

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πειραματικός σχεδιασμός, τρόποι
λειτουργίας και δειγματοληψίας σε
αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.

Kanaki Evangelia

Χανιά, Οκτώβριος 2019

Εξεταστική επιτροπή

Καθ. Καλογεράκης Νικόλαος (Επιβλέπων)

Δρ. Αντωνίου Ελευθερία

Δρ. Γοντικάκη Ευαγγελία

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης».

Ευχαριστίες

Από μέρους μου θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή,

Καθ. Καλογεράκη Νικόλαο (Επιβλέπων)

Δρ. Αντωνίου Ελευθερία

Δρ. Γοντικάκη Ευαγγελία

Το εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τους συναδέλφους-συμφοιτητές για τη πολύτιμη βοήθειά τους.

Την οικογένειά μου για τη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Το πετρέλαιο είναι κυρίως μίγμα άκυκλων και κυκλικών υδρογονανθράκων, αρκετών αρωματικών ενώσεων (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, ναφθαλένιο), καθώς και αρκετά καρκινογόνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, PAH_s. Η ρύπανση από πετρέλαιο και τα προϊόντα διάλυσης είναι ιδιαίτερα σημαντικά στις θάλασσες και στους ωκεανούς. Λόγω της έκπλυσης και μεταφοράς πετρελαιοειδών, όλοι οι υδάτινοι πόροι δέχονται αρκετές ποσότητες αργού και διυλισμένου πετρελαίου από διαρροές και απόβλητα εγκαταστάσεων διύλισης, επεξεργασίας και διανομής πετρελαιοειδών. Καθώς, λοιπόν, οι ανθρώπινες παράκτιες δραστηριότητες αυξάνονται και επιφέρουν σε μεγάλο βαθμό δυσμενή επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη για εφαρμογή αυστηρότερων και άμεσων μέτρων προστασίας του και θέσπιση ενός διεθνούς πλαισίου διαφύλαξης της ποιότητάς του.

Έναυσμα της ερευνητικής εργασίας, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ναυτικά ατυχήματα πετρελαιοφόρων τη τελευταία 20ετία σε παγκόσμια κλίμακα, η έκρηξη στη πλατφόρμα εξόρυξης πετρελαίου Deepwater Horizon της εταιρίας BP, τον Απρίλιο του 2010, στο κόλπο του Μεξικό, εκχύνοντας στη θάλασσα πάνω από 4 εκατομμύρια πετρελαίου και επιφέροντας το θάνατο 11 εργαζομένων τη στιγμή της έκρηξης. Στόχος της παρούσας ερευνητικής εργασίας, λοιπόν, είναι η μελέτη συμπεριφοράς πετρελαίου ως προς τη διάλυση στο θαλάσσιο περιβάλλον, τόσο υπό ατμοσφαιρική πίεση, όσο και υπό πίεση έως 100bars. Αρχικά, διεξήχθησαν πειραματικές δοκιμές με τη χρήση των incubator chambers, ώστε να γίνει αναπαράσταση διαρροής πετρελαίου και να σχολιαστεί η φυσική διαλυτότητα του πετρελαίου. Στη συνέχεια, με τη μέθοδο Baffle Flask Test, προσδιορίστηκε η μέγιστη ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης. Τέλος, διεξήχθη πείραμα βιοαποδόμησης στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης, με προσθήκη μικροοργανισμών, θρεπτικών συστατικών και διασκορπιστικής ουσίας Corexit9500A υπό πίεση 100bars.

Abstract

The oil is primarily a mixture of acyclic and cyclic hydrocarbons, several aromatic compounds (benzene, toluene, xylenes, naphthalene) as well as several carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs. Marine pollution from oil and distillation products is particularly important. All water resources receive sufficient quantities of crude oil due to accidental or natural leakages of oil as well as wastes from the processing and distribution of petroleum products. So as human offshore activities are increasing having highly detrimental effects on the marine environment, it is imperative to tighten and immediate protection measures establishing an international framework to preserve its quality.

The spark of this research work is the explosion at the Deepwater Horizon oil platform, of BP Company, in April 2010, in the Gulf of Mexico, one of the most important naval tanker accidents of the past 20 years worldwide. Over four million oil barrels were released in the sea, resulting in the death of 11 workers at the moment of the explosion. The aim of the present study is the oil dissolution in the marine environment, both under high (up to 100 bars) and atmospheric pressure. Initially, experimental tests were performed using incubator chambers to represent the oil leakage and to comment on the natural solubility of oil. Then, using the Baffle Flask Test method, the maximum amount of dissolved oil at atmospheric pressure as a function of stirring time, was determined. Finally, biodegradation experiment was performed using the high pressure reactor, with the addition of sea microbes, nutrients and dispersant Corexit9500A, at 100bars pressure.

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Σύσταση πετρελαίου	10
Διάγραμμα 2 Αιτίες διαρροής πετρελαίου στη θάλασσα	26
Διάγραμμα 3 Συγκέντρωση διαλύματος θαλασσινού νερού-πετρελαίου με τη χρήση 1 incubator chamber, υπό πίεση 1bar	53
Διάγραμμα 4 Ποσότητα διαλυτοποιημένου πετρελαίου στο chamber 2, με διαφορά πίεσης 5bars και 10bars	55
Διάγραμμα 5 Αρχική και τελική ποσότητα πετρελαίου με χρήση 3 incubator chambers, με διαφορά πίεσης 10bars	56
Διάγραμμα 6 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου στο τρίτο incubator chamber, έπειτα από αναπαράσταση δημιουργίας πλουμίου με διαφορά πίεσης στα 40bars .	57
Διάγραμμα 7 Σύγκριση συγκεντρώσεων διαλυμένου πετρελαίου που προέκυψαν στη περίπτωση όπου το chamber 3 είναι άδειο και στη περίπτωση που υπάρχει ήδη υπό πίεση θαλασσινό νερό(UV-VIS)	59
Διάγραμμα 8 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου συναρτήσει του χρόνου ανακίνησης, υπό πίεση 1bar.....	62
Διάγραμμα 9 Φυσική διάλυση πετρελαίου υπό πίεση 1bar και 100bars σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.....	63
Διάγραμμα 10 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη διασκορπιστικής ουσίας Corexit9500A, συναρτήσει της πίεσης.....	64
Διάγραμμα 11 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου ανά τριήμερη δειγματοληψία, έπειτα από πειραματική διαδικασία με προσθήκη θρεπτικών συστατικών	65
Διάγραμμα 12 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου ανά τριήμερη δειγματοληψία, έπειτα από πειραματική διαδικασία βιοπασδόμησης με προσθήκη μικροοργανισμών, θρεπτικών συστατικών, Corexit9500A.....	66

