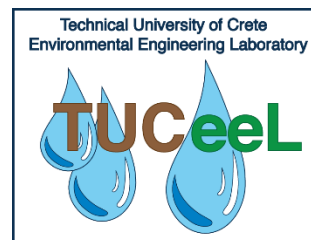




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος

Τίτλος

‘Αξιοποίηση του GreenZyme® για αποκατάσταση πορώδους μέσου ρυπασμένου από το αεροπορικό καύσιμο JP-5’



Λουκόπουλος-Κούσης Βαλεντίνος

Εγκεκριμένο από τους,

Χρυσικόπουλος Β. Κωνσταντίνος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Καρατζάς Γεώργιος (Καθηγητής)

Συνολάκης Κωνσταντίνος (Καθηγητής)

Απρίλιος 2018, Χανιά

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα	2
Κατάλογος Εικόνων	4
Κατάλογος Διαγραμμάτων	6
Πρόλογος	8
Abstract	9
Περίληψη	11
Κεφάλαιο I	13
Εισαγωγή	13
1. Εισαγωγικές Έννοιες	13
2. Παρουσίαση Προβλήματος.....	13
3. Τύχη και μεταφορά NAPL.....	14
4. Jet Propellant Fuels (JP).....	16
5. JP-5	17
6. Διαρροή JP-5 στο περιβάλλον	18
7. Παρουσίαση Πειράματος.....	18
Κεφάλαιο II	21
1. Γενικά.....	21
2. Φωτογραφική μέθοδος.....	21
3. Βαθμονόμηση	23
4. Ταξινόμηση.....	25
Κεφάλαιο III	27
1. Εισαγωγικά στοιχεία	27
2. GreenZyme	28
Κεφάλαιο IV	31
1. Γενικά.....	31
2. Τεχνικός εξοπλισμός.....	31

3. Προετοιμασία Πειραμάτων.....	33
4. Πειραματική διαδικασία και επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	33
Κεφάλαιο V	50
1. Γενικά	50
2. Πειραματικά συμπεράσματα.....	50
3. Συμπεράσματα	55
4. Σχόλια	58
3. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	62
Βιβλιογραφία	64
Παράρτημα	67
Παράρτημα 1. Αλγόριθμος βαθμονόμησης	67
Παράρτημα 2. Αλγόριθμος ταξινόμησης εικόνας	67
Παράρτημα 3. Αλγόριθμος υπολογισμού μέσου όρου συγκεντρώσεων	69

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Κεφάλαιο I

Εικόνα 1.1 Φάση εισαγωγής NAPL στο έδαφος| U.S.A Environmental Protection Agency.....13

Εικόνα 1.2 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.....17

Κεφάλαιο II

Εικόνα 2.1 Γραφική απεικόνιση του μοντέλου sRGB| phd.samuelyfreeman.me.uk.....20

Εικόνα 2.2 Γήινα χρώματα στο μοντέλο sRGB.....21

Εικόνα 2.3 Παραδείγμα διαχωρισμού των τριών χρωματικών καναλιών RGB.....22

Εικόνα 2.4 Μέσος όρος της (α) κόκκινης (β) πράσινης (γ) μπλέ έντασης χρώματος για τα διάφορα διαλύματα καθαρού JP-522

Εικόνα 2.5 Αρχικές και τροποποιημένες φωτογραφίες της κορεσμένης πειραματικής στήλης πληρωμένης με τα βαμμένα διαλύματα καθαρού JP-524

Εικόνα 2.6 Παράδειγμα επεξεργασίας τυφλής εικόνας με τον αλγόριθμο ταξινόμησης24

Κεφάλαιο III

Εικόνα 3.1 Εφαρμογή Τεχνολογιών IOR/EOR στην παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου για τα επόμενα 25 χρόνια| greenzyme.btprocessing.com.....26

Εικόνα 3.2 Δράση του GreenZyme® σε πορώδες μέσο ρυπασμένο με Napl| Kousis, V.S., and C.V. Chrysikopoulos, *EGU 2018-9398*27

Εικόνα 3.3 Χώρες όπου χρησιμοποιείται το GreenZyme®| greenzyme.btprocessing.com28

Κεφάλαιο IV

Εικόνα 4.1 Πειραματική Διάταξη| Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος.....30

Εικόνα 4.2 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t=0$ [min], (γ) $t=2$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=0$ [min], (δ) $t=2$ [min]33

Εικόνα 4.3 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t=10$ [min], (γ) $t=20$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=10$ [min], (δ) $t=20$ [min]34

Εικόνα 4.4 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t=30$ [min], (γ) $t=6$ [h], (ε) $t=16$ [h] και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=30$ [min], (δ) $t=6$ [h], (ζ) $t=16$ [h].....35

Εικόνα 4.5 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t=0$ [min], (γ) $t=15$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=0$ [min], (δ) $t=15$ [min]36

Εικόνα 4.6 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 20$ [min], (γ) $t = 30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t = 20$ [min], (δ) $t = 30$ [min]	37
Εικόνα 4.7 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 6$ [h], (β) $t = 16$ [h], (γ) $t = 24$ [h] μετά την επίδραση GreenZyme® και κατανομή των συγκεντρώσεων για τις χρονικές στιγμές (δ) $t = 6$ [h], (ε) $t = 16$ [h], (ζ) $t = 24$ [h]	38
Εικόνα 4.8 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 0$ [min], (γ) $t = 30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t = 0$ [min], (δ) $t = 30$ [min]	39
Εικόνα 4.9 (α) Κατανομή Napl μετά από 96 ώρες εφαρμογής GreenZyme® (β) Κατανομή συγκεντρώσεων Napl (γ) Κατανομή του Napl μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο νερό σε $t = 6$ [h] και (δ) κατανομή των συγκεντρώσεων σε $t = 6$ [h]	40
Εικόνα 4.10 (α) Κατανομή του Napl μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο νερό σε $t = 16$ [hours] και σε (γ) $t = 24$ [hours] και (β) κατανομή των συγκεντρώσεων σε $t = 16$ [hours] και σε (δ) $t = 24$ [hours]	42
Εικόνα 4.11 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 0$ [min], (γ) $t = 30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t = 0$ [min], (δ) $t = 30$ [min]	44
Εικόνα 4.12 (α) Κατανομή Napl μετά από 96 ώρες εφαρμογής GreenZyme® (β) Κατανομή συγκεντρώσεων Napl (γ) Κατανομή του Napl μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο θερμό νερό σε $t = 6$ [h] και (δ) κατανομή των συγκεντρώσεων σε $t = 6$ [h]	45
Εικόνα 4.13 (α) Κατανομή του Napl μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο θερμό νερό σε $t = 16$ [hours] και σε (γ) $t = 24$ [hours] και (β) κατανομή των συγκεντρώσεων σε $t = 16$ [hours] και σε (δ) $t = 24$ [hours]	45
Εικόνα 4.14 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 0$ [min], (γ) $t = 30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t = 0$ [min], (δ) $t = 30$ [min], α' μέρος	46
Εικόνα 4.15 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 6$ [h], (β) $t = 16$ [h], (γ) $t = 24$ [h] μετά την επίδραση διαλύματος SDS 500mg/l και κατανομή των συγκεντρώσεων για τις χρονικές στιγμές (δ) $t = 6$ [h], (ε) $t = 16$ [h], (ζ) $t = 24$ [h]	47
Εικόνα 4.16 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 0$ [min], (γ) $t = 30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t = 0$ [min], (δ) $t = 30$ [min], β' μέρος	48
Εικόνα 4.17 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 6$ [h], (β) $t = 16$ [h], (γ) $t = 24$ [h] μετά την επίδραση διαλύματος SDS 2000mg/l και κατανομή των συγκεντρώσεων για τις χρονικές στιγμές (δ) $t = 6$ [h], (ε) $t = 16$ [h], (ζ) $t = 24$ [h]	49

Κεφάλαιο V

Εικόνα 5.1 Αναπαράσταση ευθείας για την οποία υπολογίζεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για κάθε πείραμα	50
--	----

Εικόνα 5.2 Σχεδιασμός ειδικής κατασκευής στο σχεδιαστικό πρόγραμμα onshape.com πείραμα	60
Εικόνα 5.3 Φάση παρασκευής μοντέλου προσομοίωσης υδροφορέα πείραμα	61
Εικόνα 5.3 Μοντέλο προσομοίωσης υδροφορέα.....	63

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Κεφάλαιο

Διάγραμμα 5.1 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση απιονισμένου νερού, σε σχέση με τον χρόνο για το πρώτο πείραμα σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις του ρύπου κατά την πλύση με απιονισμένο νερό	51
Διάγραμμα 5.2 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση απιονισμένου νερού, και διαλύματος GreenZyme® σε σχέση με τον χρόνο για το δεύτερο πείραμα σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις πριν την εισαγωγή του διαλύματος, ενώ τα τετράγωνα τις συγκεντρώσεις κατά την πλύση με το ενζυμικό διάλυμα	52
Διάγραμμα 5.3 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση διαλύματος GreenZyme®, και ξέπλυμα με απιονισμένο νερό σε σχέση με τον χρόνο σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις στον εξεταζόμενο όγκο πριν την εισαγωγή του διαλύματος ενώ οι ρόμβοι τις συγκεντρώσεις κατά την διαδικασία εξυγίανσης	54
Διάγραμμα 5.4 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση διαλύματος GreenZyme®, και ξέπλυμα με θερμό απιονισμένο νερό σε σχέση με τον χρόνο σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις στον εξεταζόμενο όγκο πριν την εισαγωγή του διαλύματος ενώ οι ρόμβοι τις συγκεντρώσεις κατά την διαδικασία εξυγίανσης με θερμό νερό	55
Διάγραμμα 5.5 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση διαλύματος SDS συγκέντρωσης 500mg/l, σε σχέση με τον χρόνο σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις στον εξεταζόμενο όγκο πριν την εισαγωγή του διαλύματος ενώ οι ρόμβοι τις συγκεντρώσεις κατά την διαδικασία πλύσης	56
Διάγραμμα 5.6 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση διαλύματος SDS συγκέντρωσης 2000mg/l, σε σχέση με τον χρόνο σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις στον εξεταζόμενο όγκο πριν την εισαγωγή του διαλύματος ενώ οι ρόμβοι τις συγκεντρώσεις κατά την διαδικασία πλύσης	57

Mater artium necessitas
Necessity is the mother of invention
Plato

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος, στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την απόκτηση του διπλώματος του Μηχανικού Περιβάλλοντος ισοδύναμου με ενσωματωμένου μεταπτυχιακού διπλώματος. Για την πραγματοποίηση της απαιτήθηκε σημαντική προσπάθεια και μελέτη καθώς όμως και βοήθεια από συγκεκριμένα πρόσωπα τα οποία και θέλω να ευχαριστήσω.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την εμπιστοσύνη του, την καθοδήγηση του και τον προσωπικό χρόνο που αφιέρωσε.

Στην συνέχεια θέλω να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα την υπεύθυνη του εργαστηρίου κα. Σαρίκα Ροίκα-Ευαγγελία, την Υποψήφια διδάκτορα της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος Φουντούλη Θεοδοσία, την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Μαρία Γεωργοπούλου, τον κάτοχο Διπλώματος Μηχανικού Περιβάλλοντος Γεώργιο Γιανναδάκη και τέλος τον προπτυχιακό φοιτητή Γεώργιο Παμφίλλη.

Τον προπτυχιακό φοιτητή Στέλιο Μανουδάκη μέλος του εργαστηρίου Senselab της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την σημαντική βοήθεια και τις συμβουλές του πάνω στην εκμάθηση του λογισμικού Matlab και την ανάπτυξη των αλγορίθμων που χρησιμοποιήθηκαν.

Τους καθηγητές κ. Γιώργο Καρατζά και κ. Κώστα Συνολάκη που δέχτηκαν να αποτελέσουν μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Τον Πλοίαρχο του Πολεμικού Ναυτικού κ. Κουτσούδη Πάρη για την βιβλιογραφία του ΠΝ. που προσέφερε πάνω στο εξεταζόμενο πρόβλημα, την δωρεά κατάλληλων ποσοτήτων καυσίμου για την πραγματοποίηση των πειραμάτων και τις συμβουλές του πάνω στο υπάρχον περιβαλλοντικό πρόβλημα αλλά και την αντιμετώπιση του.

Τον Lucas Evangelista head distributor του GreenZyme® της εταιρίας Apollo Separation Technologies Inc. για την δωρεά του εξεταζόμενου προϊόντος και την άριστη συνεργασία και καθοδήγηση πάνω στην χρήση και εφαρμογή του προϊόντος.

Τέλος εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και τους φίλους μου για την στήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου για την στήριξη τους και την ύπαρξη τους στην ζωή μου.

ABSTRACT

Purpose of this Environmental Engineering diploma thesis was the study of use of **GreenZyme®** for the remediation of a porous media polluted with the combustible of the military air force, **Jet Propellant Fuel** or **JP-5**. Jet fuel may be released in the environment either by in-flight fuel jettisoning (fuel dumping) or accidentally from spills and leaks, and eventually can reach subsurface formations where it can remain as long-term source of pollution. Remediation of aquifers contaminated by jet fuels is not a trivial task. This experimental study examined the effectiveness of a water-soluble, DNA-protein-based biodegradable non-living catalyst, with commercial name **GreenZyme®** for the remediation of water saturated porous media polluted with jet fuel (**JP-5**). Also, for comparison purposes, the commercial surfactant **sodium dodecyl sulfate (SDS)** was used. Bench scale experiments were conducted in a glass column packed with glass beads. The migration of JP-5 in the glass column under various conditions, with and without the presence of **GreenZyme®** was monitored by a well-established photographic method. Digital photographs of the packed column were captured under fluorescent lighting. The fluorescent intensity of JP-5 dyed with Red Oil O within the column was analyzed using the **Matlab Image Processing Toolbox**. The color intensities were converted to concentrations via appropriate calibration curves. The experimental results suggested that **GreenZyme®** is an efficient biosurfactant capable of enhancing significantly the migration of JP-5 in the glass column, which performed considerably better than **SDS** under the experimental conditions of this study.

Initially, the first chapter presents the problem of pollution of underground media caused from oil related products. References are made of bibliographic information about the fuel under examination. A historical overview is presented of its origins, and its fate when imported into geological media. Finally, the series of experiments that were carried out are shortly presented.

In the sequel, the software of **Matlab** and **Image Processing Toolbox** are described, the theoretical background of the applied photographic method is presented and lastly the calibration process is analyzed.

In the third chapter, the examined remediation strategy is being extensively described, and the application of **Enzyme Enhanced Oil Recovery (EEOR)** method using **GreenZyme®** a non-living enzyme catalyst is introduced.

Then, the technical equipment utilized is presented, as also as, the preparation procedure of the experimental setup, the experiments and finally the processing of the captured images.

In the last chapter, conclusions as results of the experiments are reported, proposals for future research are introduced and comments on the whole diploma thesis are made.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της χρήσης του **GreenZyme®** για την αποκατάσταση πορώδους μέσου ρυπασμένου από το καύσιμο της πολεμικής αεροπορίας **Jet Propellant Fuel** ή **JP-5**. Τα καύσιμα τύπου JP μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον είτε με την διαδικασία jettisoning (απόρριψη καυσίμων) κατά την πτήση είτε κατά λάθος από διαρροές που τελικά μπορεί να φθάσουν σε υπόγειους σχηματισμούς όπου είναι δυνατό να παραμείνουν και να αποτελέσουν μια μακροχρόνια πηγή ρύπανσης. Η αποκατάσταση των υδροφορέων που έχουν ρυπανθεί από τα καύσιμα JP δεν είναι ένα τετριμμένο έργο. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα ενός υδατοδιαλυτού, βασισμένου σε DNA πρωτεϊνών, μη-ενεργού-καταλύτη, με την εμπορική ονομασία **GreenZyme®** για την αποκατάσταση κορεσμένων πορωδών μέσων με καύσιμο (JP-5). Επίσης, για συγκριτικό σκοπό έγινε χρήση ενός εμπορικού επιφανειοδραστικού με την ονομασία: **Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)**. Η πειραματική διαδικασία απαρτιζόταν από πειράματα σε γυάλινη στήλη πληρωμένη με γυάλινα σφαιρίδια. Η μεταφορά του JP-5 εντός της γυάλινης στήλης υπό διάφορες συνθήκες, με και χωρίς την παρουσία του **GreenZyme®**, καταγράφηκε με μια καθιερωμένη φωτογραφική μέθοδο. Ψηφιακές φωτογραφίες της πληρωμένης στήλης πάρθηκαν κάτω από φθορίζοντα φωτισμό. Η ένταση φθορισμού του βαμμένου JP-5 με τον κόκκινο δείκτη **Red Oil O** εντός της στήλης αναλύθηκε χρησιμοποιώντας την εργαλειοθήκη επεξεργασίας εικόνων (**Image Processing Toolbox**) του λογισμικού **MATLAB**. Οι εντάσεις του κόκκινου χρώματος μετατράπηκαν σε συγκεντρώσεις μέσω κατάλληλων καμπυλών βαθμονόμησης. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδήλωσαν ότι το **GreenZyme®** είναι ένα αποτελεσματικό βιο-επιφανειοδραστικό ικανό να ενισχύσει σημαντικά τη μεταφορά του καυσίμου JP-5 στη γυάλινη στήλη και μάλιστα αποδοτικότερα από το SDS κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες.

Αρχικά στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το πρόβλημα της ρύπανσης των υπόγειων μέσων από προϊόντα της οικογένειας του πετρελαίου. Γίνεται αναφορά στις βιβλιογραφικές πληροφορίες για το εξεταζόμενο καύσιμο, στην συνέχεια μια ιστορική αναδρομή για την προέλευση του, καθώς και την τύχη του κατά την εισαγωγή στα γεωλογικά μέσα. Τέλος γίνεται μια σύντομη παρουσίαση της σειράς πειραμάτων που θα πραγματοποιηθούν.

Εν συνεχεία, γίνεται περιγραφή του λογισμικού **Matlab** και του εργαλείου **Image Processing Toolbox** με το οποίο θα πραγματοποιηθεί η επεξεργασία των φωτογραφιών, παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της φωτογραφικής μεθόδου πάνω στην οποία βασίζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε και τέλος αναλύεται η διαδικασία βαθμονόμησης που απαιτήθηκε.

Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται εκτενής περιγραφή της μεθόδου αποκατάστασης που θα εφαρμόσουμε, παρουσιάζεται και αναλύεται ο τρόπος δράσης του οικολογικού προϊόντος **GreenZyme®** το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη της εξυγίανσης.

Συνεχίζοντας, παρουσιάζεται ο τεχνικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε, η προετοιμασία που πραγματοποιήθηκε για την διεκπεραίωση των πειραμάτων, τα ίδια τα πειράματα καθώς και η επεξεργασία των εικόνων που αποκτήθηκαν.

Τέλος στο τελευταίο κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα της πειραματικής διαδικασίας, γίνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα σε συναφές αντικείμενο και παρατίθενται μερικά σχόλια πάνω σε όλη την διπλωματική εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

Εισαγωγή

1. Εισαγωγικές Έννοιες

Παρά τις σύγχρονες προσπάθειες να εισαχθούν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στην αγορά, η κοινωνία βασίζεται ακόμα σημαντικά στο αργό πετρέλαιο και στα παραπροϊόντα του τόσο σε ενεργειακό επίπεδο (μεταφορές) όσο και σε βιομηχανικό (πετροχημικά προϊόντα) αλλά και σε άλλους τομείς όπως στην γεωργία ή την φαρμακοβιομηχανία (λιπάσματα, φάρμακα). Μέχρις ότου οι «πράσινες» εναλλακτικές πηγές ενέργειας αποτελέσουν πραγματικά βιώσιμες λύσεις, μελέτες όπως αυτή θα βοηθήσουν στην κατανόηση της μεταφοράς και τύχης των παραπροϊόντων του πετρελαίου στο υπέδαφος, την εξυγίανση του ρυπασμένου υδροφορέα, στην ανάκτηση των χαμένων υδρογονανθράκων με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους, πάντα στα πλαίσια της προσπάθειας ελάττωσης των αρνητικών επιπτώσεων του «μαύρου χρυσού» στο περιβάλλον.

2. Παρουσίαση προβλήματος

Η υπόγεια ρύπανση από υγρά μη υδατικής φάσης (NAPL), ως αποτέλεσμα τυχαίων διαρροών υδρογονανθράκων από δεξαμενές, χώρους απόθεσης και αγωγούς, αποτελεί ένα σοβαρό και ευρέως διαδεδομένο πρόβλημα το οποίο έχει μελετηθεί από πολυάριθμους ερευνητές όπως τους MacKay et al., 1991; Anderson et al. 1992; Chrysikopoulos et al., 1994, 2003; Chrysikopoulos and Kim, 2000; Powers et al., 1994; Illangasekare et al., 1995; Bao et al., 2003; Zhao and Ioannidis, 2003; Pumphrey and Chrysikopoulos, 2004; Lee and Chrysikopoulos, 1995, 2002, 2006; Anaoglu et al., 2016; Mobile et al., 2016; Teramoto and Chang, 2017. Σύμφωνα με τους Geller and Hunt, 1993; Chrysikopoulos et al., 2000 τα παγιδευμένα ή υπολειμματικά ελαφρά μη υδατικά υγρά (LNAPL) ή πυκνά υγρά μη υδατικής φάσης (DNAPL) σε υπόγειους σχηματισμούς μπορεί να υπάρχουν με τη μορφή γαγγλίων ή πλουμίων και αποτελούν μακροχρόνιες πηγές ρύπανσης. Τα NAPLs μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες: (i) χλωριωμένους βιομηχανικούς διαλύτες (π.χ. τριχλωροαιθυλένιο ή TCE), και (ii) πετρελαϊκά υγρά (π.χ. Jet Propellant Fuels). Η κατανόηση της συμπεριφοράς των υδρογονανθράκων κατά την εισροή τους στο υπέδαφος θα βοηθήσει σημαντικά τον σχεδιασμό αποτελεσματικών συστημάτων ανάκτησης τους καθώς και εξυγίανσης του ρυπασμένου εδάφους.

Η αποκατάσταση των ρυπασμένων από NAPL υπόγειων εδαφών διεξάγεται με διάφορες συνηθισμένες μεθόδους όπως: **pump-and-treat, air sparging, bio-remediation, surfactant or**

bio-surfactant flashing, cosolvent addition, and natural attenuation. Επίσης, έχουν δοκιμαστεί από τους ερευνητές **Chrysikopoulos and Vogler (2004, 2006), Vogler and Chrysikopoulos, (2004)** και άλλες εναλλακτικές αποτελεσματικές μέθοδοι όπως η κινητοποίηση με δόνηση ή χρήση ακουστικών κυμάτων των γαγγλίων NAPL. Εντούτοις, η χρήση των επιφανειοδραστικών αποτελεί μία από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους που χρησιμοποιούνται, καθώς τα surfactants διανέμονται στα ρυπασμένα υπόγεια εδάφη σε μορφή υδατικής φάσης και μπορούν να προσφέρουν μια σχετικά γρήγορη και οικονομική *in situ* αποκατάσταση. Η χρήση των επιφανειοδραστικών μπορεί να αυξήσει αποτελεσματικά την απομάκρυνση των NAPL από τον ρυπασμένο υδροφορέα ενεργοποιώντας τους μηχανισμούς της κινητοποίησης και διαλυτοποίησης τους.

3. Τύχη και μεταφορά NAPL

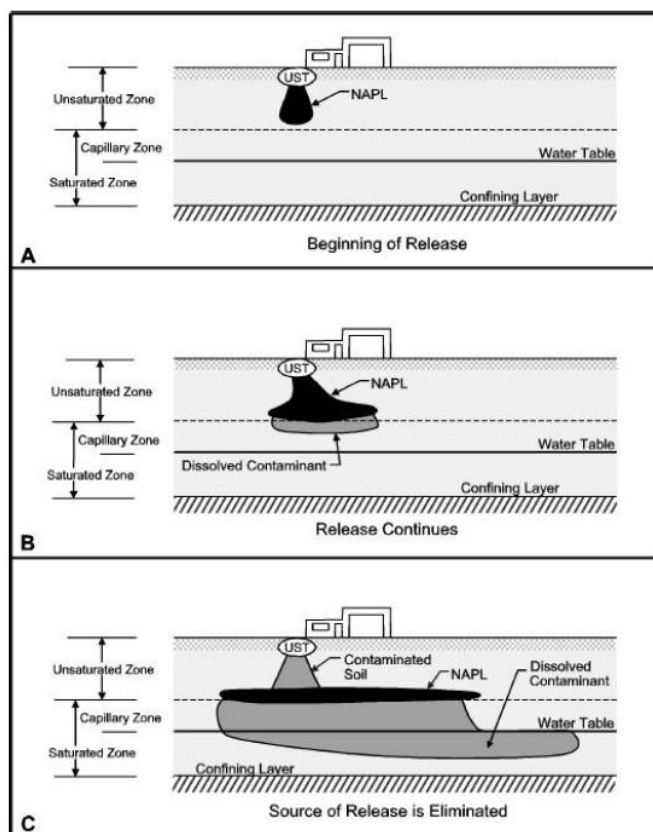
Τα **Υγρά Μη Υδατικής Φάσης (Non Aqueous Phase Liquids)** αντιπροσωπεύουν μια ξεχωριστή κατηγορία εδαφικών ρύπων και ρύπων υπόγειων υδάτων. Υφίστανται στους υπόγειους σχηματισμούς ως μια ξεχωριστή υγρή φάση με παρουσία νερού. Υδρογονάνθρακες όπως η βενζίνη, η κηροζίνη, το πετρέλαιο αλλά και το τριχλωροαιθυλένιο (TCE) αποτελούν συχνά εμφανιζόμενα NAPLs και η παρουσία τους στην φύση οφείλεται κατά κύριο λόγο σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τα **LNAPLS (Light NAPLS)** και **DNAPLS (Dense NAPLS)**. Αποτελούν υγρά τα οποία παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους περιβαλλοντικούς ρυπαντές. Οι περισσότεροι υγροί ρύποι είναι αόρατοι με γυμνό μάτι και ταξιδεύουν με το νερό, αντιθέτως τα NAPLS σχηματίζουν μια ξεχωριστή, ορατή, ελαιώδη φάση και η κίνηση τους ορίζεται από τους νόμους της βαρύτητας, της άνωσης και των τριχοειδών δυνάμεων. Αποτελούν τους κυριότερους ρυπαντές των υπόγειων υδροφορέων, όχι μόνο λόγω του όγκου που δέχονται συνεχώς αλλά και επειδή μπορούν να αποτελέσουν μια μακροχρόνια πηγή ρύπανσης, καθώς διαλύονται μερικώς στο νερό και εξακολουθούν να υπάρχουν για δεκάδες έως και εκατοντάδες χρόνια. Ακόμα, ο καθορισμός της περιοχής ρύπανσης είναι εξαιρετικά δύσκολος, αφού απαιτείται λεπτομερής γνώση της ρυπασμένης περιοχής, καθώς και μέτρα τα οποία είναι ιδιαίτερα κοστοβόρα.

