

ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ

ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΠΛΟΙΑΡΧΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Cpt. ΣΚΟΥΦΙΑΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ

ΘΕΜΑ :

**«Η ΑΜΜΩΝΙΑ ΩΣ ΚΥΡΙΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΣΤΗΝ
ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑ»**

ΤΟΥ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ : ΔΗΜΑΚΗ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ

ΑΓΜ : 4406

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΑΝΑΛΗΨΗΣ : 06/02/2021

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΠΑΡΑΔΟΣΗΣ : 25/01/2022

α/α	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	ΕΙΔΙΚΟΤΗΤΑ	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ	ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1				
2				
3				
	ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ			

Ο ΔΙΕΥΘΥΝΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ : Cpt ΤΣΟΥΛΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΝΑΥΤΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΕΣ ΚΑΙ ΚΑΥΣΙΜΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΠΛΟΙΑ

1.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ DIESEL

1.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ DIESEL

1.3 ΤΑ ΝΑΥΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΤΑ ΠΛΟΙΑ

2.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΠΛΟΙΩΝ

2.1.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ

2.1.2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ

2.2 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΡΥΠΟΥΣ ΤΩΝ ΝΑΥΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΑΜΜΩΝΙΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΓΕΝΙΚΑ

3.2 ΦΥΣΙΚΕΣ – ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

3.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ – ΜΕΘΟΔΟΣ HABER-BOSCH

3.4 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

3.5 GREEN AMMONIA

3.6 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

3.7 ΕΥΦΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

3.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ

3.9 ΚΙΝΔΥΝΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΡΡΟΕΣ

3.10 ΚΑΥΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΣΕ Μ.Ε.Κ.

3.11 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

3.12 ΑΝΕΦΟΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

3.13 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (FUEL CELL)

3.13.1 PEMFC – SOFC

3.14 ΚΟΣΤΟΣ

3.15 ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΑΙ PROJECT ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΣΤΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

4.1 IMO – MARPOL ΕΙΣΑΓΩΓΗ

4.2 MARPOL ANNEX VI

4.3 ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ NO_x – TIER 1,2,3

4.4 Emission Control Areas (ECA)

4.5 IMO 2020 – SULPHUR CAP

4.6 SCRUBBERS

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΤΟΝ ΧΩΡΟ ΤΗΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ

5.1 ΥΔΡΟΓΟΝΟ

5.2 ΜΕΘΑΝΟΛΗ

5.3 ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

5.4 LNG (ΥΓΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ)

5.5 ROTOR SAILS

5.6 SLOW STEAMING

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή θα αναλυθεί η χρήση της αμμωνίας ως καύσιμο στην εμπορική ναυτιλία, με κύριο στόχο να βοηθήσει στην ελάττωση των εκπομπών των βλαβερών αερίων και ουσιών που προέρχονται από τα καύσιμα των πλοίων, καθώς και στην συμμόρφωση με τις νέες διατάξεις των κανονισμών που έθεσαν νέα πολύ χαμηλά όρια στην περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα. Αρχικά θα αναλυθούν τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην ναυτιλία καθώς και οι βλαβερές εκπομπές τους και η συμβολή τους στην ενίσχυση φαινομένων που επιβαρύνουν το περιβάλλον όπως η τρύπα του όζοντος και το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Έπειτα θα αναλυθεί η αμμωνία ως καύσιμο καθώς και η καύση της σε μηχανή εσωτερικής καύσης, ο ανεφοδιασμός και η απουθήκευση της, αλλά και η χρήση της αμμωνίας σε κυψέλες καυσίμου. Ακολούθως θα αναφερθεί το θεσμικό πλαίσιο που υπάρχει για τον περιορισμό των αέριων ρύπων από τα ναυτιλιακά καύσιμα καθώς και οι νεοί όροι που τέθηκαν από την εφαρμογή του «IMO 2020». Τέλος θα γίνει αναφορά σε άλλα υποσχόμενα εναλλακτικά καύσιμα και τεχνολογίες για την μείωση των εκπομπών του θείου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΣΥΓΧΡΩΝΕΣ ΝΑΥΤΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΕΣ ΚΑΙ ΚΑΪΣΙΜΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΠΛΟΙΑ

1.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΗΧΑΝΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΪΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ DIESEL

Τα εμπορικά πλοία στις μέρες μας για την πρόωσή τους χρησιμοποιούν κινητήρες Diesel. Ο κινητήρας Diesel είναι θερμική μηχανή εσωτερικής καύσης. Θερμικές είναι οι μηχανές που παράγουν μηχανικό έργο από την θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την διάρκεια καύσης των υγρών καυσίμων. Μηχανές Εσωτερικής Καύσης (Μ.Ε.Κ.) ονομάζονται οι μηχανές που το εργαζόμενο μέσο για την παραγωγή μηχανικής ισχύος είναι τα προϊόντα καύσης του αέρα με το καύσιμο , τα καυσαέρια δηλαδή. Οι ΜΕΚ διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες : τις εμβολοφόρες παλινδρομικές , τις παλινδρομικές και τους αεριοστρόβιλους. Οι εμβολοφόρες παλινδρομικές ΜΕΚ κατατάσσονται ως εξής :

- 1) Ανάλογα τον τρόπο αναφλέξεως του καυσίμου που χρησιμοποιούν.
 - α. Μηχανές αναφλέξεως με σπινθήρα (βενζινοκινητήρες)
 - β. Μηχανές αναφλέξεως με συμπίεση (κινητήρες Diesel)
 - γ. Μηχανές Μικτού κύκλου
- 2) Ανάλογα τον αριθμό των διαδρομών του εμβόλου για την ολοκλήρωση του κύκλου λειτουργίας.
 - α. Τετράχρονες
 - β. Δίχρονες
- 3) Ανάλογα το είδος καυσίμου που χρησιμοποιεί.
 - α. Μηχανές βαρέος πετρελαίου (μαζούτ)
 - β. Μηχανές ελαφριών καυσίμων (ντίζελ)
 - γ. Μηχανές αερίων καυσίμων
 - δ. Μηχανές πολλαπλών καυσίμων (dual fuel)
- 4) Ανάλογα τις στροφές ανά λεπτό RPM του στροφαλοφόρου άξονα
 - α. Αργόστροφες (εώς 350 RPM)
 - β. Μεσόστροφες (εώς 1500 RPM)

- γ. πολύστροφες (εώς 5000 RPM)
- δ. Τχύστροφες (άνω των 5000 RPM)
- 5) Ανάλογα τον τρόπο ψύξεως
 - α. Υδρόψυκτες
 - β. Αερόψυκτες
- 6) Ανάλογα τον αριθμό των κυλίνδρων
 - α. Μονοκύλινδρες
 - β. Πολυκύλινδρες
- 7) Με βάση την παραγόμενη ισχύη ανά κύλινδρο
 - α. Μικρής ισχύος (εώς 20 PS)
 - β. Μέσης ισχύος (από 20 εώς 200 PS)
 - γ. Μεγάλης ισχύος (πάνω από 200 PS)
- 8) Ανάλογα το μέσο στο οποίο χρησιμοποιούνται
 - α. Μηχανές αυτοκινήτων
 - β. Μηχανές αεροσκαφών
 - γ. Ναυτικές μηχανές

1.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ DIESEL

Οι κινητήρες Diesel χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα τον κύκλο λειτουργίας τους . Αυτές οι δύο κατηγορίες είναι οι τετράχρονοι κινητήρες και οι δίχρονοι κινητήρες. Οι ναυτικές μηχανές που χρησιμοποιούνται για την πρόωση μεγάλων εμπορικών πλοίων όπως στα δεξαμενόπλοια και στα φορτηγά πλοία είναι δίχρονες αργόστροφες πετρελαιομηχανές. Αντίθετα για την πρόωσή τους οχηματαγωγά και κρουαζιερόπλοια χρησιμοποιούν τετράχρονες μεσόστροφες πετρελαιομηχανές.

Τετράχρονοι κινητήρες

Η τετράχρονη πετρελαιομηχανή ολοκληρώνει τον κύκλο λειτουργίας της σε τέσσερις φάσεις και σε τέσσερις χρόνους. Ο χρόνος είναι η απόσταση που διανύει το έμβολο από το Άνω Νεκρό Σημείο εώς το Κάτω Νεκρό Σημείο. Η ολοκλήρωση ενός κύκλου

λειτουργίας της τετράχρονης πετρελαιομηχανής αντιστοιχεί σε 2 πλήρεις περιστροφές 720° του στροφαλοφόρου άξονα.

Ο κύκλος λειτουργίας της τετράχρονης πετρελαιομηχανής είναι ο εξής.

1. 1^{ος} χρόνος : Εισαγωγή

Αρχικά το έμβολο βρίσκεται στο ΑΝΣ και ανοίγει η βαλβίδα εισαγωγής , ενώ η βαλβίδα εξαγωγής είναι κλειστή. Καθώς κινείται το έμβολο από το ΑΝΣ προς το ΚΝΣ δημιουργείται κενό στον κύλινδρο. Από την ανοιχτή βαλβίδα εισαγωγής εισέρχεται ατμοσφαιρικός αέρας και γεμίζει τον κύλινδρο που είχε δημιουργηθεί κενό. Ο πρώτος χρόνος ολοκληρώνεται όταν το έμβολο φθάσει στο ΚΝΣ από το ΑΝΣ.

2. 2^{ος} χρόνος : Συμπίεση

Το έμβολο βρίσκεται στο ΚΝΣ και οι βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής είναι κλειστές για την στεγανοποίηση του κυλίνδρου. Με την κίνηση του εμβόλου από το ΚΝΣ στο ΑΝΣ μειώνεται ο όγκος του κυλίνδρου και με την συμπίεση του αέρα στον κύλινδρο έχουμε και αύξηση στην θερμοκρασία.

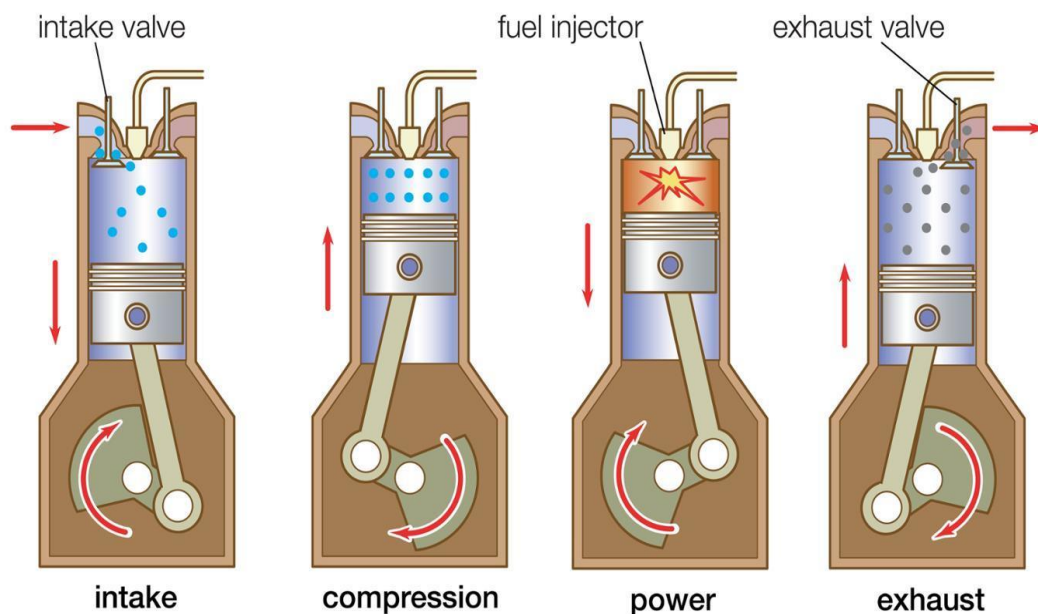
3. 3^{ος} χρόνος : Καύση – Εκτόνωση

Το έμβολο βρίσκεται στο ΑΝΣ και οι βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής είναι κλειστές. Ο αέρας εντός του κυλίνδρου βρίσκεται σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία και το καύσιμο (πετρέλαιο) ψεκάζει μέσα στον κύλινδρο από τα μπέκ. Το πετρέλαιο αυταναφλέγεται λόγω της ανάμιξης του με τον αέρα και της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατεί. Η καύση του μίγματος αέρα και πετρελαίου ελευθερώνει σημαντικά ποσά θερμότητας, αυξάνοντας την πίεση και την θερμοκρασία μέσα στον κύλινδρο. Η αυξημένη πίεση των καυσαερίων ωθεί το έμβολο προς το ΚΝΣ. Με την άφιξη του εμβόλου στο ΚΝΣ παράγεται το μηχανικό έργο.

4. 4^{ος} χρόνος : Εξαγωγή καυσαερίων

Το έμβολο βρίσκεται στο ΚΝΣ. Καθώς πηγαίνει προς το ΑΝΣ η βαλβίδα εξαγωγής ανοίγει, ενώ η βαλβίδα εισαγωγής παραμένει κλειστή. Λόγω της υψηλότερης πίεσης εντός του κυλίνδρου σε σχέση με την εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση και της κίνησης του εμβόλου προς το ΑΝΣ, τα καυσαέρια ωθούνται στην ατμόσφαιρα από την ανοικτή βαλβίδα εξαγωγής και του αγωγού εξαγωγής. Όταν το έμβολο φθάσει στο ΑΝΣ κλείνει και η βαλβίδα εξαγωγής.

Εικόνα 1 Τετράχρονη ΜΕΚ



Δίχρονοι κινητήρες

1. Πρώτος χρόνος

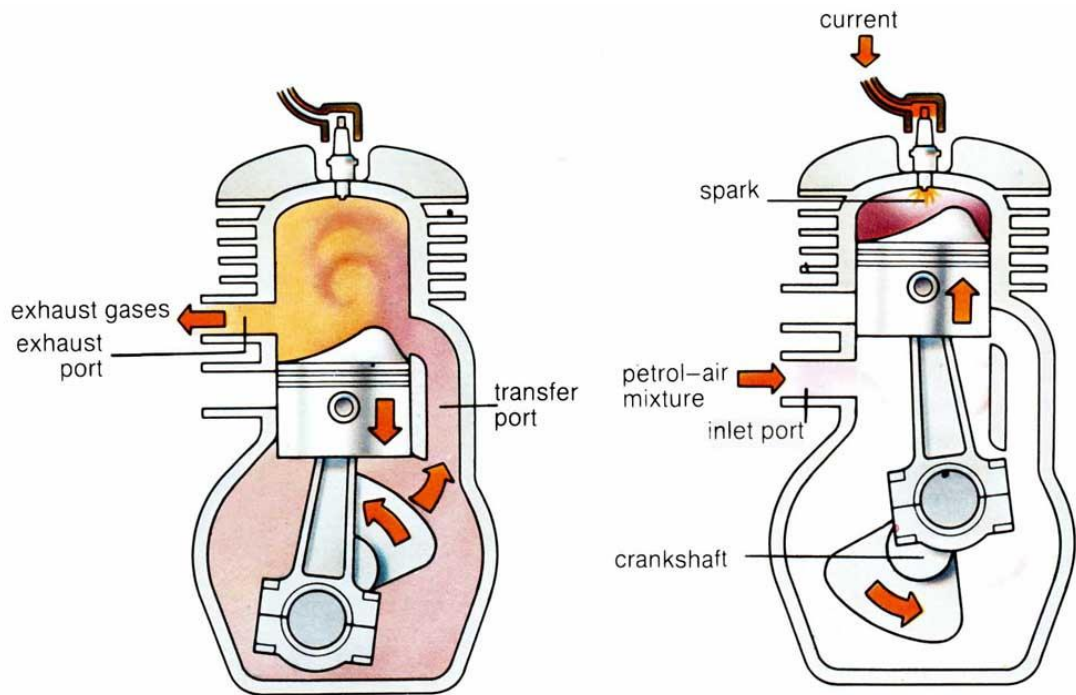
Στην δίχρονη μηχανή το έμβολο κινείται από το ΑΝΣ προς το ΚΝΣ. Στο ΑΝΣ έχει ξεκινήσει η καύση που θα ολοκληρωθεί με την κίνηση του εμβόλου προς το ΚΝΣ. Καθώς το έμβολο πλησιάζει στο ΚΝΣ αρχίζει να αποκαλύπτει την θυρίδα εξαγωγής και εξέρχονται τα καυσαέρια από τον κύλινδρο. Με την συνεχιζόμενη κάθοδο του εμβόλου αποκαλύπτεται και η θυρίδα εισαγωγής από όπου εισέρχεται ο αέρας σαρώσεως στον κύλινδρο με μεγαλύτερη πίεση από αυτή των καυσαερίων, οθώντας τα καυσαέρια στην εξαγωγή.