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1 Χάρτης περιοχών άντλησης πετρελαίου (Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com)	14
Εικόνα 2 Διάφοροι τύποι πλατφόρμων εξόρυξης (Insulated concrete forum Cyprus, https://icfsolutions-cyprus.com)	15
Εικόνα 3 Πλωτή φορητήγίδα Drilling barge (Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com).....	17
Εικόνα 4 Πλατφόρμα Jack up (Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com).....	17
Εικόνα 5 Συμβατή εξέδρα Compliant tower (Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com).....	18
Εικόνα 6 Ημιβυθιζόμενη εξέδρα εξόρυξης (Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com).....	19
Εικόνα 7 Επιπλέουσα εξέδρα (Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com).....	20
Εικόνα 8 Συμπεριφορά πετρελαίου στη θάλασσα έπειτα από διαρροή (Καλογεράκης Ν. ,2013)	21
Εικόνα 9 Εξάπλωση πετρελαίου-Εμφάνιση 'φίλμ' (BP, https://www.bp.com)	22
Εικόνα 10 Σχηματισμός γαλακτώματος πετρελαίου, ατύχημα Deep Horizon (Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com)	23

Εικόνα 11 Περιοχές σημαντικών ναυτικών ατυχημάτων πετρελαιοφόρων παγκοσμίως (Σμαραγδή,2008)	27
Εικόνα 12 Πετρελαιοφόρο ExxonValdez (ITOPF, https://www.itopf.org)	28
Εικόνα 13 Εξάπλωση πετρελαίου, ατύχημα ExxonValdez (ITOPF, https://www.itopf.org)	29
Εικόνα 14 Καθαρισμός ακτών χειρονακτικά, ατύχημα ExxonValdez ((ITOPF, https://www.itopf.org)	29
Εικόνα 15 Έκρηξη και καταβύθιση εξέδρας Deep Water Horizon ((ITOPF, https://www.itopf.org)	30
Εικόνα 16 Καύση πετρελαιοκηλίδας Deep Water Horizon (BP, https://www.bp.com)	31
Εικόνα 17 Βραχίονες (ITOPF, https://www.itopf.org)	32
Εικόνα 18 Ξαφριστής-skimmer (ITOPF, https://www.itopf.org)	33
Εικόνα 19 Φράγμα τύπου φράκτη (αριστερά), φράγμα τύπου κουρτίνας (δεξιά) (Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com)	34
Εικόνα 20 Ψεκασμός διασκορπιστικών ουσιών από αεροπλανοφόρο ((Exxonmobil, https://corporate.exxonmobil.com)	34
Εικόνα 21 Καύση πετρελαιοκηλίδας (ITOPF, https://www.itopf.org)	35
Εικόνα 22 Καθαρισμός ακτογραμμής (ITOPF, https://www.itopf.org)	36
Εικόνα 23 Απόβλητα ρυπασμένου πετρελαίου (National Oceanic and Atmospheric Association(NOAA), https://www.noaa.gov)	36
Εικόνα 24 Χοάνη εκχύλισης εντός εργαστηρίου	39
Εικόνα 25 Απεικόνιση rotary evaporator	40
Εικόνα 26 Συνδεσμολογία incubator chamber με μπουκάλια αερίου αζώτου, εντός εργαστηρίου	42
Εικόνα 27 Συνδεσμολογία incubator chamber υπό πίεση, εντός εργαστηρίου	43
Εικόνα 28 Baffle Flask	46
Εικόνα 29 Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης αντός εργαστηρίου	49
Εικόνα 30 Αποσπώμενο εξάρτημα κυλίνδρου αντιδραστήρα (αριστερά), φιάλη αζώτου συνδεδεμένη με το μηχάνημα ρύθμισης παροχής πίεσης (δεξιά).	49
Εικόνα 31 Water Bath	50

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1 Σύσταση πετρελαίου	11
Πίνακας 2 Κατηγορίες πλατφόρμων εξόρυξης ανά βάθος	16
Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά Iranian crude oil	38
Πίνακας 4 Χαρακτηριστικά HP Reactor	48
Πίνακας 5 Αποτελέσματα αρχικών-τελικών αρχικής-τελικής ποσότητας πετρελαίου(1 bar)	53
Πίνακας 6 Ποσότητα πετρελαίου που μεταφέρθηκε στο θαλασσινό νερό, συναρτήσει της διαφοράς πίεσης(20bars) μεταξύ των incubator chambers	54
Πίνακας 7 Αποτελέσματα αρχικής και τελικής ποσότητας πετρελαίου υπό πίεση ...	54
Πίνακας 8 Αποτελέσματα αρχικών-τελικών συγκεντρώσεων διαλύματος και αρχικής-τελικής ποσότητας πετρελαίου συναρτήσει της διαφοράς πίεσης	55
Πίνακας 9 Καταγραφή αποτελεσμάτων συγκέντρωσης τελικού διαλύματος και αρχικής-τελικής ποσότητας πετρελαίου	56

