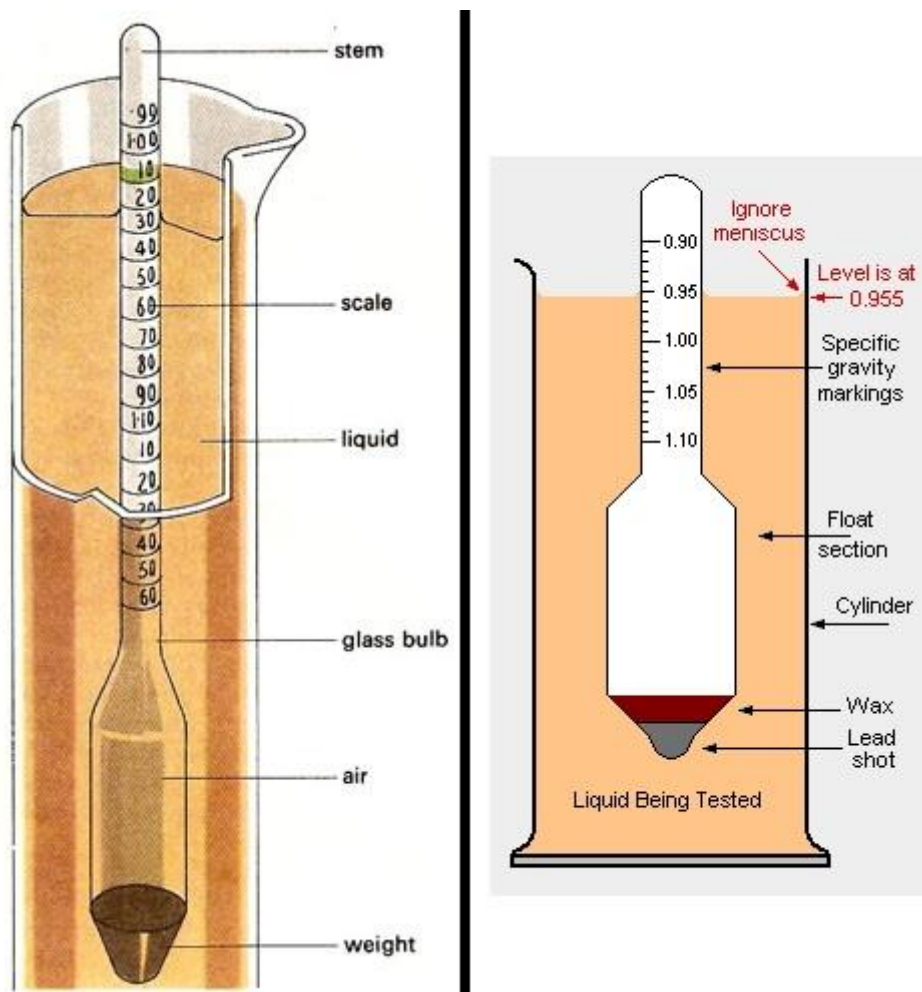
Περιγραφή της διαδικασίας

Αρχικά , το δείγμα πρέπει να είναι σε θερμοκρασία κατάλληλη ώστε να ρέει επαρκώς (ούτε υψηλή θερμοκρασία για να μην χάσει πτητικά συστατικά , ούτε χαμηλή θερμοκρασία για να μην εμφανιστούν παραφινικές κρυσταλλώσεις). Ο υδρομετρικός κύλινδρος και το θερμόμετρο θα πρέπει να βρίσκονται σε θερμοκρασία κοντινή στην θερμοκρασία μέτρησης. Το δείγμα μεταφέρεται προσεκτικά στον υδρομετρικό κύλινδρο (ποσότητα σχετική με το μέγεθος του υδρομέτρου – συνήθως περίπου 500 ml) στον οποίον τοποθετείται και το θερμόμετρο (κατά προτίμηση με στερέωση κοντά στα τοιχώματα του κυλίνδρου χωρίς να τα ακουμπά , και ο αισθητήρας του θερμομέτρου να βρίσκεται στο κέντρο του δείγματος καθ' ύψος). Βυθίζουμε το υδρόμετρο (φροντίζουμε το συγκεκριμένο υδρόμετρο να είναι βαθμονομημένο στην περιοχή αναμενόμενης πυκνότητας) στον υδρομετρικό κύλινδρο που περιέχει το υγρό δείγμα , και το αφήνουμε να σταθεροποιηθεί χωρίς να ακουμπά στα τοιχώματα ή το θερμόμετρο. Αφού ακινητοποιηθεί , διαβάζουμε την ένδειξη πυκνότητας στο υδρόμετρο η οποία βρίσκεται στο ίδιο ύψος με την επιφάνεια του υγρού. Ταυτόχρονα διαβάζουμε και την ένδειξη του θερμομέτρου.

Το συγκεκριμένο δείγμα , με την προϋπόθεση πως τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καθαρά , μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες αναλύσεις αφού δεν υπέστη διεργασίες οι οποίες να άλλαξαν τις ιδιότητες του

Αποτέλεσμα

Η συγκεκριμένη πυκνότητα στην συγκεκριμένη θερμοκρασία που καταγράφηκε , ανάγεται μέσω αντιστοιχίας στους πίνακες της ASTM σε πυκνότητα στην θερμοκρασία αναφοράς. Για τα ναυτιλιακά καύσιμα , ως προϊόντα (Petroleum Products) που είναι, χρησιμοποιείται π.χ. ο Table 53B για αναγωγή σε πυκνότητα στους 15°C και ο 59B για αναγωγή σε πυκνότητα στους 20°C. Η επαναληψιμότητα του αποτελέσματος ορίζεται σε 0,0005 g/mL. {44}



Εικόνα 3.1. Διπλή απεικόνιση υδρομέτρου μέσα σε κύλινδρο με δείγμα για μέτρηση πυκνότητας.

3.2.2. Ανάλυση Κινηματικού Ιξώδους (Viscosity).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης κινηματικού ιξώδους όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 3104 ή ASTM D445 ή IP 71-1.

Εξοπλισμός

- Ιξωδόμετρο από γυαλί , με κατάλληλη βαθμονόμηση.
- Υλικά στήριξης για το ιξωδόμετρο
- Λουτρό ρυθμιζόμενης σταθερής θερμοκρασίας στο οποίο να μπορεί να τοποθετηθεί και να στερεωθεί το ιξωδόμετρο ώστε να θερμοστατηθεί το δείγμα για να γίνει μέτρηση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.
- Θερμόμετρο (είτε υδραργυρικό είτε ηλεκτρονικό) το οποίο να αποτυπώνει με ακρίβεια $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ την θερμοκρασία στο λουτρό.
- Ηλεκτρονική συσκευή χρονομέτρησης με ακρίβεια τουλάχιστον 0,1 sec.

Περιγραφή της διαδικασίας

Στο λουτρό, τοποθετείται το θερμόμετρο ώστε να έχουμε ακριβή ένδειξη της θερμοκρασίας μέσα στο λουτρό. Στην περίπτωση των Distillate marine fuels η θερμοκρασία του λουτρού πρέπει να είναι στους 40°C ενώ στην περίπτωση των Residual marine fuels η μέτρηση γίνεται στους 50°C . Πριν ξεκινήσει η διαδικασία , το λουτρό θα πρέπει να βρίσκεται στην θερμοκρασία που πρόκειται να γίνει η μέτρηση. Στο καθαρό ιξωδόμετρο τοποθετείται η κατάλληλη ποσότητα δείγματος , το ιξωδόμετρο ταπώνεται (ώστε να μην υπάρχει ροή του υγρού εσωτερικά) και ακολούθως τοποθετείται και στηρίζεται κάθετα μέσα στο λουτρό. Αφήνεται να θερμοστατηθεί για 30 λεπτά. Αφού το δείγμα θερμοστατηθεί , αφαιρείται η τάπα και το δείγμα αρχίζει να ρέει προς τα κάτω με την βοήθεια της βαρύτητας. Όταν η άνω επιφάνεια του υγρού περνά την άνω γραμμή του ιξωδομέτρου , ξεκινά η χρονομέτρηση , η οποία σταματά την στιγμή που η άνω επιφάνεια περνά την κάτω γραμμή του ιξωδομέτρου. Ο χρόνος αυτός (t_1) καταγράφεται. Με αναρρόφηση , επαναφέρουμε την άνω επιφάνεια του υγρού πάνω από την πρώτη γραμμή καταμέτρησης και επαναλαμβάνουμε την διαδικασία. Καταγράφεται και ο δεύτερος χρόνος (t_2).

Αποτέλεσμα

Το κινηματικό ιξώδες ν υπολογίζεται με την εξίσωση:

$$\nu_1 = C \cdot t_1 \quad \text{και} \quad \nu_2 = C \cdot t_2$$

όπου C = σταθερά του ιξωδομέτρου που χρησιμοποιήθηκε σε $\text{mm}^2 / \text{sec}^2$
 $t_{1,2}$ = ο χρόνος ροής που καταμετρήθηκε (t_1 ή t_2) σε sec

Το τελικό κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται ως το μέσο όρο των μετρηθέντων / υπολογισθέντων V_1 και V_2 . Υπολογίζεται σε mm^2 / sec

Κατά σειρά το δυναμικό ιξώδες n , όπως αναφέρεται και στην ενότητα 1.2.5.2., υπολογίζεται με την εξίσωση:

$$n = v \cdot \rho \cdot 10^{-3}$$

όπου n = δυναμικό ιξώδες σε $\text{mPa} \cdot \text{sec}$, ρ = πυκνότητα σε Kg/m^3 στην θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση του κινηματικού ιξώδους, και v = το κινηματικό ιξώδες που υπολογίστηκε πριν σε mm^2 / sec .

Η επαναληψιμότητα ορίζεται σε ποσοστό επί του αποτελέσματος και είναι περίπου 0,6% για τα Distillate marine fuels και 1,5% για τα Residual marine fuels. {45}



Εικόνα 3.2. Αριστερά σε φωτογραφία απεικονίζεται λουτρό με ιξωδόμετρα. Δεξιά έχουμε εικονική περιγραφή χρονομέτρησης ροής σε ιξωδόμετρο.

3.2.3. Ανάλυση Σημείου Ροής (Pour Point).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης σημείου ροής όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 3016 ή ASTM D97 ή IP 15.

Εξοπλισμός

- Γυάλινο κυλινδρικό δοχείο ειδικής κατασκευής και διαστάσεων με εμφανή γραμμή πλήρωσης για συγκεκριμένη χωρητικότητα δείγματος (περίπου 40 - 50 ml).
- Θερμόμετρο υδραργυρικό με κατάλληλη βαθμονόμηση.
- Ειδικό πώμα που να προσαρμόζεται στο γυάλινο δοχείο (στην κορυφή) με τρύπα στο κέντρο στην οποία να στερεώνεται το θερμόμετρο.
- Ειδικά λουτρά τα οποία να βρίσκονται σε θερμοκρασίες 0 °C , -18 °C , -33 °C και -51°C , ενώ κάθε ένα από αυτά πρέπει να έχει ειδική υποδοχή για το γυάλινο δοχείο του Pour Point. Συνήθως αυτά τα λουτρά συνυπάρχουν σε ένα ενιαίο μηχάνημα ψύξης κατασκευασμένο για αυτόν τον σκοπό. Το σύστημα αυτό πρέπει να είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε το δείγμα να ψύχεται με συγκεκριμένο ρυθμό.
- Δακτύλιοι από πλαστικό ή λάστιχο που να εφαρμόζουν περιμετρικά του γυάλινου δοχείου και να αποτρέπουν την επαφή των κάθετων τοιχωμάτων του με τα κάθετα τοιχώματα της υποδοχής στο λουτρό.
- Λουτρό ζέσεως σε περιπτώσεις δειγμάτων Residual marine fuels.

Περιγραφή της διαδικασίας

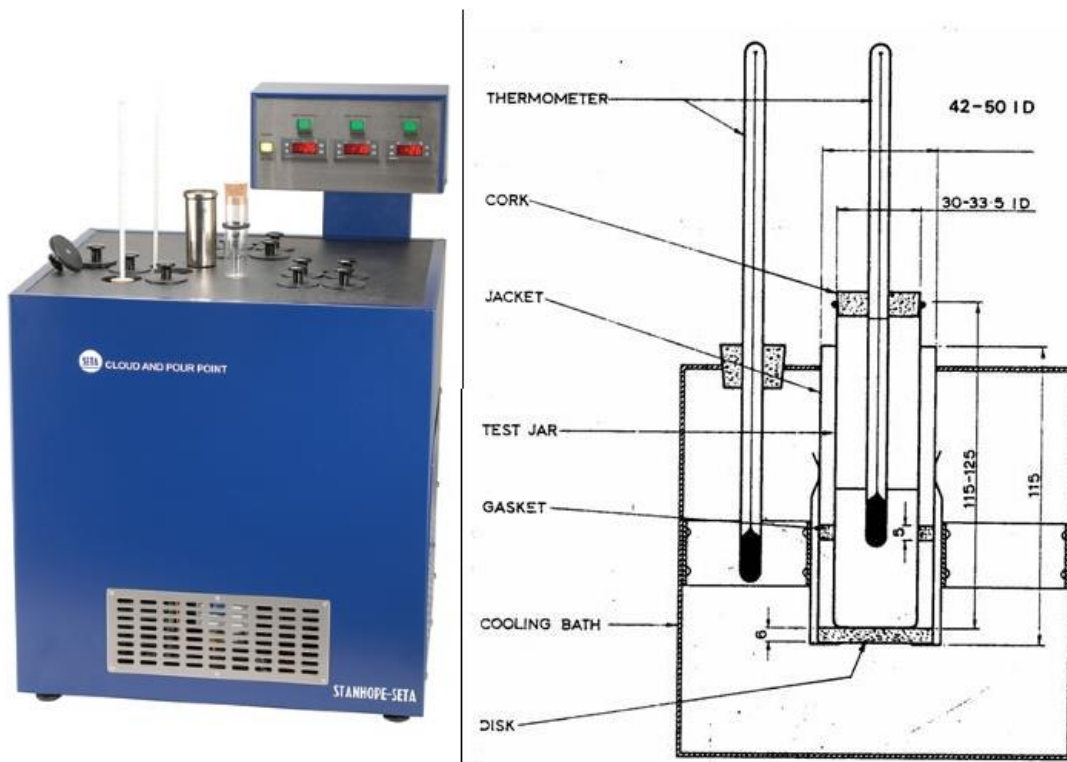
Ποσότητα δείγματος εκχύνεται στο γυάλινο δοχείο (το οποίο πρέπει να φέρει ήδη τους δακτύλιους) και ακολούθως τοποθετείται από πάνω το πώμα με το θερμόμετρο του οποίου ο αισθητήρας πρέπει να βρίσκεται βυθισμένος κατά μερικά χιλιοστά κάτω από την επιφάνεια του υγρού. Το όλο σύστημα μεταφέρεται μέσα στην υποδοχή του πρώτου λουτρού (0 °C) και αρχίζει να ψύχεται. Όταν η μέτρηση αφορά Residual marine fuels , συνήθως θερμαίνονται έως τους 45 °C και αφήνονται σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να φτάσουν τους +27 °C και να μπουν στο πρώτο λουτρό. Όσο η ψύξη συνεχίζεται , και εφόσον δεν υπάρχει ακόμα ένδειξη Pour Point , όταν το δείγμα φτάσει τους +9°C , το σύστημα “δοχείο-θερμόμετρο” μεταφέρεται προσεκτικά στο επόμενο λουτρό θερμοκρασίας -18°C , όπου αντίστοιχα όταν φτάσει τους -6°C μεταφέρεται στο λουτρό των -33°C και στους -24°C στο λουτρό των -51°C. Κατά την ψύξη , και με πρώτο έλεγχο 9 °C πάνω από το αναμενόμενο Pour Point , το σύστημα ελέγχεται κάθε φορά που το θερμόμετρο δείξει θερμοκρασία πολλαπλάσια του 3. Για τον έλεγχο , ο αναλυτής βγάζει το δοχείο ελαφρώς από την υποδοχή και το γέρνει με ελαφρά κλίση ίσα ίσα για να δει αν κινείται το δείγμα. Αν κινείται , ξανατοποθετείται

στο λουτρό και συνεχίζεται η ψύξη. Η όλη διαδικασία ελέγχου δεν πρέπει να ξεπερνά τα 5 sec ώστε το δείγμα να μην χάσει τον ομαλό ρυθμό ψύξης του. Όταν το δείγμα δεν κινείται καθόλου, σημαίνει ότι έχει παγώσει και άρα υπάρχει ένδειξη Pour Point.

Αποτέλεσμα

Ως αποτέλεσμα καταγράφεται η θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρήθηκε η πλήρης κρυστάλλωση και ακινησία του δείγματος προσθέτοντας $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Κοινώς, η αμέσως προηγούμενη θερμοκρασία από αυτήν του παγώματος κατά την ψύξη, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία παρατηρήθηκε κίνηση στο δείγμα για τελευταία φορά.

Όριο επαναληψιμότητας σύμφωνα με την μέθοδο είναι οι $2,5^{\circ}\text{C}$. {46}



Εικόνα 3.3. Αριστερά φωτογραφία με σύστημα λουτρών για μέτρηση Pour Point (κατάλληλο και για cloud point). Δεξιά επεικονίζεται διαγραμματικά το σύστημα του γυάλινου δοχείου μέσα στο λουτρό.

3.2.4. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Θείο (Sulfur Content).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης περιεκτικότητας σε Θείο όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 8754 ή ASTM D4294 ή IP 336.

Εξοπλισμός

- Ειδικό ηλεκτρονικό μηχάνημα μέτρησης περιεκτικότητας σε θείο με φθορισμό του δείγματος μέσω ακτίνων X (Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analyzer)
- Παρελκόμενα μηχανήματος , όπως κυψέλη υποδοχής δείγματος , πηγή ακτίνων X , ανιχνευτής ακτίνων X , φίλτρα , οθόνη και εκτυπωτής.

Περιγραφή της διαδικασίας

Σε μια καθαρή κυψέλη τοποθετείται το δείγμα. Η ποσότητα του δείγματος πρέπει να είναι περίπου στο 75% του όγκου του υποδοχέα. Ένας δακτύλιος μικρού ύψους θα χρησιμοποιηθεί για να κλείσει το ανοιχτό άκρο του υποδοχέα όταν τοποθετηθεί μια διαφανής μεμβράνη. Ο υποδοχέας θα αναστραφεί για να ελεγχθεί για τυχόν διαρροές. Εάν δεν υπάρχουν διαρροές ο υποδοχέας μαζί με το δείγμα τοποθετείται στην συσκευή. Έπειτα δίνεται εντολή για την εκκίνηση της μέτρησης η οποία θα κρατήσει 120 δευτερόλεπτα ή 2 λεπτά. Η μέθοδος αυτή προσδιορίζει την περιεκτικότητα ενός δείγματος σε θείο με φθορισμό ακτίνων X. Δηλαδή , κατά την μέτρηση το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X από μια πηγή χαμηλής ενέργειας. Το προς μέτρηση στοιχείο διεγείρεται και καθώς μεταπίπτει στην αρχική του κατάσταση, φθορίζει και εκπέμπει ακτινοβολία. Η ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και η ένταση της είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στο δείγμα. Στο τέλος της μέτρησης τα αποτελέσματα θα εκτυπωθούν.

Αποτέλεσμα

Η εύρεση του ποσοστού του θείου υπολογίζεται με έμμεσο τρόπο. Στα αποτελέσματα που δίνονται από την συσκευή είναι οι χτύποι που δίνει το δείγμα όταν ακτινοβολείται με τις ακτίνες X. Στο εργαστήριο υπάρχουν πρότυπα δείγματα τα οποία καλύπτουν συγκεκριμένο εύρος τιμών σε ποσοστό κατά βάρος σε θείο. Γίνεται μέτρηση των χτύπων που έχουν τα πρότυπα δείγματα και έπειτα με γραμμική παρεμβολή ανάμεσα στις πλησιέστερες τιμές θα βρεθεί το ποσοστό του θείου στο προς μέτρηση δείγμα.

Η επαναληψιμότητα κατά την μέθοδο υπολογίζεται με την εξίσωση: $0.02894(X+0.1691)$ όπου X είναι το αποτέλεσμα περιεκτικότητας %κ.β. {47}



Εικόνα 3.4. Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analyzer

3.2.5. Ανάλυση Σημείου Αναφλέξεως (Flash Point).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης σημείου αναφλέξεως όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 2719 ή ASTM D93 ή IP 34.

Εξοπλισμός

- Όργανο μέτρησης Pensky-Martens Closed Cup tester για Flash Point
- Όργανο μέτρησης θερμοκρασίας
- Πηγή φλόγας

Περιγραφή της διαδικασίας

Το δείγμα τοποθετείται μέσα στο ειδικό δοχείο της συσκευής ενώ ταυτόχρονα τοποθετείται κατάλληλα το θερμοόμετρο εντός του δείγματος. Ξεκινά θέρμανση του δείγματος (το δείγμα ψύχεται πριν την διαδικασία όταν το αναμενόμενο Flash point είναι σχετικά κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος , κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στα ναυτιλιακά καύσιμα) και ανάβουμε και την φλόγα στο μηχάνημα. Όταν η θερμοκρασία του δείγματος φτάσει περίπου 20 με 30°C κάτω από το αναμενόμενο Flash Point , ξεκινά η διαδικασία ελέγχου κατά την οποία , κάθε φορά που η θερμοκρασία του δείγματος ανεβαίνει κατά 1°C (ή κατά 2°C σε περιπτώσεις Flash point άνω των 110°C , όπως π.χ. σε λιπαντικά ναυτιλιακών μηχανών) εφαρμόζεται η φλόγα σε μικρή απόσταση πάνω από την επιφάνεια του δείγματος. Όταν παρατηρηθεί ανάφλεξη των ατμών του δείγματος, η διαδικασία λαμβάνει τέλος. Να σημειωθεί πως υπάρχουν και συσκευές που είναι πλήρως αυτοματοποιημένες στην όλη διαδικασία.

Αποτέλεσμα

Η θερμοκρασία δείγματος στην οποία παρατηρηθεί στιγμιαία ανάφλεξη των ατμών που βγαίνουν από την επιφάνεια του δείγματος, λαμβάνεται ως αποτέλεσμα Flash Point. Εάν η μέτρηση δεν γίνει σε πίεση μίας ατμόσφαιρας τότε υπάρχει ανάγκη διόρθωσης αποτελέσματος.

Όριο επαναληψιμότητας σύμφωνα με την μέθοδο είναι το αποτέλεσμα πολλαπλασμένο επί 0,029. {48}



Εικόνα 3.5. Pensky-Martens Closed Cup - Flash Point automated tester

3.2.6. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε νερό (Water content).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης περιεκτικότητας σε νερό όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 3733 ή ASTM D95 ή IP 74.