Όπως ήδη αναφέρθηκε η μεταφορά και τύχη των υγρών προϊόντων του πετρελαίου στον υπέδαφος είναι διαφορετική από τους υπόλοιπους ρυπαντές. Συγκεκριμένα, η συμπεριφορά των NAPLS ορίζεται κατά κύριο λόγο από τις ιδιότητες του υγρού και από τα χαρακτηριστικά του γεωλογικού μέσου στο οποίο έγινε η διαρροή. Στις ιδιότητες του υγρού περιλαμβάνονται η πυκνότητα του, το ιξώδες του και η ενδοεπιφανειακή τάση. Ενώ τα χαρακτηριστικά του μέσου αποτελούν το πορώδες του και η διαπερατότητα του. Επίσης, υπάρχουν επιπλέον ιδιότητες όπως η τριχοειδής πίεση, η διαβρεξιμότητα, το ποσοστό κορεσμού εδάφους που επηρεάζουν τόσο τις λειτουργίες του υγρού όσο και του μέσου. Ακόμα τα ιδιαίτερα φυσικά χαρακτηριστικά του

εκάστοτε εδάφους, όπως το βάθος των υπογείων υδάτων, η κατεύθυνση της ροής αλλά και η ένταση συνεισφέρουν στην μεταφορά και διασπορά των διαρροών των πετρελαϊκών προϊόντων.

Κατά την διαρροή των NAPLs στο έδαφος, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με το είδος τους (DNAPL ή LNAPL). Τα DNAPLs κινούνται κατακόρυφα με την βοήθεια των πόρων και της βαρύτητας στην ακόρεστη ζώνη. Εκεί με την παρουσία αέρα, ένα μέρος του υγρού μετατρέπεται σε αέριο και δημιουργείται ένα «νέφος» γύρω από την περιοχή του υγρού. Η είσοδος τους στην κορεσμένη ζώνη επιτυγχάνεται λόγω της πίεσης που ασκείται καθώς είναι πιο βαριά από το νερό. Στη συνέχεια, συνεχίζουν την κατακόρυφη κίνηση μέχρι να συναντήσουν κάποιο αδιαπέρατο στρώμα. Στο σημείο αυτό δημιουργούν πηγές ρύπανσης καθώς εξαπλώνονται οριζόντια. Τελικά λόγω της ροής του νερού διαλύονται σταδιακά και μεταφέρονται σε όμοια κατεύθυνση με αυτό.

Η κίνηση των LNAPLs στην ακόρεστη ζώνη δεν παρουσιάζει διαφορές από αυτήν των DNAPLs, παρουσιάζει ωστόσο στην είσοδο του στην κορεσμένη. Συγκεκριμένα, τα LNAPLs επειδή είναι ελαφρύτερα από το νερό δεν εισέρχονται στην κορεσμένη ζώνη, αφού δεν μπορούν να εξασκήσουν την απαραίτητη πίεση στο νερό. Έτσι η διείσδυση τους σταματάει στο ύψος του υδροφόρου ορίζοντα, όπου παρατηρείται η δημιουργία πηγών ρύπανσης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι επειδή η επιφάνεια επαφής με το νερό είναι μικρότερη από αυτήν των DNAPLs, η διάλυση και η μεταφορά των LNAPLs είναι σχετικά περιορισμένης κλίμακας.



Εικόνα 1.1 Φάση εισαγωγής NAPL στο έδαφος/ U.S.A Environmental Protection Agency

4. Jet Propellant Fuels (JP)

Τα καύσιμα τύπου (JP) χρησιμοποιούνται κυρίως σε στρατιωτικά και πολιτικά αεροσκάφη, και αποτελούνται από σχετικά πολύπλοκα μείγματα υδρογονανθράκων. Οι υδρογονάνθρακες αποτελούν τα κύρια συστατικά του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, ενώ οι ίδιοι απαρτίζονται μόνο από στοιχεία άνθρακα (C) και υδρογόνου (H).

Υπάρχουν δύο μεγάλες ομάδες υδρογονανθράκων οι αλειφατικοί και οι αρωματικοί. Οι αλειφατικοί ταξινομούνται βάσει των τύπων δεσμών που περιέχουν, στα αλκάνια που ονομάζονται επίσης και παραφίνες (περιέχουν μόνο απλούς δεσμούς), στα αλκένια που ονομάζονται επίσης ολεφίνες (περιέχουν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα) και στα αλκύνια (περιέχουν τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα). Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μοναδική σταθερότητα και περιέχουν έναν ή περισσότερους επίπεδους δακτυλίου ατόμων άνθρακα που συνδέονται με αρωματικούς (όχι μεμονωμένους) δεσμούς. Τα αλκάνια ταξινομούνται ως κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (δεν μπορεί να προστεθεί υδρογόνο), ενώ τα αλκύνια και οι αρωματικοί ως ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (μπορεί να προστεθεί υδρογόνο στα άτομα άνθρακα).

Οι πρώτοι κινητήρες τύπου τουρμπίνας τροφοδοτήθηκαν με απλή κηροζίνη φωτισμού, η οποία ήταν ευρέως διαθέσιμη, αφού χρησιμοποιούνταν στις λάμπες με φυτίλι. Στη συνέχεια, μετά το Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, η αμερικανική Πολεμική Αεροπορία ανέπτυξε τα καύσιμα γνωστά ως νάφθα (JP-4) από μίγματα υδρογονανθράκων που παράγονται με απόσταξη αργού πετρελαίου. Επειδή τα καύσιμα αυτά βρέθηκαν να έχουν λειτουργικά μειονεκτήματα λόγω της μεγάλης μεταβλητότητάς τους, η Αμερικανική Πολεμική Αεροπορία στη δεκαετία του 1970 ανέπτυξε καύσιμα αεριωθούμενων τύπου κηροζίνης (JP-8). Το Πολεμικό Ναυτικό των Η.Π.Α. χρησιμοποιούσε στα αεροπλανοφόρα το καύσιμο JP-5 από τη δεκαετία του 1950. Επίσης, η βιομηχανία αεριωθούμενων εμπορικών αεροσκαφών (Jet A, Jet A-1) είναι αυτή που κατάφερε να εξισορροπήσει, την τιμή καυσίμου, με την διαθεσιμότητα του και την αποδοτικότητα του.

Πρέπει να αναφερθεί ακόμα ότι διάφορα άλλα στρατιωτικά καύσιμα είναι διαθέσιμα, τα οποία έχουν αναπτυχθεί για πολύ συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι χημικές ουσίες που είναι διαλυτές στα καύσιμα σε πολύ μικρές ποσότητες, προστίθενται για να βελτιώσουν την απόδοση αλλά και το χειρισμό των καυσίμων. Αυτές οι χημικές ουσίες αναφέρονται ως πρόσθετα. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένα στρατιωτικά καύσιμα έχουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά με τα πολιτικά, με τις διαφορές τους να παρουσιάζονται στις πρόσθετες χημικές ουσίες.

Τέλος επειδή τα καύσιμα JP είναι εύφλεκτα καθώς επίσης αποτελούν δυνητικούς περιβαλλοντικούς ρύπους, υπάρχουν πολυάριθμοι κανονισμοί για τη διανομή και την αποθήκευσή τους.

5. JP-5

Το καύσιμο JP-5 που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία, αποτελεί το πρωταρχικό στρατιωτικό καύσιμο για τα στρατιωτικά αεροσκάφη και αναπτύχθηκε από το πολεμικό ναυτικό των ΗΠΑ. Το JP-5 είναι επίσης γνωστό με τον κωδικό του NATO F-44 αλλά και ως Aviation Carrier Turbine fuel (AVCAT fuel). Το JP-5 είναι ένα πολύπλοκο μείγμα υδρογονανθράκων, και σύμφωνα με το National Research Council (1996) αποτελείται από 53% παραφίνες, 31% κυκλοπαραφίνες, 16% αρωματικά, 0,5% ολεφίνες και διάφορα πρόσθετα. Ορισμένες από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του JP-5 είναι: μοριακό βάρος ~ 185, σημείο πήξεως -46 ° C, σημείο ζέσεως 156-293 ° C, σημείο ανάφλεξης (χαμηλότερη θερμοκρασία ευφλεκτότητας) 60 ° C, τάση ατμών 0,52 mm Hg 10 ° C και 1.8 mm Hg στους 28 ° C, Ειδικό βάρος 0.788-0.834 kg / L στους 15 ° C, θερμοκρασία αυτανάφλεξης 246 ° C (National Research Council, 1996). Λόγω του ειδικού βάρους του το JP-5 αποτελεί έναν LNAPL ρύπο. Οι τρόποι απελευθέρωσης του στο περιβάλλον θα αναφερθούν παρακάτω.

6. Διαρροή JP-5 στο περιβάλλον

Το JP-5 μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον με ποικίλους τρόπους. Αρχικά μπορεί να απελευθερωθεί σκοπίμως με μια διαδικασία που ονομάζεται *in flight jettisoning*, δηλαδή απόρριψη καυσίμου (ή εκτόξευση καυσίμου). Συμβαίνει σε καταστάσεις έκτακτης ανάγκης πριν από την επιστροφή του αεροπλάνου στον αερολιμένα λίγο μετά την απογείωση ή πριν από την προσγείωση εκτός του προβλεπόμενου προορισμού για τη μείωση του βάρους του αεροσκάφους. Έτσι το καύσιμο μεταφέρεται μέσω της αερομεταφερόμενης διασποράς, και ένα μέρος του μετατρέπεται φωτοχημικά στο όζον και σε άλλα συστατικά νέφους.

Στην συνέχεια, διαρροές του καυσίμου JP-5 μπορούν να υπάρξουν κατά την αποθήκευση, μεταφορά και διανομή των καυσίμων. Οι διαρροές αυτές προκαλούνται τόσο από ανθρώπινο λάθος (λάθος συντήρηση εγκαταστάσεων, αμέλεια υπευθύνων) όσο και από ατυχήματα (**θραύση αγωγών**).

Στο νερό και στο έδαφος τα πιο πτητικά συστατικά του JP-5 κατά κύριο λόγο εξατμίζονται (χαμηλού μοριακού βάρους αλκάνια), και εισέρχονται στην ατμόσφαιρα όπου διασπώνται. Συστατικά με μεγάλο σημείο βρασμού παραμένουν περισσότερο στο έδαφος και στο νερό. Αντιθέτως μερικά από τα συστατικά του JP-5 είναι διαλυτά στο νερό (πχ. Αρωματικά- βενζίνη, τολουόλιο, ξυλόλιο). Επίσης υπό συνθήκες στροβιλώδους ροής, οι περισσότεροι διαλυτοί υδρογονάνθρακες παραμένουν διαλυτοί περισσότερο και μπορούν να χωριστούν σε εδάφη και ιζήματα και να υποστούν βιοαποικοδόμηση. Ο ρυθμός και η έκταση της βιοαποικοδόμησης εξαρτώνται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, την παρουσία επαρκούς αριθμού μικροοργανισμών ικανών να μεταβολίζουν υδρογονάνθρακες, την ποσότητα αρωματικών συστατικών στο καύσιμο και τη συγκέντρωση του καυσίμου. Τέλος ορισμένα συστατικά εξατμίζονται ή μεταναστεύουν μέσω του εδάφους στα υπόγεια ύδατα από όπου επηρεάζουν την υγεία του ανθρώπου.

7. Παρουσίαση Πειράματος

Στόχος του πειράματος είναι η μελέτη της κίνησης, της κατανομής, και της τύχης μιας ποσότητας καυσίμου JP-5 εντός ενός πορώδους μέσου πληρωμένο με γυάλινα σφαιρίδια μικρής διαμέτρου (2mm). Ακόμα, πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες για την εξυγίανση του μέσου, αξιολογώντας την μέθοδο **‘Enzyme Enhanced Oil Recovery (EEOR)’**, κάνοντας χρήση αδρανών ενζύμων που μεταβάλλουν τη δυναμική του καυσίμου-νερού. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με την τεχνική της ανάλυσης εικόνων και τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στο πακέτο επεκτάσης του λογισμικού MATLAB, το Image Processing Toolbox.

Το καύσιμο JP-5 προμηθεύτηκε από τον Ναύσταθμο του Ελληνικού πολεμικού ναυτικού που βρίσκεται στην Σούδα, Χανίων. Κατασκευάστηκε ένα αρχικό διάλυμα 350ml JP-5 και 0.01gr κόκκινο δείκτη Red Oil O (Sigma Aldrich), και όλα τα πειράματα καθώς και η βαθμονόμηση η οποία θα αναλυθεί παρακάτω πραγματοποιήθηκαν αντλώντας ποσότητες καυσίμου από αυτό το αρχικό διάλυμα.

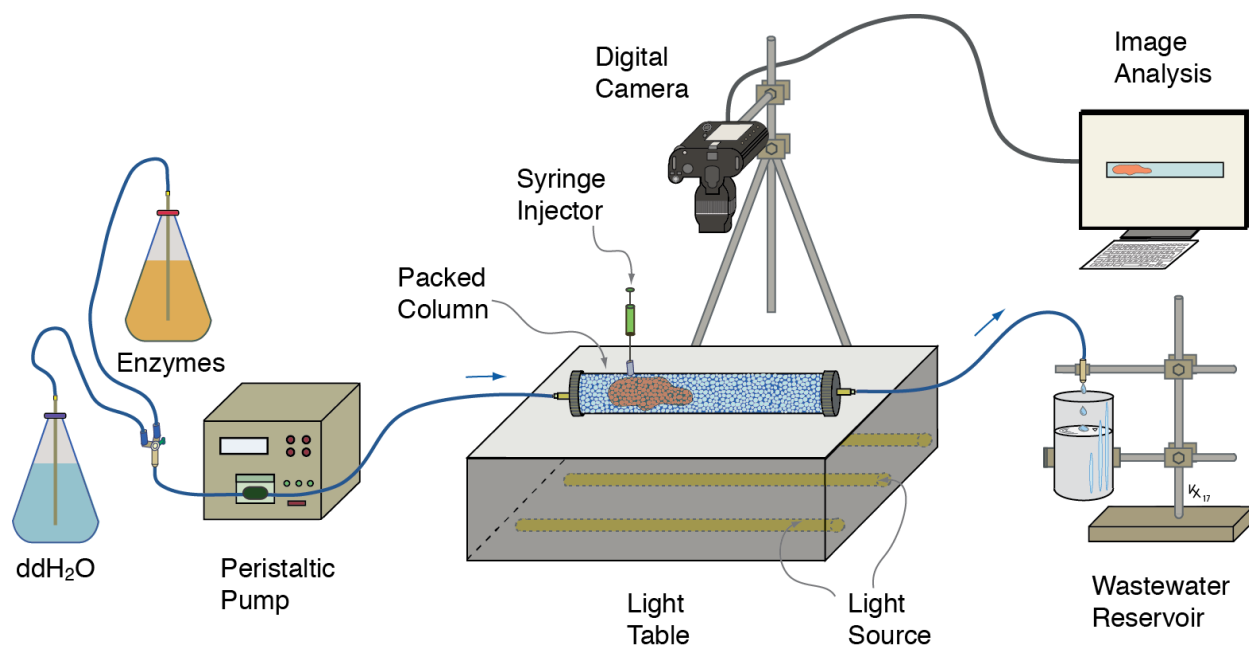
Το αδρανές ένζυμο που χρησιμοποιήθηκε, ήταν μια προσφορά του Lucas Evangelista γενικού εκπρόσωπου της εταιρίας Apollo Separation Technologies Inc., Huston Texas U.S.A. Για τα πειράματα εξυγίανσης και ανάκτησης του ρύπου κατασκευάστηκαν διαλύματα σε περιεκτικότητα 5% και 30% ενζύμου σε απιονισμένο νερό.

Για λόγους σύγκρισης προμηθευτήκαμε από το εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής & Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας (Τομέας Σχεδιασμού & Ανάπτυξης Περιβαλλοντικών Διεργασιών (II)) κατάλληλες ποσότητες του εμπορικού χημικού επιφανειοδραστικού sodium dodecyl sulfate ή SDS. Με γραμμικό τύπο $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ (Merck, 98,5+%) στην διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν εκτενής αναφορές εφαρμογής του SDS, σε εξυγίανση υπόγειων σχηματισμών ρυπασμένων με NAPLs (Sabatini et al., 1996; Mulligan et al., 2001; Ahn et al., 2017). Τα χημικά επιφανειοδραστικά λόγω της ύπαρξης μορίων με υδρόφιλα αλλά υδρόφοβα τμήματα αξιοποιούνται συχνά ως απορρυπαντικά σε διάφορες διεργασίες αποκατάστασης ρυπασμένων υδροφορέων (Zhong et al., 2003; Cheng et al., 2016).

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει μια γυάλινη στήλη που κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θα προσομοιάσει ένα υπόγειο κορεσμένο έδαφος. Σχεδιάστηκε από τον J.M. Thomas (2009), και κατασκευάστηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες.

Το μέσο τοποθετήθηκε πάνω σε ένα μηχάνημα vortex το οποίο δονούταν σε χαμηλές στροφές και πληρώθηκε αργά και σταθερά με γυάλινα σφαιρίδια διαμέτρου 2mm που προσομοιώνουν τους πόρους του εδάφους. Στο τέλος όταν γέμισε πλήρως και δεν κινούνταν τα σφαιρίδια, τοποθετήθηκαν στις εισόδους δυο σίτες ώστε να συγκρατηθούν τα σφαιρίδια και σφραγίστηκε με πλαστικά καπάκια. Στην συνέχεια, συνδέθηκε με μια εργαστηριακή περισταλτική αντλία (Masterflex L/S Cole-Palmer) η οποία ρυθμίστηκε σε παροχή της τάξης των 1ml/min ώστε να προσομοιάσει όσο το δυνατόν καλύτερα γίνεται την φυσική ροή των υπόγειων εδαφών. Το πορώδες μέσο τοποθετήθηκε αρχικά κατακόρυφα και ξεκίνησε η παροχή του νερού ώστε να κορεστεί με τέτοιο τρόπο που να μην παραμείνει εγκλωβισμένος αέρας σε μορφή φυσαλίδων.

Στην συνέχεια η στήλη τοποθετήθηκε σε οριζόντια και σταθερή θέση, με την βοήθεια δύο σφιγκτήρων στήριξης. Μια φωτογραφική μηχανή DSLR (Fujifilm HS20), εγκαταστάθηκε κάθετα στην στήλη και σε πολύ κοντινή απόσταση από αυτήν. Τέλος, το σύστημα στήλη-φωτογραφική μηχανή, φωτίστηκε από μια πηγή φωτός αποτελούμενη από τέσσερις λάμπες φθορίου που διέρχονταν μέσα από ένα αμμοβολημένο υαλοπίνακα διαχέοντας κατάλληλα το φως. Στην *εικόνα 1.4* παρουσιάζεται μια απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.



Εικόνα 1.2 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων βασίστηκε στην επεξεργασία με το λογισμικό **MATLAB** και συγκεκριμένα το εργαλείο **Image Processing Toolbox**. Μέσω κώδικα που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, είναι δυνατός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της ρύπανσης για κάθε χρονική στιγμή. Όλες οι απαραίτητες διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν αναλύονται εκτενώς στα επόμενα κεφάλαια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ II

1. Γενικά

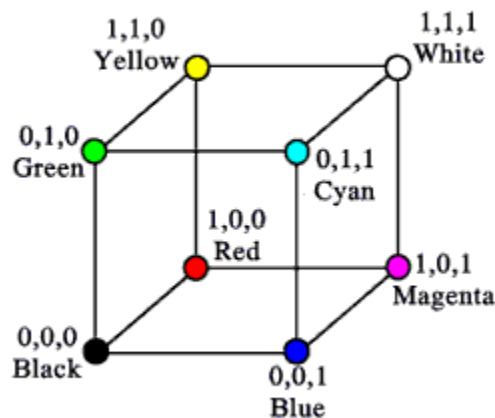
Η φωτογραφική μέθοδος και η ανάλυση εικόνας που πραγματοποιήθηκε βασίστηκε σε προηγούμενες δουλείες των **Thomas and Chrysikopoulos (et. al. 2010)** και **Chrysikopoulos (et. al. 2012)**. Για να διασφαλιστεί ότι όλες οι φωτογραφίες θα μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους, πραγματοποιήθηκαν κάποια προκαταρκτικά βήματα. Αρχικά, η φωτογραφική μηχανή ρυθμίστηκε στην λειτουργία αυτόματης έκθεσης και στην επιλογή χρωμάτων κόκκινο-πράσινο-μπλε (**sRGB**), ώστε να αποκτηθεί μια φωτογραφία του διαλύματος JP-5 με την μεγαλύτερη συγκέντρωση. Η ένταση που καταγράφηκε, θεωρήθηκε αυτή με την μεγαλύτερη τιμή, αφού όλες οι υπόλοιπες φωτογραφίες αναμένονται να έχουν τιμές ίσες ή μικρότερες από αυτήν. Οι ρυθμίσεις για το διάφραγμα της κάμερας, της ταχύτητας κλείστρου καθώς και της εστίασης ορίστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες φωτισμού στην χειροκίνητη λειτουργία (**Manual Mode**).

2. Φωτογραφική μέθοδος

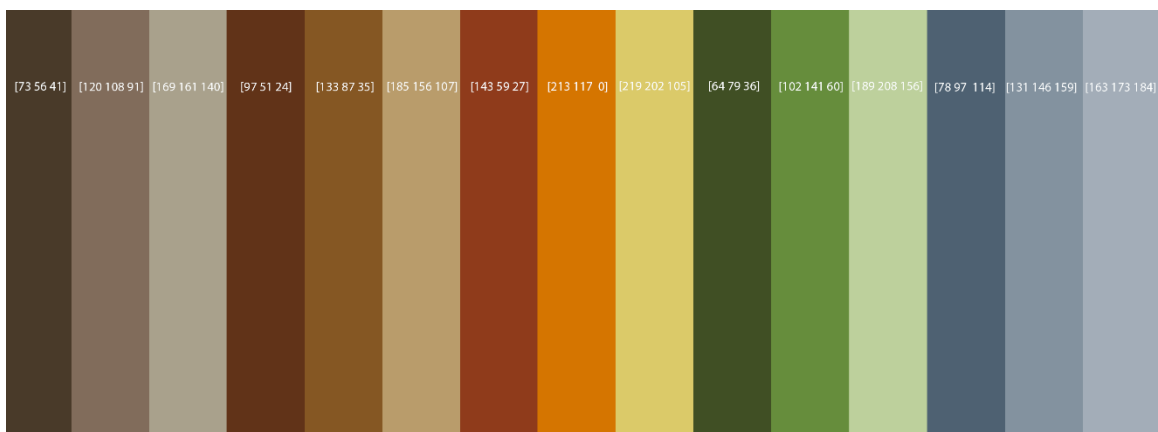
Για να είναι δυνατή η περιγραφή των χρωμάτων με μαθηματική μορφή και η επεξεργασία τους από ψηφιακά μέσα, έχουν οριστεί τα χρωματικά μοντέλα. Το χρωματικό μοντέλο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι το **RGB** και είναι σημαντικό για το γραφικό σχέδιο (graphic design) καθώς αυτό χρησιμοποιείται από τις οθόνες υπολογιστών. Υπάρχουν δυο κατηγορίες αυτού του χρωματικού μοντέλου: το **sRGB** και το **Adobe RGB**. Το **sRGB** προτιμάται για σχεδιασμό για εικόνες που προορίζονται για το διαδίκτυο, αφού είναι τούτο που χρησιμοποιούν οι περισσότερες οθόνες υπολογιστών. Αντιθέτως το **Adobe RGB** περιέχει μια πολύ μεγαλύτερη γκάμα χρωμάτων τα οποία δεν είναι διαθέσιμα στο μοντέλο **sRGB** και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται για σχεδιασμό εικόνων προς εκτύπωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση που μια **Adobe RGB** εικόνα εμφανιστεί σε έναν διαδικτυακό χώρο θα παρουσιαστεί σφάλμα. Η φωτογραφία θα εμφανίζεται άριστα στο λογισμικό του χρήστη αλλά στο διαδίκτυο θα εμφανίζεται έλλειψη στα ζωντανά χρώματα και θαμπή. Για να διορθωθεί αυτό το πρόβλημα πρέπει να μετατραπεί σε **sRGB** κάτι που μπορεί να συμβεί με το να αποθηκευτεί ως τέτοιου τύπου αρχείο.

Η βασική θεωρία στην οποία στηρίζεται το χρωματικό μοντέλο **sRGB** είναι ότι όλα τα ορατά χρώματα μπορούν να αναπαρασταθούν αναμειγνύοντας τα βασικά χρώματα **Κόκκινο, Πράσινο και Μπλε (RGB)**. Έτσι στο μοντέλο **sRGB** όλες οι φωτογραφίες αποθηκεύονται σε συστοιχίες μέσα σε χώρους χρώματος τριών διαστάσεων. Κάθε 3-D συστοιχία αποτελείται από τρεις 2-D συστοιχίες της κόκκινης, πράσινης και μπλε έντασης. Το μοντέλο αυτό μπορεί να παρασταθεί με

έναν κύβο χρωμάτων σε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Στην αρχή των αξόνων είναι η κορυφή του κύβου που αντιστοιχεί στο μαύρο χρώμα, ενώ στις κορυφές του κύβου που βρίσκονται πάνω στους άξονες βρίσκονται τα βασικά χρώματα (Κόκκινο, Πράσινο, Μπλε). Τα δευτερογενή χρώματα βρίσκονται στις τρεις κορυφές του κύβου που βρίσκονται απέναντι από τα αντίστοιχα βασικά χρώματα και στην κορυφή απέναντι από το μαύρο βρίσκεται το λευκό. Κάθε χρώμα στο σύστημα αυτό προσδιορίζεται από ένα σημείο στον κύβο με τρεις συντεταγμένες. Στη διαγώνιο μεταξύ μαύρου και λευκού βρίσκονται όλες οι αποχρώσεις του γκρι. Κάθε χρώμα παριστάνεται με μια τριάδα αριθμών με τιμές από το 0 έως 255. Έτσι κάθε δευτερογενές χρώμα δημιουργείται με μια συγκεκριμένη αναλογία των βασικών χρωμάτων. Για παράδειγμα το μαύρο χρώμα στο μοντέλο **RGB**, έχει την τιμή $[0\ 0\ 0]$ το λευκό την τιμή $[255\ 255\ 255]$ ενώ το κόκκινο $[255\ 0\ 0]$. Στην παρούσα διπλωματική εργασία αντιστοιχήσαμε την κάθε συγκέντρωση του βαμμένου με κόκκινο δείκτη **JP-5** καυσίμου με μια τιμή εντός των ορίων sRGB δηλαδή εντός των τιμών 0-255. Όλες οι φωτογραφίες αναλύθηκαν με το λογισμικό **Matlab Image Processing Toolbox** (MathWorks, 2008). Παρακάτω παρουσιάζεται ο «κύβος» του μοντέλου sRGB καθώς και ένα παράδειγμα αυτό των γήινων χρωμάτων στο μοντέλο αυτό.