2. Δεύτερος χρόνος

Στον δεύτερο χρόνο το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ. Η εισαγωγή του αέρα σαρώσεως που ωθεί σε εξαγωγή τα καυσαέρια είναι σε εξέλιξη. Η είσοδος του αέρα συνεχίζεται μέχρι το σημείο που κλείνει η θυρίδα εισαγωγής. Για το διάστημα που η θυρίδα εξαγωγής παραμένει ανοικτή μαζί με τα καυσαέρια εξέρχεται και αέρας σαρώσεως. Τη στιγμή που το έμβολο καλύπτει τη θυρίδα εξαγωγής και αρχίζει η συμπίεση, εντός του κυλίνδρου πρέπει να

υπάρχει μόνο καθαρός αέρας. Ο αέρας συμπιέζεται και στο ΑΝΣ , όπως στους τετράχρονους κινητήρες πραγματοποιείται η αυτοανάφλεξη του πετρελαίου. Μέχρι να φτάσει το έμβολο στο ΑΝΣ συνεχίζεται η συμπίεση και πραγματοποιείται συνεχώς έγχυση και καύση.

Εικόνα 2 Δίχρονη ΜΕΚ



1.3 ΤΑ ΝΑΥΤΙΚΑ ΚΑΨΙΜΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στα πλοία στους κινητήρες Diesel θα πρέπει να συμβαδίζουν και να τηρούν τις προδιαγραφές του ISO 8217 , που αναφέρεται στις προδιαγραφές του πετρελαίου και ισχύει από το 2005. Τα καύσιμα των ναυτικών πετρελαιομηχανών κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες :

1. Στα αποστάγματα, δηλαδή τα προϊόντα κλασματικής απόσταξης του φυσικού πετρελαίου σε θερμοκρασίες $250^{\circ} - 360^{\circ}\text{C}$. Έχουν διαυγές χρώμα και χαμηλό ιξώδες. Λόγο των χημικών διεργασιών απομάκρυνσης των ρυπογόνων στοιχείων, εξασφαλίζουν καύση χωρίς επιβλαβή παραπροϊόντα. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν καύσιμα όπως το (MDO) Marine Diesel Oil και το (MGO)

Marine Gas Oil . Είναι καλύτερη ποιότητα καυσίμου για πετρελαιομηχανές , αλλά είναι και πιο ακριβή.

2. Στα υπολείματα αποστάξεως , προϊόντα πετρελαίου που δεν προέρχονται από κλασματική απόσταξη. Το χρώμα του είναι μαύρο, είναι παχύρρευστο και έχει υψηλό ιξώδες. Λόγω των ρυπογόνων στοιχείων που έχει όπως το διοξείδιο του θείου έχει πολύ χαμηλότερη τιμή σε σχέση με τα καύσιμα κλασματικής απόσταξης. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει το Heavy Fuel (βαρύ μαζούτ).

Τα κυριότερα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις ναυτικές μηχανές και προέρχονται από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου είναι :

Heavy Fuel Oil (HFO)

Είναι το μαζούτ. Οι περισσότερες ναυτικές (αργόστροφες και μεσόστροφες) είναι κατασκευασμένες για μαζούτ. Προέρχεται από την κλασματική απόσταξη Crude Oil αργού πετρελαίου δηλαδή. Έχει έντονο μαύρο χρώμα και υψηλό ιξώδες και μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο 3,5%. Για την χρήση του χρειάζεται προθέρμανση , γιατί μπορεί να αντληθεί μετά τους 40° C.

Marine Diesel Oil (MDO)

Ανήκει στην κατηγορία αποσταγμάτων. Έχει μικρή περιεκτικότητα σε θείο περίπου στο 1% και χαμηλό ιξώδες. Είναι πιο ακριβό από το μαζούτ , αλλά πιο φθινό από το MGO. Χρησιμοποιείται από μεγάλα πλοία και δεν χρειάζεται προθέρμανση πριν την χρήση.

Marine Gas Oil (MGO)

Ανήκει στην κατηγορία αποσταγμάτων. Είναι από τα καθαρότερα ναυτιλιακά καύσιμα αυτή τη στιγμή και έχει υποστεί μεγάλη χημική επεξεργασία. Η περιεκτικότητα σε θείο είναι 0,1% , το χρώμα του είναι διαυγές και έχει πολύ χαμηλό ιξώδες. Είναι το πιο ακριβό ναυτιλιακό καύσιμο αυτή τη στιγμή και δεν χρειάζεται προθέρμανση. Χρησιμοποιείται στα λιμάνια και στις ειδικές περιοχές (ECA) που απαιτείται χαμηλή εκπομπή οξειδίων του θείου.

Intermediate Fuel Oil (IFO)

Το συγκεκριμένο καύσιμο αποτελεί ένα μείγμα περίπου 80% μαζούτ Heavy fuel και 20% MDO ή MGO. Δεν χρησιμοποιείται σε μεγάλα εμπορικά πλοία , ενώ χρειάζεται προθέρμανση γιατί περιέχει κατά κύριο λόγο μαζούτ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΉ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΤΑ ΠΛΟΙΑ

2.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΠΛΟΙΩΝ

Με την έννοια ρύπανση αναφερόμαστε στην παρουσία επιβλαβών ουσιών στο περιβάλλον που είναι επικίνδυνες για τους ανθρώπινους οργανισμούς , το οικοσύστημα , το περιβάλλον και το θαλάσσιο περιβάλλον και τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν μέσα σε αυτό. Οι επιβλαβείς αυτές ουσίες προέρχονται κατά κύριο λόγο από την καύση προϊόντων που χρησιμοποιούν οι άνθρωποι για την μεταφορά τους , την θέρμανσή τους και στις μεγάλες βιομηχανίες. Το μεγαλύτερο ποσοστό από την καύση προϊόντων πηγαίνει στον ατμοσφαιρικό αέρα , ενώ το υπόλοιπο ποσοστό οδηγείται στο νερό και διαλύεται ή αιωρείται. Στον χώρο της ναυτιλίας , καθώς με αυτόν ασχολούμαστε , η βασικότερη αιτία ρύπανσης του ατμοσφαιρικού αέρα είναι οι εκπομπές ρύπων που προέρχονται από την καύση προϊόντων, δηλαδή την καύση των καυσίμων. Τα καύσιμα που χρησιμοποιούν οι ναυτικές μηχανές περιέχουν μεγάλες ποσότητες άνθρακα και υδρογόνου. Οι ρύποι χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τους πρωτογενείς ρύπους και τους δευτερογενείς ρύπους. Οι πρωτογενείς ρύποι είναι αυτοί που εκπέμπονται άμεσα από τις πηγές ρύπανσης , δηλαδή κατευθείαν από τα πλοία, χωρίς κάποια χημική αντίδραση. Οι δευτερογενείς ρύποι σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα και προέρχονται από χημική αντίδραση των πρωτογενών ρύπων. Οι δευτερογενείς ρύποι είναι επικίνδυνοι καθώς είναι τοξικοί. Οι πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύποι θα αναφερθούν αναλυτικά στη επόμενη ενότητα.

2.1.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ

Υδρογονάνθρακες

Προέρχονται κατά κύριο λόγο από την εξάτμιση των πτυτικών συστατικών των υγρών καυσίμων κατά την αποθήκευση ή τη μεταφορά και λιγότερο από την ατελή καύση τους. Οι υδρογονάνθρακες σε συνδιασμό με τα οξείδια του αζώτου οφείλονται για την δημιουργία του φωτοχημικού νεφους.

Οξείδια του αζώτου (NO_x)

Τα οξείδια του αζώτου δημιουργούνται από την ύπαρξη οξυγόνου και αζώτου σε καταστάσεις υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης κατά την καύση μέσα στον κύλινδρο. Τα οξείδια του αζώτου μαζί με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας οδηγούν στην παραγωγή του όζοντος (O₃), που σε συγκεντρώσεις άνω του 1 ppm προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα στον άνθρωπο. Το διοξείδιο του αζώτου διαλυμένο σε χιόνι, βροχη ή ομίχλη μετατρέπεται σε νιτρικό οξύ προκαλώντας μέσω της όξινης βροχής οικολογικές επιπτώσεις.

Οξείδια του θείου (SO_x)

Δημιουργούνται από την καύση των καυσίμων σε συνδιασμό με οξυγόνο παράγεται το διοξείδιο του θείου. Όσο μεγαλύτερο σε περιεκτικότητα σε θείο είναι το καύσιμο τόσο περισσότερα είναι τα οξείδια του θείου που εκλύονται κατά την καύση του καυσίμου. Για παράδειγμα το μαζούτ σε σχέση με ένα πολύ επεξεργασμένο καύσιμο όπως το MGO έχει πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θείο, άρα και περισσότερα οξείδια του θείου κατά την καύση του. Τα οξείδια του θείου μαζί με την υγρασία από το νερό δημιουργούν το θειικό οξύ (H₂SO₄). Μαζί με τα οξείδια του αζώτου αποτελούν τον σημαντικότερο ρύπο που προέρχεται από την καύση των καυσίμων των πλοίων.

Μονοξειδίο του άνθρακα (CO)

Δημιουργείται από την ατελή καύση άνθρακα ή ενώσεων άνθρακα και είναι δηλητηριώδες. Παράγεται όταν δεν υπάρχει αρκετό οξυγόνο ώστε να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα. Το μονοξειδίο του άνθρακα είναι πολύ τοξικό και είναι άοσμο και άχρωμο κανοντάς το δύσκολο στο να το αντιληφθείς. Σε μικρές ποσότητες μπορεί να προκαλέσει ζάλη και δύσπνοια , ενώ σε μεγαλύτερες ποσότητες μπορεί ακόμα και τον θάνατο.

Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

Παράγεται από την καύση όλων των ορυκτών καυσίμων και άλλων οργανικών ενώσεων. Το στρώμα του διοξειδίου του άνθρακα αμποδίζει την απαγωγή της θερμότητας από την γη προς το διάστημα, αυξάνοντας έτσι σταδιακά τη μέση θερμοκρασία της γης και δημιουργώντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου και άλλες κλιματολογικές αλλαγές όπως το λιώσιμο των πάγων στους πόλους που προκαλεί ανύψωση στη στάθμη της θάλασσας.

Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις από τις ναυτικές μηχανές περιλαμβάνουν τολουόλιο, βουτεδένιο και άλλες ουσίες που έχει παρατηρηθεί ότι προκαλούν πολλά αναπνευστικά προβλήματα και καρκίνο. Είναι πολύ τοξικές και έχουν την δυνατότητα να εξατμίζονται στον αέρα.

Αιθάλη

Η αιθάλη είναι γνωστή και ως καπνός. Είναι προϊόν ατελούς καύσης από τα καύσιμα των ναυτικών μηχανών, που δημιουργούν μικροσκοπικά σωματίδια <<κόκκους>> άκαυστου υδρογονάνθρακα τα οποία αποτελούν την αιθάλη. Η αιθάλη επιδρά στην αναπνευστική υγεία του ανθρώπινου οργανισμού και αυξάνει την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας διογκώνοντας έτσι το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

2.1.2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ

Όζον (O₃)

Το όζον είναι το κύριο συστατικό της αιθαλομίχλης. Δεν εκλύεται άμεσα στον αέρα, αλλά σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα από τη χημική αντίδραση των πτητικών οργανικών ενώσεων με το διοξείδιο του αζώτου παρουσία ηλιακού φωτός. Το όζον είναι ένα πολύ τοξικό αέριο, αστεθές με ιδιαίτερη οσμή. Στην ανώτερη ατμόσφαιρα το όζον είναι χρήσιμο καθώς βοηθάει στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας, εμποδίζοντάς την να φθάσει στην επιφάνεια της γης, προστατεύοντας με αυτόν τον τρόπο τους ανθρώπους από καρκίνο του δέρματος. Στην κατώτερη ατμόσφαιρα, στην επιφάνεια της γης και την θάλασσα, που υπάρχουν ζωντανό οργανισμοί όπως άνθρωποι και φυτά είναι πολύ βλαβερό και μολυσματικό στοιχείο για τον αέρα, διότι δημιουργεί αναπνευστικά προβλήματα στους ανθρώπους και καταστρέφει τα δάση και τα φυτά.

