



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ Β7

ΦΟΙΤΗΤΗΣ

Μιχαήλ Πέππας

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Φ. Ζαννίκος, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, 2018



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2017-2018.

Οφείλω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Φανούριο Ζαννίκο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση της παρούσας μελέτης, αλλά και το ενδιαφέρον του σχετικά με την ομαλή πορεία της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Υποψήφια Διδάκτορα κα Χρυσοβαλάντη Τσεσμελή, για την πολύτιμη καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας, αλλά και την κατάρτισή μου με το χειρισμό του εργαστηριακού εξοπλισμού. Ο κ. Δημήτριος Καρώνης υπήρξε παρών – πάντα με ανιδιοτελή θετικότητα - σε κάθε μου απορία, αλλά και ανάγκη για βοήθεια, τον οποίο ευχαριστώ βαθύτατα για όλα. Ευχαριστώ το υπόλοιπο εργαστηριακό προσωπικό για το κλίμα συνεργασίας και τη βοήθεια που μου δόθηκε γύρω από διάφορα θέματα που προέκυψαν κατά τη διεξαγωγή της μελέτης. Δε θα μπορούσα να παραλείψω τον κ. Γεώργιο Ντόντο για τη συμβολή του καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Αριστοτέλη Γκίνη, μηχανικό παραγωγής στο τμήμα ΜΗC των διυλιστηρίων Κορίνθου της Motor Oil (Hellas) A.E., για την παροχή φωτογραφικού υλικού από εξοπλισμό που επέστη βιο-διάβρωση στα πλαίσια της πρακτικής μου άσκησης το 2017 και της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Δε θα μπορούσα να μην αναφέρω τους φίλους που απέκτησα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, με τους οποίους εκτός από την εξαιρετική συνεργασία που είχα, μου δόθηκε και η δυνατότητα για περαιτέρω εξέλιξη σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο. Ευχαριστώ, λοιπόν, θερμά το Δημήτρη Ζουράρη, τη Χριστίνα Πεντάρη, την Κυριακή Τζόκα, το Νικόλα Κατρίτση το Γιώργο Στέφα, την Elise Lorrinet, το Γιάννη Γιαννικόπουλο, την Ιωάννα Κυργιαλάνη, τη Δήμητρα Βάρσου και την Άννα Ανδρονοπούλου για την πολύτιμη στήριξή τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, Αύγουστος 2018

Μιχαήλ Πέππας



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Σύμφωνα με τις σύγχρονες περιβαλλοντικές τάσεις στον τομέα των οδικών μεταφορών, τις ευρωπαϊκές οδηγίες και τα πρότυπα ποιότητας καυσίμων, πραγματοποιείται προσθήκη βιοκαυσίμων στα καύσιμα των επίγειων μεταφορών. Ειδικότερα, βάσει του ευρωπαϊκού προτύπου EN 590 προβλέπεται η προσθήκη βιοντήζελ (FAME – Fatty Acid Methyl Esters) στο ντήζελ κίνησης σε ποσοστό έως 7% κ.ό. Η χημική σύσταση του βιοντήζελ (FAME) και ο υγροσκοπικός του χαρακτήρας το καθιστούν περισσότερο βιολογικά ενεργό και ως εκ τούτου τα μείγματά του με το ντήζελ κίνησης δύνανται να είναι περισσότερο επιρρεπή στη μικροβιακή επιμόλυνση. Έχουν καταγραφεί πολλά περιστατικά στην εφοδιαστική αλυσίδα του ντήζελ / βιοντήζελ που σχετίζονται με φραγές φίλτρων αλλά και εμφάνιση ρωγμών σε μεταλλικές δεξαμενές και έχουν συνδεθεί με την ανάπτυξη μικροοργανισμών στα εν λόγω συστήματα καυσίμων. Το φαινόμενο της βιο-υποβάθμισης του FAME και των μειγμάτων του με ντήζελ κίνησης φαίνεται να είναι εντονότερο σε εκτεταμένους χρόνους αποθήκευσης. Ως εκ τούτου, η μελέτη της σταθερότητας του βιοντήζελ σε συνθήκες μακράς αποθήκευσης σε συνδυασμό με την αποτελεσματική αντιμετώπιση των ανεπιθύμητων φαινομένων που προκύπτουν από τη μικροβιακή υποβάθμισή του αποτελούν φλέγοντα ζητήματα και απασχολούν έντονα τους εμπλεκόμενους της εφοδιαστικής αλυσίδας.

Βάσει των παραπάνω, στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σταθερότητα και στην πιθανή υπόβαθμιση των ποιοτικών παραμέτρων του βιοντήζελ και του μείγματος B7. Μελετήθηκε η εξέλιξη του φορτίου των αιώρουμένων σωματιδίων, καθώς και η οξειδωτική και μικροβιακή σταθερότητα, των εν λόγω καυσίμων έπειτα από την επιμόλυνσή τους με μικροβιακά επιβαρυμένη υδατική φάση σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα κατά την αποθήκευση. Ταυτόχρονα, εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης εμπορικής βιοκτόνου ουσίας (MBO), σε διαφορετικές χρονικές στιγμές του χρόνου αποθήκευσης και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, στις εξεταζόμενες παραμέτρους και αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητά της στην αντιμετώπιση της μικροβιακής επιμόλυνσης.

Ειδικότερα, η υλοποίηση της παραπάνω μελέτης πραγματοποιήθηκε με τη δημιουργία διαφορετικών μικροκόσμων που απαρτίζονταν από 150 mL φάσης καυσίμου (χωρίς – CWM, DWM και με βιοκτόνο – BTM) και 30 mL υδατικής φάσης (επιμολυσμένης – CWM, BTM και μη - DWM) με στόχο την προσομοίωση πραγματικών επιμολυσμένων συστημάτων και αποθηκεύτηκαν σε σταθερές συνθήκες για περίοδο έξι (6) μηνών. Το φορτίο των αιωρούμενων σωματιδίων προδριορίστηκε τόσο στην υδατική όσο και στην οργανική φάση των εξεταζόμενων μικρόκοσμων μέσω διήθησης (πορώδες φίλτρου 0,8μm) και η οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων εξετάστηκε μέσω της μεθόδου RSSOT. Πραγματοποιήθηκαν, επίσης, μετρήσεις για τον προσδιορισμό κύριων ποιοτικών παραμέτρων των καυσίμων, όπως ο αριθμός οξύτητας, το ιξώδες, η πυκνότητα και το περιεχόμενο θείου. Οι παραπάνω μετρήσεις έλαβαν χώρα σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα του χρόνου αποθήκευσης, ήτοι 15, 30, 90 και 180 ημέρες. Στο τέλος της αποθήκευσης, προσδιορίστηκε, επίσης, το μικροβιακό φορτίο της υδατικής φάσης των μικρόκοσμων μέσω της μεθόδου ASTM 7687-11, καθώς και η οξειδωτική σταθερότητα βάσει των μεθόδων EN 15751 και EN 14112 στη συσκευή Rancimat. Με το πέρασ του χρόνου αποθήκευσης, αξιολογήθηκε, επίσης, η προσθήκη ισχυρής συγκέντρωσης βιοκτόνου σε επιμολυσμένους μικρόκοσμους

που είχαν αποθηκευτεί στο ίδιο χρονικό διάστημα με στόχο την αντιμετώπιση της μικροβιακής ανάπτυξης. Έπειτα από την εφαρμογή της παραπάνω διορθωτικής ενέργειας, προσδιορίστηκε το φορτίο των αιωρούμενων σωματιδίων και στις δύο φάσεις, η οξειδωτική σταθερότητα, το μικροβιακό φορτίο και έγινε έλεγχος των παραπάνω βασικών ποιοτικών παραμέτρων.

Από την παραπάνω μελέτη παρατηρήθηκε ότι σε όλους τους μικρόκοσμους που εξετάστηκαν σημειώθηκε αύξηση του φορτίου τη υδατικής φάσης των αιωρούμενων σωματιδίων με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης. Ο μεγαλύτερος ρυθμός αύξησης καταγράφεται στην περίπτωση των επιμολυσμένων μικρόκοσμων απουσία βιοκτόνου, ακολουθούν οι μικρόκοσμοι με βιοκτόνο ενώ αξιόλογο φορτίο ανιχνεύθηκε και στους DWM κατά το τέλος της αποθήκευσης παρόλο που απουσίαζε η επιμολυσμένη υδατική φάση. Το μείγμα B7 φαίνεται να επηρεάζεται περισσότερο από την παρουσία της επιμολυσμένης φάσης σε σχέση με το FAME, καθώς καταγράφεται υψηλότερο φορτίο αιωρούμενων σωματιδίων και ενεργού μικροβιακού πληθυσμού στην υδατική φάση των αντίστοιχων μικρόκοσμων. Από την άλλη μεριά, το βιοντήζελ εμφανίζεται ως πιο ευνοϊκό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που παρατηρήθηκαν στους μικρόκοσμους με μη επιμολυσμένη φάση (DWM). Επίσης, η μικροβιακή επιμόλυνση οδηγεί στη ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών της φάσης καυσίμων, η οποία μάλιστα καταγράφεται από τις πρώτες κιάλας ημέρες αποθήκευσης. Η παρουσία του βιοκτόνου καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης φαίνεται να περιορίζει τη μικροβιακή ανάπτυξη, η οποία λαμβάνει χώρα στην υδατική φάση, και κατ' επέκταση το φορτίο των αιωρούμενων σωματιδίων στους μικρόκοσμους του B7 ενώ σχεδόν καμία θετική επίδραση δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση των αντίστοιχων του FAME. Όσον αφορά τις ποιοτικές παραμέτρους των υπό μελέτη καυσίμων, μικρές μεταβολές παρατηρήθηκαν στην οξειδωτική σταθερότητα ενώ υψηλή και σταδιακή αύξηση εμφάνισε ο αριθμός οξύτητας, ιδιαίτερα στην περίπτωση του FAME. Τέλος, υπό αμφισβήτηση τίθεται η αποτελεσματικότητα της προσθήκης βιοκτόνου ουσίας στο τέλος της αποθήκευσης, καθώς παρόλο που επιτεύχθηκε δραστική μείωση του μικροβιακού φορτίου στην υδατική φάση, η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων που κατακρατήθηκε από το φίλτρο τόσο στην υδατική όσο και στη φάση καυσίμου των εξεταζόμενων μικρόκοσμων δε μεταβλήθηκε.

**Λέξεις κλειδιά:** ντήζελ κίνησης, βιοκαύσιμα, βιοντήζελ, FAME, μακρά αποθήκευση, βιοκτόνα, μικροβιακή επιμόλυνση, οξειδωτική σταθερότητα, αριθμός οξύτητας, πυκνότητα, ιξώδες, περιεχόμενο θείο

## ABSTRACT

---

In accordance with the modern environmental trends, European guidelines, and fuel quality standards, biofuels are added to the conventional automotive fuels. More specifically, according to the European Standard EN 590, the introduction of biodiesel to the automotive diesel is permitted in the ratio of 7% v/v. Biodiesel is more susceptible to microbial contamination due to its chemical structure and hygroscopic nature. Due to the presence of microorganisms, many incidents associated with filter plugging and failures (cracks) in the fuel storage tanks have been reported in the fuel supply chain. The effects of biodeterioration are more intense during long term storage. Therefore, FAME's stability issues under long term storage conditions along with the effective measures that should be taken in order to deal with fuel biodeterioration are concerns for the stakeholders of the fuel supply chain.

Based on the above, in the terms of the current diploma thesis, the effect of long-term storage on the FAME and B7 fuel stability and deterioration was examined. The evolution of the particulate matter along with the fuel stability, either microbial or oxidation, was studied at predetermined time intervals during the storage period. In addition, the effect of a commercial biocide (MBO), in different time and concentrations, on the examined parameters was examined and it was evaluated if it could be an effective action for suppressing the microbial contamination.

More specifically, for the current study different microcosms, comprised of 150 mL of fuel phase (untreated – CWM, DWM and biocide treated – BTM) and 30 mL of aqueous phase (contaminated – CWM, BTM and non – DWM), were prepared in order to simulate a real contaminated fuel system and they were storage for a period of six (6) months. The particulate matter of either fuel or aqueous phase of the examined microcosms was determined through filtration (0.8  $\mu\text{m}$  filter porous size) and the oxidation stability was examined according to RSSOT method. In addition, some quality parameters, such as acid value, kinematic viscosity, density and sulfur content were also tested. The above measurements were carried out at predetermined time intervals, i.e. 15, 30, 90 and 180 days. At the end of storage period the viable microorganisms in the aqueous phase of the examined microcosms according to ASTM D7687-11 and fuel oxidation stability according to EN 15751 and EN 14112 in Rancimat device were also determined. Last but not least, also at the end of storage, there was an assessment of treating the contaminated microcosms with a shock dosing concentration of biocide, as a possible solution dealing with the contamination. After the treatment, the particulate matter in both phases in each microcosm, fuel oxidation stability, microbial growth in the water phase and some of the fuel quality parameters were determined.

According to the findings of the above study, an increase of the particulate matter contained in the aqueous phase was observed in all microcosms during the storage period. The highest values were reported in the untreated contaminated microcosms, then in treated ones while it is worth mentioned that a relative high concentration of particulates was detected in the microcosms with the non-contaminated aqueous phase. B7 blend was found to be more susceptible to microbial contamination, as there were reported the highest values both of the particulate matter and microbial growth. However,

biodiesel was more favorable substrate for the microbial activity found in the microcosms containing the non-contaminated water phase. In addition, contamination has led to a rapid – after some days of storage - increase of the fuel's total solids. The presence of the biocide in the B7 treated microcosms eliminated the microbial activity and the particulate matter while almost no biocidal effect was observed in the case of FAME. As far as the fuel quality properties concerned, the oxidation stability was slightly affected whereas a gradual increase of the acid value was reported, especially in the case of FAME. Lastly, the results obtained from the study of the shock treatment was doubtful due to the fact that although the microbial activity was suppressed, the particulate matter both in fuel and aqueous phase of the examined microcosms were remained slightly unaffected.

**Keywords:** diesel, biofuels, biodiesel, FAME, long-term storage, biocides, microbial contamination, oxidative stability, acid value, density, viscosity, sulfur content



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

Πρόλογος .....	i
Περίληψη .....	iii
Abstract .....	v
Ευρετήριο Πινάκων .....	xi
Ευρετήριο Σχημάτων .....	xiii
Ευρετήριο Εικόνων .....	xvii
Αρκτικόλεξα και Συντομογραφίες .....	xix
1 Θεωρητικό Μέρος .....	1
1.1 Εισαγωγή .....	1
1.2 Diesel Κίνησης .....	2
1.2.1 Γενικά .....	2
1.2.2 Προδιαγραφές Diesel Κίνησης .....	2
1.3 Θεσμικό πλαίσιο – Νομοθεσία .....	4
1.4 Biodiesel .....	5
1.4.1 Γενικά .....	5
1.4.2 Προδιαγραφές Βιοντίζελ .....	6
1.4.3 Παραγωγή .....	8
1.4.4 Επίδραση εισαγωγής βιοντίζελ σε κινητήρα ντίζελ .....	10
1.5 Οξειδωτική Σταθερότητα .....	14
1.5.1 Γενικά .....	14
1.5.2 Επιπτώσεις .....	15
1.5.3 Μέθοδοι προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας .....	15
1.6 Ανάπτυξη Μικροβιακού Φορτίου .....	17
1.6.1 Γενικά .....	17
1.6.2 Επιπτώσεις .....	20
1.6.3 Οικονομική σημασία – Ένα συμβάν της ελληνικής βιομηχανίας .....	22
1.6.4 Αντιμετώπιση .....	24
1.6.5 Μέθοδοι ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου .....	25
1.7 Αποθήκευση και Μεταφορά .....	27
2 Πειραματικό Μέρος .....	31

2.1	Καύσιμα Βάσης.....	31
2.1.1	Διυλιστηριακό Ντίζελ .....	31
2.1.2	Ανανεώσιμο Υποκατάστατο - FAME.....	31
2.1.3	Μείγμα Β7.....	33
2.2	Μεθοδολογία.....	34
2.3	Μικροβιακή Σταθερότητα .....	35
2.3.1	Μέθοδος προσδιορισμού της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) – [ASTM D7687 – 11]..	36
2.3.2	Τεχνική διήθησης σωματιδίων .....	37
2.4	Μελέτη Οξειδωτικής Σταθερότητας .....	41
2.4.1	Μέθοδος ASTM D 7545 - RSSOT (PetroOxy).....	41
2.4.2	Μέθοδος Rancimat - EN 15751 – EN 14112 .....	43
2.5	Αριθμός Οξύτητας.....	46
2.6	Πυκνότητα και Ιξώδες .....	47
2.7	Προσδιορισμός περιεχόμενου θείου .....	49
3	Αποτελέσματα .....	51
3.1	Μελέτη της Μικροβιακής Σταθερότητας .....	51
3.1.1	Εξέλιξη της μικροβιακής σταθερότητας κατά την αποθήκευση.....	51
3.1.2	Προσδιορισμός του Μικροβιακού Φορτίου κατόπιν διορθωτικής ενέργειας στο τέλος της αποθήκευσης .....	62
3.2	Μελέτη της Οξειδωτικής Σταθερότητας .....	69
3.2.1	Εξέλιξη της οξειδωτικής σταθερότητας κατά την αποθήκευση .....	69
3.2.2	Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας κατόπιν διορθωτικής ενέργειας στο τέλος της αποθήκευσης .....	74
3.3	Μελέτη των Βασικών Ιδιοτήτων.....	76
3.3.1	Εξέλιξη βασικών ιδιοτήτων κατά την αποθήκευση .....	76
3.3.2	Προσδιορισμός των βασικών ιδιοτήτων κατόπιν διορθωτικής ενέργειας στο τέλος της αποθήκευσης .....	79
4	Συμπεράσματα .....	81
5	Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα .....	85
	Βιβλιογραφία .....	87
	Παράρτημα 1 .....	91
	Φωτογραφικό υλικό μικροβιακής ανάπτυξης των μικροκόσμων .....	91
	15 ημέρες αποθήκευσης.....	91
	30 ημέρες αποθήκευσης.....	92

90 ημέρες αποθήκευσης.....	93
180 ημέρες αποθήκευσης.....	94
Διορθωτική δράση με χρήση 1000ppm (mg/l) βιοκτόνου .....	96
Παράρτημα 2 .....	99
Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους .....	99
Έναρξη του χρόνου αποθήκευσης.....	99
15 ημέρες αποθήκευσης.....	99
30 ημέρες αποθήκευσης.....	99
90 ημέρες αποθήκευσης.....	100
180 ημέρες αποθήκευσης.....	100
Διορθωτική δράση με χρήση 1000ppm (mg/l) βιοκτόνου .....	101
Παράρτημα 3 .....	103
Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR .....	103



## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

---

Πίνακας 1-1: Προδραγραφές Diesel της ελληνικής αγοράς [3].	3
Πίνακας 1-2: Αριθμός ατόμων άνθρακα και ακόρεστων δεσμών λιπαρών οξέων του βιοντήζελ.	5
Πίνακας 1-3: Προδιαγραφές βιοντήζελ σύμφωνα με το EN 14214:2014 [14].	7
Πίνακας 1-4: Επιλεγμένα είδη βακτηρίων, ζυμομύκητων και νηματοειδών μυκήτων που εντοπίστηκαν σε συστήματα καυσίμων.	19
Πίνακας 1-5: Προτυποποιημένες μέθοδοι εξέτασης μικροβιακής ανάπτυξης σε συστήματα ντήζελ από τον οργανισμό ASTM (πηγή astm.org).	26
Πίνακας 2-1: Ιδιότητες του συμβατικού ντήζελ αναφοράς.	31
Πίνακας 2-2: Ιδιότητες του FAME αναφοράς.	32
Πίνακας 2-3: Σύσταση σε λιπαρά οξέα του βιοντήζελ αναφοράς.	32
Πίνακας 2-4: Ιδιότητες του B7 αναφοράς.	33
Πίνακας 2-5: Πλήθος μικρόκοσμων ανά εξεταζόμενο καύσιμο και χρονικό διάστημα αποθήκευσης.	35
Πίνακας 2-6: Εκτίμηση του επιπέδου της μικροβιακής μόλυνσης σε pg ATP/mL βάσει των προτεινόμενων ορίων εμπορικού κιτ [53]	37
Πίνακας 3-1: Συγκριτικός πίνακας μικροβιακής δραστηριότητας για διαφορετικές εφαρμογές βιοκτόνου στις 180 ημέρες αποθήκευσης.	69
Πίνακας 3-2: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων που εξετάστηκαν.	76
Πίνακας 3-3: Περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων που εξετάστηκαν.	79
Πίνακας 0-1: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων κατά την έναρξη του χρόνου αποθήκευσης.	99
Πίνακας 0-2: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων μετά από 15 ημέρες αποθήκευσης.	99
Πίνακας 0-3: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων μετά από 30 ημέρες αποθήκευσης.	99
Πίνακας 0-4: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων μετά από 90 ημέρες αποθήκευσης.	100
Πίνακας 0-5: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων μετά από 180 ημέρες αποθήκευσης.	100
Πίνακας 0-6: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων κατόπιν διορθωτικής δράσης.	101



## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

---

Σχήμα 1-1: Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ ανά τομέα του κλάδου μεταφορών (πηγή: Ευρωπαϊκή Επιτροπή [8]).	5
Σχήμα 1-2: Δομή τριών κύριων ακόρεστων μεθυλεστέρων του βιοντίζελ.	6
Σχήμα 1-3: Παραγωγή βιοντίζελ μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης, απλοποιημένο διάγραμμα [63].	8
Σχήμα 1-4: Διαγραμματική απεικόνιση της αντίδρασης μετεστεροποίησης τριακυλογλυκερόλης με αλκοόλη [12].	9
Σχήμα 1-5: Διάγραμμα ροής της βιομηχανικής παραγωγής βιοντίζελ [15] [16].	9
Σχήμα 1-6: Συγκριτικός πίνακας διαφόρων ιδιοτήτων συμβατικού ντίζελ και βιοντίζελ.	10
Σχήμα 1-7: Διάγραμμα μεταβολών στις εκπομπές Οξειδίων του Αζώτου (NOx), Αιωρούμενων Σωματιδίων (PM), Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO) και Υδρογονανθράκων (HC), ανάλογα με το ποσοστό υποκατάστασης του ντίζελ από βιοντίζελ [17].	10
Σχήμα 1-8: Διαγράμματα σύγκρισης μεθόδων Rancimat και RSSOT [30].	17
Σχήμα 1-9: Βιοαποδόμηση του συμβατικού Diesel (D), μεθυλεστέρων κραμβελαιίου (RME) και αιθυλεστέρων κραμβελαιίου (REE) [32].	18
Σχήμα 1-10: Βιοδιάβρωση (MIC) σε πυθμένα δεξαμενής λόγω βακτηρίων τύπου SRB [37] και σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού βιο-αποδόμησης της μεταλλικής επιφάνειας [39] [40].	22
Σχήμα 1-11: Παράδειγμα εφοδιαστικής αλυσίδας ντίζελ κίνησης [πηγή: <a href="http://www.exciserates.avalara.com">www.exciserates.avalara.com</a> ].	29
Σχήμα 1-12: Σχεδιασμός υπόγειας δεξαμενής αποθήκευσης πρατηρίου καυσίμων [πηγή: <a href="http://www.kiwimill.com">www.kiwimill.com</a> ].	30
Σχήμα 2-1: Πειραματική διάταξη διήθησης μικροσωματιδίων.	39
Σχήμα 2-2: Ανάλυση γραμμικότητας μεθόδου προσδιορισμού σωματιδίων (50 - 600 ppm).	40
Σχήμα 2-3: Ανάλυση γραμμικότητας μεθόδου προσδιορισμού σωματιδίων (50 - 2700 ppm).	41
Σχήμα 2-4: Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy (1. Μηχανισμός ξεκλειδώματος καλύμματος, 2. Προστατευτικό κάλυμμα, 3. Καπάκι θαλάμου πίεσης, 4. Έξοδος οξυγόνου, 5. Παροχή οξυγόνου, 6. Παρέμβυσμα, 7. Υποδοχέας δείγματος, 8. Κλείδωμα ασφαλείας, 9. Οθόνη και πλήκτρα λειτουργίας) [πηγή: ASTM D 7545].	42
Σχήμα 2-5: Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT [62].	43
Σχήμα 2-6: Διαγραμματική απεικόνιση της συσκευής Rancimat (1. Φίλτρο αέρα, 2. Αντλία διαφράγματος με ρυθμιστή ροής, 3. Δοχείο αντίδρασης, 4. Δοχείο μέτρησης, 5. Ηλεκτρόδιο, 6. Διάταξη μέτρησης/καταγραφής, 7. Ανορθωτής θυρίστορ και θερμομέτρο, 8. Μπλοκ θέρμανσης) [πηγή: EN 15751].	44
Σχήμα 2-7: Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή Rancimat με αυτόματο υπολογισμό.	44
Σχήμα 2-8: Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή Rancimat με χειροκίνητο υπολογισμό.	45
Σχήμα 2-9: Κελί μέτρησης ιξώδους του Stabinger SVM 3000 [54].	48
Σχήμα 3-1: Εξέλιξη του σωματιδιακού φορτίου στην υδατική φάση των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.	51

Σχήμα 3-2: Εξέλιξη του σωματιδιακού φορτίου στη φάση καυσίμου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης. ....	53
Σχήμα 3-3: Εξέλιξη του σωματιδιακού φορτίου στην υδατική φάση των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης. ....	54
Σχήμα 3-4: Εξέλιξη του σωματιδιακού φορτίου στη φάση καυσίμου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης. ....	55
Σχήμα 3-5: Εξέλιξη του ολικού σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.....	56
Σχήμα 3-6: Εξέλιξη του ολικού σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης. ....	57
Σχήμα 3-7: Εξέλιξη του σχηματισμού βιοφίλμ των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης. ....	59
Σχήμα 3-8: Εξέλιξη του σχηματισμού βιοφίλμ των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης. ....	60
Σχήμα 3-9: Προσδιορισμός της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) της υδατικής φάσης των μικρόκοσμων κατά το πέρας του χρόνου αποθήκευσης. ....	62
Σχήμα 3-10: Προσδιορισμός του σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με FAME κατόπιν διορθωτικής δράσης. ....	63
Σχήμα 3-11: Προσδιορισμός του σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με B7 κατόπιν διορθωτικής δράσης.....	64
Σχήμα 3-12: Προσδιορισμός του ολικού σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με FAME κατόπιν διορθωτικής δράσης. ....	65
Σχήμα 3-13: Προσδιορισμός του ολικού σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με B7 κατόπιν διορθωτικής δράσης. ....	65
Σχήμα 3-14: Όγκος βιοφίλμ κατόπιν διορθωτικής δράσης. ....	66
Σχήμα 3-15: Προσδιορισμός της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) της υδατικής φάσης των μικρόκοσμων κατόπιν διορθωτικής δράσης. ....	68
Σχήμα 3-16: Εξέλιξη της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης, κατά τη μέθοδο ASTM D7545. ....	70
Σχήμα 3-17: Εξέλιξη της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης, κατά τη μέθοδο ASTM D7545.....	71
Σχήμα 3-18: Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 180 ημέρες αποθήκευσης, κατά τη μέθοδο EN 14112.....	72
Σχήμα 3-19: Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 180 ημέρες αποθήκευσης, κατά τη μέθοδο EN 15751. ....	73
Σχήμα 3-20: Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων κατόπιν διορθωτικής δράσης, κατά τη μέθοδο ASTM D7545. ....	74
Σχήμα 3-21: Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων κατόπιν διορθωτικής δράσης, κατά τη μέθοδο EN 14112/15751. ....	75
Σχήμα 3-22: Εξέλιξη του αριθμού οζύτητας της φάσης καυσίμου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης. ....	77
Σχήμα 3-23: Εξέλιξη του αριθμού οζύτητας της φάσης καυσίμου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης. ....	78



Σχήμα 3-24: Προσδιορισμός του αριθμού οξύτητας της φάσης καυσίμου των μικρόκοσμων κατόπιν διορθωτικής δράσης. ....	80
Σχήμα 0-1: Φασματοσκοπία FTIR σε μικρόκοσμους FAME στο τέλος της αποθήκευσης.....	103
Σχήμα 0-2: Φασματοσκοπία FTIR σε μικρόκοσμους FAME στο τέλος της αποθήκευσης, έμφαση στα 1740 1/cm.....	104
Σχήμα 0-3: Φασματοσκοπία FTIR σε μικρόκοσμους B7 στο τέλος της αποθήκευσης.....	104
Σχήμα 0-4: Φασματοσκοπία FTIR σε μικρόκοσμους B7 στο τέλος της αποθήκευσης, έμφαση στα 1740 1/cm.....	105



## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

---

Εικόνα 1-1: Διάβρωση του λιπαντικού σε κινητήρα εσωτερική καύσης λόγω της χρήσης biodiesel [23].	14
Εικόνα 1-2: Μικροβιακές αποθέσεις σε φίλτρο αντλίας καυσίμου.....	21
Εικόνα 1-3: Σχηματισμός βιοφίλμ και ιζήματος σε επιμολυσμένο δείγμα diesel [40].	21
Εικόνα 1-4: Προβλήματα ηλεκτροχημικής βιοδιάβρωσης που οφείλεται στην ύπαρξη μικροοργανισμών σε εναλλάκτες θερμότητας του διυλιστηρίου της Motor Oil Hellas στην Κόρινθο, Ελλάδα. ....	23
Εικόνα 1-5: Διάβρωση διαφόρων εξαρτημάτων του συστήματος διακίνησης και αποθήκευσης biodiesel.....	28
Εικόνα 2-1: Φωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ATP. ....	37
Εικόνα 2-2: Stabinger Viscometer SVM 3000. ....	47
Εικόνα 3-1: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 180 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	57
Εικόνα 3-2: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 180 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	58
Εικόνα 3-3: Προσκόλληση μικροβιακού συσσωματώματος στα τοιχώματα διαχωριστικής φιάλης (FAME CWM - αριστερά), κατακράτηση υγρασίας εντός της φάσης καυσίμου (FAME BTM - δεξιά).....	58
Εικόνα 3-4: Μικρόκοσμοι CWM με B7 κατόπιν διορθωτικής δράσης. ....	67
Εικόνα 0-1: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 15 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	91
Εικόνα 0-2: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 15 ημερών (CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	91
Εικόνα 0-3: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 30 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	92
Εικόνα 0-4: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 30 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	92
Εικόνα 0-5: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 90 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	93
Εικόνα 0-6: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 90 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	93
Εικόνα 0-7: Προσκόλληση μικροβιακών συσσωματωμάτων στα τοιχώματα διαχωριστικής φιάλης (CWM B7). ....	94
Εικόνα 0-8: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 180 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	94
Εικόνα 0-9: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 180 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	95
Εικόνα 0-10: Προσκόλληση μικροβιακού συσσωματώματος στα τοιχώματα διαχωριστικής φιάλης (FAME CWM - αριστερά), κατακράτηση υγρασίας εντός της φάσης καυσίμου (FAME BTM - δεξιά).....	95
Εικόνα 0-11: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από διορθωτική δράση (DWM και CWM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα). ....	96
Εικόνα 0-12: Κατακράτηση υγρασίας εντός της φάσης καυσίμου FAME κατόπιν διορθωτικής δράσης..	97
Εικόνα 0-13: Μικρόκοσμοι CWM με B7 κατόπιν διορθωτικής δράσης. ....	97

Εικόνα 0-14: Θολή όψη μικροβιακά επιμολυσμένου FAME κατόπιν διορθωτικής δράσης ..... 98

## ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

---

<b>ASTM</b>	American Society of Testing and Materials
<b>ATP</b>	Adenosine triphosphate
<b>BTM</b>	Biocide Treated Microcosms
<b>BXX</b>	FAME/Diesel Blend - (XX% v/v FAME)
<b>CEN</b>	Comité Européen de Normalisation (European Committee for Standardization)
<b>CFPP</b>	Cold Filter Plugging Point
<b>CFU</b>	Colony Forming Units
<b>CONCAWE</b>	Conservation of Clean Air and Water in Europe
<b>CWM</b>	Contaminated Water Microcosms
<b>DPF</b>	Diesel Particulate Filter
<b>DWM</b>	Distilled Water Microcosms
<b>EGR</b>	Exhaust Gas Recirculation
<b>EN</b>	Norme Européenne - (European Standard)
<b>FAEE</b>	Fatty Acid Ethyl Esters
<b>FAME</b>	Fatty Acid Methyl Esters
<b>FFA</b>	Free Fatty Acids
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<b>HC</b>	Hydrocarbons
<b>IATA</b>	International Air Transport Association
<b>IP</b>	Induction Per
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>JP</b>	Jet Propellant
<b>MIC</b>	Microbially Induced Corrosion
<b>PAH</b>	Polycyclic Aromatic Hydrocarbo
<b>RM</b>	Reference Microcosms
<b>RSSOT</b>	Rapid Small-Scale Oxidation Test
<b>ULSD</b>	Ultra Low Sulphur Diesel
<b>VOC</b>	Volatile Organic Compounds
<b>Η.Π.Α.</b>	Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής
<b>Υ.Φ.</b>	Υδατική Φάση
<b>Φ.Κ.</b>	Φάση Καυσίμου



# 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το φαινόμενο της μικροβιακής ανάπτυξης σε πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είχε ήδη παρατηρηθεί από τα τέλη του 19ου αιώνα. Το πρόβλημα, όμως, θεωρήθηκε κρίσιμο όταν εμφανίστηκε σε αεροπορικό καύσιμο τύπου JP-4, κατά τα μέσα της δεκαετίας του 1950, και οδήγησε στην πτώση ενός αεροσκάφους B-52 της πολεμικής αεροπορίας των Η.Π.Α., λόγω της απόφραξης των φίλτρων παροχής καυσίμου στον κινητήρα του αεροσκάφους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται το φαινόμενο της ποιοτικής υποβάθμισης του πετρελαίου κίνησης λόγω της ανάπτυξης μικροβίων, η οποία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την εισαγωγή του βιοντήζελ στο συμβατικό καύσιμο.

Το φαινόμενο της μικροβιακής ανάπτυξης στα πετρελαϊκά προϊόντα παρατηρείται κυρίως κατά την επαφή αυτών με υδατικές φάσεις. Κατά την διύλιση του αργού πετρελαίου, οι υψηλές θερμοκρασίες δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Στην μετέπειτα πορεία των προϊόντων στην εφοδιαστική αλυσίδα, όμως, είναι πιθανή η ύπαρξη νερού, εφόσον οι δεξαμενές αποθήκευσης δεν είναι αεροστεγείς, οπότε και μπορεί να υπάρξει συμπύκνωση υδρατμών, είτε και απευθείας εισαγωγή νερού (π.χ. υετός) από κάποια οπή. Επιπρόσθετα, κατά την πλήρη απομάκρυνση των προϊόντων από μία δεξαμενή ή από κάποιο βυτιοφόρο όχημα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό για την πλύση του αποθηκευτικού χώρου.

Με αυτόν τον τρόπο, νερό αλλά και διάφορα άλλα σωματίδια όπως σκόνη, που περιέχουν μικροοργανισμούς μπορούν να έρθουν σε άμεση επαφή με το προϊόν. Κατ' επέκταση, γνωρίζοντας ότι οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες με αριθμό ανθράκων από 10 έως 18 (μεσαία κλάσματα - καύσιμα αεροπορίας και ντήζελ) μπορούν άμεσα να αξιοποιηθούν από τους μικροοργανισμούς προς ανάπτυξή τους, ευνοείται η τελευταία και κατά συνέπεια η υποβάθμιση του καυσίμου. Τα κύρια αποτελέσματα αυτής της δραστηριότητας είναι η δημιουργία μη διαλυτών σωματιδίων εντός του προϊόντος, τα οποία μετέπειτα μπορούν να οδηγήσουν στη φραγή φίλτρων και σωληνώσεων στο υπόλοιπο σύστημα διανομής των προϊόντων, όπως και η φθορά σωληνώσεων, δεξαμενών και αλλού μηχανολογικού εξοπλισμού λόγω φαινομένων ηλεκτροχημικής βιο-διάβρωσης (MIC – Microbiologically Induced Corrosion).

Λόγω των παραπάνω, το φαινόμενο της μικροβιακής ανάπτυξης σε πετρελαϊκά προϊόντα είναι επιθυμητό να ελέγχεται, και κυρίως να προλαμβάνεται, διότι οδηγεί σε αύξηση κόστους για την επισκευή των βλαβών που μπορεί να προκαλέσει στον μηχανολογικό εξοπλισμό, αλλά και σε περιβαλλοντικές καταστροφές, όπως για παράδειγμα ένα φαινόμενο διαρροής μιας δεξαμενής αποθήκευσης καυσίμου. Θεωρείται, λοιπόν, σκόπιμο να μελετηθεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε συνάρτηση του χρόνου αποθήκευσης προκειμένου να μπορούν να ληφθούν και τα αντίστοιχα μέτρα προλήψης και αντιμετώπισης [1].

## 1.2 DIESEL ΚΙΝΗΣΗΣ

### 1.2.1 Γενικά

Το πετρέλαιο diesel, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης όπου η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Οι κινητήρες αυτοί ονομάζονται κινητήρες diesel από το όνομα του γερμανού Ρούντολφ Ντίζελ που πρώτος κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία τον πρώτο κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση. Από τους κινητήρες στους οποίους χρησιμοποιείται το καύσιμο, οφείλει και την ονομασία του. Η άλλη κύρια χρήση του είναι ως καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης (καλοριφέρ) ή σε θερμάστρες πετρελαίου.

Τύποι πετρελαίων Ελληνικής αγοράς είναι οι παρακάτω:

- πετρέλαιο κίνησης
- πετρέλαιο θέρμανσης
- πετρέλαιο εφοδιασμού πλοίων

Το καύσιμο diesel συνήθως είναι επιρρεπές σε μικροβιακή ανάπτυξη όταν αυτό έχει υποκατασταθεί μερικώς από κάποια ποσότητα βιοντίζελ. Προς το παρόν η υποκατάσταση αυτή λαμβάνει χώρα, για τα ελληνικά δεδομένα, μόνο στο καύσιμο diesel κίνησης που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης των χερσαίων οχημάτων κυρίως, οπότε και η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται σε αυτό.

Το πετρέλαιο κίνησης που προορίζεται για χρήση σε ντίζελοκινητήρες έχει σημαντικά αυστηρότερες προδιαγραφές από το πετρέλαιο θέρμανσης, ιδιαίτερα στην πυκνότητα και τον αριθμό κετανίου, λόγω της φύσης της εφαρμογής για την οποία προορίζεται. Οι σύγχρονοι κινητήρες diesel αποτελούνται από σύνθετο μηχανολογικό εξοπλισμό υψηλής ακρίβειας οπότε και τα ποσοστά αστοχίας λόγω χρήσης καυσίμου διαφορετικό από αυτό για το οποίο έγινε ο σχεδιασμός του συστήματος, είναι αρκετά υψηλά. Επίσης το πετρέλαιο κίνησης έχει σημαντικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο από το πετρέλαιο θέρμανσης. Για την αποφυγή της νοθείας προστίθεται στο πετρέλαιο θέρμανσης ο ιχνηθέτης solvent yellow 124 (Euromarker) καθώς και κόκκινη χρωστική, ενώ στο πετρέλαιο ναυτιλίας προστίθεται ο ιχνηθέτης κινιζαρίνη και μαύρο χρώμα [2]. Το πετρέλαιο κίνησης έχει το φυσικό του χρώμα και δεν περιέχει ιχνηθέτη, εφόσον αποτελεί και το προϊόν με την πιο υψηλή τιμή από τα παραπάνω.

### 1.2.2 Προδιαγραφές Diesel Κίνησης

Τα ντίζελ είναι σύνθετα μείγματα υδρογονανθράκων που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil (ενδιάμεσα διυλιστηριακά προϊόντα για την παραγωγή ντίζελ), έτσι ώστε το τελικό ντίζελ να ικανοποιεί τις αντίστοιχες επιθυμητές προδιαγραφές. Οι τελευταίες, λόγω της χρήσης του Diesel κίνησης σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, αλλά και της σύγχρονες περιβαλλοντικές ανησυχίες που κυριαρχούν, είναι αρκετά περιοριστικές για τα προϊόντα που εξέρχονται του διυλιστηρίου, και περιγράφονται από το EN 590. Οι προδιαγραφές του ντίζελ κίνησης της ελληνικής αγοράς περιγράφονται στον Πίνακα 1-1.



Πίνακας 1-1: Προδραγμαφές Diesel της ελληνικής αγοράς [3].

Ιδιότητες	Τιμή	Μέθοδος Ελέγχου
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	820.0 - 845.0	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Σημείο Ανάφλεξης (°C) ελάχ.	55.0	EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε Θείο (mg/kg) μέγ.	10.0	EN ISO 20846 - EN ISO 20884
<b>Απόσταξη (% κ.ό.)</b>		
Απόσταγμα στους 250 °C μέγ.	65.0	EN ISO 3405
Απόσταγμα στους 350 °C ελάχ.	85.0	
Απόσταγμα στο 95% μέγ.	360.0	
<b>Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (°C) μέγ.</b>		
α. 1/10 ως 15/3	-5	EN 116
β. 16/3 ως 30/9	5	
Κινηματικό ιξώδες (cSt, 40 °C)	2.00 - 4.50	EN ISO 3104
Περιεκτικότητα σε Νερό (mg/kg) μέγ.	200	EN ISO 12937
Συνολική Επιμόλυνση (mg/kg) μέγ.	24	EN 12662
Εξανθράκωμα micro method (% m/m) μέγ.	0.30	EN ISO 10370
Τέφρα (% κ.β.) μέγ.	0.010	EN ISO 6245
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3 h στους 50 °C) μέγ.	Κλάση 1	EN ISO 2160
Αριθμός Κετανίου ελάχ.	51.0	EN ISO 5165 - EN 15195
Δείκτης Κετανίου ελάχ.	46.0	EN ISO 4264
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (% m/m) μέγ.	8.0	EN 12916
Λιπαντική Ικανότητα (WSD 1.4, 60 °C) μέγ.	460	EN ISO 12156
<b>Αντοχή στην Οξειδωση</b>		
(g/m <sup>3</sup> ) μεγ.	25	EN ISO 12205
(h) ελάχ.	20	EN 15751
Περιεκτικότητα σε Μεθυλεστέρες (% κ.ό.) μέγ.	7.0	EN 14078

Παρατηρείται ότι ορίζεται η μερική υποκατάσταση το συμβατικού diesel από την διύλιση του αργού πετρελαίου από μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME - Fatty Acid Methyl Esters), σε ποσοστό μέχρι 7% v/v, προσδίδοντας έτσι στο τελικό προϊόν ένα προφίλ πιο φιλικό προς το περιβάλλον. Ένα προϊόν το οποίο περιέχει FAME είναι το επονομαζόμενο Biodiesel, το οποίο χρησιμοποιείται και στην ελληνική αγορά σήμερα. Λόγω της φύσης αυτού του προϊόντος, για την οποία θα γίνει λόγος στη συνέχεια, το τελικό Diesel κίνησης που υπάγεται στο παραπάνω πρότυπο, είναι πιο ευάλωτο σε φαινόμενα μικροβιακής ανάπτυξης. Επίσης, τα τελευταία χρόνια κυριαρχεί μία πολιτική μείωσης της περιεκτικότητας του ντήζελ κίνησης σε θειούχες ενώσεις, το οποίο αποτυπώνεται και στο ανώτερο όριο των 10ppm (ULSD – Ultra Low Sulfur Diesel) που επιβάλλει το πρότυπο. Κατά την αποθείωση των gasoils εντός του διυλιστηρίου, για την παραγωγή ντήζελ πολύ χαμηλού θείου, απομακρύνονται και διάφορες

ενώσεις φαινολικού τύπου που προηγουμένως υπήρχαν [4]. Τέτοιου τύπου ενώσεις έχουν αντιμικροβιακή δράση, οπότε και απουσία αυτών συντελεί στην επιδεκτικότητα του ντήζελ κίνησης για μικροβιακή ανάπτυξη [5] [6].

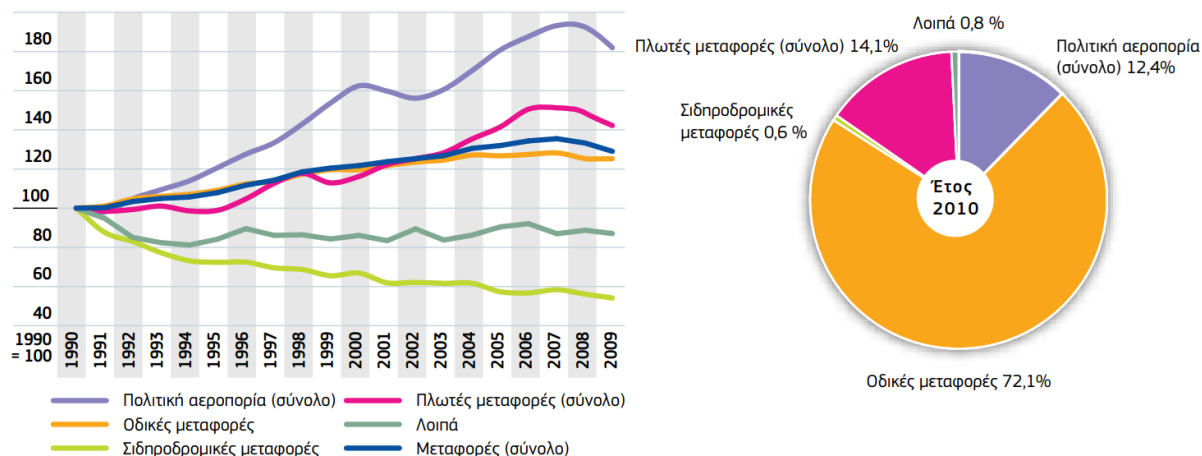
### 1.3 ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ – ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Οι τρέχουσες ευρωπαϊκές και παγκόσμιες πολιτικές σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και η ταυτόχρονη αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας κατά περίπου 5% ετησίως, με το 33% αυτής της ενέργειας να καταναλώνεται από τον τομέα των μεταφορών, συμβάλλουν στην ανάγκη ανάπτυξης και χρήσης ανανεώσιμων υποκατάστατων του ορυκτού πετρελαίου και των παραγώγων του. Στον τομέα των μεταφορών, σχετικά με το καύσιμο που χρησιμοποιείται, προωθείται η χρήση των βιοκαυσίμων με βάση οικονομικά, κοινωνικά, αλλά και περιβαλλοντικά κριτήρια [7]. Η Ευρωπαϊκή Ένωση βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στα ορυκτά καύσιμα, ως πηγή ενέργειας για τον κλάδο των μεταφορών. Τα καύσιμα με βάση το πετρέλαιο καλύπτουν σχεδόν το 96 % της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας του κλάδου, ενώ οι δεστικές μεταφορές καταναλώνουν το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας που χρησιμοποιείται από όλα τα μέσα μεταφοράς. Σύμφωνα με τα τελευταία στοιχεία, οι οδικές μεταφορές, ως το σημαντικότερο μέσο μεταφοράς, ευθύνονται για το μεγαλύτερο ποσοστό της ρύπανσης που παράγει ο κλάδος μεταφορών, δηλαδή σχεδόν το 72 % των συνολικών εκπομπών CO<sub>2</sub>, τα δε επιβατικά αυτοκίνητα ευθύνονται σχεδόν για τα δύο τρίτα των εν λόγω εκπομπών. Οι υπόλοιποι κλάδοι ρυπαίνουν σε χαμηλότερο βαθμό. Η ναυτιλία και οι αεροπορικές μεταφορές ευθύνονται για το 14 % και το 13 % αντίστοιχα, η δε εσωτερική ναυσιπλοΐα για το 2 %. Ο σιδηρόδρομος ρυπαίνει λιγότερο από κάθε άλλο μέσο μεταφοράς, καθώς ευθύνεται για ποσοστό μικρότερο του 1 % των παραγόμενων ρύπων (στοιχεία από EUROPA.EU [8]).

Σύμφωνα με τις Οδηγίες 2009/28 και 2009/30 [9] οι στόχοι για το έτος 2020 είναι αφενός μεν το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών να αποτελεί το 10% της συνολικής ενέργειας που απαιτείται, ενώ παράλληλα να υπάρξει μείωση κατά 6% των αερίων του θερμοκηπίου οφείλονται στον τομέα των μεταφορών, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Οι πιο πρόσφατες εξελίξεις μάλιστα, αναφορικά με την χρήση των βιοκαυσίμων, κάνουν λόγο για περιορισμό στο 5% έως το 2020 του ποσοστού των βασιζόμενων σε διατροφικές καλλιέργειες βιοκαυσίμων. Στόχος της τελευταίας απόφασης είναι η προώθηση της ανάπτυξης βιοκαυσίμων δεύτερης, και τρίτης γενιάς στη συνέχεια, τα οποία δεν προέρχονται και αλληλεπιδρούν με προϊόντα της τροφικής αλυσίδας, και προέρχονται κατά κύριο λόγο από υλικά τα οποία προηγουμένως θεωρούνταν απόβλητα ή μη αξιοποιήσιμα [10].

Οι ανάγκες σε καύσιμα diesel αυξάνονται με ρυθμό τέτοιο που αναμένεται μέχρι το 2040, να είναι κατά 85% μεγαλύτερες. Για αυτό το λόγο η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό την ανάπτυξη της χρήσης του βιοντήζελ, σε σχέση με τα υπόλοιπα βιοκαύσιμα, καθώς η Ευρώπη για τα σημερινά δεδομένα υπολείπεται στην παραγωγή Ντήζελ. Η μέγιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ στο ντήζελ κίνησης είναι της τάξης του 7% (κ.ό.), ενώ αναμένεται να υπάρξει αύξηση αυτού του ποσοστού με στόχο την περαιτέρω μείωση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα από τον τομέα των μεταφορών. Το παραπάνω, επισημαίνεται και στην Οδηγία 2009/30 [9]: “Προκειμένου να διευκολυνθεί η αποτελεσματική εμπορία βιοκαυσίμων, η CEN (Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης) παροτρύνεται να συνεχίσει να εργάζεται με ταχείς ρυθμούς για ένα πρότυπο που θα επιτρέπει την προσθήκη στο ντήζελ

συστατικών βιοκαυσίμων σε μεγαλύτερα ποσοστά και, ιδίως, την ανάπτυξη ενός προτύπου για το «B10», σηματοδοτώντας μία τάση για αύξηση του ποσοστού του βιοντήζελ στο ντήζελ κίνησης στο 10% κατ' όγκο. Στο Σχήμα 1-1 δίδεται διαγραμματικά η συνολική εικόνα των μεταφορών της Ευρωπαϊκής Ένωσης [11].



