

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Monika Nikolajevė

**ALTERNATYVIŲ DEGALŲ PANAUDOJIMO JŪRŲ
TRANSPORTE TYRIMAS**

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos
magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovė: prof. dr. T. Paulauskienė

Klaipėda, 2020

Klaipėdos Universitetas
Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas
Inžinerijos katedra
Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos magistro baigiamasis darbas

ALTERNATYVIŲ DEGALŲ PANAUDOJIMO JŪRŲ TRANSPORTE TYRIMAS RESEARCH ON THE USE OF ALTERNATIVE FUELS FOR MARINE APPLICATIONS

Autorė M. Nikolajevė
Darbo vadovė prof. dr. T. Paulauskienė

ANOTACIJA

Didėjanti pasaulio populiacija, o tuo pačiu ir pasaulio prekyba, kurios didžioji dauguma vyksta jūromis, veda prie milžiniško šiam vandens transportui kuro kiekio suvartojimo ir emisijų į atmosferą didėjimo, kas neabejotinai prisideda prie klimato kaitos ir kelia pavojų globaliam klimato stabilumui. Visa tai verčia griežtinti reikalavimus jūrų transporto degalams ir ieškoti šiltnamio efektą sukeliančių dujų (ŠESD) mažinimo būdų. Vienas iš jų yra alternatyvių degalų naudojimas. Siekiant kuo didesnę įprastinio kuro dalį pakeisti atsinaujinančiais alternatyviais degalais siūlomi metanolis ir biodyzelinas bei jų mišiniai su dyzelinu. Šie komponentai plačiai naudojami dėl jų gamybos paprastumo ir draugiškumo aplinkai. Biodyzelino ir metanolio maišymas su dyzelinu yra ribotas, kas skatina ieškoti sudėtingų daugiakomponenčių mišinių panaudojimo jūrų transporte galimybių.

Šiame darbe, siekiant kuo didesnę jūrinio dyzelino dalį pakeisti iš atsinaujinančiųjų šaltinių gaunamais komponentais, kaip alternatyva jūriniam kurui, buvo tiriami skirtingų proporcijų jūrinio dyzelino, metanolio ir biodyzelino mišiniai su homogeniškumą gerinančiais priedais – dodekanoliu ir 2-etilheksil nitratu. Taip pat darbe atlikta tiriamų mišinių lyginamoji analizė su jūrinio kuro standartu ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodai“, įvertinta procentinė komponentų įtaka tokiems degalų parametrams kaip tankis, klampis, šilumingumas, drumstimosi temperatūra, pliūpsnio temperatūra, distiliacijos charakteristikos ir cetaninis indeksas, pateiktos praktinės rekomendacijos dėl galimybės naudoti šiuos mišinius kaip alternatyvius jūrų transporto degalus.

Raktiniai žodžiai: alternatyvūs degalai, jūrų transportas, biodyzelino-metanolio mišiniai, jūrinis dyzelinas.

TURINYS

ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1. Jūrų transporto degalų teisinis reguliavimas	6
1.2. Tradicinių jūrinių degalų lyginamoji analizė	10
1.3. Alternatyvių jūrinių degalų ir technologijų analizė	12
1.4. CO ₂ ir NO _x emisijų tradiciniuose ir alternatyviuose degaluose lyginamoji analizė.....	25
1.5. Jūrinių degalų mišinių ir jų priedų lyginamoji analizė	26
2. TYRIMŲ METODAI	32
2.1. Tyrimo objektas	32
2.2. Tyrimo metodai.....	33
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	39
3.1. Tankio tyrimo rezultatai.....	39
3.2. Kinematinės klampos tyrimo rezultatai	40
3.3. Šilumingumo tyrimo rezultatai	42
3.4. Plūpsnio temperatūros tyrimo rezultatai	43
3.5. Drumstimosi temperatūros tyrimo rezultatai	45
3.6. Distiliacinių charakteristikų tyrimo rezultatai	46
3.7. Cetaninio indekso skaičiavimo rezultatai	49
IŠVADOS	51
LITERATŪROS SĄRAŠAS	52
SUMMARY	58
PRIEDAI	59

IVADAS

Jūrų transportas yra nepaprastai svarbus pasaulinei prekybai, nes daugiau kaip 80 % pasaulinės prekybos vyksta jūra (Svanberg, 2018). Tuo tarpu jūrų transportas kasmet išmeta apie 3 % viso su žmogaus veikla susieto CO₂ kiekio (DNV GL, 2019), o Pasaulinės sveikatos organizacijos duomenimis kasmet nuo oro taršos miršta apie 7 mln. žmonių ir tai kelia nerimą visuomenei (Shell Outlook, 2019).

Klaipėdos jūrų uoste taip pat stebima pervežamų krovinių didėjimo tendencija. 2019 metais viršijęs 46 mln. tonų krovinių apyvartą, mūsų uostas trečius metus iš eilės tapo lyderiu tarp Baltijos šalių uostų. Taip pat jau dabar žinoma, kad 2020 m. atplauksiančių laivų ir turistų skaičius viršys visus ankstesnius rekordus (Klaipėdos uostas, 2019). Vandens transportui reikalingi milžiniški kuro kiekiai, o tai tiesiogiai susiję su oro tarša.

Pastaraisiais metais laivybos pramonė vis labiau jaučia spaudimą veikti pagal Paryžiaus susitarimą ir mažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų. Be to, valdžios institucijos vis dažniau atkreipia dėmesį į NO_x, SO_x, kietųjų dalelių ir kitų kenksmingų medžiagų emisijas vietos lygmeniu. Tikimasi, kad didelis išmetamųjų teršalų kiekio mažinimas, kuris turi būti pasiektas per artimiausius dešimtmečius, skatins intensyvią alternatyvių degalų ir inovatyvių technologijų, mažinančių aplinkos taršą, plėtrą.

Įprastinis kuras, kurio pagrindą sudaro angliavandeniliai, yra laikomas greitai išsekvojančiu ir kenksmingu aplinkai, nes išleidžia į atmosferą nuodingas chemines medžiagas. Tuo tarpu alkoholių ir biodyzelino panaudojimas tradiciniuose degaluose tampa perspektyviausiais alternatyviais degalais dėl savo gamybos paprastumo ir draugiškumo aplinkai. Atlikti tyrimai parodė, kad naudojant alternatyvius degalus, tokius kaip alkoholiai ir biodyzelinas, būtų galima sumažinti ne tik dyzelino sunaudojimą, bet ir teršalų, ypač išmetamų kietųjų dalelių, kiekį (Erdiwansyah et al, 2019).

Biodyzeline yra minimalus sieros ir aromatinių junginių kiekis, jis pasižymi aukšta pliūpsnio temperatūra, geresniu vidaus variklio sutepimu, aukštesniu cetaniniu skaičiumi, gera biodegradacija ir mažu toksiškumu (Huseini et al, 2020; Marone et al, 2020). Alkoholių, tokių kaip metanolis, naudojimas biodyzelino mišiniuose labai praktiškas, kadangi jie lengvai susimaišo su grynu biodyzelinu (Hajba et al., 2011). Paprastai anglis, gamtinės dujos ir biomasė, tokios kaip mediena, žemės ūkio liekanos ir mikrodumbliai, yra pagrindinės žaliavos gaminant metanolį. Tarp visų alternatyvių degalų komponentų metanoliiui buvo skirta daugiausiai dėmesio dėl jo gausaus žaliavų šaltinių ir mažų gavybos sąnaudų.

Alkoholio priedai padeda sumažinti biodyzelino klampumą ir tankį, kurie yra didesni lyginant su standartiniu mineraliniu dyzelinu. Dyzeliniuose varikliuose alkoholių priedai pagerina degimo efektyvumą, išskiria mažiau išmetamųjų dujų. Metanolis turi apie 30 % daugiau deguonies,

palyginti su naftos pagrindu pagamintu dyzelinu, kas padeda dyzeliniam varikliui pasiekti geresnį degalų sudegimą (Yasin et al, 2015; Niculescu et al, 2019).

Biodyzelino gamybos aspektai yra priešaringi, įskaitant žemės naudojimą ir socialinius bei ekonominius klausimus. Tuo tikslu kuriamos naujos biodyzelino kartos. Tuo tarpu jūrų transporto teisiniame reglamentavime nėra apibrėžti leistini biodyzelino naudojimo kiekiai. Manoma, kad visiškai atsisakyti biodyzelino nevertėtų, nes metanolio savybės ženkliai skiriasi nuo tradicinių degalų, todėl siekiant kuo didesnę iškastinio kuro dalį pakeisti atsinaujinančiais komponentais būtina kurti sudėtingesnius – kompleksinius daugiakomponentinius degalus. Iki šiol vis dar ieškoma tinkamiausių mišinių sudėčių, proporcijų, ir juos gerinančių priedų (Svansberg et al, 2018; Hosseinzadeh-Bandbafhaet et al, 2018; Erdiwansyah et al, 2019).

Šio darbo tikslas: įvertinti skirtingų santykių kompleksinių metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių naudojimo galimybes jūrų transporte.

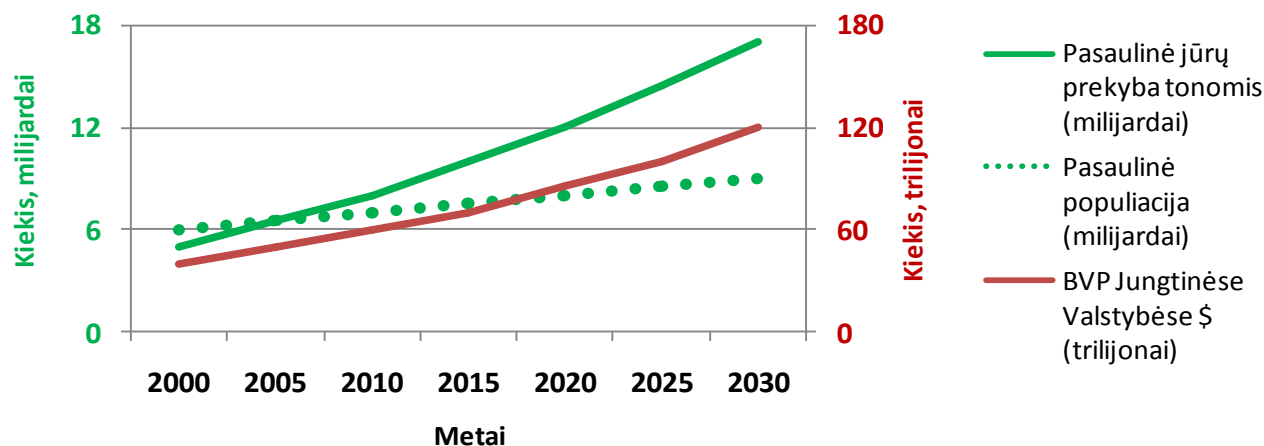
Darbo uždaviniai:

1. Atlikti kompleksinių metanolio, biodyzelino ir dyzelino mišinių bei kitų alternatyvių jūrų transporto degalų bei jų priedų lyginamąją analizę.
2. Ištirti metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių fizikinius ir cheminius parametrus (tankį, kinematinę klampą, šilumingumą, pliūpsnio temperatūrą, drumstimosi temperatūrą, distiliaciją ir cetaninį indeksą) ir palyginti juos su ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodai“ standartu.
3. Pateikti metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių komponavimo rekomendacijas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Jūrų transporto degalų teisinis reguliavimas

2019 metai buvo įtempti jūriniam pasauliui. Per pastaruosius du dešimtmečius laivybos pramonė smarkiai išaugo ir šiuo metu aptarnauja beveik 80 % pasaulinės prekybos (Svasberg et al, 2018). Be jos nebūtų įmanoma importuoti ir eksportuoti maisto produktų ir pagamintų prekių. Šiandien yra daugiau nei 50 000 prekybinių laivų, gabenančių visų rūšių krovinius iš 150 valstybių ir kuriuos aptarnauja daugiau nei milijonas įvairių šalių jūrininkų. Tikimasi, kad 2018–2023 m. pasaulinė jūrų transporto prekyba augs beveik 4% (DNV GL, 2019). Dauguma laivų naudoja naftos pagrindu pagamintus degalus. Šiuo metu laivų kuro deginimas sudaro maždaug 3 % viso žmogaus išmetamo CO₂ kiekio. Prognozuojama, kad 2020 m. laivybos sektoriaus energijos poreikis sieks 314 mln. tonų per metus. Laivai ne tik tampa didesni ir greitesni, bet ir sparčiai didėja jų skaičius (UNCTAD 2019).



1 pav. Pasaulinės jūrinės prekybos, bendrojo vidaus produkto ir gyventojų skaičiaus numatomas padidėjimas 2030 m (ICS, 2019)

Visame pasaulyje oro tarša kelia sveikatos problemas ir veda prie ankstyvos mirties. Pasak Pasaulinės sveikatos organizacijos pateiktais duomenimis kasmet nuo oro taršos miršta apie 7 mln. žmonių (Shell Outlook, 2019). Siekiant to išvengti reikia mažinti azoto oksidų (NO_x), anglies monoksido ir dioksido (CO ir CO₂), sieros dioksido (SO₂), angliavandenių (CH), suodžių ir kitų kietųjų dalelių (PM) koncentracijas laivų išmetamosiose dujose.

Laivyba Baltijos jūroje sudaro apie 15 % viso pasaulio jūrų eismo ir kasmet intensyvėja. Baltijos jūroje nuolat kursuoja apie 2 000 laivų, iš jų 46 % – krovininiai laivai, 14 % – tanklaiviai ir 11 % – keleiviniai laivai (Klaipėdos uostas, 2019).

Klimato pokyčiai, aplinkos degradacija, oro užterštumas ir tikėtino pasaulio gyventojų skaičiaus augimas (1 pav.) stumia iškastinių išteklių pagrįstos ekonomikos perėjimą į ekonomiką pagrįstą biomasėmis. Naujausioje Tarpvyriausybės klimato kaitos komisijos ataskaitoje teigiama, kad norint pasiekti visuotinio atšilimo tikslą – 1,5 ° C, iki 2030 m. išmetamo CO₂ kiekis turi būti

sumažintas maždaug 45 % lyginant su 2010 m. lygiu, o iki 2050 m. - iki nulio (IPCC SPM , 2018). Padėtis taip pat labai sudėtinga dėl išteklių mažėjimo (Morone et al, 2020).

2019 m. buvo atnaujinti trys jūrų reglamentai: Tarptautinės jūrų organizacijos (TJO) (angl. *International Maritime Organization*, IMO) reglamentas su būsima SOLAS pakeitimais, svarbūs duomenų surinkimo (angl. *data collection system*, DCS) etapai apie jūrinių degalų sunaudojimą ir MARPOL VI priedas, kuriame reikalaujama, kad visuotinė sieros kiekio degaluose riba įsigaliotų nuo 2020 m. sausio mėn.

Pagal 1973 m. Tarptautinę konvenciją dėl teršimo iš laivų prevencijos, iš dalies pakeistą 1978 m. protokolu (toliau – MARPOL 73/78), Baltijos jūra – specialus rajonas, kuriame uždrausta beveik visus laivą eksploatuojant susidarančius teršalus ir krovinio likučius išleisti į jūrą, juos privaloma priduoti uoste specializuotoms įmonėms (LRV nutarimas dėl Baltijos jūros aplinkos apsaugos, 2012).

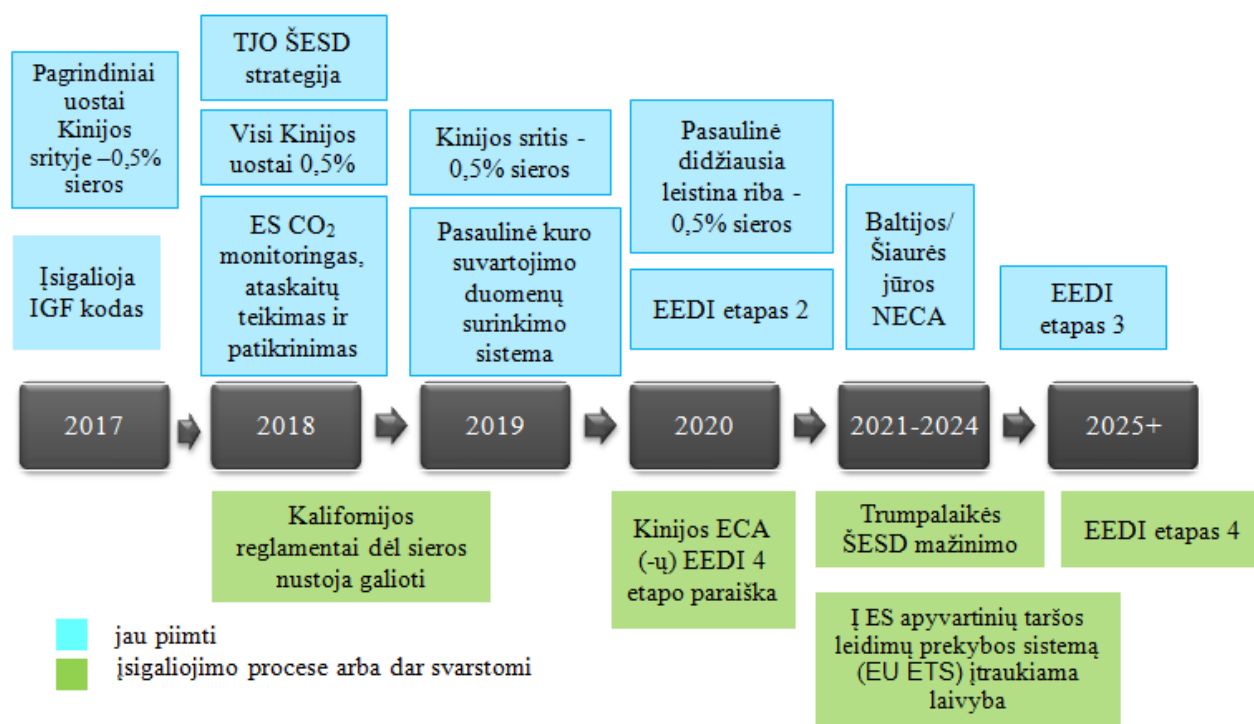
Tarptautinė konvencija dėl teršimo iš laivų prevencijos (angl. *International Convention for the Prevention of Pollution from Ships*) sutrumpintai dar vad. MARPOL 73/78, priimta siekiant išvengti teršimo iš laivų pasaulio vandenyne. MARPOL 73/78 VI priedas yra suskirstytas į tris lygius (Tier I, Tier II, Tier III) (Van et al., 2019). Naujojoje direktyvos redakcijoje numatyti vadinamieji išmetamųjų teršalų kontrolės rajonai ECA (angl. *Emission Control Area*), kur aplinka turi būti ypač saugoma. Prie šių zonų priskiriama: nuo 2006 m. Baltijos jūra; nuo 2007 m. Šiaurės jūra; nuo 2012 m. Šiaurės Amerikos ir Kanados pakrantės; nuo 2015 m. Pietų Korėja, Malakos Sąsiauris, Viduržemio jūra. Šioms teritorijoms gali būti suteiktas SECA (angl. *SOx Emission Control Area*) arba NECA (angl. *NOx Emission Control Areas*) statusas, tuomet leistina sieros oksidų ir azoto oksidų emisijos turės būti 3–5 kartus mažesnės lyginant su pasauliniu mastu. 2016 m. Šiaurės Amerikos pakrantės buvo papildomai paskelbtos teritorijomis, kuriose ribojamas NOx. Tai reiškia, kad laivai, kurie bus statomi po 2015 m. gruodžio 31 d., turi atitikti Tier III pakopos NOx reikalavimus. Tie patys apribojimai bus taikomi Šiaurės ir Baltijos jūrose nuo 2021 m.

Laivybos pramonė vis labiau jaučia spaudimą veikti pagal Paryžiaus susitarimą ir mažinti ŠESD. Tikimasi, kad didelis išmetamųjų teršalų kiekio mažinimas, kuris turi būti pasiektas per artimiausius dešimtmečius, skatins inovatyvių technologijų, mažinančių aplinkos taršą, plėtrą (IPCC SPM, 2019). Įspūdingas skaičius apribojimų, kuriais siekiama tobulinti ekologinį laivybos pėdsaką¹, jau vykdomi arba yra ruošiami vykdomui (3 pav.).

Tarptautinės jūrų organizacijos sprendimas nuo 2020 m. sausio 1 d. apriboti sieros junginių kiekį laivų degaluose iki 0,5 % visame pasaulyje, ir neseniai priimtas siekis iki 2050 m. sumažinti

¹Ekologinis pėdsakas – žmogaus poreikių ir Žemės ekosistemų matas, kuris yra naudojamas palyginti žmonių poreikius su Žemės planetos ekologijos sugebėjimu atsinaujinti.

ŠESD išmetimą 50 % turi potencialą tapti jūrų transporto transformacijos varikliu (Global sulphur cap 2020).



*EEDI (angl. The Energy Efficiency Design Index) – energijos vartojimo efektyvumo indeksas

*NECA (angl. NOx Emission Control Area) – azoto oksidų išmetimo kontrolės rajonai

*ECA (angl. Emission Control Areas) – teršalų kontrolės zonos

*IGF kodeksas (angl. The International Code of Safety for Ships using Gases or other Low-Flashpoint Fuels) – tarptautinis saugos laivų, naudojančių dujas ir žemo pliūpsnio temperatūros degalus, kodeksas

2 pav. Teisinių reikalavimų etapai laivyboje iki 2030 m (DNV GL, 2019)

Bendros Europos transporto erdvės kūrimo plane „Transporto politikos Baltoji knyga 2011“ jūrų transportui iškelta vizija: pasitelkus technologijas, naudojant aplinkai draugiškesnius degalus ir vykdant atitinkamas operacijas galima ir būtina gerinti laivybos ekologinius rodiklius: iki 2050 m., palyginti su 2005 m., Europos Sąjungos jūrų transporto sektoriuje CO₂ turėtų būti išmetama 40 proc. mažiau (jei įmanoma – 50 proc.).

Bendras laivų sunaudoto sunkiojo jūrų mazuto (HFO) ir jūrinio gazolio (MGO) kiekis sudaro ne daugiau kaip 25 % nuo pasaulinio dyzelino ir benzino suvartojimo. Tai beveik atitinka energijos, sunaudotos naudojant SkGD (suskystintąsias gamtines dujas) (angl. LNG - *liquefied natural gas*), kiekį (24 %); SkGD sudaro tik nedidelę dalį (apie 10 %) visos dujų rinkos (BP, 2016; DNV GL, 2019).

SkGD varomi laivai buvo pradėti eksploatuoti nuo 2000 m., o 2018 m. gruodžio 1 d. jau buvo eksploatuojami 137 laivai, naudojantys SkGD, ir patvirtinti 136 užsakymai dėl naujos statybos. Biodegalus (įskaitant atsinaujinančius) ir metanolį galima įsigyti tam tikruose uostuose, o trumpųjų nuotolių, atviroje jūroje ir keleivių segmentuose atsiranda visiškai elektriniai/hibridiniai laivai. Laivas Stena Germanica, kuris bunkeriuojamas prie Geteborgo, yra vienintelis dabartinis metanolio

bunkeravimo laivuose pavyzdys. Septyni 50 000 tonų dedveito² laivai yra statomi su pirmuoju tokio tipo MAN B&W ME-LGI dvitakčiu dviejų degalų varikliu, kuris gali būti naudojamas su metanoliumi, mazutu, jūriniu dyzelinu ar gazoliu (The Benefits of Methanol Marine Fuel, 2019).

Kai sieros kiekio apribojimai jūrų transporte įsigalios 2020 m. sausio 1 d., kasmet bus sunaudojama iki 48 mln. tonų degalų, kuriuose yra ne daugiau kaip 0,1 % (masės) sieros (Global sulphur cap, 2020). Daugumos sunaudoto kuro (nuo 70 % iki 88 %) sieros kiekis svyruos nuo 0,1 % iki 0,5 %. Siekiant įvykdyti naujus sieros kiekio reikalavimus siūlomų galimybių analizė pateikta 1 lentelėje:

1 lentelė. Alternatyvos tradiciniams daug sieros turintiems degalams (Methanol Institute, 2019; DNV GL, 2019)

Siūlomos daugiasierių degalų alternatyvos			
Naudoti mažasierius degalus arba kompleksinius mišinius <ul style="list-style-type: none"> • MGO 0.1%S • MDO 0.5%S 	Naudoti tuos pačius degalus tik su išmetamųjų dujų valymo sistema (angl. EGCS - exhaust gas cleaning system), t.y. skruberiais	Naudoti alternatyvius degalus: <ul style="list-style-type: none"> • SkGD • Metanolis • SND • Etanolis • Mišiniai su biodyzelinu ir alkoholiais 	Naudoti naujai sukurtus degalus: <ul style="list-style-type: none"> • „Hibridiniai“ - iš likutinio ar distiliato šaltinių • Biodegalai • GTL (angl. <i>Gas-To-Liquid</i>) degalai • Sintetiniai degalai

Darant prielaidą, kad 2020 m. bus įrengta apie 3000 skruberių, manoma, kad padidintą sieros kiekį ateityje turės ne daugiau kaip 10–15 % laivų degalų (DNV GL, 2019).

Apibendrinant galima teigti, kad iškastinio kuro naudojimas laivuose kelia grėsmę jūrų ekosistemoms, žmonių sveikatai ir pasauliniam klimatui. Sumažinti į orą išmetamų teršalų kiekį ir įdiegti naujausias technologijas yra pagrindiniai uždaviniai transporto sektoriuje, įskaitant ir laivybą. Pasaulio laivynas turės remtis įvairesnėmis kuro rūšimis, variklių sprendimais ir veiksmingesnėmis energijos priemonėmis. Atsižvelgiant į priimtus TJO 2020 mažasierius standartus ir greitu metu įsigaliojančius naujus išmetamų CO₂ kiekio reikalavimus, prognozuojama, kad tradicinio iš naftos pagaminto laivų kuro dalis mažės, o alternatyvių degalų dalis tuo tarpu tik augs. Tradiciniai jūriniai degalai ir jų gerinimo galimybės aptariamos sekančiame – 1.2, o alternatyvių degalų - 1.3 skyreliuose.

²Dedveitas yra krovinių, kuro, gėlo vandens, balastinio vandens, maisto produktų, keleivių ir įgulos masių suma.

1.2. Tradicinių jūrinių degalų lyginamoji analizė

LR ministro įsakyme Nr. 1-348 apibrėžti tokie jūrų transporte naudojami degalų terminai: jūrinis dyzelinas (jūrinis kuras, atitinkantis ISO 8217 standartenustatytas DMB kategorijos specifikacijos, išskyrus sieros kiekio parametras), jūrinis gazolis – jūrinis kuras, atitinkantis ISO 8217 standarto I lentelėje nustatytas DMX, DMA ir DMZ („D“ reiškia distiliatą, „M“, nurodo panaudojimą „jūrinis“, raidės, pvz. „A“, „B“ ... „Z“, kurios atskirai paimtos, neturi didelės reikšmės, tačiau turi prasmę konkrečių savybių atžvilgiu pagal gaminio standarte ISO 8217 kategorijų specifikacijos, išskyrus sieros kiekio parametras), jūrinis kuras (bet kokie skystieji degalai (gryni ir (ar) sumaišyti su biodegalais), kuriuos planuojama naudoti laivuose ar kurie naudojami laivuose, įskaitant ir tas degalų rūšis, kurios apibrėžtos ISO 8217 standarte) (LR įsakymas Nr. 1-348, 2010).

Tarptautinėje rinkoje atsižvelgiant į degalų klampą naudojami tokie jūrinių degalų terminai (Chevron, 2012; Hsieh and Felby, 2017; BP, 2018):

- MGO (jūrinis gazolis (angl. *Marine Gas Oil*)) – atitinka sausumos transporto dyzeliną, gaminamą tik iš distiliato;
 - LSMGO – mažai sieros turintis (<0,1 %) jūrinis gazolis - šis kuras turi būti naudojamas ES uostuose ir laivų stovėjimo vietose (ES sieros direktyva 2005/33/EC).
 - ULSMGO – ypač mažai sieros turintis jūrinis gazolis - JAV dar vadinamas ultra mažai sieros turinčiu dyzelinu (siera < 0,0015 %) ir ES automobilineis dujomis (siera < 0,001 %). Didžiausia leidžiama siera JAV teritorijose ir teritoriniuose vandenyse (vidaus, jūrų ir automobilių reikmėms) ir ES vidaus vandenims.
- MDO (jūrinis dyzelinas (angl. *Marine Diesel Oil*)) – sunkiojo gazolio mišinys, kuriame gali būti nedaug sunkiųjų perdirbimo gamyklų žaliavų, tačiau kurio klampumas yra mažas iki $12 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ todėl jo nereikia kaitinti naudojant vidaus degimo varikliuose;
- IFO (vidutinio sunkumo mazutas (angl. *Intermediate Fuel Oil*)) – gazolio ir sunkiojo mazuto mišinys, turintis mažiau gazolio nei jūrinis dyzelinas;
 - IFO 380 - vidutinio sunkumo mazutas, kurio maksimali klampa yra $380 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (<3,5 % sieros), tai 98 % mazuto ir 2 % distiliato mišinys,
 - IFO 180 – vidutinio sunkumo mazutas, kurio maksimali klampa yra $180 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (<3,5 % sieros), tai yra 88 % mazuto ir 12 % distiliato mišinys. Dėl didesnio distiliato kiekio IFO 380 yra brangesnis nei IFO 180,
 - LS 380 – mažai sieros turintis (<1,0 %), vidutinio sunkumo mazutas, kurio maksimali klampumas yra $380 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

- LS 180 – mažai sieros turintis (<1,0 %), vidutinio sunkumo mazutas, kurio maksimali klampa yra 180 mm²·s⁻¹).
- HFO (sunkusis mazutas (*angl. Heavy Fuel Oil*)) – gryna arba beveik gryna likutinė alyva, tik truputi sunkesnė frakcija už IFO;
- MFO (jūrinis mazutas (*angl. MarineFuel Oil*)) – gryna arba beveik gryna likutinė alyva, labai klampi, todėl prieš naudojant reikia pašildyti.

Bendrosios nuostatos. Šiuo metu laivybos pramonė kaip degalus naudoja sunkųjį mazutą (HFO) ir jūrinį gazolį (MGO). HFO sieros kiekis yra ne didesnis kaip 3,5 % (masės), o mažai sieros turinčiame MGO siekia 0,1% (masės) ar mažiau (Hsieh and Felby, 2017). Kai 2020 m. įsigalios TJO MEPC 70 sprendimas apriboti sieros kiekį laivų degaluose iki 0,5 %, HFO degalus (turinčius daugiau kaip 0,5 % sieros) bus leidžiama naudoti tik laivams, turintiems SO_x skruberius ar lygiavertę išmetamųjų dujų valymo technologiją, kas neabejotinai sumažins pasaulinę didelio sieringumo degalų paklausą. Galimų SO_x ir NO_x emisijų mažinimo priemonių klasifikavimas parodytas 2 lentelėje.