2.2 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΡΥΠΟΥΣ ΤΩΝ ΝΑΥΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΩΝ

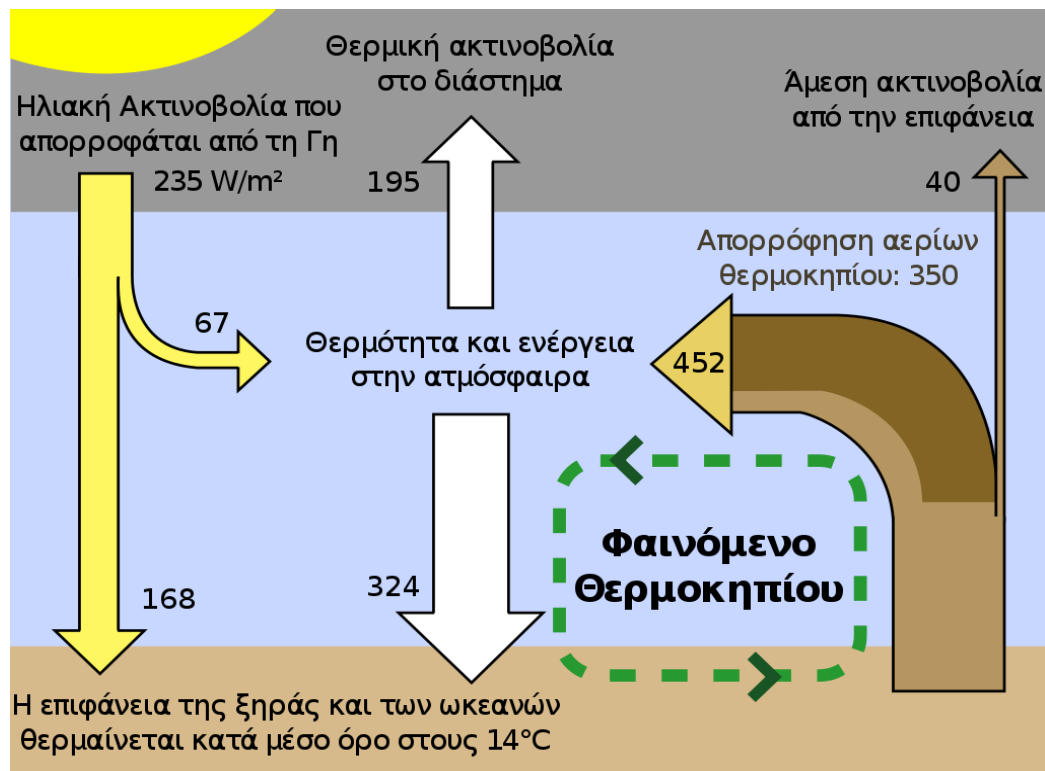
Η ρύπανση της ατμόσφαιρας από τα επιβλαβή αέρια που εκπέμπουν τα πλοία, τα οποία αναφέρθηκαν στην παραπάνω παράγραφο αναλυτικά, έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία και την επιδύνωση φαινομένων που επικρατούν και βλάπτουν σοβαρά το περιβάλλον και τον άνθρωπο, αλλά και τους άλλους ζωντανούς οργανισμούς που υπάρχουν πάνω στην γη. Οι σημαντικότερες επιπτώσεις είναι:

Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι από τις πιο γνωστές επιπτώσεις των ρύπων στην ατμόσφαιρα και ο όρος του συνδέεται με την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης, ενώ σύμφωνα με μελέτες έχει παρατηρηθεί πως για την επιδύνωση του φαινομένου καθοριστικός παράγοντας είναι οι ανθρώπινες δραστηριότητες. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου δεν υπάρχει μόνο στη γη, αλλά σε όλους τους πλανήτες που διαθέτουν ατμόσφαιρα. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι η διαδικασία κατά την οποία η ατμόσφαιρα του πλανήτη συγκρατεί

θερμότητα με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία στην επιφάνειά του. Η ηλιακή ακτινοβολία που έρχεται στην ατμόσφαιρα, ένα ποσοστό επιστρέφει πίσω στο διάστημα, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό που μένει στην γη απορροφάται από αέρια του θερμοκηπίου όπως το μεθάνιο, το όζον και κάποια άλλα με αποτέλεσμα να διατηρούν αυτό το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας και να αυξάνουν τη θερμοκρασία στον πλανήτη. Η επιδύνωση του φαινομένου από τον ανθρώπινο παράγοντα, όπως η χρήση καυσίμων πετρελαίου σε ναυτικές μηχανές και εμπριστικές ενέργειες από καύση δασών, οδηγούν στην ανάπτυξη ενός παχύτερου στρώματος. Μία από τις πιο σημαντικές επιπτώσεις του συγκεκριμένου φαινομένου είναι το λιώσιμο των πάγων στους πόλους που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση στην στάθμη της θάλασσας και της αύξησης της μέσης θερμοκρασίας της γης.

Εικόνα 3 Φαινόμενο Θερμοκηπίου



Τρύπα του όζοντος

Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το στρώμα του όζοντος που βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, την στρατόσφαιρα μειώνεται σε πάχος πάνω από την Ανταρκτική. Το όζον στην στρατόσφαιρα είναι χρήσιμο καθώς προστατεύει από την ηλιακή ακτινοβολία, απορροφώντας ένα μεγάλο ποσοστό της

υπεριώδους ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό θεωρείται πως δημιουργήθηκε και γιγαντώθηκε από την υπερβολική χρήση χλωροφθορανθράκων (CFC). Οι επιπτώσεις από την τρύπα του όζοντος αυξάνει την μέση θερμοκρασία του πλανήτη και συντελεί έτσι στο λιώσιμο των πάγων, εμποδίζει την φωτοσύνθεση στους φυτικούς οργανισμούς καταστρέφοντας το DNA τους και στους ανθρώπους εμφανίζει καρκίνο του δέρματος.

Όξινη βροχή

Είναι το φαινόμενο των ασυνήθιστα όξινων μετεωρολογικών κατακρημνισμάτων όπως το χιόνι, το χαλάζι και την ομίχλη, που έχουν pH χαμηλότερο από το pH της κανονικής, δηλαδή είναι πιο όξινες από την κανονική βροχή. Η βροχή στην φυσική της κατάσταση είναι ελαφρά όξινη με pH κοντά στο 5.0 και 5.6. Αυτό οφείλεται κυρίως στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας, το οποίο διαλύεται στο νερό της βροχής και σχηματίζει το ανθρακικό οξύ. Τις τελευταίες δεκαετίες η βροχή γίνεται όλο και περισσότερο όξινη με το pH της να είναι μεταξύ 3.5 έως 4.5. Για να καταλάβουμε μάλιστα την έξαρση του φαινομένου, η βροχή με pH 4.6 είναι 10 φορές πιο όξινη από αυτή με pH 5.6. Αυτή η αύξηση στην οξύτητα της βροχής έχει να κάνει σχέση με τα νιτρικά και θειικά οξέα που προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι πιο σημαντικοί ατμοσφαιρικοί ρύποι που οφείλονται για την όξινη βροχή είναι τα οξειδία του θείου (SO_x) και τα οξειδία του αζώτου (NO_x). Οι χώρες που παρατηρείται να υπάρχει έντονα το φαινόμενο της όξινης βροχής είναι ο Καναδάς και οι χώρες της σκανδιναβίας. Αυτές οι χώρες δεν έχουν σημαντικές εκπομπές οξειδίων του θείου και του αζώτου, ωστόσο επηρεάζονται από την Αμερική και την Ευρώπη αντίστοιχα που είναι χώρες με αυξημένες εκπομπές σε οξειδία του θείου και του αζώτου. Η όξινη βροχή έχει μεγάλες επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στα οικοσυστήματα. Οι επιστήμονες έχουν παρατηρήσει πως η όξινη βροχή έχει άμεσες βλάβες στην ανθρώπινη υγεία, προκαλώντας ορισμένες μορφές καρκίνου και αναπνευστικά προβλήματα όπως είναι το άσθμα. Στα οικοσυστήματα προκαλλεί προβλήματα στην χλωρίδα και τα δάση αλλά και τους διάφορους οργανισμούς που ζουν σε αυτούς. Η όξινη βροχή βλάπτει σοβαρά το έδαφος, τα φυτά και τα δάση. Στο έδαφος που βρίσκονται πολλοί ζωντανοί οργανισμοί εξοντώνονται διότι δεν αντέχουν το χαμηλό pH της όξινης βροχής. Τα φυτά και οι καλλιέργειες μπορούν να ελαττώσουν τις ζημιές από

την όξινη βροχή , χρησιμοποιώντας διάφορα λιπάσματα. Στα δάση δεν ισχύει όμως το ίδιο και κυρίως στα δάση υψηλού ύψους τα οποία επηρεάζονται από την όξινη ομίχλη που είναι πιο όξινη από την όξινη βροχή

Εικόνα 4 Αποτέλεσμα όξινης βροχής σε δάσος



Φωτοχημικό νέφος

Είναι μία μορφή ατμοσφαιρικής ρύπανσης που οφείλεται σε συσσώρευση αέριων ρύπων που προέρχονται από τις ναυτικές μηχανές και των αυτοκινήτων. Το φωτοχημικό νέφος δημιουργείται από την ένωση του ηλιακού φωτός με ρύπους που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από την καύση των μηχανών. Τέτοιες ουσίες είναι το όζον, οξειδία του αζώτου και πτητικές οργανικές ενώσεις. Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται κυρίως σε μεγάλες πυκνοκατοικημένες πόλεις με θερμό κλίμα και μεγάλο όγκο από βιομηχανίες και αυτοκίνητα. Επίσης ονομάζεται και «νέφος τύπου Λος Άντζελες» καθώς μελετήθηκε για πρώτη φορά στο Λος Άντζελες που αποτελούσε σημαντικό πρόβλημα. Οι επιπτώσεις από το φωτοχημικό νέφος αφορούν κυρίως την ανθρώπινη υγεία. Μερικά από τα προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία είναι διάφορα αναπνευστικά προβλήματα όπως άσθμα, εμφύσημα και βρογχίτιδα ,ερεθισμός στα μάτια και τέλος να επηρεάσει το ανοσοποιητικό σύστημα του ανθρώπου και να είναι έτσι ευάλωτος σε άλλες ασθένειες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΑΜΜΩΝΙΑ

3.1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΓΕΝΙΚΑ

Η αμμωνία είναι μία ανόργανη δυαδική χημική ένωση που αποτελείται από άζωτο και υδρογόνο και έχει μοριακό τύπο NH_3 . Η καθαρή αμμωνία σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 25°C , είναι ένα άχρωμο αέριο με έντονη οσμή. Είναι η πιο γνωστή χημική ένωση του αζώτου και η μεγαλύτερη σε ποσότητα συνθετική ένωση που χρησιμοποιείται για την παρασκευή άλλων αζωτούχων ενώσεων ως πρώτη ύλη. Η παραγωγή της αμμωνίας υπολογίζεται πως ξεπερνά τους 170 εκατομμύρια τόνους και χρησιμοποιείται το μεγαλύτερο ποσοστό της γύρο στο 80% ως λίπασμα και προιόντα αυτού.

3.2 : ΦΥΣΙΚΕΣ – ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η αμμωνία είναι ένα άχρωμο, αλκαλικό αέριο, το οποίο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, και έχει χαρακτηριστική αποπνικτική και πικρή οσμή. Αποτελεί εξαιρετικό διαλύτη για τα άλατα και έχει άριστη δυνατότητα ιονισμού ηλεκτρολυτών. Η σχετικά υψηλή διηλεκτρική σταθερά της υγρής αμμωνίας ($\epsilon/\epsilon_0 = 22$, στους -33°C , για το νερό είναι $\epsilon/\epsilon_0 = 78,3$ στους 25°C) καθιστά την υγρή αμμωνία ως έναν πολύ καλό διαλύτη ετεροπολικών ενώσεων. Πολλές ενώσεις αζώτου διαλύονται στην υγρή αμμωνία. Γενικά η αμμωνία είναι καλύτερος διαλύτης οργανικών ενώσεων σε σχέση με το νερό. Η αμμωνία είναι σχετικά σταθερή σε συνήθεις θερμοκρασίες, αλλά διασπάται σε υδρογόνο και άζωτο σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο ρυθμός της διάσπασης εξαρτάται από το υλικό με το οποίο έρχεται σε επαφή το αέριο. Σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης η διάσπαση ξεκινά στους $450-500^\circ\text{C}$, ενώ παρουσία καταλύτη η διάσπαση ξεκινά στους 300°C και σχεδόν ολοκληρώνεται στους $500-600^\circ\text{C}$. Η αμμωνία αντιδρά με μεγάλο εύρος χημικών ενώσεων. Η οξείδωση της σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία οξειδίων είναι μία από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις, καθώς παράγει νερό και άζωτο. Μάλιστα η εξουδετέρωση των οξέων έχει μεγάλη σημασία, καθώς με αυτό τον τρόπο παράγονται λιπάσματα όπως το νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3), το θειϊκό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Η αμμωνία αναφλέγεται δύσκολα στον αέρα και δεν υποβοηθά τη καύση, ωστόσο η θερμότητα

αμμωνία παρουσία οξυγόνου αναφλέγεται με αποτέλεσμα να παράγεται άζωτο και νερό.

3.3 : ΠΑΡΑΓΩΓΗ – ΜΕΘΟΔΟΣ HABER-BOSCH

Η αμμωνία (NH₃) είναι ένα από τα πιο εκτεταμένα παραγόμενα χημικά παγκοσμίως και παράγεται κυρίως με τη διαδικασία Haber-Bosch (HB) με χρήση υδρογόνου και αερίου αζώτου, αλλά υπάρχουν και άλλοι τρόποι συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτροχημικών διεργασιών. Υπάρχει σε εξέλιξη έρευνα στον τομέα της ηλεκτροχημικής παραγωγής αμμωνίας και ο απώτερος στόχος των ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων είναι να μπορούν να χρησιμοποιούν νερό επί τόπου ως πηγή υδρογόνου που θα παρουσίαζε μεγάλο πλεονέκτημα έναντι της διαδικασίας HB. Ωστόσο οι ηλεκτροχημικές διεργασίες δεν έχουν φθάσει ακόμα σε σημείο παραγωγής. Περίπου το 90% της παραγωγής αμμωνίας παγκοσμίως χρησιμοποιεί τη διαδικασία HB (Haber-Bosch) για να αντιδράσει το υδρογόνο και το αζώτο πάνω από καταλύτη οξειδίου του σιδήρου σε αυξημένη πίεση και θερμοκρασία. Η διαδικασία αυτή πήρε αυτό το όνομα από τους εφευρέτες της, τους δύο Γερμανούς χημικούς Fritz Haber και Carl Bosch την πρώτη δεκαετία του 20^{ου} αιώνα. Η διαδικασία HB είναι ενεργοβόρα λόγω λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες (400 - 500°C) και πιέσεις (150 - 300 bar) και μαζί με την παραγωγή υδρογόνου και αζώτου, η παραγωγή αμμωνίας αντιστοιχεί κοντά στο 3% της παγκόσμιας ετήσιας ενεργειακής ζήτησης. Η σύνθεση της αντίδρασης μεταξύ του υδρογόνου και αζώτου φαίνεται στην αντίδραση : $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$.

Η αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και αζώτου είναι εξώθερμη που σημαίνει ότι δεν χρειάζεται προστεθεί επιπλέον θερμότητα στη σύνθεση και η μόνη εισροή ενέργειας που απαιτείται για το HB διαδικασία είναι αυτή για τη συμπίεση των αερίων της πρώτης ύλης σε μια κατάλληλη λειτουργία πίεσης του αντιδραστήρα. Έτσι είναι δυνατή η εκτέλεση της διαδικασίας HB αποκλειστικά σε ηλεκτρική ενέργεια.

3.4 : ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Η αμμωνία είναι ένα από τα χημικά προϊόντα με τη μεγαλύτερη βιομηχανική παραγωγή στον κόσμο. Το μεγαλύτερο ποσοστό περίπου το 80% από την παραγωγή της χρησιμοποιείται για γεωργικούς σκοπούς ως λίπασμα και προϊόντα λιπάσματος. Το υπόλοιπο ποσοστό χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλαστικών κυρίως νάυλον, φαρμακευτικών προϊόντων κατά της ελονοσίας, ως πρώτη ύλη για εκρηκτικά με τη χρήση Νιτρικού οξέως HNO_3 και Νιτρικό αμμώνιο NH_4NO_3 . Άλλη μία εφαρμογή της αμμωνίας είναι αυτή σε συστήματα ψύξης και στην επεξεργασία μετάλλων, στην εξόρυξη νικελίου.

