



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Η επίδραση της πίεσης στην αποδοτικότητα των διασκορπιστικών
Corexit για χρήση σε διαρροές πετρελαιοειδών σε μεγάλα βάθη. »**

Τζαμάρια Αλεξάνδρα

Εξεταστική επιτροπή:

Καθ. Νικόλαος Καλογεράκης

Καθ. Νικόλαος Πασαδάκης

Δρ. Ελευθερία Αντωνίου

Χανιά, Σεπτέμβρης 2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου αρχικά στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Νικόλαο Καλογεράκη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την ανάθεση του θέματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας και την σημαντική συμβολή του στην εκπόνηση αυτής.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά τον κ. Νικόλαο Πασαδάκη, καθηγητή του πολυτεχνείου Κρήτης για το χρόνο που διέθεσε για τη διόρθωση και την εξέταση της εργασίας αυτής και στη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Επίσης, η σημαντική καθοδήγηση της κ. Ελευθερίας Αντωνίου καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων κατέστησε δυνατή την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας και την ευχαριστώ ιδιαίτερος για όλο το χρόνο που διέθεσε τόσο για την επίβλεψη των πειραμάτων όσο για τη διόρθωση της εργασίας.

Τέλος , θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές μου και μελλοντικούς συναδέλφους με τους οποίους συνεργάστηκα στον εργαστηριακό χώρο εκτέλεσης των πειραμάτων, για την άψογη συνεργασία , το ομαδικό κλίμα που μου ενέπνευσαν και τις συμβουλές που μοιράστηκαν και εύχομαι από καρδιάς επιτυχία σε όλους.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ στην οικογένεια μου που με στηρίζει σε κάθε επιλογή και στιγμή της ζωής μου.

Περιεχόμενα

| | |
|--|-----|
| Κατάλογος εικόνων..... | i |
| Κατάλογος Πινάκων | ii |
| Περίληψη | iii |
| Abstract | iv |
| Εισαγωγή | 1 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ..... | 2 |
| 1.1 Χαρακτηριστικά πετρελαίου | 2 |
| 1.1.1 Χημική σύσταση | 2 |
| 1.1.2 Ιδιότητες πετρελαίου | 3 |
| 1.2 Τεχνικές εντοπισμού κοιτασμάτων πετρελαίου | 4 |
| 1.3 Υπεράκτια άντληση πετρελαίου..... | 5 |
| 1.3.1 Τύποι πλατφόρμων εξόρυξης..... | 6 |
| 1.4 Οι διεργασίες γήρανσης του πετρελαίου | 8 |
| 1.5 Θαλάσσια ρύπανση από πετρελαιοειδή..... | 11 |
| 1.5.1 Πηγές πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο περιβάλλον..... | 12 |
| 1.5.2 Ατυχήματα διαρροής πετρελαίου - Deep Water Horizon..... | 14 |
| 1.6 Τεχνικές απορρύπανσης από πετρελαιοειδή | 16 |
| 1.6.1 Φυσικές μέθοδοι..... | 16 |
| 1.6.2 Μη χημικές μέθοδοι..... | 16 |
| 1.6.3 Χημικά διασκορπιστικά..... | 18 |
| 1.6.3.5 Εφαρμογή διασκορπιστικών υποθαλάσσια..... | 22 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ..... | 26 |
| 1.7 The baffled flask Test (BFT) | 26 |
| 1.8 Βαθμονόμηση..... | 28 |
| 1.9 Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης – HP reactor..... | 29 |
| 1.10 Υπολογισμός της αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών | 31 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 33 |
| 3.1 Καμπύλες βαθμονόμησης | 33 |
| 3.2 Αποτελεσματικότητα Corexit σε ατμοσφαιρική πίεση | 35 |
| 3.3 Επίδραση της πίεσης στην αποτελεσματικότητα των Corexit | 36 |

| | | |
|--|--|----|
| 3.4 | Υπολογισμός της θεωρητικής αποτελεσματικότητας του πρωτοκόλλου της ΕΡΑ σε υψηλή πίεση. | 37 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | | 40 |
| 4.1 | Προβληματισμοί και περιοριστικοί παράγοντες | 42 |
| 4.2 | Προτάσεις για μελλοντική έρευνα | 43 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | | 44 |

Κατάλογος εικόνων

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1: Χημική σύσταση δύο διαφορετικών αργών πετρελαίων..... | 3 |
| Εικόνα 2: Υπεράκτια κοιτάσματα πετρελαίου σε παγκόσμια κλίμακα | 5 |
| Εικόνα 3: Ο αριθμός υπεράκτιων εξέδρων ανά περιοχή σε παγκόσμια κλίμακα το 2018 | 6 |
| Εικόνα 4: Φορτηγίδα άντλησης- Drilling barge | 6 |
| Εικόνα 5 : Πλατφόρμα ανύψωσης - Jack up rig | 7 |
| Εικόνα 6: Ημί-υποβρύχια πλατφόρμα | 7 |
| Εικόνα 7: Drillship..... | 7 |
| Εικόνα 8: Διεργασίες γήρανσης πετρελαιοκηλίδας | 8 |
| Εικόνα 9: Γαλάκτωμα ως αποτέλεσμα της πετρελαιοκηλίδας -Deepwater Horizon..... | 9 |
| Εικόνα 10: Καθαρισμός βυθισμένου καυσίμου..... | 10 |
| Εικόνα 11: Η χρονική απόκριση των διεργασιών γήρανσης μιας πετρελαιοκηλίδας | 11 |
| Εικόνα 12: Η εκτιμώμενη μέση ετήσια ποσότητα πετρελαίου που εισέρχεται στη θάλασσα..... | 12 |
| Εικόνα 13: Η εξέδρα Deep Water Horizon..... | 14 |
| Εικόνα 14: Ελεγχόμενη καύση πετρελαίου - Deep Wate Horizon | 15 |
| Εικόνα 15: Ψεκασμός Corexit διά αέρος | 15 |
| Εικόνα 16 : Τρόπος δράσης διασκορπιστικού | 19 |
| Εικόνα 17 : Η τύχη των διασκορπισμένων σταγονιδίων πετρελαίου | 20 |
| Εικόνα 18 : Baffled flask | 26 |
| Εικόνα 19: Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης | 29 |
| Εικόνα 20: Επέκταση διάταξης βαλβίδων | 30 |
| Εικόνα 21: Εξάρτημα προσομοίωσης baffle..... | 30 |
| Εικόνα 22: Water Bath της Witeg..... | 30 |
| Εικόνα 23: Η συσκευή ελέγχου του αντιδραστήρα και οι φιάλες παροχής αέρα..... | 30 |
| Εικόνα 24: Η θεωρητική απόδοση του BFT στον αντιδραστήρα σε πίεση 100 bar..... | 37 |
| Εικόνα 25: Εξάρτηση σχηματισμού μικκυλίου από την πίεση..... | 41 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1: Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του πετρελαίου | 2 |
| Πίνακας 2 : Σύνθεση και πληροφορίες των συστατικών Corexit | 24 |
| Πίνακας 3: Σύνθεση και πληροφορίες των συστατικών Corexit 9500A | 24 |
| Πίνακας 4: Σύνθεση και πληροφορίες των συστατικών Corexit 9500B | 25 |
| Πίνακας 5: Ιδιότητες - Χαρακτηριστικά του Iranian light crude oil | 27 |

Περίληψη

Οι διασκορπιστικές ουσίες αποτελούν μια αξιόπιστη επιλογή αντιμετώπισης καταστροφικών διαρροών πετρελαίου, στις περιπτώσεις όπου η ανάκτηση του δεν είναι δυνατή. Ιδιαίτερα όταν πρόκειται για υποθαλάσσιες διαρροές σε μεγάλα βάθη λόγω των ιδιαίτερων συνθηκών που επικρατούν και της φύσης της διαρροής, οι προκλήσεις είναι πολλαπλάσιες. Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί ερευνητικό κομμάτι για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των χημικών διασκορπιστικών Corexit, σε μεγάλα βάθη στη θάλασσα με κύριο στόχο, τον προσδιορισμό της επίδρασης της πίεσης στη διασπορά του πετρελαίου, μέσω του υπολογισμού της αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών Corexit 9500A, Corexit 9500B και Corexit 9527A σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Έναυσμα για την εκπόνηση της συγκεκριμένης έρευνας αποτέλεσε το τραγικό ατύχημα διαρροής πετρελαίου στην εξέδρα Deepwater Horizon, όπου και εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά, εντελώς πειραματικά, τα διασκορπιστικά Corexit απευθείας στο σημείο γεώτρησης, από όπου και διέρρεε το πετρέλαιο σε βάθος περίπου 1550 m. Η χρήση ενός αντιδραστήρα υψηλής πίεσης, κατέστησε δυνατή την προσομοίωση των συνθηκών υψηλής πίεσης που κυριαρχούν σε αυτό το βάθος. Η αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών ελέγχθηκε αρχικά σε ατμοσφαιρική πίεση σύμφωνα με το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) της Αμερικής για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Στη συνέχεια το πρωτόκολλο προσαρμόστηκε κατάλληλα για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης, λαμβάνοντας μετρήσεις στις πιέσεις των 25, 50, 75 και 100 bar. Χρησιμοποιώντας λοιπόν, ως σημείο αναφοράς τα αποτελέσματα του πρωτοκόλλου σε ατμοσφαιρική πίεση αξιολογήθηκε η συμπεριφορά των διασκορπιστικών σε συνθήκες υψηλής πίεσης στον αντιδραστήρα και κατά πόσο επηρεάζεται η αποτελεσματικότητά τους με την αύξηση της πίεσης.

Abstract

Dispersants provide a reliable response to catastrophic oil spills that can be used when the preferable option of recapturing the oil cannot be achieved. Especially, concerning deep sea oil spills due to the unique subsea conditions and the nature of the spill, the response challenges are multiple. The following thesis consists a research concerning the effectiveness of Corexit chemical dispersants in subsea applications for combating deep sea oil spills. The main purpose of this thesis is the evaluation of the effect of pressure on the dispersion of oil, through the quantification of the effectiveness of Corexit 9500A, Corexit 9500B και Corexit 9527A under high pressure conditions. The trigger for this thesis , was the tragic blowout of the Deepwater Horizon rig , where for the first time Corexit dispersants were applied, right on the wellhead where the oil leak took place at depth of approximately 1000 m below the sea surface. These deep sea pressure conditions (100 bar), were possible to be emulated by the use a high pressure reactor. The effectiveness of the dispersants was initially tested under atmospheric pressure according to the American Environmental Protection Agency (EPA) for marine oil spill response. The protocol was properly modified to the high pressure reactor, so as to test the dispersant effectiveness at the pressures of 25, 50, 75 and 100 bar. The results of the effectiveness given by the protocol in atmospheric pressure were used as a reference point, so as to assess the performance of the dispersants under high pressure conditions and evaluate the effect of pressure on their effectiveness of dispersing oil.

Εισαγωγή

Το πετρέλαιο αποτελεί μία από τις κυριότερες πηγές ενέργειας στον κόσμο εδώ και εκατοντάδες χρόνια.. Αυτό και τα προϊόντα του χρησιμοποιούνται ως καύσιμο σε διάφορα μέσα μεταφοράς, στη βιομηχανία και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και στην κατασκευή πλαστικών τα οποία παρέχουν τα απαραίτητα προϊόντα που χρησιμοποιούνται καθημερινά από τον άνθρωπο. Ένα σημαντικό ποσοστό του αργού πετρελαίου προέρχεται από υπεράκτιες γεωτρήσεις και έτσι η μεταφορά του από τη θάλασσα στην παραγωγή μέχρι την κατανάλωση εγκυμονεί κινδύνους ατυχημάτων διαρροής. Παρά τα κατάλληλα μέτρα ασφαλείας που λαμβάνονται κατά τη μεταφορά και διανομή του πετρελαίου από την πετρελαϊκή και ναυτιλιακή βιομηχανία, έχουν συμβεί καταστροφικά ατυχήματα διαρροής του με τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Αν και οι φυσικές διαρροές από τα υποθαλάσσια στρώματα πετρωμάτων συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο ποσοστό στην ποσότητα του πετρελαίου που απελευθερώνεται στη θάλασσα, κάποια ατυχήματα πετρελαιοφόρων έχουν απελευθερώσει περισσότερο πετρέλαιο σε μόλις λίγες μέρες από όσο οι ενεργές φυσικές διαρροές. Το τραγικό ατύχημα στην εξέδρα Deepwater Horizon, είναι μία υπενθύμιση του ότι η διαρροή πετρελαίου είναι ακόμη πιθανή και κατά τις επιχειρήσεις εξόρυξης.

Παρόλα αυτά το αργό πετρέλαιο είναι μέρος της βιόσφαιρας εδώ και εκατομμύρια χρόνια και έτσι ένας μεγάλος αριθμός μικροβίων τόσο προκαρυωτικών όσο ευκαρυωτικών εξελίχθηκαν έτσι ώστε να μπορούν να το καταναλώσουν. Η βιοδιάσπαση λοιπόν είναι η τελική τύχη του πετρελαίου το οποίο δεν έχει συλλεχθεί ή υποστεί καύση μετά από διαρροή στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επίσης, αποτελεί ένα ασυνήθιστο θρεπτικό υπόστρωμα που οδηγεί στη μικροβιακή ανάπτυξη. Έτσι λοιπόν, ο λόγος χρήσης διασκορπιστικών υποθαλάσσια σε περιπτώσεις διαρροής σε μεγάλα βάθη είναι ο ίδιος με την χρήση για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας: η αποτροπή ή η ελαχιστοποίηση της ποσότητας του πετρελαίου που ενδεχομένως να οδηγηθεί σε ρηχά νερά ή ακόμη και στις ακτές όπου και θα μπορούσε να επιφέρει σοβαρές βλάβες στα παράκτια ενδιαίτηματα με υψηλή βιοποικιλότητα καθώς και διαταραχές στις κοινωνικοοικονομικές δραστηριότητες της περιοχής, με κυριότερο σκοπό της ενίσχυση της βιοδιάσπασης του από τους μικροοργανισμούς στο νερό πριν φτάσει στην επιφάνεια της θάλασσας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

1.1 Χαρακτηριστικά πετρελαίου

1.1.1 Χημική σύσταση

Το αργό (ακατέργαστο) πετρέλαιο είναι ένα κολλώδες, σκούρο υγρό μίγμα υδρογονανθράκων μέσα στο οποίο είναι διαλυμένοι στερεοί και αέριοι υδρογονάνθρακες. Στο αργό πετρέλαιο περιέχονται διακόσιες έως τριακόσιες διαφορετικές χημικές ενώσεις εκ των οποίων το 75-98% αυτών είναι υδρογονάνθρακες. Οι κυριότερες κατηγορίες υδρογονανθράκων του πετρελαίου είναι (Clark, 2001, Marine Pollution):

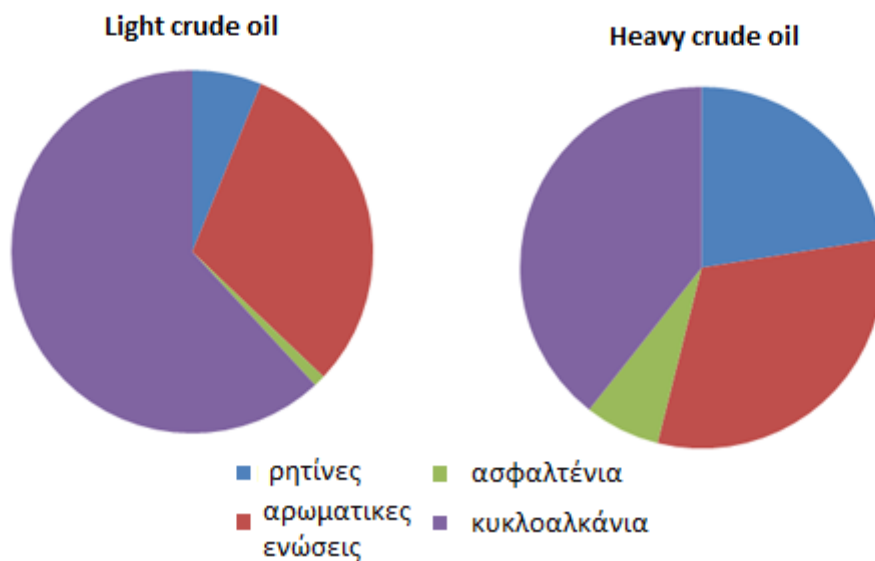
- Αλκάνια (παραφίνες): Άκυκλοι υδρογονάνθρακες στο μόριο των οποίων τα άτομα άνθρακα συνδέονται με απλούς δεσμούς. Τα αλκάνια είναι σχετικά μη τοξικές ενώσεις. Όσο πιο μικρός είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα τόσο πιο πτητικές και ευδιάλυτες στο νερό είναι οι ενώσεις.
- Κυκλοαλκάνια: Τα κυκλοαλκάνια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (απλοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα) που στα μόρια τους εμφανίζονται κυκλικές αλυσίδες. Τα κυκλοαλκάνια 5-6 ατόμων άνθρακα αποτελούν το 30-60% του πετρελαίου.
- Αρωματικές ενώσεις: Είναι πτητικές ενώσεις που περιέχουν δακτυλίους βενζολίου και αποτελούν το 2-4% του πετρελαίου.
- Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PolyAromatic Hydrocarbons – PAHs) παράγονται σε διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας. Χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη δύο ή περισσότερων αρωματικών δακτυλίων και θεωρούνται ενώσεις ύποπτες για πρόκληση καρκινογένεσης.

Η ποιότητα και η σύσταση του πετρελαίου διαφέρει από κοίτασμα σε κοίτασμα. Μπορεί να μεταβάλλεται ακόμη και στο ίδιο κοίτασμα, ανάλογα με τον χρόνο από την έναρξη άντλησής του. Ένα μέσο αργό πετρέλαιο περιέχει 84% άνθρακα, 14% υδρογόνο, 1-3% θείο, και περίπου 1% άζωτο, 1% οξυγόνο και 0,1% ανόργανα συστατικά και άλατα. Ακόμη περιέχει μέταλλα, κυρίτερα εκ των οποίων είναι το βανάδιο και το νικέλιο, τα οποία περιέχονται σε θαλάσσιους οργανισμούς. Επίσης, συχνά περιέχει χλωριούχο νάτριο, το οποίο αφαιρείται όπως και το θείο. Τέλος, το αργό πετρέλαιο μπορεί να περιέχει ανθεκτικά στη διάσπαση υπολείμματα, όπως θραύσματα πυριτικών σκελετών οργανισμών, ξύλο, σπόρια, ρητίνες, άνθρακα κ.ά

Συνήθως, τα συστατικά του πετρελαίου κυμαίνονται στα παρακάτω όρια (Speight, 2008, Synthetic):

Πίνακας 1: Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του πετρελαίου

| Συστατικό | Όρια |
|----------------------|--------------|
| Άνθρακας | 83 – 87 % |
| Υδρογόνο | 10 – 14 % |
| Άζωτο | 0.1 – 2.0 % |
| Οξυγόνο | 0.05 – 1.5 % |
| Θείο | 0.05 – 6.0 % |
| Μέταλλα (Ni, V, κλπ) | < 1000 ppm |



Εικόνα 1: Χημική σύσταση δύο διαφορετικών αργών πετρελαίων (The, 2015, Venezuela- Heavy Crude Production Will Grow)

1.1.2 Ιδιότητες πετρελαίου

Η συμπεριφορά του αργού πετρελαίου στο περιβάλλον δεν επηρεάζεται μόνο από τη χημική του σύσταση αλλά και από τις φυσικές του ιδιότητες. Αυτές που έχουν μεγαλύτερη σημασία είναι :

- η πυκνότητα
- η πτητικότητα
- το ιξώδες
- το σημείο ροής
- η διαλυτότητα στο νερό

Όταν το αργό πετρέλαιο διαρρέεται στο περιβάλλον υπόκειται σε μία σειρά φυσικών και χημικών αλλαγών οι οποίες συντελούν στη γήρανση του. Οι διαδικασίες γήρανσης του πετρελαίου ξεκινούν αμέσως μετά τη διαρροή του πετρελαίου αλλά συμβαίνουν σε διαφορετικό βαθμό κάθε φορά. Οι περισσότερες διαδικασίες γήρανσης εξαρτώνται σημαντικά από τη θερμοκρασία και μειώνονται σε μεγάλο βαθμό με τη μείωση της θερμοκρασίας. Η κυριότερη διεργασία που συνεισφέρει στη γήρανση του πετρελαίου είναι η εξάτμιση κατά την οποία συμβαίνει η μεγαλύτερη απώλεια του υλικού. Κυρίως, οι ιδιότητες του πετρελαίου αλλάζουν με την απομάκρυνση των ελαφρύτερων συστατικών από αυτό.

Πυκνότητα : Δεδομένου ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1.00 g/cm^3 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ότι οι πυκνότητα του αργού πετρελαίου κυμαίνεται από 0.7 έως 0.99 g/cm^3 τα περισσότερα είδη πετρελαίων επιπλέουν στο νερό . Ακόμη και τα πιο βαριά είδη επιπλέουν και στο θαλασσινό νερό το οποίο έχει πυκνότητα 1.03 g/cm^3 . Παρόλα αυτά οι απώλειες των ελαφρύτερων συστατικών του πετρελαίου κατά την εξάτμιση μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση της πυκνότητας του

εναπομείναντος πετρελαίου . Ιδιαίτερα μετά από διεργασίες γήρανσης η πυκνότητα του πετρελαίου μπορεί να είναι κοντά ή και μεγαλύτερη από αυτή του νερού με αποτέλεσμα την βύθιση του υλικού.

Πητικότητα : Πολλά είδη αργού πετρελαίου έχουν αφθονία σε πητικά συστατικά και μπορεί να θεωρηθούν εύφλεκτα για μία μέρα, ίσως και περισσότερο από τη στιγμή που θα υπάρχει διαρροή , αναλόγως το βαθμό με τον οποίο τα πιο πητικά συστατικά χάνονται λόγω εξάτμισης. Τα βαρύτερα πετρέλαια όμως δε θεωρούνται εύφλεκτα.

Ιξώδες : Το ιξώδες του πετρελαίου καθορίζεται κυρίως από την ύπαρξη μεγάλων , πολικών μορίων που ονομάζονται ρητίνες και ασφαλτένια. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό ελαφριών συστατικών , όπως τα κυκλοαλκάνια και μικρότερο το ποσοστό των ασφαλτένιων, τόσο μικρότερο θα είναι το ιξώδες αυτού του πετρελαίου. Η θερμοκρασία επηρεάζει εξίσου σημαντικά το ιξώδες , με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες να οδηγούν σε μεγαλύτερο ιξώδες. Για παράδειγμα ,το πετρέλαιο που ρέει εύκολα σε θερμοκρασία 40°C μπορεί να μετατραπεί σε μία αργά κινούμενη μάζα στους 10°C. Αντίστοιχα με τον τρόπο που επηρεάζεται η πυκνότητα , οι απώλειες των ελαφρύτερων συστατικών κατά την εξάτμιση οδηγούν στην αύξηση του ιξώδους του εναπομείναντος πετρελαίου.(National Academies of Sciences, 2016)

Σημείο ροής: Το σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία υπό την οποία εξακολουθεί να ρέει το πετρέλαιο. Εξαρτάται από το περιεχόμενό του σε ασφαλτένια και κηρούς.