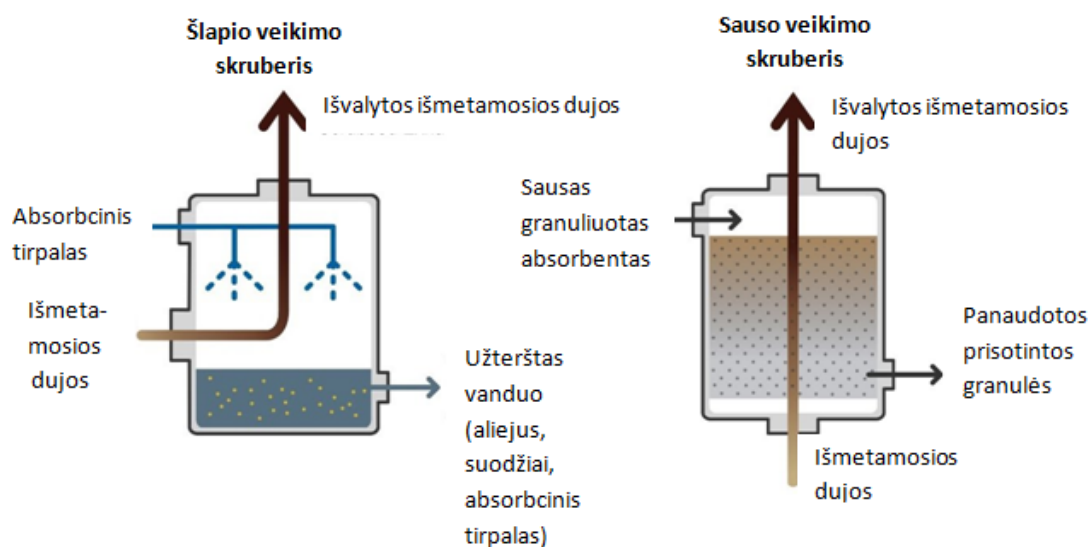
2 lentelė. SO_x ir NO_x emisijų mažinimo priemonių klasifikavimas (Methanol Institute, 2019)

EMISIJŲ MAŽINIMO PRIEMONĖS					
SO _x mažinimo įrengimai				NO _x mažinimo įrengimai	
Skruberiai					
Šlapio veikimo skruberiai			Sauso veikimo skruberiai	Selektyvinės katalizės redukcijos įrenginys (<i>angl. SCR</i> - selective catalytic reduction)	Išmetamųjų dujų recirkuliacinis įrenginys (<i>angl. EGR</i> - exhaust gas recirculation)
Uždarojo ciklo veikimo skruberiai (<i>angl. closed-loop</i>)	Hibridinio ciklo veikimo skruberiai		Atviro ciklo veikimo skruberiai (<i>angl. open-loop</i>)		
	Skruberiai naudojantys tik jūros vandenį	Skruberiai galintys naudoti ir jūros, ir gėlą vandenį			

Nepriklausomos tyrimų ir konsultacijų organizacijos „CE Delft“ parengtas degalų prieinamumo tyrimas, parodė, kad iki 2020 m. maždaug 4000 laivų veiks su įmontuotais skruberiais. Skruberiai būna sauso ir šlapio veikimo (2 lentelė). Pastarieji skirstomi dar į uždarojo ciklo (*angl. closed-loop*), atvirojo ciklo (*angl. open-loop*) (3 pav.) ir hibridinius skruberius.

Uždarojo ciklo veikimo skruberiuose, kad padidinti valomo vandens šarmiškumą pridedama kaustinės sodos, tuomet vanduo yra plaunamas sistemoje ir dalinai išvalomas. Tuo tarpu atvirojo veikimo skruberiuose, kad iš išmetamųjų dujų pašalinti SO_x naudojamas jūros vanduo, kuris

pasibaigus procesui grąžinamas į jūrą. Skruberiai iš išmetamųjų dujų pašalina net iki 90 % SO_x, 60 % juodosios anglies³, 94 % kietųjų dalelių kiekio (DNV GL, 2019).



3 pav. Skruberio veikimo principas: a - šlapio veikimo, b - sauso veikimo (Ionada, 2014)

2019 m. sausio mėn. buvo žinoma, kad maždaug 2800 laivų jau sumontavo arba užsakė skruberius, kad jie būtų sumontuoti iki 2020 m., o daugiau nei 100 laivų turės skruberius, sumontuotus 2020 m. ar vėliau. Remiantis šiais skaičiavimais manoma, kad HFO degalų sunaudojimas sieks 10–15 % bendro jūrinių degalų kiekio (Okubo ir Kuwahara, 2020).

Šiuo metu kyla daug neaiškumų dėl 2020 m. pradžios, laivų savininkai ir jūrinės įmonės vis dar ieško optimalaus pasirinkimo siekiant įgyvendinti 0,5 proc. sieros ribos reikalavimą. Auganti energijos paklausa transporto sektoriuje ir poreikis nutraukti transporto priklausomybę nuo naftos gali būti patenkinti tik naudojant įvairius alternatyviųjų transporto degalų derinius.

1.3. Alternatyvių jūrinių degalų ir technologijų analizė

Tarp siūlomų alternatyvių degalų, „DNV GL“ kaip perspektyviausius sprendimus nurodo SkGD, SND, metanolį, biodegalus ir vandenilį (DNV GL, 2019). Tarp naujausių technologijų – baterijų sistemas, kuro celes ir būres.

Biodegalai gaunami iš pirminės biomasės arba biomasės liekanų, kurios paverčiamos skystu ar dujiniu kuru. Įprastinių (pirmosios kartos) ir pažangiųjų (antrosios ir trečiosios kartos) biodegalų gamybos procesai yra labai įvairūs, įskaitant įvairias žaliavas ir jų perdirbimą. Perspektyviausi biodegalai laivams yra biodyzelinas (pvz., HVO – hidrintas augalinis aliejus, BTL – biomasės

³Chemiškai juodoji anglis (angl. *Black Carbon* (BC)) yra smulkių kietųjų dalelių komponentas. Juodoji anglis susideda iš grynos anglies keliomis susietomis formomis. Ji susidaro nevisiškai sudegus degalams, biokurui ir biomasėi, ir yra išmetamas tiek į antropogeninius, tiek į natūraliai susidarancius suodžius.

konversija į skystą fazę, FAME – riebiųjų rūgščių metilo esteris) ir LBG (skystos biodujos, kurias daugiausia sudaro metanas) (Marine fuel oil advisory, 2018).

Savo chemine struktūra **metanolis** (CH₃OH) yra paprasčiausias alkoholis, turintis mažiausią anglies ir didžiausią vandenilio kiekį lyginant su bet kuriuo iškastiniu skystos fazės kuru. Metanolis yra pagrindas šimtams įvairiausių cheminių produktų, taip pat naudojamas kaip degalai transportui. Jį galima gaminti iš daugybės skirtingų žaliavų, tokių kaip gamtinės dujos ar anglis, arba iš atsinaujinančių išteklių, tokių kaip biomasė arba CO₂ ir vandenilis.

Suskystintųjų gamtinių dujų (SkGD) sudėtis yra tokia pati kaip gamtinių dujų, naudojamų namų ūkiams ir elektros energijos gamybai bei pramonei. Pagrindinis jo komponentas yra metanas (CH₄) – angliavandenilių kuras, turintis mažiausiai anglies (Marine fuel oil advisory, 2018).

Vandenilis (H₂) gali būti gaminamas keliais būdais, pavyzdžiui, elektrolizuojant atsinaujinančias medžiagas arba perdirdant gamtines dujas (Bicer ir Dincer, 2018). Vandenilio gamyba elektrolizės būdu gali būti derinama su atsinaujinančios energijos gamyba. Perėjimas prie vandenilio galėtų palengvinti šios atsinaujinančios energijos saugojimą ir transportavimą (Pan et al., 2014). Vandenilis naudojamas įvairiuose pramoniniuose procesuose ir šiuo metu yra laikomas potencialiu kuru sausumos transportui, ypač automobiliuose, autobusuose, sunkvežimiuose ir traukiniuose (Marine fuel oil advisory, 2018).

Suskystintos naftos dujos (SND) pagal apibrėžimą yra bet koks skystas propano ir butano mišinys.

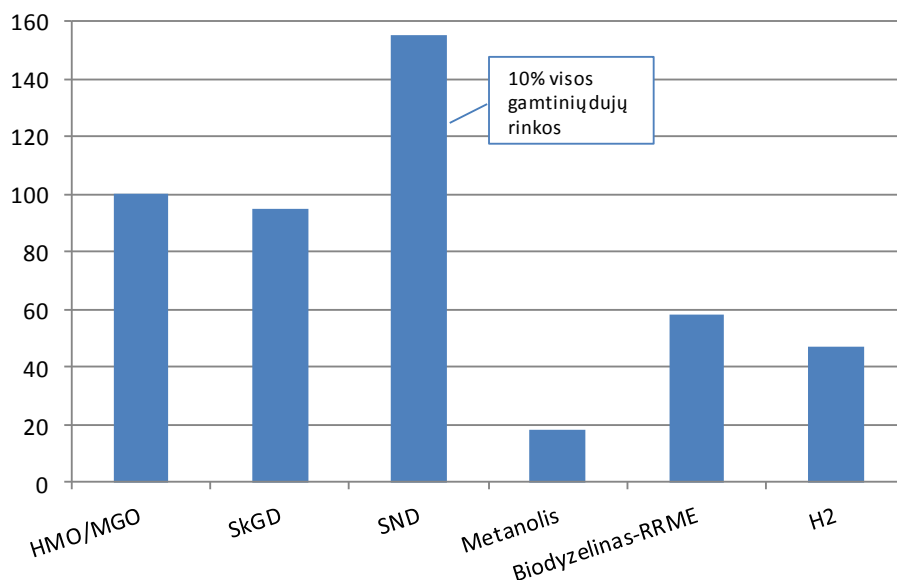
Tvarūs biodegalai, metanolis ir suskystintos naftos dujos taip pat gali būti konkurencingas pasirinkimas jūrų transportui, jei būtų užtikrintas pakankamas jų kiekis dabartinėje rinkoje.

Didžiausi iššūkiai yra susiję su aplinkosauginiais aspektais, degalų pakankamumu, degalų gabenimo ir saugojimo reikalavimais, degalų sąnaudomis ir tarptautinių taisyklių nustatymu pagal IGF kodeksą.

Baterijos suteikia galimybę tiesiogiai kaupti elektros energiją varomajai jėgai. Dėl naujausių akumuliatorių technologijų tobulinimų ir mažėjančių išlaidų, didėjančio baterijų poreikio visame pasaulyje šis sprendimas tampa vis labiau patrauklesniu jūrų transportui. Baterijos, kaip energijos kaupimo priemonė, gali būti laikomos alternatyviu šaltiniu plačiąja prasme. Jie turi didelę galią trumpais atstumais plaukiojantiems laivams ir gali būti naudojami padidinant bet kurio laivo varomosios sistemos efektyvumą. Baterijų sistemos atranda kelią į laivybą; tačiau daugumoje jūrų laivų jų vaidmuo apribojamas veiksmingumo ir lankstumo didinimu. Baterijos negali kaupti pakankamą energijos kiekį, reikalingą dideliame laivui maitinti.

Kuro elementų (angl. *Fuel Cells, FC*) sistemos. Kuro elementai energiją, esančią degaluose, paverčia elektrine ir šilumine energija oksidacijos proceso metu. Šis tiesioginis konversijos procesas leidžia iki 60 % padidinti elektros energijos efektyvumą, priklausomai nuo

kuro elemento tipo ir naudojamų degalų. Tai taip pat sumažina vibraciją ir skleidžiamą triukšmą, kurie priskiriami prie didelių vidaus degimo variklių trūkumų (Biert et al. 2016). Laivų kuro elementų sistemų technologijos vis dar yra pradinėje stadijoje ir prireiks laiko, kol jos pasieks tokį brandos laipsnį kai galės pakeisti pagrindinį variklį.



4 pav. Alternatyvaus kuro gamybos visame pasaulyje palyginimas su laivybos pramonės energijos poreikiu (DNV GL, 2019)

4 paveiksle pateikiamas alternatyvaus kuro gamybos visame pasaulyje palyginimas su laivybos pramonės energijos poreikiu. Pasaulinio laivyno energijos sąnaudos sudaro 100 procentų. Matome, kad siekiant greitai padidinti visų alternatyvių degalų, išskyrus suskystintąsias dujas, paklausą, prireiks didelių investicijų į gamybos pajėgumą. Teoriškai, jau šiandien būtų galima visą pasaulinį laivyną perjungti į SkGD, nes dabartinė SkGD gamyba yra didesnė, nei laivybos pramonės energijos poreikis, o SkGD dalis visoje dujų rinkoje siekia tik 10 %. Be to, suskystintos naftos dujos (SND) taip pat galėtų patenkinti pasaulinio laivyno energijos poreikį, tačiau tokiu atveju SND neliks kitiems vartotojams.

Atlikta literatūros analizė parodė, kad perspektyviausi degalai jūrų transportui yra suskystintosios gamtinės dujos, suskystintos naftos dujos, metanolis, biodegalai ir vandenilis. Šių alternatyvių degalų ir technologijų panaudojimas leis atitikti naujus bei netolimuoje ateityje planuojamus grežtesnius reikalavimus. Pagrindiniai alternatyvių degalų iššūkiai yra susiję su nauda aplinkai, reikalingų degalų kiekiu, degalų sąnaudomis ir tarptautinėmis taisyklėmis pagal IGF kodeksą.

Suskystintosios gamtinės dujos

Bendrosios nuostatos. Pagrindinis suskystintųjų gamtinių dujų (SkGD) komponentas yra metanas (CH_4). Tai yra angliavandenilių kuras, turintis mažiausiai anglies, todėl turintis didžiausias galimybes sumažinti išmetamo CO_2 kiekį (maksimalus sumažinimas: maždaug 26 %, palyginti su HFO). Suskystintųjų gamtinių dujų sudėtis yra beveik tokia pati kaip gamtinių dujų, naudojamų namų ūkiuose, energijos gamybai ir pramonėje. SkGD gamybos procesas užtikrina, kad joje praktiškai nėra sieros. Taigi naudojant SkGD kaip kurą, SO_x neišsiskiria. Kadangi SkGD virimo temperatūra yra maždaug minus 163°C esant 1 barui absoliutaus slėgio, SkGD reikia laikyti izoliuotose talpyklose. Energijos tankis masėje ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) yra maždaug 18 % didesnis nei HFO, tačiau tūrinis tankis yra tik 43 procentai HFO ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Tai sąlygoja dvigubai didesnę tūrį, palyginti su ta pačia energija, kaupiama HFO pavidalu, cilindrinės formos SkGD talpyklos paprastai užima 3-4 kartus daugiau vietos negu HFO talpyklos (Marine fuel oil advisory, 2018).

Laivams skirta SkGD bunkeravimo infrastruktūra vis dar yra ribota, tačiau gana sparčiai plečiasi. Didelė dalis SkGD bunkeravimo ir SkGD paskirstymo iki bunkeravimo vietų vis dar vyksta keliais. Taip pat krovinių būtvų galima pristatyti geležinkeliu, tačiau šiuo metu toks bunkeravimo būdas, išskyrus Japoniją, neapraktikuojamas.

Plėtros galimybės. SkGD užima apie 10 % visos gamtinių dujų rinkos. Numatoma, kad per ateinančius penkerius metus SkGD gamybos pajėgumai žymiai padidės. 2016 m. pasauliniai SkGD gamybos pajėgumai siekė 320 mln. tonų per metus. Planuojama, kad šis skaičius padidės beveik 40 % iki maždaug 450 mln. t per metus iki 2020 m. (Shell SkGD Outlook, 2019).

Poveikis aplinkai. SkGD yra pats švariausias iškastinis kuras. Deginant šį kurą išmetamų kietųjų dalelių kiekis yra labai mažas, NO_x išmetamų teršalų kiekis yra mažesnis nei deginant MGO ar HFO. Nepaisant to, reikia įvertinti kenksmingą metano išsiskyrimą („metano slydimą“).

Apibendrinant galima teigti, kad SkGD yra viena iš perspektyviausių alternatyvų keičiant įprastinius degalus. Pasaulyje egzistuoja pilnai išvystytos technologijos ir bunkeravimo sistemos, SkGD turi konkurencingą kainą, o nuo 2017 m. įvestas teisinis reguliavimas, kurio kiti alternatyvūs degalai kaip SND, metanolis, vandenilis dar neturi. Deginant šį kurą neišsiskiria SO_x , o išmetamų kietųjų dalelių ir NO_x emisijų kiekis yra mažesnis nei MGO ar HFO. Tačiau naudojant šį kurą reikia įvertinti „metano slydimą“ ir imtis priemonių šiam procesui išvengti.

Suskystintos naftos dujos

Bendrosios nuostatos. Suskystintos naftos dujos (SND) pagal apibrėžimą yra bet koks skystas propano ir butano mišinys. JAV terminas SND paprastai siejamas su propanu. Propanas aplinkos sąlygomis yra dujinis, kurio virimo temperatūra siekia minus 42°C . Jis gali būti laikomas

skystame pavidale, naudojant 8,4 barų slėgį 20 °C temperatūroje. Butanas gali būti dviejų formų: n-butano arba izobutano, kurio virimo temperatūra atitinkamai minus 0,5 °C ir minus 12 °C. Kadangi abiejų izomerų virimo taškai yra aukštesni nei propano, juos galima suskystinti esant žemesniam slėgiui. Saugojimo sausumoje propano rezervuarai turi apsauginius vožtuvus, kad slėgis neviršytų 25 barų, o dėl mažesnio suskystintų naftos dujų tankio SND degalų bakai yra didesni nei naftos pagrindo degalų.

Egzistuoja du pagrindiniai SND šaltiniai: naftos ir dujų gavybos šalutinis produktas arba naftos perdirbimo gamyklos šalutinis produktas. Taip pat SND galima gaminti iš atsinaujinančių šaltinių, pavyzdžiui, kaip atsinaujinančio dyzelino gamybos šalutinį produktą (Marine fuel oil advisory, 2018).

Infrastruktūra. Europoje yra platus suskystintų naftos dujų importo ir eksporto terminalų tinklas. Kurti bunkeravimo infrastruktūrą esamose SND saugyklose ar terminaluose yra gana lengva, tiesiog instaliuojant paskirstymo įrenginius. SND paskirstymas laivams gali būti vykdomas iš tam skirtų įrenginių arba iš specialių bunkeravimo laivų.

Teisinis reguliavimas. TJO IGF kodeksas yra privalomas visiems laivams. Pagrindinis saugos aspektas į kurį reikia atsižvelgti ir pašalinti, yra susijęs su SND dujų nuotėkiu, kurių tankis yra didesnis už oro tankį, todėl reikėtų naudoti nuotėkio detektorius ir specialias vėdinimo sistemas. Suskystintų naftos dujų gabenimui jūra yra taikomas TJO IGF kodeksas, kuris taip pat leidžia naudoti SND kaip kurą dujų gabentojams.

Plėtros galimybės. Pasaulinės suskystintų naftos dujų asociacijos duomenimis, pasaulinė SND gamyba 2015 m. siekė 284 mln. tonų arba 310 mln. tonų naftos ekvivalento. Tai yra šiek tiek daugiau nei pasaulinė jūrinio kuro paklausa. Per pastarąjį dešimtmetį gamyba augo apie 2 % per metus. Labiausiai produkcija išaugo Šiaurės Amerikoje ir Viduriniuose Rytuose. Tik 9 %. SND naudojama kaip kelių transporto priemonių degalai, pusė jų – Pietų Korėjoje. Kiti SND naudojimo būdai yra buitiniai vartotojai, chemijos ir kitos pramonės šakos bei naftos perdirbimo gamyklos.

Regioniniu požiūriu didžiausia SND suvartojimo dalis priklauso Azijai. Tikimasi, kad dabartiniu gamybos lygiu laivybos paklausą bus galima saugiai patenkinti iki 2030 m., su sąlyga, kad suskystintų naftos dujų (kaip laivų degalų) paklausa iš pradžių augs lėtai ir išliks vidutinio lygio.

Poveikis aplinkai. Degant SND išmetamas CO₂ kiekis yra 16 % mažesnis nei HFO. Apskaičiuojant visą gyvavimo ciklą, įskaitant degalų gamybą, išmetamo CO₂ kiekis sumažėja 17 %. Propano ir butano, kaip šiltnamio efektą sukeliančių dujų, globalus atšilimo potencialas yra tris-keturis kartus didesnis nei CO₂ ir į tai reikia atsižvelgti sprendžiant klausimą dėl nesudegusio SND, kuris gali patekti į atmosferą („SND slydimas“). Tuo pat metu naudojant SND praktiškai neišsiskiria SO_x. Tikimasi, kad suskystintos naftos dujos ženkliai sumažins kietųjų dalelių išmetimą.

Tuo tarpu NO_x emisijos priklauso nuo naudojamos technologijos. Dviejų taktų dyzeliniuose varikliuose NO_x emisijos yra 10–20 % mažesnės palyginti su HFO, o keturių taktų Otto ciklo varikliuose – tikimasi, kad sumažėjimas bus reikšmingesnis ir gali būti mažesnis už Tier III pakopos NO_x ribą.

Technologija. Yra trys pagrindinės SND naudojimo kaip laivo degalų galimybės: dviejų taktų dyzelinio ciklo variklyje; keturių taktų lieso deginimo Otto ciklo variklyje arba dujų turbinoje.

Įmonės investicijos (angl. *Capital expenditures* (CAPEX)). SND sistemų įrengimo laive išlaidos (pvz., vidaus degimo variklis, degalų bakai, proceso sistema) yra maždaug perpus mažesnės nei SkGD sistemos, jei abiem atvejais naudojamos slėginės C tipo cisternos. Taip yra todėl, kad nereikia specialių medžiagų, gebančių atlaikyti kriogenines temperatūras. Dideliuose laivuose SkGD ir SND sistemų sąnaudų skirtumas yra mažesnis, jei SND laikomos slėginėse C tipo talpyklose, kurios yra brangesnės už dideles prizmines cisternas. Taip pat SND galima laikyti žemoje temperatūroje žemo slėgio rezervuaruose, kuriems reikalinga papildoma šilumos izoliacija.

Apibendrinant, galima teigti, kad SND yra perspektyvi ir vis daugiau populiarėjanti alternatyva naftos pagrindo degalams. Apskaičiuojant visą gyvavimo ciklą, įskaitant degalų gamybą, išmetamo CO₂ kiekis sumažėja 17 %. Naudojant SND praktiškai neišsiskiria SO_x. Pagrindinis saugos aspektas, į kurį reikia atsižvelgti ir pašalinti, yra susijęs su SND dujų nuotėkiu, kurių tankis yra didesnis už oro tankį, todėl reikėtų naudoti nuotėkio detektorius ir specialias vėdinimo sistemas.

Metanolis ir biometanolis

Metanolis, kurio cheminė formulė yra CH₃OH, yra paprasčiausias alkoholis, turintis mažiausią anglies skaičių ir didžiausią vandenilio skaičių bet kuriame skystame kure. Jis plačiai naudojamas šimtams svarbių cheminių medžiagų, kurios prisideda prie mūsų kasdienio gyvenimo, pavyzdžiui, statybinės medžiagos, plastikinės pakuotės, dažai ir dangos. Metanolis taip pat naudojamas kaip degalai transporto sektoriuje ir vandenilio nešiklis kuro elementams (Theopilus, 2010; Biliūnas, 2011, Svanberg et al., 2018).

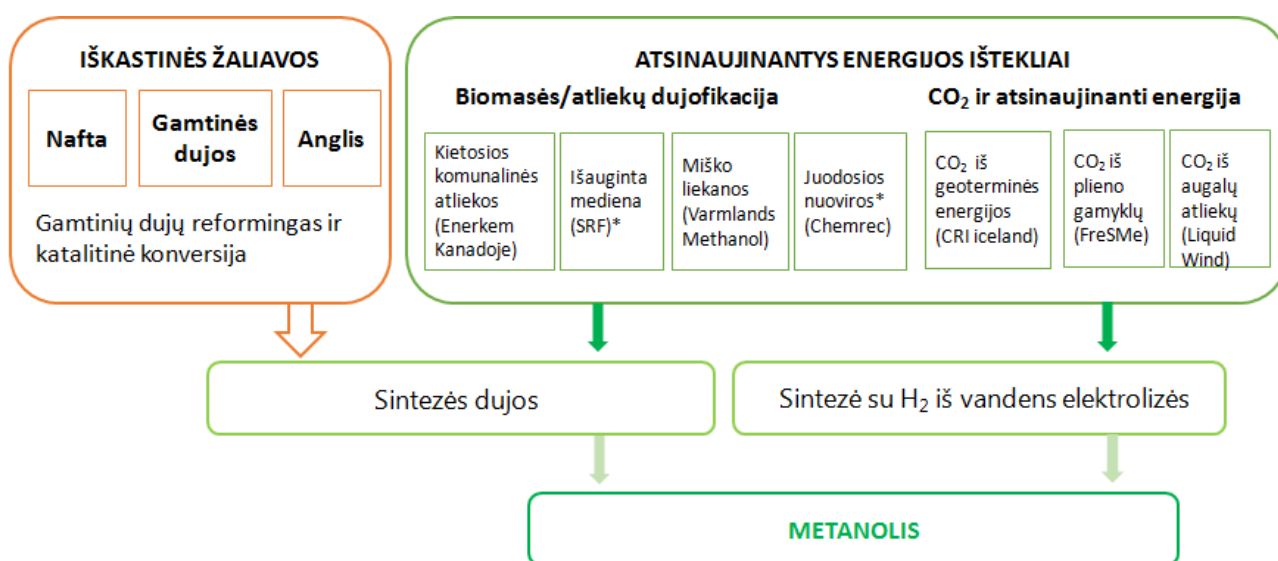
Metanolį galima gaminti iš kelių skirtingų žaliavų, daugiausia iš gamtinių dujų ar anglies, taip pat iš atsinaujinančių išteklių, tokių kaip juodosios nuoviros (5 pav.) iš celiuliozės ir popieriaus gamyklų, miško retinimo ar žemės ūkio atliekų ir netgi tiesiogiai iš CO₂, kuris surenkamas iš pramonės objektų (Chen et al. 2019).

Metanolio gamybai dažniausiai pasaulyje naudojami 3 būdai (Biliūnas, 2011):

- metanolio gamyba iš gamtinių dujų: metano-vandens garų riforminge gaunamos sintezės dujos, iš kurių sekančiuose gamybos etapuose gaunamas metanolis;

- metanolio gamyba iš anglių. Didžiausia dalis gaminama Kinijoje, tuo tarpu daug šalių atsisakė šio gamybos būdo dėl didelės taršos;
- metano-deguonies autoterminiame reaktoriuje gaunamos sintezės dujos, iš kurių sekančiuose gamybos etapuose gaunamas metanolis.

Gaminant metanolį iš *gamtinių dujų*, paprastai naudojamas garo riformingo ir dalinio oksidavimo kombinacija, kurios energijos efektyvumas siekia 70 %. Energijos efektyvumas apibrėžiamas kaip energija, kaupiama metanolyje, palyginti su energija, kurią teikia gamtinės dujos (Methanex, 2019).



*Trumpos rotacijos miškų ūkis (angl. Short Rotation Forestry, SRF).

*Juodosios nuoviros (angl. Black liquor) - šalutinis popieriaus masės gamybos produktas (Chemrec).

5 pav. Žaliavos, iš kurių gaminamas metanolis (Methanol Institute, 2019)

Metanolis taip pat gaunamas *dujinant anglį*. Tai pigus, plačiai prieinamas išteklius, tačiau naudojant šį būdą ŠESD išmetama maždaug dvigubai daugiau nei išgaunant metanolį iš gamtinių dujų. Dėl savo tankio ir mažesnės energetinės vertės ($19,5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), metanolio degalų bakai yra 2,5 karto didesni nei naftos produktų bakai, skirti tam pačiam energijos kiekiui. Metanolio pliūpsnio temperatūra svyruoja nuo $11 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $12 \text{ }^\circ\text{C}$ ir jis yra laikomas degalais, kurių pliūpsnio temperatūra yra maža. Mažo pliūpsnio temperatūros degalų naudojimo laivuose taisyklės jau yra TJO organizacijos kurimo stadijoje (DNV GL, 2019).

Metanolio gamyboje kaip žaliava naudojamos gamtinės dujos, vanduo, deguonis ir anglies dioksidas. Riformingui reikalingas garas gaminamas panaudojant dūminių ir konvertuotų dujų šilumą, o pats procesas susideda iš šių stadijų: a) valymo nuo sieros; b) gamtinių dujų saturacijos; c) garinio riformingo; d) garinio-deguoninio riformingo; e) konvertuotų dujų aušinimo; f) metanolio sintezės; g) metanolio rektifikacijos (Biliūnas, 2011).

Kadangi metanolis paprastai gaunamas iš gamtinių dujų, jo masės vieneto kaina paprastai siejama su gamtinių dujų kaina ir yra didesnė atsižvelgiant į energijos kiekį. Gaminant metanolį iš anglies, kaina gali sumažėti, tačiau dėl to drastiškai padidėja išmetamų ŠESD kiekis (DNV GL, 2019).

Metanolį lengva gaminti iš vandenilio ir CO₂. Todėl gaminant metanolį iš atsinaujinančių energijos šaltinių jis tampa ekologišku kuru. Šiuo metu šios technologijos panaudojimo išlaidos yra didesnės nei metanolio gavimo iš gamtinių dujų (Methanex, 2019).

Infrastruktūra. Metanolio bunkeravimas į laivus galimas sunkvežimiais arba naudojant specialius laivus. Geteborgo uoste „Stena Lines“ sukūrė specialią vietą laivo „Stena Germanica“ bunkeravimui. 2017 m. rugpjūtį Vokietijoje buvo pradėta pirmoji metanolio infrastruktūros grandinė – pradėta nuo gamybos naudojant atsinaujinančią energiją, gabenimo sunkvežimiais, laivų bunkeravimo, baigiant vartojimu kuro elementų sistemoje vidaus keleiviniame laive „MS Innogy“.

Teisinis reguliavimas. „DNV GL“ (2019) paskelbė žemo pliūpsnio temperatūros degalų, tarp kurių yra metanolis, taisyklės.

