



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική Εργασία

**«Η επίδραση της πίεσης στην αποδοτικότητα
βιολογικών και χημικών μέσων διασποράς»**

Πέτρος Κοκολάκης

ΕΞΕΤΑΣΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΑΘ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΚΑΘ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ

ΔΡ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΑΝΤΩΝΙΟΥ

Χανιά, Φεβρουάριος 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους συντελεστές που συνέβαλλαν στην διεκπεραίωσή της. Πρωτίστως τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, τον κύριο Καλογεράκη Νικόλαο, ο οποίος μου παρείχε την ευκαιρία να ασχοληθώ με το παρόν θέμα καθώς και για την καθοδήγησή του στην πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής. Ακολουθώ, τον κύριο Πασαδάκη Νικόλαο, καθηγητή της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής για την προσεκτική ανάγνωση της παρούσας εργασίας. Κυρίως, οφείλω ένα αρκετά μεγάλο ευχαριστώ στη Δρ. Ελευθερία Αντωνίου, η οποία μου υπέδειξε με σαφέστατο τρόπο το πως χρειάστηκε να εκπονήσω την διπλωματική μου εργασία. Πέραν της άψογης συνεργασίας μας, είναι ανάγκη να την ευχαριστήσω ακόμη και για την υπομονή που μου έδειξε και τις κατατοπιστικές συμβουλές που μου παρείχε.

Αξίζει να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στα πρόσωπα της οικογένειάς μου, για την υπέρμετρη αγάπη και υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου κι όχι μόνο, και φυσικά στους φίλους μου για την ηθική τους στήριξη, και τους εύχομαι καλή σταδιοδρομία. Τέλος, θα ήθελα να αναφερθώ και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας για την βοήθεια και τη συνεργασία τους κατά το διάστημα αυτών των μηνών που είχα την ευκαιρία να δουλέψουμε στον ίδιο χώρο και τους εύχομαι πάντα επιτυχίες.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
1.1 Προέλευση και μορφή του αργού πετρελαίου	5
1.2 Σύνθεση και ταξινόμηση του πετρελαίου	6
1.3 Ιδιότητες του πετρελαίου	7
1.4 Εξόρυξη και άντληση του πετρελαίου	9
1.5 Εκροές κατά τη χρήση και κατανάλωση πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον.....	11
1.6 Ρύπανση ωκεανών από διαρροή πετρελαίου	13
1.6.1 Ιστορική αναδρομή.....	13
1.6.2 Η πορεία του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον.....	15
1.7 Τεχνικές απορρύπανσης θαλασσών από πετρελαιοειδή.....	20
1.7.1 Σύγκριση μεθόδων αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας	20
1.7.2 Βιοαποκατάσταση.....	22
1.8 Ο ρόλος των διασκορπιστικών ουσιών	23
1.8.1 Χημικά διασκορπιστικά	23
1.8.2 Βιολογικής προέλευσης διασκορπιστικά	24
1.8.3 Μηχανισμοί δράσης και αποδοτικότητας διασκορπιστικών ουσιών	25
1.8.4 Η εφαρμογή των διασκορπιστικών ουσιών υποθαλάσσια σε περιβάλλον υψηλής πίεσης.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	29
2.1 Βαθμονόμηση (Calibration)	29
2.2 Baffled Flask Test (BFT)	31
2.3 Αντιδραστήρας Υψηλής Πίεσης (High Pressure Reactor)	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	38
3.1 Υπολογισμός αποδοτικότητας με βάση το πρωτόκολλο της EPA	38
3.2 Καμπύλες βαθμονόμησης (Calibration Curve Slopes).....	39
3.3 Η αποδοτικότητα των τασιενερών ουσιών σε ατμοσφαιρική πίεση	44
3.4 Η επίδραση της πίεσης στην αποδοτικότητα των τασιενεργών ουσιών	45
3.5 Προσαρμογή του πρωτοκόλλου της EPA σε συνθήκες υψηλής πίεσης.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	52

4.1 Συμπεράσματα.....	52
4.2 Αστάθμητοι παράγοντες.....	53
4.3 Η επίδραση της πίεσης στη δομή του μικκυλίου	54
4.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	56
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	58

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πετρελαϊκά προϊόντα παράγονται και καταναλώνονται παγκοσμίως όλο και περισσότερο ενώ αυξάνονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Παρά τα μέτρα πρόληψης, παραμένει ο κίνδυνος σημαντικών διαρροών πετρελαίου. Η χημική σύνθεση, οι ιδιότητες του διαφεύγοντος πετρελαίου και οι συναφείς αντιδράσεις που οφείλονται στις καιρικές συνθήκες, διέπουν τη μοίρα, τη συμπεριφορά και την επίδρασή τους στα θαλάσσια περιβάλλοντα. Οι πετρελαιοκηλίδες προκαλούν μεγάλη ανησυχία λόγω της μακροπρόθεσμης σημαντικής βλάβης των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Στην παρούσα διπλωματική εξετάζεται η αποτελεσματικότητα τεσσάρων διασκορπιστικών ουσιών στη διαλυτοποίηση του πετρελαίου αρχικά σε ατμοσφαιρική πίεση όπως ορίζει το πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA) και ακολούθως σε συνθήκες πίεσης 25, 50, 75, 100 bar, προσαρμόζοντας το πρωτόκολλο της EPA με χρήση αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Στόχος αυτής της διερεύνησης, είναι να προσδιοριστεί κατά πόσο αποτελεσματικά δρουν οι τασιενεργές ουσίες σε περιβάλλον υποθαλάσσιας πίεσης. Με βάση τα αποτελέσματα της αποδοτικότητας των ουσιών στη διαλυτοποίηση του πετρελαίου που θα προκύψουν θα αξιολογηθούν ως προς τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν.

ABSTRACT

Petroleum products are increasingly being produced and consumed worldwide, while environmental impacts are increasing. Despite the precautionary measures, there is the risk of significant oil spills. The chemical composition, the properties of escaping oil and the associated weather-related reactions govern their fate, behavior and impact on marine environments. Oil spills are a cause of great concern due to the long-term significant damage to marine ecosystems. This diploma thesis examines the effectiveness of four dispersants in oil dispersion initially at atmospheric pressure as defined by the EPA protocol and subsequently under pressure conditions of 25, 50, 75, 100 bar, adapting the EPA protocol using a high pressure reactor. The purpose of this investigation is to determine the effectiveness of surfactants in an underwater pressure environment. Based on the results of the efficiency of the oil dispersing substances that will emerge, they will be evaluated for the advantages they present.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

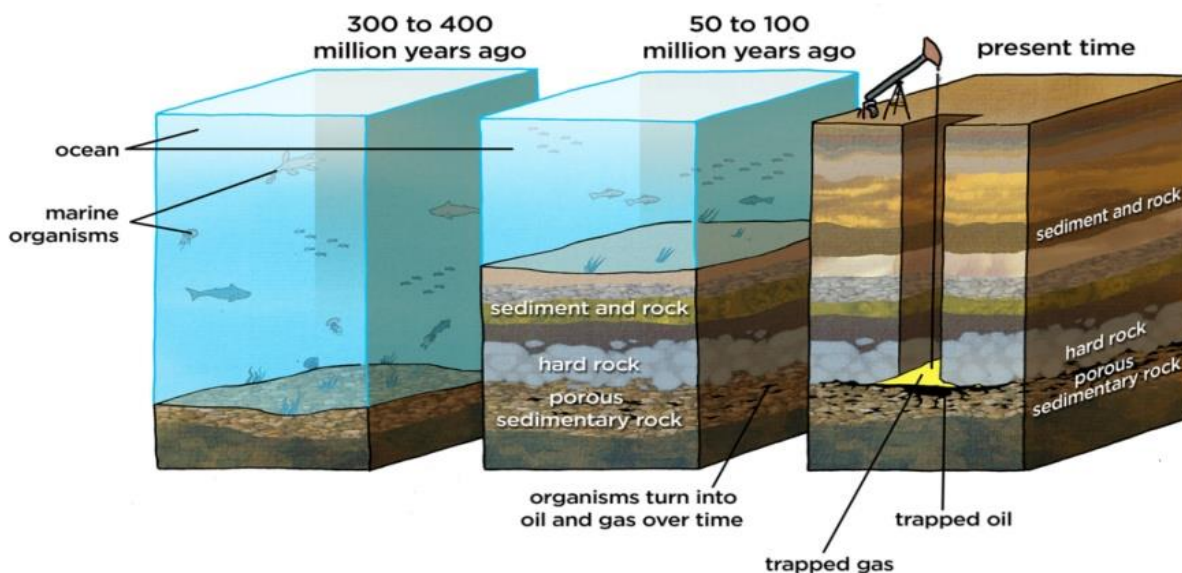
Έναυσμα για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ότι παρ' όλο το γεγονός ότι τα τελευταία 20 χρόνια, λόγω προβλημάτων ρύπανσης του περιβάλλοντος, καταβάλλεται σημαντική προσπάθεια αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων με εναλλακτικές πηγές ενέργειας (όπως βιομάζα, υδρογόνο, κ.α.), το πετρέλαιο εξακολουθεί να παραμένει η κυριότερη πηγή ενέργειας παγκοσμίως. Τα προϊόντα του πετρελαίου χρησιμοποιούνται, κυρίως, στον τομέα των μεταφορών και της θέρμανσης αλλά, επίσης, στην παραγωγή μιας πληθώρας οργανικών χημικών ουσιών γνωστών ως πετροχημικά. Ως εκ τούτου οφείλεται να γίνεται με ασφάλεια η άντληση, επεξεργασία και μεταφορά του, χωρίς ατυχήματα που είναι ικανά να προκαλέσουν δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Συλλήβδην, σκοπός της εργασίας είναι η διαλυτοποίηση του πετρελαίου στην περίπτωση ατυχημάτων σε θαλάσσια περιβάλλοντα, όταν το πλούμιο εξαπλώνεται στο βάθος της θάλασσας με χρήση διασκορπιστικών ουσιών.

1.1 Προέλευση και μορφή του αργού πετρελαίου

Η ετυμολογία της λέξης προέρχεται από την πέτρα και το έλαιο, λάδι δηλαδή που βρίσκεται μέσα σε πέτρες. Το αργό πετρέλαιο (crude oil) είναι ένα παχύρρευστο υγρό ορυκτό, που αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό (>700) υδρογονανθράκων ($C_{1}-C_{40}$) με πολύπλοκη δομή, το οποίο βρίσκεται μέσα σε πορώδη πετρώματα στα ανώτερα στρώματα μερικών περιοχών τού φλοιού της Γης. Συνήθως, έρχεται στην επιφάνεια της Γης μέσα από ρωγμές στους βράχους όπου συγκεντρώνεται σε λιμνούλες. Είναι προϊόν της αναερόβιας βακτηριακής αποσύνθεσης, φυτικής και ζωικής θαλάσσιας ζωής (φυτοπλαγκτόν και ζωοπλαγκτόν). Πριν πολλά εκατομμύρια χρόνια το πλαγκτόν βυθίστηκε στα βάθη των πρωτογενών ωκεανών και θάφτηκε από παχύ στρώμα λάσπης. Εκεί άρχισε η αναερόβια δράση διαφόρων μικροοργανισμών, κυρίως στα λιπαρά συστατικά του πλαγκτόν, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης και τη μετατροπή, έτσι, του πλαγκτόν σε μίγμα υδρογονανθράκων που αποτελούν το πετρέλαιο (Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος – Λαρούς – Μπριτάννικα, Αθήνα 1992). Η θεωρία αυτή έχει επιβεβαιωθεί τα τελευταία χρόνια με τεχνικές αέριας χρωματογραφίας με φασματογράφο μαζών (GC-MS), όπου ταυτοποιήθηκαν διάφοροι υδρογονάνθρακες που διατηρούν βασικά χαρακτηριστικά των αρχαίων ζωντανών οργανισμών από τους οποίους προήλθαν (φύκια, θαλάσσια φυτά, κ.α). Οι υδρογονάνθρακες αυτοί καλούνται και βιολογικοί μάρτυρες και ανέρχονται σε ορισμένα κοιτάσματα πετρελαίου μέχρι και 35-40%, γεγονός που

αποδεικνύει τη βιογένεση του αργού πετρελαίου. Οι βιολογικοί αυτοί μάρτυρες διακρίνονται σε:

- Αλειφατικούς και αλεικυκλικούς υδρογονάνθρακες ισοπρενοειδούς δομής με 1 – 5 δακτυλίους ανά μόριο.
- Αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, ελαφρώς διακλαδισμένους μη-ισοπρενοειδούς δομής.



Εικόνα 1 : Η δημιουργία του πετρελαίου

1.2 Σύνθεση και ταξινόμηση του πετρελαίου

Σχετικά με τη σύσταση του πετρελαίου διαπιστώθηκε ότι στο πετρέλαιο υπάρχουν τρεις κατηγορίες υδρογονανθράκων, οι οποίες ανάλογα με την περιεκτικότητά τους καθορίζουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του πετρελαίου και των προϊόντων του. Αυτές είναι οι παραφίνες, τα ναφθένια, και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Αθήνα 2011).

Με κριτήριο, λοιπόν, την περιεκτικότητα των πετρελαίων στις τρεις αυτές τάξεις υδρογονανθράκων γίνεται η ταξινόμηση:

- Παραφινικά πετρέλαια. Αυτά περιέχουν στερεή παραφίνη και κατά την απόσταξη δίνουν σημαντική αναλογία ελαφρών κλασμάτων που αποτελούνται αποκλειστικά από κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες της αλειφατικής σειράς. Και τα μεν πρώτα της σειράς

αυτής μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο παρατηρούνται και στα αέρια που συνοδεύουν το πετρέλαιο στην εξόρυξή του.

- Ασφαλτικά πετρέλαια. Αυτά δίνουν περισσότερο βαρέα κλάσματα όπως μαζούτ και ορυκτέλαια. Τα ελαφρά κλάσματα των πετρελαίων αυτών αποτελούνται κυρίως από κεκορεσμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες (ναφθένια) της πολυμεθυλενικής σειράς, και
- Ασφαλτοπαραφινικά πετρέλαια. Αυτά αποτελούν μίξη των παραπάνω κατηγοριών όπου η μία σειρά δεν υπερτερεί της άλλης.

Η σύστασή του μπορεί να διαφέρει, όχι μόνο από την τοποθεσία και την ηλικία του, αλλά και από το βάθος της εξόρυξης και άλλους παράγοντες. Συνήθως, τα συστατικά του πετρελαίου κυμαίνονται στα παρακάτω όρια:

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

Πίνακας 1 : Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του πετρελαίου

1.3 Ιδιότητες του πετρελαίου

Όσον αφορά τα ατυχήματα διαρροής πετρελαίου στη θάλασσα, οι ακόλουθες ιδιότητες του πετρελαίου είναι σημαντικές (marinepollution-c02-s13-p01):

- Πυκνότητα
- Ιξώδες
- Σημείο ροής
- Χαρακτηριστικά απόσταξης
- Σημείο ανάφλεξης και εκρηκτική περιοχή

Η πυκνότητα του πετρελαίου είναι υπεύθυνη για τη συμπεριφορά του στο νερό, δηλαδή κατά πόσο εύκολα επιπλέει και την ικανότητά της να αναμιγνύεται με το νερό. Στους 15°C, η πυκνότητα του νερού είναι $1 \frac{g}{m^3}$. Για το θαλασσινό νερό είναι 1,02 έως 1,07 $\frac{g}{m^3}$. Για τα ακατέργαστα λάδια η πυκνότητα είναι μεταξύ 0,75 και 1,00 $\frac{g}{m^3}$. Έτσι, τα ακατέργαστα λάδια συνήθως επιπλέουν στο νερό. Ωστόσο, τη στιγμή που διερρεύσουν, η πυκνότητα αυξάνεται προοδευτικά, έως ότου οι τιμές είναι παρόμοιες με εκείνες για το θαλασσινό νερό. Αυτό οδηγεί στα φαινόμενα διάβρωσης, όπως η εξάτμιση και η γαλακτωματοποίηση. Καθώς η πυκνότητα του πετρελαίου αυξάνεται, μειώνεται η πλευστότητα του, καθιστώντας το πιο δύσκολο να ανιχνευθεί και να απορροφηθεί.

Το ιξώδες μιας ουσίας περιγράφει την ανθεκτικότητά του στην ροή. Ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό στη θερμοκρασία. Το ιξώδες των διαφόρων ελαίων ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό. Όπως αυξάνεται το ειδικό βάρος τους, αυξάνεται και η πυκνότητα του. Τα χαρακτηριστικά της ροής είναι σημαντικά για τους παραγωγούς, επειδή το ιξώδες του πετρελαίου, στην θερμοκρασία του ταμειυτήρα, καθορίζει πόσο εύκολα το πετρέλαιο ρέει προς τα πηγάδι για την εξόρυξη. Όταν χυθεί στη θάλασσα, το ιξώδες του πετρελαίου αυξάνεται προοδευτικά, πράγμα που οφείλεται στα φαινόμενα διάβρωσης, όπως η εξάτμιση και η γαλακτωματοποίηση. Μια αλλαγή στο ιξώδες μεταβάλλει τη συμπεριφορά των ρύπων στην επιφάνεια της θάλασσας. Όλα τα λάδια γίνονται πιο παχύρρευστα (δηλ. ρέουν λιγότερο άμεσα) όπως η θερμοκρασία τους πέφτει, κάποια περισσότερα από ό, τι άλλα, ανάλογα με τη σύνθεσή τους.

Το σημείο ροής είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία το πετρέλαιο δεν ρέει. Πρόκειται για μια λειτουργία του κεριού και του απασφαλτωμένου περιεχόμενου του πετρελαίου. Όπως το λάδι ψύχεται, η ροή όλο και περισσότερο εμποδίζεται μέχρι που το λάδι τελικά αλλάζει από υγρό σε ημι-στερεό στο σημείο ροής. Για ορισμένα έλαια το σημείο ροής είναι πολύ μικρότερο από το μηδέν, αλλά για κάποια είναι στα περίπου 15°C. Η τυπική θερμοκρασία στην οποία το πετρέλαιο μεταφέρεται σε δεξαμενές (θερμοκρασία φορτίου) είναι άνω των 30°C. Σε περίπτωση ατυχήματος δεξαμενοπλοίου το πετρέλαιο δροσίζεται και αρχίζει να πυκνώνει μέχρι που φτάσει το σημείο ροής.

Καθώς η θερμοκρασία του λαδιού αυξάνεται, διάφορες συνιστώσες φτάνουν το σημείο βρασμού τους το ένα μετά το άλλο και εξατμίζονται: γίνονται απόσταγμα. Μερικά από αυτά τα συστατικά είναι τοξικά. Αυτό σημαίνει ότι έχουν τη δυνατότητα να παράγουν ασθένεια ή ζημία σε ζώντους οργανισμούς. Ορισμένα έλαια περιέχουν κατάλοιπα που δεν κάνουν άμεσα απόσταξη, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτές είναι πιθανό να διαρκέσουν για παρατεταμένη περίοδο στο περιβάλλον. Σε συγκέντρωση 900ppm (0,09%), οι πτητικές

οργανικές ενώσεις (VOCs) οδηγούν σε ερεθισμό του αναπνευστικού συστήματος και των ματιών μετά από περίπου μια ώρα (CEDRE 2006).

Η γνώση του σημείου ροής και της περιεκτικότητας του πετρελαίου είναι πολύ σημαντική όσον αφορά τη λήψη των κατάλληλων μέτρων αντίδρασης σε περίπτωση διαρροής πετρελαίου. Για παράδειγμα, τα υγρά έλαια μπορεί να αφαιρεθούν από την επιφάνεια, ενώ στην περίπτωση των στερεοποιημένων ελαίων οι μηχανικές μέθοδοι για την αφαίρεση των είναι απαραίτητη.

Μετά που συμβεί μια πετρελαιοκηλίδα, ένα μεγάλο μέρος των ουσιών του περιεχομένου του πετρελαίου εξατμίζονται και γίνεται απόσταγμα. Το ποσό του πετρελαίου μειώνεται και μορφώνονται εύφλεκτοι ατμοί. Η μοίρα μιας πετρελαιοκηλίδας και οι ατμοί που σχηματίζονται εξαρτώνται επίσης από τη θερμοκρασία του ελαίου. Υπάρχουν δύο κρίσιμες θερμοκρασίες: Flash Point (εύφλεκτο σημείο) και Fire Point (σημείο ανάφλεξης).

Το flash point ενός εύφλεκτου υγρού είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία έχει αναπτυχθεί αρκετός καύσιμος ατμός που μπορεί να αναφλεγεί. Ωστόσο, οι ατμοί μπορεί να παύσουν να καίνε όταν η πηγή ανάφλεξης απομακρύνεται. Ο ατμός εξάτμισης από τα λάδια είναι περισσότερο ή λιγότερο εκρηκτικός, ανάλογα με το σημείο ανάφλεξης του πετρελαίου.

Το σημείο ανάφλεξης είναι η θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί της εύφλεκτης ουσίας συνεχίζουν να καίνε μετά την ανάφλεξη. Το σημείο ανάφλεξης χρησιμοποιείται για να καθορίσει τη μεταφορά και τις προδιαγραφές για τη θερμοκρασία αποθήκευσης των πετρελαίων.

1.4 Εξόρυξη και άντληση του πετρελαίου

Σήμερα, για να μπορέσουν να εκτιμήσουν οι γεωλόγοι τα πιθανά σημεία όπου υπάρχει υπόγειο πετρέλαιο, χρησιμοποιούν τη σύγχρονη τεχνολογία (μαγνητόμετρα και βαρύμετρα). Το πετρέλαιο εντοπίζεται μόνο με γεώτρηση, με διάτρηση δηλαδή του εδάφους είτε στην ξηρά είτε υποθαλάσσια.