Διαλυτότητα στο νερό: Η διαλυτότητα του αργού πετρελαίου στο θαλασσινό νερό είναι πολύ μικρή, της τάξης των 8-70 ppm σε συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος (20°C -28°C) και εξαρτάται σημαντικά από τη σύσταση του πετρελαίου (τα βαριά πετρέλαια είναι πιο δυσδιάλυτα), από τη θερμοκρασία, την αλατότητα και τις υπόλοιπες ιδιότητες του νερού. (Κοτρίκλα Α-Μ., 2015, Ναυτιλία και Περιβάλλον: Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της ναυτιλίας με το θαλάσσιο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον)

1.2 Τεχνικές εντοπισμού κοιτασμάτων πετρελαίου

Ανεξάρτητα από τις επιφανειακές ενδείξεις οι γεωλόγοι και οι ερευνητές που ασχολούνται με την εύρεση κοιτασμάτων πετρελαίου, χρησιμοποιούν διάφορες μεθόδους ικανές προς εξαγωγή σαφέστερων συμπερασμάτων. Το μέγεθος του ταμιευτήρα πετρελαίου και η ποσότητα που μπορεί να εξορυχτεί είναι μερικά από τα στοιχεία που ανακαλύπτονται και είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό του κόστους εξόρυξης ώστε να διαπιστωθεί αν είναι οικονομικά συμφέρουσα η αντί ίση του πετρελαίου στην συγκεκριμένη περιοχή. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στις μέρες μας είναι οι ακόλουθοι:

1. Σεισμική μέθοδος: Αυτή η μέθοδος βασίζεται κυρίως στην ταχύτητα μετάδοσης των σεισμικών δονήσεων-ενός τεχνητού σεισμού, ο οποίος προκαλείται, συνήθως, με χρήση εκρηκτικών. Μέσω αυτής της μεθόδου και του προηγμένου εξοπλισμού που χρησιμοποιεί μπορούμε να έχουμε 3D απεικονίσεις του υπεδάφους παρόλα αυτά υπάρχει το μειονέκτημα ότι αντί πετρελαϊκού κοιτάσματος μπορεί να εντοπίσει μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων

2. Ηλεκτρική μέθοδος: Αυτή η μέθοδος βασίζεται κυρίως στο γεγονός ότι ο φλοιός της Γης έχει ορισμένες ηλεκτρικές σταθερές, μία εκ των οποίων είναι και η αντίσταση διέλευσης του ηλεκτρικού

ρεύματος. Δεδομένου ότι το πετρέλαιο δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, η ένδειξη μεγαλύτερης σχετικής αντίστασης μπορεί να θεωρηθεί ένδειξη παρουσίας πετρελαϊκού κοιτάσματος.

3. Ηλεκτρομαγνητική μέθοδος: Βασίζεται σε ευαίσθητα όργανα, τα καλούμενα μαγνητόμετρα, που μπορούν να μετρήσουν με σχετικά μεγάλη ακρίβεια την ένταση του μαγνητικού πεδίου της γης από τόπο σε τόπο και δεδομένου ότι τα κοιτάσματα πετρελαίου επηρεάζουν τα μαγνητικά πεδία, ανακαλύπτονται περιοχές πετρελαιοπηγών.

4. Σταθμική μέθοδος: Βασίζεται στην μέτρηση της έντασης του πεδίου βαρύτητας στα διάφορα σημεία της επιφάνειας της γης. Με αυτόν τον τρόπο ανακαλύπτονται βαρυτικές ανωμαλίες που οφείλονται στα ιζηματογενή πετρώματα.

5. Ραδιενεργή μέθοδος: Η μέθοδος αυτή κρίνεται πολύ αξιόπιστη και εφαρμόζεται με επιτυχία σε τοποθεσίες με ήπιο ανάγλυφο. Χρησιμοποιούνται όργανα που μπορούν να ανακαλύψουν τα ραδιενεργά μέταλλα που υπάρχουν στο πετρέλαιο. Στην πράξη, σπάνια χρησιμοποιείται μία μοναδική μέθοδος, καθώς συνήθως ανάλογα με την θέση της έρευνας, χρησιμοποιείται συνδυασμός περισσότερων μεθόδων.

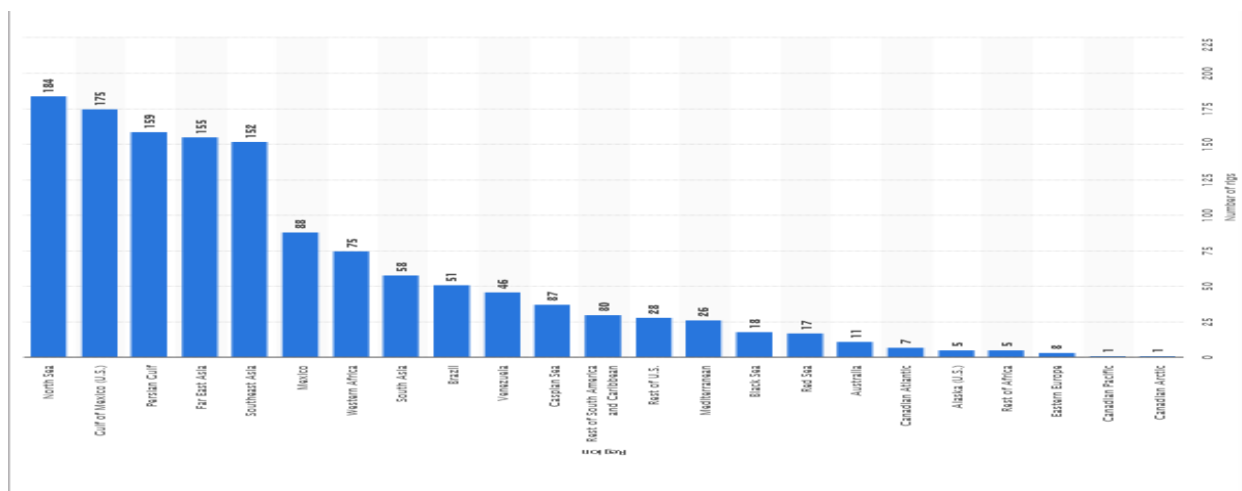
1.3 Υπεράκτια άντληση πετρελαίου

Με τον όρο **υπεράκτια άντληση** αναφερόμαστε στην προσπάθεια για ανακάλυψη και εκμετάλλευση των ορυκτών πόρων και υδρογονανθράκων που βρίσκονται κάτω από τον πυθμένα της θάλασσας. Συνήθως πρόκειται για μία μηχανική διαδικασία εξόρυξης η οποία γίνεται στο εσωτερικό της υφαλοκρηπίδας, αν και σαν όρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για γεωτρήσεις που γίνονται σε λίμνες και παράκτια ύδατα. Σήμερα, η θαλάσσια άντληση πετρελαίου αφορά παράκτιες περιοχές όλου σχεδόν του πλανήτη, ενώ με την πάροδο του χρόνου και την εξέλιξη της τεχνολογίας επιτυγχάνεται η εξόρυξη του σε μακρινότερες και βαθύτερες περιοχές. Η υπεράκτια έρευνα για κοιτάσματα πετρελαίου ξεκίνησε στον Κόλπο του Μεξικό στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1947, και εξαπλώθηκε ταχύτατα στη Βόρεια θάλασσα, στις ακτές της Βραζιλίας, στη Δυτική Αφρική, στον Περσικό Κόλπο και στην Νοτιοανατολική Ασία. (Μπογάτσας, Περιγραφή διάφορων εξεδρών άντλησης πετρελαίου και τα χαρακτηριστικά τους)



Εικόνα 2:Υπεράκτια κοιτάσματα πετρελαίου σε παγκόσμια κλίμακα

Η εξόρυξη του πετρελαίου από το θαλάσσιο υπέδαφος γίνεται με τη χρήση κινητών πλατφόρμων εξόρυξης, οι οποίες είναι πλωτές μονάδες πάνω στις οποίες είναι εγκατεστημένα το κατασκευή πάνω στην οποία είναι εγκατεστημένα το γεωτρύπανο και ο υπόλοιπος μηχανολογικός εξοπλισμός που απαιτείται για τη δημιουργία πηγαδιού στο βυθό και την άντληση του πετρελαίου από το κοίτασμα. Η πλατφόρμα περιέχει κατάλληλες δεξαμενές έτσι ώστε να αποθηκεύεται το πετρέλαιο προσωρινά μετά την άντληση του, πριν μεταφερθεί στα διυλιστήρια στην ξηρά, ενώ σε πολλές πλατφόρμες μάλιστα υπάρχουν ήδη οι εγκαταστάσεις για μια πρώτη επεξεργασία του πριν τη μεταφορά του στα διυλιστήρια. Σήμερα, από τις 145 χώρες με ακτογραμμή, οι 51 είχαν τουλάχιστον μία λειτουργική πλατφόρμα το 2010-2012 ενώ από το 1950, πάνω από 120.000 πηγάδια έχουν ανοιχτεί υπεράκτια με περίπου τα μισά από αυτά να βρίσκονται στον Κόλπο του Μεξικό. Αυτή τη στιγμή, το πετρέλαιο που αντλείται υπεράκτια σε 30 χώρες αντιπροσωπεύει το 1/3 της παγκόσμιας παραγωγής. (Offshore drilling, 2010)



Εικόνα 3: Ο αριθμός υπεράκτιων εξέδρων ανά περιοχή σε παγκόσμια κλίμακα το 2018 (Statista, 2018, Number of offshore rigs worldwide by region)

1.3.1 Τύποι πλατφόρμων εξόρυξης

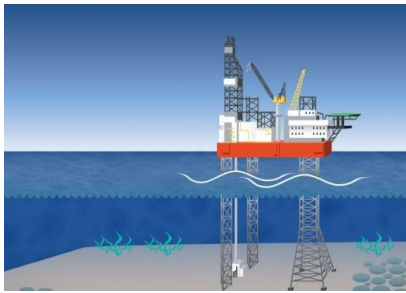
Υπάρχουν διάφοροι τύποι πλατφόρμων που αποσκοπούν στην εξόρυξη του πετρελαίου και διακρίνονται ανάλογα με την ικανότητα τους για μεταφορά και το βάθος την θάλασσας που μπορούν να εκτελέσουν εργασίες διάτρησης και άντλησης. Ανάλογα με τις απαιτήσεις, μια πλατφόρμα μπορεί να είναι θεμελιωμένη στο βυθό ή να επιπλέει στη θάλασσα εξοπλισμένη με άγκυρες και προπέλες ώστε να παραμένει σε σταθερή θέση. Οι πλατφόρμες που είναι θεμελιωμένες στο βυθό της θάλασσας είναι οι εξής: (Kaiser, 2013, The five offshore drilling rig markets)



- **Φορτηγίδα άντλησης – Drilling barge**

Χρησιμοποιείται κυρίως σε μικρά βάθη και ήρεμα νερά ενώ άγκυρες συγκρατούν τη μονάδα κατά τη διαδικασία της άντλησης. Ο εξοπλισμός άντλησης είναι τοποθετημένος πάνω στο κατάστρωμα της φορτηγίδας και ρυμουλκείται στην τοποθεσία εξόρυξης. (Bikram, 2016, Basic of offshore drilling: Types of mobile drilling units)

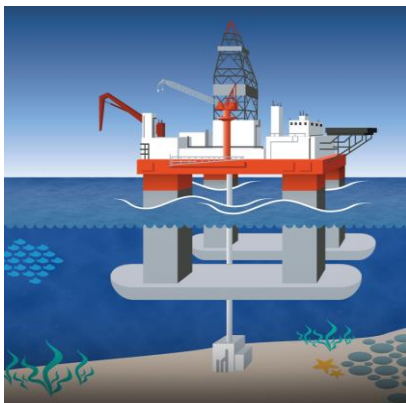
Εικόνα 4: Φορτηγίδα άντλησης- Drilling barge



Εικόνα 5 : Πλατφόρμα ανύψωσης - Jack up rig (πηγή Exxonmobil)

- **Πλατφόρμες ανύψωσης – Jack up rig**

Πρόκειται για μεγάλου μεγέθους εξέδρες που εμπεριέχουν τις μονάδες άντλησης. Αυτές οι τεράστιες κατασκευές αποτελούνται από 3 ή 4 πασσάλους οι οποίοι στερεώνονται και ασφαλίζονται στον πυθμένα της θάλασσας. Έχουν την ικανότητα να αντιστέκονται στις δυνάμεις του νερού και του αέρα με έναν τρόπο παρόμοιο με πλωτές κατασκευές έτσι ώστε να είναι εφικτή η άντληση μέχρι και στα 100 μέτρα.(Bikram, 2016, Basic of offshore drilling:Types of mobile drilling units)

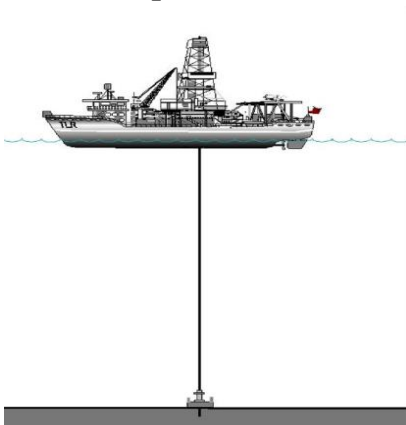


Εικόνα 6: Ημί-υποβρύχια πλατφόρμα (πηγή Exxonmobil)

- **Ημί-υποβρύχια πλατφόρμες**

Ένας τύπος κινητής υπεράκτιας μονάδας γεώτρησης (Mobile Offshore Drilling Unit – MODU) εν μέρει βυθισμένη, η οποία είναι σχεδιασμένη για γεωτρήσεις σε μεγάλα βάθη και κάτω από ιδιαίτερα αντίξοες συνθήκες, λόγω της ικανότητάς της να αντέχει σε πολύ υψηλό κυματισμό των υδάτων. Η πλευστότητα και η ευστάθεια μιας εξέδρας αυτού του τύπου εξασφαλίζεται από το βάρος έρματος (ballast), το οποίο γεμίζει ή αδειάζει ειδικές δεξαμενές/καρίνες (pontoons) που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας και την επίδραση των κυμάτων των ωκεανών ενώ όλος ο απαραίτητος εξοπλισμός άντλησης είναι τοποθετημένος στο κατάστρωμα της πλατφόρμας.(Bikram, 2016, Basic of offshore drilling:Types of mobile drilling units)

- **Drillship**

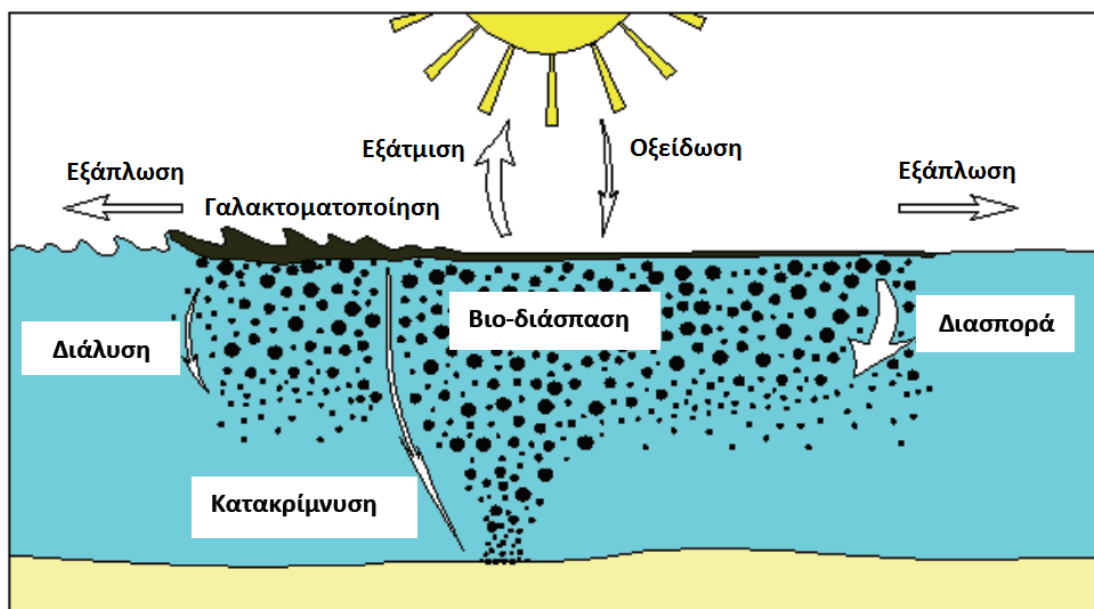


Εικόνα 7: Drillship (πηγή Gulf of Mexico OCS Region - Minerals Management Service)

Πρόκειται ουσιαστικά για πλοία εξοπλισμένα με συστήματα πρόσδεσης και τοποθέτησης καθώς και όλο τον απαραίτητο εξοπλισμό γεώτρησης τα οποία μπορούν να μετακινούνται με ευκολία από το ένα πηγάδι άντλησης στο επόμενο. Σε ρηχά νερά, τα drillships είναι αγκυροβολημένα στον πυθμένα της θάλασσας με έξι έως δώδεκα άγκυρες, σε μεγάλο βάθος όμως εξαρτώνται από το dynamic position system (σύστημα DPS) για να κρατήσουν το σκάφος σε συγκεκριμένη τοποθεσία. Αυτές οι μονάδες έχουν μεγάλο πλεονέκτημα σε σχέση με τις υπόλοιπες λόγω της μεγάλης ευελιξίας στην κινητικότητα τους καθώς και λόγω της ικανότητας γεωτρήσεις σε πάρα πολύ μεγάλα βάθη μέχρι και 3000 m.(Μπογάτσας, Περιγραφή διάφορων εξεδρών άντλησης πετρελαίου και τα χαρακτηριστικά τους)

1.4 Οι διεργασίες γήρανσης του πετρελαίου

Αμέσως μετά τη διαρροή του αργού πετρελαίου ή προϊόντων του στο θαλάσσιο περιβάλλον μία σειρά φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών αρχίζει να λαμβάνει χώρα που έχει σαν συνέπεια την πλήρη διασπορά και οδηγούν με αργό ρυθμό (ή σχετικά γρήγορα αν έχουμε ελαφριά κλάσματα πετρελαίου) στην σχεδόν ολική αποκατάσταση του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Αυτές οι διεργασίες μετασχηματισμού έχουν ως αποτέλεσμα ουσίες με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες από τις αρχικές ή την απομάκρυνση του πετρελαίου από το νερό. Έτσι με το πέρασμα του χρόνου το μίγμα υδρογονανθράκων της πετρελαιοκηλίδας υπόκειται σημαντικές αλλαγές στην σύνθεση του, και ονομάζεται **γήρανση (weathering process)** του πετρελαίου. Κάθε διαδικασία γήρανσης έχει τη δυνατότητα να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα των τεχνικών καθαρισμού που θα εφαρμοστούν. Ουσιαστικά, με βάση αυτούς τους παράγοντες επιλέγεται η κατάλληλη τεχνική καθαρισμού της πετρελαιοκηλίδας. (Oil Spill Prevention, Fate of oil and weathering)



Εικόνα 8: Διεργασίες γήρανσης πετρελαιοκηλίδας

Εξάπλωση: Το πετρέλαιο είναι ένα υγρό μίγμα υδρογονανθράκων που έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό και είναι δυσδιάλυτο στο νερό. Έτσι, αμέσως μόλις εκχυθεί στη θάλασσα εξαπλώνεται (spreading) στην επιφάνεια του νερού και δημιουργεί ένα λεπτό υμένιο, δηλαδή μια πετρελαιοκηλίδα. Ο ρυθμός εξάπλωσης και το πάχος της πετρελαιοκηλίδας εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της θάλασσας και τη φύση του πετρελαίου. Ένα ελαφρύ πετρέλαιο θα εξαπλωθεί γρηγορότερα και θα σχηματίσει λεπτότερο στρώμα σε σύγκριση με ένα βαρύ πετρέλαιο. Η αύξηση της θερμοκρασίας της θάλασσας, κατά τη διάρκεια την ημέρας, λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα τη γρηγορότερη εξάπλωση και τον σχηματισμό λεπτότερου υμενίου. Στην αρχή το πετρέλαιο εξαπλώνεται ως μια συνεκτική κηλίδα, η οποία γρήγορα αρχίζει να σπάει σε κομμάτια. Στην ανοιχτή θάλασσα ο αέρας δημιουργεί στενές ζώνες παράλληλες με την κατεύθυνση του ανέμου. Επίσης, καθώς το πετρέλαιο εξαπλώνεται και το πάχος της πετρελαιοκηλίδας μειώνεται, αλλάζει και το χρώμα της: από μαύρο ή σκούρο καφέ γίνεται ιριδίζον και ασημί. (Clark, 2001, Marine Pollution). Από το πάχος και το μέγεθος λοιπόν της πετρελαιοκηλίδας εξαρτάται και η αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών που θα εφαρμοστούν, καθώς όσο πιο λεπτή και μεγάλη σε έκταση είναι η περιοχή

της πετρελαιοκηλίδας τόσο πιο εύκολα μπορεί να αραιωθεί στο νερό. Καθώς όμως με την εξάπλωση αυξάνεται η επιφάνεια της κηλίδας, θα πρέπει να καλυφθεί μεγαλύτερη θαλάσσια έκταση κατά την επιχείρηση καθαρισμού.(Oil Spill Prevention, Fate of oil and weathering)

Εξάτμιση: Τα ελαφρύτερα, πτητικά οργανικά συστατικά του πετρελαίου εξατμίζονται στην ατμόσφαιρα. Η εξάτμιση μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της πυκνότητας και του ιξώδους του πετρελαίου, γεγονός το οποίο μπορεί να επηρεάσει μεταγενέστερες διεργασίες γήρανσης καθώς και τον τρόπο καθαρισμού της πετρελαιοκηλίδας. Επίσης, ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, την ταχύτητα του ανέμου και τον αρχικό ρυθμό εξάπλωσης καθώς όσο περισσότερο έχει εξαπλωθεί η πετρελαιοκηλίδα τόσο πιο εύκολα θα εξατμιστεί το ελαφρύτερο κλάσμα της.(ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills)

Φυσική διασπορά: Κατά το φαινόμενο αυτό, οι κυματισμοί διασπείρουν την πετρελαιοκηλίδα σε μικρές σταγόνες οι οποίες αναμιγνύονται και εξαπλώνονται στο νερό. Τα σταγονίδια που προκύπτουν από τη φυσική διασπορά είναι μεγαλύτερα από εκείνα που προκαλούνται με τη χρήση διασκορπιστικών και έτσι υπάρχει η περίπτωση να ενωθούν με άλλα σταγονίδια δημιουργώντας ξανά κηλίδα. Ο ρυθμός διασποράς εξαρτάται κυρίως από τη φύση του πετρελαίου και την κατάσταση κυματισμού της θάλασσας.(ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills)

Γαλακτωματοποίηση: Η ενσωμάτωση του νερού στο πετρέλαιο, οδηγεί στην πύκνωση και την αύξηση του τελικού εναπομείναντος όγκο. Ταυτόχρονα η γαλακτωματοποίηση μπορεί να περιορίσει ή ακόμη και να παρεμποδίσει άλλες φυσικές διεργασίες γήρανσης. Τα σταθερά γαλακτώματα μπορούν να περιέχουν από 70% - 80% νερό, είναι ημιστερεά και έχουν χαρακτηριστικό καφέ-κόκκινο και κίτρινο χρώμα. Αυτού του είδους γαλακτώματα μπορεί να παραμείνουν σε αυτή τη μορφή επ' αορίστου ενώ τα λιγότερο σταθερά είναι πιθανό να διαχωριστούν σε έλαιο και νερό αν θερμανθούν επαρκώς από τον ήλιο ή να παρασυρθούν στις ακτογραμμές. Τα σταθερά γαλακτώματα μπορούν να περιέχουν από 70% - 80% νερό, είναι ημιστερεά και έχουν χαρακτηριστικό καφέ-κόκκινο και κίτρινο χρώμα.



Εικόνα 9: Γαλάκτωμα ως αποτέλεσμα της πετρελαιοκηλίδας -Deepwater Horizon

Αυτού του είδους γαλακτώματα μπορεί να παραμείνουν σε αυτή τη μορφή επ' αορίστου ενώ τα λιγότερο σταθερά είναι πιθανό να διαχωριστούν σε έλαιο και νερό αν θερμανθούν επαρκώς από τον ήλιο ή να παρασυρθούν στις ακτογραμμές. (ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills). Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι πλέον είναι δυνατή η διασπορά ενός μεγάλου εύρους γαλακτωματοποιημένων πετρελαιοκηλίδων καθώς διαφορετικά γαλακτώματα ανταποκρίνονται περισσότερο σε διαφορετικά είδη διασκορπιστικών. (SINTEF, 2010-2011).

Διάλυση: Η διαλυτότητα των συστατικών του πετρελαίου στο νερό είναι πολύ μικρή και μειώνεται απότομα με την αύξηση του μοριακού τους βάρους. Έτσι, ένα μικρό μόνο ποσοστό του πετρελαίου, κυρίως των συστατικών με μικρό μοριακό βάρος όπως ελαφριοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (τολουόλιο, βενζόλιο) διαλύεται στο θαλασσινό νερό. Επειδή τα κλάσματα του πετρελαίου με μικρό μοριακό βάρος είναι παράλληλα πτητικές ενώσεις, η εξάτμιση και η διάλυση είναι ανταγωνιστικές διαδικασίες. Στις περισσότερες περιπτώσεις η εξάτμιση είναι πολύ σημαντικότερη της διάλυσης

καθώς τα ελαφριά συστατικά εξατμίζονται 10 με 1000 φορές γρηγορότερα από ότι θα διαλύονταν.(ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills).