Εικόνα 2.1 Γραφική απεικόνιση του μοντέλου sRGB / phd.samueelfreeman.me.uk



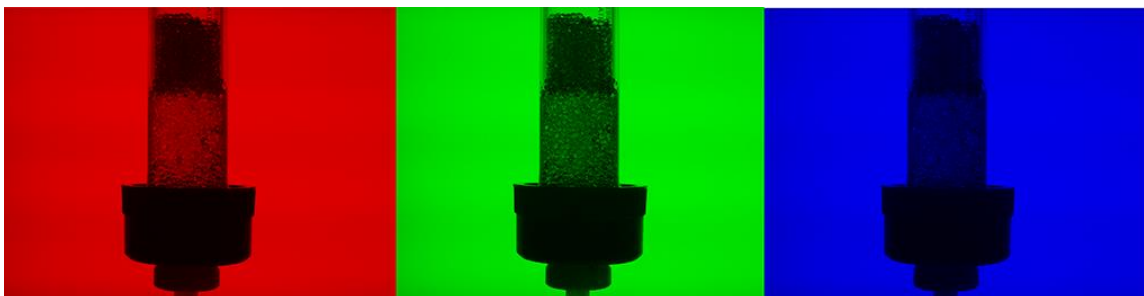
Εικόνα 2.2 Γήινα χρώματα στο μοντέλο sRGB

3. Βαθμονόμηση

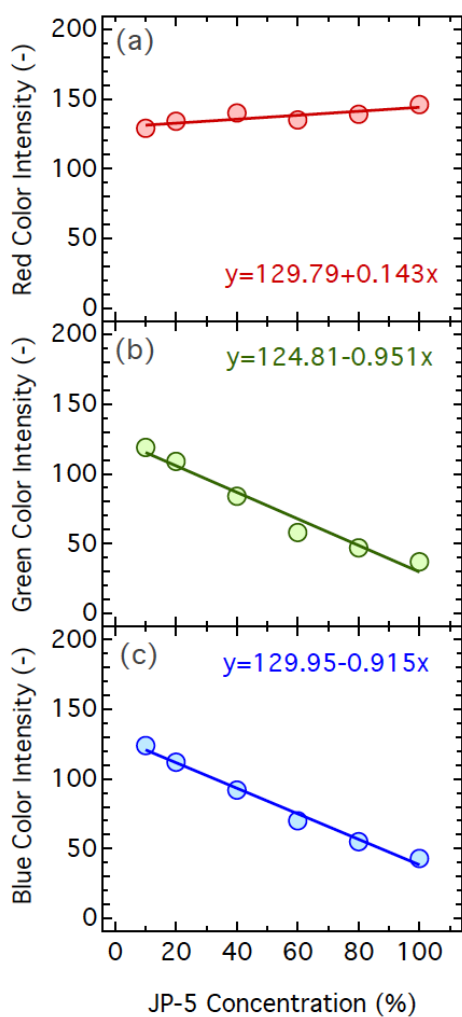
Προκειμένου να συσχετιστούν οι εντάσεις που παρατηρήθηκαν στις φωτογραφίες με τις πραγματικές συγκεντρώσεις του JP-5 στην πειραματική στήλη, κατασκευάστηκαν οι ευθείες βαθμονόμησης.

Αρχικά, παρασκευάστηκε στο εργαστήριο ένα πρότυπο διάλυμα συνολικού όγκου 350 mL καθαρού JP-5 χρωματισμένο με 0.01 gr (0.029 gr / L) κόκκινης χρωστικής (Oil Red O) και από αυτό παρασκευάστηκαν με αραιώση πέντε διαλύματα JP-5. Σύμφωνα με τον Tuck et. al. 2003 η προσθήκη κόκκινου χρώματος δεν αναμένεται να μεταβάλει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της κηροζίνης. Το πορώδες μέσο κορέστηκε πλήρως με το αραιότερο JP-5 διάλυμα (10%) και ελήφθη μια εικόνα. Η διαδικασία επαναλήφθηκε με τις υπόλοιπες πέντε αραιώσεις του καθαρού JP-5, συνεχίζοντας με το αμέσως λιγότερο αραιό (20%) μέχρι τελικά το πρότυπο 100%.

Στο τέλος της παραπάνω διαδικασίας, οι φωτογραφίες αναλύθηκαν με τον κώδικα του παραρτήματος 1. Η ανάλυση αυτή έγινε με έναν απλό σχετικά αλγόριθμο της Matlab. Ο κώδικας σχεδιάστηκε να δέχεται την κάθε πρότυπη φωτογραφία να ξεχωρίζει τις τρεις κατηγορίες χρωμάτων από τις οποίες απαρτίζεται Red channel ;Green channel; Blue channel; - *εικόνα 2.3* και να υπολογίζει τον μέσο όρο του κάθε χρώματος για όλα τα pixel της φωτογραφίας και να τον αποδίδει σε μια μεταβλητή (r_c , g_c , b_c). Οι τιμές οι οποίες προέκυψαν από την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των ευθειών βαθμονόμησης (*εικόνα 2.4*).



Εικόνα 2.3. Παράδειγμα διαχωρισμού των τριών χρωματικών καναλιών RGB



Εικόνα 2.4 Μέσος όρος της (α) κόκκινης (β) πράσινης (γ) μπλε έντασης χρώματος για τα διάφορα διαλύματα καθαρού JP-5.

4. Ταξινόμηση

Η ταξινόμηση των φωτογραφιών βασίστηκε σε έναν ακόμα ειδικά σχεδιασμένο αλγόριθμο. Συγκεκριμένα ο αλγόριθμος ταξινόμησης δέχεται ως δεδομένα r_c , g_c , b_c τις μέσες τιμές των τριών χρωματικών καναλιών των έξι πρότυπων φωτογραφιών, ύστερα διαβάζει τις τρεις διαφορετικές τιμές χρωματικής έντασης για κάθε pixel της εξεταζόμενης φωτογραφίας (r_{xy} , g_{xy} , b_{xy}) και υπολογίζει την ευκλείδεια απόσταση μεταξύ τους με τον παρακάτω τύπο:

$$E_n = \sqrt{(r_{xy} - r_c)^2 + (g_{xy} - g_c)^2 + (b_{xy} - b_c)^2}$$

Όπου,

E_n : η ευκλείδεια απόσταση του εξεταζόμενου pixel με τα pixel βαθμονόμησης

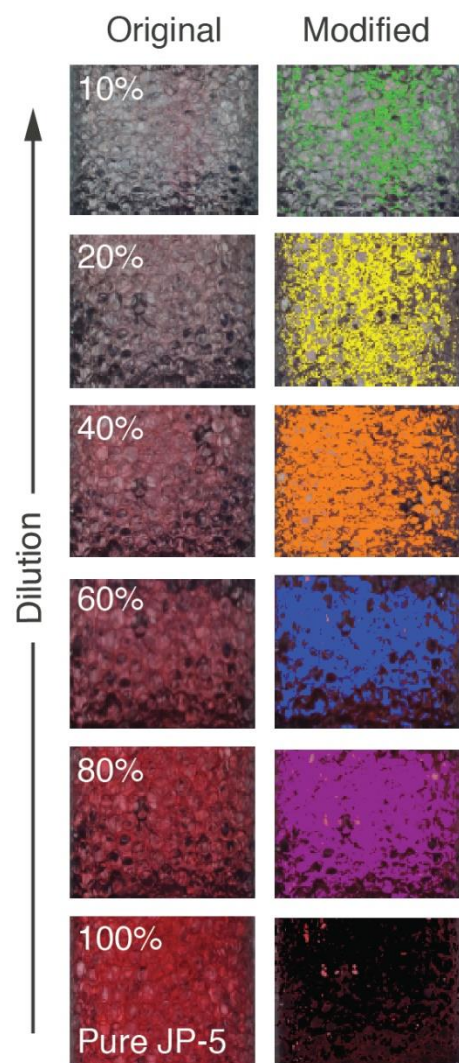
r_{xy} , g_{xy} , b_{xy} , οι τιμές κόκκινης, πράσινης, μπλε έντασης στο μοντέλο sRGB δηλαδή από 0 έως 255

r_c , g_c , b_c , οι μέσες τιμές κόκκινης, πράσινης, μπλε έντασης για τις έξι πρότυπες φωτογραφίες.

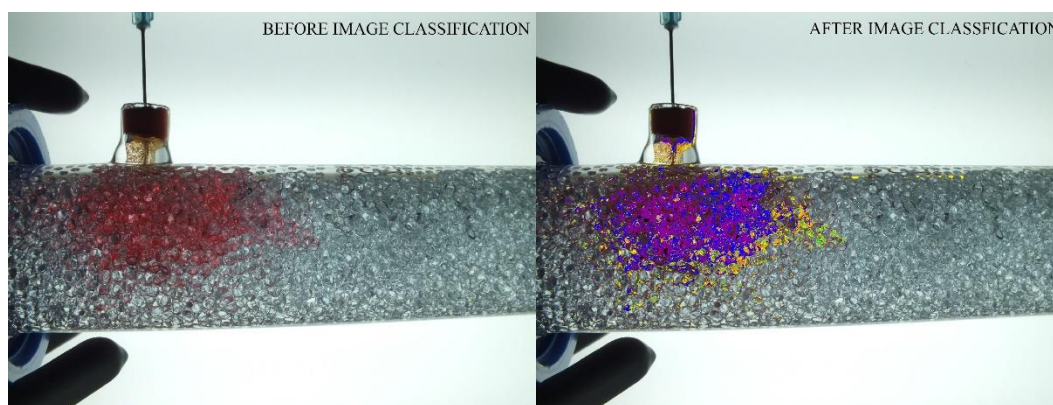
Στην συνέχεια εντοπίζει την μικρότερη ευκλείδεια τιμή και της αποδίδει το χρώμα καθορισμού που επιλέξαμε για την εκάστοτε κατηγορία ρύπανσης. Pixel που δεν έχουν μετατραπεί ανήκουν σε τυφλά σημεία (blind spots) όπου, επειδή τα σφαιρίδια ακουμπάνε με την στήλη, το καύσιμο δεν έφτασε σε αρκετές συγκεντρώσεις και σκοπίμως έχουν μείνει εκτός της επεξεργασίας.

Στην **εικόνα 2.5** εμφανίζονται οι αρχικές φωτογραφίες για καθεμία από τις έξι εικόνες που καταγράφηκαν, καθώς δίπλα τους είναι οι ίδιες φωτογραφίες όπου τα pixel που βρέθηκαν με το αντίστοιχο ρύπο έχουν μετατραπεί στο προκαθορισμένο χρώμα.

Αντίστοιχα στην **εικόνα 2.6** εμφανίζεται ένα παράδειγμα ταξινόμησης μιας «τυφλής» φωτογραφίας, η οποία επεξεργάστηκε με την προαναφερόμενη διαδικασία. Σε επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά περισσότερες φωτογραφίες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.



Εικόνα 2.5 Αρχικές και τροποποιημένες φωτογραφίες της κορεσμένης πειραματικής στήλης πληρωμένης με τα βαμμένα διαλύματα καθαρού JP-5.



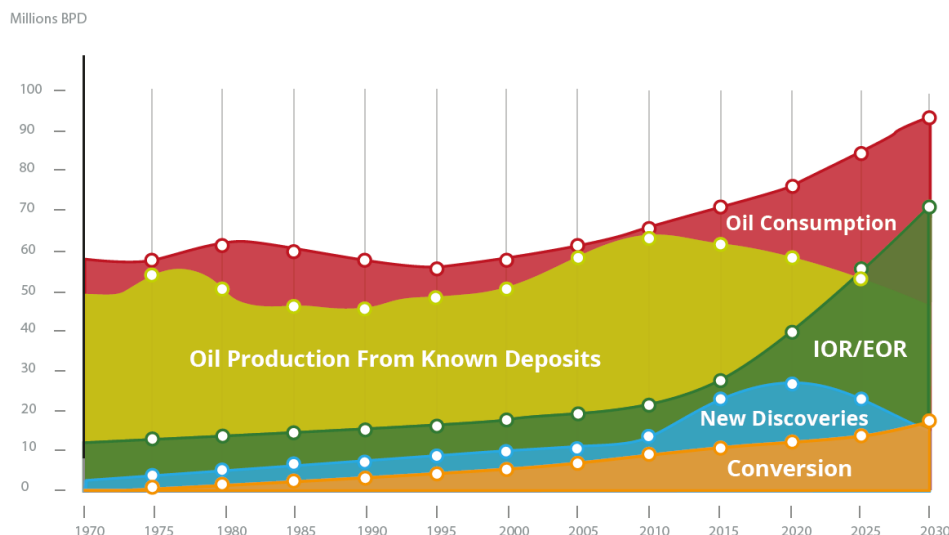
Εικόνα 2.6. Παράδειγμα επεξεργασίας τυφλής εικόνας με τον αλγόριθμο ταξινόμησης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

1. Εισαγωγικά στοιχεία

Αντιμέτωποι με την πρόκληση να εξασφαλίσουμε την προμήθεια και διαθεσιμότητα υδρογονανθράκων τόσο για το παρόν όσο και για το μέλλον, καταφεύγουμε συχνά σε μη συμβατικές λύσεις. Οι λύσεις αυτές μας οδηγούν στην εκμετάλλευση ώριμων πηγών, που πλέον δεν χρησιμοποιούνται καθώς το κόστος υπερβαίνει κατά πολύ το κέρδος. Ωστόσο, δεν πρέπει ποτέ να σταματήσουμε να δίνουμε προσοχή στο ότι οι ώριμες αυτές πηγές μπορούν να προσφέρουν. Στην περίπτωση λοιπόν αυτή, έχουν εισαχθεί νέες τεχνολογίες για δευτερογενή και τριτογενή ανάκτηση. Μια τέτοια τεχνολογία είναι αυτή της Βελτιωμένης ή Ενισχυμένης Ανάκτησης Πετρελαίου ή αλλιώς Improved/Enhanced Oil Recovery (**IOR / EOR**). Αυτή η τεχνολογία προωθεί την εξόρυξη των επιπλέον εναπομείναντων αποθεμάτων υδρογονανθράκων σε πεδία τα οποία είναι ήδη σε παραγωγή. Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (**International Energy Agency - IEA**) ώριμα πεδία χαρακτηρίζονται τα πεδία τα οποία έχουν παράγει ήδη παραπάνω από το 50% της συνολικής εκμεταλλεύσιμης ποσότητας και είναι ενεργά για πάνω από είκοσι πέντε χρόνια. Υπολογίζεται ότι το 70% των παγκόσμιων πηγών υδρογονανθράκων χαρακτηρίζονται ως ώριμα πεδία, ενώ με μια μόλις 1% επιπλέον ανάκτηση, από τα υπάρχοντα ενεργά πεδία μπορεί να αποδώσει ποσότητα ισοδύναμη με δύο χρόνια παγκόσμια παραγωγής. Επίσης σε κάθε ταμειυτήρα πετρελαίων το 60-70% της συνολικής ποσότητας τους, δεν μπορεί να παραχθεί αξιοποιώντας μόνο τις συμβατικές μεθόδους, για τον λόγο αυτό η ενίσχυση της ανάκτησης τους είναι ιδιαίτερα σημαντική, αν σκεφτεί κανείς και την παγκόσμια έλλειψη πηγών αργού πετρελαίου.

IOR/EOR TECHNOLOGIES ON WORLDWIDE
OIL PRODUCTION FOR THE NEXT 25 YEARS



Ωστόσο, στην παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρωνόμαστε στην εφαρμογή της **EOR** τεχνολογίας από μια φιλική προς το περιβάλλον σκοπιά. Στόχος της έρευνας μας είναι κυρίως η εξυγίανση του μέσου σε συνδυασμό με την ανάκτηση του χαμένου καύσιμου (JP-5) ώστε αυτό να μην αποτελέσει απώλεια και να είναι εφικτή η εκμετάλλευσή του. Συγκεκριμένα θα μελετηθεί πειραματικά η χρήση ενός βιολογικού επιφανειοδραστικού (bio-surfactant), του **GreenZyme®**.

2. GreenZyme®

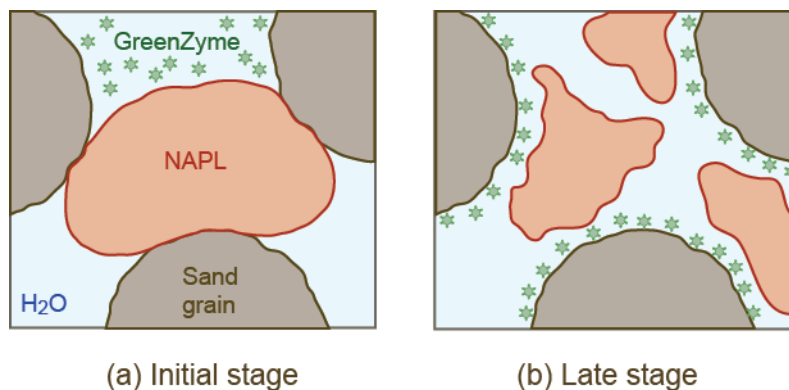
Η χρήση ενζύμων για την ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίων καθώς και των παραπροϊόντων του, αποτελεί μια νέα σχετικά ιδέα που έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κοινού. Σύμφωνα με το βιβλίο του Copeland (Enzymes: A Practical Introduction to Structure, Mechanism, and Data Analysis, 2nd Edition, Wiley, New York, 2000) τα ένζυμα γενικά είναι σφαιρικές πρωτεΐνες (γραμμικά πολυμερή αμινοξέων), οι οποίες συντίθενται από ζωντανά κύτταρα και λειτουργούν ως καταλύτες.

Στην παρούσα μελέτη για την εφαρμογή της EOR μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε το **GreenZyme®**, το οποίο είναι ένα ενζυμικό υγρό συμπύκνωμα, που διευκολύνει την πραγματοποίηση των βιολογικών αντιδράσεων που επηρεάζουν τις πολικές δυνάμεις. Παρασκευάζεται από την Apollo Separation Technologies Inc., στο Huston του Texas στις Η.Π.Α. από όπου και προμηθεύτηκε ως δωρεά στο εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος (TUCeeL).

Η διαδικασία παραγωγής του **GreenZyme®** περιλαμβάνει στάδια όπου γίνεται εμποτισμός του πλούσιου σε πρωτεΐνες προϊόντος, με ποσότητες DNA επιλεγμένων καλλιιεργειών μικροβίων. Στο τέλος της διαδικασίας σχεδόν όλα τα μικρόβια που «τρώνε» τα πετρελαιοειδή έχουν μετατραπεί πλέον σε ανενεργά το τελικό όμως προϊόν περιέχει ένζυμα που συνδέονται άμεσα με το DNA αυτών των μικροβίων. Συνοψίζοντας το **GreenZyme®** δεν είναι μια χημική ουσία αλλά είναι ένας υδατοδιαλυτός, βιοαποικοδομήσιμος, βασισμένος σε DNA πρωτεϊνών, μη-ζωντανός ενζυμικός καταλύτης. Κατά την εφαρμογή του σε έναν ταμιευτήρα πετρελαίου αυξάνει την παραγωγή ενώ ταυτόχρονα εντείνει τον κύκλο ζωής των πεδίων υδρογονανθράκων.

Σύμφωνα με την παρασκευάστρια εταιρία Apollo, το **GreenZyme®** είναι ένα ημι-διαυγές κίτρινο υγρό με οσμή παρόμοια με αυτήν της ζύμωσης. Είναι πλήρως διαλυτό στο νερό, με ειδικό βάρος την μονάδα. Ακόμα, είναι μη εύφλεκτο, ακίνδυνο, φιλικό προς το περιβάλλον με μοναδικές δυνατότητες καταλύσεως των υδρογονανθράκων και αποσύνδεσής τους από τις στερεές επιφάνειες. Πιο συγκεκριμένα ένα διάλυμα νερού με το προϊόν αυτό μειώνει σταδιακά την επιφανειακή τάση μεταξύ των NAPLs και των στερεών, κάτι που με την σειρά του αυξάνει την

υδατο-διαβρεξιμότητα και επιτρέπει στα προηγουμένως παγιδευμένα NAPL γάγγλια να μεταφερθούν παράλληλα με την κατεύθυνση της ροής. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι το **GreenZyme®** δρα ως καταλύτης οπότε δεν καταναλώνεται κατά την διαδικασία απελευθέρωσης των NAPLs και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Τα ένζυμα δηλαδή, παραμένουν είτε προσκολλημένα στις στερεές επιφάνειες είτε διαλυμένα στην υδατική φάση.



*Εικόνα 3.2 Δράση του **GreenZyme®** σε πορώδες μέσο ρυπασμένο με *Napl*/ Kousis, V.S., and C.V. Chrysikopoulos, EGU 2018-9398*

Πρέπει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με την **Khusainova (2015)** και τον **Patel (2015)** η τεχνολογία του **GreenZyme®** έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές της **Enhanced Oil Recovery (EEOR)** σε όλο τον κόσμο, αφού είναι αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον. Τέλος από όσο γνωρίζουμε, δεν έχει ερευνηθεί μέχρι τώρα η χρήση των αδρανών ενζύμων για την αποκατάσταση πορωδών μέσων που έχουν ρυπανθεί με καύσιμο JP-5.

WHO IS USING GreenZyme®?



*Εικόνα 3.3 Χώρες όπου χρησιμοποιείται το **GreenZyme®** / greenzyme.btprocessing.com*

Επίσης, όσον αφορά τα θέματα ασφάλειας, το **GreenZyme®** είναι απόλυτα ασφαλές υπό κανονικές εφαρμογές, τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον άνθρωπο. Όλα τα διαλύματα του **GreenZyme®** είναι σε ουδέτερα PH (5-7), μη παθογόνα, βιοδιασπώμενα και φιλικά προς το περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

1. Γενικά

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά ο σχεδιασμός, η προετοιμασία της πειραματικής διάταξης, καθώς και ο τεχνικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Σκοπός της συγκεκριμένης έρευνας δεν είναι η διεξαγωγή ενός μόνο πειράματος μεταφοράς μάζας αλλά η καθιέρωση μιας μεθόδου για τον ακριβή υπολογισμό της πειραματικής μεταφοράς και ανάκτησης υδρογονανθράκων σε πορώδη μέσα.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζεται ο τεχνικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε και περιγράφεται αναλυτικά το κάθε βήμα της πειραματικής διαδικασίας για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

2. Τεχνικός εξοπλισμός

Ο συγκεκριμένος τεχνικός εξοπλισμός επιλέχθηκε ως ο καταλληλότερος για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων πειραμάτων. Μετά από βιβλιογραφική ανασκόπηση που έγινε σε προηγούμενες δημοσιευμένες αναφορές τα κριτήρια της επιλογής του απαρτίζονταν από οικονομικούς παράγοντες, από την απλότητα στην χρήση και στην συντήρηση αλλά και από την αναμενόμενη αποτελεσματικότητα.

Έτσι για την πραγματοποίησή των πειραμάτων μεταφοράς επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε μια γυάλινη στήλη τύπου Chromaflex διαστάσεων 30cm μήκους, 2.5cm εσωτερικής διαμέτρου και κενού βάρους ~307gr. Η στήλη σε απόσταση 4cm τόσο από την αρχή της όσο και από το τέλος της έχει δύο λεπτές οπές για την διευκόλυνση της εισαγωγής ουσιών αλλά και της συλλογής δειγμάτων προς χημική ανάλυση. Η είσοδος και η έξοδος σφραγίζονται με δύο λεπτές σίτες και πάνω σε αυτές βιδώνουν δύο πλαστικά καπάκια. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η μόνωση του μέσου με τις μόνες οδούς προς μέσα/έξω τα δύο πολύ λεπτά σωληνάκια από όπου διέρχεται το πληρωτικό υλικό. Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη στήλη αποτελεί καθιερωμένη ειδική πειραματική διάταξη τόσο ως προς τον σχεδιασμό της όσο και ως προς την κατασκευή της καθώς σχεδιάστηκε από τον J.Mathew Thomas (2010) και κατασκευάστηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής.

Για την δημιουργία ομοιόμορφης ροής χρησιμοποιήθηκε η περισταλτική αντλία Masterflex L/S Cole-Palmer. Οι συνθήκες ροής αποιονισμένου νερού και ενζύμου ήταν σταθερές για όλα τα πειράματα, με την παροχή να ισούται με 1ml/min. Προκειμένου να είμαστε σίγουροι για την παροχή πραγματοποιούνταν στην αρχή κάθε πειράματος μια μέτρηση όπου γεμίζονταν μια κωνική

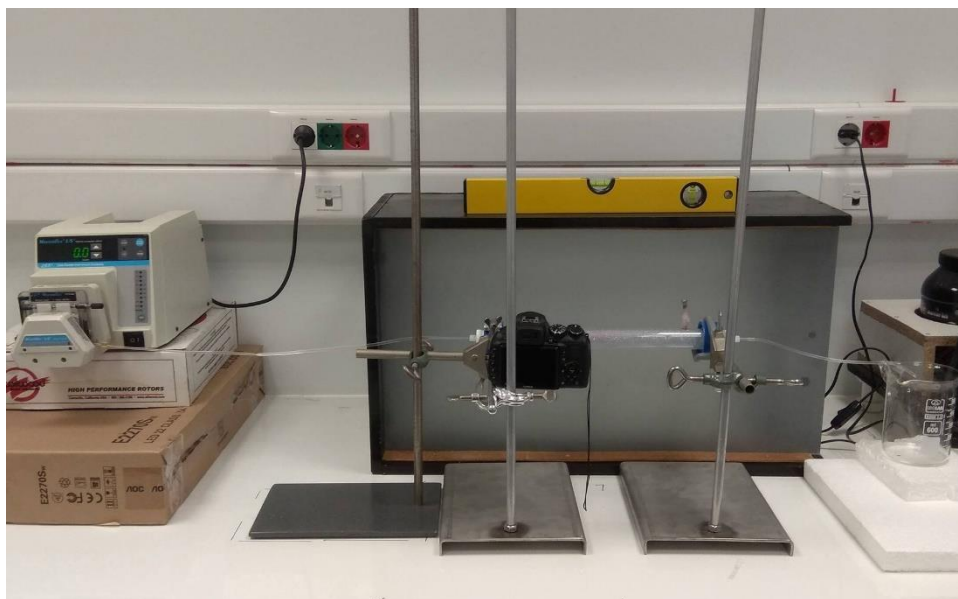
φιάλη των 10ml και ταυτόχρονα μετριόταν ο χρόνος γεμίσματος. Με μια απλή αναγωγή, υπολογιζόταν η ροή.