Πίνακας 10 Ποσότητα πετρελαίου (μέσο όρο) που πέρασε από το ένα chamber στο άλλο υπό υψηλή πίεση (μέτρηση με ζυγό).....	57
Πίνακας 11 Ποσότητα πετρελαίου (μέσο όρο) που πέρασε από το ένα chamber στο άλλο υπό υψηλή πίεση (μέτρηση UV-VIS).....	58
Πίνακας 12 Τελική ποσότητα πετρελαίου σε σχέση με την αρχική και καταγραφή τελικής συγκέντρωσης διαλύματος	59
Πίνακας 13 Ποσότητες πετρελαίου στο chamber 2 στις δύο περιπτώσεις δημιουργίας πλουμίου	61
Πίνακας 14 Αρχική και τελική ποσότητα πετρελαίου υπό πίεση 1bar και 100bars σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.....	63
Πίνακας 15 Σύγκριση συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου με και χωρίς προσθήκη διασκορπιστικού σε πίεση 1bar και 100bars.....	64
Πίνακας 16 Τελική ποσότητα πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη διασκορπιστικής ουσίας Corexit9500A, συναρτήσει της πίεσης	64
Πίνακας 17 Αρχικές και τελικές ποσότητες διαλυμένου πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη θρεπτικών συστατικών	65
Πίνακας 18 Αρχικές και τελικές ποσότητες διαλυμένου πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη θρεπτικών συστατικών, μικροοργανισμών και Corexit9500A	66

Πίνακας περιεχομένων

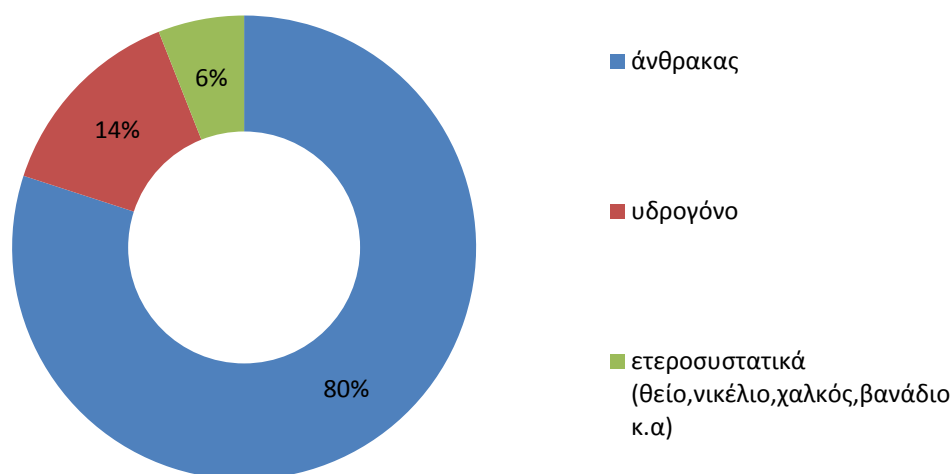
Ευχαριστίες	2
Περίληψη	3
Abstract	4
Κατάλογος διαγραμμάτων	5
Κατάλογος εικόνων	5
Κατάλογος πινάκων	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	10
1.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες πετρελαίου	10
1.2 Εντοπισμός κοιτασμάτων πετρελαίου	13
1.3 Εξόρυξη πετρελαίου στη θάλασσα (offshore)	14
1.3.1 Είδη πλατφορμών εξόρυξης και τα χαρακτηριστικά τους	15
1.4 Η συμπεριφορά και η τύχη του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον	20
1.5 Θαλάσσια ρύπανση λόγω πετρελαιοειδών	25
1.5.1 Πηγές ρύπανσης	25
1.5.2 Ατυχήματα σε εξέδρες εξόρυξης	26
1.6 Επιδράσεις πετρελαϊκών διαρροών	31
1.6.1 Τοξικότητα πετρελαίου στους θαλάσσιους οργανισμούς και στα οικοσυστήματα	31
1.7 Τρόποι καθαρισμού	32
1.7.1 Μηχανικά μέσα αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας	32
1.7.2 Φυσικά μέσα αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας	33
1.7.3 Χημικά μέσα αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	38
2.1 Εισαγωγικό μέρος πειραματικής διαδικασίας	38
2.2 Pressure Chamber test	38
2.3 The baffled flask Test (BFT)	45
2.3.1 Στάδια πειραματικής διαδικασίας	47
2.4 Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης – HP REACTOR	48
2.5 Υπολογισμός ποσότητας διαλυμένου πετρελαίου	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	53
3.1 Pressure Chamber Test	53
3.2 Baffle Flask Test	61
3.3 HP Reactor Test	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	68

4.1 Pressure Chamber Test.....	68
4.2 Baffle Flask test.....	68
4.3 High Pressure Reactor test	68
4.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	68
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

1.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες πετρελαίου

Το πετρέλαιο αποτελείται από ενώσεις του άνθρακα και του υδρογόνου (υδρογονάνθρακες), ενώ περιέχει και ενώσεις του θείου, του οξυγόνου και του αζώτου, ως ετεροσυστατικά (compounds). Η στοιχειακή σύσταση του πετρελαίου αποτελείται από άνθρακα έως 80%, υδρογόνο έως 14% και θείο έως 5%. Στα ετεροσυστατικά του πετρελαίου περιλαμβάνονται και ενώσεις υδρογόνου και άνθρακα που περιλαμβάνουν μόρια μετάλλων, όπως τον χαλκό, το νικέλιο, το βανάδιο, σε ποσοστό περίπου 1%.



Διάγραμμα 1 Σύσταση πετρελαίου

ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι υδρογονάνθρακες διακρίνονται στις σειρές:

- ✓ Αλκάνια (άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες)
- ✓ Αλκένια (άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με διπλούς δεσμούς)
- ✓ Αλκίνια (άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με τριπλό δεσμό)
- ✓ Κυκλοαλκάνια (κορεσμένος κλειστός δακτύλιος)
- ✓ Αρωματικοί (βενζολικός δακτύλιος)

Τα αλκάνια διακρίνονται ανάλογα με την δομή τους σε:

- ✓ Κανονικά αλκάνια (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, πεντάνιο, εξάνιο κ.ο.κ.) με γενικό μοριακό τύπο:
- ✓ Μοριακός τύπος $\rightarrow C_nH_{2n+2}$
- ✓ Διακλαδισμένα αλκάνια με ανάλογο μοριακό τύπο για $n \geq 4$
- ✓ Κυκλικά αλκάνια (ναφθένια) που χαρακτηρίζονται από τον κλειστή κυκλική δομή των ατόμων του άνθρακα (αδαμαντάνιο, δικυκλοεξάνιο, δεκαλίνη κ.α.)
- ✓ Αρωματικούς υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη τουλάχιστον ενός βενζολικού δακτυλίου (ναφθαλένιο, φαιναθρένιο, διφαινύλιο κ.α.). Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα αλκάνια και τα ναφθένια, ενώ

η συμμετοχή τους σπανίως ξεπερνά το 15% (σε ειδικές περιπτώσεις μπορεί να είναι όμως και 50%).

ΕΤΕΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Τα ετεροσυστατικά είναι ιδιαίτερα σημαντικά στην γεωχημική έρευνα, καθώς και επηρεάζουν παραγωγικά αλλά και αποτελούν “ίχνη” της πρόδρομης οργανικής ύλης και των μηχανισμών γένεσης του πετρελαίου. Χαρακτηριστικά ετεροσυστατικά είναι οι ενώσεις του θείου. Τέτοιες ενώσεις είναι οι θειόλες και τα σουλφίδια. Οι ενώσεις του οξυγόνου που απαντούν στα πετρέλαια είναι κυρίως τα καρβοξυλικά οξέα, οι αλκοόλες, τα φουράνια. Τα οξέα στο πετρέλαιο αναφέρονται συχνά ως ναφθενικά οξέα. Οι ενώσεις του αζώτου, αν και συνήθως πολύ περιορισμένες (<1%) αναφέρονται συχνά ως το “δηλητήριο” του πετρελαίου σε ότι αφορά την οικονομική του χρήση. Τέτοιες ενώσεις είναι η πυρόλη, η ινδόλη, πυριδίνη κ.α. Λόγω του πλήθους των ενώσεων στο πετρέλαιο, αυτές κατηγοριοποιούνται συνήθως με βάση τη συμπεριφορά τους στις διαδικασίες διαχωρισμού. Προκύπτουν έτσι 4 κατηγορίες:

- ✓ Κορεσμένα συστατικά (saturates)
- ✓ Αρωματικά συστατικά (aromatics)
- ✓ Ρητίνες (resins)
- ✓ Ασφαλτένια (asphaltenes)

Οι ρητίνες και τα ασφαλτένια είναι παρόμοιες χημικά ομάδες που προκύπτουν από το διαχωρισμό του αρχικού μίγματος. Όταν διαχωρίζονται με καθίζηση τα ασφαλτένια προκύπτουν τα μαλτένια, κλάσμα των οποίων είναι οι ρητίνες. Αποτελούν αρωματικούς δακτυλίους με υποκαταστάτες αλυσίδες υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικές ενώσεις ρητίνων είναι οι πορφυρίνες που προέρχονται από την χλωροφύλλη και έτσι δύναται να αποτελέσουν βιοδείκτες για την προέλευση του πετρελαίου. Τα ασφαλτένια είναι συνήθως το βαρύτερο κλάσμα του πετρελαίου, λόγω των στέρεων επικαθίσεων στην επεξεργασία του. Αποτελούν σύγχρονο αντικείμενο έρευνας, καθώς χαρακτηρίζονται από πολύπλοκες δομές και εξαιρετικά δύσκολες στον προσδιορισμό τους. [Αβραάμ Ζεληλίδης]

Πίνακας 1 Σύσταση πετρελαίου

Στοιχεία	Περιεκτικότητα (% κ.β)
Άνθρακας	83,90-86,80
Υδρογόνο	11,40-14,00
Θείο	0,06-8,00
Άζωτο	0,11-1,70
Οξυγόνο	0,50
Μέταλλα(Fe, Ni, κλπ.)	0,03

Είδη αργού πετρελαίου

Τα είδη αργού πετρελαίου κατατάσσονται με βάση των παραγόντων:

I. Κατάταξη με βάση την περιεκτικότητα σε παραφίνη και ασφαλτο:

- ✓ Πετρέλαια παραφινικής βάσης→ Τα πετρέλαια της κατηγορίας αυτής διακρίνονται λόγω της μικρής τους πυκνότητας, περιέχουν κυρίως παραφινικούς υδρογονάνθρακες με μικρή αναλογία ναφθενικών και ασήμαντη αρωματικών υδρογονανθράκων. Αποδίδουν μεγάλο ποσοστό λιπαντικών.
- ✓ Πετρέλαια ασφαλτούχου (ναφθενικής) βάσης→ Τα πετρέλαια της κατηγορίας αυτής διακρίνονται λόγω της μεγάλης τους πυκνότητας, αποτελούνται κυρίως

από ναφθενικούς υδρογονάνθρακες, αρκετούς αρωματικούς και λίγους παραφινικούς. Αποδίδουν μικρό ποσοστό λιπαντικών.

- ✓ Πετρέλαια μικτής φάσης→ Τα πετρέλαια της κατηγορίας αυτής έχουν χαρακτηριστικά και από τις δυο προαναφερθείσες κατηγορίες. Σε ποσοστό 90% περίπου, τα αργά πετρέλαια είναι μικτής βάσης.

II. Κατάταξη με βάση τη πυκνότητα

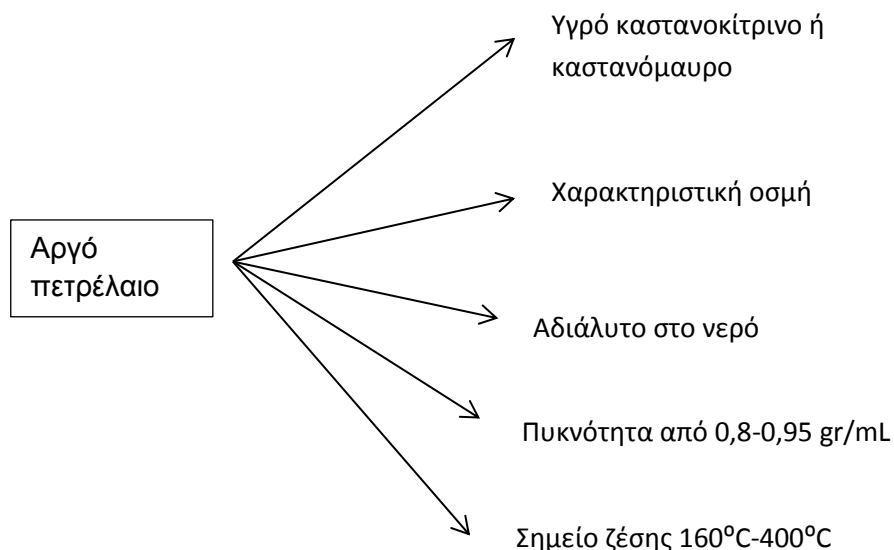
- ✓ Χαμηλής πυκνότητας πετρέλαια
- ✓ Υψηλής πυκνότητας πετρέλαια