Φώτο-οξείδωση: Η αντίδραση των υδρογονανθράκων με το οξυγόνο παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διαλυτών προϊόντων η επίμονων σωμάτων πίσσας. Παρόλο που η φώτο-οξείδωση λαμβάνει χώρα καθ' όλη τη διάρκεια ζωής της πετρελαιοκηλίδας η επίδρασή της στον διασκορπισμό έχει δευτερεύοντα ρόλο σε σχέση με τις υπόλοιπες διεργασίες γήρανσης. Ακόμη και υπό έντονη ηλιακή ακτινοβολία οι λεπτού πάχους κηλίδες φωτοδιασπώνται με πολύ αργό ρυθμό μικρότερο από 0,1% ανά ημέρα. Η φωτοδιάσπαση συστατικών με μεγάλο ιξώδες ή γαλακτωμάτων όχι μόνο δε συντελεί στην διάσπαση τους αλλά δημιουργεί σταθερότερα προϊόν. Αυτό είναι εμφανές σε κομμάτια πίσσας στις παραλίες, τα οποία σταδιακά επικαλύπτονται από μια σταθερή κρούστα οξειδωμένου πετρελαίου μαζί με σωμάτια ιζήματος, ενώ εσωτερικά περιέχουν πιο φρέσκο, μαλακό πετρέλαιο.(ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills)

Κατακρήμνιση/ Καταβύθιση: Τα περισσότερα πετρέλαια έχουν χαμηλή πυκνότητα και επιπλέουν στο θαλασσίνο νερό, εκτός και αν αλληλεπιδράσουν με πυκνότερα υλικά. Για παράδειγμα, τα σταγονίδια του πετρελαίου σε διασπορά μπορεί να προσροφηθούν σε αιωρούμενα σωμάτια ιζήματος ή οργανικής ύλης και έχοντας συμπυκνωθεί γίνονται βαρύτερα και σιγά σιγά βυθίζονται. Ρηχές παράκτιες θαλάσσιες περιοχές ή οι εκβολές ποταμών έχουν μεγάλες ποσότητες αιωρούμενης ύλης στη στήλη του νερού. Ειδικά το βαρύ καύσιμο πετρέλαιο και τα γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο έχουν πυκνότητες παραπλήσιες του νερού και καθιζάνουν ευκολότερα. (ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills). Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν διασκορπιστικά μπορεί να αποτραπεί η πιθανή κατακρήμνιση, καθώς η πετρελαιοκηλίδα διασκορπίζεται σε μικρά σταγονίδια μέσα στη θάλασσα και δεν έρχεται σε επαφή με τα ιζήματα των ρηχών νερών κοντά στη στεριά. (Oil Spill Prevention, Fate of oil and weathering).



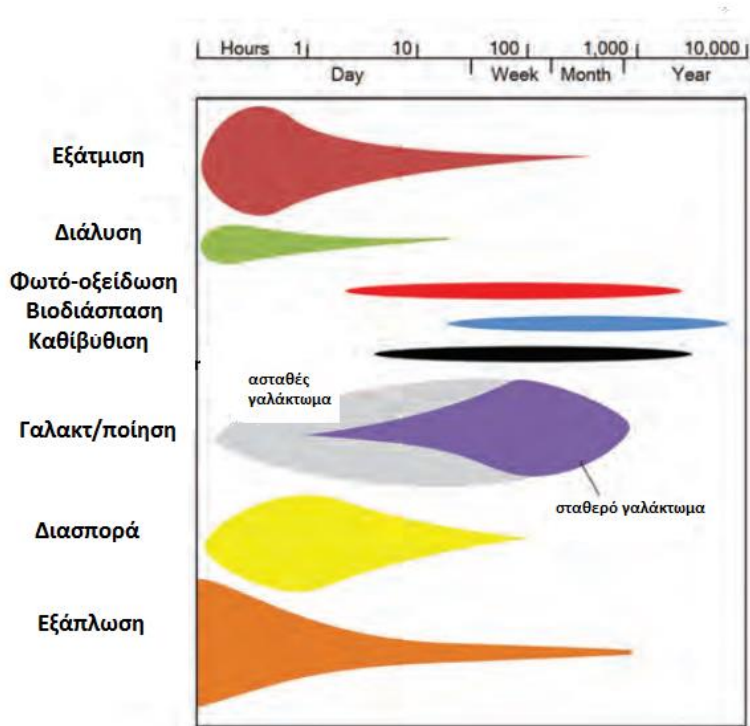
Εικόνα 10: Καθαρισμός βυθισμένου καυσίμου

Βιοδιάσπαση: Το θαλασσίνο νερό περιέχει ένα μεγάλο εύρος υδρόβιων μικροοργανισμών ικανών να μεταβολίζουν τα συστατικά του πετρελαίου. Τα βακτήρια και οι μύκητες που βρίσκονται φυσικά στο νερό, καταναλώνουν τους υδρογονάνθρακες ως κύρια πηγή ενέργειας. Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα των διεργασιών της βιοδιάσπασης με σημαντικότερους την συγκέντρωση θρεπτικών (κυρίως αζώτου και φωσφόρου), τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Η διαδικασία της διασποράς του πετρελαίου στο νερό έτσι ώστε να βιοαποικοδομηθούν φυσικά από αυτούς τους μικροοργανισμούς είναι και ο κύριος στόχος της χρήσης διασκορπιστικών (Oil Spill Prevention, Fate of oil and weathering). Έρευνες έχουν δείξει ότι τα μικρόβια που είναι υπεύθυνα για τη διάσπαση των συστατικών του πετρελαίου στο νερό, αποικούν ταχύτερα τα ήδη διασκορπισμένα σταγονίδια πετρελαίου παρά εκείνα στα οποία δεν έχει χρησιμοποιηθεί κάποιο διασκορπιστικό.(Venosa, 2007, Biodegradability of dispersed crude oil at two different temperatures).

Συνδυασμός διεργασιών: Οι διεργασίες της εξάπλωσης, εξάτμισης, διασποράς, γαλακτωματοποίησης και διάλυσης είναι σημαντικές στα αρχικά στάδια της διαρροής ενώ η φώτο-

οξείδωση, κατακρήμνιση και βιοδιάσπαση είναι πιο μακροχρόνιες διεργασίες ,σημαντικές στα μεταγενέστερα στάδια και ουσιαστικά καθορίζουν την τύχη των ρυπαίνοντων πετρελαιοειδών. Η διασπορά και η γαλακτωματοποίηση είναι ανταγωνιστικές διεργασίες καθώς η διασπορά απομακρύνει τον ρύπο από την επιφάνεια της θάλασσας ενώ η γαλακτωματοποίηση αυξάνει τον όγκο του. Οι παράγοντες που καθορίζουν εάν ο ρύπος θα διασυρθεί ή θα γαλακτωματοποιηθεί περιλαμβάνουν (ITOPF, 2011, *Fate of Marine Oil Spills*):

- τις συνθήκες απελευθέρωσης του ρύπου (ποσότητα και ρυθμός διαρροής, στην επιφάνεια ή υποθαλάσσια)
- τις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, ρεύματα , κυματισμοί)
- τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του πετρελαίου



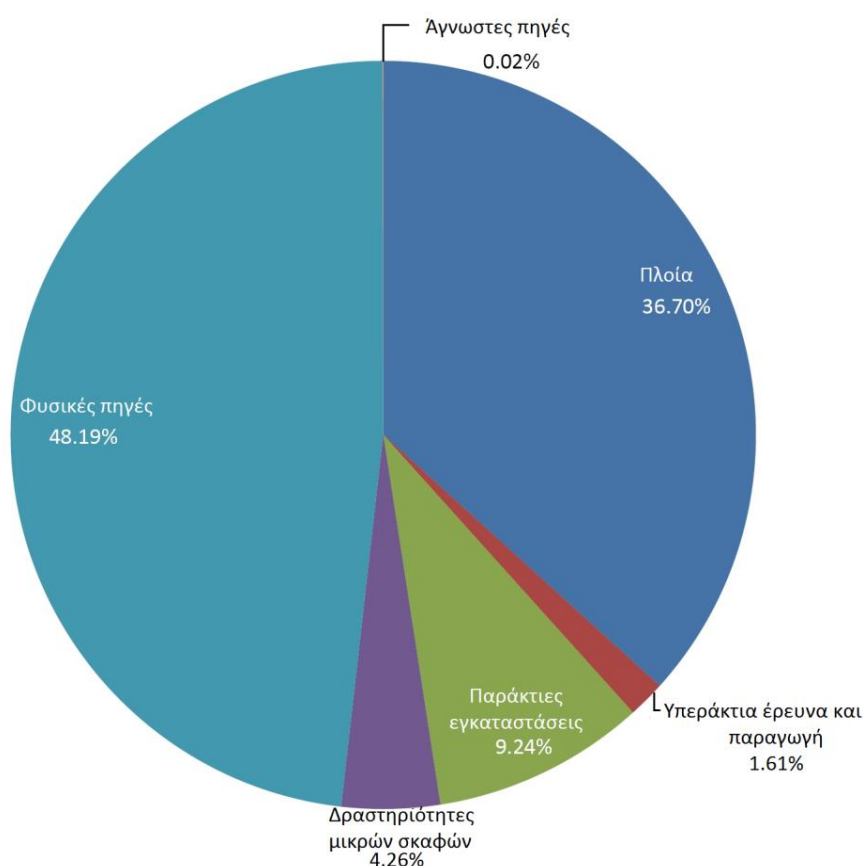
Εικόνα 11: Η χρονική απόκριση των διεργασιών γήρανσης μιας πετρελαιοκηλίδας (ITOPF, 2011, *Fate of Marine Oil Spills*)

1.5 Θαλάσσια ρύπανση από πετρελαιοειδή

Το πετρέλαιο μπορεί να εκρέει στο θαλάσσιο περιβάλλον σε μεγάλες ποσότητες από φυσικές πηγές, κατά την εξόρυξή του, κατά τη μεταφορά και κατά τη χρήση/κατανάλωσή του. Κυρίως η συνήθης λειτουργία αλλά και ορισμένα ατυχήματα πλοίων όλων των κατηγοριών, συμπεριλαμβανομένων των πετρελαιοφόρων, έχουν ως αποτέλεσμα εκροές πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον ρυπαίνοντας το θαλάσσιο οικοσύστημα και προκαλώντας ανεπανόρθωτες επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς.

1.5.1 Πηγές πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Περίπου 165.000 τόνοι πετρελαίου χάνονται κάθε χρόνο στη θάλασσα μετά από **θαλάσσια ατυχήματα**, αριθμός που ισοδυναμεί με το 13,25% του συνολικού ποσού των εισροών πετρελαίου στη θάλασσα . Άλλοι 206.000 τόνοι πετρελαίου (16,54%) απελευθερώνονται ετησίως εξαιτίας **λειτουργικών απορρίψεων ρουτίνας** , εκ των οποίων οι 186.000 τόνοι (14,94%) αποτελούν ιλύ από τα καύσιμα των πλοίων. Επιπλέον, η σκόπιμη **απόρριψη χρησιμοποιούμενων ορυκτελαίων** αποτελεί άλλη μία πηγή εισροής πετρελαίου στη θάλασσα από πλοία . Οι περισσότερες, βέβαια, από τις εισροές πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον (περίπου 70%), στην πραγματικότητα προέρχονται από χερσαίες δραστηριότητες (πλήρωση, άδειασμα και καθάρισμα των δεξαμενών ή σωλήνων, ή και στην καθημερινή λειτουργία των εργοστασίων, αγωγών, ή πετρελαιοπηγών στη στεριά).(Seos-Project, , Η θαλάσσια ρύπανση)



Εικόνα 12: Η εκτιμώμενη μέση ετήσια ποσότητα πετρελαίου που εισέρχεται στη θάλασσα από πλοία και άλλες ναυτιλιακές δραστηριότητες (πηγή GESAMP Report and Studies)

Έτσι λοιπόν η διαδικασία της **μεταφοράς** του αργού πετρελαίου και των προϊόντων του (περιλαμβάνεται και η διύλιση) συνεισφέρει κατά 23% περίπου στο πετρέλαιο που εισέρχεται παγκοσμίως στο θαλάσσιο περιβάλλον από ανθρωπογενείς πηγές (National Research Council, 2003). Η διαδικασία της μεταφοράς όμως ενέχει σοβαρές επιπτώσεις για το θαλάσσιο περιβάλλον, διότι μπορεί οδηγήσει στην απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων πετρελαίου σε κάποια περιοχή λόγω ατυχήματος πετρελαιοφόρου ή αγωγού. Επίσης, στατιστικά αυτές οι διαρροές μπορεί να συμβούν οπουδήποτε υπάρχει κίνηση πετρελαιοφόρων ή υποθαλάσσιοι αγωγοί. Είναι συχνότερες βέβαια κοντά σε μεγάλα διυλιστήρια και σε περιοχές φόρτωσης. Αναλυτικότερα οι διαρροές κατά τη μεταφορά

πετρελαίου που μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρά ατυχήματα οφείλονται στις παρακάτω συνθήκες: (Κοτρίκλα Α-Μ, 2015, Ναυτιλία και Περιβάλλον: Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της ναυτιλίας με το θαλάσσιο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον)

Διαρροές αγωγών:

Οι διαρροές από αγωγούς συμβαίνουν καθώς το πετρέλαιο μεταφέρεται από το κοίτασμα στα διυλιστήρια και από τα διυλιστήρια στην κατανάλωση. Στη Β. Αμερική το δίκτυο αγωγών έχει μήκος 23.000 μίλια, ενώ το παγκόσμιο δίκτυο αγωγών έχει μήκος 82.748 μίλια. Όταν οι αγωγοί είναι παράκτιοι ή καταλήγουν στις ακτές και συμβεί κάποιο ατύχημα, το πετρέλαιο διαρρέει στη θάλασσα. Η σχετική συνεισφορά των αγωγών εκτιμάται στο 1,8% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών. (Transportation, 2003, Oil in the sea III: inputs`, fates`, and effects)

Ατυχήματα πετρελαιοφόρων :

Πρόκειται για μια πηγή η συνεισφορά της οποίας μειώνεται διαρκώς με τα χρόνια, λόγω των κανονισμών που αφορούν το ίδιο το πλοίο (π.χ. διπλά τοιχώματα, ανθεκτικά υλικά), τους ελέγχους, την εκπαίδευση των ναυτικών και τα πρότυπα ασφαλείας. Εκτιμάται ότι οι ποσότητες πετρελαίου που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον από την πηγή αυτή παγκοσμίως ανέρχονται στο 14,9% των ανθρωπογενών εισροών (National Research Council, 2003). Σύμφωνα με την EMSA (2014), την περίοδο 2011-2013 η κυριότερη αιτία των πολύ σοβαρών ατυχημάτων σε πλοία που έφεραν σημαία χώρας της ΕΕ ή που έλαβαν χώρα στα ευρωπαϊκά χωρικά ύδατα ή στα εσωτερικά ευρωπαϊκά ύδατα, ήταν η προσάραξη (28%), ακολουθούμενη από την απώλεια ελέγχου (18%) και τη σύγκρουση (15%). Τα 49 πετρελαιοφόρα αποτελούσαν το 5% περίπου των πλοίων που εμπλέκονταν σε ατυχήματα. Από το σύνολο των ατυχημάτων που έλαβαν χώρα (5.816) μόνο ένας μικρός αριθμός (126) είχε ως αποτέλεσμα κάποιο επεισόδιο ρύπανσης. Από αυτά, το 70% αφορούσε τη διαρροή καυσίμου, ενώ το 30% τη διαρροή φορτίου. (Transportation, 2003, Oil in the sea III: inputs`, fates`, and effects)

Λειτουργικές διαρροές (εκπλύματα φορτίου πετρελαιοφόρων)

Γενικά, οι λειτουργικές απορρίψεις φορτίου μπορεί να συμβούν είτε γιατί ξεπλύθηκαν οι δεξαμενές φορτίου με νερό και τα απόνερα διοχετεύτηκαν στη θάλασσα είτε γιατί έρμα φορτώθηκε σε δεξαμενές φορτίου (στο λιμάνι εκφόρτωσης) με αποτέλεσμα να ρυπανθεί με πετρέλαιο και κατόπιν το έρμα αυτό απορρίφθηκε στη θάλασσα στο λιμάνι φόρτωσης. Μέσω της MARPOL, αυτές οι πηγές λειτουργικής ρύπανσης έχουν σήμερα ελαχιστοποιηθεί με τους κανονισμούς που αφορούν τα ανώτερα όρια απορρίψεων πετρελαιοειδών μιγμάτων στη θάλασσα, τις δεξαμενές διαχωρισμένου έρματος και το σύστημα πλύσης με αργό πετρέλαιο. Οι λειτουργικές διαρροές φορτίου συνεισφέρουν περίπου το 5,4% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών πετρελαίου στη θάλασσα. (Transportation, 2003, Oil in the sea III: inputs`, fates`, and effects)

Διαρροές από παράκτιες εγκαταστάσεις

Για την ανάλυση αυτή ως παράκτιες εγκαταστάσεις ορίζονται σημειακές πηγές πετρελαϊκών διαρροών στις ακτές, εξαιρούμενων των πλοίων, των εξεδρών εξόρυξης και των αγωγών μεταφοράς. Περιλαμβάνουν πηγές όπως παράκτια ναυπηγεία, διυλιστήρια, εγκαταστάσεις υποδοχής αποβλήτων πλοίων, θαλάσσιους τερματικούς σταθμούς και βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Η συνεισφορά των

πηγών αυτών εκτιμάται στο 0,7% επί του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών. (Transportation, 2003, Oil in the sea III: inputs, fates, and effects)

Ατμοσφαιρική εναπόθεση

Ένα κλάσμα του πετρελαίου, το ελαφρύτερο, περιέχει πτητικούς υδρογονάνθρακες ή αλλιώς πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds – VOCs). Οι ενώσεις αυτές απελευθερώνονται από τις δεξαμενές στην ατμόσφαιρα κατά τη φόρτωση, την πλύση με αργό πετρέλαιο και στο ταξίδι. Η ποσότητα των VOCs που εκπέμπεται εξαρτάται από τις ιδιότητες του φορτίου, τον βαθμό ανάμιξης του και τις θερμοκρασίες στη διάρκεια του ταξιδιού, καθώς και από το αν εφαρμόζεται κάποιο σύστημα ανάκτησης ατμών κατά τη φόρτωση. Η ακριβής μέτρηση των VOCs από τα πετρελαιοφόρα είναι πολύ δύσκολη. Εκτιμάται ότι ανέρχεται στο 0,1% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών. (Transportation, 2003, Oil in the sea III: inputs, fates, and effects)

1.5.2 Ατυχήματα διαρροής πετρελαίου - Deep Water Horizon

Είναι γεγονός, ότι μια σειρά από ατυχήματα σε υπεράκτιες εγκαταστάσεις εξόρυξης πετρελαίου κατέδειξαν ότι οι εργασίες αυτές είναι εξαιρετικά επικίνδυνες. Το θεαματικότερο και πιο καταστροφικό ατύχημα ήταν εκείνο της εξέδρας Deepwater Horizon στο κόλπο του Μεξικού τον Απρίλιο του 2010 που προκάλεσε την μεγαλύτερη πετρελαιοκηλίδα από υπεράκτια εγκατάσταση εξόρυξης πετρελαίου στην ιστορία των ΗΠΑ, ξεπερνώντας το μέγεθος της διαρροής του τάνκερ Exxon Vandez στην Αλάσκα. (Kiprizoglou, 2015)

Το χρονικό του ατυχήματος

Η πλατφόρμα DWH κατασκευάστηκε το 2001 και ήταν μια δυναμικά τοποθετημένη ημι-υποβρύχια μονάδα, πέμπτης γενιάς η οποία είχε εκτελέσει γεωτρήσεις σε βάθη μέχρι 10.680 m σε 9 χρόνια. Στη μονάδα λειτουργούσε ένα αυτόματο σύστημα γεώτρησης και ένα σύστημα αποτροπής διαρροών (blowout preventer- BOP) εύρους 15,000 psi το οποίο είχε λειτουργήσει σε βάθη μεγαλύτερα από 2.750 m. (BP, 2010, Deepwater Horizon Report Investigation)



Εικόνα 13: Η εξέδρα Deep Water Horizon

Την 20^η Απριλίου το 2010, μια φουσαλίδα φυσικού αερίου αποτέλεσε το έναυσμα για την έκρηξη και τη φωτιά που εκδηλώθηκε στην εξέδρα εξόρυξης πετρελαίου της BP, με αποτέλεσμα 3 ημέρες μετά την βύθιση της στη θάλασσα. Σχεδόν πέντε εκατομμύρια βαρέλια αργού πετρελαίου (780.000 m³) και άλλων ουσιών χύνονταν για 87 ημέρες στη θάλασσα ανεξέλεγκτα από τη γεώτρηση σε βάθος 1500 m και μόλυναν ευρύτερη περιοχή και όχι μόνο. Αμέσως μετά την έκρηξη στην πλατφόρμα DWH, άρχισαν να εμφανίζονται κηλίδες αργού πετρελαίου που σύντομα κάλυψαν μια αρκετά μεγάλη θαλάσσια επιφάνεια, εξαιτίας και των καιρικών συνθηκών. Οι κηλίδες, όπως είναι φυσικό λειτουργούσαν ως ενδιάμεσο φράγμα που δυσχέραινε την διείσδυση των ακτινών του ήλιου στη θάλασσα με τις ευνόητες σοβαρές συνέπειες. Στην περίπτωση της πλατφόρμας DWH, επρόκειτο για ακατέργαστο αργό πετρέλαιο, προερχόμενο απευθείας από ένα θύλακα υδρογονανθράκων με μικρό μοριακό βάρος. Η ιδιότητα αυτή επέτρεπε να είναι σχετικά εύκολα διασπώμενο και με ευχέρεια στην εξάτμιση, διεργασία η οποία

κατέστησε δυνατή την εξάτμιση του 24% της συνολικής ποσότητας του πετρελαιο που διέρρευσε από την πλατφόρμα DWH.(Kiprizoglou, 2015)

Η αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας

Οι κύριες στρατηγικές για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας ήταν ο περιορισμός της, η διασπορά του πετρελαίου και φυσικά η αφαίρεση του όπου ήταν δυνατό. Περίπου 47.000 άνθρωποι και 7.000 οχήματα συμμετείχαν σε αυτό το εγχείρημα καθαρισμού.

- Περιορισμός πετρελαιοκηλίδας



Εικόνα 14: Ελεγχόμενη καύση πετρελαίου - Deep Water Horizon (πηγή EPA)

Πλωτά φράγματα εγκαταστάθηκαν σε μία περιοχή έκτασης 1,3000 km, έτσι ώστε είτε να συλλέξουν το πετρέλαιο από την επιφάνεια της θάλασσα είτε να λειτουργήσουν ως τοίχοι προστασίας οικολογικά ευαίσθητων περιοχών όπως υδατοκαλλιέργειες. Τα φράγματα εκτείνονταν 0.46–1.22 m πάνω και κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας και αποδείχθηκαν αποτελεσματικά μόνο σε ήρεμα νερά χωρίς ιδιαίτερο κυματισμό.

- Χρήση διασκορπιστικών

Τα διασκορπιστικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα **Corexit 9500A** και **Corexit 9527A**, σε ποσότητα 7,000 m³ εκ των οποίων τα 2.920 m³ χρησιμοποιήθηκαν στην είσοδο του υποθαλάσσιου πηγαδιού. Η επιλογή των συγκεκριμένων διασκορπιστικών έγινε λόγω της άμεσης διαθεσιμότητας τους σε μεγάλες ποσότητες την συγκεκριμένη χρονική περίοδο που συνέβη το ατύχημα. Έλαβε χώρα ψεκασμός των διασκορπιστικών δια αέρος, από πάνω 400 αεροσκάφη ενώ πάνω από 4,200 m³ διασκορπιστικών εφαρμόστηκαν στην είσοδο του πηγαδιού υποθαλάσσια. Λόγω της φύσης του ατυχήματος, έγινε χρήση διασκορπιστικών υποθαλάσσια απευθείας στην πηγή της διαρροής του πετρελαίου για πρώτη φορά και εκτιμάται ότι έγινε διασπορά περίπου 65.000 m³ πετρελαίου υποθαλάσσια. Μέχρι τις 12 Ιουλίου το 2010 η BP ανέφερε πως είχαν χρησιμοποιηθεί περίπου 4.100 m³ Corexit στην επιφάνεια της θάλασσας και 2.730 m³ υποθαλάσσια.