Σχήμα 1-1: Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ ανά τομέα του κλάδου μεταφορών (πηγή: Ευρωπαϊκή Επιτροπή [8]).

## 1.4 BIODIESEL

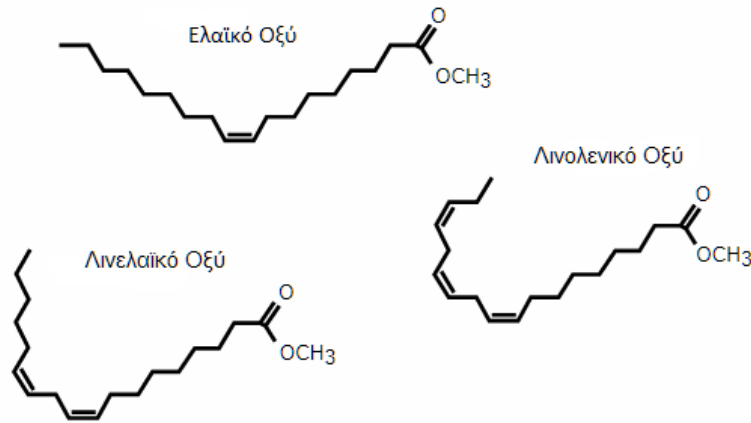
### 1.4.1 Γενικά

Το βιοντήζελ είναι ένα εναλλακτικό καύσιμο, συμβατό με το ντήζελ, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε αυτούσιο, είτε σε μείγματα με το συμβατικό ντήζελ για τις ίδιες εφαρμογές, χωρίς κάποια ιδιαίτερη μορφοποίηση του μηχανολογικού εξοπλισμού που χρησιμοποιείται. Αποτελεί ένα ασφαλές εναλλακτικό καύσιμο για τους κινητήρες εσωτερικής καύσης, βιοαποικοδομήσιμο, ανανεώσιμο, μη τοξικό, και φιλικό προς το περιβάλλον [12]. Κύρια συστατικά του είναι ένα μείγμα μόνο-αλκυλοεστέρων λιπαρών οξέων διαφόρων λιπιδίων γεωργικής ή ζωικής προέλευσης, με μήκος αλυσίδας από 14 έως 22 άτομα άνθρακα, κατά μέσο όρο. Η παρουσία ακόρεστων ενώσεων, όπως το λινελαϊκό και το λινολενικό οξύ, που περιέχονται σε έλαια φυτικής προέλευσης και χρησιμοποιημένα τηγανέλαια, δημιουργούν υποψίες για χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα του υλικού. Στον Πίνακα 1-2 παρουσιάζεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα και δεσμών διαφόρων λιπαρών οξέων που συμπεριλαμβάνονται στην σύσταση του βιοντήζελ, και η δομή τριών βασικών μεθυλεστέρων:

Πίνακας 1-2: Αριθμός ατόμων άνθρακα και ακόρεστων δεσμών λιπαρών οξέων του βιοντήζελ.

Λιπαρό οξύ	Αριθμός ατόμων άνθρακα και ακόρεστων δεσμών
Μυριστικό	C14:0
Παλμιτικό	C16:0
Στεατικό	C18:0
Ελαϊκό	C18:1

Λινελαϊκό	C18:2
Λινολενικό	C18:3
Αραχιδικό	C20:0
Ερουκικό	C22:1



Σχήμα 1-2: Δομή τριών κύριων ακόρεστων μεθυλεστέρων του βιοντήζελ.

Διαφορετικές πρώτες ύλες μπορούν να δώσουν τελικώς διαφορετική σύσταση στο παραγόμενο βιοντήζελ. Γι' αυτό το λόγο ανάλογα και με τη διαθεσιμότητα και το είδος των πρώτων υλών σε κάθε περιοχή, παράγονται και βιοντήζελ διαφορετικού τύπου. Κυριότερες πηγές φυτικών ελαίων για αυτό το σκοπό, είναι ο φοίνικας, η ελαιοκράμβη και η σόγια. Μία ακόμη πηγή τέτοιων ελαίων είναι τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια, που μπορούν να ανακτηθούν από χώρους μαζικής εστίασης, με ταυτόχρονη θετική επίδραση για το περιβάλλον.

Παράλληλα με τα έλαια φυτικής προέλευσης, έμφαση δίνεται και στην αξιοποίηση ζωικής βιομάζας. Τα απόβλητα σφαγείων, και άλλων εγκαταστάσεων επεξεργασίας ζωικής μάζας, αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ζωικά λίπη, τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε αξιοποιήσιμο βιοκαύσιμο. Πρόσφατα ξεκίνησαν και μελέτες για την αξιολόγηση καλλιέργειών με μικροφύκη, τα οποία επιβιώνουν σε υδατικά περιβάλλοντα, λόγω της αρκετά γρήγορης και χωρίς προβλήματα ανάπτυξής τους. Τα τελευταία, μετά από επεξεργασία επίσης μπορούν να παρέχουν ως τελικό προϊόν το βιοντήζελ, και μάλιστα με αρκετά μεγάλες αποδόσεις που μπορούν να ξεπεράσουν έως και 20 με 25 φορές την απόδοση των χερσαίων φυτών σε παραγόμενο έλαιο. Σε κάθε περίπτωση, από αυτές που αναφέρθηκαν, θα πρέπει να γίνεται αυστηρός έλεγχος του τελικού παραγόμενου προϊόντος, καθότι οι πρώτες ύλες αυτού του τύπου μπορούν να παρουσιάσουν αποκλίσεις στο διάστημα του χρόνου. Για παράδειγμα, μπορεί να εμφανιστούν διαφορετικές συστάσεις τελικού προϊόντος από σοδειά σε σοδειά της καλλιέργειας μικροφύκης, όπως επίσης και για την περίπτωση των ζωικών λιπών αυτά μπορεί να μεταβάλλονται στην σύστασή τους, ανάλογα με την εκάστοτε επεξεργαζόμενη ζωική μάζα [13].

#### 1.4.2 Προδιαγραφές Βιοντήζελ

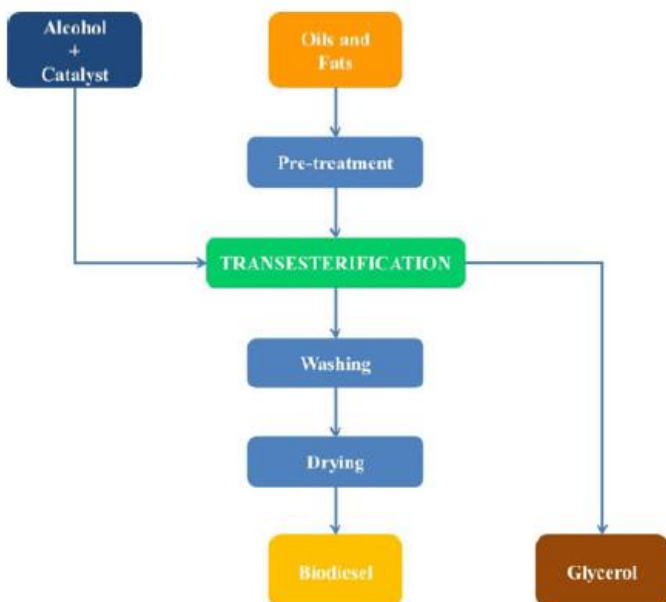
Το βιοντήζελ ως προϊόν προορίζεται για χρήση σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, κατά κύριο λόγο. Υπό αυτή τη σκοπιά είναι λογικό να υπόκειται σε αυστηρές προδιαγραφές ποιότητας συμβατές με αυτές του συμβατικού ντήζελ, ούτως ώστε το τελικό μείγμα ντήζελ κίνησης που θα διατεθεί προς τον καταναλωτή να μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς προβλήματα και τροποποιήσεις σε κινητήρα εσωτερικής καύσης.

Παράλληλα με τις παραπάνω απαιτήσεις, το βιοντήζελ λόγω του περιβαλλοντικού προφίλ από το οποίο χαρακτηρίζεται, θα πρέπει να περιέχει σε μεγάλο βαθμό (96,5 % m/m κατ' ελάχιστον) μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). Λαμβάνοντας όλα τα παραπάνω υπόψιν, το χρησιμοποιούμενο βιοντήζελ σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα συμμορφώνεται με το πρότυπο EN 14214, του οποίου οι κύριες απαιτήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 1-3.

Πίνακας 1-3: Προδιαγραφές βιοντήζελ σύμφωνα με το EN 14214:2014 [14].

Ιδιότητα	Μονάδα Μέτρησης	Ελάχιστο όριο	Μέγιστο όριο	Μέθοδος Ελέγχου
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% (m/m)	96.5		EN 14103
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860.0	900.0	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3.5	5.0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101		ISO/CD 3679 - EN ISO 2719 - EN ISO 3679
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg		10.0	EN ISO 20846 - EN ISO 20884
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (στο 10% του υπολείμματος απόσταξης)	% (m/m)		0.3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51.0		EN ISO 5165
Περιεκτικότητα σε Θεϊκή Τέφρα	% (m/m)		0.02	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg		500	EN ISO 12937
Αιωρούμενα Στερεά	mg/kg		24	EN 12662
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h στους 50 °C)	Βαθμίδα	Κλάση 1		EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα, στους 110 °C	h	8.0		EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mgKOH/g		0.5	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g I/100g		120	EN 14111
Μεθυλεστέρας του Λινολενικού Οξέος	% (m/m)		12	EN 14103
Μεθυλεστέρες των Πολυακόρεστων Οξέων (>= 4 διπλούς δεσμούς)	% (m/m)		1	
Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη	% (m/m)		0.2	EN 14110
Περιεκτικότητα σε Μονογλυκερίδια	% (m/m)		0.7	EN 14105
Περιεκτικότητα σε Διγλυκερίδια	% (m/m)		0.2	EN 14105
Περιεκτικότητα σε Τριγλυκερίδια	% (m/m)		0.2	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερίνη	% (m/m)		0.02	EN 14105 - EN 14106
Ολική Γλυκερίνη	% (m/m)		0.25	EN 14105
Αλκαλικά Μέταλλα (Na + K)	mg/kg		5	EN 14108 - EN 14109 - EN 14538
Αλκαλικά Μέταλλα (Ca + Mg)	mg/kg		5	EN 14538
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/kg		10	EN 14107

### 1.4.3 Παραγωγή



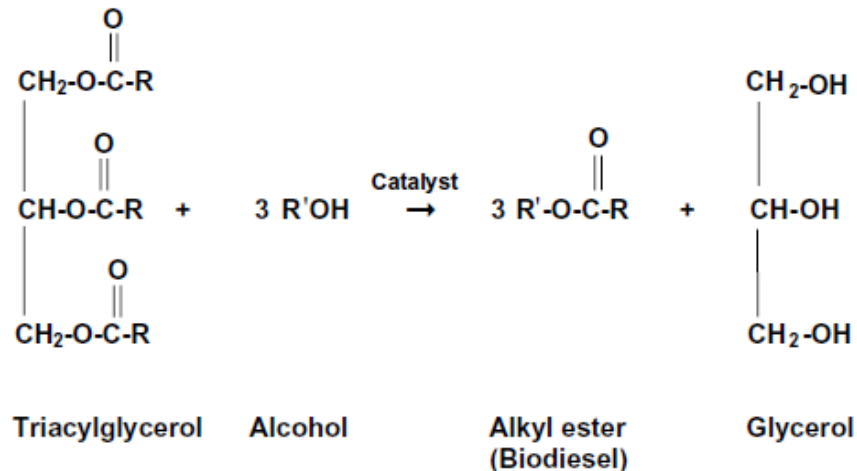
Σχήμα 1-3: Παραγωγή βιοντίζελ μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης, απλοποιημένο διάγραμμα [63].

Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί τέσσερις μέθοδοι μείωσης του ιξώδους σε φυτικά έλαια ώστε να καθίσταται δυνατή η χρήση τους σε μηχανές Diesel. Αυτές είναι η ανάμιξη των ελαίων με πετροντίζελ, η χημική διεργασία της πυρόλυσης, η δημιουργία μικρο-γαλακτωμάτων με χρήση κατάλληλου συνδιαλύτη και τέλος η διαδικασία της μετεστεροποίησης. Η τελευταία διαδικασία είναι η κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενη για τη βιομηχανική παραγωγή του βιοντίζελ [2].

Στη γενικότερη περίπτωση της αντίδρασης μετεστεροποίησης η αλκοόλη αντιδρά με τα έλαια (τριακυλογλυκερόλες) αποδίδοντας αλκυλικούς εστέρες και γλυκερόλη. Δι- και μονο-ακυλογλυκερόλες παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης. Ωστόσο η τάξη μεγέθους της

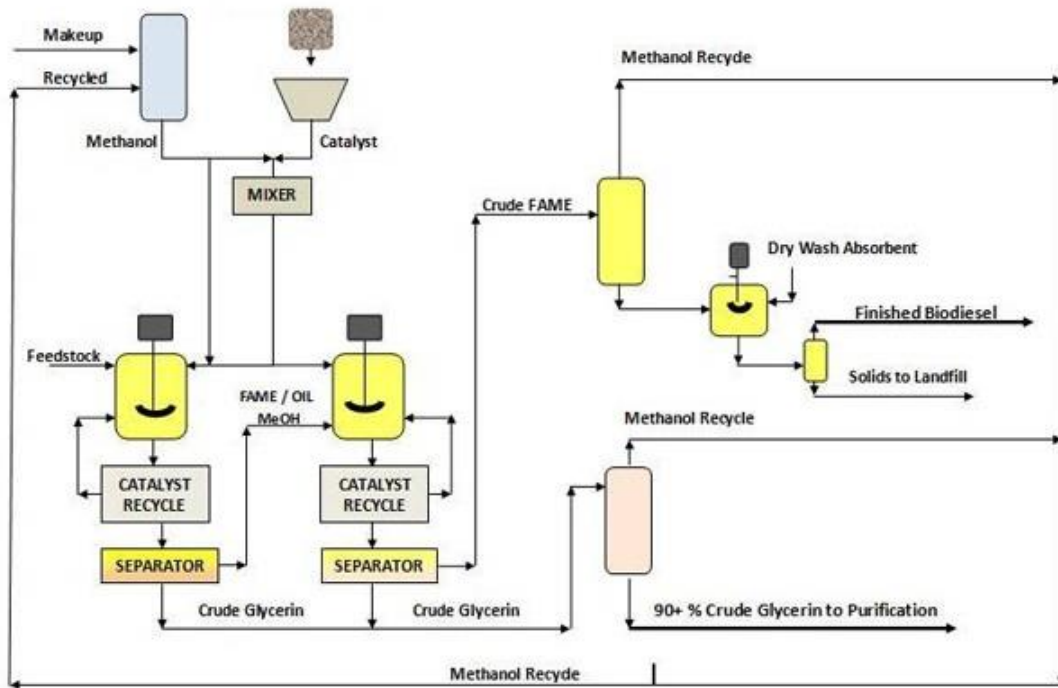
συγκέντρωσης των γλυκεριδίων και τα μέγιστα των συγκεντρώσεων των δι- και μονο-ακυλογλυκερόλων ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης.

Η μετεστεροποίηση δύναται να πραγματοποιηθεί είτε μέσω όξινης ή βασικής κατάλυσης, αλλά κατά την ομογενή κατάλυση οι αλκαλικοί καταλύτες (υδροξείδια του νατρίου και του καλίου ή και τα αντίστοιχα αλκοξείδια) αποδίδουν ταχύτερους ρυθμούς αντίδρασης. Η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη βασίζεται στην αξιολόγηση ενός πλήθους παραμέτρων όπως για παράδειγμα ο λόγος της απαιτούμενης αλκοόλης προς τα φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, ο βαθμός ραφινάρισματος του ελαίου, η επίδραση της παρουσίας νερού και ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA). Στο Σχήμα 1-4 παρουσιάζεται η γενική εικόνα της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα.



Σχήμα 1-4: Διαγραμματική απεικόνιση της αντίδρασης μετεστεροποίησης τριακυλογλυκερόλης με αλκοόλη [12].

Η ομάδα R αποτελεί μείγμα ποικίλων αλυσίδων λιπαρών οξέων. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντίζελ είναι συνήθως η μεθανόλη (R'=CH<sub>3</sub>) [12]. Στο Σχήμα 1-5 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας.



Σχήμα 1-5: Διάγραμμα ροής της βιομηχανικής παραγωγής βιοντίζελ [15] [16].

Γίνονται προσπάθειες για την αντικατάσταση της χρησιμοποιούμενης αλκοόλης που σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα είναι η μεθανόλη, από αιθανόλη, προς παραγωγή αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAEE - fatty acid ethyl esters). Η κυρίαρχη αιτία για το παραπάνω είναι η ταυτόχρονη προσπάθεια για

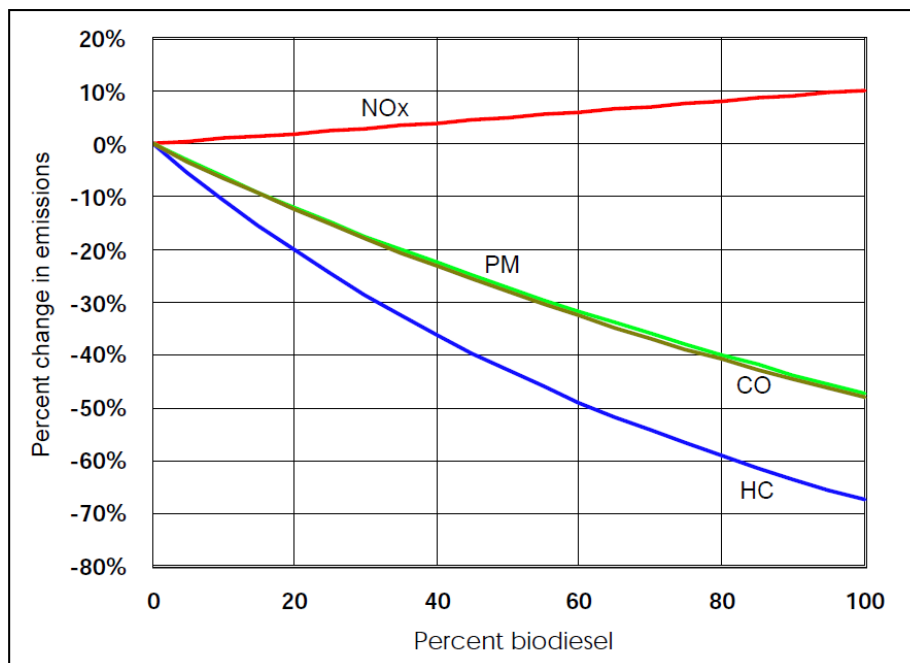


αξιοποίηση της παραγόμενης βιοαιθανόλης, που αποτελεί ένα προϊόν με περιβαλλοντικό προφίλ. Οι δυσκολίες σε αυτό το εγχείρημα είναι το σχετικά μεγαλύτερο κόστος της βιοαιθανόλης σε σχέση με την μεθανόλη που χρησιμοποιείται, όπως επίσης και τεχνικά εμπόδια της παραγωγικής διαδικασίας [5].

#### 1.4.4 Επίδραση εισαγωγής βιοντήζελ σε κινητήρα ντήζελ

		Συμβατικό Ντήζελ	Βιοντήζελ	
Property	Method	Typical No. 2	100% Soy Biodiesel	
LHV, btu/gal	D240	131,000	117,000	← 10% Μικρότερο Ενεργειακό Περιεχόμενο
Density, 15°C	D4052	0.85	0.88	
Viscosity, cP	D445	2.7	4.1	← Μεγαλύτερο Ιξώδες
Distillation, °C	D86			
IBP		174	300	
10%		215	328	
50%		253	336	
90%		312	350	
FBP		344	360	
Carbon Residue	D524/D45	<0.35	<0.1	← Μικρότερο Ανθρακούχο Υπόλειμμα
Cetane number	D613	45	~50	← Μεγαλύτερος Αριθμός Κετανίου
Sulfur, ppm	D5453	300	<1	← Αμελητέο Περιεχόμενο σε Θείο
Total Aromatics	D5186	~30	0	
Cloud Point, °C	D2500	-15	0	← Υψηλότερο Σημείο Θόλωσης

Σχήμα 1-6: Συγκριτικός πίνακας διαφόρων ιδιοτήτων συμβατικού ντήζελ και βιοντήζελ.



Σχήμα 1-7: Διάγραμμα μεταβολών στις εκπομπές Οξειδίων του Αζώτου (NOx), Αιωρούμενων Σωματιδίων (PM), Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO) και Υδρογονανθράκων (HC), ανάλογα με το ποσοστό υποκατάστασης του ντήζελ από βιοντήζελ [17].



#### 1.4.4.1 Πλεονεκτήματα

Λόγω της βιολογικής προέλευσης του biodiesel, η περιεκτικότητά του σε θείο και βαρέα μέταλλα είναι πάρα πολύ μικρή. Αυτό του προσδίδει την ιδιότητα να είναι φιλικό σε καταλύτες και παγίδες αιθάλης (DPF – Diesel Particulate Filter). Η χρήση των εξαρτημάτων αυτών γίνεται για την μετατροπή των αέριων ρύπων σε ενώσεις πιο φιλικές προς το περιβάλλον, καθώς και απομάκρυνση τυχόν μικροσωματιδίων που μπορεί να περιέχουν, πριν αυτά εξέλθουν στο περιβάλλον. Η συντήρηση των μηχανικών αυτών μερών που μπορεί να μην αποτελούν κομμάτι του κινητήρα αυτού καθαυτού, αλλά είναι αναπόσπαστα από αυτόν έμμεσα, δε δυσχεραίνεται από την παρουσία biodiesel στο καύσιμο. Η απουσία θείου και βαρέων μετάλλων, και των επιβλαβών τους επακόλουθων, συμβάλλει στη χαμηλή φθορά των εξαρτημάτων του κινητήρα.

Η καλή λίπανση του κινητήρα diesel, κρίνεται αναγκαία λόγω των πολύ υψηλών πιέσεων στις οποίες λειτουργεί η αντλία καυσίμου του. Το biodiesel χαρακτηριστικά παρέχει μία υψηλή φυσική λιπαντικότητα, λόγω των μεθυλεστέρων που αποτελούν το κύριο μέρος της χημικής του σύστασης. Ως καύσιμο, πληροί τις προδιαγραφές για χρήση σε συστήματα υπερυψηλής πίεσης, όπως αυτή συναντάται στα σύγχρονα συστήματα έγχυσης καυσίμου (π.χ. στα συστήματα κινητήρων common rail με πιέσεις ψεκασμού καυσίμου άνω των 2,5 kbar), και σε συνδυασμό με τη λιπαντική του ικανότητα, μπορεί να απορροφήσει μεγαλύτερο μέρος των θερμικών απωλειών λόγω τριβών [18]. Όλα αυτά συντελούν σε ένα μεγαλύτερο εκτιμώμενο χρόνο ζωής της αντλίας παροχής καυσίμου, που αποτελεί και κύριο εξάρτημα σε έναν κινητήρα ντήζελ.

Ο υψηλός αριθμός κετανίου, καθώς και το μεγαλύτερο ποσοστό περιεκτικότητας σε οξυγόνο -σε σχέση με το συμβατικό diesel- προσδίδουν στο biodiesel φυσικοχημικές ιδιότητες που ευεργετούν τη λειτουργία του κινητήρα. Ο πρώτος παράγοντας θεωρείται κρίσιμος για την ομαλή καύση στον κινητήρα ντήζελ. Ο αριθμός κετανίου εκφράζει την ετοιμότητα του καυσίμου να αναφλεγεί όταν ψεκάζεται εντός του κινητήρα, οπότε το βιοντήζελ λόγω μεγαλύτερης τιμής αυτού του παράγοντα, οδηγεί σε πιο αποδοτική και «καθαρή» καύση. Ακόμη, η καθυστέρηση της αυτανάφλεξης καυσίμου ντήζελ, που οφείλεται σε χαμηλό αριθμό κετανίου, μπορεί να οδηγήσει σε «κτύπημα» του κινητήρα, φαινόμενο που μειώνεται κατά τη χρήση βιοντήζελ με υψηλότερο αριθμό κετανίου, οπότε και ο θόρυβος του κινητήρα κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα. Η βελτιωμένη αυτανάφλεξη του βιοντήζελ διευκολύνει παράλληλα την έναρξη του κινητήρα σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες, διότι η θερμοκρασία στον θάλαμο καύσης κατά την εισαγωγή του καυσίμου μπορεί να μην επαρκεί για την καύση του συμβατικού ντήζελ, ενώ για το βιοντήζελ δεν αποτελεί πρόβλημα. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο του βιοντήζελ, είναι υπεύθυνη για τη μείωση της θολερότητας των καυσαερίων («κάπνισμα του κινητήρα»), λόγω καλύτερης καύσης με χαμηλότερες εκπομπές σωματιδίων. Τα αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται από τους κινητήρες ντήζελ, αποτελούνται κυρίως από πτητικά οργανικά συστατικά (VOC), ανθρακούχα σωματίδια αιθάλης και από μικρές ποσότητες ανθρακούχας τέφρας, τα οποία οξειδώνονται με μία πιο πλήρη καύση λόγω του βιοντήζελ [19]. Τα παραπάνω επαληθεύονται από το Σχήμα 1-7 στις καμπύλες περιεκτικότητας των καυσαερίων σε στερεά σωματίδια (PM), άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO) που οφείλονται στην ατελή καύση του ντήζελ. Σύμφωνα με τους Williams et al [10] θετική φαίνεται να είναι η επίδραση της χρήσης βιοντήζελ σε οχήματα με σύγχρονα φίλτρα DPF (Diesel Particle Filter) που εφαρμόζονται για την κατακράτηση των σωματιδίων από τα καυσαέρια των οχημάτων σύμφωνα με τα νέα ευρωπαϊκά πρότυπα ρύπων (Euro 5 και άνω). Η φύση των σωματιδίων από την καύση του βιοντήζελ επιτρέπει την αύξηση της ταχύτητας αναγέννησης του φίλτρου, εφόσον οξειδώνονται με μεγαλύτερη ευκολία από τα αντίστοιχα του συμβατικού ντήζελ, οπότε και την

ομαλότερη λειτουργία του οχήματος. Επίσης, η αναγέννηση μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καυσαερίων (μέχρι και 112 °C χαμηλότερα για το αμιγές FAME), οπότε αυτή είναι δυνατό να συμβεί ακόμη και σε συνθήκες χαμηλού φορτίου του κινητήρα με τη μείωση της ανάγκης ενεργού κύκλου αναγέννησης, κατά τον οποίο πραγματοποιείται αύξηση των στροφών του κινητήρα χωρίς το όχημα να κινείται με ταυτόχρονη κατανάλωση καυσίμου.

#### 1.4.4.2 Μειονεκτήματα

Η μικρότερη θερμογόνος δύναμη του biodiesel σε σχέση με το ορυκτό diesel κατά 10% περίπου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου κατά μάζα, για την επίτευξη του ίδιου στόχου αποτελεί ένα από τα μειονεκτήματα του biodiesel. Ένα ακόμα άμεσο αποτέλεσμα της χρήσης FAME που γίνεται αντιληπτό είναι η μείωση της υποδύναμης καθώς και της ροπής του κινητήρα. Η μείωση αυτή ανέρχεται επίσης σε ένα ποσοστό της τάξης του 10% σε σχέση με το συμβατικό diesel. Σύμφωνα με θεωρίες των Mueller, Cheng και Ban-Weiss [20], η χρήση του βιοντίζελ οδηγεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εντός του θαλάμου καύσης, οπότε και ο ρυθμός παραγωγής οξειδίων του αζώτου (NOx) αυξάνεται. Παρ' όλα αυτά, το φαινόμενο βρίσκεται υπό αμφισβήτηση από έρευνες που χρησιμοποιούν βιοντίζελ και μείγματά του σε κινητήρες μεταβαλλόμενου φορτίου (το οποίο συμβαίνει κατά κανόνα στα οχήματα οδικών μεταφορών), εφόσον η αύξηση των NOx σε τέτοιες συνθήκες δε γίνεται αντιληπτή [21]. Ακόμη, σύμφωνα με τους G. Montero και M. Stoytcheva [22] και τις σύγχρονες τάσεις της αυτοκίνησης, η παραγωγή NOx μπορεί να μειωθεί με την περαιτέρω χρήση ανακυκλοφορίας των καυσαερίων (Exhaust Gas Recirculation - EGR), με στόχο τη μείωση της μερικής πίεσης οξυγόνου του αέρα εισαγωγής προς καύση οπότε και της τελικής θερμοκρασίας του θαλάμου.

Όσον αφορά τις φθορές του κινητήρα που χρησιμοποιεί biodiesel, έχει παρατηρηθεί διάβρωση σε διάφορα εξαρτήματα πολυμερικής φύσεως. Για παράδειγμα, μετά από έκθεση για μεγάλο χρονικό διάστημα το biodiesel διαπερνά τις ελαστομερείς επιφάνειες, όπως στεγανοποιητικά πολυμερή του κινητήρα, κόλλες και πλαστικά. Αυτό συμβαίνει διότι το φυσικό καουτσούκ, καθώς και το καουτσούκ βουτυλίου -που είναι τα κύρια συστατικά τέτοιων μηχανικών εξαρτημάτων- είναι ιδιαίτερα ευάλωτα στη διάβρωση από τα συστατικά του biodiesel. Τα περισσότερα ελαστομερή που χρησιμοποιούνται μετά το 1993 είναι συμβατά με το βιοντίζελ (Viton/τεφλόν). Τεφλόν, Viton και νάιλον αντιδρούν ελάχιστα στο βιοντίζελ.

Η υψηλή περιεκτικότητα του biodiesel σε μεθυλεστέρες είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο που αναφέρεται παραπάνω. Οι κατασκευαστές συνιστούν ότι φυσικά καουτσούκ ή καουτσούκ βινυλίου δεν έρχονται σε επαφή με diesel με πάνω από μία συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε biodiesel. Υπό την επίδραση των μεθυλεστέρων, τα ανωτέρω υλικά γίνονται κολλώδη, μαλακώνουν και διογκώνονται, με αποτέλεσμα το καύσιμο να διαφεύγει από τις συνδέσεις. Σε περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται υψηλές συγκεντρώσεις biodiesel στο καύσιμο, οι διαρροές εμφανίζονται συνήθως έξι με δέκα μήνες μετά την λειτουργία με μεθυλεστέρες [23].

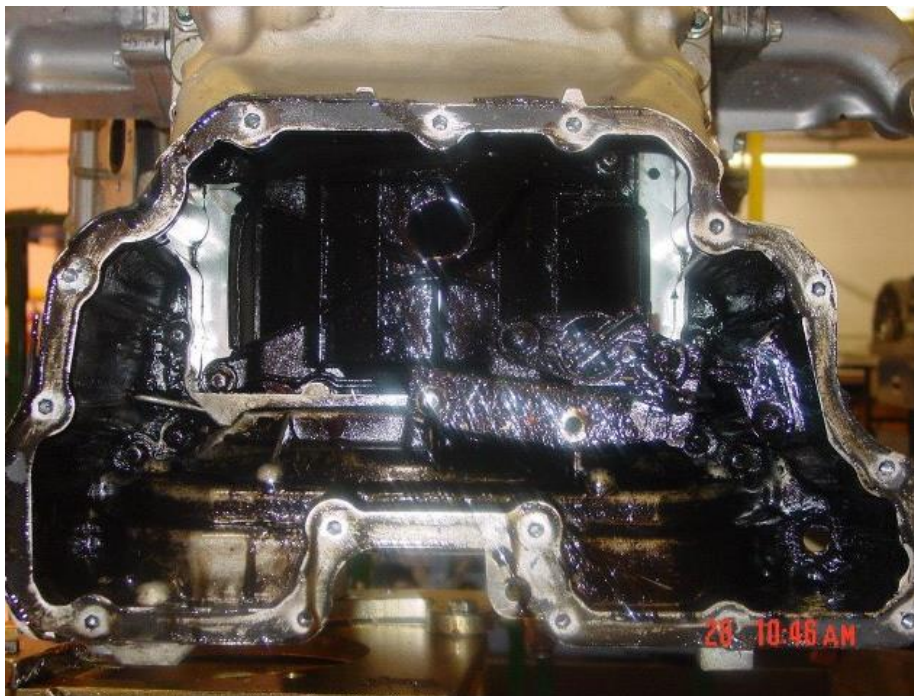
Ένα άλλο φαινόμενο που παρατηρείται κατά τη χρήση του biodiesel ως κύριο καύσιμο σε κινητήρα εσωτερικής καύσης είναι η διάβρωση των μεταλλικών τμημάτων του. Αυτό συμβαίνει διότι το biodiesel λόγω της χημικής του σύστασης είναι λιγότερο ανθεκτικό στην οξείδωση, οπότε και οι οξειδωτικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στον κινητήρα, διαβρώνουν τα υπόλοιπα μεταλλικά εξαρτήματα. Μείγματα μέχρι 20% κ.ό. σε βιοντίζελ έχουν δείξει πολύ μικρότερη επίδραση στα υλικά αυτά. Τα αποτελέσματα είναι σχεδόν ανύπαρκτα σε χαμηλού επιπέδου μείγματα. Κατά τη διαχείριση μειγμάτων

μέχρι 20% κ.ό. σε βιοντίζελ, η απλή παρακολούθηση σωληνώσεων και φλαντζών για διαρροές είναι επαρκής.

Νέα φίλτρα πρέπει να εγκαθίστανται όταν το biodiesel εισάγεται σε κινητήρες με ήδη μεγάλη κόπωση. Η διάρκεια ζωής των δύο πρώτων φίλτρων αναμένεται να είναι τουλάχιστον η μισή του αναμενόμενου. Το biodiesel μπορεί να προκαλέσει διάβρωση και δημιουργία καθιζανόντων στερεών και αλάτων, λόγω της αρκετά μεγαλύτερης του οξύτητας [22].

Ακόμη, ένα φαινόμενο που απασχολεί ιδιαίτερα τους κατασκευαστές των μηχανικών εξαρτημάτων είναι οι αποθέσεις και τα συσσωματώματα που δημιουργούνται από τη χρήση biodiesel [24]. Ο ορείχαλκος, ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο κασίτερος και ο ψευδάργυρος μπορούν να επιτύχουν ταχύτερη οξείδωση του βιοντίζελ και να δημιουργήσουν αποθέσεις στον κινητήρα. Όσον αφορά στο σχηματισμό συσσωματωμάτων κατά τη χρήση biodiesel, αυτό οφείλεται στην παρουσία βιοαποικοδομήσιμων μεθυλεστέρων στη σύστασή του. Πράγματι, μετά από μεγάλα διαστήματα αποθήκευσης στις δεξαμενές κατά την παραγωγή ή ακόμα και στο όχημα, δημιουργούνται καθιζήσεις, οι οποίες έπειτα φράσσουν τα συστήματα υψηλής πίεσης και μικρών διατομών (π.χ. μπεκ ψεκασμού) που υπάρχουν στον κινητήρα, καθώς και το φίλτρο καυσίμου, με αποτέλεσμα την ανάγκη για συχνή συντήρηση και παρακολούθηση του κινητήρα. Η επίδραση των χαμηλών θερμοκρασιών είναι επίσης μεγάλη, διότι η διαλυτότητα μεγαλομοριακών ενώσεων μειώνεται δραστικά. Αυτό το πρόβλημα δεν είναι έντονο εάν η περιεκτικότητα του καυσίμου σε biodiesel παραμένει σε χαμηλά επίπεδα.

Το μεγαλύτερο ιξώδες και η αυξημένη πυκνότητα σε συνδυασμό με τη χαμηλότερη πτητικότητα μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του στο θάλαμο καύσης, οπότε και άκαυστη ποσότητα αυτού μπορεί να εισχωρήσει μεταξύ των εμβόλων και των υποκαμίσων του κυλίνδρου και από εκεί στο λιπαντικό του κινητήρα [2]. Γι' αυτό η στάθμη του λιπαντικού πρέπει να ελέγχεται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στους μεγάλους κινητήρες, το λιπαντικό θα πρέπει να αντικαθίσταται σε μικρότερο χρονικό διάστημα από το προβλεπόμενο, διότι ύπαρξη βιοντίζελ εντός αυτού, το θέτει εκτός προδιαγραφών ποιότητας [23].



Εικόνα 1-1: Διάβρωση του λιπαντικού σε κινητήρα εσωτερική καύσης λόγω της χρήσης biodiesel [23].

## 1.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

### 1.5.1 Γενικά

Η οξειδωτική σταθερότητα ενός καυσίμου αποτελεί μία από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους ποιοτικής υποβάθμισής του. Μάλιστα, στο βιοντίζελ αλλά και τα μείγματα αυτού, η τελευταία παράμετρος χρήζει ιδιαίτερης προσοχής κυρίως λόγω της φύσης του βιοντίζελ. Η μεγαλύτερη επιδεκτικότητα του βιοντίζελ σε οξειδωτική υποβάθμιση, οφείλεται στους ακόρεστους δεσμούς των ουσιών που το αποτελούν. Στην πράξη για να εξασφαλιστεί η οξειδωτική σταθερότητα του τελικού προϊόντος σε περιπτώσεις αστάθειας το βιοντίζελ που χρησιμοποιείται, γίνεται χρήση πρόσθετων ουσιών σταθερότητας (αντιοξειδωτικά). Η σημασία του παράγοντα αυτού μπορεί να γίνει αντιληπτή, εφόσον ληφθούν υπόψιν οι συνθήκες αποθήκευσης των καυσίμων μέχρι την τελική τους χρήση από τον καταναλωτή. Οι τελευταίες, μπορεί να περιλαμβάνουν υψηλές θερμοκρασίες, επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και νερό - τα οποία δρουν οξειδωτικά για το καύσιμο -, αλλά και γενικότερα επαφή με ρύπους της ατμόσφαιρας [25].

Ο μηχανισμός της οξείδωσης του βιοντίζελ, βασίζεται στην αρχή ότι το οξυγόνο έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με οργανικά υποστρώματα (RH) προς παραγωγή υδροϋπεροξειδίων και άλλων οξυγονούχων ενώσεων. Τέτοιες ενώσεις μπορεί να είναι οργανικά οξέα, αλδεΐδες, κετόνες, καθώς και ολιγομερή τα οποία προκαλούν με τη σειρά τους μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποιότητα του καυσίμου [26]. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι αυτός των αντιδράσεων με ελεύθερες ρίζες - με στάδια έναρξης, διάδοσης και τερματισμού - με βάση την αυτο-οξείδωση του καυσίμου. Χαρακτηριστικό γνώρισμα τέτοιων αντιδράσεων, είναι η ύπαρξη ενός χρόνου επαγωγής (Induction Period - IP), κατά τον οποίο η συγκέντρωση των ελεύθερων ριζών αυξάνει μέχρι το στάδιο της διάδοσης να γίνει κυρίαρχο, οπότε και η αντίδραση συνεχίζεται με σημαντικά μεγαλύτερο ρυθμό [11].

Η επιδεκτικότητα του βιοντήζελ σε οξειδωση, εξαρτάται άμεσα από τη φύση και την ποσότητα, των λιπαρών οξέων που αυτό περιλαμβάνει. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα των λιπαρών οξέων του βιοντήζελ, αυξάνουν σχεδόν γραμμικά, με βάση τον εμπειρικό κανόνα, την οξειδωτική αστάθεια του προϊόντος [27]. Από τα πιο συνήθη λιπαρά οξέα που περιέχονται στο βιοντήζελ, το λινελαϊκό (C18:2) και το λινολενικό (C18:3) είναι εκείνα που σε μεγάλες ποσότητες μπορούν να οδηγήσουν σε ένα αρκετά ασταθές βιοντήζελ, εφόσον περιέχουν στο μόριό τους δύο και τρεις διπλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων άνθρακα, αντίστοιχα. Ύπαρξη των διπλών δεσμών, διευκολύνει την απόσπαση του υδρογόνου από τις ελεύθερες ρίζες, σύμφωνα με το μηχανισμό της αντίδρασης. Όσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια του δεσμού μεταξύ του υδρογόνου και του άνθρακα, τόσο ευκολότερη είναι αυτή. Θέσεις δίπλα σε ένα διπλό δεσμό (αλλυλική), όπως και μεταξύ δύο διπλών δεσμών (δισ-αλλυλική), είναι χαμηλής ενέργειας, οπότε και η παρουσία τους οδηγεί σε υποψίες για χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα της ένωσης.

### 1.5.2 Επιπτώσεις

Αποτελέσματα όλων των παραπάνω είναι η υποβάθμιση του καυσίμου ποιοτικά, καθώς μεταβάλλονται κάποιοι παράμετροι των προδιαγραφών στις οποίες υπακούει το προϊόν. Τέτοιες παράμετροι είναι ο αριθμός ιωδίου, ο αριθμός οξύτητας, ο αριθμός υπεροξειδίου, το ιξώδες του καυσίμου, όπως επίσης και η πυκνότητα αυτού [28]. Τα υδροϋπεροξειδία που δημιουργούνται μπορούν να πολυμεριστούν με άλλες ελεύθερες ρίζες προς τη δημιουργία επικαθίσεων που σχετίζονται με τη φραγή του φίλτρου παροχής καυσίμου και επικαθίσεις στο σύστημα έγχυσης και το θάλαμο καύσης. Το τελευταίο μπορεί να ανιχνευθεί από το φορτίο των στερεών σωματιδίων που περιέχονται εντός του καυσίμου.

Παρατηρείται ότι η οξειδωση του καυσίμου μπορεί να είναι υπεύθυνη για φαινόμενα «καπνίσματος» του κινητήρα (θολερότητα καυσαερίων), μη επιτυχούς εκκίνησης του, επικαθίσεων και διαβρώσεων των μεταλλικών του εξαρτημάτων. Το τελευταίο φαινόμενο οφείλεται κυρίως στα παραγόμενα οργανικά οξέα των αντιδράσεων οξειδώσεως του καυσίμου. Ακόμη, παρουσιάζεται χαμηλότερη απόδοση του κινητήρα, αφού το ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου μειώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητά του σε οξυγόνο. Η οξειδωτική σταθερότητα του ντήζελ κίνησης (που περιέχει βιοντήζελ) αποτελεί επομένως έναν κρίσιμο παράγοντα ποιότητας του καυσίμου, οπότε και η μεταβολή του κατά την αποθήκευσή του πρέπει να εξετάζεται και να κρίνεται με βάση το πρότυπο EN 590 [29].

### 1.5.3 Μέθοδοι προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας

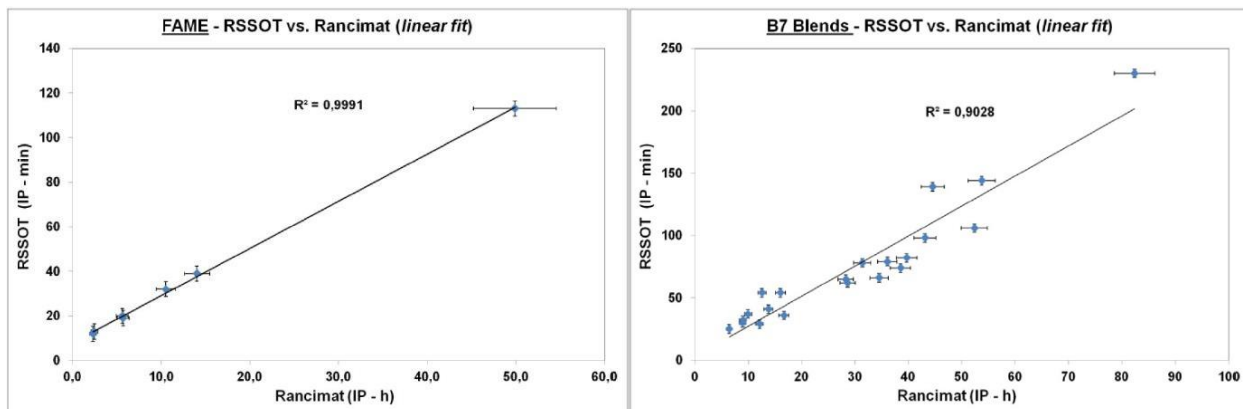
Η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ υπολείπεται του συμβατικού ντήζελ, όπως προαναφέρθηκε. Η αντίσταση του καυσίμου στη γήρανση κατά την πάροδο του χρόνου αλλά και τη χρήση, θεωρείται κρίσιμη ούτως ώστε αυτό να χρησιμοποιείται απρόσκοπτα. Για αυτό το λόγο στο σύγχρονο ντήζελ κίνησης, αλλά και στο αυτούσιο βιοντήζελ, τα αντίστοιχα πρότυπα (EN 590 και EN 14214) συμπεριλαμβάνουν τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας των προϊόντων. Όσον αφορά το ντήζελ κίνησης οι προτυποποιημένες μέθοδοι προσδιορισμού είναι οι EN ISO 12205 και EN 15751 σύμφωνα με το EN 590:2013, ενώ για το βιοντήζελ είναι η EN 14112.

Η μέθοδος EN ISO 12205 βασίζεται στη γήρανση του καυσίμου στους 95 °C για 16h με την ταυτόχρονη εισαγωγή φυσαλίδων οξυγόνου, εντός του δείγματος. Με το πέρας την γήρανσης, το δείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, οπότε και προσδιορίζεται το συνολικό φορτίο μη διαλυτών σωματιδίων, από τα προϊόντα της οξειδωσης. Για αυτό το σκοπό, το δείγμα διηθείται και καθορίζεται η οξειδωτική σταθερότητα του ντήζελ κίνησης σε μάζα αδιάλυτων προϊόντων ανά όγκο καυσίμου (μέγιστο τα 25 g/m<sup>3</sup>). Η μέθοδος αυτή δεν είναι χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας στο

βιοντήζελ, λόγω των ορίων εντός των οποίων αυτή παρουσιάζει ακρίβεια ( $1-50 \text{ g/m}^3$ ) αλλά και της αυξημένης διαλυτικής ικανότητάς του.

Οι μέθοδοι EN 15751 και EN 14112 χρησιμοποιούν τη συσκευή Rancimat, για τον υπολογισμό του χρόνου επαγωγής, που αποτελεί κρίσιμο παράγοντα της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου, με βάση την μέθοδο του Oxidation Stability Index που βρίσκει εφαρμογή, αρκετές δεκαετίες, στα βρώσιμα (και μη) έλαια. Η μέθοδος προσδιορίζει την αγωγιμότητα διπλά απεσταγμένου νερού, η οποία αυξάνεται από τα οργανικά πτητικά οξέα (π.χ. μυρμηκικό και οξικό οξύ) που παράγονται από την οξείδωση του βιοντήζελ στο δοχείο αντίδρασης και στη συνέχεια διαλύονται μέσα στο νερό, οπότε και έμμεσα προσδιορίζεται ο χρόνος επαγωγής της διεργασίας κατά την ραγδαία αύξηση της αγωγιμότητας. Η μέθοδος σαφώς δεν είναι εφαρμόσιμη στο πετρελαϊκό ντήζελ, λόγω των διαφορετικών μηχανισμών οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα, αλλά και σε μείγματα ντήζελ-βιοντήζελ με περιεκτικότητες <2% σε βιοντήζελ v/v, όπου η ακρίβεια της μεθόδου είναι αμφισβητήσιμη [5]. Παρ' όλα αυτά η μέθοδος Rancimat εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως για την αξιολόγηση της οξειδωτικής σταθερότητας των προϊόντων, λόγω της συσσωρευμένης υπάρχουσας εμπειρίας, ενώ η απαίτηση των αντίστοιχων προδιαγραφών για το ντήζελ κίνησης και το αμιγές FAME είναι οι 20h και 8h αντίστοιχα.

Παράλληλα με τις επίσημες, κατά τα πρότυπα EN 590 και EN 14214, μεθόδους προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας του ντήζελ κίνησης και του βιοντήζελ, έχει αναπτυχθεί μία μέθοδος Ταχείας Δοκιμής Οξείδωσης Μικρής Κλίμακας (Rapid Small Scale Oxidation Test - RSSOT), η οποία προτυποποιήθηκε αρχικά από τον οργανισμό ASTM (ASTM D 7545 και ASTM D 7525) και στην συνέχεια από τους οργανισμούς EN, υπό την ονομασία PetroOxy Test, και IP (EN 16091 και IP 595). Στη δοκιμαστική αυτή μέθοδο η προσδιορισμός της οξείδωσης πραγματοποιείται άμεσα καταμετρώντας την παρατηρούμενη πτώση της πίεσης του συστήματος, η οποία λαμβάνει χώρα λόγω κατανάλωσης του οξυγόνου κατά την εξέλιξη των οξειδωτικών δράσεων. Η χρήση πίεσης μεγαλύτερης της ατμόσφαιρας, αλλά και καθαρού οξυγόνου, και υψηλότερων εν γένει θερμοκρασιών σε σχέση με την μέθοδο Rancimat, επιτρέπει τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής σε αρκετά μικρότερο χρόνο. Για παράδειγμα, βιοντήζελ με χρόνο επαγωγής (IP) 8h σύμφωνα με το EN 14112, μπορεί να προσδιοριστεί ως προς την οξειδωτική του σταθερότητα σε 25-27min (χωρίς βέβαια να προβλέπεται κάποιο επίσημο όριο από το EN 14214 ή το EN 590). Θα πρέπει να σημειωθεί πως η μέτρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και σε πετρελαϊκό ντήζελ (όπως και συμβαίνει στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας), αφού η κατανάλωση οξυγόνου από το σύστημα προς οξείδωση του καυσίμου είναι ανεξάρτητη των μηχανισμών που πραγματοποιούνται. Η πολυετής εμπειρία από τη χρήση της μεθόδου Rancimat, οδήγησε σαφώς στην ανάγκη της απόδειξης πως οι δύο μέθοδοι συμβαδίζουν (τουλάχιστον για δείγματα με περιεχόμενο βιοντήζελ). Πράγματι, η μελέτη από τον οργανισμό CEN κατέληξε σε μια προκαταρκτική σχέση της μορφής:  $IP (PetroOxy) = (5,5069 * (IP Rancimat))^{0,782}$ , η οποία πάντως μένει να επαληθευτεί ή όχι στην πράξη [CEN TC19/JWG 1, Report study on oxidation stability]. Παράλληλα, μελέτη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ [30], έδειξε πως όσον αφορά την συμφωνία των μεθόδων για το βιοντήζελ (FAME) είναι πολύ ικανοποιητική, ενώ για τα μείγματα 7% v/v σε βιοντήζελ, που προσεγγίζουν το ντήζελ κίνησης της ελληνικής αγοράς, οι δύο μέθοδοι συμβαδίζουν σε έναν βαθμό, με συντελεστή προσδιορισμού ίσο με 0,9028 (Σχήμα 1-8), για γραμμική προσαρμογή των χρόνων επαγωγής (του Rancimat σε h και του RSSOT σε min). Αυτό βέβαια θα μπορούσε να αποδοθεί και σε αδυναμίες ακρίβειας της μεθόδου Rancimat σε χαμηλές περιεκτικότητες του δείγματος σε βιοντήζελ.