Plėtros galimybės. 2016 m. pasaulinis metanolio poreikis siekė 80 mln. tonų ir buvo dvigubai didesnis nei 2006 m. Šiuolaikiniai metanolio gamybos pajėgumai yra daugiau nei 110 mln. tonų per metus, o tai atitinka 55 mln. tonų naftos. Šiuo metu didžioji dalis metanolio sunaudojama Azijoje (daugiau nei 60 % pasaulinės paklausos), kur pastaraisiais metais paklausa nuosekliai auga. Apie 30 % metanolio sunaudojama Šiaurės Amerikoje, Vakarų Europoje ir Viduriniuose Rytuose ir šis kiekis per pastarąjį dešimtmetį iš esmės nekito. Tikimasi, kad dabartinė metanolio gamyba gali patenkinti laivybos poreikį iki 2030 m., darant prielaidą, kad metanolio, kaip laivo kuro, paklausa iš pradžių augs lėtai ir išliks vidutinio lygio.

Poveikis aplinkai. Atsižvelgiant į visą gyvavimo ciklą, įskaitant metanolio gamybą iš gamtinių dujų, bendras išmetamas CO₂ kiekis yra lygus arba apie 5 % didesnis nei naftos pagrindo degalų.

Iš atsinaujinančių šaltinių (biomasės) pagaminto metanolio „nuo gamybos iki bako“ (angl. *well-to-tank*) emisijų kiekiai yra žymiai mažesni, palyginti su gamtinių dujų. Naudojant metanolį, praktiškai išvengiama sieros oksidų, bei kietųjų dalelių emisijos. Tuo tarpu NO_x emisijos kiekis priklauso nuo naudojamos technologijos. Pavyzdžiui, dviejų taktų dyzelinio variklio NO_x išmetimai gali būti apie 30 % mažesni nei HFO, tuo tarpu keturių taktų Otto ciklo varikliuose šios emisijos gali būti sumažinamos iki 60 %, bet ne žemiau Tier III pakopos NO_x ribų. Siekiant atitikti šiuos standartus papildomai turėtų būti naudojamos EGR arba SCR sistemos (2 lentelė).

Technologija. Metanolis yra skystas kuras ir gali būti laikomas standartiniuose skysto kuro rezervuaruose su tam tikrais pakeitimais, kad atitiktų jo pliūpsnio temperatūros reikalavimus.

Papildomos metanolio sistemų įrengimo laive išlaidos (pvz., vidaus degimo variklis, degalų bakai, vamzdynai) panašios į SkGD įdiegimo sistemų išlaidas. Taip yra todėl, kad nereikia specialių kriogeninėmis sąlygomis dirbančių medžiagų ir įrangos. Tikimasi, kad metanolio sistemų eksploatavimo išlaidos bus panašios į talpų, naudojančių degalus, be skruberių technologijos, išlaidas.

Apibendrinant galima teigti, kad metanolis, kaip laivų kuras, yra patrauklus laivų operatoriams, nes jame nėra sieros ir jis yra skystas aplinkos oro sąlygomis, todėl gali būti laikomas standartiniuose rezervuaruose su minimaliais pakeitimais, kad atitiktų žemo pliūpsnio temperatūros reikalavimus. Tarpautinė jūrų organizacija 2019 m. rugsėjį patvirtinto metanolio degalų laikymo taisyklės, kurios turi įsigalioti jau 2020 metais. Tai taip pat didina šių alternatyvių degalų patrauklumą. Taigi laivams, eksploatuojantiems Tarptautinės jūrų organizacijos išmetamų teršalų kontrolės rajonuose (ECA), metanolis galėtų būti alternatyviu sprendimu tenkinti naujus sieros kiekio degaluose reikalavimus.

Biodegalai

Biodegalai yra bendras energijos nešiklių, pagamintų paverčiant pirminę biomasę arba biomasės likučius skystu ar dujiniu kuru, terminas. Perspektyviausi biodegalai laivams yra hidrintas augalinis aliejus (angl. *hydrotreated vegetable oil*, HVO), riebalų rūgščių metilo esteris (angl. *fatty acid methyl ester*, (FAME)) ir suskystintosios biodujos (angl. *liquified biogas* (LBG)).

Biokuro naudojimą daugiausia motyvuoja tikslas sumažinti šiltnamio efektą sukeliančias dujas (ŠESD). Daugybė tyrimų nurodo tvarius biodegalus kaip vieną iš nedaugelio galimų giliavandenių laivų degalų, kad būtų galima pasiekti TJO tikslą iki 2050 m. sumažinti ŠESD išmetimą bent 50 %, palyginti su 2008 m. teršalų kiekiu. Efektyvus ŠESD mažinimas labai skiriasi priklausomai nuo žaliavos ir gamybos proceso. Tuo tarpu kiti biodegalų gamybos aspektai yra prieštaringi, įskaitant žemės naudojimą ir socialinius bei ekonominius klausimus. Keli standartai ir iniciatyvos nagrinėja šiuos aspektus. Biodegalų gamybos procesuose naudojant naujos kartos žaliavas biodegalai gali ženkliai sumažinti ŠESD kiekį.

Kaina. Šiuo metu HVO, FAME ir LBG yra brangesni nei iškastinis kuras. Šių degalų rinka dar nesubrendusi, o informacijos apie kainą yra labai mažai. Taip pat labai skiriasi vietos ir regionų kainos ir prieinamumas. Tačiau tikimasi, kad biodegalų rinka augs ir yra nemažas kainos mažėjimo potencialas. Mažėjimą lems nuolatinis proceso tobulinimas, technologinė plėtra ir gamybos masto didinimas.

Infrastruktūra. Šiuo metu trūksta infrastruktūros ir biodegalų bunkeriavimo paslaugų. Biodegalus galima įsigyti tik tam tikruose uostuose, pavyzdžiui, Nyderlanduose, Australijoje ar Norvegijoje. HVO daugeliu atveju gali būti platinamas naudojant esamas MGO ir HFO paskirstymo

sistemas, nors kartais jas reikia modifikuoti. Tuo tarpu naudoti esamas FAME platinimo sistemas yra sunkiau. Dėl galimo FAME oksidacijos ir senėjimo reikėtų vengti FAME saugojimo ilgiau nei šešis mėnesius. Be to, FAME yra higroskopinė, o rezervuaruose, kuriuose yra MGO, sumaišytuose su FAME, turėtų būti veiksmingos drenažo sistemos, skirtos reguliariai išleisti vandenį iš rezervuaro dugno. Suskystintas biometanas, gaunamas iš biomasės, gali būti transportuojamas naudojant SkGD infrastruktūrą, kuri pastaraisiais metais sparčiai plečiama.

Teisinis reguliavimas. Yra keletas su biodegalais susietų standartų, susijusių tiek su techniniais parametrais, tiek su tvarumu. Tarp jų yra *ISO 8217:2017*, jūrinio kuro kokybės standartas, apibrėžiantis reikalavimus jūrinio dyzelino varikliams ir katilų degalams ir jų įprastam apdorojimui prieš naudojimą laive (nusodinimui, centrifugavimui, filtravimui). Nors anksčiau šis standartas neleido FAME maišyti su įprastiniu jūriniu distiliatu ar likutiniu kuru, jo šeštasis leidimas pristato DF (Distiliato FAME) klases DFA, DFZ ir DFB (D raidė atitinka distiliato reikšmę, F - riebalų (angl. fatty)). Šios rūšys leidžia iki 7 % FAME jūriniame dyzeline ir joms taip pat taikomas Europos standartas EN 590. Pirmiau minėti apribojimai netaikomi HVO, kuris pagal ISO standartą yra klasifikuojamas kaip DM (distiliatas). Tarptautinė degimo variklių taryba (angl. *The International Council on Combustion Engines, CIMAC*) pateikia laivų savininkams ir operatoriams gaires, kaip naudoti jūrinį distiliavimo kurą, kuriame yra iki 7 % FAME.

Tarp standartų, susijusių su biodegalų tvarumu, yra ES atsinaujinančios energijos direktyva ir ISO 13065 „Bioenergijos tvarumo kriterijai“, kuriame nurodyti bioenergijos tiekimo grandinės principai, kriterijai ir rodikliai, siekiant palengvinti aplinkos, socialinio ir ekonominio tvarumo aspektų vertinimą. Apskritojo stalo diskusijos apie tvarų biokurą (angl. *The Roundtable on Sustainable Biofuels, RSB*) nagrinėjo daugelį tvarumo klausimų, susijusių su javų auginimu skystųjų degalų gamybai. Be to, ji sukūrė tvarumo priemones ir sprendimus, tokius kaip pasauliniai tvarių biomedžiagų, biodegalų ir biomasės gamybos sertifikavimo standartai. Pasaulinė bioenergijos partnerystė (angl. *Global Bioenergy Partnership (GBEP)*) bioenergijos tvarumo rodiklius nustato remdamasi trimis ramsčiais: ekologiniu, socialiniu ir ekonominiu įgyvendinamumu. Nors standartai egzistuoja, trūksta visuotinai priimtų biokuro standartų, skirtų būtent jūrų pramonei. Šiuo metu TJO nurodo tik techninius degalus reglamentuojančius ISO standartus. Tuo tarpu neseniai priimtoje TJO ŠESD mažinimo strategijoje anglies intensyvumo gairės yra viena iš svarstomų priemonių. Išsami informacija dar turi būti svarstoma, tačiau šios pastangos gali būti susijusios su biodegalų tvarumo aspektų nagrinėjimu.

Plėtros galimybės. Tarptautinė energetikos agentūra (angl. *International Energy Agency*) savo ataskaitoje apie pasaulinius degalų gamybos duomenis nurodo, kad 2017 m. buvo pagaminta 81 mln. tonų transporto kuro į kurį įeina cukrų ir krakmolo turintis etanolis, aliejinių augalų biodyzelinas ir HVO (IEA, 2018 m.). Numatoma, kad per ateinančius penkerius metus šis kiekis

augš 3 % per metus. Norint pasiekti JT tvarumo plėtros tikslus 2030 m., biodegalų vartojimas turėtų išaugti trigubai. Šią plėtrą lemia mažėjančios degalų gamybos išlaidos, platus tvarumo valdymas ir vis didesnis įvairių pramonės šakų, atsiradimas.

Poveikis aplinkai. Biodegalai laikomi geriausiu sprendimu sumažinti ŠESD, nors šių degalų naudojimas tiesiogiai nesumažina išmetamo anglies dvideginio kiekio. Tačiau CO₂, išsiskiriantis deginant biodegalus, laikomas natūralaus CO₂ ciklo dalimi, kurio metu augalai, iš kurių gaminami biodegalai, surenka tokį patį kiekį CO₂ iš atmosferos kaip ir augdami. Dėl šios priežasties biodegalai laikomi CO₂ neutraliais biodegalais. Faktinis išmetamo ŠESD kiekis iš tam tikro biokuro priklausys nuo naudojamos žaliavos rūšies ir degalų gamybos proceso. Remiantis būvio ciklo vertinimais, įvairių biodegalų ŠESD sumažėjimas gali svyruoti nuo 19 iki 88 %. Diskutuojama dėl to, koku mastu biodegalai galiausiai leistų iš tikrųjų sumažinti ŠESD kiekį. Siekiant sukurti patikimą duomenų bazę, reikėtų apibrėžti biodegalų, kurie gali būti naudojami rinkoje, klasifikavimo sistemą. Atsinaujinančios energijos direktyvoje (RED) nurodyta, kad biodegalai turėtų sumažinti ŠESD išmetimą bent 50 %, palyginti su iškastiniu kuru; nuo 2018 m. sausio 1 d. įrenginiuose, kurie pagaminti 2017 m. sausio 1 d. arba vėliau, išmetamo ŠESD kiekis turi būti bent 60 % mažesnis nei iškastinio kuro.

HVO, palyginti su FAME, turi didesnę redukcijos potencialą nei gyvavimo ciklo metu, o jo būvio ciklo metu išmetamųjų teršalų kiekis sumažėja apie 50 % (IEA 2011, 2017). FAME pasižymi mažesniu energijos ir ŠESD kiekiu nei tradiciniai jūriniai degalai. HVO NO_x išmetimai yra apie 10 % mažesni, o FAME apie 10 % didesni, lyginant su tradiciniu jūriniu kuru. LBG teršalų kiekis panašus kaip ir SkGD, o NO_x kiekį mažesnis maždaug 90%. Tai reiškia, kad tik LBG gali patenkinti TJO Tier III pakopos NO_x reikalavimus, nenaudojant papildomas NO_x mažinimo technologijas. HVO, FAME ir LBG išmeta labai mažai SO_x. Biodegalų išmetamų kietųjų dalelių kiekis taip pat yra mažesnis nei tradicinių jūrinio degalų.

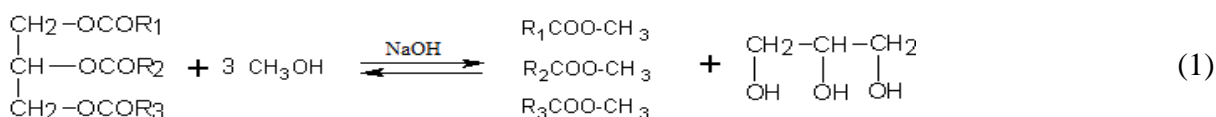
Technologija. Biodegalai gali būti maišomi arba naudojami kaip grynai naftos pagrindo degalų pakaitalai. Degalų atsargas galima tiesiogiai naudoti esamuose įrenginiuose be didelių techninių pakeitimų. Dėl šios priežasties biodegalai yra tinkami naudoti pakaitiniam naftos pagrindu pagamintam kurui eksploatuojamame laivyne. HVO yra degalai, iš kurių naudojant vandenilį buvo pašalintas deguonis. Tai užtikrina ilgalaikį stabilumą. Dėl savybių kurios artimos tradiciniams degalams, HVO gali būti lengvai suderinamas su esama infrastruktūra ir variklių sistemomis, tačiau kai kuriais atvejais gali prireikti modifikacijų.

Šiuo metu HVO naudojamas trijuose keltuose, plaukiojančiuose Norvegijoje. FAME nėra pilstomas kuras. Jį maišyti su įprastais degalais, kurių koncentracija neviršija 7 %, leidžiama tik kaip nurodyta ISO 8217: 2017 DFA (distiliato FAME) DFA, DFZ ir DFB klasėms. Įvairių FAME biodyzelino mišinių techninis įgyvendinamumas laivyboje buvo išbandytas daugelyje

demonstracinių projektų. FAME nuo MGO / MDO skiriasi degalų stabilumu, išsiskiriančiomis šaltųjų metų laikų savybėmis, suderinamumu su medžiagomis (pvz., pakuotėse), patvarumu ir tepimo savybėmis. FAME yra jautrus žemai temperatūrai, yra mažiau stabilus, kai maišomas, ir turi trumpą galiojimo laiką. Nustatyta, kad tokiose sąlygose padidėjo korozija ir jautrumas mikrobu augimui (Noor et al, 2018).

Gamintojų vertinimu, papildomos išlaidos, susijusios su laivų variklių modifikacijomis ir FAME infrastruktūra, yra 5 % variklio kainos. Proguozuojama, kad iš esmės biodegalų sistemų eksploataavimo išlaidos bus artimos su HFO / MGO degalų sąnaudomis. Nustatyta, kad naudojant FAME padidėja įrangos priežiūros išlaidos, tokios kaip rezervuarų ir užsikimšusių filtrų valymo išlaidos (DNV GL, 2019).

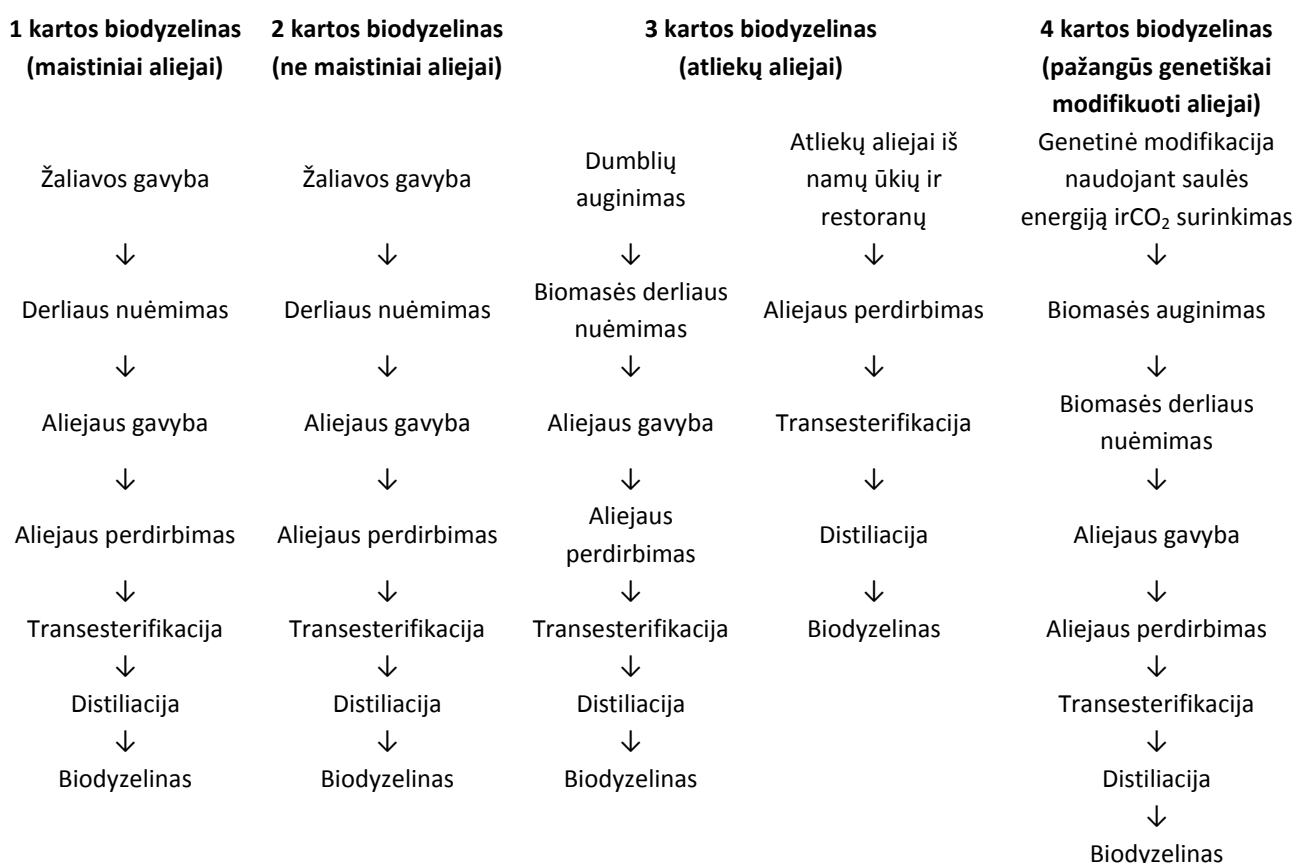
Biodyzelinas yra organinė medžiaga, gaunama iš bet kokių atsinaujinančių žaliavų, kuri gali būti naudojama kaip degalai dyzelino vidaus degimo varikliuose. Jis gaunamas transesterifikavimo reakcija. Tai paprasta cheminė reakcija, kurioje dalyvauja alkoholis (etanolis arba metanolis), kurį katalizuoja rūgštis arba šarmai (pvz., natrio hidroksidas):



Biodyzelinas plačiai naudojamas daugelyje pasaulio šalių. Biodyzelino fizikinės ir cheminės savybės daro didelę įtaką dyzelinio variklio veikimui ir išmetamųjų teršalų kiekiui (Huseini et al, 2020). Biodyzelino gamyba 2015 m. siekė 31 mlrd. litrų, palyginti su 3,9 mlrd. litrų, pagamintu 2005 m., ir tikimasi, kad iki 2025 m. jis išaugs iki 41,4 mlrd. litrų (Purohit ir Dhar, 2018). ES pagamina 38 % pasaulinės biodyzelino produkcijos, tačiau taip pat ji yra pagrindinė importuotoja iš Argentinos, Indonezijos ir Malaizijos (Marone, 2020).

Biodegalai dyzeliniams varikliams visoje ES gaminami iš rapsų. Intensyviai plečiantis biodyzelino gamybai, nuolatos didėja rapsų gamybos žaliavos – sėklų poreikis. Rapsų aliejus yra naudojamas maistui, o dalį jo nukreipiant biodegalų gamybai didina aliejaus kainą, kyla nepasitenkinimas visuomenėje, ima trūkti žaliavos tiek maisto, tiek techninėms reikmėms. Pastaruoju metu rapsų auginimo plotų plėtra dėl sėjomainos ir žemės tinkamumo rapsų auginimui yra ribojama (Makarevičienė ir kt., 2012). Siekiant sumažinti neigiamą biodyzelino gamybos poveikį maisto sektoriui, buvo sukurtas antros, trečios ir ketvirtos kartos biodyzelinas (6 pav.). Alkoholių, įskaitant metanolį ir etanolį, naudojimas biodyzelino mišiniuose labai praktiškas, kadangi jie lengvai susimaišo su grynu biodyzelinu (Hajba et al., 2011).

Biodyzelino kartos ir jo gavybos etapai



6 pav. Biodyzelino kartos ir pagrindiniai gavybos etapai (Singh et al., 2019)

Lietuva iki 2020 metų buvo įsipareigojusi viso transporto sunaudojamuose degaluose 10% pakeisti biodegalais. Tačiau Europos Komisija pakeitė savo požiūrį į biodegalų gamybą. Pagal Europos Parlamento ir Europos Tarybos ILUC (angl. *Legislative act on the indirect land-use change caused by biofuels production*) direktyvą (ES) 2015/1513 (dėl netiesioginio žemės paskirties keitimo, susijusio su biodegalais ir skystaisiais bioproduktais) tradicinių pirmos kartos biodegalų gamybą iš rapsų ir javų grūdų siūloma riboti ir įskaičiuoti į 10 % planinį biodegalų rodiklį tik 7 % šių biodegalų. Likusius 3 % turėtų sudaryti pažangūs antros kartos biodegalai kurie turi būti gaminami iš žemės ūkio ir medienos atliekų. Tuo siekiama mažinti neigiamą biodegalų gamybos įtaką maisto produktų balansui ir ŠESD. Biodyzelino kartos ir jo gavybos būdai parodyti 6 paveikslėlyje.

Apibendrinant šį skyrių galima teigti, kad biodyzelinas yra labai perspektyvi alternatyva naftos pagrindu pagamintiems degalams, nes mažina išmetamų teršalų kiekius (detalesiau aprašyta 1.4. skyrelyje). Ypatingos viltys siejamos su trečios ir ketvirtos kartos biodyzelinu, tačiau jų galimybės dar pilnai neišnagrinėtos. Biodyzeline yra minimalus sieros ir aromatinių junginių kiekis, jis pasižymi aukšta pliūpsnio temperatūra, geresniu vidaus variklio sutepimu, aukštesniu cetaniniu

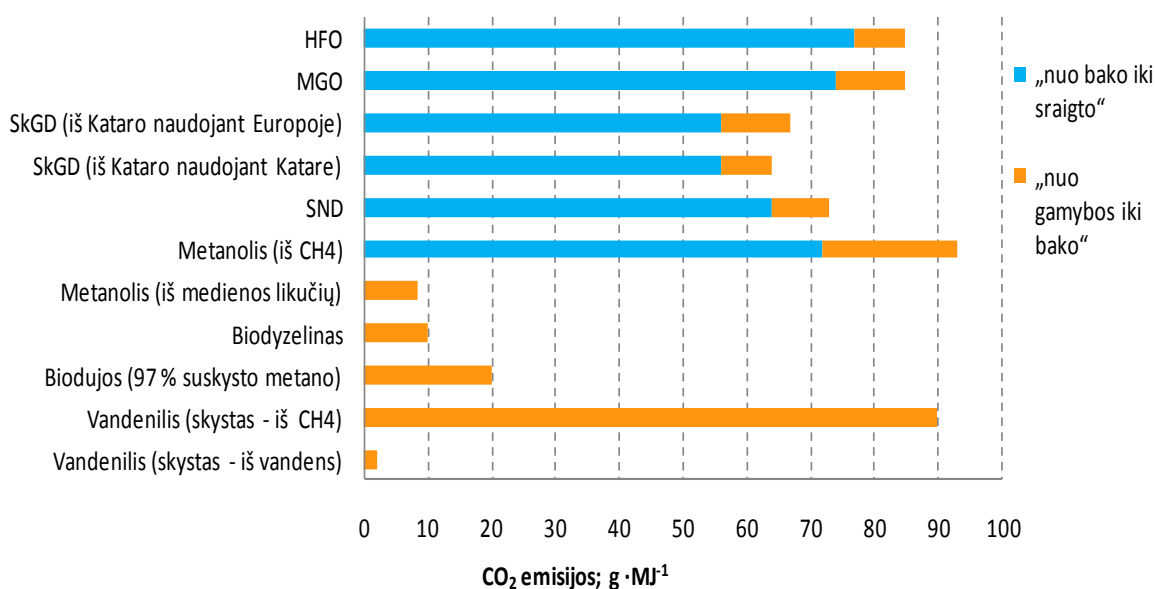
skaičiumi, gera biodegradacija ir mažu toksiškumu. Taip pat biodyzelino sudėtyje yra 10–11 % deguonies ir jis tirpus dyzeline. Tačiau biodyzelinas pasižymi didele klampa, mažesniu nei tradicinių degalų šilumingumu, aukšta stingimo temperatūra ir žemu lakumu. Jo oksidacinis stabilumas yra žemas, o jam oksiduojantis kinta savybės, todėl grynas biodyzelinas naudojamas retai. Išsamūs biodyzelino naudojimo įvairiuose degalų mišiniuose privalumai ir trūkumai nagrinėjami 1.5 skyriuje.

1.4. CO₂ ir NO_x emisijų tradiciniuose ir alternatyviuose degaluose lyginamoji analizė

Nagrinėjant alternatyvių degalų perspektyvas jūrinių degalų rinkoje, svarbu yra įvertinti, kokį pėdsaką palieka šie degalai, t.y. kokios jų CO₂ ir NO_x emisijos. 7 paveiksle pavaizduotas įvairių jūrų transporto degalų naudojimo metu išsiskiriančios CO₂ emisijos. Šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimas matuojamas kaip išmetamo CO₂ ekvivalento kiekis. Paveiksle matome, kad iš visų iškastinio kuro rūšių suskystintosios gamtinės dujos išskiria mažiausią CO₂ kiekį.

Metanas, kaip šiltnamio efektą sukeliančios dujos, yra 25-30 kartų pavojingesnis nei CO₂, (ECSA, 2016; DNV GL, 2019) todėl iš gamtinių dujų pagamintų metanolio ir vandenilio anglies pėdsakai yra didesni nei HFO ir MGO. Tuo tarpu pagrindinis degalų, pagamintų naudojant atsinaujinančią energiją, privalumas yra mažas anglies pėdsakas.

Tarp šių degalų pirmosios kartos biodyzelinas turi palyginti mažą CO₂ emisiją (Singh et al, 2019). Tačiau suskystintas biometanas, pasižymi ypač dideliu CO₂ mažinimo potencialu (Okubo ir Kuwahara, 2020). Nustatyta, kad švariausias kuras šiai dienai yra vandenilis, pagamintas naudojant atsinaujinančią energiją. Suskystintas vandenilis galėtų būti naudojamas jūrų transporte, tačiau dėl mažo energijos tankio jo sandėliavimo tūris yra didelis, kas gali užkirsti kelią vandenilio naudojimui giliavandenėje laivyboje.

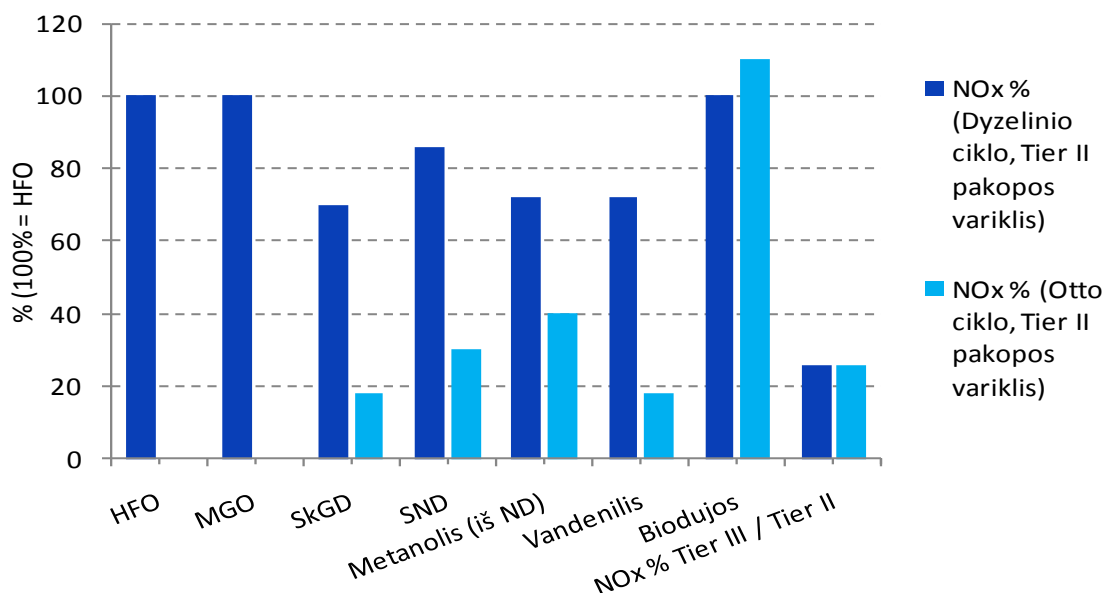


7 pav. Laivyboje naudojamų alternatyvių degalų CO₂ emisijų palyginimas (Okubo ir Kuwahara, 2020)

Tvarios energijos pasaulyje, kuriame visą energijos poreikį patenkina atsinaujinantys energijos šaltiniai, vandenilis ir CO₂ bus pagrindinės degalų gamybos sudedamosios dalys, greičiausiai kaip metanas ar į dyzeliną panašus kuras, gaminamas Sabatier, Fišerio Tropšo procese (Jiao, 2019).

8 paveiksle parodyta įvairių laivo variklių technologijų ir degalų įtaka NO_x išmetimui. HFO varomų Tier II pakopos dyzelinių variklių vertė naudojama kaip atskaitos taškas (100 proc.). Vertės yra palyginamos tik tuo atveju, jei naudojamas tas pats variklių sukimosi greitis. Dešinėje diagramos pusėje esančios juostos rodo galimą išmetamųjų teršalų sumažėjimą perjungiant iš Tier II pakopos į Tier III pakopą (NO_x procentinė dalis).

Akivaizdu, kad visų degalų, pateiktų 8 paveiksle, dyzelinio ciklo varikliuose turi būti įrengtos išmetamųjų dujų valymo sistemos, kad jos atitiktų TJO Tier III pakopos ribas. Laivų stūmokliniai varikliai prieinami rinkoje ne visiems išvardintiems degalams; pavyzdžiui, nėra laivų stūmoklinių variklių, skirtų vandenilio kurui.