III. Κατάταξη με βάση την περιεκτικότητα σε θείο

- ✓ Χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο πετρέλαια
- ✓ Υψηλής περιεκτικότητας σε θείο πετρέλαια

[Κοτρίκλα Α-Μ., 2015]

Ιδιότητες αργού πετρελαίου



Οι ιδιότητες του αργού πετρελαίου που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του στο περιβάλλον είναι:

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

Η **πυκνότητα** του αργού πετρελαίου εξαρτάται από την ακριβή του σύσταση και σε συνήθεις θερμοκρασίες κυμαίνεται από περίπου 0,7 g/cm³ για ένα ελαφρύ αργό πετρέλαιο έως τιμές λίγο μεγαλύτερες του 1,0 g/cm³ για βαριά πισσώδη πετρέλαια. Συγκριτικά, η πυκνότητα του (γλυκού) νερού στους 4°C είναι 1 g/cm³ και στους 25°C είναι 0,997 g/cm³. Η τυπική πυκνότητα του θαλασσινού νερού είναι 1,03 g/cm³. Άρα, το αργό πετρέλαιο είναι σε γενικές γραμμές αραιότερο από το γλυκό και από το θαλασσινό νερό. Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μίγμα ουσιών με διαφορετική

πηητικότητα. Ένα μέτρο της πηητικότητας ενός πετρελαίου αποτελούν τα χαρακτηριστικά διύλισής του. Η διύλιση είναι μια διαδικασία κλασματικής απόσταξης κατά την οποία το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται και τα διάφορα κλάσματά του φτάνουν στο σημείο βρασμού τους, εξατμίζονται και κατόπιν ψύχονται και συμπυκνώνονται ξεχωριστά και κατ' αυτόν τον τρόπο διαχωρίζονται. Το **ιξώδες** ενός αργού πετρελαίου αποτελεί μέτρο της αντίστασής του στη ροή. Πετρέλαια υψηλού ιξώδους ρέουν δυσκολότερα από αυτά χαμηλότερου ιξώδους. Όλα γίνονται πιο ιξώδη καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Το κινηματικό ιξώδες μετριέται σε centistokes ($1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$). Το **σημείο ροής** είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία υπό την οποία εξακολουθεί να ρέει το πετρέλαιο. Εξαρτάται από το περιεχόμενό του σε ασφατένια και κηρούς. Η **διαλυτότητα** του αργού πετρελαίου στο θαλασσινό νερό είναι πολύ μικρή, της τάξης των 8-70 ppm σε συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος ($20-28^\circ\text{C}$). Εξαρτάται δε από τη σύσταση του πετρελαίου (τα βαριά πετρέλαια είναι πιο δυσδιάλυτα), από τη θερμοκρασία, την αλατότητα και τις λοιπές ιδιότητες του νερού. [Κοτρίκλα Α-Μ., 2015]

1.2 Εντοπισμός κοιτασμάτων πετρελαίου

Η παρουσία κοιτασμάτων πετρελαίου στο υπέδαφος δεν αποκαλύπτει πάντοτε και επιφανειακές ενδείξεις, συνεπώς η εύρεση πετρελαίου μπορεί να είναι εντελώς συμπτωματική σε κάποιες περιπτώσεις. Επίσης η εύρεση ενδείξεων κοιτασμάτων σε θαλάσσιες περιοχές είναι σχεδόν ακατόρθωτη χωρίς την βοήθεια τεχνολογικών μέσων λόγω της δύσκολης πρόσβασης στο βυθό. Επιφανειακές ενδείξεις πάντως μπορεί να θεωρηθούν οι ακόλουθες:

- ✓ Αναβλύσεις πετρελαίου ή πίσσας που αποτελούν την κυριότερη επιφανειακή εκδήλωση ύπαρξης κοιτάσματος
- ✓ Εκτεταμένη γυμνή όψη επιφάνειας όπου δεν παρατηρείται βλάστηση
- ✓ Ύπαρξη πηγών αλμυρών ή θειούχων θερμών υδάτων
- ✓ Παρατηρούμενα εξερχόμενα αέρια από το υπέδαφος
- ✓ Ιλυώδη ή βορβορώδη ηφαίστεια βρίσκονται κοντά σε τέτοια κοιτάσματα

Εκτός από τις επιφανειακές ενδείξεις οι γεωλόγοι και οι ερευνητές που ασχολούνται με την εύρεση κοιτασμάτων πετρελαίου, χρησιμοποιούν διάφορες μεθόδους ικανές προς εξαγωγή σαφέστερων συμπερασμάτων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στις μέρες μας είναι οι ακόλουθοι:

1. Σεισμική μέθοδος→ Αυτή η μέθοδος βασίζεται κυρίως στην ταχύτητα μετάδοσης των δονήσεων ενός τεχνητού σεισμού, ο οποίος προκαλείται, συνήθως, με χρήση κατάλληλων εκρηκτικών.
2. Ηλεκτρική μέθοδος→ Αυτή η μέθοδος βασίζεται κυρίως στο γεγονός ότι ο φλοιός της Γης έχει ορισμένες ηλεκτρικές σταθερές, μία εκ των οποίων είναι και η αντίσταση διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι, με δεδομένο ότι το πετρέλαιο δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, η ένδειξη μεγαλύτερης σχετικής αντίστασης μπορεί να θεωρηθεί ένδειξη παρουσίας πετρελαϊκού κοιτάσματος.
3. Ηλεκτρομαγνητική μέθοδος→ Αυτή η μέθοδος βασίζεται σε ευαίσθητα όργανα, τα μαγνητόμετρα, που μπορούν να μετρήσουν με σχετικά μεγάλη ακρίβεια την ένταση του μαγνητικού πεδίου της Γης από τόπο σε τόπο.