Για την απόκτηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η φωτογραφική μηχανή τύπου **DSLR** και μοντέλου **Fujifilm HS20**. Η κάμερα τοποθετήθηκε σε σταθερή θέση χάρη σε μια βάση στήριξης, σε πολύ κοντινή απόσταση από το σύστημα και σε κάθετη θέση από αυτό.

Προκειμένου η διάταξη να φωτιστεί κατασκευάστηκε ένα ξύλινο κουτί μέσα στο οποίο τοποθετήθηκαν τέσσερις λάμπες φθορίου. Το παραγόμενο φως διερχόταν πρώτα μέσα από αμμοβολημένο υαλοπίνακα προκειμένου να επιτευχθεί ομοιόμορφη διάχυση του.

Τέλος τα αναλώσιμα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η κόκκινη βαφή Red Oil O για το καύσιμο, η οποία προμηθεύτηκε από την εταιρία Sigma Aldrich, σύριγγες των 2ml και λεπτά σωληνάκια ορού που προμηθεύτηκαν από γειτονικό φαρμακείο. Κωνικές φιάλες των 10,250,500 και 1000ml οι οποίες γεμιζόταν με τα αρχικά διαλύματα απιονισμένου νερού, διαλύματα ενζύμων αλλά και με τις εκροές των πειραμάτων.

Η συνολική πειραματική διάταξη στηρίχθηκε πάνω σε εργαστηριακό πάγκο σε μια από τις αίθουσες του Εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όμοιες συνθήκες. Συγκεκριμένα ο φωτισμός προερχόταν μόνο από τις λάμπες φθορίου του ξύλινου κουτιού, η θερμοκρασία της αίθουσας ρυθμιζόταν στους $\sim 22^{\circ}\text{C}$. Στην εικόνα 4.3 παρουσιάζεται μιας φωτογραφία της συνολικής πειραματικής διάταξης.



Εικόνα 4.1 Πειραματική Διάταξη| Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος

3. Προετοιμασία Πειραμάτων

Με στόχο τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα και να μην επηρεαστούν από εξωτερικούς παράγοντες πριν από κάθε πείραμα πραγματοποιούνταν μια προετοιμασία. Αρχικά τα γυάλινα σφαιρίδια πλενόntonταν σύμφωνα με την διαδικασία που πρότειναν οι **Syngouna and Crysikopoulos (2013)**. Πρώτο βήμα είναι η βύθιση σε διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) συγκέντρωσης 0.1M (70%) και ανακίνηση πάνω σε βάση ανάδευσης για τρεις ώρες με στόχο την αφαίρεση των επιφανειακών ρύπων. Στην συνέχεια το ξέπλυμα με απιονισμένο νερό περίπου πέντε φορές για είκοσι λεπτά κάθε φορά πάλι σε ταυτόχρονη ανακίνηση πάνω σε βάση ανάδευσης. Μετά το πλύσιμο με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0.1M πάλι για τρεις ώρες και ακολούθως ξέπλυμα με απιονισμένο νερό με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Τέλος η τοποθέτηση σε φούρνο ξήρανσης περίπου στους 80°C για είκοσι τέσσερις ώρες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία.

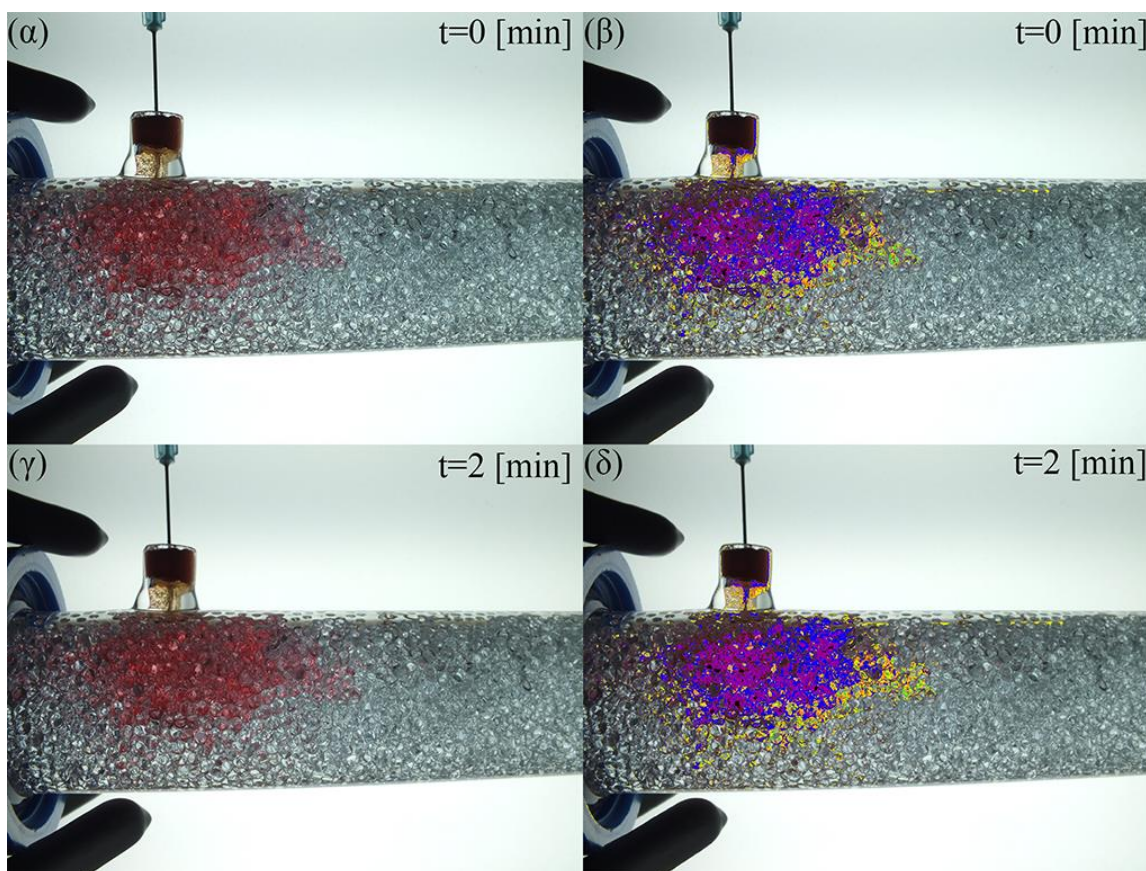
Επόμενο μέλημα μας είναι ο πλήρης κορεσμός της στήλης. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, η στήλη αρχικά τοποθετούνταν σε κάθετη κατακόρυφη θέση με την βοήθεια δύο λαβίδων σφίξης. Συνδεόταν με την περισταλτική αντλία και ξεκίναγε ο κορεσμός της. Με αυτήν την μέθοδο όλος ο εγκλωβισμένος αέρας οδηγούταν προς την έξοδο. Όταν η στήλη ήταν πλήρως κορεσμένη μετέβαινε στην οριζόντια θέση και ήταν έτοιμη για την πραγματοποίηση του πειράματος.

4. Πειραματική διαδικασία και επεξεργασία αποτελεσμάτων

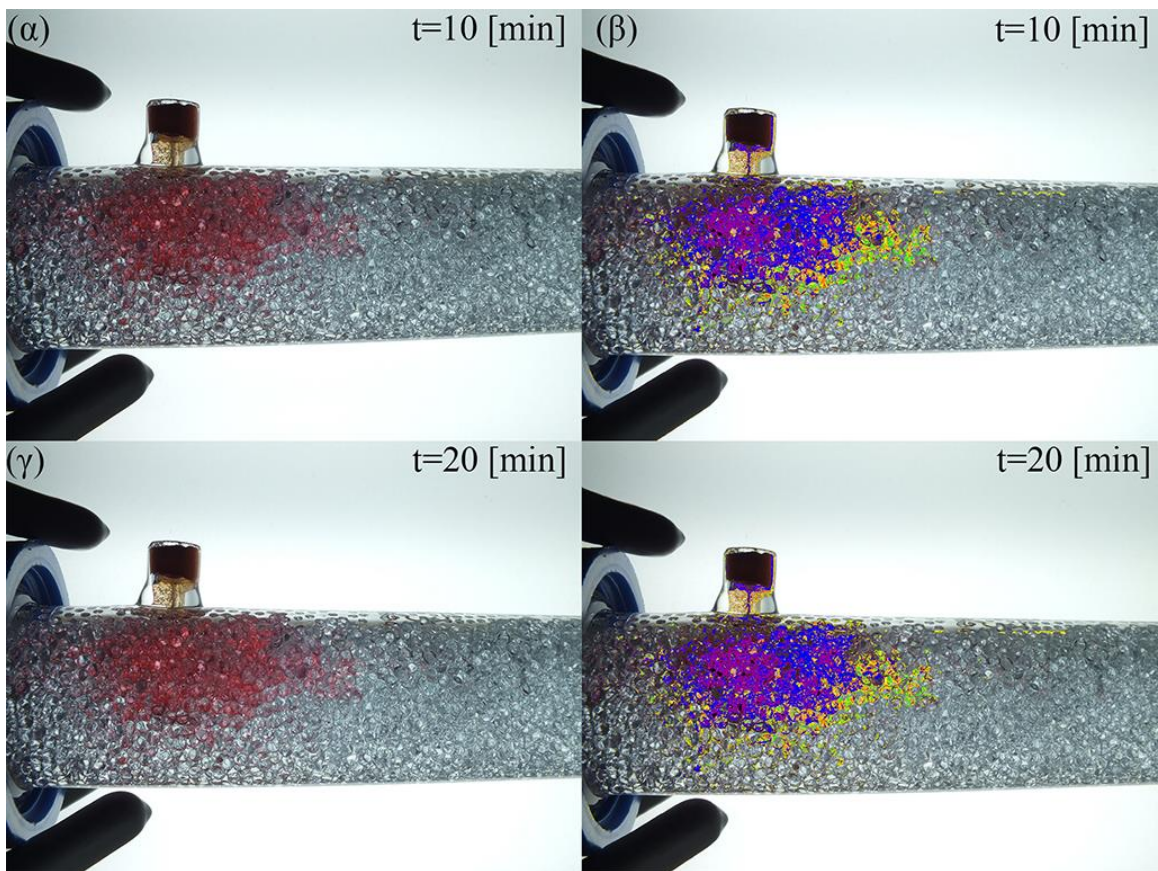
Έχοντας ολοκληρώσει την προετοιμασία του εκάστοτε πειράματος η διάταξη είναι έτοιμη για την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Συνολικά έγιναν πέντε διαφορετικά πειράματα. Στο πρώτο πείραμα μελετήθηκε η μεταφορά μιας ποσότητας καυσίμου JP-5 με μόνη επίδραση την ροή του νερού για συνολικό διάστημα είκοσι τεσσάρων ωρών. Το δεύτερο, το τρίτο και το τέταρτο πείραμα επαναλήφθηκαν ακριβώς όπως το πρώτο, με διαφορά ότι η ροή του απιονισμένου νερού κάποια χρονική στιγμή αντικαταστάθηκε από ποσότητες διαλύματος **GreenZyme®** με διαφορετική χρήση και μεθοδολογία κάθε φορά. Τέλος στο τελευταίο πείραμα δοκιμάστηκε η χρήση ενός διαλύματος χημικού επιφανειοδραστικού του δωδεκυλοθειικού νατρίου (**sodium dodecyl sulfate ή SDS**) πάντοτε κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τα προηγούμενα πειράματα, με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες. Στόχος της δοκιμής του SDS ήταν η σύγκριση μια καθιερωμένης χημικής μεθόδου εξυγίανσης με αυτήν της οικολογικής-βιολογικής.

Πείραμα 1^ο

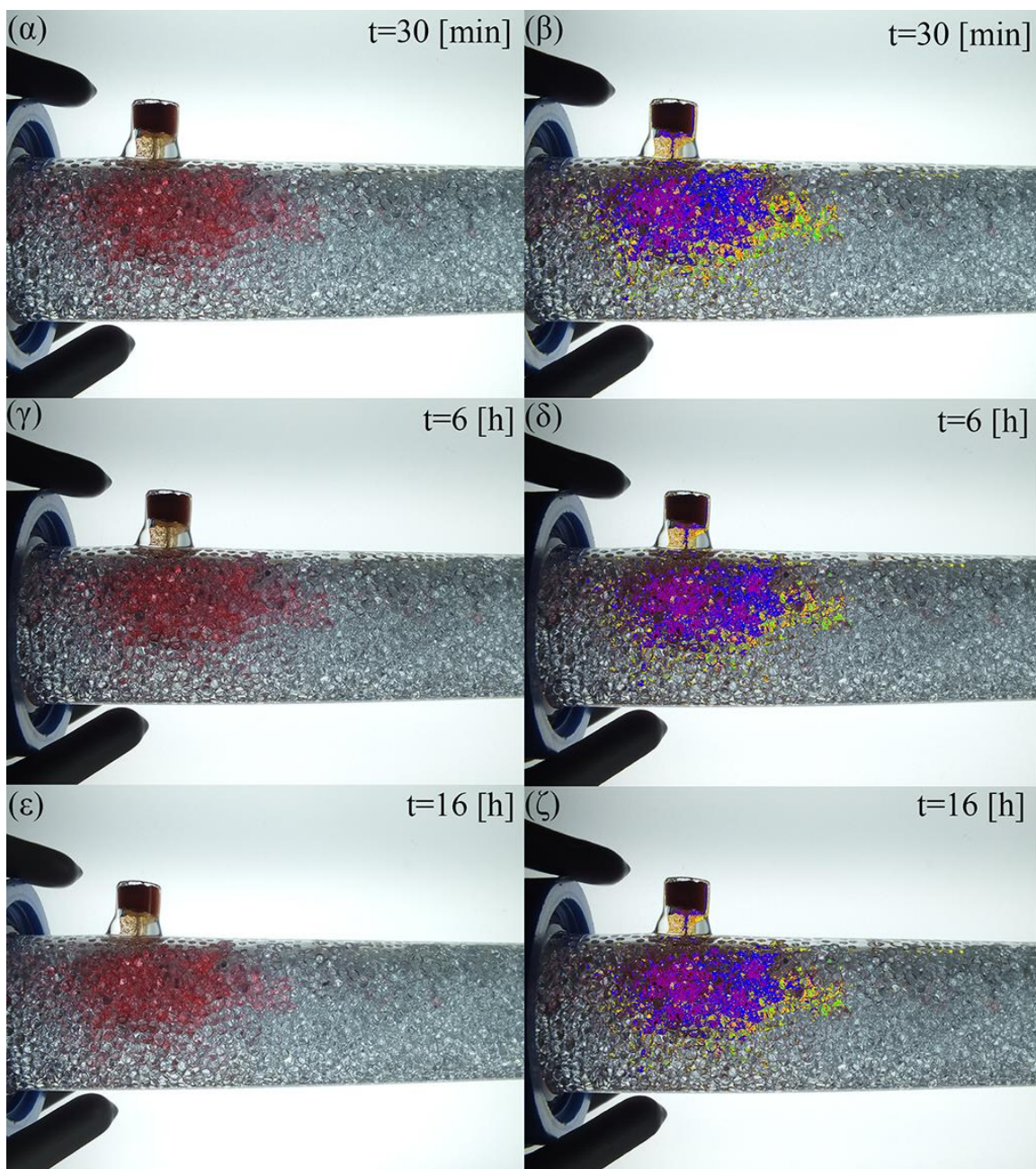
Στόχος του πρώτου πειράματος ήταν ο καθορισμός της τύχης μιας ποσότητας καυσίμου JP-5 κατά την εισροή του σε ένα κορεσμένο πορώδες μέσο. Συγκεκριμένα με μια φαρμακευτική σύριγγα των 2ml εισήγαμε ακριβώς τόση ποσότητα βαμμένου Napl και μελετήσαμε λεπτομερώς την κίνηση του για τις πρώτες είκοσι τέσσερις ώρες. Στις φωτογραφίες που ακολουθούν παρουσιάζεται η κίνηση του ρύπου για κάποιες από τις αναφερόμενες χρονικές στιγμές, ενώ δίπλα ακριβώς βρίσκονται οι επεξεργασμένες φωτογραφίες όπου παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων του Napl εντός της πειραματικής γυάλινης στήλης με την μέθοδο που αναλύθηκε σε προηγούμενη παράγραφο.



Εικόνα 4.2 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 0$ [min], (γ) $t = 2$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t = 0$ [min], (δ) $t = 2$ [min]



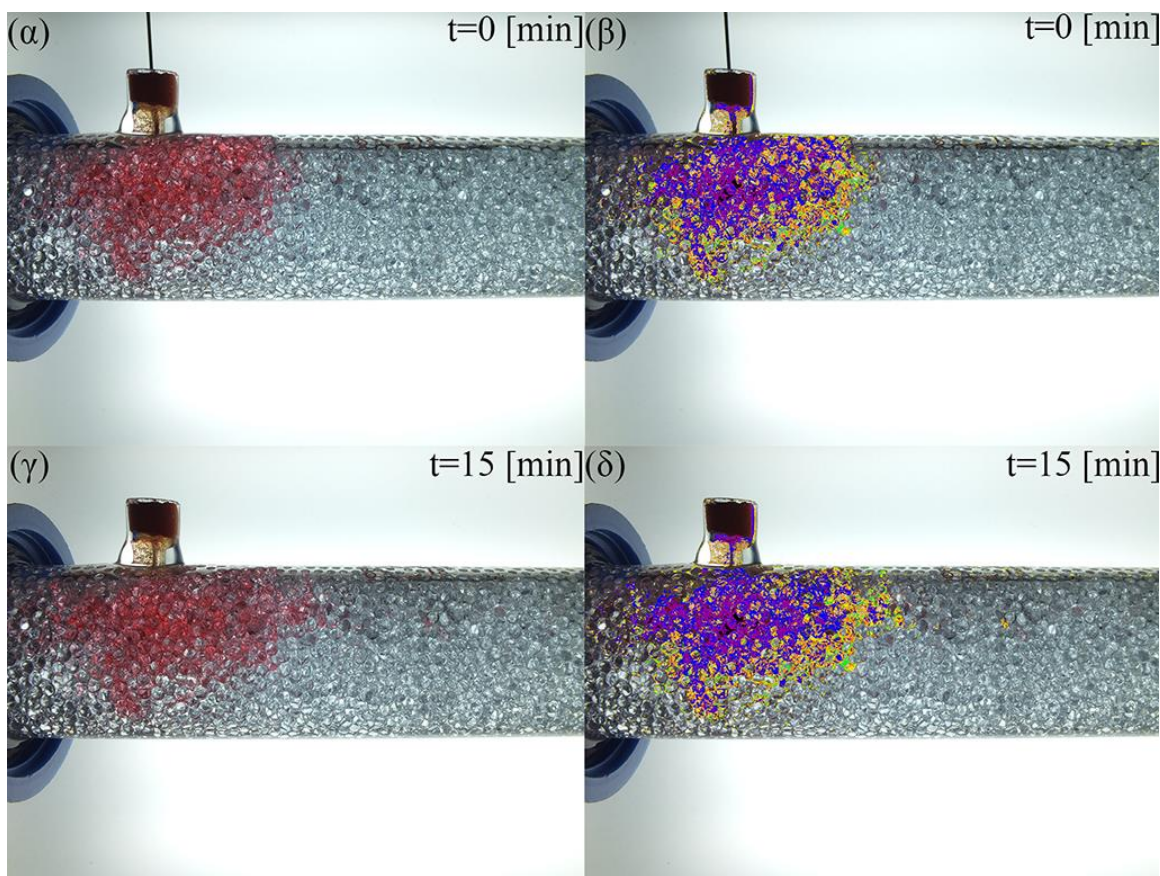
Εικόνα 4.3 Κατανομή του *Napl* για τις χρονικές στιγμές (α) $t= 10$ [min], (γ) $t= 20$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t= 10$ [min], (δ) $t= 20$ [min]



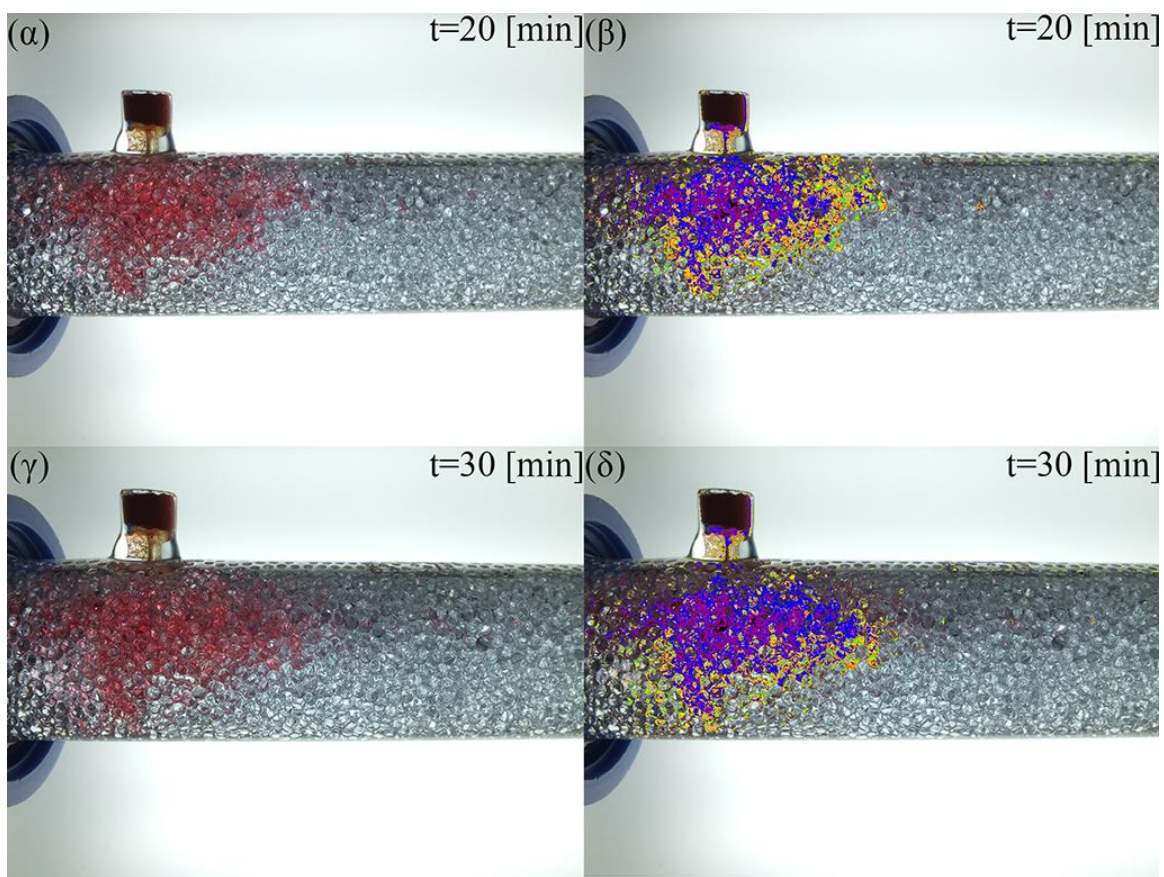
Εικόνα 4.4 Κατανομή του *Napl* για τις χρονικές στιγμές (α) $t= 30$ [min], (γ) $t= 6$ [h], (ε) $t=16$ [h] και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t= 30$ [min], (δ) $t= 6$ [h], (ζ) $t=16$ [h]

Πείραμα 2^ο

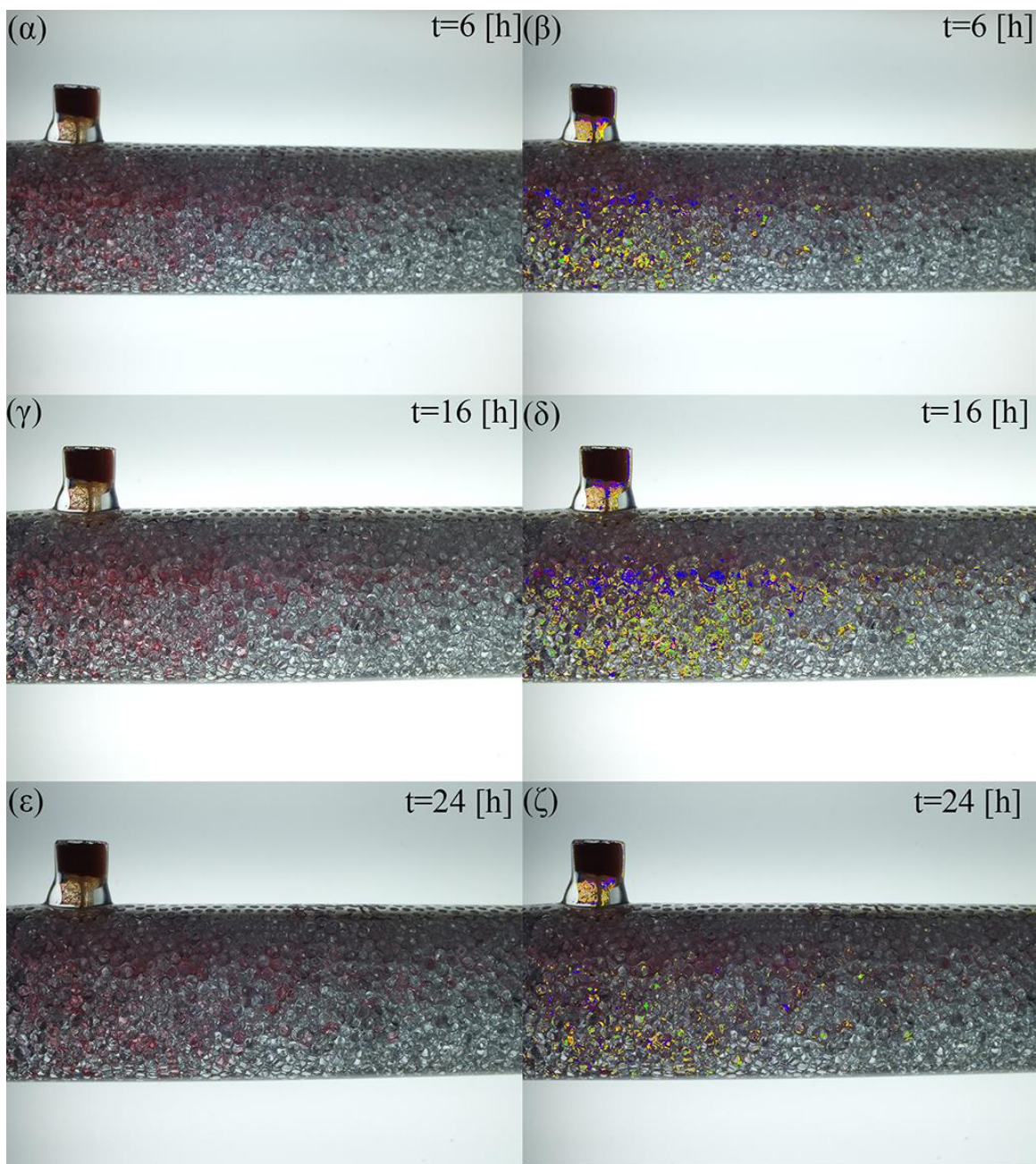
Το δεύτερο πείραμα αποτελεί μια επέκταση του πρώτου. Έχοντας ως δεδομένο ότι η ποσότητα JP-5 η οποία εισάγεται ακινητοποιείται μέσα στο πορώδες μέσο, επαναλάβουμε ακριβώς την ίδια διαδικασία με το πρώτο πείραμα μόνο που μετά το πέρας των είκοσι τεσσάρων ωρών, σταμάτησε η ροή του απιονισμένου νερού και ξεκίνησε η ροή του διαλύματος **GreenZyme®** συγκέντρωσης 5% η οποία διατηρήθηκε για ακόμα είκοσι τέσσερις ώρες. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένες από τις φωτογραφίες του δεύτερου πειράματος. Αρχικά, εμφανίζεται η κατανομή του στάσιμου ρύπου και η κατανομή των συγκεντρώσεων του και στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα μετά την επίδραση του διαλύματος **GreenZyme®**.