8 pav. Laivo variklių technologijų ir degalų įtaka NO_x išmetimui (DNV GL, 2019)

Tuo tarpu tik Otto ciklo varikliai, deginantys SkGD arba vandenilį, gali išlikti Tier III pakopos ribose, nereikalaudami papildomo išmetamųjų dujų valymo proceso. Tai reiškia, kad daugeliu atvejų degalų perjungimo nepakanka Tier III pakopos NO_x ribų reikalavimų išpildymui (Okubo ir Kuwahara, 2020).

1.5. Jūrinių degalų mišinių ir jų priedų lyginamoji analizė

Tarptautinės CO₂ ir kitų išmetamųjų teršalų mažinimo iniciatyvos skatina tradicinio naftos pagrindo laivų kuro alternatyvų paiešką bei tyrimus. Atsižvelgiant į priimtus TJO 2020 mažasierius standartus ir artėjantį CO₂ išmetimo reglamentą, prognozuojama, kad tradicinio laivų kuro dalis

mažės, o alternatyvių degalų dalis tik auga. Išanalizavus naujausius mokslinius straipsnius apie alternatyvius degalus pastebėta, kad dauguma tyrimų atlikta su įvairių alkoholių, dyzelino ir biodyzelino mišiniais. Naujausiuose straipsniuose vis dar ieškoma tinkamiausių mišinių proporcijų, sudėčių ir juos gerinančių priedų (Svansberg et al., 2018; Hosseinzadeh-Bandbafhaet et al., 2018; Erdiwansyah et al., 2019). 3 lentelėje analizuojami pagrindiniai metanolio ir biodyzelino kaip alternatyvių degalų privalumai ir trūkumai.

Alkoholis (ypač etanolis ir metanolis) buvo plačiai ištirtas, nes tai yra alternatyvus kuras, kurį galima lengvai įmaišyti į benzina. Alkoholis yra atsinaujinantis energijos šaltinis ir pasižymi didesniu deguonies kiekiu, kas leidžia pasiekti mažesnes emisijas (Schifter et al., 2017; Yerrenagoudaru et al., 2018). Į metanolio-dyzelino mišinį pridėjus biodyzelino, jis veikia kaip tirpiklis, taigi metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinys tampa homogeniškas (Žaglinskis et al., 2016).

3 lentelė. Metanolio ir biodyzelino lyginamoji analizė (Erdiwansyah et al, 2019; Ghadikolaei et al, 2018; Li et al, 2018; Moula et al, 2017; Sathiyamoorthi et al, 2019)

	Metanolis	Biodyzelinas
Privalumai	<ul style="list-style-type: none"> - Didesnis aušinimas, kas reikalauja mažesnio suspaudimo laipsnio; didelis latentinis garinimo karštis. - Aukštas stechiometrinis kuro ir oro santykis - Didelis deguonies suvartojimo kiekis, mažos SOx emisijos - Sumažėjęs suodžių ir dūmų kiekis 	<ul style="list-style-type: none"> - Biodyzelino kuras yra atsinaujinantis energijos šaltinis, skirtingai nei naftos dyzelinas - Mažiau teršiantis nei naftos dyzelinas - Dėl didelio biomasės kiekio pasaulyje galima ekonomiškai pagaminti biodyzeliną - Sieros nebuvimas biodyzeline prailgina katalizinių konverterių tarnavimo laiką - Gali būti sumaišytas su kitais energijos ištekliais ir naftos frakcijomis - Galima naudoti esamus dyzelinio kuro siurblius - Dėl geresnių tepimo savybių gali pailgėti variklių tarnavimo laikas - Galima naudoti esamuose dyzeliniuose varikliuose neatliekant modifikacijų
Trūkumai	<ul style="list-style-type: none"> - Blogesnės degimo savybės - Mažesnis energijos kiekis - Ilgas uždegimo uždelsimas - Ėsdinantis - Žema pliūpsnio temperatūra 	<ul style="list-style-type: none"> - Siekiant pagaminti biodyzeliną iš sojos pasėlių, reikia energijos, be to, reikalinga sėjos, tręšimo ir derliaus nuėmimo energija - Šiuo metu biodyzelinas yra apie pusantro karto brangesnis nei naftos pagrindo dyzelinas - Gali pakenkti kai kurių variklių guminėms žarnoms - Reikia plėsti biodyzelino paskirstymo infrastruktūrą

Kai kurie tyrėjai naujausiuose tyrimuose pasiūlė alternatyvius degalus, tokius kaip alkoholis ir biodyzelinas, kaip pagrindinius šiltnamio efektą sukeliančių dujų ir kenksmingų teršalų iš degimo kameros mažinimo būdus (Bhasker and Porpatham, 2017; Chen et al., 2018; Ghadikolaie et al., 2018; Li et al, 2018; Moula et al, 2017; Sathiyamoorthi et al, 2019; (Erdiwansyah et al., 2019)). Didesnis nei 20% metanolio kiekis degalų mišiniuose daro didelę įtaką suodžių ir kietųjų dalelių kiekio mažėjimui (Chen et at., 2019).

Nustatyta, kad naudojant alternatyvius degalus, tokius kaip gamtinės dujos, alkoholiai ir biodyzelinas, būtų galima sumažinti ne tik dyzelino sunaudojimą, bet ir teršalų, ypač išmetamų KD, kiekį. Tarp visų alternatyvių degalų metanoliumi buvo skirta daugiau dėmesio dėl jo gausaus šaltinio ir mažos savikainos. Paprastai anglis, gamtinės dujos ir biomasė, tokios kaip mediena, žemės ūkio liekanos ir mikrodumbliai, yra pagrindinės žaliavos gaminant metanolį. Šiuo metu metanolio gamyba iš kietųjų komunalinių atliekų gali būti laikoma puikiu žiedinės ekonomikos pavyzdžiu, nes ji yra daug žadanti alternatyva tradiciniams atliekų šalinimo metodams ir metanolio gamybai iš iškastinių išteklių (Borgogna et al, 2019).

Alkoholis, biodyzelinas ir gamtinės dujos yra alternatyvūs degalai, kurie yra labai perspektyvūs kaip iškastinio kuro pakaitalas, sulaukę vartotojų susidomėjimo, nes yra lengvai sandėliuojami ir labai lengvai naudojami (Chen et al., 2018a; Hoseinpour et al., 2018; Jamuwa et al., 2016; Yusri et al., 2017; Zaharin et al., 2017).

Ankstesni tyrimai buvo nukreipti į dalinį dyzelino pakeitimą metanoliumi. Huang ir kt. (2004) ištyrė vieno cilindro dyzelinio variklio, varomo stabilizuotu dyzelino-metanolio mišiniu (18% metanolio), išmetamųjų teršalų ir degimo charakteristikas. Tuo tarpu Jamrozik ir kt. (2017) išnagrinėjo skirtingo įpurškimo laiko įtaką dyzelinio variklio išmetamųjų teršalų kiekiui, naudojant dyzelino ir metanolio mišinius. Tyrimo rezultatai parodė, kad padidėjus metanolio kiekiui mišinyje, KD išmetimas sumažėjo. Be dyzelino ir metanolio mišinių, dyzelinas ir metanolis gali pakeisti dyzeliną įpurškiant metanolį į įsiurbimo angą. Dyzelino / metanolio dvigubo kuro režime dyzelinis variklis gali stabiliai veikti su didesne metanolio dalimi (Ibrahim, 2018). Tyrimai, atlikti Tian (2018), Datta ir kt. (2017) ir Fan ir kt. (2018) parodė, kad dyzelino / metanolio dvigubo kuro režimas sumažino NO_x, dūmingumą ir KD išmetimą bei padidino angliavandenilių (HC), anglies monoksido (CO) ir azoto dioksido (NO₂) kiekį.

Zhang ir kt. (2018) ištyrė reguliuojamą ir nereglamentuojamą dyzelino / metanolio dviejų taktų dyzelinių variklių emisijų išmetimą su dyzelino oksidacijos katalizatoriumi (angl. *Diesel Oxidation Catalysts*, DOC) ir be jo. Tyrimo rezultatai parodė, kad dyzelino / metanolio dvigubo kuro režimas gali sumažinti NO_x, KD, acetileno, etileno ir 1,3-butadieno emisijas ir padidinti HC, CO, NO₂, nesudegusio metanolio ir formaldehido išmetamus kiekius. Tyrime nurodyta, kad HC,

CO, NO₂ emisijos ir KD gali žymiai sumažėti naudojant dyzelino oksidacijos katalizatorių (Chen et al., 2019).

Alkoholių, įskaitant metanolį ir etanolį, naudojimas biodyzelino mišiniuose yra labai praktiškas, kadangi jie lengvai susimaišo su grynu biodyzelinu (Hajba et al., 2011). Alkoholio priedai labai padeda sumažinti biodyzelino klampumą ir tankį, kurie yra didesni lyginant su standartiniu mineraliniu dyzelinu. Dyzeliniuose varikliuose alkoholių priedai pagerina degimo efektyvumą, išskiria mažiau išmetamųjų dujų. Etanolis ir metanolis turi apie 30 % ir daugiau deguonies, palyginti su mineraliniu dyzelinu, kas padeda dyzeliniam varikliui pasiekti didesnę degalų degimą (Yasin et al., 2015).

Qi ir kt. (2010) atliko biodyzelino-metanolio-dyzelino tyrimą sumaišant dyzeliną-biodyzeliną su 5 % ir 10 % metanolio tūrio santykiu kaip priedu kompresinio uždegimo variklyje. Tyrimo rezultatai parodė, kad BDM5 ir BDM10 ženkliai sumažino dūmingumą ir CO₂ išmetimą. Nustatyta, kad BDM5 ir BDM10 turi degimo uždelimą, palyginti su BD50, esant mažai variklio apkrovai. Tuo tarpu esant didelei variklio apkrovai, variklis užvedamas BDM5 ir BDM10 buvo panašūs į BD50.

Najafi ir Yusaf (2009) ištyrė metanolio ir dyzelino mišinių efektyvumą dyzeliniame variklyje. Į dyzeliną kaip priedus buvo įpilta metanolio, kurio tūrinė koncentracija siekė 10%, 20% ir 30%. Tyrimo rezultatai parodė, kad palyginti su mineraliniu dyzelinu, metanolio ir dyzelino mišiniai žymiai padidina veiksmingą stabdymo jėgą ir sukimo momentą. Taip pat žemiausia išmetamųjų dujų temperatūra, susidaranti maišant degalus, buvo mišinyje M10 (10 % metanolio ir 90 % dyzelino).

Anand et al. (2010) ištyrė metanolio, kaip priedo, įtaką degimui, eksploatacinėms savybėms ir išmetamųjų teršalų kiekiui, sumaišius su biodyzelinu tiesioginiu kelių cilindrų įpurškimu. Bandomasis kuras buvo sumaišytas pagal tūrio santykį 10:90 (90% biodyzelinas ir 10% metanolis). Tyrimo rezultatai parodė, kad didžiausias energijos kiekis išsiskyrė biodyzelino ir metanolio mišinyje. Tačiau nesudegusių angliavandenilių ir CO emisijos buvo šiek tiek didesnės metanolio mišinyje, lyginant su grynu biodyzelinu mažos apkrovos sąlygomis.

4 lentelėje pateikti įvairių mokslininkų atliktų tyrimų su dyzelino bei jų mišinių su alkoholiais ir biodyzelino mišiniais tyrimo rezultatai, analizuojami kokybinių parametrų (tankio, kinematinės klampos, cetaninio indekso, šilumingumo), emisijų (CO_x, NO_x, SO_x), variklių parametrų pokyčiai kintant metanolio ir biodyzelino kiekiui mišiniuose.

4 lentelė. Dyzelino ir / ar biodyzelino mišinių su metanolio literatūroje pateiktųjų rezultatų lyginamoji analizė

Mišinys	Tankis, kg·m ⁻³ (15°C)	Kinetinė klampa, mm ² ·s ⁻¹	Cetarinis indeksas	Pilpsnio temperatūra, C°	Žemutinis šiluminis gumas, MJ·kg ⁻¹	CO _x emisijos	NO _x emisijos	HC emisijos (UHC angl. nesudegę angliavandeniai)	BTE ⁺ %	TNC - Total number - bendra skaičiaus koncentracija	KD emisijos	Dūmینگumas	BSCF ⁺ g·k·Wh ⁻¹	Šaltiniai
B20M5D75	0,8437	3,6253	91,20	49										Yasin et al., 2015
B20M10D70	0,8434	3,2823	92,40	45		↓	↑							
B20D80	0,8450	4,5140	78,20	110										
D100	0,8370	4,2370	71,60	70										
D80M20											↓			Chen et al., 2019
D82M18											↓			
PB20P5+EHN*			6,06% ↑				↑				↑			Imdadul et al., 2016
PB10P10+EHN*			14,67% ↑				↑				↑			
B10D90						-	↑	↑			-	↓	↑	Rakopoulos et al., 2014
B20D80						-	↑	↑			-	↓	↑	
B50D50						-	↑	↑			-	↓	↑	
E5D95						-	↓	↑			-	↓	-	
E10D90						-	↓	↑			-	↓	-	
E15D85	B-medvilinės sėkly aliejus (GMD* (8,8%))					-	↓	↑			-	↓	-	
D80B5E15											22,3% ↓	42,5% ↓		Ghadikolaee et al., 2019
D80B5E15	*fūmigacijos metodu										36,2% ↑			Thiyagarajana et al., 2020
D100							1254 ppm							
B100						0,153%	1650 ppm							
B100M10						0,246 % ↓	1577 ppm ↑	76ppm ↑				55,1 % ↓	5,5% ↓	
B100M30						0,191 % ↓	1467 ppm ↑	138ppm ↑				53,9 % ↓	7,63% ↓	
B100P10	*B-dygminių aliejus,					0,216 % ↓	1740 ppm ↑	63ppm ↑				52,1 % ↓	9,5% ↓	
B100P30	*M ir P injekcijos					0,174 % ↓	1893 ppm ↑	76ppm ↑				47,3 % ↓	4,83% ↓	
D95M5		↓	27,3 % ↓			31,5 % ↓	27,3 % ↓							Sayinet al., 2010
D90M10			29,7 % ↓			37,2 % ↓	29,7 % ↓							
	1 % dodekanolio													
D80B20	0,36-1,45% ↓	0,26-3,77% ↓	2-14,58% ↑											
D80B20+EHN*	0,36-1,45% ↓	0,26-3,77% ↓	2-14,58% ↑											

Pastaba: B, M ir D raidės mišinių akronimuose atitinka biodyzelino, metanolio ir dyzelino kieki (tūr. %) tiriamajame mišinyje. ↑ – didėja; ↓ – mažėja.

*GMD - Geometrinis vidutinis skersmuo (angl. Geometric mean diameter)

*BSCF- Specifinis stabdžių degalų sunaudojimas (angl. Brake Specific Fuel Consumption)

*BTE - Stabdžių šiluminis efektyvumas (angl. Brake Thermal Efficiency)

*EHN- 2-etilheksil nitratas

Yasin et al. (2015) atliko tyrimą, kuriame biodyzelino, metanolio ir dyzelino mišiniai buvo išbandyti tame pačiame dyzeliniame variklyje tomis pačiomis darbo sąlygomis. Buvo tiriami biodyzelino, metanolio ir dyzelino mišiniai santykiu 20:5:75 ir 20:10:70 (B20 M5 ir B20 M10). Stabdžių degalų sąnaudos (bsfc), išmetamųjų dujų temperatūra, CO ir NO emisijos buvo palygintos remiantis degalų rūšimi ir maišymo santykiu. Pastebėta CO_x sumažėjimas ir NO_x padidėjimas.

Chen et al. (2019) tyrė kietųjų dalelių, suodžių bei dūmingumo koreliaciją dyzelinio metanolio dyzeliniame variklyje ir M20 ir M18 mišiniuose nustatė KD sumažėjimą.

Rakopoulos et al. (2014) ištyrė jūrinio dyzelino mišinius su biodyzelinu B10, B20 ir B50 ir taip pat su etanolio E5, E10, E15. Tyrimo metu buvo naudotas biodyzelinas pagamintas iš medvilnės sėklų aliejaus. Visuose mišiniuose nustatytas nesudegusių angliavandenių padidėjimas, dūmingumo sumažėjimas, NO_x sumažėjimas mišiniuose su biodyzelinu.

Ghadikolaei et al. (2019) tyrime analizuojamas kietųjų dalelių išmetimas dyzelinio variklyje. Tyrimo metu buvo naudojami trijų komponentų degalai – dyzelinas-biodyzelinas-etanolis mišriuoju ir fumigaciniu režimu. Mišinyje D80B5E15 nustatytas 42,5% KD emisijos sumažėjimas.

Thiyagarajana et al. (2020) savo tyrime apie metanolio / n-pentanolio įpurškimo poveikį dygminių (angl. *safflowers*) augalo biodyzelinu varomame variklyje naudojo įpurškimą kolektoriumi. Išanalizavęs mišinių B100 su įpurškimu M10 ir M30 bei n-pentanolio alkoholio P10 ir P30, nustatė dūmingumo, CO_x sumažėjimą (net iki 55,1 % su 10 % metanolio įpurškimu), tačiau taip pat pastebėjo neženklų NO_x ir HC emisijų padidėjimą.

Sayin et al. (2010) atliko tyrimą su metanolio-dyzelino mišiniais. Naudoti M5 ir M10 mišiniai ir 1 % dodekanolio priedo. Nustatytos sumažėjusios CO, HC ir suodžių emisijos, tačiau padidėjo NO_x emisijos.

Imdalul et al. (2017) savo tyrime tyrė lengvųjų alkoholių ir biodyzelino mišinius, kuriuose kaip priedą naudojo 2-etilheksil nitrata. Nustatyti tankio ir klampio sumažėjimas, cetaninio indekso padidėjimas.

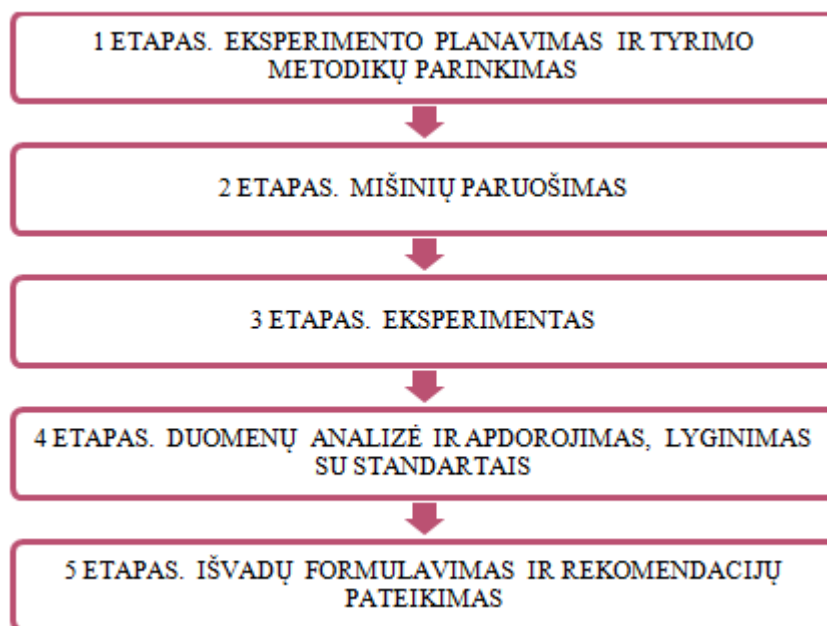
Metanolis ir biodyzelinas yra alternatyvūs degalai, kurie yra labai perspektyvūs kaip iškastinio kuro pakaitalas, sulaukę daug vartotojų susidomėjimo, nes yra lengvai sandėliuojami ir labai lengvai naudojami. Metanolio priedai padeda sumažinti biodyzelino klampumą ir tankį, kurie yra didesni lyginant su mineraliniu dyzelinu. Pastebėta, kad šie komponentai varikliuose ženkliai padidina veiksmingą stabdymo jėgą ir sukimo momentą, gerina degimo charakteristikas ir kas labai svarbu – mažina išmetamųjų teršalų kiekį.

2. TYRIMŲ METODAI

2.1. Tyrimo objektas

Šio darbo tyrimo objektas yra pagal literatūros analizės rezultatus sukomponuoti kompleksiniai metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniai.

Darbe buvo tiriama 20 mišinių, kuriuose metanolio kiekis kito nuo 0 iki 30 tūr. %, o biodyzelino – nuo 6,8 iki 10 tūr. %. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių komponavimo schema pateikta 1 priede.



9 pav. Eksperimentinio darbo atlikimo schema

9 paveiksle yra pateikta eksperimento atlikimo eiga. Atlikus mokslinės literatūros analizę buvo atliktas eksperimento planavimas, mišinio komponavimo schemas ir priedų parinkimas. Siekiant išsiaiškinti labiausiai tinkamo 2-etilheksil nitrato koncentraciją mišiniuose buvo suplanuotas ir atliktas paruošiamasis eksperimentas. Paimti trys vienodos sudėties metanolio-biodyzelino-dyzelino su dodekanoliu mišiniai su 0,5 %, 1 % ir 2 % 2-etilheksil nitrato kiekiu. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad tinkamiausia 2 etilheksil nitrato kiekis yra 0,5 %, todėl būtent toks priedo kiekis buvo pasirinktas tolimesniam tyrimui.

Eksperimento metu gauti rezultatai buvo lyginami su jūrinio dyzelino ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodai“ standarto nustatytais parametru normomis. Remiantis tyrimo rezultatais buvo suformuluotos išvados ir pateiktos praktinės rekomendacijos.

Sukomponuotų metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių tiriami parametrai bei standartai, kuriais remiantis buvo atlikti tyrimai, pateikiami 5 lentelėje.

5 lentelė. Tiriama parametrai ir jų standartai.

Parametras	Standartai	ISO 8217:2017 reikalavimai	Mišinio komponentai		
			Dyzelinas	Biodyzelinas	Metanolis
Tankis 15°C, kg·m ⁻³	LST EN ISO 3675:1999	Max 900	843	877	797
Kinematinė klampa 40°C, mm ² ·s ⁻¹	LST EN ISO 3104:1994	Min 1,80	2.80	4.30	1.01
		Max 10,80			
Distiliacija	ASTM D86-96	-	250 °C – 33 tūrio %;	-	-
			350 °C – 95 tūrio %;		
Cetaninis indeksas	ASTM D976-06(16)	Min 35	51	50	5
Pliūpsnio temperatūra, °C	LST EN ISO 2719:2016	Min 60	62	120	11
Drumstimosi temperatūra, °C	LST EN 3015:1992	Max minus 6	Minus 19	Minus 12	Minus 98
Šilumingumas, MJ·kg ⁻¹	DIN 51900-3:2000	-	-	40	23

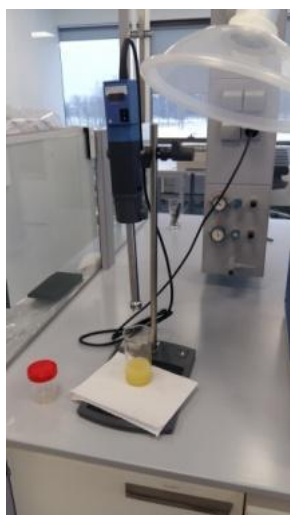
Tiriamasis darbas buvo atliekamas Klaipėdos universitete esančiose laboratorijose. Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakulteto Naftos tyrimų laboratorijoje buvo atliekami tankio, kinematinės klamos, drumstimosi temperatūros ir distiliacijos charakteristikų tyrimai. Tuo tarpu Jūros tyrimų atviros prieigos centro Jūros chemijos laboratorijoje buvo tiriami šilumingumas ir pliūpsnio temperatūra. Pagal ASTM D976-06(16) standartą („Standartinis metodas distiliacinių degalų cetaniniam indeksui apskaičiuoti“) buvo atliekami cetaninio indekso skaičiavimai.

2.2. Tyrimo metodai

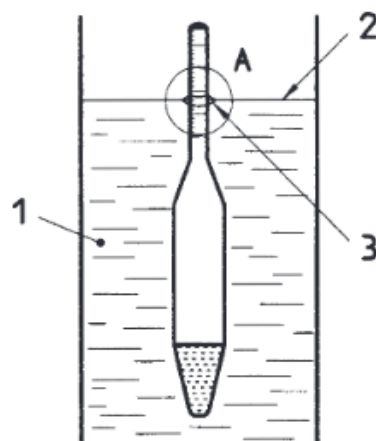
Tankio tyrimo metodika. Tankis nustatomas remiantis LST EN ISO 3675:1999 standartu „Žalia nafta ir skystieji naftos produktai. Laboratorinis tankio nustatymas. Hidrometrinis metodas“, naudojant areometrą, kuris plūduriuoja skystyje ir pagal jo panirimo gylį nustatomas tankis. Mišinių temperatūra matavimo metu – 15 °C.

Prietaisai ir reagentai: areometrų komplektas, termometras, skaidraus stiklo cilindras, mišinio homogenizavimo prietaisas (10 pav.) indeliai su naftos produktais.

Metodo eiga: tiriamasis mišinys homogenizuojamas ir atsargiai pilamas į švarų matavimo cilindrą.



10 pav. Mišinio homogenizavimas prietaisais



11 pav. Tankio matavimas aerometru schema: 1 – matavimo mišinys, 2 – horizontalus plokščias matuojamo skysčio paviršius, 3 – menisko apačia, pagal kurią reikia skaityti rodmenis

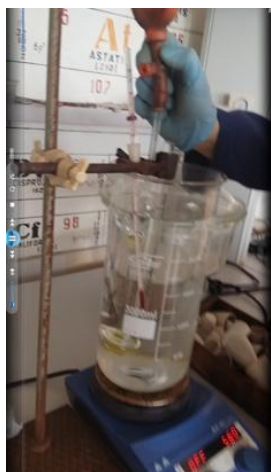
Pagal numatomą gauti rezultatą parinktas areometras atsargiai įleidžiamas į tiriamą mišinį ir paliekamas nusistovėti kaip parodyta 11 paveiksle. Kai areometras nustoja svyruoti, nustatomas tiriamo skysčio tankis.

Kinematinės klamos tyrimo metodika. Kinematinė klampa nustatoma remiantis LST EN ISO 3104:1994 standartu „Naftos Produktai. Šviesūs ir tamsūs skystieji naftos produktai. Kinematinės klamos nustatymas ir dinaminės klamos apskaičiavimas“.

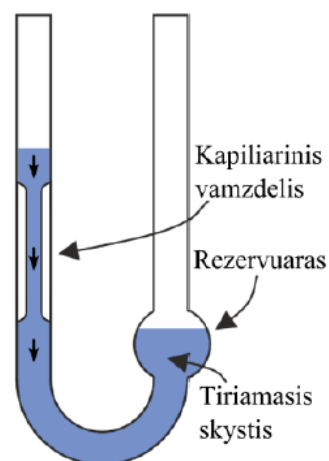
Prietaisai ir reagentai: kapiliarinių viskozimetrų rinkinys, vandeniui pripildytas termostatas (temperatūra +40 °C), termometras, chronometras, indeliai su tiriamais produktais, distiliuotas vanduo, priemonės, skirtos kapiliariniams viskozimetrams valyti. Bendras kinematinės klamos nustatymo stendo vaizdas parodytas 12 paveiksle.

Metodo eiga: viskozimetro kapiliaro dydis (jo skersmuo) parenkamas taip, kad skysčio ištekėjimo trukmė neviršytų standarte nustatytų ribų (paprastai iki 3 minučių).

Prieš kinematinės klamos matavimą tiriami mišiniai šildomi termostatinėje vonelėje, kad pasiektų 40 °C temperatūrą. Viskozimetras tvirtinamas prie laikiklio ir dedamas į vonelę, kurioje laikomas 30 minučių. Tuomet paruoštas viskozimetras yra užpildomas tiriamu mišiniu kaip parodyta 13 paveiksle (Butrimaitė I., 2003).



12 pav. Kinematinės klamos nustatymo stendo bendras vaizdas



13 pav. Kapiliarinio vizkozimetro skysčio užpildymo schema

Įtraukikliu sureguliuojamas viršutinis mėginio lygis taip, kad kapiliaro atšakoje jis būtų apie 7 mm aukščiau pirmosios laiko fiksavimo žymės. Laisvai tekant mėginiui, chronometru išmatuojama trukmė sekundėmis 0,1 s tikslumu, fiksuojama per kiek laiko meniskas nueina nuo pirmosios iki antrosios laiko fiksavimo žymės. Kiekvienam mišiniui atliekami 5 tyrimo pakartojimai ir apskaičiuojamas vidurkis.

Remiantis gautais rezultatais ir pasirinkto viskozimetro kalibravimo konstantos reikšme, apskaičiuojama kinematinė klampa:

$$v = C \cdot t \quad (2)$$

čia: C – viskozimetro kalibravimo konstanta, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; t – vidutinė ištekėjimo trukmė, s.

Distiliacijos charakteristikų nustatymo atmosferos slėgyje metodika. Kompleksinių metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių distiliacijos charakteristikos buvo nustatomos remiantis LST EN ISO 3405 „Distiliavimo charakteristikų nustatymas atmosferos slėgyje“ standartu.

Remiantis šiuo standartu, galima ištirti lengvųjų ir vidutinių naftos frakcijų, kurių virimo temperatūros intervalas yra nuo 0 iki 400 °C, distiliacijos charakteristikas, atliekant distiliaciją rankiniu būdu valdoma įranga. Šis standartas taip pat leidžia ištirti medžiagų frakcinę sudėtį, parodo kokioje temperatūroje išgaruoja atitinkamas atskirų frakcijų kiekis.

Prietaisai ir reagentai: apvaliadugnė distiliacijos kolba, kamštis su termometru, rankiniu būdu valdomas atmosferinis distiliatorius, cilindras. Bendras tyrimo stendo vaizdas pateiktas 14 paveiksle.



14 pav. Distiliacijos charakteristikų tyrimo stendo bendras vaizdas

Metodo eiga: į distiliacijos kolbą įpilama 100 mL tiriamo mėginio, kolba užkemšama kamščiu su termometru. Turinys yra kaitinamas, o susidarę garai kondensuojasi šaldytuve ir išteka į matavimo cilindrą. Eksperimento metu stebimi pirmo lašo, kas 5 mL kondensato kiekio virimo temperatūros, virimo pabaigos termometro bei likučių kiekio rodmenys.

Prietaisui atvėsus, išimama kolba ir 10 mL cilindru išmatuojamas likučio kiekis.

Pliūpsnio temperatūros tyrimo metodika. Pliūpsnio temperatūra buvo nustatyta remiantis LST EN ISO 2719 „Pliūpsnio temperatūros nustatymas. Penskio ir Martenso uždarojo tiglio metodus“ standartu.