3.5 : GREEN AMMONIA

Η πράσινη αμμωνία παράγεται όταν η ενέργεια που χρησιμοποιείται στη διαδικασία παραγωγής αμμωνίας είναι από ανανεώσιμη πηγή. Οι εφικτές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η αιολική, η ηλιακή και η υδροηλεκτρικής ενέργειας. Ένας τρόπος παραγωγής της πράσινης αμμωνίας είναι η διαδικασία Haber-Bosch, που αναφέρθηκε σε πιο πάνω κεφάλαιο. Άλλοι τρόποι παραγωγής πράσινης αμμωνίας βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης. Μία από αυτές τις μεθόδους παραγωγής είναι η σύνθεση αμμωνίας σε στερεά κατάσταση. Η διαδικασία αυτή είναι άμεση διαδικασία παραγωγής αμμωνίας μέσω ενός στερεού ηλεκτρολύτη. Στη διαδικασία αυτή δεν παράγεται υδρογόνο, καθώς η αμμωνία παράγεται απευθείας από το νερό και το άζωτο.

3.6 : ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Ένα βασικό μειονέκτημα της αμμωνίας είναι η τοξικότητά της. Μπορεί να βλάψει σοβαρά την ανθρώπινη υγεία ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις στον αέρα, έχει έντονη μυρωδιά και είναι επικίνδυνη για τα μάτια και τον λαιμό διότι τα ερεθίζει. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, κοντα στα 200ppm μπορεί να προκαλέσει πονοκεφάλους, σε συγκεντρώσεις 250-500 ppm προκαλεί προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου, ενώ σε συγκεντρώσεις άνω των 5000 ppm μπορεί να προκαλέσει μέχρι και τον θάνατο. Η αμμωνία είναι πολύ τοξική για το θαλάσσιο περιβάλλον και τα ψάρια που βρίσκονται σε αυτό έχοντας μακρά και

διαρκή αποτελέσματα. Η αμμωνία διαλύεται πολύ εύκολα στο νερό. Στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν είναι τοξική για υδρόβια φυτά και μικροοργανισμούς καθώς τα χρησιμοποιεί ως πηγή αζώτου.

3.7 : ΕΥΦΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Η αμμωνία είναι ένα εύφλεκτο αέριο με χαμηλό εύρος ευφλεκτικότητας. Το εύφλεκτο εύρος του σε ξηρό αέρα είναι μεταξύ 15,15% και 27,35%. Έχει θερμοκρασία αυτόματης ανάφλεξης στους 651 °C. Ο κίνδυνος πυρκαγιάς από την αμμωνία είναι μικρότερος σε σύγκριση με άλλα καύσιμα λόγω του χαμηλού εύρους ευφλεκτικότητας και της υψηλής θερμοκρασίας αυτανάφλεξης. Για να μην υπάρχει πιθανότητα φωτιάς από την αμμωνία χρειάζεται να είναι απομονωμένη από άλλες πηγές ανάφλεξης καθώς μπορεί να υπάρξει κίνδυνος όταν αναμιχθεί με άλλα καύσιμα ή έλαια και να αποκτήσει μεγαλύτερο εύρος ευφλεκτικότητας. Η αμμωνία μπορεί να αντιδράσει με αλογόνα και οξειδωτικά και να προκαλέσει μέχρι και εκρήξεις. Επομένως, η αμμωνία πρέπει να αποθηκεύεται σε δροσερό, καλά αεριζόμενο μέρος, μακριά από πηγές ανάφλεξης και χωριστά από άλλες χημικές ουσίες, ιδιαίτερα οξειδωτικά αέρια (χλώριο, βρώμιο και ιώδιο) και οξέα. Μικρές πυρκαγιές που περιέχουν αμμωνία μπορούν να σβήσουν με τη χρήση CO₂, ενώ μεγαλύτερης έκτασης φωτιές σβήνουν με τη χρήση νερού ή αφρού, αλλά χρειάζεται προσοχή για τυχόν διαρροή νερού αναμιγμένο με αμμωνία.

3.8 : ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η αμμωνία δεν είναι συμβατή με όλα τα υλικά όταν έρχεται σε επαφή, καθώς με την παρουσία υγρασίας, αντιδρά και διαβρώνει υλικά όπως ο χαλκός, ο ορείχαλκος καθώς και άλλα κράματα. Η αμμωνία είναι ένας αλκαλικός παράγοντας μείωσης και αντιδρά με αλογόνα, οξέα και οξειδωτικά μέσα. Επομένως η επιλογή των υλικών που χρησιμοποιούνται στο πλοίο όταν πρόκειται να αποθηκευτεί αμμωνία πρέπει να γίνεται με προσοχή. Ο σίδηρος και ο χάλυβας έχουν αποδειχθεί πως είναι ανθεκτικά και αυτά επομένως θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε δεξαμενές και αγωγούς που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί αμμωνία. Η διάβρωση λόγω καταπόνησης προκαλεί ρωγμές και εξελίσσεται γρήγορα σε υψηλές θερμοκρασίες

στον χάλυβα όταν τα επίπεδα οξυγόνου είναι περισσότερα από λίγα ppm σε υγρή αμμωνία. Ο κώδικας IGC περιγράφει τις απαιτήσεις για τις σωληνώσεις, τις δεξαμενές και τον εξοπλισμό φορτίου όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί υγρή αμμωνία.

3.9 : ΚΙΝΔΥΝΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΡΡΟΕΣ

Σε σύγκριση με άλλα καύσιμα η αμμωνία παρουσιάζει αρκετούς περιορισμούς ως φορέας ενέργειας. Λόγω της πίεσης των ατμών η αμμωνία είναι πολύ πτητική σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, έχοντας ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην ασφάλεια και την υγεία. Εάν ελευθερωθεί συμπιεσμένη αμμωνία ή σε υγρή μορφή, σχηματίζει ένα «νέφος αμμωνίας» στο επίπεδο του εδάφους. Εάν η αμμωνία χυθεί μέσα στο νερό, επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και διαλύεται γρήγορα μέσα στο νερό σε υδροξείδιο του αμμωνίου (NH_4OH) ενώ ταυτόχρονα βράζει στην ατμόσφαιρα ως αέρια μορφή. Το κλάσμα της αμμωνίας που διαλύεται στο νερό είναι υψηλότερο σε σχέση με απελευθέρωση κάτω από την επιφάνεια του νερού. Σε αυτή την περίπτωση πολύ μικρή ποσότητα αμμωνίας απελευθερώνεται σαν ατμός. Όταν η υγρή αμμωνία χυθεί στο νερό, ακολουθεί γρήγορο βρασμό, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση πυκνού λευκού ατμού αμμωνίας που περιέχει μεγάλη αναλογία αερολυμάτων. Το σύννεφο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα και ανεβαίνει γρήγορα στην ατμόσφαιρα, ενώ ταυτόχρονα παρασύρεται από τον άνεμο που επικρατεί. Η απελευθέρωση ατμού μπορεί να είναι συνεχής, όπως σε μια συνεχή διαρροή, ή περισσότερο ή λιγότερο, στην περίπτωση μιας στιγμιαίας διαρροής. Ο ρυθμός ανάβασης εξαρτάται από την ταχύτητα του ανέμου. Όταν ο άνεμος είναι ελαφρύς, το σύννεφο έχει χαρακτηριστική μορφή πριν διαλυθεί. Ο τοξικός κίνδυνος στην επιφάνεια είναι χαμηλότερος σε ελαφρούς ανέμους από ό,τι σε ισχυρούς ανέμους, διότι στους ισχυρούς ανέμους έχει ταχύτερη ανάβαση.

3.10 : ΚΑΨΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΣΕ Μ.Ε.Κ.

Η χρήση αμμωνίας σε μηχανές εσωτερικής καύσης γυρίζει πολύ πίσω τον καιρό, στον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, τότε που το Βέλγιο είχε πρωτοχρησιμοποιήσει την αμμωνία ως καύσιμο σε συνδυασμό με αέριο του άνθρακα σε λεωφορεία

κυρίως. Επειτα από αυτό δεν ξαναχρησιμοποιήθηκε. Οι έρευνες είναι σε πρώιμο στάδιο καθώς οι περισσότερες μελέτες έχουν γίνει σε μικρότερες μηχανές και όχι σε μεγάλες μηχανές πλοίων. Όπως αναφέρθηκε και σε πιο πάνω κεφάλαιο η αμμωνία είναι ένα εύφλεκτο αέριο αλλά είναι δύσκολο να αναφλαγεί, καθώς έχει υψηλή θερμοκρασία αυτανάφλεξης, χαμηλό εύρος ευφλεκτικότητας και υψηλή θερμότητα εξάτμισης. Αυτά μπορεί να οδηγήσουν σε ασταθή συνθήκες καύσης σε μία μηχανή σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές στροφές. Ορισμένοι ερευνητές έχουν λειτουργήσει σε πειραματική μορφή κινητήρα με καύση αποκλειστικά αμμωνίας, ωστόσο η απόδοσή του κινητήρα ήταν περιορισμένη σε σύγκριση με μείγμα αμμωνίας και υδρογόνου για παράδειγμα. Επομένως η χρήση μόνο αμμωνίας είναι μία πρόκληση τόσο για τις CI (compression ignition), όσο και για τις SI (spark ignition) μηχανές. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας αυτανάφλεξης, η αμμωνία απαιτεί υψηλότερη αναλογία συμπίεσης (35:1 και πάνω) από αυτή που χρησιμοποιείται σε συμβατικές μηχανές CI (16-23:1). Επομένως είναι δύσκολο να σχεδιαστεί ένας τέτοιος κινητήρας CI και οι μελέτες στρέφονται στην ανάμειξη της αμμωνίας με άλλα καύσιμα. Η προσθήκη δεύτερου καυσίμου, με χαμηλότερη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, μπορεί να βοηθήσει στην καύση του μείγματος και να επιτρέπει μια πιο σταθερή καύση. Επειδή η ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης της αμμωνίας είναι υψηλή, ο σχεδιασμός μηχανών SI θα πρέπει να προσαρμοστεί για την καύση. Όπως και στις μηχανές CI, έτσι και στις SI οι έρευνες στρέφονται στη χρήση της αμμωνίας ως καύσιμο σε μείγμα λόγω της χαμηλής ταχύτητας ανάφλεξης της αμμωνίας. Για τα μεγάλα πλοία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τροποποιημένες δίχρονες μηχανές CI διπλού καυσίμου, ενώ SI για μικρότερα πλοία. Τα καύσιμα με τα οποία θα μπορούσε να αποτελέσει μείγμα η αμμωνία για την καλύτερη καύση της είναι το diesel, η μεθανόλη και το υδρογόνο. Η χρήση υδρογόνου για την καύση αμμωνίας είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα επειδή το υδρογόνο είναι μηδενικού άνθρακα (zero carbon) και θα μπορούσε ενδεχομένως να ανακτηθεί με διάσπαση αμμωνίας απευθείας στο πλοίο. Το μείγμα του υδρογόνου με την αμμωνία έχει παρόμοιες ιδιότητες με το μεθάνιο, κάνοντας το έτσι πιο εύκολο να αναφλαγεί από τη χρήση μόνο αμμωνίας. Σύμφωνα με μελέτες το ιδανικό ποσοστό για μείγμα αμμωνίας με υδρογόνο, είναι 70% αμμωνία και 30% υδρογόνο. Οι μελέτες βεββαία όπως έχουμε ξαναπεί είναι σε πρώιμο στάδιο άρα θα χρειαστεί αρκετός καιρός ακόμα για τα πιο ακριβή αποτελέσματα.

3.11 : ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Αν και η αμμωνία δεν περιέχει άνθρακα και είναι carbon free, αέρια του θερμοκηπίου θα μπορούσαν να ελευθεροθούν κατά την χρήση της ως καύσιμο. Βέβαια οι εκπομπές στον αέρα θα μπορούσαν να είναι μηδαμινές εαν η αμμωνία παράγονταν από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στην θάλασσα είναι διαφορετικά καθώς οι εκπομπές θα εξαρτηθούν από τις τεχνολογίες πρόωσης καθώς και από το καύσιμο με το οποίο θα καίγεται βοηθητικά και θα αποτλεί μείγμα. Η αμμωνία από μόνη της δεν εκπέμπει εκπομπές CO₂ κατά την καύση, καθώς είναι φορέας ενέργειας μηδενικών εκπομπών άνθρακα. Ωστόσο, η χρήση πιλοτικών καυσίμων με βάση τον άνθρακα θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπές CO₂. Το επίπεδο αυτών των εκπομπών εξαρτάται από την ποσότητα και το είδος του πιλοτικού καυσίμου που χρησιμοποιείται για την καύση αμμωνίας. Οι εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων όπως τα οξείδια του θείου (SO_x) δεν προκαλούν ανησυχία για τη χρήση της αμμωνίας ως καύσιμο. Ωστόσο, δοκιμές υποδεικνύουν ότι η καύση καθαρής αμμωνίας ή μείγματος αμμωνίας δυνητικά οδηγεί σε επιβλαβή αέρια του θερμοκηπίου ή σε επιβλαβείς εκπομπές. Τα επιβλαβή αυτά αέρια είναι το υποξείδιο του αζώτου (N₂O), οξείδια του αζώτου (NO_x) και άκαυστη αμμωνία.

3.12 : ΑΝΕΦΟΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

Η αμμωνία συνήθως μεταφέρεται και αποθηκεύεται στην υγρή της μορφή για να μειωθεί ο όγκος της και να αποφευχθεί μη ανιχνεύσιμη διαρροή της. Η υγροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω συμπίεσης ή ψύξης. Η αμμωνία μπορεί να αποθηκευτεί σε ψυκτικές δεξαμενές στους -33°C σε 1 bar ή σε δεξαμενές υπό πίεση στους 25°C στα 10 bar. Οι συνθήκες αποθήκευσης της αμμωνίας (θερμοκρασία και πίεση) μοιάζουν πολύ με το LPG. Η αμμωνία απαιτεί περίπου 2,4 φορές περισσότερο όγκο δεξαμενής από το Heavy Fuel Oil (HFO) για να παράγει την ίδια ενέργεια. Επιπλέον, η απαίτηση χώρου μιας δεξαμενής αμμωνίας εξαρτάται επίσης από την ενεργειακή απόδοση του συστήματος πρόωσης. Επομένως τα πλοία που θα τροφοδοτούνται με αμμωνία απαιτείται να διαθέτουν μεγαλύτερες δεξαμενές για να αποθηκεύσουν ισοδύναμη ποσότητα με HFO. Αυτή η απαίτηση είναι πιθανό να επηρεάσει σημαντικά τους χώρους αποθήκευσης του φορτίου για να χωρέσει η δεξαμενή αποθήκευσης της αμμωνίας. Λόγω της διαβρωτικότητας της αμμωνίας

ορισμένα υλικά θα πρέπει να αποφεύγονται. Συγκεκριμένα, τα κράματα χαλκού, τα κράματα με συγκέντρωση νικελίου πάνω από 6% και τα πλαστικά θα πρέπει να αποφεύγονται για την αποθήκευση αμμωνίας σε δεξαμενές. Αποδεκτά για την αποθήκευση αμμωνίας θεωρούνται υλικά όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας. Η τοξικότητα της αμμωνίας απαιτεί ορισμένες αλλαγές και μέτρα ασφαλείας σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα καυσίμου. Κάποιοι από τους εξοπλισμούς του HFO δεν θα χρειάζεται πλέον (π.χ. θερμαντήρες ή δεξαμενή καθίζησης) αλλά θα χρειαστούν καινούρια συστήματα στο μηχανοστάσιο όπως το σύστημα παροχής υγρού καυσίμου. Ο ανεφοδιασμός αμμωνίας μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω terminals ή φορτηγών στην ξηρά και μέσω πλοίου ανεφοδιασμού. Όταν ο ανεφοδιασμός γίνεται από πλοίο ανεφοδιασμού καλύτερα για μεγαλύτερη ασφάλεια θα ήταν να πραγματοποιείται σε κάποια απόσταση από τις πυκνακοτοικημένες περιοχές λόγω της τοξικότητας της αμμωνίας.