Εντοπισμός κοιτασμάτων πετρελαίου:

Να σημειωθεί ότι η παρουσία πετρελαϊκού κοιτάσματος στο υπέδαφος δεν αποκαλύπτει πάντοτε και επιφανειακές ενδείξεις. Συνεπώς η ανακάλυψη τέτοιων κοιτασμάτων μπορεί να γίνει τελείως συμπτωματικά. Επιφανειακές ενδείξεις πάντως μπορεί να θεωρηθούν οι ακόλουθες:

- Εκτεταμένη γυμνή όψη επιφάνειας όπου δεν παρατηρείται βλάστηση.
- Ύπαρξη πηγών αλμυρών ή θειούχων θερμών υδάτων.
- Παρατηρούμενα εξερχόμενα αέρια από το υπέδαφος, συχνά αποτελούν σοβαρή εξωτερική εκδήλωση πετρελαϊκού κοιτάσματος.
- Επίσης τα ιλυώδη ή βορβορώδη ηφαιίστεια βρίσκονται κοντά σε τέτοια κοιτάσματα, όπως στην περίπτωση του Καυκάσου.
- Αναβλύσεις πετρελαίου ή πίσσας αποτελούν την κυριότερη επιφανειακή εκδήλωση ύπαρξης κοιτάσματος. Είναι, όμως, αδύνατον με μόνον αυτή την παρατήρηση να εξαχθούν συμπεράσματα επί της οικονομικής εκμετάλλευσης του τυχόν υπάρχοντος κοιτάσματος.



Εικόνα 2 : Πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου

Η πρώτη γεώτρηση στην Πενσυλβάνια το 1859 έγινε χρησιμοποιώντας ένα βάρος ενωμένο με καλώδιο που ανεβοκατέβαινε και χωνόταν σιγά σιγά στο έδαφος. Μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία και με το μειονέκτημα αν το βάρος συναντήσει κοίτασμα υπό πίεση, τα αέρια και το πετρέλαιο να εκτοξευθούν δημιουργώντας σημαντική σπατάλη και οικολογική ρύπανση στη γύρω περιοχή. Σήμερα χρησιμοποιείται η περιστροφική μέθοδος. Σ' αυτή τη μέθοδο, το βάρος, αντί να κινείται πάνω κάτω, συνδέεται με τη βάση ενός συστήματος ατσάλινων σωλήνων. Ο κεντρικός σωλήνας, γεωτρύπανο, περιστρέφεται με τη βοήθεια μιας μηχανής που βρίσκεται στην επιφάνεια του εδάφους. Η ταχύτητα περιστροφής του εργαλείου μπορεί να κυμαίνεται από 30 μέχρι και 500 στροφές ανά λεπτό και η ταχύτητα διείδυσης από λίγα εκατοστά μέχρι

και πολλά μέτρα ανά ώρα, ανάλογα με την σκληρότητα των διαπεραιωμένων πετρωμάτων. Τα βάθη γεώτρησης υπερβαίνουν μερικές φορές τα 10.000 μέτρα, αλλά συνήθως όμως κυμαίνονται μεταξύ 1.500 και 3.500 μέτρων. Οι ίδιες τεχνικές χρησιμοποιούνται στη θάλασσα, μόνο που οι χειρισμοί γίνονται από εξέδρα, υπερυψωμένη από την επιφάνεια της θάλασσας. (http://wikipedia.qwika.com/en/Oil_platform)

1.5 Εκροές κατά τη χρήση και κατανάλωση πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον

Οι εκροές κατά τη χρήση και κατανάλωση του πετρελαίου, είτε από αυτοκίνητα είτε από πλοία, εκτός των πετρελαιοφόρων, αλλά και από τις απορροές των ασφαλοστρωμένων αστικών περιοχών, αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο, συνεισφέροντας κατά 72% περίπου στο σύνολο των ανθρωπογενών εισροών. Αντίθετα με τις εκροές κατά την εξόρυξη και μεταφορά του πετρελαίου που μπορεί να περιλαμβάνουν και μεγάλα ατυχήματα, η κατανάλωση πετρελαίου συνεισφέρει με αργές, χρόνιες διαρροές. Διάχυτες αλλά και σημειακές πηγές πετρελαίου στην ξηρά καταλήγουν σε ποτάμια και απορροές και τελικά στη θάλασσα. Οι πηγές αυτές περιλαμβάνουν αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα, αστικές απορροές κ.λπ. Παρόλο που οι μεμονωμένες εκπομπές μπορεί να είναι πολύ μικρές, η αθροιστική επιβάρυνση από όλες τις χερσαίες πηγές ανέρχεται στο 21% περίπου των συνολικών ανθρωπογενών εισροών. Πετρελαιοκηλίδες δημιουργούνται μετά από ατυχήματα πλοίων, εκτός από τα δεξαμενόπλοια, όταν το καύσιμο πετρέλαιο, που έχουν, διαρρέει. Οι ποσότητες αυτές ανέρχονται στο 1% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών. Οι λειτουργικές απορρίψεις/διαρροές πετρελαίου στη θάλασσα όλων των κατηγοριών πλοίων εκτός από τα πετρελαιοφόρα αφορούν ουσιαστικά το καύσιμο πετρέλαιο. Όλα τα πλοία συσσωρεύουν νερά αναμεμιγμένα με πετρέλαιο και λάδια (σεντινόνερα) στο κατώτατο τμήμα τους, εξαιτίας διαρροών καυσίμων και λιπαντικών. Συνολικά, οι λειτουργικές διαρροές από τις μηχανές συνεισφέρουν σε ποσοστό 40% επί του συνόλου των ανθρωπογενών διαρροών και αποτελούν τη μεγαλύτερη ανθρωπογενή πηγή. Κατά την καύση πετρελαίου για οποιαδήποτε χρήση, πηκτικοί υδρογονάνθρακες πετρελαίου εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είτε λόγω ατελούς καύσης είτε λόγω εξάτμισης. Μέρος αυτών καταλήγει στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω υγρής εναπόθεσης, ξηρής εναπόθεσης και 51 ανταλλαγής αερίων. Η συνεισφορά της πηγής αυτής είναι 7,8% επί του συνόλου των ανθρωπογενών διαρροών. Η απόρριψη καυσίμου αεροσκαφών (aircraft fuel jettison) εφαρμόζεται από τα αεροσκάφη σε συνθήκες έκτακτης ανάγκης, με σκοπό τη μείωση του βάρους του αεροσκάφους. Επίσης τα αεροσκάφη μπορεί να εκπέμπουν άκαυστους υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα. Μέρος

αυτών των εκπομπών καταλήγει στη θάλασσα, συνεισφέροντας κατά 1,1% στο σύνολο των ανθρωπογενών διαρροών (National Research Council, 2003).

Πηγή	Εκτίμηση (x10 ³ τόνοι)	Min (x10 ³ τόνοι)	Max (x10 ³ τόνοι)	(%) εισροών	(%)ανθρωπογενών εισροών
Φυσικές διαρροές	600	200	2.000	47,3	-
Εξόρυξη πετρελαίου	38	20	62	3,0	5,7
Πλατφόρμες	0,86	0,29	1,4	0,1	0,1
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	1,3	0,38	2,6	0,1	0,2
Παραγόμενο νερό	36	19	58	2,8	5,4
Μεταφορά πετρελαίου	153	120	260	12,1	22,8
Διαρροές αγωγών	12	6,1	37	0,9	1,8
Ατυχήματα πετρελαιοφόρων	100	93	130	7,9	14,9
Λειτουργικές διαρροές (εκπλύματα φορτίου)	36	18	72	2,8	5,4
Διαρροές από παράκτιες εγκαταστάσεις	4,9	2,4	15	0,4	0,7
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	0,4	0,2	1	0,03	0,1
Χρήση/Κατανάλωση πετρελαίου	480	130	6.000	37,6	71,6
Χερσαίες πηγές (ποτάμια και απορροές)	140	6,8	5.000	11,0	20,9
Ατυχήματα πλοίων (εκτός από πετρελαιοφόρα	7,1	6,5	8,8	0,6	1,1
Λειτουργικές διαρροές από μηχανές (σκάφη ≥ 100 GT)	270	90	810	21,3	40,3
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	52	23	200	4,1	7,8
Απόρριψη καυσίμου αεροσκαφών	7,5	5,0	22	0,6	1,1
ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΘΡΩΠΟ- ΓΕΝΩΝ ΕΙΣΡΟΩΝ	671	270	6.300		
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ	1.300	470	8.300		

Πίνακας 2 : Εκτίμηση ετήσιων εισροών υδρογονανθράκων πετρελαίου στη θάλασσα (National Research Council, 2003)

1.6 Ρύπανση ωκεανών από διαρροή πετρελαίου

1.6.1 Ιστορική αναδρομή

Το αργό πετρέλαιο έχει απελευθερωθεί στο φυσικό περιβάλλον από διαρροές για χιλιετίες και η κλίμακα των απελευθερώσεών τους είναι αρκετά μεγάλη. Το 2002, το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας εκτιμά ότι η ετήσια εισροή πετρελαίου στη θάλασσα από όλες τις πηγές είναι περίπου 1,3 εκατομμύρια τόνοι, με σχεδόν το 50% να προέρχεται από φυσικά σκασίματα. Για παράδειγμα, διαρροές στον Κόλπο του Μεξικού απελευθέρωσαν 140.000 τόνους πετρελαίου ετησίως στη θάλασσα. Ατυχήματα από πλωτές εξέδρες στη νότια Καλιφόρνια απελευθερώνουν 20.000 τόνους ετησίως, και ομοίως από ατυχήματα στην Αλάσκα απελευθερώνονται 40.000 τόνοι ετησίως. Σχεδόν το ήμισυ του συνόλου των πετρελαιοειδών μετακινείται από θαλάσσιο βυτιοφόρο κάποιο στάδιο μεταξύ παραγωγής και χρήσης και διαρροές από αυτά τα σκάφη προσελκύουν κατά πολύ το μεγαλύτερο ποσό προσοχή από τα μέσα μαζικής ενημέρωσης. Μια πρόσφατη εκτίμηση είναι ότι περισσότερο από το 99,98% του πετρελαίου υπό διαμετακόμιση φτάνει στον προορισμό του με ασφάλεια. Οι διαρροές δεξαμενόπλοιων είναι πολύ εντοπισμένες και μπορούν έχουν σημαντικές τοπικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που απαιτούν μια απάντηση καθαρισμού. Οι βιομηχανίες έχουν ανταποκριθεί στις ανησυχίες του κοινού και οι διαρροές δεξαμενόπλοιων είναι ευτυχώς όλο και πιο σπάνιες. Για την περίοδο 1990-1999, η διαρροή από σκάφη στα ύδατα των ΗΠΑ ήταν μικρότερη από το ένα τρίτο που κυκλοφόρησε το 1980-1989. Παρομοίως βελτιώσεις σημειώθηκαν σε όλο τον κόσμο, αν και υπάρχει πάντα ανάγκη βελτίωσης. Η Υπηρεσία Διαχείρισης Ορυκτών εκτιμά ότι υπάρχουν 21.000 μίλια υποθαλάσσιων αγωγών πετρελαίου από τα κέντρα εξυγίανσης έως τα σημεία συλλογής και τα διυλιστήρια. (Prince 2014)

Source	North America, tonnes	World, tonnes
Seeps	160,000	600,000
Consumers	90,000	480,000
Spills	12,100	160,000
Extraction	3,000	38,000
Total	260,000	1,300,000

Πίνακας 3 : Εκτιμήσεις ετήσιου χυμένου πετρελαίου στη θάλασσα σύμφωνα με το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας

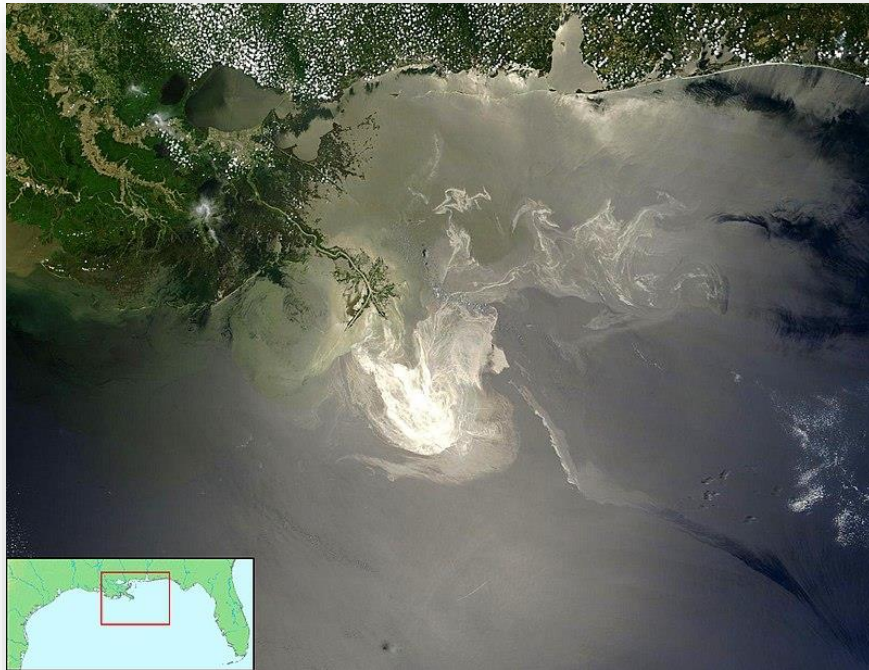
Το 1979 συνέβη διαρροή στον Κόλπο του Μεξικού, όταν το φρέαρ IXTOC-1 έσπασε έξω περίπου 80 χλμ. από το Ciudad del Carmen στην ακτή του Μεξικού. Η έκρηξη διήρκεσε 9 μήνες και διέφυγαν 476.000 τόνοι αργού πετρελαίου προτού να μπορέσει να τεθεί υπό έλεγχο.(Prince 2014)



Εικόνα 3 : Διαρροή πετρελαίου από το IXTOC-1 (1979, Gulf of Mexico)

Οι διαρροές αγωγών, που συχνά προκαλούνται από σφάλματα εκσκαφής, οδηγούν σε ετήσιες διαρροές περίπου 19.500 τόνων. Το 1997, ένας υποβρύχιος αγωγός κυκλοφόρησε 940 τόνους αργού πετρελαίου της Νότιας Λουιζιάνα στη λίμνη Barre στην Λουιζιάνα. Πολύ απο το πετρέλαιο εξατμίστηκε, συγκεντρωμένο πετρέλαιο στα άκρα του έλους ανακτήθηκε και οι ελαφρώς πληγείσες περιοχές φαίνεται να εξυγιάνθηκαν εντός 2 μηνών. (Prince 2014)

Η συντριπτική πτώση της πλωτής εξέδρας Deepwater Horizon Macondo της BP συνέβη στις 20 Απριλίου 2010 και διήρκεσε σχεδόν τρεις μήνες. Εκτιμάται η συνολική απαλλαγή σε 4,9 εκατομμύρια βαρέλια (210 εκατομμύρια US gal, 780,000 m³), και θεωρείται η μεγαλύτερη πετρελαιοκηλίδα στην ιστορία της βιομηχανίας πετρελαίου. Είναι κατά 8% έως 31% μεγαλύτερο σε όγκο από την προηγούμενη μεγαλύτερη, την πετρελαιοκηλίδα του Ixtoc I. (On Scene Coordinator Report on Deepwater Horizon Oil Spill (Report) September 2011). Μετά από αρκετές αποτυχημένες προσπάθειες περιορισμού της ροής, η διαρροή σφραγίστηκε στις 19 Σεπτεμβρίου 2010. (Weber, Harry R. 2010). Αναφορές στις αρχές του 2012 έδειξαν ότι η τοποθεσία του φρέατος εξακολουθούσε να διαρρέει. (Rocky Kistner 2011). (Jamail, Dahr 2012). Μια μαζική απόκριση ακολούθησε για την προστασία των παραλιών, των υγροτόπων και των εκβολών από τα πλοία skimmer, τα πλωτά φράγματα, ελεγχόμενες εστίες φωτιάς και χρήση 1,84 εκατομμυρίων αμερικάνικων γαλονιών (7,000 m³) διασκορπιστικής ουσίας Corexit 9500A. (The Use of surface and Subsea Dispersants During the BP Deewater Horizon Oil Spill. Draft (Report) 6 October 2010).



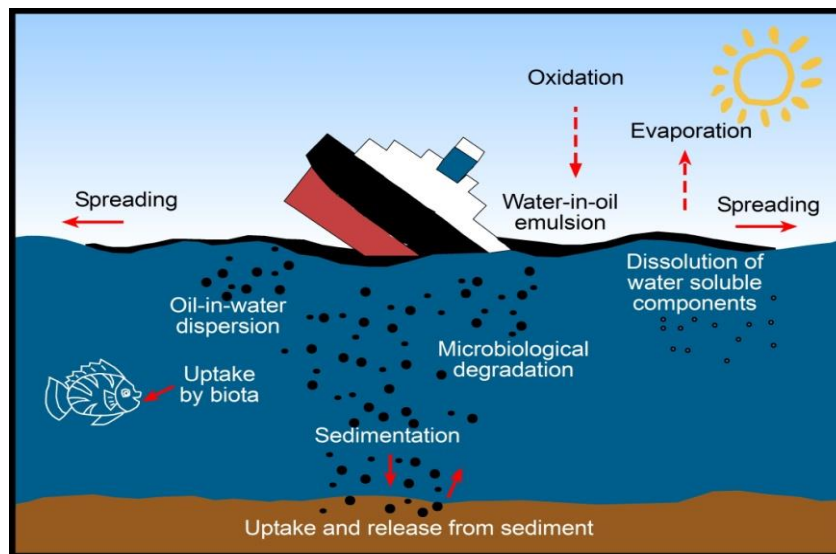
Εικόνα 4 : Πετρελαϊκή ρύπανση από το Deepwater Horizon από το δορυφόρο Terra της NASA στις 24 Μαΐου 2010

1.6.2 Η πορεία του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον

Η περιγραφή των διαφόρων εισροών πετρελαίου στο περιβάλλον, κυρίως από φυσικές διαρροές, καθιστά σαφές ότι το πετρέλαιο αποτελεί μέρος της βιόσφαιρας για χιλιετίες. Μια ποικιλία από φυσικές διαδικασίες συμβάλλουν στην απομάκρυνσή του, πιο σημαντική η βιοαποικοδόμηση. Ακατέργαστα λάδια και τα εξευγενισμένα προϊόντα αποτελούν εξαιρετική πηγή άνθρακα και ενέργειας κυρίως για μικροοργανισμούς, που μπορούν να το εκμεταλλευτούν. Αυτοί οι οργανισμοί είναι υπεύθυνοι για την κατανάλωση των περισσότερων από τα προϊόντα υδρογονανθράκων που εισέρχονται στη βιόσφαιρα και δεν συλλέγονται ή καίγονται. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία είναι σχετικά αργή, και πολλές φυσικές διαδικασίες τυπικά πραγματοποιούνται στο χυμένο πετρέλαιο πριν τελικά βιοαποικοδομηθεί.(Prince 2014)

Οι διαδικασίες γήρανσης του πετρελαίου είναι οι εξής:

- Επίπλευση και διάδοση (Flotation and Spreading)
- Εξάτμιση (Evaporation)
- Διάλυση (Dissolution)
- Διασπορά (Dispersion)
- Γαλακτωματοποίηση (Emulsification)
- Φυσικές αλληλεπιδράσεις με ιζήματα (Physical Interactions with sediments)
- Φωτοξείδωση (Photooxidation)
- Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation)



Εικόνα 5 : Διαδικασίες γήρανσης πετρελαιοκηλίδας

Επίπλευση και διάδοση: Σχεδόν όλα τα έλαια στο εμπόριο επιπλέουν. Η κίνηση προκαλείται λόγω ιξώδους και επιφανειακών τάσεων. (NRC Chapter 4, 2003). Έτσι, εξαπλώνονται γρήγορα εάν η διαρροή είναι στο νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα παρέχοντας μια δραματικά μεγαλύτερη επιφάνεια για εξάτμιση και διάλυση, και τελικά το το επιπλέον στρώμα υπόκειται σε φυσική διατάραξη από κύματα. Λίγα πολύ βαριά έλαια, όπως αυτά που χύθηκαν στον ποταμό Delaware από το Presidente Rivera το 1989, είναι αρκετά πυκνά ώστε να σχηματίζουν σχεδόν στερεά κομμάτια που βυθίζονται σε γλυκό νερό και μπορούν να συλληθούν από υπόγεια δίκτυα. (Prince 2014) (Speight and El-Gendy 2018)

Εξάτμιση: Οι μικροί υδρογονάνθρακες είναι πολύ πτητικοί και μόρια μικρότερα από εκείνα με περίπου 15 άνθρακες τυπικά εξατμίζονται αρκετά εύκολα αν υπάρχει διαρροή στην επιφάνεια. Είναι ζήτημα ημερών να ολοκληρωθεί, αν και οι υπόγειες διαρροές τυπικά δεν εξατμίζονται πολύ γρήγορα. Οι διαρροές δεν είναι η μόνη πηγή των πτητικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα. Όποια και αν είναι η πηγή, αλληλεπιδρούν με οξείδια του αζώτου παρουσία

φωτός και σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να συμβάλει σε φωτοχημικά νέφη. Τελικά, οι πιο ασταθείς ενώσεις, και τα προϊόντα αντίδρασης φωτοχημικών οξειδώσεων, με μορφή βροχής πέφτουν στο έδαφος, όπου βιοαποικοδομούνται. Η βιοαποικοδόμηση μπορεί να λάβει χώρα και στα σταγονίδια, όπου βιοαποικοδομούνται στην ατμόσφαιρα επειδή υπάρχουν πολλά βακτήρια στον αέρα. (Prince 2014)

Διάλυση: Μερικοί υδρογονάνθρακες είναι επαρκώς διαλυτοί στο νερό παρασύρονται από την επιπλέουσα επιφάνεια ή από υπόγειες διαρροές. Αυτό το φαινόμενο είναι συνήθως μόνο σημαντικό για τις ενώσεις BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια) και οξυγονωμένες ενώσεις όπως μεθυλο-τριτοταγές βουτυλαιθέρα. Τέτοιες ενώσεις έχουν την τάση να ξεπλύνονται από επιπλέουσες διαρροές, είτε στην επιφάνεια είτε υποθαλάσσια. Αυτό το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα ανησυχητικό υπογείως επειδή οι διαλυτές ενώσεις τείνουν να μεταναστεύουν και μολύνουν τα φρέατα και τα επιφανειακά ύδατα. Ευτυχώς, είναι βιοδιασπώμενα και κάτω από τα δύο αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. (Prince 2014)

Διασπορά: Αν τα έλαια δεν διαλύονται στο νερό, μπορούν να διασκορπιστούν. Η δράση κυμάτων σπάει τις επιπλέουσες κηλίδες. Αυτό συνέβη με το μεγαλύτερο μέρος του πετρελαίου (85.000 τόνοι) που χάθηκαν στη διαρροή του 1993 στα Νησιά Shetland από το Braer. (Law and Moffat 2011). Ο ρυθμός διασποράς εξαρτάται κυρίως από τη φύση του πετρελαίου και την κατάσταση κυματισμού της θάλασσας. (Prince 2014)

Γαλακτωματοποίηση: Πολλά έλαια θα σχηματίζουν πολύ σταθερά γαλακτώματα νερού σε έλαιο, ιδιαίτερα μετά από γήρανση για να σχηματιστεί μια κρίσιμη συγκέντρωση ασφατενίων που μπορούν να σταθεροποιήσουν τέτοια γαλακτώματα. Αυτό μπορεί να πολλαπλασιάσει τη μάζα του αρχικού πετρελαίου έως και πέντε φορές, αυξάνοντας την επιβάρυνση ανάκτησης και διάθεσης. Τα γαλακτώματα μπορούν να επιτύχουν εξαιρετικά υψηλά ιξώδη, κάνοντας σχετικά ελαφρά έλαια να συμπεριφέρονται περισσότερο σαν βαρέα έλαια. Αυτό μπορεί να επιβραδύνει την εξάτμιση και διαδικασίες διαλυτοποίησης έτσι ώστε εάν τα γαλακτώματα σπάσουν, οι ιδιότητες του ελαίου να είναι περισσότερο παρόμοιες σε εκείνες του αρχικού υλικού παρά σε περίπτωση που η γαλακτωματοποίηση δεν είχε συμβεί. (Prince 2014)

Φυσικές αλληλεπιδράσεις με ιζήματα: Σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις, ακατέργαστα έλαια και βαριά εξευγενισμένα προϊόντα όπως τα καύσιμα αλληλεπιδρούν με άμμο και χαλίκι έτσι ώστε το πετρέλαιο να γίνει εντελώς κορεσμένο με ιζήματα και αντίστροφα. Ακόμη τα υγρά έλαια και τα λεπτά ιζήματα μπορούν να σχηματίσουν συστοιχίες που μιμούνται συμπεριφορά ασφάλτου, και όταν αυτό συμβαίνει το εσωτερικό έλαιο ουσιαστικά είναι εντοιχισμένο και

προστατευμένο από τη βιοαποικοδόμηση. Μπορεί να διαρκέσει για χρόνια χωρίς σημαντικές συνθήκες γήρανσης, όπως συνέβη στην Tierra del Fuego μετά τη διαρροή των 50.000 τόνων το 1974 του πετρελαίου και των καυσίμων από το Metula.(Prince 2014). Στην κλίμακα, ωστόσο, η αλληλεπίδραση του πετρελαίου με τα λεπτά ιζήματα αποδεικνύεται σημαντική φυσική διαδικασία που αφαιρεί το πετρέλαιο από τις λιμενικές ακτογραμμές. Τα λεπτά σωματίδια συσχετίζονται με τα σταγονίδια του πετρελαίου και διασκορπίζονται αποτελεσματικά στη στήλη ύδατος, όπου η βιοαποικοδόμηση συμβαίνει αρκετά γρήγορα. Η κλίμακα και η σημασία αυτού του φαινομένου αναγνωρίζεται κατά τη διάρκεια περίπου της τελευταίας δεκαετίας. (ITOPF, 2011, Fate of Marine Oil Spills).