Prietaisai ir reagentai: pliūpsnio temperatūros analizatorius FP93 5G2 (15 pav.), tirpiklis.

Metodo eiga: tiriamas mėginys užpildomas mėginiu iki žymos tiglio viduje, kaitinamas ir maišomas.



15 pav. Pliūpsnio temperatūros analizatoriaus bendras vaizdas.



16 pav. Tyrimų dangtelio, kuriame įtaisytas mėginio termometras, degiklis, pliūpsnio temperatūros detektorius bei maišiklis, bendras vaizdas.

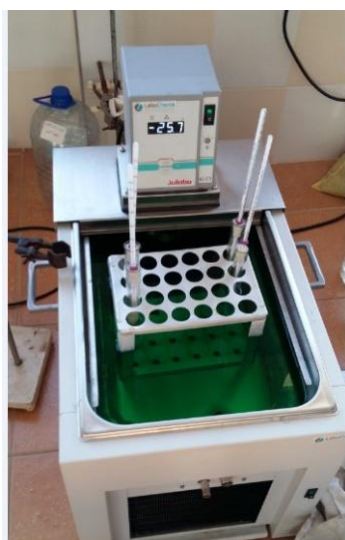
Tiglis įdedamas į įrenginio kaitinimo bloką, uždedamas ir užfiksuojamas tyrimų dangtelis, kuriame įtaisytas mėginio termometras, degiklis, pliūpsnio temperatūros detektorius bei maišiklis

(16 pav.). Temperatūrai pasiekus 10 °C žemiau numatomos pliūpsnio temperatūros, mėginys yra pradedamas uždeginėti. Mėginys kaitinamas, kol pasiekiami naftos produkto pliūpsnio temperatūra, kai esant degikliui mišinys užsidega ir užgęsta.

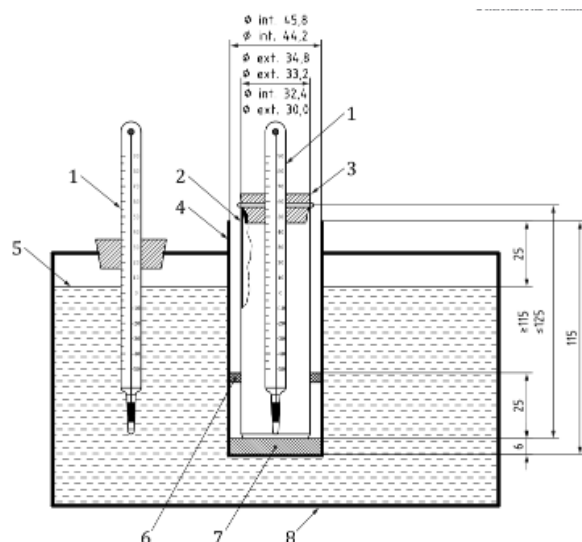
Drumstimosi temperatūros tyrimo metodika. Drumstimosi temperatūros tyrimas atliekamas šaldymo vonelėje remiantis LST EN 3015:1992 „Nafta ir panašūs natūralūs ar sintetiniai produktai. Drumstimosi temperatūros nustatymas“ standartu. Bandinys yra aušinamas ir periodiškai apžiūrimas. Temperatūra, kuriai esant iškrenta pirmieji kristalai ir fiksuojama, kaip susidrumstimo taško temperatūra.

Prietaisai ir reagentai: antifrizu užpildyta šaldymo vonelė (17 pav.), mėgintuvėliai, termometrai (skalės diapazonas iki minus 30 °C), filtravimo popierius.

Metodo eiga: į mėgintuvėlį, per filtravimo popierių, įpilama tiriamojo mišinio. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu su termometru įstatomas į kitą mėgintuvėlį, esantį šaldymo vonioje (18 pav.) (LST EN ISO 2719).



17 pav. Drumstimosi temperatūros tyrimo standas



18 pav. Drumstimosi parametrų nustatymo vaizdinė schema (1-termometras, 2-kamštis, 3-4 – skaidraus stiklo cilindriniai mėgintuvėliai, 5 – šaldymo skystis, 6-tarpiklis, 7-skritulys, 8 šaldymo vonia)

Nusistatoma apytikslė temperatūra nuo kurios bus pradedama tikrinti ir pasiekus ją mėginys kas vieną laipsnį išimamas iš vonelės ne ilgiau, kaip 3 sekundėms, įvertinama ar nėra susidariusių drumzlių ir įdedamas atgal į vonelę. Kai bus pastebėtos drumzės, ta temperatūra bus fiksuojama, kaip kuro susidrumstimo taško temperatūra.

Šilumingumo tyrimo metodika. Šilumingumas nustatomas remiantis DIN 51900-3:2000 „Skystų ir kietų naftos produktų šilumingumo nustatymas naudojant kalorimetrinę bombą“ standartu.

Prietaisai ir reagentai: kalorimetras IKA (19 pav.), mišiniai, svarstyklės, distiliuotas vanduo, specialus siūlas.

Metodo eiga: mišinių šilumingumas nustatomas naudojant kalorimetrinę bombą (20 pav.). Kalorimetrinė bomba – sandarus plieninis indas, naudojamas degimo šilumai matuoti į kuri įstatomas tiglio. Tiglis pripildomas 1 g mišinio. Dangtelio viršuje pririšamas specialus siūlas ir su pincetu nuleidžiamas į mėginį.



19 pav. Kalorimetro IKA bendras vaizdas



20 pav. Kalorimetrinės bombos dangtelio su dagčiu bendras vaizdas

Hermetiškai uždaryta kalorimetrinė bomba įstatoma į indą su vandeniu, pripildoma deguonies apie 25–30 barų slėgio, naudojant elektros srovę bandinys uždegamas. Pagal išmatuota vandens temperatūros pokytį nustatomas išsiskyres šilumos kiekis.

Cetanio indekso skaičiavimo metodika. Cetaninis indeksas apskaičiuojamas pagal ASTM D976-06(16) „Standartinis metodas distiliacinių degalų cetaniam indeksui apskaičiuoti“ standartą.

Metodo eiga: cetaninis indeksas apskaičiuojamas nustatius mišinio tankį (15 °C) ir atlikus mišinio distiliaciją, siekiant gauti temperatūrą, kuri pasiekama nudistiliavus 50 tūr. % mišinio. Siekiant nustatyti cetanio indekso reikšmę, jis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\text{Cetaninis indeksas} = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2 \quad (3)$$

čia: D – tankis (15 °C), $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, B – temperatūra, kuri pasiekama nudistiliavus 50 tūr.% mišinio, °C.

3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šiame skyriuje pateikta gautų tyrimo rezultatų analizė, įvertinta atskirų komponentų kiekio mišinyje įtaka cheminių ir fizinių parametru kitimui. Pagal 2 skyriuje aprašytas standartines metodikas atlikti mišinių tankio, kinematinės klampos, šilumingumo, drumstimosi temperatūros, pliūpsnio temperatūros, distiliacijos charakteristikų tyrimai ir cetaninio indekso skaičiavimai. Gauti tyrimų rezultatai pateikti 2 ir 3 prieduose, o detalūs analizės rezultatai aprašyti žemiau nagrinėjant kiekvieną tiriamąjį parametru atskirai. Sudaryti mišiniai tarpusavyje skyrėsi metanolio, biodyzelino ir jūrinio dyzelino kiekiu mišiniuose. Kaip priedai, gerinantys mišinių homogeniškumą buvo naudojami dodekanolis ir azoto rūgšties esteris. Iš viso buvo paruošta 20 skirtingų metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių, atlikta virš 300 analizių.

3.1. Tankio tyrimo rezultatai

Tankis yra vienas iš svarbiausių degalų parametru. Jis netiesiogiai parodo mišinio cheminę ir frakcinę sudėtį, klampą ir šilumingumą (Barkauskas, 2011). Tankis yra vienas iš faktorių, sąlygojančių išpurkštų degalų lašelių smulkiadispersiškumą (Žaglinskis, 2014). Nuo degalų tankio priklauso išpurškiamų degalų kiekis: kuo jis mažesnis, tuo išpurškimas efektyvesnis. Šis rodiklis labai svarbus varikliui veikiant visa apkrova (Niculescu, 2019).

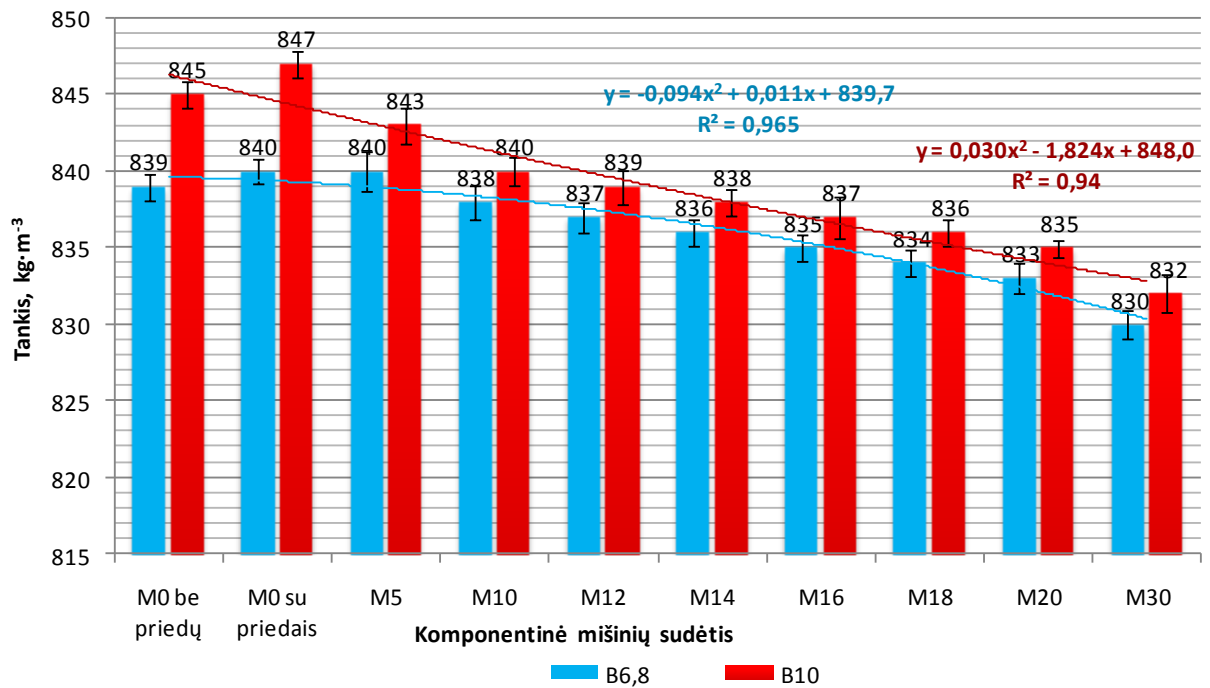
Siekiant įvertinti skirtingos procentinės sudėties metanolio ir biodyzelino su jūrinio dyzelinu mišinių tankio kitimus, buvo atlikti tyrimai remiantis, LST EN 3675:1999 „Žalia nafta ir skystieji naftos produktai. Laboratorinis tankio nustatymas. Hidrometrinis metodas“ standartu.

Iš 21 paveiksle ir 4 priede pateiktų duomenų nustatyta, kad didinant biodyzelino kiekį mišinyje tankis nežymiai padidėja. Pastebėta, kad mišiniuose su 6,8 tūr. % biodyzelino didinant metanolio kiekį nuo 0 iki 30 tūr. %, mišinių tankis sumažėjo 1%, o mišiniuose su 10 tūr. % biodyzelino–1,5%.

Analizuojant tyrimo rezultatus nustatyta, kad padidinus biodyzelino kiekį 3,2 tūr. % mišinyje, mišinių, kuriuose nėra metanolio, tankis vidutiniškai padidėja $6,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, o mišiniuose, kuriuose yra naudojamas metanolis, tankis vidutiniškai sumažėja $0,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}/ 1 \text{ tūr. \% metanolio}$.

Svarbu pabrėžti, kad dodekanolio ir 2-etilheksil nitrato priedų panaudojimas metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniuose tankį didina mažiau nei 0,2 %.

Lyginant mišinius su 5 tūr. % metanolio matome, kad padidinus biodyzelino kiekį nuo 6,8 tūr. % iki 10 tūr. % tankis padidėjo tik 0,4 % – nuo $840 \text{ iki } 843 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.



21 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių tankio, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Apibendrinant tyrimo rezultatus, galima teigti, kad visų 20 sukomponuotų mišinių tankio reikšmės tenkina ISO 8217:2017 standarte nustatytą maksimalią leistiną ribą – $900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Mokslinių straipsnių analizėje taip pat matomos panašios tendencijos, metanolio buvimas mišinyje mažina jų tankį (Duraisamy et al, 2020, Imdadul et al, 2017; Fan et al, 2018; Tian et al, 2018). Imdadul et al, (2017) savo mišinių tyrime nustatė 0.36–1.45 % tankio sumažėjimą.

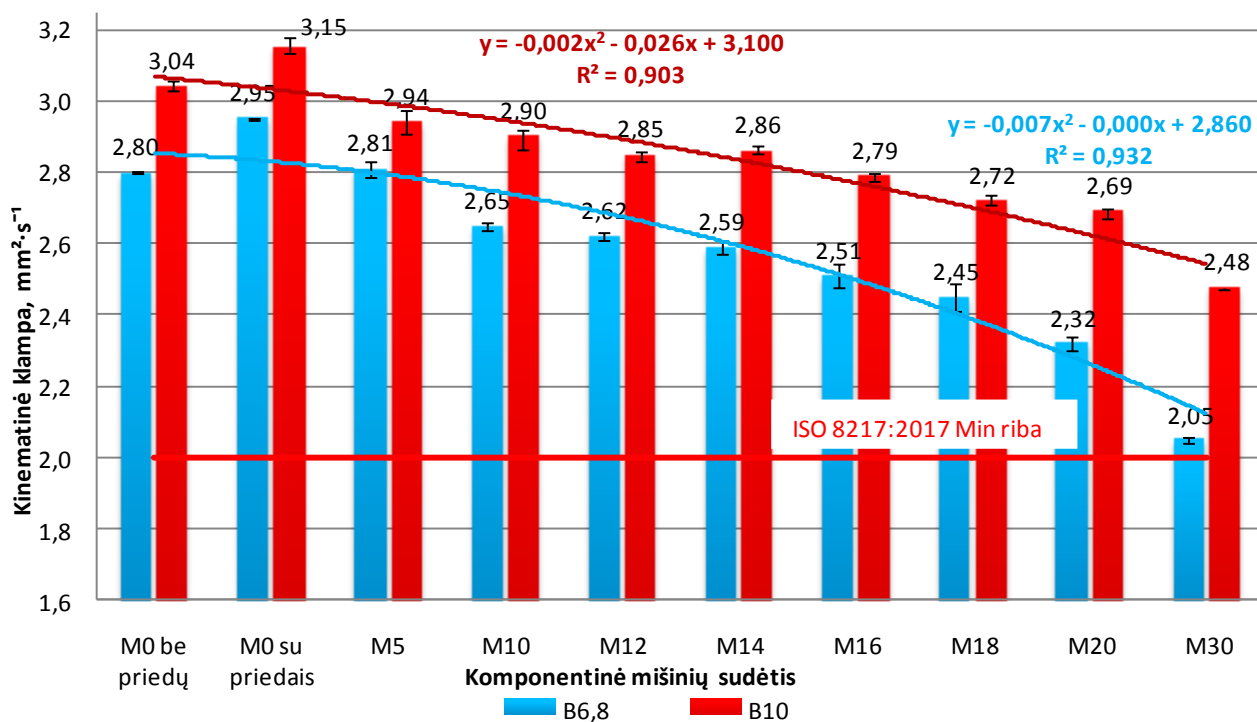
3.2. Kinematinės klamos tyrimo rezultatai

Kinematinė klampa – tai rodiklis, įvertinantis skysčio vidaus trintį ir yra vienas iš pagrindinių degalų ir alyvų tekumą apibūdinančių rodiklių (Sakalovskij et al, 2012; Husseini et al, 2000). Pagal klampą galima vertinti kuro tekėjimo pro valymo filtrus efektyvumą, takumą, tepimo ir sandarinimo savybes. Klampesni degalai geriau tepa ir sandarina jungtis, tačiau sunkiau pereina pro valymo filtrus ir blogiau maišosi su oru, o mažesnės klamos degalai – priešingai, todėl dyzelino klampa turi būti optimali (Sokolovskij et al, 2012).

Kinematinės klamos tyrimas buvo atliktas remiantis LST EN ISO 3104:1994 „Naftos produktai. Šviesūs ir tamsūs skystieji naftos produktai. Kinematinės klamos nustatymas ir dinaminės klamos apskaičiavimas“ standartu. Matavimai buvo atliekami po penkis kartus išvedant vidurkį. Tyrimų rezultatai pateikti 5 priede ir yra pavaizduoti 22 paveiksle.

5 priede pateikti kinematinės klamos tyrimų rezultatai rodo, kad kaip ir tankio tyrimo atveju, rodiklio kitimui įtakos turi mišiniuose naudojamos medžiagos ir jų kiekiai. Analizuojant atskirų

mišinio komponentų kinematinę klampą, matome, kad mažiausią turi metanolis – $1,01 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Tuo tarpu biodyzelino klampa yra keturis kartus didesnė ir siekia $4,3 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Taigi galima teigti, kad metanolio kiekio didinimas mišinyje mažins jo kinematinę klampą, o biodyzelino – didins.



22 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių kinematinės klamos tyrimo rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose

22 paveiksle yra pateikti metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių kinematinės klamos tyrimo rezultatai, kurie lyginami su standarte („Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodai“) pateikiamomis leistinomis jūrinio dyzelino kinematinės klamos ribomis.

Tyrimo metu nustatyta, kad jūrinio dyzelino su 6,8 tūr. % biodyzelino kinematinė klampa siekia $2,80 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Padidinus biodyzelino dalį mišinyje nuo 6,8 tūr. % iki 10 tūr. % mišinio klampa padidėja 9 % ir siekia $3,04 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Tuo tarpu į M0 mišinius pridėjus dodekanolio ir 2-etilheksil nitrato priedus mišinių kinematinė klampa padidėja: mišiniuose su 6,8 tūr. % biodyzelinu 5% – nuo $2,80$ iki $2,95 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, o mišiniuose su 10 tūr. % biodyzelino 3 % – nuo $3,04$ iki $3,15 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Šiam kinematinės klamos padidėjimui įtakos turi dodekanolis, kurio klampa siekia $21,7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ir yra beveik 8 kartais didesnė nei įprasto jūrinio dyzelino.

Didžiausia kinematinė klampa nustatyta mišinio B10M0 – $3,15 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ir lyginant su B6,8M0 mišinio klampa ($2,95 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) yra net 7 % didesnė.

Mažiausia kinematinė klampa pasižymėjo mišinys B6,8M30. Ji siekia $2,05 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, kas yra labai arti minimalios leistinos ribos $2,00 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, todėl labai svarbu stebėti klampio parodymus keičiant komponentų kiekį mišinyje. Tuo tarpu lyginant šio mišinio kinematinę klampą su B10M30 mišiniu ($2,48 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) stebimas kinematinės klamos padidėjimas 17 %.

Padidinus metanolio kiekį B6,8 mišiniuose nuo 5 iki 30 tūr. % kinematinė klampa sumažėja net 27 % – nuo 2,81 iki 2,05 mm·s⁻¹. Tuo tarpu atitinkamai padidinus metanolio kiekį B10 mišiniuose kinematinė klampa mažėja 16 % nuo 2,94 iki 2,48 mm·s⁻¹.

Atlikus mišinių kinematinės klamos tyrimą galima teigti, kad kuo daugiau biodyzelino mišinyje, tuo tas pats metanolio kiekis turi mažesnę įtaką kinematinės klamos kitimui. Tuo metu biodyzelino kiekio didinimas mišinyje nuo 6,8 iki 10 tūr. % kinematinę klampą didina net 7 %.

Nustačius visų sudarytų kompleksinių metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių kinematinę klampą, matome, kad iš 20 paruoštų mišinių, visi atitinka ISO 8217:2017 standarto reikalavimus. Singh ir kt. (2019) savo apžvalgoje taip pat pažymi, kad augalinių aliejų klampa gali būti mažinama maišant su alkoholiu ir naudojant paviršiaus aktyvias medžiagas, o mažesnis biodyzelino klampis didina variklio našumą.

3.3. Šilumingumo tyrimo rezultatai

Šilumingumas yra svarbus kuro kokybės rodiklis, padedantis įvertinti kuro sunaudojimą. Kuo mažesnė kuro šiluminė vertė, tuo didesnio degalų tūrio reikės, siekiant išvystyti tokią pat galią lyginant su didesnio šilumingumo kuru (Sokolovskij et al, 2012; Soni and Gupta, 2016).

Analizuojamų mišinių šilumingumo tyrimas buvo atliktas remiantis DIN 51900-3:2000 „Skystų ir kietų naftos produktų šilumingumo nustatymas naudojant kalorimetrinę bombą“ standartu. Šio tyrimo rezultatai yra pateikiami 23 paveiksle ir 6 priede.

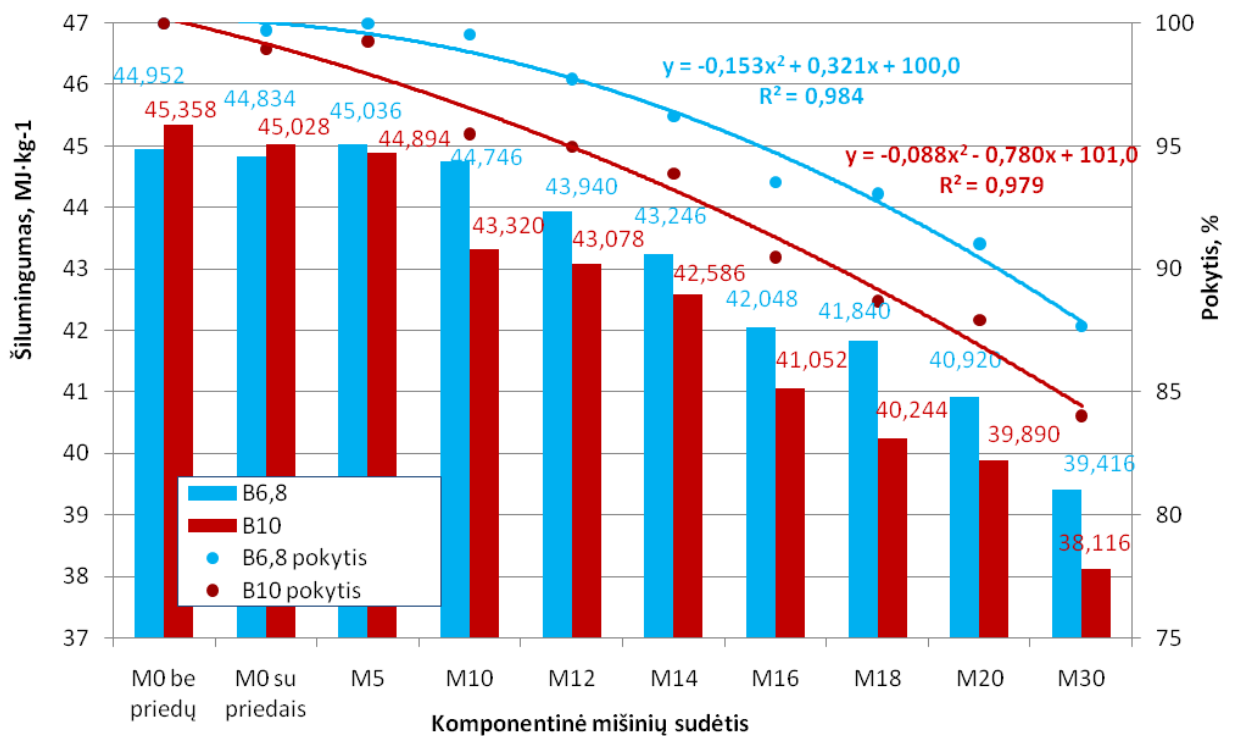
Nors šilumingumo ribinės vertės nėra reglamentuojamos jūrinio dyzelino standarte ISO 8217:2017, tačiau tai yra svarbus rodiklis siekiant įvertinti išskirtą šilumos kiekį deginant skirtingus vienodo kiekio mišinius ir nustatyti kuro sunaudojimo pokyčius.

Analizuojant tyrimo rezultatus nustatyta, kad didžiausiu šilumingumu pasižymi B10M0 mišinys be priedų – 45,358 MJ·kg⁻¹. Tuo tarpu įvedus priedus šilumingumas sumažėja tik 0,27 % ir siekia 45,028 MJ·kg⁻¹.

Iš 23 paveiksle pateiktų duomenų matome, kad visuose tirtuose mišiniuose su priedais didinant metanolio kiekį nuo 5 iki 30 tūr. % stebimas šilumingumo mažėjimas iki 16 %.

Padidinus biodyzelino kiekį mišinyje nuo 6,8 tūr. % iki 10 tūr. % šilumingumas sumažėja 1% M0 mišiniuose ir 3% M30 mišiniuose ir siekia atitinkamai 44,834 MJ·kg⁻¹. ir 45,028 MJ·kg⁻¹.

Didinant metanolio kiekį mišiniuose nuo 10 iki 20 tūr. % kas 2 tūr. %, šilumingumo vertė vidutiniškai mažėja 2,6 %. Tokiu būdu galima teigti, kad didinant metanolio kiekį 1 tūr.%, šilumingumas vidutiniškai mažės 1,3 %.



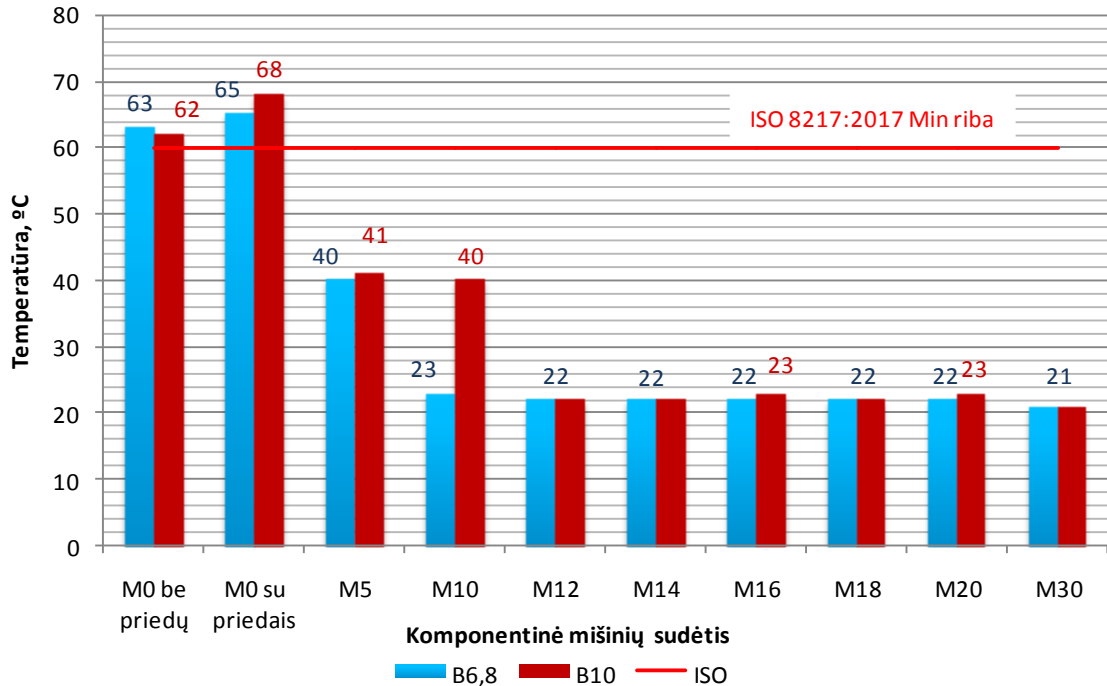
23 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių šilumingumo, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Didinant metanolio ir biodyzelino kieki mišinyje, šilumingumo vertės mažėjimas stebimas ir nagrinėtuose literatūros šaltiniuose (Yilmaz, 2012; Sonic and Gupta, 2016; Erdiwansyah et al 2019; Niculescu et al 2019). Sayin ir kt. (2010) savo tyrime su M5 ir M10 mišiniais nustatė atitinkamai 31,5 % ir 37,2 % sumažėjimą.

3.4. Pliūpsnio temperatūros tyrimo rezultatai

Pliūpsnio temperatūra – tai pati žemiausia degiosios medžiagos temperatūra, kai jos paviršiuje susidaro garai arba dujos, kurie pliūpteli esant uždegimo impulsui, bet jų susidarymo greitis per mažas, kad įsiliepsnotų. Liepsna gęsta todėl, kad produkto garavimo greitis yra per mažas. Ši temperatūra apibūdina skysčių gaisro pavojingumą, bet nėra fizikinė-cheminė konstanta. Pagal pliūpsnio temperatūrą dyzelinas skirstomas į bendros paskirties ir padidinto saugumo, kuris naudojamas uždaroje patalpose, laivuose ir t. t. (Niculescu et al, 2019). Lengvesnių naftos produktų pliūpsnio temperatūra būna žemesnė, nes greičiau susidaro galinčios užsidegti koncentracijos garų ir oro mišinys. Tuo tarpu saugesni yra tie naftos produktai, kurių pliūpsnio temperatūra yra aukštesnė (Sakalovskij et al, 2012, Erdiwansyah et al. 2019).

Pliūpsnio temperatūros tyrimas buvo atliekamas remiantis LST EN ISO 2719:2016 „Pliūpsnio temperatūros nustatymas. Penskio ir Martenso uždarojo tiglio metodas“ standartu, o gauti tyrimų rezultatai buvo lyginami su ISO 8217:2017 standartu („Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodai“). Tyrimo rezultatai yra pateikiami 24 paveiksle ir 7 priede.



24 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių pliūpsnio temperatūros tyrimų rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose

Žinoma, kad jūrinio dyzelino pliūpsnio temperatūra siekia 62 °C, metanolio – 11 °C, o biodyzelino – 120 °C. Tokiu būdu galima teigti, kad didinant metanolio kiekį mišinyje pliūpsnio temperatūra mažės, tačiau papildomas biodyzelino kiekis gali subalansuoti šio parametro vertę. Tuo tarpu mišinio priedo dodekanolio pliūpsnio temperatūra siekia 121 °C, o 2-etilheksil nitrato – 81 °C, o tai atitinkamai yra 2 ir 1,5 karto daugiau negu jūrinio dyzelino.

Atlikus tyrimą nustatyta, kad mišinio B6,8M0 pliūpsnio temperatūra siekia 63,2 °C, o pridėjus į jį dodekanolio ir 2-etilheksil eterio priedus padidėja iki 64,6°C. Mišiniuose su 10 tūr. % biodyzelinu ir priedais stebimas pliūpsnio temperatūros didėjimas nuo 62,1°C iki 67,6°C.