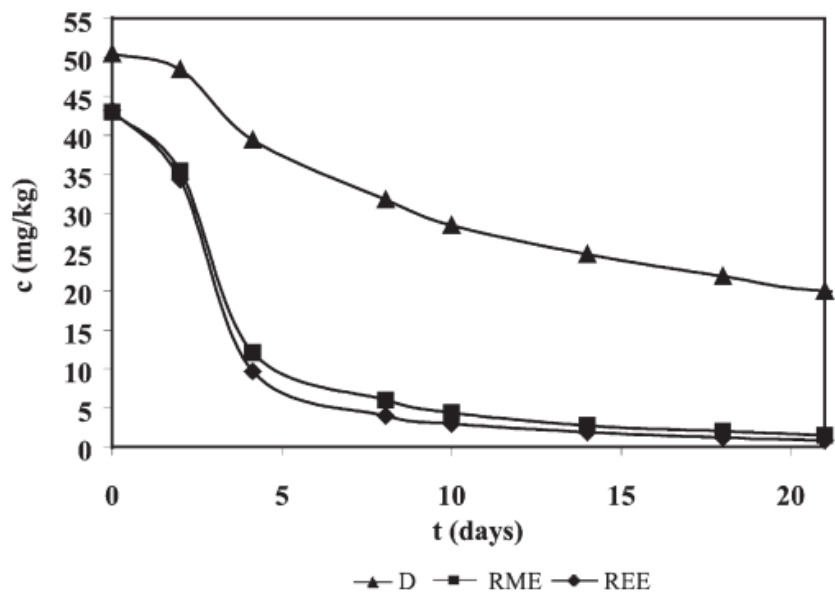
Σχήμα 1-8: Διαγράμματα σύγκρισης μεθόδων Rancimat και RSSOT [30].

## 1.6 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

### 1.6.1 Γενικά

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το φαινόμενο της μικροβιακής ανάπτυξης σε καύσιμα, έχει ήδη παρατηρηθεί από τα μέσα του 19ου αιώνα. Κατά τα μέσα της δεκαετίας του 1950 η πολεμική αεροπορία των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής αντιμετώπισε προβλήματα μικροβιακής επιμόλυνσης σε αεροπορικό καύσιμο JP-4, που οδήγησαν μέχρι και σε πτώση αεροσκάφους τύπου B-52. Το τελευταίο αποδόθηκε στην ανάπτυξη μικροοργανισμών εντός του καυσίμου που χρησιμοποιούνταν, οπότε και το αυξημένο φορτίο στερεών σωματιδίων οδήγησε στη φραγή των φίλτρων παροχής καυσίμου στον κινητήρα.

Η βιοαποδομήσιμη φύση του βιοντήζελ, όπως έχει παρατηρηθεί σε διάφορες μελέτες [5] [31], προσδίδει έναν χαρακτήρα φιλικό προς το περιβάλλον, μειώνοντας τις αρνητικές επιδράσεις για τους οργανισμούς του υδατικού περιβάλλοντος σε περίπτωση ατυχήματος σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ, χωρίς βέβαια να σημαίνει ότι αυτό είναι αβλαβές. Από την άλλη μεριά, η βιοαποδόμηση του βιοντήζελ από μικροοργανισμούς του υδατικού περιβάλλοντος, οδηγεί στην ανάπτυξή τους κατά το φαινόμενο αυτό. Ακόλουθα, γίνεται λόγος για τα φαινόμενα μικροβιακής δραστηριότητας που έχουν παρατηρηθεί στο βιοντήζελ, αλλά και σε μείγματα αυτού με το συμβατικό ντήζελ, όπως αυτό επιτρέπεται πλέον από τις προδιαγραφές σύμφωνα με το EN 590 για το ντήζελ κίνησης [3].



Σχήμα 1-9: Βιοαποδόμηση του συμβατικού Diesel (D), μεθυλεστέρων κραμβελαίου (RME) και αιθυλεστέρων κραμβελαίου (REE) [32].

Στο Σχήμα 1-9 φαίνεται η βιοαποδομήσιμη φύση του βιοντίζελ από μικροοργανισμού του γλυκού νερού. Σε μία περίοδο 21 ημερών υπήρξε βιολογική αποικοδόμηση του 97,7% των μεθυλεστέρων από κραμβέλαιο, του 98% των αιθυλεστέρων ενώ μόνο του 61,3% του συμβατικού ντίζελ [Makareviciene, V. and Janulis, 2003 [32]].

Για την ύπαρξη και ανάπτυξη συστημάτων μικροοργανισμών υδατικού περιβάλλοντος, εφόσον τα επίπεδα του pH είναι ευνοϊκά, είναι απαραίτητη η ύπαρξη θρεπτικών στοιχείων όπως επίσης και το κατάλληλο θερμοκρασιακό εύρος. Ιδιαίτερα στις χώρες με μεσογειακά κλίματα όπως είναι η Ελλάδα, η τελευταία προϋπόθεση ικανοποιείται στις περισσότερες περιπτώσεις αποθήκευσης καυσίμων. Το πρόβλημα, μάλιστα, εντείνεται κατά τους μήνες με μεγαλύτερη ηλιοφάνεια, οπότε και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος αυξάνεται, εφόσον η κινητική σταθερά ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι συνάρτηση αυτής. Ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 0°C και 35 °C είναι βιώσιμο για τους μεσόφιλους μικροοργανισμούς που παρατηρούνται στα συστήματα καυσίμων. Μάλιστα, η βέλτιστη ανάπτυξη παρατηρείται μεταξύ 25°C και 35 °C.

Για την προϋπόθεση της ύπαρξης θρεπτικών στοιχείων προς ανάπτυξη των μικροοργανισμών, αρκεί να ληφθεί υπόψιν ότι το σύστημα της εφοδιαστικής αλυσίδας των καυσίμων δεν είναι αποστειρωμένο, οπότε και το νερό που περιέχει μικροοργανισμούς μπορεί να έρθει σε επαφή με το καύσιμο. Κατά την διύλιση του αργού πετρελαίου, οι υψηλές θερμοκρασίες δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Παρ' όλα αυτά, στη μετέπειτα πορεία των προϊόντων στην εφοδιαστική αλυσίδα είναι πιθανή η ύπαρξη νερού, εφόσον οι δεξαμενές αποθήκευσης δεν είναι αεροστεγείς, οπότε και μπορεί να υπάρξει κάποια συμπύκνωση υδρατμών, είτε και απευθείας εισαγωγή νερού (π.χ. υετός) από κάποια οπή. Επιπρόσθετα, κατά την πλήρη απομάκρυνση των προϊόντων από μία δεξαμενή ή από κάποιο βυτιοφόρο όχημα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό για την πλύση του αποθηκευτικού χώρου [33].

Με αυτόν τον τρόπο, νερό αλλά και διάφορα άλλα σωματίδια όπως σκόνη, που περιέχουν μικροοργανισμούς μπορούν να έρθουν σε άμεση επαφή με το προϊόν. Κατ' επέκταση αυτού, γνωρίζοντας



ότι οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες με αριθμό ανθράκων από 10 έως 18 (μέσα κλάσματα, όπως καύσιμα αεροπορίας και ντήζελ) μπορούν άμεσα να αξιοποιηθούν από τους μικροοργανισμούς προς ανάπτυξή τους, ευνοείται η τελευταία και κατά συνέπεια η υποβάθμιση του καυσίμου. Η απαιτηθείς επιμόλυνση του καυσίμου με νερό για την ανάπτυξη μικροοργανισμών είναι της τάξης των 60ppm περιεκτικότητας σε νερό, το οποίο μπορεί να συμβεί αρκετά εύκολα, αν αναλογιστεί κανείς ότι η διαλυτότητα του συμβατικού ντήζελ – το οποίο είναι και το πιο υδροφοβικό σε σχέση με το ντήζελ κίνησης και το βιοντήζελ- βρίσκεται σε αυτά τα επίπεδα, οπότε οποιαδήποτε επαφή με νερό, είναι ικανή [33].

Το παραπάνω φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί επίσης στην εφοδιαστική αλυσίδα του καθαρού βιοντήζελ και του ντήζελ κίνησης. Η μεγαλύτερη υδροφιλικότητα του biodiesel, λόγω της πολικότητας των μορίων από τα οποία αποτελείται, οδηγεί στην ευκολότερη επαφή με το νερό κατά την αποθήκευση και την κατακράτηση μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού εντός της κύριας μάζας του, σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ, μέχρι και 20 φορές. Το τελευταίο γεγονός, σε συνδυασμό με την μολυσματική δράση του νερού αλλά και την βιοαποδομήσιμη φύση του βιοντήζελ, οδηγεί στην ταχεία ανάπτυξη μικροοργανισμών εντός των δεξαμενών αποθήκευσης αλλά και σε άλλα μέρη της εφοδιαστικής αλυσίδας. Μάλιστα, ο ρυθμός ανάπτυξης μικροοργανισμών στα μείγματα βιοντήζελ και συμβατικού ντήζελ αυξάνεται με το ποσοστό του βιοντήζελ. Μείγματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ εμφανίζουν πιο αυξημένα μικροβιακά φορτία κατά την επαφή τους με μικροοργανισμούς, γεγονός που δημιουργεί ανησυχίες για τις επιπτώσεις της αύξησης του ποσοστού εισαγωγής βιοντήζελ στο ντήζελ κίνησης, στην εφοδιαστική αλυσίδα.

Υπάρχουν είδη ενζύμων, μυκήτων και βακτηρίων τα οποία αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια μεταξύ του καυσίμου και οποιουδήποτε αδέσμευτου νερού που έχει συσσωρευτεί στο κατώτατο μέρος της δεξαμενής. Οι οργανισμοί αυτοί δημιουργούν λάσπη και γλίτσα τα οποία μπορούν να προξενήσουν το φράξιμο των φίλτρων. Εάν το σύστημα παραμείνει στάσιμο, το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ενδιάμεσης τρίτης φάσης κολλώδους νυφής που ονομάζεται βιοφίλμ (biofilm). Το βιοφίλμ αποτελείται από μικροοργανισμούς, προϊόντα του μεταβολισμού τους (βιοπολυμερή), νερό καθώς και παρελκόμενες οργανικές και ανόργανες ύλες. Η ανάπτυξη του φορτίου των στερεών σωματιδίων έχει παρατηρηθεί και από την προσκόλληση αυτών σε διάφορες επιφάνειες του μηχανολογικού εξοπλισμού της εφοδιαστικής αλυσίδας, όπως σωληνώσεις, αλλά και σε τοιχώματα δεξαμενών. Επίσης, δύναται να αναπτυχθούν αναερόβιοι μικροοργανισμοί όπως τα βακτήρια αναγωγής θείου (sulphate reducing bacteria - SRB) σε υδρόθειο H<sub>2</sub>S, κυρίως στις λάσπες των πυθμένων των δεξαμενών. Η φάση του καυσίμου γενικά περιέχει μόνο αερόβιους μικροοργανισμούς [34].

Στον Πίνακα 1-4, επισυνάπτονται μερικοί από τους μικροοργανισμούς που έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί από συστήματα καυσίμων (Gaylarde C.C., 1999 [35]).

Πίνακας 1-4: Επιλεγμένα είδη βακτηρίων, ζυμομύκητων και νηματοειδών μυκήτων που εντοπίστηκαν σε συστήματα καυσίμων.

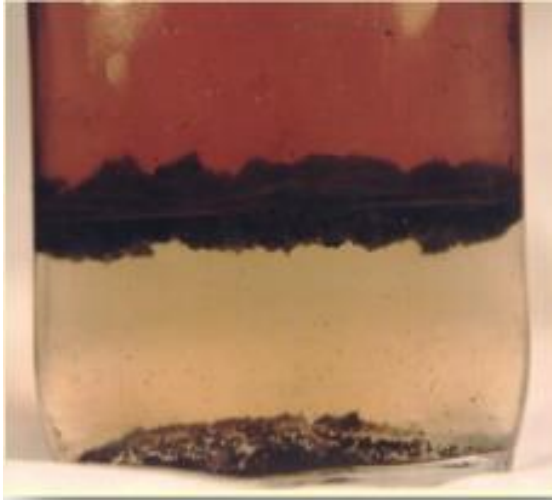
<b>Βακτήρια (Bacteria)</b>	<b>Ζυμομύκητες (Yeasts)</b>	<b>Νηματοειδής μύκητες (Filamentous fungi)</b>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Aureobasidiumpullulans</i>	<i>Acremoniumstrictum</i>
<i>Pseudomonas sp.</i>	<i>Candida lipolytica</i>	<i>Fusarium moniliforme</i>

<i>Alcaligenes</i>	<i>Candida sp.</i>	<i>Aspergillus sp.</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida zeylanoides</i>	<i>Penicillium sp.</i>
<i>Bacillus sp.</i>	<i>Candida famata</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i>
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	<i>Hansenulamrakii</i>	<i>Penicillium corylophilum</i>
<i>Bacillus acidocaldarius</i>	<i>Candida fluvialilis</i>	<i>Aspergillus niger</i>
<i>Pseudomonas putida</i>	<i>Rhodotorula sp.</i>	<i>Rhinocladiella sp.</i>
<i>Enterobacterglomerans</i>	<i>Candida guilliermondii</i>	<i>Cladosporium cladosporoides</i>
SRB	<i>Saccharomyces sp.</i>	<i>Trichodermaviride</i>

## 1.6.2 Επιπτώσεις

### 1.6.2.1 Βραχυπρόθεσμες

Οι επιπτώσεις της μικροβιακής ανάπτυξης στο diesel μπορούν να γίνουν αντιληπτές ποικιλοτρόπως. Κάποιες από τις επιδράσεις μπορούν να εμφανιστούν σε σύντομο χρονικό διάστημα, όποτε και να γίνουν άμεσα αντιληπτές από τον καταναλωτή, ενώ παράλληλα κάποιες άλλες λαμβάνουν μέρος χωρίς άμεσο αποτέλεσμα, οπότε γίνονται αντιληπτές μακροπρόθεσμα και συνήθως με μεγάλο κόστος. Όσον αφορά την πρώτη κατηγορία, με την έναρξη της μικροβιακής δραστηριότητας στο diesel, αρκετά σύντομα αυξάνονται τα στέρεα σωματίδια που περιέχονται μέσα στη φάση του καυσίμου. Τέτοια στερεά μπορούν να είναι κατά κύριο λόγο συσσωματώματα μικροοργανισμών (βιοπολυμερή), συσσωματώματα προϊόντων αποδόμησης του καυσίμου, βιοφίλμ και λάσπη. Το αποτέλεσμα όλων αυτών των παραγόντων, γίνεται αντιληπτό άμεσα από τον καταναλωτή, μέσω της απόφραξης των φίλτρων που υπάρχουν κατά μήκος της εφοδιαστικής αλυσίδας του καυσίμου. Τέτοια φίλτρα μπορούν να είναι φίλτρα παροχής καυσίμων οχημάτων, φίλτρα καθαρισμού σε πρατήρια καυσίμων, όπως και φίλτρα σε αντλίες μεταφοράς του diesel γενικότερα [36]. Μάλιστα, εάν το καύσιμο παραμείνει ακίνητο σε κάποιο φίλτρο της εφοδιαστικής αλυσίδας, που έχει μερικώς προσβληθεί από βιολογική μάζα, αυτή μπορεί να αναπτυχθεί σταδιακά στο ίδιο το φίλτρο με αποτέλεσμα την πλήρη απόφραξή του. Ένας δεύτερος παράγοντας που βραχυπρόθεσμα μπορεί να παρατηρηθεί, είναι η μεταβολή του ιξώδους και της πυκνότητας του καυσίμου. Τα συσσωματώματα των προϊόντων αποδόμησης του καυσίμου, εφόσον βρίσκονται διάσπαρτα μέσα σε αυτό, μπορούν να προκαλέσουν την αύξηση του ιξώδους και της πυκνότητας του καυσίμου. Το αποτέλεσμα της παραπάνω δράσης είναι, λόγω της περισσότερο ιξώδους πλέον ροής του καυσίμου, να παρουσιαστούν δυσκολίες κατά τη μεταφορά και χρήση αυτού. Για παράδειγμα, ένα πιο ιξώδες ντήζελ δε διασπείρεται ικανοποιητικά εντός του θαλάμου καύσης, αλλά και καταπονεί την αντλία παροχής καυσίμου λόγω ροικών αντιστάσεων. Τέλος, ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζεται, είναι η διαύγεια του καυσίμου, εφόσον αυτό λόγω των διάσπαρτων στερεών σωματιδίων εντός της κυρίας μάζας του, αποκτά μία πιο θολερή όψη.



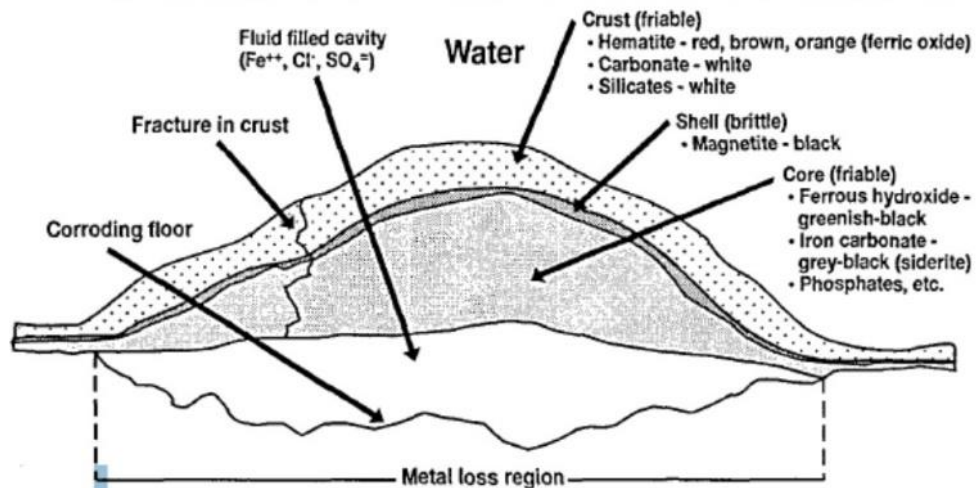
Εικόνα 1-3: Σχηματισμός βιοφίλμ και ιζήματος σε επιμολυσμένο δείγμα diesel [40].



Εικόνα 1-2: Μικροβιακές αποθέσεις σε φίλτρο αντλίας καυσίμου.

#### 1.6.2.2 Μακροπρόθεσμες

Εάν το πρόβλημα συνεχιστεί, χωρίς αυτό να περιοριστεί, μπορούν να παρατηρηθούν και αλλά μακροπρόθεσμα προβλήματα από την μικροβιακή δράση στην εφοδιαστική αλυσίδα του diesel. Χρήση επιμολυσμένου καυσίμου μπορεί να προκαλέσει διάβρωση διαφόρων μεταλλικών επιφανειών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της δράσης είναι διάφορα περιστατικά διαρροών από δεξαμενές καυσίμου που χρησιμοποιούνταν για τη διακίνηση καυσίμου μικροβιακά επιμολυσμένου. Ο μηχανισμός δράσης του παραπάνω φαινομένου μπορεί να συνοψιστεί ως εξής: Κατά την επαφή και ροή μικροβιακά επιμολυσμένου καυσίμου σε μεταλλικές επιφάνειες, μπορεί να δημιουργηθεί ένα είδους βιοφίλμ πάνω σε αυτές, που αποτελείται από μικρόβια τύπου SRB. Η διαβρωτική δράση των τελευταίων, μέσω μηχανισμών βιοκατάλυσης των μεταλλικών επιφανειών, μπορούν να οδηγήσουν στην αστοχία αυτών, οπότε και στη ρήξη της δομής που αυτές αποτελούν [37] [38]. Συγκεκριμένα, σημεία του μηχανολογικού εξοπλισμού τα οποία είναι περισσότερο ύποπτα τέτοιων φαινομένων, αποτελούν ανομοιομορφίες των μεταλλικών επιφανειών, γωνίες και γενικότερα σημεία του μεταλλουργικού εξοπλισμού στα οποία η ροή παρουσιάζει δίνες (Σχήμα 1-10). Το παραπάνω φαινόμενο ονομάζεται MIC - Microbiologically Influenced Corrosion. Καταληκτικά, αναφέρεται πως η παρατεταμένη χρήση επιμολυσμένου καυσίμου έχει συνδεθεί με εμφάνιση δυσλειτουργιών και μειωμένου χρόνου ζωής των διαφόρων εξαρτημάτων στο σύστημα διανομής καυσίμου ενός νηζελοκίνητου οχήματος. Παράδειγμα τέτοιων εξαρτημάτων είναι τα ελαστομερή του κινητήρα, που καταπονούνται λόγω της ύπαρξης διαβρωτικών μεταβολητών της μικροβιακής δράσης στο καύσιμο.



Σχήμα 1-10: Βιοδιάβρωση (MIC) σε πυθμένα δεξαμενής λόγω βακτηρίων τύπου SRB [37] και σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού βιο-αποδόμησης της μεταλλικής επιφάνειας [39] [40].

### 1.6.3 Οικονομική σημασία – Ένα συμβάν της ελληνικής βιομηχανίας

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις καταστροφών μηχανολογικού εξοπλισμού από τη χρήση επιμολυσμένου καυσίμου, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν και το οικονομικό πλήγμα λόγω του κόστους επισκευής του εξοπλισμού, όπως επίσης και την αδυναμία εκτέλεσης των εργασιών έως ότου γίνει η επισκευή. Παράλληλα, πρέπει να συνυπολογιστεί και το περιβαλλοντικό κόστος των καταστροφών λόγω διαρροών καυσίμου, σε περιπτώσεις που αυτό έρθει σε επαφή με το περιβάλλον. Σημειώνεται πώς για την Αμερική το κόστος ετησίως για την επισκευή καταστροφών που οφείλονται στην παρουσία φθορών λόγω μικροβιακής δραστηριότητας, ανέρχεται στο 2% έως 3% του ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος [38]. Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω, διαπιστώνεται ότι η μελέτη του ζητήματος αυτού είναι μεγάλης σημασίας λόγω των οικονομικών, περιβαλλοντικών και ηθικών προβλημάτων που παρουσιάζει η μη αντιμετώπισή του.

Παρακάτω γίνεται λόγος για ένα περιστατικό βιοδιάβρωσης από μικροβιακά επιμολυσμένη υδατική φάση σε μηχανολογικό εξοπλισμό, που δυνητικά θα μπορούσε να επεκταθεί και σε επιμόλυνση καυσίμου.





*Εικόνα 1-4: Προβλήματα ηλεκτροχημικής βιοδιάβρωσης που οφείλεται στην ύπαρξη μικροοργανισμών σε εναλλάκτες θερμότητας του διωλιστηρίου της Motor Oil Hellas στην Κόρινθο, Ελλάδα.*

Το παραπάνω συμβάν οφείλεται στη χρήση νερού ψύξης από κλειστό κύκλωμα με πύργο ψύξης, το οποίο δεχόταν επιμολύνσεις από τα στοιχεία μηχανολογικού εξοπλισμού που έψυχε, αλλά και από μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων λόγω διαρροών εναλλακτών θερμότητας μέσω πετρελαϊκών κλασμάτων, τα οποία αποτελούσαν θρεπτικά συστατικά μικροβίων. Παρά τον καθαρισμό του νερού, η ανάπτυξη μικροοργανισμών οδήγησε στην ύπαρξη στερεών εντός του κυκλώματος, τα οποία με επικαθήσεις στον εναλλάκτη θερμότητας προκάλεσαν τη διάβρωσή του (MIC), από την εσωτερική μεριά των αυλών - όπου κυκλοφορεί το νερό (βλ. κάτω δεξιά στην Εικόνα 1-4) - με αποτέλεσμα τη ρήξη τους. Αποτέλεσμα υπήρξε η απομόνωση των κατεστραμμένων σωλήνων με μείωση της συνολικής επιφάνειας εναλλαγής θερμότητας, οπότε και η μείωση της απόδοσης σε ψύξη της διεργασίας. Παράλληλα, ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας λόγω επικαθήσεων μειώνεται σταδιακά, εμφανίζονται μεγαλύτερες δυσκολίες ροής του νερού εντός των αυλών, με τελικό στάδιο επιπτώσεων την ανάγκη για διακοπή λειτουργίας του

εξοπλισμού και την επισκευή του. Ανεξάρτητα, από τα παραπάνω που αναφέρθηκαν, στην περίπτωση της βιομηχανίας πετρελαίου γενικότερα, θα ήταν δυνατό ένα αντίστοιχο συμβάν να λάβει χώρα σε εναλλάκτη ψύξης ντήζελ, οπότε και μέρος του νερού ψύξης να εισέλθει στο ρεύμα του προϊόντος, τουλάχιστον έως ότου γίνει αντιληπτό από το προσωπικό της εγκατάστασης, οπότε και η μικροβιακή επιμόλυνση να εξαπλωθεί στη δεξαμενή αποθήκευσης του προϊόντος με το οικονομικό κόστος που αυτό συνεπάγεται.

#### 1.6.4 Αντιμετώπιση

Η αντιμετώπιση του φαινομένου της μικροβιακής ανάπτυξης στο diesel, περιλαμβάνει πρακτικές οι οποίες μπορούν να ακολουθηθούν για την πρόληψη αυτού, οπότε είναι έντονα συνιστώμενες και θα πρέπει να υπάρξει επαρκής ενημέρωση των επαγγελματιών και καταναλωτών γύρω από την εφοδιαστική αλυσίδα του diesel, αλλά και πρακτικές οι οποίες αναφέρονται ως η «έσχατη λύση», εφόσον πλέον το πρόβλημα δεν είναι διαχειρίσιμο [41].

Απαραίτητη κρίνεται η ενημέρωση για την κατανόηση του φαινομένου μικροβιακής ανάπτυξης στο καύσιμο diesel, αλλά και τους παράγοντες από τους οποίους αυτό εξαρτάται. Για την ορθή διαχείριση του προβλήματος, θα πρέπει να υπάρξει ένα σωστά σχεδιασμένο πρόγραμμα ελέγχου όλων των υπόπτων τμημάτων της εφοδιαστικής αλυσίδας για μικροβιακή επιμόλυνση, ώστε να μπορεί να αντιμετωπιστεί έγκαιρα οποιοδήποτε περιστατικό, με τη βοήθεια των επαγγελματιών του χώρου. Κύριος παράγοντας που οδηγεί στην ύπαρξη εξαρχής τέτοιων φαινομένων, είναι η επαφή υδατικών φάσεων με αυτές του καυσίμου. Σκόπιμο είναι λοιπόν, η δημιουργία ενός συστήματος εφοδιασμού που θα περιλαμβάνει δεξαμενές, σωληνώσεις, κι άλλο μηχανολογικό εξοπλισμό με σχεδιασμό τέτοιο ώστε να αποφεύγεται η ύπαρξη νερού. Για παράδειγμα, οι δεξαμενές με κωνικό πυθμένα έχουν τη δυνατότητα για απομάκρυνση του νερού προς το σύστημα αποχέτευσης, ενώ παράλληλα σε περίπτωση ύπαρξης νερού, λόγω της γεωμετρίας του πυθμένα, το τελευταίο έρχεται σε επαφή με όσο το δυνατόν μικρότερη επιφάνεια του καυσίμου οπότε και ο ρυθμός της μικροβιακής επιμόλυνσης περιορίζεται. Οι ανθρωποθυρίδες των δεξαμενών προτείνεται να σχεδιάζονται τουλάχιστον ένα (1) μέτρο άνω της επιφάνειας του εδάφους για να αποφεύγονται φαινόμενα εισόδου νερού. Ακόμη, για την αποφυγή εισόδου μικροβιακής λάσπης και υδατικής φάσης του πυθμένα στο καύσιμο που προορίζεται για κατανάλωση, συνίσταται η άντλησή του από τα  $\frac{3}{4}$  του συνολικού βάθους της δεξαμενής [42]. Για τις υπέργειες δεξαμενές, ο συνηθέστερος τύπος που χρησιμοποιείται για το ντήζελ, είναι αυτός της σταθερής οροφής, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε πτητικά προϊόντα. Παρ' όλα αυτά, η χρήση πλωτής οροφής - εφόσον αυτή είναι ικανοποιητικά στεγανή - θα περιόριζε ενδεχόμενα υδρατμών, στον άνω κενό χώρο, που με πτώση της θερμοκρασίας θα συμπυκνώνονταν και θα εισέρχονταν εντός του καυσίμου. Σε περιπτώσεις που ο εξοπλισμός είναι ήδη εγκατεστημένος και δεν είναι δυνατή η μορφοποίησή του, θα πρέπει ανά τακτά χρονικά διαστήματα να γίνεται η απομάκρυνση τυχόν υδατικών φάσεων, είτε ακόμα και ο καθαρισμός των δεξαμενών εσωτερικά. Τέτοιες τεχνικές εξυδάτωσης μπορεί να περιλαμβάνουν τη χρήση εξωτερικής αντλίας για την απομάκρυνση, μέσω προσθήκης σωλήνωσης, του νερού που υπάρχει στον πυθμένα της δεξαμενής. Σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα, στην αγορά υπάρχουν προϊόντα τα οποία μπορούν να τοποθετηθούν εντός της δεξαμενής και να απομακρύνουν τη αιωρούμενη υγρασία εντός του καυσίμου, καθώς και το υποκείμενο νερό. Τέτοια προϊόντα είναι συνήθως πολυμερικές γέλες (gel) με μεγάλη απορροφητικότητα σε νερό [43].

Οι παραπάνω λύσεις έχουν στόχο την πρόληψη της εμφάνισης του προβλήματος. Παρ' όλα αυτά όταν το πρόβλημα πλέον δεν μπορεί να διαχειριστεί, απαιτούνται πιο δραστικά μέτρα με στόχο την επαναφορά

του καυσίμου σε εκμεταλλεύσιμη μορφή και εντός των προδιαγραφών. Μία τεχνική με αρκετά μεγάλο κόστος που εφαρμόζεται, είναι η απομάκρυνση όλου του προϊόντος από την δεξαμενή, η εξυδάτωση και η διήθηση αυτού, ούτως ώστε να αφαιρεθούν όλα τα στέρεα σωματίδια που υπάρχουν σε αυτό. Ακολούθως, πραγματοποιείται ο εσωτερικός καθαρισμός της δεξαμενής από επαγγελματίες, έως όπου απομακρυνθεί όλη η ποσότητα της λάσπης που έχει δημιουργηθεί και προσκολληθεί στα τοιχώματα. Μία άλλη τεχνική που εφαρμόζεται, είναι αυτή της χρήσης βιοκτόνων. Τα βιοκτόνα είναι ουσίες οι οποίες έχουν ως στόχο την καταστολή της ανάπτυξης των μικροοργανισμών που ήδη υπάρχουν, χωρίς όμως να μειώνουν το φορτίο των στερεών σωματιδίων που έχει δημιουργηθεί. Η πρακτική αυτή είναι αρκετά αμφισβητήσιμη, λόγω του τοξικού χαρακτήρα των ουσιών αυτών, οι οποίες αντιτίθενται στον περιβαλλοντικό χαρακτήρα της χρήσης βιοντίζελ το σύγχρονο diesel κίνησης, ενώ παράλληλα δεν υφίσταται κάποιο θεσμικό πλαίσιο γύρω από την χρήση τους. Η εφαρμογή των βιοκτόνων συνηθίζεται να γίνεται με δύο τρόπους: είτε ως shock treatment, δηλαδή μιας μεγάλης ποσότητας της ουσίας (π.χ. 1000ppm), που έχει ως στόχο την εξάλειψη όλου του μικροβιακού φορτίου που έχει αναπτυχθεί, είτε προληπτικά με χρήση μικρής ποσότητας (π.χ. 200ppm) σε μη μολυσμένο καύσιμο, ούτως ώστε να αναστείλει την ανάπτυξη τυχόν μικροοργανισμών που μπορεί να εμφανιστούν. Σε κάθε περίπτωση, για την εξασφάλιση της αποτελεσματικότητας των βιοκτόνων, απαιτείται αυτά να συνοδεύονται και από περαιτέρω ενέργειες καθαρισμού του συστήματος, διαφορετικά αναμένεται η επανεμφάνιση του φαινομένου. Ο οργανισμός ASTM το 2003 κατέληξε σε έναν ολοκληρωμένο οδηγό για την εξέταση και αντιμετώπιση φαινομένων μικροβιακής ανάπτυξης σε συστήματα καυσίμων, οι πρακτικές του οποίου είναι μεθοδευμένες για την αποτελεσματικότερη επίλυση σχετικών προβλημάτων, με τίτλο: «Fuel and Fuel System Microbiology: Fundamentals, Diagnosis, and Contamination Control» του F.J. Passman [44].

#### 1.6.5 Μέθοδοι ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου

Οι επιπτώσεις της μικροβιακής επιμόλυνσης στο ντίζελ, δημιούργησαν την ανάγκη για την ανίχνευση αλλά και ποσοτικοποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας. Οι μεταβολές στις φυσικοχημικές παραμέτρους του καυσίμου, λόγω της τελευταίας, αποτελούν μία μέθοδο για τον εντοπισμό αυτής. Το ιξώδες, η πυκνότητα, ο αριθμός οξύτητας, η περιεκτικότητα σε νερό, η όψη, αλλά και το pH του νερού σε περίπτωση που υπάρχει εντός του δείγματος, είναι οι κυριότερες φυσικοχημικές παράμετροι που εξετάζονται σε δείγματα ύποπτα μικροβιακής δραστηριότητας. Παράλληλα, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που εστιάζουν πιο άμεσα στην ύπαρξη αυτής, με βάση μικροβιολογικούς ελέγχους ανίχνευσης, με στόχο την ταυτοποίηση αλλά και την ποσοτικοποίησή της, όσο το δυνατόν. Παρ' όλα αυτά, δεν υπάρχουν – κατά κύριο λόγο – σαφώς καθορισμένα όρια αποδεκτής μικροβιακής επιμόλυνσης στο ντίζελ άνω των οποίων θα πρέπει να πραγματοποιούνται ενέργειες αντιμετώπισης του περιστατικού.

Οι κυριότερες κατηγορίες των μεθόδων που εφαρμόζονται για την εξέταση δειγμάτων καυσίμων ως προς την μικροβιακή επιμόλυνση, είναι οι εξής [5]:

- Τεχνική επώασης και απαρίθμησης αποικιών – Colony Forming Unit (CFU)

Βασίζεται στη χρήση ενός θρεπτικού υποστρώματος για συγκεκριμένες κατηγορίες μικροοργανισμών, οπότε και τυχόν ύπαρξη αυτών ανιχνεύεται οπτικώς και ημί-ποσοτικοποιείται, μετά από επώαση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και θερμοκρασιακές συνθήκες. Μέθοδοι που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία είναι οι IP 385/99 και ASTM D6974-09.

- Μικροσκοπικές τεχνικές  
Με χρήση μικροσκοπίου γίνεται η εξέταση είτε του δείγματος, είτε των διηθημένων μικροβιακών σωματιδίων αυτού, οπότε αυτά ταυτοποιούνται και κάποιες φορές απαριθμούνται. Μία πρότυπη μέθοδος ανάλυσης είναι η IP 472-02.
- Τεχνική ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP Bioluminescence)  
Το ATP είναι το «ενεργειακό νόμισμα» όλων των κυττάρων και οι μικροοργανισμοί το χρησιμοποιούν για την επίτευξη των βιολογικών τους λειτουργιών. Ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης του ATP στο δείγμα προσφέρει ένα μέτρο της μικροβιακής δραστηριότητας που λαμβάνει χώρα. Μειονέκτημα, βέβαια, της μεθόδου θα μπορούσε να θεωρηθεί η αδυναμία ανίχνευσης των συσσωματωμάτων των νεκρών μικροοργανισμών που συνεχίζουν να είναι μέρος των επιπτώσεων της μικροβιακής επιμόλυνσης (λάσπη, φραγή φίλτρων). Είναι μία νέα σχετικά τεχνική όσον αφορά την εφαρμογή στο πεδίο των καυσίμων, η οποία όμως χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο. Αντίστοιχες πρότυπες μέθοδοι είναι οι: ASTM D7687 και ASTM D7463
- Μοριακές τεχνικές  
Πρόκειται για τεχνικές ερευνητικού επιπέδου με αρκετά μεγαλύτερο κόστος σε σχέση με τις προηγούμενες, οι οποίες βασίζονται στην ανίχνευση και ποσοτικοποίηση γενετικών δομών εντός του καυσίμου που οφείλονται στην ύπαρξη μικροβίων.

Συνοπτικά οι πρακτικές αναφορικά με την μικροβιακή ανάπτυξη σε συστήματα ντήζελ που έχουν προτυποποιηθεί από τον οργανισμό ASTM αποτυπώνονται στον Πίνακα 1-5.

*Πίνακας 1-5: Προτυποποιημένες μέθοδοι εξέτασης μικροβιακής ανάπτυξης σε συστήματα ντήζελ από τον οργανισμό ASTM (πηγή astm.org).*

ASTM πρότυπο	Τίτλος
D 6469	Standard Guide for Microbial Contamination in Fuels and Fuel Systems
D 6974	Standard Practice for Enumeration of Viable Bacteria and Fungi in Liquid Fuels- Filtration and Culture Procedures
D 7463	Standard Test Method for Adenosine Triphosphate (ATP) Content of Microorganisms in Fuel, Fuel/Water Mixtures and Fuel Associated Water
D 7464	Practice for Manual Sampling of Liquid Fuels, Associated Materials and Fuel System Components for Microbial Testing
D 7687	Standard Test Method for Measurement of Cellular Adenosine Triphosphate in Fuel, Fuel/ Water mixtures, and Fuel- Associated Water with Sample Concentration by Filtration



<b>D 8070</b>	Standard Test Method for Screening of Fuels and Fuel Associated Aqueous Specimens for Microbial Contamination by Lateral Flow Immunoassay
<b>D 7978</b>	Standard Test Method for Determination of the Viable Aerobic Microbial Content of Fuels and Associated Water—Thixotropic Gel Culture Method

## 1.7 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ

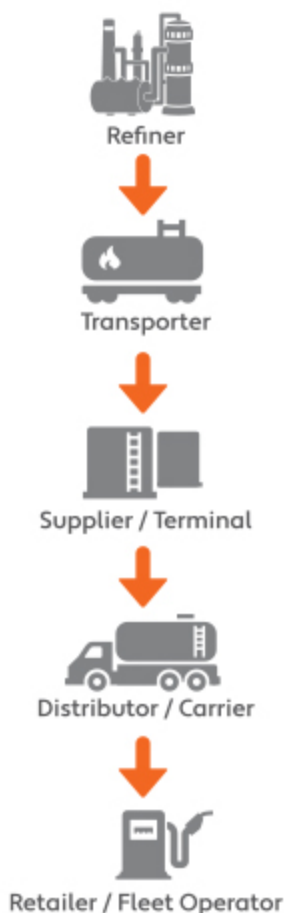
Οι περισσότερες δεξαμενές που είναι σχεδιασμένες για αποθήκευση συμβατικού πετρελαίου ντήζελ είναι επαρκείς για την αποθήκευση βιοντήζελ. Στα αποδεκτά υλικά δεξαμενών αποθήκευσης περιλαμβάνονται το αλουμίνιο, ο χάλυβας (ο οποίος είναι και το πιο κοινό υλικό κατασκευής των υπάρχουσων δεξαμενών), το φθοριωμένο πολυαιθυλένιο, το φθοριωμένο πολυπροπυλένιο, το τεφλόν και τα περισσότερα fiberglasses [45] [46]. Γενικότερα, απαιτούνται υλικά που δεν διαβρώνονται από το ίδιο το καύσιμο (biodiesel) και των μεθυλεστέρων που περιέχει, αλλά και είναι ανεπηρέαστα από τους μικροοργανισμούς που αυτό ενδέχεται να περιέχει. Παρ' όλα αυτά, δεν είναι λίγα τα περιστατικά διάβρωσης των υλικών του εξοπλισμού της εφοδιαστικής αλυσίδας. Τα κυριότερα στοιχεία που συναντώνται σε αυτή, είναι σύστημα σωληνώσεων, δεξαμενές, φίλτρα και αντλίες. Από τα παραπάνω, οι δεξαμενές λόγω των στάσιμων συνθηκών που επικρατούν σε αυτές και της μεγάλης επιφάνειας επαφής του καυσίμου με τυχούσα υδατική φάση, αποτελούν κρίσιμο σημείο της εφοδιαστικής αλυσίδας για την ανάπτυξη μικροοργανισμών.



*Εικόνα 1-5: Διάβρωση διαφόρων εξαρτημάτων του συστήματος διακίνησης και αποθήκευσης biodiesel.*

Δεξαμενές αποθήκευσης του καυσίμου χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση των προβλημάτων εφοδιαστικής διαχείρισης (logistics), που εμφανίζονται από την εξόρυξη του αργού πετρελαίου μέχρι και την τελική χρήση του ντίζελ κίνησης (κυρίως σε αυτοκινούμενα οχήματα). Παρ' όλα αυτά, λόγος γίνεται για αυτές που χρησιμοποιούνται μετά το πέρας της διύλισης του αργού πετρελαίου, καθώς οι συνθήκες παραγωγής αποστειρώνουν το καύσιμο και δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών μέχρι εκείνο το στάδιο. Συνήθως, η επιμόλυνση του ντίζελ κίνησης λαμβάνει χώρα από την προσωρινή του

## Fuel Supply Chain



Σχήμα 1-11: Παράδειγμα εφοδιαστικής αλυσίδας ντίζελ κίνησης [πηγή: [www.exciserates.avalara.com](http://www.exciserates.avalara.com)].

αποθήκευση εντός του διυλιστηρίου, μέχρι και την τελική του χρήση [47]. Το προϊόν εφόσον παραχθεί αποθηκεύεται προσωρινά σε δεξαμενές μεγάλου όγκου εντός του διυλιστηρίου πριν γίνει η διανομή τους στις εταιρίες εμπορίας καυσίμων. Η παραλαβή από το χώρο παραγωγής γίνεται με τη χρήση βυτιοφόρων οχημάτων (ή και τρένων) με κατεύθυνση τις εγκαταστάσεις αποθήκευσης της εταιρίας εμπορίας. Σε περίπτωση εξαγωγής του καυσίμου, η μεταφορά από το διυλιστήριο γίνεται με φορτηγά πλοία, που φέρουν εσωτερικές δεξαμενές μεγάλης χωρητικότητας. Για την περίπτωση της εγχώριας αγοράς, η διακίνηση των προϊόντων από τις εταιρίες εμπορίας γίνεται επίσης με βυτιοφόρα οχήματα με τελικό προορισμό τα πρατήρια υγρών καυσίμων, όπου και διατίθενται στον καταναλωτή. Δεξαμενές αποθήκευσης υπάρχουν σε όλα τα επιμέρους σημεία της εφοδιαστικής αλυσίδας που αναφέρθηκαν είτε μεγαλύτερης χωρητικότητας όπως του διυλιστηρίου, είτε μικρότερης χωρητικότητας όπως το ρεζερβουάρ του αυτοκινήτου. Στα στάδια πριν το πρατήριο υγρών καυσίμων οι δεξαμενές που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως υπέργειες, οπότε μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα έλεγχος για τυχόν ύπαρξη νερού στον πυθμένα της δεξαμενής, οπότε και την πρόληψη προβλημάτων. Με τη χρήση ενός ορθά προγραμματισμένου ελέγχου των ποιοτικών παραμέτρων του καυσίμου, όπως επίσης και συχνή εξυδάτωση των δεξαμενών, μεγάλο μέρος των περιστατικών μικροβιακής επιμόλυνσης μπορεί να αντιμετωπιστεί [48]. Αρκετά περιστατικά παρουσιάζονται κατά την αποθήκευση στα πρατήρια υγρών καυσίμων, είτε στις ιδιόκτητες εγκαταστάσεις αποθήκευσης μεγάλων εταιριών. Για τη δεύτερη περίπτωση τα αίτια θα μπορούσαν να αποδοθούν στην έλλειψη ελέγχων και προγραμματισμένης συντήρησης των δεξαμενών αποθήκευσης. Από την άλλη μεριά τα πρατήρια υγρών καυσίμων παρουσιάζουν

μία ιδιομορφία σε σχέση με τις παραπάνω περιπτώσεις, αυτή της χρήσης υπόγειας δεξαμενής αποθήκευσης. Τέτοιου τύπου δεξαμενές παρουσιάζουν μία αυξημένη δυσκολία στην απομάκρυνση ποσοτήτων νερού του πυθμένα, αλλά και λόγω της υπόγειας τοποθέτησής τους είναι ύποπτες για επιμόλυνση με νερό που υπάρχει στο επίπεδο του οδοστρώματος. Ο σχεδιασμός τους είναι σύμφωνος με το πρότυπο BS EN 12285-1:2003, είναι κατά κύριο λόγο χαλύβδινες και διπλού τοιχώματος, για την πρόληψη τυχόν διαρροών προς το υπέδαφος. Σύμφωνα με το άρθρο 9 του Π.Δ. 118/06 ο σχεδιασμός τους συμπεριλαμβάνει τα απαραίτητα φρεάτια και ανθρωποθυρίδες. Ακόμη, υπάρχει σύστημα εκτόνωσης προς την ατμόσφαιρα και σύστημα ανάκτησης των ατμών του άνω μέρους της δεξαμενής. Όλα τα παραπάνω τμήματα είναι ύποπτα επιμόλυνσης της δεξαμενής με νερό, είτε από νερό στο επίπεδο του οδοστρώματος, είτε λόγω υδρατμών της ατμόσφαιρας που έρχονται σε επαφή με το εσωτερικό της δεξαμενής μέσω των φρεατίων, αλλά και του συστήματος εκτόνωσης (vent). Η συσσώρευση νερού στον πυθμένα αυτομάτως μπορεί να αποτελέσει πηγή ανάπτυξης μικροοργανισμών και θα πρέπει να αντιμετωπιστεί άμεσα [49].



Σχήμα 1-12: Σχεδιασμός υπόγειας δεξαμενής αποθήκευσης πρατηρίου καυσίμων [πηγή: [www.kiwimill.com](http://www.kiwimill.com)].

Γίνεται αντιληπτό ότι σε κάθε περίπτωση απαιτείται συχνός έλεγχος των ποιοτικών παραμέτρων του καυσίμου που διατίθεται προς κατανάλωση, καθότι μέσω αυτών μπορεί να δημιουργηθεί η υποψία για την ύπαρξη υδατικής φάσης σε πρώιμα στάδια, όπως για παράδειγμα με την αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας εντός του καυσίμου. Κατά τη διαπίστωση του προβλήματος, η αντιμετώπιση πρέπει να είναι μεθοδευμένη για να μην υπάρξει επανεμφάνιση του φαινομένου, οπότε και η συνεργασία με επαγγελματίες του χώρου κρίνεται σκόπιμη.

## 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 ΚΑΥΣΙΜΑ ΒΑΣΗΣ

#### 2.1.1 Διωλιστηριακό Ντήζελ

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται ως καύσιμο βάσης συμβατικό ντήζελ το οποίο διατέθηκε από τοπικό διωλιστήριο της Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.. Οι κύριες ιδιότητες του συμβατικού ντήζελ παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-1.

Πίνακας 2-1: Ιδιότητες του συμβατικού ντήζελ αναφοράς.

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή	Πρότυπη Μέθοδος
Εμφάνιση	-	Διαυγές	Οπτική Αξιολόγηση
Πυκνότητα 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	827.5	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2.6462	EN ISO 3104
Αριθμός Κετανίου	-	53.3	ASTM D7170
Δείκτης Κετανίου	-	56.8	EN ISO 4264
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	°C	-7	EN 116
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h στους 50 °C)	Κλάση	Κλάση 1	EN ISO 2160
<b>Απόσταξη</b>			
Απόσταγμα στους 250 °C	(% κ.ό.)	34.3	EN ISO 3405
Απόσταγμα στους 350 °C	(% κ.ό.)	94.4	
Απόσταγμα στο 95% κ.ό.	°C	352.2	
Σημείο Ανάφλεξης	°C	67.0	EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	7.2	EN ISO 20846 - EN ISO 20884
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	160	EN ISO 12937
Αιωρούμενα Σωματίδια	mg/kg	8	EN 12662

#### 2.1.2 Ανανεώσιμο Υποκατάστατο - FAME

Ως ανανεώσιμα υποκατάστατα του συμβατικού ντήζελ στα πλαίσια της μελέτης αυτής έχουν χρησιμοποιηθεί μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME). Για πρακτικούς λόγους το FAME που χρησιμοποιήθηκε είναι εμπορικά διαθέσιμο, από τη μονάδα παραγωγής της εταιρίας GF Energy A.B.E.E., με στόχο τη μελέτη μικροβιακής υποβάθμισης ρεαλιστικών συστημάτων καυσίμων. Με γνώμονα το τελευταίο, το βιοντήζελ που χρησιμοποιείται υπακούει στις απαιτήσεις του προτύπου EN 14214, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για υποκατάσταση του συμβατικού ντήζελ, σύμφωνα με το πρότυπο EN 590. Στους Πίνακες 2-2 και 2-3 δίδονται οι κύριες παράμετροι του ανανεώσιμου αυτού υποκατάστατου.

Πίνακας 2-2: Ιδιότητες του FAME αναφοράς.

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή	Όρια EN 14214	Πρότυπη Μέθοδος
Πυκνότητα 15°C	kg/m <sup>3</sup>	884.9	860 - 900	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4.194	3.50-5.00	EN ISO 3104
Αριθμός Κετανίου	-	43.1	51 ελάχ.	ASTM D7170
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>101	101 ελάχ.	EN ISO 2719 - EN ISO 3679
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	1.8	10.0 μέγ.	EN ISO 20846 - EN ISO 20884
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	183	200 μέγ.	EN ISO 12937
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	°C	-2	-5 μέγ.	EN 116
Οξειδωτική Σταθερότητα στους 110 °C	h	12.8	8.0 ελάχ.	EN 14112
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% m/m	98.4	96.5 ελάχ.	EN 14103
Αριθμός οξύτητας	mg KOH/g	0.4	0.5 μέγ.	EN 14104
Λινολενικό οξύ	% m/m	6.26	12.0 μέγ.	EN 14103
Μονογλυκερίδια	% m/m	0.07	0.70 μέγ.	EN 14105
Διγλυκερίδια	% m/m	0.112	0.20 μέγ.	EN 14105
Τριγλυκερίδια	% m/m	0.066	0.20 μέγ.	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% m/m	<0.02	0.02 μέγ.	EN 14105
Ολική Γλυκερόλη	% m/m	0.049	0.25 μέγ.	EN 14105
Αιωρούμενα Σωματίδια	mg/kg	27	24 μέγ.	EN 12662

Πίνακας 2-3: Σύσταση σε λιπαρά οξέα του βιοντήζελ αναφοράς.