Εικόνα 15: Ψεκασμός Corexit διά αέρος

- Αφαίρεση πετρελαίου

Οι κύριες διαδικασίες για την αφαίρεση του πετρελαίου από το νερό ήταν η καύση του πετρελαίου, το υπεράκτιο φιλτράρισμά του και η συλλογή του για μετέπειτα επεξεργασία. Στις 28 Απριλίου

ανακοινώθηκαν τα σχέδια της επί τόπου ελεγχόμενης καύσης 160 m³ πετρελαίου την ημέρα, ενώ μέχρι το Νοέμβριο εκτιμήθηκε ότι είχαν αφαιρεθεί μέχρι και 49.000 m³ πετρελαίου μέσω αυτής της τεχνικής. Επίσης με τη χρήση ειδικών πλοιαρίων- skimmers και ειδικών μηχανημάτων διαχωρισμού νερού- πετρελαίου απομακρύνθηκαν συνολικά 131.450 m³ πετρελαίου. (BP, 2010, Deepwater Horizon Report Investigation)

1.6 Τεχνικές απορρύπανσης από πετρελαιοειδή

Οι διαφορετικές μέθοδοι αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων χωρίζονται σε φυσικές, μη χημικές και βιολογικές και επιστρατεύονται ανάλογα με χαρακτηριστικά της ρυπασμένης περιοχής και τον τύπο και τη σύσταση του πετρελαίου. Ακόμη, μπορεί να γίνει χρήση μίας τεχνικής απορρύπανσης επί τόπου (*in situ*), ή να προηγηθεί απομάκρυνση του ρυπασμένου τμήματος και μεταφορά του σε ειδικά διαμορφωμένη τοποθεσία για επεξεργασία (*ex-situ*).

1.6.1 Φυσικές μέθοδοι

Στην περίπτωση της φυσικής αποκατάστασης δεν λαμβάνεται κάποιο μέτρο και έτσι το πετρέλαιο αφήνεται να απομακρυνθεί ή να αποικοδομηθεί με φυσικά μέσα. Για μερικές περιπτώσεις όπως είναι οι πετρελαιοκηλίδες σε μακρινές ή απρόσιτες τοποθεσίες, είναι πιθανότατα πιο αποδοτικό οικονομικά και οικολογικά υγιές να αφεθεί η ρυπασμένη με πετρέλαιο περιοχή και να καθαριστεί φυσικά από το να γίνει επέμβαση σε αυτήν. (Οικονομοπούλου, 2016, Αποδόμηση πετρελαιοειδών σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με θαλάσσιους πιεζοφιλικούς μικροοργανισμούς)

1.6.2 Μη χημικές μέθοδοι

Μηχανικός καθαρισμός – περισυλλογή

- **Πλωτά φράγματα – συστήματα συλλογής (booms- skimmers):** Τα πλωτά φράγματα booms αποτελούν διατάξεις που χρησιμοποιούνται αφενός για να προστατέψουν τις ακτές, τις ιχθυοκαλλιέργειες και άλλους πόρους από την πετρελαϊκή ρύπανση, αφετέρου για να περιορίσουν την πετρελαιοκηλίδα και να αυξήσουν το πάχος της, κάνοντας ευκολότερη την απομάκρυνση του πετρελαίου από το νερό ενώ τα πλωτά συστήματα επιφανειακής συλλογής / άντλησης (skimmers) αντλούν/συλλέγουν το πετρέλαιο. Αυτή η μέθοδος, αποτελεί τη φιλικότερη προς το περιβάλλον μέθοδο αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων. (ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills)
- **Υλικά ρόφησης (sorbents):** Τα υλικά ρόφησης δρουν έλκοντας περισσότερο το πετρέλαιο σε σύγκριση με το νερό, είναι δηλαδή ταυτόχρονα ελαιοφιλά και υδρόφοβα. Στις περισσότερες περιπτώσεις προσροφούν το πετρέλαιο στην επιφάνεια του υλικού (adsorption), ενώ υπάρχουν και υλικά που απορροφούν το πετρέλαιο στο εσωτερικό τους (absorption). (ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills)
- **Πλύση:** Πρόκειται για την έκπλυση του πετρελαίου που προσκολλάται κατά μήκος των ακτών στο νερό, για συλλογή. Οι στρατηγικές έκπλυσης κυμαίνονται από χαμηλής πίεσεως έκπλυση με κρύο νερό σε έκπλυση υψηλής πίεσης με καυτό νερό. Αυτή η μέθοδος, όταν χρησιμοποιείται ειδικά με υψηλή πίεση ή καυτό νερό, πρέπει να αποφεύγεται σε υγρότοπους ή άλλους ευαίσθητους βιότοπους

- **Sediment relocation and tilling:** Αφορά στη μετακίνηση του ρυπασμένου με πετρέλαιο ιζήματος από το ένα τμήμα της παραλίας σε άλλο ή με επιφανειακή κατεργασία του εδάφους (tilling) και ανάμιξη του ρυπασμένου ιζήματος με σκοπό την ενίσχυση του φυσικού καθαρισμού μέσω της διασποράς του πετρελαίου στην υδάτινη στήλη και την προώθηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ του πετρελαίου και των ανόργανων σωματιδίων. Αυτή η μέθοδος μπορεί να προκαλέσει διείσδυση του πετρελαίου βαθιά στα ιζήματα των ακτών. (Οικονομοπούλου, 2016)
- **Επί τόπου καύση (in-situ burning) :** Η επί τόπου καύση των πετρελαιοκηλίδων είναι η πιο σύγχρονη μέθοδος αντιμετώπισης των εκτεταμένων κυρίως περιστατικών ρύπανσης. Σημαντικό στοιχείο για την επιτυχία της μεθόδου είναι η ύπαρξη πυρίμαχων φραγμάτων, ώστε να περιορίζεται η έκταση του ρυπαντή και να αυξάνεται το πάχος της κηλίδας, που δεν πρέπει να είναι μικρότερο από μερικά χιλιοστά. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική (έως και 99%) στην πρώτη φάση του ατυχήματος, προτού δηλαδή εξατμισθούν τα εύφλεκτα συστατικά του πετρελαίου ή εξελιχθεί το φαινόμενο της γήρανσης της κηλίδας δεδομένου ότι οι καιρικές συνθήκες είναι ευνοϊκές. (Κοτρίκλα Α-Μ., 2015, Ναυτιλία και Περιβάλλον: Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της ναυτιλίας με το θαλάσσιο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον).

Βιοεξυγίανση

Η βιοεξυγίανση ορίζεται ως « η ενέργεια προσθήκης υλικών στα ρυπασμένα περιβάλλοντα ούτως ώστε να προκληθεί επιτάχυνση των φυσικών διαδικασιών βιοαποικοδόμηση» ενώ σύμφωνα με την EPA (Environmental Protection Agency) των ΗΠΑ μια αποτελεί μία ‘τεχνολογία που χρησιμοποιεί οργανισμούς για να αποδομήσει επικίνδυνες ουσίες σε λιγότερο τοξικές ή μη τοξικές ουσίες. Η τεχνική αυτή βασίζεται στο ότι ένα μεγάλο ποσοστό του πετρελαίου βιοαποικοδομείται με κύριο παράγοντα για την επιτυχία της βιοεξυγίανσης , τη διατήρηση των συνθηκών που ευνοούν τους ρυθμούς ενισχυμένης βιοαποικοδόμησης. Οι δύο κύριες προσεγγίσεις στη βιοεξυγίανση των πετρελαιοκηλίδων είναι οι εξής:

- Βιοενίσχυση (bioaugmentation): Η προσθήκη βακτηρίων τα οποία έχουν την ικανότητα να αποικοδομούν το πετρέλαιο με σκοπό την ενίσχυση του υπάρχον μικροβιακού πληθυσμού οδηγεί στην αύξηση της μικροβιακής κοινότητας και συνεπώς επιταχύνει το ρυθμό βιοδιάσπασης.
- Βιοδιέγερση (biostimulation): Με την προσθήκη διάφορων θρεπτικών συστατικών όπως άζωτο, φωσφόρος, άνθρακας καθώς και με την αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών όπως για παράδειγμα προσθήκη οξυγόνου από την ανάπτυξη των φυτών, οι μικροβιακοί αποικοδομητές του πετρελαίου, αναπτύσσονται. (Καλογεράκης, 2013, Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος)

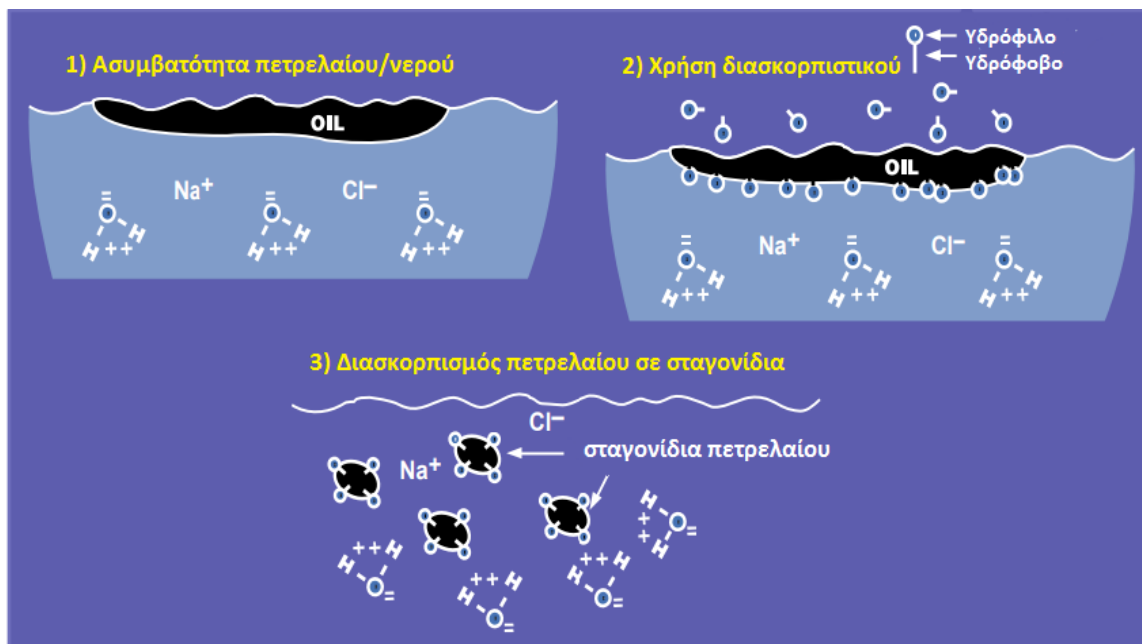
1.6.3 Χημικά διασκορπιστικά

1.6.3.1 Ορισμός

Τα *διασκορπιστικά* είναι μίγματα στα οποία περιλαμβάνονται επιφανειακά ενεργές ουσίες οι οποίες μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ νερού και πετρελαίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση μιας πετρελαιοκηλίδας σε πολύ μικρά σταγονίδια που διασκορπίζονται εν συνεχεία στην υδάτινη στήλη, λόγω της φυσικής κίνησης του νερού. Τα χημικά διασκορπιστικά αποτελούνται από τις εξής κύριες ουσίες:

Surfactants: Πρόκειται για επιφανειοδραστικές ουσίες οι οποίες μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ δύο υγρών και έχουν πολλές οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές σε καθαριστικά προϊόντα. Αποτελούνται από ένα *υδρόφοβο* και ένα *υδρόφιλο* τμήμα εκ των οποίων το υδρόφοβο έλκεται από τα μόρια του πετρελαίου, ενώ το υδρόφιλο από το νερό. Με τη δομή αυτή, το διασκορπιστικό μειώνει την επιφανειακή τάση του πετρελαίου και του νερού έως και περίπου 30 φορές και επιτρέπει να σχηματιστούν μικροσκοπικά σταγονίδια πετρελαίου που περιβάλλονται από μόρια διασκορπιστικού, τα οποία αιωρούνται στη στήλη του νερού με τη δράση των κυματισμών. Οι επιφάνειες των σταγονιδίων απωθούν η μία την άλλη αποτρέποντας τη συνένωση. Ακόμη, οι επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες ομάδες όπως ανιονικές (με αρνητικά φορτισμένο υδρόφιλο τμήμα), μη ιονικές (με μη φορτισμένο υδρόφιλο τμήμα), κατιονικές (με θετικά φορτισμένο υδρόφιλο τμήμα) ή αμφοτερικές (συνδυάζοντας κατιονικό και ανιονικό τμήμα στο ίδιο μόριο) (IOGP, 2015, Dispersants: subsea application)

Διαλύτες (solvents): Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα διασκορπιστικά περιλαμβάνουν αιθέρες γλυκόλης, υδρογονάνθρακες και νερό. Τα περισσότερα surfactants είναι υγρά ή/και στερεά με υψηλό ιξώδες οπότε είναι απαραίτητη η ανάμιξη τους με κάποιο διαλύτη έτσι ώστε το τελικό προϊόν να έχει χαμηλότερο ιξώδες ώστε να μπορεί να ψεκαστεί και διά αέρος. Ο διαλύτης επιτρέπει επίσης στο διασκορπιστικό να επιπλέει και βοηθάει το surfactant να διεισδύσει στο πετρέλαιο. (IOGP, 2015, Dispersants: subsea application)



Εικόνα 16 : Τρόπος δράσης διασκορπιστικού (πηγή unh)

1.6.3.2 Κατηγοριοποίηση

Τα διασκορπιστικά κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με το είδος και τη γενιά τους σε 3 κατηγορίες:

Πρώτης γενιάς: Η εισαγωγή των διασκορπιστικών 1^{ης} γενιάς έγινε στη δεκαετία του 60 και ήταν παρόμοια με τα βιομηχανικά καθαριστικά και τους διαλύτες ελαίων παρουσιάζοντας μεγάλη τοξικότητα στα ύδατα . Δε χρησιμοποιούνται πια.

Δεύτερης γενιάς: Γνωστά και ως Τύπου I , σχεδιάστηκαν ειδικά για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων στη θάλασσα με τον ψεκασμό τους από σκάφη. Περιέχουν ένα διαλύτη υδρογονάνθρακα με χαμηλό έως καθόλου αρωματικό περιεχόμενο και συνήθως 15-25% τασενεργή ουσία (surfactant) . Προορίζονταν για χρήση όντας μη αραιωμένα καθώς η προγενέστερη αραιώση τους με θαλασσινό νερό τα καθιστά μη αποτελεσματικά. Επίσης απαιτούν υψηλή δόση μεταξύ 1:1 και 1:3 (διασκορπιστικό προς πετρέλαιο). Καθώς είναι λιγότερο τοξικά από αυτά της πρώτης γενιάς , μπορεί να είναι λιγότερο αποτελεσματικά αλλά και περισσότερο τοξικά από αυτά της τρίτης γενιάς.

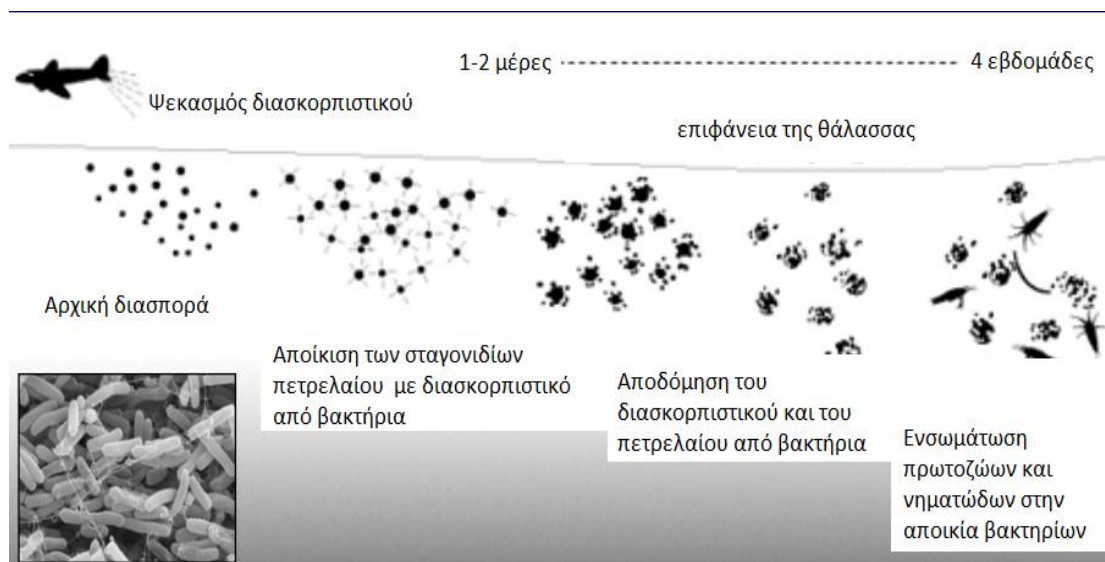
Τρίτης γενιάς: Πρόκειται για ένα μίγμα 2 ή 3 τασενεργών ουσιών με γλυκόλη και ελαφρούς διαλύτες πετρελαίου. Οι πιο κοινές τασενεργές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι μη ιοντικές και ιοντικές ενώ η συγκέντρωσή τους μέσα στο διαλύτη κυμαίνεται από 25 μέχρι 65% και τείνει να είναι υψηλότερη από τα προϊόντα Τύπου I. Τα διασκορπιστικά 3^{ης} γενιάς χωρίζονται σε Τύπου II και Τύπου III , εκ των οποίων του Τύπου II είναι γενικά αραιωμένα με θαλασσινό νερό πριν τη χρήση (περίπου με 10% διασκορπιστικό) , αλλά απαιτούν μεγαλύτερη δόση σε εύρος 2:1 με 1:5 , έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά. Τα διασκορπιστικά Τύπου III σχεδιάστηκαν κυρίως για χρήση δια αέρος από αεροσκάφη αλλά και από σκάφη και είναι τα πιο διαδεδομένα. Χρησιμοποιούνται μη αραιωμένα , ενώ η δόση κυμαίνεται μεταξύ 1:5 και 1:50 (διασκορπιστικό προς πετρέλαιο) .(ITOPF, 2011, Use of Dispersants to treat oil spills)

1.6.3.3 Μηχανισμός διασκορπιστικής δράσης

Σε περιπτώσεις που οι συνθήκες θάλασσας είναι δύσκολες και η χρήση μηχανικών μέσων δεν ενδείκνυται, τα διασκορπιστικά είναι η μόνη μέθοδος η οποία θα διαλύσει το πετρέλαιο ώστε να αποφευχθεί η ρύπανση των ακτών. Η μεγάλη διαφορά σε σχέση με τις μηχανικές μεθόδους είναι *ότι το πετρέλαιο δεν απομακρύνεται από το θαλάσσιο περιβάλλον, απλώς διασκορπίζεται σε αυτό, μειώνοντας έτσι τις επιπτώσεις.* (Τριανταφύλλου, 2014, Πετρελαιοκηλίδες)

Ο κύριος στόχος της χρήσης διασκορπιστικών είναι η *ενίσχυση της φυσικής βιοαποικοδόμησης* του πετρελαίου από τους μικροοργανισμούς της θάλασσας. Ο άνεμος, τα ρεύματα, οι κυματισμοί και κάθε είδους αναταραχής της θάλασσας συνεισφέρει όχι μόνο στο γρήγορο διασκορπισμό των σταγονιδίων πετρελαίου αλλά και στη μετέπειτα διάλυση του. Έτσι η μεγάλη επιφάνεια των πολύ μικρών σταγονιδίων σε σχέση με τον πολύ μικρό όγκο τους, καθιστούν το πετρέλαιο πιο εύκολα αποικοδομήσιμο από τους μικροοργανισμούς. (Oil Spill Prevention, Fate of oil and weathering)

1. Αρχικά το διασκορπισμένο πετρέλαιο κινείται κατακόρυφα μέσα την υδάτινη στήλη νερού σε βάθος από 1 m μέχρι 10 m. Για την αποφυγή της επιμόλυνσης του βυθού της θάλασσας η χρήση διασκορπιστικών έχει περιοριστεί σε ύδατα με βάθος μέχρι 10 m.
2. Τα σταγονίδια πετρελαίου με διασκορπιστικό αποδομούνται σε ουσίες φυσικής προέλευσης. Σε πρώτο στάδιο αποικούνται από βακτήρια τα οποία αρχίζουν τα καταναλώνουν αποδομώντας τα. Στη συνέχεια, πρωτόζωα και νηματώδη (μικρά σκουλήκια) συναθροίζονται στην αποικία και έτσι τελικά το πετρέλαιο διαλύεται καθώς ενσωματώνεται στην τροφική αλυσίδα. (Office, 2018, What Happens to Dispersed Oil?)



Εικόνα 17 : Η τύχη των διασκορπισμένων σταγονιδίων πετρελαίου (πηγή <https://response.restoration.noaa.gov>)

Υπάρχουν επτά σημαντικές προϋποθέσεις για την ενίσχυση της δημιουργία σταγονιδίων πετρελαίου κατά τη χρήση διασκορπιστικών (National Research Council, 2005, Oil Spill Dispersants: Efficacy and Effects):

1. Το διασκορπιστικό πρέπει να έρθει σε επαφή με το πετρέλαιο στην κατάλληλη δόση.
2. Τα μόρια των τασενεργών ουσιών θα πρέπει να έχουν τον κατάλληλο χρόνο έτσι ώστε να εισχωρήσουν και να αναμειχθούν στο πετρέλαιο
3. Τα μόρια των τασενεργών ουσιών θα πρέπει να προσανατολιστούν προς τη διεπιφάνεια πετρελαίου–νερού, με τα υδρόφιλα τμήματα προς την υδατική φάση και τα υδρόφοβα προς το πετρέλαιο.
4. Η τάση μεταξύ πετρελαίου – νερού θα πρέπει να μειωθεί λόγω της παρουσίας των τασενεργών μορίων στην διεπιφάνεια πετρελαίου- νερού, με αποτέλεσμα την εξασθένηση της συνεκτικής δύναμης στο στρώμα του πετρελαίου
5. Επαρκής μηχανική ενέργεια θα πρέπει να προσδοθεί στην διεπιφάνεια πετρελαίου –νερού (από τον άνεμο ή τον κυματισμό) για τη δημιουργία μικρότερων σταγονιδίων πετρελαίου (με την ταυτόχρονη αύξηση της περιοχής διεπιφάνειας)
6. Τα σταγονίδια πρέπει να διασκορπιστούν στη στήλη νερού από ένα συνδυασμό διαδικασιών διασποράς και μεταφοράς έτσι ώστε να αποτραπεί η δημιουργία μεγαλύτερων σταγονιδίων πετρελαίου εξαιτίας της σύγκρουσης και της συνένωσης των σταγονιδίων(τα οποία μπορούν να επιπλεύσουν στην επιφάνεια με την απουσία συνεχούς ανάμειξης)
7. Μετά τη δημιουργία τα σταγονίδια θα πρέπει να παραμείνουν αραιωμένα σε μη τοξικές συγκεντρώσεις και διασκορπισμένα στη στήλη νερού για αρκετό χρονικό διάστημα έτσι ώστε ένα μεγάλο ποσοστό να βιοδιασπαστεί από τους μικροοργανισμούς.