3.13 : ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (FUEL CELL)

Ένας άλλος τρόπος χρήσης της αμμωνίας ως καύσιμο σε πλοίο εκτός της υγροποιημένης μορφής του, είναι με τη χρήση Κυψέλης Καυσίμου. Η κυψέλη καυσίμου είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο που μετατρέπει τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης καυσίμου και οξυγόνου ή άλλου οξειδωτικού. Η διαδικασία περιλαμβάνει τόσο ηλεκτρισμό όσο και χημικές αντιδράσεις. Υπό την καύση, διέρχονται ηλεκτρόνια μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Για οποιοδήποτε χημική αντίδραση όπου απελευθερώνεται ενέργεια, μόνο ένα μέρος της μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Μια κυψέλη καυσίμου απαιτεί μια συνεχή πηγή οξυγόνου και καυσίμου, έτσι ώστε η χημική αντίδραση να μπορεί να διατηρηθεί, επίσης χρειάζεται έναν ηλεκτρολύτη και έναν αγωγό ηλεκτρονίων. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα βασικό συστατικό για όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου. Ένας ηλεκτρολύτης μεταφέρει ηλεκτρικά φορτία από ένα από τα ηλεκτρόδια στο άλλο. Κάθε κυψέλη καυσίμου έχει επίσης έναν καταλύτη που επιταχύνει την αντίδραση που συμβαίνει στα ηλεκτρόδια. Όταν χρησιμοποιείται υδρογόνο σε μια κυψέλη καυσίμου και το οξυγόνο ως οξειδωτικό, παράγεται νερό. Η αμμωνία μπορεί να είναι χρησιμοποιείται είτε απευθείας σε

καύσιμο SOFC είτε ως φορέας υδρογόνου σε PEMFC. Η χρήση αμμωνίας σε κυψέλες καυσίμου (FC) έχει τη δυνατότητα για υψηλότερη απόδοση, λιγότερο θόρυβο, μειωμένους αέριους ρύπους και μειωμένο χώρο σε σύγκριση με την Μ.Ε.Κ.. Ωστόσο, συστήματα κυψελών καυσίμου αμμωνίας για εφαρμογές σε πλοία είναι επί του παρόντος πιο δαπανηρές από τη χρήση του Μ.Ε.Κ., το οποίο θεωρείται κύριο εμπόδιο για την απορρόφησή τους στη ναυτιλία

3.13.1 : PEMFC - SOFC

Το Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) απαιτεί υψηλά καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο και επομένως η αμμωνία θα πρέπει να διασπαστεί σε υδρογόνο και άζωτο στο πλοίο. Μετά τη διάσπαση, το υδρογόνο θα πρέπει να καθαριστεί για να φτάσει τα απαιτούμενα επίπεδα καθαρισμού του για το PEMFC. Η χρήση αμμωνίας ως φορέα υδρογόνου έχει το πλεονέκτημα ότι η αμμωνία αποθηκεύεται ευκολότερα και απαιτεί λιγότερο χώρο από το ίδιο το υδρογόνο. Από το PEMFC δεν εκπέπονται οξείδια του αζώτου (NO_x). Το PEMFC έχει υψηλότερη ανοχή στις διακυμάνσεις του φορτίου του κινητήρα από το SOFC που επιτρέπει μια πιο ευέλικτη λειτουργία. Ωστόσο, η πυρόλυση υδρογόνου μειώνει την απόδοση του συστήματος και αυξάνει το κόστος και το μέγεθος του συστήματος πρόωσης. Επιπλέον, το PEMFC είναι πολύ ευαίσθητο στις ακαθαρσίες αμμωνίας. Για τη δεύτερη επιλογή, η αμμωνία μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στο Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Το SOFC λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες (περίπου 1000°C) από το PEMFC και δεν χρειάζεται διάσπαση ή καθαρισμό. Το επίπεδο τεχνολογικής ετοιμότητας του SOFC είναι χαμηλότερο από αυτό του PEMFC επειδή δεν έχουν γίνει δοκιμές με SOFC αμμωνίας για θαλάσσια χρήση και τα SOFC έχουν έχει μελετηθεί ως επί το πλείστον για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την ξηρά. Το SOFC είναι ένας πολλά υποσχόμενο καύσιμο για το μέλλον λόγω της άμεσης χρήσης αμμωνίας, αλλά είναι αβέβαιο ποιες εκπομπές συνδέονται με ένα SOFC λαμβάνοντας υπόψη την έλλειψη δοκιμών. Όπως σημειώθηκε προηγουμένως, οι εκπομπές πιθανότατα θα είναι σημαντικά χαμηλότερες από ό,τι αναμένεται από μια Μ.Ε.Κ.. Η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC σε σύγκριση με ένα PEMFC κάνει τα οξείδια του αζώτου να είναι πιο πιθανά για εκπομπές. Όταν η αμμωνία χρησιμοποιείται σε σύστημα κυψελών καυσίμου, ορισμένα υλικά και οι δεξαμενές ισχύουν όπως σε ένα πλοίο

με Μ.Ε.Κ.. Συνήθως οι κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν υψηλότερες αποδόσεις απιτώντας λιγότερη ποσότητα καυσίμου, καταλαμβάνοντας έτσι περισσότερο χώρο στην δεξαμενή και κάνοντας τις κυψέλες καυσίμου πιο οικονομική επιλογή. Εφαρμογή κυψελών καυσίμου για μεγάλα πλοία ως κύριο σύστημα πρόωσης είναι ακόμη περιορισμένη. Η μετασκευή πλοίων για να κινούνται με σύστημα κυψελών καυσίμου είναι δυνατή αλλά περιορισμένη. Επιπρόσθετα με το κόστος, οι κυψέλες καυσίμου δεν είναι μια εύκολη λύση μετασκευής βραχυπρόθεσμα, επειδή μπορεί να απαιτηθεί επιπλέον χώρο και έναν ηλεκτροκινητήρα πρόωσης. Επιπλέον πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχει κάποια έρευνα σχετικά με την διάρκεια ζωής του συστήματος κυψελών καυσίμου στα πλοία. Τέλος οι κυψέλες καυσίμου PEMFC είναι πιο ανεπτυγμένες σε σχέση με τις SOFC. Αυτή τη στιγμή οι κυψέλες καυσίμου εμφανίζονται πιο κατάλληλες για πλοία που εκτελούν μικρές αποστάσεις.

3.14 : ΚΟΣΤΟΣ

Το κόστος της αμμωνίας το 2020 ήταν 200\$ ο τόνος. Η ανταγωνιστικότητα της πράσινης αμμωνίας (green ammonia) θα εξαρτάται από τις μελλοντικές τιμές των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τυχόν τιμολόγηση του άνθρακα που επηρεάζει τις τιμές του φυσικού αερίου και κεφαλαιουχικές δαπάνες για μονάδες αμμωνίας. Σημαντικό ρόλο θα παίζει η επένδυση που θα γίνει για την πράσινη αμμωνία, γιατί αυτή τη στιγμή το κόστος παραγωγής πράσινης αμμωνίας είναι υψηλότερο από την συμβατική μέθοδο παραγωγής αμμωνίας. Οι ηλεκτρολύτες αποτελούν το μεγαλύτερο μερίδιο των δαπανών σήμερα, αλλά αυτό το κόστος αναμένεται να μειωθεί εάν η τεχνολογία αναβαθμιστεί. Το κόστος παραγωγής της πράσινης αμμωνίας τα επόμενα χρόνια αναμένεται στα 100-150 €/MWh, ανάλογα τις τιμές ηλεκτρικής ενέργειας. Σύμφωνα με μελέτες το 2040 η τιμή της πράσινης αμμωνίας θα κυμαίνεται μεταξύ 80-100 US\$/MWh. Ωστόσο την τιμή για την αμμωνία στην ναυτιλία θα την επηρεάσουν και παράγοντες όπως ο ανεφοδιασμός, η αποθήκευση και η μεταφορά. Επιπλέον το κόστος θα επηρεαστεί και από το καύσιμο που θα χρειαστεί ως βοηθητικό η αμμωνία για την καύση της.

3.15 : ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΑΙ PROJECT ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΣΤΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑ

Η Wärtsilä σε συνεργασία με την Knutsen OAS Shipping AS και την Repsol είναι σε δοκιμή πλήρους κλίμακας θαλάσσιου τετράχρονου κινητήρα καύσης με αμμωνία. Επίσης η MAN συνεργάζεται με ένα ιαπωνικό πανεπιστήμιο για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών καύσης και απελευθέρωσης θερμότητας της αμμωνίας. Ο κινητήρας ME-LGIP μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αμμωνία με μικρές τροποποιήσεις στην παράδοση καυσίμου στο σύστημα παροχής αμμωνίας περίπου στα 70 bar και εγχύστε το στον κύλινδρο στα 600–700 bar. Η ολίσθηση αμμωνίας θα πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά. Τα συστήματα άμεσου ψεκασμού υψηλής πίεσης που χρησιμοποιούνται σε κινητήρες όπως το MAN ME-LGIM. Το ME-LGIP, μπορεί να ψεκάσει καύσιμο στα επιθυμητά επίπεδα για την αποφυγή ολίσθησης αμμωνίας. Οι εκπομπές Nox μπορεί να μειωθούν περαιτέρω με τη χρήση ανακυκλοφορίας καυσαερίων ή με μέθοδο μετεπεξεργασίας SCR των καυσαερίων. Τέλος το πρότζεκτ ShipFC διευθύνεται από κοινοπραξία 14 ευρωπαϊκών εταιρειών και ιδρυμάτων και έχει λάβει χρηματοδότηση από το πρόγραμμα Έρευνας και Καινοτομίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης Horizon 2020 στο πλαίσιο των κυψελών καυσίμου και υδρογόνου. Το έργο θα δει το Viking Energy, ένα υπεράκτιο σκάφος, που θα είναι εξοπλισμένο με κυψέλη καυσίμου αμμωνίας 2MW, επιτρέποντάς του να πλέει πλήρως με καθαρό καύσιμο για έως και 3.000 ώρες ετησίως. Είναι ένα έργο απόδειξης της ιδέας για ταξίδια μεγάλων πλοίων με μηδενικές εκπομπές. Το σύστημα κυψελών καυσίμου αμμωνίας θα εγκατασταθεί στα τέλη του 2023. Η ανάθεση για την παροχή πράσινης αμμωνίας έχει ανατεθεί στην Yara International που θα γίνεται παραγωγή πράσινης αμμωνίας με ηλεκτρόλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

4.1 : IMO – MARPOL ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πάντα αναγνωρίζονταν πως για την βελτίωση της ασφάλειας στη θάλασσα, έπρεπε να υπάρχει ένα διεθνές πλαίσιο κανονισμών που να ακολουθείται και να τηρείται από όλα τα πλοία και τα κράτη. Πολλές χώρες είχαν προτείνει τη δημιουργία ενός διεθνούς οργανισμού, ωστόσο αυτό πραγματοποιήθηκε μετά από την δημιουργία των Ηνωμένων Εθνών. Το 1948 σε διεθνή σύσκεψη στη Γενεύη δημιουργήθηκε ένας διεθνής οργανισμός που αρχικά ονομάστηκε IMCO (Inter-Governmental Maritime Consultative Organization) και από το 1982 μετονομάστηκε σε IMO (International Maritime Organization) που ισχύει μέχρι και σήμερα. Ο διεθνής οργανισμός τέθηκε σε ισχύ το 1958 και ακολουθήθηκε το επόμενο έτος. Σκοπός του οργανισμού ήταν να υπάρχει ένα πλαίσιο συνεργασίας μεταξύ των κυβερνήσεων των διάφορων κρατών για την διευκόλυνση του διεθνούς θαλάσσιου εμπορίου και υψηλά στάνταρς και μέτρα που θα τηρούνται από τα πλοία και τα κράτη για ασφαλέστερη ναυσιπλοία και ασφάλεια των πληρωμάτων και την ασφάλεια του περιβάλλοντος. Το πρώτο μέλημα του IMO ήταν η δημιουργία μίας σύμβασης για την ασφάλεια της ζωής στη θάλασσα και αυτό επιτεύχθηκε με την σύμβαση της SOLAS (Safety of Life at Sea). Τέθηκε σε ισχύ το 1960 μαζί με διάφορα μέτρα για την ασφάλεια του ανθρώπου, του πλοίου και του εμπορεύματος. Άλλο μέλημα του IMO ήταν η δημιουργία σύμβασης για την πρόληψη και την αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης. Αφορμή στάθηκε το συμβάν με το με το πετρελαιοφόρο πλοίο Torrey Canyon το 1967 που χύθηκαν στη θάλασσα 120.000 τόνοι πετρελαίου δημιουργώντας μεγάλη έκταση πρόβλημα. Έτσι το σημαντικότερο μέτρο ήταν η Διεθνής Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από πλοία το 1973, όπως τροποποιήθηκε από το σχετικό πρωτόκολλο του 1978 (MARPOL 73/78). Η διεθνής σύμβαση MARPOL (Maritime Pollution) τέθηκε σε ισχύ στις 2 Οκτωβρίου του 1983 και κατά τη διάρκεια των ετών ενημερώνονταν και τροποποιούνταν. Η σύμβαση της MARPOL αποτελείται από κανονισμούς που έχουν ως στόχο τον περιορισμό της ρύπανσης από τα πλοία και

περιέχει 6 παραρτήματα (Annexes) που αναφέρονται αναλυτικά τα μέτρα για την κάθε περίπτωση.