4. Σταθμική ή βαρυτομετρική μέθοδος→ Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην μέτρηση της έντασης του πεδίου βαρύτητας στα διάφορα σημεία της επιφάνειας της Γης.
5. Ραδιενεργή μέθοδος→ Αυτή η μέθοδος κρίνεται πολύ αξιόπιστη και εφαρμόζεται με επιτυχία σε τοποθεσίες με ήπιο ανάγλυφο.

Παρά την επικρατούσα άποψη, το πετρέλαιο δεν είναι και τόσο σπάνιο πέτρωμα, αφού δεν υπάρχει σχεδόν καμία χώρα που να μην έχει ίχνη πετρελαίου ή ασφάλτου ή φυσικά γήινα αέρια. Όμως η δυνατότητα εκμετάλλευσης αυτών είναι που το προσδιορίζει ως σπάνιο (υφιστάμενη ποσότητα και κόστος εξόρυξης).

1.3 Εξόρυξη πετρελαίου στη θάλασσα (offshore)

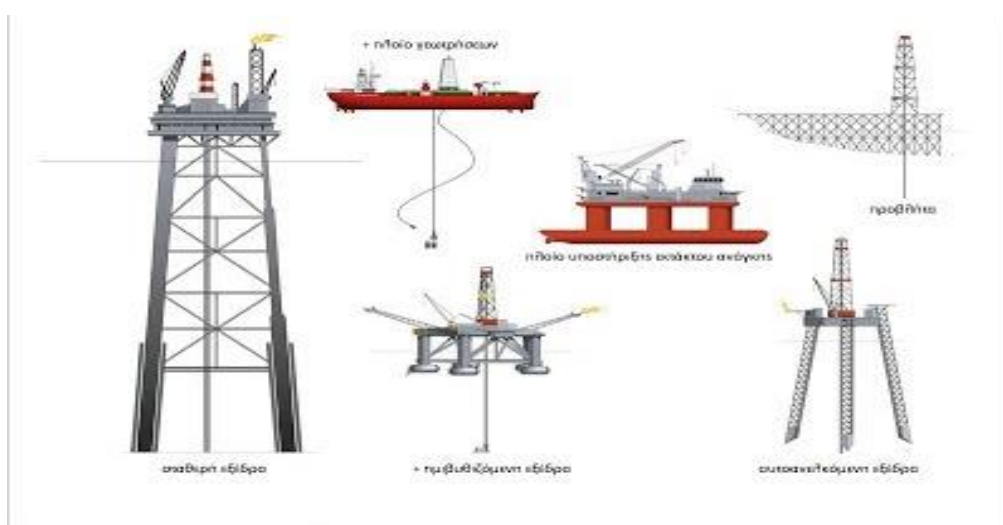


Εικόνα 1 Χάρτης περιοχών άντλησης πετρελαίου (Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>)

Με τον όρο offshore (Εξόρυξη Πετρελαίου στη θάλασσα) αναφερόμαστε συνήθως στην προσπάθεια για ανακάλυψη και εκμετάλλευση των ορυκτών πόρων και υδρογονανθράκων που βρίσκονται κάτω από τον πυθμένα της θάλασσας. Κυρίως χρησιμοποιείται για να περιγράψει μία διαδικασία εξόρυξης η οποία γίνεται στο εσωτερικό της υφαλοκρηπίδας, αν και σαν όρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για γεωτρήσεις που γίνονται σε λίμνες και παράκτια ύδατα. Η θαλάσσια άντληση πετρελαίου στις μέρες μας εκτείνεται στις παράκτιες περιοχές όλου σχεδόν του πλανήτη, ενώ με την πάροδο του χρόνου και την εξέλιξη της τεχνολογίας επιτυγχάνεται η εξόρυξη του σε μακρινότερες και βαθύτερες περιοχές. Κάποιες από τις περιοχές με την μεγαλύτερη παραγωγή είναι στην Βόρεια θάλασσα, στον Κόλπο του Μεξικού, στις ακτές της Βραζιλίας, στις Καναδικές ακτές του Ατλαντικού καθώς και στις περιοχές New Foundland και NovaScotia του Καναδά. Σημαντικά πεδία βρίσκονται στην Αφρική, στην Νότια Αφρική, κυρίως στην Νιγηρία και στην Αγκόλα. Επίσης, πολύ μεγάλα πεδία επίσης μπορούμε να βρούμε στην Σαχαλίνη της Ρωσίας, και φυσικά, στη περιοχή της Μέσης Ανατολής αλλά και στον Περσικό κόλπο, όπως και στις περιοχές Safaniya, Manifa και Marjan και τα οποία ανήκουν στην Σαουδική Αραβία. Η εξόρυξη πετρελαίου από το θαλάσσιο υπέδαφος γίνεται με τις πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου. Η πλατφόρμα εξόρυξης πετρελαίου είναι μια μεγάλη κατασκευή πάνω στην οποία είναι εγκατεστημένα το γεωτρύπανο και τα άλλα μηχανήματα που απαιτούνται για να τρυπήσουν το βυθό και να αντλήσουν το πετρέλαιο από το κοίτασμα. Σε πολλές περιπτώσεις, η πλατφόρμα περιλαμβάνει

εγκαταστάσεις για να στεγάσει το εργατικό δυναμικό. Στην πλατφόρμα το πετρέλαιο μπορεί επίσης να αποθηκευτεί προσωρινά έτσι ώστε στη συνέχεια να μεταφερθεί στην ξηρά και στα διυλιστήρια για την περετα επεξεργασία του. Σε πολλές πλατφόρμες υπάρχουν εγκαταστάσεις για μια πρώτη επεξεργασία του πετρελαίου πριν τη μεταφορά του στα διυλιστήρια. Ανάλογα με τις απαιτήσεις, μια πλατφόρμα μπορεί να είναι θεμελιωμένη στο βυθό ή να επιπλέει στη θάλασσα έτσι υπάρχουν διάφοροι τύποι που αποσκοπούν στην εξόρυξη του πετρελαίου, οι τύποι αυτοί διακρίνονται ανάλογα με την ικανότητα τους για μεταφορά και το βάθος την θάλασσας που μπορούν να εκτελέσουν εργασίες διάτρησης και άντλησης. [Μπογάτσας, Περιγραφή διάφορων εξεδρών άντλησης πετρελαίου και τα χαρακτηριστικά τους]