Η εφαρμογή τους στην επιφάνεια της κηλίδας θα πρέπει να αρχίζει το συντομότερο δυνατό, από τη στιγμή που θα ληφθεί η απόφαση για χημικό διασκορπισμό, όσο το ποσοστό γαλακτωματοποίησης και η διάσπαση της κηλίδας σε μικρότερες (διάσπαρτα κομμάτια) παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα. Η χρήση τους στην ανοιχτή θάλασσα γίνεται με δύο τρόπους:

- Χρησιμοποίηση από Πλοία :Οι ουσίες εκτοξεύονται στην πετρελαιοκηλίδα από βραχίονες με ειδικά ακροφύσια, συνδεδεμένες με αντλίες παροχής και δεξαμενές.
- Χρησιμοποίηση από Αεροσκάφη: Κατάλληλα διαμορφωμένα αεροσκάφη ψεκάζουν τις ουσίες διά αέρος καθιστώντας δυνατή την ταχύτερη καταπολέμηση μεγάλων κηλίδων.(Τριανταφύλλου, 2014, Πετρελαιοκηλίδες)

1.6.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την απόδοση

Ο βαθμός διασκορπισμού της κηλίδας εξαρτάται από μια σειρά περιβαλλοντικών παραγόντων:

Περιβαλλοντικές συνθήκες: Έρευνες έχουν δείξει ότι η αλατότητα της θάλασσας, η θερμοκρασία και κατάσταση της θάλασσας επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα του διασκορπισμού. Πολλά διαλυτικά δρουν καλύτερα σε επίπεδα αλατότητας κοντά σε αυτά του θαλασσινού νερού και σε θερμότερο νερό παρά πιο χαμηλής θερμοκρασίας. (Τριανταφύλλου, 2014, Πετρελαιοκηλίδες)

Είδος πετρελαίου: Το είδος του πετρελαίου και κατ' επέκταση το ιξώδες τους είναι καθοριστικό για την αποτελεσματικότητα του διασκορπισμού. Γενικά τα διασκορπιστικά μπορούν να καταπολεμήσουν πετρέλαια με ιξώδες μικρότερο των 2000cSt. Μερικές φορές όμως είναι αποτελεσματικά σε

παχύρρευστα πετρέλαια σε ακτές, λόγω του παρατεταμένου χρονικού διαστήματος που μπορούν να ενεργούν οπότε και διεισδύουν καλύτερα μέσα στο πετρέλαιο. Συνήθως τα συμπακνωμένα είναι ικανά για καταπολέμηση $1\text{m}^3/\text{hr}$ ρύπου με αναλογία διασκορπιστικού προς ρύπο 1:20, ενώ τα συμβατικά καταπολεμούν περίπου $1\text{m}^3/\text{hr}$ ρύπου με αναλογία διασκορπιστικού προς ρύπο 1:2. (Τριανταφύλλου, 2014, Πετρελαιοκηλίδες)

Χρόνος παραμονής του ρύπου: Η αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών μειώνεται ανάλογα με το χρονικό διάστημα που έχει παραμείνει το πετρέλαιο στη θάλασσα καθώς λαμβάνουν χώρα διεργασίες όπως η εξάτμιση, η διάσπαση και η γαλακτωματοποίηση (γηρασμένο πετρέλαιο - weathered oil), με αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του υπολειμματικού πετρελαίου. Συνεπώς η απόφαση για το αν θα χρησιμοποιηθούν διασκορπιστικά θα πρέπει να ληφθεί λίγες ώρες μέχρι το πολύ 2 μέρες μετά τη διαρροή. (ανάλογα και με τις συνθήκες) από τη στιγμή της διαρροής. (Κοτρίκλα Α-Μ., 2015, Ναυτιλία και Περιβάλλον: Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της ναυτιλίας με το θαλάσσιο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον)

1.6.3.5 Εφαρμογή διασκορπιστικών υποθαλάσσια

Κατά τη χρήση των διασκορπιστικών στην επιφάνεια η κυριότερη πηγή μηχανικής ενέργειας και ανάδευσης προέρχεται από τους κυματισμούς της θάλασσας. Στην περίπτωση της υποθαλάσσιας εφαρμογής σε διαρροή γεώτρησης, η απαραίτητη μηχανική ενέργεια προσδίδεται από την τυρβώδη κίνηση των υδάτων στο σημείο διαρροής του πετρελαίου και του αερίου. Εάν το πετρέλαιο διαρρέει σε μεγάλη πίεση και με μεγάλη ταχύτητα σε συνδυασμό με την παρουσία αερίου, σχηματίζει πλούσιο σταγονιδίων πετρελαίου στο νερό. Ακόμη και χωρίς τη χρήση διασκορπιστικών ένα σημαντικό ποσοστό του πετρελαίου που διαρρέει, απελευθερώνεται σε σταγονίδια τα οποία είναι πολύ μικρά για να επιπλεύσουν μέχρι την επιφάνεια της θάλασσας.

Η εμπειρία που αποκτήθηκε από την αντιμετώπιση της διαρροής στη γεώτρηση της εξέδρας DWH στον κόλπο του Μεξικό έδειξε πως η εφαρμογή των διασκορπιστικών υποθαλάσσια μπορεί να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος αντιμετώπισης διαρροών σε μεγάλα βάθη και γι αυτό παρουσιάζει αρκετά **πλεονεκτήματα** σε σχέση με την εφαρμογή τους στην επιφάνεια της θάλασσας όπως:

- Διασκορπισμός του πετρελαίου απευθείας στην πηγή της διαρροής
- Χρήση μικρότερης ποσότητας διασκορπιστικού σε σύγκριση με την επιφανειακή εφαρμογή
- Μείωση της έκθεσης των συνεργείων καθαρισμού του πετρελαίου τόσο στο ίδιο το πετρέλαιο όσο και στα πτητικά αέρια τα οποία είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για την υγεία, καθώς διαλύονται στη θάλασσα αντί να εξατμιστούν στον αέρα.
- Συνεχής αυτοματοποιημένη εφαρμογή διασκορπιστικού ανεξάρτητα από τις συνθήκες του περιβάλλοντος.
- Αύξηση της διαθεσιμότητας του πετρελαίου για βιοαποικοδόμηση και επομένως επιτάχυνση της φυσικής διάσπασης του και αφομοίωσης στο περιβάλλον.
- Μείωση της ποσότητας του πετρελαίου που φθάνει στις ακτές, γεγονός που μπορεί να μειώσει την έκταση και τη διάρκεια των ακτοπολικών επιχειρήσεων καθαρισμού.

Παρόλα αυτά υπάρχουν ιδιαίτερα σημαντικοί *ανασταλτικοί παράγοντες* που αφορούν στη χρήση διασκορπιστικών υποθαλάσσια σε μεγάλα βάθη:

- Η επιτυχής χρήση διασκορπιστικών (στην επιφάνεια ή υποθαλάσσια) συνεπάγεται τη μεταφορά περισσότερου πετρελαίου στη στήλη νερού. Ο δυνητικός κίνδυνος χρήσης διασκορπισμού είναι η αυξημένη έκθεση των θαλάσσιων οργανισμών στα διασκορπισμένα σταγονίδια πετρελαίου και στις υδατοδιαλυτές ενώσεις που αυτά απελευθερώνουν .
- Σε πολλές διαρροές πετρελαίου και φυσικού αερίου σε υποθαλάσσια ύδατα, ένα σημαντικό ποσοστό του όγκου του πετρελαίου που διαρρέει μπορεί να έχει ήδη απελευθερωθεί στο νερό στη μορφή πλούμιου σταγονιδίων λόγω της τυρβώδους ροής που δημιουργείται από την ταχύτητα και την πίεση της ροής του πετρελαίου στο νερό. Η προσθήκη λοιπόν διασκορπιστικών σε ένα τέτοιου είδους πλούμιο θα αυξήσει ελάχιστα το ποσοστό των πολύ μικρών διασκορπισμένων σταγονιδίων στο νερό καθώς το ποσοστό διασποράς είναι ήδη υψηλό.
- Ένας ενδεχόμενος περιορισμός της χρήσης των διασκορπιστικών είναι η αποτελεσματικότητα τους στο σημείο διαρροής σε μεγάλο βάθος. Τα διασκορπιστικά θα πρέπει να προστεθούν τη στιγμή που το πετρέλαιο και το αέριο εισέρχονται στο νερό καθώς το χρονικό διάστημα στο οποίο οι επιφανειοδραστικές ουσίες στο διασκορπιστικό μπορούν να επηρεάσουν το σχηματισμό σταγονιδίων αμέσως μετά τη διαρροή είναι περιορισμένο.

1.6.3.6 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Τα σωματίδια διασκορπιστικού καθώς και το διασκορπισμένο πετρέλαιο είναι τοξικά για κάποιους υδρόβιους οργανισμούς αλλά καθώς οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου πετρελαίου διαλύονται γρήγορα στην θάλασσα, η έκθεση των οργανισμών σε αυτά θα είναι για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Οι κοραλλιογενείς ύφαλοι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα οικοσυστήματα και γι αυτό το λόγο η χρήση διασκορπιστικών έχει περιοριστεί σε περιοχές που δεν έρχονται σε επαφή με αυτά. Στρατηγικά γίνεται χρήση των διασκορπιστικών έτσι ώστε τα θαλάσσια ρεύματα να παρασύρουν το διαλυμένο πετρέλαιο μακριά από τους υφάλους. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει η τοξικότητα του μίγματος πετρελαίου-διασκορπιστικού να είναι μικρότερη από την τοξικότητα του πετρελαίου στους θαλάσσιους οργανισμούς.

1.6.3.7 Corexit

Τα Corexit είναι προϊόντα μιας σειράς χημικών διασκορπιστικών της εταιρίας Nalco που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση διαρροών πετρελαίου. Τα είδη των διασκορπιστικών της συγκεκριμένης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο είναι το Corexit 9500A, Corexit 9527A και το Corexit 9500B. Πιο συγκεκριμένα τα Corexit 9500A και Corexit 9527A χρησιμοποιήθηκαν σε τεράστιες ποσότητες στο ατύχημα του Deepwater Horizon .

Corexit 9527A

Το Corexit EC9527A αποτελεί μία συμπυκνωμένη , βιο-αποικοδομήσιμη σύνθεση με μία μοναδική ιδιότητα αυτό-ανάδευσης, η οποία έχει προσφέρει μεγάλη πολυχρηστικότητα στη διασπορά πετρελαιοκηλίδων στην θάλασσα.(Nalco, Product bulletins). Τα κύρια συστατικά του είναι η 2-butoxyethanol και οργανικό σουλφονικό νάτριο με μικρή συγκέντρωση προπυλενογλυκόλης. Συγκεκριμένα η 2- butoxyethanol σχετίζεται με πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

καθώς μπορεί να χαρακτηριστεί ως καρκινογόνος αλλά και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στην ανάπτυξη του εμβρύου σε έγκυες. Μάλιστα οι εργάτες καθαρισμού στο ατύχημα του πετρελαιοφόρου Exxon Valdez δήλωσαν ότι βίωσαν δυσλειτουργίες στην αναπνοή, στα νεφρά στο συκώτι και στο νευρικό σύστημα έχοντας έρθει σε επαφή με το διασκορπιστικό Corexit 9527A. (wikipedia, Corexit).

Πίνακας 2 : Σύνθεση και πληροφορίες των συστατικών Corexit 9527A (Nalco Safety Data Sheet)

| Σύνθεση/ Πληροφορίες συστατικών | | |
|---------------------------------|----------|-----------------|
| Καθαρή ουσία/μίγμα | μίγμα | |
| Χημική ονομασία | CAS-No. | Συγκέντρωση (%) |
| 2-butoxyethanol | 111-76-2 | 30-60 |
| Organic sulfonic acid salt | Ιδιωτικό | 10-30 |
| Προπυλενογλυκόλη | 57-55-6 | 1-5 |

Corexit 9500A & Corexit 9500B

Τα Corexit 9500A και Corexit 9500B περιέχουν τις ίδιες τασενεργές ουσίες με το Corexit 9527A με εξαίρεση την 2- butoxyethanol, συν ένα βελτιωμένο σύστημα ελαιοφιλικού διαλύτη. Αυτό το σύστημα ενισχύει την εισχώρηση των τασενεργών, καθιστώντας τα συγκεκριμένα διασκορπιστικά ιδανικά για τη διασπορά βαριών πετρελαίων, συμπεριλαμβανομένων και γηρασμένα πετρέλαια καθώς και γαλακτώματα (Nalco, Product bulletins). Ο διαλύτης 2- butoxyethanol, που εμπεριεχόταν στο Corexit 9527A αντικαταστάθηκε στα 2 διασκορπιστικά με νέα σύνθεση, από ένα μίγμα αλιφατικών υδρογονανθράκων (dipropylene glycol butyl ether) που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, καθώς υπήρχαν αναφορές ότι η παρατεταμένη έκθεση σε αυτόν συνδέεται με αρνητικές επιπλοκές στην ανθρώπινη υγεία. Ένας άλλος λόγος για την αλλαγή του διαλύτη στο διασκορπιστικό ήταν η παράταση του χρονικού «παραθύρου», δηλαδή του χρονικού περιθωρίου κατά το οποίο δρα πιο αποτελεσματικά το διασκορπιστικό πριν αρχίσουν να λαμβάνουν χώρα οι διαδικασίες γήρανσης του πετρελαίου, ειδικά η αύξηση του ιξώδους του. Το Corexit 9500A και 9500B παρουσιάζουν ελαφρώς μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε πετρέλαια με υψηλό ιξώδες από ότι το Corexit 9527A. (National, 2005, Oil Spill Dispersants:Efficacy and Effects)

Πίνακας 3: Σύνθεση και πληροφορίες των συστατικών Corexit 9500A (Nalco Safety Data Sheet)

| Σύνθεση/ Πληροφορίες συστατικών | | |
|--|------------|-----------------|
| Καθαρή ουσία/μίγμα | μίγμα | |
| Χημική ονομασία | CAS-No. | Συγκέντρωση (%) |
| Αποστάγματα/πετρέλαιο/ ελαφρά υδρογονοκατεργασμένη | 64742-47-8 | 10-30 |
| Organic sulfonic acid salt | Ιδιωτικό | 10-30 |
| Προπυλενογλυκόλη | 57-55-6 | 1-5 |

Πίνακας 4: Σύνθεση και πληροφορίες των συστατικών Corexit 9500B (Nalco Safety Data Sheet)

| Σύνθεση/ Πληροφορίες συστατικών | | |
|--|------------|-----------------|
| Καθαρή ουσία/μίγμα | μίγμα | |
| Χημική ονομασία | CAS-No. | Συγκέντρωση (%) |
| Αποστάγματα/πετρέλαιο/ ελαφρά υδρογονοκατεργασμένη | 64742-47-8 | 10-30 |
| Organic sulfonic acid salt | Ιδιωτικό | 10-30 |
| Προπυλενογλυκόλη | 57-55-6 | 1-5 |

Φυσικές και χημικές ιδιότητες των Corexit

| | Corexit 9500A | Corexit 9500B | Corexit 9527A |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| εμφάνιση | υγρό | υγρό | υγρό |
| χρώμα | πορτοκαλί | πορτοκαλί | διάφανο |
| flash point | 83 °C | 91 °C | 72,7°C |
| pH | 6.2 | 6.2 | 6.1 |
| melting/freezing point | < -57 °C | -26.0 °C | -55 °C |
| πυκνότητα | 7.91 lb/gal | 8.0 lb/gal | , 8.2 - 8.5 lb/gal |
| διαλυτότητα | αναμίξιμο | εντελώς διαλυτό | εντελώς διαλυτό |
| δυναμικό ιξώδες | 212.3 mPa.s (0 °C) | 72 mPa.s (15.5 °C) | 90 mPa.s (0 °C) |
| | 79.5 mPa.s (20 °C) | 25.3 mPa.s (40 °C) | 35 mPa.s (20 °C) |
| κινηματικό ιξώδες | 177 mm ² /s (0 °C) | 26.4 mm ² /s (40 °C) | 160 mm ² /s (0 °C) |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Το ατύχημα στην εξέδρα Deep water Horizon αποτέλεσε έναυσμα για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας των Corexit υπό πίεση, καθώς η φύση της διαρροής απαίτησε τη χρήση διασκορπιστικών απευθείας στην είσοδο της γεώτρησης (wellhead) σε μεγάλο υποθαλάσσιο βάθος.

1.7 The baffled flask Test (BFT)

Το πρώτο βήμα λοιπόν είναι ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών Corexit σε ατμοσφαιρική πίεση, σε εργαστηριακές συνθήκες. Γι αυτό το λόγο ακολουθήθηκε η μέθοδος του **Baffled flask Test (BFT)** - *Εικόνα 19* της Αμερικανικής Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA). Πρόκειται για ένα πρότυπο τεστ μέτρησης της αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών στον διασκορπισμό του πετρελαίου για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων, το οποία υιοθετήθηκε παγκοσμίως λόγω της αποδοτικότητας του. (Sührling, 2018, Qualification of oil-spill treatment products – Adopting the Baffled Flask Test for testing of dispersant efficacy in the UK)

Η μέθοδος BFT βασίζεται στη χρήση ενός ειδικά τροποποιημένου σκεύους τη **φλάσκα (baffled flask)**. Η φλάσκα διαθέτει 4 εξογκώματα στο εσωτερικό της τοίχωμα τα οποία προσδίδουν περισσότερη μηχανική ενέργεια στο σύστημα κατά την ανάδευση και βελτιστοποιούν τον αερισμό του διαλύματος μέσα στο σκεύος. Με αυτόν τον τρόπο προσομοιώνεται όσο το δυνατόν περισσότερο ο φυσικό κυματισμός της θάλασσας, έτσι ώστε να δημιουργηθούν όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστικές συνθήκες ανάδευσης στο εργαστήριο.



Εικόνα 18 : Baffled flask

Για το BFT χρησιμοποιήθηκαν τα εξής :

- 4 Baffled flasks των 250 ml.
- 120 ml τεχνητό αλατόνερο, saline water
- 100 μl πετρέλαιο, Iranian light crude oil
- 4 μl διασκορπιστικού
- Τράπεζα κυκλικής ανάδευσης, orbital mix
- Αυτόματη πιπέτα,
- 4 χοάνες εκχύλισης
- DCM (διχλωρομεθάνιο)

Αλατόνερο

Το αλατόνερο παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή δηλαδή 34 gr αλατιού σε 1 L απιονισμένου νερού και βρισκόταν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος του εργαστηρίου (23 ± 3 °C).

Πετρέλαιο – Iranian light crude oil

Χρησιμοποιήθηκε Iranian light, ένα ελαφρύ πετρέλαιο με πυκνότητα 0,84 g/ml καθώς στο ατύχημα Deepwater Horizon το πετρέλαιο που διέρρεε ήταν το Macondo light crude oil, επίσης ελαφρύ με πυκνότητα 0,839 g/ml .

A: °API 17,5-35 **B:** Σημείο ροής °C **E:** % βρασμός < 350°C (30-65%)

C: Ιξώδες @ 10-20°C **D:** % βρασμός < 200 °C (10-35 %)

Πίνακας 5: Ιδιότητες - Χαρακτηριστικά του Iranian light crude oil

| | A | B | C | D | E |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Iranian light | 34 | -32 | 15@15°C | 26 | 43 |

Η πειραματική διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω εκτελέστηκε για κάθε ένα από τα 3 διασκορπιστικά που εξετάζονται (Corexit 9500A, Corexit 9500B, Corexit 9527A), προετοιμάζοντας 4 δείγματα για το καθένα. Οι ποσότητες του πετρελαίου και του διασκορπιστικού που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκαν έτσι ώστε να υπάρχει αναλογία 1:25 (διασκορπιστικό προς πετρέλαιο).

Η πειραματική διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε 3 βασικά στάδια:

I. Ανάδευση των flasks

Ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα για την προετοιμασία 4 δειγμάτων:

1. Προσθήκη 120 ml αλατόνερο σε ένα flask των 250 ml.
2. Προσθήκη 20 μl πετρέλαιο στο κέντρο του flask με την αυτόματη πιπέτα
3. Προσθήκη 4 μl διασκορπιστικό στο κέντρο του flask με την αυτόματη πιπέτα
4. Ανάδευση στα 200 rpm για 10 min
5. ηρεμία για 10 min
6. εξαγωγή 30 ml δείγματος σε ογκομετρικό κύλινδρο

II. Εκχύλιση του δείγματος

Η εκχύλιση του δείγματος γίνεται με την προσθήκη DCM (διχλωρομεθάνιο) ενός οργανικού διαλύτη του πετρελαίου έτσι ώστε να διαπιστώσουμε πόσο πετρέλαιο πέρασε στην υδατική φάση.

Ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα για την εκχύλιση των 4 δειγμάτων:

1. Προσθήκη του δείγματος σε χοάνη εκχύλισης
2. Προσθήκη 5 ml DCM
3. Καλή ανακίνηση της χοάνης
4. Ηρεμία δείγματος έτσι ώστε να γίνει ο διαχωρισμός των 2 φάσεων
5. Εκχύλιση του δείγματος σε ογκομετρική φιάλη

6. Επανάληψη των βημάτων 2-4 για άλλες 2 φορές.
7. Αραίωση τελικού δείγματος με DCM μέχρι τα 20 ml.

III. Φωτομέτρηση

Η διαδικασία της φωτομέτρησης έχει ως στόχο τον προσδιορισμό της ποσότητας του διασκορπισμένου πετρελαίου που βρίσκεται μέσα στο νερό μέσω μέτρησης της *απορρόφησης*, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο UV-Vis. (Venosa, 2002, The Baffled Flask Test for Dispersant Effectiveness: A Round Robin Evaluation of Reproducibility and Repeatability). Το φως που χρησιμοποιείται στο φασματοφωτόμετρο επιλέγεται να έχει συγκεκριμένο μήκος κύματος ή έστω να ανήκει σε ένα συγκεκριμένο εύρος. Αυτό το μήκος κύματος αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που απορροφάται από τα μόρια της ουσίας την οποία θέλουμε να μετρήσουμε. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα 4 εκχυλισμένα δείγματα μεταφέρθηκαν σε κυβέτες χαλαζία των 10 mm και μετρήθηκαν στα μήκη κύματος **300, 370 και 400 nm** ενώ χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους- ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis) . Πριν τη φωτομέτρηση κάθε δείγματος προηγούταν η φωτομέτρηση του τυφλού διαλύματος. Το τυφλό δείγμα που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε ως εξής:

1. Προσθήκη 30 ml τεχνητού θαλασσινού νερού σε χοάνη εκχύλισης
2. Προσθήκη 5 ml DCM
3. Καλή ανακίνηση της χοάνης
4. Ηρεμία δείγματος έτσι ώστε να γίνει ο διαχωρισμός των 2 φάσεων
5. Εκχύλιση του δείγματος σε ογκομετρική φιάλη
6. Επανάληψη των βημάτων 2-4 για άλλες 2 φορές.
7. Αραίωση τελικού δείγματος με DCM μέχρι τα 20 ml.