Εξοπλισμός

- Γυάλινη σφαιρική φιάλη των 500 ή 1000 ml
- Συσκευή θέρμανσης σφαιρικής φιάλης
- Γιάλινη βαθμονομημένη παγίδα με συμπυκνωτή ατμών (χρειάζεται παροχή νερού)
- Διαλύτης με χαμηλότερη πυκνότητα και με κοντινό σημείο βρασμού σε σχέση με το νερό (συνήθως χρησιμοποιείται ξυλόλη)
- Πυρήνες βρασμού (προαιρετικά)

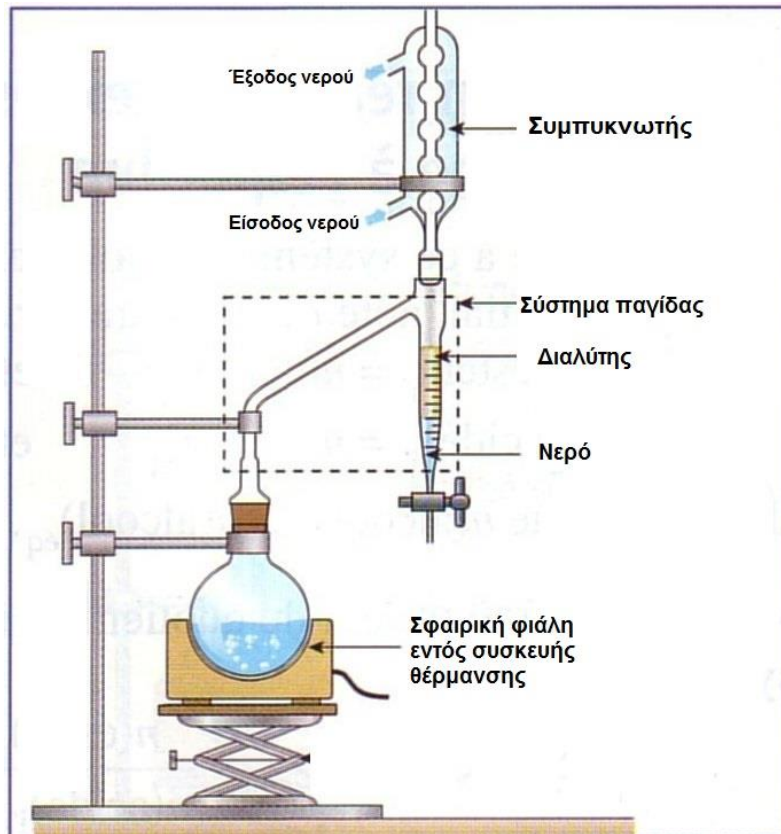
Περιγραφή της διαδικασίας

Ο διαχωρισμός δείγματος – νερού προς μέτρηση της περιεκτικότητας σε νερό γίνεται με απλή διάταξη κλασματικής απόσταξης και βασίζεται στην διαφορά των σημείων βρασμού των δύο υγρών. Αρχικά, μέσα στην γυάλινη φιάλη τοποθετείται δείγμα (100ml ακριβώς) μαζί με ίση περίπου ποσότητα διαλύτη και προαιρετικά πυρήνες βρασμού που ομαλοποιούν τον βρασμό. Η φιάλη μπαίνει στην υποδοχή της συσκευής θέρμανσης και από πάνω το σύστημα της παγίδας με τον συμπυκνωτή. Ξεκινά η θέρμανση σε χαμηλά επίπεδα και όσο προχωρά ο βρασμός ανεβάζουμε την θέρμανση με τέτοιο ρυθμό ώστε να έχουμε ομαλό βρασμό, καθώς υπάρχει κίνδυνος ατμοποίησης εγκλωβισμένου νερού με αποτέλεσμα την απότομη εκτόνωση του. Κατά την διάρκεια του βρασμού, το νερό με τον διαλύτη απεγκλωβίζονται από το δείγμα, ατμοποιούνται και όταν φτάνουν στον συμπυκνωτή, επιστρέφουν στην υγρή φάση και καταλήγουν στην παγίδα που βρίσκεται στο κάτω μέρος. Στην παγίδα, το νερό καταλήγει στον πάτο και εγκλωβίζεται ενώ ο διαλύτης παραμένει επάνω με αποτέλεσμα το υγρό που επιστρέφει στην φιάλη λόγω υπερχειλίσης να αποτελείται μόνο από διαλύτη (εκτός και αν η χωρητικότητα της παγίδας είναι μικρότερη από την ποσότητα του νερού και άρα ακατάλληλη για μέτρηση). Η θερμοκρασία φτάνει ως ένα σημείο όπου θα έχουμε σίγουρο βρασμό του νερού και του διαλύτη και αποφυγή βρασμού του δείγματος. Στην ανώτερη θερμοκρασία αφήνουμε το σύστημα να σταθεροποιηθεί, και όταν παρατηρηθεί αμετάβλητη η ποσότητα του νερού που έχει παγιδευτεί, διακόπτεται η θέρμανση και σταματά η διαδικασία βρασμού.

Αποτέλεσμα

Στην παγίδα, η οποία είναι βαθμονομημένη σε ml, παρατηρούμε το νερό το οποίο έχει διαχωριστεί πλήρως κάτω από τον διαλύτη λόγω διαφοράς πυκνότητας και διαβάζουμε την ένδειξη ποσότητας στο σημείο διαχωρισμού των δύο στοιβάδων (νερού – διαλύτη). Αυτή η ποσότητα νερού σε ml είναι η ποσότητα δεσμευμένου νερού που υπάρχει σε 100 ml δείγματος, άρα είναι μέτρηση περιεκτικότητας όγκου κατ' όγκο επί τοις εκατό. Σε περίπτωση που ο πρότυπος διαλύτης περιέχει νερό (πολύ μικρή έως αμελητέα ποσότητα συνήθως), αυτό αναφέρεται στην συσκευασία του και ακολουθώντας αφαιρείται το ποσοστό αυτό από το αποτέλεσμα.

Όριο επαναληψιμότητας είναι τα 0,1 ml. {50}



Εικόνα 3.6. Διάταξη κλασματικής απόσταξης για προσδιορισμό νερού

Να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των Distillate marine fuels , χρησιμοποιείται ευρέως και μια άλλη μέθοδος προσδιορισμού του νερού (για πολύ μικρές ποσότητες) , μέσω αυτόματης συσκευής που ονομάζεται κουλόμετρο “Karl Fisher” και η μέτρηση βασίζεται σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Πρότυπες μέθοδοι για αυτήν την ανάλυση είναι οι ISO 6296 ή ASTM D6304. {49}



Εικόνα 3.7. Κουλόμετρο “Karl Fisher”

3.2.7. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε υπόστημα (Total Sediment).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης περιεκτικότητας σε υπόστημα όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 10307-1 ή ASTM D4870 ή IP 375.

Εξοπλισμός

- Ειδικό σύστημα φιλτραρίσματος όπως το περιγράφει η μέθοδος
- Θερμόμετρο ένδειξης στην περιοχή των 100°C
- Συσκευή θέρμανσης (φούρνος) στους 110 °C
- Εξαρτήματα στήριξης
- Κωνική φιάλη των 30 ml
- Μπουκαλάκια ζύγισης
- Πηγή ατμού θερμοκρασίας 100°C
- Πηγή δημιουργίας κενού με μετρητή κενού
- Φίλτρα
- Μίξερ
- Δοχείο ψύξης φίλτρου (Ξηραντήρας)
- Σύριγγα η άλλο δοχείο με διαλύτη για πλύση
- Λαβίδα
- Αναλυτικός Ζυγός

Περιγραφή της διαδικασίας

Το δείγμα ομογενοποιείται με δυνατό μίξερ (Τα δείγματα Residual Fuel πρώτα πρέπει να έχουν θερμανθεί) και ακολούθως βάζουμε 11g στην κωνική φιάλη των 30ml και το ζυγίζουμε με ακρίβεια 0,01g. Νωρίτερα, τα φίλτρα έχουν θερμανθεί στον φούρνο για να στεγνώσουν, ακολούθως τοποθετηθεί στα μπουκαλάκια ζύγισης, έχουν ύστερα ψυχθεί στο δοχείο ψύξης σε θερμοκρασία δωματίου για 10 λεπτά και τέλος ζυγισθεί με ακρίβεια 0,001g. Τα φίλτρα τοποθετούνται στο σύστημα φιλτραρίσματος διπλά (άνω και κάτω φίλτρο) και εφαρμόζουμε πίεση κενού 40 kpa και ατμό. Θερμαίνουμε το δείγμα στους 100°C και το ρίχνουμε προσεκτικά στα φίλτρα, και το δείγμα φιλτράρεται με την βοήθεια του κενού περνώντας και από τα δύο φίλτρα. Ξαναζυγίζουμε την κωνική φιάλη με παρόμοιο τρόπο για να ξέρουμε πόσο δείγμα ρίξαμε. Αφού ξεπλυθεί με διαλύτες και ειδική διαδικασία η συσκευή, βγάζουμε τα φίλτρα με την λαβίδα, τα τοποθετούμε στον φούρνο για να στεγνώσουν, μετά στα ίδια μπουκαλάκια ζύγισης και μαζί στον ξηραντήρα πάλι για 10 λεπτά να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Τέλος ξαναζυγίζουμε με ίδιο τρόπο τα φίλτρα. Η διαδικασία φιλτραρίσματος και ζυγίσεων γίνεται ταυτόχρονα εις διπλούν.

Για τον προσδιορισμό του υποσθήματος από θερμική γήρανση (Total Sediment by Thermal Ageing) , το δείγμα θερμαίνεται στους 100°C για 24h και μετά γίνεται μέτρηση όπως περιγράφηκε προηγουμένως.

Αποτέλεσμα

Το βάρος υποσθήματος που έχει συγκρατηθεί από το άνω φίλτρο , όπως αυτό υπολογίζεται από τις ζυγίσεις των άνω και κάτω φίλτρων (το βάρος του κάτω φίλτρου αφαιρείται γιατί η συγκρατηθείσα ποσότητα δεν θεωρείται ως υπόστημα) και σύμφωνα με τις διαδικασίες υπολογισμού που ορίζει η μέθοδος , συγκρίνεται με το καθαρό βάρος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για φιλτράρισμα και έτσι υπολογίζεται η επί τοις εκατό βάρος κατά βάρος περιεκτικότητα του δείγματος σε υπόστημα.

Όριο επαναληψιμότητας ορίζεται ως το 0,089 επί την ρίζα του αποτελέσματος για τα Residual marine fuels και ομοίως 0,048 επί την ρίζα του αποτελέσματος για τα “Distillate marine fuels Blended with Residual components” (DMB & DMC). {51}



Εικόνα 3.8. Σύστημα φιλτράρισμα Total Sediment Tester

3.2.8. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε εξανθράκωμα (Micron Carbon Residue).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης περιεκτικότητας σε εξανθράκωμα όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 10370 ή ASTM D4530 ή IP 398.

Εξοπλισμός

- Ειδικά γυάλινα μπουκαλάκια δείγματος
- Σύριγγα
- Ειδική συσκευή θέρμανσης υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας παρουσία αζώτου , με μέτρηση και ένδειξη θερμοκρασίας.
- Αναλυτικός Ζυγός
- Παροχή αζώτου 99,998% καθαρότητας με πίεση από 0 έως 200 kPa

Περιγραφή της διαδικασίας

Το δείγμα τοποθετείται σε μικρά φιαλίδια. Υπάρχουν 2 ειδών φιαλίδια, χωρητικότητας 2 ml και 15 ml. Η επιλογή του κατάλληλου φιαλιδίου θα γίνει σύμφωνα με το αναμενόμενο ποσοστό εξανθρακώματος του δείγματος και όπως ορίζει η μέθοδος . Αρχικά, τα άδεια φιαλίδια θα ζυγιστούν με ακρίβεια 0,1 mg. Ακολουθεί η τοποθέτηση του δείγματος στο φιαλίδιο και η ζύγιση του με ακρίβεια 0,1 mg επίσης. Η διαφορά των 2 βαρών είναι η μάζα του δείγματος. Έπειτα τα φιαλίδια με τα μίγματα θα τοποθετηθούν στην συσκευή όπου ξεκινά η διαδικασία με τα βήματα για την καύση των δειγμάτων είναι τα ακόλουθα.

- Για 10 λεπτά η θερμοκρασία ανεβαίνει μέχρι τους 100 °C με παροχή αζώτου 600 ml/λεπτό.
- Στα επόμενα 30 με 40 λεπτά η θερμοκρασία θα ανέβει στους 500 °C με παροχή αζώτου 150 ml/λεπτό. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας σε αυτό το στάδιο πρέπει να είναι 10 με 15 °C /λεπτό.
- Η θερμοκρασία σταθεροποιείται στους 500 °C για 15 λεπτά με την ίδια παροχή αδρανούς αερίου (150 ml/λεπτό).
- Η συσκευή απενεργοποιείται και τα δείγματα αφήνονται να κρυώσουν με παροχή αζώτου 600 ml/λεπτό. Όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 250 °C ο θάλαμος καύσης ανοίγει και τα δείγματα εξέρχονται του θαλάμου και αφήνονται να κρυώσουν στον εξαεριστήρα.

Όταν η θερμοκρασία τους φτάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος γίνεται μέτρηση του βάρους των φιαλιδίων με ακρίβεια 0,1 mg και η διαφορά με το απόβαρο που μετρήθηκε πριν είναι η μάζα του εξανθρακώματος.

Να σημειωθεί πως η μέτρηση εξανθράκωματος για τα Distillate marine fuels γίνεται στο υπόλειμμα $\leq 10\%$ της ανάλυσης της απόσταξης (ενότητα 3.2.15.).

Αποτέλεσμα

Η σχέση υπολογισμού περιεκτικότητας του δείγματος σε εξανθράκωμα σε επί τις εκατό βάρος κατά βάρος είναι:

$$\% \text{ εξανθράκωμα} = \frac{A \cdot 100}{W}$$

Όπου A = μάζα εξανθράκωματος σε g και W = μάζα δείγματος που χρησιμοποιήθηκε σε g.

Όριο επαναληψιμότητας ορίζεται σύμφωνα με την μέθοδο ως

$$R = (\% \text{ εξανθράκωμα})^{2/3} \cdot 0,077 \quad \{52\}$$



Εικόνα 3.9. Συσκευή Micro Carbon Residue Tester

3.2.9. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Τέφρα (Ash Content).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης περιεκτικότητας σε τέφρα όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 6245 ή ASTM D482 ή IP 4.

Εξοπλισμός

- Ειδικό πιατάκι καύσης (κάψα) από πλατίνα ή πορσελάνη χωρητικότητας 90 – 120 ml
- Ηλεκτρικός φούρνος θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες (800 °C)
- Φλόγιστρο
- Αναλυτικός Ζυγός
- Συσκευή ανακίνησης

Περιγραφή της διαδικασίας

Η κάψα θερμαίνεται στον ειδικό φούρνο στους 700-800°C για 10 λεπτά , αφήνεται να κρυώσει , και ζυγίζεται με ακρίβεια 0,1 mg. Το δείγμα ανακινείται καλά (αν χρειαστεί , θερμαίνεται πρώτα) είτε χειροκίνητα είτε με συσκευή ανακίνησης καθώς είναι άκρως απαραίτητη η πλήρης ομογενοποίηση του. Η ποσότητα δείγματος που θα χρειαστεί , καθώς και ο τρόπος ζύγισης εξαρτώνται από το αναμενόμενο αποτέλεσμα και από το εάν θερμανθεί ή όχι το δείγμα , λεπτομέρειες οι οποίες αναφέρονται αναλυτικά στην μέθοδο. Με ακρίβεια 0,1 g , ζυγίζεται ποσότητα δείγματος μέσα στην κάψα , η οποία να δώσει το ανώτερο 20 mg τέφρας. Το δείγμα καίγεται με το φλόγιστρο καταλλήλως και προσεκτικά υπό τις οδηγίες τις μεθόδου μέχρι να καεί ολοσχερώς από την φλόγα και να μείνει μόνο το καρβονικό υπόλειμμα. Ύστερα η κάψα μεταφέρεται στον ειδικό φούρνο και παραμένει υπό θέρμανση στους 775 ± 25 °C μέχρι να εξαφανιστεί όλο το ανθρακικό περιεχόμενο. Η κάψα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζεται με ακρίβεια 0,1 mg. Τέλος , η κάψα ξαναθερμαίνεται στους 775 ± 25 °C για 20 λεπτά , ξαναψύχεται και ξαναζυγίζεται , διαδικασία που επαναλαμβάνεται μέχρι η τελευταία μέτρηση να μην διαφέρει απο την προηγούμενη παραπάνω από 0,5 mg.

Αποτέλεσμα

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε τέφρα σε επί τις εκατό βάρος/βάρος είναι ίση με το καθαρό βάρος σε g του τελικού περιεχομένου (δηλ. τέφρα) της κάψας προς το καθαρό βάρος σε g του αρχικού περιεχομένου (δηλ. δείγμα) της κάψας και όλο επί 100.

Το όριο επαναληψιμότητας είναι 0,003% για περιεκτικότητες 0,001 – 0,079% και 0,007% για περιεκτικότητες 0,08 – 0,18%. {53}

3.2.10. Ανάλυση Οξύτητας (Acid Number).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης οξύτητας του δείγματος όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 6619 ή ASTM D664 ή IP177.

Εξοπλισμός

- Βολτόμετρο ή ποτενσιόμετρο με κατάλληλη ακρίβεια και ευαισθησία
- Κατάλληλα ηλεκτρόδια
- Βαθμονομημένος τιτλοδότης 10 ml
- Γυάλινο ποτήρι 250 ml
- Εξαρτήματα στήριξης για τα παραπάνω
- Μηχάνημα ανάδευσης

Περιγραφή της διαδικασίας

Στο γυάλινο ποτήρι μπαίνει ποσότητα δείγματος ανάλογη των οδηγιών της μεθόδου, ζυγίζεται (**W** σε g), και προστίθενται 125 ml διαλύτη τιτλοδότησης ανάλογου και πάλι των οδηγιών της μεθόδου. Το ποτήρι τοποθετείται στο μηχάνημα ανάδευσης και κάτω από το “σύστημα” τιτλοδότησης και μέτρησης έτσι ώστε τα ηλεκτρόδια να είναι βυθισμένα στο μισό του υγρού μίγματος. Ξεκινά ομαλή ανάδευση. Γεμίζουμε τον τιτλοδότη με διάλυμα καυστικού καλίου ΚΟΗ με γραμμομοριακότητα κατ’ όγκο 0,1 mol / L (**M**), και τον τοποθετούμε καταλλήλως στο μίγμα. Ακολουθεί τιτλοδότηση του μίγματος με διάλυμα βάσης ΚΟΗ ακολουθώντας αναλυτικά τα βήματα της μεθόδου. Η διαδικασία σταματά όταν στο μίγμα έχουμε ΡΗ 11 που σημαίνει πως έχουν εξουδετερωθεί τα οξέα του δείγματος και το διάλυμα μας έχει γίνει βασικό ενώ καταγράφεται η ποσότητα ΚΟΗ που χρησιμοποιήθηκε (**A** σε ml). Απαραίτητο επίσης είναι να γνωρίζουμε και την ποσότητα ΚΟΗ (**B** σε ml) που χρειάζεται για ανάλογη τιτλοδότηση των 125 ml του διαλύτη (τιτλοδότηση τυφλού) του μίγματος.

Αποτέλεσμα

Με τους συμβολισμούς όπως περιγράφονται στην μέθοδο και με την μοριακή μάζα του ΚΟΗ να είναι 56,1 g/mol, έχουμε την παρακάτω σχέση:

$$\text{Acid Number, mg KOH/g} = (\mathbf{A-B}) \cdot \mathbf{M} \cdot \frac{56.1}{\mathbf{W}}, \quad \frac{\text{ml KOH} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}}{1000 \text{ ml} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}}$$

Το όριο επαναληψιμότητας στην μέθοδο ισούται με 0,044·(AN + 1). {54}

3.2.11. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Υδρόθειο (Hydrogen Sulfide - H₂S Content).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης περιεκτικότητας σε υδρόθειο όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ASTM D5705 ή IP 570.

Εξοπλισμός

- Ειδικό γυάλινο μπουκάλι ανάλυσης H₂S 1 L με συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας παρουσία αζώτου.
- Συσκευή ανακίνησης του μπουκαλιού
- Συσκευή χρονομέτρησης
- Πώμα για το μπουκάλι με εφαρμοσμένο θερμομέτρο μέτρησης στην περιοχή των 60°C
- Συσκευή θέρμανσης στην περιοχή των 60°C (φούρνος ή λουτρό)
- Ειδικό σύστημα χειροκίνητης αντλίας με ανιχνευτή όπως το περιγράφει η μέθοδος.

Περιγραφή της διαδικασίας

Το ειδικό μπουκάλι γεμίζεται κατά το ήμισυ (50%) του όγκου του , δηλαδή με 500 ml δείγματος το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ύστερα ξεκινά παροχή αζώτου με ρυθμό 2 L / λεπτό για 30 sec προς αντικατάσταση της αέριας φάσης με το αδρανές αέριο και αμέσως μετά , το δείγμα ταπώνεται γρήγορα (για αποφυγή απωλειών) με το πώμα που φέρει το θερμομέτρο. Το ειδικό μπουκάλι θερμαίνεται στους 60°C στην ειδική συσκευή θέρμανσης για 30 λεπτά και ακολούθως ανακινείται καταλλήλως στην συσκευή ανακίνησης για 3 λεπτά ώστε να επιτευχθεί ισορροπία υγρής και αέριας φάσης. Μετά , σε σταθερή επιφάνεια , αφαιρείται το πώμα και το μπουκάλι σφραγίζεται αμέσως με αλουμινόχαρτο. Τέλος , ακολουθώντας αναλυτικά τα βήματα της μεθόδου, τοποθετείται στο ειδικό μπουκάλι το ειδικό σύστημα χειροκίνητης αντλίας με τον ανιχνευτή και λαμβάνονται οι ενδείξεις συγκέντρωσης όπως περιγράφει η μέθοδος.

Αποτέλεσμα

Το αποτέλεσμα είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων του ανιχνευτή , ο οποίος μας δίνει την συγκέντρωση όγκου κατ' όγκο σε ppm του H₂S στην αέρια φάση του δείγματος.

Αν X = τελικό αποτέλεσμα , το όριο επαναληψιμότητας είναι $0,2 \cdot X + 10$. {55}

3.2.12. Ανάλυση Περιεκτικότητας σε Μέταλλα.

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης περιεκτικότητας σε μέταλλα (Βανάδιο , Νάτριο , Αλουμίνιο , Πυρίτιο , Νικέλιο , Σίδηρο , Ψευδάργυρο , Φώσφορο , Ασβέστιο) όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο IP 501. Η μέθοδος αυτή προτιμάται έναντι άλλων , καθώς με ανάλυση της ίδιας ποσότητας δείγματος μπορεί να δώσει αποτελέσματα για όλα τα παραπάνω μέταλλα , σε σύγκριση με άλλες μεθόδους οι οποίες εξειδικεύονται στην ανάλυση περιεκτικότητας των μετάλλων ανά κατηγορίες (π.χ. ISO 10478 , ASTM D5184 και IP377 μόνο για Αλουμίνιο & Πυρίτιο ή ISO 14597 και ASTM D1548 μόνο για Βανάδιο ή IP500 μόνο για Ψευδάργυρο , Φώσφορο , Ασβέστιο κ.ο.κ.)

Εξοπλισμός

- Εξοπλισμός ανάλυσης περιεκτικότητας σε τέφρα (ενότητα 3.10.)
- Ηλεκτρικός φούρνος θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες (1000 °C)
- Συσκευή φασματομετρίας ICP-ES (Inductively coupled plasma emission spectrometry)
- Διάφοροι διαλύτες και αντιδραστήρια όπως περιγράφονται στην μέθοδο.

Περιγραφή της διαδικασίας

Η ανάλυση αυτή είναι συνέχεια της ανάλυσης περιεκτικότητας σε τέφρα. Το υπόλειμμα τέφρας από την διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 3.2.9. , αναμιγνύεται με 0,4 g flux (μίγμα 90% βόρακα του λιθίου $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και 10% φθορίδιο του λιθίου LiF) και θερμαίνεται στους 925°C. Ύστερα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αναμιγνύεται με 50 ml διαλύματος ταρταρικού οξέως και υδροχλωρικού οξέως παρασκευασμένου όπως ορίζει η μέθοδος. Το δείγμα προετοιμάζεται καταλλήλως και τοποθετείται σε πλαστικό μπουκαλάκι των 100 ml. Παράλληλα , και ακολουθώντας αναλυτικά τα βήματα της μεθόδου , προετοιμάζονται τα πρότυπα διαλύματα που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του κάθε στοιχείου. Υπό τις οδηγίες του εκάστοτε φασματομέτρου το διάλυμα του μίγματος (και ανά τακτά χρονικά διαστήματα τα πρότυπα διαλύματα προς σύγκριση) εισάγεται στην συσκευή η οποία κάνει αυτόματη μέτρηση περιεκτικότητας σε κάθε στοιχείο μέσω της τεχνικής της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry). Τα αποτελέσματα που εξάγει η συσκευή , είναι η περιεκτικότητα του κάθε στοιχείου σε mg / Litre.

Αποτέλεσμα

Για κάθε ένα στοιχείο , η περιεκτικότητα E σε mg / kg ή ppm υπολογίζεται από την σχέση

$$E = 100 \cdot c \cdot d / m$$

Όπου c = περιεκτικότητα του στοιχείου όπως καταγράφεται από την συσκευή
d = συντελεστής διάλυσης σε αναλογία ml όπως υπολογίζεται από τους όγκους και τα υποπολλαπλάσια δείγματα που χρειάστηκαν για την παρασκευή του διαλύματος ανάλυσης και m = μάζα του δείγματος προς ανάλυση σε g.

Το όριο επαναληψιμότητας υπολογίζεται διαφορετικά για κάθε στοιχείο και ως εξής ως προς το αποτέλεσμα X (μέσο αποτέλεσμα των υπολογισθέντων E για κάθε στοιχείο στην περίπτωση επαλήθευσης των αναλύσεων στο ίδιο δείγμα όπως ορίζει η μέθοδος): {56}

Element	Repeatability mg/kg	Element	Repeatability mg/kg
Aluminium	0,066 0 x	Sodium	0,5374 x ^{0,55}
Silicon	0,064 3 x	Calcium	0,3734 x ^{0,65}
Vanadium	0,6549 x ^{0,6}	Zinc	0,3295 x ^{0,7}
Nickel	0,8153 x ^{0,55}	Phosphorus	0,6008 x ^{0,55}
Iron	0,6358 x ^{0,55}		



Εικόνα 3.10. Συσκευή ICP-ES (Inductively coupled plasma emission spectrometry)

3.2.13. Ανάλυση Εμφάνισης.