1.3.1 Είδη πλατφορμών εξόρυξης και τα χαρακτηριστικά τους



Εικόνα 2 Διάφοροι τύποι πλατφορμών εξόρυξης (Insulated concrete forum Cyprus, <https://icfsolutions-cyprus.com>)

Επειδή το θαλάσσιο περιβάλλον δεν είναι σαν το χερσαίο έτσι ώστε να μας παρέχει την δυνατότητα για σταθερό έδαφος προκειμένου να εγκατασταθεί εξοπλισμός και να ξεκινήσουμε την διαδικασία της γεώτρησης εδώ θα πρέπει να το δημιουργήσουμε τεχνητά με την βοήθεια διάφορων υλικών. Αυτές οι κατασκευές ονομάζονται εξέδρες και κατατάσσονται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της γεώτρησης που θα εκτελέσουν αλλά και ανάλογα με το βάθος του πυθμένα της θάλασσας. Το πιο σημαντικό κομμάτι σε μία εξέδρα είναι τα συστήματα που βρίσκονται κάτω από αυτήν, αλλά και αυτά που βρίσκονται στον πυθμένα της θάλασσας. Αυτά είναι που μας εξασφαλίζουν την σύνδεση με το ταμειευτήριο πέτρωμα, χάρη στον εξοπλισμό που βρίσκεται κάτω από την θάλασσα, αλλά επίσης αυτά είναι που μας παρέχουν και ασφάλεια σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης. Υπάρχουν πολλοί και διαφορετικοί τύποι εγκαταστάσεων από τις οποίες μπορούμε να κάνουμε μία offshore γεώτρηση και χωρίζονται ανάλογα με το εάν μετακινούνται από πεδίο σε πεδίο ή μένουν σταθερές, αλλά και από τα βάθη τα οποία μπορούν να επιχειρήσουν.

Οι κυριότεροι τύποι αναλόγως του βάθους αναφέρονται στο Πίνακα 2:

Πίνακας 2 Κατηγορίες πλατφόρμων εξόρυξης ανά βάθος

Μικρά-Μεσαία βάθη (έως 3500m)	Μεσαία-Μεγάλα βάθη(33.000+m)
Πλωτές Φορηγίδες (Drilling Barges)	Επιπλέουσες εξέδρες (Floating platforms)
Εξέδρες Τύπου Jack-up (Jack-up Rigs)	Ημιβυθιζόμενες Εξέδρες (Semi-submersibles)
Συμβατές Εξέδρες (Compliant Towers)	Εξέδρες Τύπου SPAR (SPAR Platforms)
	Πλοία Γεωτρήσεων (Drillships)

❖ Πλωτές φορηγίδες-Drilling Barges

Οι πλωτές φορηγίδες είναι μεγάλες πλωτές εξέδρες οι οποίες μετακινούνται με την βοήθεια ρυμουλκού πλοίου, χρησιμοποιούνται για γεωτρήσεις σε πολύ μικρά βάθη (π.χ. παράκτιες γεωτρήσεις) και γενικά σε περιβάλλον με μικρές απαιτήσεις. Δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλα βάθη λόγω του ότι δεν μπορούν να μείνουν σταθερές, όπως και σε συνθήκες ανοιχτής θάλασσας.

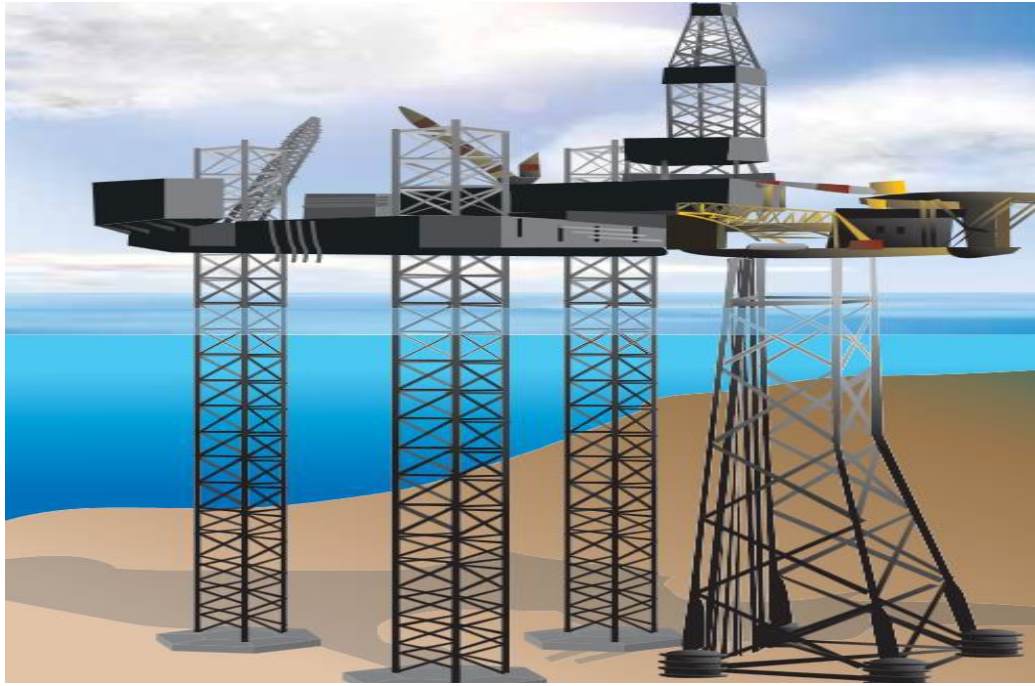
❖ Εξέδρες Τύπου Jack-up (Jack-up Rigs)

Οι εξέδρες τύπου Jack-up είναι εξέδρες που έχουν της δυνατότητα μεταφοράς σε διάφορες περιοχές κατά την διάρκεια της δράσης τους. Η τεράστια μεταφορική ικανότητα που τις χαρακτηρίζει μειώνει σημαντικά το εύρος περιοχών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν λόγω του βάθους των υδάτων. Συγκεκριμένα τα jack up μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βάθη μόλις μέχρι 150 μέτρα. Οι εξέδρες jack up αποτελούνται από μια κατασκευή τύπου φορηγίδας και τρεις με πέντε πυλώνες (πόδια), οι οποίοι όταν εκτείνονται, στηρίζουν το πλωτό μέρος. Η κατασκευή είναι πλήρως αυτοδύναμη και συνοδεύεται από ένα εφεδρικό πλοiάριο για λόγους ασφαλείας. Το jackup ρυμουλκείται, με ανυψωμένους τους πυλώνες, στη θέση του έργου. Οι πυλώνες κατέρχονται, εδράζονται επί του πυθμένα και το πλωτό μέρος ανυψώνεται στον αέρα με σύστημα γρύλων. Μετά το πέρας της διάτρησης, οι πυλώνες ανυψώνονται εκ νέου και η εξέδρα ρυμουλκείται σε νέα θέση.