1.8 Βαθμονόμηση

Για τον υπολογισμό της αποτελεσματικότητας του κάθε διασκορπιστικού Corexit, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της καμπύλης βαθμονόμησης, προκειμένου να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλυτοποιημένου αργού πετρελαίου στο θαλασσινό νερό. Για τη διαδικασία της βαθμονόμησης αρχικά προετοιμάστηκαν 3 διαλύματα stock για κάθε ένα από τα διασκορπιστικά Corexit. Τα stock διαλύματα παρασκευάστηκαν ως εξής:

Σε φιαλίδιο γίνεται η προσθήκη των παρακάτω με την σειρά:

1. 2 ml πετρέλαιο , Iranian light crude oil
2. 80 μl διασκορπιστικό
3. 18 ml DCM

Για τη δημιουργία *καμπύλης βαθμονόμησης 6 σημείων* καθορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των 11, 20, 50 75, 100 και 125 mg/l stock σε 30 ml θαλασσινού νερού. Ο καθορισμός των συγκεντρώσεων του διαλύματος stock για τα 6 σημεία βαθμονόμησης της καμπύλης έγινε με βάση την ποσότητα του πετρελαίου που προστέθηκε και την πυκνότητα του (0,84 g/ml)

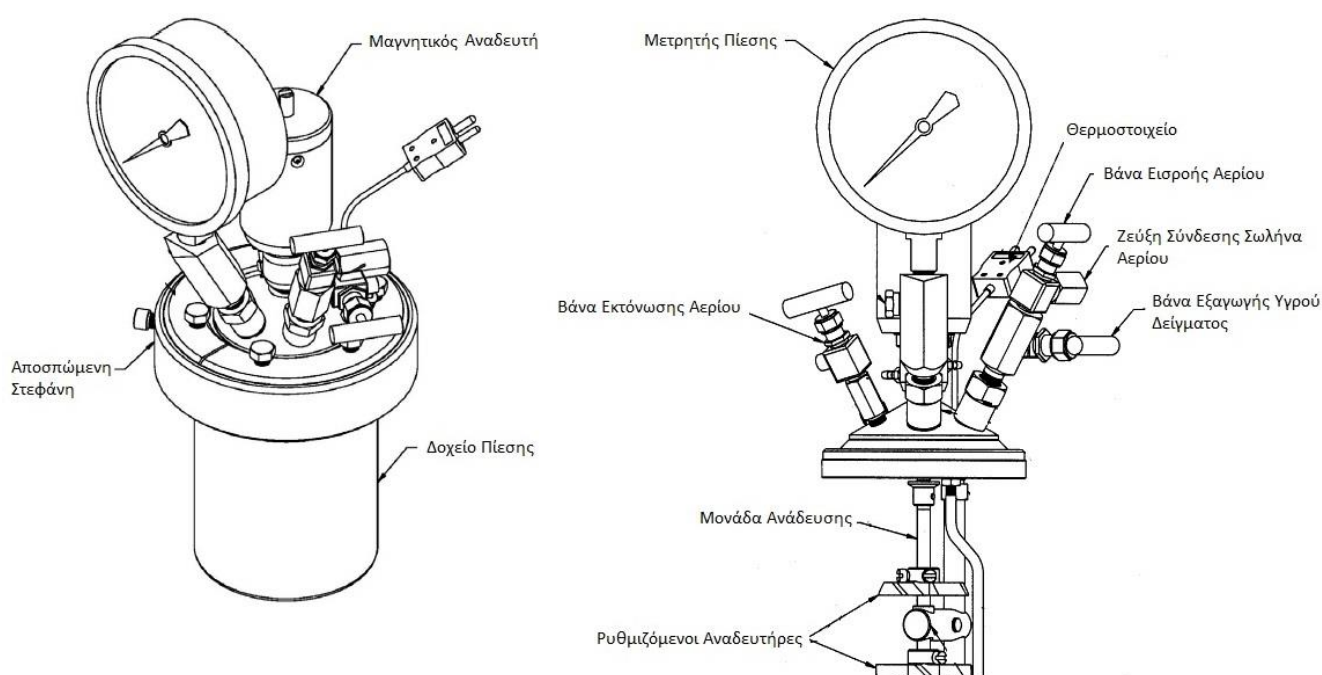
Στη συνέχεια σε διαχωριστικές χοάνες έγινε εκχύλιση των 6 δειγμάτων για κάθε ένα από τα 3 διασκορπιστικά Corexit .Πιο αναλυτικά:

1. Προσθήκη 30 ml τεχνητού θαλασσινού νερού σε χοάνη εκχύλισης
2. Προσθήκη δείγματος stock (11, 20 , 50 , 75 , 100 και 125 mg)
3. Προσθήκη 5 ml DCM
4. Καλή ανακίνηση της χοάνης
5. Ηρεμία δείγματος έτσι ώστε να γίνει ο διαχωρισμός των 2 φάσεων
6. Εκχύλιση του δείγματος σε ογκομετρική φιάλη
7. Επανάληψη των βημάτων 2-6 για άλλες 2 φορές.
8. Αραίωση τελικού δείγματος με DCM μέχρι τα 20 ml.

Τέλος τα 6 δείγματα για κάθε διασκορπιστικό φωτομετρήθηκαν.

1.9 Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης – HP reactor

Ο κύριος στόχος του πειράματος είναι η προσομοίωση των συνθηκών βαθιάς θάλασσας έτσι ώστε να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα των Corexit, γεγονός που επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός αντιδραστήρα υψηλής πίεσης-Εικόνα 20. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Bench top (επί πάγκου), της εταιρίας Parr Instruments , μοντέλο 4525.



Εικόνα 19: Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης (πηγή Parr Instruments)

Τα κύρια χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα είναι:

- Μέγιστη πίεση: 200 bar/ 3000 psi
- Μέγιστη χωρητικότητα αντιδραστήρα: 0.970 L
- Μαγνητικός αναδευτήρας μέγιστων στροφών: 600 rpm
- Θερμοκρασιακό εύρος: -100 °C/ 3500 °C
- Έτος κατασκευής: 2015

Ο αντιδραστήρας βελτιώθηκε με την προσθήκη επιπλέον εξαρτημάτων και βαλβίδων .Μία διάταξη βανών προστέθηκε με σκοπό την εξαγωγή υγρού δείγματος υπό πίεση.



*Εξαγωγή υγρού δείγματος
υπό πίεση*

Εικόνα 20: Επέκταση διάταξης βαλβίδων

Για την προσαρμογή του BFT στον αντιδραστήρα ήταν απαραίτητη η υιοθέτηση του σχεδιασμού baffle που είχαν οι φλάσκες. Γι αυτό το λόγο δημιουργήθηκε ένα κυλινδρικό αποσπώμενο εξάρτημα από ανοξείδωτο ατσάλι το οποίο τοποθετείται μέσα στο δοχείο πίεσης. Το εξάρτημα της Εικόνας 22 τοποθετείται μέσα στο δοχείο του αντιδραστήρα και παρέχει την κατάλληλη μηχανική ενέργεια στο σύστημα κατά την ανάδευση. Διαθέτει 4 λωρίδες υπό γωνία 45 ° στηριζόμενες σε 2 κυλινδρικές στεφάνες, οι οποίες λειτουργούν όπως και τα εξογκώματα στο σχεδιασμό των baffle flasks.



Εικόνα 21: Εξάρτημα προσομοίωσης baffle

Επιπλέον, φιάλη αζώτου παρείχε την κατάλληλη πίεση στον αντιδραστήρα, η οποία ελεγχόταν μέσω μίας συσκευής ελέγχου της εταιρίας Parr Instruments η οποία ήταν επίσης υπεύθυνη για την ρύθμιση των στροφών ανάδευσης. Τέλος για την διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε Water bath της εταιρείας Witeg, το οποίο παρείχε σταθερή ψύξη στους 20° .



Εικόνα 23: Η συσκευή ελέγχου του αντιδραστήρα και οι φιάλες παροχής αέρα



Εικόνα 22: Water Bath της Witeg

Το πρότυπο τεστ BFT τροποποιήθηκε κατάλληλα και προσαρμόστηκε στον αντιδραστήρα αρχικά σε ατμοσφαιρική πίεση δίνοντας συγκρίσιμα αποτελέσματα με αυτά του BFT και στη συνέχεια εφαρμόστηκε υπό πίεση. Σε συνθήκες πίεσης έγινε έλεγχος της αποτελεσματικότητας των Corexit στις πιέσεις 25, 50, 75 και 100 bar οι οποίες αντιστοιχούν στα βάθη 240 m, 488 m, 737m και 985 m κατά προσέγγιση.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εξαγωγή δείγματος από τον αντιδραστήρα είναι η εξής.

1. Προσθήκη 650 ml τεχνητού αλατόνερου στο δοχείο του αντιδραστήρα
2. Προσθήκη 540 μ L πετρέλαιο, Iranian light crude oil
3. Προσθήκη 24 μ L διασκορπιστικού (αναλογία 1:25, διασκορπιστικό: πετρέλαιο)
4. Ρύθμιση της πίεσης
5. Ανάδευση στα 650 rpm για 10 min
6. Ηρεμία 10 min
7. Εξαγωγή 30 ml δείγματος

Οι στροφές ανάδευσης άλλαξαν σε 650 rpm από 200 rpm του προτύπου BFT καθώς παρατηρήθηκε ότι μέσα στον αντιδραστήρα οι 650 rpm προσφέρουν καλύτερη ανάμειξη του υγρού διαλύματος από ότι οι 200 rpm που λειτουργούσαν άψογα για τα baffled flasks.

Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε 4 φορές για κάθε διασκορπιστικό σε κάθε μία από τις πιέσεις καθώς και χωρίς πίεση. Μετά το πέρας της λειτουργίας του για την εξαγωγή δείγματος, ο αντιδραστήρας καθαριζόταν προσεκτικά με DCM για την αφαίρεση του μη διασκορπισμένου πετρελαίου από τα τοιχώματα και τις προπέλες. Στη συνέχεια ακολουθούσε η διαδικασία της εκχύλισης και της φωτομέτρησης των δειγμάτων.

1.10 Υπολογισμός της αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών

Έχοντας τις μετρήσεις της απορρόφησης για κάθε ένα από τα 4 δείγματα στα 3 μήκη κύματος (300, 370 και 400 nm) υπολογίστηκε το area της απορρόφησης σε σχέση με το μήκος κύματος της καμπύλης, χρησιμοποιώντας τον τραπεζοειδή κανόνα. Σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (1) :

$$Area = \frac{(Abs_{340} + Abs_{370}) * 30}{2} + \frac{(Abs_{370} + Abs_{400}) * 30}{2} \quad (1)$$

Το αποτέλεσμα της εξίσωσης (1) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ολικού διασκορπισμένου πετρελαίου (Total oil dispersed) και στη συνέχεια του ποσοστού Oil Dispersed (%OD) με βάση την αναλογία του διασκορπισμένου πετρελαίου (Oil Dispersed) προς το συνολικό πετρέλαιο που προστίθεται έχοντας προηγηθεί η εύρεση της κλίσης της βαθμονόμησης του κάθε διασκορπιστικού.

$$Total\ Oil\ Dispersed\ (g) = \frac{Area}{Calibration\ Curve\ Slope} * V_{DCM} * \frac{V_{tw}}{V_{ew}} \quad (2)$$

Όπου:

- V_{DCM} : ο όγκος του DCM εκχύλισης = 0,02 L
- V_{tw} : ο τελικός όγκος του θαλασσινού νερού στο flask = 0,12 L
- V_{ew} : ο τελικός όγκος του θαλασσινού νερού που εκχυλίστηκε = 0,03 L

Επίσης :

$$\%OD = 100 * \frac{Total\ Oil\ Dispersed}{\rho_{oil} * V_{oil}} \quad (3)$$

Όπου:

- ρ_{oil} : η πυκνότητα του πετρελαίου = 840 g/L
- V_{oil} : ο όγκος του πετρελαίου που προστίθεται στο flask = 0,0001 L

Ακόμη, ο υπολογισμός της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD%) της αποτελεσματικότητας των 4 επαναλήψεων για κάθε διασκορπιστικό σε κάθε πίεση, συντέλεσε στην επίτευξη των στόχων ακρίβειας που τέθηκαν. Το κριτήριο αποδοχής των τιμών αποτελεσματικότητας, βασίστηκε στο να παραμένει η τιμή του RSD μικρότερη από 15%, ένα επίπεδο που θεωρήθηκε λογικό και απορρέει από στατιστικές έρευνες που έχουν γίνει. Η εξίσωση (4) δίνει την σχετική τυπική απόκλιση:

$$RSD = \frac{\text{standard deviation of four replicates}}{\text{average concentration}} * 100 \quad (4)$$

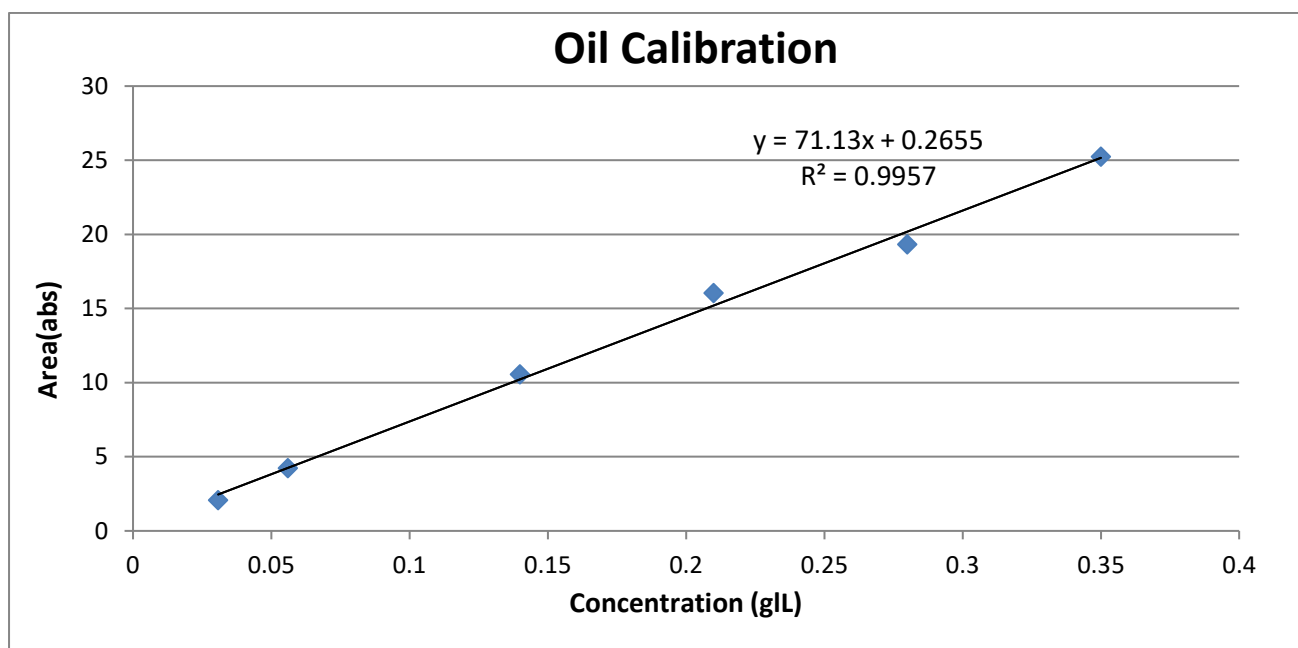
Στην περίπτωση που η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) ήταν μεγαλύτερη από 15% και κάποια από τις τέσσερις επαναλήψεις φαινόταν να είχε έκτοπη τιμή αποτελεσματικότητας, αυτή η επανάληψη αποκλειόταν και μία νέα επανάληψη για της συγκεκριμένη τετράδα πειραμάτων έπρεπε να πραγματοποιηθεί εκ νέου. Εάν οι επαναλήψεις ομαδοποιούνταν σε δύο ομάδες με σχετικά μεγάλη διαφορά στην αποτελεσματικότητα τους και το RSD ήταν μεγαλύτερο από 15% τότε τα δεδομένα έπρεπε να αποκλειστούν και να πραγματοποιηθεί εκ νέου το πείραμα των τεσσάρων επαναλήψεων. Δεν προέκυψε καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις καθώς σε όλα τα πειράματα η τυπική σχετική απόκλιση ήταν μικρότερη από 15% με την μεγαλύτερη να λαμβάνει την τιμή 11,3%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει η παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε μορφή διαγραμμάτων και πινάκων για κάθε ένα από τα διασκορπιστικά Corexit.

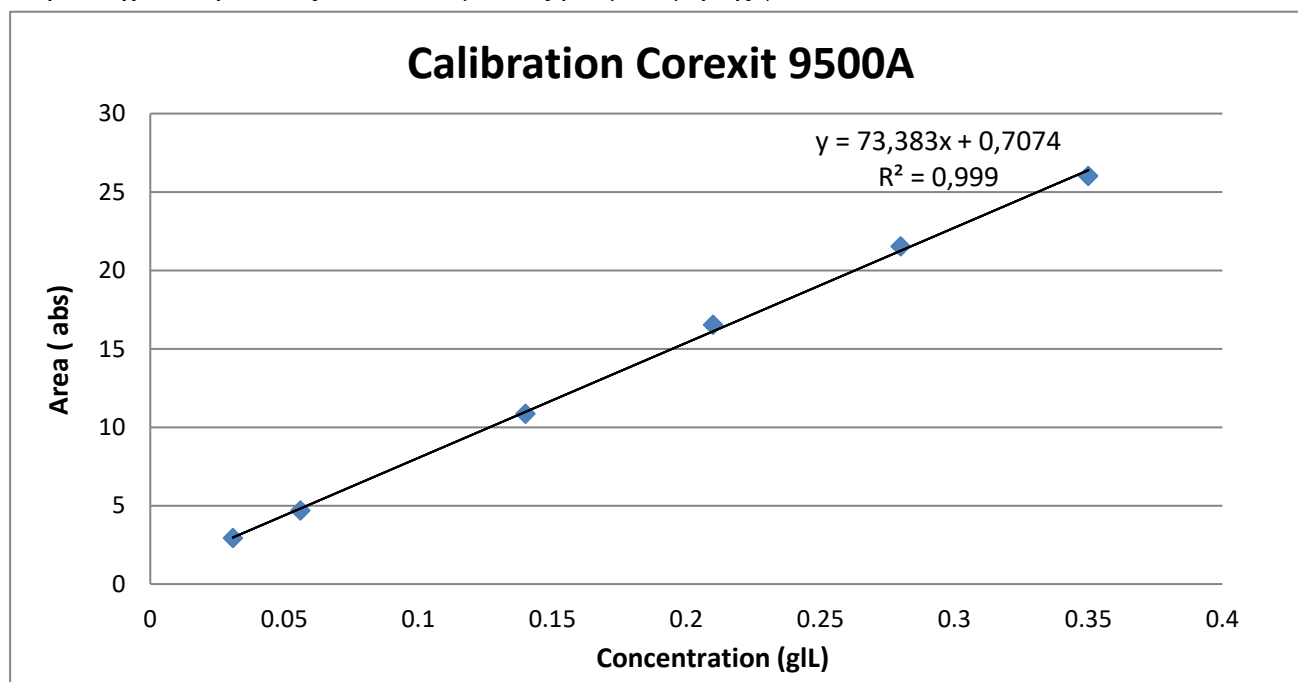
3.1 Καμπύλες βαθμονόμησης

Αρχικά παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης του πετρελαίου:

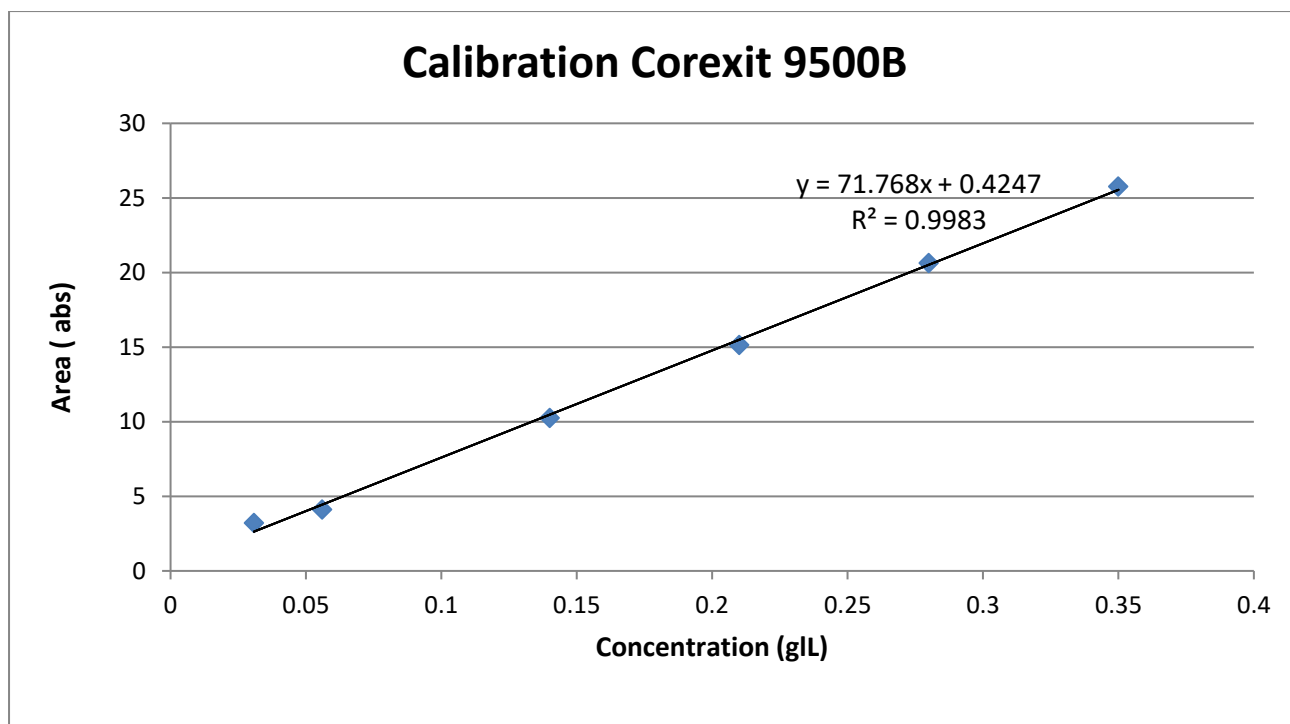


Γράφημα 1: Καμπύλη βαθμονόμησης του πετρελαίου

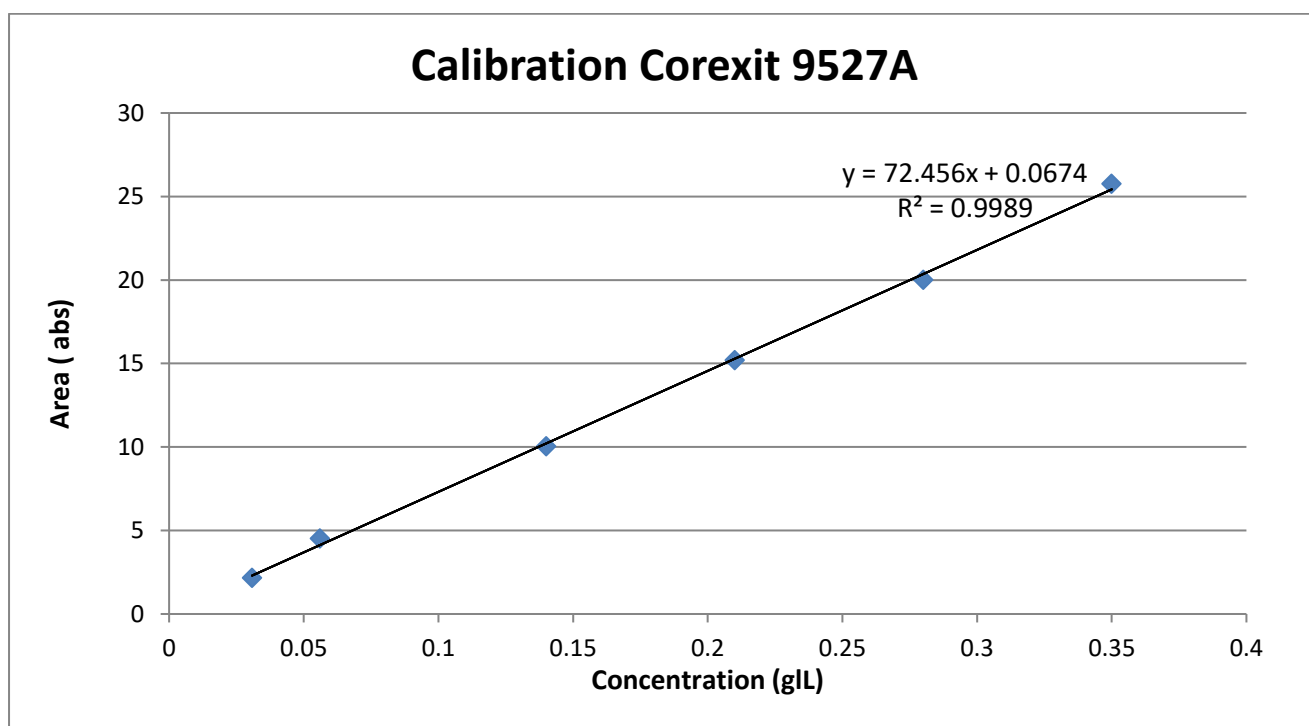
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για όλα τα Corexit.