Η ανάλυση αυτή είναι οπτική και βασίζεται στην εμπειρία του αναλυτή , ενώ γίνεται μόνο στα Distillate marine fuels. Είναι σημαντική διότι το αποτέλεσμα της μπορεί να φέρει αλλαγές στον τρόπο ανάλυσης κάποιων προδιαγραφών στο συγκεκριμένο δείγμα , όπως αυτές ορίζονται στο ISO 8217. Το δείγμα εισάγεται σε γυάλινο διάφανο μπουκαλάκι ή ποτηράκι στο οποίο παρατηρείται η καθαρότητα του και το χρώμα του. Περισσότερες λεπτομέρειες για την ανάλυση αυτή έχουν αναφερθεί και στην ενότητα 1.2.5.19. {13}

3.2.14. Ανάλυση Σημείου Θόλωσης (Cloud Point).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης σημείου θόλωσης σε Distillate marine fuels όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 3015 ή ASTM D2500 ή IP 219.

Εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός είναι ίδιος με αυτόν που περιγράφεται στην ανάλυση του Pour Point.

Περιγραφή της διαδικασίας

Η διάταξη του εξοπλισμού είναι ίδια με αυτήν της ανάλυσης του Pour Point , με την διαφορά ότι ο αισθητήρας του θερμομέτρου πρέπει να ακουμπά στον πάτο του κυλινδρικού δοχείου (Test Jar) και επίσης ότι το δείγμα πρέπει να φιλτραρισθεί και να είναι σε θερμοκρασία το λιγότερο 14°C πάνω από το αναμενόμενο Cloud Point πριν μπει στο Test Jar. Η διαδικασία ψύξης ξεκινά στο πρώτο λουτρό και το δείγμα ελέγχεται σε κάθε ακέραιο βαθμό θερμοκρασίας °C που δείχνει το θερμοόμετρο. Η αλλαγή στα λουτρά (όσο το δείγμα ψύχεται και δεν έχουμε αποτέλεσμα) γίνεται στις ίδιες θερμοκρασίες όπως στο Pour Point. Όταν στον πάτο του κυλινδρικού δοχείου παρατηρηθεί νεφέλωμα , η διαδικασία λαμβάνει τέλος.

Αποτέλεσμα

Η θερμοκρασία (ακέραιος αριθμός °C) στην οποία παρατηρηθεί το νεφέλωμα στον πάτο του κυλινδρικού δοχείου , καταγράφεται σαν σημείο θόλωσης.

Η επαναληψιμότητα έχει ορισθεί από την μέθοδο σε 2 °C. {57}

3.2.15. Ανάλυση Απόσταξης (Distillation).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης της ατμοσφαιρικής απόσταξης σε Distillate marine fuels όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 3405 ή ASTM D86 ή IP 123.

Εξοπλισμός

- Ειδική φιάλη απόσταξης
- Ογκομετρικός κύλινδρος συλλογής αποστάγματος
- Αυτόματη συσκευή απόσταξης , όπως εικονίζεται στην εικόνα 3.11. και περιγράφεται στην εικόνα 3.12. συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό χειρισμό , αλλιώς μη αυτόματη διάταξη όπως την περιγράφει η μέθοδος η οποία να περιέχει τα εξαρτήματα της εικόνας.

Περιγραφή της διαδικασίας

Η συσκευή όπως φαίνεται και στο σχήμα αποτελείται από δυο κύρια τμήματα. Το πρώτο τμήμα είναι το σύστημα θέρμανσης ενώ το δεύτερο είναι το σύστημα ψύξης – συμπύκνωσης ατμών. Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από μια ηλεκτρική αντίσταση η οποία βρίσκεται κάτω από μια κεραμική πλάκα στην οποία τοποθετείται ο κλασματήρας. Το σύστημα ψύξης αποτελείται από ένα δοχείο με νερό όπου από μέσα του διέρχεται ένας αγωγός. Ο αγωγός στην μια του πλευρά συνδέεται στο στόμιο του κλασματήρα. Στην άλλη πλευρά υπάρχει ένα κάθετο στόμιο από όπου συλλέγεται το αποσταγμένο προϊόν σε βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο. Ο κλασματήρας έχει δυο στόμια. Από το ένα γίνεται η εισαγωγή του δείγματος πριν την απόσταξη και στην συνέχεια ταπώνεται με το θερμόμετρο ενώ από την άλλη εξέρχονται οι ατμοί για να οδηγηθούν στο σύστημα ψύξης. Το θερμόμετρο είναι βαθμονομημένο μέχρι τους 400 °C. Ο ογκομετρικός κύλινδρος είναι βαθμονομημένος στα 100 ml με υποδιαίρεση κάθε ένα ml.

Κατά την διαδικασία όπως αυτή ορίζεται από την μέθοδο , αρχικά τοποθετούνται 100 ml δείγματος στην ειδική φιάλη απόσταξης (κλασματήρας). Στο πάνω στόμιο του κλασματήρα τοποθετείται το θερμόμετρο κατά τέτοιο τρόπο ώστε αισθητήρας του να είναι στο ίδιο ύψος με το κεκλιμένο στόμιο. Ο κλασματήρας στερεώνεται καταλλήλως πάνω στην κεραμική πλάκα και στον χάλκινο σωλήνα που προεξέχει από το σύστημα ψύξης ενώ στο στόμιο εξόδου του σωλήνα τοποθετείται ο ογκομετρικός κύλινδρος συλλογής του αποστάγματος. Το νερό στο σύστημα ψύξης πρέπει να έχει θερμοκρασία γύρω στους 40 °C για να μην επέλθει στερεοποίηση των παραφινικών υδρογονανθράκων του καυσίμου.

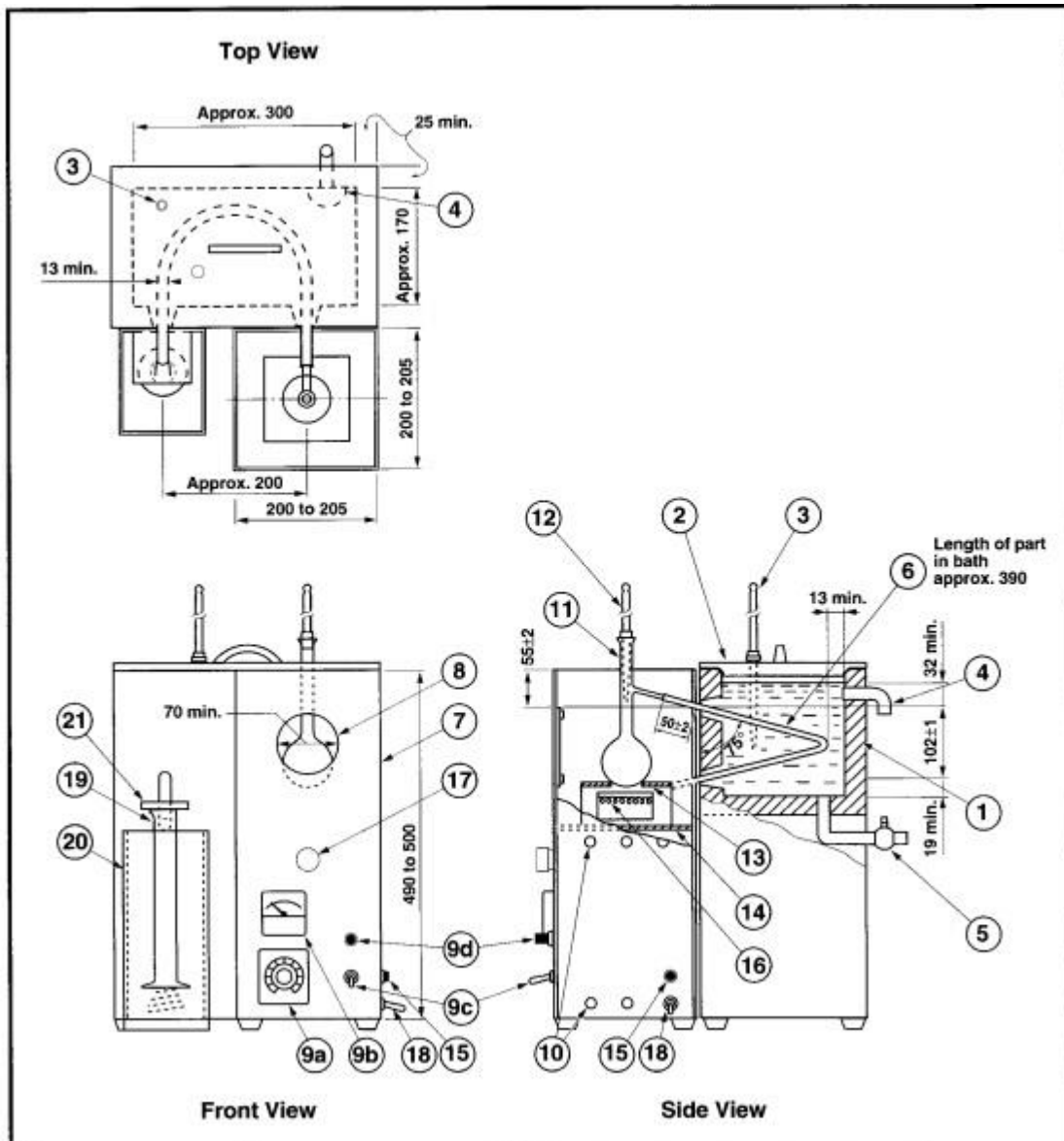
Η συσκευή ενεργοποιείται και γίνεται ρύθμιση του ροοστάτη της αντίστασης ανάλογα με την πυκνότητα και το ιξώδες του δείγματος. Οι πρώτοι ατμοί θα εμφανιστούν μερικά λεπτά από την ενεργοποίηση της συσκευής. Οι ατμοί θα διέλθουν μέσα από το σύστημα ψύξης - συμπύκνωσης και θα επανυγροποιηθούν. Η πρώτη θερμοκρασία που καταγράφεται είναι μόλις η πρώτη σταγόνα εξέλθει από το στόμιο. Αυτή η θερμοκρασία είναι το Αρχικό Σημείο Ζέσεως (Α.Σ.Ζ.) ή IBP (Initial Boiling Point). Ο ροοστάτης της αντίστασης ρυθμίζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο ρυθμός της απόσταξης να είναι 5 ml/min. Η διαδικασία τερματίζει όταν η ποσότητα στον ογκομετρικό κύλινδρο συλλογής αποστάγματος δεν αλλάξει παραπάνω από 0,1 ml εντός 2 λεπτών και καταγράφεται το Τελικό Σημείο Ζέσεως (Τ.Σ.Ζ.) ή Final Boiling Point (FBP). Καταγράφεται επίσης ο όγκος του δείγματος στον ογκομετρικό κύλινδρο συλλογής αποστάγματος με ακρίβεια 0,1 ml. Αυτό που έμεινε στην φλάσκα (κλασματήρας) συλλέγεται και ογκομετρείται επίσης.

Αποτέλεσμα

Εκτός από τα I.B.P. και F.B.P. , κατά την διάρκεια της απόσταξης σημειώνονται οι θερμοκρασίες με ακρίβεια 0,1°C στα ποσοστά ανάκτησης 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85% και 90%, καθώς και 95% ανάλογα με την ρύθμιση. Αφαιρώντας από το 100 τον όγκο του αποστάγματος που συλλέχθηκε, βρίσκουμε το ποσοστό υπολείμματος ή αλλιώς το ποσοστό απώλειας. Το εύρος της περιοχής βρασμού δίνει σημαντικές πληροφορίες για την σύνθεση του καυσίμου στα Distillate marine fuels. Τα όρια επαναληψιμότητας διαφέρουν ανάλογα με το ποσοστό ανάκτησης και τον τρόπο εκτέλεσης της μεθόδου και παρουσιάζονται λεπτομερώς στην μέθοδο. {58}



Εικόνα 3.11. Εικόνες αυτόματων συσκευών Distillation Tester



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

Εικόνα 3.12 Περιγραφή εσωτερικού συσκευής Distillation tester

3.2.16. Ανάλυση Δείκτη Κετανίου (Cetane index).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης – υπολογισμού του δείκτη κετανίου σε Distillate marine fuels όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 4264 ή ASTM D4737.

Περιγραφή της διαδικασίας και αποτέλεσμα

Η μέθοδος αυτή είναι καθαρά υπολογιστική και βασίζεται στα αποτελέσματα των αναλύσεων της πυκνότητας και της απόσταξης. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.2.5.17. η σχέση υπολογισμού είναι η εξής:

$$CCI = 45.2 + 0.0892 \cdot (T_{10} - 215) + 0.131 \cdot (T_{50} - 260) + 0.0523 \cdot (T_{90} - 310) + 0.901 \cdot B \cdot (T_{50} - 260) - 0.420 \cdot B \cdot (T_{90} - 310) + 0.00049 \cdot (T_{10} - 215)^2 - 0.00049 \cdot (T_{90} - 310)^2 + 107 \cdot B + 60 \cdot B^2$$

όπου: $B = \exp[-3,5 \cdot (D - 0,85)] - 1$, $D =$ πυκνότητα (g/ml στους 15 °C) , $T_{10} =$ θερμοκρασία °C ανάκτησης στο 10% της απόσταξης , $T_{50} =$ θερμοκρασία °C ανάκτησης στο 50% της απόσταξης, $T_{90} =$ θερμοκρασία °C ανάκτησης στο 90% της απόσταξης.

Συνεπώς η μέθοδος αυτή έχει όριο επαναληψιμότητας το οποίο εξαρτάται και σχετίζεται σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση με τα αντίστοιχα όρια επαναληψιμότητας των μεθόδων των αναλύσεων της πυκνότητας και της απόσταξης. {59}

3.2.17. Ανάλυση Ενεργειακού Περιεχομένου (Specific Energy)

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης υπολογισμού του ενεργειακού περιεχομένου του καυσίμου όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με το ISO 8217 Annex E , διαδικασία η οποία βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM D4868.

Περιγραφή της διαδικασίας και αποτέλεσμα

Η ανάλυση αυτή είναι καθαρά υπολογιστική και βασίζεται στα αποτελέσματα των αναλύσεων της πυκνότητας , της περιεκτικότητας σε θείο , της περιεκτικότητας σε νερό και της περιεκτικότητας σε τέφρα. Η ενέργεια ανά μονάδα μάζας Specific Energy ή αλλιώς Heat of combustion ή Heating Value, της οποία έγινε και μία γενική αναφορά στην ενότητα 1.2.5.15. , υπολογίζεται από συγκεκριμένες και με μικρές διαφορές εξισώσεις για Distillate marine fuels και για Residual marine fuels ως κατώτερη (Net Specific Energy) και ως

ανώτερη (Gross Specific Energy) όπως ακριβώς τις αναφέρει το ISO 8217 Annex E , και έχουν ως εξής:

Για τα Distillate Fuels ισχύει:

$$Q_{Dnp} = (46,423 - 8,792 \cdot d^2 \cdot 10^{-6} + 3,170 \cdot 10^{-3}) \cdot [1 - 0,01(w_s + w_w + w_a)] \\ + 0,0942 \cdot w_s - 0,02449 \cdot w_w$$

$$Q_{Dgv} = (51,916 - 8,792 \cdot d^2 \cdot 10^{-6}) \cdot [1 - 0,01(w_s + w_w + w_a)] + 0,0942 \cdot w_s$$

Όπου : Q_{Dnp} = Net Specific Energy και Q_{Dgv} = Gross Specific Energy για Distillate Fuels και μετρώνται σε MegaJoules / kg.

Ομοίως και με μικρές διαφορές στους συντελεστές , για τα Residual Fuels ισχύει:

$$Q_{Rnp} = (46,704 - 8,802 \cdot d^2 \cdot 10^{-6} + 3,167 \cdot 10^{-3}) \cdot [1 - 0,01(w_s + w_w + w_a)] \\ + 0,0942 \cdot w_s - 0,02449 \cdot w_w$$

$$Q_{Rgv} = (52,190 - 8,802 \cdot d^2 \cdot 10^{-6}) \cdot [1 - 0,01(w_s + w_w + w_a)] + 0,0942 \cdot w_s$$

Όπου : Q_{Rnp} = Net Specific Energy και Q_{Rgv} = Gross Specific Energy για Residual Fuels και μετρώνται σε MegaJoules / kg.

Σε όλες τις παραπάνω εξισώσεις ισχύει ότι , d = πυκνότητα καυσίμου στους 15 °C σε kg/m^3 , w_s = περιεκτικότητα % κ.β. σε θείο , w_w = περιεκτικότητα % κ.β. σε νερό , w_a = περιεκτικότητα % κ.β. σε τέφρα.

Συνεπώς η μέθοδος αυτή έχει όριο επαναληψιμότητας το οποίο εξαρτάται και σχετίζεται σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις με τα αντίστοιχα όρια επαναληψιμότητας των μεθόδων των αναλύσεων της πυκνότητας , της περιεκτικότητας σε θείο , της περιεκτικότητας σε νερό και της περιεκτικότητας σε τέφρα. Παρ ' όλα αυτά , η μέθοδος D4868 αναφέρει ένα ήδη υπολογισθέν όριο επαναληψιμότητας το οποίο ισούται με 0,05 MJ/kg. {13} , {60}

3.2.18. Ανάλυση Λιπαντικότητας (Lubricity).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης της Λιπαντικότητας σε Distillate marine fuels όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 12156-1 ή ASTM D6079.

Εξοπλισμός

- Ειδική συσκευή HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) αποτελούμενη κυρίως από θερμαντικό μέρος κάτω από την υποδοχή του δοχείου δείγματος , μηχανισμό δόνησης με εφαρμοζόμενο βάρος 200g , ειδική μεταλλική πλάκα και ειδική μεταλλική σφαίρα ανάλυσης , καθώς επίσης και βραχίονας στήριξης της μεταλλικής σφαίρας. Η συσκευή πρέπει να είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό σύστημα χειρισμού.
- Ειδικών διαστάσεων δοχείο για το δείγμα.
- Μικροσκόπιο με μεγέθυνση 100x και βαθμονόμηση 0,1mm.
- Γυάλινο Μικρόμετρο με βαθμονόμηση 0,01mm.
- Εξαρτήματα πλυσίματος και αφύγρανσης των μεταλλικών μερών.

Περιγραφή της διαδικασίας

Σκοπός της ανάλυσης αυτής είναι να καταγραφεί η φθορά μεταλλικών στοιχείων κατά την τριβή μεταξύ των , διεργασία που λαμβάνει μέρος εντός του υπό ανάλυση υγρού καυσίμου , έτσι ώστε να διαπιστωθεί η λιπαντική ικανότητα του τελευταίου.

Αφού πρώτα βεβαιωθούμε πως όλα τα μέρη είναι καθαρά και στεγνά , και αφού τοποθετήσουμε με λαβίδα την μεταλλική πλάκα στον πάτο του ειδικού δοχείου , τοποθετούνται 2 ml από το δείγμα στο ειδικό δοχείο , το οποίο βρίσκεται εντός της υποδοχής της συσκευής. Επίσης , με λαβίδα τοποθετείται και η μεταλλική σφαίρα στο άκρο του βραχίονα του μηχανισμού δόνησης , ο οποίος ρυθμίζεται σε συχνότητα 50 Hz και σε εύρος χτυπήματος 1 mm. Εφαρμόζεται θέρμανση 25 ή 60 °C και όταν θερμοστατηθεί το δείγμα , ο βραχίονας με την σφαίρα εφαρμόζεται στην πλάκα (η οποία είναι βυθισμένη στο δείγμα) με την βοήθεια του ειδικού βαριδίου των 200 g και ξεκινά η δόνηση. Η διαδικασία κρατά 75 λεπτά. Ύστερα η σφαίρα αφαιρείται μαζί με τον βραχίονα από το σύστημα , ξεπλένεται και σκουπίζεται. Το ίδιο γίνεται και με την μεταλλική πλάκα η οποία αποθηκεύεται.

Αποτέλεσμα

Ακολούθως γίνεται μέτρηση της φθοράς στην μεταλλική σφαίρα μέσω του μικροσκοπίου και του μικρομέτρου όπως περιγράφει η μέθοδος. Μετρώνται και καταγράφονται γεωμετρικά στοιχεία του σημαδιού της φθοράς στην σφαίρα όπως ο μέγιστος σε μήκος άξονας (M) και ο ελάχιστος σε μήκος άξονας (N) με ακρίβεια 0,01mm. Τέλος , από αυτά τα στοιχεία υπολογίζεται η διάμετρος του σημαδιού της φθοράς WSD σε mm (ή μm) με την απλή γεωμετρική σχέση που ορίζει και η μέθοδος και έχει ως εξής:

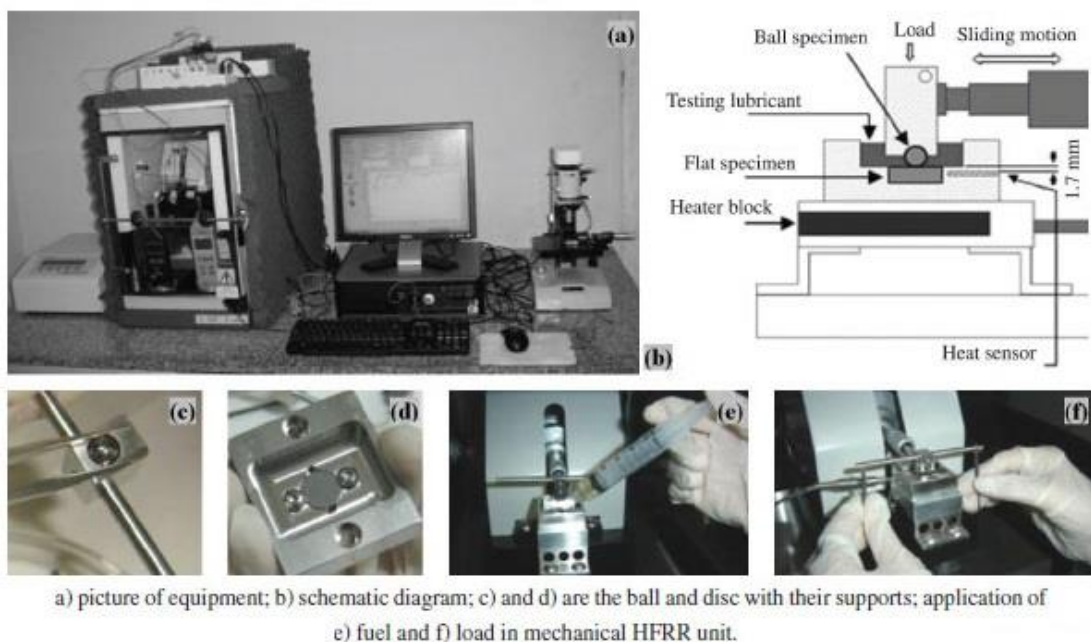
$$WSD = (M + N) / 2$$

Αυτό είναι και το τελικό αποτέλεσμα της ανάλυσης. Τα αντίστοιχα όρια επαναληψιμότητας για τις δύο υποψήφιες θερμοκρασίες υπό τις οποίες μπορεί να γίνει η ανάλυση, όπως τα ορίζει η μέθοδος , είναι:

Αν η μέτρηση έγινε στους 25 °C – επαναληψιμότητα = 0,062 mm

Αν η μέτρηση έγινε στους 60 °C – επαναληψιμότητα = 0,080 mm

{61}



Εικόνα 3.13. Εικόνα και περιγραφή συσκευής HFRR ανάλυσης.

3.2.19. Ανάλυση Cleanliness & Compatibility.

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης Cleanliness & Compatibility σε Residual marine fuels όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D4740.

Εξοπλισμός

- Χαρτί χρωματογραφίας και εξάρτημα χειρισμού του (π.χ. λαβίδα).
- Αντίστοιχο χαρτί με έτοιμα πρότυπα δείγματα αναφοράς προς σύγκριση.
- Φούρνος με θερμοκρασία 100 °C.
- Κωνική φιάλη 100 ml.
- Λουτρό θέρμανσης μεταξύ 90 και 95 °C.
- Κατάλληλη συσκευή μέτρησης θερμοκρασίας.
- Ράβδος ανάδευσης.

Περιγραφή της διαδικασίας

Για την ανάλυση της καθαρότητας (Cleanliness) το δείγμα θερμαίνεται στους 90 °C για να σιγουρευτεί η ρευστότητα του και ακολούθως ομογενοποιείται το καλύτερο δυνατό. Τοποθετούνται 50 ml από το δείγμα στην κωνική φιάλη , η οποία τοποθετείται στο λουτρό και θερμαίνεται μεταξύ 90 και 95 °C για 15 με 20 λεπτά με παράλληλη ανάδευση. Παράλληλα το χαρτί τοποθετείται καταλλήλως στον φούρνο για 5 λεπτά για να θερμοστατηθεί στην θερμοκρασία των 100 °C. Με την επίσης θερμοστατημένη ράβδο αναδεύουμε το δείγμα για 20 sec. Βγάζοντας την ράβδο από το δείγμα , η πρώτη σταγόνα αφήνεται να πέσει μέσα στην κωνική φιάλη και μεταφέρουμε αμέσως την ράβδο πάνω από το χαρτί ώστε η δεύτερη σταγόνα να πέσει σε αυτό. Το χαρτί τοποθετείται καταλλήλως στον φούρνο στους 100 °C για 1 h. Μετά τοποθετούμε το χαρτί δίπλα από το χαρτί με τα πρότυπα δείγματα για να γίνει η σύγκριση.