Atlikus tyrimą pastebėta, kad mišinių B6,8M5, B10M5 ir B10M10 pliūpsnio temperatūros siekia atitinkamai 40 °C, 41 °C ir 40 °C, kas parodo, kad mišiniai homogenizavosi. Tikėtina, kad mišinio temperatūra galėjo išlikti aukštesnė dėl šiame tyrime naudojamų homogeniškumą gerinančių priedų – dodekanolio ir 2-etilheksil nitrato.

Didinant metanolio kiekį mišiniuose nuo 5 iki 30 tūr. % stebimas pliūpsnio temperatūros žemėjimas. B10 mišiniuose su 30 tūr. % metanolio nustatytas didžiausias net pliūpsnio temperatūros mažėjimas – nuo 62,1 °C iki 20,7 °C (7 priedas).

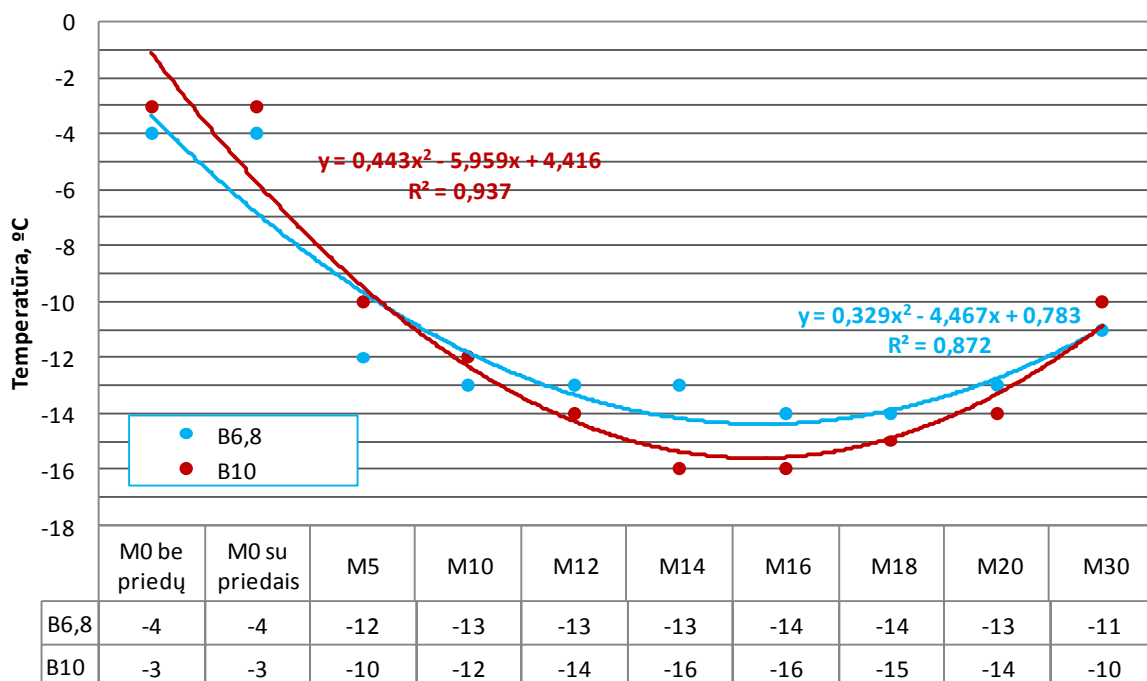
Iš 24 paveikslėlyje pavaizduotų tyrimo rezultatų matome, kad mišinių, kuriuose yra metanolio, pliūpsnio temperatūros reikšmės mažesnės nei standarte nustatyta minimali riba (60°C). Yasin ir kt. (2015) savo moksliniame straipsnyje tirdamas mišinius M5 ir M10 nustatė pliūpsnio temperatūrą

45 ir 49 °C. Naudojant šiuos mišinius laivuose, turi būti užtikrinti griežtesni degalų saugojimo reikalavimai. Išnagrinėtoje literatūros analizėje, taip pat pabrėžiamas žemas metanolio pliūpsnio temperatūros rodiklis. TJO organizacija planuoja įvesti žemo pliūpsnio degalų taisykles jau 2020 metais.

3.5. Drumstimosi temperatūros tyrimo rezultatai

Drumstimosi temperatūra (angl. *cloud point*) vadinama kristalų pasirodymo temperatūra. Kuo ši temperatūra žemesnė, tuo šaltesnėmis oro sąlygomis galima naudoti kurą (Niculescu et al, 2019). Vienas iš pagrindinių dyzelinių degalų trūkumų dar palyginti nežemoje temperatūroje pradeda kristalizuotis stambiamolekuliai n-parafinai – parafinai (vaškai), kurie gali užkimšti degalų padavimo filtrą ir sutrikdyti variklio darbą. Dėl šios priežasties į dyzeliną dedama specialių kristalų augimą slopinančių priedų. Dyzelinas yra didesnės klampos nei benzinas, jo klampa labiau priklauso nuo aplinkos temperatūros ir jos svyravimo, todėl dyzeliniams degalams kontroliuojama daugiau parametrų: drumstimosi temperatūra, filtravimosi ribinė temperatūra, stingimo temperatūra, mechaninių priemaišų kiekis, vandens kiekis, filtravimosi koeficientas (Abramavičienė et al, 2012; Sokolovskij et al).

Nagrinėjamų mišinių drumstimosi temperatūra buvo nustatyta remiantis LST EN 3015:1992 „Naftos produktai. Drumstimosi taško nustatymas“ standartu, o gauti tyrimo rezultatai yra pateikiami 25 paveiksle ir 8 priede.



25 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių drumstimosi temperatūros tyrimo rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose

Nors drumstimosi temperatūros ribinės vertės nėra reglamentuojamos jūrinio dyzelino standarte ISO 8217:2017, tačiau tai yra svarbus rodiklis eksploatuojant degalus, ypač žiemos sąlygomis.

Žinoma, kad jūrinio dyzelino drumstimosi temperatūra yra minus 19 °C, biodyzelino – minus 12 °C ir metanolio minus 98 °C. Iš to galima daryti prielaidą, kad metanolis, pasižymintis 8 kartus žemesne drumstimosi temperatūra negu biodyzelinas, turėtų pagerinti šios savybės reikšmes.

Tyrimų metu aukščiausia drumstimosi temperatūra nustatyta B6,8M0 ir tai 2,5 karto aukštesnė nei B6,8M30 mišinio, kuriame metanolio kiekis padidėjo nuo 0 iki 30 tūr. % (25 pav.). Tuo tarpu nustatyta, kad į mišinius papildomai pridėjus dodekanolio ir 2-etilheksil priedus susidrumstimo temperatūra nepakinta, todėl galima teigti, kad drumstimosi temperatūros parametro kitimui naudojamas priedų kiekis turėjo minimalią įtaką.

Atlikus tyrimus pastebėta, kad į B6,8 mišinius pridėjus 5 tūr. % metanolio drumstimosi temperatūra mažėja 3 kartus (nuo -4 iki -12 °C), o B10 mišiniuose žemėja 3,3 karto (nuo -3 iki -10 °C). Kadangi mišiniai su 5 tūr. % metanolio išliko homogeniški, o metanolis pasižymi žema drumstimosi temperatūra, manoma, kad metanolis turėjo įtakos drumstimosi temperatūros žemėjimui. Tuo tarpu didinant metanolio kiekį nuo 5 iki 18 tūr. % mišinyje – B6,8 mišinio temperatūra žemėja iki minus 14 °C, o mišinio B10 – net iki minus 16 °C. Toliau didinant metanolio kiekį iki 30 tūr. %, B6,8 mišinio drumstimosi temperatūra didėja iki minus 11, o B10 – minus 10°C, tačiau svarbu paminėti ir tai, kad esant metanolio kiekiui mišinyje 20 tūr. % ir daugiau, atliekant bandymą mišinys sluoksniavosi, o tai turėjo įtakos tyrimo rezultatams. Tyrimo metu buvo pastebėta, kad mėgintuvėlio apačioje esantis kuras susidrumsčia, tuo tarpu viršuje išsiskyręs metanolis išlieka nepakitęs.

Apibendrinant tyrimo rezultatus galima teigti, kad metanolio naudojimas mišiniuose mažina degalų drumstimo temperatūrą. Iš gautų rezultatų pastebėta kad, žemiausia drumstimosi temperatūra pasižymėjo B10M14, B10M16 ir B10M18 mišiniai, kurių parametro vertės atitinkamai siekė -16 °C, -16 °C ir -15 C. Singh ir kt. (2019) savo apžvalgoje apie biodyzelinų kartas taip pat mini vieną iš biodyzelinų trūkumų – žemą drumstimosi temperatūrą, todėl šiltesniuose kraštuose ar šiltesniu metu galima dėti didesnę kiekį biodyzelino negu šaltu metų laiku.

3.6. Distiliacinių charakteristikų tyrimo rezultatai

Analizuojant distiliacijos tyrimų rezultatus nagrinėjama: virimo pradžios ir 10 % mišinio distiliacijos temperatūra, kuri apibūdina variklio paleidimo charakteristikas; 50 tūr. % išdistiliuoto mišinio temperatūra – nurodo variklio įšilimą, kuo ši temperatūra žemesnė tuo variklis greičiau

išyla, taip pat remiantis šia temperatūra yra apskaičiuojamas mišinio cetaninis indeksas ir 95 tūr. % temperatūra, kuri parodo, kaip degalai sugeba visiškai išgaruoti (Barkauskas et al, 2011).

Mišinių distiliacijos tyrimas buvo atliekama remiantis ASTM D86-96 standartu „Standartinių bandymų metodas, taikomas distiliuojant naftos produktus esant atmosferos slėgiui“. Tyrimo rezultatai pateikiami 26 paveiksle ir 9 priede.

Iš 26A paveiksle pateiktų duomenų matome, kad mišiniai, kuriuose nebuvo metanolio, pasižymėjo aukštesne virimo pradžios temperatūra. Mišiniuose B6,8M0 be priedų ir B6,8M0 su priedais pirmasis lašas iškrito atitinkamai prie 135 ir 124 °C temperatūros. Pridėjus į mišinius 10 tūr. % metanolio mišinys pradeda virti ties 61 °C. Panaši pirmojo lašo temperatūra laikosi ir didinant metanolio kiekį mišinyje iki 30 tūr. %.

Analizuojant mišinio su B6,8 kiekiu temperatūrą, kai išsidistiliuoja 50 % mišinio pastebėta, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje ši temperatūra mažėja. B6,8M0 be priedų vidurio virimo temperatūra siekė 281 °C, o pridėjus metanolio iki 30 tūr. % sumažėjo 15 % ir siekė 239 °C.

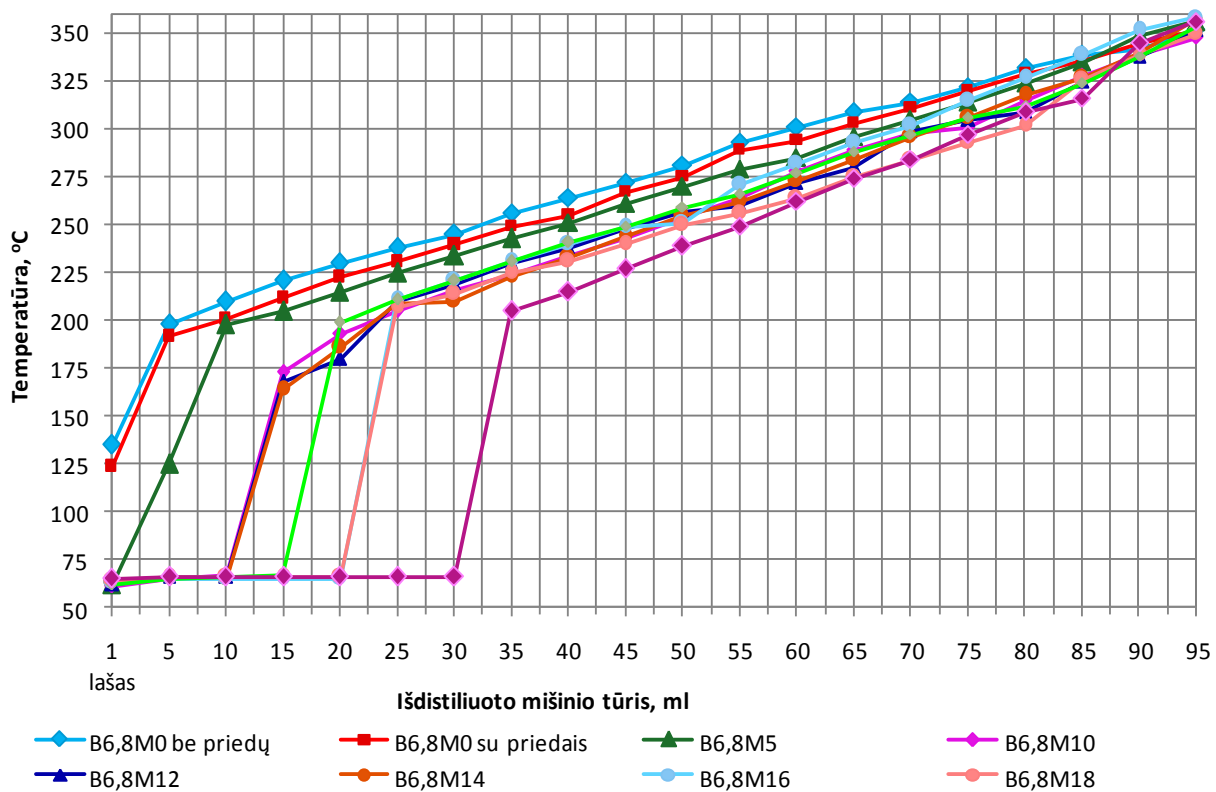
M0B10 be priedų ir M0B10 su priedais mišinių distiliavimo atveju nustatyta, kad mišiniai, kuriuose nebuvo metanolio pasižymėjo aukštesne virimo pradžios temperatūra, kuri siekė 123 ir 115 °C atitinkamai (26B pav.). Kaip ir mišiniuose su B6,8 taip ir su B10 į mišinius pridėjus metanolio jų virimo pradžios temperatūra sumažėja ir laikosi 60–63 °C ribose.

Lyginant mišinių su skirtingais biodyzelino kiekiais virimo pradžios temperatūras pastebėta, kad padidėjus biodyzelino kiekiui 3,2 tūr. %, virimo pradžios temperatūra sumažėja 9 % ir kito nuo 135 iki 123 °C. Taip pat nustatyta, kad mišinio M0 be priedų temperatūra, kai išdistiliuota 50 % mišinio, esant didesniai biodyzelino kiekiui mažėjo 1 % (nuo 281 iki 278 °C). M10 mišinio temperatūra padidinus biodyzelino kiekį paaukštėja 3 % (nuo 254 iki 263 °C). Padidinus metanolio kiekį iki 30 tūr. % mišinio su didesniu biodyzelino kiekiu virimo temperatūra, kai išdistiliuota 50 % mišinio sumažėjo 2 % (nuo 239 iki 234 °C).

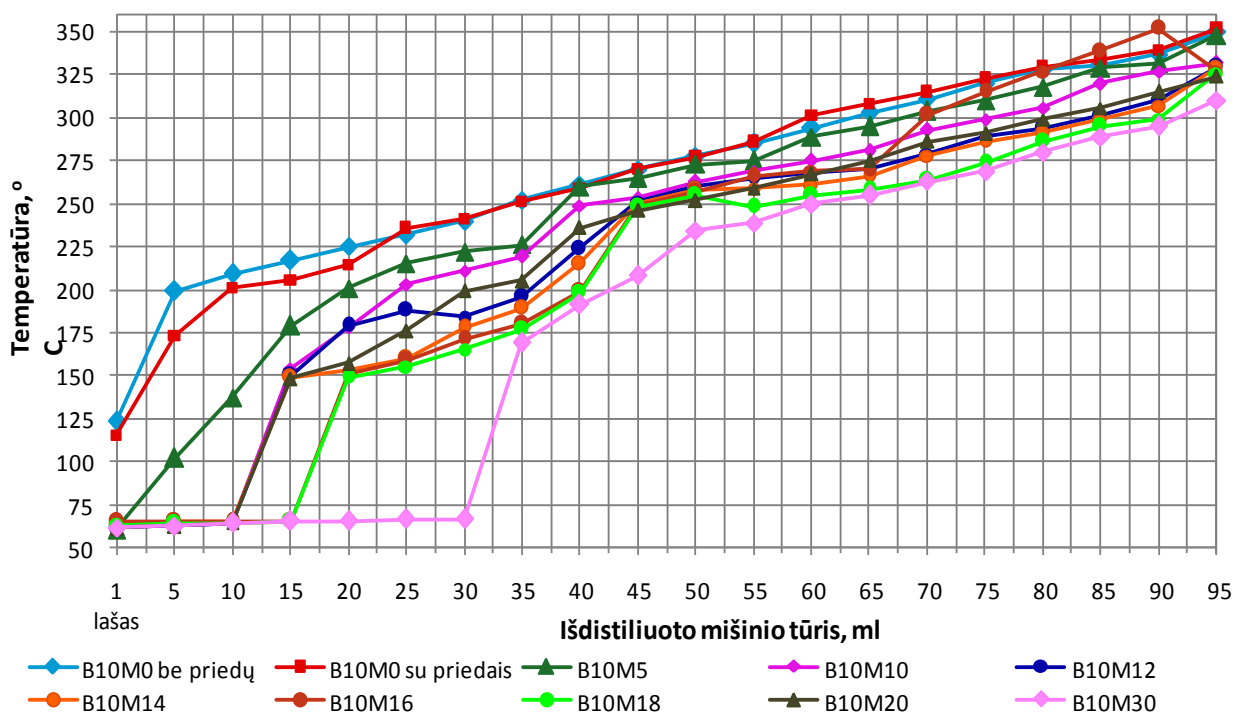
Analizuojant visų mišinių distiliacinių charakteristikų tyrimo rezultatus nustatyta, kad 95 tūr. % išdistiliuoto mišinio temperatūra kito nuo 310 iki 356 °C. Žemiausia temperatūra pasižymėjo mišinys B10M30 (310 °C), o aukščiausia – B6,8M16 (358 °C). Visų mišinių distiliacijos likutis svyravo nedideliame intervale – nuo 1,6 iki 1,9 tūr. %.

Apibendrinant galima teigti, kad biodyzelino ir metanolio komponavimas į mišinį mažina jo pirmojo lašo ir 50 tūr. % distiliato temperatūras. Pridėjus 1 tūr. % biodyzelino temperatūra apytiksliai sumažėja 0,9 °C, o 1 tūr. % metanolio – 0,8 °C.

Analizuojant mišinių, kuriuose nėra metanolio, distiliacijos rezultatus (26 pav.) matome, kad 10 % mišinių tūrio yra distiliuota, kai temperatūra kito nuo 197 iki 211 °C. Didinant biodyzelino kiekį mišinyje nuo 6,8 % iki 10 %, 10 tūr. % distiliacijos temperatūra padidėja 7 %.



A)



B)

26 pav. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių distiliacijos charakteristikų, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai: **A** – 6,8tūr. % biodyzelino, **B** – 10 tūr. % biodyzelino

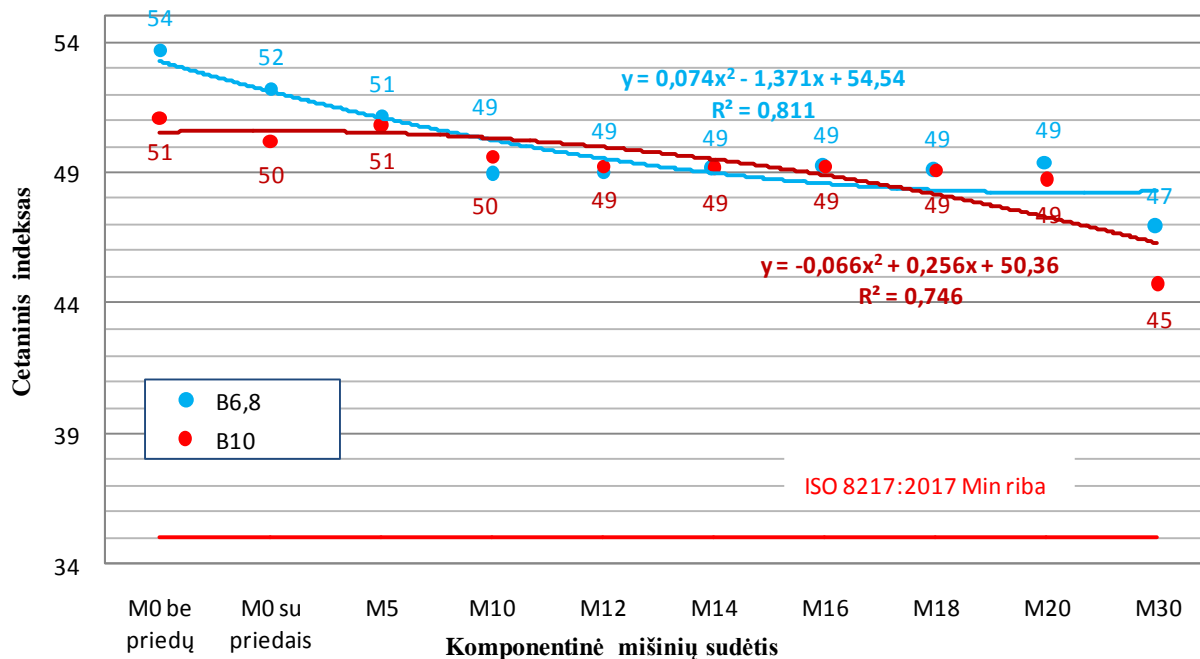
Mišinių, kuriuose nėra metanolio, o biodyzelino kiekis kinta nuo 6,8 % iki 10 %, pusė tūrio yra nudistiliuojama temperatūrai esant 281--278 °C, stebimas distiliacijos temperatūros mažėjimas (1 %), taigi galima daryti išvadą, kad cetaninio indekso reikšmės taip pat mažės.

Mišinių, kuriuose didėja metanolio kiekis, temperatūra, nudistiliavus 95 % mišinio tūrio, tendencingai mažėja nuo 350 iki 310 °C, esant 6,8 % biodyzelino, galima daryti išvadą, kad cetaninio indekso reikšmės taip pat mažės.

3.7. Cetaninio indekso skaičiavimo rezultatai

Vienas iš pagrindinių dyzelino rodiklių yra cetaninis skaičius. Jis parodo dyzelino užsidegamumą. Dyzeliniuose varikliuose įpurkšti į cilindrą degalai turi patys užsiliepsnoti ir kuo greičiau jie užsidega, tuo lengviau paleisti variklį, jis tyliau veikia ir mažiau dyla, kas ypač yra aktualu žiemą (Sokolovskij et al, 2012, Duraisamy et al, 2020). Cetaninis indeksas yra naudojamas kaip dyzelino cetaninio skaičiaus pakaitalas, apytikriai atitinkantis cetaninį skaičių. Jis apskaičiuotas pagal produkto tankį ir jo distiliacijos charakteristikas.

Analizuojamų mišinių cetaninis indeksas buvo apskaičiuotas remiantis ASTM D976-06(16) „Standartinis metodas distiliacinių degalų cetaniniam indeksui apskaičiuoti“ standartu, o gauti tyrimo rezultatai yra pateikiami 27 paveiksle ir 10 priede.



27 pav. Kompleksinių metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių cetaninio indekso skaičiavimo rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose

Pagal LST ISO 8217:2017 standartą jūrinio dyzelinio kuro cetaninis indeksas turi būti ne mažesnis kaip 51 ir tai yra net 10 kartų daugiau nei metanolio, kuris pasižymi ypač mažu cetaniniu indeksu – 5. Tuo tarpu biodyzelino cetaninis indeksas siekia 50. Tai leidžia daryti prielaidas, kad

didinant metanolio kiekį mišiniuose cetaninio indekso reikšmė mažės, o biodyzelinio kiekio didinimas cetaninio indekso reikšmes neturėtų didinti.

Apskaičiavus mišinių cetaninį indeksą buvo nustatyta, kad didinant metanolio kiekį nuo 10 iki 20 tūr. % kas 2 tūr. % tyrimų metu pastebėta kad padidinus metanolio kiekį mišinyje 1 tūr. %, mišinio cetaninis indeksas apytiksliai sumažėja 0,25 %.

Tuo tarpu didžiausiu cetaniniu indeksu pasižymėjo mišinys, kuriame nėra metanolio, o biodyzelino kiekis siekė 6,8 tūr. % – 54. Šio mišinių cetaninis indeksas buvo 5 % didesnis už atitinkamą mišinį su 10 tūr. % biodyzelino kiekiu– 51. Nustatyta, kad padidinus metanolio kiekį mišinyje iki 30 tūr. %, B6,8 ir B10 mišinių cetaninis indeksas mažėja 13 % ir atitinkamai yra 47 ir 45.

Mažiausiu cetaniniu indeksu tyrimo metu pasižymėjo B6,8M30 ir B10M30 mišiniai. Jūrinio dyzelino mišinių su 30 tūr. % metanolio cetaninis indeksas siekė 47 esant 6,8 tūr. % biodyzelino ir tai buvo beveik 4% daugiau nei mišinio su 10 tūr % biodyzelinu, kurio cetaninis skaičius siekė 45.

Tian (2018) savo darbe nustatė, kad padidinus metanolio kiekį mišinyje iki 20 tūr. % cetaninis indeksas siekia 44 ir yra 17 % mažesnis lyginant su jūriniu dyzelinu. Tuo tarpu šiame darbe mišinių su 20 tūr. % metanolio ir 6,8 ir 10 tūr. % biodyzelino nustatytas cetaninis indeksas siekiantis 49 yra atitinkamai 8 % ir 5 % mažesnis pradinių B6,8M0 ir B10M0 mišinių be priedų. Apibendrinant gautus skaičiavimo rezultatus galima teigti, kad visi darbe tiriami mišiniai atitiko ISO 8217:2017 standarte (11 priedas) nustatytą minimalią cetaninio indekso reikšmę 35.

IŠVADOS

Atlikus kompleksinių metanolio, biodyzelino ir dyzelino mišinių bei kitų alternatyvių jūrų transporto degalų bei jų priedų literatūros lyginamąją analizę, išanalizavus sukomponuotų mišinių kokybės rodiklių tyrimo rezultatus, suformuluotos sekančios išvados:

1. Nustatyta, kad metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių, kuriuose metanolio kiekis kinta nuo nulio iki 30 tūr.%, o biodyzelino – nuo 6,8 iki 10 tūr.%, tankio, klampos ir cetaninio indekso reikšmės atitinka jūrinio dyzelino standarto ISO 8217:2017 nustatytas ribines reikšmes.
2. Nustatyta, kad didinant metanolio kiekį nuo nulio iki 30 % 6,8 tūr. % biodyzeliną turinčiuose mišiniuose jų tankis mažėja 1%, kinematinė klampa – 27 %, šilumingumas – 16 %, o cetaninis indeksas – 13 %. Tuo tarpu mišiniuose su 10 tūr. % biodyzelinu tankis mažėja 1,5 %, kinematinė klampa – 16 %, šilumingumo – 16 %, o cetaninis indeksas – 13 %.
3. Nustatyta, kad didinant biodyzelino kiekį nuo 6,8 iki 10 tūr. % mišiniuose tankis didėja 0,4 %, kinematinė klampa – 7 %. Tuo tarpu šilumingumas mažėja 3%, o cetaninis indeksas – apie 5%.
4. Nustatyta, kad dodekanolio ir 2-etilheksil nitrato priedų panaudojimas metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniuose tankį didina 0,2 %, kinematinę klampą – 5%, šilumingumas sumažėja 0,3 %, o drumstimosi temperatūros parametro kitimui turėjo minimalią įtaką.
5. Nustatyta, kad pliūpsnio temperatūros tyrimo rezultatai mišiniuose naudojant net ir 5 tūr. % metanolio kiekį, neatitinka ISO 8217:2017 standarte nustatytos ribos. Svarbu pažymėti, kad B6,8M5, B10M5 ir B10M10 mišinių pliūpsnio temperatūros siekia 41 °C, kas parodo, kad galimai įvyko mišinių homogenizavimas, kuriam įtakos turėjo tyrimo metu naudojamas dodekanolis ir 2-etilheksil nitratas.
6. Nustatyta, kad labiausiai ISO 8217:2017 standartą atitiko jūrinio dyzelino mišinys su 10 tūr. % metanolio, 10 tūr. % biodyzelino, 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato priedais. Siekiant šį mišinį panaudoti kaip alternatyvų jūrų transporto kurą, būtina toliau ieškoti mišinio pliūpsnio temperatūrą didinančių priedų arba naudoti žemo pliūpsnio degalams pritaikytas technologijas.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Abramavičienė ir Kasulaitis. 2012. Konstrukcinės ir eksploatacinės medžiagos. Vilnius.
- Anand, K. 2011 Experimental investigations on combustion, performance and emissions characteristics of neat karanja biodiesel and its methanol blend in a diesel engine. *Biomass and Bioenergy*. 35: p. 533-541.
- Baltoji knyga. 2011. Bendros Europos transporto erdvės kūrimo planas. Konkurencingos efektyvių išteklių naudojimu grindžiamos transporto sistemos kūrimas.
- Barkauskas V., Mickevičius V., Miknius L. 2011. Naftos produktų analizė. Kaunas.
- Bicer, Y., Dincer, I. 2018. Clean fuel options with hydrogen for sea transportation: A life cycle approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43: 1179-1193.
- Biert L., Godjevac M., Visser K., 2016. A review of fuel cell systems for maritime applications, Volume 327, 30 September 2016, Pages 345-364, Analysing the possibilities of using fuel cells in ships, *International Journal of Hydrogen energy*, Volume 41, Issue 4.
- Biliūnas T. 2011. Metanolio gamybos technologija ir joje naudojamų medžiagų statistinė analizė. Magistrantūros studijų baigiamasis darbas. Vytauto Didžiojo Universitetas.
- Borgogna A, Salladini A., Spadacini L., Pitrelli A., Annesini M.C., Iaquaniello G. 2019. Methanol production from Refuse Derived Fuel: Influence of feedstock composition on process yield through gasification analysis. *Journal of Cleaner Production*, 235: 1080 -1089.
- BP 2018. Statistical Review of World Energy. Interneto prieiga: <<https://www.bp.com/en/global/>>, [žiūrėta 2019-11-28].
- Butrimaitė I. 2003. Skysčių klampos tyrimas kapiliariniu klampomačiu. Laboratorinis darbas. Prieiga internete: <<http://www.lasercenter.vu.lt/>> [žiūrėta 2019-11-12].
- Chen C., Yao A., Yao Ch., Wang B., Lu H., Feng J., Feng L. 2019. Study of the characteristics of PM and the correlation of soot and smoke opacity on the diesel methanol dual fuel engine. *Applied Thermal Engineering*, pages 391-403.
- Chevron, 2012. Everything You Need to Know About Fuels. Prieiga internete: <<https://www.chevronmarineproducts.com/content/>> [žiūrėta 2019-11-16].
- Datta A., Mandal B. K. 2017. Engine performance, combustion and emission characteristics of a compression ignition engine operating on different biodiesel-alcohol blends. *Energy*, 125: 470–483,

Di, Y., Cheung, C. S., & Huang, Z. 2009. Experimental study on particulate emission of a diesel engine fueled with blended ethanol–dodecanol–diesel. *Journal of Aerosol Science*, 101-112.