Εικόνα 5 Τα 6 παραρτήματα της MARPOL αναλυτικά

Annexes	Nature of Rules	Date of Entry into force	Status on May 2013
Annex I – Regulations for the Prevention of Pollution by Oil	Mandatory	2 October 1983	152 member states
Annex II – Regulations for the Control of Pollution by Noxious Liquid Substances in Bulk	Mandatory	2 October 1983	152 member states
Annex III – Prevention of Pollution by Harmful Substances Carried by Sea in Packaged Form	Optional	1 July 1992	138 member states
Annex IV – Prevention of Pollution by Sewage from Ships	Optional	27 September 2003	131 member states
Annex V – Prevention of Pollution by Garbage	Optional	31 December 1988	144 member states
Annex VI – Prevention of Air Pollution from Ships	Mandatory	19 May 2005	72 member states

Source: Status of Multilateral Conventions, IMO website 2013

4.2 : MARPOL ANNEX VI

Ένα από τα έξι παράρτημα της σύμβασης MARPOL 73/78 είναι το Annex VI. Το έκτο παράρτημα της σύμβασης εγκρίθηκε για το 1997, ωστόσο για πρώτη φορά εφαρμόστηκε το 2005. Το όνομα του συγκεκριμένου παραρτήματος είναι Prevention of Air Pollution from Ships, δηλαδή περιέχει κανονισμούς που έχουν στόχο την μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα πλοία. Για αυτό το λόγο έχει εφαρμόσει κανονισμούς και διατάξεις για την ελάτωση των βλαβερών ρύπων που εκπέπονται από τα πλοία και κυρίως από τα καύσιμα που χρησιμοποιούν τα πλοία. Η Ελλάδα είναι κράτος μέλος της διεθνούς σύμβασης MARPOL, επομένως στα λιμάνια και στον θαλάσσιο χώρο της Ελλάδας εφαρμόζονται όλοι οι κανονισμοί και οι περιορισμοί που αναφέρονται στη σύμβαση, καθώς και οι ποινές στους παραβάτες που διέπουν την σύμβαση. Μάλιστα οι κανονισμοί της σύμβασης εφαρμόζονται και από τα πλοία που έχουν υψωμένη την Ελληνική σημαία. Η

Επιτροπή Προστασίας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (MEPC) του IMO κατά την 58^η σύνοδό της τον Οκτώβριο του 2008, ενέκρινε την αναθεώρηση του παραρτήματος VI της σύμβασης MARPOL, το οποίο εφαρμόζεται από 1^η Ιουλίου του 2010. Οι αναθεωρήσεις που εγκρίθηκαν περιλαμβάνουν κανονισμούς που στοχεύουν στην περαιτέρω μείωση των οξειδίων του θείου (SO_x) και των οξειδίων του αζώτου (NO_x) που εκπέπονται από τους κινητήρες των πλοίων, καθώς και κανονισμούς για τις περιοχές ελέγχου εκπομπών (ECA)

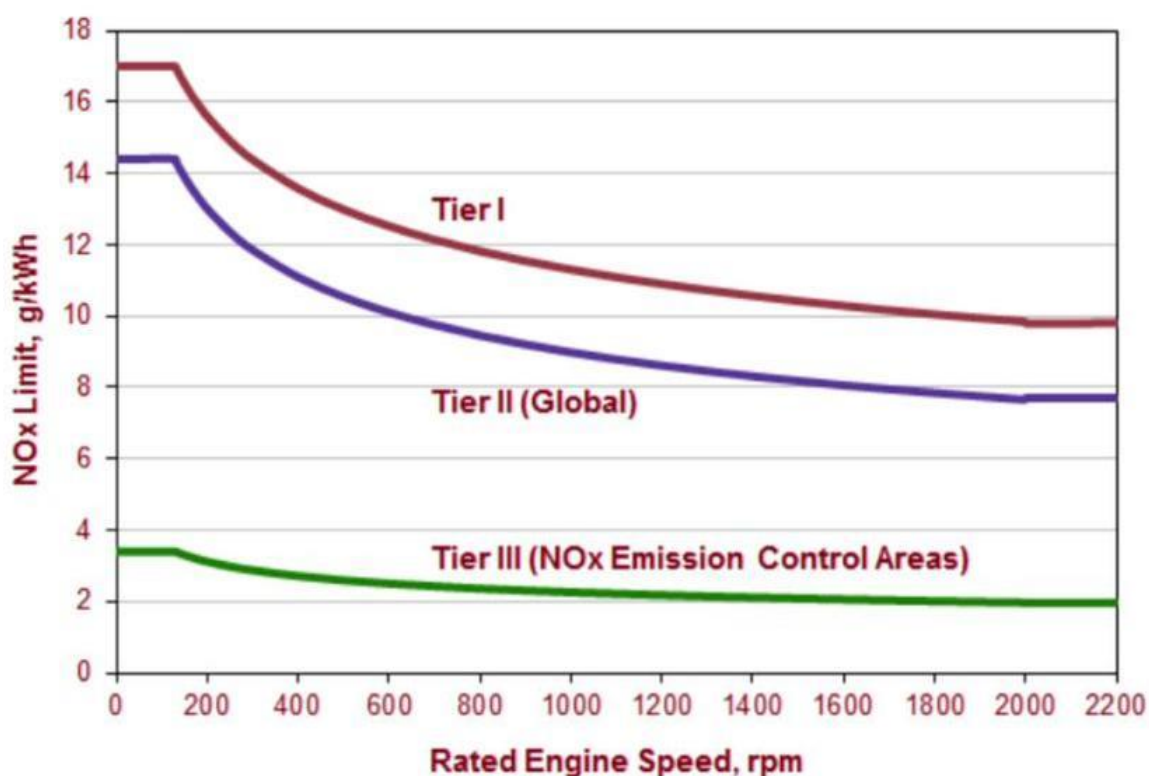
4.3 : ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ NO_x – TIER 1,2,3

Στο κεφάλαιο 13 της MARPOL ANNEX VI, αναφέρονται κανονισμοί και μέτρα που έχουν να κάνουν με την μείωση των οξειδίων του αζώτου. Για αυτό τον λόγο έχει καθορίσει κάποια όρια στις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου με την κατηγοριοποίηση σε βαθμίδες tier 1,2,3. Οι βαθμίδες αυτές εφαρμόζονται σε όλα τα πλοία με μηχανή ντίζελ ισχύος μεγαλύτερης από 130 kW. Το tier 1 εφαρμόζεται σε πλοία που έχουν κατασκευαστεί από την 1 Ιανουαρίου και μετά και πριν την 1 Ιανουαρίου του 2010 και έχουν υποστεί μετατροπή. Το αναθεωρημένο παράρτημα Annex VI που τέθηκε σε ισχύ από τον Ιούλιο του 2010 υποχρεώνει όλα τα πλοία που κατασκευάστηκαν από την 1^η Ιανουαρίου 1990 έως την 31^η Δεκεμβρίου 1999 με κυβισμό ίσο ή μεγαλύτερο από 90 λίτρα ανά κύλινδρο και ισχύη ίση ή μεγαλύτερη από 5000 kW να εφαρμόζουν τις διατάξεις του tier 1. Το tier 2 εφαρμόζεται σε πλοία που ναυπηγήθηκαν από 1^η Ιανουαρίου 2011 και πριν την 1^η Ιανουαρίου 2016. Το tier 3 εφαρμόζεται σε πλοία που ναυπηγήθηκαν από την 1^η Ιανουαρίου και έπειτα. Το tier 3 εφαρμόζεται σε πλοία που πλέουν σε Περιοχές Ελέγχου Εκπομπών (ECA) που έχουν δημιουργηθεί για τον περιορισμό των εκπομπών οξειδίων του αζώτου NO_x. Για πλοία που κατασκευάστηκαν από 1^η Ιανουαρίου του 2016 οι περιοχές αυτές είναι η ECA της Βόρειας Αμερικής και η ECA της Καραϊβικής Θάλασσας και για πλοία κατασκευασμένα από 1^η Ιανουαρίου 2021 η ECA της Βαλτικής Θάλασσας και η ECA της Βόρειας Θάλασσας. Εκτός αυτών των περιοχών τα πλοία τηρούν τα tier 1 και 2. Το tier 3 έχει 80% μείωση στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) σε σχέση με το tier 1

Εικόνα 6 Tier 1,2,3

Tier	Ship construction date on or after	Total weighted cycle emission limit (g/kWh) n = engine's rated speed (rpm)		
		n < 130	n = 130 - 1999	n ≥ 2000
I	1 January 2000	17.0	$45 \cdot n^{(-0.2)}$ e.g., 720 rpm – 12.1	9.8
II	1 January 2011	14.4	$44 \cdot n^{(-0.23)}$ e.g., 720 rpm – 9.7	7.7
III	1 January 2016	3.4	$9 \cdot n^{(-0.2)}$ e.g., 720 rpm – 2.4	2.0

Εικόνα 7 Διάγραμμα ορίων επομτών NOx

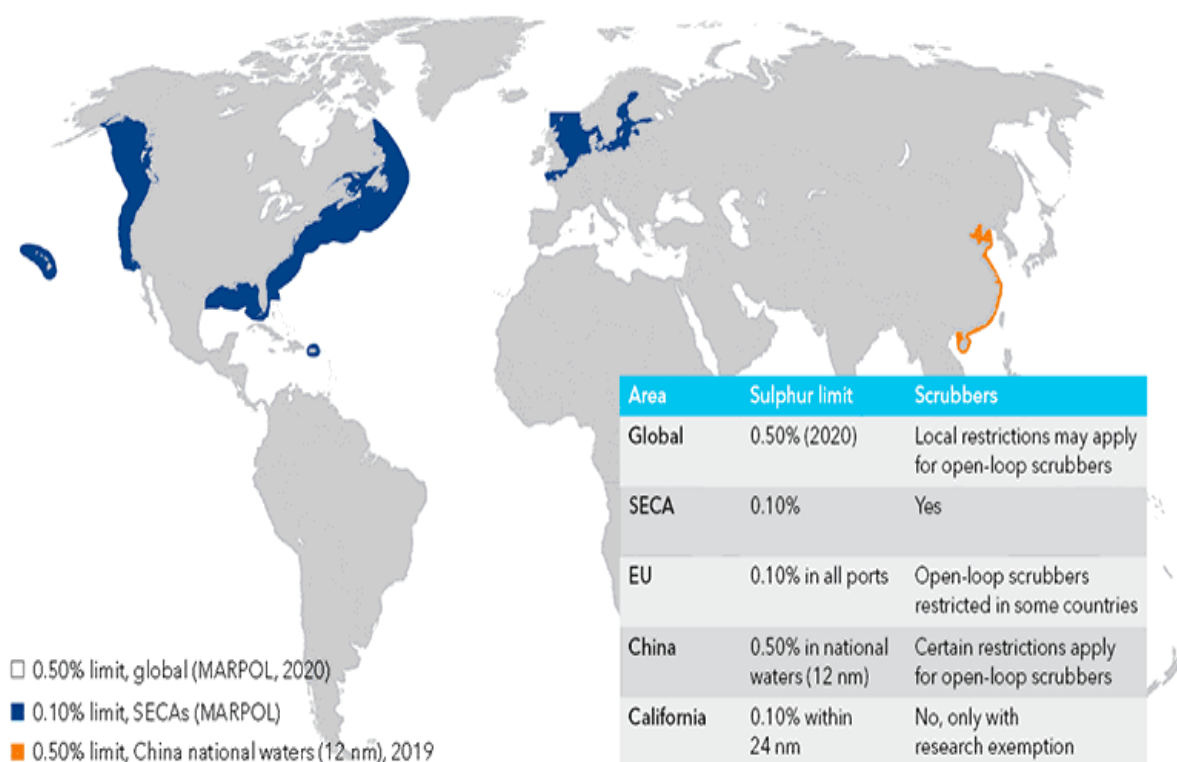


4.4: Emission Control Areas (ECA)

Το κεφάλαιο 14 της MARPOL Annex VI αναφέρεται στον περιορισμό των οξειδίων του θείου (SO_x). Για το λόγο αυτό έχουν δημιουργηθεί οι περιοχές

εκπομπών ελέγχου Emission Control Areas (ECAs). Οι ECAs είναι κάποιες θαλάσσιες περιοχές στις οποίες θεσπίστηκαν αυστηρότερα μέτρα και έλεγχοι για την μείωση των εναέριων εκπομπών από τα πλοία. Η δημιουργία τους έγινε τον Ιούλιο του 2010, θέτοντας νέα μέτρα ως προς την περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα που χρησιμοποιούν τα πλοία τόσο εντός των ECAs, όσο και εκτός αυτών. Στις περιοχές ECAs το όριο της περιεκτικότητας σε θείο στα καύσιμα πριν την 1^η Ιουλίου 2010 ήταν 1,50% m/m, ενώ μετά την 1^η Ιουλίου το όριο σε περιεκτικότητα μειώθηκε σε 1,00% m/m. Ακόμα μεγαλύτερη ήταν η μείωση στην περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα εντός των ECAs μετά την 1^η Ιανουαρίου 2015 όταν έφτασε μόλις στο 0,10% m/m. Εκτός των ECAs, δηλαδή στις υπόλοιπες θαλάσσιες περιοχές το όριο στην περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα πριν την 1^η Ιανουαρίου 2012 ήταν 4,50% m/m, ενώ από 1^η Ιανουαρίου και μετά μειώθηκε σε 3,50% m/m. Η πιο μεγάλη μείωση έγινε από την 1^η Ιανουαρίου 2020 και μετά που το όριο πήγε σε μόλις 0,50% m/m. Οι θαλάσσιες περιοχές που χαρακτηρίζονται ως ECAs είναι η Βαλτική Θάλασσα, η Βόρεια Θάλασσα, οι ακτές της Βόρειας Αμερικής όπου περιλαμβάνονται οι περισσότερες ακτές των ΗΠΑ και του Καναδά και οι Αμερικάνικες ακτές της Καραϊβικής Θάλασσας. Οι διαδικασίες αλλαγής καυσίμου από υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο σε μικρότερη κατά την είσοδο στις ECAs θα πρέπει να γίνεται λεπτομερώς καταγραφή στο βιβλίο πετρελαίου Oil Record Book που αποτελεί μέρος της MARPOL Annex I. Εκτός από τα όρια στην περιεκτικότητα σε θείο στα καύσιμα των πλοίων που ορίζουν οι περιοχές ECAs, όρια θέτουν και τοπικοί κανονισμοί. Ένας από αυτούς τους τοπικούς κανονισμούς είναι αυτός της Καλιφόρνια, California Air Resources Board's (CARB), που από την 1^η Ιανουαρίου 2015 υποχρεώνει όλα τα πλοία που πλέουν στις ακτές της ,24 ναυτικά μίλια πριν τις προσεγγίσουν να χρησιμοποιούν καύσιμα με περιεκτικότητας σε θείο όχι περισσότερο από 0,10% m/m. Άλλος ένας τοπικός κανονισμός είναι αυτός της Κίνας, που από την 1^η Ιανουαρίου 2019, τα πλοία που πλέουν σε συγκεκριμένες θαλάσσιες περιοχές και λιμάνια θα πρέπει να χρησιμοποιούν καύσιμα περιεκτικότητας σε θείο 0,50% m/m. Από την 1^η Ιανουαρίου 2020 σε λιμάνια της Σαγκάη η περιεκτικότητα σε θείο μειώθηκε σε 0,10% m/m, ενώ αυτό το όριο αναμένεται να εφαρμοστεί και σε άλλα λιμάνια και θαλάσσιες περιοχές της Κίνας. Τέλος όλα τα πλοία που προσεγγίζουν λιμάνια της Ευρωπαϊκής Ένωσης η περιεκτικότητα σε θείο στα καύσιμα δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 0,10% m/m.