Για την ανάλυση του Compatibility , αυτό που αλλάζει είναι το πρώτο στάδιο όπου κατα την προετοιμασία του δείγματος αναμιγνύονται 30 ml από το υπό ανάλυση δείγμα με ίδια ποσότητα κατάλληλου Blend Stock , με τα συστατικά του οποίου γίνεται η ανάλυση αρμονίας συνύπαρξης στο μίγμα με τα συστατικά του “καθαρότερου” καυσίμου για την αποφυγή υποβάθμισης (Degradation). Από το καλά ομογενοποιημένο μίγμα λαμβάνονται ομοίως 50 ml και ακολουθείται η ίδια διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω.

Αποτέλεσμα

Το αποτύπωμα του δείγματος συγκρίνεται με τα πρότυπα , ενώ ταυτόχρονα λαμβάνονται υπόψιν χαρακτηριστικά (απόχρωση , σχήμα , εμφάνιση κλπ) του αποτυπώματος ώστε να βαθμολογηθεί στην κλίμακα από το 1 έως το 5 , σύμφωνα και με τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά τα οποία παραθέτει η μέθοδος για κάθε μία από τις αέριες αυτές βαθμίδες. Το αποτέλεσμα αυτό έχει όριο επαναληψιμότητας μία βαθμίδα σύμφωνα με την μέθοδο. {62}

3.2.20. Ανάλυση Δείκτη Αρωματικότητας (CCAI).

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης υπολογισμού του Δείκτη Αρωματικότητας CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index) σε Residual marine fuels όπως αυτή γίνεται σύμφωνα με το ISO 8217 Annex F.

Περιγραφή της διαδικασίας και αποτέλεσμα

Η ανάλυση αυτή είναι καθαρά υπολογιστική και βασίζεται στα αποτελέσματα των αναλύσεων της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.2.5.22. η σχέση υπολογισμού του Δείκτη Αρωματικότητας σύμφωνα με το ISO 8217 Annex F:

$$CCAI = d - 80.6 - 140.7 \cdot \log \log(v+0.85) - 483 \cdot \log \frac{T+273}{323}$$

όπου: d=πυκνότητα (g/ml στους 15°C) , v=κινηματικό ιξώδες (mm²/sec, στην θερμοκρασία T), T = Θερμοκρασία μέτρησης κινηματικού ιξώδους °C.

Συνεπώς , όταν αναφερόμαστε σε Residual marine bunker fuels , η μέτρηση κινηματικού ιξώδους γίνεται στους 50°C (σύμφωνα με το ISO 8217) όπου με αντικατάσταση στην παραπάνω εξίσωση (log1=0) , μηδενίζει το τελευταίο μέρος και μας δίνει την απλοποιημένη τελική σχέση που παρουσιάστηκε και στην ενότητα 1.2.5.22.

Τέλος, η μέθοδος αυτή έχει όριο επαναληψιμότητας το οποίο εξαρτάται και σχετίζεται σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση με τα αντίστοιχα όρια επαναληψιμότητας των μεθόδων των αναλύσεων της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους. {13}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4. “On the Spot” Ποιοτικός Έλεγχος

4.1. Η ανάγκη για ποιοτικό έλεγχο “On the Spot”

Η ναυτιλία και το εμπόριο κινούνται σε ολοένα και πιο γρήγορους ρυθμούς , σε παγκόσμια κλίμακα , ενώ η εμπιστοσύνη ανάμεσα στα συμβαλλόμενα μέρη παραμένει ασταθής και δικαίως ανύπαρκτη. Παράλληλα , αυξάνεται η ανάγκη για καθαρότερο καύσιμο με ολοένα και περισσότερο αυστηρές προδιαγραφές, όπως αυτές καθορίζονται από τις ανανεωμένες εκδόσεις του ISO 8217 κάθε μερικά χρόνια.

Η ποσότητα της παραδοθείσας ποσότητας και η τυχούσα ύπαρξη ελεύθερων νερών κατά τις διαδικασίες των πετρελεύσεων είναι κάτι το οποίο ελέγχεται , επιθεωρείται , πιστοποιείται και συμφωνείται με υπογραφή από όλα τα συμβαλλόμενα μέρη επιτόπου , χωρίς να δίνεται συνέχεια (εκτός απροόπτου) μετά το τέλος του Bunkering Operation.

Δεν συμβαίνει το ίδιο όμως και με την ποιότητα του παραδοθέντος καυσίμου , η οποία για να πιστοποιηθεί θα πρέπει να περάσουν 1 με 2 μέρες , ίσως και παραπάνω εάν η μεταφορά του δείγματος προς το εργαστήριο ανάλυσης απαιτεί περισσότερο χρόνο. Μέσα στο διάστημα αυτό , εάν το καύσιμο είναι τελικά εκτός προδιαγραφών , τα πιθανά προβλήματα που μπορεί να προκύψουν ποικίλλουν σε πιθανότητες και βαρύτητα. Για παράδειγμα , οι πιθανότητες ο 1^{ος} Μηχανικός να κάνει χρήση του συγκεκριμένου καυσίμου είναι μικρές , καθώς επιβάλλεται να περιμένει πρώτα την ανάλυση από το εργαστήριο. Παρ’ όλα αυτά , εάν δεν υπάρχει η δυνατότητα χρήσης ελεγμένου καυσίμου προηγούμενης παραλαβής και χρησιμοποιηθεί το εκτός προδιαγραφών νέο καύσιμο, αυτό μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στην ακινησία του πλοίου εν πλώ , εάν φυσικά δεν έχουν ληφθεί και τα απαραίτητα μέτρα (π.χ. ανταλλακτικά επάνω στο πλοίο κλπ). Μικρότερης βαρύτητας αλλά μεγαλύτερων πιθανοτήτων παράδειγμα , αποτελεί η περίπτωση όπου από την στιγμή που το πλοίο αποσυνδεθεί από το μέσο παραλαβής , και ακόμα χειρότερα έχει ξεκινήσει το ταξίδι του για τον επόμενο προορισμό του , προκύπτει η ανάγκη εκφόρτωσης του συγκεκριμένου “Off – Specifications” καυσίμου σε άλλο λιμάνι. Επιπροσθέτως , μπορεί να απαιτείται καθαρισμός των δεξαμενών όπου το αποθήκευσε , και σε περίπτωση που το ανέμειξε με προηγούμενο φορτίο να επιμολύνθηκε και αυτό. Όλα αυτά λοιπόν , οδηγούν σε απώλεια ναύλων και εσόδων , σε επιπλέον έξοδα , σε χρονικές καθυστερήσεις και γενικά σε πολύπλοκες διαδικασίες αντιδικιών όπου , όσο ο χρόνος περνά και όσοι περισσότεροι εμπλέκονται , τόσο αυτές περιπλέκουν.

Προς αποφυγήν των παραπάνω , η δυνατότητα επιτόπου ανάλυσης τουλάχιστον των κρίσιμων ποιοτικών προδιαγραφών του καυσίμου θα έδινε σημαντικές απαντήσεις με σκοπό την ομαλή πορεία του καυσίμου από την παραλαβή μέχρι και την καύση. Στο στάδιο πριν την παραλαβή του καυσίμου, εάν η επιτόπου ανάλυση σε δείγμα από τις δεξαμενές του μέσου παράδοσης (π.χ. της μπάριζας) έβγαине εκτός , απλά δεν θα γινόταν παραλαβή και θα αποφεύγονταν όλα τα παραπάνω , εκτός από τις όποιες χρονικές καθυστερήσεις. Αντίστοιχη ανάλυση και αποτελέσματα κατά την διάρκεια της μεταφοράς ή αμέσως μετά το πέρας , συνήθως στο αντιπροσωπευτικό δείγμα της γραμμής (ή επίσης από τις δεξαμενές της μπάριζας ή του πλοίου) , θα δημιουργούσε καθυστερήσεις αλλά και την ανάγκη επιστροφής του καυσίμου πίσω στην μπάριζα και λογικά την ανάγκη για καθαρισμό στις δεξαμενές του πλοίου κλπ. Σίγουρα όμως οι συνέπειες θα είναι πολύ πιο ήπιες από την περίπτωση όπου η παραλαβή του “off – specs” καυσίμου έχει ολοκληρωθεί κανονικά και το πλοίο έχει απομακρυνθεί από το μέσο παράδοσης.

Η “On – Spot” (ή “On – Site”) ανάλυση , μέσα στα χρονικά πλαίσια του Bunkering Operation, μπορεί να γίνει με φορητές συσκευές είτε από τον Bunker Surveyor (ή αντίστοιχη εταιρεία ανάλυσης – επιθεώρησης) είτε από το πλήρωμα του πλοίου. Μετά το πέρας του Bunkering Operation , το βάρος της “On – Spot” ανάλυσης αναλαμβάνει εξ’ ολοκλήρου το πλοίο , είτε με φορητές συσκευές , είτε με εγκατεστημένα στην γραμμή αυτοματοποιημένα συστήματα (“On – Board or On - line Analysis”). Το νόημα της “On – Board Analysis” είναι η εξέταση ότι το καύσιμο το οποίο ανά πάσα στιγμή πηγαίνει στην μηχανή είναι “on – spec” σε πολύ ευαίσθητες και επικίνδυνες προδιαγραφές με σημαντικότερη την περιεκτικότητα σε καταλυτικά σωματίδια (Cat Fines). Αυτό συμβαίνει διότι ακόμα και αν τα καύσιμα που έχει παραλάβει το πλοίο ήταν πάντα “on – specs” , μπορεί σε δεδομένες στιγμές η ποσότητα καυσίμου η οποία οδεύει προς την μηχανή να προέρχεται π.χ. από τον πάτο ενός πολυκαιρισμένα ακαθάριστου storage tank ή το κάτω μέρος του settling tank με αποτέλεσμα να είναι επίφοβη η αυξημένη περιεκτικότητα σε μέταλλα και βαριά συστατικά τα οποία κατακάθονται και συσσωρεύονται με την πάροδο του χρόνου. Επίσης , η “On – Board Analysis” αποτελεί σχεδόν πλήρη διασφάλιση και για την περίπτωση όπου το πλοίο έχει παραλάβει “off – specs” καύσιμο και για λόγους σχετικούς με εσφαλμένα αποτελέσματα ή με ελλιπή πληροφόρηση (με ή χωρίς δόλο) δεν εντοπίστηκε ή δεν αναφέρθηκε ποτέ.

Έτσι , είτε με την “On – Spot Analysis” κατά την παραλαβή , είτε με την “On – Board Analysis” σε δεύτερο χρόνο , και ακόμα καλύτερα με συνδυασμό των δύο , εξακριβώνεται εγκαίρως η απαιτούμενη ποιότητα του καυσίμου , στον βαθμό φυσικά που το επιτρέπουν παράγοντες όπως:

- Ποιές προδιαγραφές μπορούν να αναλυθούν επί τόπου και ποια η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων , παράγοντας ανάλογος της διαθέσιμης τεχνολογίας και του επιπέδου τεχνογνωσίας.
- Ποιες οι συνθήκες (θερμοκρασία , σταθερότητα , υγρασία κλπ) κάτω από τις οποίες γίνονται οι αναλύσεις , παράγοντας που επίσης επηρεάζει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.
- Σχεδιασμός του δικτύου καυσίμου του πλοίου , παράγοντας ο οποίος μπορεί να δυσκολέψει ή και να αποτρέψει την κατάλληλη δειγματοληψία ή την εγκατάσταση συσκευής ανάλυσης “On – Board”.

Η ανάγκη για καθαρό και ποιοτικό καύσιμο προκύπτει ενόψει προστασίας του περιβάλλοντος από επιβλαβή καυσαέρια και καλής λειτουργίας των μηχανικών μερών των πλοίων. Στο τελευταίο , προτεραιότητα δίνεται στην , κατά το περισσότερο δυνατό , εξάλειψη των δυσλειτουργιών και των μηχανικών βλαβών. Κατά δεύτερο λόγο , αλλά επίσης σημαντικό , δίνεται βάση στην απόδοση του συστήματος πρόωσης. Κάθε μία από της 3 παραπάνω προτεραιότητες , συνδέεται με συγκεκριμένες ποιοτικές προδιαγραφές του καυσίμου (όπως έχει αναλυθεί στα προηγούμενα κεφάλαια) , ενώ σε κάθε μία από αυτές τις προτεραιότητες υπάρχουν προδιαγραφές που παίζουν σημαντικότερο ρόλο σε σχέση με τις υπόλοιπες.

Συνεπώς , θα πρέπει να γνωρίζουμε ποιες αναλύσεις είναι αναγκαίες και σε ποιο στάδιο της πορείας του καυσίμου χρειάζεται να γίνουν. Για παράδειγμα , θα ήταν πολύ χρήσιμο στο στάδιο της παραλαβής να γίνει εξέταση και εκτίμηση “On – Spot” όλων των σημαντικών προδιαγραφών όπως η πυκνότητα , το ιξώδες , το νερό και το Flash Point που σχετίζονται με την απόδοση του καυσίμου , την καθαρότητα του αλλά και την ασφάλεια χειρισμού του. Επίσης, το θειάφι που σχετίζεται κυρίως με την συμμόρφωση στους περιβαλλοντικούς κανονισμούς και τέλος το υπόστημα ή τα μέταλλα που επιφέρουν σημαντικές επικαθίσεις και βλάβες στα μηχανικά μέρη. Όμως, στην “On – Board” ανάλυση , είναι εύλογο να δίνεται πολύ περισσότερη βαρύτητα στην διασφάλιση της ανά πάσα στιγμή ομαλής λειτουργίας συγκριτικά με την καλή απόδοση , και συγκεκριμένα σε προδιαγραφές όπως τα μέταλλα και ειδικότερα τα cat fines τα οποία σε εκτός ορίων συγκεντρώσεις μπορούν ακόμα και να θέσουν εκτός λειτουργίας την κύρια μηχανή , κάτι το οποίο και αποτελεί το χειρότερο ίσως σενάριο μηχανικής βλάβης για τον 1^ο μηχανικό του πλοίου και κατ’ επέκταση για το τεχνικό τμήμα της ναυτιλιακής εταιρείας.

Συσκευές φορητές ή προς εγκατάσταση στην γραμμή , οι οποίες αφορούν περεταίρω αναλύσεις από αυτές που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια, είναι κατασκευασμένες κυρίως για εγκαταστάσεις (π.χ. διυλιστήρια) , και κρίνονται ως ένα περιττό για την ώρα «είδος πολυτελείας» και μια άσκοπη ακριβή επένδυση για μια ναυτιλιακή εταιρεία υπό την προϋπόθεση φυσικά της ύπαρξης ποιοτικού ελέγχου του καυσίμου σε πιστοποιημένο εργαστήριο. {15}

4.2. Οι δυνατότητες για “On the Spot” ανάλυση

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται δυνατότητες “On – Spot” και “On – Board” ανάλυσης των σημαντικότερων προδιαγραφών.

4.2.1 Ανάλυση Πυκνότητας και Ιξώδους

4.2.1.1. Ανάλυση Density κατά ISO 3675 και ASTM D1298

Η ανάλυση της πυκνότητας μπορεί να γίνει ακόμα και με τον κλασσικό τρόπο , όπως αυτός περιγράφεται στην ενότητα 3.2.1. , καθώς ο εξοπλισμός που απαιτείται για μια ενδεικτική ανάλυση είναι εύκολος στην μεταφορά. Δεν ενδείκνυται για Residual Fuels διότι απαιτείται θέρμανση. {44}

4.2.1.2. Ανάλυση με αυτόματο φορητό Density Meter

Με άμεση αναρρόφηση από αντιπροσωπευτικό δείγμα , μπορεί να δώσει αποτέλεσμα σε ένδειξη ανά $0,0001 \text{ kg/m}^3$ και repeatability $0,0005 \text{ kg/m}^3$ μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα. Έχει πλεονεκτήματα όπως το μικρό μέγεθος και βάρος και την αυτονομία λειτουργίας με μπαταρία. Δεν ενδείκνυται για Residual Fuels διότι είναι πολύ πιθανόν να πήξει το δείγμα μέσα στο σύστημα των λεπτών σωληνώσεων κάτι που καθιστά δύσκολο έως ανέφικτο τον καθαρισμό του ώστε να χρησιμοποιηθεί σε άλλο δείγμα χωρίς επιμόλυνση. {63}



Εικόνα 4.1. Portable Density Meter

4.2.1.3. Ανάλυση με φορητό Density Meter με δυνατότητα θέρμανσης

Ουσιαστικά αποτελεί έναν φορητό υδρομετρικό κύλινδρο με δυνατότητα θέρμανσης του δείγματος σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες και μέτρηση της πυκνότητας με κλασσικά υδρόμετρα. Ενδείκνυται για Residual Fuels όπου χρειάζεται θέρμανση για να πετύχουμε επαρκή ροή , όπως απαιτεί η μέθοδος. Αρνητικό στοιχείο φορητότητας αποτελεί το ότι χρειάζεται παροχή ρεύματος. {64}



Εικόνα 4.2. Συσκευή τοποθέτησης δείγματος προς θερμοστάτηση και μέτρηση πυκνότητας με υδρόμετρα.

4.2.1.4. Ανάλυση ιξώδους με αυτόματο φορητό Viscosity Meter

Η συσκευή αυτή έχει δυνατότητα θερμοστάτησης του δείγματος στην επιθυμητή θερμοκρασία μέτρησης (ανάλογα το είδος καυσίμου και όπως ορίζει η μέθοδος ASTM D445) και δίνει μέτρηση κινηματικού ιξώδους στην συγκεκριμένη θερμοκρασία μέσα σε μερικά λεπτά. Αυτομάτως μπορεί να δώσει το υπολογιστικό αποτέλεσμα του ιξώδους στους 100 °C.

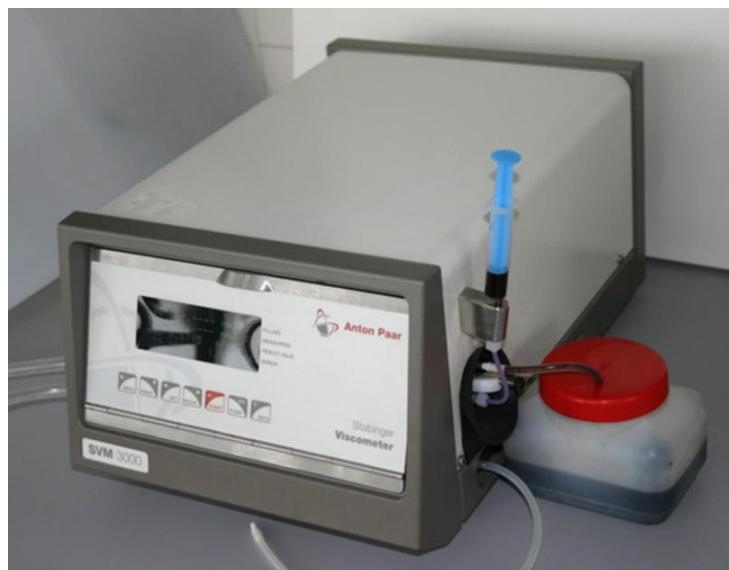
Έχει πολύ καλή ακρίβεια , συγκρίσιμη με τις μεθόδους του εργαστηρίου. Χρειάζεται παροχή ρεύματος , αλλά έχει σχετικά μικρές διαστάσεις και βάρος περίπου 10 kg. Ενδείκνυται για χρήση σε residual marine bunker fuels όπου το Viscosity αποτελεί μια κρίσιμη προδιαγραφή. {64}



Εικόνα 4.3. Συσσκευή αυτόματης μέτρησης κινηματικού ιξώδους.

4.2.1.5. Ανάλυση Πυκνότητας και Ιξώδους με αυτόματη συσκευή Stabinger

Η αυτόματη συσκευή Stabinger Viscometer χρησιμοποιείται ευρέως , και παρέχει την δυνατότητα μέτρησης πυκνότητας και δυναμικού ιξώδους σε συγκεκριμένη θερμοκρασία μέσα σε λίγα λεπτά ακολουθώντας το πρότυπο ASTM D7042. Αυτομάτως πραγματοποιεί αναγωγή σε κινηματικό ιξώδες στην συγκεκριμένη θερμοκρασία. Παρέχει μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας καθώς έχει repeatability της τάξης του 0,1% επί του αποτελέσματος στο ιξώδες και $0,0002 \text{ kg/m}^3$ στην πυκνότητα. Δεν είναι πρακτικό στην δια χειρός μεταφορά αλλά εύκολα θα μπορούσε να υπάρχει σε μία μικρή κινητή μονάδα ανάλυσης ή και επάνω στο πλοίο. Η χρήση του είναι εύκολη και αυτοματοποιημένη ενώ η ποσότητα δείγματος που χρειάζεται για ανάλυση είναι 2,5 ml και εισάγεται με σύριγγα. {63}, {65}



Εικόνα 4.4. Αυτόματη συσκευή Stabinger Viscometer

4.2.1.6. Ανάλυση Πυκνότητας και Ιξώδους με αυτόματη συσκευή Online

Η αυτόματη αυτή συσκευή εγκαθίσταται επάνω στην γραμμή μεταφοράς του καυσίμου επάνω στο πλοίο , σε οποιοδήποτε επιθυμητό σημείο , και ρυθμίζεται ώστε να παίρνει δείγμα από το σημείο αυτό και να πραγματοποιεί ανάλυση πυκνότητας και ιξώδους με repeatability στο 1% του αποτελέσματος στην πιο γρήγορη ρύθμιση. Όσο το χρονικό διάστημα μεταξύ κάθε δειγματοληψίας και ανάλυσης αυξάνεται κατά την ρύθμιση , τόσο τα αποτελέσματα γίνονται πιο ακριβή.