Εικόνα 4.5 Κατανομή του NAPL για τις χρονικές στιγμές (α) $t = 0$ [min], (γ) $t = 15$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t = 0$ [min], (δ) $t = 15$ [min]



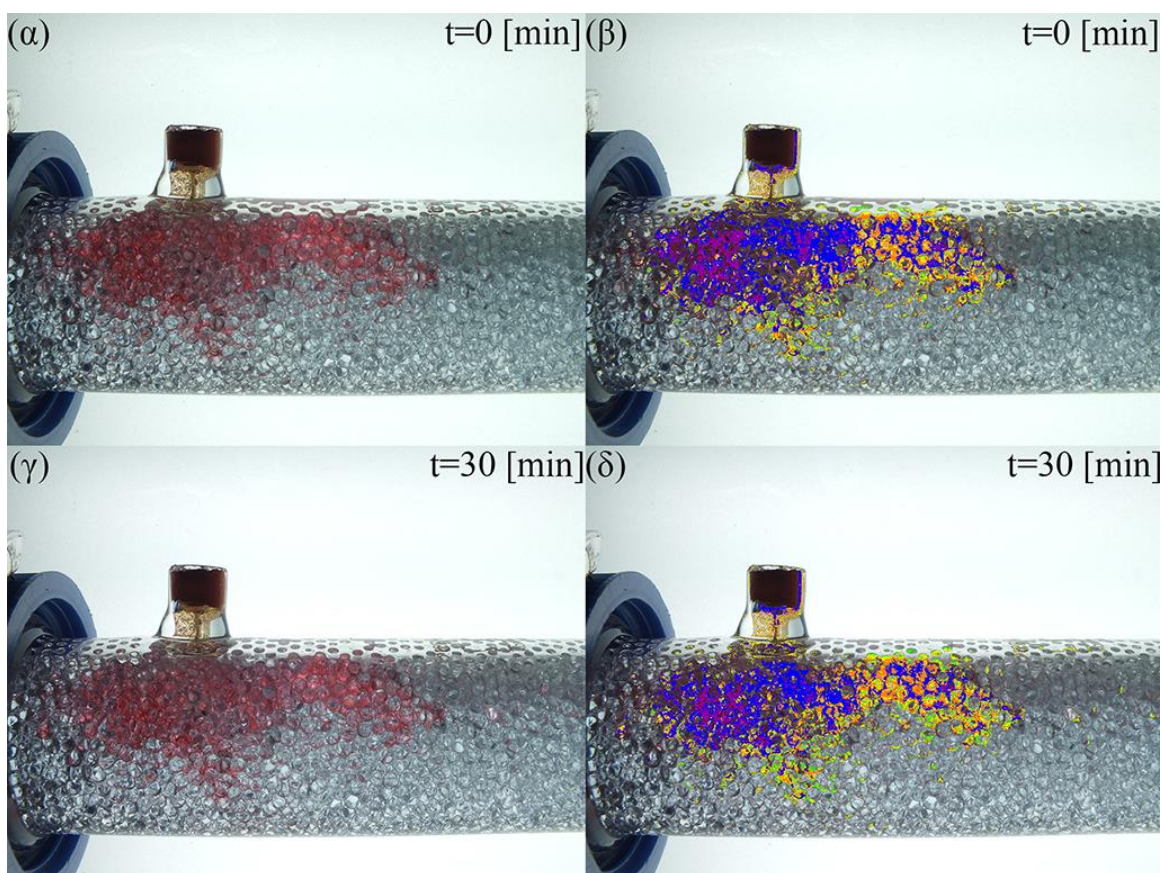
Εικόνα 4.6 Κατανομή του *Napl* για τις χρονικές στιγμές (α) $t=20$ [min], (γ) $t=30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=20$ [min], (δ) $t=30$ [min]



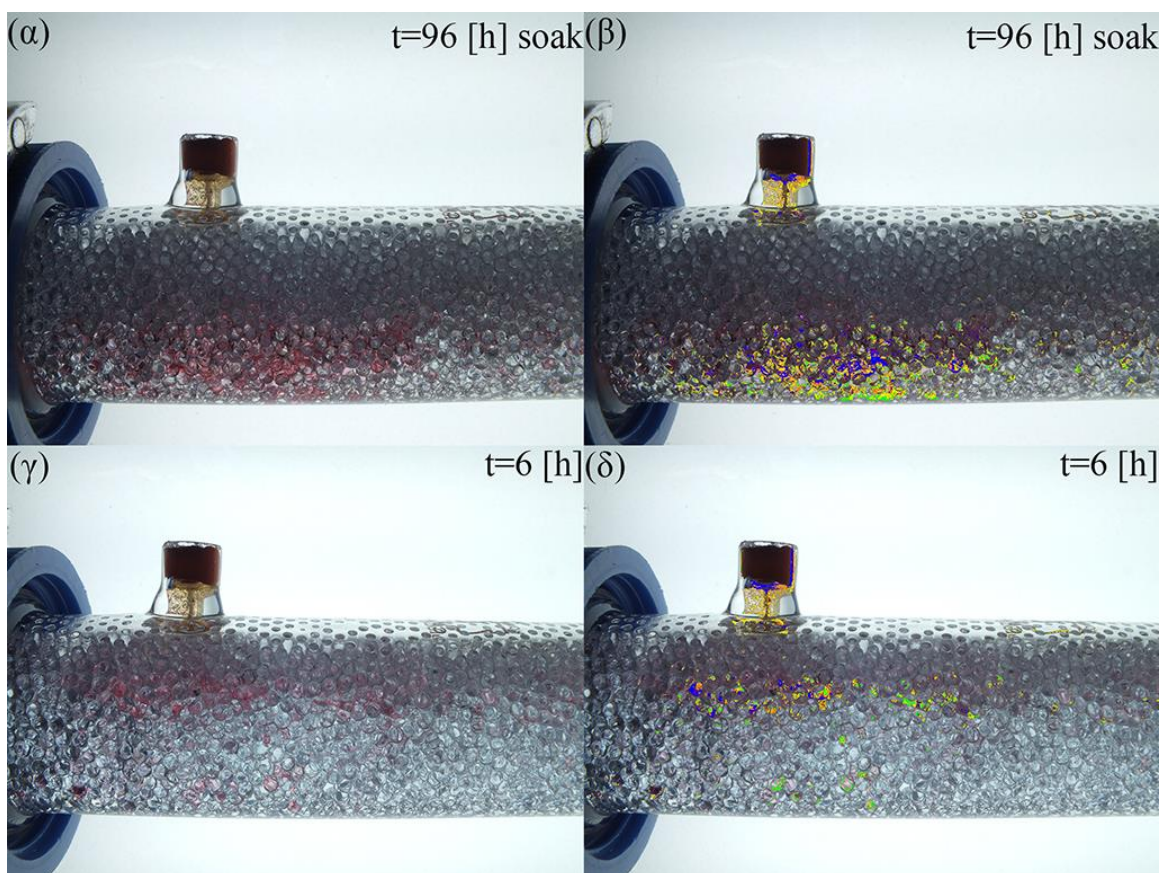
Εικόνα 4.7 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t=6$ [h], (β) $t=16$ [h], (γ) $t=24$ [h] μετά την επίδραση GreenZyme® και κατανομή των συγκεντρώσεων για τις χρονικές στιγμές (δ) $t=6$ [h], (ε) $t=16$ [h], (ζ) $t=24$ [h]

Πείραμα 3^ο

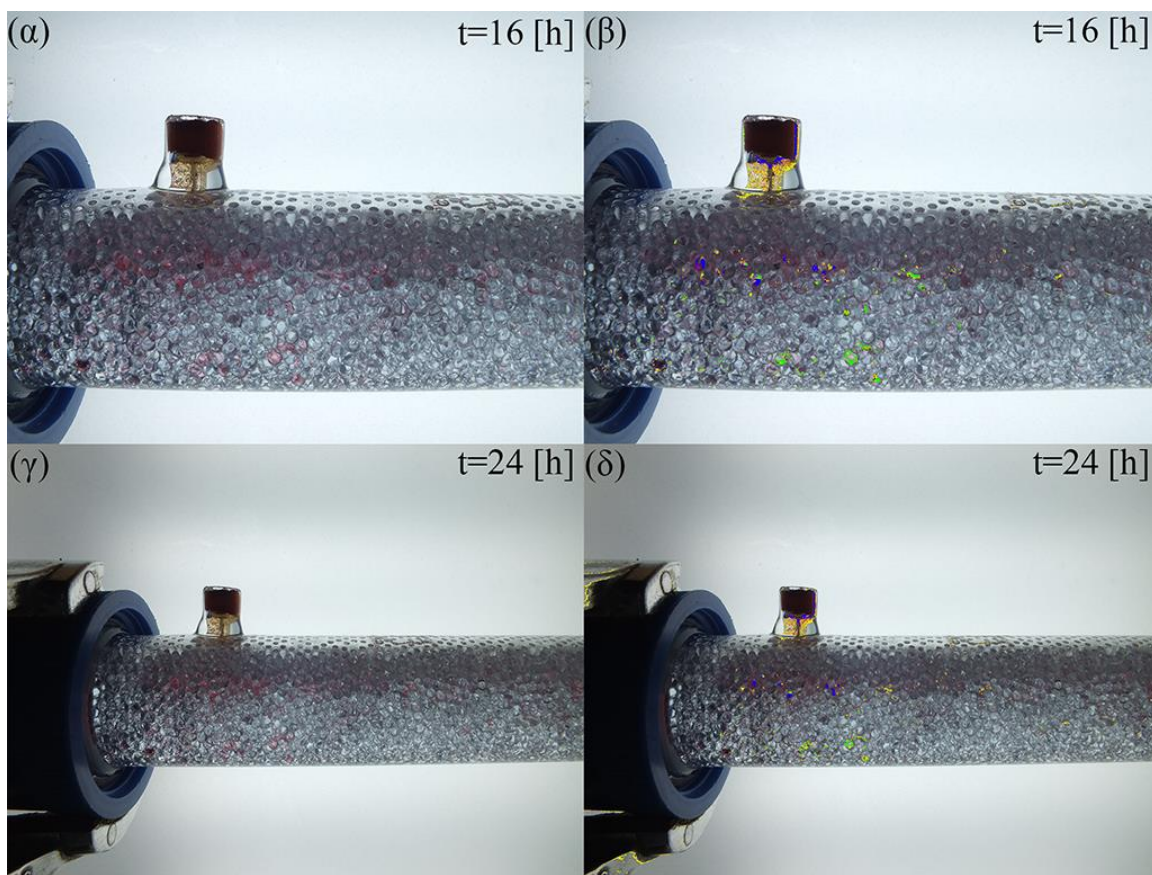
Το τρίτο πείραμα πραγματοποιήθηκε επαναλαμβάνοντας ακριβώς τα ίδια αρχικά βήματα με το αμέσως προηγούμενο. Η ειδοποιός διαφορά βρίσκεται στην εφαρμογή του **GreenZyme®**. Αρχικά, δεν θεωρήθηκε σκόπιμη η παρατήρηση της μεταφοράς του ρύπου για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οπότε, μετά το πέρας των τριάντα λεπτών εισήχθησαν 10ml διαλύματος **GreenZyme®** συγκέντρωσης 30% ($V=3\text{ml}$) και αφέθηκαν να αντιδράσουν εντός της στήλης για 48 ώρες. Ύστερα, εισήχθησαν ακόμα 10ml όμοιας σύστασης διαλύματος και αφέθηκαν να αντιδράσουν για ακόμα 48 ώρες. Μετά την πάροδο των τεσσάρων αυτών ημερών ξεκίνησε η ροή απιονισμένου νερού σε παροχή 1ml/min (ίδια με την αρχική). Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες του πειράματος καθώς και οι αντίστοιχες επεξεργασμένες φωτογραφίες.



Εικόνα 4.8 Κατανομή του *Napl* για τις χρονικές στιγμές (α) $t=0$ [min], (γ) $t=30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=0$ [min], (δ) $t=30$ [min]



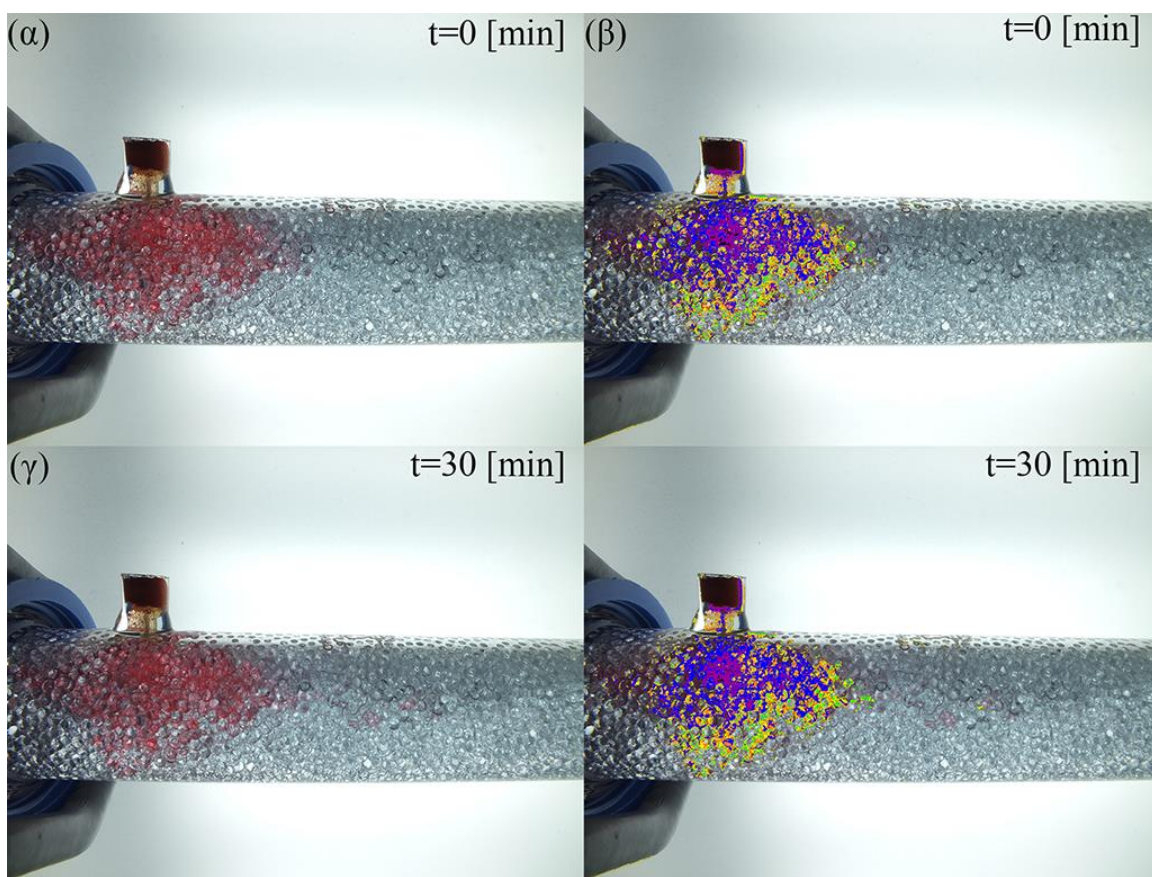
Εικόνα 4.9 (α) Κατανομή Napl μετά από 96 ώρες εφαρμογής *GreenZyme®* (β) Κατανομή συγκεντρώσεων Napl (γ) Κατανομή του Napl μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο νερό σε $t=6$ [h] και (δ) κατανομή των συγκεντρώσεων σε $t=6$ [h]



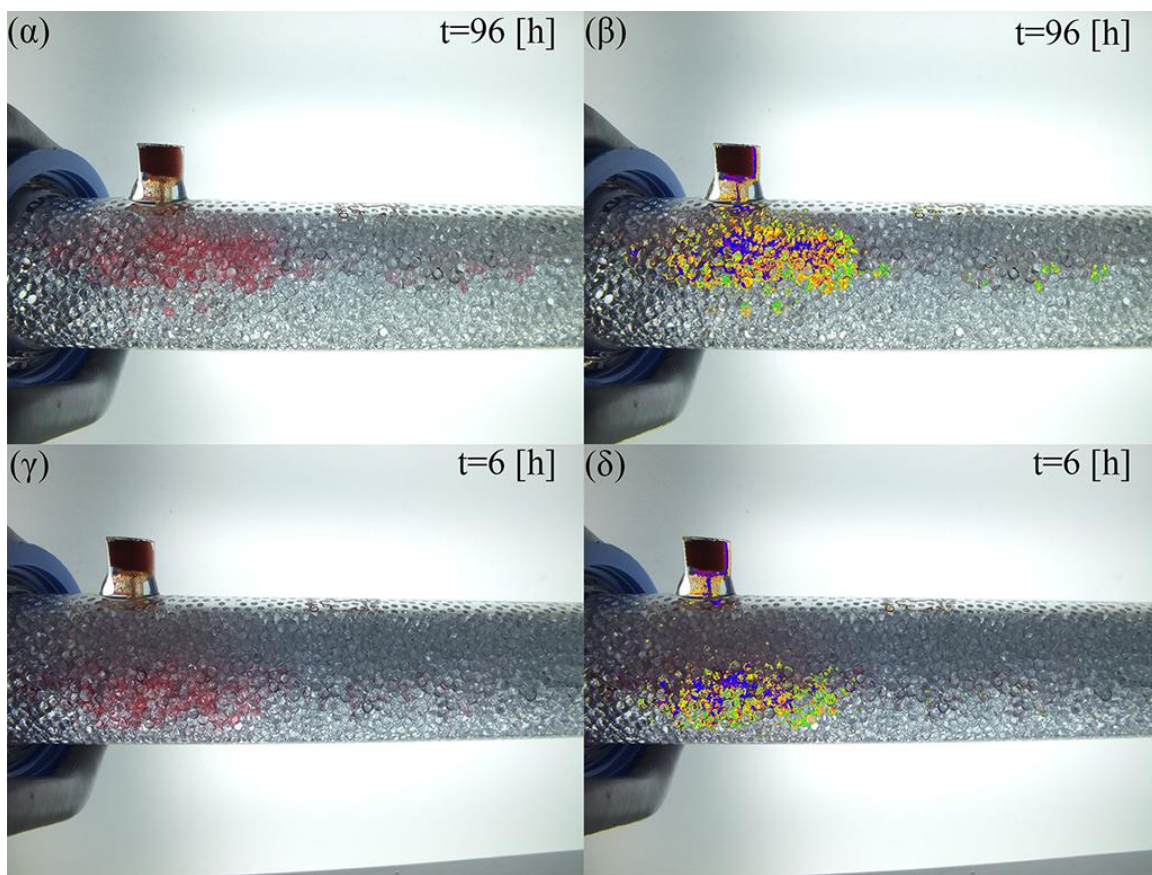
Εικόνα 4.10 (α) Κατανομή του NaCl μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο νερό σε $t= 16$ [hours] και σε (γ) $t= 24$ [hours] και (β) κατανομή των συγκεντρώσεων σε $t= 16$ [hours] και σε (δ) $t= 24$ [hours]

Πείραμα 4^ο

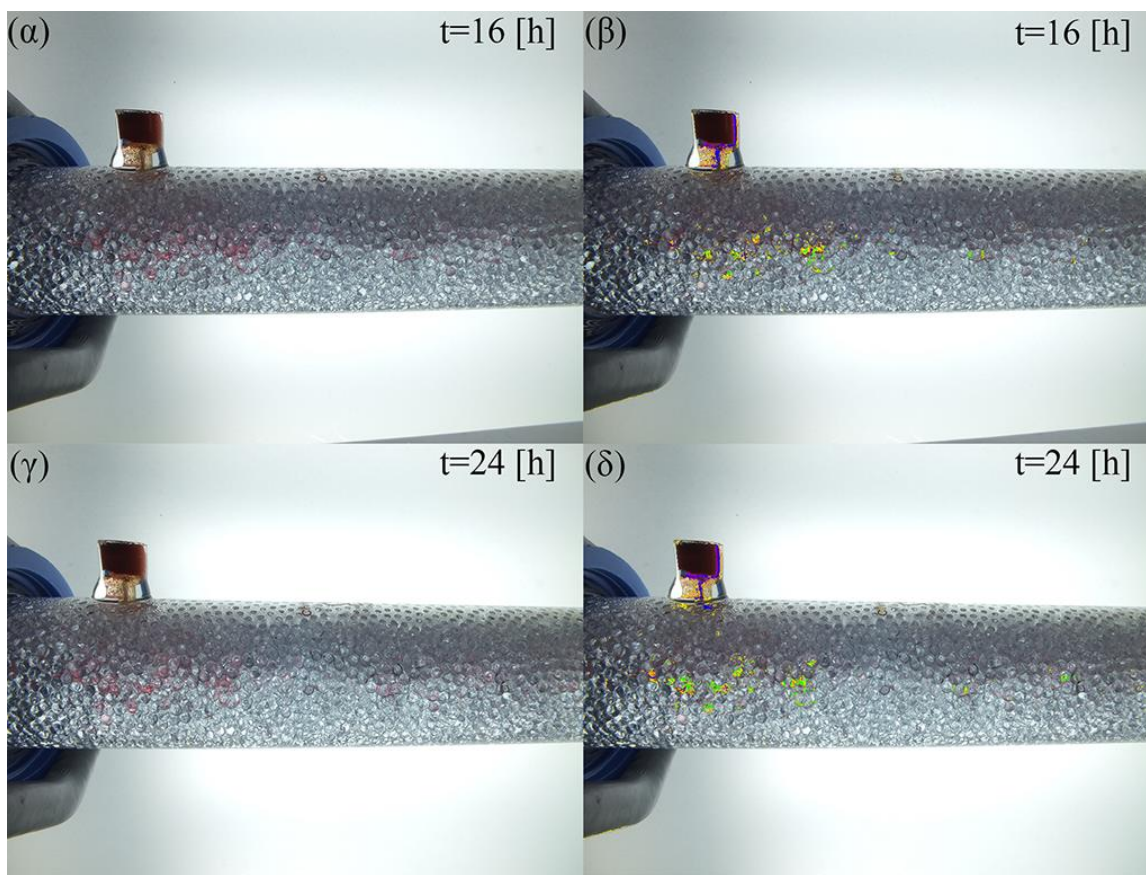
Καθώς το τρίτο πείραμα της διαδικασίας θεωρήθηκε ιδιαίτερα επιτυχές, επόμενο βήμα αποτέλεσε η επανάληψη του με προσθήκη την επίδραση της θερμότητας. Συγκεκριμένα επαναλήφθηκαν ακριβώς τα ίδια βήματα, όμως το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε, θερμάνθηκε και διατηρήθηκε στους 60°C για όλη την πειραματική διαδικασία. Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες του τέταρτου πειράματος καθώς και οι αντίστοιχες επεξεργασμένες φωτογραφίες.