Εικόνα 8 Περιοχές ECAs



4.5 : IMO 2020 – SULPHUR CAP

Από την 1^η Ιανουαρίου 2020, τέθηκε σε ισχύ ένα καινούριο όριο στην περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα που χρησιμοποιούνται από τα πλοία. Αυτό το νέο μέτρο που θεσπίστηκε έχει ως στόχο την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας καθώς και την βελτίωση της ποιότητας του αέρα, από τις βλαβερές ουσίες των ναυτιλιακών καυσίμων. Ο νέος αυτός κανόνας είναι γνωστός και ως «IMO 2020». Ο κανόνας θέτει νέο όριο περιορίζοντας το ποσοστό της περιεκτικότητας σε θείο στα ναυτιλιακά καύσιμα που χρησιμοποιούνται εκτός των περιοχών ελέγχου εκπομπών (ECAs) σε 0,50% m/m, έχοντας μια μεγάλη μείωση σε σχέση με το προηγούμενο όριο που ήταν 3,50% m/m. Το όριο στην περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα εντός των περιχών ελέγχου εκπομπών (ECAs) παρέμεινε ίδιο από την προηγούμενη τροποποίηση που έγινε την 1^η Ιανουαρίου 2015 και ορίστηκε σε 0,10% m/m. Για την επίτευξη από τα πλοία αυτού του νέου ορίου της περιεκτικότητας θείου στα καύσιμα 0,50% m/m μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο ένας είναι με την χρήση του καυσίμου VLSFO (Very Low Sulphur Fuel Oil) που είναι προϊόν κλασματικής απόσταξης με χαμηλό

ιξώδες και η περιεκτικότητά του σε θείο δεν ξεπερνά το 0,50% m/m και ο άλλος τρόπος είναι χρησιμοποιώντας Heavy Fuel, καύσιμο με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο σε συνδιασμό με scrubber όπου υπόκεινται σε φιλτράρισμα για να βγαίνει πιο καθαρό στην ατμόσφαιρα. Τα νέα αυτά μέτρα έχουν πολλά οφέλη καθώς με την μείωση των οξειδίων του θείου (SO_x) από τα καύσιμα περιορίζονται φαινόμενα όπως η όξινη βροχή και το φαινόμενο του θερμοκηπίου που έχουν άμεση σχέση με τα οξείδια του θείου. Επιπλέον έχει όφελος για την ανθρώπινη υγεία καθώς τα οξείδια του θείου προκαλούν διάφορα αναπνευστικά προβλήματα και πνευμονοπάθειες. Επίσης προστατεύεται και βλετιώνεται η ποιότητα του αέρα, καθώς σύμφωνα με μελέτες με τους νέους αυτούς κανονισμούς θα υπάρχει μια μείωση κοντά στο 77% από τα οξείδια του θείου, που αντιστοιχεί σε 8,5 εκατομμύρια μετρικούς τόννους. Τέλος και η ποιότητα των καυσίμων θα είναι καλύτερη και υψηλότερη αφού τα καύσιμα θα είναι πιο καθαρά σε σχέση με πριν. Οι νέοι αυτοί κανονισμοί οδηγούν σιγά-σιγά προς την απανθρακοποίηση από τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στη ναυτιλία. Έτσι ο IMO έχει θέσει νέους στόχους που το 2030 θέλει να υπάρχει μείωση 40% στις εκπομπές διοξειδίων του άνθρακα (CO₂) και εώς το 2050 μείωση της τάξης του 70%, σε σχέση με το 2008.

4.6 : SCRUBBERS

Το υψηλό κόστος χρήσης καθαρότερων καυσίμων, όπως το VLSFO, αλλά και η αδυναμία από τα διυλιστήρια να ικανοποιήσει την αυξημένη ζήτηση για καύσιμα σε χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, οδήγησε στην εισαγωγή μιας εναλλακτικής μεθόδου, η οποία είχε ήδη άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε μικρό βαθμό στο παρελθόν, τα συστήματα καθαρισμού καυσαερίων, τα συστήματα καθαρισμού καυσαερίων, επίσης γνωστά και ως scrubbers. Το scrubber είναι μια συσκευή που παρακρατά τις εκπομπές θείου από τα καυσαέρια, αποτρέποντας έτσι το θείο να φτάσει στην ατμόσφαιρα. Στην πραγματικότητα με τη χρήση ψεκασμού από νερό αναμειγμένο με καυστικά χημικά τα καυσαέρια «καθαρίζονται» και τα αέρια που εκπέμπονται μειώνονται. Τα καυσαέρια από την μηχανή κατευθύνονται στον θάλαμο ανάμιξης και αναμιγνύονται με το νερό του κυκλώματος. Με την ανάμιξη τα οξείδια του θείου μετατρέπονται σε θειικό οξύ. Με την εγκατάσταση των scrubber το πλοίο συνεχίζει να χρησιμοποιεί Heavy Fuel . Η εγκατάσταση κοστίζει από 500.000\$ εώς 5.000.000\$, ανάλογα τον τύπο πλοίου και το μέγεθος του.

Εικόνα 9 Εγκατάσταση scrubber



Τα scrubber χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- A. Open loop
- B. Closed loop
- Γ. Hybrid

Open loop

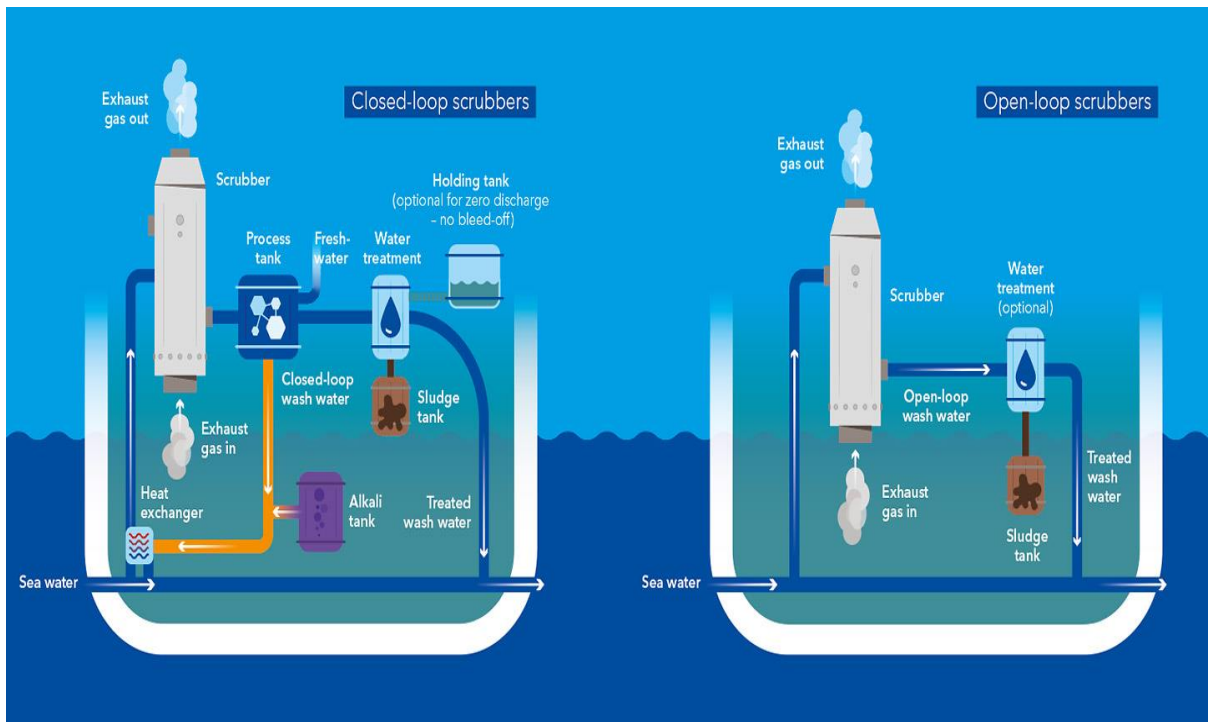
Το σύστημα ανοιχτού τύπου βασίζεται πλήρως στο θαλασσινό νερό για τον καθαρισμό των καυσαερίων αέριο. Η διαδικασία βασίζεται στη φυσική αλκαλικότητα του θαλασσινού νερού, η οποία διευκολύνει τον καθαρισμό του διοξειδίου του θείου, χωρίς να χρησιμοποιούνται επιβλαβείς χημικές ουσίες. Το νερό αντλείται κάτω από την ίσαλο γραμμή και αντλείται σε πλυντρίδες που βρίσκονται στην είσοδο του σκάφους και φέρνει το νερό σε άμεση επαφή με τα καυσαέρια. Φεύγοντας από το scrubber, το νερό πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία πριν από την απόρριψή του στη θάλασσα. Μετά την ανάμειξη το νερό

αποβάλλεται στη θάλασσα με το επιτρεπόμενο όριο σε pH . Ωστόσο πολλές είναι οι χώρες που έχουν απαγορέψει την χρήση των open loop scrubbers γιατί μελέτες έχουν δείξει πως η απόρριψη στη θάλασσα κάνει κακό στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Closed loop

Το σύστημα κλειστού κυκλώματος χρησιμοποιεί γλυκό νερό το οποίο υφίσταται χημική επεξεργασία ώστε να είναι κατάλληλο για τον καθαρισμό των καυσαερίων. Το γλυκό νερό με την προσθήκη διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, αντλείται από μια δεξαμενή αποθήκευσης στο scrubber και χρησιμοποιώντας την ίδια φιλοσοφία όπως στο προηγούμενο σύστημα, έρχεται το υγρό σε άμεση επαφή με τα καυσαέρια. Μετά τον καθαρισμό, το νερό επιστρέφει στη δεξαμενή. Καθώς η διαδικασία επαναλαμβάνεται, η χημική αντίδραση μεταξύ του υδροξειδίου του νατρίου και του διοξειδίου του θείου, εξαντλεί τα αποθέματα NaOH στο διάλυμα. Προκειμένου να καθαριστούν τα επιθυμητά προϊόντα αντίδρασης, μια μικρή ποσότητα νερού συνεχώς αποστραγγίζεται από τη δεξαμενή επεξεργασίας. Ταυτόχρονα με την διαδικασία θα πρέπει να προστίθεται νερό στην δεξαμενή γλυκού νερού για να μένει σταθερή η συνολική ποσότητα γλυκού νερού στο πλοίο. Το νερό που αποστραγγίζεται, μεταφέρεται σε κατάλληλη μονάδα επεξεργασίας. Αυτή η μονάδα είναι ένας μηχανοποιημένος φυγοκεντρικός διαχωριστής. Ο διαχωριστής εξάγει τα βαριά σωματίδια και πιέζει τα νερά, το οποίο απορρίπτεται στη θάλασσα σε πολύ μικρές ποσότητες, σε σχέση με συστήματα ανοιχτού τύπου. Το νερό μπορεί επίσης να μεταφερθεί σε μια δεξαμενή αποθήκευσης για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, για να αποφευχθεί η απόρριψή του στα λιμάνια.

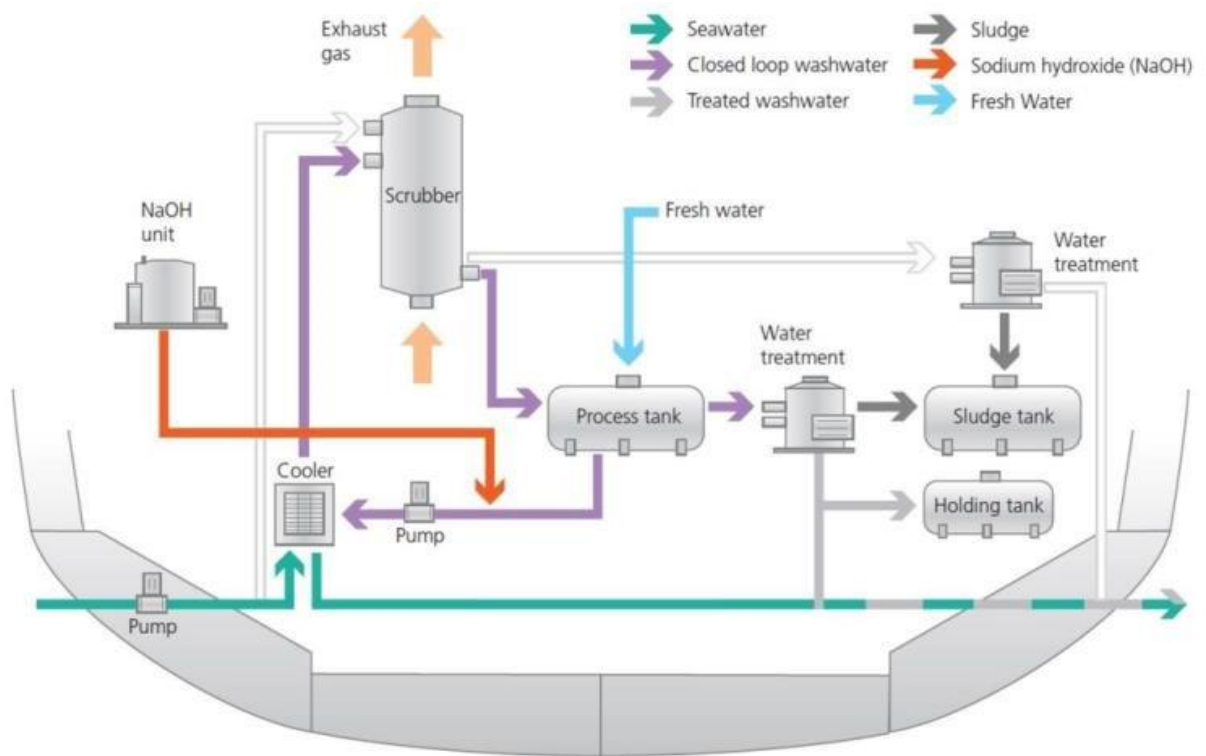
Εικόνα 10 Λειτουργία ανοιχτού και κλειστού τύπου scrubber



Hybrid

Το υβριδικού τύπου scrubber εκμεταλλεύεται τα πλεονεκτήματα τόσο των scrubber κλειστού τύπου όσο και των ανοιχτού τύπου, προσφέροντας έτσι μεγαλύτερη ευελιξία. Η φιλοσοφία του είναι να λειτουργεί ως ανοιχτού τύπου κατά τη διάρκεια του ταξιδιού, χωρίς τη χρήση των απαραίτητων χημικών ουσιών και ως κλειστού τύπου στα λιμάνια και στις περιοχές ελέγχου εκπομπών (ECAs). Στην περίπτωση αυτού του συστήματος, η αντλία που χρησιμοποιείται στο σύστημα κλειστού τύπου για την παροχή του νερού που χρησιμοποιείται από εναλλάκτης θερμότητας για ψύξη, γίνεται ο προμηθευτής του διαλυόμενου νερού στο σύστημα ανοιχτού τύπου. Από την άλλη πλευρά, η αντλία που χρησιμοποιείται για την κυκλοφορία γλυκού νερού στα συστήματα κλειστού τύπου, αυτομετατρέπεται στην πηγή θαλασσινού νερού σε αυτή του ανοιχτού τύπου. Το πρόβλημα με τη χρήση του υβριδικού συστήματος είναι ότι επειδή συνδυάζει και τα δύο εναλλακτικά συστήματα, η εγκατάστασή του αποτελείται από πάρα πολλά μέρη.