Φωτοξείδωση: Η φωτοξείδωση προκαλείται από το φως του ήλιου κι είναι πολύ αποτελεσματική στην οξείδωση τριών, τεσσάρων και πέντε αρωματικών δακτυλίων στις επιπλέουσες κηλίδες. Τα μόρια δεν έχουν καταστραφεί εντελώς, αλλά φαίνεται να πολυμερίζονται και ενσωματώνονται στη ρητίνη και σε πολικά κλάσματα του πετρελαίου. Η φωτοξείδωση είναι ένα σημαντικό φαινόμενο όχι επειδή αφαιρεί μεγάλους όγκους πετρελαίου από το περιβάλλον αλλά επειδή αφαιρεί τα πιο τοξικά του μόρια. Πιο ευαίσθητα είναι τα ακατέργαστα λάδια και βαρέα καύσιμα που περιέχουν ίχνη πιθανώς καρκινογόνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων , και εύκολα καταστρέφεται εάν ένα πετρέλαιο είναι εκτεθειμένο στο ηλιακό φως. (Prince 2014) (Speight and El-Gendy 2018)

Βιοαποικοδόμηση: Η βιοαποικοδόμηση είναι η τελική τύχη των υδρογονανθράκων κυκλοφορούν στο περιβάλλον, αν και μερικές φορές μια αργή διαδικασία. Λαμβάνει χώρα είτε αερόβια είτε αναερόβια. Για αναερόβια, μόνο μερικά γένη αναερόβιων βακτηριδίων που μπορούν να καταλύσουν συγκεκριμένες αντιδράσεις έχουν εντοπιστεί, ένδειξη της δυσκολίας η απομόνωση αυτών των οργανισμών παρά της ανεπάρκειας τους σε αναερόβια περιβάλλοντα. Για αερόβια βιοαποικοδόμηση οι συνθήκες έχουν μελετηθεί για τουλάχιστον έναν αιώνα, και την ποικιλία των οργανισμών που είναι σε θέση να καταναλώνουν υδρογονάνθρακες ως πηγή ενέργειας και τις ποικίλες οδούς και ένζυμα που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία. Περισσότερα από 60 γένη από βακτήρια και 95 γένη μυκήτων περιγράφουν ότι καταλύουν αυτή τη διαδικασία. Η βιοαποικοδόμηση πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια μεταξύ πετρελαίου και νερού και τα μεταβολικά προϊόντα είναι ευδιάλυτα στο νερό. Καίριο ρόλο διαδραματίζουν οι παράγοντες θερμοκρασίας, αλατότητας του νερού, πίεσης, η παρουσία θρεπτικών (άζωτο και φώσφορος), καθώς και οι ιδιότητες του πετρελαίου. (NRC Chapter 4, 2003). (Suflita, Davidova et al. 2004)

1.6.3 Οι επιπτώσεις της θαλάσσιας ρύπανσης

Η πιο σημαντική θαλάσσια ρύπανση που οφείλεται στη ναυσιπλοΐα είναι τα πετρελαιοειδή. Αναλυτικότερα, συστατικά του αργού πετρελαίου και τα διυλισμένα προϊόντα του είναι διαλυτά στο νερό και περιέχουν ενώσεις που είναι τοξικές για τη θαλάσσια χλωρίδα και πανίδα. Ακόμη, εμφανής επίπτωση είναι η ρύπανση των ακτών από τους όγκους πίσσας. Το σημαντικότερο είναι μακροπρόθεσμα στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου να εμφανιστούν φαινόμενα συσσώρευσης καρκινογόνων αρωματικών υδρογονανθράκων από την κατανάλωση οστρακοειδών και γενικότερα θηρευτών της ανώτερης τροφικής αλυσίδας. Σήμερα έχει αποδειχτεί ότι η κατανάλωση θαλασσινών αποτελεί το 2-3% της λήψης των PAHs μέσω μιας κανονικής δίαιτας (Clark, 2003). Η τοξικότητα επιφέρει βλάβες στη λειτουργία της κυτταρικής μεμβράνης και αύξηση της ευαισθησίας σε ασθένειες σε οργανισμούς που ζουν στο βυθό ή βρίσκονται θαμμένοι στο ίζημα, ομοίως έχουν αρνητικές επιπτώσεις σε αυγά και προνύμφες ψαριών. Επιπλέον τα πετρελαιοειδή στην επιφάνεια της θάλασσας σχηματίζουν ένα λεπτό, μονομοριακό στρώμα, που εμποδίζει τις φυσικές ανταλλαγές μεταξύ νερού και ατμοσφαιρικού αέρα. Επίσης, οι ακτίνες του ήλιου δεν καταφέρνουν να φτάσουν στο βυθό, οι αυτότροφοι οργανισμοί του βυθού αδυνατούν να φωτοσυνθέσουν, συνεπώς καταναλώνουν πολύ οξυγόνο. Φυτικοί και ζωικοί οργανισμοί που είναι ευπαθείς σε ρύπανση από πετρελαιοειδή πεθαίνουν από ασφυξία. Το πλαγκτόν που είναι βασική τροφή για οργανισμούς της θάλασσας δηλητηριάζεται με αποτέλεσμα οι εν λόγω οργανισμοί να οδηγούνται σε θάνατο. Το 40% των πετρελαιοειδών, τα πιο τοξικά και πτητικά συστατικά, εξατμίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες ρυπαίνοντας την ατμόσφαιρα. Κάποιες από τις συνέπειες αυτές ενισχύονται από την υγρή αλατότητα και τις υψηλές θερμοκρασίες της θάλασσας, αφού οι τελευταίες δίνουν στο πετρέλαιο τη μορφή ρευστής πίσσας, και το καθιστά δύσκολο να απομακρυνθεί. Σε συγκεντρώσεις 20-40 $\mu\text{g/l}$ το πετρέλαιο μπορεί να επιφέρει αλλαγές στη σύσταση του φυτοπλαγκτού, ευνοώντας πχ. τα μικρότερα είδη, ανατρέποντας κατ' αυτό τον τρόπο τις ισορροπίες ολόκληρης της τροφικής αλυσίδας (Lee, 1977). Το πετρέλαιο δεν αποκολλάται εύκολα από τις αμμώδεις ακτές. Όταν μάλιστα βρίσκεται ακόμα σε υγρή μορφή, τότε απορροφάται σε μεγαλύτερο βάθος. Εκεί λόγω χαμηλότερης διαθεσιμότητας οξυγόνου δεν ευνοείται η αποδόμηση του πετρελαίου, το οποίο διατηρεί έτσι τις τοξικές του ιδιότητες για μεγαλύτερο διάστημα (Rostron, 1990). Τα συστατικά του πετρελαίου μπορούν να παραμείνουν στα ιζήματα ακόμη και για δεκάδες ή εκατοντάδες χρόνια αν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (Howarth & Marino, 1991). Όπως προκύπτει από την εμπειρία από ατυχήματα όπως αυτό του Torrey Canyon τον Μάρτιο του 1967 στη νοτιοδυτική Αγγλία ή του Tampico Maru στο Μεξικό (Μάρτιος 1957), οι επιπτώσεις των πετρελαιοκηλίδων στα οικοσυστήματα των βραχωδών ακτών είναι ιδιαίτερα σοβαρές. Ένας μεγάλος αριθμός ζώων και τα πιο ευαίσθητα κόκκινα και πράσινα αλγη πεθαίνουν. Σε όλες τις περιπτώσεις υπήρξε διαταραχή του οικοσυστήματος και η επανάκαμψη δεν έγινε δυνατή για πολλά χρόνια εξαιτίας

μιας αρχικής εξάλειψης των κυρίαρχων φυτοφάγων οργανισμών, με αποτέλεσμα την υπέρμετρη ανάπτυξη και επικράτηση των αλγών, γεγονός που με τη σειρά του εμπόδισε την επαναποικιοποίηση της περιοχής με φυτοφάγους οργανισμούς (Wardley-Smith, 1983). Στην περίπτωση του Torrey Canyon, ακόμα και δέκα χρόνια μετά, η πανίδα της περιοχής δεν είχε τον πλούτο και την ποικιλία που είχε πριν το ατύχημα (Clark, 1986).



Εικόνα 6: Επιπτώσεις στην πανίδα (αριστερά), φωτογραφία του ρυπασμένου Σαρωνικού 2017(δεξιά)

1.7 Τεχνικές απορρύπανσης θαλασσών από πετρελαιοειδή

1.7.1 Σύγκριση μεθόδων αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας

Τα τελευταία τριάντα χρόνια η τεχνολογία αντιμετώπισης της θαλάσσιας ρύπανσης από τα προϊόντα του πετρελαίου έχει παρουσιάσει σημαντική πρόοδο, τόσο σε αποδοτικότητα όσο και στη συμπίεση του κόστους. Οι κυριότερες μέθοδοι είναι:

- ο Μηχανικός Καθαρισμός (περισυλλογή)
- ο Χημικός Καθαρισμός
- η Επιτόπια Καύση

Ο μηχανικός καθαρισμός πρόκειται για την πλέον γνωστή αλλά και πολύπλοκη μέθοδο. Πρακτικά είναι ο μηχανικός διαχωρισμός του μίγματος ύδωρ-πετρέλαιο από την επιφάνεια με απομάκρυνση του ύδατος και επαναχρησιμοποίηση του πετρελαίου. Περιλαμβάνει τις περισσότερες δυνατότητες επέμβασης σ' ένα παρόμοιο περιστατικό, δίνοντας -υπό προϋποθέσεις- τις καλύτερες λύσεις. Η διαδικασία επέμβασης συνίσταται στον περιορισμό της

πετρελαιοκηλίδας με κατάλληλα πλωτά φράγματα και στην επεξεργασία του επιφανειακού θαλάσσιου νερού, με σκοπό το διαχωρισμό του πετρελαίου από αυτό. Συχνά τα χρησιμοποιούμενα φράγματα έχουν την ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων πετρελαίου, συντελώντας στον περαιτέρω καθαρισμό της περιοχής. Αν και η εν λόγω μέθοδος θεωρείται η καθαρότερη και πλέον περιβαλλοντικά φιλική, ωστόσο απαιτεί σημαντικό κόστος εξοπλισμού, σοβαρή και έμπειρη διαχείριση, καθώς και χώρο αποθήκευσης και πρόσθετης επεξεργασίας του αντλούμενου πετρελαίου. Επιπλέον η μέθοδος αυτή επηρεάζεται σημαντικά από τις καιρικές συνθήκες. (Spreight and El-Gendy 2018)

Μια άλλη μέθοδος, εκτός από την μηχανική, θεωρείται και η χημική μέθοδος. Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται τα λεγόμενα χημικά διασκορπιστικά που έχουν ως σκοπό την διασπορά και την καταβύθιση της πετρελαιοκηλίδας. Τα χημικά αυτά είναι μίγματα από οργανικούς διαλύτες, που δρουν μεταξύ νερού και πετρελαιοειδών και μειώνουν την μεταξύ τους επιφανειακή τάση. Τα χημικά εντείνουν το σχηματισμό μικρών σταγονιδίων πετρελαίου, τα οποία δεν προσκολλώνται στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων ή στο ίζημα, ενώ είναι πιο ευπρόσβλητα στα βακτήρια που το αποικοδομούν. Η χρήση της χημικής μεθόδου απαιτεί μεγάλη προσοχή, καθώς σε πολλές περιπτώσεις η αλόγιστη χρήση των χημικών μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερη καταστροφή στο θαλάσσιο οικοσύστημα από ότι μόνο του το πετρέλαιο. Τα σημερινά χημικά όμως είναι λιγότερο τοξικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αναλογία χημικών προς πετρέλαιο είναι 3:1, καθώς και να ψεκάστουν είτε από πλωτά, είτε από αεροπλάνα λόγω της μεγάλης ικανότητας ανάμειξής τους. Επιπλέον, η απόδοσή τους ευνοείται από τον κυματισμό της θάλασσας, δηλαδή εμφανίζουν αυξημένη αποδοτικότητα εκεί που οι υπόλοιπες μέθοδοι αδυνατούν να αντεπεξέλθουν. (Spreight and El-Gendy 2018)

Εκτός από την μηχανική και την χημική μέθοδο υπάρχει και η μέθοδος της επί τόπου καύσης του πετρελαίου. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να γίνει η εφαρμογή πριν εξατμιστούν τα πτητικά συστατικά του πετρελαίου. Γιατί αλλιώς δεν θα γίνει ανάφλεξη του πετρελαίου. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής προϋποθέτει την ύπαρξη πυρίμαχων φραγμάτων, ώστε να περιοριστεί η έκταση της ρύπανσης, αλλά και να αυξηθεί το πάχος της κηλίδας, καθώς δεν πρέπει να είναι μικρότερο από μερικά χιλιοστά. Τα πτητικά συστατικά του πετρελαίου εξατμίζονται σε σύντομο χρονικό διάστημα, για τον λόγο αυτό ο χρόνος, μέχρι την εφαρμογή της μεθόδου, είναι καθοριστικός και σε μερικές περιπτώσεις αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα. Επίσης οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και οι ισχυροί άνεμοι καθιστούν και αυτοί αδύνατη την διαδικασία εξωτερικής ανάφλεξης. Στην περίπτωση όμως που η καύση αρχίσει, οι καιρικές συνθήκες δεν επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξη της. Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι κατά την καύση του πετρελαίου εκλύονται μεγάλες ποσότητες καπνού προκαλώντας δευτερογενή ρύπανση στην ατμόσφαιρα. Συνοψίζοντας, η επιτόπου καύση πρέπει να εκτελείται σε μικρό χρόνο μετά τη διαρροή, ώστε το πετρέλαιο να μην έχει εξατμιστεί ή γαλακτωματοποιηθεί, και απαιτεί ήπιες καιρικές συνθήκες και περιορισμό του

πετρελαίου. Πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε να μην εκτίθεται ο πληθυσμός στους αέριους ρύπους που εκπέμπονται κατά την καύση. (Speight and El-Gendy 2018)

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Μηχανικός διαχωρισμός	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Περιβαλλοντικά φιλική ➤ Υψηλή απόδοση 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Υψηλό κόστος ➤ Σύνθετος εξοπλισμός ➤ Ευαισθησία στις καιρικές συνθήκες
Χημικός καθαρισμός	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Μικρός χρόνος εφαρμογής ➤ Περιορισμένο κόστος ➤ Αποδοτική σε οποιεσδήποτε καιρικές συνθήκες 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Τοξικότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών ➤ Δεν εξαφανίζει το πετρέλαιο
Επιτόπια καύση	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Υψηλός βαθμός ➤ Περιορισμένο κόστος 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Περιορισμένη εφαρμοσιμότητα (απαιτεί μεγάλο πάχος πετρελαιοκηλίδων και ελεγχόμενες καιρικές συνθήκες) ➤ Απαιτεί άμεση εφαρμογή ➤ Προκαλεί καυσαέρια

Πίνακας 4: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μεθόδων απορρύπανσης θαλασσών από πετρελαιοειδή

1.7.2 Βιοαποκατάσταση

Η βιοαποκατάσταση (bioremediation) έχει σκοπό να ενισχύσει τη φυσική διεργασία διάσπασης του πετρελαίου από τους μικροοργανισμούς (βιοδιάσπαση). Η ενίσχυση αυτή γίνεται με τη χρήση διασκορπιστικών και θρεπτικών συστατικών. Η βιοδιάσπαση συμβαίνει στη διεπιφάνεια πετρελαίου - νερού. Συνεπώς, η αύξηση της διεπιφάνειας αυτής με τη χρήση διασκορπιστικών βελτιώνει τους ρυθμούς της βιοδιάσπασης. Τα διασκορπιστικά βοηθούν τη μεταφορά του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού σε όλη τη στήλη του νερού, υπό μορφή μικρών σταγονιδίων πετρελαίου σε νερό, αυξάνοντας έτσι τον λόγο επιφάνειας προς όγκο και διευκολύνοντας τη βιοδιάσπαση. Οι μικροοργανισμοί προτιμούν να διασπούν τις

οργανικές ουσίες που έχουν μια συγκεκριμένη αναλογία άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου. Η παρουσία του πετρελαίου αυξάνει σημαντικά το ποσοστό του άνθρακα, με αποτέλεσμα η αναλογία C:N:P να μην ευνοεί τη βιοδιάσπαση. Για τον λόγο αυτό, προστίθενται στην πετρελαιοκηλίδα θρεπτικά συστατικά (νιτρικά και φωσφορικά). Η μέθοδος αυτή καταπολέμησης των πετρελαιοκηλίδων χρησιμοποιήθηκε στο ατύχημα του Exxon Valdez, χωρίς να επαληθευτεί πλήρως η αποτελεσματικότητά της. Το βέβαιο είναι ότι η αποκατάσταση βαριά ρυπασμένων περιοχών διαρκεί μήνες ή και χρόνια. Η ίδια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε στη διαρροή του Deerpwater Horizon στον Κόλπο του Μεξικού με καλύτερα αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται σε μια σειρά από λόγους: Στον Κόλπο του Μεξικού υπάρχουν φυσικές υποθαλάσσιες διαρροές πετρελαίου, συνεπώς υπάρχουν ήδη πληθυσμοί μικροοργανισμών που είναι έτοιμοι να διασπασούν το πετρέλαιο. Επίσης το πετρέλαιο βρισκόταν σε καλή διασπορά στο νερό, καθώς εκτοξευόταν από μεγάλο βάθος προς την επιφάνεια και στην πορεία του διασκορπιζόταν. Ακόμη, η φύση του πετρελαίου ήταν τέτοια (ελαφρύ πετρέλαιο) που ευνοούσε τη διασπορά του. Τέλος, η στρατηγική αντιμετώπισης της διαρροής περιλάμβανε τη χρήση χημικών διασκορπιστικών στο σημείο εκροής του πετρελαίου, στα 1.500 m βάθος, ώστε να διασπείρεται στη στήλη του νερού και να μη φτάνει στην επιφάνεια δημιουργώντας πετρελαιοκηλίδα. Βεβαίως, και σε αυτή την περίπτωση η βιοδιάσπαση δεν είχε αποτέλεσμα σε ορισμένα συστατικά του πετρελαίου, όπως το ασφαλικό υπόλειμμα. (Atlas & Hazen, 2011)

1.8 Ο ρόλος των διασκορπιστικών ουσιών

1.8.1 Χημικά διασκορπιστικά

Στα διασκορπιστικά περιέχονται επιφανειοδραστικές ουσίες οι οποίες αποτελούνται από ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο τμήμα. Το υδρόφοβο τμήμα 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 και επιτρέπει να σχηματιστούν μικροσκοπικά σταγονίδια πετρελαίου που περιβάλλονται από μόρια διασκορπιστικού, τα οποία αιωρούνται στη στήλη του νερού. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται το πετρέλαιο από την επιφάνεια της θάλασσας και αραιώνεται στη στήλη του νερού, συνεπώς οργανισμοί όπως τα θαλασσοπούλια που βουτάνε στη θάλασσα για να βρουν την τροφή τους δεν εκτίθενται σε τόσο μεγάλες ποσότητες. Επίσης, ενισχύεται η διάσπαση του πετρελαίου από τους μικροοργανισμούς, λόγω της αύξησης της επιφάνειας των σταγονιδίων σε σύγκριση με αυτή της πετρελαιοκηλίδας. Τα διασκορπιστικά έχουν περιορισμούς. Δεν είναι αποτελεσματικά σε ιξώδη πετρώδη ή σε πετρώδη που έχουν παραμείνει στη θάλασσα για κάποιο χρονικό διάστημα και έχουν