Λιπαρά Οξέα	Δομικός Τύπος	Περιεκτικότητα % m/m
Παλμτικό	C16:0	10.51
Παλμιτελαϊκό	C16:1	0.13
Στεατικό	C18:0	4.81
Ελαϊκό	C18:1	25.17
Λινελαϊκό	C18:2	50.54
Λινολενικό	C18:3	6.26
Αραχιδικό	C20:0	0.42
Γαδολεϊκό	C20:1	0.25

Σύμφωνα με τον Πίνακα 2-2, το FAME εμφανίζει υψηλή οξειδωτική σταθερότητα. Λαμβάνοντας υπόψιν το προφίλ των λιπαρών οξέων του και αντίστοιχης σύστασης βιοντήζελ βάσει βιβλιογραφίας [50] [51],

είναι πιθανό να περιέχει αντιοξειδωτικό πρόσθετο. Η ύπαρξη τέτοιων ουσιών προσδίδει μία αντίσταση στην υποβάθμιση της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου κατά την αποθήκευση, σε σχέση με μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων χωρίς αντιοξειδωτικά πρόσθετα. Παρ' όλα αυτά, λόγω του σκοπού της παρούσας μελέτης για την προσομοίωση ρεαλιστικών συστημάτων που μπορούν να εντοπιστούν στο εμπόριο, η πιθανή ύπαρξη αντιοξειδωτικού προσθέτου είναι θεμιτή.

### 2.1.3 Μείγμα B7

Για τους σκοπούς της παρούσας μελέτης εξετάστηκε το μείγμα του διυλιστηριακού ντήζελ που αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.1.1 με 7% κ.ό. του FAME, που περιγράφεται στην Παράγραφο 2.1.2. Το μείγμα B7 είναι το αντιπροσωπευτικότερο εμπορικό ντήζελ κίνησης που υπάρχει στην ελληνική αγορά και φέρει τη μέγιστη συγκέντρωση σε βιοντήζελ βάσει της προδιαγραφής που θέτει το EN 590. Στον Πίνακα 2-4, δίνονται οι βασικότερες ποιοτικές παράμετροι του τελικού μείγματος, καθώς και οι αντίστοιχες μέθοδοι προσδιορισμού τους.

Πίνακας 2-4: Ιδιότητες του B7 αναφοράς.

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή	Όρια EN 590	Πρότυπη Μέθοδος
Πυκνότητα 15°C	kg/m <sup>3</sup>	829.5	820.0-845.0	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2.658	2.00-4.50	EN ISO 3104
Αριθμός Κετανίου	-	52.3	51 ελάχ.	ASTM D7170
Δείκτης Κετανίου	-	56	46.0 ελάχ.	EN ISO 4264
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	°C	-8	-5 μέγ	EN 116
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h στους 50 °C)	κλάση	κλάση 1	κλάση 1 μέγ.	EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα στους 110 °C	h	51.76	20 ελάχ.	EN 15751
<b>Απόσταξη</b>				
Απόσταγμα στους 250 °C	(% κ.ό.)	35.0	65.0 μέγ.	EN ISO 3405
Απόσταγμα στους 350 °C	(% κ.ό.)	94.6	85.0 ελάχ.	
Απόσταγμα στο 95%	°C	353.8	360.0 μέγ	
Σημείο Ανάφλεξης	°C	68	55 ελάχ	EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	6.8	10.0 μέγ.	EN ISO 20846 - EN ISO 20884
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	162	200 μέγ.	EN ISO 12937
Λιπαντική Ικανότητα (WS1.4)	µm	350	460 μέγ.	EN ISO 12156-1
Αιωρούμενα Σωματίδια	mg/kg	10	24	EN 12662

## 2.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη μικροβιακή σταθερότητα του του FAME και του μείγματος αυτού με ντήζελ κίνησης πολύ χαμηλού θείου (ULSD). Πραγματοποιήθηκε, λοιπόν, σύγκριση της υποβάθμισης – οξειδωτική και μικροβιακή - των δύο παραπάνω καυσίμων κατά την περίοδο των έξι (6) μηνών. Για λόγους πρακτικότητας, οι παραπάνω τύποι καυσίμων θα καλούνται B7 (μείγμα ντήζελ κίνησης με 7% FAME κ.ό.) και FAME (100% FAME), αντίστοιχα. Προσδιορίστηκε το σωματιδιακό και μικροβιακό φορτίο μέσω της μεθόδου διηθήσεως, που περιγράφεται στην 2.3.2, και βάσει της ASTM D 7687-11, αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης, ήτοι 6 μηνών. Επίσης, έγινε έλεγχος των κύριων ποιοτικών παραμέτρων που ενδέχεται να επηρεάζονται από την αποθήκευση και τη μικροβιακή επιμόλυνση, όπως η οξειδωτική σταθερότητα, ο αριθμός οξύτητας, το ιξώδες και η πυκνότητα, σε προκαθορισμένες χρονικές στιγμές στη διάρκεια της αποθήκευσης. Οι χρονικές στιγμές προσδιορισμού των ποιοτικών παραμέτρων είναι: η αρχή του χρόνου αποθήκευσης ( $t_0$ ), οι 15 ημερολογιακές μέρες ( $t_{15}$ ), ο ένας ημερολογιακός μήνας ( $t_{30}$ ), οι τρεις ημερολογιακοί μήνες ( $t_{90}$ ) και οι έξι ημερολογιακοί μήνες ( $t_{180}$ ).

Για λόγους σύγκρισης, δημιουργήθηκαν έξι (6) διαφορετικές σειρές δειγμάτων ανά τύπο καυσίμου (B7 και FAME). Οι δύο πρώτες σειρές αποτελούν ουσιαστικά τις σειρές αναφοράς. Η πρώτη σειρά (S1) δειγμάτων καλείται RM (Reference Microcosms) και αποτελείται από 150 mL καθαρού, μη επιμολυσμένου καυσίμου. Η δεύτερη σειρά (S2) καλείται DWM (Distilled Water Microcosms) και αποτελείται από 150 mL καυσίμου και 30 mL φρέσκου απεσταγμένου νερού (αναλογία νερού : καυσίμου = 1 : 5). Στόχος της σειράς DWM είναι να προσομοιάσει την επιμόλυνση του καυσίμου με νερό το οποίο είναι όσο το δυνατόν απαλλαγμένο στερεών σωματιδίων και μικροοργανισμών. Οι σειρές 3 και 4 (S3 και S4) είναι ταυτόσημες, και αποτελούνται από 150 mL καύσιμο και 30 mL μικροβιακά επιμολυσμένης φάσης νερού. Η δημιουργία των ταυτόσημων αυτών σειρών έχει στόχο τη μείωση της αβεβαιότητας των μετρήσεων. Η μικροβιακά επιμολυσμένη υδατική φάση που χρησιμοποιείται, σημειώνεται ότι έχει απομονωθεί από υπόγεια δεξαμενή πρατηρίου υγρών καυσίμων στην περιοχή της Αττικής, που περιείχε εμπορικό ντήζελ κίνησης. Στόχος των τελευταίων σειρών είναι η μελέτη της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στην εξέλιξη της ποιοτικής υποβάθμισης των καυσίμων μετά από μικροβιακή επιμόλυνσή τους. Τα αποτελέσματα λαμβάνουν υπόψιν το μέσο όρο των δύο σειρών (S3 και S4), ο οποίος πλέον θα αποτελεί τη σειρά CWM (Contaminated Water Microcosms). Οι σειρές 5 και 6 (S5 και S6) είναι επίσης ταυτόσημες και περιέχουν 150 mL καύσιμο με 200 ppm (mg/L) εμπορικού βιοκτόνου εντός αυτού, καθώς και 30 mL μικροβιακά επιμολυσμένης υδατικής φάσης. Οι S5 και S6 αποτελούν προσομοίωση συστημάτων καυσίμων, στα οποία έχει προστεθεί βιοκτόνο σε προληπτική συγκέντρωση με στόχο την αποφυγή πιθανής επιμόλυνσής τους. Τα αποτελέσματα λαμβάνουν υπόψιν το μέσο όρο των δύο σειρών (S5 και S6), ο οποίος πλέον θα αποτελεί τη σειρά BTM (Biocide Treated Microcosms). Τέλος, με αφορμή τη μελέτη της επίδρασης του βιοκτόνου σε επιμολυσμένα συστήματα ντήζελ με νερό (επιμολυσμένο και μη), στις σειρές DWM και CWM κατά το πέρας των 6 μηνών, προστίθεται ισχυρή δόση βιοκτόνου (shock dosage) των 1000 ppm (mg/L<sub>καυσίμου</sub>), και προσδιορίζονται τόσο το σωματιδιακό και μικροβιακό φορτίο όσο και οι ποιοτικές παραμέτρους της φάσης καυσίμων με στόχο την αξιολόγηση της διορθωτικής αυτής ενέργειας εάν η μικροβιακή ανάπτυξη δεν αντιμετωπιστεί σε πρώιμο στάδιο. Η παραπάνω διορθωτική δράση εφαρμόστηκε και στις σειρές αναφοράς RM για λόγους σύγκρισης και να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της επίδρασης των ποιοτικών παραμέτρων των καυσίμων έπειτα από την προσθήκη της υψηλής συγκέντρωσης της εμπορικής βιοκτόνου ουσίας.



Σημειώνεται ότι το βιοκτόνο συναντάται σε πλήθος εμπορικών παραλλαγών από τις διάφορες εταιρίες παραγωγής βιοκτόνων (με κωδική ονομασία MBO) και είναι το πλέον αντιπροσωπευτικό. Η δραστική του ουσία είναι η 3,3'-Methylenebis (5-methylloxazolidine - C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Η χρήση του σε συστήματα καυσίμων παρότι ξεκίνησε σχετικά πρόσφατα -σε σχέση με άλλες μορφές βιοκτόνων- εγκρίνεται από τις ένοπλες δυνάμεις των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής. Κύρια πλεονεκτήματα κατά τη χρήση του MBO είναι η άμεση βιοαποικοδομησιμότητά του, η απουσία περιεχόμενου θείου, βαρέων μετάλλων αλλά και τοξικών αλογόνων [41].

Οι συνθήκες αποθήκευσης κατά την περίοδο των 6 μηνών, διατηρούνται σταθερές. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα φυλάσσονται σε σκιερό μέρος με ρύθμιση θερμοκρασίας και υγρασίας. Η μέση θερμοκρασία αποθήκευσης τυπικά ρυθμίστηκε στους 20 °C, ενώ η σχετική υγρασία του χώρου βρισκόταν στα επίπεδα του 60% με σχετικά μικρές διακυμάνσεις (±5%). Τα δοχεία αποθήκευσης που επιλέχθηκαν για χρήση στην παρούσα μελέτη, ήταν πλαστικά των 250 mL κατάλληλα για την αποθήκευση καυσίμων. Η επιλογή αυτή πραγματοποιήθηκε με στόχο την εξάλειψη στο μεγαλύτερο βαθμό της ποιοτικής υποβάθμισης των καυσίμων λόγω δράσεων που καταλύονται από το υλικό κατασκευής του δοχείου, όπως η επιτυγχανόμενη οξείδωση λόγω της επαφής με μεταλλικές επιφάνειες, ούτως ώστε η μελέτη να επικεντρωθεί στην υποβάθμιση των συστημάτων λόγω παρουσίας της υδατικής επιμολυσμένης φάσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα πλαστικά δοχεία αποτελούν τα περισσότερο αδρανή υλικά για την αποθήκευση καυσίμων ντήζελ – βιοντήζελ, για μεγάλο χρονικό διάστημα [45]. Ο αέρας στο άνω μέρος των δοχείων ανανεώνεται με φρέσκο μέσω κατακόρυφων οπών, με στόχο την προσομοίωση των μη αεροστεγών συνθηκών αποθήκευσης που επικρατούν σε πραγματικές εφαρμογές [52].

Συνολικά τα δείγματα που εξετάστηκαν ανά καύσιμο παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-5.

Πίνακας 2-5: Πλήθος μικρόκοσμων ανά εξεταζόμενο καύσιμο και χρονικό διάστημα αποθήκευσης.

Είδος Μικρόκοσμου	Χρονικό Διάστημα Αποθήκευσης					Διορθωτική Ενέργεια (t180)
	t0	t15	t30	t90	t180	
<b>RM</b>	1	1	1	1	1	1
<b>DWM</b>	1	1	1	1	1	1
<b>CWM</b>	2	2	2	2	2	2
<b>BTM</b>	2	2	2	2	2	-
<b>Σύνολο</b>						<b>34</b>

Τελικώς, για τα καύσιμα FAME και B7 εξετάστηκαν εξήντα οκτώ (68) δείγματα.

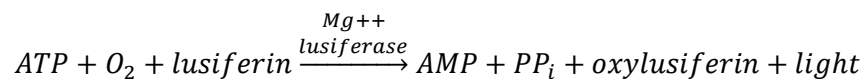
### 2.3 ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Η ποσοτικοποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας σε συστήματα καυσίμων συνήθως πραγματοποιείται με την τεχνική της επώασης και καταμέτρησης των αποικιών των μικροοργανισμών (Colony Forming Units – CFU/mL<sub>καυσίμου</sub>), είτε με τον προσδιορισμό της τριφωσφορικής αδενοσίνης

(pgATP/mL<sub>καυσίμου</sub>). Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, η ημι-ποσοτική φύση της πρώτης μεθόδου αλλά και το υψηλό κόστος εφαρμογής της δεύτερης, οδήγησε στην προσπάθεια ανάπτυξης μίας απλούστερης μεθόδου χαμηλού κόστους που να είναι σε θέση να ποσοτικοποιήσει με καλή ακρίβεια την μικροβιακή δραστηριότητα στα συστήματα καυσίμων προς εξέταση. Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται η τελευταία τεχνική για τους λόγους που αναφέρθηκαν, ενώ για την ανάπτυξη και αξιολόγησή της χρησιμοποιήθηκε η ποσοτική μέθοδος προσδιορισμού της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP).

### 2.3.1 Μέθοδος προσδιορισμού της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) – [ASTM D7687 – 11]

Η τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP) είναι μια ουσία που υπάρχει σε όλα τα ζωντανά, ενεργά κύτταρα. Η ανάμιξη και αντίδραση της ATP με ένα ένζυμο (luciferase) έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή φωτός. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Μ' αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η ανίχνευσή της αλλά και η ποσοτικοποίηση της, αφού με τη χρήση ενός φωτομέτρου μετριέται η παραγόμενη ποσότητα του φωτός, η οποία μετριέται σε RLU (Relative Light Units). Η πρότυπη μέθοδος που εφαρμόζει την παραπάνω αρχή και χρησιμοποιείται από την παρούσα μελέτη είναι η ASTM D 7687 - 11.

Το ATP του επιμολυσμένου δείγματος καυσίμου εκχυλίζεται με κατάλληλα αντιδραστήρια και στη συνέχεια αναμειγνύεται με το ένζυμο luciferase/luciferin το οποίο αντιδρά με το ATP και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή φωτός. Το ποσό του φωτός που εκπέμπεται, όπως αναφέρθηκε, μετράται σε ένα φωτόμετρο ώστε να εκτιμηθεί το επίπεδο της μόλυνσης από την ποσοτικοποίηση του παραγόμενου φωτός που θα προκύψει από την αντίδραση. Οι μεγαλύτερες ενδείξεις εκπεμπόμενου φωτός είναι ενδεικτικές του ισχυρότερου μικροβιακού φορτίου. Η παραγόμενη ποσότητα φωτός καταγράφεται από το φωτόμετρο σε μονάδες RLU/mL<sub>καυσίμου</sub>. Τα αποτελέσματα RLU μπορούν να μετατραπούν σε pg ATP καθώς τα μεγέθη είναι ανάλογα (1 RLU ισούται περίπου με 5E-15g ATP), και βάσει αυτού εκτιμάται η μικροβιακή δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στο εξεταζόμενο δείγμα.



Εικόνα 2-1: Φωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ATP.

Πίνακας 2-6: Εκτίμηση του επιπέδου της μικροβιακής μόλυνσης σε  $\mu\text{g ATP/mL}$  βάσει των προτεινόμενων ορίων εμπορικού κιτ [53]

Δείγμα	Καλός έλεγχος $C_{\text{ATP}}$ ( $\mu\text{g ATP/mL}$ )	Προληπτική δράση $C_{\text{ATP}}$ ( $\mu\text{g ATP/mL}$ )	Διορθωτική δράση $C_{\text{ATP}}$ ( $\mu\text{g ATP/mL}$ )
Υδατική φάση (Bottom water)	< 1000	1000 - 10000	> 10.000
Φάση καυσίμου (τελικά προϊόντα)	< 6	6 – 30	> 30
Biodiesel	<6	6 – 10	> 10

Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατό να ανιχνευτεί η μεταβολική δραστηριότητα βακτηρίων, μυκήτων και αναερόβιων οργανισμών, όπως τα SRB. Είναι μια σχετικά γρήγορη μέθοδος, αφού η μέτρηση διαρκεί περίπου 15 λεπτά. Η ανίχνευση μόνο ενεργών μικροοργανισμών, το υψηλό κόστος και η επί του παρόντος αδυναμία διαχωρισμού των μικροοργανισμών σε βακτήρια ή μύκητες αναφέρονται ως μειονεκτήματα της μεθόδου. Τα αποτελέσματα - ανάλογα το είδος του δείγματος - αξιολογούνται βάσει των προτεινόμενων ορίων του οδηγού χρήσης του εμπορικού κιτ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, το οποίο εναρμονίζεται με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 7687 – 11 (Πίνακας 2-6).

### 2.3.2 Τεχνική διήθησης σωματιδίων

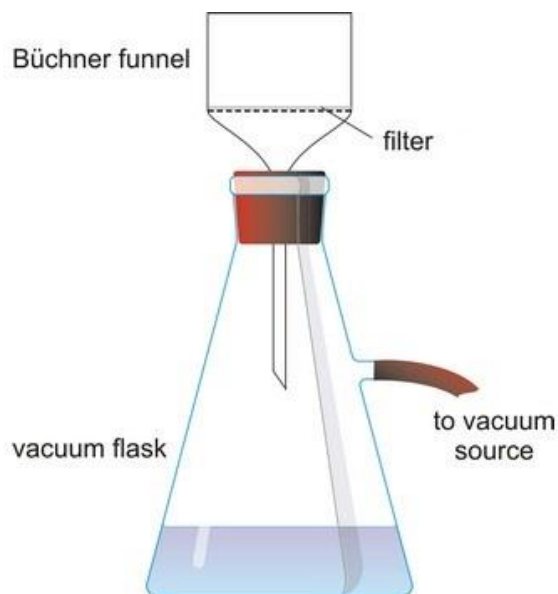
Η τεχνική αυτή βασίζεται στην διήθηση του καυσίμου με φίλτρα μεμβράνης χαμηλού πορώδους (0,8 $\mu\text{m}$ ), κατάλληλο για την κατακράτηση σωματιδίων. Η διαδικασία αυτή με κατάλληλη προσαρμογή μπορεί να είναι εφαρμόσιμη και σε υδατική φάση. Πλεονέκτημα της μεθόδου μπορεί να θεωρηθεί η ικανότητα ανίχνευσης τόσο ενεργών όσο και αδρανών μικροοργανισμών, εφόσον για πρακτικές εφαρμογές η παρουσία και μη ενεργών σωματιδίων εντός του καυσίμου μπορεί κάλλιστα να προκαλέσει φθορές στο μηχανολογικό εξοπλισμό, όπως τη φραγή φίλτρων. Ακόμη, από τη διαδικασία αυτή μπορούν να

προσδιοριστούν και τα μη διαλυτά προϊόντα οξείδωσης του βιοντήζελ λόγω της μακράς αποθήκευσής του.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι για το σχεδιασμό της παραπάνω μεθόδου για τις ανάγκες της μελέτης, εξετάστηκαν τα πρότυπα **ASTM D 6217** – Particulate Contamination in Middle Distillate Fuels by Laboratory Filtration, **ASTM D 6974** - Standard Practice for Enumeration of Viable Bacteria and Fungi in Liquid Fuels- Filtration and Culture Procedures και **EN 12662** - Determination of contamination in middle distillates. Η τελευταία μάλιστα αποτελεί την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού των αιωρούμενων σωματιδίων (Total Contamination, mg/kg), όπως ορίζεται από το EN 590. Λαμβάνοντας υπόψιν τις πρακτικές που ακολουθούνται σύμφωνα με τα παραπάνω πρότυπα, έγινε ο σχεδιασμός της διάταξης, η επιλογή του όγκου του υγρού προς διήθηση αλλά και ο τύπος του φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε. Λόγω της μη προτυποποιημένης μορφής της διαδικασίας που ακολουθήθηκε, παρατίθεται αναλυτική παρουσίαση των επιμέρους βημάτων που έγιναν.

#### **Εργαστηριακός εξοπλισμός:**

- Χωνί διήθησης πορσελάνης διαμέτρου 47mm (τύπου Buchner)
- Φιάλη διήθησης 500mL
- Παλινδρομική αντλία κενού με ικανότητα μανομετρικού κενού -0,95barg (και μανόμετρο)
- Στεγανοποιητικά πώματα από πολυμερές
- Φίλτρα διήθησης από μεμβράνη nylon διαμέτρου 47mm και ονομαστικού πορώδους 0,8μm
- Διαχωριστική φιάλη 250mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 100mL και 50mL
- Κανονικό επτάνιο τουλάχιστον 99% καθαρότητας
- 2 - προπανόνη τουλάχιστον 98,5% καθαρότητας
- Φούρνος θερμοκρασιακής ικανότητας άνω των 105 °C
- Τρυβλία petri
- Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Λαβίδα για την τοποθέτηση των φίλτρων



Σχήμα 2-1: Πειραματική διάταξη διήθησης μικροσωματιδίων.

#### Πειραματική διαδικασία:

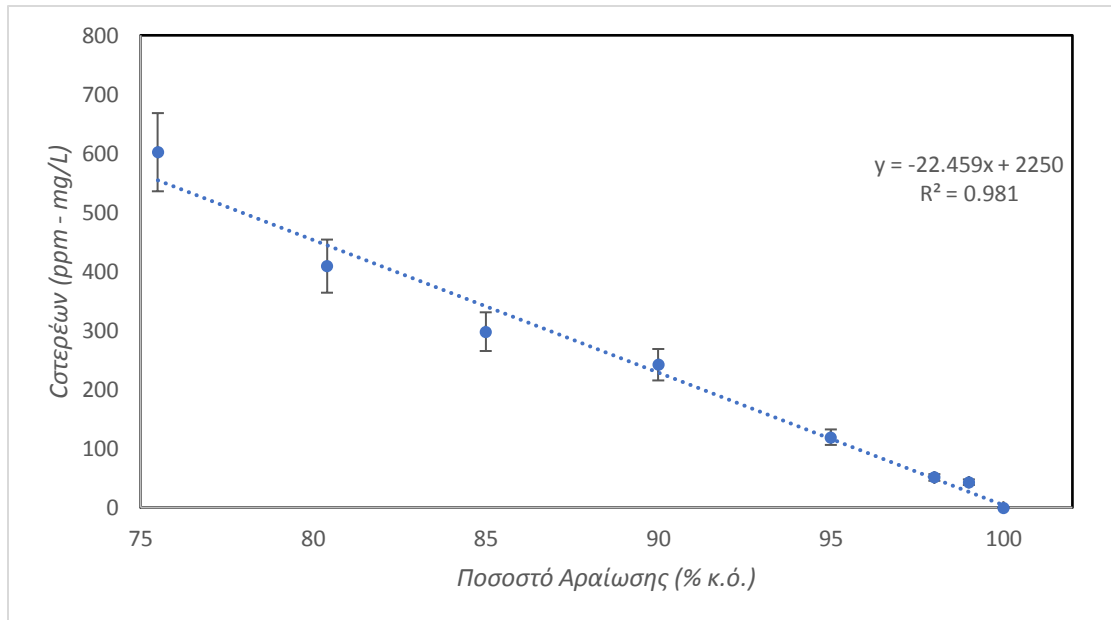
- Το δείγμα διαχωρίζεται σε υδατική φάση και σε φάση καυσίμου με τη διαχωριστική φιάλη, και λαμβάνονται 30mL υδατικής φάσης και 100mL καυσίμου προς διήθηση.
- Τα φίλτρα μεμβράνης τοποθετούνται για ξήρανση εντός τρυβλίων στο φούρνο με θερμοκρασία 105 °C για 20min και έπειτα καταγράφεται η αρχική μάζα τους σε γραμμάρια g ( $m_0$ ).
- Ένα φίλτρο 0,8μm εισάγεται στο χωνί Buchner και εφαρμόζεται κενό για την περιμετρική εφαρμογή του, με ταυτόχρονη διαβροχή με ελάχιστη ποσότητα επτανίου (1mL - 2mL).
- Σταδιακά πραγματοποιείται η διήθηση του συνολικού όγκου του δείγματος διατηρώντας όσο το δυνατόν σταθερή και χαμηλή στάθμη άνω του φίλτρου.
- Τυχόν σωματίδια προσκολλημένα σε τοιχώματα των σκευών απομακρύνονται και εισάγονται στο χωνί διήθησης με τη βοήθεια μικρών ποσοτήτων καθαρής ακετόνης.
- Για τη διήθηση της φάσης καυσίμου μετά το πέρας της διήθησης του δείγματος, χρησιμοποιούνται 30mL καθαρού επτανίου σε 3 δόσεις (των 10mL) για την απομάκρυνση του ντήζελ από το φίλτρο. Το ίδιο πραγματοποιείται και στην περίπτωση της υδατικής φάσης, εάν υπάρχει υποψία ύπαρξης καυσίμου, με μικρότερη ποσότητα επτανίου (5-10mL)
- Το κενό εφαρμόζεται για 2 ακόμη λεπτά χωρίς να εισάγεται υγρό προς διήθηση, ώστε να απομακρυνθεί μεγάλο μέρος της υγρασίας
- Το φίλτρο τοποθετείται στο τρυβλίο και εντός του φούρνου για 20min, και μετράται η τελική του μάζα ( $m_1$ ) σε g.
- Προσδιορίζεται η περιεκτικότητα σε στερεά σωματίδια από τον τύπο:

$$\text{Microbial Contamination} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{m_1 - m_0}{V} * 1E6$$

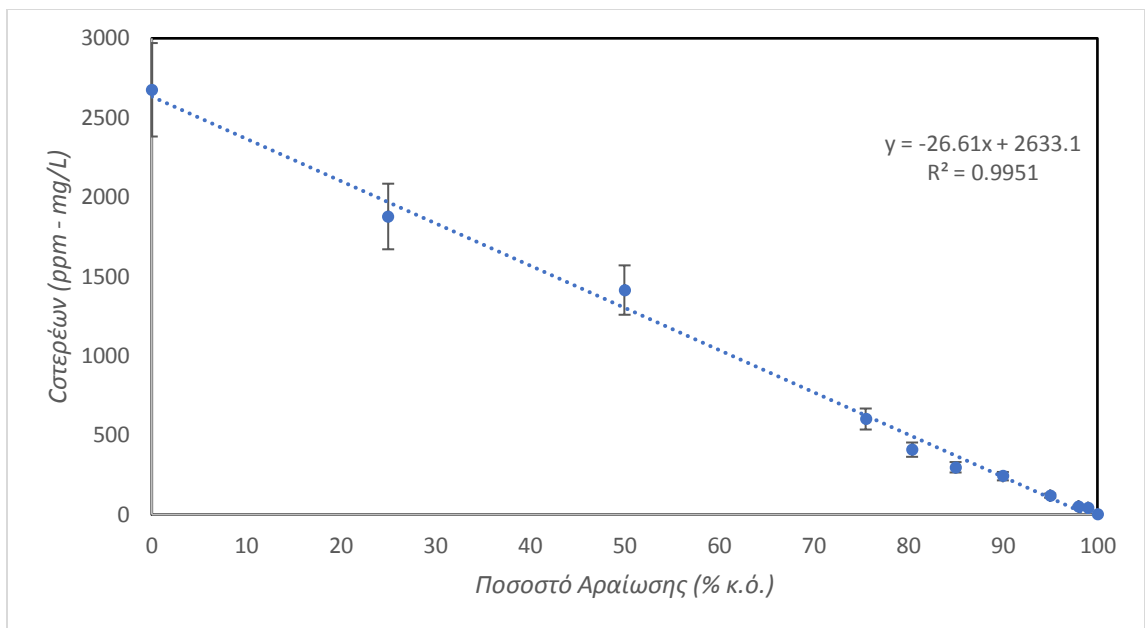
Όπου V ο όγκος του δείγματος σε mL.

## Αξιολόγηση της μεθόδου

Κατά την ανάπτυξη της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές για την αξιοπιστία αυτής. Πρώτη δοκιμασία αποτέλεσε η αξιολόγηση κατακράτησης των σωματιδίων του υπό εξέταση δείγματος. Για αυτό το σκοπό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε διάφορα φορτία, οπότε και με τη χρήση της μεθόδου του προσδιορισμού της ATP πριν και μετά το πέρας της διήθησης, προσδιορίστηκε ότι με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η κατακράτηση του 90% κατά μέσο όρο των μικροβιακών στερεών σωματιδίων. Το ποσοστό αυτό θεωρείται - για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης - ικανό για την αξιολόγηση της μικροβιακής δραστηριότητας σε συστήματα καυσίμων. Επιπροσθέτως, προσδιορίστηκε η επαναληψιμότητα της μεθόδου για διάφορες τιμές μικροβιακού φορτίου, οπότε και αυτή κυμαίνεται στο 11% της τιμής της μέτρησης (σε mg/L). Ακόμη, μελετήθηκε η γραμμικότητα της μεθόδου για διάφορα μικροβιακά φορτία, η οποία παρατηρείται ότι βρίσκεται σε αποδεκτά πλαίσια. Το ευρύς σωματιδιακού φορτίου για το οποίο πραγματοποιήθηκε η μελέτη είναι 50 – 2700 ppm (mg/L). Στα Σχήματα 2-2 και 2-3 αποτυπώνεται η γραμμικότητα της μεθόδου.



Σχήμα 2-2: Ανάλυση γραμμικότητας μεθόδου προσδιορισμού σωματιδίων (50 - 600 ppm).



Σχήμα 2-3: Ανάλυση γραμμικότητας μεθόδου προσδιορισμού σωματιδίων (50 - 2700 ppm).

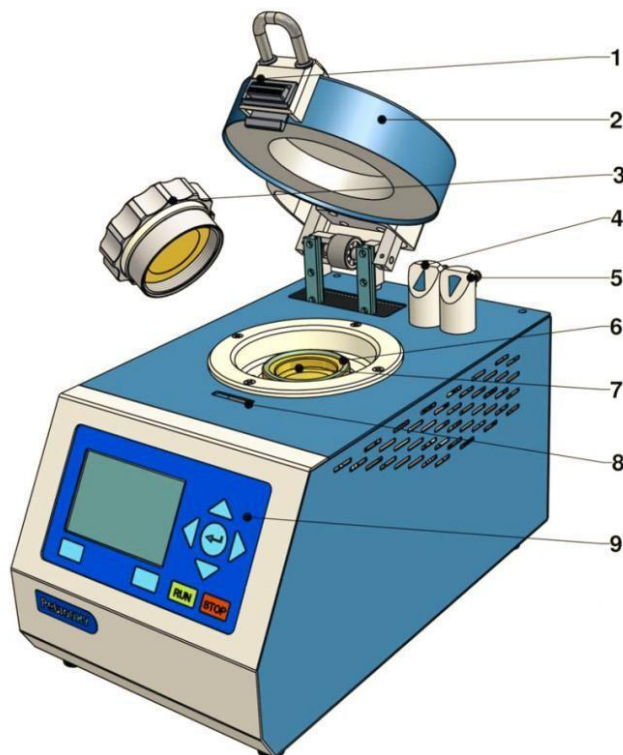
Σημειώνεται ότι στον οριζόντιο άξονα βρίσκεται το ποσοστό αραίωσης της πυκνής μικροβιακής φάσης που χρησιμοποιήθηκε για τον παραπάνω σκοπό. Η μικροβιακή αυτή φάση απομονώθηκε από επιμολυσμένη δεξαμενή ντήζελ κίνησης από πρατήριο υγρών καυσίμων στην περιοχή της Αττικής και με αραίωσή της σε διάφορα ποσοστά μελετήθηκε η γραμμικότητα της μεθόδου. Τέλος, ο μικροβιακός αυτός πληθυσμός χρησιμοποιήθηκε και για την επιμόλυνση των μικροκόσμων της παρούσας μελέτης του Κεφαλαίου 0 σε αραίωση 2.5% της αρχικής πυκνότητας.

## 2.4 ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

Η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των δειγμάτων κατά την διάρκεια της αποθήκευσης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7545 (RSSOT) στους 140 °C. Με δεδομένο ότι η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας, σύμφωνα με τα EN 590 και EN 14214, είναι η μέθοδος της συσκευής Rancimat στους 110 °C (EN 15751 για FAME/diesel και EN 14112 για FAME), εξετάζεται η οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων κατά την αρχή και το τέλος της περιόδου αποθήκευσης.

### 2.4.1 Μέθοδος ASTM D 7545 - RSSOT (PetroOxy)

Η ταχεία μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας σε μικρή κλίμακα (Rapid Small Scale Oxidation Test) συνιστά μία δοκιμή επιταχυνόμενης οξείδωσης η οποία πραγματοποιείται στη συσκευή PetroOxy σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους EN 16091 και ASTM D 7545.



Σχήμα 2-4: Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy (1. Μηχανισμός ξεκλειδώματος καλύμματος, 2. Προστατευτικό κάλυμμα, 3. Καπάκι θαλάμου πίεσης, 4. Έξοδος οξυγόνου, 5. Παροχή οξυγόνου, 6. Παρέμβυσμα, 7. Υποδοχέας δείγματος, 8. Κλείδωμα ασφαλείας, 9. Οθόνη και πλήκτρα λειτουργίας) [πηγή: ASTM D 7545].

Η λειτουργία αυτής της μεθόδου βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε ουσία οξειδώνεται καταναλώνει οξυγόνο ανεξάρτητα από το μηχανισμό που ακολουθείται και τα προϊόντα που παράγονται. Ένα δείγμα 5mL εισάγεται στο θάλαμο πίεσης της συσκευής και η οποία εν συνεχεία πληρώνεται με οξυγόνο σε μανομετρική πίεση 700 kPa g. Ο θάλαμος θερμαίνεται στους 140°C και η πίεση καταγράφεται συνεχώς. Εντούτοις υπάρχει η δυνατότητα οι μετρήσεις να πραγματοποιηθούν και σε χαμηλότερη ή υψηλότερη θερμοκρασία. Μόλις η πτώση πίεσης ξεπεράσει το 10% της μέγιστης τιμής τότε η δοκιμή τερματίζεται και ο χρόνος που έχει παρέλθει συνιστά ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος και καταγράφεται ως Χρόνος Επαγωγής (Induction Period) σε λεπτά (min).

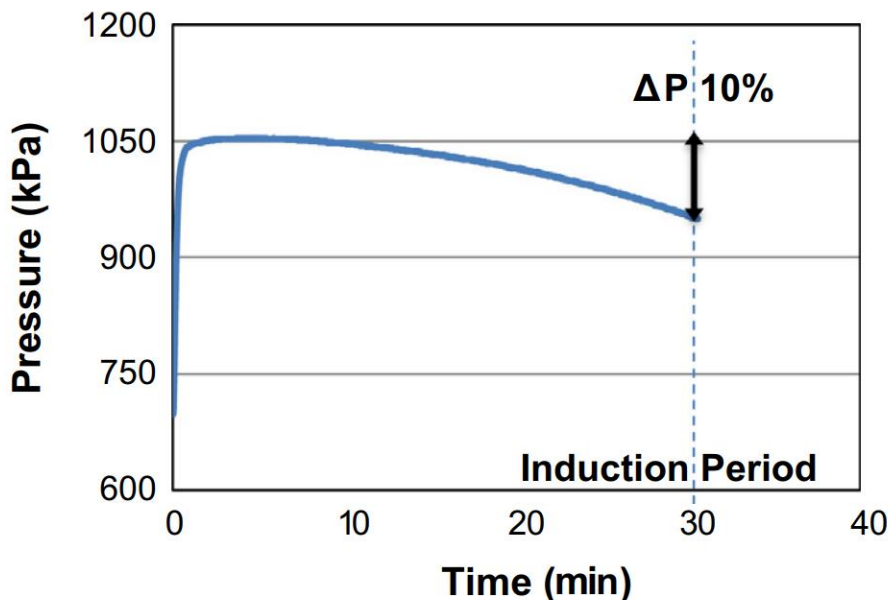
Τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της μεθόδου RSSOT σε σχέση με τη συσκευή Rancimat είναι ότι μπορεί να προσδιορίσει την οξειδωτική σταθερότητα όχι μόνο σε αμιγή βιοντήζελ και μείγματα με συμβατικό ντήζελ αλλά και σε καθαρά πετρελαιοειδή. Επομένως δίνει τη δυνατότητα για άμεση συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασης των βιοκαυσίμων. Επιπλέον λόγω των πιο έντονων συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το προς εξέταση δείγμα η δοκιμή είναι σημαντικά γρηγορότερη. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται - για την ώρα - η μη ύπαρξη θερμοθετημένου ορίου για την οξειδωτική σταθερότητα.

#### Ακρίβεια της μεθόδου

- Επαναληψιμότητα  $r = 0.0288 X + 0.4965$  [min]
- Αναπαραγωγιμότητα  $R = 0.0863 X + 1.3772$  [min]

όπου X ο μέσος όρος δύο μετρήσεων εκφρασμένος σε λεπτά (min) με ακρίβεια 0.01 min.





Σχήμα 2-5: Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT [62].

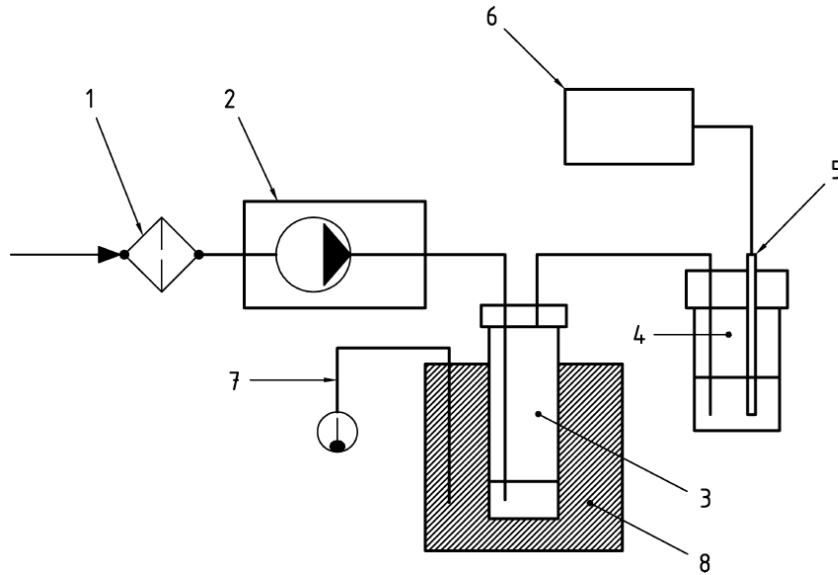
#### 2.4.2 Μέθοδος Rancimat - EN 15751 – EN 14112

Η μέθοδος Rancimat εφαρμόζεται σε μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME) που προτίθενται να χρησιμοποιηθούν ως καθαρά καύσιμα, καθώς και σε μείγματα μεθυλεστέρων με πετρελαϊκό ντήζελ σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN 14112 και EN 15751, αντίστοιχα. Η μέθοδος Rancimat εξακολουθεί να αποτελεί την επίσημη μέθοδο προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτυποποίησης (European Committee for Standardization).

Ρεύμα καθαρού ατμοσφαιρικού αέρα (10 L/h) διαβιβάζεται στο δείγμα, το οποίο έχει αποκτήσει συγκεκριμένη θερμοκρασία (110 °C). Οι πτητικές ουσίες / προϊόντα που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής διαδικασίας, μαζί με το ρεύμα αέρα, διοχετεύονται σε ένα δοχείο που περιέχει υπερκάθαρο ή αποσταγμένο νερό και περιέχει ένα ηλεκτρόδιο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο αυτό, συνδέεται με μια συσκευή μέτρησης και καταγραφής, η οποία υποδεικνύει το τέλος του χρόνου επαγωγής, δηλαδή του χρόνου οξείδωσης, όταν η ειδική αγωγιμότητα αυξάνεται ραγδαία. Αυτή η επιταχυνόμενη αύξηση προκαλείται από τη διάσπαση των πτητικών καρβοξυλικών οξέων (μυρμηκικό και οξικό οξύ κυρίως) που παράγονται κατά της διάρκεια της οξείδωσης και την απορρόφηση τους από το νερό.

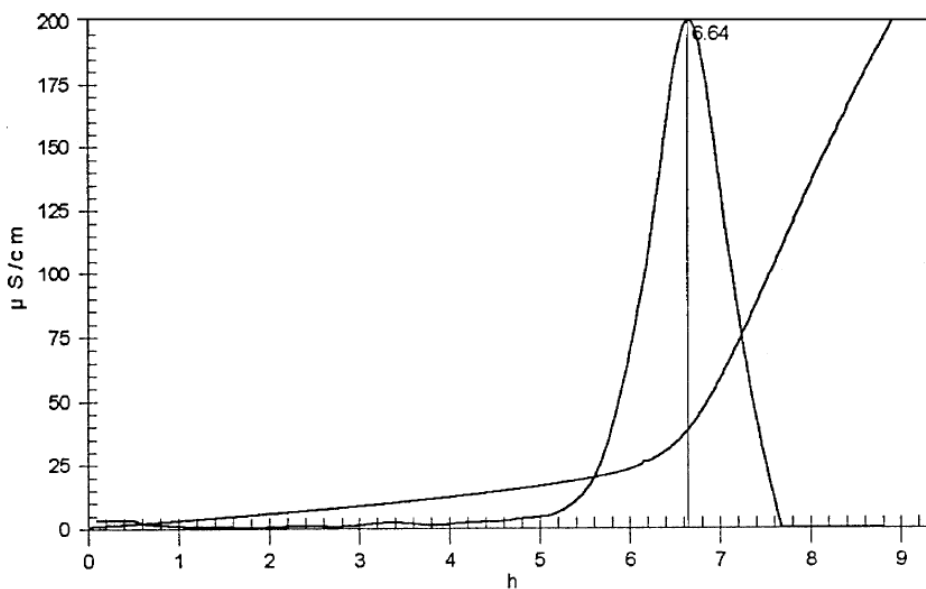
Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο, η διαδικασία οξείδωσης χωρίζεται σε δύο φάσεις:

- Η πρώτη φάση (περίοδος επαγωγής) χαρακτηρίζεται από αργή αντίδραση του οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίζονται υπεροξείδια.
- Η δεύτερη φάση, χαρακτηρίζεται από ταχεία αντίδραση κατά την οποία τα υπεροξείδια που σχηματίζονται, διαχωρίζονται κάτω από την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας. Τότε, σχηματίζονται προϊόντα όπως αλδεΐδες, κετόνες και μικρής αλυσίδας καρβοξυλικά οξέα.

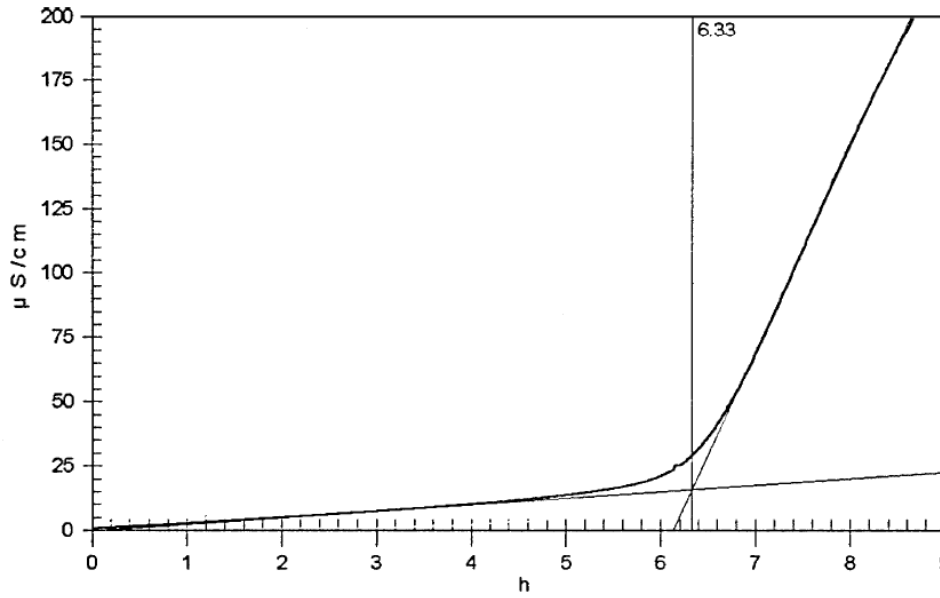


Σχήμα 2-6: Διαγραμματική απεικόνιση της συσκευής Rancimat (1. Φίλτρο αέρα, 2. Αντλία διαφράγματος με ρυθμιστή ροής, 3. Δοχείο αντίδρασης, 4. Δοχείο μέτρησης, 5. Ηλεκτρόδιο, 6. Διάταξη μέτρησης/καταγραφής, 7. Ανορθωτής θυρίστορ και θερμομέτρο, 8. Μπλοκ θέρμανσης) [πηγή: EN 15751].

Ο χρόνος επαγωγής μπορεί να υπολογιστεί αυτόματα από το όργανο, μέσω της μεγιστοποίησης της δεύτερης παραγώγου των δεδομένων με το χρόνο. Ακόμη, μπορεί να υπολογιστεί και χειροκίνητα ως εξής: σχεδιάζεται η βέλτιστη εφαπτομένη στο πρώτο κομμάτι της καμπύλης που αντιστοιχεί στην αργή αύξηση της αγωγιμότητας. Στη συνέχεια, σχεδιάζεται η βέλτιστη εφαπτομένη της καμπύλης που αντιστοιχεί στο κομμάτι της ραγδαίας αύξησης της αγωγιμότητας. Η οξειδωτική σταθερότητα δίνεται από το χρόνο που αντιστοιχεί στο σημείο που τέμνονται οι δύο εφαπτόμενες. Τέλος, η οξειδωτική σταθερότητα υπολογίζεται πάντα σε ώρες (h).



Σχήμα 2-7: Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή Rancimat με αυτόματο υπολογισμό



Σχήμα 2-8: Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή Rancimat με χειροκίνητο υπολογισμό.

#### Ακρίβεια των μετρήσεων για βαθμό βεβαιότητας 95%

- Επαναληψιμότητα,  $r$

Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων, που λαμβάνεται από τον ίδιο αναλυτή, με το ίδιο όργανο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, με το ίδιο δείγμα, ορίζεται ως επαναληψιμότητα της μεθόδου. Για τη συσκευή του Rancimat υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση, όπου  $x$ , ο μέσος όρος των μετρήσεων :

- $r = 0,16 + 0,09 x$  (EN14112)
- $r = 0,22027 + 0,04344 x$  (EN15751)

- Αναπαραγωγισιμότητα,  $R$

Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικό αναλυτή σε διαφορετικές συνθήκες εργαστηρίου, για το ίδιο δείγμα, ονομάζεται αναπαραγωγισιμότητα. Ο υπολογισμός της στη συσκευή Rancimat γίνεται μέσω της εξίσωσης, όπου  $x$  ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων :

- $R = 0,23 + 0,26 x$  (EN14112)
- $R = 0,37269 + 0,19038 x$  (EN15751)

## 2.5 ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ

Ο αριθμός οξύτητας παρότι αποτελεί προδιαγραφή των FAME σύμφωνα με το EN 14214, προσδιορίστηκε με την ίδια αρχή για όλους τους τύπους καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν, για λόγους σύγκρισης, αλλά και διότι αποτελεί ένα μέτρο της διαβρωτικότητας του καυσίμου. Αύξηση του αριθμού οξύτητας μπορεί να οδηγήσει κάλλιστα σε φθορές του εξοπλισμού μετά από μακροχρόνια χρήση.

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του αριθμού οξύτητας είναι αυτή του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14104. Η αρχή της μεθόδου προϋποθέτει αρχική διάλυση μιας ποσότητας δείγματος σε μείγμα διαλυτών. Στη συνέχεια, το αραιωμένο δείγμα τιτλοδοτείται με αλκοολικό διάλυμα καυστικού καλίου (ΚΟΗ) 0.1N, χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτη, ώστε να ανιχνευτεί το τελικό σημείο της τιτλοδότησης.

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο εξής:

- Προχοΐδα χωρητικότητας 10 mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος χωρητικότητας 100 mL
- Κωνική φιάλη χωρητικότητας 50 mL
- Μαγνητικός Αναδευτήρας – Μαγνήτης
- Πιπέτα
- Ζυγός Ακριβείας

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν και τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Αλκοολικό Διάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 0.1M ως τιτλοδότης
- Μείγμα Αιθυλικής αλκοόλης (95%) – Διαιθυλαιθέρα (1:1) ως διαλύτης
- Φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτης (διάλυμα 10 g/L σε 95% αιθανόλη)

Σημειώνεται ότι το μείγμα αιθυλικής αλκοόλης και διαιθυλαιθέρα (1:1) είναι πρόσφατα παρασκευασμένο, και εξουδετερώνεται πριν από την χρήση του. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ο τιτλοδότης (αλκοολικό αιάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 0.1M), παρουσία 0.3 mL φαινολοφθαλεΐνης ανά 100 mL μείγματος.