Direktyva 2016/802/ES. Komisijos ataskaita Europos parlamentui ir tarybai dėl sieros kiekio jūriniame kure standartų, nustatytų Direktyvoje 2016/802/ES dėl sieros kiekio mažinimo tam tikrose skystojo kuro rūšyse, įgyvendinimo ir laikymosi. COM (2018) 188 final.

DNV GL 2019. Assessment of selected alternative fuels and technologies, DNV GL, 2019, 56 p. Prieiga internete: <www.dnvgl.com/maritime/publications/alternative-fuel-assessment-download.html> [žiūrėta 2019-09-16].

Duraisamy, G., Rangasamy, M., & Govindan, N. 2020. A comparative study on methanol/diesel and methanol/PODE dual fuel RCCI combustion in an automotive diesel engine. *Energy*, p. 542-556.

ECSA. 2016. Alternative fuels study forms basis of EC paper to IMO. Prieiga internete: <https://bunkerindex.com/news/article.php?article_id=18047> [žiūrėta 2019-10-14].

Erdiwansyah, Mamat R., Sani M. S. M., Sudhakar K., Sardjono R. E. 2019. An overview of Higher alcohol and biodiesel as alternative fuels in Engines, *Energy Reports*, p. 467-479.

Fan, C., Song, C., Lv, G., Wang, G., Zhou, H., Jing, X. 2018. Evaluation of carbonyl compound emissions from a non-road machinery diesel engine fueled with a methanol/diesel blend. *Applied Thermal Engineering*, 129: 1382-1391.

Gerdes, K. and G. Suppes. 2001. Miscibility of ethanol in diesel fuels. *Industrial & engineering chemistry research*, 40: 949-956.

Global sulphur cap, 2020. Prieiga internete: <<https://www.dnvgl.com/maritime/publications/global-sulphur-cap-2020.html>> [žiūrėta 2019-09-16].

Gutauskas M. 2006. Benzininių variklių sistemų reguliavimo optimizavimas naudojant alternatyvius degalų mišinius. Baigiamasis magistro darbas. 2006. Vilniaus Gedimino technikos universitetas.

Hajba L., Eller Z., Nagy E., Hancsok J. 2011. Properties of diesel –alcohol blends. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 39: 349-352.

Hosseinzadeh-Bandbafha H, Tabatabaei M, Aghbashlo M, Khanali M, Demirbas A. 2018. A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives. *Energy Conversion and Management*, 174:579–614.

Hsieh C. C. and Felby C. 2017. Biofuels for the marine shipping sector. University of Copenhagen. IEA Bioenergy, p. 5014-5032.

Huang Z.H., Lu H.B., Jiang D.M., Zeng K., Liu B., Zhang J., Wang X.B. 2004. Combustion behaviors of a compression-ignition engine fuelled with diesel/methanol blends under various fuel delivery advance angles. *Bioresource Technology* 95, 331–341.

Hulwan, D. B. and S. V. Joshi. 2011. Performance, emission and combustion characteristic of a multi cylinder DI diesel engine running on diesel–ethanol–biodiesel blends of high ethanol content. *Applied Energy*, 88: p. 5042-5055.

Ibrahim, A.2018. An experimental study on using diethyl ether in a diesel engine operated with diesel-biodiesel fuel blend. *Engineering Science and Technology an International Journal*, 21: 2024-1033.

ICS, 2019. Predicted Increases in World Seaborne Trade, GDP and Population. Prieiga internete: <<http://www.ics-shipping.org/shipping-facts/shipping-and-world-trade/predicted-increases-in-world-seaborne-trade-gdp-and-population>> [žiūrėta 2019-12-04].

Imdadul, H. K., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Zulkifli, N. W. M., Alabdulkarem, A., Rashed. 2016. Influences of ignition improver additive on ternary (diesel-biodiesel-higher alcohol) blends thermal stability and diesel engine performance. *Energy Conversion and Management*, 252-264.

Imdadul, H. K., Rashed, M. M., Shahin, M. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Kamruzzaman. 2017. Quality improvement of biodiesel blends using different promising fuel additives to reduce fuel consumption and NO emission from CI engine. *Energy Conversion and Management*, 327-337.

IMO. International Maritime Organization (IMO). UN body adopts climate change strategy for shipping London (UK): IMO; 2018. Interneto prieiga: <<http://www.imo.org/en/MediaCentre>>, [žiūrėta 2019-11-24].

IMO. Prevention of air pollution from ships. 2009. Second IMO GHG study, MEPC 59. 287 p.

Ionada, 2014. Technology Comparison. Prieiga internete: < <https://sites.google.com/a/ionada.com/web/Products/technology-comparison>>, [žiūrėta 2019-11-27].

IPCC SPM, 2019. Global warming of 1.5 °C. Summary for Policymakers. Prieiga internete: <http://report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15_spm_final.pdf> [žiūrėta 2019-11-24].

ISO 3405:2019. Nafta ir panašūs natūralūs ar sintetiniai produktai. Distiliavimo charakteristikų nustatymas atmosferos slėgyje (ISO 3405:2019) / Lietuvos standartizacijos departamentas.

Yasin, M.H.M., Mamat, R., Aziza, A.F.Y.A., Najafi, G. 2015. Comparative study on biodiesel-methanol-diesel low proportion blends operating with a diesel engine. *Energy Procedia*. 75.

Yerrennagoudu, H., Manjunatha, K., Raza, A., Kantharaj, B.R., Mujahed, A., Irshad, K. 2018. Analysis and comparison of performance and emissions of compression ignition engine fuelled with diesel and different bio-fuels blended with methanol. Mater. Today Proc. 5, 5175–5185.

Yilmaz N. 2012. Comparative analysis of biodiesel-ethanol-diesel and biodiesel-methanol-diesel blends in a diesel engine. Energy 40: 210-213.

Yusaf, T. and G. Najafi. 2019. Experimental investigation of using methanol-diesel blended fuels in diesel engine, in the 4th. International Conference on Thermal Engineering: Theory and Application, Abu Dhabi, UAE, p. 1-5.

Jamrozik A. 2017. The effect of the alcohol content in the fuel mixture on the performance and emissions of a direct injection diesel engine fueled with diesel-methanol and diesel-ethanol blends. Energy Conversion and Management, 148: 461–476,

Jiao, Y., Liu, R., Zhang, Z., Yang, C., Zhou, G., Dong, S., & Liu, W. 2019. Comparison of combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel and methanol-Fischer-Tropsch diesel-biodiesel-diesel blends at various altitudes. Fuel, 243: 52–59.

Klaipėdos uostas, 2019. Klaipėdos uostas: daugiau krovinių, daugiau laivų, daugiau keleivių. Prieiga internete: <<https://www.portofklaipeda.lt/news/14960/578/Klaipedos-uostas-daugiau-kroviniu-daugiau-laivu-daugiau-keleiviu/d,press>> [žiūrėta 2019-12-01].

Kumar, N. Kumar, P. Baredar, A. Shukla., 2015. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India, Renew. Sust. Energ. Rev. 45: 530–539.

LR energetikos ministro, Lietuvos Respublikos aplinkos ministro ir Lietuvos Respublikos susisiekimo ministro 2010 m. gruodžio 22 d. įsakymas Nr. 1-348/D1-1014/3-742 „dėl Lietuvos Respublikoje vartojamų naftos produktų, biodegalų ir suskystinto kuro privalomųjų kokybės reikalavimų patvirtinimo“. Valstybės Žinios 153-7849.

LST ISO 3104: 1994. Naftos produktai. Šviesūs ir tamsūs skystieji naftos produktai. Kinematinės klampos nustatymas ir dinaminės klampos skaičiavimas.

Makarevičienė V., Sendžikienė E. 2012. Biodyzelino, gauto naudojant sėjamųjų judrų aliejų, būvio ciklo rodikliai ir biologinis suirimas. Žemės ūkio mokslai. T. 19. Nr. 3. P. 161–167.

MAN 2019. Using Methanol Fuel in the MAN B&W ME-LGI Series, prieiga internete: <https://marine.mandieselturbo.com/docs/librariesprovider6/technical-papers/5510-0172-00ppr_using-methanol-fuel-in-the_low.pdf?sfvrsn=18>[žiūrėta 2019-11-24].

Marine Environment Protection Committee (MEPC), 24 July 2017 71st session, MEPC 71/17.

- Marine fuel oil advisory,2018, Prieiga internete:
<<https://maritimecyprus.files.wordpress.com>>,[žiūrėta 2019-10-14].
- MARPOL 73/78 ANNEX VI Convention for the Prevention of Air Pollution from Ships. London: IMO, 2006. 488 p.
- Methanex, 2019. The Benefits of Methanol Marine Fuel. Prieiga internete:
<<https://www.methanex.com/about-methanol/methanol-marine-fuel>> [žiūrėta 2019-10-14].
- Methanol Institute, 2019. Prieiga internete:, <<https://www.methanol.org/marine-fuel/>>,[žiūrėta 2019-12-08].
- Morone P., Strzalkowski A., Tani A. 2020. Biofuel transitions: An overview of regulations and standards for a more sustainable framework. Chapter 2. Pages 21-46. Biofuels for a More Sustainable Future.
- Nanthagopal, K., Ashok, B., Saravanan, B., Ramesh Pathy, M., Sahil, G., Ramesh, A. 2019. Study on decanol and Calophyllum Inophyllum biodiesel as ternary blends in CI engine. Fuel, 862-873.
- Niculescu R, Clenci A, Iorga-Siman V. 2019. Review on the Use of Diesel–Biodiesel–Alcohol Blends in Compression Ignition Engines. Energies; 12(7):1194.
- Norwegian Maritime Authority. 2017. Norway may get the world’s first hydrogen-powered cruise ship. Interneto prieiga: <<https://www.sdir.no/en/news/news-from-the-nma/breaking-new-ground-in-hydrogen-ferry-project>>,[žiūrėta 2019-11-28].
- Nutarimas dėl nacionalinės klimato kaitos valdymo politikos strategijos tikslų ir uždavinių įgyvendinimo tarpinstitucinio veiklos plano patvirtinimo, 2013 m. balandžio 23 d. Nr. 366. Vilnius.
- Okubo M., Kuwahara T. 2020. New Technologies for Emission Control in Marine Diesel Engines. Book. 2019. Chapter 2: Emission regulations, 25-51.
- OPEC 2018.Organization of the Petroleum Exporting Countries. World Oil Outlook 2040. 2018. Prieiga internete: < https://www.opec.org/opec_web/en/publications/340.htm> [žiūrėta 2019-09-17].
- Pan H., Pournazeri S., Princevac M., Miller J., Mahalingam S., Khan M. 2014. Effect of hydrogen addition on criteria and greenhouse gas emissions for a marine diesel engine. International Journal of Hydrogen Energy, 39: 11336-11345.
- Panasiuk, I. 2011. Laivo išmetamųjų dujų toksiškumo mažinimo problematika. Mokslas – Lietuvos ateitis 4(4): 366–369.

- Pasiūlymas EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS DIREKTYVA dėl skatinimo naudoti atsinaujinančių išteklių energiją (nauja redakcija), 2017, COM (2016) 767 final, 2016/0382(COD).
- Qi DH, C. H. Geng L. M., Bian Y.Z.H. and X.C.H. Ren. 2010. Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled engine. *Applied Energy*, 87: p.1679-86.
- Sayin, C. 2010. Engine performance and exhaust gas emissions of methanol and ethanol–diesel blends. *Fuel*, 89: 3410–3415.
- Sakalovskij E., Matijošius J. 2012. Transporto priemonių konstrukcinės ir eksploatacinės medžiagos. Vilnius „Technika“.
- Schifter I., González U., Dąz L., Sınchez-Reyna G., Mejka-Centeno I., González-Macñas C. 2017. Comparison of performance and emissions for gasoline oxygenated blends up to 20 percent oxygen and implications for combustion on a spark-ignited engine. *Fuel* 208, 673–681.
- Shell LNG Outlook 2019. Interneto prieiga: <<https://www.shell.com/energy-and-innovation/natural-gas/liquefied-natural-gas-lng/lng-outlook-2019.html>>, [žiūrėta 2019-11-27].
- Singh D., Sharma D., Soni S. L., Sharma S., Kumar Sharma P., & Jhalani A. 2019. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, 116553.
- Soni, D.K., Gupta, R. 2016. Optimization of methanol powered diesel engine: A CFD approach. *Applied Thermal Engineering*, 10: 390-398,
- Stučinskaitė J, 2015. Rapsų aliejaus ir reaktyvinių degalų mišiniais veikiančio variklio darbo ir deginių emisijos tyrimas. Magistrantūros studijų baigiamasis darbas. Jėgos ir transporto mašinų inžinerijos institutas. Aleksandro Stulginskio Universitetas.
- Svanberg, M., Ellis, J., Lundgren, J., Landval, I. 2018. Renewable methanol as a fuel for the shipping industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94: 1217-1228,
- Theophilus A. 2010. Control structure design for methanol process. Master thesis for the degree of MSc. Norwegian University of Science and Technology. Faculty of Natural Sciences and Technology. Department of Chemical Engineering Trondheim, June 2010.
- Tian J., Tan J., Hu N., Liu T., Wang Y., Zhong H. 2018. Characteristics analysis for total volatile organic compounds emissions of methanol-diesel fuel. *Journal of the Energy Institute*, 91: 527-533.
- UNCTAD, 2019. Europinė alternatyviųjų degalų strategija. Review of Maritime Transport. Geneva. Prieiga internete: <https://unctad.org/en/PublicationsLibrary/rmt2019_en.pdf>, [žiūrėta 2019-11-27].

RESEARCH ON THE USE OF ALTERNATIVE FUELS FOR MARINE APPLICATIONS

M. Nikolajevė

Supervisor prof. dr. T. Paulauskienė

SUMMARY

The growing world population, as well as the world's trade by the sea, are leading to enormous fuel consumption and atmospheric emissions from maritime transport, which undoubtedly contribute to climate change and jeopardize global climate stability. All of this leads to a tightening of the fuel requirements for maritime transport and a search of ways to reduce greenhouse gas emissions (GHG). One of the such solution is the use of alternative fuels.

In this scientific work, biodiesel and methanol with fuel additives – dodecanol and 2-ethylhexyl nitrate have been chosen as alternative components to replace oil-based part of marine fuels. In total 20 different methanol-biodiesel-diesel blends were blended as well as over 200 analyses were performed. One group of blends was selected with marine diesel already containing 6.8 % (volume basis) biodiesel, while the second one was selected with 10% (volume basis) biodiesel.

The main focus was given to the concentration of methanol in the blend's, as it is mentioned in many literature as a very promising component for marine application. The concentration of methanol ranges from 0 to 30 % (volume basis). Blends density, kinematic viscosity, flash point, gross calorific value, cloud point, distillation characteristics and calculated cetane index were investigated. Furthermore, comparative analysis with marine fuel standard ISO 8217: 2017 "Petroleum products - Fuels (class F) - Specifications of marine fuels" according to the IMO requirements for marine fuels was performed.

It was determined, that density, viscosity and cetane index values of methanol-biodiesel-diesel blends with a content of 0 to 30 % (volume basis) methanol and 6.8 to 10% (volume basis) biodiesel comply with the standard ISO 8217:2017.

Nevertheless, it was determined that the results of flash point analysis (even mixtures with 5 % (volume basis) methanol) does not comply with the standard ISO 8217:2017. It is important to note that the flash points of B6.8M5, B10M5 and B10M5 blends reach 41 °C, that indicate that the blends may have been homogenized, which was influenced by the dodecanol and 2-ethylhexyl nitrate used in the study.

According to the experimental results, it has been found that the blend of marine diesel fuel with 10 % (volume basis) of methanol, 10 % biodiesel, 1 % (volume basis) dodecanol and 0.5 % (volume basis) 2-ethylhexyl nitrate additives were closest to the ISO 8217: 2017 standard. In order to use this blend as an alternative fuel for maritime transport, it is necessary to continue working on additives that increase flash point or operate low flash point fuel technologies.

P R I E D A I

1 priedas. Komponentų pasiskirstymas mišiniuose.

Mišiniai		Jūrinis dyzelinas su biodyzelinu, %	Metanolis, %	Dodekanolis, %	Azoto rūgšties esteris, %
B6.8M0 be priedų	B10M0 be priedų	100	-	-	-
B6.8M0 su priedais	B10M0 su priedais	98,5	-	1	0,5
B6.8M5	B10M5	93,5	5		
B6.8M10	B10M10	88,5	10		
B6.8M12	B10M12	86,5	12		
B6.8M14	B10M14	84,5	14		
B6.8M16	B10M16	82,5	16		
B6.8M18	B10M18	80,5	18		
B6.8M20	B10M20	78,5	20		
B6.8M30	B10M30	68,5	30		

2 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių parametru, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai su B6,8 mišiniais.

Mišiniai	Parametrai					
	Tankis	Klampus	Šilumingumas	Drumstimosi temperatūra	Pliūpsnio temperatūra	Cetaninis skaičius
	kg·m ⁻³	mm ² ·s ⁻¹	MJ/kg	°C	°C	-
B6,8M0 be priedų	839	3,04	44,95	-4	63,2	53,72
B6,8M0 su priedais*	840	3,15	44,83	-4	64,6	52,22
B6,8M5	840	2,94	45,04	-12	39,6	51,19
B6,8M10	838	2,90	44,75	-13	22,7	48,19
B6,8M12	837	2,85	43,94	-13	22	49,27
B6,8M14	836	2,86	43,25	-13	22	49,13
B6,8M16	835	2,79	42,05	-14	21,9	48,46
B6,8M18	834	2,72	41,84	-14	21,9	48,55
B6,8M20	833	2,69	40,92	-13	21,7	51,14
B6,8M30	830	2,48	39,42	-11	20,7	46,93

3 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių parametru, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai su B10 mišiniais.

Mišiniai	Parametrai					
	Tankis	Klampus	Šilumingumas	Drumstimosi temperatūra	Pliūpsnio temperatūra	Cetanis skaičius
	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	-
B10M0 be priedų	845	2,80	45,36	-3	62,1	51,13
B10M0 su priedais	847	2,95	45,03	-3	67,6	50,27
B10M5	843	2,81	44,89	-10	40,6	50,80
B10M10	840	2,65	43,32	-12	40,4	49,66
B10M12	839	2,62	43,08	-14	22	49,30
B10M14	838	2,59	42,59	-16	22	49,17
B10M16	837	2,51	41,05	-16	22,5	49,27
B10M18	836	2,45	40,24	-15	22,4	49,13
B10M20	835	2,32	39,89	-14	22,7	48,72
B10M30	832	2,05	38,12	-10	20,7	44,73

4 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių tankio parametrų tyrimų rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose.

Mišinys	Tankis, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$					
	1 bandinys	2 bandinys	3 bandinys	4 bandinys	5 bandinys	Vidurkis
B6,8M0 be priedų	840	839	840	838	839	839
B6,8M0 su priedais	840	841	839	839	840	840
B6,8M5	841	839	840	838	841	840
B6,8M10	839	837	840	838	839	838
B6,8M12	836	838	836	837	838	837
B6,8M14	835	837	837	836	836	836
B6,8M16	835	836	834	836	835	835
B6,8M18	833	835	834	834	835	834
B6,8M20	834	832	834	833	832	833
B6,8M30	829	830	829	831	829	830
B10M0 be priedų	846	844	845	846	845	845
B10M0 su priedais	848	847	847	846	848	847
B10M5	843	844	843	845	842	843
B10M10	841	840	841	841	839	840
B10M12	839	841	838	839	839	839
B10M14	839	838	837	837	838	838
B10M16	836	837	838	839	836	837
B10M18	837	836	835	836	837	836
B10M20	835	836	836	835	835	835
B10M30	831	832	834	831	832	832

5 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių kinematinės klampos tyrimų rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose.

Mišiniai	Kinematinė klampa, $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$						
	1 bandinys	2 bandinys	3 bandinys	4 bandinys	5 bandinys	Vidurkis	Paklaida, %
B6,8M0 be priedų	3,0451	3,0429	3,0395	3,0426	3,0425	3,04	0,002
B6,8M0 su priedais	3,1554	3,1479	3,1481	3,1491	3,1425	3,15	0,005
B6,8M5	2,9087	2,9645	2,9388	2,9512	2,9578	2,94	0,022
B6,8M10	2,8852	2,9125	2,8998	2,9135	2,9054	2,90	0,012
B6,8M12	2,8412	2,8529	2,8474	2,8545	2,8714	2,85	0,011
B6,8M14	2,8741	2,8596	2,8412	2,8918	2,8498	2,86	0,020
B6,8M16	2,7956	2,7745	2,7714	2,7598	2,8441	2,79	0,033
B6,8M18	2,7574	2,7654	2,6945	2,6798	2,7145	2,72	0,038
B6,8M20	2,7152	2,6689	2,6891	2,6745	2,7045	2,69	0,020
B6,8M30	2,4776	2,4946	2,4789	2,4687	2,4878	2,48	0,010
B10M0 be priedų	2,7981	2,7996	2,7858	2,7945	2,8145	2,80	0,010
B10M0 su priedais	2,9315	2,9698	2,9485	2,9644	2,9418	2,95	0,016
B10M5	2,8545	2,7845	2,7848	2,7989	2,8161	2,81	0,029
B10M10	2,7015	2,6445	2,6048	2,6242	2,6525	2,65	0,036
B10M12	2,6474	2,6159	2,6125	2,6289	2,6015	2,62	0,018
B10M14	2,5845	2,5998	2,5947	2,5865	2,6048	2,59	0,009
B10M16	2,5124	2,5206	2,4897	2,4965	2,5214	2,51	0,014
B10M18	2,4562	2,4450	2,4589	2,4658	2,4412	2,45	0,010
B10M20	2,3498	2,3065	2,3106	2,3174	2,3286	2,32	0,017
B10M30	2,0655	2,0462	2,0465	2,0601	2,0412	2,05	0,010

6 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių šilumingumo tyrimų rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose.

Mišinys	Šilumingumas, MJ·kg ⁻¹	Pokytis didinant metanolio kiekį, %	Mišinys	Šilumingumas, MJ·kg ⁻¹	Pokytis didinant metanolio kiekį, %	Pokytis padidinus biodyzelino kiekį, %
B6,8M0 be priedų	44,95	100	B10M0 be priedų	45,36	100	0,90 ↑
B6,8M0 su priedais	44,83	100	B10M0 su priedais	45,03	99	0,44 ↑
B6,8M5	45,04	100	B10M5	45,03	99	-0,33 ↓
B6,8M10	44,75	100	B10M10	43,32	96	-3,30 ↓
B6,8M12	43,94	98	B10M12	43,08	95	-2,00 ↓
B6,8M14	43,25	96	B10M14	42,59	94	-1,55 ↓
B6,8M16	42,05	94	B10M16	41,05	90	-2,44 ↓
B6,8M18	41,84	93	B10M18	40,24	89	-3,98 ↓
B6,8M20	40,92	91	B10M20	39,89	88	-2,58 ↓
B6,8M30	39,42	88	B10M30	38,12	84	-3,41 ↓

7 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių pliūpsnio temperatūros tyrimų rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose.

Mišinys	Temperatūra, °C	Pokytis lyginant su pradine reikšme, %	Pokytis lyginant su ankstesne reikšme, %	Mišinys	Temperatūra, °C	Pokytis lyginant su pradine reikšme, %	Pokytis lyginant su ankstesne reikšme, %
B6,8M0 be priedų	63,2	-	-	B10M0 be priedų	62,1	-	
B6,8M0 su priedais	64,6	2,22	2,22	B10M0 su priedais	67,6	8,86	8,86
B6,8M5	39,6	-37,34	-38,70	B10M5	40,6	-34,62	-39,94
B6,8M10	22,7	-64,08	-42,68	B10M10	40,4	-34,94	-0,49
B6,8M12	22	-65,19	-3,08	B10M12	22	-64,57	-45,54
B6,8M14	22	-65,19	0,00	B10M14	22	-64,57	0,00
B6,8M16	21,9	-65,35	-0,45	B10M16	22,5	-63,77	2,27
B6,8M18	21,9	-65,35	0,00	B10M18	22,4	-63,93	-0,44
B6,8M20	21,7	-65,66	-0,91	B10M20	22,7	-63,45	1,34
B6,8M30	20,7	-67,25	-4,61	B10M30	20,7	-66,67	-8,81

8 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių drumstimosi temperatūros tyrimo rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose.

Mišiniai	1 bandinys	2 bandinys	3 bandinys	Vidurkis
B6,8M0 be priedų	-3	-5	-4	-4
B6,8M0 su priedais	-4	-3	-5	-4
B6,8M5	-11	-12	-13	-12
B6,8M10	-12	-13	-14	-13
B6,8M12	-12	-14	-13	-13
B6,8M14	-11	-13	-14	-13
B6,8M16	-15	-14	-13	-14
B6,8M18	-12	-15	-14	-14
B6,8M20	-15	-12	-14	-14
B6,8M30	-10	-12	-11	-11
B10M0 be priedų	-2	-3	-4	-3
B10M0 su priedais	-3	-2	-5	-3
B10M5	-9	-10	-12	-10
B10M10	-11	-12	-12	-12
B10M12	-13	-15	-14	-14
B10M14	-15	-17	-16	-16
B10M16	-17	-16	-16	-16
B10M18	-14	-16	-15	-15
B10M20	-14	-15	-14	-14
B10M30	-11	-10	-9	-10

9 priedas. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių distiliacijos charakteristikų tyrimo rezultatai, kintant komponentų kiekiui mišiniuose.

Išdistiliuoto tūro kiekis, ml	Mišinių komponentinė sudėtis																			
	B6,8M0 be priedų	B6,8M0 su priedais	B6,8M5	B6,8M10	B6,8M12	B6,8M14	B6,8M16	B6,8M18	B6,8M20	B6,8M30	B10M0 be priedų	B10M0 su priedais	B10M5	B10M10	B10M12	B10M14	B10M16	B10M18	B10M20	B10M30
	Temperatūra, °C																			
1 lašas	135	124	62	61	62	63	63	64	62	65	123	115	60	61	61	63	65	62	61	61
5	198	192	125	65	66	65	65	66	65	66	199	173	102	62	63	65	65	64	62	62
10	210	201	198	67	66	65	65	66	66	66	209	201	137	64	64	65	65	64	64	64
15	221	212	205	173	168	164	65	66	67	66	217	205	179	154	150	149	65	65	148	65
20	230	223	215	193	180	186	65	66	199	66	225	214	201	178	179	153	151	149	157	65
25	238	231	225	205	210	209	211	207	211	66	232	236	215	203	188	160	159	155	176	66
30	245	240	234	216	219	210	221	214	221	66	240	241	222	211	184	178	171	165	199	66
35	256	249	243	224	230	223	231	225	231	205	252	251	226	219	196	189	180	177	205	169
40	264	255	251	234	238	233	240	231	241	215	261	259	260	249	224	215	199	198	236	191
45	272	267	261	243	248	244	249	240	249	227	270	270	265	253	251	250	249	248	246	208
50	281	275	270	254	257	255	251	250	259	239	278	277	273	263	260	258	257	255	252	234
55	293	289	279	264	260	262	271	256	266	249	285	286	275	269	265	259	266	248	259	239
60	301	294	285	278	272	273	282	264	277	262	294	301	289	275	268	261	269	255	267	250
65	309	303	296	289	280	284	293	275	288	274	303	308	295	281	270	266	270	258	275	255
70	314	311	305	298	299	296	302	284	297	284	311	315	304	293	279	278	302	264	286	263
75	322	320	314	301	305	306	315	293	306	297	320	323	310	299	289	286	315	274	291	269
80	332	329	324	315	309	318	327	302	312	309	328	330	318	306	294	291	327	286	299	280
85	339	336	335	328	325	327	339	326	324	316	331	334	329	320	301	299	339	295	306	289
90	342	345	349	339	338	340	352	339	338	345	337	339	332	327	310	307	352	299	315	295
95	352	352	356	348	352	357	358	350	354	356	350	352	348	332	330	329	327	326	324	310
Likutis	1,8	1,8	1,6	1,8	1,8	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	1,8	1,9	1,9	1,6	1,8	1,7	1,8	1,6	1,6	1,8

10 priedas. Cetaninio skaičiaus tyrimų rezultatai.

Mišinys	Tankio vidurkis D, g·mL ⁻¹	1 band	2 band	3 band	4 band	5 band	V.V.T B, °C	Cetaninis indeksas
B6,8M0 be priedų	0,839	0,840	0,839	0,840	0,838	0,839	281	53,72
B6,8M0 su priedais	0,840	0,840	0,841	0,839	0,839	0,840	275	52,22
B6,8M5	0,840	0,841	0,839	0,840	0,838	0,841	270	51,19
B6,8M10	0,838	0,839	0,837	0,840	0,838	0,839	257	48,93
B6,8M12	0,837	0,836	0,838	0,836	0,837	0,838	256	49,03
B6,8M14	0,836	0,835	0,837	0,837	0,836	0,836	255	49,13
B6,8M16	0,835	0,835	0,836	0,834	0,836	0,835	254	49,23
B6,8M18	0,834	0,833	0,835	0,834	0,834	0,835	252	49,07
B6,8M20	0,833	0,834	0,832	0,834	0,833	0,832	252	49,42
B6,8M30	0,830	0,829	0,830	0,829	0,831	0,829	239	46,93
B10M0 be priedų	0,845	0,846	0,844	0,845	0,846	0,845	278	51,13
B10M0 su priedais	0,847	0,848	0,847	0,847	0,846	0,848	277	50,27
B10M5	0,843	0,843	0,844	0,843	0,845	0,842	273	50,80
B10M10	0,84	0,841	0,84	0,841	0,841	0,839	263	49,66
B10M12	0,839	0,839	0,841	0,838	0,839	0,839	260	49,30
B10M14	0,838	0,839	0,838	0,837	0,837	0,838	258	49,17
B10M16	0,837	0,836	0,837	0,838	0,839	0,836	257	49,27
B10M18	0,836	0,837	0,836	0,835	0,836	0,837	255	49,13
B10M20	0,835	0,835	0,836	0,836	0,835	0,835	252	48,72
B10M30	0,832	0,831	0,832	0,834	0,831	0,832	234	44,73

11 priedas. Jūrinio kuro reikalavimai pagal ISO 8217:2017 standartą.