υποστεί μετασχηματισμούς όπως η εξάτμιση, η διάσπαση και η γαλακτωματοποίηση (γηρασμένο πετρέλαιο - weathered oil), διότι αυτές οι διεργασίες αυξάνουν το ιξώδες του υπολειμματικού πετρελαίου. Συνεπώς η απόφαση για το αν θα χρησιμοποιηθούν διασκορπιστικά θα πρέπει να ληφθεί λίγες ώρες ή το πολύ μέρες (ανάλογα και με τις συνθήκες) από τη στιγμή της διαρροής. Επιπλέον, τα διασκορπιστικά, ως χημικές ουσίες, είναι τοξικά. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει η τοξικότητα του μίγματος πετρελαίου - διασκορπιστικού να είναι μικρότερη από την τοξικότητα του πετρελαίου στους θαλάσσιους οργανισμούς. Όταν η πετρελαιοκηλίδα είναι μεγάλη, δύσκολα συγκεντρώνεται μεγάλος αριθμός πλοίων ή αεροσκαφών για να αντιμετωπιστεί όλη η πετρελαιοκηλίδα γρήγορα. Συνήθως ψεκάζεται μόνο ένα μικρό της μέρος. ("Treating oil spills with chemical dispersants: Is the cure worse than the ailment?". Retrieved 7 April 2014.) ("Dispersants". Center for Biological Diversity. Retrieved 6 April 2014)

1.8.2 Βιολογικής προέλευσης διασκορπιστικά

Ειδική κατηγορία των διασκορπιστικών αποτελούν τα βιογενή επιφανειακά διασκορπιστικά, τα οποία βρίσκονται βέβαια σε πειραματικό στάδιο. Διαθέτουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της μείωσης της επιφάνειας και της επιφανειακής τάσης χρησιμοποιώντας τους ίδιους μηχανισμούς όπως οι επιφανειοδραστικές ουσίες των χημικών ουσιών (Singh A, Van Hanne JD, Ward OP, 2007). Οι μικροβιακές επιφανειοδραστικές ουσίες (Biosurfactants) είναι αμφίφιλες ενώσεις που παράγονται σε χώρους διαβίωσης ή αποβάλλονται εξωκυτταρικά υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα που προσδίδουν στον οργανισμό την ικανότητα συσσώρευσης μεταξύ των υγρών φάσεων μειώνοντας έτσι την επιφάνεια και την επιφανειακή τάση (Cunha, do Rosário et al. 2004). Τα βιολογικά επιφανειοδραστικά παράγονται από διάφορους μικροοργανισμούς οι οποίοι περιλαμβάνουν *Acinetobacter* sp., *Bacillus* sp, *Candida antarctica*, *Pseudomonas aeruginosa*. Τα βιολογικά ενεργά συστατικά ταξινομούνται με βάση το μοριακό τους βάρος και τη χημική τους σύνθεση. Οι κύριες κατηγορίες βιο-επιφανειοδραστικών είναι τα γλυκολιπίδια, τα φωσφολιπίδια, τα πολυμερή βιο-επιφανειοδραστικά και τα λιποπεπτίδια (surfactin). Τα καλύτερα γνωστά γλυκολιπίδια είναι ραμνολιπίδια, σοφορολιπίδια και τρεαλολιπίδια (Yin, Qiang et al. 2009) (Makkar and Rockne 2009). Ορισμένα πλεονεκτήματα των βιο-επιφανειοδραστικών ουσιών είναι η βιοαποδομησιμότητα, η χαμηλή τοξικότητα, η καλύτερη επιφανειακή και η διεπιφανειακή δραστηριότητα, ενώ μερικοί από τους περιορισμούς είναι η ανικανότητα να αυξηθεί η παραγωγική διαδικασία και τα δικαιώματα ευρεσιτεχνίας (Desai JD, Banat IM 1997) (Mohan, Nakhla et al. 2006). Παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή βιοαπορροφητικών ουσιών είναι η φύση της πηγής άνθρακα, της πηγής αζώτου, του λόγου C: N, της θερμοκρασίας, του αερισμού και του pH. Τα μικροβιακά επιφανειοδραστικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην ανάκτηση πετρελαίου πρόσφατα. (Das and Mukherjee 2007)

1.8.3 Μηχανισμοί δράσης και αποδοτικότητας διασκορπιστικών ουσιών

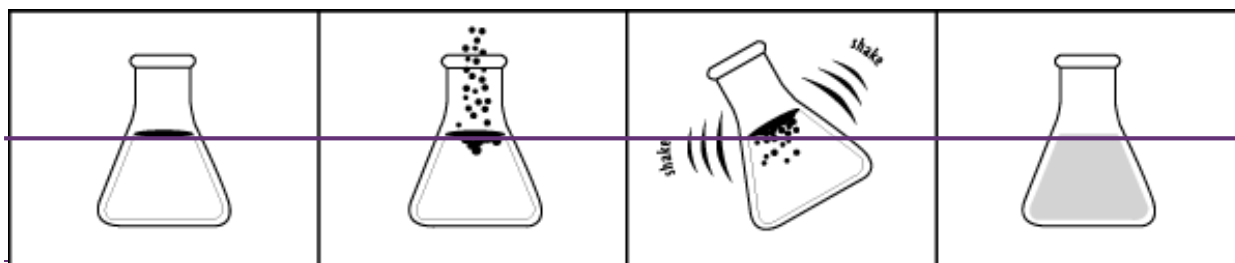
Η βιοαποικοδόμηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων συμβαίνει με τους ακόλουθους μηχανισμούς:

- αύξηση της βιολογικής διαθεσιμότητας του υδρόφοβου υποστρώματος σε μικροοργανισμούς, που συνεπάγεται τη μείωση της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος και των μορίων υδρογονανθράκων
- αύξηση της υδροφοβίας, που οδηγεί στη μείωση του δείκτη λιποπολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος χωρίς να καταστρέφουν τη μεμβράνη

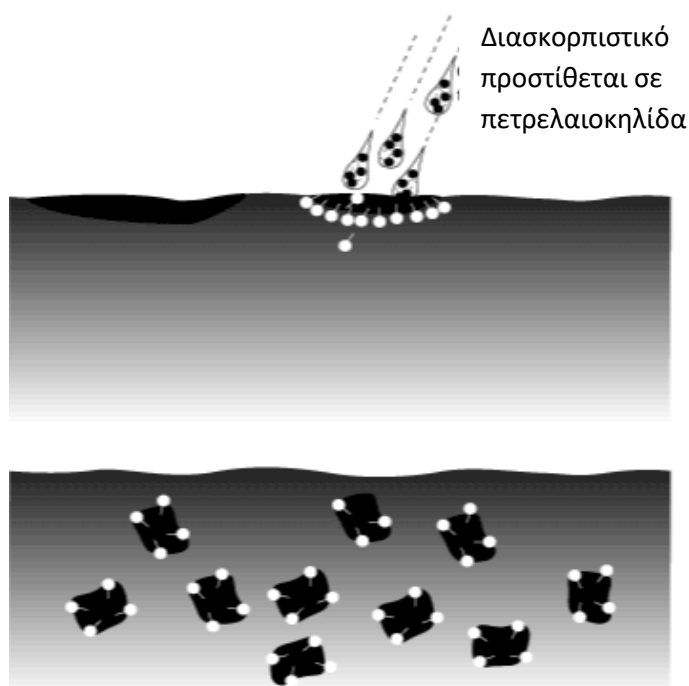
Τα βιολογικά επιφανειοδραστικά αναστέλλουν το σχηματισμό γεφυρών υδρογόνου και επιτρέπουν τις υδρόφοβες υδροϋδροφιλικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες προκαλούν μοριακή αναδιάταξη και μειώνουν την επιφανειακή τάση του υγρού, αυξάνοντας την επιφάνεια και προωθώντας τη βιοδιαθεσιμότητα και την επακόλουθη βιοδιασπασσιμότητα. (Cameotra and Singh 2008) (Souza, Vessoni-Penna et al. 2014) (Fernandes, Rodrigues et al. 2016) (Prince and Clark 2004)

Να επισημανθεί ότι σε σχέση με τις μηχανικές μεθόδους το πετρέλαιο δεν απομακρύνεται από το θαλάσσιο περιβάλλον, απλώς διασκορπίζεται σε αυτό, μειώνοντας έτσι τις επιπτώσεις.

Όταν τα διασκορπιστικά εφαρμόζονται στα επιφανειακά πετρελαιοειδή, δρουν για να διαλύσουν τις κηλίδες και να μεταφέρουν το έλαιο με τη μορφή μικροσκοπικών σταγονιδίων, από την επιφάνεια του νερού κάτω στη στήλη νερού (ο όγκος του νερού εκτείνεται από την επιφάνεια προς τον πυθμένα. Πρώτον, ο διασκορπιστής εφαρμόζεται στην επιφάνεια του νερού. Στη συνέχεια, τα μόρια του διασκορπιστή συνδέονται με το έλαιο, προκαλώντας διάσπαση στα σταγονίδια. Ενεργοποίηση κυμάτων και στροβιλισμός διασκορπίζουν έπειτα το μίγμα διασποράς ελαίου εντός της στήλης ύδατος, έτσι ώστε το έλαιο που είχε συμπυκνωθεί στην επιφάνεια να αραιώνεται εντός της στήλης ύδατος (Εικόνα 7). Περιέχουν μόρια με ένα υδατο-συμβατό ("υδρόφιλο") άκρο και ένα συμβατό με έλαιο ("λιπόφιλο") άκρο. Αυτά τα μόρια προσκολλώνται στο έλαιο, μειώνοντας την διεπιφανειακή τάση μεταξύ ελαίου και νερού, διασπώντας το πετρέλαιο (Εικόνα 8).



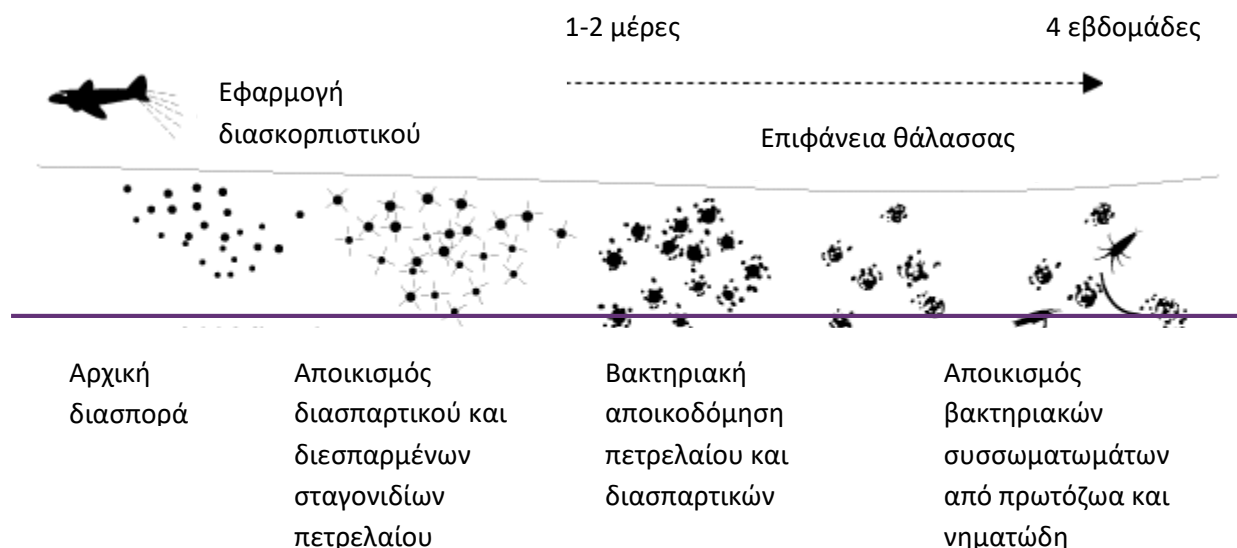
Εικόνα 7 : Εφαρμογή του διασκορπιστικού



Εικόνα 8 : Η δράση των μορίων του διασκορπιστικού στους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες

Η αποτελεσματικότητα ενός συγκεκριμένου παράγοντα διασποράς εξαρτάται από τον τύπο της πετρελαιοκηλίδας (είναι ευκολότερο να διασκορπιστούν τα ελαφρύτερα έλαια), τις καιρικές συνθήκες και από το πόσο γρήγορα μπορούν να εφαρμοστούν διασκορπιστικά όταν χυθεί το πετρέλαιο. Οι διασκορπιστές πρέπει να αναμιγνύονται με το πετρέλαιο και το νερό, έτσι απαιτείται κάποια ενέργεια για αποτελεσματική διασπορά. Αλλά η υπερβολική ενέργεια των ανέμων και των κυμάτων μπορεί να προκαλέσει συνθήκες επικίνδυνες για τα αεροσκάφη και που δυσκολεύουν να στοχεύσουν το λάδι και να εφαρμόσουν σωστά τη σωστή ποσότητα διασποράς. Τα βαρύτερα έλαια ή τα εξαιρετικά γαλακτωματοποιημένα έλαια (έλαια που έχουν αναμιχθεί με νερό για να σχηματίσουν ένα βαρύ αφρισμό) είναι λιγότερο επιρρεπή στην επιτυχή διασπορά, αν και η έρευνα για νέους τύπους διασκορπιστικών προσπαθεί να αντιμετωπίσει αυτό το πρόβλημα. Αρχικά, το διασκορπισμένο πετρέλαιο κινείται προς τα κάτω

στη στήλη νερού σε βάθη που κυμαίνονται από 1 έως 10 μέτρα (περίπου 3 έως 30 πόδια). Για να αποφευχθεί η ρύπανση του θαλάσσιου δαπέδου, η πλειονότητα των χρησιμοποιούμενων διασκορπιστικών έχει περιοριστεί σε νερά βαθύτερα από 10 μέτρα (περίπου 30 πόδια). Πρώτον, τα σταγονίδια του πετρελαίου και του διασκορπιστή αποικίζονται από τα βακτηρίδια που αρχίζουν να τα υποβαθμίζουν. Στη συνέχεια, πρωτόζωα και νηματώδη (μικρά σκουλήκια) ενώνουν τις αποικίες. Τελικά, το πετρέλαιο μπορεί να διασπαστεί περαιτέρω και να ενσωματωθεί στον ιστό τροφής. Υπάρχουν ενδείξεις ότι το αιωρούμενο έλαιο υποβαθμίζεται πιο γρήγορα από το πετρέλαιο που δεν έχει διασπαρεί. (Εικόνα 9)



<https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/resources/9-what-happens-dispersed-oil.html>

Εικόνα 9 : Η υπερεισφορά των διασκορπισμένων πετρελαϊκών σταγονιδίων

1.8.4 Η εφαρμογή των διασκορπιστικών ουσιών υποθαλάσσια σε περιβάλλον υψηλής πίεσης

Η παρούσα εργασία εκπονείται για να γίνει αντιληπτή η δράση των διασκορπιστικών ουσιών υποθαλάσσια, επομένως πρέπει να εξεταστεί τι θα συμβεί κατά την εφαρμογή τους στο σημείο διαρροής. Απευθείας στο σημείο διαρροής που απελευθερώνεται το πετρέλαιο εξαιτίας της τυρβώδους κίνησης των υδάτων, σχηματίζεται πλούσιο σταγονιδίων, διαφόρων μεγεθών, πετρελαίου στο νερό. Είναι πιθανό τα σταγονίδια να φθάσουν στην επιφάνεια σε

διαφορετικές χρονικές στιγμές αναλόγως το μέγεθος και την πυκνότητά τους σχηματίζοντας την λεγόμενη πετρελαιοκηλίδα. Η εφαρμογή των διασκορπιστικών απευθείας στην πηγή διασπάει το έλαιο σε σταγονίδια λεπτότερων μεγεθών λόγω υψηλής ανατάραξης σε εκείνο το σημείο. Είναι σημαντικό πως κατά αυτόν τον τρόπο απαιτείται μικρότερη ποσότητα διασκορπιστικού σε σχέση με την επιφανειακή εφαρμογή, εφόσον θα έχει διασπαστεί μέρος της ποσότητας του πετρελαίου υποθαλάσσια. Απόρροια αυτού είναι όταν φθάσουν τα σταγονίδια ως ενιαίο μίγμα σε μορφή πετρελαιοκηλίδας στην επιφάνεια να μη χρειαστεί η ίδια επέμβαση καθαρισμού ακτών, καθώς επίσης διαλύονται υποθαλάσσια και δεν εξατμίζονται. Από την άλλη, υπάρχουν και δυσμενείς επιπτώσεις κατά την εφαρμογή τους υποθαλάσσια, για παράδειγμα έκθεση θαλάσσιων οργανισμών στα σταγονίδια του πετρελαίου και αντίστοιχα σε ουσίες που θα χρησιμοποιηθούν για τη διαλυτοποίησή του. Ενδεχομένως, να μην συμβεί ικανοποιητική διάλυση του πετρελαίου, καθώς η διασκορπιστική ουσία πρέπει να εγχέεται την στιγμή που το πετρέλαιο εισέρχεται στο νερό, όποτε ο χρόνος είναι περιορισμένος καθώς το βάθος δε διευκολύνει στην αμεσότητα να χρησιμοποιηθεί ταχέως η ουσία. (Antonίου Eleftheria et. al, 2017)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Βαθμονόμηση (Calibration)

Πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση αρχικά εν απουσία διασκορπιστικού μέσου, δηλαδή μόνο προσθέτοντας αργό πετρέλαιο σε συνθετικό αλατόνερο, και στη συνέχεια βαθμονόμηση για καθένα από τα διασκορπιστικά μέσα που επιλέχθηκαν να μελετηθούν στη συγκεκριμένη εργασία. Οι βαθμονομήσεις διεξάγονται για να διευκολύνουν στον υπολογισμό του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του εναπομείνοντος διαλυτοποιημένου αργού πετρελαίου στο θαλασσινό νερό.

Η συνταγή που εκτελέστηκε για το αλατόνερο ήταν σύμφωνα με τον κατασκευαστή 34 g αλατιού σε 1 L απιονισμένου νερού, μίξη αυτών με μαγνητικό αναδευτήρα στους 50^o C για 15 λεπτά.

Οι διασκορπιστικές ουσίες (dispersants) που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ως προς την ικανότητα τους να διαλυτοποιούν το πετρέλαιο είναι οι εξής τέσσερις:

- ❖ Oiler 60 (χημικής προέλευσης)
- ❖ Marichem (χημικής προέλευσης)
- ❖ Oil Begone (βιολογικής προέλευσης)
- ❖ Gemtek SC1000 (βιολογικής προέλευσης)

Αρχικά, δημιουργήθηκαν 5 διαλύματα stock (ένα εν απουσία διασκορπιστικής ουσίας, κι ένα για την καθεμία από τις τέσσερις διασκορπιστικές ουσίες που προαναγράφονται).

Stock εν απουσία διασκορπιστικού μέσου:

- ❖ 2 mL Iranian light crude oil
- ❖ 18 mL DCM (διχλωρομεθάνιο)

Stock που περιέχει διασκορπιστικό μέσον:

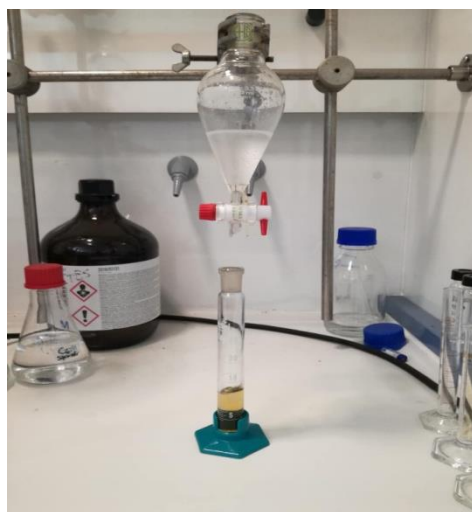
- ❖ 2 mL Iranian light crude oil
- ❖ 18 mL DCM (διχλωρομεθάνιο)
- ❖ 80 μ L διασκορπιστικής ουσίας

Οι καμπύλες βαθμονόμησης που παρουσιάζονται στο «Κεφάλαιο 3» χαρακτηρίζονται από τις συγκεντρώσεις των 11, 20, 50, 75, 100, 125 $\frac{mg}{L}$ stock σε 30 mL θαλασσινού νερού. (Venosa, King et al. 2002).

Για τα έξι αυτά σημεία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των πέντε stock. Ρόλο στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων διαδραμάτισε η ποσότητα του αργού πετρελαίου που προστέθηκε, καθώς και η πυκνότητά του ($0,84 \frac{g}{mL}$)

Εκτέλεση του πειράματος:

Σημειώνεται σε κάθε χοάνη σε ποια συγκέντρωση εκ των έξι αναφέρεται (11, 20, 50, 75, 100, $125 \frac{mg}{L}$). Γίνεται προσθήκη 30 mL συνθετικού αλατόνερου στις χοάνες εκχύλισης. Κατόπιν προστίθεται με τη βοήθεια ηλεκτρονικής πιπέτας το δείγμα από το stock. Πραγματοποιείται εκχύλιση με 5 mL DCM επί 3 φορές για την απομάκρυνση αρωματικών υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα του πετρελαίου. Για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των δυο φάσεων (υδατικής και οργανικής) απαραίτητη προϋπόθεση είναι η έντονη ανακίνηση της κάθε χοάνης και έπειτα η ηρεμία για την πραγματοποίηση του διαχωρισμού. Παρατηρείται ότι η οργανική φάση είναι εκείνη που θα απομακρυνθεί πρώτη, εξαιτίας της μεγαλύτερης πυκνότητας του DCM από εκείνη του νερού ($\rho_{DCM} = 1,326 \frac{g}{m^3} > \rho_{H_2O} = 1,000 \frac{g}{m^3}$).