Ο υπολογισμός του αριθμού οξύτητας γίνεται με την χρήση του παρακάτω τύπου:

$$Acid\ Value = \frac{M_{r_{ΚΟΗ}} * C_{ΚΟΗ} * V_T}{M_S}$$

Όπου,  $M_{r_{ΚΟΗ}} = 56.11\text{ g/mol}$

$C_{ΚΟΗ} = 0.1\text{ M}$

$V_T = \text{Όγκος Τιτλοδότη (mL)}$

$M_S = \text{Μάζα του δείγματος (g)}$

### Αξιολόγηση της μεθόδου για βαθμό βεβαιότητας 95% σε δείγματα FAME

- Επαναληψιμότητα 0,02 mg ΚΟΗ/g
- Αναπαραγωγισιμότητα 0,06 mg ΚΟΗ/g

## 2.6 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΞΩΔΕΣ

Η μέτρηση της πυκνότητας, του δυναμικού και του κινηματικού ιξώδους έγινε με χρήση αυτόματου ιξωδομέτρου Stabinger Viscometer SVM 3000, της εταιρείας Anton Paar. Η μέθοδος έχει προτυποποιηθεί από τον οργανισμό ASTM σύμφωνα με το D 7042 - Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). Το σύστημα SVM 3000 διαθέτει δύο ξεχωριστές κυψελίδες ενσωματωμένες στο ίδιο μπλοκ για ταυτόχρονη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους και της πυκνότητας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Από τις δύο αυτές μετρήσεις υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες από την εξίσωση:

$$\rho = \frac{\eta}{\nu}$$

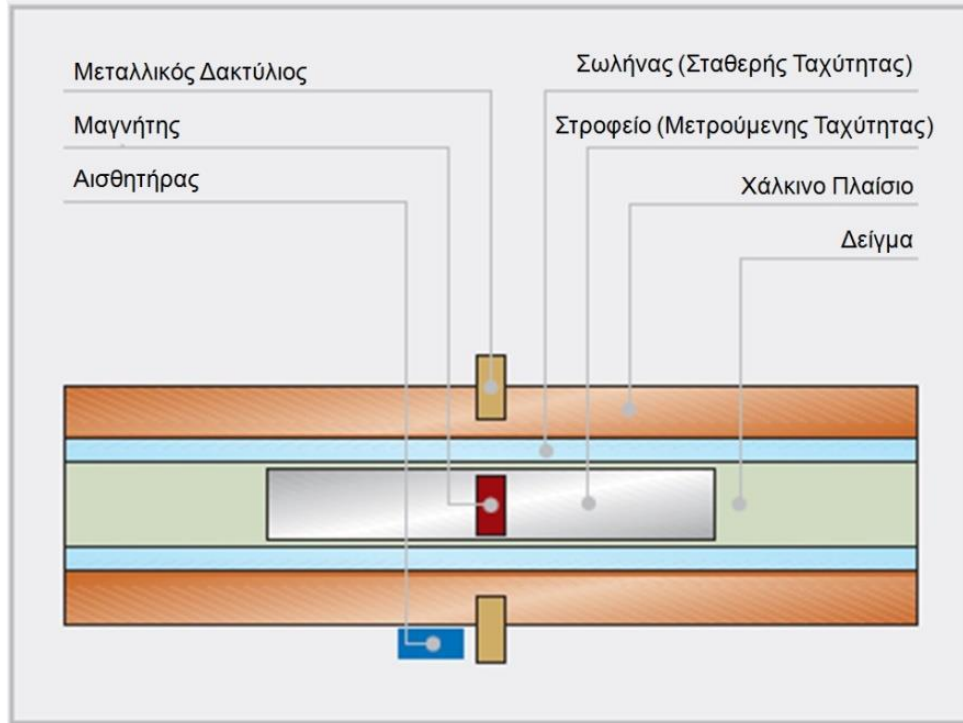
Όπου  $\nu$  = κινηματικό ιξώδες

$\eta$  = το δυναμικό ιξώδες

$\rho$  = η πυκνότητα του υγρού



Εικόνα 2-2: Stabinger Viscometer SVM 3000.



Σχήμα 2-9: Κελί μέτρησης ιξώδους του Stabinger SVM 3000 [54].

Το δείγμα εισέρχεται στα κελιά μέτρησης της συσκευής τα οποία έχουν γνωστή και σταθερή θερμοκρασία. Τα κελιά μέτρησης αποτελούνται από ένα ζεύγος περιστρεφόμενων ομόκεντρων κυλίνδρων και ένα ταλαντευόμενο σωλήνα σχήματος U. Το δυναμικό ιξώδες προσδιορίζεται από τη μεταβολή της περιστροφικής ταχύτητας του εσωτερικού κυλίνδρου υπό την επίδραση της διατμητικής τάσης του δείγματος που τον περιβάλλει. Η πυκνότητα προσδιορίζεται από την συχνότητα ταλάντωσης του σωλήνα σχήματος «U» και τελικά η συσκευή υποδεικνύει το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα του δείγματος στη συγκεκριμένη θερμοκρασία μέτρησης η οποία θεωρείται σταθερή, με σχετικό σφάλμα  $\pm 0.005$  °C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων εξαρτώνται από τη συμπεριφορά των υγρών στην εφαρμογή διατμητικής τάσης, σε σύγκριση με το ρυθμό διάτμησης, τα οποία πρέπει να είναι ανάλογα, δηλαδή τα υγρά να εμφανίζουν «Νευτωνική Συμπεριφορά». Θεωρείται ότι στα συστήματα υπό μελέτη η προϋπόθεση αυτή ικανοποιείται.

### Αξιολόγηση της μεθόδου

Η αναπαραγωγιμότητα της συσκευής κυμαίνεται στα [54]:

- 0.35% της προσδιοριζόμενης τιμής για το ιξώδες
- 0.0005 g/mL για την πυκνότητα

## 2.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΘΕΙΟΥ

Παράλληλα με τις υπόλοιπες αναλύσεις πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του περιεχόμενου θείου της φάσης καυσίμου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [5] κατά την ανάπτυξη βακτηρίων αναγωγής θείου του καυσίμου (sulphate reducing bacteria - SRB) σε υδρόθειο ( $H_2S$ ), το περιεχόμενο θείο του καυσίμου μειώνεται. Γι' αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν έλεγχοι της περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων των μικροκόσμων στην έναρξη της αποθήκευσης ( $t_0$ ), στις ενενήντα μέρες ( $t_{90}$ ) και στις εκατόν ογδόντα ημέρες ( $t_{180}$ ).

Ο προσδιορισμός του περιεχόμενου θείου βασίστηκε στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 20846:2011 (ASTM D5453), σύμφωνα με την οποία 5-20  $\mu L$  καυσίμου πυρολύονται πλήρως εντός σωλήνα θερμοκρασίας  $1075 \pm 25$  °C, υπό την παρουσία οξυγόνου (99.75% καθαρότητας τουλάχιστον) και φέροντος αερίου (Αργό ή Ήλιο, 99.998% καθαρότητας τουλάχιστον). Στόχος της παραπάνω διαδικασίας αποτελεί η πλήρης οξείδωση των ενώσεων θείου προς διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ ), οπότε με προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε  $SO_2$  των καυσαερίων, με χρήση αναλυτή φθορισμού υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Fluorescence), πραγματοποιείται η ποσοτικοποίηση των αρχικών ενώσεων θείου του καυσίμου.

### **Αξιολόγηση της μεθόδου για βαθμό βεβαιότητας 95% σε δείγματα gas oils**

- Επαναληψιμότητα ( $r$ ):
  - 3 – 60  $mg/kg$ :  $0.0553X + 0.55$
  - 60 – 500  $mg/kg$ :  $0.0285X + 2$
- Αναπαραγωγισιμότητα ( $R$ ):
  - 3 – 60  $mg/kg$ :  $0.1120X + 1.12$
  - 60 – 500  $mg/kg$ :  $0.1080X + 2$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για το εύρος περιεχόμενου θείου των καυσίμων της παρούσας μελέτης, η επαναληψιμότητα ( $r$ ) βρίσκεται στα 1.1  $mg/kg$ , ενώ η αναπαραγωγισιμότητα ( $R$ ) στα 2.2  $mg/kg$ .





### 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

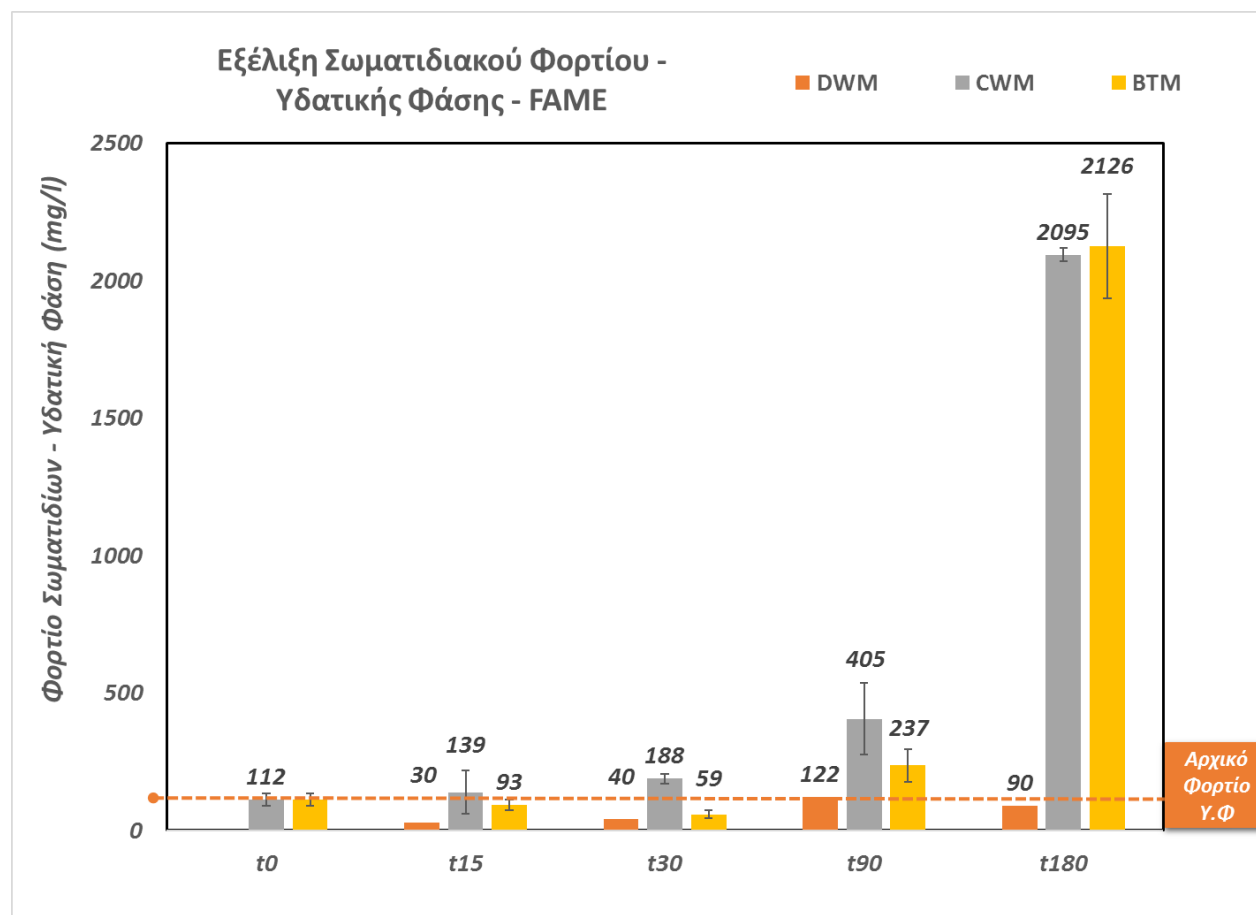
#### 3.1 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

##### 3.1.1 Εξέλιξη της μικροβιακής σταθερότητας κατά την αποθήκευση

##### 3.1.1.1 Προσδιορισμός του σωματιδιακού φορτίου – Μέθοδος διήθησης

Όπως αναφέρεται και στην Παράγραφο 2.3.2, η υδατική φάση - επιμολυσμένη (CWM, BTM) και μη (DWM) – του προς μελέτη μικρόκοσμου διαχωρίζεται από την αντίστοιχη οργανική φάση (καυσίμου) και προσδιορίζεται το φορτίο των σωματιδίων της εκάστοτε φάσης που κατακρατούνται στο μικροφίλτρο (0,8 μm). Στην παράγραφο 3.1.1.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης και διακρίνονται ανά το εκάστοτε καύσιμο.

#### **FAME**

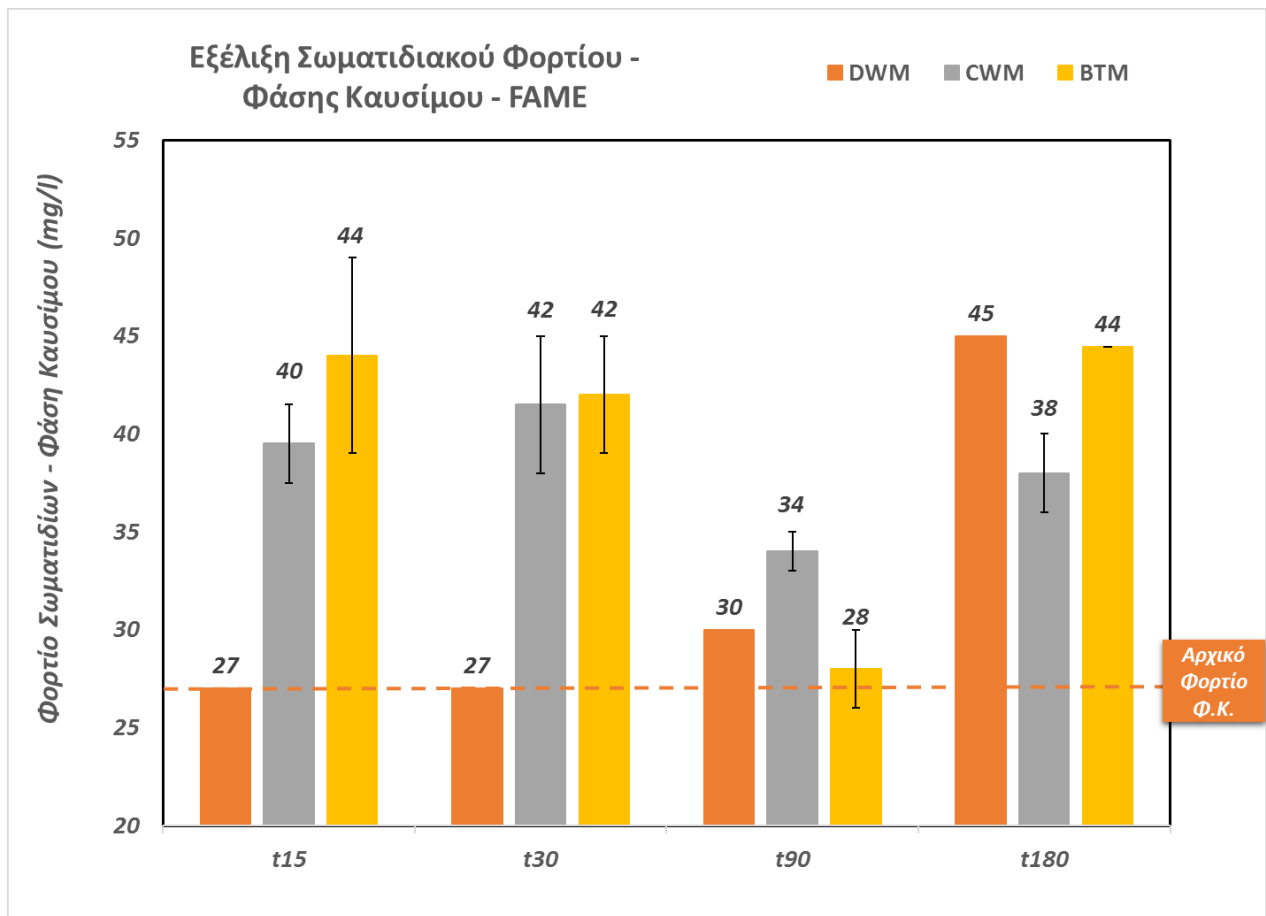


Σχήμα 3-1: Εξέλιξη του σωματιδιακού φορτίου στην υδατική φάση των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3-1, παρατηρείται ότι παρουσιάζεται αύξηση του σωματιδιακού φορτίου σχεδόν σε όλους του μικρόκοσμους με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης. Ο μεγαλύτερος ρυθμός αύξησης

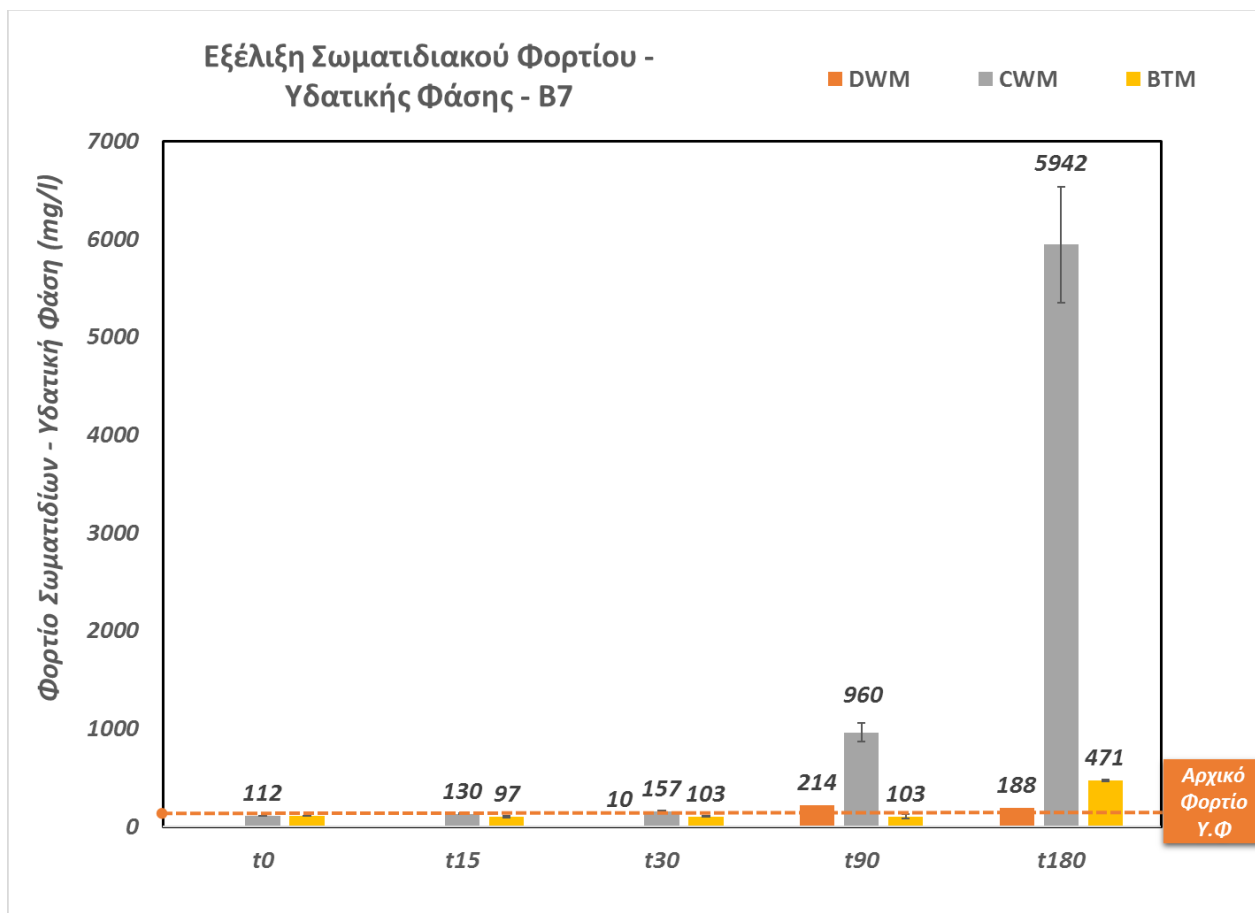
καταγράφεται στην περίπτωση των επιμολυσμένων μικρόκοσμων χωρίς παρουσία βιοκτόνου (CWM), με μία ραγδαία αύξηση να σημειώνεται μετά τις ενενήντα (90) ημέρες αποθήκευσης. Όσον αφορά στους μικρόκοσμους με την προληπτική δόση βιοκτόνου (BTM), η αύξηση λαμβάνει χώρα με μικρότερους ρυθμούς σε σχέση με αυτή των CWM κατά τις πρώτες χρονικές περιόδους, ενώ στις εκατόν ογδόντα (t180) ημέρες το φορτίο φαίνεται να την ξεπερνά. Με βάση το παραπάνω, υποδηλώνεται ότι πιθανόν η παρουσία του βιοκτόνου σε προληπτική δόση αναστέλλει τη μικροβιακή δραστηριότητα για περίπου έναν μήνα διατηρώντας το φορτίο σχεδόν στο ίδιο επίπεδο με το αρχικό αλλά πέραν του ενός μηνός, η παρουσία του βιοκτόνου τουλάχιστον στην συγκεκριμένη συγκέντρωση δεν είναι ικανή να εμποδίσει την ανάπτυξη του υπάρχοντος φορτίου. Από την άλλη μεριά, μικρή αλλά σταδιακή αύξηση του φορτίου παρατηρείται και στη μη επιμολυσμένη υδατική φάση των DWM που μετά τις 90 ημέρες εμφανίζεται σχεδόν ίσο με το αρχικό φορτίο της επιμολυσμένης υδατικής φάσης, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την επιμόλυνση των CWM και BTM. Αυτό πρακτικά υποδηλώνει ότι η παρουσία ακόμη και μη επιμολυσμένης υδατικής φάσης σε σύστημα καυσίμου δύναται να οδηγήσει στην πιθανή ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου.

Η εξέλιξη της συγκέντρωσης των σωματιδίων της φάσης καυσίμου που κατακρατήθηκαν από το μικροφίλτρο (Σχήμα 3-2) παρουσιάζει μεν μία αύξηση περίπου 50% από τις πρώτες κιόλας 15 ημέρες αποθήκευσης στους επιμολυσμένους μικρόκοσμους – CWM και BTM – αλλά μέχρι το πέρας της αποθήκευσης το φορτίο φαίνεται να παραμένει σταθερό. Αντιθέτως, μεγάλη αύξηση παρατηρείται στο φορτίο της οργανικής φάσης του μη επιμολυσμένου μικρόκοσμου (DWM) στο τέλος της αποθήκευσης. Το τελευταίο επαληθεύεται και με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν αντίστοιχα από την υδατική φάση του ίδιου μικρόκοσμου.



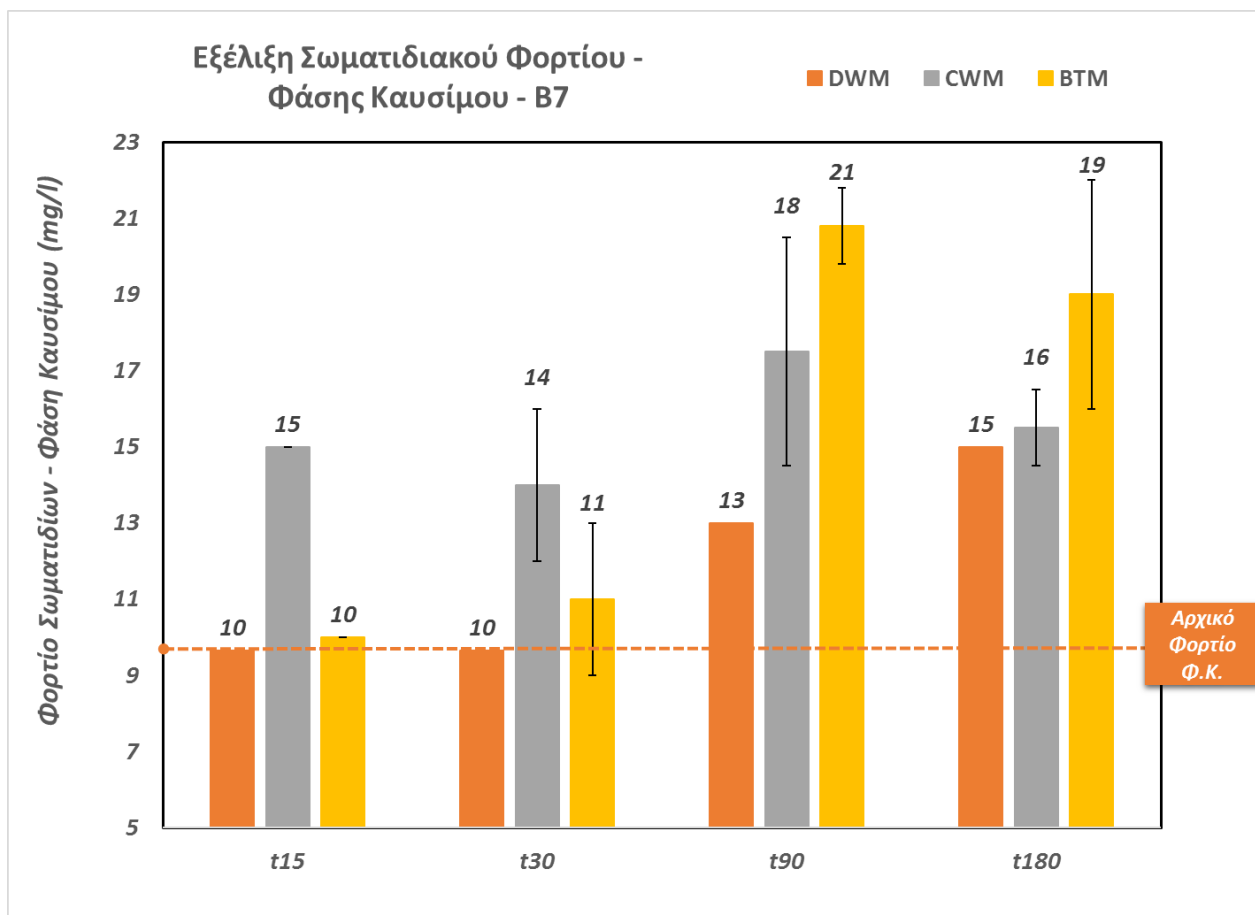
Σχήμα 3-2: Εξέλιξη του σωματιδιακού φορτίου στη φάση καυσίμου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3-2, η μικροβιακή ανάπτυξη της υδατικής φάσης πιθανό να επηρεάζει και την οργανική φάση, αυξάνοντας τη συγκέντρωση αυτής σε σωματίδια που έχει ως συνέπεια την εμφάνιση των ανεπιθύμητων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο μηχανολογικό εξοπλισμό που απαρτίζουν τα συστήματα καυσίμων.



Σχήμα 3-3: Εξέλιξη του σωματιδιακού φορτίου στην υδατική φάση των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.

Παρόμοια με παραπάνω, ανάλογη μελέτη έγινε και στο μείγμα B7. Σύμφωνα με το Σχήμα 3-3, ο μεγαλύτερος ρυθμός ανάπτυξης του φορτίου καταγράφεται στους επιμολυσμένους μικρόκοσμους χωρίς βιοκτόνο ειδικά μετά από τις 90 ημέρες, όπως και στην περίπτωση του FAME. Ειδικότερα, στην t90 το φορτίο εμφανίζεται να είναι σχεδόν διπλάσιο από το αντίστοιχο στους CWM του FAME και στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης η συγκέντρωση των σωματιδίων στην υδατική φάση παρουσιάζεται κατά 183% αυξημένη σε σχέση με αυτή του FAME. Από την άλλη μεριά, οι μικρόκοσμοι που περιέχουν την προληπτική δόση βιοκτόνου (BTM) παρουσίασαν χαμηλή σχετικά συγκέντρωση στερεών μέχρι τις ενενήντα (90) ημέρες, ενώ κατά το τέλος της αποθήκευσης το μικροβιακό φορτίο είναι κατά 75% χαμηλότερο από το αντίστοιχο των μικρόκοσμων FAME. Η προληπτική δόση του βιοκτόνου σε συστήματα καυσίμων B7 φαίνεται να είναι δραστικότερη από ότι στο αμιγές βιοντίζελ, το οποίο βάσει βιβλιογραφίας [41] είναι επιδεκτικότερο της μικροβιακής ανάπτυξης. Τέλος, στις t90 και t180 εμφανίστηκε ανάπτυξη του φορτίου και στις υδατικές φάσεις των μικρόκοσμων με απεσταγμένο νερό (DWM), το οποίο όμως και στις δύο περιπτώσεις ήταν κατά 50% μικρότερο από το αντίστοιχο των μικρόκοσμων που έφεραν ως οργανική φάση καθαρό FAME. Ως εκ τούτου, το FAME μπορεί να θεωρηθεί ευνοϊκότερο υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

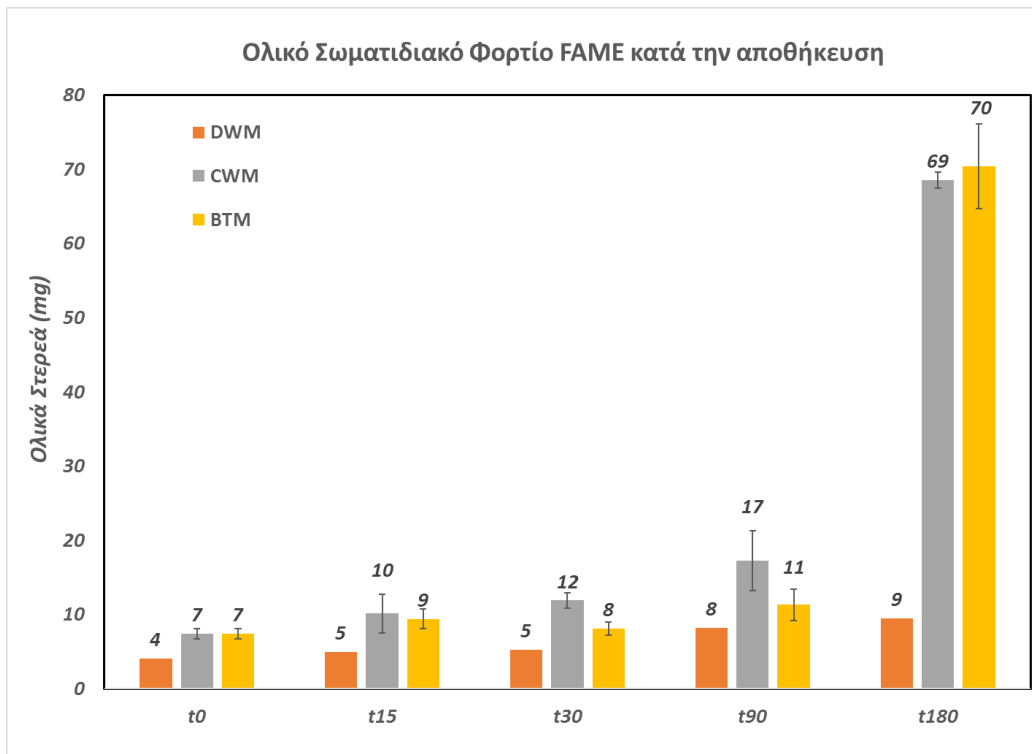


Σχήμα 3-4: Εξέλιξη του σωματιδιακού φορτίου στη φάση καυσίμου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.

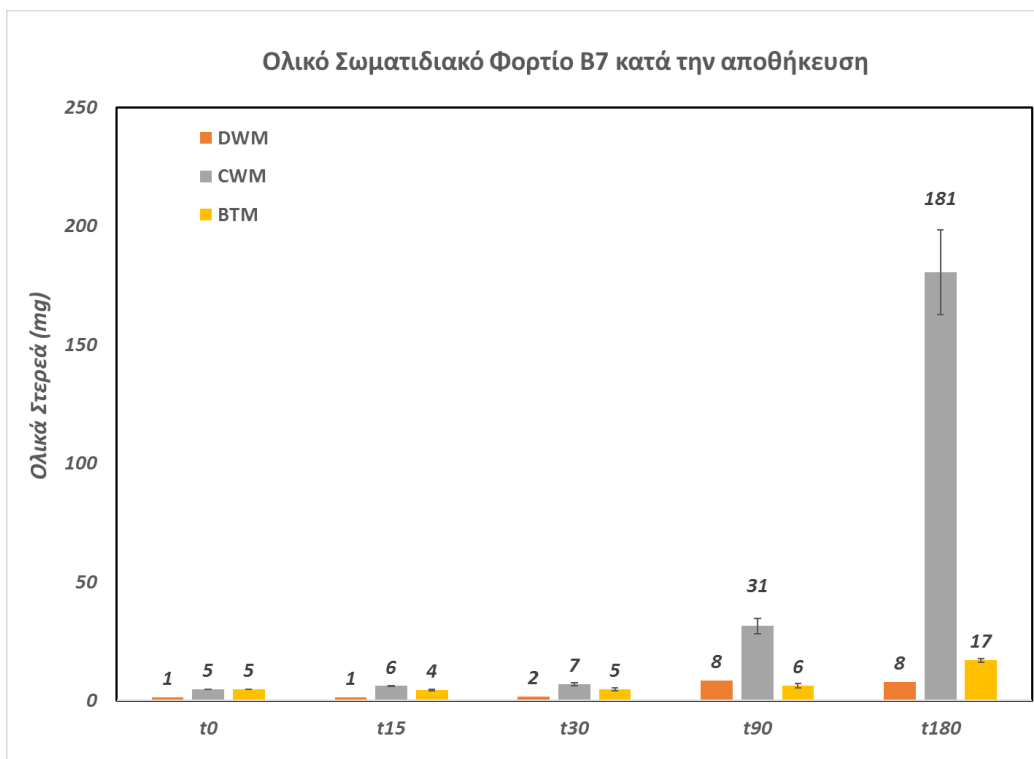
Σε γενικές γραμμές, οι φάσεις καυσίμου των μικροβιακά επιμολυσμένων μικρόκοσμων με B7 (CWM) κατακρατούν από τις πρώτες κιόλας 15 ημέρες τα σωματίδια της υδατικής φάσης, με μία ταυτόχρονη αύξηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε στερεά κατά 50% περίπου της αρχικής τιμής, περί τα 15 ppm. Στο τέλος του χρόνου αποθήκευσης παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των σωματιδίων στη φάση καυσίμου σχεδόν διπλασιάζεται. Όσον αφορά στους μικρόκοσμους με προληπτική δόση βιοκτόνου (BTM), για μικρό διάστημα αποθήκευσης - μέχρι τριάντα (30) ημέρες - το σωματιδιακό φορτίο του καυσίμου διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα και σχεδόν ίσο με το αρχικό. Παρ' όλα αυτά, στο μετέπειτα διάστημα αποθήκευσης παρατηρείται μία σημαντική αύξηση στο μικροβιακό φορτίο του καυσίμου, η οποία είναι σχεδόν στα ίδια επίπεδα με αυτή των μικρόκοσμων άνευ βιοκτόνου, και επομένως, η προληπτική δόση βιοκτόνου θεωρείται μη ικανή για την οριστική αντιμετώπιση της επιμόλυνσης. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που αφορούν την υδατική φάση του DWM με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης φαίνεται να είναι αντίστοιχα και αυτά της φάσης καυσίμου, της οποίας το φορτίο σταδιακά αυξάνεται. Το τελικό αποτέλεσμα είναι μία αύξηση των στερεών κατά 50% (15 ppm) σε σχέση με την αρχική.

Στα Σχήματα 3-5 και 3-6 παρουσιάζεται το ολικό φορτίο ανά μικρόκοσμο που περιέχουν FAME και B7, αντίστοιχα. Το ολικό φορτίο του κάθε μικρόκοσμου προκύπτει από τα επιμέρους φορτία της αντιστοιχούς υδατικής και οργανικής φάσης. Όσον αφορά στους επιμολυσμένους μικρόκοσμους με FAME, το ολικό

φορτίο που καταγράφηκε στο τέλος της αποθήκευσης είναι δέκα (10) φορές υψηλότερο από το αρχικό. Η ύπαρξη προληπτικής δόσης (BTM) διατηρεί την συγκέντρωση των στερεών στο ολικό σύστημα σε σχετικά χαμηλά επίπεδα έως τις ενενήντα μέρες αποθήκευσης αλλά πέραν αυτού του διαστήματος και μέχρι το τέλος της αποθήκευσης το φορτίο αυξάνεται κατακόρυφα και φαίνεται να είναι ίδιο με αυτό των μικρόκοσμων που δε διαθέτουν βιοκτόνο. Αντιθέτως, η δραστηριότητα του βιοκτόνου είναι ενεργή μέχρι το τέλος της αποθήκευσης στην περίπτωση του B7. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ολικό φορτίο στους B7 μικρόκοσμους χωρίς βιοκτόνο (CWM) αυξήθηκε στις 90 ημέρες κατά 50% περισσότερο από ότι στην περίπτωση του FAME και 6 φορές σε σχέση με το αρχικό ενώ ραγδαία αύξηση παρουσιάστηκε στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, η ολική συγκέντρωση παρουσιάζεται 36 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την αρχική και 160% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του FAME. Τέλος, και στις δύο περιπτώσεις σημειώνεται αύξηση των στερεών σωματιδίων στους μη επιμολυσμένους μικρόκοσμους, η οποία εμφανίζεται πιο περιορισμένη αρχικά στην περίπτωση του B7, αλλά στο τέλος της αποθήκευσης το φορτίο φαίνεται να είναι σχεδόν ίδιο και για τα δύο είδη καυσίμων. Επιπρόσθετα, σε όλες τις περιπτώσεις καυσίμων επιβεβαιώνεται η αύξηση των στερεών σωματιδίων στους μικρόκοσμους με απεσταγμένο νερό λόγω επιμόλυνσης από τις περιβαλλοντικές συνθήκες.



Σχήμα 3-5: Εξέλιξη του ολικού σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.



Σχήμα 3-6: Εξέλιξη του ολικού σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.



Εικόνα 3-1: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 180 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).





Εικόνα 3-2: Μικρόκοσμοι με Β7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 180 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).

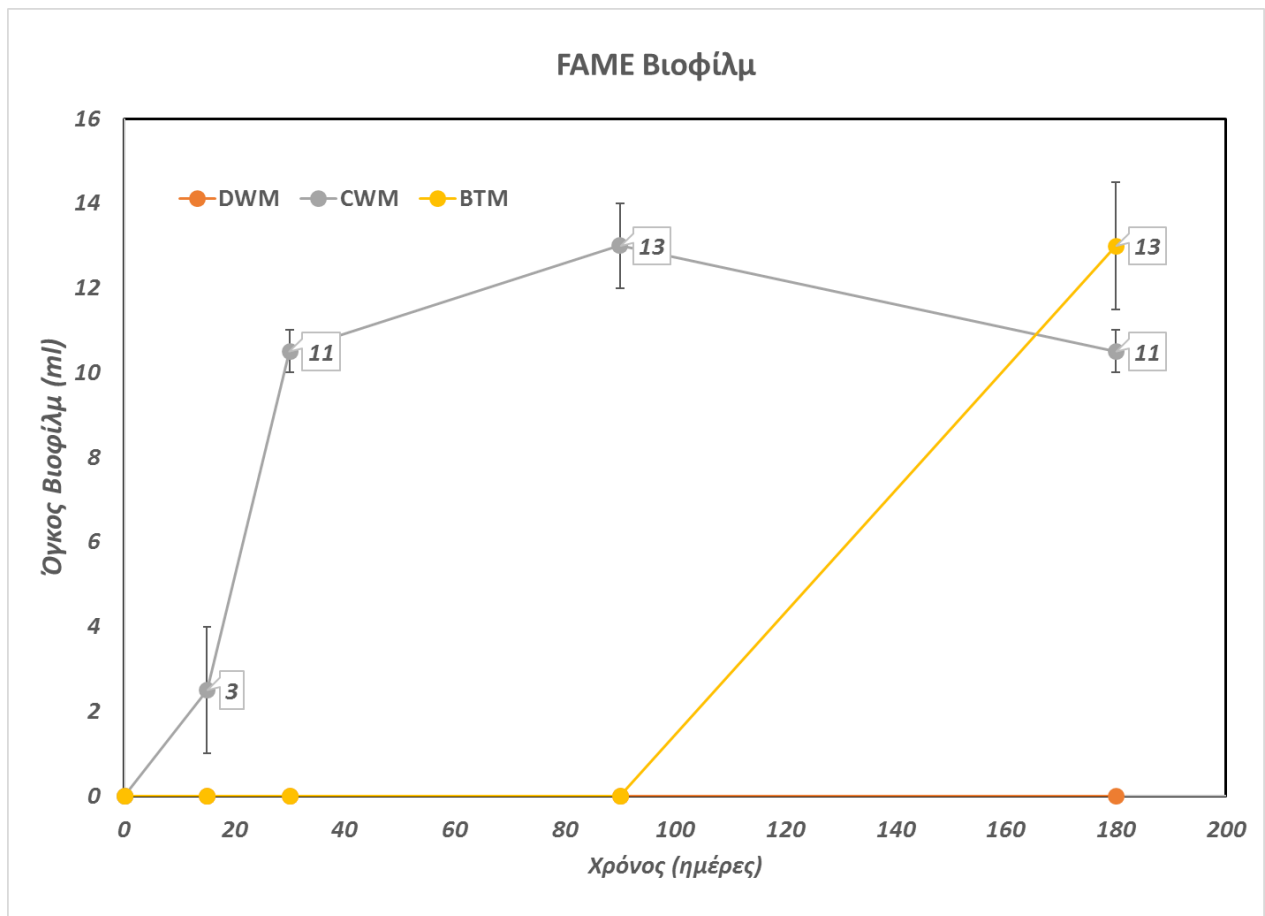


Εικόνα 3-3: Προσκόλληση μικροβιακού συσσωματώματος στα τοιχώματα διαχωριστικής φιάλης (FAME CWM - αριστερά), κατακράτηση υγρασίας εντός της φάσης καυσίμου (FAME BTM - δεξιά).

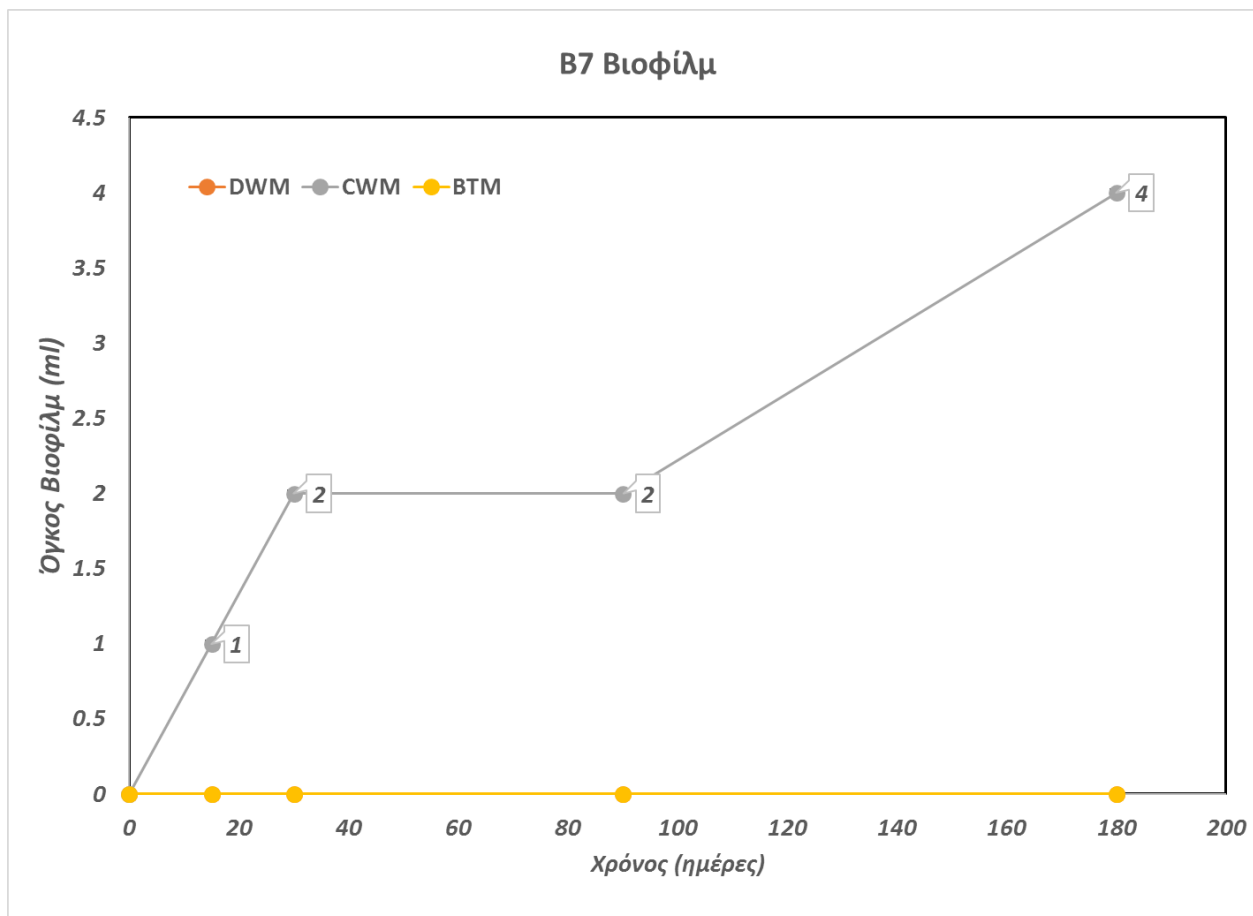
Ο σχηματισμός βιοφίλμ σε επιμολυσμένα συστήματα καυσίμου βρέθηκε και βιβλιογραφικά [1] ότι αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα ποιότητας του καυσίμου. Ενώ παραπάνω εξετάζεται η μικροβιακή σταθερότητα των μικρόκοσμων μέσω διήθησης των υδατικών φάσεων χρέσει φίλτρου μεμβράνης πορώδους 0,8  $\mu\text{m}$ , ακολούθως καταμετράται ο όγκος του σχηματιζόμενου βιοφίλμ των μικρόκοσμων πριν πραγματοποιηθεί η διήθηση της υδατικής φάσης. Η σημασία του τελευταίου γίνεται φανερή από την κολλοειδή φύση του βιοφίλμ, που θεωρείται άμεσα συνδεδεμένη με την απόφραξη φίλτρων



καυσίμου και γενικότερες βλάβες μηχανολογικού εξοπλισμού. Πιο συγκεκριμένα, το παραπάνω έγινε φανερό και κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών της παρούσας μελέτης. Μικρόκοσμοι με υψηλό φορτίο αλλά σχετικά μικρό όγκο βιοφίλμ μπορούσαν εύκολα να διέλθουν από τις φιάλες διαχωρισμού των 250 mL (όπου πραγματοποιούνταν ο διαχωρισμός της υδατικής φάσης από αυτή του καυσίμου). Σε αντίθεση, υδατικές φάσεις με συμπαγές βιοφίλμ μεγάλου όγκου - ανεξάρτητα του φορτίου που προέκυπτε από τη διήθηση - διέρχονταν με δυσκολία από τις σχετικά μεγάλες διατομές των διαχωριστικών φιαλών. Σε μικρόκοσμους της τελευταίας κατηγορίας εντοπίστηκαν, επίσης, προβλήματα εναποθέσεων βιοφίλμ σε εργαστηριακά σκεύη τα οποία έπρεπε να αντιμετωπιστούν. Τα παραδείγματα αυτά έχουν ως στόχο τον παραλληλισμό με προβλήματα εφαρμογών της εφοδιαστικής αλυσίδας καυσίμων, όπως φραγές φίλτρων, εναποθέσεις σε αγωγούς μεταφοράς και δυσκολίες ροής. Τα παραπάνω αποτελέσματα αποτυπώνονται στα Σχήματα 3-7 και 3-8.



Σχήμα 3-7: Εξέλιξη του σχηματισμού βιοφίλμ των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.



Σχήμα 3-8: Εξέλιξη του σχηματισμού βιοφίλμ των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.

Το FAME βρέθηκε πιο επιρρεπές στο σχηματισμό βιοφίλμ σε σχέση με το B7, σε συμφωνία και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [44]. Η παρουσία προληπτικής δόσης βιοκτόνου (BTM) ανέστειλε την δημιουργία βιοφίλμ για το πρώτο διάστημα αποθήκευσης (μέχρι ενενήντα ημέρες), χωρίς όμως να μπορέσει να αποτρέψει και τον τελικό σχηματισμό του στις εκατόν ογδόντα (180) ημέρες αποθήκευσης, όπου ο όγκος του βιοφίλμ βρέθηκε στα ίδια επίπεδα με τους επιμολυσμένους μικρόκοσμούς (CWM). Η τελευταία παρατήρηση είναι και σε συμφωνία με το φορτίο των δύο μικροκόσμων που προέκυψε από τη διήθηση στο τέλος της αποθήκευσης, το οποίο βρέθηκε να είναι σχεδόν ίδιο. Στην περίπτωση του B7, ο σχηματισμός του βιοφίλμ έγινε αντιληπτός μόνο για τους επιμολυσμένους μικρόκοσμούς (CWM) σε επίπεδα αρκετά χαμηλότερα από αυτά του FAME. Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρούνται και σε παρόμοια έρευνα [55], όπου ο σχηματισμός βιοφίλμ βρέθηκε να είναι σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα μείγματα B5 και B10 σε όλη τη χρονική περίοδο αποθήκευσης. Παρά την εύρεση ικανού σωματιδιακού φορτίου, σύμφωνα με τα προαναφερθέντα ευρήματα, στους μικρόκοσμούς με μη επιμολυσμένη υδατική φάση (DWM), δεν ήταν τελικά δυνατή η δημιουργία συμπαγούς βιοφίλμ στο αποθηκευτικό διάστημα της παρούσας μελέτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από το μεγαλύτερο όγκο του βιοφίλμ στους μικρόκοσμούς με FAME, η δομή του παρατηρήθηκε, επίσης, αρκετά πιο συμπαγής και ικανή για τη δημιουργία προβλημάτων διαχείρισης σε σχέση με αυτή του B7.

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρατηρήθηκε μία αυξημένη τάση του FAME, σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα,

για κατακράτηση μικροβιακών στερεών εντός της κύριας μάζας του. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην περισσότερο πολική του φύση, λόγω των συστατικών του, αλλά και την τάση των μικροοργανισμών να διαλύονται από πολικές ουσίες, όπως το νερό. Η κατακράτηση νερού από το FAME, άρα και μικροβιακών σωματιδίων, θεωρείται αυξημένη σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα.