Εικόνα 4.11 Κατανομή του *Napl* για τις χρονικές στιγμές (α) $t=0$ [min], (γ) $t=30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=0$ [min], (δ) $t=30$ [min]



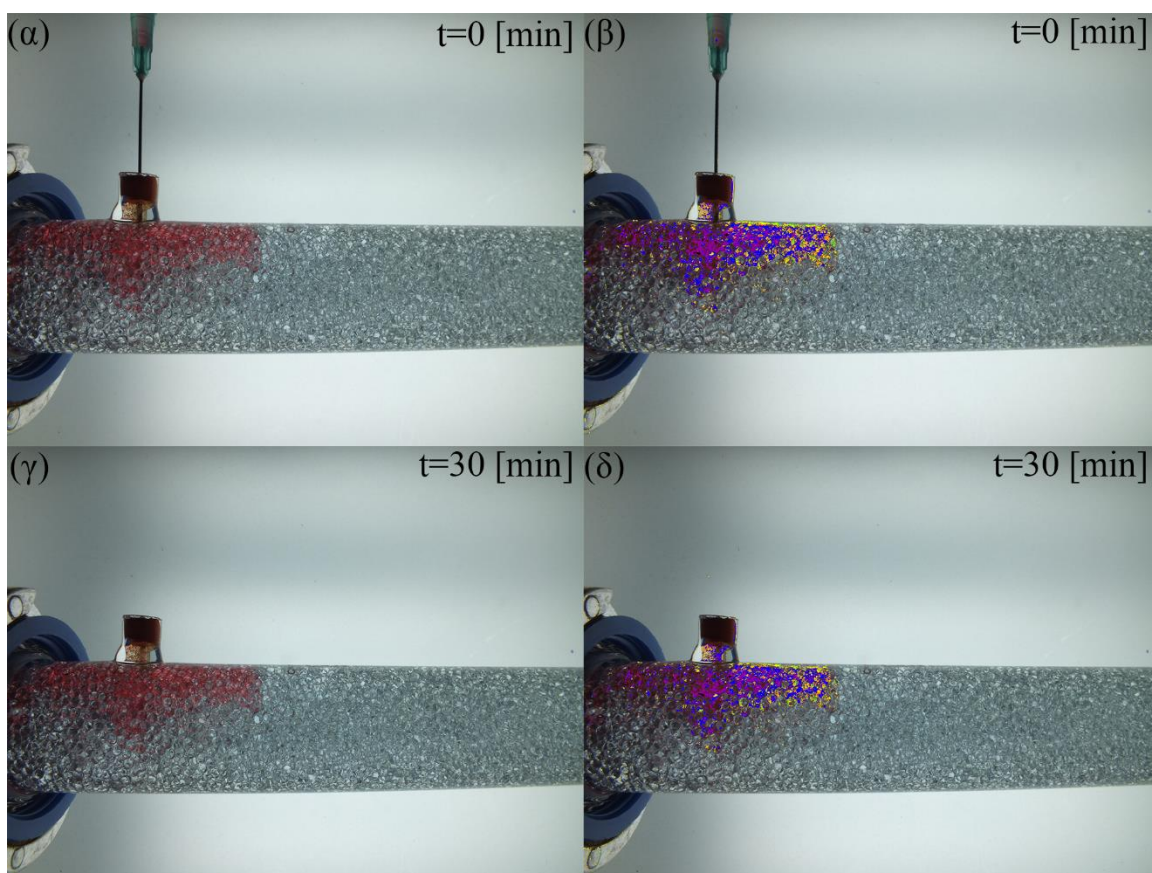
Εικόνα 4.12 (α) Κατανομή Napl μετά από 96 ώρες εφαρμογής *GreenZyme*® (β) Κατανομή συγκεντρώσεων Napl (γ) Κατανομή του Napl μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο θερμό νερό σε $t=6$ [h] και (δ) κατανομή των συγκεντρώσεων σε $t=6$ [h]



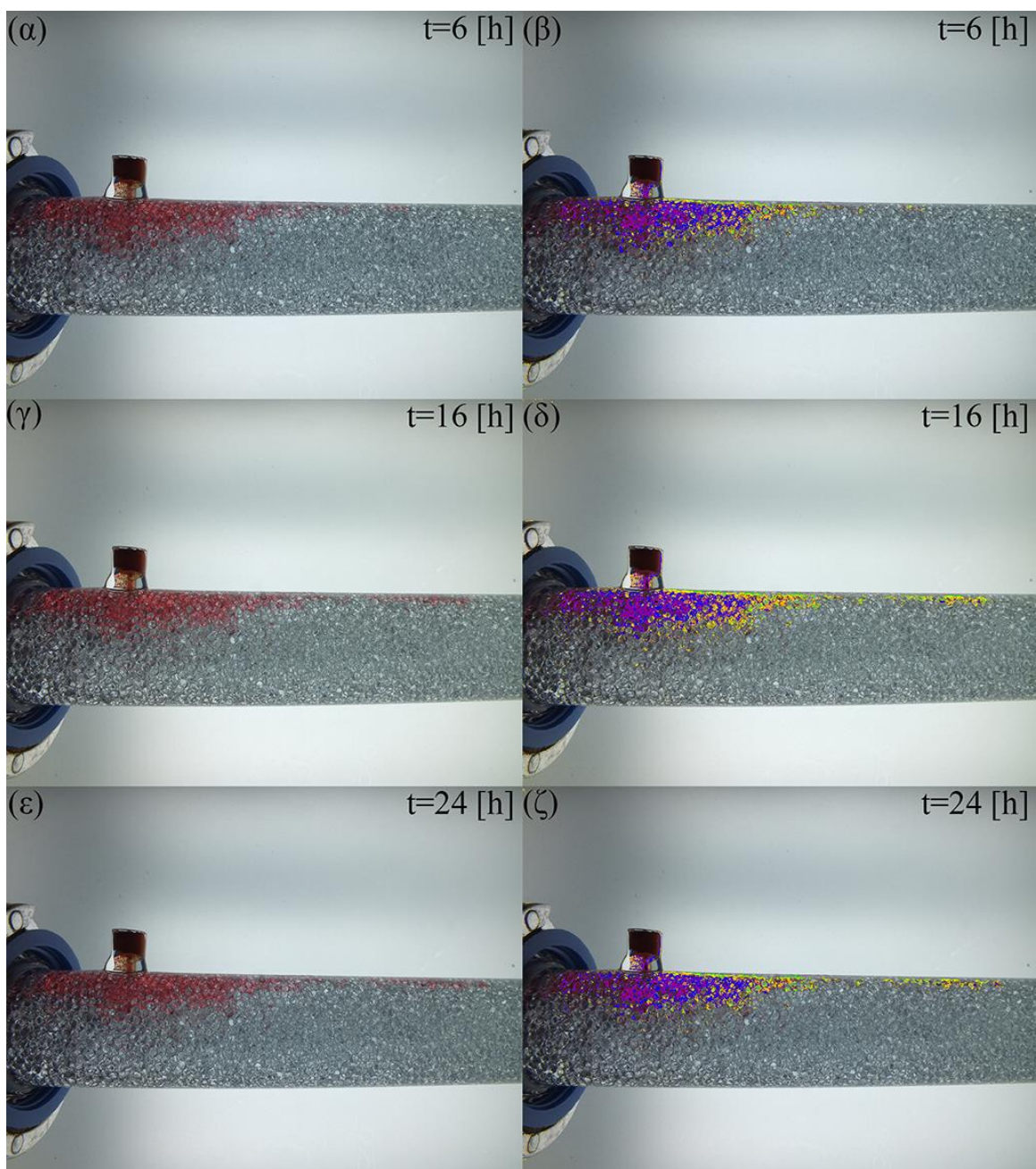
Εικόνα 4.13 (α) Κατανομή του NAPL μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο θερμό νερό σε $t= 16$ [hours] και σε (γ) $t= 24$ [hours] και (β) κατανομή των συγκεντρώσεων σε $t= 16$ [hours] και σε (δ) $t= 24$ [hours]

Πείραμα 5^ο

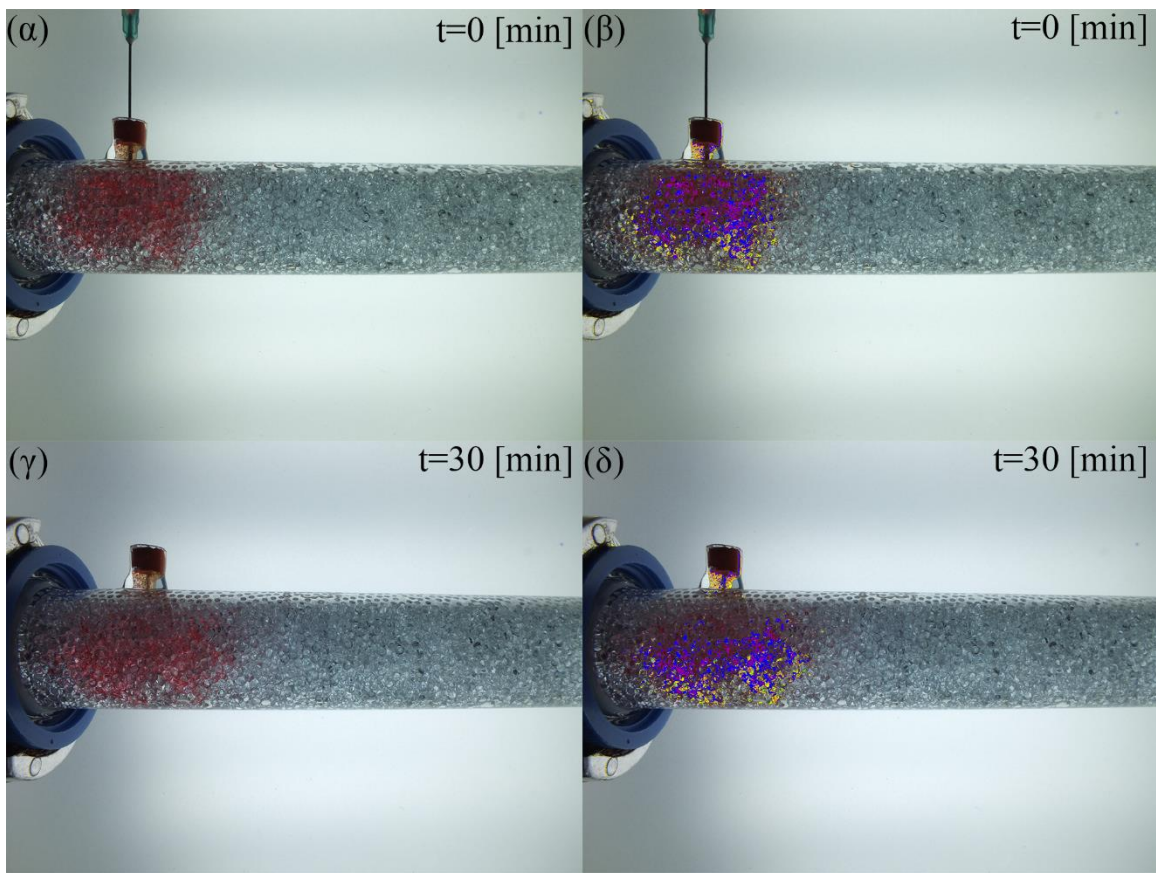
Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο βιβλιογραφικά τα χημικά επιφανειοδραστικά αξιοποιούνται συχνά ως απορρυπαντικά σε διεργασίες αποκατάστασης ρυπασμένων υδροφορέων από NAPLs. Το τελευταίο πείραμα διεξήχθη με παρόμοια μεθοδολογία με το πρώτο. Ωστόσο, η χρήση του βιολογικού επιφανειοδραστικού GreenZyme® αντικαταστάθηκε με αυτήν του χημικού SDS. Αρχικά αντί του διαλύματος 5% GreenZyme®, η πλύση του μέσου έγινε με διάλυμα απιονισμένου νερού σε συγκέντρωση 500mg/l SDS, το οποίο βρισκόταν σε συνεχή ομαλή ανάδευση με την βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα (Heidolph). Στη συνέχεια, καθώς το διάλυμα των 500mg/l δεν επιτύγχανε σημαντικά αποτελέσματα, αυξήθηκε η δόση SDS, στα 2000mg/l, ακολουθώντας την ίδια ακριβώς διαδικασία. Παρακάτω, εμφανίζονται οι φωτογραφίες των πειραμάτων.



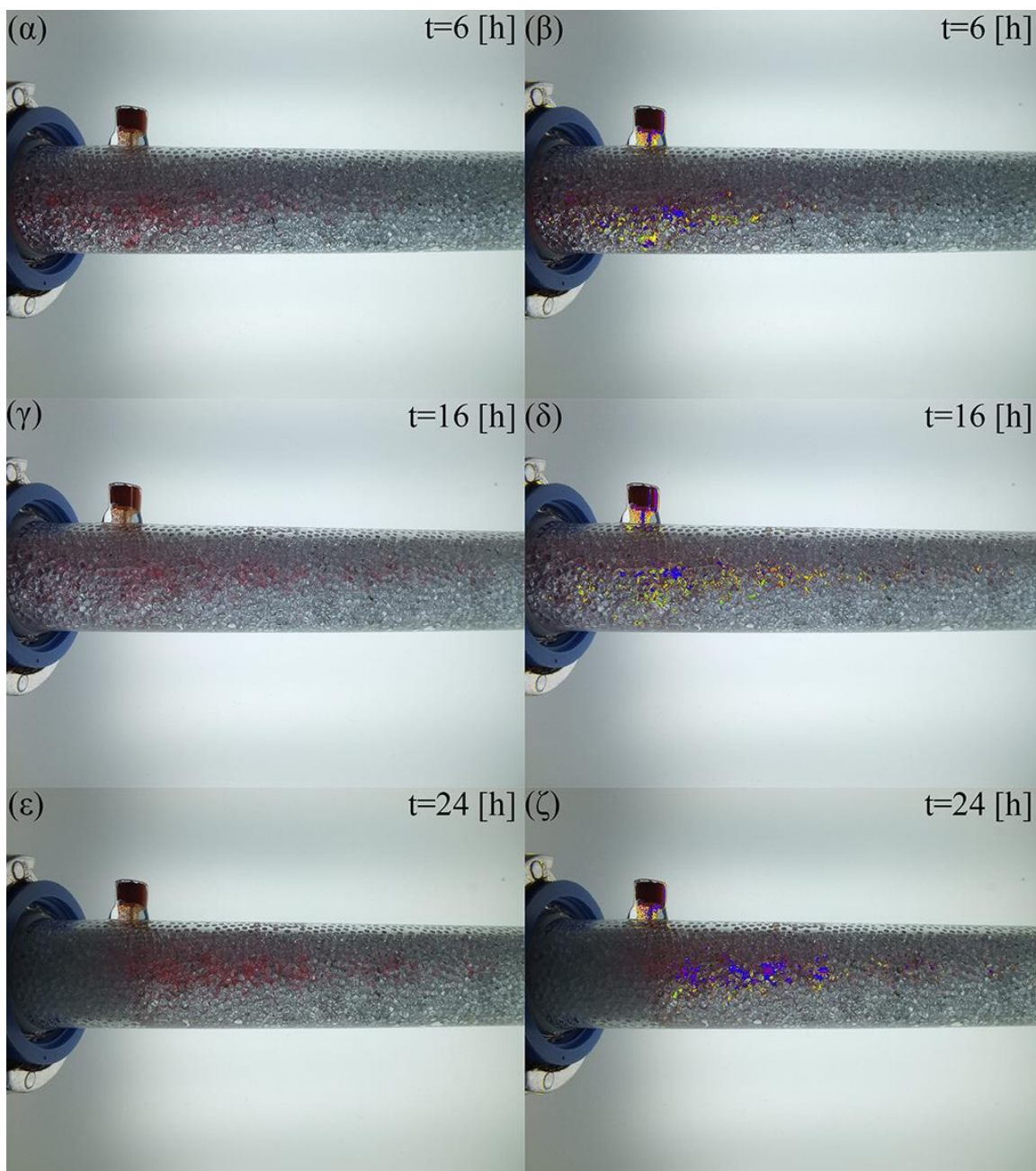
Εικόνα 4.14 Κατανομή του *Napl* για τις χρονικές στιγμές (α) $t=0$ [min], (γ) $t=30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=0$ [min], (δ) $t=30$ [min], **α' μέρος**



Εικόνα 4.15 Κατανομή του *Napl* για τις χρονικές στιγμές (α) $t=6$ [h], (β) $t=16$ [h], (γ) $t=24$ [h] μετά την επίδραση διαλύματος *SDS* 500mg/l και κατανομή των συγκεντρώσεων για τις χρονικές στιγμές (δ) $t=6$ [h], (ε) $t=16$ [h], (ζ) $t=24$ [h]



Εικόνα 4.16 Κατανομή του Napl για τις χρονικές στιγμές (α) $t=0$ [min], (γ) $t=30$ [min], και κατανομή των συγκεντρώσεων για (β) $t=0$ [min], (δ) $t=30$ [min], **β' μέρος**

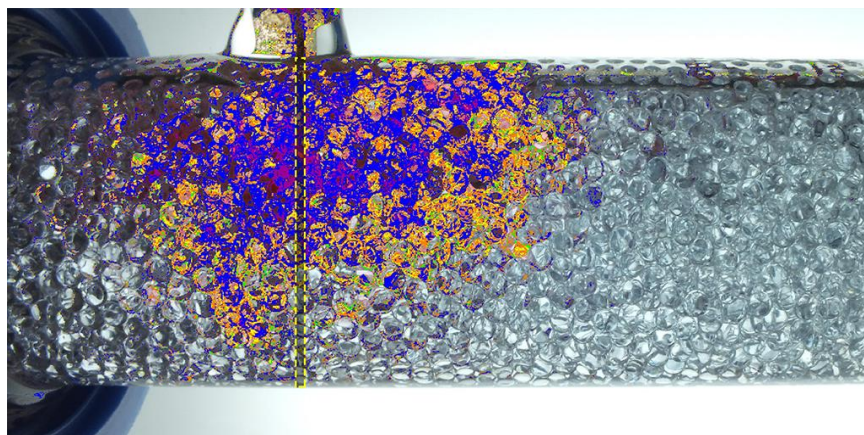


Εικόνα 4.17 Κατανομή του *Napl* για τις χρονικές στιγμές (α) $t=6$ [h], (β) $t=16$ [h], (γ) $t=24$ [h] μετά την επίδραση διαλύματος *SDS 2000mg/l* και κατανομή των συγκεντρώσεων για τις χρονικές στιγμές (δ) $t=6$ [h], (ε) $t=16$ [h], (ζ) $t=24$ [h]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

1. Γενικά

Ύστερα από την ολοκλήρωση όλων των πειραμάτων και την επεξεργασία των φωτογραφιών προήλθαν κάποια συμπεράσματα. Προκειμένου να παρουσιαστούν και να σχολιαστούν αναλύσαμε τις επεξεργασμένες φωτογραφίες με ακόμα έναν αλγόριθμο της **Matlab**. Συγκεκριμένα στο **Παράρτημα 3**, παρουσιάζεται ο κώδικας ο οποίος για κάθε πείραμα υπολογίζει τον μέσο όρο των συγκεντρώσεων για μια ευθεία κάθετη γραμμή ακριβώς κάτω από την οπή όπου εισάγεται το καύσιμο, σε σχέση με τον αντίστοιχο χρόνο. Σε αυτό το κεφάλαιο λοιπόν, αναλύονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα, παρατίθενται σχόλια και προτείνονται ιδέες για μελλοντικά πειράματα.



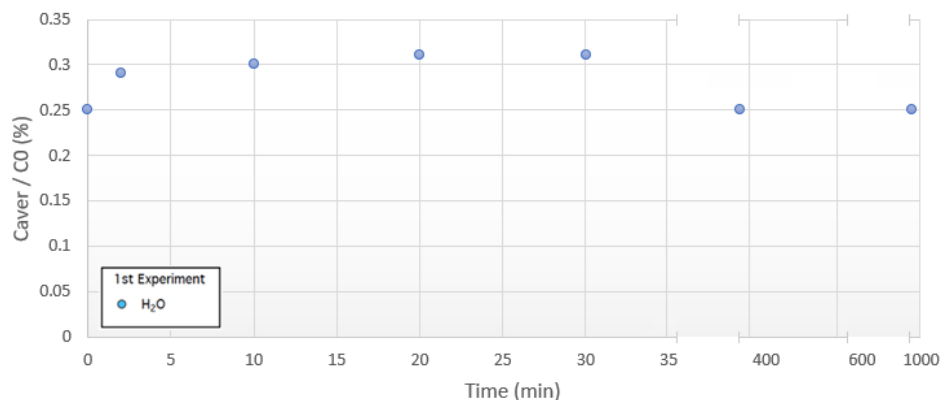
Εικόνα 5.1 Αναπαράσταση ευθείας για την οποία υπολογίζεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για κάθε πείραμα

2. Πειραματικά συμπεράσματα

Πείραμα 1^ο

Μέσω του αλγορίθμου που παρουσιάζεται στο **παράρτημα 2** έγινε η επεξεργασία των αποτελεσμάτων του πρώτου πειράματος. Από τις επεξεργασμένες φωτογραφίες λαμβάνουμε την πληροφορία ότι το μεγαλύτερο μέρος του καυσίμου JP-5 δημιούργησε γάγγλια στην περιοχή στην οποία εισάχθηκε, και δεν μεταφέρθηκε εντός της πειραματικής στήλης. Στην πάροδο του χρόνου η μόνη μεταβολή που παρατηρήθηκε ήταν η διαφυγή μικρών σταγόνων πολύ μικρής

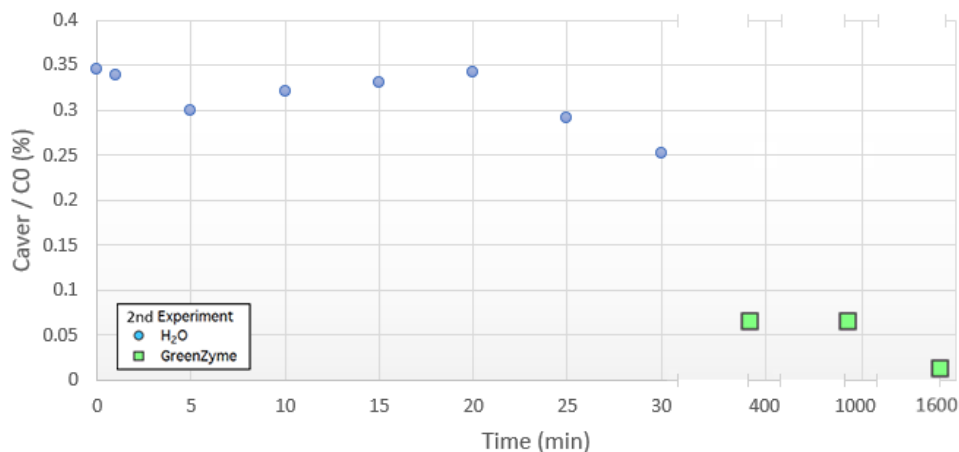
συγκέντρωσης κάτω από την επίδραση της ροής του νερού με κατεύθυνση παράλληλη αυτήν της ροής. Συμπεραίνοντας η ροή απιονισμένου νερού σε τιμές παροχής της τάξης των 1ml/min δεν είναι αρκετή για την κινητοποίηση των γαγγλίων JP-5. Το μέσο θεωρείται ρυπασμένο και απαιτείται η εξυγίανση του με επιπλέον μεθόδους. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα των μέσων όρων των συγκεντρώσεων στην ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής σε σχέση με τον χρόνο.



***Διάγραμμα 5.1** Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση απιονισμένου νερού, σε σχέση με τον χρόνο για το πρώτο πείραμα σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις του ρύπου κατά την πλύση με απιονισμένο νερό*

Πείραμα 2^ο

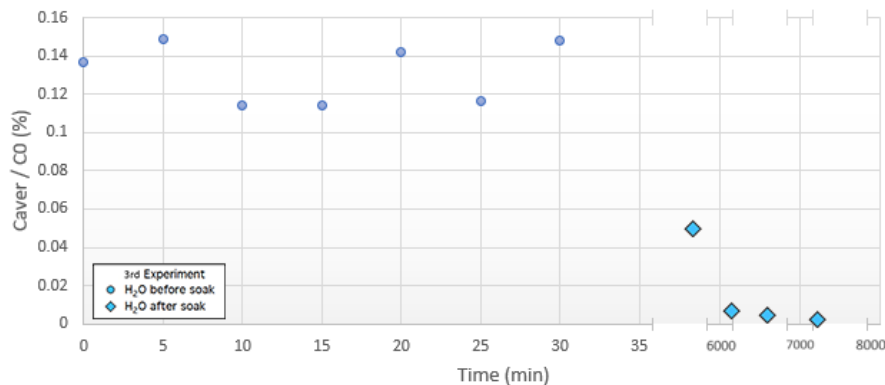
Ομοίως με το προηγούμενο πείραμα, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για την ευθεία ακριβώς κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Αυτήν την φορά όμως υπολογίστηκαν και οι συγκεντρώσεις μετά την επίδραση του **GreenZyme®**. Από τις μετρήσεις οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το **GreenZyme®** έδρασε με τον επιθυμητό τρόπο και κινητοποίησε τα γάγγλια που είχαν δημιουργηθεί. Η πειραματική στήλη αποκαταστάθηκε σε σημαντικό ποσοστό, οπότε η μέθοδος παρά το ότι σπατάλησε σχετικά αρκετές ποσότητες του επιφανειοδραστικού (~70ml), θεωρείται επιτυχής. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή των συγκεντρώσεων της ρυπασμένης περιοχής σε ευθεία γραμμή από το σημείο εισαγωγής.



Διάγραμμα 5.2 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση απιονισμένου νερού, και διαλύματος GreenZyme® σε σχέση με τον χρόνο για το δεύτερο πείραμα σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις πριν την εισαγωγή του διαλύματος, ενώ τα τετράγωνα τις συγκεντρώσεις κατά την πλύση με το ενζυμικό διάλυμα

Πείραμα 3^ο

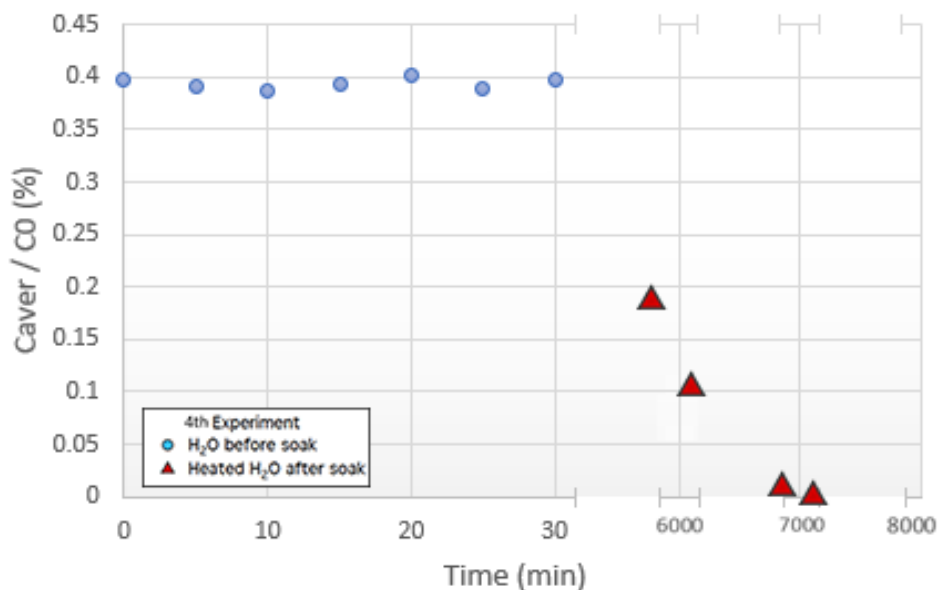
Από τα αποτελέσματα των επεξεργασμένων εικόνων καθώς και από τον υπολογισμό του μέσου όρου των συγκεντρώσεων (**Παράρτημα 3**), οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η εξυγίανση του μέσου ήταν εξαιρετικά επιτυχής. Συγκρίνοντας αυτήν την εφαρμογή με τις προηγούμενες όχι μόνο καταφέραμε να κινητοποιήσουμε τον ρύπο, αλλά και να «καθαρίσουμε» την γυάλινη στήλη ενώ το πέτυχαμε αξιοποιώντας μικρότερα σε όγκο διαλύματα, μεγαλύτερα σε συγκέντρωση όμως. Συγκεκριμένα αντί για ~70ml ενζύμου που χρειαστήκαμε στο **πείραμα 2**, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά μόνο 6ml. Ωστόσο, η διαδικασία της εξυγίανσης διήρκησε πολύ περισσότερο (τέσσερις μέρες αντί για μία). Η μέθοδος αυτή είχε τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, διότι τα ένζυμα που τρέφονται με τα πετρελαιοειδή χρειάζονται ορισμένο χρόνο για να δράσουν. Παρέχοντας λοιπόν τον απαιτούμενο χρόνο πετύχαμε όμοιο επίπεδο εξυγίανσης ξοδεύοντας πολύ λιγότερο ένζυμο. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα των μέσων όρων των συγκεντρώσεων σε σχέση με τον χρόνο για το τρίτο πείραμα.