Οι επιλογές σε τέτοιες συσκευές είναι αρκετές , είτε για εξειδικευμένη ανάλυση στην μια από τις δύο προδιαγραφές είτε για ταυτόχρονη ανάλυση και των δύο όπως η εικονιζόμενη (εικόνα 4.5.). Κατασκευάζονται κυρίως για εγκαταστάσεις διυλιστηρίων ή άλλες παρεμφερείς , θα μπορούσαν όμως να χρησιμοποιηθούν και για “On – Board” ανάλυση επάνω στο πλοίο. {63}, {66}



Εικόνα 4.5. Αυτόματες συσκευές Online Viscometer - Densitometer

4.2.1.7. Υπολογισμός του δείκτη CCAI

Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 3.2.20 , η γνώση της πυκνότητας και του ιξώδους , μας δίνει με γρήγορο υπολογισμό το CCAI , ενώ σε κάποιες από τις αυτόματες συσκευές ο υπολογισμός γίνεται αυτομάτως. {13}

4.2.2. Ανάλυση σημείου αναφλέξεως - Flash Point

4.2.2.1. Ανάλυση Flash Point με φορητό Tester

Η ηλεκτρονική συσκευή Flash Point Tester μπορεί να δώσει αποτέλεσμα σημείου ανάφλεξης σε μερικά λεπτά (έως και ώρα) και με σχετικά καλή ακρίβεια θερμοστατώντας μικρή ποσότητα 2 – 4 ml δείγματος και εφαρμόζοντας χειροκίνητα σε αυτό την φλόγα. Απαιτεί παροχή εύφλεκτου αερίου (π.χ. υγραέριο) αλλά και ρεύμα, στοιχεία τα οποία δυσκολεύουν την δια χειρός μεταφορά του. {64}



Εικόνα 4.6. Αυτόματη συσκευή Flash Point Tester

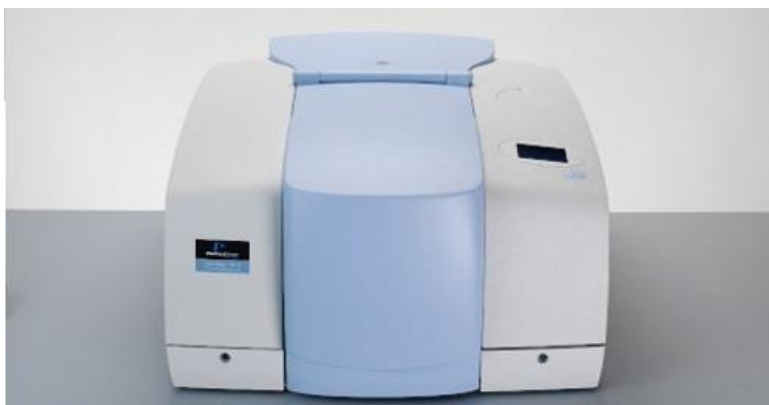
4.2.2.2. Ανάλυση Flash Point με αυτόματη συσκευή On-line

Αντίστοιχη συσκευή προς εγκατάσταση στην γραμμή για ανάλυση Flash Point η οποία, ομοίως με το Viscometer της ενότητας 4.2.1.6., εγκαθίσταται σε οποιοδήποτε επιθυμητό σημείο ώστε να πραγματοποιεί ανάλυση σημείου ανάφλεξης με repeatability στο 1% του αποτελέσματος στην πιο γρήγορη ρύθμιση και όσο το χρονικό διάστημα μεταξύ κάθε δειγματοληψίας και ανάλυσης αυξάνεται κατά την ρύθμιση, τόσο τα αποτελέσματα γίνονται πιο ακριβή. Είναι επίσης κατασκευασμένο για χρήση σε παρόμοιες εγκαταστάσεις και η απεικόνιση του είναι όπως αυτή του Online Viscometer – Densitometer της αριστερής πλευράς της εικόνας 4.5. {66}

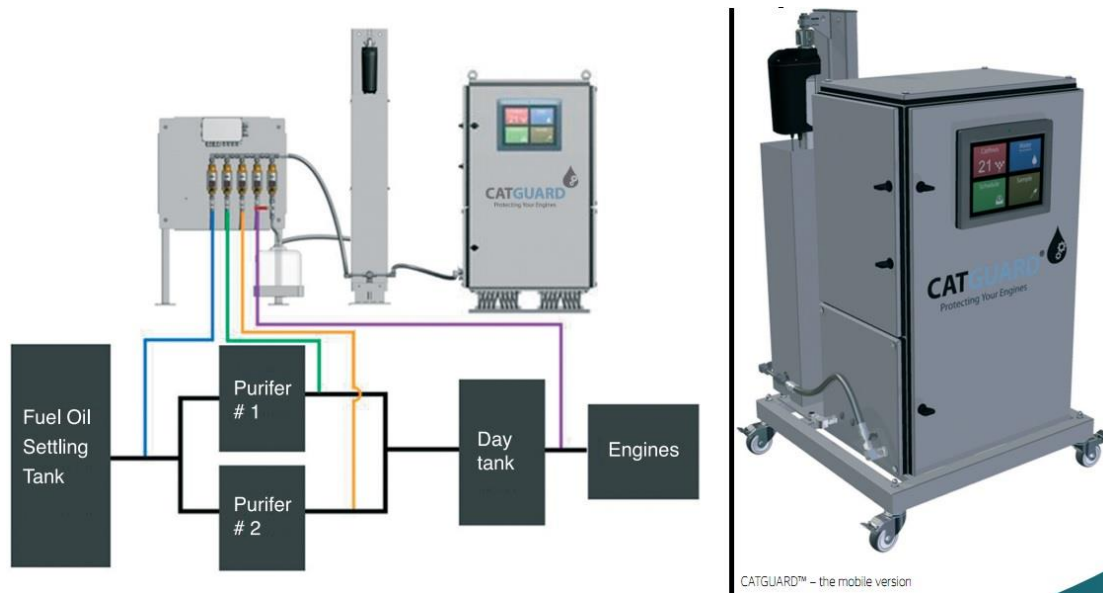
4.2.3. Ανάλυση περιεκτικότητας σε Μέταλλα

Η ανάλυση περιεκτικότητας σε μέταλλα μπορεί να γίνει με διάφορες φορητές συσκευές , συνήθως σχετικά ογκώδεις και δύσκολες στην δια χειρός μεταφορά , που χρησιμοποιούν την μέθοδο της φασματομετρίας και μπορούν να δώσουν γρήγορα αξιόπιστα αποτελέσματα περιεκτικότητας σε κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Ωστόσο , το τελευταίο διάστημα έχουν εξελιχθεί συσκευές μέτρησης ειδικά για cat fines , που είναι και η πιο κρίσιμη προδιαγραφή της “On – Board” ανάλυσης λόγω των προβλημάτων που μπορεί να προκαλέσουν τα καταλυτικά σωματίδια. Συγκεκριμένα , χρησιμοποιούν την μέθοδο της NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spectroscopy , δηλαδή φασματομετρία μέσω μέτρησης μαγνητικών χαρακτηριστικών του πυρήνα του ατόμου. Η μέθοδος αυτή , συγκεκριμένα για τα Cat Fines , μπορεί να εντοπίσει με ακρίβεια την περιεκτικότητα σε αλουμίνιο και ακολούθως υπολογίζει την περιεκτικότητα σε πυρίτιο μέσω database στο οποίο υπάρχουν στατιστικά στοιχεία αναλογιών των δύο στοιχείων από μετρήσεις φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης σε παρόμοια bunker fuel grades που έχουν γίνει σε πιστοποιημένα εργαστήρια.

Τέτοιου τύπου συσκευές , μπορούν να εγκατασταθούν on – line ώστε να μετρούν την περιεκτικότητα σε μέταλλα ανα πάσα στιγμή ενώ ισχύει η ίδια αρχή σχετικά με την ταχύτητα και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων , δηλαδή ότι όσο η συσκευή ρυθμίζεται να δίνει γρήγορα και συχνά αποτελέσματα , τόσο θα μειώνεται η ακρίβεια και η αξιοπιστία τους. Επίσης οι συσκευές αυτές μπορούν να λαμβάνουν δείγμα από περισσότερα του ενός σημεία στον αγωγό , όπως για παράδειγμα πριν και μετά τους purifiers ώστε να απεικονίζουν κατα κάποιο τρόπο και την απόδοση των purifiers στον καθαρισμό του καυσίμου. Έτσι , εάν εντοπιστεί μεγάλη περιεκτικότητα σε μέταλλα και για παράδειγμα σε cat fines , εάν είναι κοντά στο όριο των 60 ppm τότε μπορεί ο purifier να ρυθμιστεί σε πιο αργή λειτουργία για καλύτερη απόδοση και πιο λεπτομερή καθαρισμό , αλλιώς αν η περιεκτικότητα ξεπερνά κατά πολύ το όριο τότε να γίνει αναρρόφηση καυσίμου από άλλη δεξαμενή και το off – spec φορτίο να επανελεγχθεί ποιοτικά. {67}, {68}, {69}



Εικόνα 4.7. Αυτόματη compact συσκευή φασματομετρίας



Εικόνα 4.8. Αυτόματη συσκευή NMR φασματομετρίας εγκατεστημένη στο δίκτυο καυσίμου του πλοίου και δυνατότητα δειγματοληψίας από διάφορα σημεία (αριστερά) και σε φορητή έκδοση (δεξιά).

4.2.4. Ανάλυση περιεκτικότητας σε Νερό

Η περιεκτικότητα σε νερό , μπορεί να μετρηθεί με μικρή ηλεκτρονική συσκευή, απόλυτα φορητή με αυτονομία μπαταρίας και μικρό μέγεθος, δίνοντας ακριβές αποτέλεσμα σε 2 με 3 λεπτά. {64}



Εικόνα 4.9. Αυτόματη compact συσκευή μέτρησης περιεκτικότητας σε νερό

4.2.5. Ανάλυση περιεκτικότητας σε Θείο

4.2.5.1. Ανάλυση περιεκτικότητας σε θείο με αυτόματη φορητή συσκευή

Η φορητή συσκευή μέτρησης περιεκτικότητας των bunker fuels σε θείο χρησιμοποιεί κλασικά X – Ray Fluorescence όπως η συσκευή που περιγράφηκε στην ενότητα 3.2.4. , απλώς είναι ένα ενοποιημένο σύστημα σε compact μέγεθος με μια σχετική ευκολία στην φορητότητα. Χρειάζεται 5g δείγμα και δίνει αξιόπιστο αποτέλεσμα μέσα σε 2 λεπτά. {70}

4.2.5.2. Ανάλυση περιεκτικότητας σε θείο με αυτόματη On-line συσκευή

Αντίστοιχη συσκευή εγκατεστημένη στην γραμμή καυσίμου για “On – Board Analysis” μπορεί να λαμβάνει δείγμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα και να δίνει αποτέλεσμα μέσα σε μερικά λεπτά. Εξάγει αποτελέσματα περιεκτικότητας με ακρίβεια 0,01% (ή σε ppm) και επαναληψιμότητα περίπου στο 0,02%. Η συγκεκριμένη συσκευή (Εικόνα 4.10. – δεξιά) αποτελεί «αδερφή» συσκευή αυτής που απεικονίζεται στην εικόνα 4.8 και χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος που έχει ληφθεί υπό τα πρότυπα manual sampling κατά ISO.

Αξίζει να σημειωθεί πως σε συσκευές XRF μπορεί να συνδυαστεί και η ανίχνευση μετάλλων όπως το Βανάδιο (V) , το Νικέλιο (Ni) , ο Σίδηρος (Fe) και τα Cat Fines (Al , Si) {68}, {69}



Εικόνα 4.10. Αυτόματη compact συσκευή μέτρησης περιεκτικότητας σε θείο στην αριστερή εικόνα. Αντίστοιχη αυτόματη συσκευή για εγκατάσταση On – line στην δεξιά εικόνα.

4.2.6. Ανάλυση Compatibility

Η εξέταση του compatibility , η οποία αφορά τα blended residual fuels , γίνεται με compact φορητή συσκευή , εύκολη στην μεταφορά , η οποία προσομοιάζει σε μικρές διαστάσεις και μικρό χρόνο (λιγότερο από ώρα) την διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 3.2.19. και βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM D4740. {62}



Εικόνα 4.11. Αυτόματη compact συσκευή μέτρησης compatibility

4.2.7. Test Kit

Οι λύσεις που παρουσιάστηκαν στις αμέσως προηγούμενες ενότητες , υπάρχουν διαθέσιμες στην αγορά και ως ολοκληρωμένα πακέτα με δυνατότητα εγκατάστασης π.χ. επάνω στο πλοίο και χειρισμό από το πλήρωμα. {64}



Εικόνα 4.12. Παράδειγμα έτοιμου Test Kit Cabinet

4.3. Συμπεράσματα και επίλογος

Τα ερωτήματα που προκύπτουν είναι κατά πόσο η “On Spot” ανάλυση είναι εφικτή , προσιτή , και συμφέρουσα. Σίγουρα η αγορά του κατάλληλου εξοπλισμού αποτελεί επιπλέον κόστος , το οποίο όμως μπορεί να αποσβεστεί γρήγορα καθώς οι αξίες του καυσίμου και των μηχανικών μερών οι οποίες διακυβεύονται είναι κατά πολύ μεγαλύτερες.

Επίσης, τίθεται ζήτημα μεταφοράς του φορητού εξοπλισμού από την ανεξάρτητη εταιρεία ελέγχου (και όχι του εξοπλισμού που διαθέτει το πλοίο και άρα βρίσκεται μόνιμα στο πλοίο) προς το σημείο που πραγματοποιείται το Bunkering Operation. Ο παράγοντας αυτός είναι λογικό είτε να περιορίζει τον αριθμό διαθέσιμων αναλύσεων και συνεπώς το συνολικό αποτέλεσμα είτε να αυξάνει τις απαιτήσεις για πιο σύνθετες διαδικασίες μεταφοράς ή περισσότερο ανθρώπινο δυναμικό κάτι που συνεπάγεται και με υψηλότερο κόστος. Βέβαια , όσο η τεχνολογία εξελίσσεται και οι φορητές συσκευές γίνονται πιο “compact” , τόσο η δυσκολία αυτή εξαλείφεται.

Μια μέση λύση θα μπορούσε να είναι η δημιουργία μιας κινητής μονάδας μικρού εργαστηρίου με εξοπλισμό για τις κρίσιμες και απαραίτητες αναλύσεις. Θα μπορούσε να γίνει είτε σε κάποιο ειδικά διαμορφωμένο Service Boat είτε σε ειδικά διαμορφωμένο τροχοφόρο όχημα. Το Service Boat υπερτερεί στο ότι μπορεί να εξυπηρετεί επί τόπου τα Operation τα οποία γίνονται σε αγκυροβόλιο , και τα οποία συνήθως απαιτούν όσο κανένα άλλο την “On Spot” ανάλυση λόγω μεγάλων μεταφερόμενων ποσοτήτων καυσίμου. Από την άλλη όμως χάνει σε σταθερότητα εδάφους , παράγοντας σημαντικός για εργαστηριακές αναλύσεις. Επίσης , αποτελεί μια πολύ ακριβή επένδυση , και για αυτό θα μπορούσε ίσως να απαντηθεί ως λύση μόνο σε περιοχές με μεγάλη συχνότητα σε Bunkering Operations όπως π.χ. η Σιγκαπούρη , το Ρότερνταμ , η Φουτζέιρα κτλπ. Η λύση της κινητής μονάδας σε τροχοφόρο όχημα ακολουθείται ήδη από μεγάλες πολυεθνικές εταιρείες ελέγχου ανά τον κόσμο , αλλά η χρήση του περιορίζεται σε χερσαία τερματικά.

Είναι σαφές , ότι η “On the Spot” ανάλυση όπως αυτή περιγράφηκε στις προηγούμενες ενότητες , έχει σημαντικά οφέλη στην διαδικασία διακρίβωσης της ποιότητας του καυσίμου και της ομαλής πορείας του από την παραλαβή μέχρι την κατανάλωση. Θα πρέπει όμως να καταστεί επίσης σαφές , πως η “On the Spot” ανάλυση αποτελεί συμπληρωματική και ενδεικτική διαδικασία ελέγχου ποιότητας και όχι πρωταρχική, καθώς ο έλεγχος ποιότητας καυσίμου σε κάποιο πλήρες και εξειδικευμένο εργαστήριο υπερτερεί έναντι της “On the Spot” ανάλυσης στα εξής σημαντικά στοιχεία:

- Πλήρης εξοπλισμός με δυνατότητα ανάλυσης όλων των προδιαγραφών χωρίς περιορισμούς λόγω ανάγκης ύπαρξης φορητών συσκευών όπως απαιτεί η “On Spot”.
- Σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος που ενισχύουν την παραγωγή σωστών αποτελεσμάτων (σταθερό έδαφος , ρυθμιζόμενη θερμοκρασία και υγρασία στον χώρο του εργαστηρίου).
- Μεγάλος όγκος εργασίας , σταθερός ρυθμός εργαστηριακών αναλύσεων , εμπειρία και συνεχείς επαναλαμβανόμενες πιστοποιημένες διαδικασίες που διασφαλίζουν αποτελέσματα εντός της επαναληψιμότητας (Repeatability) και της αναπαραγωγισιμότητας (Reproducibility) όπως αυτές ορίζονται από τα πρότυπα των αναλύσεων.

Ο ιδανικός συνδυασμός όλων των διαδικασιών ελέγχου που παρουσιάσθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία και κατά προτίμηση η ενοποίηση αυτών στις παροχές μιας εταιρείας ποιοτικού και ποσοτικού ελέγχου ναυτιλιακών καυσίμων σε τιμές προσιτές και ανάλογες των οικονομικών συνθηκών που επικρατούν στον τομέα , πραγματοποιώντας ταυτόχρονα κάθετη ολοκλήρωση στο προϊόν της , αποτελούν λύση διασφάλισης για τον αγοραστή του καυσίμου σε μια παγκοσμιοποιημένη αγορά γεμάτη κινδύνους οι οποίοι οφείλονται ως επί το πλείστον , είτε σε ακούσια ανθρώπινα λάθη , είτε σε εσκεμμένες ανθρώπινες πράξεις που στοχεύουν στο παράνομο κέρδος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

5. Στατιστικά στοιχεία εργαστηριακών αναλύσεων

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται μια στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων εργαστηριακών αναλύσεων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα Marine Bunker Fuels τα οποία λήφθηκαν κατά τα αντίστοιχα Bunkering Operations. Συγκεκριμένα, πρόκειται για αποτελέσματα αναλύσεων σε 3 βασικά είδη Marine Bunker Fuels , οι οποίες διεξήχθησαν σε εξειδικευμένο χημείο – εργαστήριο το οποίο είναι πιστοποιημένο από επίσημους φορείς αλλά και διεθνώς αναγνωρισμένο. Τα αποτελέσματα αφορούν χρονικό εύρος 3ετίας , δηλαδή το χρονικό διάστημα από τον Οκτώβριο του 2012 έως τον Νοέμβριο του 2015.

Τα 3 βασικά είδη Marine Bunker Fuels , των οποίων τα αποτελέσματα παρουσιάζονται , είναι το DMA από τα Distillate Marine Fuels και τα RME180 και RMG380 από τα Residual Marine Fuels. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα είδη είναι διότι εκπροσωπούν το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς και κατά συνέπεια κατέχουν και το μεγαλύτερο μερίδιο στα είδη των δειγμάτων τα οποία έχουν αναλυθεί από το συγκεκριμένο εργαστήριο. Αυτό σημαίνει αυτόματα ότι εξάγουν και τα πιο αξιόπιστα στατιστικά αποτελέσματα σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη. Σε αριθμούς , από τα 14000 δείγματα όλων των υποκατηγοριών Marine Bunker Fuels που έχουν αναλυθεί από το συγκεκριμένο εργαστήριο σε αυτήν την 3ετία , τα 2760 είναι DMA , τα 710 είναι RME180 και τα 8130 είναι RMG380. Στο σύνολο τους , οι 3 αυτές κατηγορίες αφορούν τα 11600 από τα 14000 αναλυθέντα δείγματα όλων των κατηγοριών Marine Bunker Fuels δηλαδή ποσοστό περίπου 83%. Τα αντίστοιχα ποσοστά ανά κατηγορία είναι 19,7% για το DMA , 5% για το RME180 και 58,1% για το RMG380 , ποσοστά τα οποία αντικατοπτρίζουν και τα αντίστοιχα μερίδια της παγκόσμιας αγοράς του Bunkering ως προς τις παραδόσεις , όχι όμως και ως προς την ζήτηση σε μετρικούς τόνους.

Είδος Δειγμάτων	Αριθμός Δειγμάτων	Ποσοστό %
DMA	2760	19,7
RME180	710	5
RMG380	8130	58,1
Σύνολο 3 ειδών	11600	82,8
Λοιπα είδη Marine Fuels	2400	17,2
Γενικό Σύνολο	14000	100

Πίνακας 5.1. Δείγματα προς στατιστική ανάλυση – Χρονικό εύρος 3 έτη

Τα αναλυθέντα δείγματα της παρουσίασης αυτής προέρχονται από πολλά διαφορετικά λιμάνια ανά τον κόσμο με σημαντικότερα αυτά της Σιγκαπούρης , της Φουτζέιρα και του Πειραιά. Μιλώντας με αριθμούς, στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το ποσοστό προέλευσης των 8130 δειγμάτων RMG380 ανά λιμάνι , αναφέροντας τα σημαντικότερα λιμάνια και μερικά άλλα ενδεικτικά. Τα ποσοστά αυτά διαφέρουν ελάχιστα για τις υπόλοιπες κατηγορίες Marine Bunker Fuels.

RMG380	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό % (στα 8130)
Σιγκαπούρη	1479	18,2
Πειραιάς	557	6,9
Φουτζέιρα	464	5,7
Ρότερνταμ	180	2,2
Μάλτα	129	1,6
Χονγκ Κονγκ	125	1,5
Λεμεσός	80	1
Ρίο ντε Τζανέιρο	35	0,4
Κωνσταντινούπολη	93	1,1
Καλοί Λιμένες	23	0,3

Πίνακας 5.2. Δείγματα RMG380 προς στατιστική ανάλυση – Λιμάνια Προέλευσης

Ο κύριος στόχος της στατιστικής παρουσίασης των αποτελεσμάτων της εργαστηριακής ανάλυσης είναι ο υπολογισμός του ποσοστού των δειγμάτων τα οποία βρέθηκαν σε σημαντικές προδιαγραφές να είναι εκτός των ορίων που ορίζει το ISO8217 (κυρίως της έκδοσης 2012) και συνεπώς αναφέρονται ως “Off-Specifications” Marine Bunker Fuels.

Αρχικά εξάγονται τα συγκεκριμένα ποσοστά για κάθε προδιαγραφή σε κάθε ένα από τα 3 είδη Marine Bunker Fuels και ακολούθως σε σύνολο ως μέση τιμή off – spec δειγμάτων, καθώς έστω μία προδιαγραφή αν είναι εκτός ορίων αρκεί για να χαρακτηριστεί ως “off-spec” το καύσιμο , με την παραδοχή όμως ότι κανένα από τα παραπάνω “off-spec” δείγματα δεν είναι εκτός ορίου σε παραπάνω από μία προδιαγραφή.

Παράλληλα, υπολογίζεται και ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων σε κάθε προδιαγραφή τα οποία είναι εντός των αντίστοιχων ορίων του ISO8217:2012.

5.2 Στατιστικά στοιχεία για DMA

Συνολικά μέσα στην Ζετία έχει γίνει εργαστηριακή ανάλυση κατά ISO 8217 σε περίπου 2760 δείγματα DMA. Ακολουθεί παρουσίαση αποτελεσμάτων αναλυτικά ανά προδιαγραφή.

Density

Σε 2769 αποτελέσματα πυκνότητας , τα 16 βρέθηκαν να είναι άνω του 890,0 kg/m³ – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 173 δείγματα DMA βγήκε εκτός προδιαγραφής στην πυκνότητα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,58 %

Τα 2753 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 5 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 2753 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

858,7 kg/m³

Viscosity 40 °C

Σε 2771 αποτελέσματα κινηματικού ιξώδους , τα 12 βρέθηκαν να είναι άνω του ορίου 6,000 mm²/s – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012 , και τα 3 βρέθηκαν να είναι χαμηλότερα του ορίου 1,500 mm²/s – κατώτατο όριο κατά ISO 8217:2005

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 185 δείγματα DMA βγήκε εκτός προδιαγραφής στο κινηματικό ιξώδες και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,54 %

Τα 2756 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 2 απο αυτά να είναι ακριβώς στο ανώτατο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 2756 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

3,864 mm²/s

Σημείο Ανάφλεξης

Σε 2758 αποτελέσματα Flash Point , τα 28 βρέθηκαν να είναι κάτω των 60 °C – κατώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 98,5 δείγματα DMA βγήκε εκτός προδιαγραφής στο Flash Point και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

1,02 %

Τα 2730 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 48 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 2730 εντός του ορίου αποτελέσματα , τα 396 βρέθηκαν να είναι κοντά στο όριο με τιμές ανάμεσα σε 60,1°C και 64,9 °C.

Τα υπόλοιπα 2286 αποτελέσματα κρίθηκαν ως ασφαλή στο πρώτο στάδιο ελέγχου, δηλαδή σε Flash Point Tester όπου επιβεβαιώθηκε απλώς ότι η τιμή τους είναι άνω των 65 °C και επειδή δεν υπάρχουν ακριβή αποτελέσματα σε αυτά τα δείγματα , η εξαγωγή έγκυρης μέσης τιμής είναι αδύνατη.

Περιεκτικότητα σε νερό

Σε 2767 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε νερό από συσκευή Karl Fisher , τα 44 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,1 %v/v – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 63 δείγματα DMA βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε νερό και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

1,59 %

Τα 2723 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 9 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 44 εκτός του ορίου αποτελέσματα , τα 20 είναι μεγαλύτερα της τιμής 0,2 %v/v.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 2723 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,014 %v/v

Περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα

Σε 2754 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε εξανθράκωμα (Carbon Residue), τα 67 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,3 %w/w – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 41 δείγματα DMA βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

2,43 %

Τα 2687 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 7 από αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 2687 εντός του ορίου αποτελέσματα , τα 2541 είναι μικρότερα της τιμής 0,1 %w/w και τα 2102 είναι μικρότερα της τιμής 0,03 %w/w.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 2687 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,042 %w/w

Περιεκτικότητα σε τέφρα

Σε 2747 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε τέφρα (Ash Content), τα 13 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,01 %w/w – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 211 δείγματα DMA βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε τέφρα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,47 %

Τα 2734 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου , ενώ κανένα από αυτά δεν είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 2734 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,0023 %w/w

Σημείο ροής

Το σημείο ροής (Pour Point) στο Diesel έχει την σημαντική ιδιαιτερότητα της εποχικής διαφοροποίησης καθώς ο χειρισμός του γίνεται στην φυσική θερμοκρασία του. Συγκεκριμένα, τα όρια κατά ISO8217:2012 είναι “0” °C και “-6” °C για την θερινή και την χειμερινή περίοδο αντίστοιχα. Οπότε, στην εκτίμηση των αποτελεσμάτων λαμβάνεται υπόψιν και η ημερομηνία της ανάλυσης του εκάστοτε δείγματος με την παραδοχή ότι δεν απέχει κατά μεγάλο χρονικό διάστημα (π.χ. παραπάνω από 1-2 εβδομάδες) από την ημερομηνία παραλαβής, παραδοχή η οποία κατά κανόνα είναι πραγματική.

Πέρα από τα πλαίσια της ανάλυσης των αποτελεσμάτων που ακολουθεί και της εκτίμησης τους ως “on-spec” ή “off-spec” σύμφωνα με τα αντίστοιχα εποχικά όρια κατά ISO8217 και την ημερομηνία ανάλυσης τους, θα πρέπει να συμπεριληφθεί στο περιθώριο λάθους και το γεγονός της άγνωστης γεωγραφικής χρήσης (άγνωστη μέση θερμοκρασία περιβάλλοντος) του εκάστοτε καυσίμου, παράγοντας ο οποίος ενδέχεται να έχει διαφοροποιήσει την πραγματική εκτίμηση της χρησιμότητάς του.