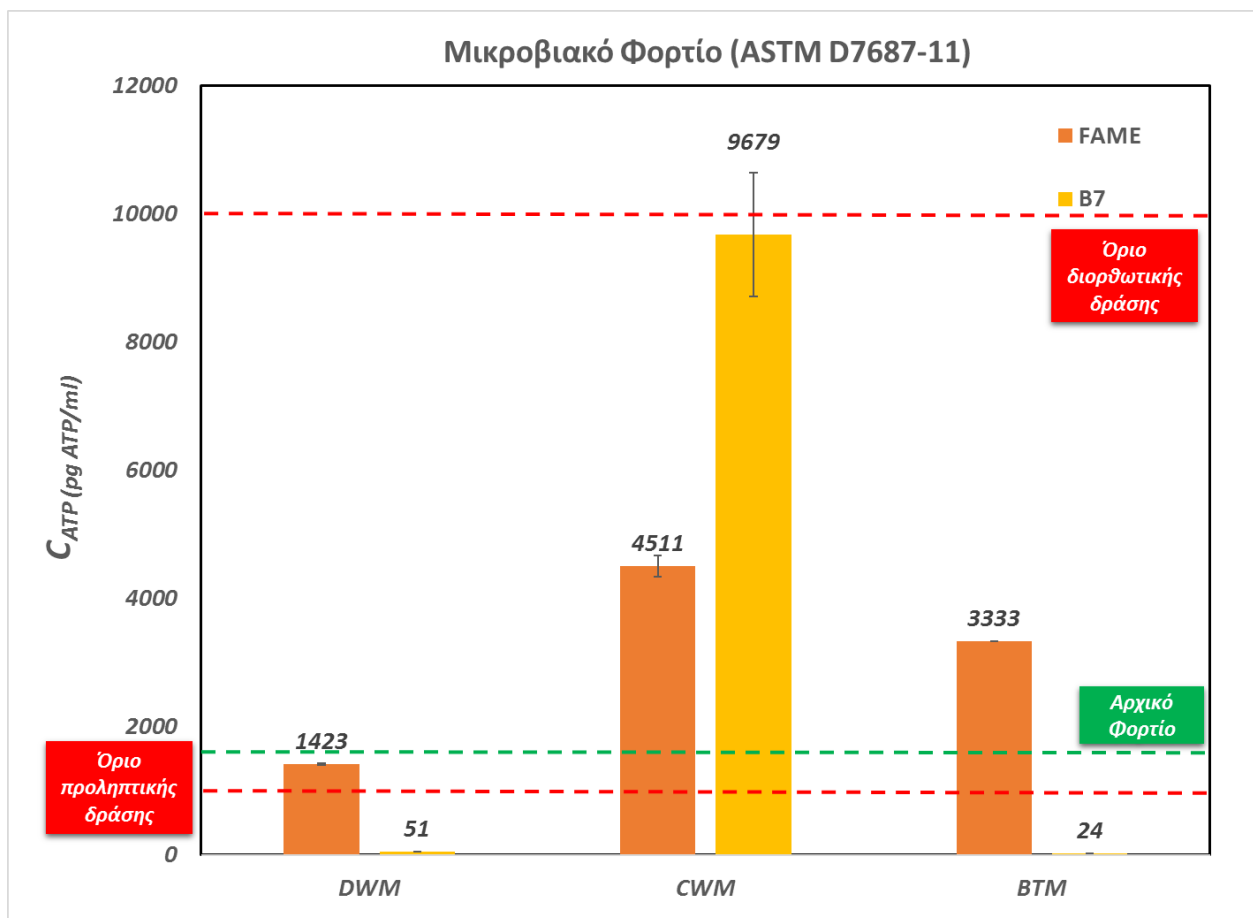
### 3.1.1.2 Προσδιορισμός της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) - [ASTM D7687-11]

Παράλληλα με τη μέθοδο διήθησης, που αναλύθηκε στην παράγραφο 3.1.1.1, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του μικροβιακού φορτίου της υδατικής φάσης των μικροκόσμων, στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης (180 ημέρες) βάση της μεθόδου προσδιορισμού της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ASTM D7687-11). Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση της ενεργής μικροβιακής δραστηριότητας τόσο στην υδατική όσο και στη φάση καυσίμου. Από την άλλη, υστερεί της μεθόδου διήθησης ως προς την αδυναμία προσδιορισμού των αδρανών μικροοργανισμών, των οποίων η μάζα Παρ' όλα αυτά μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην εφοδιαστική αλυσίδα του καυσίμου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ATP στην υδατική φάση των μικροκόσμων που απεικονίζονται στο Σχήμα 3-9 εμφανίζεται μια σχετικά καλή συσχέτιση με τη μέθοδο διηθήσεως. Συγκεκριμένα, στους επιμολυσμένους μικρόκοσμούς χωρίς παρουσία βιοκτόνου (CWM) η μεγαλύτερη συγκέντρωση ενεργής μικροβιακής δραστηριότητας καταγράφεται στην περίπτωση του B7 έναντι του FAME, το οποίο συνάδει και με το φορτίο που καταγράφηκε από τη διήθηση στις 180 ημέρες αποθήκευσης. Ανάλογη τάση παρατηρείται και στην περίπτωση των BTM μικροκόσμων, όπου στο FAME η βιοκτόνος δράση δεν ήταν ικανή για να εμποδίσει την μικροβιακή δραστηριότητα, και ως εκ τούτου τα προϊόντα αυτής, ενώ η προληπτική δόση του βιοκτόνου στο μείγμα B7 οδήγησε στον περιορισμό της μικροβιακής δραστηριότητας και στο να διατηρήσει, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, το σωματιδιακό φορτίο σε χαμηλά επίπεδα ( $<0,8 \mu\text{m}$ ). Αξιόλογο μικροβιακό φορτίο προσδιορίστηκε δε στην περίπτωση της μη επιμολυσμένης υδατικής φάσης του FAME (DWM) παρόλο που το φορτίο των περιεχόμενων σωματιδίων ήταν μικρότερο από αυτό του B7. Αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι το FAME στα αρχικά στάδια της μικροβιακής ανάπτυξης αποτελεί ιδανικότερο υπόστρωμα έναντι του B7. Πρέπει να επισημανθεί ότι ο μικροβιακός πληθυσμός που εντοπίστηκε στους DWM πιθανό να διαφέρει από αυτόν που υπάρχει στις επιμολυσμένες φάσεις των CWM και BTM και γι' αυτό το λόγο στην περίπτωση των CWM η ανάπτυξη αυτού ευνοήθηκε περισσότερο από την παρουσία του B7 και λιγότερο από του FAME.

Ο προσδιορισμός στερεών σωματιδίων μέσω διήθησης της υδατικής φάσης απεσταγμένου νερού των μικρόκοσμων DWM είναι σύμφωνος και με την ASTM μέθοδο D7687-11 που επιβεβαιώνει την ύπαρξη ενεργών μικροοργανισμών στην υδατική φάση. Παρ' όλα αυτά, ενώ το FAME διατηρεί το χαμηλότερο φορτίο σωματιδίων (90 ppm), η μέθοδος ASTM δηλώνει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ATP (1423  $\mu\text{gATP/mL}$ ) σε σύγκριση με τους μικρόκοσμούς DWM με B7. Με γνώμονα το τελευταίο, μπορεί να διαπιστωθεί ότι ενώ η μέθοδος ATP υποδεικνύει περιορισμένη μικροβιακή δραστηριότητα ενεργών πληθυσμών για το καύσιμο B7, η μέθοδος διήθησης προσμετρά σημαντικές ποσότητες ανενεργών πληθυσμών. Η ανάπτυξη των μικρόκοσμων με επιμολυσμένη υδατική φάση (CWM) για όλα τα καύσιμα παρατηρείται αρκετά αυξημένη (εώς και 5 φορές σε σύγκριση με το αρχικό φορτίο), ενώ για το B7 η τιμή βρίσκεται πλησίον του ορίου απαίτησης διορθωτικής δράσης. Το τελευταίο συνάδει με τα αποτελέσματα

προσδιορισμού της μικροβιακής δραστηριότητας μέσω διήθησης, με το καύσιμο B7 να χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη συγκριτικά συγκέντρωση ATP. Η προληπτική δόση βιοκτόνου (BTM) βρέθηκε ικανή για την αδρανοποίηση των μικροοργανισμών σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (σημειώνεται ότι το όριο προληπτικής δράσης έχει οριστεί στα 1000 pgATP/mL στο καύσιμο B7, ενώ το FAME οδηγείται σε μη ελεγχόμενες συνθήκες μικροβιακής ανάπτυξης κατά το πέρας της αποθηκευτικής περιόδου. Καταλήγοντας, το FAME σε κάθε τύπο μικρόκοσμου βρέθηκε άνω του ορίου απαίτησης προληπτικής δράσης με βάση τα προτεινόμενα όρια του εμπορικού κιτ προσδιορισμού του ATP, επιβεβαιώνοντας έτσι την επιδεκτικότητά του σε επιμολύνσεις από μικροβιακούς πληθυσμούς.



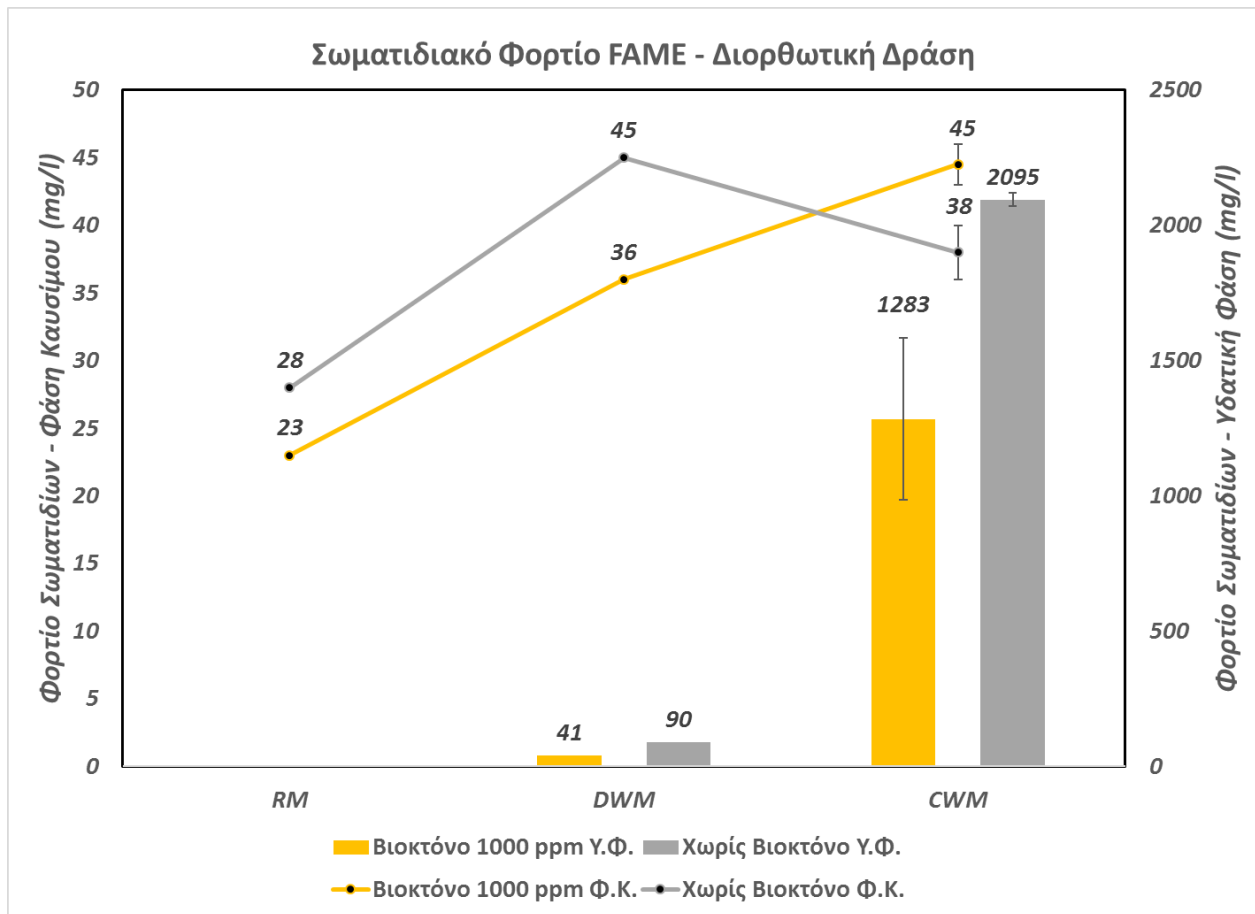
Σχήμα 3-9: Προσδιορισμός της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) της υδατικής φάσης των μικρόκοσμων κατά το πέρας του χρόνου αποθήκευσης.

### 3.1.2 Προσδιορισμός του Μικροβιακού Φορτίου κατόπιν διορθωτικής ενέργειας στο τέλος της αποθήκευσης

#### 3.1.2.1 Προσδιορισμός του σωματιδιακού φορτίου – Μέθοδος διήθησης

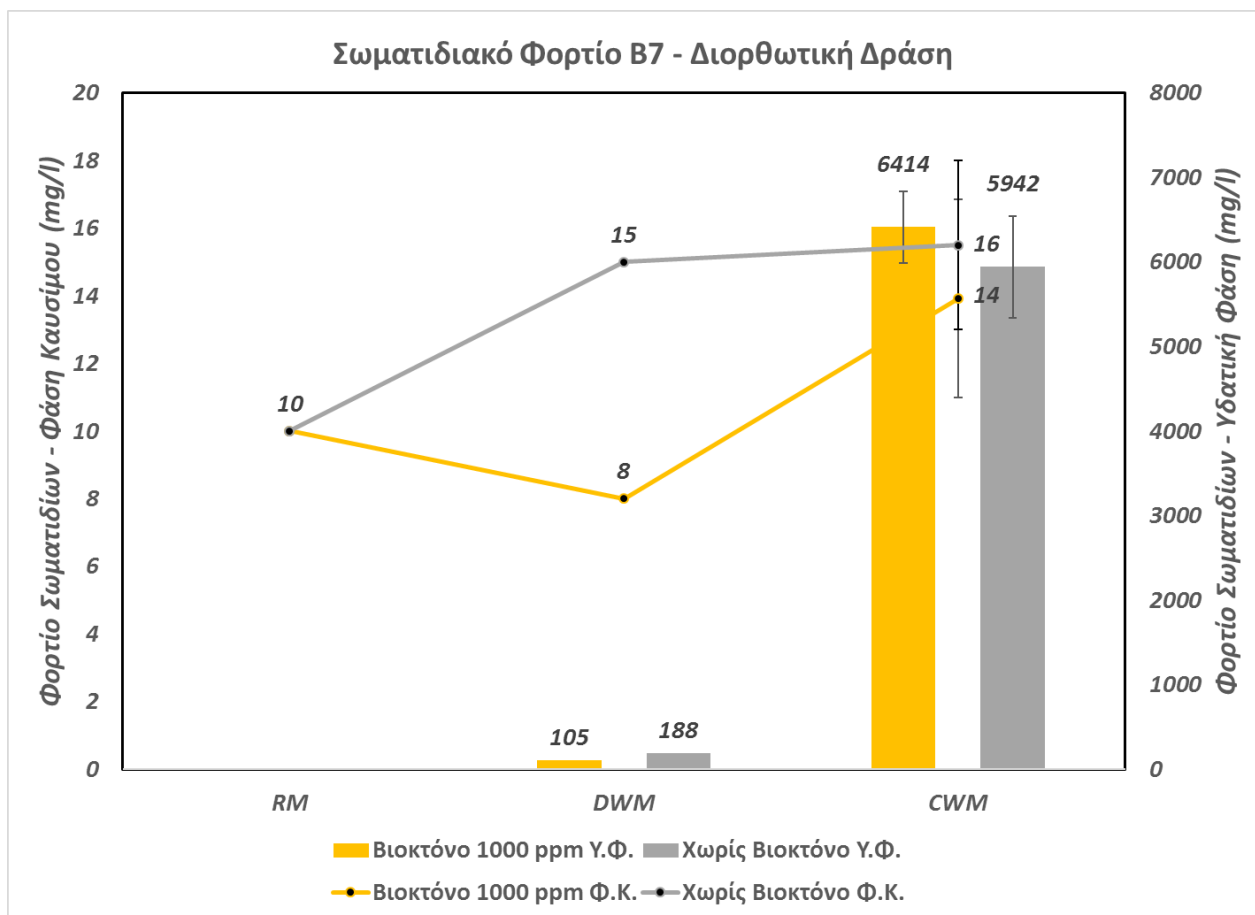
Στην παρούσα παράγραφο, παρουσιάζεται η μικροβιακή σταθερότητα των μικρόκοσμων έπειτα από την προσθήκη υψηλής συγκέντρωσης (Shock – dosage) βιοκτόνου (1000 ppm) την t180 ενώ είχαν

αποθηκευτεί για 6 μήνες χωρίς να περιέχουν βιοκτόνο ουσία. Παράλληλα, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα που προέκυψαν στο τέλος του χρόνου αποθήκευσης (t180) από τους μικρόκοσμους που δεν περιείχαν βιοκτόνο (CWM). Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η εξέταση αφενός του σωματιδιακού και μικροβιακού φορτίου των επιμολυσμένων μικροκόσμων και αφετέρου η σύγκριση αυτών αντίστοιχα με τους CWM, ώστε να αξιολογηθεί η διορθωτική αυτή ενέργεια, η οποία χρησιμοποιείται επί το πλείστον στην εφοδιαστική αλυσίδα του ντήζελ/βιοντήζελ.



Σχήμα 3-10: Προσδιορισμός του σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με FAME κατόπιν διορθωτικής δράσης.

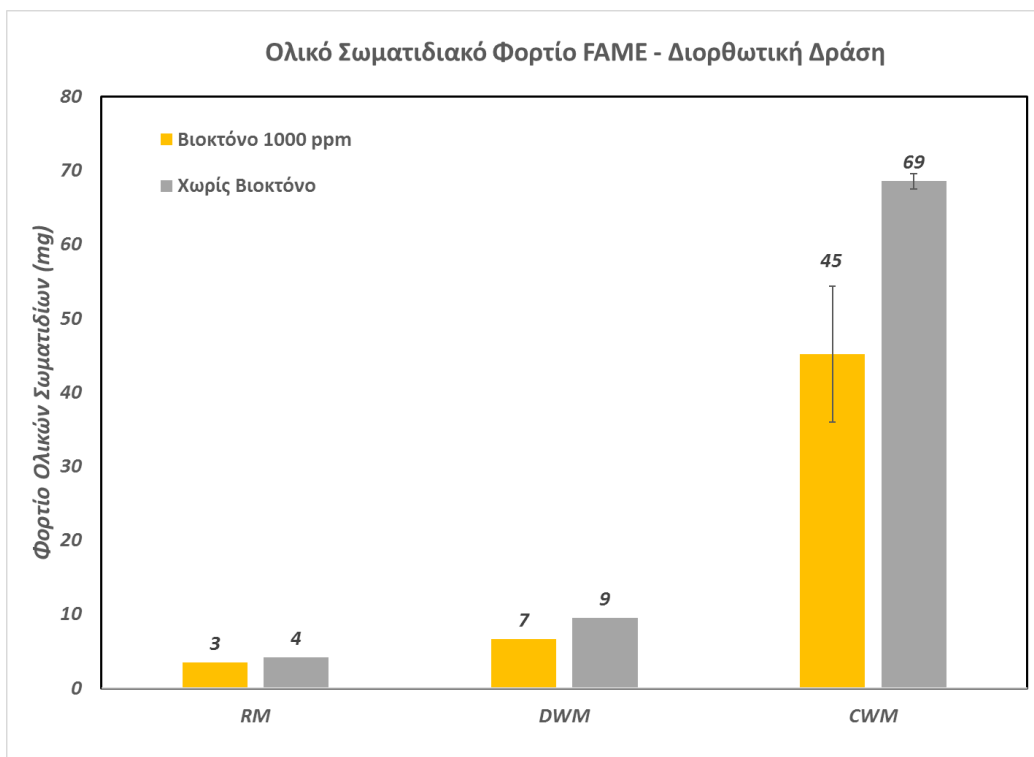
Παρατηρείται ότι παρά την προσθήκη δόσης σοκ βιοκτόνου, το σωματιδιακό φορτίο της υδατικής φάσης, αλλά και της φάσης καυσίμου, παρέμειναν σε σχετικά υψηλά επίπεδα. Εάν ληφθούν υπόψιν οι σχετικές αποκλίσεις της ανάπτυξης των μικροβιακών πληθυσμών κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, λόγω της δυναμικής φύσης αυτής, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι η προσθήκη βιοκτόνου σε υψηλή συγκέντρωση ως μέθοδος αντιμετώπισης της μικροβιακής επιμόλυνσης δεν επιφέρει τελικώς μεταβολή στο μικροβιακό φορτίο που βρίσκεται υπό την μορφή στερεών σωματιδίων (ενεργών και μη). Το σωματιδιακό φορτίο των μικρόκοσμων με προληπτική δόση βιοκτόνου (BTM) στις 180 ημέρες αποθήκευσης βρέθηκε κατά 1,6 φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο των μικρόκοσμων που εξετάστηκαν κατόπιν διορθωτικής δράσης στο τέλος της αποθήκευσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προληπτική χρήση βιοκτόνου στην εξεταζόμενη συγκέντρωση στα συστήματα με FAME δεν επαρκεί για την αντιμετώπιση της μικροβιακής δραστηριότητας στην περίοδο των 6 μηνών.



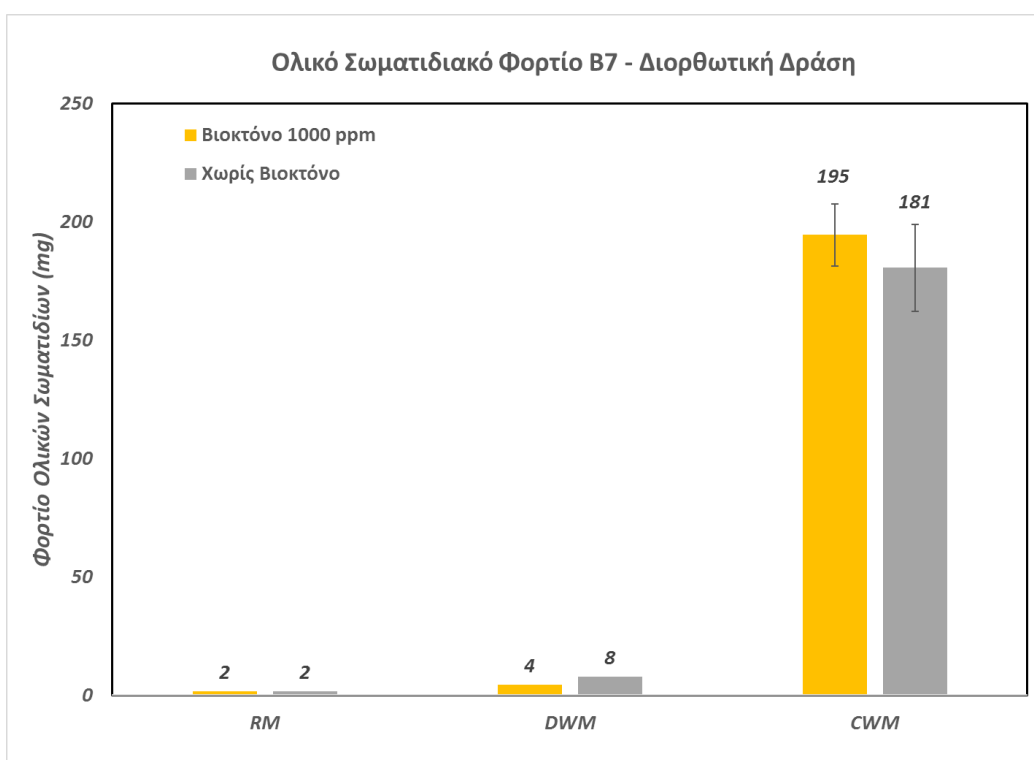
Σχήμα 3-11: Προσδιορισμός του σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με B7 κατόπιν διορθωτικής δράσης.

Στην περίπτωση των μικρόκοσμων με αρχικά μικροβιακά επιμολυσμένη υδατική φάση και καύσιμο B7 (CWM), το μικροβιακό φορτίο της υδατικής φάσης με δόση σοκ βιοκτόνου βρέθηκε παραπλήσιο με αυτό του αντίστοιχου μικρόκοσμου χωρίς την προσθήκη βιοκτόνου. Όμοια και με την περίπτωση του FAME, μπορεί να παρατηρηθεί πως η προσθήκη σοκ δόσης βιοκτόνου δε μειώνει την περιεκτικότητα σε μικροβιακά σωματίδια. Από την άλλη μεριά, το σωματιδιακό φορτίο των μικρόκοσμων με προληπτική δόση βιοκτόνου (BTM) στις 180 ημέρες αποθήκευσης βρέθηκε κατά 13 φορές χαμηλότερο από το αντίστοιχο των μικρόκοσμων που εξετάστηκαν κατόπιν διορθωτικής δράσης στο τέλος της αποθήκευσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι η χρήση βιοκτόνου θα πρέπει να γίνεται πρωτίστως με στόχο την πρόληψη της μικροβιακής ανάπτυξης.

Στα Σχήματα 3-12 και 3-13 παρατίθενται οι διαγραμματικές απεικονίσεις του ολικού μικροβιακού φορτίου (mg) των μικρόκοσμων, όπως αυτό υπολογίστηκε από τα επιμέρους φορτία σωματιδίων των υδατικών φάσεων και των φάσεων καυσίμου.

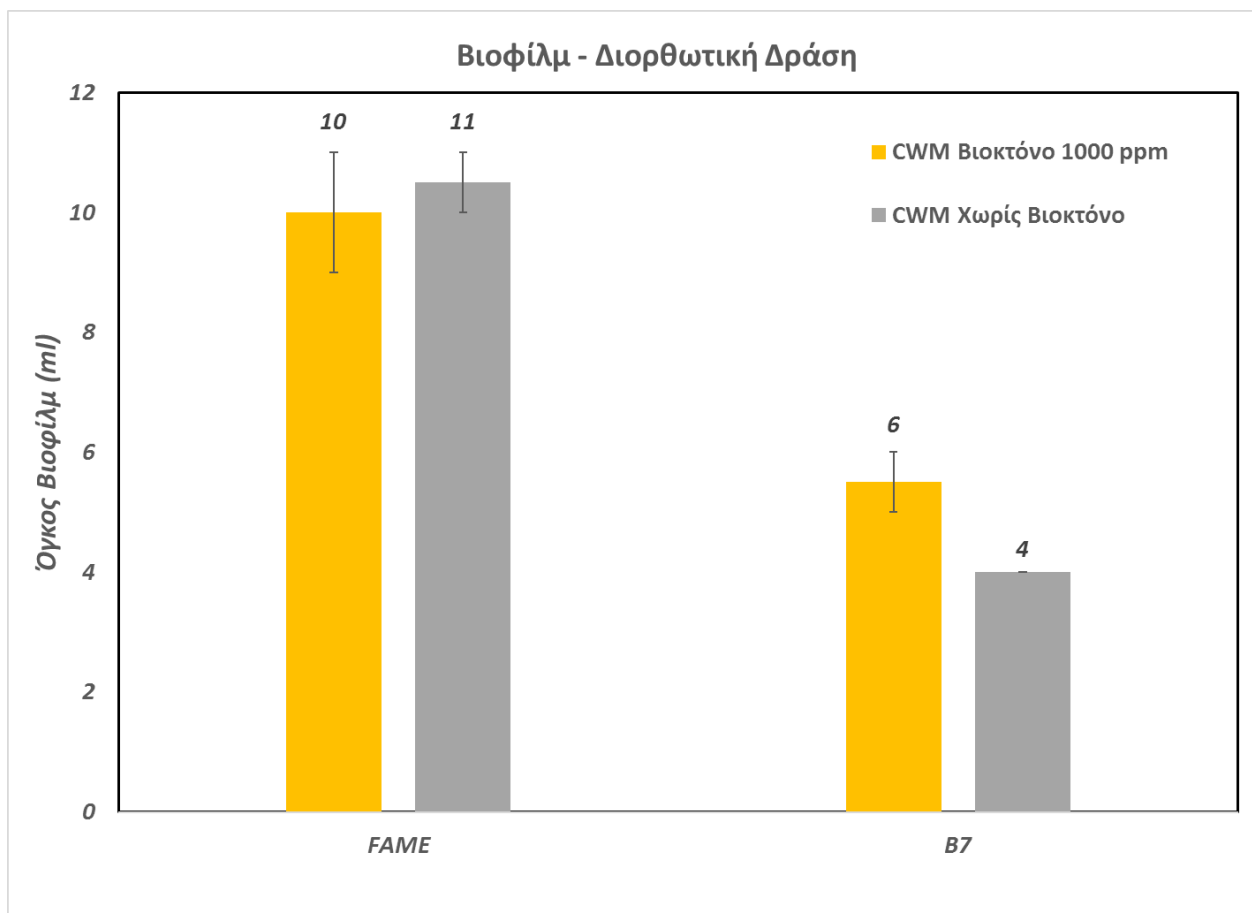


Σχήμα 3-12: Προσδιορισμός του ολικού σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με FAME κατόπιν διορθωτικής δράσης.



Σχήμα 3-13: Προσδιορισμός του ολικού σωματιδιακού φορτίου των μικρόκοσμων με B7 κατόπιν διορθωτικής δράσης.

Η ανάλυση του ολικού μικροβιακού φορτίου των μικρόκοσμων παρέχει σε γενικές γραμμές όμοια συμπεράσματα με τις επιμέρους αναλύσεις της μικροβιακής σταθερότητας σε φάση καυσίμου και σε υδατική φάση που πραγματοποιήθηκαν παραπάνω. Συνοψίζοντας, η διορθωτική δράση που βασίστηκε στη χρήση βιοκτόνου δεν είχε σημαντική επίδραση στο φορτίο των στερεών μικροβιακών σωματιδίων των συστημάτων υπό μελέτη. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η ευρεία χρήση βιοκτόνων σε επιμολυσμένα συστήματα καυσίμων στην εφοδιαστική αλυσίδα που βρίσκονται άνω των αποδεκτών επιπέδων μικροβιακής ανάπτυξης, παρουσιάζεται ως μη αποδοτική μέθοδος αντιμετώπισης και είναι εξίσου πιθανό να προκληθούν βλάβες στο μηχανολογικό εξοπλισμό.



Σχήμα 3-14: Όγκος βιοφίλμ κατόπιν διορθωτικής δράσης.

Όπως έγινε λόγος και σε προηγούμενη παράγραφο, η παρουσία βιοφίλμ εντός των μικρόκοσμων θεωρείται κρίσιμης σημασίας και έχει συνδεθεί με προβλήματα διαχείρισης της εφοδιαστικής αλυσίδας. Ενώ τα μικροβιακά σωματίδια μπορεί να εμφανίζονται σε σχετικά μικρές διαμέτρους, οπότε και μπορούν να προσδιοριστούν με τη χρήση διηθητικών μέσων μικρού πορώδους (π.χ. 0.8 μm), το βιοφίλμ αποτελεί ένα συμπαγές συσσωμάτωμα που μπορεί να φράξει διόδους αρκετά μεγαλύτερης διατομής, που συναντώνται συχνά σε πρακτικές εφαρμογές.

Ο σχηματισμός βιοφίλμ παρατηρήθηκε έντονα στα καύσιμα FAME και B7, και αποδίδεται στην τάση του βιοντίζελ να βιοαποδομείται σε μεγάλο βαθμό. Πιο συγκεκριμένα στους μικρόκοσμους με

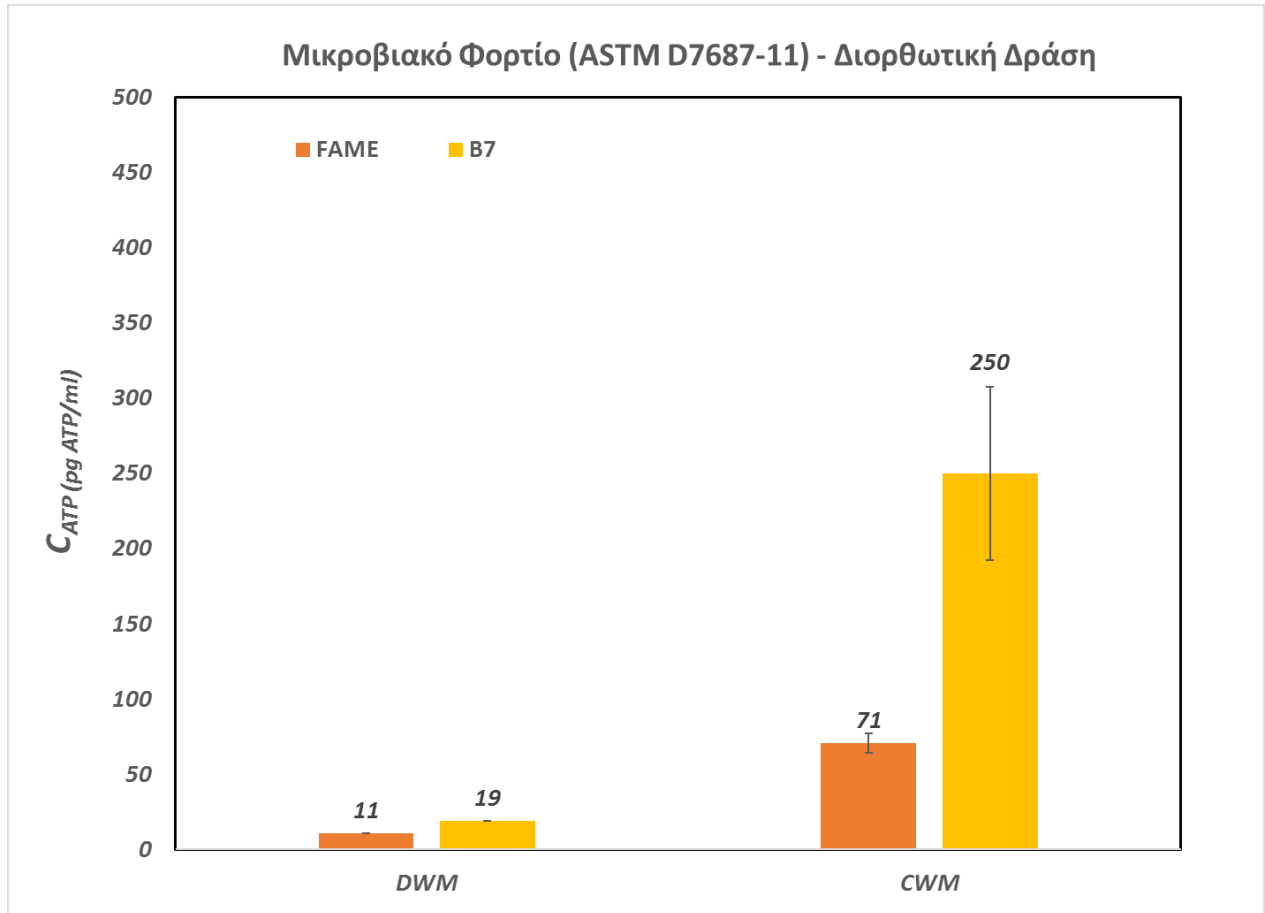


επιμολυσμένη υδατική φάση (CWM), ο όγκος του βιοφίλμ βρέθηκε αυξημένος. Παρ' όλα αυτά η προσθήκη ισχυρής δόσης βιοκτόνου ως μέτρο αντιμετώπισης της επιμόλυνσης δεν επηρέασε την ποσότητα του σχηματισμένου βιοφίλμ. Το τελευταίο θεωρείται ότι παρέμεινε στην ίδια ποσότητα πριν και μετά την προσθήκη βιοκτόνου, χωρίς να μεταβληθεί η υφή του, η οποία παρέμεινε συμπαγής.



Εικόνα 3-4: Μικρόκοσμοι CWM με B7 κατόπιν διορθωτικής δράσης.

### 3.1.2.2 Προσδιορισμός της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) – [ASTM D7687-11]



Σχήμα 3-15: Προσδιορισμός της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) της υδατικής φάσης των μικρόκοσμων κατόπιν διορθωτικής δράσης.

Η εισαγωγή ισχυρής δόσης βιοκτόνου με στόχο την αντιμετώπιση της μικροβιακής επιμόλυνσης, μείωσε σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση της τριφωσφορικής αδενοσίνης της υδατικής φάσης των μικρόκοσμων. Στις περισσότερες περιπτώσεις το ποσοστό μείωσης βρέθηκε να είναι άνω του 90% της αρχικής τιμής. Η συγκέντρωση ATP της υδατικής φάσης όλων των μικρόκοσμων βρέθηκε κάτω από το όριο στο οποίο απαιτείται προληπτική δράση (1000 pgATP/mL).

Η δόση σοκ βιοκτόνου φαίνεται να μην είναι επαρκής για την εξ ολοκλήρου καταστολή της μικροβιακής δραστηριότητας. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη θεωρία ανάπτυξης των μικροοργανισμών – γενικότερα - οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι εναπομείναντες ενεργοί μικροβιακοί πληθυσμοί βρίσκονται πλέον στο ιδανικό περιβάλλον ανάπτυξης. Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [56] η ανάπτυξη των μικροοργανισμών ευνοείται από την απουσία παρεμποδιστών, όπως υψηλή συγκέντρωση των ίδιων. Μετά από μία μικροβιακή συγκέντρωση η ανάπτυξη επιβραδύνεται διότι πλέον υπάρχει ανταγωνιστική αναστολή λόγω του περιορισμού της διαθεσιμότητας των θρεπτικών συστατικών.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα που προέκυψαν τόσο από τη μέθοδο διήθησης όσο και από τη μέθοδο ASTM D7687-11 μετά την εφαρμογή της διορθωτικής ενέργειας, συμπεραίνεται ότι η χρήση

βιοκτόνων ως μέθοδο αντιμετώπισης της μικροβιακής επιμόλυνσης αναστέλλει μερικώς τη δράση των ενεργών μικροοργανισμών αλλά, Παρ' όλα αυτά, δε σημειώνεται μείωση των σωματιδίων το οποίο μπορεί να επιφέρει ανεπιθύμητες συνέπειες.

Πίνακας 3-1: Συγκριτικός πίνακας μικροβιακής δραστηριότητας για διαφορετικές εφαρμογές βιοκτόνου στις 180 ημέρες αποθήκευσης.

Μικρόκοσμος	Μικροβιακή Δραστηριότητα $C_{ATP}$ ( $\mu\text{g}_{ATP}/\text{mL}$ )				
	CWM		BTM	DWM	
Καύσιμο	Χωρίς Βιοκτόνο	1000ppm	200ppm	Χωρίς Βιοκτόνο	1000ppm
B7	9679	250	24	51	19
FAME	4511	71	3333	1423	11

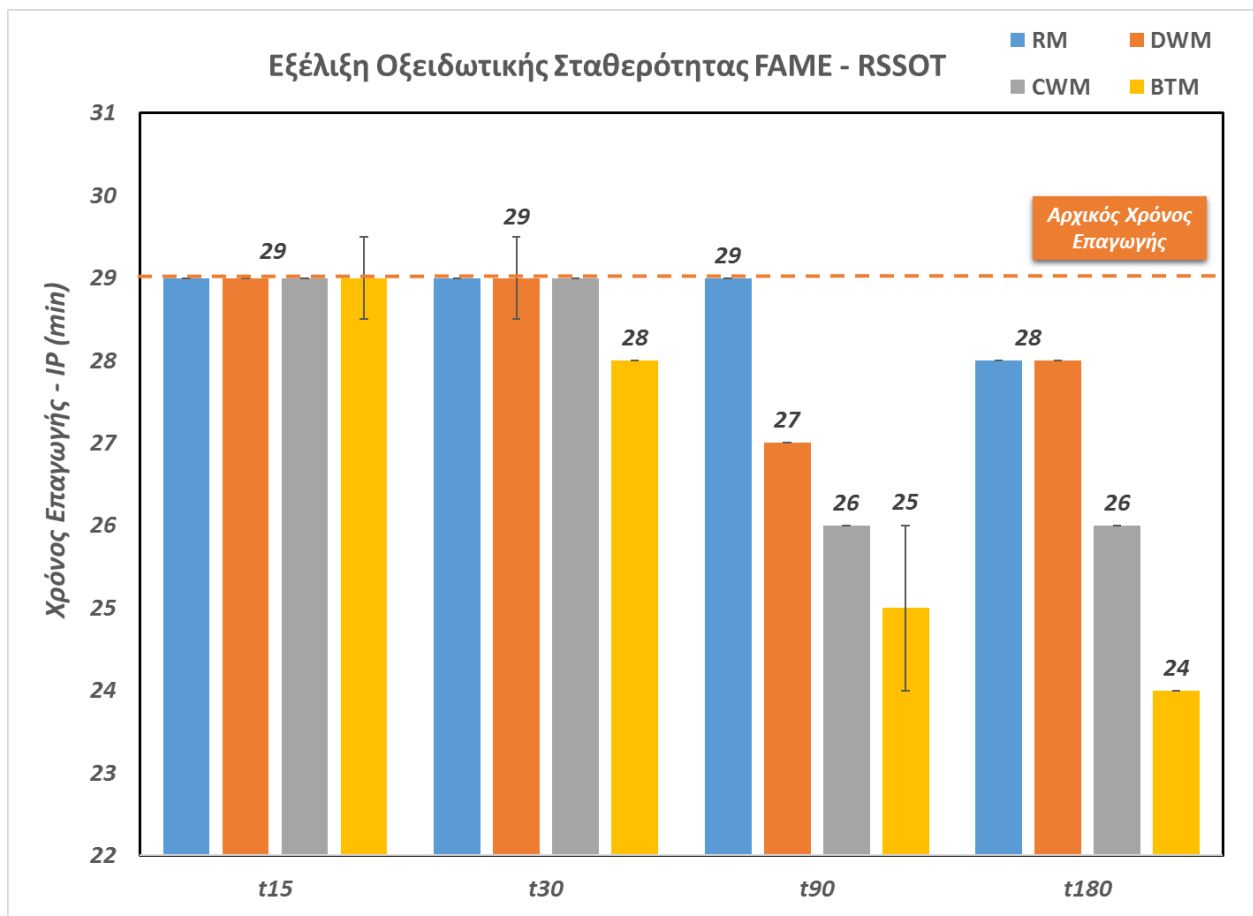
Σύμφωνα με τον Πίνακα 3-1, στους B7 BTM μικρόκοσμους, η προληπτική δόση βιοκτόνου φαίνεται να περιορίζει τη μικροβιακή ανάπτυξη στους 6 μήνες αποθήκευσης με τη συγκέντρωση του ATP να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα ενώ η διορθωτική ενέργεια που εφαρμόστηκε στο τέλος της αποθήκευσης εμφανίζεται ως λιγότερο αποδοτική αφού η συγκέντρωση του ATP είναι 10 φορές υψηλότερη. Αντίθετα, στους μικρόκοσμους με FAME, η χρήση του βιοκτόνου στη συγκέντρωση των 200 ppm φαίνεται να μην είναι ικανή για τον περιορισμό της μικροβιακής δραστηριότητας στο τέλος της αποθήκευσης και ίσως απαιτείται υψηλότερη συγκέντρωση για την αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση, όπως η σοκ δόση βιοκτόνου στα 1000 ppm. Όσον αφορά στους μικρόκοσμους B7 DWM, η μικροβιακή δραστηριότητα στην περίοδο αποθήκευσης της παρούσας μελέτης διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα ακόμη και χωρίς τη χρήση βιοκτόνου. Από την άλλη μεριά το FAME, ως ευνοϊκότερο υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, εμφάνισε αυξημένες συγκεντρώσεις ATP (άνω του ορίου προληπτικής δράσης των 1000  $\mu\text{g ATP}/\text{mL}$ ). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η παρουσία υδατικής φάσης, έστω και μη επιμολυσμένης, ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών και ως εκ τούτου απαιτείται συστηματική συντήρηση, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα επιμόλυνσης των καυσίμων με νερό.

## 3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

### 3.2.1 Εξέλιξη της οξειδωτικής σταθερότητας κατά την αποθήκευση

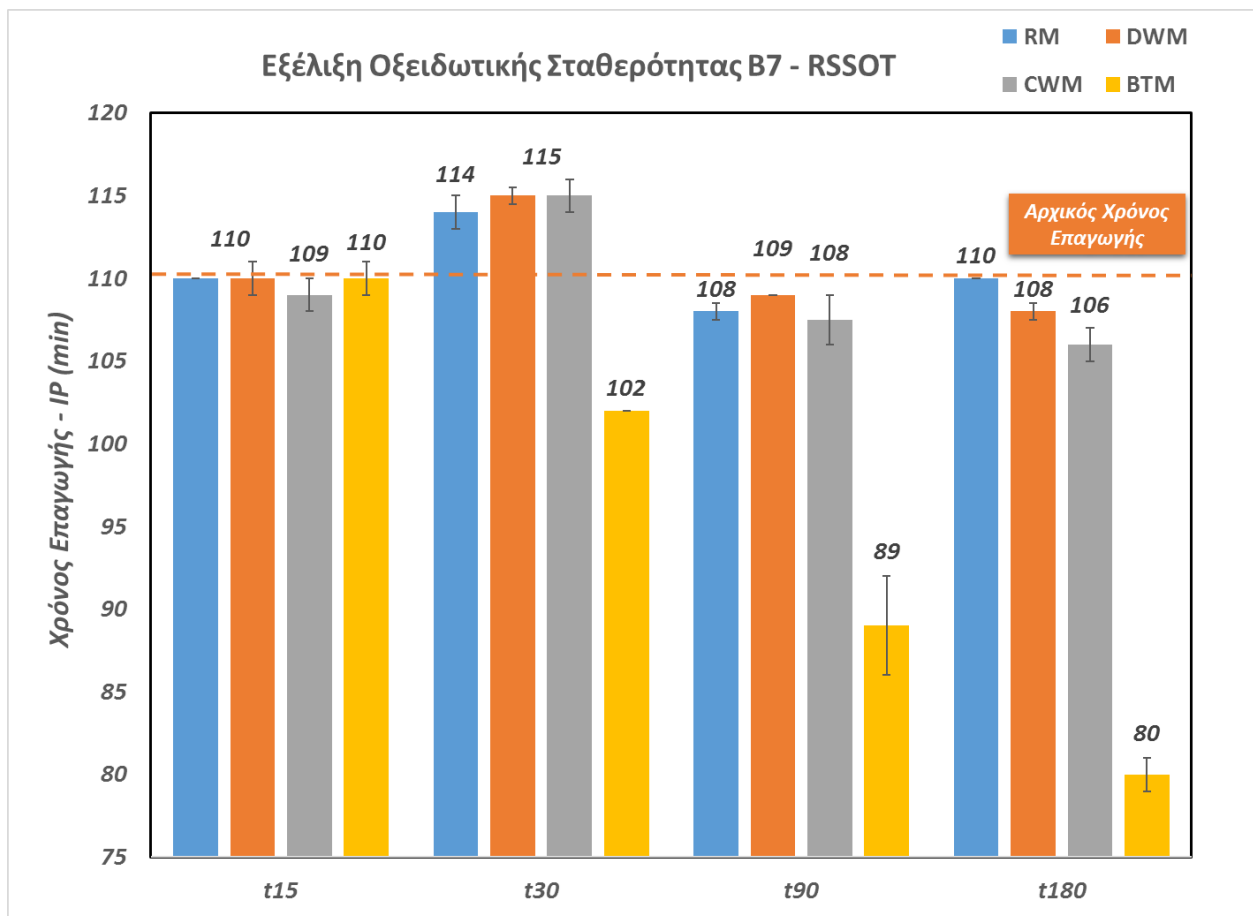
#### 3.2.1.1 RSSOT

Η οξειδωτική σταθερότητα των μικρόκοσμων σε γενικές γραμμές παρουσίασε πτωτική τάση κατά τη διάρκεια της αποθηκευτικής περιόδου. Η ποιοτική υποβάθμιση λόγω της μικροβιακής επιμόλυνσης, αλλά και γενικότερα των περιβαλλοντικών συνθηκών, οδήγησε στη μείωση του χρόνου επαγωγής βάσει της RSSOT μεθόδου.



Σχήμα 3-16: Εξέλιξη της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης, κατά τη μέθοδο ASTM D7545.

Το FAME ως καύσιμο χαμηλής σταθερότητας λόγω των συστατικών του, εμφάνισε 74% χαμηλότερο χρόνο επαγωγής από αυτό του B7. Οι μικρόκοσμοι αναφοράς (RM) και απεσταγμένου νερού (DWM), δεν παρουσίασαν ιδιαίτερη μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου κατά την αποθήκευση. Η μείωση του χρόνου επαγωγής στις εκατόν ογδόντα (180) ημέρες αποθήκευσης βρέθηκε περίπου ίση με 1 λεπτό, δηλαδή -3% περίπου της αρχικής τιμής. Μετά από ενενήντα (90) ημέρες αποθήκευσης οι μικρόκοσμοι με επιμολυσμένη υδατική φάση (CWM) παρουσίασαν μία μείωση περίπου 10% του αρχικού χρόνου επαγωγής, η οποία σημειώθηκε και κατά το τέλος της αποθηκευτικής περιόδου. Η μεγαλύτερη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας σύμφωνα με τη μέθοδο προσδιορισμού RSSOT εντοπίστηκε στους μικρόκοσμους με προληπτική δόση βιοκτόνου. Ο χρόνος επαγωγής βρέθηκε μειωμένος στις τριάντα ημέρες αποθήκευσης, ενώ η τελική μείωση κατά το πέρας της αποθήκευσης βρέθηκε στο -17% της αρχικής τιμής.