Εικόνα 10 : Εκχύλιση λαμβάνοντας το διασκορπισμένο πετρέλαιο στην οργανική φάση

Καταληκτικά, λαμβάνουμε το εκχύλισμα της κάθε χοάνης σε ογκομετρικές φιάλες και τα αραιώνουμε με DCM έως τα 20 mL. Τα δείγματα μεταφέρονται σε κυβέτες χαλαζία και φωτομετρώνται στα 340, 370 και 400 nm.

2.2 Baffled Flask Test (BFT)

Πρόκειται να γίνει αναφορά στη χρήση πρωτοκόλλου για τη μέτρηση της αποτελεσματικότητας των τασιενεργών ουσιών στη διασπορά του πετρελαίου. Το πρότυπο Baffled Flask Test αναπτύχθηκε από την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (United States Environmental Protection Agency). Στόχος του η προσομοίωση του φυσικού κυματισμού σε θαλάσσιο περιβάλλον, πλησιάζοντας τις πραγματικές συνθήκες που επικρατούν σε αυτό, προκειμένου να καταπολεμηθεί η πετρελαϊκή ρύπανση του θαλάσσιου φορέα. Αναλυτικότερα, το εν λόγω πρότυπο τεστ πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και για τις τέσσερις τασιενεργές ουσίες που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική, ως προς την ικανότητά τους να διαλυτοποιήσουν το πετρέλαιο στην υδατική φάση.(Sührling, Smith et al. 2018)

Στο παρόν πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις φλάσκες όπως ορίζει η επαναληψιμότητα του πειράματος, απεικονίζονται στην Εικόνα 11 με γεωμετρία της φλάσκας κατάλληλη να πλησιάζει τις ρεαλιστικές συνθήκες θαλάσσιου κυματισμού για την ανάδευση. Έτσι, παρέχεται η μηχανική ενέργεια στο σύστημα.



Εικόνα 11 : Baffled Flasks

Πειραματικά υλικά:

- ❖ 4 Baffled Flasks (χωρητικότητα 250 mL)
- ❖ Συνθετικό αλατόνερο (saline water) 120 mL
- ❖ Iranian light crude oil 100 μL (πυκνότητας $0,84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$)
- ❖ Τασιενεργή ουσία 4 μL
- ❖ Τράπεζα κυκλικής ανάδευσης (orbital mix)
- ❖ Ηλεκτρονική πιπέτα Eppendorf
- ❖ 4 χοάνες εκχύλισης
- ❖ DCM (διχλωρομεθάνιο)

Εκτέλεση του πειράματος:

Αρχικά, οι φλάσκες τοποθετούνται στην τράπεζα κυκλικής ανάδευσης, και ύστερα 120 mL συνθετικού αλατόνερου προστίθενται σε καθεμία. Στη συνέχεια λαμβάνονται με τη βοήθεια ηλεκτρονικής πιπέτας 100 μL αργού πετρελαίου και προστίθενται στο κέντρο έκαστης φλάσκας που περιείχε το αλατόνερο. Συνακόλουθα, με τη βοήθεια ηλεκτρονικής πιπέτας λαμβάνονται 4 μL της τασιενεργής ουσίας και προστίθενται με τον ίδιο τρόπο στο κέντρο έκαστης φλάσκας, που περιείχε το αλατόνερο με το πετρέλαιο. Τίθεται σε λειτουργία η τράπεζα ανάδευσης στα 200 rpm για 10 λεπτά. Έπειτα, αφήνεται σε ηρεμία το σύστημα για τα επόμενα 10 λεπτά.



Εικόνα 12 : Αποτέλεσμα της ανάδευσης

Μετά το πέρας της ηρεμίας λαμβάνονται τέσσερα δείγματα των 30 mL (ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα από κάθε φλάσκα) και οδηγούνται για εκχύλιση. Τα δείγματα μεταφέρονται σε διαχωριστικές χοάνες και εκχυλίζονται 3 φορές με 5 mL DCM, για την απομάκρυνση

πετρελαίου από την υδατική φάση. Για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των δυο φάσεων (υδατικής και οργανικής) απαραίτητη προϋπόθεση είναι η έντονη ανακίνηση της κάθε χοάνης και έπειτα η ηρεμία για την πραγματοποίηση του διαχωρισμού. Καταληκτικά, λαμβάνουμε το καθένα εκχύλισμα σε ογκομετρικές φιάλες και τα αραιώνουμε έως τα 20 mL με DCM.

Διαδικασία της φωτομέτρησης των παραπάνω δειγμάτων:

Η μέτρηση της απορρόφησης κάθε δείγματος που προέκυψε από την προαναφερθείσα διαδικασία αποσκοπεί στον προσδιορισμό της ποσότητας του διασκορπισμένου πετρελαίου στο νερό. Χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis) και επιλέγουμε μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που απορροφάται από τα μόρια της ουσίας που θέλουμε να εξετάσουμε. Τα δείγματα μεταφέρονται σε κυβέτες χαλαζία και φωτομετρώνται στα 340, 370 και 400 nm. Είναι αδήριτη ανάγκη, πρώτου ξεκινήσει η διαδικασία της φωτομέτρησης να φωτομετρηθεί το τυφλό δείγμα. Να αναφερθεί ότι το τυφλό δείγμα προέκυψε με την προσθήκη 30 mL συνθετικού αλατόνευρου σε διαχωριστική χοάνη κι έπειτα ακολούθησαν τρεις εκχυλίσσεις, κάθε φορά με την προσθήκη 5 mL DCM, όπου το τελικό εκχύλισμα αραιώθηκε με DCM ως τα 20 mL.

2.3 Αντιδραστήρας Υψηλής Πίεσης (High Pressure Reactor)

Για να γίνει εφικτή η εξομοίωση ρεαλιστικών συνθηκών θαλάσσιου βάθους, ώστε να μελετηθούν ως προς την ικανότητά τους να διαλυτοποιούν το πετρέλαιο τα διασκορπιστικά μέσα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, συνέβαλε ο αντιδραστήρας υψηλής πίεσης επί πάγκου (Εικόνα 13). Το εν λόγω πείραμα προσαρμόστηκε και υπακούει στο πρωτόκολλο της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Αμερικής (EPA) που εφαρμόστηκε για ατμοσφαιρική πίεση. Παρατίθενται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα υψηλής πίεσης:

- ❖ Μέγιστη χωρητικότητα: 0,970 L
- ❖ Μέγιστη πίεση: 200 bar/ 3000 psi
- ❖ Μαγνητικός αναδευτήρας μεγίστων στροφών: 690 rpm
- ❖ Θερμοκρασιακό εύρος: -10⁰ C/ 350⁰ C
- ❖ Έτος κατασκευής: 2015



Εικόνα 13 : Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης της Parr Instruments Company, μοντέλο 4525

Πειραματική διάταξη:

Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος έπρεπε να διατηρείται σταθερή στους 20°C για να πλησιάζει τις συνθήκες θαλάσσιου βάθους. Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιήθηκε μηχανήμα υδρόψυξης water bath της εταιρίας Witeg (Εικόνα 14). Παράλληλα, η απαιτούμενη πίεση επήλθε με τη χορήγηση πεπιεσμένου αζώτου. Ανοίγοντας τις κατάλληλες βαλβίδες στην διάταξη, αφήνεται να κυκλοφορήσει το άζωτο μέσω σωληνώσεων, τροφοδοτώντας έτσι το σύστημα. Τέλος, η ρύθμιση των στροφών ανάδευσης του συστήματος γίνεται χειροκίνητα από συσκευή τοποθετημένη στα αριστερά του ίδιου πάγκου με τον αντιδραστήρα (Εικόνα 15).



Εικόνα 14: Water bath Witeg



Εικόνα 15 : Διάταξη του συστήματος στο εργαστήριο

Δοκιμές κατά τη διεκπεραίωση παλαιότερων διπλωματικών εργασιών στις οποίες ο αντιδραστήρας αποτελεί το κύριο λειτουργικό όργανο, έδειξαν πως τα αποτελέσματα που προέκυπταν από τον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση συγκριτικά με αυτά των baffled flask tests διέφεραν. Το πρόβλημα παρατηρήθηκε στη μηχανική ενέργεια που προστίθεται στο σύστημα κατά την ανάδευση. Προκειμένου να προσεγγιστεί η γεωμετρία των baffled flasks κατασκευάστηκε το λεγόμενο «baffle εξάρτημα» (Εικόνα 16). Αναλυτικότερα, γίνεται λόγος για ένα κυλινδρικό αποσπώμενο εξάρτημα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ατσάλι, το οποίο τοποθετείται μέσα στο δοχείο της πίεσης του αντιδραστήρα. Το συγκεκριμένο εξάρτημα απαρτίζεται από τέσσερις λωρίδες υπό κλίση 45° , στηριζόμενες σε 2 κυλινδρικές στεφάνες. Αυτή η γεωμετρία που το χαρακτηρίζει προσδίδει την κατάλληλη μηχανική ενέργεια στο σύστημα κατά την ανάδευση του, ώστε να προσεγγίζει τις συνθήκες του πεδίου.



Εικόνα 16 : Baffle αποσπώμενο εξάρτημα από ανοξείδωτο ατσάλι

Πειραματικά υλικά:

- ❖ Συνθετικό αλατόνερο (saline water) 650 mL
- ❖ Iranian light crude oil 540 μL (πυκνότητας $0,84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$)
- ❖ Τασιενεργή ουσία 24 μL
- ❖ Ηλεκτρονική πιπέτα Eppendorf
- ❖ Φιάλη αζώτου
- ❖ 4 χοάνες εκχύλισης
- ❖ DCM (διχλωρομεθάνιο)

Εκτέλεση του πειράματος:

Οι πιέσεις στις οποίες μελετήθηκε η ικανότητα των τεσσάρων τασιενεργών ουσιών να διαλυτοποιούν το πετρέλαιο είναι οι εξής: 1 bar (ατμοσφαιρική), 25 bar (240 m), 50 bar (488 m), 75 bar (737 m), 100 bar (985 m) θαλάσσιου βάθους. Αρχικά, προστίθενται 650 mL συνθετικού αλατόνερου στο δοχείο του αντιδραστήρα. Έπειτα με τη βοήθεια ηλεκτρονικής πιπέτας εισάγονται 540 μL Iranian light crude oil, και 24 μL τασιενεργής ουσίας στο δοχείο του αντιδραστήρα. Τροφοδοτείται το άζωτο ανοίγοντας τις βαλβίδες που απαιτούνται για να εισέλθει στο δοχείο. Παρατηρώντας την πίεση να αυξάνεται στους μετρητές, επιλέγεται η επιθυμητή κάθε φορά και κλείνουν οι προαναφερθείσες βαλβίδες. Πραγματοποιείται έλεγχος για να αποφευχθούν τυχόν διαρροές από το σύστημα που θα προκαλούσαν μεταβολή στην πίεση που ορίστηκε, και θα οδηγούσαν σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Επίσης, ρυθμίζεται χειροκίνητα στα 650 rpm να πραγματοποιηθεί η ανάδευση για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Το σύστημα ηρεμεί για τα ακόλουθα 10 λεπτά. Να σημειωθεί ότι όταν πραγματοποιήθηκε το πείραμα σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, η δειγματοληψία γινόταν ανοίγοντας την κάτω βαλβίδα του αντιδραστήρα και αφήνοντας το υγρό να απελευθερωθεί από τον πάτο του αντιδραστήρα. Στην περίπτωση που το πείραμα εκτελέστηκε υπό συνθήκες πίεσης, η

δειγματοληψία γινόταν ανοίγοντας τις 2 βαλβίδες στη δεξιά πλευρά του αντιδραστήρα, ώστε το υγρό να απελευθερωθεί από το σωληνάκι στη δεξιά πλευρά όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 13. Κατά την εξαγωγή του δείγματος, απελευθερώνονται περίπου 2 mL, και λαμβάνονται στη συνέχεια 30 mL δείγματος. Η επαναληψιμότητα του πειράματος ορίζει να γίνει 4 φορές για καθεμία από τις τέσσερις τασιενεργές ουσίες. Τα δείγματα μεταφέρονται σε διαχωριστικές χοάνες και εκχυλίζονται 3 φορές με 5 mL DCM. Για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των δυο φάσεων (υδατικής και οργανικής) απαραίτητη προϋπόθεση είναι η έντονη ανακίνηση της κάθε χοάνης και έπειτα η ηρεμία για την πραγματοποίηση του διαχωρισμού. Καταληκτικά, λαμβάνουμε το καθένα εκχύλισμα σε ογκομετρικές φιάλες και τα αραιώνουμε έως τα 20 mL με DCM. Τα δείγματα μεταφέρονται σε κυβέτες χαλαζία και φωτομετρώνται στα 340, 370 και 400 nm.



Εικόνα 17 : Τετράδα δειγμάτων όπως ορίζει η επαναληψιμότητα προερχόμενα από την ίδια τασιενεργή ουσία

Αξιοσημείωτο είναι πως η ανάδευση στο baffled flask test ήταν στα 200 rpm όπως όριζε το πρωτόκολλο, ενώ αναγκαία ήταν η μεταβολή τους και συγκεκριμένα η αύξηση των στροφών στα 650 rpm, ύστερα από μια σειρά πειραματικών δοκιμών. Κατά αυτή την αλλαγή προσεγγίζονται οι συνθήκες της πραγματικότητας θαλάσσιου βάθους, όπως προδίδουν στο «Κεφάλαιο 3» τα αποτελέσματα που εξήχθησαν.

Ο καθαρισμός του αντιδραστήρα μετά το πέρας κάθε πειράματος γινόταν με προσεκτική χρήση DCM στο εσωτερικό του δοχείου καθώς και στις προπέλες του αντιδραστήρα, με σκοπό την απομάκρυνση μη διασκορπισμένου πετρελαίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Υπολογισμός αποδοτικότητας με βάση το πρωτόκολλο της EPA

Παρουσιάζονται οι μαθηματικές εξισώσεις που έχουν στόχο την εξαγωγή αποτελεσμάτων για την αποδοτικότητα των τεσσάρων τασιενεργών ουσιών που μελετήθηκαν. Εφόσον, προέκυψαν οι μετρήσεις από το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατής ακτινοβολίας για τα μήκη κύματος 340, 370, 400 nm υπολογίστηκε η περιοχή απορρόφησης σε σχέση με το μήκος κύματος της καμπύλης:

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

Όπου:

- Abs_{340} : η απορρόφηση στα 340 nm
- Abs_{370} : η απορρόφηση στα 370 nm
- Abs_{400} : η απορρόφηση στα 400 nm

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το ολικό διασκορπισμένο πετρέλαιο:

$$Total\ Oil\ Dispersed = \frac{Area}{Calibration\ Curve\ Slope} * V_{DCM} * \frac{V_{tw}}{V_{ew}}$$

Όπου:

- Area : η περιοχή απορρόφησης
- Calibration curve slope : η τιμή για την κλίση που προκύπτει από τη βαθμονόμηση για κάθε ουσία
- V_{DCM} : ο όγκος του DCM έως την τελική αραίωση του δείγματος (0,02 L)
- V_{tw} : ο τελικός όγκος του αλατόνερου στη φλάσκα (120 mL ή 0,12 L)
- V_{ew} : ο όγκος δείγματος που λήφθηκε (30 mL ή 0,03 L)

Συνακόλουθα, υπολογίστηκε η αποδοτικότητα της κάθε ουσίας:

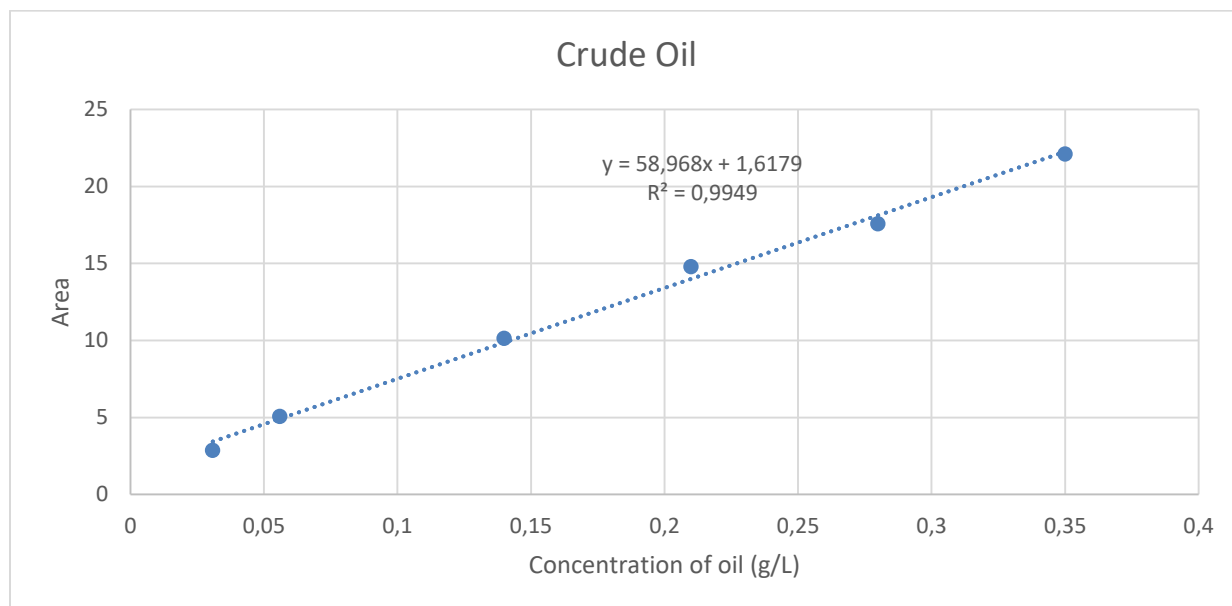
$$Efficiency = \frac{Total\ Oil\ Dispersed}{\rho_{oil} * V_{oil}} * 100\%$$

Όπου:

- ρ_{oil} : η πυκνότητα του πετρελαίου που χρησιμοποιήθηκε Iranian light crude oil ($0,84 \frac{g}{L}$)
- V_{oil} : ο όγκος του πετρελαίου που προστέθηκε στη φιάσκα (100 μL ή 0,0001 L)

3.2 Καμπύλες βαθμονόμησης (Calibration Curve Slopes)

Βαθμονόμηση πετρελαίου εν απουσία διασκορπιστικής ουσίας:

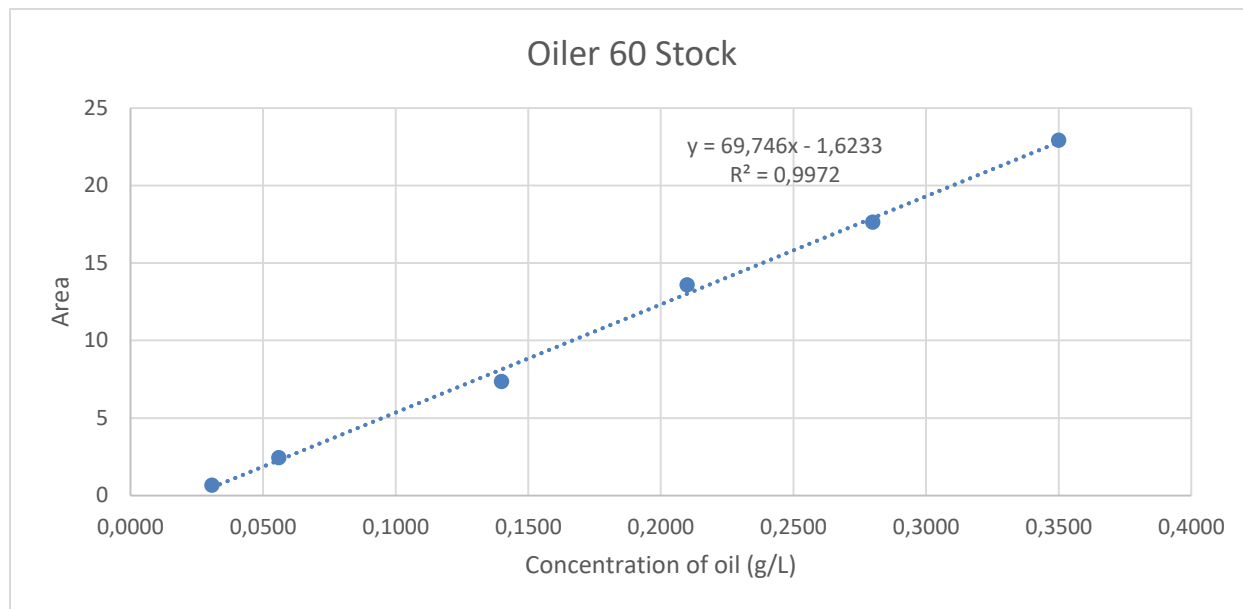


Γράφημα 1 : Καμπύλη βαθμονόμησης του πετρελαίου

Δείγμα (μL)	340nm	370nm	400nm	Area	Oil Concentration ($\frac{g}{L}$)	Oil Dispersed	Efficiency %
11	0.065	0.05	0.026	2.865	0.031	0.00246	2.93
20	0.127	0.082	0.048	5.085	0.056	0.00448	5.33
50	0.266	0.157	0.097	10.155	0.14	0.0112	13.33
75	0.398	0.225	0.139	14.805	0.21	0.0168	20.00
100	0.478	0.265	0.164	17.58	0.28	0.0224	26.667
125	0.605	0.331	0.208	22.125	0.35	0.0280	33.33

Πίνακας 5: αποτελέσματα δείγματος εν απουσία διασκορπιστικής ουσίας

Βαθμονόμηση διασκορπιστικής ουσίας Oiler 60:

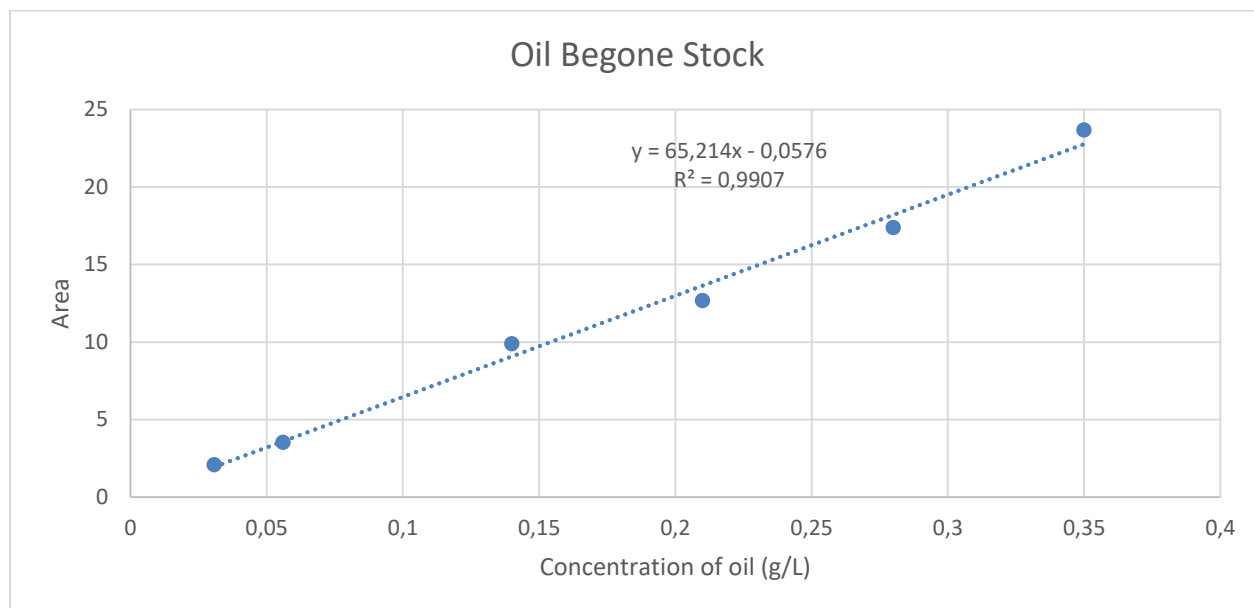


Γράφημα 2: Καμπύλη βαθμονόμησης με Oiler 60 stock

Δείγμα (μL)	340nm	370nm	400nm	Area	Oil Concentration ($\frac{g}{L}$)
11	0.031	0.007	0	0.675	0.031
20	0.083	0.033	0.015	2.46	0.056
50	0.21	0.108	0.065	7.365	0.14
75	0.381	0.201	0.124	13.61	0.21
100	0.49	0.262	0.162	17.64	0.28
125	0.632	0.341	0.214	22.92	0.35

Πίνακας 6: Αποτελέσματα δείγματος με Oiler 60 stock

Βαθμονόμηση διασκορπιστικής ουσίας Oil Begone:

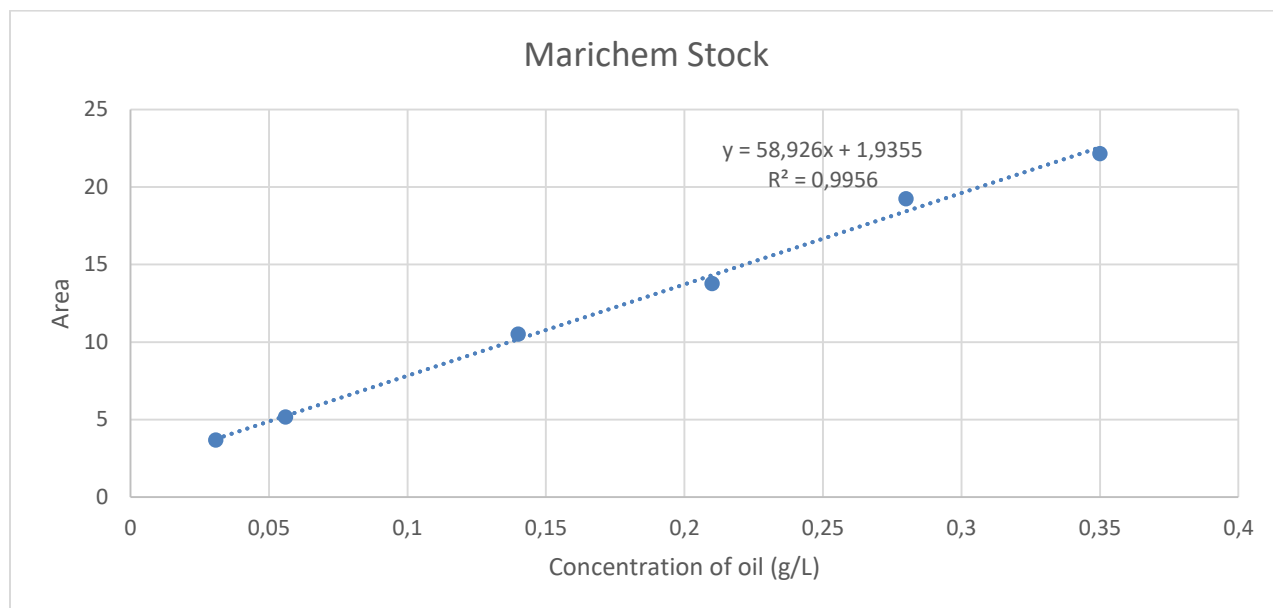


Γράφημα 3: Καμπύλη βαθμονόμησης με Oil Begone Stock

Δείγμα (μL)	340nm	370nm	400nm	Area	Oil Concentration $\left(\frac{g}{L}\right)$
11	0.057	0.031	0.02	2.085	0.031
20	0.096	0.053	0.033	3.525	0.056
50	0.267	0.148	0.096	9.885	0.14
75	0.343	0.19	0.122	12.675	0.21
100	0.47	0.26	0.168	17.37	0.28
125	0.641	0.355	0.228	23.685	0.35

Πίνακας 7: Αποτελέσματα δείγματος με Oil Begone stock

Βαθμονόμηση διασκορπιστικής ουσίας Marichem:

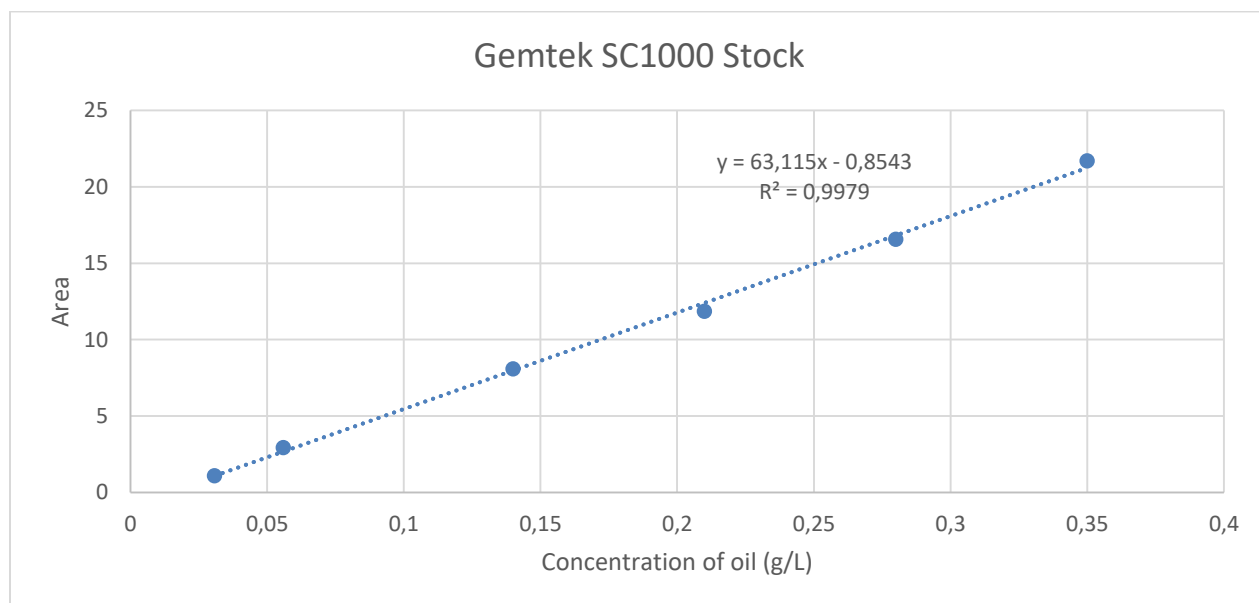


Γράφημα 4: Καμπύλη βαθμονόμησης με Marichem stock

Δείγμα (μL)	340nm	370nm	400nm	Area	Oil Concentration ($\frac{g}{L}$)
11	0.084	0.058	0.045	3.675	0.031
20	0.127	0.08	0.057	5.16	0.056
50	0.279	0.159	0.103	10.5	0.14
75	0.374	0.189	0.166	13.77	0.21
100	0.517	0.289	0.187	19.23	0.28
125	0.586	0.334	0.222	22.14	0.35

Πίνακας 8: Αποτελέσματα δείγματος με Marichem stock

Βαθμονόμηση διασκορπιστικής ουσίας Gemtek SC1000:



Γράφημα 5: Καμπύλη βαθμονόμησης με Gemtek SC1000

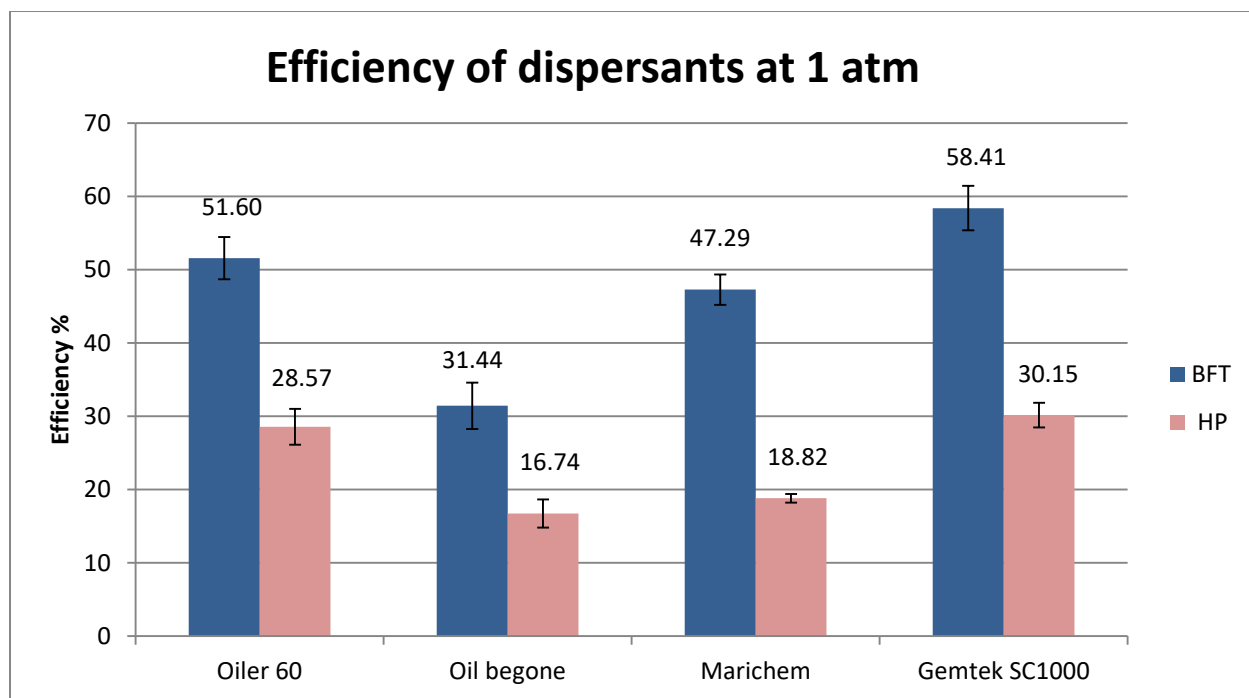
Δείγμα (μL)	340nm	370nm	400nm	Area	Oil Concentration $\left(\frac{g}{L}\right)$
11	0.03	0.016	0.01	1.08	0.031
20	0.08	0.044	0.028	2.94	0.056
50	0.219	0.121	0.078	8.085	0.14
75	0.329	0.175	0.111	11.85	0.21
100	0.448	0.248	0.16	16.56	0.28
125	0.584	0.326	0.21	21.69	0.35

Πίνακας 9: Αποτελέσματα δείγματος με Gemtek SC1000 stock

Το γεγονός ότι ο συντελεστής παλινδρόμησης R^2 όλων των γραφημάτων βαθμονόμησης πλησιάζει το 1, σημαίνει ότι είναι αρκετά ικανοποιητικές οι μετρήσεις που εξήχθησαν.

3.3 Η αποδοτικότητα των τασιενεργών ουσιών σε ατμοσφαιρική πίεση

Στο Γράφημα 6 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της αποδοτικότητας των τασιενεργών ουσιών να διαλυτοποιούν το πετρέλαιο σε ατμοσφαιρική πίεση, όπως προέκυψαν από το BFT και από τον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.



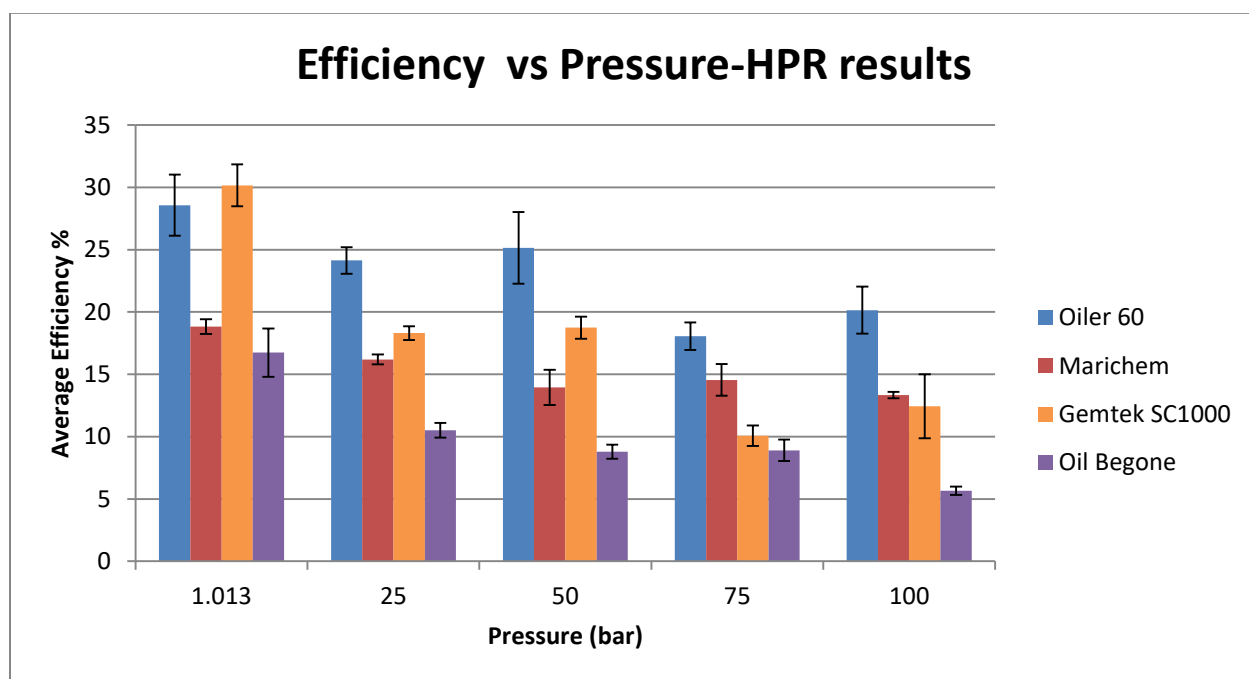
Γράφημα 6: Αποδοτικότητα της κάθε τασιενεργής ουσίας σε ατμοσφαιρική πίεση στο baffle flask test (BFT) και στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης

Με βάση τα αποτελέσματα, εκείνο με την μεγαλύτερη αποδοτικότητα παρατηρείται πως είναι το Gemtek SC1000 βιολογικής προέλευσης, ενώ αμέσως μετά ακολουθεί το Oiler 60 χημική επιφανειοδραστική ουσία. Στη συνέχεια έρχεται το Marichem, επίσης χημικής προέλευσης, ενώ το Oil Begone, βιολογικό προϊόν εμφανίζει τη μικρότερη αποδοτικότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα που εξετάστηκαν. Να σημειωθεί ότι η σειρά για την κατάταξη των ουσιών με βάση την αποδοτικότητά τους επαληθεύτηκε και από το BFT και από τον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Είναι φανερό πως τα αποτελέσματα του BFT σε σχέση με αυτά που έδωσε ο αντιδραστήρας είχαν σχεδόν διπλάσια ποσοστιαία διαφορά. Το γεγονός οφείλεται στην μηχανική ενέργεια που προσδίδεται στο σύστημα. Όπως προαναφέρθηκε δημιουργήθηκε το «baffle εξάρτημα» που προστίθεται στο δοχείο του αντιδραστήρα, προκειμένου να πλησιαστεί

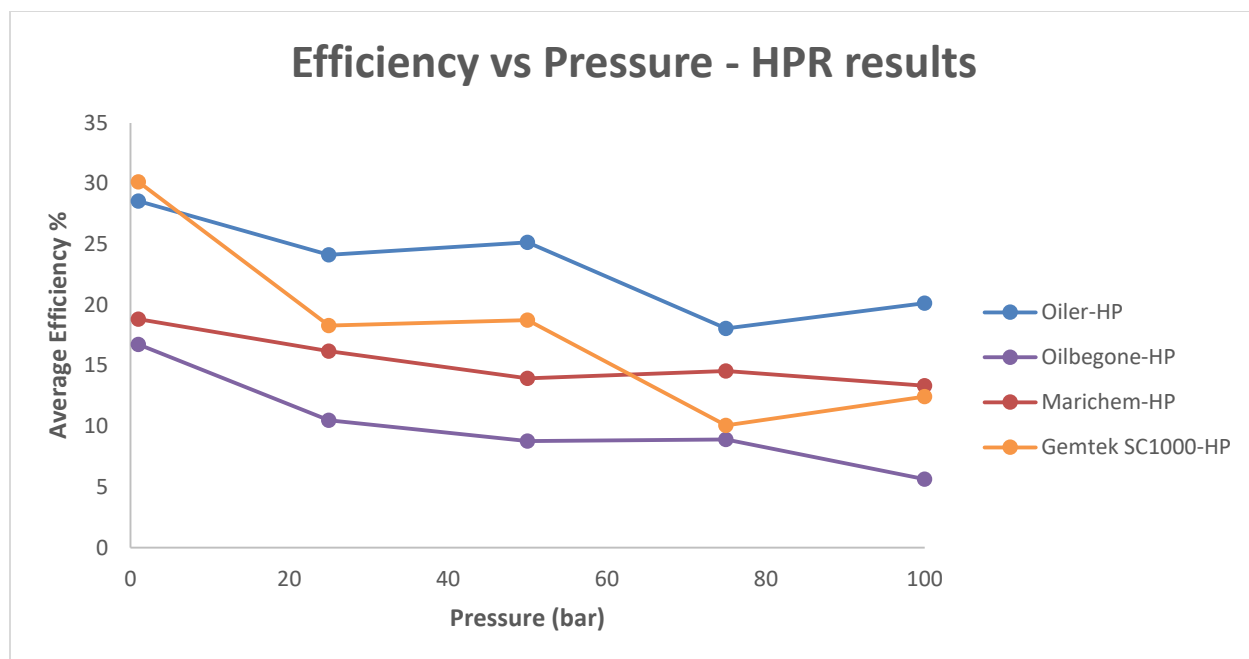
η γεωμετρία των baffle flasks και να προσομοιάζει συνθήκες θαλάσσιου βάθους. Παρ' όλα αυτά δεν επήλθε το επιθυμητό αποτέλεσμα, να προκύψουν πλησιέστερες τιμές σε εκείνες που έδωσε το BFT. Το πρόβλημα εικάζεται πως βρίσκεται στον τρόπο ανάδευσης, οι φλάσκες αναδεύονται σε τράπεζα κυκλικής ανάδευσης, ενώ στον αντιδραστήρα η ανάδευση πραγματοποιείται με διπλή προπέλα που περιστρέφεται προς μια κατεύθυνση στο εσωτερικό του δοχείου του. Τέλος, η διαφορετικότητα των αποτελεσμάτων μεταξύ των διασκορπιστικών ουσιών εικάζεται στη διαφορετική χημική σύσταση του καθενός. Όσον αφορά την αξιοπιστία των πειραματικών αποτελεσμάτων απεικονίζονται οι σχετικές μπάρες τυπικών αποκλίσεων για την καθεμία με εύρος από 1% έως 3%.

3.4 Η επίδραση της πίεσης στην αποδοτικότητα των τασιενεργών ουσιών

Στα γραφήματα Γράφημα 7, Γράφημα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αποδοτικότητας των τεσσάρων διασκορπιστικών ουσιών που μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να διαλυτοποιούν το πετρέλαιο σε πιέσεις 1,013, 25, 50, 75, 100 bar.



Γράφημα 7: Η μεταβολή της αποδοτικότητας των τασιενεργών ουσιών συναρτήσει της πίεσης



Γράφημα 8: Απεικόνιση με γραμμές για την μεταβολή της αποδοτικότητας τασιενεργών ουσιών συναρτήσει της πίεσης

Είναι πρόδηλο ότι από την ατμοσφαιρική πίεση σε εφαρμογή πίεσης θαλάσσιου βάθους 100 bar και στις τέσσερις παρούσες τασιενεργές ουσίες προκλήθηκε μείωση της αποδοτικότητάς τους. Αυτό συνέβη πιθανώς για το λόγο ότι οι ουσίες χαρακτηρίζονται επιφανειοδραστικές, και δοκιμάστηκε η ικανότητά τους να διαλυτοποιήσουν το πετρέλαιο σε συνθήκες βαθιάς θάλασσας, ως απόρροια τα αποτελέσματα δεν προέκυψαν τόσο ενθαρρυντικά όσο στην επιφάνεια της θάλασσας. Παράλληλα, παρατηρείται μια κοινή συμπεριφορά στις αυξομειώσεις της αποδοτικότητας των ουσιών Oiler 60 και Gemtek SC1000, και ομοίως στις ουσίες Marichem και Oil Begone.

Αναλυτικότερα, τα Oiler 60 και Gemtek SC1000 παρουσιάζουν μείωση της αποδοτικότητάς τους από 1 atm σε πίεση 25 bar. Έπειτα, στα 50 bar εμφανίζουν μια ελάχιστη αύξηση, στα 75 bar επέρχεται πάλι μείωση της αποδοτικότητάς τους πιο αισθητά. Καταληκτικά, εμφανίζουν μια μικρή αύξηση και πάλι στα 100 bar. Βέβαια, επισημαίνεται ότι η μείωση της αποδοτικότητας της βιολογικής ουσίας Gemtek SC1000 είναι πιο βίαιη (περίπου 59% πτώση) έναντι του Oiler 60 (περίπου 29% πτώση) από τη δράση αυτών σε ατμοσφαιρική πίεση έως 100 bar.