Επί των αποτελεσμάτων η στατιστική έρευνα έδειξε τα εξής:

1. Σε σύνολο 2732 αποτελεσμάτων σημείου ροής σε DMA τα 2280 βρέθηκαν να είναι μικρότερα ή ίσα του “-6” °C (γενικό ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012), που σημαίνει πως είναι εντός προδιαγραφής ανεξαρτήτου ημερομηνίας παραλαβής. Συγκεκριμένα:

A. Τα 212 είχαν τιμή “-6” και παρελήφθησαν την θερινή περίοδο οπότε θεωρούνται “on-spec”.

B. Τα 111 είχαν τιμή “-6” και παρελήφθησαν την χειμερινή περίοδο οπότε βρίσκονται στην οριακή τιμή της προδιαγραφής “-6” και θεωρούνται “on-spec”.

Γ. Τα 1957 είχαν τιμή μικρότερη του “-6” και θεωρούνται “on-spec”.

2. Στην τιμή του “-3” (να υπενθυμιστεί πως οι τιμές των αποτελεσμάτων του σημείου ροής είναι πολλαπλάσιες του 3) βρέθηκαν 247 αποτελέσματα εκ των οποίων:

A. Τα 163 παρελήφθησαν την θερινή περίοδο και άρα θεωρούνται “on-spec”

B. Τα 84 παρελήφθησαν την χειμερινή περίοδο και άρα βρίσκονται εκτός της προδιαγραφής του “-6”.

3. Στην τιμή του “0” βρέθηκαν 158 αποτελέσματα εκ των οποίων:

A. Τα 106 παρελήφθησαν την θερινή περίοδο και άρα θεωρούνται “on-spec”, όντας όμως στην οριακή τιμή.

B. Τα 52 παρελήφθησαν την χειμερινή περίοδο και άρα βρίσκονται εκτός της προδιαγραφής του “-6”.

4. Στην τιμή του “3” βρέθηκαν 23 αποτελέσματα και είναι εκτός προδιαγραφής ανεξαρτήτου ημερομηνίας παραλαβής.

5. Στην τιμή του “6” βρέθηκαν 13 αποτελέσματα και είναι εκτός προδιαγραφής ανεξαρτήτου ημερομηνίας παραλαβής.

6. Στην τιμή του “9” βρέθηκαν 11 αποτελέσματα και είναι εκτός προδιαγραφής ανεξαρτήτου ημερομηνίας παραλαβής.

Συνοψίζοντας έχουμε:

Σε 2732 αποτελέσματα σημείου ροής (Pour Point) , τα 183 (περιπτώσεις 2B, 3B, 4, 5, 6) βρέθηκαν να είναι εκτός των προβλεπόμενων ορίων κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 15 δείγματα DMA βγήκε εκτός προδιαγραφής στο σημείο ροής και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

6,7 %

Τα 2549 αποτελέσματα (περιπτώσεις 1A, 1B, 1Γ, 2A, 3A) είναι εντός του ορίου με τα 217 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο (περιπτώσεις 1B, 3A).

Επειδή σε έναν μεγάλο αριθμό αποτελεσμάτων – 1957 αποτελέσματα , περίπτωση 1Γ - επιβεβαιώθηκε απλώς ότι η τιμή τους είναι κάτω του ασφαλούς ορίου του “-6” και επειδή δεν υπάρχουν ακριβή αποτελέσματα σε αυτά τα δείγματα , η εξαγωγή έγκυρης μέσης τιμής είναι αδύνατη.

Περιεκτικότητα σε Θείο

Στην περιεκτικότητα σε θείο τα όρια καθορίζονται ανά περιοχή χρήσης του καυσίμου και σύμφωνα με τις προδιαγραφές του υποπροϊόντος , αν είναι δηλαδή για παράδειγμα Low Sulfur (0,1%) ή ακόμα και Ultra Low Sulfur (0,001% ή 10 ppm).

Θα πρέπει δηλαδή να ληφθεί υπόψιν το γεγονός πως ίσως εντός των αποτελεσμάτων της έρευνας , να υπάρχουν για παράδειγμα δείγματα τα οποία είχαν αρχικό προορισμό την χρήση τους ως Low Sulfur MGO αλλά επειδή ξεπερνούσαν το όριο του 0,1 %w/w , να κρίθηκαν “off-spec” για την συγκεκριμένη χρήση.

Σε 2727 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε θείο (Sulfur Content), τα 12 βρέθηκαν να είναι άνω του 1 %w/w γενικό ανώτατο όριο για χρήση DMA.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 227 δείγματα DMA βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε θειάφι και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,44 %

Τα 2715 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 4 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η γενική **μέση τιμή** των εντός του ορίου 2715 αποτελεσμάτων υπολογίστηκε σε:

0,160 %w/w

Ενδεικτικά να αναφέρουμε τα εξής:

- Τα 983 αποτελέσματα έχουν τιμές μικρότερες ή ίσες του 1 %w/w και μεγαλύτερες ή ίσες του 0,1 %w/w (δηλαδή $0,1 \leq x \leq 1$) ενώ η μέση τιμή αυτών υπολογίστηκε σε 0,324 %w/w
- Τα 2095 αποτελέσματα έχουν τιμές μικρότερες ή ίσες του 0,1 %w/w και μεγαλύτερες ή ίσες του 0,001 %w/w (δηλαδή $0,001 \leq x \leq 0,1$) και χαρακτηρίζονται ως Low Sulfur Marine Gasoil ενώ η μέση τιμή αυτής της κατηγορίας υπολογίστηκε σε 0,078 %w/w. Οριακά στο 0,1 %w/w βρέθηκαν 444 αποτελέσματα.
- Τα 88 αποτελέσματα έχουν τιμές μικρότερες ή ίσες του 0,001 %w/w (δηλαδή $x \leq 0,001\%w/w$ ή $x \leq 10$ ppm) και χαρακτηρίζονται ως Ultra Low Sulfur Marine Gasoil ενώ η μέση τιμή αυτής της κατηγορίας υπολογίστηκε σε 0,0007 %w/w ή 7 ppm. Οριακά στο 0,001 %w/w βρέθηκαν 7 αποτελέσματα.

5.3 Στατιστικά στοιχεία για RME180

Συνολικά μέσα στην Ζετία έχει γίνει εργαστηριακή ανάλυση κατά ISO 8217 σε περίπου 710 δείγματα RME180. Ακολουθεί παρουσίαση αποτελεσμάτων αναλυτικά ανά προδιαγραφή.

Density

Σε 707 αποτελέσματα πυκνότητας , τα 3 βρέθηκαν να είναι άνω του 991,0 kg/m³ – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 236 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην πυκνότητα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,424 %

Τα 704 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 3 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 704 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

970,9 kg/m³

Viscosity 50 °C

Σε 707 αποτελέσματα κινηματικού ιξώδους , τα 149 βρέθηκαν να είναι άνω του ορίου 180 mm²/s – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 4,7 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στο κινηματικό ιξώδες και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

21,08 %

Τα 558 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 42 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 149 εκτός του ορίου αποτελέσματα , τα 92 έχουν τιμή μεγαλύτερη του 180 mm²/s και μικρότερη ή ίση του 200 mm²/s, ενώ τα υπόλοιπα 57 κινήθηκαν σε τιμές άνω του 200 mm²/s.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 558 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

152,87 mm²/s

Σημείο Ανάφλεξης

Σε 706 αποτελέσματα Flash Point , το 1 βρέθηκε να είναι κάτω των 60 °C – κατώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 706 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στο Flash Point και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,142 %

Τα 705 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με κανένα απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 705 εντός του ορίου αποτελέσματα , τα 4 βρέθηκαν να είναι κοντά στο όριο με τιμές ανάμεσα σε 60,1°C και 69,9 °C.

Τα υπόλοιπα 701 αποτελέσματα κρίθηκαν ως ασφαλή στο πρώτο στάδιο ελέγχου, δηλαδή σε Flash Point Tester όπου επιβεβαιώθηκε απλώς ότι η τιμή τους είναι άνω των 70 °C και επειδή δεν υπάρχουν ακριβή αποτελέσματα σε αυτά τα δείγματα , η εξαγωγή έγκυρης μέσης τιμής είναι αδύνατη.

Σημείο ροής

Σε 706 αποτελέσματα σημείου ροής (Pour Point) , τα 5 βρέθηκαν να είναι άνω των 30 °C – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 141 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στο σημείο ροής και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,71 %

Τα 701 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 16 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 701 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

10,53 °C

Περιεκτικότητα σε νερό

Σε 707 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε νερό μέσω απόσταξης (water by distillation) , τα 38 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,5 %v/v – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 19 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε νερό και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

5,38 %

Τα 669 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 13 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 669 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,194 %v/v

Περιεκτικότητα σε υπόστημα

Σε 709 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε υπόστημα (Total Sediment Aged), τα 13 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,1 %w/w – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 55 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε υπόστημα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

1,83 %

Τα 696 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 4 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 696 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,029 %w/w

Περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα

Σε 707 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε εξανθράκωμα (Carbon Residue), τα 72 βρέθηκαν να είναι άνω του 15 %w/w – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 10 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

10,18 %

Τα 635 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 16 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από το σύνολο των αποτελεσμάτων, ένα ποσοστό της τάξης του 2,12 % βρίσκεται άνω του 18 %w/w.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 635 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

11,26 %w/w

Περιεκτικότητα σε τέφρα

Σε 706 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε τέφρα (Ash Content), τα 4 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,1 %w/w – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 176,5 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε τέφρα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,57 %

Τα 702 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου , ενώ 1 από αυτά βρέθηκε να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 702 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,034 %w/w

Περιεκτικότητα σε Αλουμίνιο και Πυρίτιο

Σε 706 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε Αλουμίνιο και Πυρίτιο (Aluminum & Silica – Cat fines) , τα 44 βρέθηκαν να είναι άνω των 50 ppm – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 16 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε καταλυτικά σωματίδια και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

6,23 %

Τα 662 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου , ενώ 5 από αυτά βρέθηκαν να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 44 εκτός του ορίου αποτελέσματα τα 24 βρέθηκαν να είναι άνω των 60ppm (3,4%) , τα 13 άνω των 80 ppm – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2005 (1,84%) και τα 8 άνω των 100 ppm.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 702 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

21,54 ppm

Περιεκτικότητα σε Βανάδιο

Σε 706 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε Βανάδιο (Vanadium) , τα 18 βρέθηκαν να είναι άνω των 200 ppm – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2005.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 39 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε βανάδιο και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

2,55 %

Τα 688 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου , ενώ 5 από αυτά βρέθηκαν να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , η μέγιστη τιμή που παρατηρήθηκε στα εκτός του ορίου αποτελέσματα είναι 264 ppm.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 688 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

86,54 ppm

Περιεκτικότητα σε Θείο

Στην περιεκτικότητα σε θείο τα όρια καθορίζονται ανά περιοχή χρήσης του καυσίμου και σύμφωνα με τις προδιαγραφές του υποπροϊόντος , αν είναι δηλαδή για παράδειγμα Low Sulfur Fuel Oil (1%).

Θα πρέπει δηλαδή να ληφθεί υπόψιν το γεγονός πως ίσως εντός των αποτελεσμάτων της έρευνας , να υπάρχουν για παράδειγμα δείγματα τα οποία είχαν αρχικό προορισμό την χρήση τους ως Low Sulfur Fuel Oil αλλά επειδή ξεπερνούσαν το όριο του 1 %w/w , να κρίθηκαν “off-spec” για την συγκεκριμένη χρήση.

Σε 704 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε θείο (Sulfur Content), το 1 βρέθηκε να είναι άνω του 3,5 %w/w γενικό ανώτατο όριο για χρήση Residual Marine Bunkers.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 704 δείγματα RME180 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε θειάφι και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,14 %

Τα 703 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 4 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η γενική **μέση τιμή** των εντός του ορίου 703 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

2,2 %w/w

Ενδεικτικά να αναφέρουμε τα εξής:

- Τα 595 αποτελέσματα έχουν τιμές μικρότερες ή ίσες του 3,5 %w/w και μεγαλύτερες του 1 %w/w (δηλαδή $1 < x \leq 3,5$) ενώ η μέση τιμή αυτών υπολογίσθηκε σε 2,47 %w/w
- Τα 97 από τα εντός του ορίου αποτελέσματα κινήθηκαν σε υψηλές τιμές μικρότερες ή ίσες του 3,5 %w/w και μεγαλύτερες ή ίσες του 3 %w/w (δηλαδή $3 \leq x \leq 3,5$)
- Τα 108 αποτελέσματα έχουν τιμές μικρότερες ή ίσες του 1 %w/w (δηλαδή $x \leq 1\%w/w$) και χαρακτηρίζονται ως Low Sulfur Fuel Oil ενώ η μέση τιμή αυτής της κατηγορίας υπολογίσθηκε σε 0,826 %w/w. Οριακά στο 1 %w/w βρέθηκαν 31 αποτελέσματα.

5.4 Στατιστικά στοιχεία για RMG380

Συνολικά μέσα στην Ζετία έχει γίνει εργαστηριακή ανάλυση κατά ISO 8217 σε περίπου 8130 δείγματα RMG380. Ακολουθεί παρουσίαση αποτελεσμάτων αναλυτικά ανά προδιαγραφή.

Density

Σε 8132 αποτελέσματα πυκνότητας , τα 104 βρέθηκαν να είναι άνω του 991,0 kg/m³ – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 78 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην πυκνότητα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

1,28 %

Τα 8028 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 201 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 104 εκτός του ορίου αποτελέσματα , τα 6 έχουν τιμή μεγαλύτερη των 1000 kg/m³

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 8028 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

981,9 kg/m³

Viscosity 50 °C

Σε 8142 αποτελέσματα κινηματικού ιξώδους , τα 586 βρέθηκαν να είναι άνω του ορίου 380 mm²/s – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 14 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στο κινηματικό ιξώδες και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

7,20 %

Τα 7556 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 350 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 586 εκτός του ορίου αποτελέσματα , τα 327 έχουν τιμή μεγαλύτερη του 390 mm²/s , και ομοίως 118 αποτελέσματα > 400 mm²/s, 59 απ. > 420 mm²/s, 40 απ. > 450 mm²/s, 23 απ. > 500 mm²/s.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 7556 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

323,9 mm²/s

Σημείο Ανάφλεξης

Σε 8119 αποτελέσματα Flash Point , το 1 βρέθηκε να είναι κάτω των 60 °C – κατώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 8119 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στο Flash Point και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,012 %

Τα 8118 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με κανένα απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , από τα 8118 εντός του ορίου αποτελέσματα , τα 34 βρέθηκαν να είναι κοντά στο όριο με τιμές ανάμεσα σε 60,1°C και 69,9 °C.

Τα υπόλοιπα 8084 αποτελέσματα κρίθηκαν ως ασφαλή στο πρώτο στάδιο ελέγχου, δηλαδή σε Flash Point Tester όπου επιβεβαιώθηκε απλώς ότι η τιμή τους είναι άνω των 70 °C και επειδή δεν υπάρχουν ακριβή αποτελέσματα σε αυτά τα δείγματα , η εξαγωγή έγκυρης μέσης τιμής είναι αδύνατη.

Σημείο ροής

Σε 8121 αποτελέσματα σημείου ροής (Pour Point) , τα 5 βρέθηκαν να είναι άνω των 30 °C – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 1624 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στο σημείο ροής και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**” , ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,062 %

Τα 8116 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 33 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 8116 αποτελεσμάτων υπολογίστηκε σε:

12,11 °C

Περιεκτικότητα σε νερό

Σε 8136 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε νερό μέσω απόσταξης (water by distillation) , τα 165 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,5 %v/v – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 49 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε νερό και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

2,03 %

Τα 7971 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 146 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 7971 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,211 %v/v

Περιεκτικότητα σε υπόστημα

Σε 8174 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε υπόστημα (Total Sediment Aged), τα 64 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,1 %w/w – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 128 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε υπόστημα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,78 %

Τα 8110 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 24 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 8110 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,025 %w/w

Περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα

Σε 8122 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε εξανθράκωμα (Carbon Residue), τα 49 βρέθηκαν να είναι άνω του 18 %w/w – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 166 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,6 %

Τα 8073 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 30 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 8073 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

13,37 %w/w

Περιεκτικότητα σε τέφρα

Σε 8121 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε τέφρα (Ash Content), τα 25 βρέθηκαν να είναι άνω του 0,1 %w/w – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 325 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε τέφρα και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,31 %

Τα 8096 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου , ενώ 1 από αυτά βρέθηκε να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 8096 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

0,036 %w/w

Περιεκτικότητα σε Αλουμίνιο και Πυρίτιο

Σε 8132 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε Αλουμίνιο και Πυρίτιο (Aluminum & Silica – Cat fines) , τα 274 βρέθηκαν να είναι άνω των 60 ppm – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2012.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 30 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε καταλυτικά σωματίδια και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

3,37 %

Τα 7858 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου , ενώ 49 από αυτά βρέθηκαν να είναι ακριβώς στο όριο.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 7858 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

26,83 ppm

Ενδεικτικά , από τα 274 εκτός του ορίου αποτελέσματα τα 29 βρέθηκαν να είναι άνω των 80ppm - ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2005 (0,36%) με τα εντός αυτού του ορίου 8103 αποτελέσματα να έχουν μια μέση τιμή 28,08 ppm. Τέλος, 11 αποτελέσματα βρέθηκαν στην περιοχή άνω των 100 ppm.

Περιεκτικότητα σε Βανάδιο

Σε 8130 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε Βανάδιο (Vanadium) , τα 16 βρέθηκαν να είναι άνω των 300 ppm – ανώτατο όριο κατά ISO 8217:2005.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 508 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε βανάδιο και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

0,20 %

Τα 8114 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου , ενώ κανένα από αυτά δεν βρέθηκε να είναι ακριβώς στο όριο.

Ενδεικτικά , 841 αποτελέσματα έχουν τιμή ανάμεσα στα 200 και τα 300 ppm, ενώ η μέγιστη τιμή που παρατηρήθηκε στα εκτός του ορίου αποτελέσματα είναι 350 ppm.

Η **μέση τιμή** των εντός του ορίου 8114 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

110,32 ppm

Περιεκτικότητα σε Θείο

Στην περιεκτικότητα σε θείο τα όρια καθορίζονται ανά περιοχή χρήσης του καυσίμου και σύμφωνα με τις προδιαγραφές του υποπροϊόντος, αν είναι δηλαδή για παράδειγμα Low Sulfur Fuel Oil (1%).

Θα πρέπει δηλαδή να ληφθεί υπόψιν το γεγονός πως ίσως εντός των αποτελεσμάτων της έρευνας, να υπάρχουν για παράδειγμα δείγματα τα οποία είχαν αρχικό προορισμό την χρήση τους ως Low Sulfur Fuel Oil αλλά επειδή ξεπερνούσαν το όριο του 1 %w/w, να κρίθηκαν “off-spec” για την συγκεκριμένη χρήση.

Σε 8088 αποτελέσματα περιεκτικότητας σε θείο (Sulfur Content), τα 87 βρέθηκαν να είναι άνω του 3,5 %w/w γενικό ανώτατο όριο για χρήση Residual Marine Bunkers.

Αυτό συνεπάγεται με το ότι 1 στα 93 δείγματα RMG380 βγήκε εκτός προδιαγραφής στην περιεκτικότητα σε θειάφι και χαρακτηρίστηκε ως “**off-spec**”, ή αλλιώς ένα ακριβές ποσοστό δειγμάτων της τάξης του:

1,08 %

Τα 8001 αποτελέσματα είναι εντός του ορίου με τα 191 απο αυτά να είναι ακριβώς στο όριο.

Η γενική μέση τιμή των εντός του ορίου 8001 αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε σε:

2,367 %w/w

Ενδεικτικά να αναφέρουμε τα εξής:

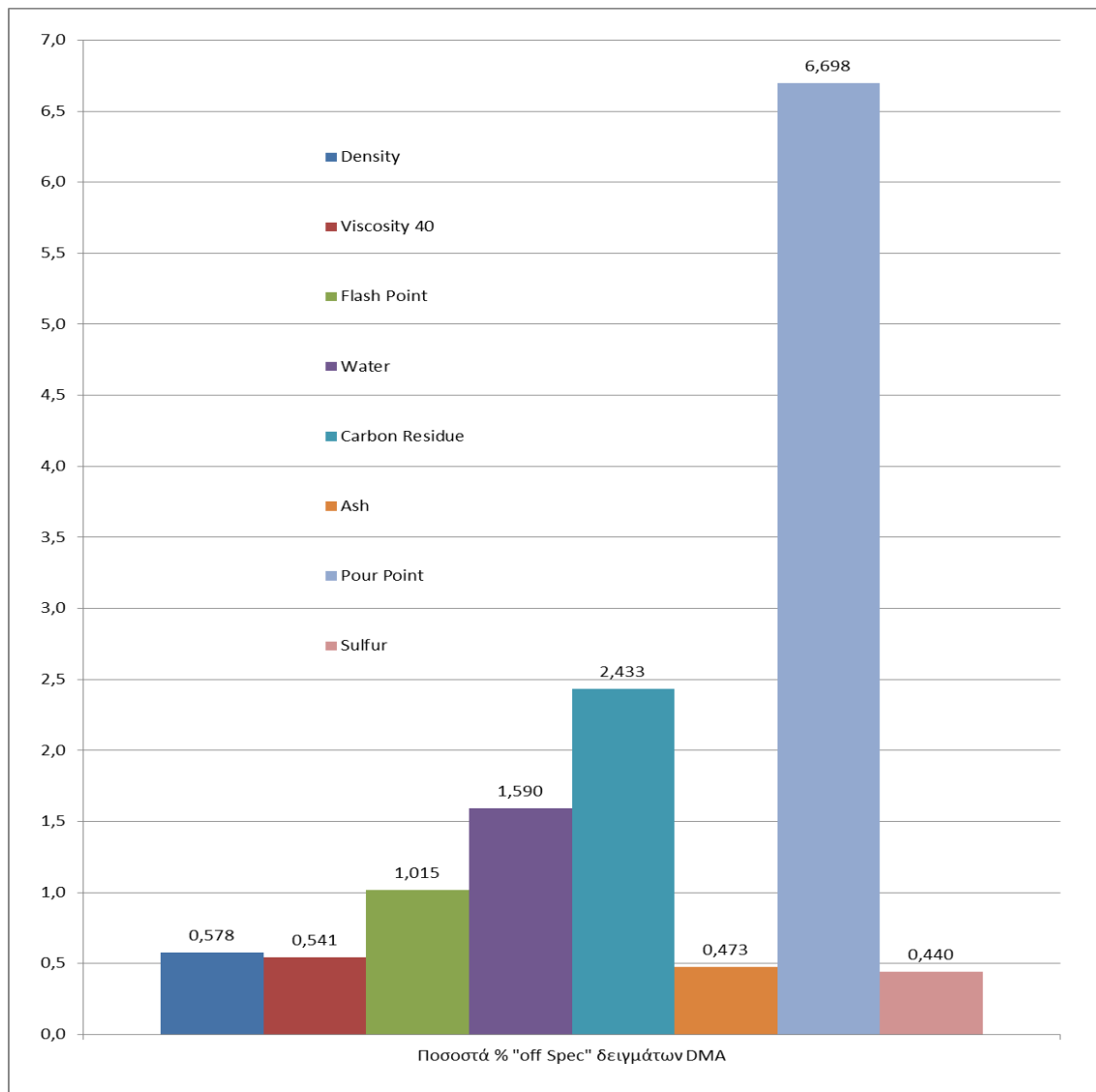
- Τα 6696 αποτελέσματα έχουν τιμές μικρότερες ή ίσες του 3,5 %w/w και μεγαλύτερες του 1 %w/w (δηλαδή $1 < x \leq 3,5$) ενώ η μέση τιμή αυτών υπολογίσθηκε σε 2,66 %w/w.
- Τα 2195 από τα εντός του ορίου αποτελέσματα κινήθηκαν σε υψηλές τιμές μικρότερες ή ίσες του 3,5 %w/w και μεγαλύτερες ή ίσες του 3 %w/w (δηλαδή $3 \leq x \leq 3,5$) ενώ η μέση τιμή αυτών υπολογίσθηκε σε 3,25 %w/w.
- Τα 1305 αποτελέσματα έχουν τιμές μικρότερες ή ίσες του 1 %w/w (δηλαδή $x \leq 1\%w/w$) και χαρακτηρίζονται ως Low Sulfur Fuel Oil ενώ η μέση τιμή αυτής της κατηγορίας υπολογίσθηκε σε 0,861 %w/w. Οριακά στο 1 %w/w βρέθηκαν 412 αποτελέσματα.
- Από τα 87 εκτός του ορίου αποτελέσματα τα 9 βρέθηκαν να είναι μεγαλύτερα του 4 %w/w.

5.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Ακολουθεί διαγραμματική απεικόνιση και σύγκριση των αποτελεσμάτων.