Διάγραμμα 5.3 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση διαλύματος GreenZyme®, και ξέπλυμα με απιονισμένο νερό σε σχέση με τον χρόνο σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις στον εξεταζόμενο όγκο πριν την εισαγωγή του διαλύματος ενώ οι ρόμβοι τις συγκεντρώσεις κατά την διαδικασία εξυγίανσης

Πείραμα 4^ο

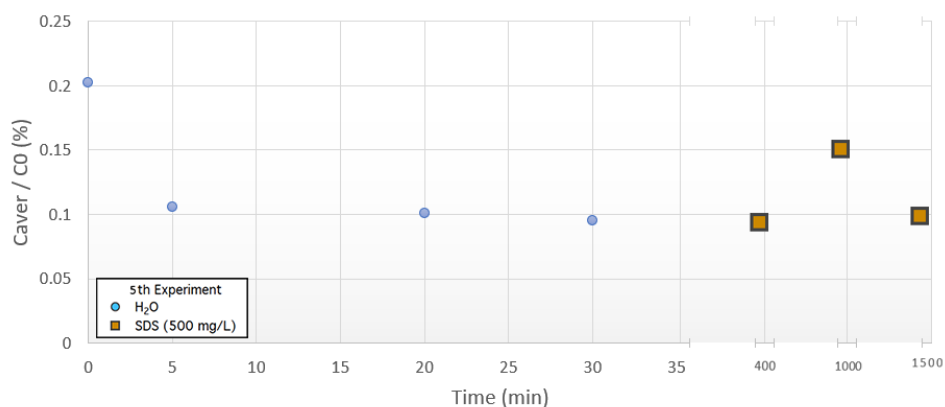
Η μέθοδος πλύσης του μέσου με θερμό νερό (60 °C) μετά το πέρας των δύο περιόδων δράσης (48ώρες) ήταν η πιο αποτελεσματική. Χρησιμοποιώντας μόνο 6ml ενζύμου πετύχαμε ολοκληρωτική εξυγίανση της μελετώμενης περιοχής. Ωστόσο στα θετικά αυτά αποτελέσματα πρέπει να συμπεριληφθεί ο αρνητικός παράγοντας του κόστους θέρμανσης του απιονισμένου νερού. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του τέταρτο πειράματος σε σχέση με την μεταβολή του χρόνου.



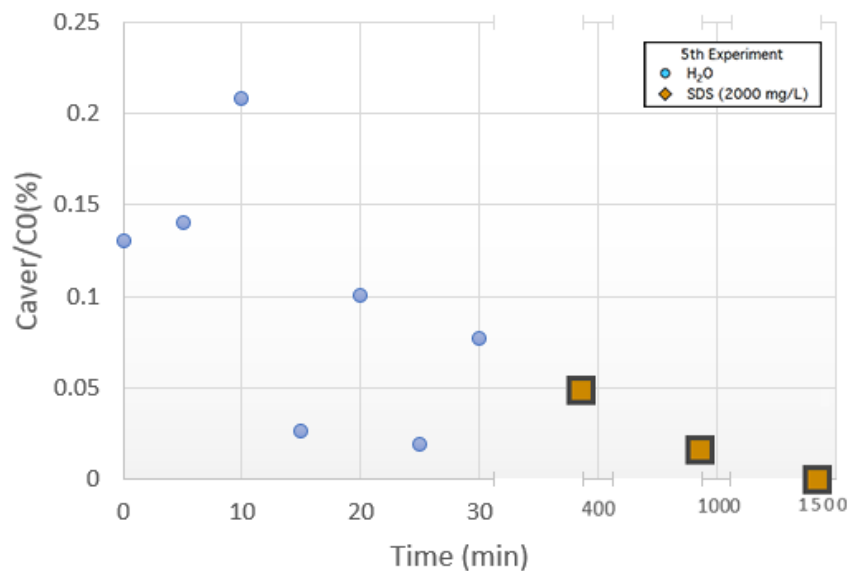
Διάγραμμα 5.4 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση διαλύματος *GreenZyme*®, και ξέπλυμα με θερμό απιονισμένο νερό σε σχέση με τον χρόνο σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις στον εξεταζόμενο όγκο πριν την εισαγωγή του διαλύματος ενώ οι ρόμβοι τις συγκεντρώσεις κατά την διαδικασία εξυγίανσης με θερμό νερό

Πείραμα 5^ο

Η χρήση του χημικού επιφανειοδραστικού SDS έφερε γενικά θετικά αποτελέσματα. Αν και το διάλυμα των 500mg/l έδρασε με τον επιθυμητό τρόπο, κινητοποιώντας δηλαδή τον ρύπο, δεν ήταν όμως, αρκετό για να καθαρίσει το μέσο σε επιθυμητό επίπεδο, συγκριτικά με τις προηγούμενες μεθόδους. Για τον λόγο αυτό το πείραμα επαναλήφθηκε τετραπλασιάζοντας την δόση του SDS. Τότε, το διάλυμα συγκέντρωσης 2000mg/l σε απιονισμένο νερό ήταν αυτό που επέφερε τα πραγματικά θετικά συγκρίσιμα αποτελέσματα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πέμπτου πειράματος σε σχέση με την μεταβολή του χρόνου για τις συγκεντρώσεις SDS 500mg/l και 2000mg/l σε απιονισμένο νερό.



Διάγραμμα 5.5 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση διαλύματος SDS συγκέντρωσης 500mg/l, σε σχέση με τον χρόνο σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις στον εξεταζόμενο όγκο πριν την εισαγωγή του διαλύματος ενώ οι ρόμβοι τις συγκεντρώσεις κατά την διαδικασία πλύσης



Διάγραμμα 5.6 Μέσος όρος συγκεντρώσεων με την επίδραση διαλύματος SDS συγκέντρωσης 2000mg/l, σε σχέση με τον χρόνο σε ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Όπου, οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις στον εξεταζόμενο όγκο πριν την εισαγωγή του διαλύματος ενώ οι ρόμβοι τις συγκεντρώσεις κατά την διαδικασία πλύσης

3. Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια τεχνική/μεθοδολογία για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής διασποράς πετρελαϊκών ρύπων σε δισδιάστατα πορώδη μέσα. Ακόμα, εφαρμόζεται η μέθοδος της ενισχυμένης ανάκτησης πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery) χρησιμοποιώντας τον ενζυμικό καταλύτη **GreenZyme®** και το χημικό επιφανειοδραστικό **SDS** για την ανάκτηση του καύσιμου αεριωθούμενων JP-5 και την εξυγίανση του ρυπασμένου μέσου. Πρόκειται για μια πρωτοπόρο τεχνική, αφού από όσο γνωρίζουμε το **GreenZyme®** δεν έχει δοκιμαστεί ποτέ μέχρι τώρα σε καύσιμα όμοια με τα αεροπορικά ή την κηροζίνη. Παράλληλα ενώ το SDS χρησιμοποιείται ιδιαίτερα συχνά σε αντίστοιχα ατυχήματα, προσφέρει μόνο εξυγίανση του πορώδους μέσου και δεν επιτρέπει την ανάκτηση του χαμένου καυσίμου με σκοπό αυτό να ξαναχρησιμοποιηθεί. Πρέπει να επισημανθεί ότι μέχρι τώρα η εξυγίανση υδροφορέων ρυπασμένων με υδρογονάνθρακες ελαφρύτερους από το νερό (LNAPLs) όπως το καύσιμο JP-5 πραγματοποιούνταν με τις μεθόδους της Άντλησης και επεξεργασίας (Pump and Treat), Air sparging, Φυτοεξυγίανσης, Εδαφικής έκπλυσης (soil flushing) και της φυσικής αποικοδόμησης (Natural attenuation). Ωστόσο, καμία από τις προαναφερθείσες μεθόδους δεν αποτελεί ιδεατή λύση καθώς δεν προσφέρουν τον συνδυασμό της ταχύτητας, χαμηλού κόστους, ευκολίας εφαρμογής και οικολογικής ηθικής. Αντίθετα η μέθοδος της **Enzyme Enhanced Oil Recovery (EEOR)** προσφέρει μια γρήγορη και αποδοτική εξυγίανση ενώ ταυτόχρονα ανακτά το χαμένο

καύσιμο κάτι που αποτελεί τόσο οικονομικό όσο και περιβαλλοντικό κριτήριο για τον ρυπαίνοντα φορέα.

Η προτεινόμενη μέθοδος παρακολούθησης της μεταφοράς και τύχης του ρύπου βασίστηκε σε μεθοδολογίες σχετικές με την επεξεργασία εικόνας, καθώς έπρεπε να είναι δυνατός ο υπολογισμός της έντασης του κόκκινου χρώματος για κάθε σημείο σε κάθε χρονική στιγμή, αφού λειτουργεί ως δείκτης για την εξαγωγή συμπερασμάτων της κίνησης του ρύπου. Από τις επεξεργασμένες εικόνες παρατηρούμε ότι υπάρχουν σημεία που εμφανώς έχουν ποσότητες ρύπου αλλά δεν έχουν μετατραπεί στα ανάλογα χρώματα. Αυτό συνέβη διότι οι ποσότητες αυτές έχουν μεταφερθεί σε σημεία όπου το φως δεν διαχέεται στον επιθυμητό βαθμό οπότε τα σημεία αυτά ο αλγόριθμος ταξινομήσης τα προσπερνάει. Λύση για αυτό το πρόβλημα παρουσιάζεται στην παράγραφο για τις προτάσεις μελλοντικής έρευνας. Επίσης υπάρχουν pixels που δεν επηρεάστηκαν από τον αλγόριθμο, εγκαταλείφθηκαν σκόπιμα από τη διαδικασία καθώς ανήκουν σε «τυφλά» σημεία, δηλαδή σημεία στα οποία τα γυάλινα σφαιρίδια και η στήλη συγκολλούνται και το καύσιμο δεν μπορεί να εισχωρήσει. Τα υπόλοιπα όμως pixels μετατράπηκαν επιτυχώς στα ανάλογα χρώματα συγκεντρώσεων και ο ποσοτικός υπολογισμός της μεταφοράς και τύχης του καυσίμου JP-5 ήταν επιτυχής. Τέλος επιτυχής θεωρείται και η εφαρμογή τόσο του ενζυμικού καταλύτη **GreenZyme®** αλλά και του χημικού **Sodium Dodecyl Sulfate** καθώς και οι δύο λύσεις κατάφεραν να εξυγιάνουν σε μεγάλο ποσοστό το πορώδες μέσο μέσα σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα με διαφορετικές εφαρμογές κάθε φορά. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται συνολικά τα αποτελέσματα των μεθόδων που ακολουθήθηκαν, προκειμένου να δοθεί στον αναγνώστη μια ολοκληρωμένη εικόνα των αποτελεσμάτων.

	Μέθοδος	Συνολικός απαιτούμενος Χρόνος - t πειράματος	Περιεκτικότητα Διαλύματος	Δαπάνη επιφανειοδρα στικού	Ποσοστό απομάκρυνσης επί του αρχικού όγκου
Πείραμα 1^ο	Εισαγωγή Napl και παρακολούθηση κίνησης με την επίδραση dH ₂ O	24 [h]	-	-	-
Πείραμα 2^ο	Εισαγωγή Napl και ξέπλυμα με διάλυμα GreenZyme®	24 [h]	5%	72 [ml]	83%
Πείραμα 3^ο	Εισαγωγή Napl, εισαγωγή διαλυμάτων GreenZyme® χωρίς παροχή, ξέπλυμα με dH ₂ O	120 [h]	30%	6 [ml]	97%
Πείραμα 4^ο	Εισαγωγή Napl, εισαγωγή διαλυμάτων GreenZyme® χωρίς παροχή, ξέπλυμα με θερμό dH ₂ O	120 [h]	30%	6 [ml]	99%
Πείραμα 5^ο (α' μέρος)	Εισαγωγή Napl και ξέπλυμα με διάλυμα SDS χαμηλής συγκέντρωσης	24 [h]	500 mg/l	720 [mg]	18%
Πείραμα 5^ο (β' μέρος)	Εισαγωγή Napl και ξέπλυμα με διάλυμα SDS υψηλής συγκέντρωσης	24 [h]	2000 mg/l	2880 [mg]	74%

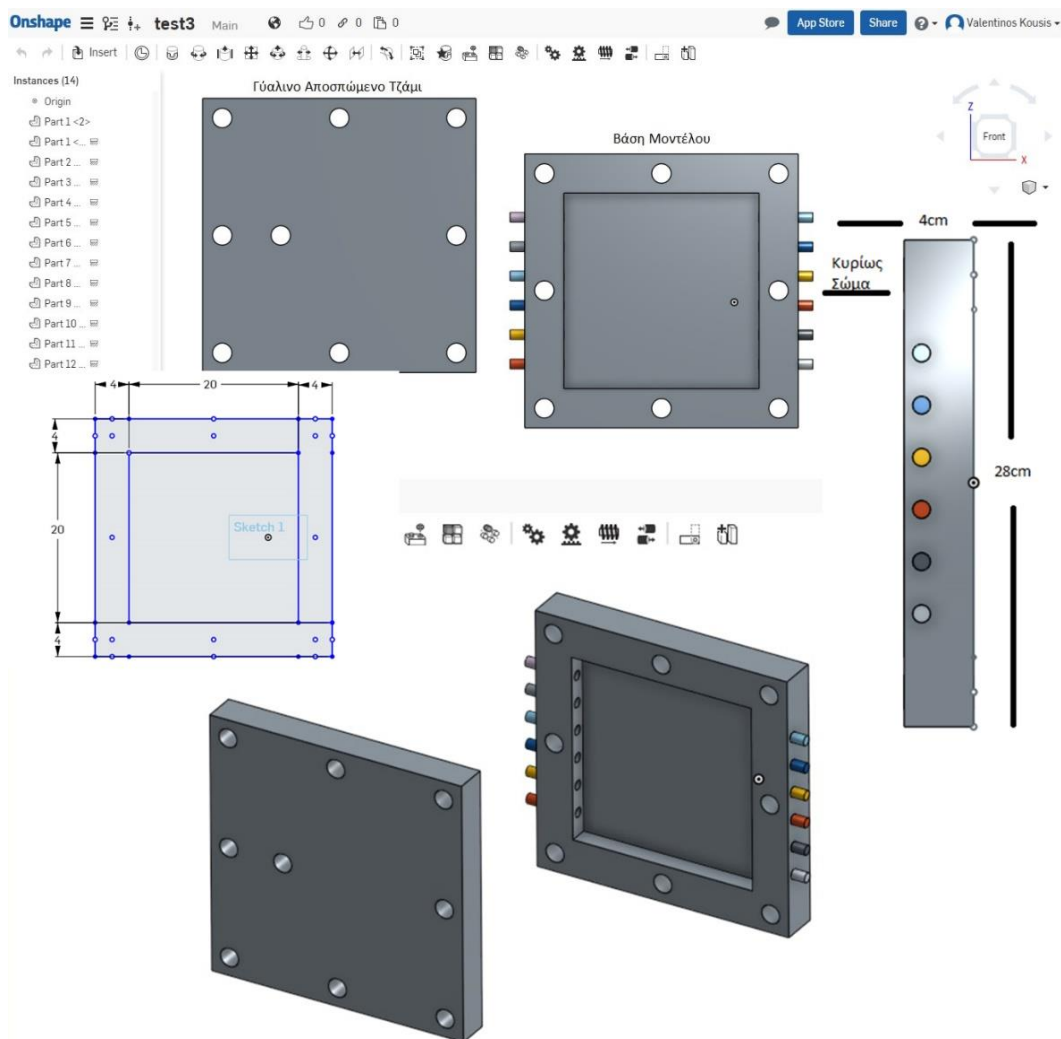
4. Σχόλια

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν ορισμένα σχόλια καθώς και αντικειμενικές δυσκολίες που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, στα πειραματικά συμπεράσματα θα παρατηρήσει κάποιος ότι το αρχικό ποσοστό ρύπου αλλάζει από πείραμα σε πείραμα, αυτό οφείλεται στο ότι κατά την εισαγωγή του ρύπου με την φαρμακευτική σύριγγα δεν εξασφαλιζόταν πάντα όμοια διασπορά του καυσίμου εντός της στήλης. Οπότε, πρέπει να αναφερθεί το σφάλμα που προκύπτει λόγω των ποσοτήτων του καυσίμου που βρίσκονται στο κεντρικό και στο πίσω μέρος της στήλης και δεν συμπεριλαμβάνονται σε καμία επεξεργασία.

Ύστερα, παρουσιάστηκε το πρόβλημα της ελλιπούς διάχυσης φωτός εντός της πειραματικής στήλης σε όλα τα επιθυμητά προς επεξεργασία σημεία. Συγκεκριμένα οι ποσότητες καυσίμου οι οποίες μεταφέρθηκαν σε συγκεκριμένα σημεία της στήλης δεν συμπεριλήφθηκαν σε καμία επεξεργασία, καθώς ο κώδικας τα προσπέρναγε ως μη-κόκκινα καθώς δεν φωτίζονταν αρκετά και σύμφωνα με αυτά της βαθμονόμησης.

Επίσης, κατά τον σχεδιασμό του πειράματος, δεν θα χρησιμοποιούταν μόνο η γυάλινη στήλη αλλά και μια ιδιαίτερη κατασκευή. Συγκεκριμένα προκειμένου να αποφύγουμε το πρόβλημα της διάχυσης φωτός που αναφέρθηκε και να μελετήσουμε πιο αποτελεσματικά την τύχη του Napl JP-5, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένα μοντέλο προσομοίωσης υδροφορέα. Ο σχεδιασμός έγινε με την βοήθεια του διαδικτυακού προγράμματος onshape.com για το οποίο απαιτήθηκε πολύτιμος χρόνος για την εκμάθηση του και την εξοικείωση του χρήστη με αυτό. Η μορφή του μοντέλου, το μέγεθος, οι διαστάσεις καθώς και τα υλικά από τα οποία αποτελείτο προέκυψαν ύστερα από εκτενή έρευνα στην βιβλιογραφία και σε παλαιότερα πειράματα που είχαν γίνει στο εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και της Πολυτεχνικής Σχολής Πατρών. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικές φωτογραφίες από την φάση σχεδίασης του.

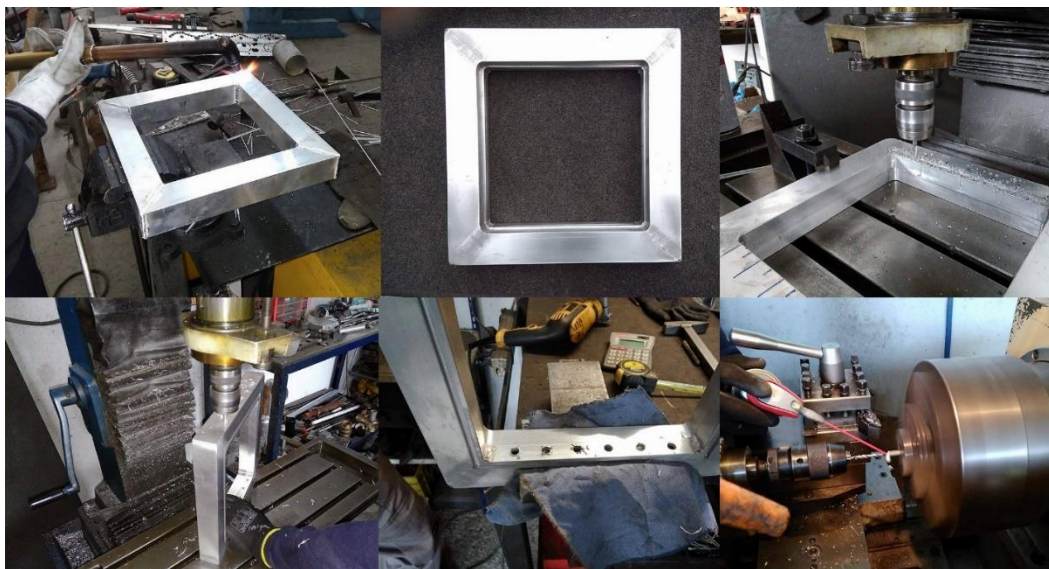


Εικόνα 5.2 Σχεδιασμός ειδικής κατασκευής στο σχεδιαστικό πρόγραμμα *onshape.com*

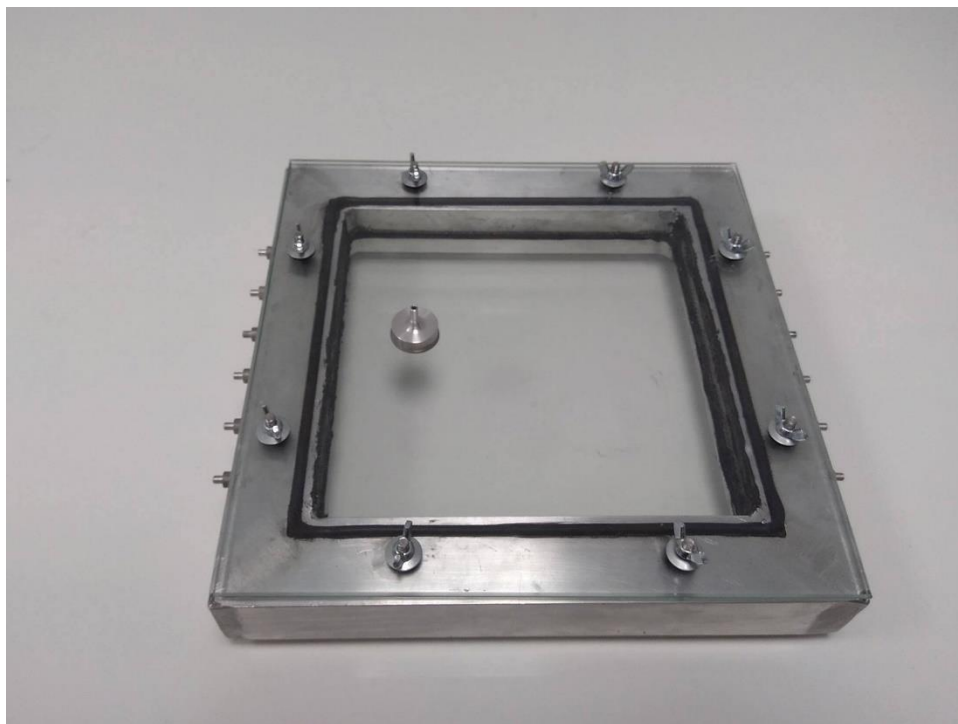
Η κατασκευή της βάσης του πειραματικού δοκιμίου πραγματοποιήθηκε σε ειδικό εργαστήριο μηχανουργείου με χρήση εξειδικευμένων οργάνων και εργαλείων, από έμπειρο τεχνίτη. Αγοράστηκαν τέσσερις μακρόστενες ράβδοι αλουμινίου οι οποίες κόπηκαν και ενώθηκαν με συγκόλληση τύπου tig. Στο εσωτερικό αυτών δημιουργήθηκε μια εσοχή πάνω στην οποία ακουμπάει το κάτω τζάμι. Στην συνέχεια χαράχθηκε ένα αυλάκι μέσα στο οποίο θα τοποθετηθεί το μονωτικό υλικό. Σε επόμενη φάση δημιουργήθηκαν οι οπές εισαγωγής-εξαγωγής νερού. Μετά κατασκευάστηκαν οι αλουμινένιοι σωλήνες που τοποθετήθηκαν μέσα στις οπές εισαγωγής-εξαγωγής νερού και τέλος δημιουργήθηκαν οι οπές για την στερέωση του αποσπώμενου τζαμιού.

Συνοψίζοντας η βάση του μοντέλου έχει εξωτερικές διαστάσεις 28[cm] x 28[cm] x 4[cm] και εσωτερικές 20[cm] x 20[cm] x 2[cm] και είναι κατασκευασμένο από αλουμίνιο. Στα δύο πλαϊνά υπάρχουν έξι (6) οπές διαμέτρου 1[cm] η κάθε μια ώστε να δημιουργείται η ομοιόμορφη ροή του

νερού. Οι οπές έχουν καλυφθεί από κυλινδρικούς σωλήνες, κατασκευασμένους από αλουμίνιο ώστε να προσαρμόζονται πάνω τους οι σωληνίσκοι της περισταλτικής αντλίας. Εσωτερικά του μοντέλου έχουν τοποθετηθεί δύο ατσαλένια πλέγματα με οπές ώστε να μην επιτρέπουν στα γυάλινα σφαιρίδια να ξεφύγουν. Στο κάτω μέρος της βάσης του μοντέλου τοποθετείται και σταθεροποιείται με ειδική κόλλα ένα γυάλινο τζάμι διαστάσεων 20[cm] x 20 [cm] ώστε να επιτρέπεται η διείσδυση φωτός από τους λαμπτήρες. Αντίστοιχα στο πάνω μέρος του μοντέλου υπάρχει άλλο ένα τζάμι ανάλογων διαστάσεων το οποίο όμως είναι αποσπώμενο για την ευκολία καθαρισμού και χρήσης του μοντέλου. Το δεύτερο αποσπώμενο τζάμι μετά την κοπή του στο εργοστάσιο οδηγήθηκε σε ειδική μονάδα θέρμανσης ώστε να θερμανθεί σε ειδικούς φούρνους και να γίνει πιο ανθεκτικό και πιο ασφαλές. Συγκεκριμένα με την θέρμανση του, γίνεται πολύ δυσκολότερο να σπάσει ή να ραγίσει κατά την εφαρμογή του στο κάτω μέρος, αφού μετατρέπεται σε τζάμι τύπου Securit. Το δεύτερο ανθεκτικότερο τζάμι τοποθετείται στο πάνω μέρος της κατασκευής και σταθεροποιείται με ειδικούς σφιγκτήρες. Επίσης, έχουμε δημιουργήσει μια οπή στο τζάμι αυτό και σε απόσταση 4.5[cm] από το πλησιέστερο τοίχωμα από την οποία γίνεται η εισαγωγή του ρύπου. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικές φωτογραφίες από την φάση παρασκευής καθώς και το τελικό αποτέλεσμα.