Από την άλλη, οι ουσίες Marichem και Oil Begone παρουσιάζουν μείωση από συνθήκες 1 atm σε πίεση 50 bar, ύστερα μια απειροελάχιστη αύξηση της αποδοτικότητάς τους στα 75 bar και τελικά πτώση στα 100 bar. Το Oil Begone δείχνει να έχει μεγαλύτερη πτώση της

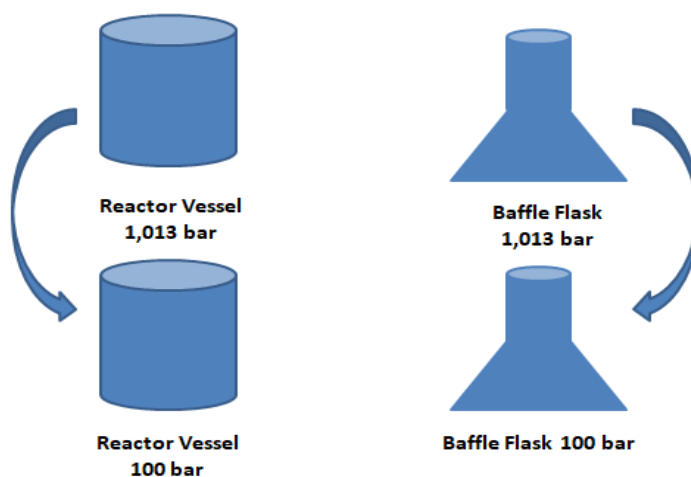
αποδοτικότητάς του (περίπου 66%) έναντι του Marichem (περίπου 29%) από τη δράση τους σε ατμοσφαιρική πίεση έως 100 bar.

Γενικά, πιο ισχυρή διασκορπιστική ουσία σε ατμοσφαιρική πίεση στον αντιδραστήρα προκύπτει το Gemtek SC1000 (30,15% αποδοτικότητα), ενώ στο μεγαλύτερο θαλάσσιο βάθος που μελετήθηκε στα 100 bar είναι το Oiler 60 (20,14% αποδοτικότητα). Το Marichem θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως σταθερό ως προς την αυξομείωση που παρουσιάζει, καθώς είναι η ουσία που παρουσιάζει τη μικρότερη μεταβολή εκ των τεσσάρων και οι τυπικές του αποκλίσεις είναι οι μικρότερες. Επιπλέον, το Oil Begone δίνει τη χαμηλότερη αποδοτικότητα (16,74%) σε ατμοσφαιρική πίεση, καθώς και σε συνθήκες βάθους 100 bar (5,66%).

Στο Γράφημα 7 εκτός των άλλων έχουν σημειωθεί και οι τυπικές αποκλίσεις των αποτελεσμάτων, βάση της τετραπλής επαναληψιμότητας όπως ορίζει το πείραμα, όπου φανερώνουν την αξιοπιστία των πειραματικών αποτελεσμάτων (με μεγαλύτερη τυπική απόκλιση 2,86).

3.5 Προσαρμογή του πρωτοκόλλου της EPA σε συνθήκες υψηλής πίεσης

Σκοπός της προσαρμογής του πρωτόκολλου της Προστασίας του Περιβάλλοντος Αμερικής (EPA), είναι ο υπολογισμός των θεωρητικών τιμών που θα υπήρχαν αν το πείραμα είχε εκτελεστεί σε συνθήκες πίεσης με βάση την εκτέλεση του BFT.



Εικόνα 18: Προσαρμογή του πρωτόκολλου από ατμοσφαιρική πίεση των BFT σε 100 bar των BFT

Η προσαρμογή βασίστηκε στη χρήση ενός γραμμικού μοντέλου, κατά το οποίο υπολογίζεται η θεωρητική τιμή της αποδοτικότητας της κάθε ουσίας υπό πίεση:

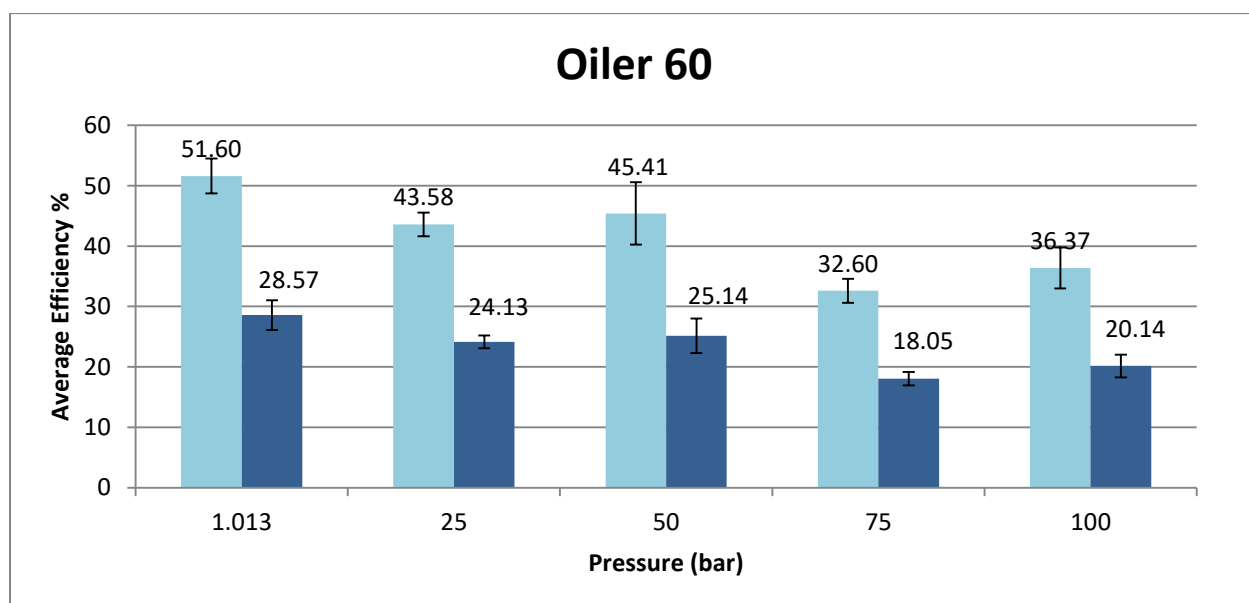
$$Theoretical\ Efficiency_{100\ bar} = \left(\frac{BFT\ Efficiency}{Experimental\ Efficiency_{1\ atm}} \right) * Experimental\ Efficiency_{100\ bar}$$

Όπου:

- *BFT Efficiency* : η αποδοτικότητα της ουσίας που προέκυψε από το BFT σε ατμοσφαιρική πίεση
- *Experimental Efficiency_{1 atm}* : η αποδοτικότητα της ουσίας που προέκυψε από τον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε ατμοσφαιρική πίεση
- *Experimental Efficiency_{100 bar}* : η αποδοτικότητα της ουσίας που προέκυψε από τον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης σε πίεση 100 bar

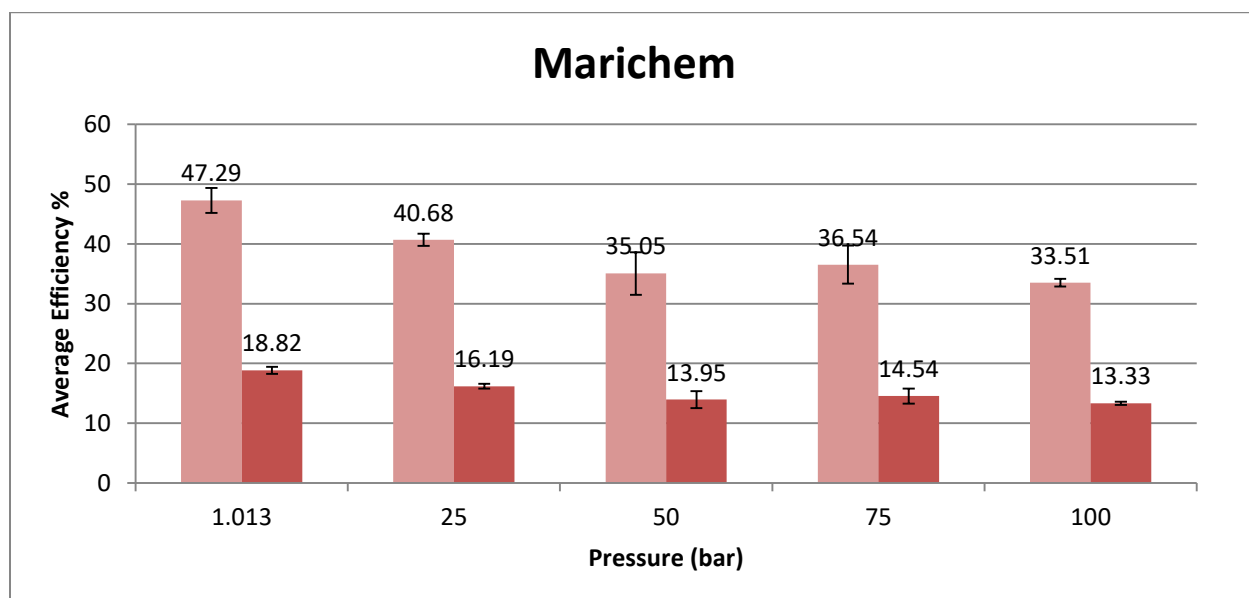
Ο όρος της παρένθεσης μπορεί να χαρακτηριστεί σταθερός για κάθε ουσία για ευχέρεια μαθηματικών πράξεων. Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται οι θεωρητικές τιμές αποδοτικότητας για τις πιέσεις 25,50,75 bar.

Παρατίθενται τα γραφήματα για την κάθε διασκορπιστική ουσία ξεχωριστά:



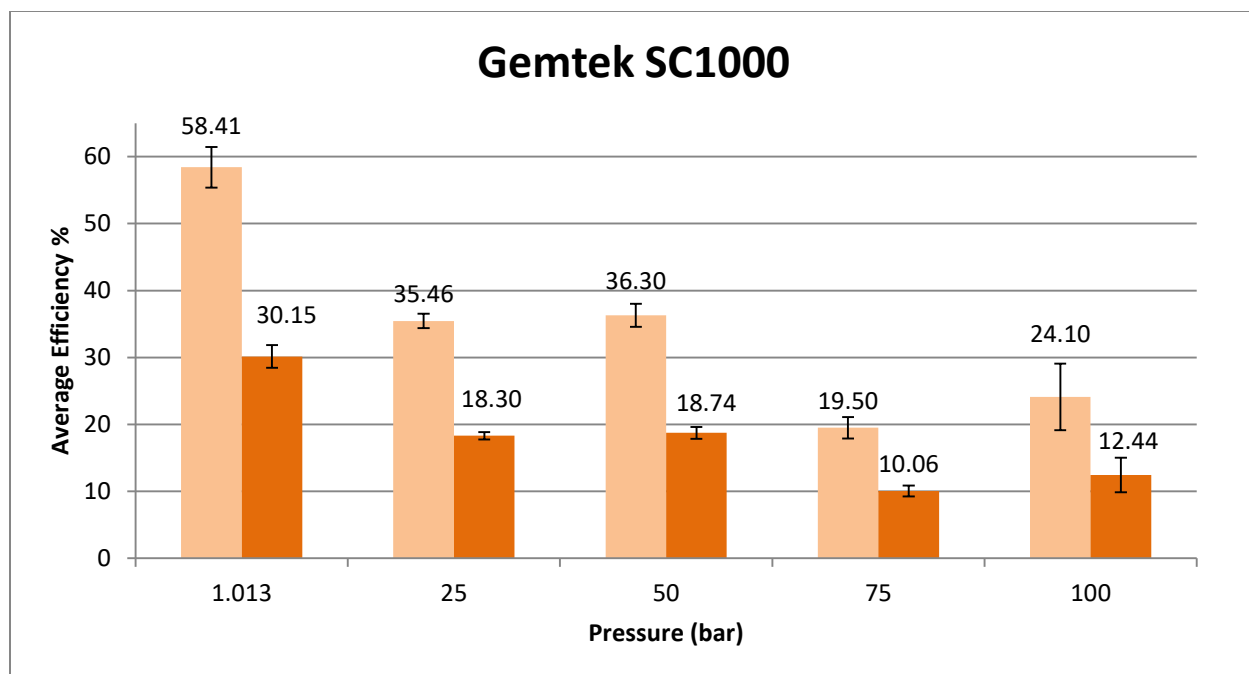
Γράφημα 9 : Θεωρητικές τιμές αποδοτικότητας του Oiler 60 σε πιέσεις 1,013, 25, 50, 75, 100 bar

Στο Γράφημα 9 παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές της αποδοτικότητας της χημικής ουσίας Oiler 60 με βάση τις πειραματικές που προέκυψαν από την υποβολή της ουσίας σε συνθήκες πίεσης στο αντιδραστήρα. Η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ τους στο 44%. Οι τυπικές αποκλίσεις είναι αναλόγου μεγέθους στις θεωρητικές, ομοίως με τις πειραματικές. Τα αποτελέσματα της σε συνθήκες πίεσης είναι καλύτερα εκ των τεσσάρων ουσιών, οπότε θεωρείται ισχυρότερη στη διαλυτοποίηση πετρελαίου σε θαλάσσια βάθη. Παρατηρείται μια μικρή αύξηση της αποδοτικότητας καθώς αυξάνεται η πίεση από 25 σε 50 bar, όμως η γενικότερη εικόνα είναι πως με την αύξηση του βάθους μειώνεται η ικανότητα της ουσίας να διαλύει το πετρέλαιο.



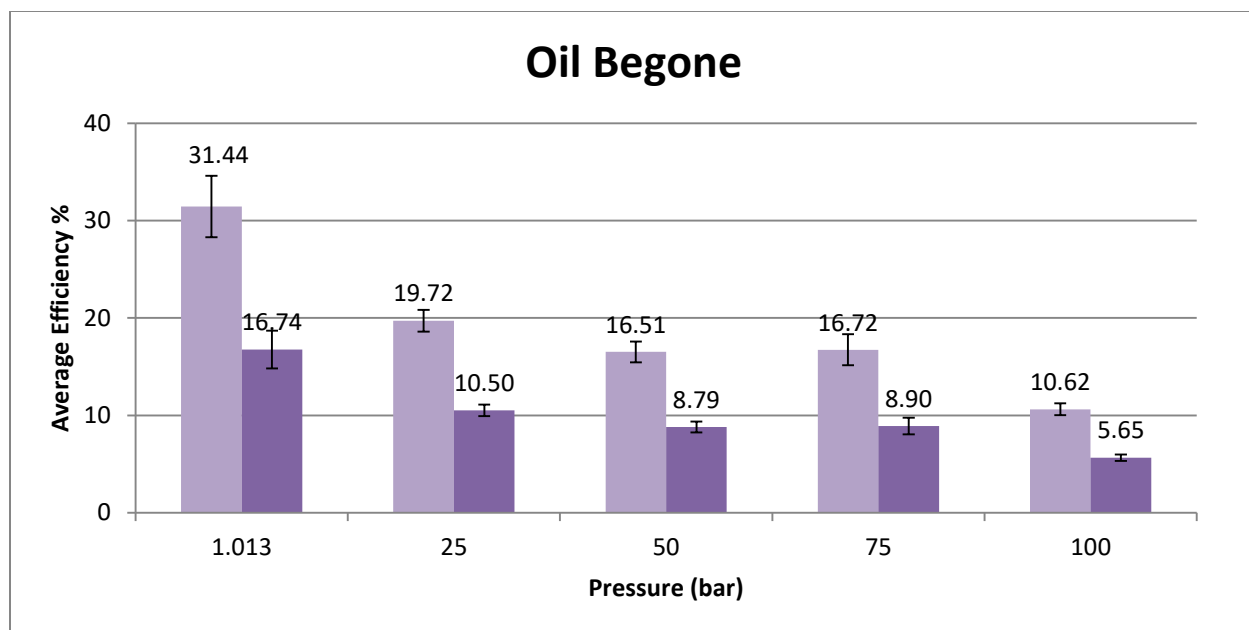
Γράφημα 10 : Θεωρητικές τιμές αποδοτικότητας του Marichem σε πιέσεις 1,013, 25, 50, 75, 100 bar

Η χημική ουσία Marichem χαρακτηρίζεται από μια σταθερότητα, καθώς η απόδοση της ουσίας δεν μειώνεται σημαντικά παράλληλα με την αύξηση του θαλάσσιου βάθους. Με βάση το γραμμικό μοντέλο η ποσοστιαία διαφορά στις θεωρητικές τιμές είναι 29%, όπως και στις πειραματικές. Οι θεωρητικές και οι πειραματικές τιμές φαίνεται να αποκλίνουν μεταξύ τους κατά 60%. Ακόμη, οι τυπικές αποκλίσεις της κάθε μιας πειραματικής μέτρησης είναι αρκετά μικρές, γεγονός που κάνει τα αποτελέσματα που εξήχθησαν πιο αξιόπιστα ως προς την επαναληψιμότητα των μετρήσεων των δειγμάτων του αντιδραστήρα.



Γράφημα 11 : Θεωρητικές τιμές αποδοτικότητας του Gemtek SC1000 σε πιέσεις 1,013, 25, 50, 75, 100 bar

Το διασκορπιστικό βιολογικής προέλευσης Gemtek SC1000, εμφανίζει την υψηλότερη αποδοτικότητα (58,41%) σε ατμοσφαιρική πίεση, αλλά παρατηρείται ραγδαία μείωση στην πορεία. Στην αμέσως επόμενη μεταβολή που είναι τα 25 bar παρατηρείται πτώση κατά 39% με την αποδοτικότητα να καταλήγει σε ποσοστό 35,46% που είναι το θεωρητικό βασισμένο στην εφαρμογή του πρωτοκόλλου. Επίσης, αξιοσημάντη είναι η μεταβολή στις θεωρητικές τιμές από 50 bar (36,30%) στα 75 bar (19,50%), μεταφράζεται σε πτώση 46%. Σε σχέση με τα υπόλοιπα τρία διασκορπιστικά μέσα το Gemtek SC1000 εμφανίζει τις μεγαλύτερες πτώσεις της αποδοτικότητάς του όσο αυξάνεται η πίεση.



Γράφημα 12 : Θεωρητικές τιμές αποδοτικότητας του Oil Begone σε πιέσεις 1,013, 25, 50, 75, 100 bar

Η τασιενεργή ουσία Oil Begone, βιολογικής προέλευσης, είναι εκείνη με τη χαμηλότερη αποδοτικότητα εκ των τεσσάρων ουσιών. Σε ατμοσφαιρική πίεση τα θεωρητικά από τα πειραματικά αποτελέσματα διαφέρουν κατά 46%. Επιπρόσθετα, σημειώνεται πτώση 37% στη θεωρητική τιμή μεταβαίνοντας σε πίεση 25 bar, βάση του πρωτοκόλλου. Σε πιέσεις 50 και 75 bar φαίνεται μια σταθεροποίηση της αποδοτικότητας, και καταληκτικά μειώνεται σε ποσοστό αρκετά μικρό 5,65% πειραματικά και 10,62% θεωρητικά αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε με απώτερο στόχο τον προσδιορισμό της αποδοτικότητας των τασιενεργών ουσιών Oiler 60, Marichem, Oil Begone, Gemtek SC1000, να διαλυτοποιούν το πετρέλαιο σε συνθήκες θαλάσσιου βάθους. Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της αποδοτικότητάς τους σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και επιπλέον 25, 50, 75, 100 bar. Οι διασκορπιστές διαλυτοποιούν καλύτερα το πετρέλαιο σε 1 atm, γιατί έχουν σχεδιαστεί για περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης, όπως επαληθεύτηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το BFT σε ατμοσφαιρική πίεση, οι διασκορπιστικές ουσίες κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες με βάση την αποδοτικότητά τους. Υψηλής απόδοσης είναι εκείνα των οποίων η αποδοτικότητα προκύπτει άνω του 80%, ακολουθούν εκείνα μέτριας απόδοσης 30% έως 80%, και τέλος της χαμηλής αποδοτικότητας κάτω του 30%. Ένα συμπέρασμα είναι πως βάση των αποτελεσμάτων του BFT σε ατμοσφαιρική πίεση και οι τέσσερις τασιενεργές ουσίες χαρακτηρίζονται μέτριας αποδοτικότητας, καθώς η αποδοτικότητά τους κυμαίνεται μεταξύ του εύρους 30%-80%. Με άλλα λόγια το Gemtek SC1000 εμφανίζει 58,41%, το Oiler 60 έχει 51,60%, το Marichem με 47,29%, και το Oil Begone 31,44%.

Να σημειωθεί ότι το Oiler 60 προέκυψε πιο αποδοτική ουσία στη διαλυτοποίηση του πετρελαίου από το Marichem, οι οποίες είναι χημικές. Αντίστοιχα, στην κατηγορία των βιολογικής προέλευσης ουσιών που μελετήθηκαν το Gemtek SC1000 ανακηρύχθηκε ικανότερο στη διαλυτοποίηση πετρελαίου έναντι του Oil Begone. Το Gemtek SC1000 εν τέλει προέκυψε ικανότερο εκ των τεσσάρων με αποδοτικότητα 58,41%, ενώ το Oil Begone εμφάνισε τη χαμηλότερη αποδοτικότητα 31,44%. Είναι εφικτό βιολογικά προϊόντα όπως το Gemtek SC1000 που μελετήθηκε να αντικαταστήσουν χημικής φύσεως διασκορπιστικά μέσα στη διαλυτοποίηση πετρελαιοειδών.

Ακόμη, συμπερασματικά προέκυψε πως οι θεωρητικές με τις πειραματικές τιμές του Oiler 60 ήταν εκείνες που έδειξαν τη μικρότερη απόκλιση μεταξύ τους με μέσο όρο 44%. Οι αποκλίσεις των θεωρητικών με των πειραματικών τιμών του Gemtek SC1000 διαφέρουν κατά μέσο όρο 48% , του Oil Begone κατά 46% και του Marichem κατά 60%.

Ουσιαστικά, οι μεταβολές των αποδόσεων των εν λόγω ουσιών για τα αποτελέσματα του αντιδραστήρα κυμαίνονται σε εύρος 29%-66%, από ατμοσφαιρική πίεση σε πίεση 100 bar. Πιο συγκεκριμένα, τη μικρότερη μεταβολή σε πίεση παρουσίασαν τα χημικά σε ποσοστό 29%. Αντιθέτως τη μεγαλύτερη μεταβολή παρουσίασε το Oil Begone, 66%.