Εικόνα 11 Hybrid scrubber



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΤΟΝ ΧΩΡΟ ΤΗΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ

Εκτός από την χρήση της αμμωνία ως εναλλακτικό καύσιμο στην ναυτιλία, που αναλήθηκε σε πιο πάνω κεφάλαιο υπάρχουν και άλλα υποσχόμενα καύσιμα και τεχνολογίες που μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση εκπομπών του θείου. Αξίζει να σημειωθεί πως το 80% περίπου των καυσίμων που χρησιμοποιούνται από τα πλοία είναι υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Με τις νέες αλλαγές του IMO για την

μείωση εκπομπών οξειδίων του θείου, απαιτούνται καύσιμα μικρότερης περιεκτικότητας σε θείο από τα ήδη υπάρχον. Η αυξημένη ζήτηση στα καύσιμα χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο, έχει ως αποτέλεσμα να μην επαρκεί η ποσότητα τους για να ικανοποιήσει πλήρως τον χώρο της ναυτιλίας, αλλά και να έχουν αυξημένη τιμή. Έτσι ήρθε στην επιφάνεια η χρήση εναλλακτικών καυσίμων και τεχνολογιών που θα έχουν μειωμένη εκπομπή σε θείο και θα μπορούν να καλύψουν τις ανάγκες.

5.1 : ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον γιατί έτσι θα μειωθούν οι εκπομπές των ρύπων που προέρχονται από τα σημερινά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην ναυτιλία. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με αρκετούς τρόπους με τον φιλικότερο προς το περιβάλλον να είναι η ηλεκτρόλυση του νερού με ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές όπως η αιολική και η ηλιακή. Ωστόσο παραγωγή υδρογόνου μπορεί να γίνει και από ορυκτά καύσιμα, μεθάνιο και βιομάζα. Μπορεί να γίνει χρήση υδρογόνου σε ΜΕΚ, με το υδρογόνο να διοχετεύεται στην μηχανή και με την παρουσία αέρα να γίνεται η ανάφλεξη. Το μειονέκτημα σε αυτή την περίπτωση είναι πως ο αέρας αποτελείται από άζωτο με αποτέλεσμα οποιαδήποτε καύση στον αέρα να παράγει οξειδία του αζώτου. Αυτό θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί με τη χρήση κάποιας συσκευής επεξεργασίας. Άλλη χρήση υδρογόνου ως καύσιμο είναι να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου, όπου δεν υπάρχει καύση καθώς μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια και η μόνη εκπομπή είναι το νερό. Η κυψέλη καυσίμου συνδιάζεται με μπαταρίες και τροφοδοτεί με ρεύμα έναν ηλεκτροκινητήρα που είναι υπεύθυνος για την πρόωση του πλοίου. Άλλος ένας τρόπος είναι η ηλεκτρική ενέργεια υδρογόνου με ατμό. Η καύση υδρογόνου με καθαρό οξυγόνο παράγει τον ατμό. Το υγροποιημένο υδρογόνο αποθηκεύεται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία -253°C ή σε συμπιεσμένη κατάσταση με πίεση 350-700 bar. Πρόσφατα το μικρό επιβατηγό πλοίο MF Hydra αποτέλεσαι το πρώτο πλοίο παγκοσμίως που χρησιμοποιεί υδρογόνο ως καύσιμο και βραβεύτηκε ως πλοίο της χρονιάς από την Νορβηγία.

5.2 : ΜΕΘΑΝΟΛΗ

Η μεθανόλη παράγεται από το φυσικό αέριο αλλά επίσης και από ανανεώσιμες πρώτες ύλες όπως τα απόβλητα, η βιομάζα και το διοξείδιο του άνθρακα. Η μεθανόλη ως ναυτιλιακό καύσιμο έχει αρκετές δυνατότητες, αφού παρουσιάζει χαμηλές εκπομπές σε ατμοσφαιρικούς ρύπους και οξείδια του θείου. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα της καθημερινότητας του ανθρώπου με τα κυριότερα να είναι τα χρώματα και τα πλαστικά είδη. Η μεθανόλη είναι η απλούστερη αλκοόλη με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο και τη μικρότερη σε άνθρακα από όλα τα άλλα καύσιμα. Είναι υγρή μεταξύ -93°C και $+63^{\circ}\text{C}$ σε ατμοσφαιρική πίεση. Σαν καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου, αλλά και να μετατραπεί σε διμεθυλαιθέρα (DME) και να χρησιμοποιηθεί σε μηχανή ντίζελ. Αυτό που την κάνει πιο ενδιαφέρον σε σχέση με άλλα εναλλακτικά καύσιμα, είναι το γεγονός πως χρησιμοποιείται για χρόνια στην βιομηχανία και είναι εύκολα διαθέσιμη. Επιπλέον έχει χαμηλότερη τιμή συγκριτικά με άλλα καύσιμα και δεν θέλει πολλές μετατροπές για την χρήση της ως καύσιμο. Στα πλοία δεν θα χρειαστεί μεγάλο κόστος καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ντίζελ μηχανή, ενώ το μόνο που θα χρειαστεί είναι να βρεθεί η κατάλληλη δεξαμενή αποθήκευσής της. Το μόνο αρνητικό που υπάρχει, είναι το χαμηλό σημείο ανάφλεξης που είναι στους 12°C πράγμα που την κάνει επίφοβη για θέματα ασφαλείας.

5.3 : ΒΙΟΚΑΪΣΙΜΑ

Τα βιοκαύσιμα είναι από τις πιο υποσχόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Βιοκαύσιμα είναι τα καύσιμα που πρώτη τους ύλη, η βιομάζα δηλαδή προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς. Η βιομάζα παράγεται από αστικά απόβλητα, κτηνοτροφικά απόβλητα όπως η κοπριά και φυτά που ζουν σε υδάτινο περιβάλλον και κυρίως τα φύκια. Κατά την καύση τους τα βιοκαύσιμα εκπέμπουν ίσες ποσότητες σε CO_2 με τα συμβατικά πετρελαιοκαύσιμα. Επειδή όμως είναι οργανικής προέλευσης ο άνθρακας που περιέχουν, έχει δεσμευτεί κατά την ανάπτυξη της οργανικής ύλης από την ατμόσφαιρα στην οποία επανέρχεται μετά την καύση και έτσι το ισοζύγιο εκπομπών είναι θεωρητικά μηδέν. Είναι καύσιμα

φιλικά προς το περιβάλλον περιορίζοντας σε πολύ μεγάλο βαθμό τα αέρια του θερμοκηπίου που προέρχονται από τον χώρο της ναυτιλίας. Ένα θετικό των βιοκαυσίμων είναι πως επειδή η πρώτη ύλη είναι οργανική και ταχεία βιοδιασπώμενη, δεν έχει ρίσκο στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επιπλέον το κόστος των βιοκαυσίμων είναι πολύ χαμηλότερο από τα σημερινά συμβατικά καύσιμα, αλλά και από τα άλλα εναλλακτικά πράσινα καύσιμα. Μάλιστα το βιοντίζελ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κινητήρες που κυκλοφορούν στο εμπόριο, ωστόσο πολλές εταιρείες διστάζουν στη μετατροπή του να κάνουν τις μηχανές εσωτερικής καύσης μαζούτ συμβατές και για βιοντίζελ. Αυτό σύμφωνα με μελέτες συμβαίνει επειδή στην αποθήκευση του βιοντίζελ σε δεξαμενές καυσίμου αναπτύσσονται μικροοργανισμοί που ενδέχεται να προκαλέσουν κάποιο πρόβλημα στη μηχανή. Το κύριο πρόβλημα για τα βιοκαύσιμα στον χώρο της ναυτιλίας παρουσιάζεται σε δυο παράγοντες. Ο ένας είναι η επιλογή της κατάλληλης βιομάζας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των βιοκαυσίμων και ο άλλος είναι ο τρόπος εφοδιασμού στα πλοία στα διάφορα λιμάνια ανά τον κόσμο. Τα βιοκαύσιμα στον χώρο της ναυτιλίας είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο μελετών και παρ' όλο τα πρότζεκτ που εφαρμόζονται θα χρειαστούν πολλά χρόνια για την πλήρη ανάπτυξή τους, όπου σύμφωνα με ειδικούς θα χρειαστούν ακόμα και 20 χρόνια.

5.4 : LNG (ΥΓΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ)

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο είναι φυσικό αέριο το οποίο μετατρέπεται από αέρια μορφή σε υγρή. Η υγροποίησή του γίνεται στους -162° C σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Είναι άχρωμο και άοσμο και δεν είναι τοξικό και διαβρωτικό. Με την υγροποίησή του ο όγκος του είναι 1/600 σε σχέση με τον αρχικό του όγκο. Δηλαδή ο όγκος του σε υγρή μορφή είναι 600 φορές μικρότερος από ότι στην αρχική αέρια κατάστασή του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορούν να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν μεγαλύτερες ποσότητες σε υγρή μορφή. Λόγω της κρύας κατάστασής του το LNG ψύχει οτιδήποτε έρθει σε επαφή . Στην κρύα κατάσταση το LNG είναι ασφαλές και δεν είναι εύφλεκτο, μόνο αν θερμανθεί και είναι σε αέρια μορφή και έρθει σε επαφή με εύφλεκτο υλικό μπορεί να εκραγεί. Το LNG έχει χαμηλές εκπομπές σε NO_x, SO_x και άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Επίσης είναι καθαρό καύσιμο και απαιτεί μειωμένη συντήρηση στις μηχανές του πλοίου. Άλλο ένα πλεονέκτημα έναντι των συμβατικών καυσίμων είναι η

χαμηλότερη τιμή του, ενώ σύμφωνα με ειδικούς επειδή τα αποθέματα σε φυσικό αέριο είναι πολύ περισσότερα από αυτά του πετρελαίου για παρά πολλά χρόνια θα μπορεί να χρησιμοποιείται. Τέλος επειδή η μελέτες πάνω στη χρήση του LNG ως καύσιμο δεν είναι σε πρώιμο στάδιο όπως είναι για άλλα εναλλακτικά καύσιμα όπως τα βιοκαύσιμα και το υδρογόνο δεν είναι απίθανο μέσα στα επόμενα χρόνια να ξεκιμήσει η χρήση του στα πλοία.

5.5 : ROTOR SAILS

Τα Rotor Sails, γνωστά και ως Flettner Rotors είναι μεγάλα κάθετα κυλινδρικά ιστία τα οποία περιστρέφονται δημιουργώντας μια διαφορά πίεσης η οποία ωθεί το πλοίο προς τα εμπρός, σύμφωνα με το φαινόμενο Magnus. Τα περιστρεφόμενα κυλινδρικά ιστία θα παρέχουν βοηθητική πρόωση η οποία θα βασίζεται στην αιολική ενέργεια, με αποτέλεσμα να βελτιστοποιείται η απόδοση του καυσίμου, μέσω της μείωσης της κατανάλωσης και των σχετικών εκπομπών κατά ένα αναμενόμενο ποσοστό της τάξης του 7-10% στις συνήθεις θαλάσσιες διαδρομές. Μάλιστα η ναυτιλιακή εταιρεία Pan Ocean ανακοίνωσε ότι στο νεότευκτο VLOC (Very Large Ore Carrier) θα τοποθετήσει πέντε κεκλιμένων Rotor Sails ύψους 24 μέτρων και διαμέτρου 4 μέτρων, ενώ θα διαθέτει και υδραυλικό σύστημα για αλλαγή κλίσης των ιστίων

Εικόνα 12 Rotor Sails σε πλοίο τύπου VLOC της εταιρείας PAN



5.6 : SLOW STEAMING

Slow steaming είναι η διαδικασία της μείωσης της ταχύτητας πλεύσης ενός εμπορικού πλοίου έτσι ώστε να εξοικονομήσει καύσιμα και να μειώσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό κυρίως μπορούν να το χρησιμοποιήσουν τα πλοία μεταφοράς κοντέινερ που αναπτύσσουν μεγάλες ταχύτητες σε σχέση με άλλου ίδους εμπορικά πλοία. Στην διαδικασία της χαμηλής ταχύτητας πλεύσης, ένα καράβι, ταξιδεύει με ταχύτητα 12-19 κόμβους αντί 20-24 κόμβων που είναι το σύνηθες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας των μηχανών αλλά και την μείωση εκπομπών αέριων ρύπων. Σε σχέση με τους άλλους τρόπους εξοικονόμησης ενέργειας η διαδικασία της χαμηλής ταχύτητας πλεύσης είναι ο τρόπος που έχει άμεσα αποτελέσματα στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Η χρήση του βέβαια δεν είναι άγνωστη καθώς και παλιότερα είχε εφαρμοστεί από πολλούς πλοιοκτήτες στα εμπορικά πλοία, κατά την εποχή της οικονομικής κρίσης που οι τιμές των καυσίμων ήταν ιδιαίτερα αυξημένες. Επιπλέον άλλο ένα θετικό της διαδικασίας slow steaming είναι ότι η μηχανή του

πλοίου δεν λειτουργεί με πολλές στροφές, μειώνοντας έτσι πιθανές ζημιές, ενώ και οι μηχανές δεν χρειάζονται ιδιαίτερη τροποποίηση για να εφαρμόσουν αυτή την διαδικασία, έχοντας έτσι χαμηλό κόστος και δεν χρειάζεται μεγάλο χρονικό διάστημα αναμονής για την τροποποίηση που θα μπορούσε να οδηγήσει σε οικονομική ζημία τους εφοπλιστές.

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Όλα αυτά που προαναφερθήκαν στην πτυχιακή εργασία σχετικά με την αμμωνία ως ναυτικό καύσιμο είναι χρήσιμα και ενδιαφέροντα, αφού η αμμωνία είναι ένα υποσχόμενο καύσιμο που θα βοηθήσει στην απανθρακοποίηση από τα ναυτιλιακά καύσιμα. Η χρήση της, για καλύτερη απόδοση σε μηχανή εσωτερικής καύσης μπορεί να γίνει με την ανάμειξη μαζί με άλλο καύσιμο ή άλλη πηγή ενέργειας όπως το υδρογόνο ή με την χρήση της σε κυψέλες καυσίμου. Ωστόσο λόγω του ότι βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο καθώς και στο γεγονός ότι δεν υπάρχουν πολλές μελέτες για την χρήση της αμμωνίας, δεν μας οδηγούν με σιγουριά σε βέβαια συμπεράσματα. Πάντως για την παραγωγή ναυτικών μηχανών με τη χρήση της αμμωνίας είναι βέβαιο ότι θα χρειαστούν αρκετά χρόνια. Η αμμωνία είναι ένα πολλά υποσχόμενο ναυτιλιακό καύσιμο, διότι εκτός από τον σημαντικό ρόλο της στην απανθρακοποίηση από τα ναυτιλιακά καύσιμα είναι και μια οικονομική επιλογή συγκριτικά με το τωρινά καύσιμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ ΚΑΥΣΙΜΑ-ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ

[Ammonia as Marine Fuel Whitepaper 20188.pdf](#)

<https://www.imo.org/>

<https://www.isalos.net/>

[210622-nabu-study-ammonia-marine-fuel.pdf](#)

[Enge Lunde.pdf](#)

[Talianis_46143779.pdf](#)

[Ammonia-as-a-fuel-for-the-maritime-industry-short.pdf](#)

<https://shipinsight.com/articles/scrubbers-ships-work/>

<https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>

https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page

<https://www.naftikachronika.gr/>

<https://safety4sea.com/>

[ShipFC: Η αμμωνία ως καύσιμο για την Διεθνή και την Ελληνική Ναυτιλία | in.gr](#)

<https://e-nautilia.gr/i-ammonia-os-kausimo-tha-sumvalei-se-midenikes-ekpompes-anthraka-apo-ti-nautilia/>

<https://m.naftemporiki.gr/story/1563927/prasini-ammonia-os-kausimo-gia-ploia>