Γράφημα 2: Καμπύλη βαθμονόμησης Corexit9500A



Γράφημα 3: Καμπύλη βαθμονόμησης Corexit 9500B

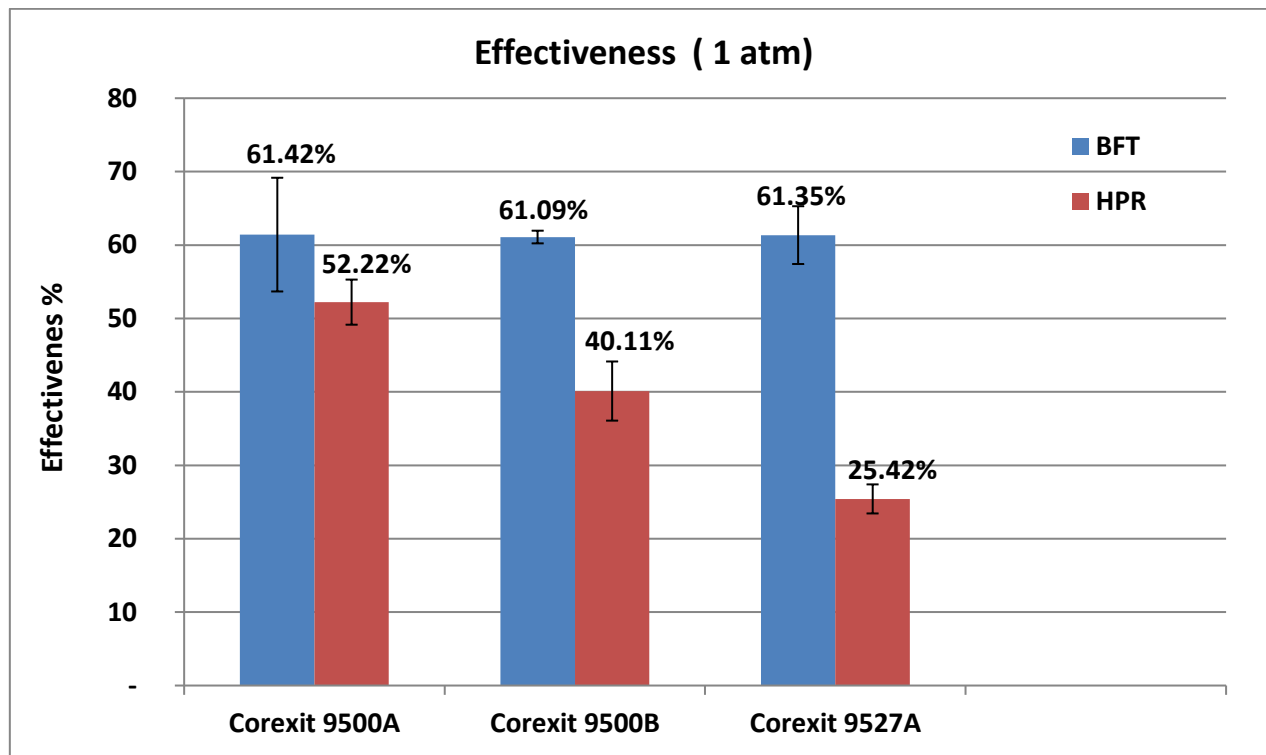


Γράφημα 4: Καμπύλη βαθμονόμησης Corexit 9527A

Σύμφωνα με τις παραπάνω καμπύλες βαθμονόμησης που φαίνονται στα γραφήματα 1, 2 και 3 η γραμμικότητα–συντελεστής παλινδρόμησης (R^2) είναι πολύ ικανοποιητικός αφού $R^2 > 0,99$ και για τα τρία διασκορπιστικά.

3.2 Αποτελεσματικότητα Corexit σε ατμοσφαιρική πίεση

Το πρότυπο τεστ BFT καθώς και ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας των Corexit σε ατμοσφαιρική πίεση στον αντιδραστήρα προσφέρουν συγκρίσιμα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται στο Γράφημα 5.



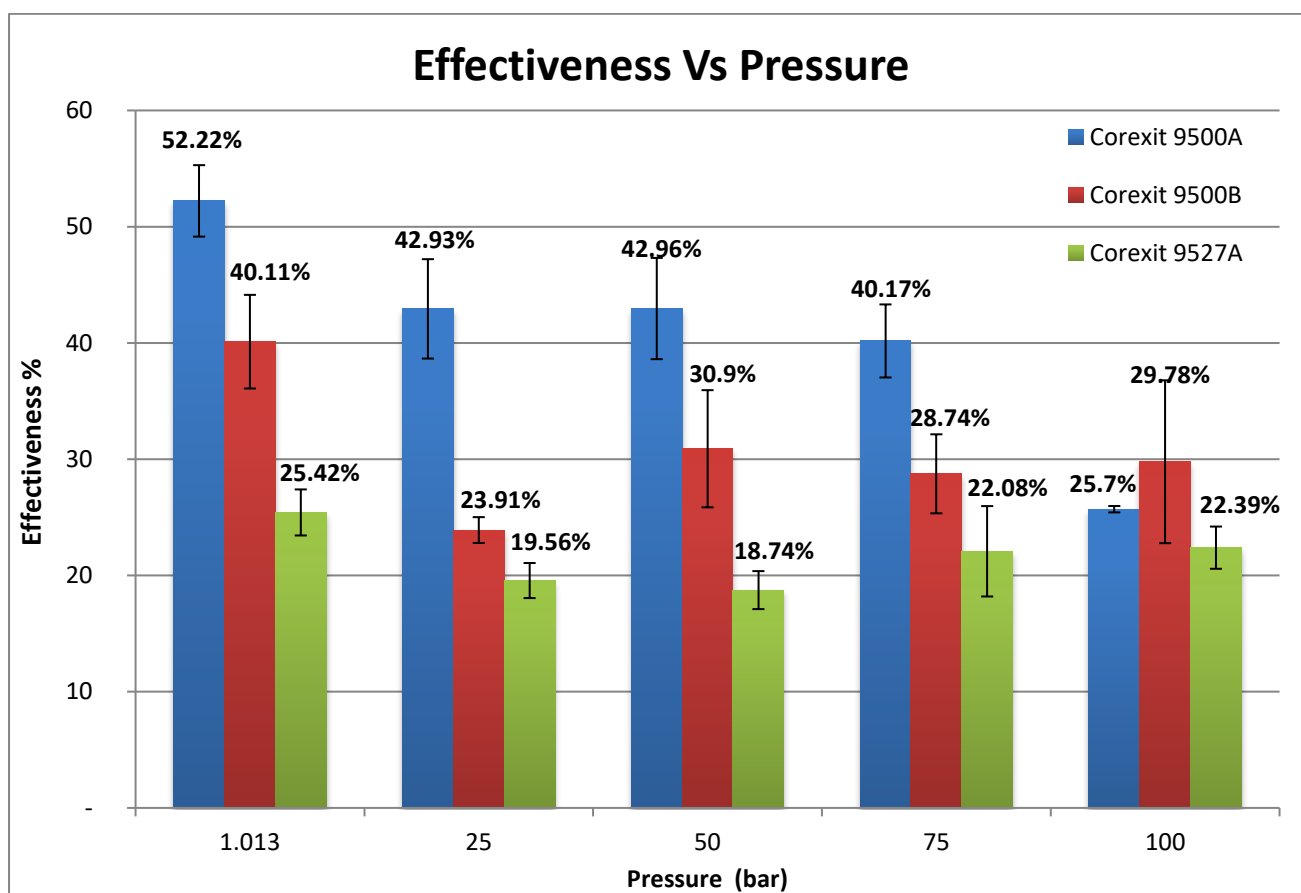
Γράφημα 5: Αποτελεσματικότητα Corexit σε ατμοσφαιρική πίεση στο BFT και στο HP reactor

Από το Γράφημα 5 συμπεραίνουμε πως και τα 3 διασκορπιστικά έχουν σχεδόν την ίδια ικανοποιητική αποτελεσματικότητα στο BFT σε ατμοσφαιρική πίεση. Πιο αναλυτικά το Corexit 9500A παρουσίασε την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα 61,42%, ακολουθεί το Corexit 9527A με 61,35% και τέλος το Corexit 9500B με 61,09%. Παρότι αναμενόταν εξίσου καλή αποτελεσματικότητα στον αντιδραστήρα τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μειώθηκε αρκετά, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική γεωμετρία του συστήματος και ιδιαίτερα στην ανάδευση του διαλύματος μέσα στον αντιδραστήρα. Έγινε προσπάθεια παροχής της κατάλληλης μηχανικής ενέργειας στο σύστημα μέσω του μεταλλικού πρόσθετου εξαρτήματος στον αντιδραστήρα αλλά δεν κατέστη δυνατό να εξομοιωθεί πλήρως το baffled flask με τον αντιδραστήρα. Το baffled flask αναδεύεται σε τράπεζα τροχιακής ανάδευσης ενώ ο αντιδραστήρας είναι εξοπλισμένος με μαγνητικό αναδευτήρα με διπλή προπέλα ο οποίος περιστρέφεται στο κέντρο του δοχείου. Αυτό είναι ένα πρόβλημα το οποίο δύναται να λυθεί με την αντικατάσταση του αντιδραστήρα με έναν που να διαθέτει σχεδιασμό baffle στα τοιχώματα του δοχείου ή με την αντικατάσταση της προπέλας με κάποια πιο κατάλληλη. Όσο αναφορά την αποδοτικότητα στον αντιδραστήρα το Corexit 9500A συμπεριφέρθηκε καλύτερα από τα υπόλοιπα διασκορπιστικά αποδίδοντας 52,22% στη διασπορά του πετρελαίου, ενώ το Corexit 9500B απέδωσε περίπου 40%. Η μειωμένη αποτελεσματικότητα του Corexit 9500B σε σχέση με το Corexit 9500A είναι πιθανό να οφείλεται στη διαφορετική χημική σύσταση του προϊόντος, καθώς παρόλο που και τα δύο περιέχουν ίδιο διαλύτη και surfactants διαφέρουν στην συγκέντρωση αυτών. Τη χαμηλότερη

αποτελεσματικότητα στον αντιδραστήρα παρουσίασε το Corexit 9527A με 25,42 % γεγονός που ίσως οφείλεται στη διαφορετική χημική σύνθεση του προϊόντος σε σχέση με τα άλλα δύο, καθώς αποτελείται από διαφορετικό διαλύτη. Ο διαφορετικός τρόπος ανάμειξης και γεωμετρίας του αντιδραστήρα ίσως επηρέασαν την συμπεριφορά του διαλύτη του Corexit 9527A σε σχέση με τα άλλα προϊόντα γι αυτό και η αποτελεσματικότητα του στο περιβάλλον του αντιδραστήρα είναι πολύ χαμηλότερη.

Η αξιοπιστία των μετρήσεων επιβεβαιώνεται από τις τιμές της τυπικής απόκλισης, οι οποίες ήταν σχεδόν για όλα τα Corexit μικρότερη από 5%. Το Corexit 9500A παρουσίασε τυπική απόκλιση περίπου 7,7% στο BFT. Η τυπική απόκλιση που παρουσίασαν τα διασκορπιστικά φαίνονται με τη μορφή γραμμών σφάλματος στο *Γράφημα 5*.

3.3 Επίδραση της πίεσης στην αποτελεσματικότητα των Corexit



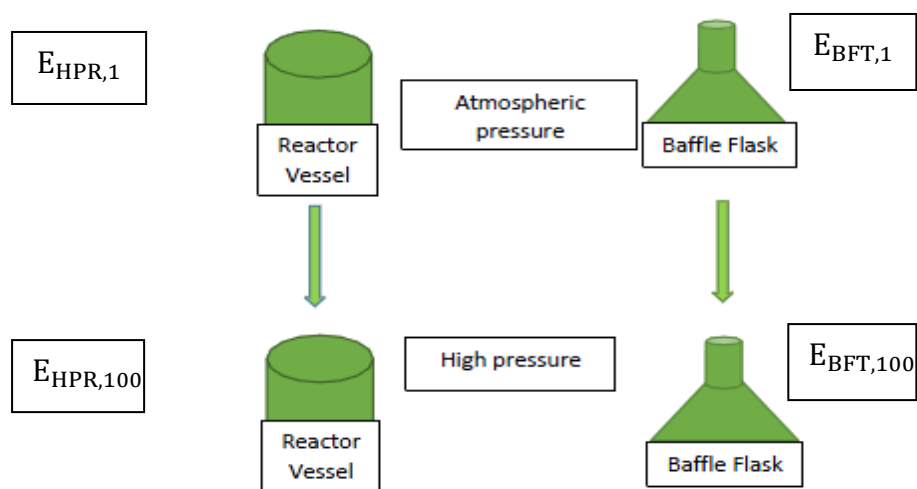
Γράφημα 6: Επίδραση των πιέσεων 25, 50 , 75 και 100 bar στην αποτελεσματικότητα των Corexit

Το *Γράφημα 6* απεικονίζει τα αποτελέσματα των πειραμάτων σε διαφορετικές πιέσεις μέσα στον αντιδραστήρα. Επίσης, έγινε η προσθήκη της στήλης της αποτελεσματικότητας στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση έτσι ώστε να γίνει πιο εμφανής η σύγκριση με τα αποτελέσματα υπό πίεση. Όπως είναι φανερό, το **Corexit 9500A** έχει πολύ μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με τα άλλα δύο διασκορπιστικά. Ιδιαίτερα σε σχέση με το Corexit 9527A στις πιέσεις των 25, 50 και 75 bar εμφανίζει σχεδόν το διπλάσιο ποσοστό με τιμές 42,93%, 42,92% και 40,17% αντίστοιχα. Στα 100 bar παρουσιάζει απότομη μείωση της αποτελεσματικότητας του με ποσοστό 25,7. Το **Corexit 9500B** παρουσιάζει σχετικά χαμηλή αποτελεσματικότητα που κυμαίνεται από 23,9% έως 30,9%. Πιο

συγκεκριμένα παρουσίασε απότομη μείωση από τη 1 atm στα 25 bar και στη συνέχεια αυξήθηκε και σταθεροποιήθηκε σε ποσοστό αποτελεσματικότητας περίπου 30%. Ακόμη χαμηλότερη παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα του *Corexit 9527A* σε σχέση με τα άλλα δυο προϊόντα στο περιβάλλον του αντιδραστήρα. Αναλυτικότερα η αποτελεσματικότητα ήταν 19,56 %, 18,74%, 22,08 και 23,39% και για τις πιέσεις των 25, 50, 75 και 100 bar αντίστοιχα, παρουσιάζοντας αρχικά μείωση της τάξης του 12% και στη συνέχεια παρόμοια αύξηση μέχρι τα 100bar. Το ενδιαφέρον είναι ότι δε φαίνεται σε κανένα προϊόν κάποια γραμμική ή παραβολική εξάρτηση της αποτελεσματικότητας με την πίεση, εκτός ίσως από το Corexit 9527A.

3.4 Υπολογισμός της θεωρητικής αποτελεσματικότητας του πρωτοκόλλου της EPA σε υψηλή πίεση.

Η εκτέλεση του BFT σε συνθήκες πίεσης είναι αδύνατη, καθώς δεν είναι εφικτή η άσκηση πίεσης στη γυάλινη φλάσκα. Γι αυτό το λόγο υπολογίζεται η τιμή της θεωρητικής αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών η οποία αντιστοιχεί στην αποτελεσματικότητα που θα είχαν τα διασκορπιστικά Corexit εάν το πρωτόκολλο του BFT από ατμοσφαιρική πίεση εφαρμοζόταν ακριβώς στον αντιδραστήρα υπό πίεση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πίεση των 100 bar καθώς αντιπροσωπεύει το τυπικό βάθος των γεωτρήσεων περίπου 1 km από την επιφάνεια της θάλασσας. Η σχηματική αναπαράσταση της Εικόνας 25 αποδίδει τη σύνδεση μεταξύ των ποσοστών αποτελεσματικότητας σε διαφορετικές συνθήκες, η οποία αποδίδεται από την εξίσωση (5) :

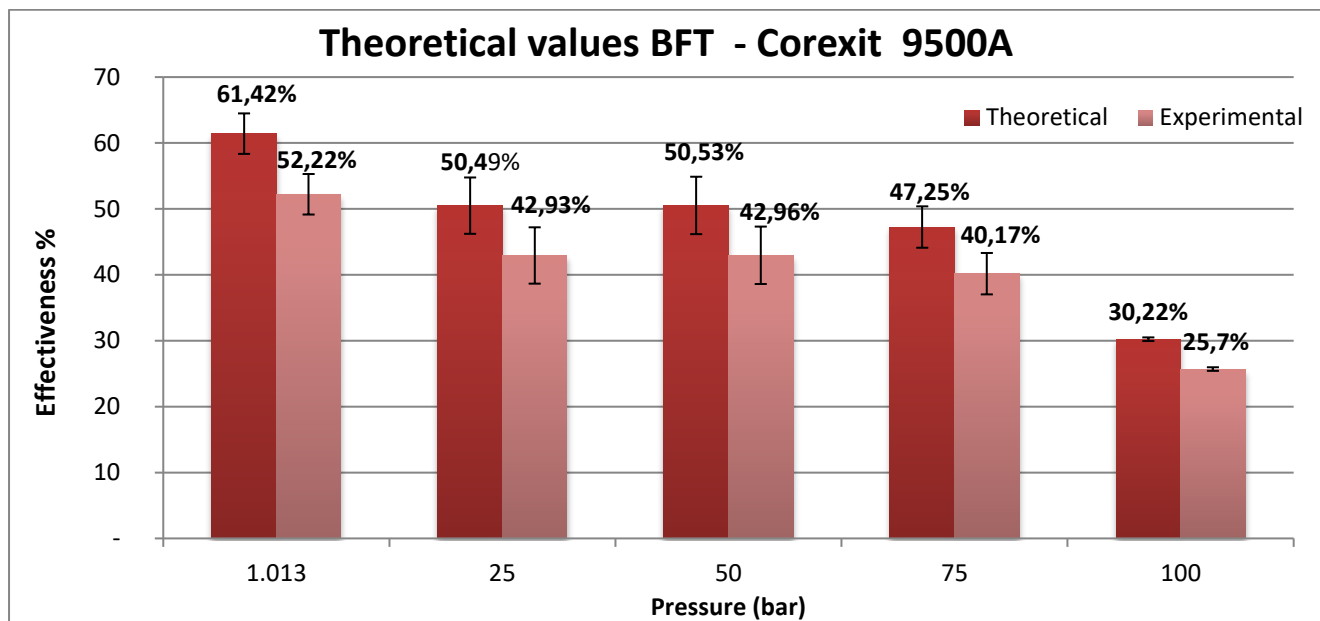


Εικόνα 24: Η θεωρητική απόδοση του BFT στον αντιδραστήρα σε πίεση 100 bar

Η αποτελεσματικότητα αυτή προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ένα γραμμικό μοντέλο με δεδομένα τα αποτελέσματα της αποτελεσματικότητας του BFT καθώς και των διάφορων πιέσεων στον αντιδραστήρα σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (5):

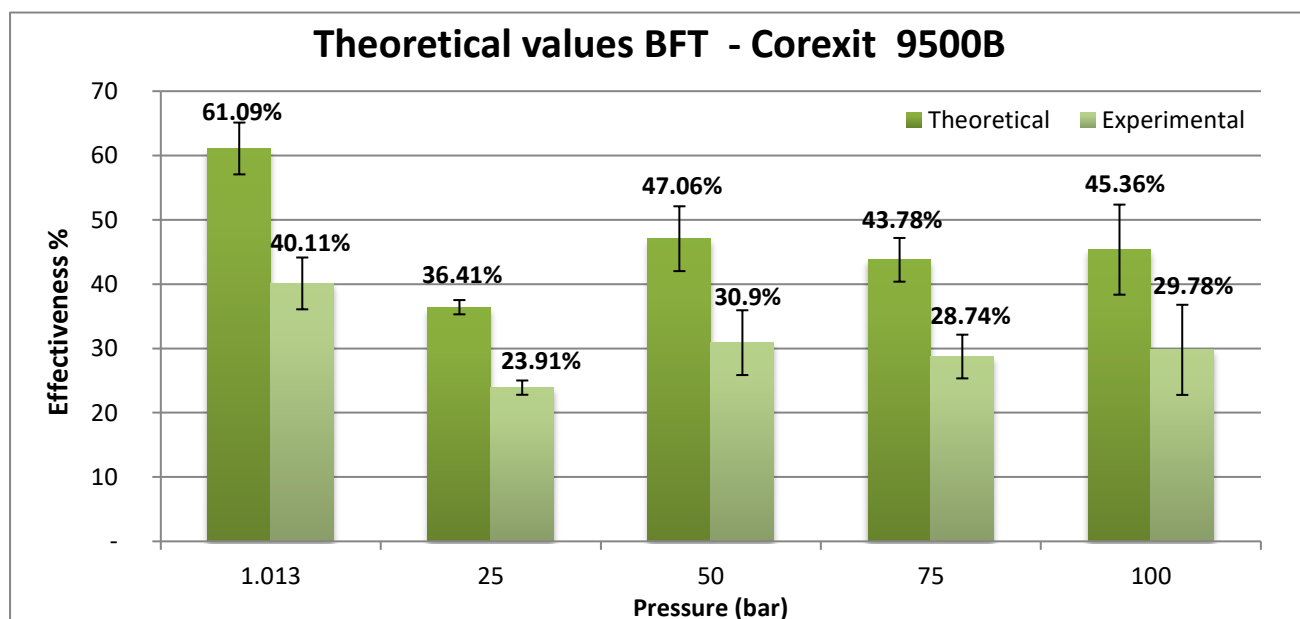
$$E_{BFT,100} = E_{BFT,1} * \frac{E_{HPR,100}}{E_{HPR,1}} \quad (5)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση (5) υπολογίστηκαν οι θεωρητικές αποτελεσματικότητες σε όλες τις ενδιάμεσες πιέσεις των 25, 50 και 100 bar. Τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν στα παρακάτω Γράφηματα 7, 8 και 9 για κάθε διασκορπιστικό ξεχωριστά.



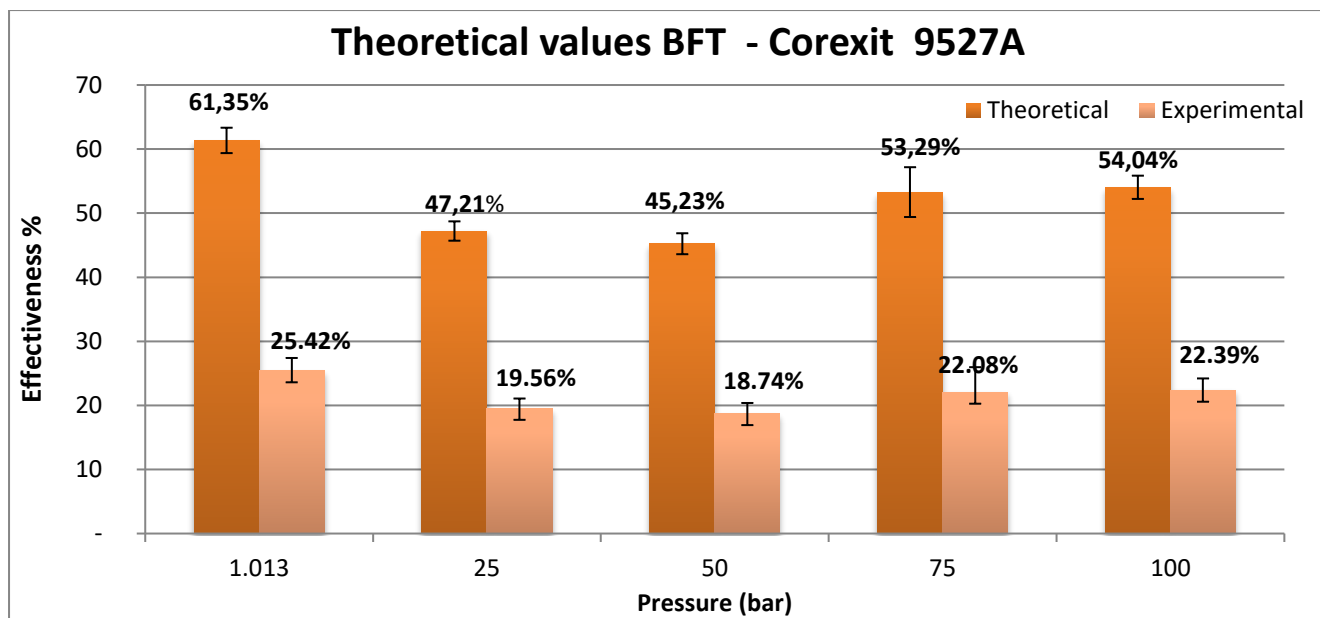
Γράφημα 7: Οι θεωρητικές τιμές του BFT 25,50,75 και 100 bar - Corexit 9500A

Σύμφωνα με το Γράφημα 8, το διασκορπιστικό **Corexit 9500A** παρουσιάζει τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα υπό πίεση. Η διαφορά του ποσοστού της αποτελεσματικότητας ανάμεσα στο BFT και στον περιβάλλον του αντιδραστήρα σε 1 atm είναι σχετικά μικρή, περίπου 15% και καθώς αυτές οι δύο τιμές χρησιμοποιούνται στο γραμμικό μοντέλο, η απόκλιση των θεωρητικών τιμών από τις πειραματικές υπό πίεση επηρεάζεται ανάλογα. Γενικά υπάρχει μία πτωτική τάση της αποτελεσματικότητας με την αύξηση της πίεσης ιδιαίτερα μεταξύ των αποτελεσμάτων της ατμοσφαιρικής πίεσης και εκείνων υπό πίεση καθώς και παρατηρείται μία απότομη πτώση της τιμής της αποτελεσματικότητας σε πίεση 100 bar.