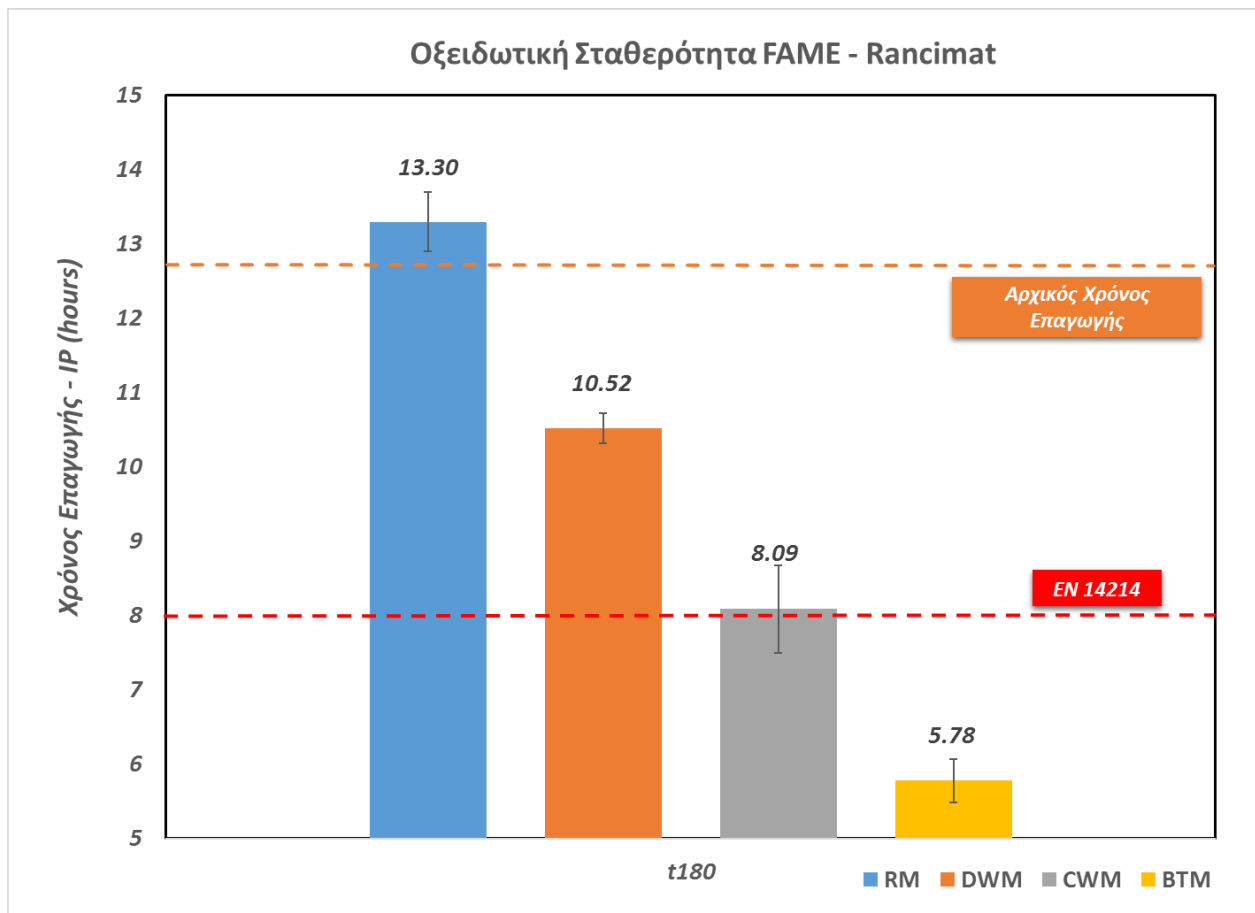


Σχήμα 3-17: Εξέλιξη της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης, κατά τη μέθοδο ASTM D7545.

Η μεγαλύτερη ανοχή σε οξείδωση του καυσίμου B7 έγινε εμφανής σε όλη τη διάρκεια της μελέτης, αφού ο χρόνος επαγωγής παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητος για τους μικρόκοσμους RM, DWM και CWM. Παρ' όλα αυτά, η παρουσία βιοκτόνου (BTM) εντός του καυσίμου – και στην περίπτωση του B7 – μείωσε σταδιακά την οξειδωτική σταθερότητα. Η τελικά μείωση του χρόνου επαγωγής βρέθηκε ίση με το -27% της αρχικής τιμής.

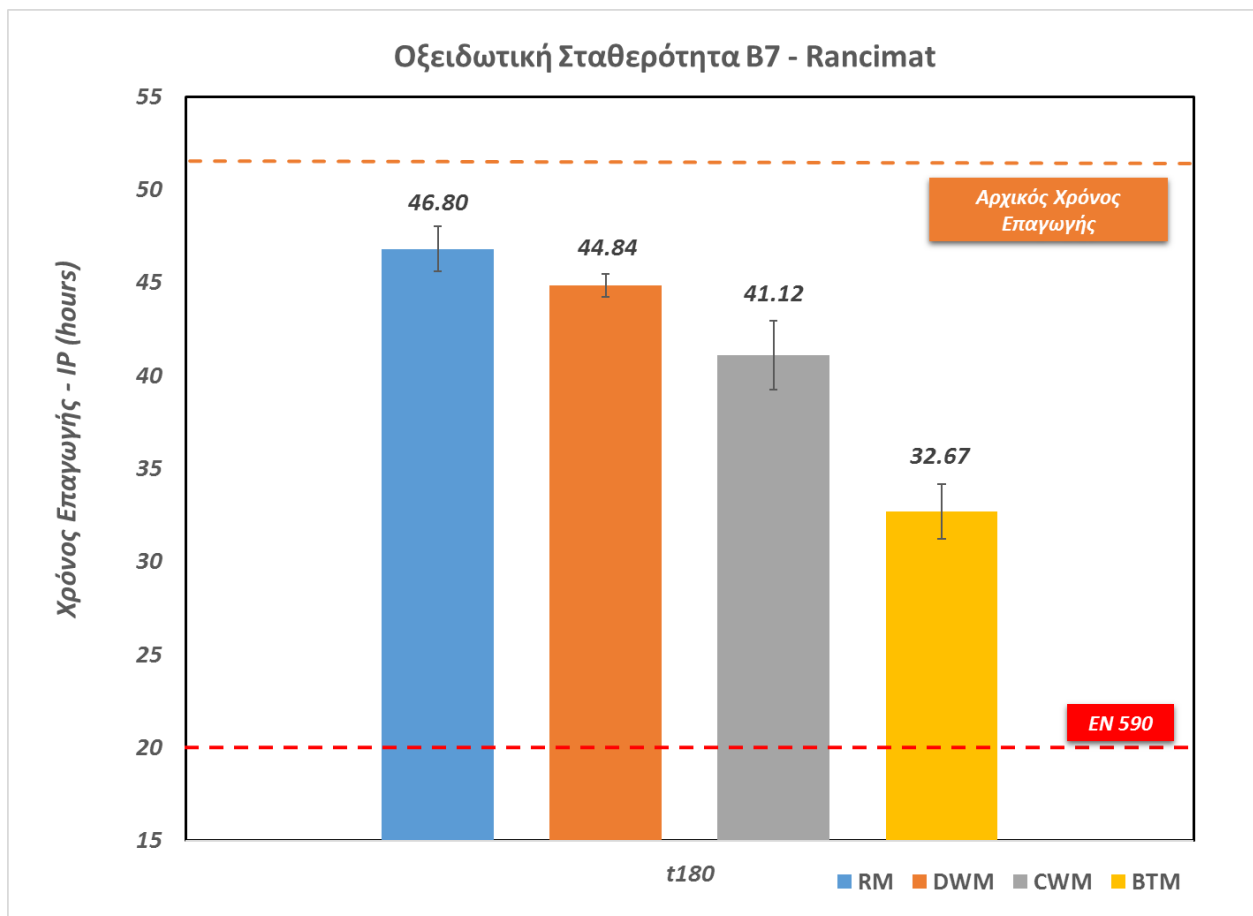
Η μικροβιακή υποβάθμιση γίνεται αντιληπτή στις περιπτώσεις καυσίμων που περιέχουν βιοντήζελ (FAME και B7), με αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του χρόνου επαγωγής των μικρόκοσμων DWM, CWM και BTM, σε σύγκριση με τη μείωση που παρατηρείται στο καύσιμο αναφοράς RM.

### 3.2.1.2 Rancimat



Σχήμα 3-18: Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 180 ημέρες αποθήκευσης, κατά τη μέθοδο EN 14112.

Η οξειδωτική σταθερότητα των μικρόκοσμων υπολογίστηκε και με τη μέθοδο Rancimat (EN 15751 – EN 14112) στο τέλος του χρόνου αποθήκευσης. Σύμφωνα με το Σχήμα 3-18, το FAME, ως εμπορικό προϊόν, πιθανά περιείχε αντιοξειδωτικό πρόσθετο (Παράγραφος 2.1.2), οπότε και σύμφωνα με τη μέθοδο Rancimat ο χρόνος επαγωγής παρέμεινε σχετικά αμετάβλητος στο διάστημα των έξι (6) μηνών, όπως φαίνεται από τη μέτρηση του μικρόκοσμου RM. Η ύπαρξη υδατικής φάσης απεσταγμένου νερού (DWM) οδήγησε στη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας και στην ποιοτική υποβάθμιση του FAME που ενδεχομένως να οφείλεται στην μικροβιακή ανάπτυξη που παρατηρήθηκε στο τέλος του χρόνου αποθήκευσης. Στους CWM μικρόκοσμους, η ποιοτική υποβάθμιση λόγω της οξείδωσης ήταν εντονότερη, με αποτέλεσμα τη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας στο όριο της προδιαγραφής (8 h) που ορίζεται από το πρότυπο EN 14214. Η παρουσία του βιοκτόνου στους BTM μικρόκοσμους φαίνεται πως υποβαθμίζει την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου, θέτοντας το καύσιμο σαφώς εκτός προδιαγραφής. Το τελευταίο είναι σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα από τη μέθοδο RSSOT.

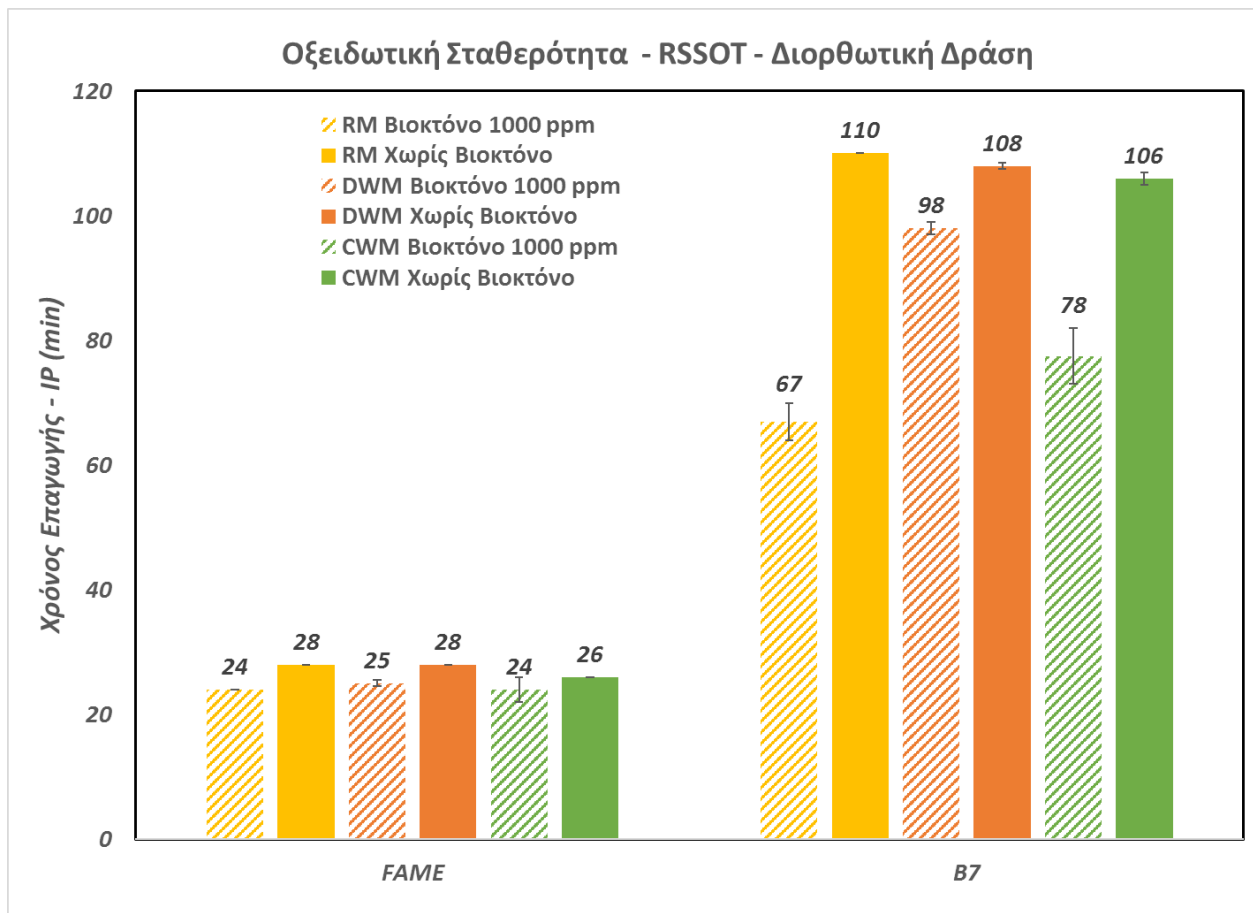


Σχήμα 3-19: Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 180 ημέρες αποθήκευσης, κατά τη μέθοδο EN 15751.

Παρόμοια τάση με αυτή του FAME φαίνεται να παρουσιάζει και το B7 (Σχήμα 3-19). Ειδικότερα, η οξειδωτική σταθερότητα όλων των μικρόκοσμων με B7 μειώθηκε εμφανώς κατά την αποθήκευση, χωρίς βέβαια να βρεθεί κάτω από το όριο των 20 h που ορίζει το πρότυπο EN 590. Η μείωση του μικρόκοσμου αναφοράς RM βρέθηκε στο -9% της αρχικής τιμής, ενώ του μικρόκοσμου DWM στο -13%. Με βάση το τελευταίο, και στην περίπτωση του B7, η σταδιακή ανάπτυξη μικροοργανισμών στο απεσταγμένο νερό συνδέεται με την οξειδωτική υποβάθμιση του καυσίμου. Παρόμοια με το DWM, μείωση του χρόνου επαγωγής (-20%) σημειώθηκε στους μικρόκοσμους με επιμολυσμένη υδατική φάση (CWM). Επιπρόσθετα, παρά τη μερική αδρανοποίηση των μικροοργανισμών, άρα και της δράσης τους, που επιτυγχάνει η προληπτική παρουσία βιοκτόνου, όπως έγινε λόγος σε προηγούμενη παράγραφο, μείωση κατά 37% καταγράφηκε στο χρόνο επαγωγής

### 3.2.2 Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας κατόπιν διορθωτικής ενέργειας στο τέλος της αποθήκευσης

#### 3.2.2.1 RSSOT



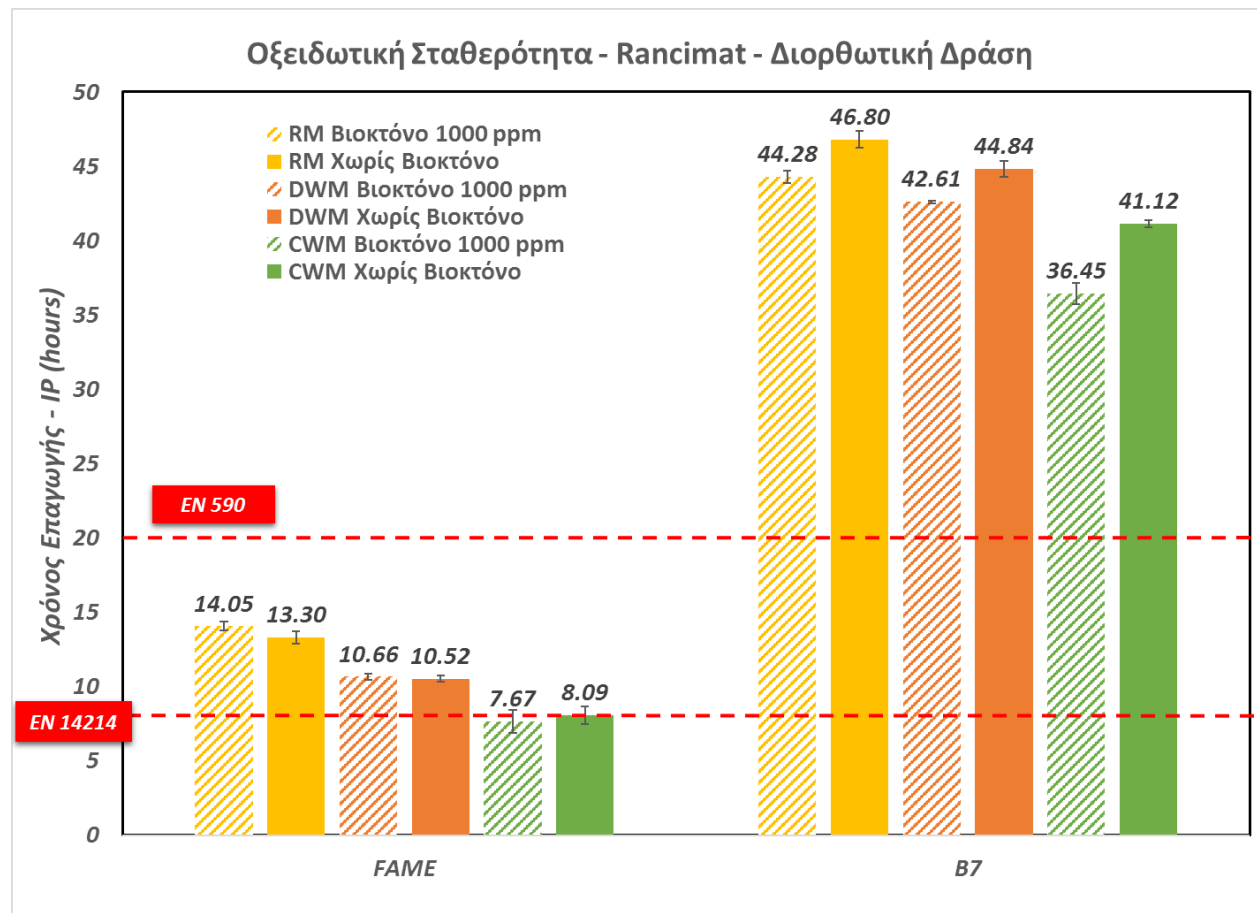
Σχήμα 3-20: Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων κατόπιν διορθωτικής δράσης, κατά τη μέθοδο ASTM D7545.

Η διορθωτική δράση προσθήκης βιοκτόνου παρατηρήθηκε ότι προκαλεί τη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας όλων των τύπων καυσίμου, σύμφωνα με τη μέθοδο RSSOT - PetroOxy Test. Στους μικρόκοσμους με FAME η μέση μείωση του χρόνου επαγωγής βρέθηκε περίπου στο 7% της αρχικής τιμής, ενώ για την περίπτωση του B7 η επίδραση βρέθηκε αυξημένη και ίση με 25%. Το παραπάνω φαίνεται να οφείλεται στη χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα των συστατικών του βιοκτόνου που προστέθηκε. Πιο συγκεκριμένα, στο καύσιμο B7 με την υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα, η επίδραση της διορθωτικής δράσης βρέθηκε να είναι αρκετά αυξημένη. Ακόμη, η ποσότητα του βιοκτόνου που προστέθηκε βασίζεται στην ποσότητα του καυσίμου (1000 ppm), οπότε η τελική ποσότητα ήταν ίδια για όλους τους μικρόκοσμους ανεξάρτητα της παρουσίας ή μη υδατικής φάσης. Ως αποτέλεσμα του τελευταίου είναι η μεγαλύτερη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας των μικρόκοσμων αναφοράς χωρίς υδατική φάση (RM), η οποία για την περίπτωση του B7 ανήλθε στο -39%. Η παρουσία υδατικής φάσης θεωρείται ότι κατακρατά στην κύρια μάζα της μέρος της βιοκτονικής ουσίας, με στόχο την απενεργοποίηση του



μικροβιακού πληθυσμού, οπότε και η οξειδωτική υποβάθμιση του καυσίμου πραγματοποιείται σε μικρότερο βαθμό.

### 3.2.2.2 Rancimat



Σχήμα 3-21: Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου των μικρόκοσμων κατόπιν διορθωτικής δράσης, κατά τη μέθοδο EN 14112/15751.

Σε συμφωνία με τη μέθοδο RSSOT, κατά τη μέθοδο Rancimat, η οξειδωτική σταθερότητα των μικρόκοσμων φαίνεται να μειώνεται κατόπιν διορθωτικής δράσης. Η χρήση βιοκτόνου στους μικρόκοσμους με FAME επιδρά σε μικρότερο βαθμό – σε σχέση με την περίπτωση του B7 - στη μείωση του χρόνου επαγωγής. Η οριακή τιμή (8.09 h) των μικρόκοσμων με επιμολυσμένη υδατική φάση (CWM) κατόπιν διορθωτικής δράσης βρέθηκε κάτω του ορίου των 8 h, οπότε και το καύσιμο θεωρείται εκτός προδιαγραφής όσον αφορά την οξειδωτική του σταθερότητα.

Η χρήση ισχυρής δόσης βιοκτόνου φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην μείωση του χρόνου επαγωγής των μικρόκοσμων με B7. Μάλιστα παρατηρήθηκε μείωση της τάξης του 11% στην περίπτωση των μικρόκοσμων με επιμολυσμένη υδατική φάση. Ενώ η μείωση στους μικρόκοσμους RM και DWM βρέθηκε περίπου στο 5% της αρχικής τιμής, φαίνεται πως η αυξημένη μικροβιακή υποβάθμιση του καυσίμου των μικρόκοσμων (CWM) οδήγησε στην μεγαλύτερη επίδραση της προσθήκης βιοκτόνου στη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας.

### 3.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

#### 3.3.1 Εξέλιξη βασικών ιδιοτήτων κατά την αποθήκευση

##### 3.3.1.1 Πυκνότητα και Ιξώδες

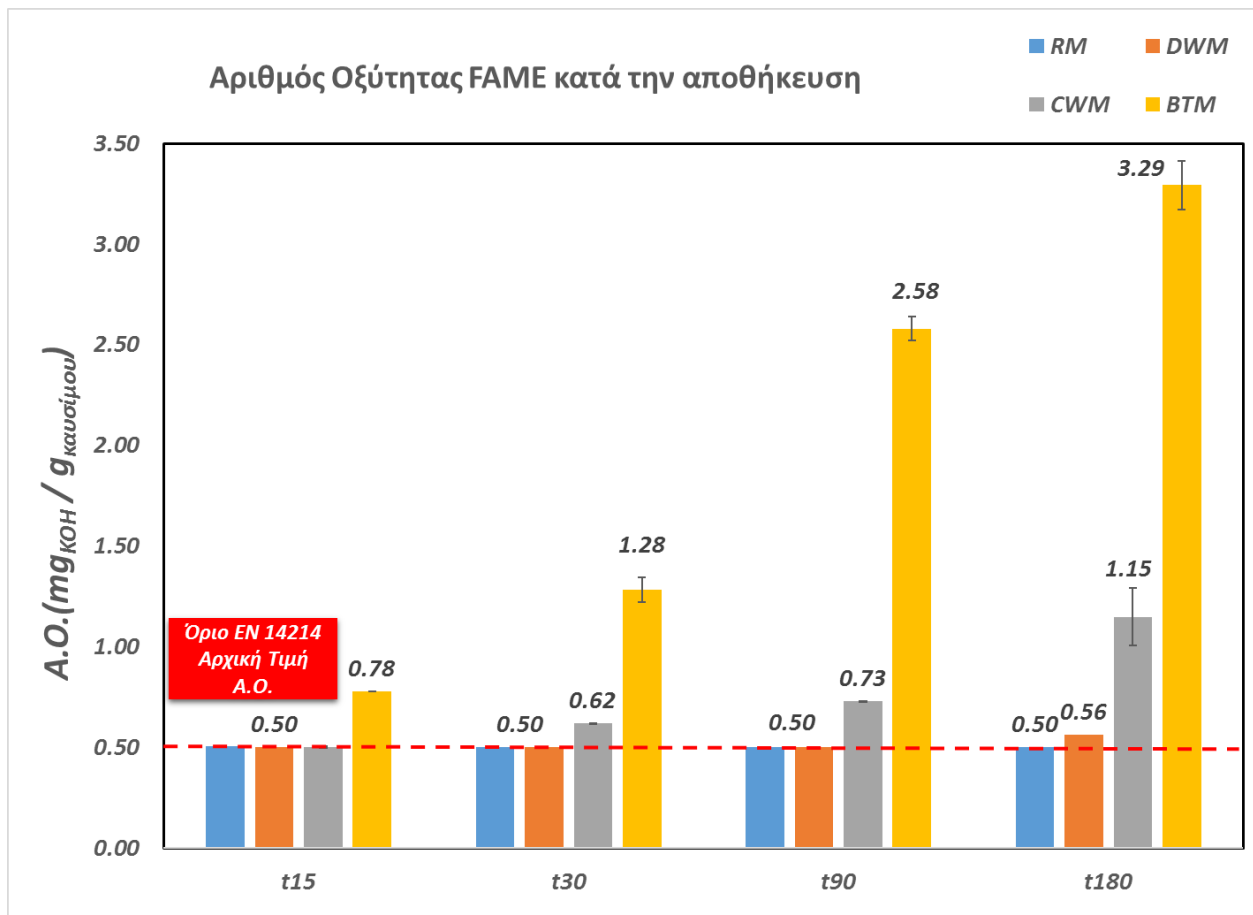
Κατά την περίοδο αποθήκευσης πραγματοποιούνταν μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους της φάσης καυσίμου στα επιμέρους χρονικά διαστήματα (t0, t15, t30, t90 και t180). Παρά τις δράσεις υποβάθμισης λόγω αποθήκευσης αλλά και μικροβιακής επιμόλυνσης των καυσίμων, δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στις τιμές των πυκνοτήτων και των ιξώδων κατά τη διάρκεια της μελέτης. Το τελευταίο μπορεί να αποδοθεί στο σχετικά μικρό ρυθμό μεταβολής των τιμών πυκνότητας και ιξώδους λόγω υποβάθμισης κατά την αποθήκευση όπως βρέθηκε και από βιβλιογραφικά δεδομένα [57]. Στον Πίνακα 3-2 δίδονται οι τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους των καυσίμων που εξετάστηκαν:

*Πίνακας 3-2: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων που εξετάστηκαν.*

Καύσιμο	Πυκνότητα στους 15°C (g/mL)	Κινηματικό ιξώδες στους 40°C (mm <sup>2</sup> /s)
<b>FAME</b>	0.8852	4.1920
<b>B7</b>	0.8295	2.6580

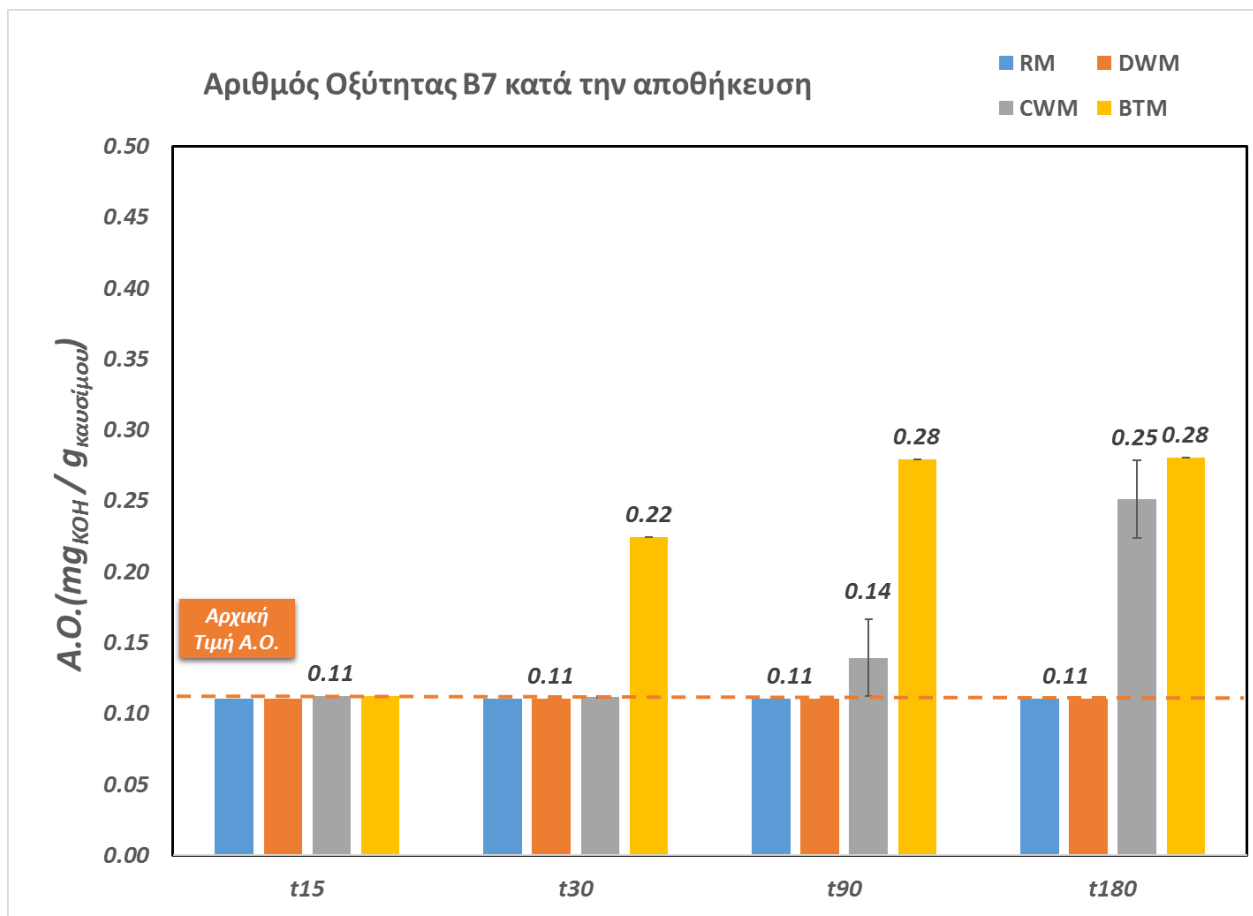
Σημειώνεται πως οι αναλυτικές μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης είναι διαθέσιμες στο Παράρτημα 2 της παρούσας εργασίας.

### 3.3.1.2 Αριθμός Οξύτητας



Σχήμα 3-22: Εξέλιξη του αριθμού οξύτητας της φάσης καυσίμου των μικρόκοσμων με FAME μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.

Η αρχική τιμή του αριθμού οξύτητας του FAME που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.50 mgKOH/mL, στο όριο δηλαδή που ορίζεται από την προδιαγραφή EN 14214. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, κατά την αποθήκευση του βιοντίζελ, άρα και της ποιοτικής του υποβάθμισης λόγω οξείδωσης, αναμένεται η αύξηση του αριθμού οξύτητάς του. Παρ' όλα αυτά, ο αριθμός οξύτητας του καυσίμου αναφοράς (RM) κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των εκατόν ογδόντα (180) ημερών παρέμεινε στα ίδια επίπεδα. Παρόμοια, σχετικά σταθερή παρέμεινε και η οξύτητα των DWM μικρόκοσμων, εμφανίζοντας μόνο μία μικρή αύξηση κατά 10% στο τέλος του χρόνου αποθήκευσης. Η παρουσία μικροβιακά επιμολυσμένης υδατικής φάσης CWM, είχε ως αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση της οξύτητας. Τελικώς, ο αριθμός οξύτητας των CWM βρέθηκε αυξημένος κατά 230%, οπότε και εκτός προδιαγραφής. Η χρήση προληπτικής δόσης βιοκτόνου προκάλεσε την άμεση αύξηση, από τις πρώτες κιόλας μέρες του χρόνου αποθήκευσης, του αριθμού οξύτητας του καυσίμου, η οποία λάμβανε ολοένα και μεγαλύτερες τιμές κατά το πέρασμα του χρόνου. Η τελική τιμή βρέθηκε να είναι κατά 660% αυξημένη, γεγονός το οποίο σηματοδοτεί υποψίες φθοράς και διάβρωσης του μηχανολογικού εξοπλισμού σε περίπτωση χρήσης του καυσίμου.



Σχήμα 3-23: Εξέλιξη του αριθμού οξύτητας της φάσης καυσίμου των μικρόκοσμων με B7 μετά από 15, 30, 90 και 180 ημέρες αποθήκευσης.

Σε γενικές γραμμές, ο αριθμός οξύτητας στο B7 είναι αρκετά χαμηλότερος σε σχέση με του FAME. Σύμφωνα με το Σχήμα 3-23, η οξύτητα των καυσίμων στους RM και DWM φαίνεται να μην επηρεάστηκε σε όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης. Αντιθέτως, στους CWM παρουσιάστηκε μία αύξηση μετά τις ενενήντα (90) ημέρες αποθήκευσης, με την τελική τιμή να βρίσκεται περίπου δύο (2) φορές μεγαλύτερη από την αρχική. Παρόμοια αύξηση παρουσιάζεται και στους BTM, η οποία παρατηρήθηκε από τις τριάντα (30) κιόλας ημέρες. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι το MBO διαλύεται και στις δύο φάσεις – οργανική και υδατική, κατά την ισορροπία πιθανό να πραγματοποιείται μεταφορά μάζας μεταξύ των δύο φάσεων. Ως εκ τούτου, μέρος της επιμολυσμένης υδατικής φάσης ενδεχομένως να συναντάται στην οργανική φάση με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού οξύτητας των καυσίμων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [58], η ουσία MBO είναι περισσότερο διαλυτή σε FAME από ότι στο συμβατικό ντήζελ (άρα και στο B7), οπότε μεγαλύτερο μέρος της επιμολυσμένης υδατικής φάσης μεταφέρεται στη μάζα του καυσίμου και οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση του αριθμού οξύτητάς του, το οποίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που φαίνονται στα Σχήματα 3-22 και 3-23.

### 3.3.1.3 Περιεκτικότητα σε θείο

Πραγματοποιήθηκαν έλεγχοι της περιεκτικότητας σε ενώσεις του θείου των καυσίμων των μικρόκοσμων στην έναρξη της αποθήκευσης (t0), στις ενενήντα μέρες (t90) και στις εκατόν ογδόντα ημέρες (t180). Σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 20846:2011 το περιεχόμενο θείο των φάσεων καυσίμου παρέμεινε σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης της παρούσας εργασίας. Επίσης, το περιεχόμενο θείο βρέθηκε ίδιο σε όλα τα είδη μικρόκοσμων (RM, DWM, CWM και BTM), οπότε φαίνεται πώς στις περιπτώσεις καυσίμων ντήζελ χαμηλού θείου που εξετάστηκαν, η μικροβιακή δραστηριότητα δεν επιδρά στη μεταβολή αυτής της ποιοτικής παραμέτρου. Στον Πίνακα 3-3 δίδονται οι τιμές περιεχομένου θείου των καυσίμων που εξετάστηκαν.

Πίνακας 3-3: Περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων που εξετάστηκαν.

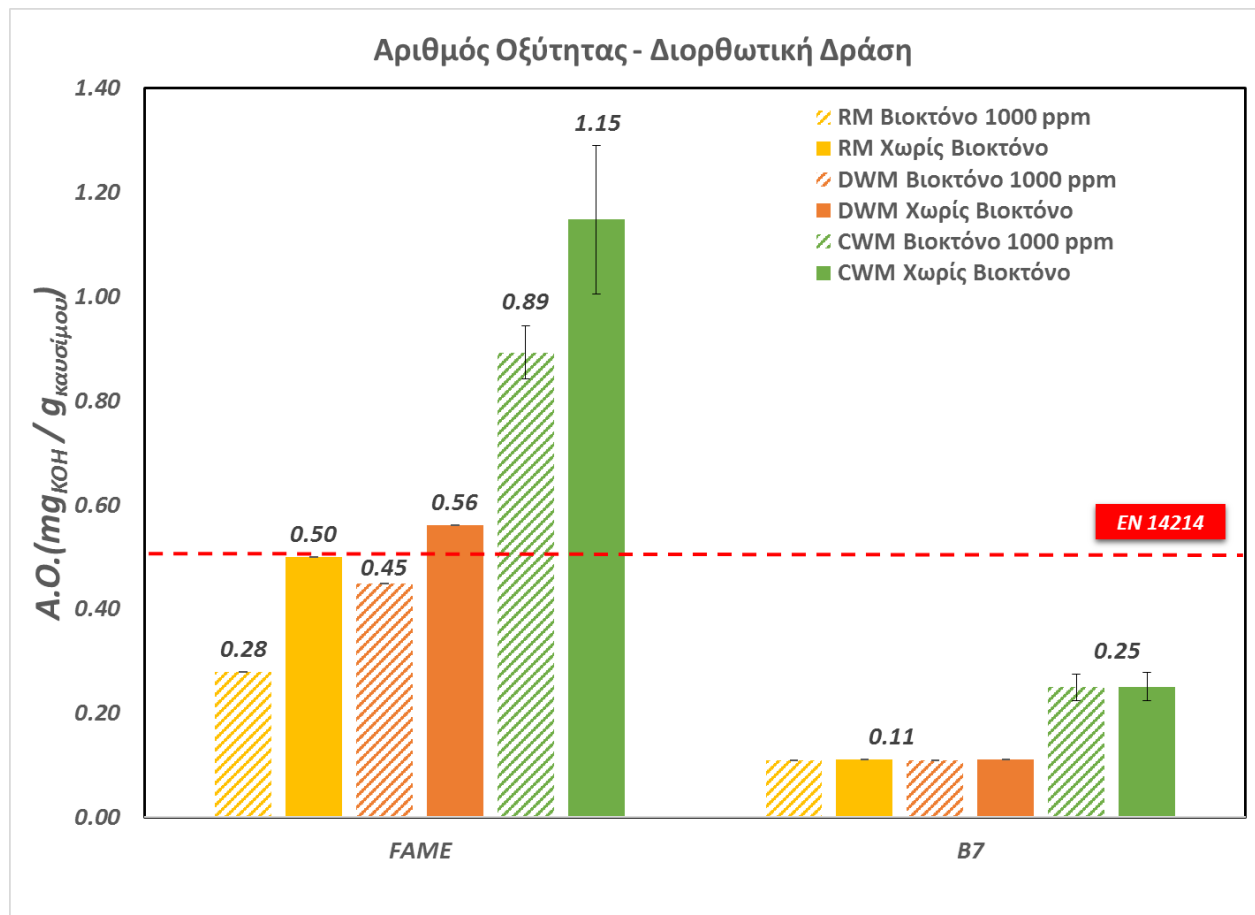
Καύσιμο	Περιεκτικότητα σε θείο mg/kg
FAME	1.8
B7	6.8

### 3.3.2 Προσδιορισμός των βασικών ιδιοτήτων κατόπιν διορθωτικής ενέργειας στο τέλος της αποθήκευσης

#### 3.3.2.1 Πυκνότητα και Ιξώδες

Η πυκνότητα και το ιξώδες των μικρόκοσμων εξετάστηκε κατόπιν χρήσης βιοκτόνου με στόχο την αντιμετώπιση της μικροβιακής επιμόλυνσης. Η ισχυρή δόση των 1000 mg/l (0.1% w/v) φαίνεται να μην επηρεάζει τις παραπάνω φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων, εφόσον παρέμειναν σταθερές πριν και μετά τη διορθωτική ενέργεια.

### 3.3.2.2 Αριθμός Οξύτητας



Σχήμα 3-24: Προσδιορισμός του αριθμού οξύτητας της φάσης καυσίμου των μικρόκοσμων κατόπιν διορθωτικής δράσης.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3-24 η χρήση ισχυρής δόσης βιοκτόνου (1000 ppm) με στόχο την αντιμετώπιση της επιμόλυνσης, προκάλεσε τη μείωση του αριθμού οξύτητας. Στην περίπτωση του καυσίμου αναφοράς ενώ η τιμή του αριθμού οξύτητας μετά από έξι (6) μήνες αποθήκευσης βρέθηκε να είναι στο ανώτατο όριο που ορίζει η προδιαγραφή EN 14214, κατόπιν διορθωτικής δράσης σημειώθηκε μείωση της τιμής κατά 45%, θέτοντας το καύσιμο ασφαλώς εντός προδιαγραφής. Αντίστοιχες μειώσεις του αριθμού οξύτητας παρατηρήθηκαν για τις περιπτώσεις των μικρόκοσμων με FAME DWM και CWM, οι οποίες πιθανά να αποδίδονται στην αμινική φύση του MBO, που εξουδετερώνει οξέα που φαίνεται να σχηματίζονται εντός του καυσίμου [58]. Στο καύσιμο B7 η διορθωτική δράση με χρήση βιοκτόνου φαίνεται να μην έχει επίδραση στον αριθμό οξύτητας, ο οποίος κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλότερα επίπεδα.

## 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης (έξι μήνες) στη σταθερότητα – μικροβιακή και οξειδωτική – και στην πιθανή υποβάθμιση των ποιοτικών παραμέτρων του βιοντήζελ και του μείγματος B7. Επιπλέον, μελετήθηκε η εξέλιξη του σωματιδιακού και μικροβιακού φορτίου των υδατικών φάσεων συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης. Ταυτόχρονα εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης εμπορικής βιοκτόνου ουσίας στην εξέλιξη τόσο της μικροβιακής ανάπτυξης όσο και στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των καυσίμων, είτε ως προληπτική (200 ppm) από την αρχή του χρόνου αποθήκευσης είτε ως διορθωτική (1000 ppm) δράση στο τέλος της αποθήκευσης.

Σε όλους τους εξεταζόμενους μικρόκοσμους παρατηρήθηκε αύξηση του σωματιδιακού φορτίου της υδατικής φάσης με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης. Ο μεγαλύτερος ρυθμός αύξησης καταγράφεται στην περίπτωση των CWM επιμολυσμένων μικρόκοσμων, ακολουθούν οι μικρόκοσμοι BTM ενώ αξιόλογο φορτίο ανιχνεύθηκε και στους DWM κατά το τέλος της αποθήκευσης παρόλο που δεν περιείχαν επιμολυσμένη υδατική φάση. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο καυσίμων, το σωματιδιακό φορτίο βρέθηκε να είναι υψηλότερο κατά 50% και 183% στην περίπτωση του B7 έναντι του FAME στις 90 μέρες και στο τέλος της αποθήκευσης, αντίστοιχα. Η παρουσία του βιοκτόνου (BTM) στη συγκέντρωση των 200 ppm στην περίπτωση του B7 φαίνεται ικανή στο να περιορίσει τη μικροβιακή δραστηριότητα έως το τέλος της αποθήκευσης ενώ, αντιθέτως, στην περίπτωση του FAME εμφανίζεται μη επαρκής, αφού τα σωματίδια που κατακρατήθηκαν ήταν σχεδόν στα ίδια επίπεδα με αυτά των CWM μικρόκοσμων. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι πιθανότατα η δραστική συγκέντρωση του βιοκτόνου στα συστήματα με FAME να είναι υψηλότερη των 200 ppm. Τέλος, το FAME φαίνεται να είναι ευνοϊκότερο υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών έναντι του B7, καθώς το φορτίο που καταγράφηκε στους DWM στο τέλος της αποθήκευσης ήταν κατά 50% υψηλότερο.

Ανάλογα ευρήματα με αυτά της υδατικής φάσης των CWM παρατηρούνται αντίστοιχα και στις φάσεις καυσίμου, όπου από τις πρώτες κιόλας 15 ημέρες το σωματιδιακό φορτίο αυξάνεται κατά 50% σε σχέση με το αρχικό. Όσον αφορά στους μικρόκοσμους BTM, στην περίπτωση του B7 το σωματιδιακό φορτίο αν και διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα έως τις 30 ημέρες αποθήκευσης, στο τέλος της αποθήκευσης φαίνεται να είναι ίσο με αυτό των CWM. Στην περίπτωση του FAME, η παρουσία του βιοκτόνου δεν επηρέασε καθόλου την εξέλιξη αφού καταγράφονται από τις πρώτες κιόλας μέρες τα ίδια επίπεδα σωματιδίων τόσο στους CWM όσο και στους BTM μικρόκοσμους και διατηρούνται έως το τέλος της αποθήκευσης. Στο τέλος της αποθήκευσης, τόσο στην περίπτωση του FAME όσο και του B7, τα σωματίδια που κατακρατήθηκαν από τους DWM μικρόκοσμους είναι αντίστοιχου επιπέδου με αυτά των CWM. Αυτό υποδηλώνει ότι η παρουσία υδατικής φάσης – τόσο επιμολυσμένης όσο και μη - σε συστήματα καυσίμων ευνοεί την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιωρούμενα σωματίδια και κατ' επέκταση την ποιοτική υποβάθμιση αυτών.

Ο σχηματισμός βιοφίλμ στη διεπιφάνεια της οργανικής και υδατικής φάσης παρατηρήθηκε ιδιαίτερα ισχυρός σε όλη τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης στην περίπτωση των επιμολυσμένων μικρόκοσμων με FAME ενώ η παρουσία του βιοκτόνου ανέστειλε τη δημιουργία του στους BTM έως τις 90 ημέρες. Παρόλ' αυτά στο τέλος της αποθήκευσης το βιοφίλμ ήταν το ίδιο και στους δύο τύπους μικρόκοσμων, το οποίο υποδηλώνει πάλι την αδυναμία του βιοκτόνου να αντιμετωπίσει αποτελεσματικά τη μικροβιακή δραστηριότητα στο FAME. Από την άλλη μεριά, στο B7 ο σχηματισμός του βιοφίλμ παρατηρείται μόνο

στους CWM μικρόκοσμους αλλά σαφώς σε μικρότερο βαθμό απ' ότι στην περίπτωση του FAME. Σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, στους BTM μικρόκοσμους του B7 δεν παρατηρήθηκε ικανή βιομάζα για το σχηματισμό βιοφίλμ, γεγονός που μεταφράζεται στην αποτελεσματικότητα του περιεχόμενου βιοκτόνου. Τέλος, και στις δύο περιπτώσεις των DWM μικρόκοσμων απουσιάζει η ύπαρξη βιοφίλμ.

Στο τέλος του χρόνου αποθήκευσης, κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ATP των υδατικών φάσεων των μικρόκοσμων, η μεγαλύτερη συγκέντρωση της ενεργής μικροβιακής δραστηριότητας ανιχνεύθηκε στην περίπτωση του B7, το οποίο είναι σε συμφωνία και με το σωματιδιακό φορτίο που καταγράφηκε από τη μέθοδο της διήθησης. Αντίστοιχα αποτελέσματα με αυτά του σωματιδιακού φορτίου ελήφθησαν και στην περίπτωση των BTM μικρόκοσμων, όπου στο FAME η βιοκτόνος δράση δεν ήταν ικανή για να εμποδίσει τη μικροβιακή δραστηριότητα σε αντίθεση με το μείγμα B7, όπου σχεδόν δεν καταγράφεται πλέον ενεργός μικροβιακός πληθυσμός. Αξιόλογη δε μικροβιακή δραστηριότητα καταγράφεται στο DWM στην περίπτωση του FAME έναντι του B7 παρόλο που το σωματιδιακό φορτίο ήταν υψηλότερο. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι το FAME είναι ευνοϊκότερο υπόστρωμα έναντι του B7 στα αρχικά τουλάχιστον στάδια της ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Κατά την αξιολόγηση της διορθωτικής ενέργειας που έλαβε χώρα στο τέλος του χρόνου αποθήκευσης, το σωματιδιακό φορτίο βρέθηκε να είναι μεγαλύτερο ή σχεδόν το ίδιο στις περιπτώσεις των επιμολυσμένων μικρόκοσμων, το οποίο καθιστά την εξεταζόμενη πρακτική ως μη αποτελεσματική. Ειδικότερα, στην περίπτωση των B7 BTM το σωματιδιακό φορτίο βρέθηκε να είναι 13 φορές χαμηλότερο έναντι αυτού που προέκυψε έπειτα από την προσθήκη βιοκτόνου σε συγκέντρωση 1000 ppm, γεγονός που υποδηλώνει ότι στα συστήματα B7 είναι προτιμότερη η προληπτική χρήση του βιοκτόνου παρά η προσθήκη του σε ισχυρή συγκέντρωση όταν η επιμόλυνση έχει πλέον λάβει χώρα. Επιπλέον, η ύπαρξη της ισχυρής συγκέντρωσης του βιοκτόνου δεν κατάφερε να διασπάσει το βιοφίλμ που είχε σχηματιστεί στους CWM και των δύο καυσίμων, το οποίο σημαίνει ότι οι ανεπιθύμητες συνέπειες στο μηχανολογικό εξοπλισμό και στα φίλτρα εξακολουθούν να ελλοχεύουν. Το πρόβλημα φαίνεται να μη βρίσκει λύση ούτε στην περίπτωση της φάσης καυσίμου, αφού η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων είναι σχεδόν ίδια με αυτή των CWM, δηλαδή χωρίς να έχει εφαρμοστεί προσθήκη βιοκτόνου. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ευρήματα που προέκυψαν έπειτα από τον προσδιορισμό του ATP, όπου στους B7 CWM μικρόκοσμους η προληπτική χρήση βιοκτόνου φαίνεται να είναι αποτελεσματικότερη της διορθωτικής ενέργειας, ενώ αντίθετα στην περίπτωση των FAME επιμολυσμένων μικρόκοσμων η συγκέντρωση των 1000 ppm οδήγησε τελικά στη δραστική αντιμετώπιση του ενεργού μικροβιακού πληθυσμού. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι το μικροβιακό φορτίο που ανιχνεύθηκε στην περίπτωση του DWM αντιμετωπίστηκε επαρκώς έπειτα από την προσθήκη του βιοκτόνου αλλά παρόλ' αυτά δεν παρατηρείται αξιόλογη μείωση στο σωματιδιακό φορτίο.