Εικόνα 5.3 Φάση παρασκευής μοντέλου προσομοίωσης υδροφορέα



Εικόνα 5.3 Μοντέλο προσομοίωσης υδροφορέα

Δυστυχώς το τελικό αποτέλεσμα δεν ήταν το αναμενόμενο καθώς προέκυψαν σχεδιαστικά και κατασκευάστηκα σφάλματα τα οποία δεν επέτρεπαν την πραγματοποίηση πετυχημένων πειραμάτων μεταφοράς. Συγκεκριμένα το επάνω τζάμι δεν κατάφερε να μονώσει πλήρως το μέσο και υπήρχαν διαρροές. Επίσης εσωτερικά τοποθετήθηκε ειδικό μονωτικό υλικό του οποίου η τελική μορφή δεν ήταν ομοιόμορφη με αποτέλεσμα την διαφοροποίηση του εσωτερικού όγκου από σημείο σε σημείο. Συμπεραίνοντας η πρώτη έκδοση του μοντέλου θεωρείται μη ικανή για την πραγματοποίηση των επιθυμητών πειραμάτων. Ωστόσο με μικρές μετατροπές οι οποίες δεν είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν θα μπορούσε με μια ανανεωμένη βελτιωμένη έκδοση να συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στην έρευνα της μεταφοράς Napls σε υπόγειους υδροφορείς.

Σκόπιμο θεωρείται επίσης να αναφερθεί ο περιορισμένος χρόνος του προγράμματος σπουδών της σχολής για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας. Καθώς εντός του χρονικού περιθωρίου έπρεπε να:

- ❖ Πραγματοποιηθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση στο συναφές αντικείμενο με το θέμα και συλλογή πληροφοριών.
- ❖ Σχεδιασμός, οργάνωση και σύσταση της τελικής πειραματικής διάταξης, δηλαδή εύρεση οργάνων, αγορά υλικών, δοκιμαστικά πειράματα.
- ❖ Εξοικείωση του χρήστη με το εργαλείο Image Processing Toolbox του λογισμικού Matlab και σχεδιασμός κατάλληλων αλγορίθμων.

-
- ❖ Ανάπτυξη συνεργασιών για την εύρεση αρκετών επαρκών ποσοτήτων καυσίμου JP-5, ενζύμων **GreenZyme®** αλλά και σχετικής βιβλιογραφίας.

5. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Το πρόβλημα της υπόγειας ρύπανσης από διαρροές υδρογονανθράκων σίγουρα δεν μπορεί να λυθεί με μια μόνο μελέτη. Απαιτούνται χρόνιες έρευνες και πειράματα για την αποτελεσματική, γρήγορη και συμφέρουσα οικονομικά εξυγίανση υδροφορέων ρυπασμένων με NAPLs. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου ή μεθόδων εξυγίανσης ενός ρυπασμένου υδροφορέα αποτελεί μια κρίσιμη απόφαση στη διαδικασία λήψης απόφασης. Πολλές σημαντικές παράμετροι της φύσης έρχονται σε σύγκρουση μεταξύ τους και είναι πολλά τα κριτήρια επιλογής. Όπως έχει αναφερθεί υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία τεχνολογιών αποκατάστασης ρυπασμένων υδροφορέων με πετρελαιοειδή. Οπότε δεν υπάρχει μια μοναδική μέθοδος η οποία εφαρμόζεται αποτελεσματικά σε κάθε περίπτωση ρύπανσης και σε κάθε τύπο εδάφους. Οι συνθήκες του ρυπασμένου χώρου, η ποικιλία των ρύπων, η προερχόμενη πηγή, τα μέτρα ελέγχου της πηγής, το δυναμικό της καθώς το αντίκτυπο και οι επιπτώσεις της στρατηγικής εξυγίανσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην επιλογή της τεχνολογίας αποκατάστασης. Συχνά περισσότερες από μια μέθοδο απαιτούνται για την αποτελεσματική αντιμετώπιση της. Η βέλτιστη στρατηγική αποκατάστασης πρέπει να σχεδιάζεται για τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου υδροφορέα και το είδος της ρύπανσης (ποσότητα, ποιότητα, προέλευση, χρόνος). Παρ' όλα αυτά η εργασία αυτή αποτελεί μια καλή βάση για περεταίρω έρευνα καθώς οι πληροφορίες οι οποίες προσφέρει μπορούν να χρησιμεύσουν στα εξής μελλοντικά πειράματα :

- ❖ Περισσότερα πειράματα με χρήση και άλλων επιφανειοδραστικών. Συγκεκριμένα, προτείνουμε την χρήση όχι μόνο χημικών ή βιολογικών διαλυμάτων αλλά την δοκιμή νάνο-υλικών - πχ. σίδηρος μηδενικού φορτίου (ZVI), τα οποία είναι ιδιαίτερα υποσχόμενα για την εξυγίανση υδροφορέων ρυπασμένων με NAPLs σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία (Mitchell R. Olson et. Al. 2015, C.S. Rajan et. Al. 2011).
- ❖ Επανασχεδιασμό και κατασκευή του μοντέλου προσομοίωσης υδροφορέα. Αυτήν την φορά ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ολική μόνωση του μέσου ώστε να μην υπάρχουν διαρροές. Επίσης το μονωτικό υλικό θα πρέπει να τοποθετηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε το εσωτερικό της κατασκευής να είναι εντελώς ομοιόμορφο.
- ❖ Επανάληψη των ίδιων αλλά και των προτεινόμενων πειραμάτων στο νέο επανασχεδιασμένο μοντέλο. Θεωρούμε, ότι συγκριτική πληροφορία πρέπει να προκύψει όχι μόνο από τις διάφορες μεθόδους εξυγίανσης αλλά και από τα διάφορα πορώδη, καθώς για την αποτελεσματική επιλογή και εφαρμογή αυτών των μεθόδων στην φύση απαιτείται γεωλογική γνώση της περιοχής.

Κλείνοντας, διαφαίνεται ότι ο πρωταρχικός στόχος της παρούσας εργασίας εκπληρώθηκε σε μεγάλο ποσοστό επιτυχίας παρά τις δυσκολίες και απαιτήσεις του θέματος. Έτσι, θεωρούμε ότι δόθηκε μια σαφής εικόνα για την μεταφορά αεροπορικών πολεμικών καυσίμων κατά την διαρροή τους στο κορεσμένο υπέδαφος καθώς και μια γρήγορη, οικονομική και εύχρηστη λύση όχι μόνο για την εξυγίανση του μέσου αλλά και για την ανάκτηση των χαμένων ποσοτήτων υδρογονανθράκων και την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τους. Ευελπιστούμε η παρούσα μελέτη να δώσει μια σαφή πληροφορία για το εξεταζόμενο πρόβλημα και να βρει χρησιμότητα στην έρευνα της τύχης και μεταφοράς υδρογονανθράκων αλλά και την αποκατάσταση ρυπασμένων πορωδών μέσων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Α΄ Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Ahn, D., J.-K. Choi, and H. Kim, Enhanced removal of NAPL constituents from aquifer during surfactant flushing with aqueous hydraulic barriers of high viscosity, *J. Environ. Sci. Health A*, 52(7), 590–597, 2017.
- Anaoglu, B., T. Scheytt, N.K. Copt, Impact of NAPL architecture on interphase mass transfer: a pore network study, *Advances in Water Resources*, 95, 138–151, 2016
- Anderson, M.R., R.L. Johnson, and J.F. Pankow, Dissolution of dense chlorinated solvents into ground water: 1. dissolution from a well-defined residual source, *Ground Water*, 30(2), 250–256, 1992.
- Bao, W.M.J., Vogler, E.T., and C.V. Chrysikopoulos, Nonaqueous liquid pool dissolution in three-dimensional heterogeneous subsurface formations, *Environmental Geology*, 43, 968–977, doi:10.1007/s00254-002-0721-x, 2003.
- Bettahar, M., J. Ducreux, G. Schafer, and F. van Dorpe, Surfactant enhanced in situ remediation of LNAPL contaminated aquifers: large scale studies on a controlled experimental site, *Transport in Porous Media*, 37(3), 255–276, 1999.
- Cheng, Z., B. Gao, H. Xu, Y. Sun, X. Shi, and J. Wu, Effects of surface active agents on NAPL migration and distribution in saturated porous media, *Sci. Total Environ.*, 571, 1147–1154, 2016.
- Chrysikopoulos, C.V., and E.T. Vogler, Acoustically enhanced ganglia dissolution and mobilization in a monolayer of glass beads, *Transport in Porous Media*, 64, 103–121, doi:10.1007/s11242-005-1525-8, 2006.
- Chrysikopoulos, C.V., and E.T. Vogler, Acoustically enhanced multicomponent NAPL ganglia dissolution in water saturated packed columns, *Environmental Science and Technology*, 38(10), 2940–2945, doi:10.1021/es034665n, 2004.
- Chrysikopoulos, C.V., and T.-J. Kim, Local mass transfer correlations for nonaqueous phase liquid pool dissolution in saturated porous media, *Transport in Porous Media*, 38(1/2), 167–187, doi: 10.1023/A:1006655908240, 2000.
- Chrysikopoulos, C.V., C.C. Plega, and V.E. Katzourakis, Non-invasive *in situ* concentration determination of fluorescent or color tracers and pollutants in a glass pore network model, *Journal of Hazardous Materials*, 189, 299–306, doi:10.1016/j.hazmat.2011.10.042, 2011.
- Chrysikopoulos, C.V., E.A. Voudrias, and M.M. Fyrrillas, Modeling of contaminant transport resulting from dissolution of nonaqueous phase liquid pools in saturated porous media, *Transport in Porous Media*, 16(2), 125–145, doi:10.1007/BF00617548, 1994.
- Chrysikopoulos, C.V., K.Y. Lee, and T.C. Harmon, Dissolution of a well-defined trichloroethylene pool in saturated porous media: Experimental design and aquifer characterization, *Water Resources Research*, 36(7), 1687–1696, doi:10.1029/2000WR900082, 2000.
- Chrysikopoulos, C.V., P.-Y. Hsuan, M.M. Fyrrillas, and K.Y., Lee, Mass transfer coefficient and concentration boundary layer thickness for a dissolving NAPL pool in porous media, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 245–255, doi:10.1016/S0304-3894(02)00264-9, 2003.
- Copeland, R.A., *Enzymes: A Practical Introduction to Structure, Mechanism, and Data Analysis*, 2nd Edition, Wiley, New York, 2000.
- CPC, Chevron Products Company, *Aviation Fuels*, Technical Review, 90 pp., 2007.
- Gallego, J.L.R., C. Sierra, A. Permanyer, A.I. Palaez, D. Menendez-Vega, and J. Sanchez, Full-scale remediation of jet fuel-contaminated soil: assessment of biodegradation, volatilization, and bioavailability, *Water Air Soil Pollution*, 217, 197–211, 2011.
- Geller, J. T., and J. R. Hunt, Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water-saturated porous media, *Water Resources Research*, 29(4), 833–845, 1993.
- Greenzyme Material safety data sheet, Apollo Separation Technologies Inc.
- Hofstee, C., C.G. Ziegler, O. Trotschler, and J. Braun, Removal of DNAPL contamination from the saturated zone by the combined effect of vertical upward flushing and density reduction, *Journal of Contaminant Hydrology*, 67,

-
- 61–78, 2003.
- Illangasekare, T.H., J.L. Ramsey Jr., K.H. Jensen, and M.B. Butts, Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifer, *Journal of Contaminant Hydrology*, 20, 1–25, 1995.
- Imhoff, P.T., A. Frizzell, and C.T. Miller, Evaluation of thermal effects on the dissolution of a nonaqueous phase liquid in porous-media, *Environmental Science and Technology*, 31(6), 1615–1622, 1997.
- Imhoff, P.T., S.N. Gleyzer, J.F. McBride, L.A. Vancho, I. Okuda, and C.T. Miller, Cosolvent enhanced remediation of residual reuse nonaqueous phase liquids: experimental investigation, *Environmental Science and Technology*, 29(8), 1966–1976, 1995.
- International Electrotechnical Commission, Technical Committee NO. 100: AUDIO, VIDEO and MULTIMEDIA and EQUIPMENT, Project Team 61966: Colour Measurement and Management in Multimedia Systems and Equipment
- Javanbakht, G., M. Arshadi, T. Qin, and L. Goual, Micro-scale displacement of NAPL by surfactant and microemulsion in heterogeneous porous media, *Advances in Water Resources*, 105, 173–187, 2017.
- Johannes Fink, *Petroleum Engineer's Guide to Oil field Chemicals and Fluids (Second Edition) Chapter 16 – Enhanced oil recovery*
- Khachikian, C., and T. C. Harmon, Nonaqueous phase liquid dissolution in porous media: Current state of knowledge and research needs, *Transport in Porous Media*, 38(1/2), 3–28, 2000.
- Khusainova, A., S.M. Nielsen, H.H. Pedersen, J.M. Woodley, and A. Shapiro, Study of wettability of calcite surfaces using oil-brine-enzyme systems for enhanced oil recovery applications, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 127, 53–64, 2015.
- Kousis, V.S., and C.V. Chrysikopoulos, Enzyme enhanced remediation of jet fuel-contaminated porous media, publication EGU, European Geoscience Union General Assembly 2018 2018 Vienna, Austria, HS8.1.5, 2018.
- Lee, K.Y., and C.V. Chrysikopoulos, Dissolution of a multicomponent DNAPL pool in an experimental aquifer, *Journal of Hazardous Materials*, B128, 218–226, doi:10.1016/j.jhazmat.2005.08.005, 2006.
- Lee, K.Y., and C.V. Chrysikopoulos, Dissolution of a well-defined trichloroethylene pool in saturated porous media: Experimental results and model simulations, *Water Research*, 36, 3911–3918, doi:10.1016/S0043-1354(02)00097-0, 2002.
- Lee, K.Y., and C.V. Chrysikopoulos, Numerical modeling of three-dimensional contaminant migration from dissolution of multicomponent NAPL pools in saturated porous media, *Environmental Geology*, 26(3), 157–165, 1995.
- Mackay, D., W.Y. Shiu, A. Maijanen, and S. Feenstra, Dissolution of non-aqueous phase liquids in groundwater, *Journal of Contaminant Hydrology*, 8(1), 23–42, 1991.
- MathWorks, *Image Processing Toolbox for Use with Matlab, User's Guide*, The MathWorks, Inc., Natick, MA, 2008.
- Mobile, M., M. Widdowson, L. Stewart, J. Nyman, R. Deeb, M. Kavanaugh, and D. Gallagher In-situ determination of field-scale NAPL mass transfer coefficients: Performance, simulation and analysis, *Journal of Contaminant Hydrology*, 187, 31–46, 2016.
- Morrison, R.T., and R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, 3rd Edition, Allyn and Bacon, Inc., 1258 pp., 1976.
- Mulligan, C.N., R.N. Yong, and B.F. Gibbs, Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Engineering Geology*, 60, 371–380, 2001.
- National Research Council, *Permissible Exposure Levels for Selected Military Fuel Vapors*, *The National Academies Press, Washington, DC*, 1996.
- Nocentini, M., D., Pinelli, and F. Fava, Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: The residual concentration problem, *Chemosphere*, 41, 1115–1123, 2000.
- Olson, R.O., and T.C., Sale, Implications of soil mixing for NAPL source zone remediation: Column studies and modeling of field-scale systems, *J. Contam. Hydrol.*, 177–178, 206–219, 2015.
- Patel, J., S. Borgohain, M. Kumar, V. Rangarajan, P. Somasundaran, and R. Sen, Recent developments in microbial enhanced oil recovery, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1539–1558, 2015.
- Powers, S.E., L.M. Abriola, and W.J. Weber, An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: transient mass transfer rates, *Water Resources Research*, 30(2), 321–332, 1994.

-
- Pumphrey, K.M., and C.V. Chrysikopoulos, Non-aqueous phase liquid drop formation within a water saturated fracture, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 240, 199–109, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.03.016, 2004.
- Rajan, C.S., Nanotechnology in Groundwater Remediation, *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 2, No. 3, June 2011
- Reddi, L.N., S. Menon, and A. Plant, Pore-scale investigations on vibratory mobilization of LNAPL ganglia, *Journal of Hazardous Materials*, 62, 211–230, 1998.
- Rehan, R., and Bodrogi P., and Schanda J., On the use of the sRGB colour space, *Displays* 20 (1999), 165-170
- Roberts, P.M., A. Sharma, V. Uddameri, M. Monagle, D.E. Dale, and L.K. Steck, Enhanced DNAPL transport in a sand core during dynamic stress simulation, *Environ. Eng. Sci.*, 18(2), 67–7, 2001.
- Saba, T., T.H. Illangasekare, and J. Ewing, Investigation of surfactant-enhanced dissolution of entrapped nonaqueous phase liquid chemicals in a two-dimensional groundwater flow field, *Journal of Contaminant Hydrology*, 51, 63–82, 2001.
- Sabatini, D.A., R.C. Knox, and J.H. Harwell, Surfactant-enhanced DNAPL remediation: surfactant selection, hydraulic efficiency, and economic factors, *Environmental Research Brief*, US Environmental Protection Agency, EPA/600/S-96/002, 1996.
- Syngouna, V.I., and C.V. Chrysikopoulos, Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media, *Colloids Surf. A.*, 416, 56–65, DOI 10.1016/j.colsurfa.2012.10.018, 2013.
- Teramoto, E.H., and H.K. Chang, F and Chang, Field data and numerical simulation of btex concentration trends under water table fluctuations: Example of a jet fuel-contaminated site in Brazil, *Journal of Contaminant Hydrology*, 198, 37–47, 2017.
- Thomas, J.M., and C.V. Chrysikopoulos, A new method for *in situ* concentration measurements in packed-column transport experiments, *Chemical Engineering Science*, 65, 4285–4292, doi:10.1016/j.ces.2010.04.014, 2010.
- Tuck, D.M., G.M. Iversen, and W.A. Pirkle, Organic dye effects on dense nonaqueous phase liquids (DNAPL) entry pressure in water saturated porous media, *Water Resources Research*, 39(8), 1207, doi:10.1029/2001WR001000, 2003.
- United States Environmental Protection Agency, *How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites*, EPA 510-R-96-001, September 1996
- Vogler, E.T., and C.V. Chrysikopoulos, An experimental study of acoustically enhanced NAPL dissolution in porous media, *AIChE Journal*, 50(12), 3271–3280, doi:10.1002/aic.10221, 2004.
- Zhao, W., and M.A. Ioannidis, Pore network simulation of the dissolution of a single- component wetting nonaqueous phase liquid, *Water Resources Research*, 39(10), 1291, doi:10.1029/2002WR001861, 2003.
- Zhong, L., A.S. Mayer, and G.A. Pope, The effects of surfactant formulation on nonequilibrium NAPL solubilization, *J. Contam. Hydrol.*, 60, 55–75, 2003.

Β' Ελληνική Βιβλιογραφία

- Ασημακόπουλος Δ.Κ., Λυγερού Β.Ι., Αραμπατζής Γ.Α., Μεταφορά Θερμότητας και Μάζας, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2012.
- Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός Θεσσαλονίκη 2005.
- Μπαλιούκος Σ., Πειραματική μελέτη φαινομένων μεταφοράς μάζας από υγρά μη υδατικής φάσης σε διασπαστάτα πορώδη δοκίμια, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, 2012.
- Πλέγα Χ.Χ., Πειραματική Μελέτη μεταφοράς ρύπων σε πορώδη μέσα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, 2009.
- Χρυσικόπουλος Β.Κ., Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (παραδόσεις στην αίθουσα διδασκαλίας: e-class).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα 1

Στο πρώτο παράρτημα παρουσιάζεται ο αλγόριθμος βαθμονόμησης σε γλώσσα προγραμματισμού Matlab. Ο συγκεκριμένος κώδικας διαβάζει για κάθε φωτογραφία γνωστών συγκεντρώσεων ρύπανσης (10, 20, 40, 60, 80, 100 %), της διαδικασίας βαθμονόμησης, τα δεδομένα της και διασπά την φωτογραφία στα τρία χρώματα από τα οποία απαρτίζεται, ήτοι κόκκινο, πράσινο, μπλε. Έστερα, υπολογίζει τον μέσο όρο των τριών αυτών χρωμάτων και τον εμφανίζει. Οι μέσοι όροι θα χρησιμοποιηθούν αργότερα για την διαδικασία ταξινόμησης στο παράρτημα 2.

```
pic=imread('100%c.jpg'); %insert picture data
red100 = pic(:,:,1); % Red channel 100%
green100 = pic(:,:,2); %Green Channel 100%
blue100 = pic(:,:,3); %blue Channel 100%
sumR=0;
sumG=0;
sumB=0;

for m=1:size(pic,1)
    for n=1:size(pic,2)
        sumR = sum(red100); %sum red channel data
        sumG = sum(green100); %sum green channel data
        sumB = sum(blue100); %sum blue channel data
    end
end
sumRR=sum(sumR);
sumGG=sum(sumG);
sumBB=sum(sumB);
size_p=m*n;
AverR = sumRR/size_p %find average of red channel data and present it
AverG = sumGG/size_p %find average of green channel data and present it
AverB = sumBB/size_p %find average of blue channel data and present it
```

Παράρτημα 2

Στο δεύτερο παράρτημα παρουσιάζεται ο αλγόριθμος ταξινόμησης, επίσης γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού Matlab. Η λειτουργία του απαρτίζεται στο να διαβάζει τα δεδομένα μιας πειραματικής φωτογραφίας, να μετατρέπει τον τύπο του πίνακα από πίνακα sRGB σε πίνακα διπλών μεταβλητών, να δέχεται τα δεδομένα της βαθμονόμησης, να υπολογίζει τις ευκλείδειες αποστάσεις για κάθε pixel της εκάστοτε φωτογραφίας, να υπολογίζει την μικρότερη αριθμητική τιμή των ευκλείδειων αποστάσεων, να εντοπίζει αν αυτή (η μικρότερη τιμή) ανήκει σε κάποια από τις κατηγορίες ενδεχομένης ρύπανσης, αν ναι τότε της αποδίδει την αντίστοιχη τιμή αν όχι την απορρίπτει ως άσχετο σημείο. Τέλος εμφανίζει την αρχική και την επεξεργασμένη τιμή.

```

pic = imread('GreenZyme t=24hours.jpg'); %insert pic data (example)
picmod=pic;
close all

PIC=double(picmod); %convert table type in order to be able to do math
operations
D100 =[146 37 43];
D80 =[139 47 55];
D60 =[135 58 70];
D40 =[140 84 92];
D20 =[134 109 112];
D10 =[129 119 124];

Eu_Di=zeros(10,1);

for m=1:size(pic,1)
    for n=1:size(pic,2)
        %calculate euclidean distance for every pixel
        euclidean_distance1 = sqrt((PIC(m,n,1)-146)^2+(PIC(m,n,2)-37)^2+(PIC(m,n,3)-43)^2);
        euclidean_distance2 = sqrt((PIC(m,n,1)-139)^2+(PIC(m,n,2)-47)^2+(PIC(m,n,3)-55)^2);
        euclidean_distance3 = sqrt((PIC(m,n,1)-135)^2+(PIC(m,n,2)-58)^2+(PIC(m,n,3)-70)^2);
        euclidean_distance4 = sqrt((PIC(m,n,1)-140)^2+(PIC(m,n,2)-84)^2+(PIC(m,n,3)-92)^2);
        euclidean_distance5 = sqrt((PIC(m,n,1)-134)^2+(PIC(m,n,2)-109)^2+(PIC(m,n,3)-112)^2);
        euclidean_distance6 = sqrt((PIC(m,n,1)-129)^2+(PIC(m,n,2)-113)^2+(PIC(m,n,3)-124)^2);

        euclidean_distance7 = sqrt((PIC(m,n,1)-126)^2+(PIC(m,n,2)-115)^2+(PIC(m,n,3)-125)^2);
        euclidean_distance8 = sqrt((PIC(m,n,1)-38)^2+(PIC(m,n,2)-44)^2+(PIC(m,n,3)-55)^2);
        euclidean_distance9 = sqrt((PIC(m,n,1)-86)^2+(PIC(m,n,2)-94)^2+(PIC(m,n,3)-96)^2);
        euclidean_distance10 = sqrt((PIC(m,n,1)-145)^2+(PIC(m,n,2)-145)^2+(PIC(m,n,3)-110)^2);

        %insert euclidean distances to table

        Eu_Di(1,1)= euclidean_distance1;
        Eu_Di(2,1)= euclidean_distance2;
        Eu_Di(3,1)= euclidean_distance3;
        Eu_Di(4,1)= euclidean_distance4;
        Eu_Di(5,1)= euclidean_distance5;
        Eu_Di(6,1)= euclidean_distance6;
        Eu_Di(7,1)= euclidean_distance7;
        Eu_Di(8,1)= euclidean_distance8;
        Eu_Di(9,1)= euclidean_distance9;
        Eu_Di(10,1)= euclidean_distance10;
    M = min(Eu_Di); %find lowest euclidean distance

```

```

%classify each pixel
if M== euclidean_distance1      % 100%
    pic(m,n,:) = [0 0 0];
else if M== euclidean_distance2 % 80%
    pic(m,n,:) = [153 0 153];
else if M== euclidean_distance3 % 60%
    pic(m,n,:) = [0 0 255];
else if M== euclidean_distance4 % 40%
    pic(m,n,:) = [255 128 0];
else if M== euclidean_distance5 % 20%
    pic(m,n,:) = [255 255 0];
else if M== euclidean_distance6 % 10%
    pic(m,n,:) = [0 255 0];

else if M== euclidean_distance7 %reject other values
else if M==euclidean_distance8 %reject other values
else if M==euclidean_distance9 %reject other values
else if M==euclidean_distance10 %reject other values

    end
    end
    end
    end
    end
    end
    end
    end
    end

end
end
end
figure(1)
imshow(pic)      %show starting pic
figure(2)
imshow(picmod)   %show modified pic

```

Παράρτημα 3

Ο τελευταίος αλγόριθμος -αλγόριθμος υπολογισμού μέσου όρου- που σχεδιάστηκε ,αφού διαβάσει μια τροποποιημένη από τον αλγόριθμο του παραρτήματος 2 φωτογραφία, υπολογίζει τον μέσο όρο των συγκεντρώσεων στην κάθετη ευθεία γραμμή κάτω από το σημείο εισαγωγής του ρύπου. Τέλος εμφανίζει το πλήθος των πράσινων, κίτρινων, πορτοκαλί, μπλε, μωβ, μαύρων, κενών κελιών, το άθροισμα τους καθώς και το συνολικό ποσοστό της ρύπανσης. Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα του κεφαλαίου «Πειραματικά Συμπεράσματα» αλλά επίσης υπολογίστηκε το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου.