Γράφημα 8: Οι θεωρητικές τιμές του BFT 25,50,75 και 100 bar - Corexit 9500B

Στην περίπτωση του **Corexit 9500B**, υπάρχει πολύ μεγαλύτερη διαφορά στο ποσοστό της αποτελεσματικότητας μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών υπό πίεση, περίπου 34%, η οποία φυσικά επηρεάζεται από την απόκλιση των τιμών αποτελεσματικότητας του BFT και του αντιδραστήρα στη 1 atm. Γενικά μπορούμε να αποφανθούμε ότι η πίεση δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού στις υψηλότερες πιέσεις από 50-100 bar καθώς τα θεωρητικά ποσοστά κυμαίνονται από 43,8%-47,06%. Στα 25 bar βέβαια η αποτελεσματικότητα μειώνεται απότομα από το 61% της ατμοσφαιρικής πίεσης στο 36,4%.



Γράφημα 9: Οι θεωρητικές τιμές του BFT 25,50,75 και 100 bar - Corexit 9527A

Το διασκορπιστικό **Corexit 9527A** ήταν αυτό με την χαμηλότερη επίδοση σε συνθήκες πίεσης στον αντιδραστήρα αλλά και στην ατμοσφαιρική καθώς η διαφορά μεταξύ των τιμών αποτελεσματικότητας στο BFT και στον αντιδραστήρα στη 1 atm είναι πάνω από 55%, γεγονός που επηρεάζει ανάλογα τις θεωρητικές τιμές υπό πίεση. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μία ελαφριά μείωση της πίεσης στα 25 και 50 bar με ποσοστά θεωρητικής αποτελεσματικότητας 47,21% και 45,23% σε σχέση με την τιμή της ατμοσφαιρικής (61,35%) και στη συνέχεια μια μικρή αύξηση στα 75 και 100 bar.

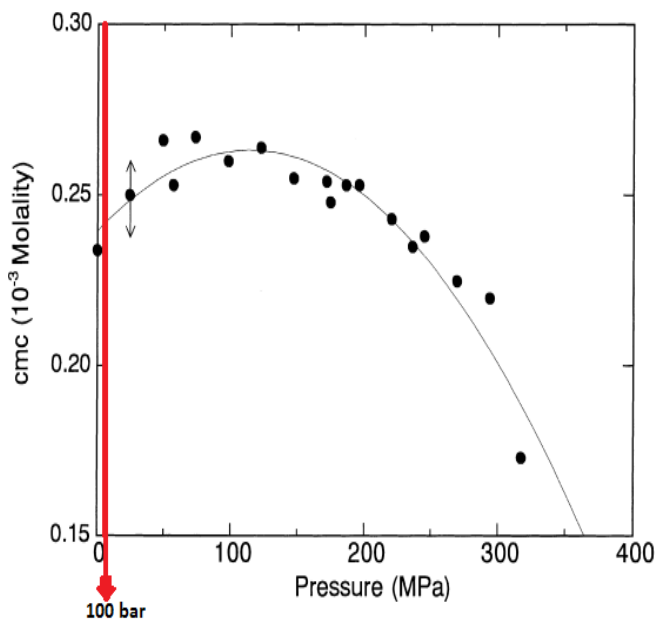
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, προσδιορίστηκε η αποτελεσματικότητα των χημικών διασκορπιστικών Corexit 9500A, Corexit 9500B και Corexit 9527A με χρήση του Αμερικάνικου πρωτοκόλλου της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος(EPA) καθώς και η επίδραση της πίεσης σε αυτή.

Τα διασκορπιστικά χωρίζονται σε 3 κατηγορίες ανάλογα με το ποσοστό αποτελεσματικότητας τους στην ατμοσφαιρική πίεση στο BFT, σε υψηλής απόδοσης (>80%), μέτριας (30%-79%) και χαμηλής (<30%). Και τα 3 είδη Corexit που εξετάστηκαν μπορούν να χαρακτηριστούν ως μέτριας αποτελεσματικότητας καθώς στο πρότυπο τεστ BFT απέδωσαν σχεδόν το ίδιο περίπου 61% για τον συγκεκριμένο τύπο πετρελαίου. Πιο συγκεκριμένα το Corexit 9500A είχε την υψηλότερη απόδοση με 61,5% ενώ ακολουθούν το Corexit 9527A και το Corexit 9500B με 61,4 και 61%. Μετά την επιτυχή προσαρμογή του πρωτοκόλλου σε υψηλή πίεση στον αντιδραστήρα, τα αποτελέσματα του Corexit 9500A ήταν τα πιο ικανοποιητικά καθώς είχαν απόκλιση από τις θεωρητικές τιμές κατά μέσο όρο < 15%. Αντιθέτως το Corexit 9500B παρόλο που περιέχει τα ίδια συστατικά με το Corexit 9500A επηρεάστηκε περισσότερο από το περιβάλλον του αντιδραστήρα υπό πίεση, με θεωρητικές τιμές αποτελεσματικότητας να κυμαίνονται από 33%-47%. Ακόμη, παρόλο που η αποτελεσματικότητα διασποράς του Corexit 9527A ήταν η χαμηλότερη από όλες στο περιβάλλον του αντιδραστήρα, η αποτελεσματικότητα του κυμαίνεται θεωρητικά στο 50% .

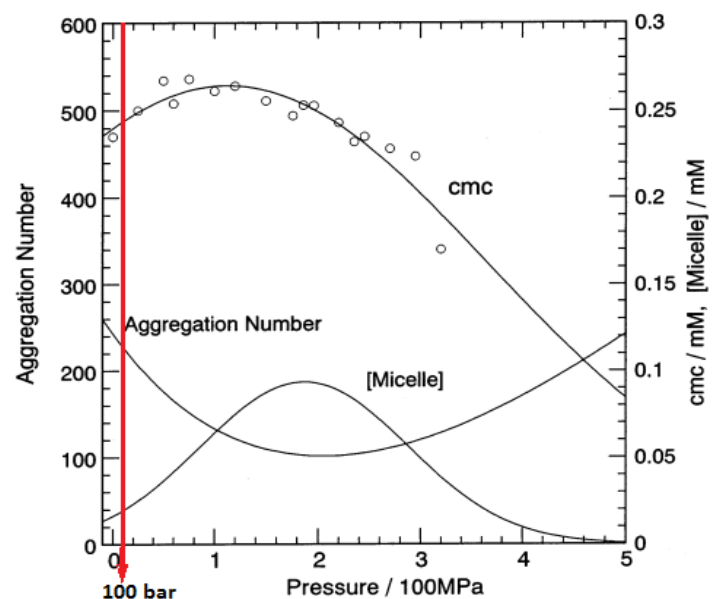
Το κύριο πόρισμα σύμφωνα με τα αποτελέσματα είναι ότι η εφαρμογή των διασκορπιστικών Corexit σε συνθήκες υψηλής πίεσης επηρέασε σημαντικά την αποτελεσματικότητά τους σε σχέση με την ατμοσφαιρική πίεση, καθώς και στα τρία διασκορπιστικά παρατηρήθηκε εμφανής μείωση της αποτελεσματικότητας τους. Ένας σημαντικός λόγος που ενδεχομένως να επηρέασε την αποτελεσματικότητα σε συνθήκες υψηλής πίεσης, εντοπίζεται στο σχηματισμό μικκυλίων και στους παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία αυτή υπό πίεση.

Στα μικκυλιακά συστήματα, η επίδραση της πίεσης στις βασικές θεμελιώδεις αλληλεπιδράσεις αντιπροσωπεύεται από τις αλλαγές στα όρια της φάσης, με την αύξηση της πίεσης. Κάποιοι ποιοτικά μετρήσιμοι παράγοντες όπως, η **κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου (CMC)** και ο αριθμός **συσσωμάτωσης (aggregation number)** πρέπει να ληφθούν υπόψη με στόχο την κατανόηση της επίδρασης της πίεσης, πρωταρχικά σε επίπεδο μικκυλίου. Η κύρια επίδραση της πίεσης στο μικκυλιακό σύστημα είναι η μεταβολή της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίου(CMC), δηλαδή της ελάχιστης συγκέντρωσης surfactant που απαιτείται για τη δημιουργία μικκυλίου, με την οποία συνδέεται στενά η μεταβολή του μερικού μοριακού όγκου σχηματισμού μικκυλίων, ο αριθμός συσσωμάτωσης και η διείσδυση του νερού στα μικκύλια. Σύμφωνα με έρευνες, μετρώντας την ειδική αγωγιμότητα των διαλυμάτων, παρατηρήθηκε πως η CMC αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης σε ένα συγκεκριμένο εύρος πιέσεων.(Espinosa, 2018, Pressure effect on micellization of non-ionic surfactant Triton X-100). Εκτός από την CMC, μία από τις πιο θεμελιώδεις παραμέτρους στον σχηματισμό μικκυλίων είναι ο αριθμός συσσωμάτωσης (aggregation number), δηλ. ο μέσος αριθμός των τασενεργών μορίων σε μια μικκυλιακή μονάδα.



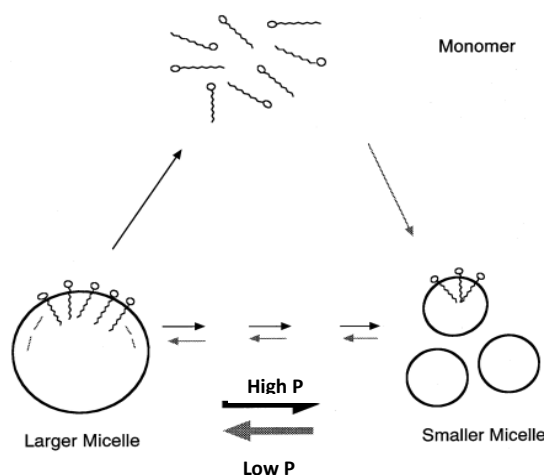
Γράφημα 10: Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου σε συνάρτηση με την πίεση

Aggregation Number of Surfactant Micelles



Γράφημα 11: Εξάρτηση CMC, αριθμού συσσωμάτωσης και σχηματισμού μικκυλίου από την πίεση

Σύμφωνα με το **Γράφημα 10** η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου (CMC) αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης μέχρι ένα σημείο από το οποίο και μετά αρχίζει να μειώνεται. Μεγαλύτερη μεταβολή είναι πιο εμφανής σε πολύ υψηλότερες πιέσεις από ότι αυτές που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Παρόλα αυτά παρατηρείται πως για 100 bar, η αύξηση της CMC μόλις αρχίζει να είναι εμφανής. Η συμπεριφορά της CMC σε σχέση με την πίεση μπορεί να εξηγηθεί με βάση την "υδρόφοβη αλληλεπίδραση". Όταν ο διαλύτης ενός υδρόφοβου μορίου ή υδρόφοβης ομάδας μεταφέρεται από έναν μη πολικό διαλύτη στο νερό σε ατμοσφαιρική πίεση. Το υδρόφοβο μόριο προκαλεί τη σύναψη μιας πρώτης στρώσης νερού γύρω από αυτό, διεργασία η οποία ονομάζεται "hydrophobic hydration". (Hara, 1999, Effect of pressure on the critical micelle concentration of neutral surfactant using fluorescence probe method). Σύμφωνα με το **Γράφημα 11** ο αριθμός συσσωμάτωσης μειώνεται με την αύξηση της πίεσης στα 100 bar πράγμα που σημαίνει ότι λιγότερα τασιενεργά μόρια συναθροίζονται για τη δημιουργία μικκυλίου.



Εικόνα 25: Εξάρτηση σχηματισμού μικκυλίου από την πίεση

Η αύξηση της CMC συνεπάγεται και αύξηση της συγκέντρωσης του μονομερούς. Το γεγονός ότι η συγκέντρωση του μονομερούς αυξάνεται λόγω αύξησης της CMC, δείχνει ότι τα επιφανειοδραστικά μόρια μεταφέρονται από τη μικκυλιακή κατάσταση στην ελεύθερη κατάσταση μονομερούς. Αυτό οδηγεί όχι μόνο στη συρρίκνωση των μικκυλίων αλλά και στη μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης με την μείωση της πίεσης. Αυτή η διαδικασία συνοδεύεται από την ανακατανομή των επιφανειοδραστικών μορίων εντός του μικκυλίου, κατά την οποία προκύπτουν μικρότερου μεγέθους μικκύλια. (Hara, 1999, Effect of pressure on the critical micelle concentration of neutral surfactant using fluorescence probe method)

Επομένως, με την αύξηση της κρίσιμης συγκέντρωσης του μικκυλίου(CMC) αυξάνεται όχι μόνο ο αριθμός των ελεύθερων μονομερών τασενεργών μορίων στον υδάτινο όγκο αλλά και ο αριθμός των μικυλίων, καθώς η αύξηση της πίεσης οδηγεί στη διασπορά των μεγαλύτερων μικκυλίων σε πολλά μικρότερα. Παρόλα αυτά ο όγκος του μικυλίου, το οποίο θα υποστεί συρρίκνωση, δεν αντιστοιχεί στο άθροισμα του όγκου των πολλαπλών μικκυλίων που θα προκύψουν από την αύξηση της πίεσης. Έτσι η αναλογία κατανομής ελεύθερων μονομερών και μικκυλίων επηρεάζεται ανάλογα με την πίεση. Ένας πιθανός λόγος, μείωσης της αποτελεσματικότητας των χημικών διασκορπιστικών με την αύξηση της πίεσης είναι το γεγονός, της παρουσίας περισσότερων ελεύθερων μονομερών τασενεργών μορίων και μικρότερων μικκυλίων στον υδάτινο όγκο. Με την αύξηση των ελεύθερων μονομερών υπάρχει κάποιο σημαντικό ποσοστό απώλειας επιφανειοδραστικής ουσίας γεγονός που οδηγεί σε κάποιο ποσοστό του πετρελαίου το οποίο δε δεσμεύεται από τα μικκύλια αλλά διαφεύγει ανοδικά προς την επιφάνεια της θάλασσας. Ακόμη το μικρότερο μέγεθος μικκυλίων συνεπάγεται μικρότερη δέσμευση ποσότητας πετρελαίου στο εσωτερικό του. Γι αυτούς τους δύο λόγους η αύξηση της πίεσης ίσως επηρεάζει αρνητικά την αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών, όταν αυτά εφαρμόζονται σε μεγάλα υποθαλάσσια βάθη

4.1 Προβληματισμοί και περιοριστικοί παράγοντες

Οι περισσότεροι παράγοντες που οδήγησαν σε μη ικανοποιητικά αποτελέσματα αποτελεσματικότητας υπό πίεση έχουν να κάνουν σε πολύ μεγάλο βαθμό με την αδυναμία της ακριβούς προσομοίωσης των συνθηκών υψηλής πίεσης μέσω του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε:

- Η ενέργεια σε μορφή κυματισμών είναι απαραίτητη για την διασπορά του πετρελαίου στη υδατική φάση και συνεπώς χωρίς αυτή η διασπορά είναι ανεπαρκής. Η μηχανική ενέργεια που προσδίδεται στα baffle flasks με τον ιδιαίτερο σχεδιασμό τους κατά την ανάδευση δεν ήταν ανάλογη με την ενέργεια που προσέδιδε το αποσπώμενο μεταλλικό εξάρτημα στον αντιδραστήρα.
- Το ατύχημα διαρροής του Deepwater Horizon δεν μπορούσε να προσομοιωθεί καθώς σημαντικό στοιχείο είναι η χρήση του διασκορπιστικού ήδη υπό πίεση στο σημείο διαρροής. Λόγω μη δυνατότητας του αντιδραστήρα για προσθήκη του διασκορπιστικού στο δοχείο που περιέχει ήδη το μίγμα αλατόνευρο-θαλασσινού νερού υπό πίεση, το διασκορπιστικό προστίθεντο στο διάλυμα πριν τεθεί σε λειτουργία ο αντιδραστήρας. Έτσι δεν μπορούσε να ληφθεί υπ' όψη η φυσική διασπορά του πετρελαίου υπό πίεση.

- Εξίσου σημαντικός παράγοντας που χαρακτηρίζει τα μεγάλα υποθαλάσσια βάθη είναι η θερμοκρασία καθώς με την αύξηση της πίεσης και το βάθος της θάλασσας μειώνεται. Σε μία υποθαλάσσια διαρροή πετρελαίου από γεώτρηση υπάρχει μία συνεχής παροχή πετρελαίου και αερίου από τον ταμιευτήρα. Το πετρέλαιο εισέρχεται στον νερό υπό πίεση σε θερμοκρασία περίπου 100° C και στη συνέχεια ψύχεται γρήγορα καθώς έρχεται σε επαφή με το θαλασσινό νερό. Η διαλυτοποίηση των εύκολα διαλυτών συστατικών του στο νερό λόγω της πίεσης εκροής από τη γεώτρηση σε συνδυασμό με την ξαφνική μείωση της θερμοκρασίας καθώς το πετρέλαιο εισέρχεται στη θάλασσα αποτελούν παράγοντες οι οποίοι ενδεχομένως να επηρεάσουν αρνητικά την αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών που εφαρμόζονται απευθείας στην πηγή της διαρροής.

4.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Όσο αναφορά την πειραματική έρευνα με χρήση του αντιδραστήρα υψηλής πίεσης, μία πρόταση που θα ευνοούσε πολύ την μελλοντική έρευνα είναι η χρήση αντιδραστήρα υψηλής πίεσης με γυάλινο δοχείο που περιέχει προσαρμοσμένα baffles στα τοιχώματα έτσι ώστε να προσομοιάζεται καλύτερα ο σχεδιασμός του baffle flask και να είναι δυνατή η παρακολούθηση της ανάμειξης του διαλύματος. Επίσης θα πρέπει να προσαρμοστεί μία νέα διάταξη βαλβίδων έτσι ώστε να γίνεται η προσθήκη του διασκορπιστικού “ενέσιμα” καθώς ο αντιδραστήρας θα βρίσκεται σε λειτουργία υπό πίεση. Για να είναι βέβαια δυνατό αυτό θα πρέπει το διασκορπιστικό να εισέρχεται με μεγαλύτερη πίεση από αυτή του αντιδραστήρα.
- Επιπλέον, πιο εύστοχη έρευνα θα προέκυπτε από την αποδόμηση του ήδη υπάρχοντος πειράματος για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών σε επιμέρους αυτόνομα πειράματα, έτσι ώστε να γίνει πιο εμφανής η επίδραση της πίεσης στην επίδοση των διασκορπιστικών σε μεγάλο βάθος. Αρχικά θα πρέπει να μελετηθεί ο σχηματισμός των μικκυλίων και το μέγεθος τους σε διαφορετικές συνθήκες, ξεκινώντας με μία πειραματική διαδικασία και αυξάνοντας και προσαρμόζοντας διαφορετικές παραμέτρους κάθε φορά. Για παράδειγμα, θα ήταν σκόπιμο να μελετηθούν μεμονωμένα τα αποτελέσματα της ανάμειξης του πετρελαίου και των διασκορπιστικών με το νερό και στη συνέχεια να προστεθεί και ο παράγοντας της αλατότητας πραγματοποιώντας τα ίδια πειράματα σε θαλασσινό νερό. Εφόσον έχουν μελετηθεί οι σχέσεις των ουσιών με το νερό μεμονωμένα θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν τα ίδια πειράματα υπό πίεση στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια να μελετηθούν ως σύστημα (πετρέλαιο- διασκορπιστικό- αλατόνερο) υπό πίεση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

BP. (2010). Deepwater Horizon Report Investigation.

Brakstad, O. G., Lewis, A., & Beegle-Krause, C. J. (2018). A critical review of marine snow in the context of oil spills and oil spill dispersant treatment with focus on the Deepwater Horizon oil spill. *Marine Pollution Bulletin*

Clark R.B. (2001). *Marine Pollution* (fifth ed.): Oxford:Oxford University Press.

Espinosa, R., Caffarena, E., Berrueta Martínez, Y., & Grigera, J. R. (2018). Pressure effect on micellization of non-ionic surfactant Triton X-100 (Vol. 148).

Hara, K., Kuwabara, H., Kajimoto, O., & Bhattacharyya, K. (1999). Effect of pressure on the critical micelle concentration of neutral surfactant using fluorescence probe method (Vol. 124).

IOGP - IOGP. (2015). Dispersants: subsea application. Retrieved from

ITOPF. (2011a). Fate of Marine Oil Spills. In: The International Tanker Owners Pollution Federation.

ITOPF. (2011b). Use of Dispersants to treat oil spills.

Kaiser, M. J., & Snyder, B. (2013). The five offshore drilling rig markets. *Marine Policy*

Kiprizoglou F. (2015). Deepwater Horizon - Τεχνο-ατύχημα, Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Nalco Environmental Solutions: Product bulletins. In.

National Academies of Sciences, E., and Medicine. (2016). Spills of Diluted Bitumen from Pipelines: A Comparative Study of Environmental Fate, Effects, and Response (T. N. A. Press Ed.).

National Research Council (2005). Oil Spill Dispersants :Efficacy and Effects: The National Academies Press.

Portfolio, T. V. (2015). Venezuela- Heavy Crude Production Will Grow. Retrieved from Seeking Alpha website:

Rahsepar, S., Smit, M. P. J., Murk, A. J., Rijnaarts, H. H. M., & Langenhoff, A. A. M. (2016). Chemical dispersants: Oil biodegradation friend or foe? *Marine Pollution Bulletin*

Seos-Project: Η θαλάσσια ρύπανση. Retrieved from <http://www.seos-project.eu> website

- Singh, B. P.** (2016). Basic of offshore drilling:Types of mobile drilling units. Retrieved from <https://www.marineinsight.com> website
- Speight J.G.** (2008). Synthetic Fuels Handbook. Properties, Process and Performance.: Ne York McGraw Hill
- Statista.** (2018). Number of offshore rigs worldwide by region.
- Sührling, R., Smith, A., Emerson, H., Doran, D., Mellor, P., Kirby, M. F., & Christie, B.** (2018). Qualification of oil-spill treatment products – Adopting the Baffled Flask Test for testing of dispersant efficacy in the UK. Marine Pollution Bulletin.
- Transportation Research Board and National Research Council.** (2003). Oil in the sea III: inputs, fates, and effects: DC: The National Academies Press.
- Venosa, A. D., & Holder, E. L.** (2007). Biodegradability of dispersed crude oil at two different temperatures. Marine Pollution Bulletin.
- Venosa, A. D., & Holder, E. L.** (2013). Determining the dispersibility of South Louisiana crude oil by eight oil dispersant products listed on the NCP Product Schedule. Marine Pollution Bulletin
- Venosa, A. D., King, D. W., & Sorial, G. A.** (2002). The Baffled Flask Test for Dispersant Effectiveness: A Round Robin Evaluation of Reproducibility and Repeatability. Spill Science & Technology Bulletin
- Vollaard, B.** (2017). Temporal displacement of environmental crime: Evidence from marine oil pollution. Journal of Environmental Economics and Management
- Τριανταφύλλου Γ.** (2014). Πετρελαιοκηλίδες. In Η **Θαλάσσια Ρύπανση** από τις Διαδικασίες Ερματισμού/Αφερματισμού και. Φορτοεκφορτώσεις.
- Κοτρίκλα, Α.-Μ.** (2015). Ναυτιλία και Περιβάλλον: Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της ναυτιλίας με το θαλάσσιο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον (Κάλλιπος Ed. 1 ed.).
- Καλογεράκης Ν.** (2013). Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος. In. Χανιά.
- Μπογάτσας Χ.** Περιγραφή διάφορων εξεδρών άντλησης πετρελαίου και τα χαρακτηριστικά τους.