Characteristics	Unit	Limit	Category ISO-F-							Test method(s) and references
			DMX	DMA	DFA	DMZ	DFZ	DMB	DFB	
Kinematic viscosity at 40 °C	mm ² /s ^a	Max	5,500	6,000		6,000		11,00		ISO 3104
		Min	1,400	2,000		3,000		2,000		
Density at 15 °C	kg/m ³	Max	—	890,0		890,0		900,0		ISO 3675 or ISO 12185; see 6.1
Cetane index		Min	45	40		40		35		ISO 4264
Sulfur ^b	mass %	Max	1,00	1,00		1,00		1,50		ISO 8754 or ISO 14596, ASTM D4294; see 6.3
Flash point	°C	Min	43,0	60,0		60,0		60,0		ISO 2719; see 6.4
Hydrogen sulfide	mg/kg	Max	2,00	2,00		2,00		2,00		IP 570; see 6.5
Acid number	mg KOH/g	Max	0,5	0,5		0,5		0,5		ASTM D664; see 6.6
Total sediment by hot filtration	mass %	Max	—	—		—		0,10 ^c		ISO 10307-1; see 6.8
Oxidation stability	g/m ³	Max	25	25		25		25 ^d		ISO 12205
Fatty acid methyl ester (FAME) ^e	volume %	Max	—	—	7,0	—	7,0	—	7,0	ASTM D7963 or IP 579; see 6.10
Carbon residue - Micro method on the 10 % volume distillation residue	mass %	Max	0,30	0,30		0,30		—		ISO 10370
Carbon residue - Micro method	mass %	Max	—	—		—		0,30		ISO 10370
Cloud point ^f	winter	°C	Max	-16	report	report		—		ISO 3015; see 6.11
	summer	°C	Max	-16	—	—		—		
Cold filter plugging point ^f	winter	°C	Max	—	report	report		—		IP 309 or IP 612; see 6.11
	summer	°C	Max	—	—	—		—		
Characteristics	Unit	Limit	Category ISO-F-							Test method(s) and references
			DMX	DMA	DFA	DMZ	DFZ	DMB	DFB	
Pour point (upper) ^f	winter	°C	Max	—	-6		-6		0	ISO 3016; see 6.11
	summer	°C	Max	—	0		0		6	
Appearance			Clear & Bright ^g						^c	see 6.12
Water	volume %	Max	—	—		—		0,30 ^c		ISO 3733
Ash	mass %	Max	0,010	0,010		0,010		0,010		ISO 6245
Lubricity, corrected wear scar diameter (WSD) at 60 °C ^h	µm	Max	520	520		520		520 ^d		ISO 12156-1
^a mm ² /s = 1 cSt. ^b Notwithstanding the limits given, the purchaser shall define the maximum sulfur content in accordance with relevant statutory limitations. See Introduction. ^c If the sample is not clear and bright, the total sediment by hot filtration and water tests shall be required. See 6.8 and 6.12 . ^d If the sample is not clear and bright, the test cannot be undertaken and therefore, compliance with this limit cannot be shown. ^e See 5.1 and Annex A . ^f Pour point cannot guarantee operability for all ships in all climates. The purchaser should confirm that the cold flow characteristics (pour point, cloud point, cold filter plugging point) are suitable for the ship's design and intended voyage. See 6.11 . ^g If the sample is dyed and not transparent, then the water limit and test method as given in 6.12 shall apply. ^h This requirement is applicable to fuels with a sulfur content below 500 mg/kg (0.050 mass %).										

12 priedas. Parengtas pranešimas “Alternatyvūs jūrų transporto degalai: kompleksinių metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių tyrimas” studentų mokslinei konferencijai “Chemija ir cheminė technologija 2019”.

**ALTERNATYVŪS JŪRŲ TRANSPORTO DEGALAI:
KOMPLEKSINIŲ METANOLIO-BIODYZELINO-DYZELINO MIŠINIŲ TYRIMAS**

Monika Nikolajevė, Karolina Daškevičienė, vad. Tatjana Paulauskienė
Klaipėdos Universitetas, Herkaus Manto g. 84, LT-92294, Klaipėda
monika.nikolajeve@gmail.com

Įvadas

Jūrų transportas laikomas viena iš saugiausių ir labiausiai paplitusių transportavimo rūšių. Šiandien jūrų transportas aptarnauja apie 80 % tarptautinės prekybos. Nuolat griežtėjantys tarptautiniai reikalavimai skatina ieškoti įvairių taršos iš laivų mažinimo būdų. Vienas iš jų – alternatyvių degalų naudojimas. Daugelyje mokslinių tyrimų analizuojami iš atsinaujinančiųjų šaltinių gaunami biodyzelinas ir metanolis bei jų mišiniai su dyzelinu [1-5]. Šių komponentų panaudojimas vietoj iškastinio kuro, leistų sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskyrimo kiekį, taip pat sieros ir azoto oksidų emisijas [6-9]. Įvairių komponentų maišymas su dyzelinu yra ribotas, ir siekiant pakeisti didesnę iškastinio kuro dalį jūriniame kure atsinaujinančiųjų šaltinių komponentais, būtina kurti sudėtingus daugiakomponentinius mišinius.

Oro tarša iš laivų reglamentuojama Tarptautinės konvencijos dėl teršimo iš laivų prevencijos MARPOL VI priede, pagal kurį jau nuo 2020 m. jūrų transporte naudojame kure sieros kiekis negalės viršyti 0,5 mas. %. Šiam tikslui pasiekti yra ieškomi alternatyvūs degalai ir technologiniai sprendimai. Pastaraisiais metais vis plačiau nagrinėjami kompleksiniai mišiniai, leidžiantys didesnę iškastinio kuro dalį pakeisti atsinaujinančiais, aplinkai draugiškais komponentais, kaip, pavyzdžiui – dyzelino mišiniai su biodyzelinu ir alkoholiais (metanolio, etanolio ir butanolio).

Kol kas nėra bendros nuomonės, koku santykiu efektyviausia komponuoti tokius mišinius. Be to, kiekvieno papildomai į jūrinį dyzeliną įvedamo komponento kiekio didinimas gali būti kritinis fizikinių-cheminių savybių pokyčiui.

Šiame darbe tiriami skirtingų proporcijų jūrinio dyzelino-metanolio-biodyzelino mišiniai su homogeniškumą gerinančiais priedais – dodekanoliu ir 2-etilheksil nitratu, o kokybiniai parametrai lyginami su ISO 8217:2017 „Jūrų laivų kuras. Reikalavimai ir tyrimo metodika“ standarto ribinėmis reikšmėmis. Taip pat atliekama gautų duomenų lyginamoji analizė bei nustatyti mišinių komponavimo principai.

Darbo tikslas – įvertinti skirtingų santykių metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių naudojimo galimybes jūrų transporte.

Tyrimo objektas ir metodika

Šio darbo tyrimo objektas yra pagal alternatyvaus kuro mišinių lyginamosios analizės rezultatus sukomponuoti metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniai.

Darbe buvo tiriami 28 mišiniai, kuriuose kito metanolio, biodyzelino ir dyzelino komponentų kiekiai: metanolio kiekis – nuo 5 iki 30 tūr. %, o biodyzelino – nuo 6,8 iki 10 tūr. %. Žinoma, kad metanolis ir dyzelinas sluoksniuojasi todėl, atlikus mokslinių straipsnių analizę, kaip homogeniškumą gerinantys priedai buvo pasirinkti dodekanolio ir 2-etilheksil nitratas [10-11]. Pagal straipsniuose nurodytus priedų naudojimo kiekius (nuo 0,5 iki 2 tūr. %) buvo atlikti pirminiai bandymai ir pasirinkti optimaliausi priedų kiekiai tolimesniems tyrimams – 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato.

Sukomponuotų mišinių tiriami parametrai bei standartai, kuriais remiantis buvo atlikti tyrimai, pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Tiriama parametrai ir jų standartai

Parametras	ISO 8217:2017 standarto ribinės reikšmės	Tyrimo metodika
Tankis, kg·m ⁻³ (15 °C)	900	LST EN ISO 3675:1999
Kinematinė klampa, mm ² ·s ⁻¹ (40 °C)	2–11	LST EN ISO 3104:2000
Šilumingumas, MJ·kg ⁻¹	(nenuusakoma)	DIN 51900-3:2000

Drumstimosi temperatūra, °C	(nenusakoma)	LST EN 3015:1992
Pliūpsnio temperatūra, °C	60	LST EN ISO 2719:2016
Distiliacija	-	ASTM D86-96
Cetaniinis indeksas	35	ASTM D976-06(16)
Takumo temperatūra, °C	0	LST ISO 3016:1999

Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Šiame darbe pagal standartines metodikas buvo atliekami sukomponuotų mišinių tankio, kinematinės klampės, pliūpsnio temperatūros, drumstimosi temperatūros, distiliacijos, šilumingumo matavimai bei cetaninio indekso skaičiavimai. Eksperimentinio tyrimo rezultatai pateikti 2 lentelėje.

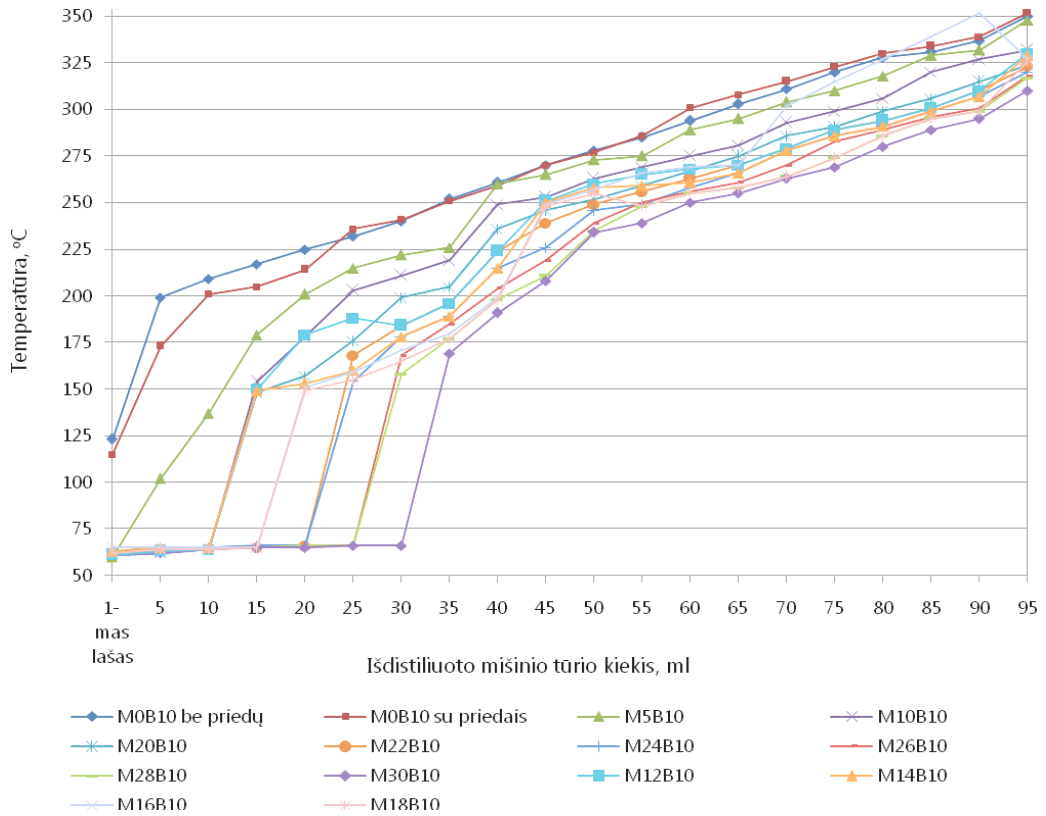
2 lentelė. Metanolio-biodyzelino-dyzelino mišinių parametų, kintant komponentų kiekiui mišiniuose, tyrimo rezultatai

Mišiniai	Parametrai					
	Tankis	Klampus	Šilumingumas	Drumstimosi temperatūra	Pliūpsnio temperatūra	Cetaniinis skaičius
	kg·m ⁻³	mm ² ·s ⁻¹	MJ·kg ⁻¹	°C	°C	-
B6,8M0 be priedų	839±4,20	3,04±0,19	44,95±0,02	-4±1,0	63,2±3	53,72±2
B6,8M0	840±4,20	3,15±0,20	44,83±0,02	-4±1,0	64,6±3	52,22±2
B6,8M5	840±4,20	2,94±0,15	45,04±0,02	-12±1,0	39,6±3	51,19±2
B6,8M10	838±4,19	2,90±0,17	44,75±0,02	-13±1,0	22,7±3	48,19±2
B6,8M12	837±4,19	2,85±0,04	43,94±0,02	-13±1,0	22±3	49,27±2
B6,8M14	836±4,18	2,86±0,24	43,25±0,02	-13±1,0	22±3	49,13±2
B6,8M16	835±4,18	2,79±0,12	42,05±0,02	-14±1,0	21,9±3	48,46±2
B6,8M18	834±4,17	2,72±0,16	41,84±0,02	-14±1,0	21,9±3	48,55±2
B6,8M20	833±4,17	2,69±0,28	40,92±0,02	-13±1,0	21,7±3	51,14±2
B6,8M22	832±4,16	2,68±0,35	40,52±0,02	-13±1,0	21,7±3	49,51±2
B6,8M24	832±4,16	2,62±0,05	40,05±0,02	-12±1,0	21,7±3	49,77±2
B6,8M26	831±4,16	2,55±0,36	40,01±0,02	-11±1,0	21,7±3	49,34±2
B6,8M18	830±4,15	2,54±0,11	39,90±0,02	-12±1,0	21,7±3	48,62±2
B6,8M30	830±4,15	2,48±0,09	39,42±0,02	-11±1,0	20,7±3	46,93±2
B10M0 be priedų	845±4,23	2,80±0,15	45,36±0,02	-3±1,0	62,1±3	51,13±2
B10M0	847±4,24	2,95±0,21	45,03±0,02	-3±1,0	67,6±3	50,27±2
B10M5	843±4,22	2,81±0,28	44,89±0,02	-10±1,0	40,6±3	50,80±2
B10M10	840±4,20	2,65±0,30	43,32±0,02	-12±1,0	40,4±3	49,66±2
B10M12	839±4,20	2,62±0,24	43,08±0,02	-14±1,0	22±3	49,30±2
B10M14	838±4,19	2,59±0,19	42,59±0,02	-16±1,0	22±3	49,17±2
B10M16	837±4,19	2,51±0,26	41,05±0,02	-16±1,0	22,5±3	49,27±2
B10M18	836±4,18	2,45±0,32	40,24±0,02	-15±1,0	22,4±3	49,13±2
B10M20	835±4,18	2,32±0,29	39,89±0,02	-14±1,0	22,7±3	48,72±2
B10M22	834±4,17	2,30±0,23	39,56±0,02	-14±1,0	21,6±3	48,29±2
B10M24	834±4,17	2,26±0,19	39,1±0,02	-14±1,0	21,6±3	47,84±2
B10M26	833±4,17	2,24±0,21	38,63±0,02	-12±1,0	21,6±3	45,87±2
B10M28	832±4,16	2,19±0,22	38,25±0,02	-12±1,0	21,6±3	45,03±2
B10M30	832±4,16	2,05±0,18	38,12±0,02	-10±1,0	20,7±3	44,73±2

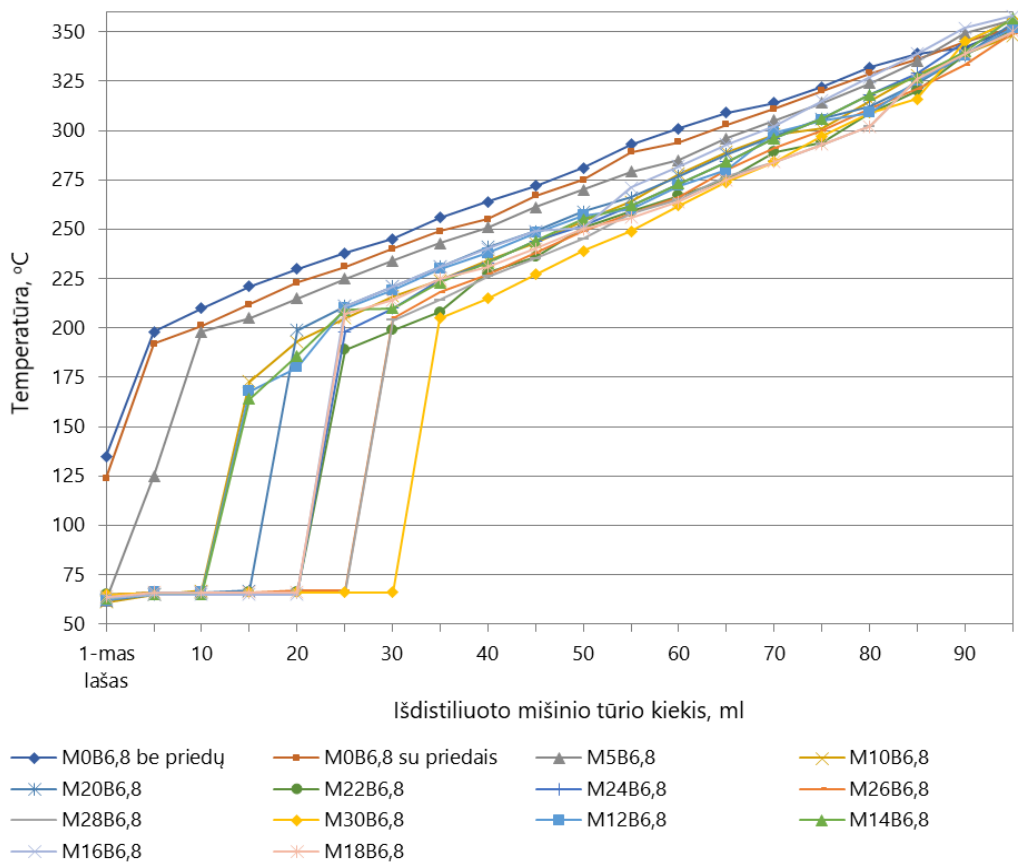
Mišinių distiliacija buvo atliekama pagal ASTM D86-96 „Standartinių bandymų metodas, taikomas distiliuojant naftos produktus esant atmosferos slėgiui“ standartą.

Analizuojant distiliacijos rezultatus yra labai svarbūs trys rodikliai: virimo pradžios temperatūra, kuri apibūdina variklio paleidimo charakteristikas; 50 tūr. % išdistiliuoto mišinio temperatūra – nurodo variklio įšilimą, kuo ši temperatūra žemesnė tuo variklis greičiau išyla, taip pat remiantis šia temperatūra yra apskaičiuojamas mišinio cetaniinis indeksas ir 95 tūr. % temperatūra parodo, kaip kuras sugeba visiškai išgaruoti.

Distiliacijos tyrimo rezultatai pateikti 1 ir 2 paveiksluose.



1 pav. Distiliacijos tyrimų rezultatai metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniuose esant 6,8 tūr. % biodyzelino



2 pav. Distiliacijos tyrimų rezultatai metanolio-biodyzelino-dyzelino mišiniuose esant 10 tūr. % biodyzelino

Atsižvelgiant į tai kokioje temperatūroje iškrenta pirmas lašas, galima spręsti apie kuro sudėtį. Šiuo atveju pirmas lašas pasirodė tarp 61–65 °C temperatūros, kadangi metanolio virimo temperatūra siekia 64,7 °C.

Iš 1 paveikslo pateiktų duomenų matome, kad mišiniai, kuriuose nebuvo metanolio, pasižymėjo aukštesne virimo pradžios temperatūra. Mišiniai B6,8M0 be priedų ir B6,8M0 su priedais pradėjo kondensuotis atitinkamai prie 135 ir 124 °C temperatūros. Pridėjus į mišinį 5 tūr. % metanolio mišinys pradeda virti ties 62 °C. Panaši pirmojo lašo temperatūra laikosi ir didinant metanolio kiekį mišinyje iki 30 tūr. %.

Analizuojant mišinį su B6,8 kiekiu temperatūrą, kai išsidistiliuoja 50 % mišinio pastebėta, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje ši temperatūra mažėja. Išsidistiliavus pusei B6,8M0 be priedų mišinio virimo temperatūra siekė 281 °C, o pridėjus metanolio iki 30 tūr. % – sumažėjo 15 % ir siekė 239 °C.

Tiriant mišinius (M0B10 be priedų ir M0B10 su priedais), kuriuose yra 10 tūr. % biodyzelino pastebėta, kad mišiniai, kuriuose nebuvo metanolio pasižymėjo aukštesne virimo pradžios temperatūra, kuri siekė 123 ir 115 °C (2 pav.). Kaip ir mišiniuose su B6,8 taip ir su B10 į mišinį pridėjus metanolio jų virimo pradžios temperatūra sumažėja ir laikosi 60–63 °C ribose. Analizuojant mišinių distiliacijos temperatūrą, kai nudistiliuota 50 tūr. % mišinio pastebėta, kad didėjant metanolio kiekiui mišinyje iki 30 tūr. % virimo temperatūra mažėja 16 procentų ir kinta nuo 278 iki 234 °C.

Lyginant mišinių su skirtingais biodyzelino kiekiais virimo pradžios temperatūras pastebėta, kad padidėjus biodyzelino kiekiui 3,2 tūr. %, pradžios virimo temperatūra sumažėja 9 procentais ir kinta nuo 135 iki 123 °C. Taip pat pastebėta, kad temperatūra, kai išdistiliuota 50 % mišinio, esant didesniai biodyzelino kiekiui žemėja. Nustatyta, kad M0 be priedų ir M5 mišinio temperatūra žemėja 1 %. Padidinus metanolio kiekį iki 30 tūr. % mišinio su didesniu biodyzelino kiekiu virimo temperatūra, kai išdistiliuota 50 % mišinio žemėja 2 %.

Analizuojant visus mišinius nustatyta, kad 95 tūr. % distiliacijos temperatūra kinta nuo 310 iki 356 °C. Žemiausia temperatūra pasižymėjo mišinys B10M30, o aukščiausia B6,8M5. Visu mišinių distiliacijos likutis kito nuo 1,6 iki 2,0 tūr. %.

Apibendrinant galima teigti, kad biodyzelino ir metanolio komponavimas į mišinį mažina jo pirmojo lašo ir 50 tūr. % distiliato temperatūras. Pridėjus 1 tūr. % biodyzelino temperatūra apytiksliai sumažėja 0,9 °C, o 1 tūr. % metanolio – 0,8 °C.

Atlikus mišinių distiliaciją ir apskaičiavus cetaninį indeksą buvo nustatyta, kad didėjantis metanolio kiekis mišinyje mažina jo cetaninį indeksą. Mažiausiu cetaniniu indeksu pasižymėjo M28 ir M30 mišiniai. Tian (2018) tyrė mišinį su 20 tūr. % metanolio buvo nustatyta, kad cetaninis indeksas siekia 44 ir buvo stebimas beveik 17 % sumažėjimas lyginant su jūriniu dyzelinu [12]. Tuo tarpu šiame darbe mišinių B6,8M20 ir B10M20 cetaninis indeksas atitinkamai siekė 51 ir 48. Taigi mišiniai su 6,8 ir 10 tūr. % biodyzelino pasižymėjo 5 % mažesniu cetaniniu indeksu, nei pradiniai degalai be priedu.

Pliūpsnio temperatūra yra svarbus parametras, apibūdinantis mažiausią temperatūrą, iki kurios reikia pašildyti produktą, kad standartinėmis sąlygomis iš jo išsiskyrę garai akimirksniu užsiliepsnotų. ISO 8217:2017 standarte nurodyta, kad pliūpsnis negali įvykti mažesnėje, nei 60 °C temperatūroje. Tyrimo metu nustatyta, kad didesnis biodyzelino kiekis mišinyje didina pliūpsnio temperatūrą, tačiau į mišinį pridėjus metanolio, pliūpsnio temperatūra mažėja ir nebetenkina ISO 8217:2017 standarto numatytų ribinių reikšmių. Mišiniai M5 ir M10 homogenizavosi – jų pliūpsnio temperatūra išliko aukštesnė lyginant su mišiniais M20–M30. Siekiant išvengti šio parametro neatitikimų su standartu, turi būti naudojami pliūpsnio temperatūrą keliantys priedai arba kuriami nauji standartai tokiems alternatyviems degalams. Pastebėta, kad biodyzelino kiekio didinimas mišinyje kelia pliūpsnio temperatūrą, todėl jis gali kompensuoti šio rodiklio mažėjimą naudojant metanolį.

Apibendrinant visus tyrimų rezultatus nustatyta, kad optimaliausias metanolio kiekis, kuris gali būti naudojamas kartu su jūriniu dyzelinu yra iki 10 tūr. %. Biodyzelino kiekis taip pat gali būti padidintas iki 10 tūr. %. Šie komponentų kiekiai gali būti komponuojami naudojant 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato priedus, nes stebimi mažiausi nuokrypiai nuo standartinių reikšmių.

Išvados

Išanalizavus literatūroje pateiktus mokslinius straipsnius su jūrinio dyzelino-metanolio-biodyzelino mišiniais buvo sukomponuota ir ištirta 28 mišiniai. Atlikus sukomponuotų mišinių kokybinių rodiklių lyginamąją analizę padarytos sekančios išvados:

1. Nustatyta, kad sukomponuotose jūrinio dyzelino-metanolio-biodyzelino mišiniuose, padidinus biodyzelino kiekį 3,2 tūr. % mišinio tankis didėja 0,7 %, šilumingumas – 1 %, pliūpsnio temperatūra – 4%, kinematinė

- klampa – 7 %. Taip pat pastebėta, kad biodyzelinas didina mišinio drumstimosi temperatūrą 1 °C ir mažina cetaninį indeksą 5 %, o visi tirti mėginiai atitiko ISO 8217:2017 standarte nurodytas ribines reikšmes.
2. Nustatyta, kad didinant metanolio kiekį mišiniuose su 6,8 tūr. % biodyzelino, nuo 5 iki 30 tūr. % tankis sumažėjo 1 %, drumstimosi temperatūra – 7 °C, šilumingumas – 13 %, o kinematinė klampa – 26 %. Tuo tarpu takumo temperatūra paaukštėja 3 °C, o cetaninis indeksas net 13 %. Visi mišiniai atitiko ISO 8217:2017 standarto nustatytas ribines reikšmes.
 3. Nustatyta, kad didinant metanolio kiekį mišiniuose su 10 tūr. % biodyzelino nuo 5 iki 30 tūr. % tankis mažėja 2 %, cetaninis indeksas – 9 %, šilumingumas – 16 %, kinematinė klampa – 18 %. Tuo tarpu takumo temperatūra paaukštėja 3 °C, o drumstimosi temperatūra sumažėjo 7 °C. Visi mišiniai atitiko ISO 8217:2017 standarto nustatytas ribines reikšmes.
 4. Nustatyta, kad mišiniuose naudojant net ir 5 tūr. % metanolio kiekį, jų pliūpsnio temperatūra nebetenkina ISO 8217:2017 standarte nurodytą reikalavimą.
 5. Nustatyta, kad naudojant dodekanolio ir 2-etilheksil nitrato priedus mišiniai, kuriuose metanolio kiekis siekė 10 tūr. % išliko homogeniški. Atsižvelgiant į tyrimų rezultatų lyginamąją analizę manoma, kad kaip jūrų transporto degalai gali būti naudojami mišiniai kurių sudėtyje yra po 10 tūr. % biodyzelino ir metanolio, papildomai naudojant 1 tūr. % dodekanolio ir 0,5 tūr. % 2-etilheksil nitrato.

Literatūra

1. Brynolf S., Fridell E., Andersson K. Environmental assessment of marine fuels: liquefied natural gas, liquefied biogas, methanol and bio-methanol. *Journal of Cleaner Production* 74 (2014) 86-95
2. Yasin, M.H.M., Mamat, R., Aziza, A.F.Y.A., Najafi, G. Comparative study on biodiesel-methanol-diesel low proportion blends operating with a diesel engine. *Energy Procedia*. 75 (2015) 10–16
3. Yasin, M.H.M., Mamat, R., Yusop, F.A., Najafi, G. Comparative Study on Biodiesel-methanol-diesel Low Proportion Blends Operating with a Diesel Engine. *Energy Procedia*, 75 (2015), 10-16.
4. Yilmaz, N. Effects of intake air preheat and fuel blend ratio on a diesel engine operating on biodiesel–methanol blends. *Fuel*, 94 (2012), 444-447.
5. Fan, C., Song, C., Lv, G., Wang, G., Zhou, H., Jing, X. Evaluation of carbonyl compound emissions from a non-road machinery diesel engine fueled with a methanol/diesel blend. *Applied Thermal Engineering*, 129 (2018), 1382-1391.
6. Noor, C.W. M., Noor, M., Mamat, R. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94 (2018), 127-142.
7. Jamrozik A. The effect of the alcohol content in the fuel mixture on the performance and emissions of a direct injection diesel engine fueled with diesel-methanol and diesel-ethanol blends. *Energy*
8. Komisijos ataskaita Europos parlamentui ir tarybai dėl sieros kiekio jūriniame kure standartų, nustatytų Direktyvoje 2016/802/ES dėl sieros kiekio mažinimo tam tikrose skystojo kuro rūšyse, įgyvendinimo ir laikymosi. COM (2018) 188 final.
9. Global sulphur cap 2020, DNV GL. 2018. 27 p.
10. Ghadikolaie, A.M., Cheung, C.S., Yung, K.F. Study of combustion, performance and emissions of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/alcohol blends having the same oxygen concentration. *Energy*, 157 (2018), 258-269.
11. Pan, H., Pournazeri, S., Princevac, M., Miller, J., Mahalingam, S., Khan, M., Jayaram, V., Welch, W. Effect of hydrogen addition on criteria and greenhouse gas emissions for a marine diesel engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 11336-11345.
12. Tian, J., Tan, J., Hu, N., Liu, T., Wang, Y., Zhong, H., Cheng, J., Zhang, X. Characteristics analysis for total volatile organic compounds emissions of methanol-diesel fuel. *Journal of the Energy Institute*, 91 (2018), 527-533.



ThermoFisher
SCIENTIFIC

Chemija ir cheminė technologija 2019
Studentų mokslinė konferencija

Sertifikatas

Pažymima, kad

Monika Nikolajevė

pristatė žodinį pranešimą studentų mokslinėje
konferencijoje
"Chemija ir cheminė technologija 2019"



Prof. Sigitas Tumkevičius
PIRMININKAS