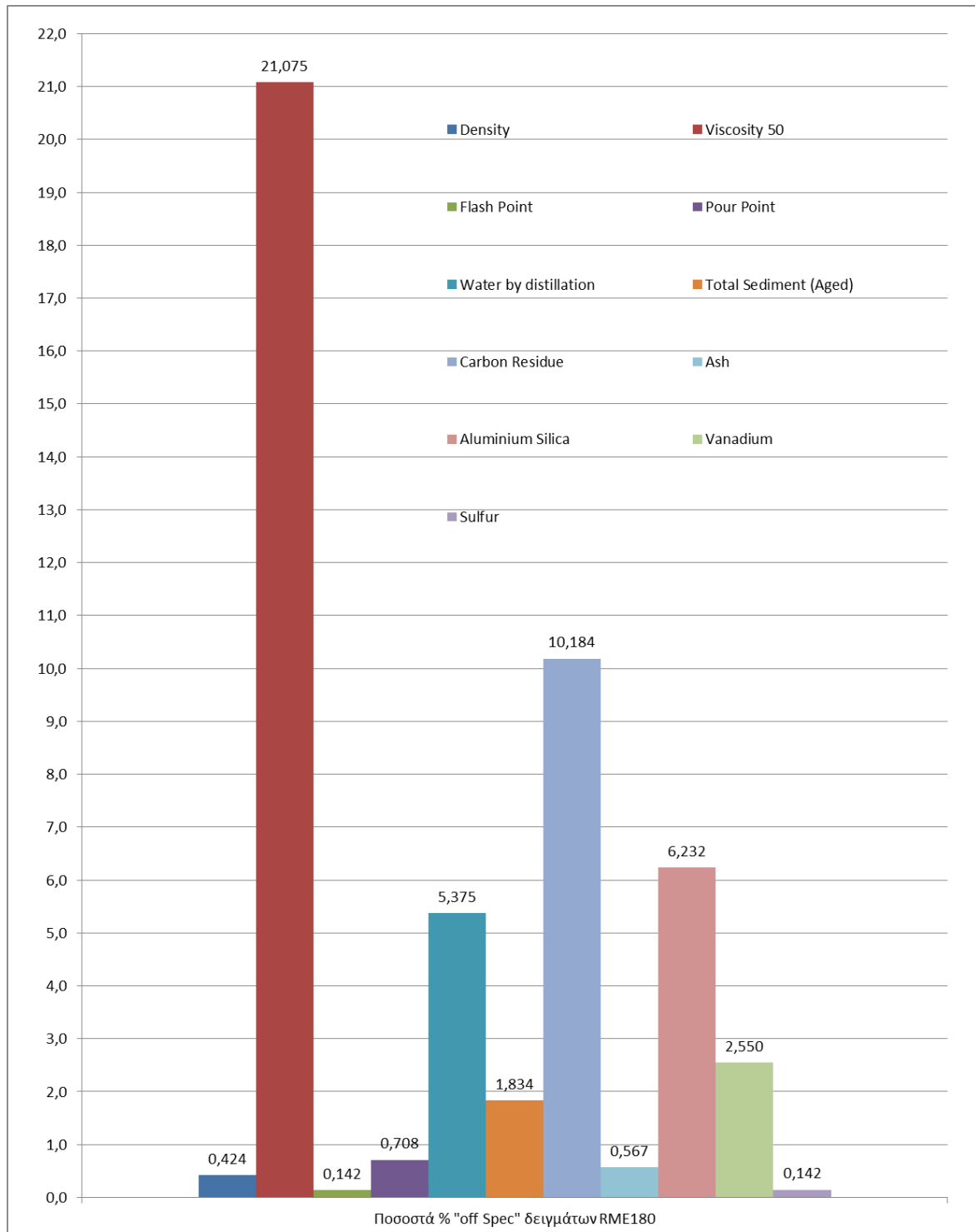
DMA

Στα αποτελέσματα του DMA παρατηρούνται σε γενικές γραμμές χαμηλά ποσοστά “off spec” δειγμάτων, ενώ ως πιο ευαίσθητη προδιαγραφή αποδεικνύεται το σημείο ροής με ποσοστό 6,7%, υπενθυμίζοντας όμως πως το αποτέλεσμα αυτό έχει το μεγαλύτερο εύρος πιθανού σφάλματος από τα υπόλοιπα λόγω της άγνωστης γεωγραφικής χρήσης των δειγμάτων. Με διαφορά σχεδόν 4 ποσοστιαίων μονάδων, δεύτερη πιο ευαίσθητη προδιαγραφή κρίνεται το ποσοστό εξανθρακώματος, ανάλυση η οποία σχετίζεται άμεσα με την κλασματική απόσταξη και τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Μετά την περιεκτικότητα σε νερό με ποσοστό 1,6%, τα υπόλοιπα κινήθηκαν σε ασφαλή ποσοστά από 1% και κάτω.



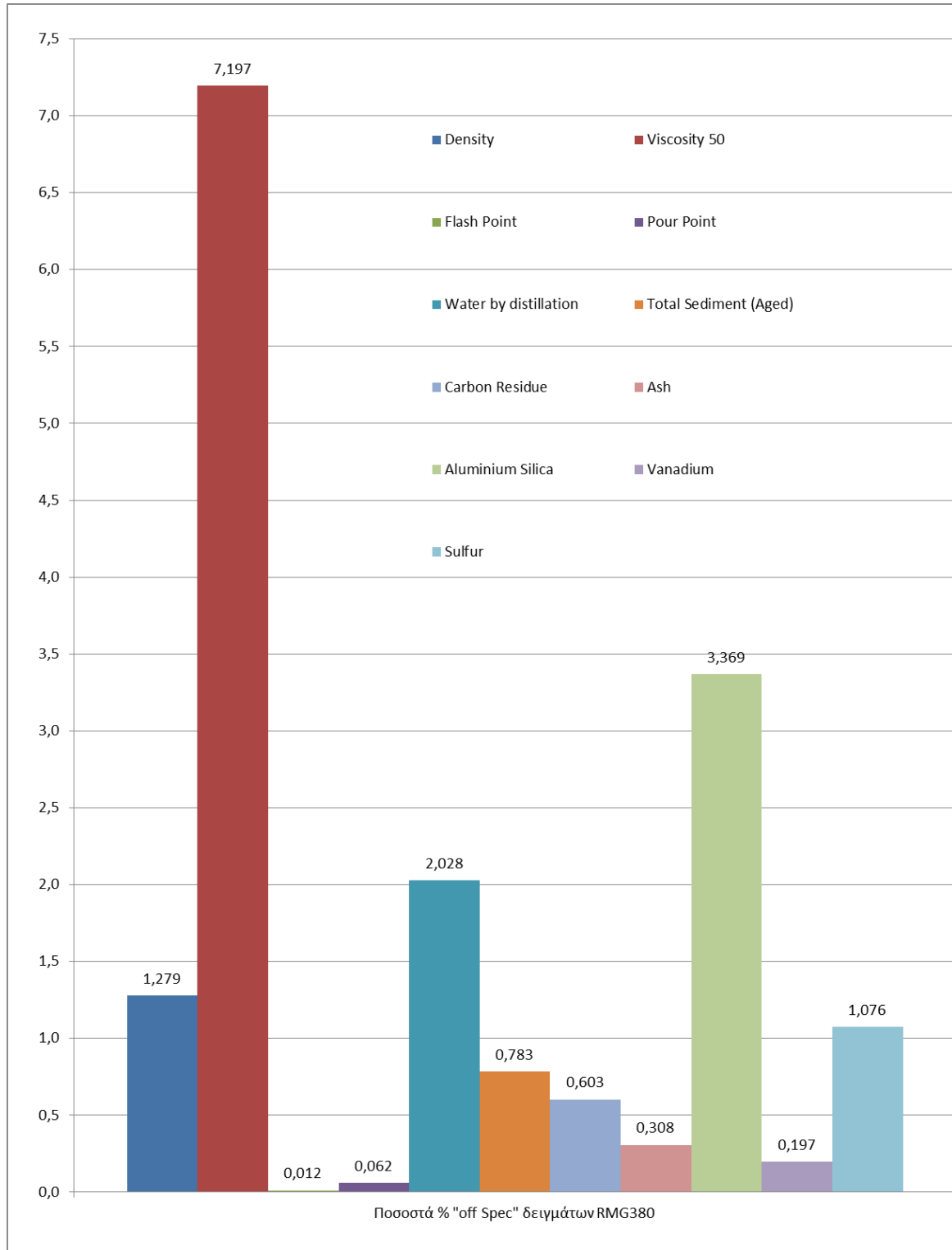
RME180

Στα αποτελέσματα του RME180 , το Viscosity κρίνεται με μεγάλη διαφορά ως η πιο ευαίσθητη προδιαγραφή με ποσοστό 21,08% σε “off – spec” δείγματα με δεύτερη την περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα με ποσοστό 10,18%. Λιγότερο αλλά επίσης επίφοβες οι προδιαγραφές των περιεκτικοτήτων σε Cat Fines και νερό με ποσοστά 6,2% και 5,4% αντίστοιχα. Χαμηλά στην περιοχή του 2% κινήθηκαν το βανάδιο και το υπόστημα ενώ οι υπόλοιπες προδιαγραφές βρέθηκαν στην ασφαλή περιοχή του <1%.



RMG380

Στα αποτελέσματα του RMG380 , το Viscosity κρίνεται ως η πιο ευαίσθητη προδιαγραφή με ποσοστό 7,2% σε “off – spec” δείγματα με δεύτερη την περιεκτικότητα σε Cat fines και ποσοστό 3,4%. Η πυκνότητα και οι περιεκτικότητες σε νερό και θείο βρέθηκαν μεταξύ 1-2% ενώ οι υπόλοιπες προδιαγραφές κινήθηκαν στην ασφαλή περιοχή του <1%.

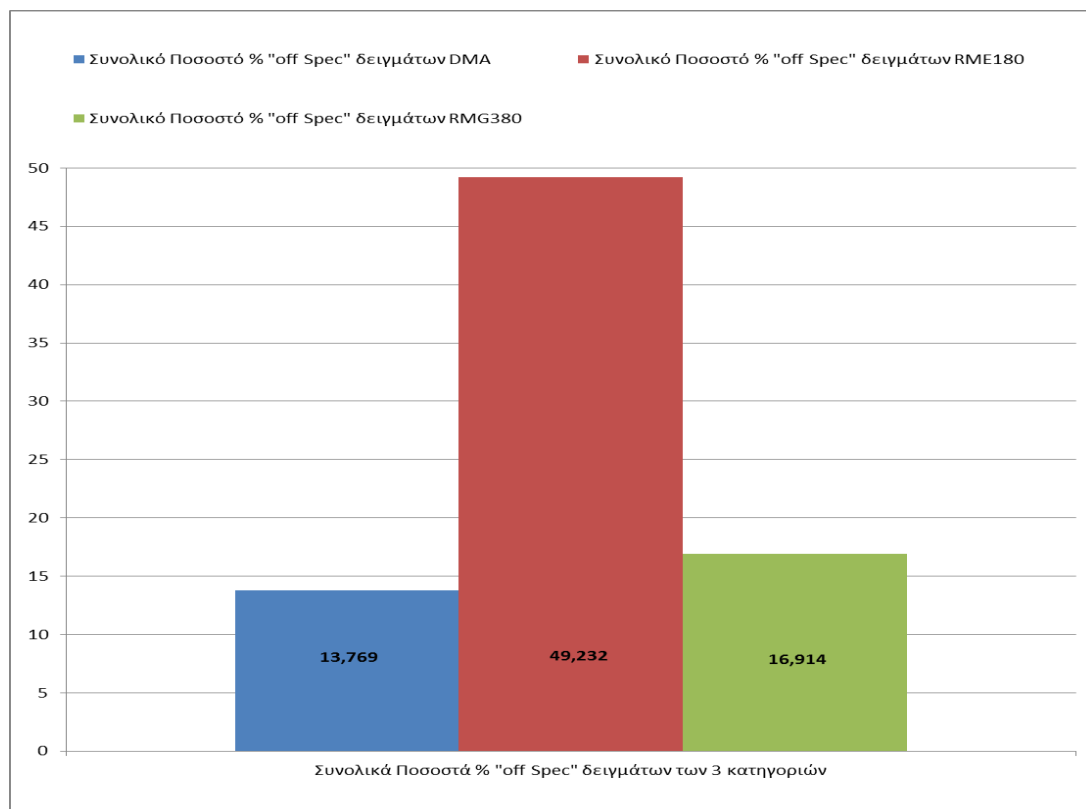


Συνολική Σύγκριση

Προσθέτοντας τα επιμέρους ποσοστά των Off-spec δειγμάτων ανά προδιαγραφή, και με την παραδοχή ότι κανένα από τα παραπάνω “off-spec” δείγματα δεν είναι εκτός ορίου σε παραπάνω από μία προδιαγραφή, εξάγονται τα συνολικά ποσοστά των Off-spec δειγμάτων ανά προϊόν, καθώς έστω μία προδιαγραφή αν είναι εκτός ορίων αρκεί για να χαρακτηριστεί ως “off-spec” το καύσιμο. Τα συνολικά αυτά ποσοστά έχουν ως εξής:

- Ποσοστό **13,77%** για το **DMA** ή αλλιώς 1 στα 7,26 δείγματα
- Ποσοστό **49,23%** για το **RME180** ή αλλιώς 1 στα 2,03 δείγματα
- Ποσοστό **16,91%** για το **RMG380** ή αλλιώς 1 στα 5,91 δείγματα

Αναλύοντας τα αποτελέσματα των σημαντικών προδιαγραφών των τριών βασικών κατηγοριών σε Marine Bunker Fuels καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως το πιο ευαίσθητο προϊόν είναι με μεγάλη διαφορά το RME180, γεγονός που οφείλεται πιθανότατα στο ότι αφενός μεν αποτελεί το “ακριβό” Residual Marine Bunker Fuel και άρα υπάρχουν οικονομικά οφέλη από την παρατυπία στην ποιότητα, το οποίο όμως αφετέρου είναι αποτέλεσμα πολλών και σύνθετων αναμίξεων βαρέων με ελαφρύτερα συστατικά προς επίτευξη του χαμηλού σχετικά ιξώδους αυξάνοντας έτσι τις πιθανότητες αποτυχίας, όπως δείχνουν και τα αντίστοιχα ποσοστά. Το RMG380 είναι φθηνότερο και επιπλέον απαιτεί πιο ήπιες διαδικασίες παραγωγής και ανάμιξης συστατικών, για αυτό έχει μεγαλύτερη σταθερότητα στα αποτελέσματα. Τέλος, το DMA είναι συνήθως αυτούσιο καθαρό προϊόν διυλιστηριακών διεργασιών για αυτό και εμφανίζει τα πιο ασφαλή ποσοστά σε εντός προδιαγραφών δείγματα.



Βιβλιογραφία

1. Τζελίνα Χαρλάυτη (2001) , Ιστορία και Ναυτιλία , Εκδόσεις Στάχυ.
2. <https://el.wikipedia.org/wiki/ΚαύσιμαΠλοίου>
3. Ralph McGill, Alternative Fuels For Marine Applications , Annex 41 , IEA Advanced Motor Fuels Implementing Agreement , May 2013
4. Prof Michele Acciaro , Alternative Fuels for Shipping , Kühne Logistics University , Hamburg , Germany , November 2014
5. Lloyd's Register Marine , UCL Energy University , Global Marine Fuel Trends 2030 , 2014
6. Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ. “Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών” , Εκδόσεις ΕΜΠ , Αθήνα 2013
7. Καρώνης Δ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Στούρνας Σ. “Τεχνολογία πετρελαίου και φυσικού αερίου” , Εκδόσεις ΕΜΠ , Αθήνα 2007
8. Τριανταφυλλίδης Κώστας , Στοιχεία χημικών διεργασιών , Εκδόσεις Τζιόλα , 2009
9. Ζέρβας Ευθύμιος , Σημειώσεις Τεχνολογίας καυσίμων και περιβάλλον , Εκδόσεις ΔΠΘ , Ξάνθη 2006
10. Robert A. Meyers , “Handbook of Petroleum Refining Processes” , Third Edition , 2004
11. Robert H. Perry , Perry's Chemical Engineer's Handbook , Seventh Edition , McGraw Hill Company
12. Monique B. Vermeire , Everything you Need to Know About Marine Fuels , Published by Chevron Global Marine Products , Ghent - Belgium July 2007
13. International Standard , ISO 8217:2012 – Petroleum Products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels , Revised fifth edition 2012 , Geneva
14. United States Environmental Protection Agency , “Global Trade and Fuels Assessment – Future Trends and Effects of Requiring Clean Fuels in the Marine Sector , November 2008
15. Marc C. Ford , ABS , “A Master' s Guide to Using Fuel Oil On Board Ships” , American Bureau of Shipping ABS , February 2012
16. “Notes on Heavy Fuel Oil” , American Bureau of Shipping ABS , 1984
17. “Fuel Switching Advisory Notice” , American Bureau of Shipping ABS
18. “Sulphur Content in Marine Fuels” , Briefing Report , ECG - The Association of European Vehicle Logistics , January 2013
19. “The 0.1% sulphur in fuel requirement as from 1 January 2015 in SECAs” , Technical Report , EMSA , December 2010.
20. DNV GL , “Alternative Fuels for Shipping” , Position Paper , Jan 2014
21. Λίγνου Μ.Ν , Μπασδάνη Ε.Ι. , Ε.Λ.Ι.Ν.Τ. , “Η χρήση LNG ως Ναυτιλιακό Καύσιμο: Περιβαλλοντικές Προκλήσεις και Προοπτικές” , Jan 2013.

22. Pablo Semolinós , “LNG as a Marine Fuel – Challenges to be overcome” , Total , 2011
23. Natural Gas and the environment , <http://www.naturalgas.org>
24. Biodiesel basics , <http://biodiesel.org>
25. ICS / OCIMF / IAPH , “International Safety Guide for Oil Tankers and Terminals” ISGOTT , Fifth Edition 2010
26. National Oilheat Research Alliance , “A guide to Fuel Performance” , Alexandria , August 2004
27. Lloyd’s Register Technical Association , “The Role of the Homogenizer in Modern Shipping” , London , 2006
28. ICS , Ship to Ship Transfer Guide,
29. CJA Marine Services , “Guidelines for Bunker Surveyors” , Singapore
30. BIMCO & IBIA , “Bunkering Guide”
31. International Standard , ISO 13739:2010 – Petroleum Products – Procedures for transfer of bunkers to vessels , Fifth Edition 2010 , Geneva
32. International Standard , ISO 4512:2000 , Petroleum and liquid petroleum products -- Equipment for measurement of liquid levels in storage tanks -- Manual methods , 2000 , Geneva
33. International Standard , ISO 5024:1999 Petroleum liquids and liquefied petroleum gases -- Measurement -- Standard reference conditions , 1999 , Geneva
34. International Standard , ISO 4266:2002 Petroleum and liquid petroleum products -- Measurement of level and temperature in storage tanks by automatic methods , 2002, Geneva
35. International Standard , ISO 4268:2000 Petroleum and liquid petroleum products -- Temperature measurements -- Manual methods , 2000, Geneva
36. International Standard , ISO/NP 4267 Petroleum and liquid petroleum products -- Calculation of oil quantities, 1988, Geneva
37. International Standard , ISO/DIS 91 Petroleum and related products -- Temperature and pressure volume correction factors (petroleum measurement tables) and standard reference conditions , 1992 , Geneva
38. International Standard , ISO 91-1:1992 Petroleum measurement tables -- Part 1: Tables based on reference temperatures of 15 degrees C and 60 degrees F , 1992 , Geneva
39. International Standard , ISO 3171:1988 Petroleum liquids -- Automatic pipeline sampling , 1988 , Geneva
40. International Standard , ISO 3170:2004 Petroleum liquids -- Manual sampling , 2004, Geneva
41. IMO MEPC.1/Circ.508 Bunker Delivery Note and Fuel Oil Sampling

42. American Petroleum Institute, Manual of Petroleum Measurement Standards, Chapter 8 – Sampling, Washington D.C., Reaffirmed Edition 2010.
43. American Society for Testing and Materials (ASTM), D5842 Standard Practice for Sampling and Handling of Fuels for Volatility Measurement , 2000 , Philadelphia.
44. American Society for Testing and Materials (ASTM), D1298 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, 1999, Philadelphia.
45. American Society for Testing and Materials (ASTM), D445 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity), 2004, Philadelphia.
46. American Society for Testing and Materials (ASTM), D97 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, 2004, Philadelphia.
47. American Society for Testing and Materials (ASTM), D4294 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy - Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, 2003, Philadelphia.
48. American Society for Testing and Materials (ASTM), D93 Standard Test Methods for Flash Point by Pensky - Martens Closed Cup Tester, 2002, Philadelphia.
49. American Society for Testing and Materials (ASTM), D6304 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2004, Philadelphia.
50. American Society for Testing and Materials (ASTM), D95 Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation, 1999, Philadelphia.
51. American Society for Testing and Materials (ASTM), D4870 Standard Test Method for Determination of Total Sediment in Residual Fuels, 2004, Philadelphia.
52. American Society for Testing and Materials (ASTM), D4530 Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method), 2003, Philadelphia.
53. American Society for Testing and Materials (ASTM), D482 Standard Test Method for Ash from Petroleum Products, 2003, Philadelphia.
54. American Society for Testing and Materials (ASTM), D664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2004, Philadelphia.
55. American Society for Testing and Materials (ASTM), D5705 Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Sulfide in the Vapor Phase Above Residual Fuel Oils, 2003, Philadelphia.

56. Energy Institute, IP501 Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorus in residual fuel oil by ashing, fusion and inductively coupled plasma emission spectrometry, 2005, London.
57. American Society for Testing and Materials (ASTM), D2500 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2002, Philadelphia.
58. American Society for Testing and Materials (ASTM), D86 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, 2004, Philadelphia.
59. American Society for Testing and Materials (ASTM), D4737 Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation, 2003, Philadelphia.
60. American Society for Testing and Materials (ASTM), D4868 Standard Test Method for Estimation of Net and Gross Heat of Combustion of Burner and Diesel Fuels, 2000, Philadelphia.
61. American Society for Testing and Materials (ASTM), D6079 Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR), 2004, Philadelphia.
62. American Society for Testing and Materials (ASTM), D4740 Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test, 2004, Philadelphia.
63. <http://www.anton-paar.com/be-en/>
64. <http://www.kittiwake.com/bunker-fuel-testing-analysis>
65. American Society for Testing and Materials (ASTM), D7042 Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity), 2004, Philadelphia.
66. <http://www.orbinstruments.com/index.shtml>
67. <http://www.perkinelmer.com>
68. www.spectro.com
69. www.nanonord.dk
70. <http://www.insatechmarine.com>

Παράρτημα

Συμπληρωματικές εικόνες από το 2^ο κεφάλαιο

OUR REF :
YOUR REF : N/A

TIME LOG

VESSEL : THERMAIKOS
TERMINAL/PORT : N/A / KALOI LIMENES ANCHORAGE

CARGO : HFO 380 cst H.S.