Η οξειδωτική σταθερότητα των μικρόκοσμων, σε γενικές γραμμές, παρουσίασε πτωτική τάση κατά τη διάρκεια της αποθηκευτικής περιόδου, η οποία παρατηρήθηκε από τις δύο μεθόδους – RSSOT και Rancimat. Σύμφωνα με τη μέθοδο RSSOT, η οξειδωτική σταθερότητα του B7 φαίνεται να μην έχει επηρεαστεί σημαντικά ενώ ο χρόνος επαγωγής του FAME μειώθηκε κατά 10% μετά τις 90 ημέρες αποθήκευσης, γεγονός που δικαιολογείται από την παρουσία αντιοξειδωτικού προσθέτου στο FAME το οποίο φαίνεται και να ενισχύει την αντοχή του έναντι της οξείδωσης. Η μεγαλύτερη μείωση στο χρόνο επαγωγής παρατηρήθηκε στους μικρόκοσμους που περιείχαν είτε προληπτική (200 ppm) είτε υψηλή συγκέντρωση (1000 ppm) της βιοκτόνου ουσίας. Μάλιστα, η τελική μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας του FAME και του B7 κατά το τέλος της αποθηκευτικής περιόδου των έξι (6) μηνών



βρέθηκε στο -14% και στο -27%, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη μέθοδο Rancimat για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας των καυσίμων B7 και FAME, όπως ορίζεται και από τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN 590 και EN 14214 αντίστοιχα, η ύπαρξη μικροβιακής δραστηριότητας αλλά και βιοκτόνου ουσίας στους μικρόκοσμους οδηγεί σε χαμηλότερους χρόνους επαγωγής. Πιο συγκεκριμένα, η ανάπτυξη μικροβιακής δραστηριότητας στην υδατική φάση απεσταγμένου νερού είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση κατά 21% της οξειδωτικής σταθερότητας του FAME, γεγονός που έρχεται σε ασυμφωνία με τα συμπεράσματα της μεθόδου RSSOT. Το χαμηλότερο μικροβιακό φορτίο στο μικρόκοσμο DWM B7 οδηγεί σε ένα χρόνο επαγωγής σχετικά σταθερό σύμφωνα με τη μέθοδο Rancimat. Οι μικροβιακά επιμολυσμένοι μικρόκοσμοι (CWM) παρουσίασαν γενικότερα μειωμένη οξειδωτική σταθερότητα. Για το FAME, παρά τη χαμηλότερη μικροβιακή δραστηριότητα σε σχέση με το B7, η μείωση του χρόνου επαγωγής μέσω της συσκευής Rancimat βρέθηκε υψηλότερη από του B7. Η χρήση βιοκτόνου στα εξεταζόμενα είδη καυσίμων - σε συμφωνία και με τη μέθοδο RSSOT - οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές της οξειδωτικής σταθερότητας τόσο σε χαμηλές (προληπτική δόση – 200 ppm) όσο και σε υψηλές συγκεντρώσεις (διορθωτική δόση – 1000 ppm). Όλα τα παραπάνω οδηγούν σε επιφυλάξεις για τη χρήση βιοκτόνων ως μία μέθοδο πρόληψης αλλά και αντιμετώπισης των μικροβιακών επιμολύνσεων σε συστήματα καυσίμων, διότι εκτός της τοξικής φύσης αυτών των ουσιών με τον αντίστοιχο περιβαλλοντικό αντίκτυπο, παρουσιάζονται και προβλήματα υποβάθμισης άλλων ποιοτικών παραμέτρων των καυσίμων.

Παρά τις δράσεις υποβάθμισης λόγω αποθήκευσης αλλά και μικροβιακής επιμόλυνσης των καυσίμων, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στις τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους κατά τη διάρκεια της μελέτης. Η προσθήκη FAME (7% v/v) στο συμβατικό ντήζελ (ULSD) οδήγησε σε αύξηση της πυκνότητας αλλά και του ιξώδους του τελικού προϊόντος (B7) περίπου κατά 5% της αρχικής τιμής. Ο αριθμός οξύτητας παρέμεινε αμετάβλητος κατά τη διάρκεια των 6 μηνών, αλλά και ανεπηρέαστος από τη σταδιακή ανάπτυξη μικροβιακών πληθυσμών εντός του απεσταγμένου νερού και για τα δύο καύσιμα. Η μικροβιακή δραστηριότητα στους μικρόκοσμους με FAME και B7 οδήγησε στην ίδια ποσοστιαία αύξηση του αριθμού οξύτητας κατά 2,3 φορές της αρχικής τιμής. Για όλους τους τύπους καυσίμων η προσθήκη προληπτικής δόσης βιοκτόνου φαίνεται να αυξάνει τον αριθμό οξύτητας έως και 6,6 φορές της αρχικής τιμής, γεγονός που δηλώνει την ανάγκη για εκτενείς ελέγχους των ποιοτικών παραμέτρων κατά την εφαρμογή βιοκτόνων ουσιών. Το περιεχόμενο θείο βρέθηκε ίδιο σε όλα τα είδη μικρόκοσμων (RM, DWM, CWM και BTM) και σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης, οπότε φαίνεται πώς στις περιπτώσεις καυσίμων ντήζελ χαμηλού θείου που εξετάστηκαν, η μικροβιακή δραστηριότητα και η προσθήκη προληπτικής δόσης βιοκτόνου δεν επιφέρουν μεταβολή αυτής της ποιοτικής παραμέτρου.

Τέλος, συμπεραίνεται ότι η παρουσία υδατικής φάσης σε συστήματα καυσίμων B7 και FAME οδηγεί στην ποιοτική υποβάθμισή τους έπειτα από σύντομο χρονικό διάστημα και οδηγεί σε ανεπιθύμητα φαινόμενα της εφοδιαστικής αλυσίδας. Η προσθήκη βιοκτόνου σε συγκέντρωση που χαρακτηρίζεται ως προληπτική πιθανό να επιδρά θετικά στην μικροβιακή σταθερότητα ενώ τουλάχιστον στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας αμφισβητείται η αποτελεσματικότητα της προσθήκης βιοκτόνου ενώ η επιμόλυνση έχει λάβει χώρα ακόμα και εάν η συγκέντρωση είναι ισχυρή. Επίσης, από τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια των έξι μηνών φαίνεται ότι η μέθοδος διήθησης μπορεί να δώσει ικανοποιητικά και ακριβή αποτελέσματα ακόμα και σε υδατική φάση, η οποία ενδέχεται να είναι μικροβιακά επιμολυσμένη. Ως εκ τούτου, προτείνεται να εφαρμόζεται συμπληρωματικά και σε συνδυασμό με τις μεθόδους ανίχνευσης του ενεργού μικροβιακού πληθυσμού, καθώς μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο των αδρανών μικροοργανισμών ή αβιοτικών σωματιδίων, τα οποία ενδεχομένως να

προκαλέσουν ανεπιθύμητα προβλήματα στα επιμέρους συστήματα της εφοδιαστικής αλυσίδας και δεν είναι δυνατό να ανιχνευθούν από τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους ανίχνευσης, όπως αυτή του προσδιορισμού του ATP.

## 5 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΜΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ

---

Κατά τη διεξαγωγή της παρούσας μελέτης προέκυψαν κάποια ζητήματα που χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης, οπότε και παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- Αξιολόγηση της μεθόδου διήθησης ως προς την αξιοπιστία της στον προσδιορισμό μεγαλύτερων σωματιδιακών φορτίων από αυτά της παρούσας μελέτης. Περαιτέρω μελέτη της επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου. Εξέταση σε μεγαλύτερο βαθμό του ποσοστού των μικροβιακών σωματιδίων – και μάλιστα περισσότερων ειδών μικροοργανισμών - που κατακρατούνται από το μικρόφιλτρο (0,8 μm).
- Μελέτη της πιθανής μετατροπής της παραπάνω μεθόδου με χρήση διηθητικού χαρτιού μεγαλύτερου πορώδους (π.χ. 20 μm) για την κατακράτηση των μεγάλων συσσωματωμάτων της υδατική φάσης (βιοφίλμ) και στη συνέχεια διήθηση μέσω μικρόφιλτρου, με στόχο τη μείωση της σωματιδιακής επιβάρυνσης του φίλτρου των 0,8 μm. Αξιολόγηση του σφάλματος που προσθέτει αυτή η παραλλαγή της μεθόδου.
- Το B7 κατά τη μελέτη βρέθηκε πιο επιρρεπές στην ανάπτυξη μεγαλύτερων σωματιδιακών και μικροβιακών φορτίων σε σχέση με το αμιγές FAME στο τέλος των 6 μηνών. Θα μπορούσε να μελετηθεί εάν το παραπάνω γεγονός οφείλεται στη φύση των μικροοργανισμών που προήλθαν από δεξαμενή αποθήκευσης ντήζελ κίνησης (άρα περίπου B7), οπότε και της πιθανής προσαρμογής τους στην υποβάθμιση αυτού του καυσίμου, ή εάν οφείλεται στην πιθανή ύπαρξη μίας συγκέντρωσης του FAME στο συμβατικό ντήζελ (BXX) – οπότε και αναλογίας ευκόλως βιοαποικοδομήσιμων θρεπτικών συστατικών, αντίστοιχα – που εμφανίζει μία μέγιστη επιρρέπεια στη μικροβιακή ανάπτυξη για συστήματα που το μικροβιακό φορτίο προέρχεται από επιμολυσμένα ρεαλιστικά συστήματα.
- Περαιτέρω αξιολόγηση της προσθήκης βιοκτόνου σε διάφορες συγκεντρώσεις, αλλά και σε διαφορετικές χρονικές στιγμές (το οποίο θεωρείται ότι έχει και τη μεγαλύτερη επίδραση) κατά την αποθήκευση, με στόχο την καταστολή της επιμόλυνσης με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση της υποβάθμισης των ποιοτικών παραμέτρων του καυσίμου.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

1. Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής. Δελτίο ΠΣΧΜ. Μαΐος - Ιούνιος 2011, Τόμ. 199.
2. Ε Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης. Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών. Αθήνα : Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών ΕΜΠ, 2014.
3. EN 590:2013. Καύσιμα αυτοκίνησης - Πετρέλαιο κίνησης - Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμής. Ελληνικό Πρότυπο.
4. Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος. Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου. Αθήνα : Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών ΕΜΠ, 2015.
5. Ντόντος, Γεώργιος Σ. Επιπτώσεις ανανεώσιμων υποκατάστατων στη λιπαντική ικανότητα, την οξειδωτική συμπεριφορά και το μικροβιακό φορτίο των πετρελαιοειδών (Doctoral dissertation, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Αθήνα, 2013.
6. Rehab Farouk M. Ali, Ayman M. El-Anany. Stabilization of Neem Oil Biodiesel with Corn Silk Extract during Long-term Storage. Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS). 2017.
7. Demirbas, Ayhan. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. Energy Conversion and Management. 2008.
8. Έκθεση Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Μεταφορές. Λουξεμβούργο : Υπηρεσία Εκδόσεων της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2014.
9. Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο. ΟΔΗΓΙΑ 2009/30/ΕΚ. 2009.
10. A. Williams, R.L. McCormick, R. Hayes, J. Ireland. Biodiesel Effects on Diesel Particle Filter Performance. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2006.
11. György Pölczmán, Orsolya Tóth, Ádám Beck, Jenő Hancsók. Investigation of Storage Stability of Gas Oils Containing Waste Originated Biodiesel. Chemical Engineering Transactions. 2014, Τόμ. 39.
12. Gerhard Knothe, Jürgen Krahl, Jon Van Gerpen. The Biodiesel Handbook. Urbana, Illinois : AOCS Press, 2010.
13. M. Lucarini, A. Durazzo, J. Sánchez del Pulgar, P. Gabrielli, G. Lombardi-Boccia. Determination of fatty acid content in meat and meat products: The FTIR-ATR approach. Food Chemistry. 2018.
14. EN 14214:2014. Υγρά προϊόντα πετρελαίου - Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) για κινητήρες ντήζελ και εφαρμογές θέρμανσης - Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμής. Ελληνικό Πρότυπο.
15. Bryan Sims. Albemarle acquires alternative biodiesel catalyst firm Catilin. Biodiesel Magazine. 2011.
16. Gerhard Knothe, Robert O. Dunn. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS). 2003.
17. Environmental Protection Agency. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. 2002.

18. Grazyna Zak, Leszek Ziemianski, Zbigniew Stepien, Michal Wojtasik. Engine testing of novel diesel fuel detergent–dispersant additives. *Fuel*. 2014.
19. Abhishek Sharma, S. Murugan. Effect of blending waste tyre derived fuel on oxidation stability of biodiesel and performance and emission studies of a diesel engine. *Applied Thermal Engineering*. 2017.
20. S. Kent Hoekman, Curtis Robbins. Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. *Fuel Processing Technology*. 2012.
21. Shivram B. Janjal, Prof. D. N. Hatkar. PERFORMANCE & EMISSION ANALYSIS OF CI ENGINE BY USING BLENDS OF COTTONSEED OIL & BUTANOL. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY*. 2016.
22. G. Montero, M. Stoytcheva. Biodiesel – Quality, Emissions and By-Products. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.
23. US Fuels Technical and Regulatory Affairs. William Woebkenberg. North America: Mercedes-Benz Research & Development, 2014.
24. Virender Singh Gurau, Mudit Shankar Agarwal, Amit Sarin, and Sarbjot Singh Sandhu. An Experimental Study on Storage and Oxidation Stability of Bitter Apricot Kernel Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*. 2016.
25. A. Beck, G. Polczmann, Z. Eller, J. Hancsok. Investigation of the effect of detergent-dispersant additives on the oxidation stability of biodiesel, diesel fuel and their blends. *Biomass & Bioenergy*. 2014.
26. Georgios Karavalakis, Despina Hilari, Lida Givalou, Dimitrios Karonis, Stamos Stournas. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. *Energy*. 2010.
27. M. García, L. Botella, N. Gil-Lalaguna, J. Arauzo, A. Gonzalo, J.L. Sánchez. Antioxidants for biodiesel: Additives prepared from extracted fractions of bio-oil. *Fuel Processing Technology*. 2016.
28. J. Pavalavana Pandian, Dr. M. Pugazhvidivu. Studies on long term storage stability of biodiesel (B100) and its blend (B20) using Box-Behnken response surface method. *International Journal of Ambient Energy*. 2017.
29. George Karavalakis, Stamoulis Stournas, Dimitrios Karonis. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel*. 2010.
30. George S. Dodos, Dimitrios Karonis, Fanourios Zannikos, and Evripidis Lois. Assessment of the Oxidation Stability of Biodiesel Fuel using the Rancimat and the RSSOT methods. *SAE International*. 2014.
31. James Pullen, Khizer Saeed. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012.
32. V. Makareviciene, P. Janulis. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Renewable Energy*. 2003.
33. Environmental factors that affect fuel system microbial growth. Elaine McFarlane. Brussels: CONCAWE, 2011.
34. Flavio Cifà, Michele Scotto di Carlo. Corrosion mechanisms material selection and corrosion control in refinery. Italy: Technip.

35. Christine C. Gaylarde, Fátima M. Bento, Joan Kelley. MICROBIAL CONTAMINATION OF STORED HYDROCARBON FUELS AND ITS CONTROL. *Revista de Microbiologia*. 1999.
36. G.S. Dodos, T. Konstantakos, S. Longinos, F. Zannikos. Effects of microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels. *Global Nest Journal*. 2012.
37. Whonchee Lee, Zbigniew Lewandowski, Per H. Nielsen, W. Allan Hamilton. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review. *Biofouling*. 2009.
38. Dennis Enning, Julia Garrelfs. Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. *Applied and Environmental Microbiology, AEM Journals*. 2014.
39. Diesel Fuels with FAME and Microbs. Margret Schmidt (Shell Global Solutions). Brussels: CONCAWE, 2011.
40. Biological Problems in Captive Fleet Operations. Howard Chesneau. Brussels: CONCAWE, 2011.
41. A. Zimmer, J. Cazarolli, R.M. Teixeira, S.L.C. Viscardi, E.S.H. Cavalcanti, A.E. Gerbase, M.F. Ferrão, C.M.S. Piatnicki, F.M. Bento. Monitoring of efficacy of antimicrobial products during 60 days storage simulation of diesel (B0), biodiesel (B100) and blends (B7 and B10). *Fuel*. 2013.
42. DOW Training on Contamination. Microbial Contamination of Diesel Fuel: Impact, Causes and Prevention. 2003.
43. AquaShocks LLC. Aquashock Material Safety Data Sheet. 2016.
44. F.J. Passman. Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980 e a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2013.
45. Leily Nurul Komariah, Marwani, Sucia Aprisah, Yangia S.L Rosa. Storage tank materials for biodiesel blends; the analysis of fuel property changes. *MATEC Web of Conferences*. 2017.
46. Zahira Yaakob, Binitha N. Narayanan, Silija Padikkaparambil, SuryaUnnik., Mohammed Akbar P. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014.
47. Fatima M. Bento, Christine C. Gaylarde. Biodeterioration of stored diesel oil: studies in Brazil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2001.
48. BP. Long Term Storage of Diesel. *Fuel News*. 2005.
49. Γ. Σ. Ντόντος, Β. Περγίου, Φ. Ζαννίκος. Επίδραση του βιοντήζελ στην ανάπτυξη μικροβιολογικού φορτίου στην εφοδιαστική αλυσίδα πετρελαίου ντήζελ. 7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής. Πάτρα, 2009.
50. Siddharth Jain, M.P. Sharma. Effect of metal contents on oxidation stability of biodiesel/diesel blends. *Fuel*. 2013.
51. S. Jain, M. Sharma. Long term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. *Energy*. 2011.
52. M. Berrios, M.A. Martín, A.F. Chica, A. Martín. Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. *Fuel*. 2011.

53. Aqua-Tools. Rapid Microbial Routine Monitoring in Fuels and Fuel Systems by ATP 2G. QGO-M (TM). 2017.
54. Anton Paar. Stabinger Viscometer Leaflet. SVM 3000. 2002.
55. Francielle Bücken, Tiane Martin de Moura, Michele Espinosa da Cunha, et al. Evaluation of the deteriorogenic microbial community using qPCR, n-alkanes and FAMES biodegradation in diesel, biodiesel and blends (B5, B10, and B50) during storage. *Fuel*. 2017.
56. O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*. Oregon State University: John Wiley & Sons Inc., 2011.
57. Gustavo G. Pereira, Rita K. A. Garcia, Lucas L. Ferreira, Daniel Barrera Arellano. Soybean and Soybean/Beef Tallow Biodiesel: A Comparative Study on Oxidative Degradation During Long Term Storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)*. 2017.
58. MICROBIAL CONTAMINATION IN DIESEL FUEL – ARE NEW PROBLEMS ARISING FROM BIODIESEL BLENDS? Wolfgang Siegert. Prague: International Conference on Stability, 2009. Schülke & Mayr GmbH.
59. Susana V. Araújo, Breno S. Rocha, F. Murilo T. Luna, Estélio M. Rola Jr., Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr. FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. *Fuel Processing Technology*. 2011.
60. Holler, Skoog, Crouch. *Principles of Instrumental Analysis*. Canada: Thomson Brooks/Cole, 2007.
61. Silverstein, Webster, KiemLe. *Spectrometric identification of organic compounds*. New York: John Wiley and Sons Inc., 2005.
62. Arij Ben Amara, Skander Kaoubi, Laurie Starck. Toward an optimal formulation of alternative jet fuels: Enhanced oxidation and thermal stability by the addition of cyclic molecules. *Fuel*. 2016.
63. A.L. Goncalves, J.C.M. Pires, M. Simoes. Green fuel production: processes applied to microalgae. *Environ Chem Lett*. 2013.

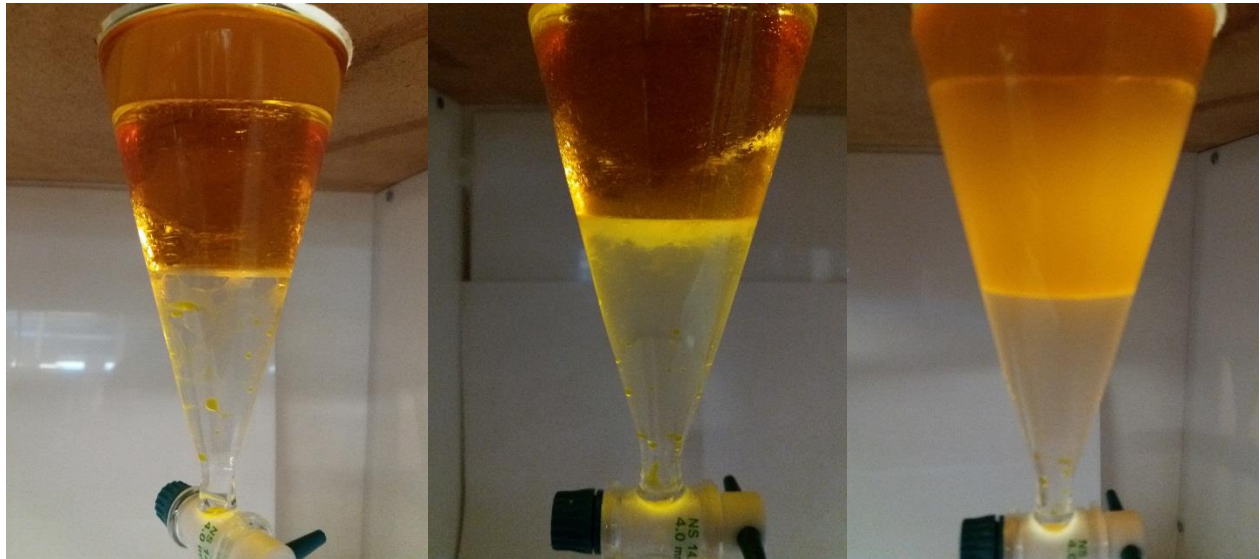


# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

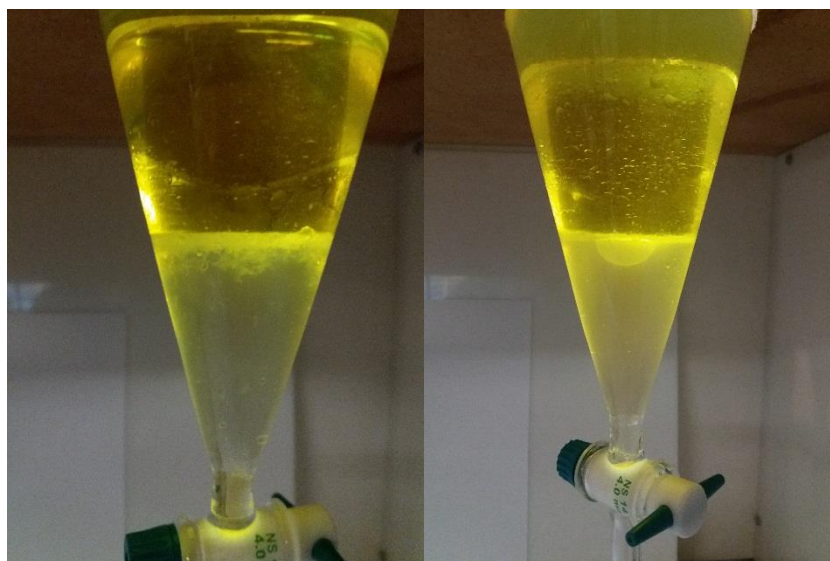
---

## ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΚΟΣΜΩΝ

15 ημέρες αποθήκευσης



Εικόνα 0-1: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 15 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).

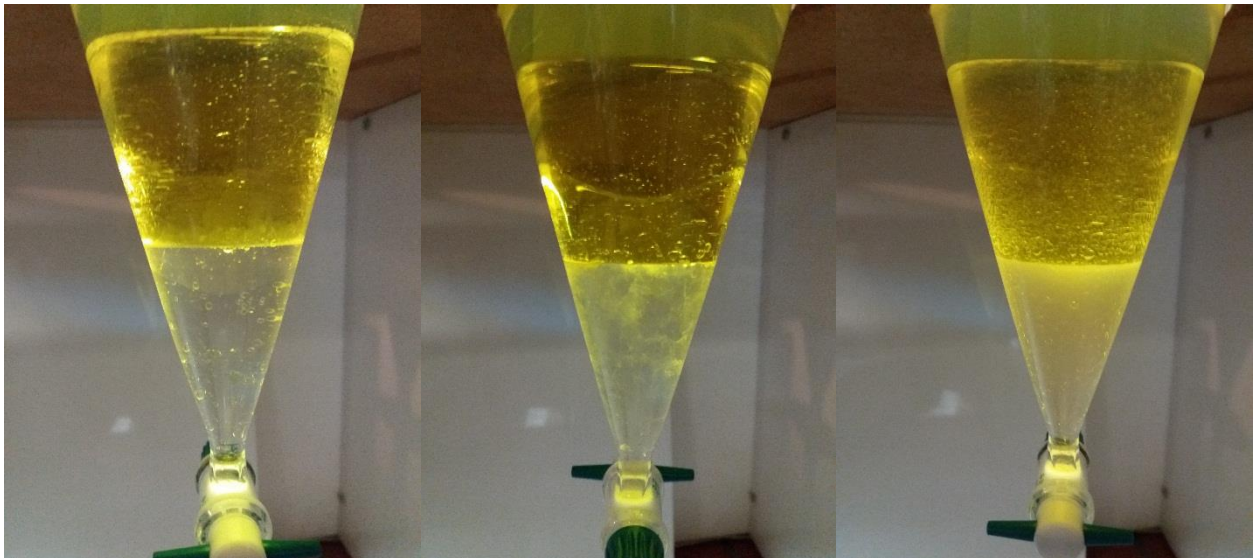


Εικόνα 0-2: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 15 ημερών (CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).

30 ημέρες αποθήκευσης



Εικόνα 0-3: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 30 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).



Εικόνα 0-4: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 30 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).



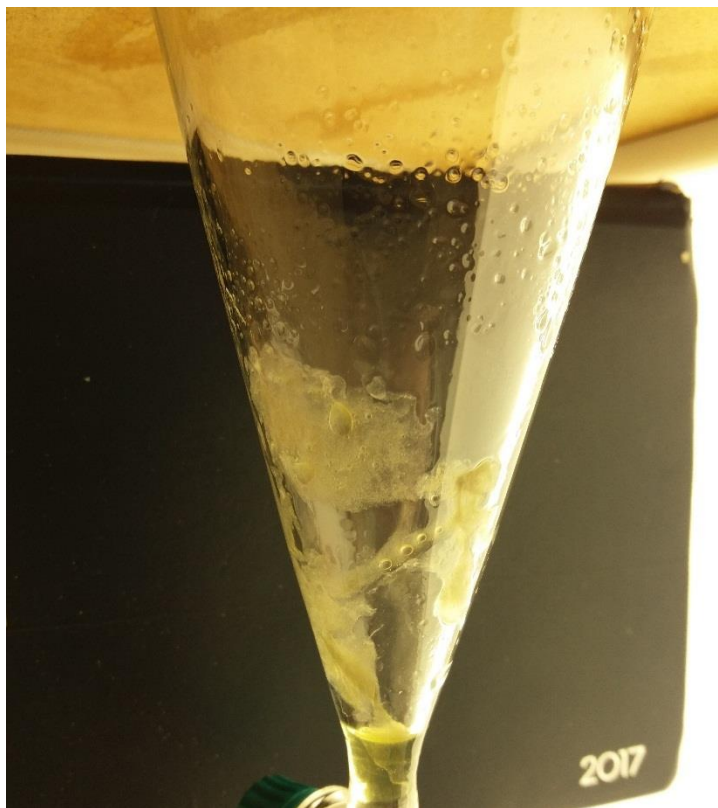
90 ημέρες αποθήκευσης



Εικόνα 0-5: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 90 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).



Εικόνα 0-6: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 90 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).



*Εικόνα 0-7: Προσκόλληση μικροβιακών συσσωματωμάτων στα τοιχώματα διαχωριστικής φιάλης (CWM B7).*

180 ημέρες αποθήκευσης



*Εικόνα 0-8: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από χρόνο αποθήκευσης 180 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).*



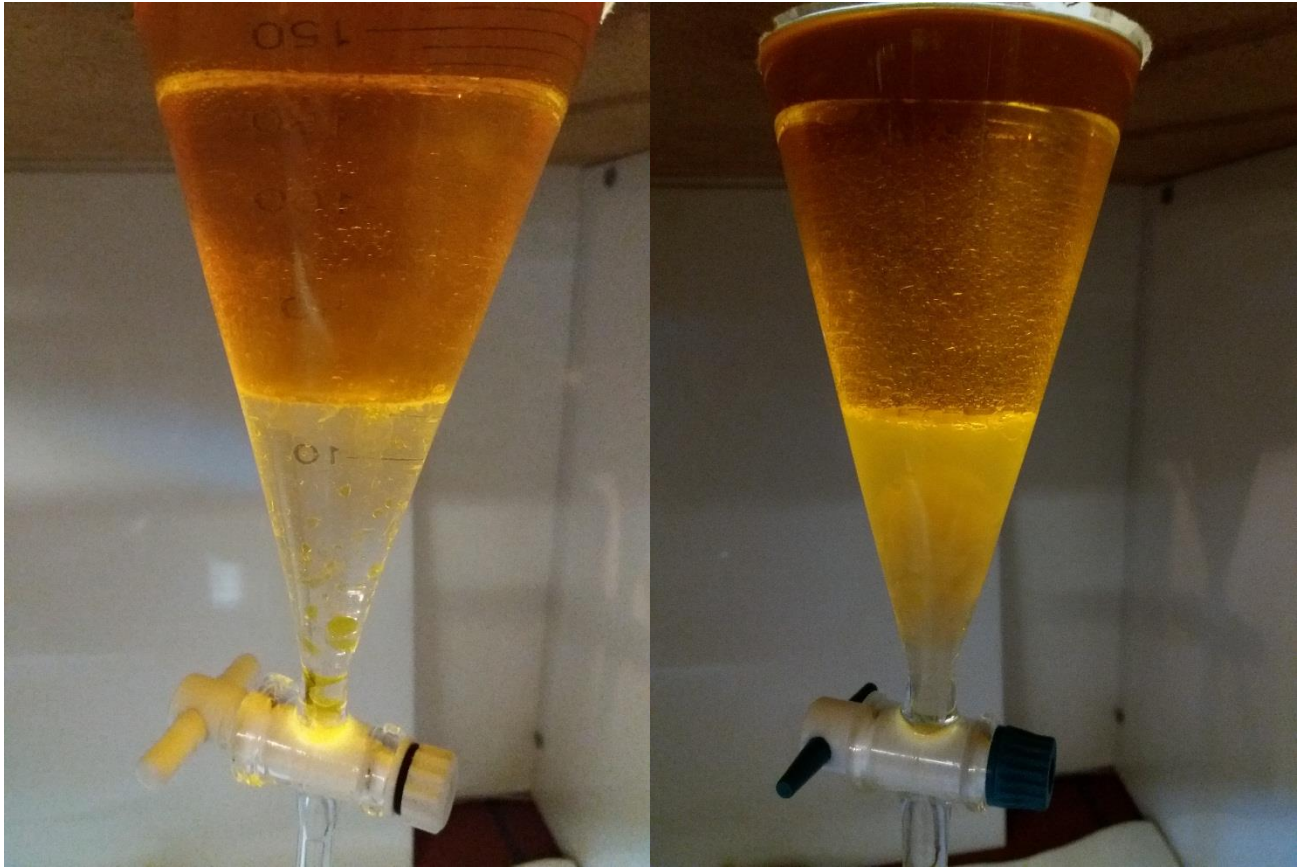


Εικόνα 0-9: Μικρόκοσμοι με B7 μετά από χρόνο αποθήκευσης 180 ημερών (DWM, CWM και BTM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).



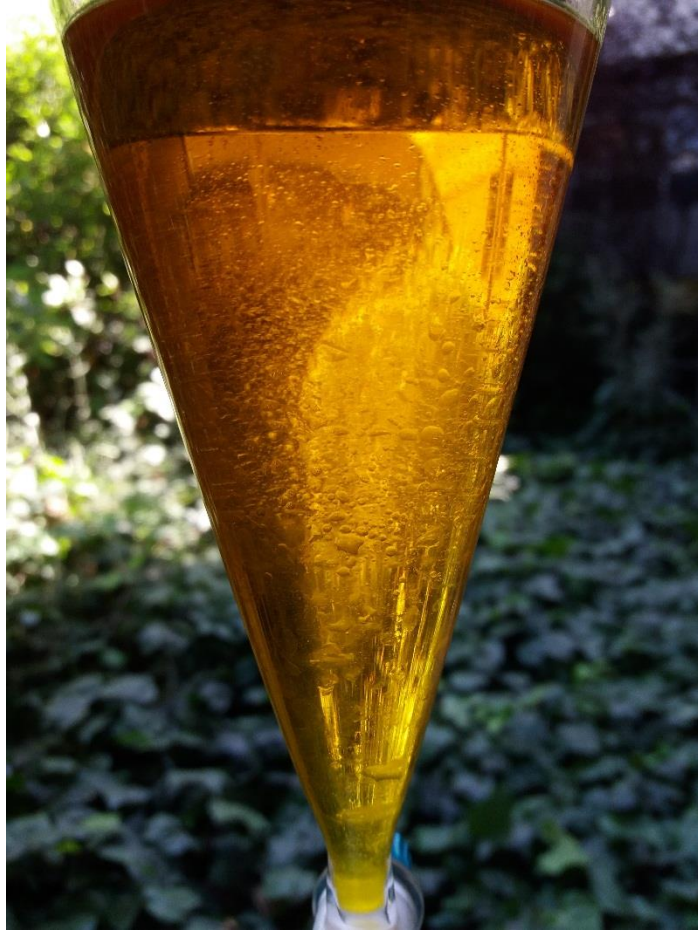
Εικόνα 0-10: Προσκόλληση μικροβιακού συσσωματώματος στα τοιχώματα διαχωριστικής φιάλης (FAME CWM - αριστερά), κατακράτηση υγρασίας εντός της φάσης καυσίμου (FAME BTM - δεξιά).

Διορθωτική δράση με χρήση 1000ppm (mg/l) βιοκτόνου



Εικόνα 0-11: Μικρόκοσμοι με FAME μετά από διορθωτική δράση (DWM και CWM από τα αριστερά προς τα δεξιά αντίστοιχα).





Εικόνα 0-12: Κατακράτηση υγρασίας εντός της φάσης καυσίμου FAME κατόπιν διορθωτικής δράσης.



Εικόνα 0-13: Μικρόκοσμοι CWM με B7 κατόπιν διορθωτικής δράσης.



Εικόνα 0-14: Θολή όψη μικροβιακά επιμολυσμένου FAME κατόπιν διορθωτικής δράσης



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

### ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΙΞΩΔΟΥΣ

Έναρξη του χρόνου αποθήκευσης

Πίνακας 0-1: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων κατά την έναρξη του χρόνου αποθήκευσης.

Μέγεθος	FAME	B7	Μονάδα Μέτρησης
Δυναμικό ιξώδες 40°C	3.6099	2.1530	mPa*s
Κινηματικό ιξώδες 40°C	4.1651	2.6522	mm <sup>2</sup> /s
Πυκνότητα 15°C	0.8848	0.8293	g/mL

15 ημέρες αποθήκευσης

Πίνακας 0-2: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων μετά από 15 ημέρες αποθήκευσης.

Καύσιμο	Μέγεθος	RM	DWM	CWM	BTM	Μονάδα Μέτρησης
FAME	Δυναμικό ιξώδες 40°C	3.6306	3.6160	3.6273	3.6315	mPa*s
	Κινηματικό ιξώδες 40°C	4.1884	4.1707	4.1837	4.1870	mm <sup>2</sup> /s
	Πυκνότητα 15°C	0.8850	0.8849	0.8851	0.8852	g/mL
B7	Δυναμικό ιξώδες 40°C	2.1691	2.1534	2.1404	2.0981	mPa*s
	Κινηματικό ιξώδες 40°C	2.6722	2.6523	2.6377	2.5854	mm <sup>2</sup> /s
	Πυκνότητα 15°C	0.8290	0.8293	0.8292	0.8292	g/mL

30 ημέρες αποθήκευσης

Πίνακας 0-3: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων μετά από 30 ημέρες αποθήκευσης.

Καύσιμο	Μέγεθος	RM	DWM	CWM	BTM	Μονάδα Μέτρησης
FAME	Δυναμικό ιξώδες 40°C	3.6085	3.6383	3.6309	3.6506	mPa*s
	Κινηματικό ιξώδες 40°C	4.1610	4.1967	4.1871	4.2088	mm <sup>2</sup> /s
	Πυκνότητα 15°C	0.8850	0.8851	0.8852	0.8854	g/mL
B7	Δυναμικό ιξώδες 40°C	2.1546	2.1733	2.1452	2.1511	mPa*s

	<b>Κινηματικό ιξώδες 40°C</b>	2.6532	2.6754	2.6423	2.6494	mm <sup>2</sup> /s
	<b>Πυκνότητα 15°C</b>	0.8296	0.8296	0.8292	0.8295	g/mL

90 ημέρες αποθήκευσης

Πίνακας 0-4: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων μετά από 90 ημέρες αποθήκευσης.

Καύσιμο	Μέγεθος	RM	DWM	CWM	BTM	Μονάδα Μέτρησης
<b>FAME</b>	<b>Δυναμικό ιξώδες 40°C</b>	3.6210	3.6189	3.6240	3.6738	mPa*s
	<b>Κινηματικό ιξώδες 40°C</b>	4.1770	4.1741	4.1795	4.2355	mm <sup>2</sup> /s
	<b>Πυκνότητα 15°C</b>	0.8849	0.8851	0.8852	0.8855	g/mL
<b>B7</b>	<b>Δυναμικό ιξώδες 40°C</b>	2.1970	2.1415	2.2215	2.2059	mPa*s
	<b>Κινηματικό ιξώδες 40°C</b>	2.7032	2.6352	2.7327	2.7141	mm <sup>2</sup> /s
	<b>Πυκνότητα 15°C</b>	0.8301	0.8299	0.8305	0.8303	g/mL

180 ημέρες αποθήκευσης

Πίνακας 0-5: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων μετά από 180 ημέρες αποθήκευσης.

Καύσιμο	Μέγεθος	RM	DWM	CWM	BTM	Μονάδα Μέτρησης
<b>FAME</b>	<b>Δυναμικό ιξώδες 40°C</b>	3.6244	3.6305	3.6344	3.6924	mPa*s
	<b>Κινηματικό ιξώδες 40°C</b>	4.1809	4.1879	4.1926	4.2575	mm <sup>2</sup> /s
	<b>Πυκνότητα 15°C</b>	0.8848	0.8850	0.8851	0.8853	g/mL
<b>B7</b>	<b>Δυναμικό ιξώδες 40°C</b>	2.2399	2.2535	2.2528	2.2493	mPa*s
	<b>Κινηματικό ιξώδες 40°C</b>	2.7551	2.7712	2.7702	2.7667	mm <sup>2</sup> /s
	<b>Πυκνότητα 15°C</b>	0.8305	0.8305	0.8307	0.8305	g/mL

Διορθωτική δράση με χρήση 1000ppm (mg/l) βιοκτόνου

Πίνακας 0-6: Πυκνότητα και ιξώδες των καυσίμων κατόπιν διορθωτικής δράσης.

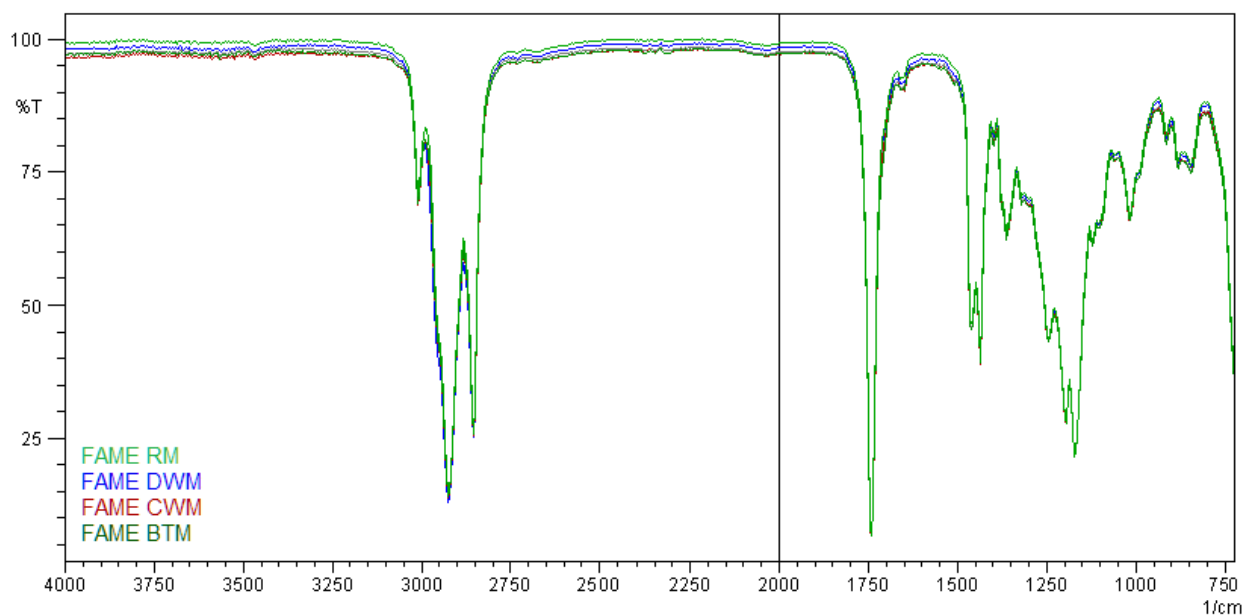
Καύσιμο	Μέγεθος	RM	DWM	CWM	Μονάδα Μέτρησης
FAME	Δυναμικό ιξώδες 40°C	3.6181	3.6158	3.6322	mPa*s
	Κινηματικό ιξώδες 40°C	4.1733	4.1692	4.1884	mm <sup>2</sup> /s
	Πυκνότητα 15°C	0.8850	0.8853	0.8853	g/mL
B7	Δυναμικό ιξώδες 40°C	2.2399	2.2535	2.2472	mPa*s
	Κινηματικό ιξώδες 40°C	2.7551	2.7712	2.7635	mm <sup>2</sup> /s
	Πυκνότητα 15°C	0.8305	0.8305	0.8306	g/mL



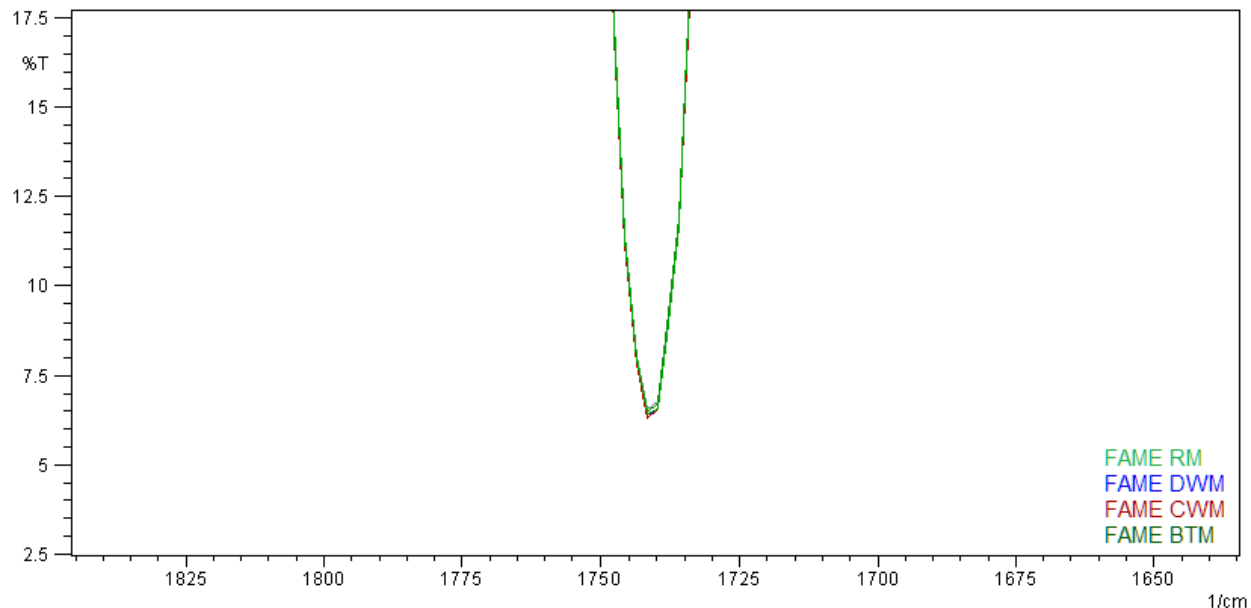
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

### ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FTIR

Κατά το τέλος της περιόδου αποθήκευσης εφαρμόστηκε φασματοσκοπία FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) στις φάσεις καυσίμων των μικρόκοσμων, με στόχο τη σύγκριση της αποδόμησης των FAME και B7 λόγω μικροβιακής δραστηριότητας με αυτή των καυσίμων αναφοράς (RM). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [59] [60] στο εύρος  $1690$  με  $1760\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να παρατηρηθεί η απορρόφηση των καρβονυλικών ομάδων που συναντάται σε εστερικού τύπου ενώσεις. Οι απορροφήσεις στο εύρος αυτών των κυματαριθμών οφείλονται στις αξονικές παραμορφώσεις των παραπάνω ομάδων που συναντώνται στην πλειονότητα των προϊόντων οξείδωσης. Πιο συγκεκριμένα, οι παραπάνω απορροφήσεις συναντώνται κατά κύριο λόγο γύρω από τον κυματαριθμό  $1740\text{ cm}^{-1}$  [61].

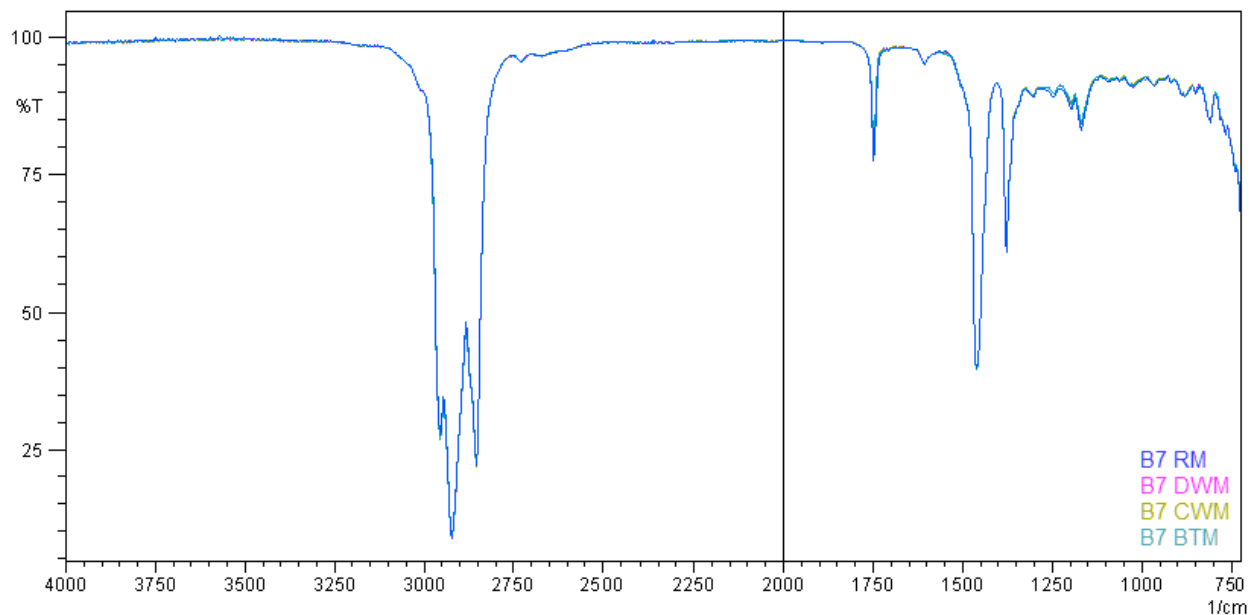


Σχήμα 0-1: Φασματοσκοπία FTIR σε μικρόκοσμους FAME στο τέλος της αποθήκευσης.

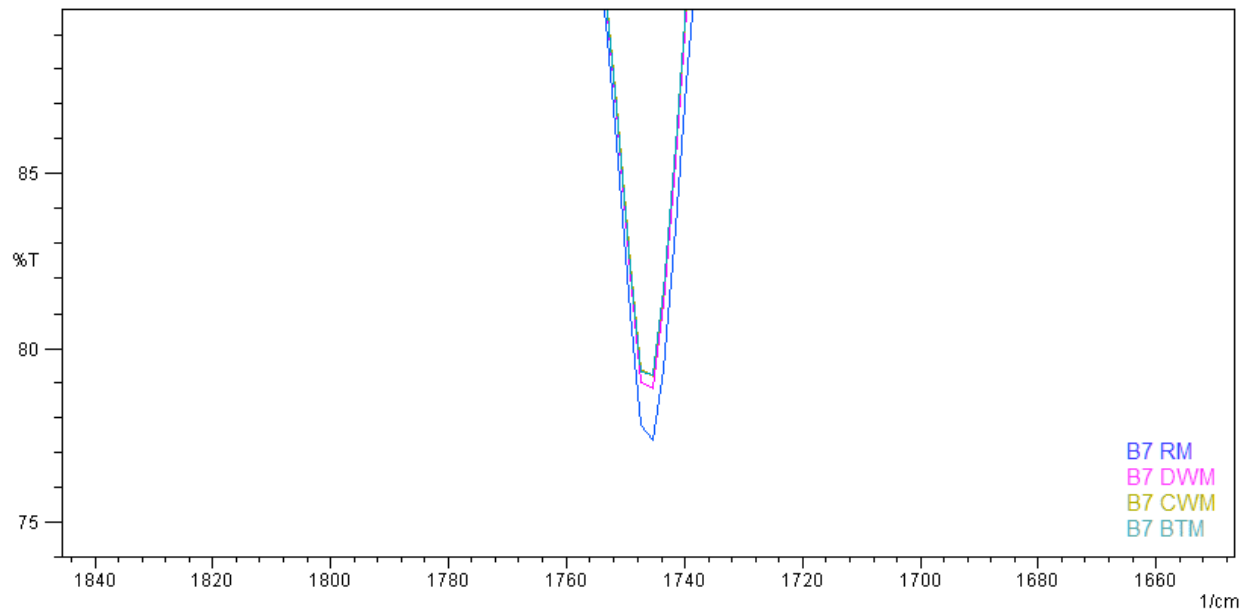


Σχήμα 0-2: Φασματοσκοπία FTIR σε μικρόκοσμους FAME στο τέλος της αποθήκευσης, έμφαση στα 1740 1/cm.

Σύμφωνα με τη φασματοσκοπία FTIR δεν παρατηρείται μεταβολή του φάσματος απορρόφησης στους μικρόκοσμους με επιμολυσμένη υδατική φάση σε σχέση με το καύσιμο αναφοράς. Μάλιστα, δε σημειώνεται αύξηση της ποσότητας καρβονυλικών ενώσεων (π.χ. υπεροξειδία) που θα μπορούσε να οφείλεται στην υποβάθμιση των καυσίμων.



Σχήμα 0-3: Φασματοσκοπία FTIR σε μικρόκοσμους B7 στο τέλος της αποθήκευσης.



Σχήμα 0-4: Φασματοσκοπία FTIR σε μικρόκοσμους B7 στο τέλος της αποθήκευσης, έμφαση στα 1740 1/cm.

Όσον αφορά στους μικρόκοσμους με B7, δε μπορεί να παρατηρηθεί μεταβολή του συνολικού φάσματος FTIR που οφείλεται στην ύπαρξη επιμολυσμένης υδατικής φάσης. Όμοια, γύρω από τον κυματαριθμό  $1740\text{ cm}^{-1}$ , η απορρόφηση των καρβονυλικών δεσμών παραμένει σχετικά σταθερή για όλους τους τύπους μικρόκοσμων.