Δεν παρατηρείται κάποια γραμμική σχέση εξάρτησης της αποδοτικότητας με την πίεση. Όμως, καίριο ρόλο διαδραμάτισε η πίεση στην μεταβολή της αποδοτικότητας των τασιενεργών ουσιών που εξετάστηκαν. Κάποιες ουσίες εμφάνισαν παρόμοια συμπεριφορά στη μεταβολή της πίεσης. Δεν είναι εμφανής κάποια σχέση που να συνδέει την αποδοτικότητα με την πίεση, δεδομένου ότι η πειραματική διάταξη δεν προσεγγίζει ικανοποιητικά τη γεωμετρία του BFT flask.

4.2 Αστάθμητοι παράγοντες

Έγινε λόγος για την προσπάθεια προσέγγισης των συνθηκών του πεδίου χάριν στον αντιδραστήρα. Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα, σημαντικές ήταν οι αποκλίσεις μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών που εξήχθησαν από τον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Αυτό συνέβη, διότι δεν επετεύχθη η παροχή ακριβώς ίδιας μηχανικής ενέργειας στο σύστημα του αντιδραστήρα όπως αυτή που έχουν οι φλάσκες κατά την ανάδευσή τους. Η προσθήκη του αποσπώμενου εξαρτήματος απλώς βελτίωσε την ανάδευση εντός του δοχείου του αντιδραστήρα, αλλά δεν επαρκούσε, για να πλησιαστούν οι ίδιες συνθήκες θαλάσσιου κυματισμού.

Επίσης, παράγοντας που επηρεάζει το πείραμα στην εκτέλεσή του είναι ο έλεγχος της θερμοκρασίας. Στο πεδίο σε συνθήκες βαθιάς θάλασσας η θερμοκρασία διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Σε περίπτωση υποθαλάσσιου ατυχήματος γεώτρησης ο υδροφορέας τροφοδοτείται συνεχώς και αδιαλείπτως με πετρέλαιο, το οποίο εξέρχεται σε θερμοκρασία 100⁰ C κι έπειτα ψύχεται, επειδή έρχεται σε επαφή με το νερό. Η πίεση της εκροής πετρελαίου σε συνδυασμό με την απότομη μείωση της θερμοκρασίας ενδεχομένως επηρεάζουν την αποδοτικότητα των διασκορπιστικών ουσιών που εφαρμόζονται στην πηγή του ατυχήματος.

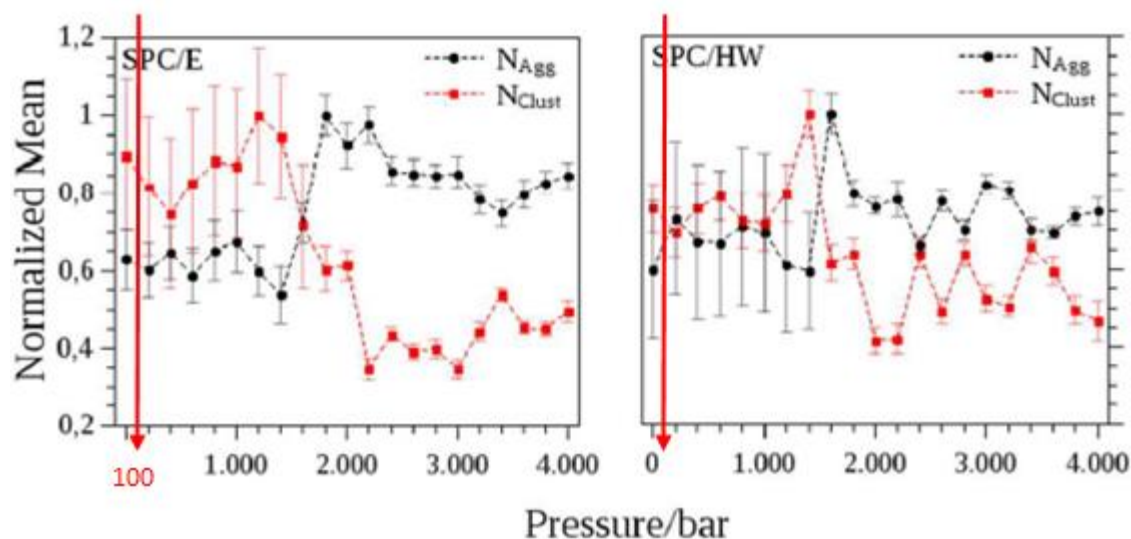
Σε περίπτωση ατυχήματος από δεξαμενόπλοια, όπου το πετρέλαιο ρέει προς το βάθος της θάλασσας έχουν πραγματοποιηθεί χρήσεις διασκορπιστικών ουσιών σε θαλάσσια βάθη, επομένως υπό πίεση. Στα πλαίσια εκπόνησης του πειράματος δεν κατέστη δυνατόν, καθώς δεν υπήρχε δυνατότητα να εμβολιάσουμε το ήδη υπάρχον πετρέλαιο στο συνθετικό αλατόνερο εντός του δοχείου με τη χρήση κάποιας διασκορπιστικής ουσίας. Η προσθήκη του διασκορπιστικού έγινε προτού τεθεί σε λειτουργία ο αντιδραστήρας και δεν λαμβάνεται υπόψιν η φυσική διασπορά του πετρελαίου υπό πίεση.

4.3 Η επίδραση της πίεσης στη δομή του μικκυλίου

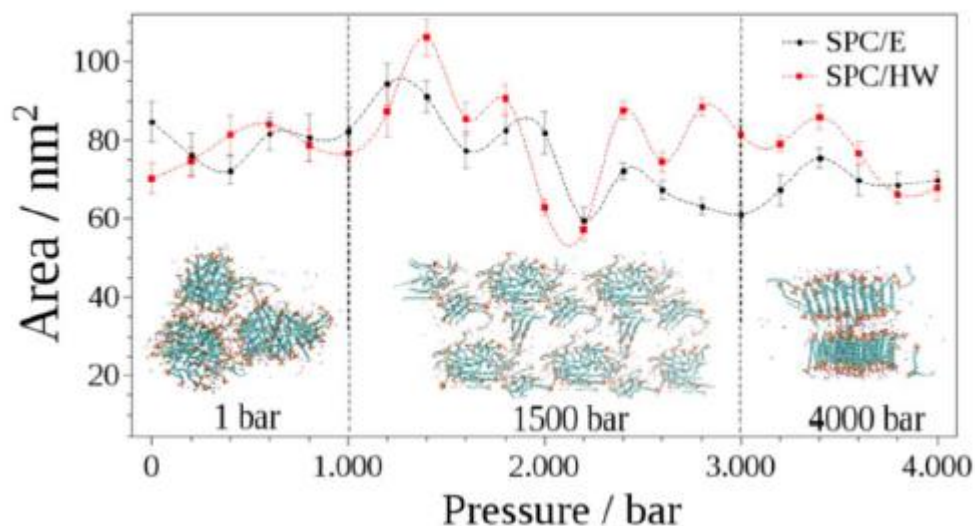
Από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που περιγράφουν τη μικκυλίωση, είναι η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (CMC) που αποτελεί πτυχή της συμπεριφοράς των επιφανειοδραστικών ουσιών. Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης νοείται η ελάχιστη συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ουσίας που απαιτείται για το σχηματισμό μικκυλίου. Ρόλο επίσης θα διαδραματίσει ο αριθμός συσσωμάτωσης, που είναι ο μέσος αριθμός των τασιενερών μορίων στη μικκυλιακή μονάδα. Η υψηλή πίεση εμποδίζει την υδρόφοβη αλληλεπίδραση και κάτω από αυτές τις συνθήκες, παράγονται και άλλες δομές αντί για μικκύλια. Αποτελέσματα με πειραματικές τεχνικές (αγωγιμότητα, σκέδαση φωτός, δυναμικός φθορισμός ανιχνευτής και μικροσκοπική σκέδαση νετρονίων) δείχνουν ότι τα μικκύλια σχηματίζονται σε ένα υδατικό διάλυμα επιφανειοδραστικών σε 1 bar όταν το δωδεκυλοθειϊκό νάτριο (SDS) φτάνει την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (CMC). Αύξηση της πίεσης συνεπάγεται ότι ο αριθμός συσσωμάτωσης μειώνεται και, γύρω στο 1 kbar, τα μικκύλια αποσυναρμολογούνται. Σε υψηλότερη πίεση εμφανίζεται μια «επανεκδοση» της μικκυλιακής φάσης με μεγαλύτερους αριθμούς συσσωμάτωσης. Είναι ευρέως αποδεκτό ότι η υδρόφοβη αλληλεπίδραση είναι η κινητήρια δύναμη για τη συναρμολόγηση των μικκυλίων, αλλά πρέπει να γνωρίζουμε ότι σε πιέσεις πάνω από 1 kbar το πλέγμα των δεσμών υδρογόνου αποδυναμώνει, ή ακόμη και εξαλείφει, τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις.

Για τις διαρθρωτικές αλλαγές των μικκυλίων σε διαφορετικές πιέσεις, σύμφωνα με τον μέσο αριθμό ομάδων (Nclust) και τον μέσο αριθμό συσσωμάτωσης (Nagg) για ένα εύρος πίεσης μεταξύ 1bar και 4 kbar σε ένα σύστημα 70 SDS μονομερών μελετήθηκε μια έκδοση με διαλύτη SPC / E νερό και SPC / HW βαρύ νερό (Γράφημα 13).

Στο σύστημα SPC/E παρατηρείται ότι στο νερό, ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης Nagg (μαύρες γραμμές) άρχισε να μειώνεται περίπου στο 1 kbar και έφθασε στο ελάχιστο στα 1400 bar περίπου. Σε αυτό το σημείο, παρατηρήθηκε απότομη αύξηση, φθάνοντας σε μεγάλο βαθμό αριθμού συσσωμάτωσης. Κατά συνέπεια, ο αριθμός των ομάδων Nclust ακολούθησε την αντίθετη τάση (κόκκινες γραμμές), κοντά στα 1200 bar Nclust εμφανίζει τη μέγιστη τιμή, αρχίζοντας να μειώνεται μέχρι τα 2200 bar. Σε βαρύ νερό, φαίνεται να έχει την ίδια τάση με το νερό, στην SPE / HW καθιστά δυσκολότερη την αποσυναρμολόγηση του μικκυλίου και το σχηματισμό μικρότερων συσσωματωμάτων. Συμβαίνει μερική αποσυναρμολόγηση περίπου στο 1 kbar, με το σχηματισμό μεγαλύτερου αριθμού μικκυλίων μικρότερου μεγέθους (μαύρη γραμμή) και, σε μεγαλύτερη πίεση (4kbar), μείωση του αριθμού των μικκυλίων (κόκκινη γραμμή) που συνοδεύεται από αύξηση του μεγέθους (μαύρη γραμμή).



Γράφημα 13: Μεταβολές στα N_{agg} και N_{clust} σε διαφορετικές πιέσεις σε ένα σύστημα 70 SDS μονομερών



Γράφημα 14: Έκθετη περιοχή 200 SDS μονομερών σε νερό (μαύρη γραμμή) και βαρύ νερό (κόκκινη γραμμή) σε διαφορετική πίεση. Οι εικόνες του από την προσομοίωση. Σημεία και γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν τη μέση και την τυπική απόκλιση, αντίστοιχα.

Στο κάτω μέρος της μορφής φαίνονται εικόνες που δείχνουν τη συμπεριφορά της συσσωμάτωσης SDS σε τρεις διαφορετικές πιέσεις: σε 1bar, στα 1500 bar, μερικώς αποσυναρμολογημένα συσσωματώματα και στα 4000 bar, δομική δομή. Είναι γνωστό ότι σε 1 bar αμφίφιλες επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως SDS, που έχουν καλά καθορισμένη πολική κεφαλή και υδρόφοβες ουρές, τείνουν να σχηματίζουν σφαιρικά μικκύλια, το πολικό κεφάλι αλληλεπιδρώντας με τα αντίθετα ιόντα και υδρόφοβες ουρές προσανατολισμένες προς το

κέντρο, σχηματίζουν μικκύλια. Όταν η πίεση αυξήθηκε στα 1500 bar, το νερό άρχισε να χάνει την τετραεδρική δομή, αποδυναμώνεται η υδρόφοβη αλληλεπίδραση. Ο εσωτερικός μικκυλιακός πυρήνας ήταν έτσι τουλάχιστον μερικώς εκτεθειμένος του διαλύτη, προκαλώντας αποσυναρμολόγηση των μικκυλίων. Με ένα ακόμα αύξηση της πίεσης (4000 bar), παρατηρήθηκαν μεγάλες δομές ερμηνεύτηκαν ως μικκύλια με μεγαλύτερες διαστάσεις από αυτές που παρατηρήθηκαν στο 1bar.

Τα μικκύλια SDS στο το νερό αποσυναρμολογήθηκαν όταν η πίεση αυξήθηκε έως 1 kbar. Οι αλλαγές σε υψηλή πίεση εξηγούνται από την εξέταση των αλλαγών στο νερό υπό πίεση από μια κυρίως εξαγωνική δομή, χαμηλής πυκνότητας (LD) έως κυρίως μιας τετραεδρικής δομής υψηλής πυκνότητας (HD). Αυτές οι δομικές μεταβολές καταλήγουν σε μια διαδικασία σταδιακής αναστολής της υδρόφοβης φάσης όταν η πίεση αυξάνεται. Τα μικκύλια σχηματίζονται σε SDS σε κανονική πίεση λόγω της συσχέτισης της μη πολικής ουράς, εκθέτοντας την πολική κεφαλή στο διαλύτη που εξουδετερώνεται από τα αντισταθμιστικά ιόντα. Περίπου στο 1 kbar, η υδρόφοβη αλληλεπίδραση ήταν ασθενέστερη, επιτρέποντας την έκθεση των μη πολικών ουρών. Με μια περαιτέρω αύξηση της πίεσης, το σύστημα συμπίεστηκε. Μη πολικές ουρές μπορούν να συσχετιστούν με αδύναμη έλξη, εκθέτοντας την επιφάνεια τους στη διαλυμένη ουσία χωρίς περιορισμούς. (Grigera, J.Raul, et. al, 2015)

4.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Συνοψίζοντας, μελλοντικά για τη βελτιστοποίηση του πειράματος προτείνεται αρχικά ο εμβολιασμός (με την διασκορπιστική ουσία) του δείγματος εντός του δοχείου να γίνεται ενώ το σύστημα βρίσκεται ήδη υπό συνθήκες πίεσης. Αυτό απαιτεί η ουσία να εισέρχεται με μεγαλύτερη πίεση απ' ότι η πίεση που επικρατεί στον αντιδραστήρα. Απόρροια αυτού είναι το πείραμα να πλησιάσει τις πραγματικές συνθήκες όπως θα αντιμετωπιζόταν η ρύπανση στο θαλάσσιο περιβάλλον. Συνακόλουθα, για την καλύτερη προσέγγιση συνθηκών του πεδίου θα βοηθούσε η καλύτερη γεωμετρική διάταξη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με προπέλες του baffle αποσπώμενου εξαρτήματος. Αναλυτικότερα, να συνέβαινε μια δεξιόστροφη και μια αριστερόστροφη περιστροφή από τις σειρές των προπελών ώστε να διαλύονται οι δύνες που δημιουργούνται κατά την ανάμειξη στο εσωτερικό του δοχείου. Θα βοηθούσε, επίσης η χρήση γυάλινου δοχείου ή μικροσκοπικής κάμερας, ώστε να είναι εφικτή η παρακολούθηση κατά την ανάδευση. Τέλος, όσον αφορά την επίδραση της πίεσης στα μικκύλια, είναι πιθανό να επαναληφθούν τα πειράματα αρχικά μόνο με πετρέλαιο, νερό και διασκορπιστική ουσία, στη συνέχεια προσθέτοντας τον παράγοντα της αλατότητας και έπειτα εφαρμόζοντας πίεση στο

σύστημα. Ταυτόχρονα, να γίνουν δοκιμές σε διαφορετικές πιέσεις, διαφορετικές δοσολογίες αλατιού, και εύρος στροφών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος: "Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου", ΕΜΠ, Αθήνα 2011

Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος – Λαρούς – Μπριτάννικα , Αθήνα 1992

<http://www.seos-project.eu/modules/marinepollution/marinepollution-c02-s13-p01.gr.html>

Hyne, Norman J.: Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling, and Production, PennWell Corporation 2001

Speight, J.G. (2008). Synthetic Fuels Handbook. Properties, Process and Performance. New York: McGraw Hill.

Speight, J.G. (2014). The Chemistry and Technology of Petroleum. Boca Raton, Fl: CRC Press, Taylor & Francis Group.

On Scene Coordinator Report on Deepwater Horizon Oil Spill (PDF) (Report). September 2011. Retrieved 22 February 2013.

Weber, Harry R. (19 September 2010). "Blown-out BP well finally killed at bottom of Gulf". Boston Globe. Associated Press. Retrieved 26 February 2011

"Rocky Kistner: The Macondo Monkey on BP's Back". Huffington Post. 30 September 2011. Retrieved 1 June 2012

Jamail, Dahr (4 March 2012). "BP settles while Macondo 'seeps'". Al Jazeera. Retrieved 1 June 2012.

The Use of surface and Subsea Dispersants During the BP Deepwater Horizon Oil Spill. Draft (PDF) (Report). National Commission on the BP Deepwater Horizon Oil Spill and Offshore Drilling. 6 October 2010. Retrieved 17 February 2013

National Research Council (NRC). Chapter 4: Behavior and fate of oil, in 'Oil in the sea III: Inputs, Fates and Effects', The National Academic Press, Washington, DC., 2003

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

Howarth, R. W. and R. Marino. 1991. Oil and water-- a bad mix. Pages 40-53 in: Science Year. World Book Encyclopedia, Chicago.

Atlas, R. M. & Hazen, T. C. (2011). Oil biodegradation and bioremediation: a tale of the two worst spills in US history. *Environmental Science & Technology*, 45(16), 6709-6715

Singh A, Van Hanne JD, Ward OP (2007) Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. *Biotechnol Adv* 25: 99-121.

Desai JD, Banat IM (1997) Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiol Mol Biol Rev* 61: 47- 64

"Treating oil spills with chemical dispersants: Is the cure worse than the ailment?". Retrieved 7 April 2014.

"Dispersants". Center for Biological Diversity. Retrieved 6 April 2014

Antoniou Eleftheria, Nikolopoulou Maria, Daskalakis Marios, Pasadakis Nikos, Kalogerakis Nikos, "Emulating deep-sea hydrocarbon releases in a high-pressure bioreactor: challenges and innovations", 2017)

Cameotra, S. S. and P. Singh (2008). "Bioremediation of oil sludge using crude biosurfactants." *International Biodeterioration & Biodegradation* **62**(3): 274-280.

Cunha, C. D., M. do Rosário, A. S. Rosado and S. G. F. Leite (2004). "Serratia sp. SVGG16: a promising biosurfactant producer isolated from tropical soil during growth with ethanol-blended gasoline." *Process Biochemistry* **39**(12): 2277-2282.

Das, K. and A. K. Mukherjee (2007). "Crude petroleum-oil biodegradation efficiency of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from a petroleum-oil contaminated soil from North-East India." *Bioresource Technology* **98**(7): 1339-1345.

Fernandes, P. L., E. M. Rodrigues, F. R. Paiva, B. A. L. Ayupe, M. J. McInerney and M. R. Tótola (2016). "Biosurfactant, solvents and polymer production by *Bacillus subtilis* RI4914 and their application for enhanced oil recovery." *Fuel* **180**: 551-557.

Law, R. J. and C. F. Moffat (2011). Chapter 36 - The Braer Oil Spill, 1993. *Oil Spill Science and Technology*. M. Fingas. Boston, Gulf Professional Publishing: 1119-1126.

Makkar, R. S. and K. J. Rockne (2009). "Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**(10): 2280-2292.

Mohan, P. K., G. Nakhla and E. K. Yanful (2006). "Biokinetics of biodegradation of surfactants under aerobic, anoxic and anaerobic conditions." *Water Research* **40**(3): 533-540.

Prince, R. C. (2014). Crude Oil Releases to the Environment: Natural Fate and Remediation Options☆. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier.

Prince, R. C. and J. R. Clark (2004). Chapter 18 Bioremediation of marine oil spills. Studies in Surface Science and Catalysis. R. Vazquez-Duhalt and R. Quintero-Ramirez, Elsevier. **151**: 495-512.

Souza, E. C., T. C. Vessoni-Penna and R. P. de Souza Oliveira (2014). "Biosurfactant-enhanced hydrocarbon bioremediation: An overview." International Biodeterioration & Biodegradation **89**: 88-94.

Speight, J. G. and N. S. El-Gendy (2018). Chapter 11 - Bioremediation of Marine Oil Spills. Introduction to Petroleum Biotechnology. J. G. Speight and N. S. El-Gendy. Boston, Gulf Professional Publishing: 419-470.

Suflita, J. M., I. A. Davidova, L. M. Gieg, M. Nanny and R. C. Prince (2004). Chapter 10 Anaerobic hydrocarbon biodegradation and the prospects for microbial enhanced energy production. Studies in Surface Science and Catalysis. R. Vazquez-Duhalt and R. Quintero-Ramirez, Elsevier. **151**: 283-305.

Sührling, R., A. Smith, H. Emerson, D. Doran, P. Mellor, M. F. Kirby and B. Christie (2018). "Qualification of oil-spill treatment products – Adopting the Baffled Flask Test for testing of dispersant efficacy in the UK." Marine Pollution Bulletin **129**(2): 609-614.

Venosa, A. D., D. W. King and G. A. Sorial (2002). "The Baffled Flask Test for Dispersant Effectiveness: A Round Robin Evaluation of Reproducibility and Repeatability." Spill Science & Technology Bulletin **7**(5): 299-308.

Yin, H., J. Qiang, Y. Jia, J. Ye, H. Peng, H. Qin, N. Zhang and B. He (2009). "Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil-containing wastewater." Process Biochemistry **44**(3): 302-308.

Grigera, J.Raul; CEQUINOR, Espinoza Silva, Ricardo; CEQUINOR, "Micelle Stability in Water Under Pressure and Temperature; Have both a common mechanism?" , 2015)