1. TIMES

DATE	HOUR	EVENT
3-Jul-2015	19:00	VESSEL ARRIVED
3-Jul-2015	19:00	VESSEL ANCHORED
3-Jul-2015	19:50	BUNKER BARGE ALONGSIDE
3-Jul-2015	19:00	COMMENCED OPENING BARGE SURVEY
3-Jul-2015	19:20	COMPLETED OPENING BARGE SURVEY
3-Jul-2015	19:55	INSPECTOR ON BOARD
3-Jul-2015	20:00	COMMENCED OPENING VESSEL SURVEY
3-Jul-2015	20:15	BUNKER HOSE(S) CONNECTED
3-Jul-2015	20:15	COMPLETED OPENING VESSEL SURVEY
3-Jul-2015	20:25	COMPLETED OPENING CALCULATIONS
3-Jul-2015	20:45	COMMENCED BUNKERING OPERATIONS
3-Jul-2015	23:50	COMPLETED BUNKERING OPERATIONS
3-Jul-2015	23:50	COMMENCED CLOSING VESSEL SURVEY
4-Jul-2015	0:05	COMPLETED CLOSING VESSEL SURVEY
4-Jul-2015	0:05	COMMENCED CLOSING BARGE SURVEY
4-Jul-2015	0:10	COMPLETED CLOSING BARGE SURVEY
4-Jul-2015	0:15	COMPLETED CLOSING CALCULATIONS
4-Jul-2015	0:10	BUNKER HOSE DISCONNECTED
4-Jul-2015	0:20	DOCUMENTS SIGNED
4-Jul-2015	0:25	BUNKER BARGE DEPARTED
4-Jul-2015	0:25	INSPECTOR DISEMBARKED

Time Log - Page 1

FOR Surveyor

FOR BARGE

FOR VESSEL

ITS-BS-2010-K1 (15-NOV-10)

Εικόνα Π.2.1. Time Log Form Example

**ΣΤΑΘΜΟΙ ΕΦΟΔΙΑΣΜΟΥ ΠΛΟΙΩΝ
ΔΙΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ**
ΑΚΤΗ ΜΙΑΟΥΛΗ 53 - 55 ΠΕΙΡΑΙΑΣ 185 36
ΤΗΛ.: 210 4293160 (12 ΓΡΑΜΜΕΣ)
Α.Φ.Μ.: 094012809 - Δ.Ο.Υ. ΜΕΓΑΛΩΝ ΕΠΙΧ/ΣΕΩΝ
Α.Μ.Α.Ε.: 6897/02/Β/96/777
FAX: 210 4293345 - 210 4293742
E-mail: seka@seka.gr

SEKA S.A.
BUNKERING STATIONS
PH.: +30210 4293160
FAX: +30210 4293345 - +30210 4293742
E-mail: seka@seka.gr

A.Y.O. ΠΟΛ. 1083/2003



V.A.T. REG. No EL 094012809

ΣΕΙΡΑ ΑΡ

0134

Πράσινο: Λογιστήριο
Ροζ: Πλοίαρχος
Μπλε: Αρχείο - Στέλεχος

**ΣΤΑΘΜΟΣ ΚΑΛΩΝ ΛΙΜΕΝΩΝ
STATION KALI LIMENES**
PH: 28920 22483 - FAX: 28920 97503
E-mail: seka_kl@otenet.gr

ΔΕΛΤΙΟΝ ΑΠΟΣΤΟΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΤΡΑΝΖΙΤΟ
BUNKER DELIVERY RECEIPT

Δ/Ξ ΝΕΔΑ
M/T NEDA

ΦΟΡΤΩΘΕΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΔΟΘΕΝ ΕΙΔΟΣ / ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΤΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ / ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΑΡΑΔΟΘΕΝΤΑ
LOADED AND DELIVERED GRADE / TYPICAL AVERAGE SPECIFICATIONS / SAMPLES DELIVERED

Receiving vessel: (Όνομα πλοίου)	THERMAIKOS	Delivery date: (Ημερομηνία παράδοσης)	03/07/2015
Imo number: (Ταυτότητα)	9114189	Along side: (Πλευρίση)	19:50
Flag: (Σημαία)	CYPRUS	Hose connected: (Σύνδεση)	20:15
Delivery port: (Λιμάνι παράδοσης)	ΚΑΛΟΙ ΛΙΜΕΝΕΣ	Commenced pumping: (Εναρξη)	20:45
Bound for: (Όνομα προμηθευτή)	SEKA S.A	Completed pumping: (Πέρασ)	23:50
Delivered by: (Παραδίδει μέσω)	BARGE	Hose disconnected: (Αποσύνδεση)	04/07/2015 00:10
		Departure: (Αναχώρηση)	00:25

Description Product delivery	Litres Net @ 15° C	Metric tons (3 decimal)
ΜΑΖΟΥΤ FUEL OIL 380 CST <input checked="" type="checkbox"/>	311,682 m ³	299,994 mt
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ GAS OIL <input type="checkbox"/>		
ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ LUBRICANTS <input type="checkbox"/>		
ΠΟΣΟΤΗΣ ΟΛΟΓΡΑΦΩΣ QUANTITY FULLY WRITTEN		

SPECIFICATIONS	GRADES (FUEL OIL LIMITS)	GRADES (GAS OIL LIMITS)
Kinematic viscosity @ 50° C	380 cst	κ
Density in Kg/m ³ @ 15° per ISO 3675	0,9625	
Sulphur content in (% m/m) per ISO 8754	3.30	

SAMPLE SEAL NUMBERS		
Receiving Vessels:	0002509	0002510
Barge:	0002519	0002520
Remarks: Water test effected		

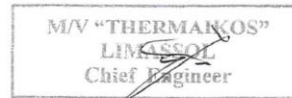
Received the above in good condition.
Also received two representative drip samples each grade collected from ship manifold whilst bunkering.
Page 1: Administration. Page 2: Barge. Page 3: Received vessel. Page 4: Receiving vessel.
Fuel oil supplied is in conformity with Marpol regulation 14 (1) or (4)(a) and regulation 18 (1)

Remarks: Quantity and quality accepted according to customs house measurements and analysis sheet.
(Ποσότητα και ποιότητα αποδεχτές σύμφωνα με τις μετρήσεις & τις αναλύσεις του τελωνείου).

Suppliers stamp and signature
Σφραγίδα και υπογραφή αντιπροσώπου



Vessels stamp
Σφραγίδα πλοίου



Signature chief engineer / Master
Υπογραφή μηχανικού ή καπετάνιου

Εικόνα Π.2.2. Bunker Delivery Receipt Example

OUR REF :
YOUR REF : N/A

BUNKER SURVEY - VESSEL MEASUREMENTS

VESSEL : THERMAIKOS CARGO : HFO 380 cst H.S.
TERMINAL/PORT: N/A / KALOI LIMENES ANCHORAGE

1. VESSEL HISTORY FROM CHIEF ENGINEER

BUNKER TYPE	: HFO 380 cst H.S.	AVERAGE BUNKER CONSUMPTION PER DAY
LAST PORT OF CALL	: MISURATA	AT SEA : METRIC TONS
SAILING - DATE	: TIME :	IN PORT : METRIC TONS
BUNKERS ON DEPARTURE	: METRIC TONS	AT ANCHOR : METRIC TONS

2. INSPECTION (ARRIVAL)

VESSEL'S TANK	INNAGES METERS	G.O.V. M3	TEMP. °C	V.C.F. T54B - 1980	G.S.V. M3	DENSITY @ 15°C	M. TONS (AIR)
4F (P)	EMPTY						
4F (S)	EMPTY						
4A (P)	EMPTY						
4A (S)	EMPTY						
SERVICE	7,350	104,050	76,0	0,9577	99,649	0,9850	98,044
SETTLING	5,130	75,200	75,0	0,9584	72,072	0,9850	70,911
OVERFLOW	EMPTY						

TOTALS	G.O.V. = 179,250	G.S.V. = 171,720	M.T. = 168,955
DATE : 3-Jul-2015	TIME : 20:15	DRAFT FWD : 5,00 M	DRAFT AFT : 7,00 M

3. INSPECTION (DEPARTURE)

VESSEL'S TANK	INNAGES METERS	G.O.V. M3	TEMP. °C	V.C.F. T54B - 1980	G.S.V. M3	DENSITY @ 15°C	M. TONS (AIR)
4F (P)	EMPTY						
4F (S)	EMPTY						
4A (P)	3,430	158,000	38,0	0,9837	155,425	0,9625	149,425
4A (S)	3,430	157,200	38,0	0,9837	154,638	0,9625	148,669
SERVICE	7,350	104,050	76,0	0,9577	99,649	0,9850	98,044
SETTLING	5,210	76,200	75,0	0,9584	73,030	0,9850	71,854
OVERFLOW	EMPTY						

TOTALS	G.O.V. = 495,450	G.S.V. = 482,741	M.T. = 467,992
DATE : 4-Jul-2015	TIME : 0:05	DRAFT FWD : 5,10 M	DRAFT AFT : 7,50 M

4. CALCULATION SUMMARY AND ADDITIONAL COMMENTS

TOTAL CALCULATED QUANTITY MEASURED FOR BUNKER TRANSFER	299,037 METRIC TONS
VESSEL'S CONSUMPTION QUANTITY DURING BUNKER OPERATIONS	0,000 METRIC TONS
TOTAL CALCULATED QUANTITY RECEIVED FOR BUNKER TRANSFER	299,037 METRIC TONS
TRIM CORRECTION APPLIED ON ARRIVAL : YES	TRIM CORRECTION APPLIED ON DEPARTURE : YES

FOR Surveyor
Vessel Measurements 1

FOR VESSEL
ITS-BS-2010-K1 (15-NOV-10)

Εικόνα Π.2.3. Vessel Measurements Form Example

OUR REF :
YOUR REF : N/A

BUNKER SURVEY - BARGE MEASUREMENTS

BARGE : NEDA CARGO : HFO 380 cst H.S.
TERMINAL/PORT : N/A / KALOI LIMENES ANCHORAGE

1. BARGE HISTORY FROM TANKERMAN / OPERATOR

BUNKER TYPE : HFO 380 cst H.S.
LAST PORT OF CALL :
SAILING - DATE : TIME :
QUANTITY ON DEPARTURE : METRIC TONS

2. INSPECTION (ARRIVAL)

VESSEL'S TANK	INNAGES METERS	G.O.V. M3	TEMP. °C	V.C.F. T54B - 1980	G.S.V. M3	DENSITY @ 15°C	M. TONS (AIR)
1C	2,410	114,859	39,0	0,9829	112,895	0,9625	108,537
2C	4,190	203,687	39,0	0,9829	200,204	0,9625	192,476
3C	4,110	166,483	39,0	0,9829	163,636	0,9625	157,320
4C	4,130	200,756	39,0	0,9829	197,323	0,9625	189,706
5C	4,120	200,268	39,0	0,9829	196,843	0,9625	189,245

TOTALS G.O.V. = 886,053 G.S.V. = 870,901 M.T. = 837,284
DATE : 3-Jul-2015 TIME : 19:20 DRAFT FWD : 2,50 M DRAFT AFT : 3,50 M

3. INSPECTION (DEPARTURE)

VESSEL'S TANK	INNAGES METERS	G.O.V. M3	TEMP. °C	V.C.F. T54B - 1980	G.S.V. M3	DENSITY @ 15°C	M. TONS (AIR)
1C	EMPTY					0,9625	
2C	4,190	203,687	39,0	0,9829	200,204	0,9625	192,476
3C	EMPTY					0,9625	
4C	2,550	165,422	39,0	0,9829	162,593	0,9625	156,317
5C	4,120	200,268	39,0	0,9829	196,843	0,9625	189,245

TOTALS G.O.V. = 569,377 G.S.V. = 559,641 M.T. = 538,038
DATE : 4-Jul-2015 TIME : 0:10 DRAFT FWD : 2,00 M DRAFT AFT : 3,00 M

4. CALCULATION SUMMARY AND ADDITIONAL COMMENTS

BARGE'S MEASURED QUANTITY ON ARRIVAL 837,284 METRIC TONS
BARGE'S MEASURED QUANTITY ON DEPARTURE 538,038 METRIC TONS
TOTAL CALCULATED QUANTITY DELIVERED FOR BUNKER TRANSFER 299,246 METRIC TONS
TRIM CORRECTION APPLIED ON ARRIVAL : YES TRIM CORRECTION APPLIED ON DEPARTURE : YES

FOR Surveyor
Barge Measurements 1

FOR BARGE

FOR VESSEL

ITS-BS-2010-K1 (15-NOV-10)

OUR REF :
YOUR REF : N/A

SAMPLE RECEIPT

VESSEL : THERMAIKOS DATE : 3-Jul-2015
TERMINAL/PORT : N/A / KALOI LIMENES ANCHORAGE

1. SAMPLES TAKEN DURING BUNKERING OPERATIONS				
	SAMPLE # 1	SAMPLE # 2	SAMPLE # 3	SAMPLE # 4
BUNKER GRADE	HFO 380 cst H.S.			
NAME OF BARGE	NEDA			
TANK NUMBER				
SAMPLING METHOD	CONTINUOUS DRIP			
SAMPLING POINT	VESSEL MANIFOLD			
QUANTITY OF SAMPLE	3 x 0.5 ltr			

2. SAMPLE SEAL NUMBERS				
	SAMPLE # 1	SAMPLE # 2	SAMPLE # 3	SAMPLE # 4
RETAINED BY CHIEF ENGINEER	D 603159			
RETAINED BY SUPPLIER	D 603191			
RETAINED BY SURVEYOR / LR				
EXTRA RETAINED BY Cargospec	D 603102			
SAMPLE FROM SUPPLIER TO C/E	7449514			
NAME OF BARGE	NEDA			
STAMP / SIGNATURE / NAME OF SUPPLIER'S REPRESENTATIVE				

3. FOR LABORATORY USE ONLY				
	SAMPLE # 1	SAMPLE # 2	SAMPLE # 3	SAMPLE # 4
BUNKER GRADE				
SEAL NUMBER				
SEAL INTACT (YES / NO)				
LAB SAMPLE NUMBER				
SIGNED BY SUPPLIER (YES / NO)				
LOG IN : SIGNATURE				
LOG IN : DATE				

4. ADDITIONAL INFORMATION AND COMMENTS
FIELD COPY SIGNED & STAMPED

FOR Surveyor
Sample Receipt

FOR VESSEL
ITS-BS-2010-K1 (15-NOV-10)

		Contract no.:	
Vessel's name:		Bunkering Date:	
Barge / Pier name:		Vessel's Registration No.:	
Supplier:	Grade:	Quantity:	
Sampling Method (mark with X as appropriate):			
Continuous drip: []	Composite T-M-B: []	Other specify: []	
Seals number used:			
Vessel:	Supplier:	Laboratory:	ANNEX VI:
Remarks:		Port or Location:	
<u>Vessel's Representative</u>		<u>Supplier's Representative</u>	
		<u>Surveyor</u>	
Name, Rank and Signature		Name and Signature	
		Name and Signature	

Εικόνα Π.2.6. Sample Label Example

SAFETY DATA SHEET

Date of Issue 12.10.2014

**Marine Distillate Fuel
DMA**

**1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION
AND OF THE COMPANY UNDERTAKING**

Identification of substance/preparation
DMA

Alternative names: Marine Gas Oil, MGO, Gas Oil

Application
- Fuel for diesel engines or heating/boiler plant.

Company Identification
"Black Sea Tugs Company Ltd"
353900
Novorossiysk
Russia
Off 1103, 1 Svobody str.
Emergency Telephone Number
+7 8617 70-74-01

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical Composition
- Complex mixture of middle distillate hydrocarbons, with carbon numbers in C10 to C28 range.
- Performance enhancing additives may be included.
- Fuels, diesel. EINECS No: 269-822-7, CAS No: 68334-30-5, Xn, N
- Cracked components containing polycyclic aromatic hydrocarbon compounds may be present.
- R40 Limited evidence of a carcinogenic effect
- R65 Harmful: may cause lung damage if swallowed
- R66 repeated exposure may cause skin dryness or cracking
- R51 / 53 Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

3. HAZARDS IDENTIFICATION

- Harmful if swallowed – aspiration hazard
- This material may contain significant quantities of polycyclic aromatic hydrocarbons (PCA's), some of which have been shown by experimental studies to induce skin cancer.
- Repeated exposure may cause skin dryness or cracking
- High Pressure Applications
- Injections through the skin resulting from contact with the product at high pressure constitute a major medical emergency.
- See 'Medical Advice' under First-Aid Measures, Section 4 of this Safety Data Sheet.
- Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

4. FIRST-AID MEASURES

Eyes
- Wash eye thoroughly with copious quantities of water, ensuring eyelids are held open. Obtain medical advice of any pain or redness develops or persists.

Skin
- Wash skin thoroughly with soap and water as soon as reasonably practicable. Remove heavily contaminated clothing and wash underlying skin through the skin.
- Medical advice must be obtained urgently if product under high pressure has been injected through the skin.

Ingestion
- If contamination of the mouth occurs, wash out thoroughly with water.
- If larger amounts are swallowed, do not induce vomiting; transport casualty together with the product container, its label or the safety data sheet urgently to hospital.


Inhalation
- If inhalation of mists, fumes or vapour causes irritation to the nose or throat, or coughing, remove to fresh air. If symptoms persist obtain medical advice.

Medical Advice
- Treatment should in general be symptomatic and directed to relieving any effects.

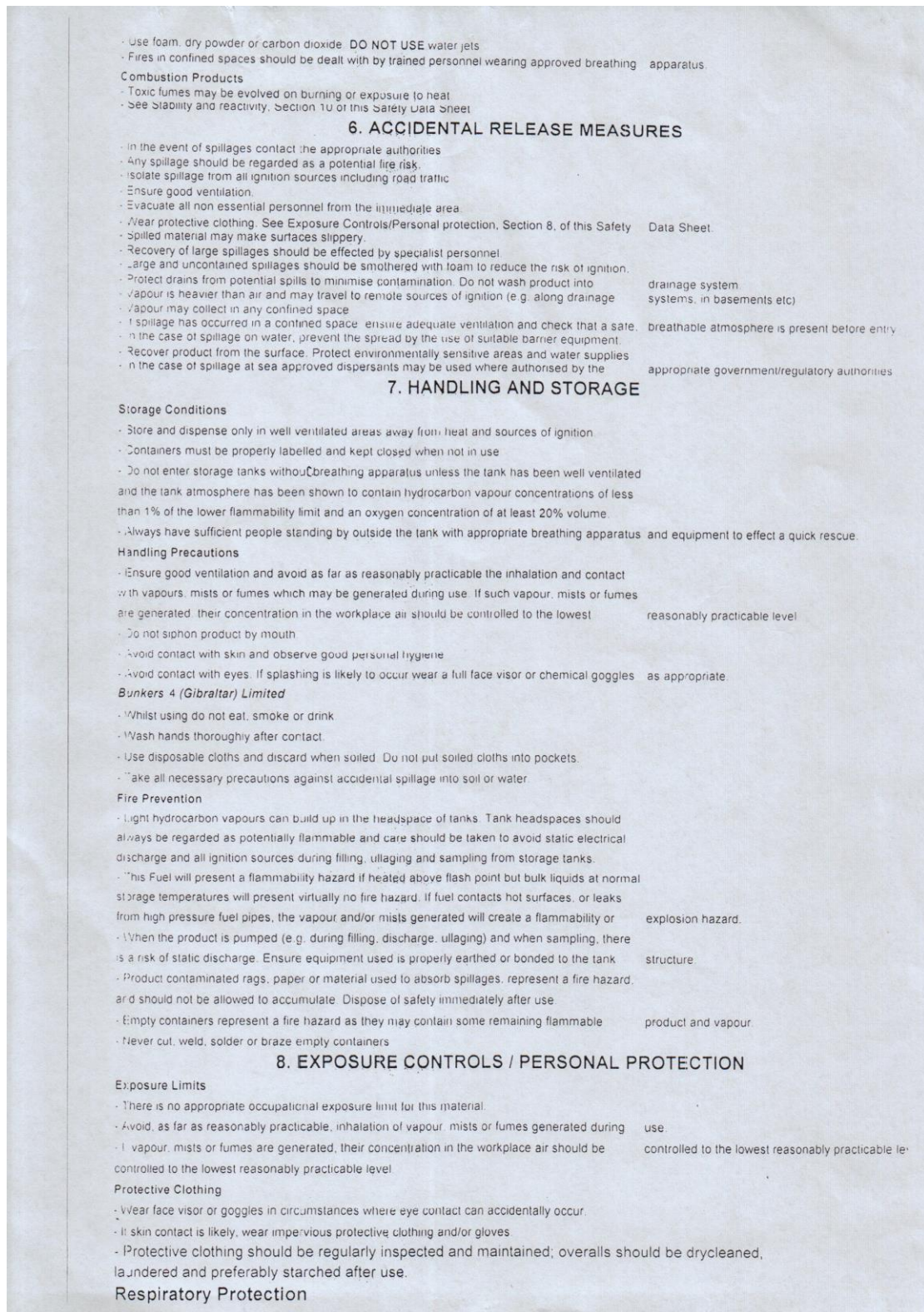
High Pressure Applications
- Injections through the skin resulting in contact with the product at high pressure constitute a major medical emergency.
- Injuries may not appear serious at first but within a few hours tissue becomes swollen, discoloured and extremely painful with extensive subcutaneous necrosis. Surgical exploration should be undertaken without delay. Thorough and extensive debridement of the wound and underlying tissue is necessary to minimise tissue loss and prevent or limit permanent damage.
- Note that high pressure may force the product considerable distances along tissue planes.
- Product can be aspirated on swallowing or following regurgitation of stomach contents, and can cause severe and potentially fatal chemical pneumonitis, which will require urgent treatment.
- Because of the risk of aspiration induction of vomiting and gastric lavage should be avoided.
- Gastric lavage should be undertaken only after endotracheal intubation.
- Monitor for cardiac dysrhythmias.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

- For major fires call the Fire Service. Ensure that an escape path is always available from any fire.



Εικόνα Π.2.7. 1^η σελίδα Material Safety Data Sheet για Distillate Marine Fuel



Εικόνα Π.2.8. 2^η σελίδα Material Safety Data Sheet για Distillate Marine Fuel

SAFETY DATA SHEET
Date of Issue 19 December 2014

Era LTD.

**Marine Residual Fuel Oil
RMG to RMK**

**1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION
AND OF THE COMPANY UNDERTAKING**

Identification of substance/preparation
Marine Residual Fuel Oil
RMA to RMK
Alternative names: Bunker C

Application
- Fuel for industrial, marine and commercial boilers and furnaces
- Fuel for low and medium speed diesel engines.

Company Identification
Era Ltd.
31, Gubernskogo str.
Novorossiysk
Russia
353900

Emergency Telephone Number
+7 8617 72-06-76

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS


Chemical Composition
Fuel oil, residual. EINECS No: 270-675-6, CAS No: 68476-33-5

Hazardous Components
- Hydrogen Sulphide (H₂S), an extremely toxic and highly flammable gas, and other flammable light hydrocarbon gases may collect in vapour spaces where product is stored.
- Polycyclic aromatic hydrocarbons (PCA's) will be present, some of which have been shown by experimental studies to induce skin cancer.

3. HAZARDS IDENTIFICATION

- Contact with hot product may cause burns.
- May cause cancer, classified as a category 2 carcinogen.
- This material may contain significant quantities of polycyclic aromatic hydrocarbons, some of which have been shown by experimental studies to induce skin cancer.
- Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.
- Hazardous concentrations of hydrogen sulphide (H₂S) gas can accumulate in storage and rundown tanks, marine vessel compartments, sump pits or other confined spaces. When opening valves, hatches and dome covers, stand upwind, keep face as far from the opening as possible and avoid breathing any gases or vapours. When exposure concentrations are unknown and respiratory protection is not used, personal H₂S warning devices should be worn. These devices should not be relied on to warn of life threatening concentrations. H₂S fatigues the sense of smell rapidly. The rotten egg odour of H₂S disappears quickly, even though high concentrations are still present.
- It is recommended that all exposures to this product be minimised by strictly adhering to recommended occupational control procedures to avoid any potential adverse health effects.
- During cleaning of engines, components and boilers there is a risk of inhalation of ash from combustion which may contain potentially harmful components such as vanadium and other heavy metal oxides. This may cause irritation of the respiratory tract and possibly, difficulty in breathing.

ERA LTD.



Εικόνα Π.2.9. 1^η σελίδα Material Safety Data Sheet για Residual Marine Fuel

- Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

4. FIRST-AID MEASURES

Eyes

- Wash eye thoroughly with copious quantities of water, ensuring eyelids are held open. Obtain medical advice if any pain or redness develops or persists.
- If hot material enters the eye, flood immediately with cold water to dissipate the heat, if possible ensuring eyelids are held open. Take the casualty to hospital for examination and treatment without delay.

Skin

- Wash skin thoroughly with soap and water as soon as reasonably practicable. Remove heavily contaminated clothing and wash underlying skin.
- If hot product causes burns, the affected area should be flooded immediately with, or immersed in cold water for 10 minutes, or longer if pain persists. Burns should be covered with clean cotton or gauze, and the casualty taken to hospital as soon as possible for examination and treatment.
- Never use gasoline, kerosene or other solvents to remove fuel oil from skin or clothing.
- Medical advice must be obtained urgently if product under high pressure has been injected through the skin.

Ingestion

- If contamination of the mouth occurs, wash out thoroughly with water.
- Except as a deliberate act, the ingestion of large amounts of product is unlikely. If it should occur, do not induce vomiting; obtain medical advice.

Inhalation

- If inhalation of mists, fumes or vapour causes irritation to the nose or throat, or coughing, remove to fresh air. If symptoms persist obtain medical advice.

Exposure to Hydrogen Sulphide

- Casualties suffering ill effects as a result of exposure to hydrogen sulphide should be immediately removed to fresh air and medical assistance obtained without delay.
- Unconscious casualties must be placed in the recovery position. Monitor breathing and pulse rate and if breathing has failed, or is deemed inadequate, respiration must be assisted, preferably by the mouth to mouth method.
- Administer external cardiac massage if necessary. Seek medical attention immediately.
- It is advisable that all who are engaged in operations in which contact with H₂S may reasonably be anticipated, should be trained in the techniques of emergency resuscitation and in the care of an unconscious patient.
- If ingested, do not induce vomiting.
- Inhalation of hydrogen sulphide may cause central respiratory depression leading to coma and death.
- It is irritant to the respiratory tract causing chemical pneumonitis and pulmonary oedema. The onset of pulmonary oedema may be delayed for 24 to 48 hours. Treat with oxygen and ventilate as appropriate. Administer broncho-dilators if indicated and consider administration of corticosteroids. Keep casualty under surveillance for 48 hours in case pulmonary oedema develops.

High Pressure Applications

- Injections through the skin resulting in contact with the product at high pressure constitute a major medical emergency. Injuries may not appear serious at first but within a few hours tissue becomes swollen, discoloured and extremely painful with extensive subcutaneous necrosis.
- Surgical exploration should be undertaken without delay. Thorough and extensive debridement of the wound and underlying tissue is necessary to minimise tissue loss and prevent or limit permanent damage. Note that high pressure may force the product considerable distances along tissue planes.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

- For major fires call the Fire Service.
- Ensure that an escape path is always available from any fire.
- Use foam, dry powder or carbon dioxide.
- **DO NOT USE** water jets. Avoid spraying directly into storage containers because of the danger of boil-over.
- Fires in confined spaces should be dealt with by trained personnel wearing approved breathing

ERA LTD.

Εικόνα Π.2.10. 2^η σελίδα Material Safety Data Sheet για Residual Marine Fuel