❖ Συμβατές Εξέδρες (Compliant Towers)

Οι συμβατές αντιστέκονται στις δυνάμεις του νερού και του αέρα με έναν τρόπο παρόμοιο με πλωτές κατασκευές. Σκοπός των δεξαμενών είναι να μειώνουν το φορτίο που ασκείται στα θεμέλια της δομής, μέσω της άντωσης που προκαλούν. Η ποσότητα άνωσης ελέγχεται με υπολογιστικό σύστημα, διατηρώντας την κατάλληλη ένταση στα μέλη δομής κατά τη διάρκεια των κινήσεων του ανέμου και των κυμάτων. Στις συμβατές πλατφόρμες επίσης συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται μεγάλης αντοχής συρματόσχοινα ή καλώδια πρόσδεσης από το jacket στον θαλάσσιο πυθμένα με σκοπό να αντισταθμίσουν τις δυνάμεις των κυμάτων και των ανέμων. Τα

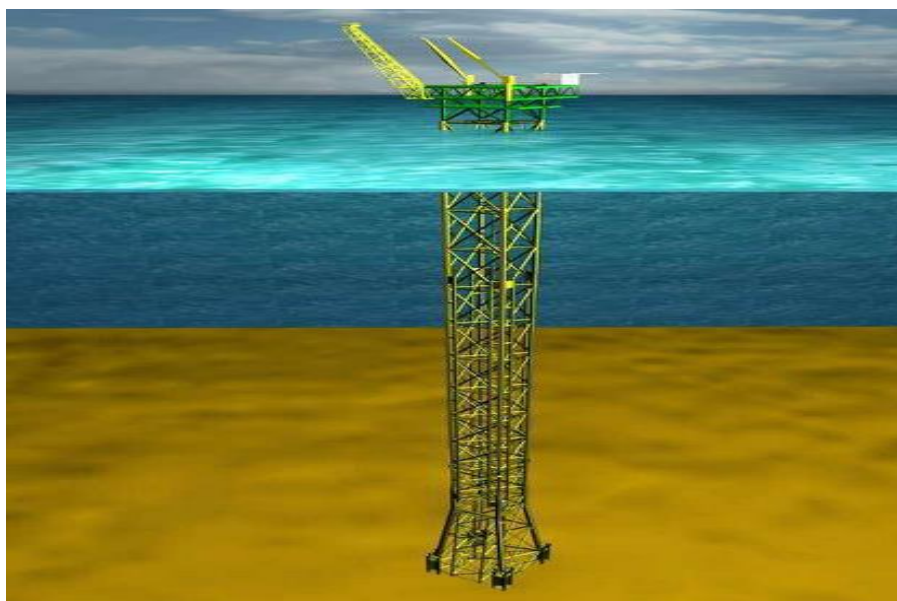
συρματόσχοινα αυτά συνδέονται με το jacket σε σημεία κοντά στην ίσαλο γραμμή και επεκτείνονται σε απόσταση έως 1200 μέτρων όπου προσδένονται σε πασσάλους στερεωμένους στον πυθμένα. Οι συμβατές εξέδρες χρησιμοποιούνται κυρίως για γεωτρήσεις βάθους έως και 3000 πόδια, δηλαδή 900 μέτρα.



Εικόνα 3 Πλωτή φορηγίδα Drilling barge (Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>)



Εικόνα 4 Πλατφόρμα Jack up (Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>)



Εικόνα 5 Συμβατή εξέδρα Compliant tower (Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>)

❖ Ημιβυθιζόμενες Εξέδρες-(Semi-submersibles)

Οι ημιβυθιζόμενες εξέδρες είναι αυτές που χρησιμοποιούνται στα περισσότερα πεδία εφαρμογών σήμερα και συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά των πλωτών εξεδρών με το πλεονέκτημα ότι μπορούν να επιχειρήσουν σε πολύ μεγάλα βάθη. Ο τρόπος πλεύσης τους βασίζεται στην ίδια αρχή με αυτή των πλωτών εξεδρών, με μόνη διαφορά στο ότι όταν ο αέρας φεύγει από τα χαμηλά διαμερίσματα η εξέδρα δεν βυθίζεται στον πυθμένα της θάλασσας, αλλά παραμένει επιπλέουσα στην θέση της γεώτρησης όπου τοποθετήθηκε αρχικά. Όταν πραγματοποιείται η διαδικασία της διάτρησης τα χαμηλά διαμερίσματα γεμίζουν με νερό προκειμένου να δημιουργηθεί ένα είδος έρματος και να παρέχεται σταθερότητα σε όλη την κατασκευή. Αυτές οι εξέδρες παραμένουν στην θέση του με την βοήθεια ειδικών συστημάτων και αγκυρών οι οποίες πολλές φορές ζυγίζουν πάνω από 10 τόνους η κάθε μια. Αυτές οι άγκυρες αλλά και όλη η κατασκευή η οποία βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας μας εξασφαλίζουν την σταθερότητα της εξέδρας στις δύσκολες συνθήκες της ανοιχτής και βαθιάς θάλασσας.



Εικόνα 6 Ημιβυθιζόμενη εξέδρα εξόρυξης (Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>)

❖ Εξέδρες τύπου SPAR (SPAR Platforms)

Οι εξέδρες τύπου Spar είναι αυτή την στιγμή οι μεγαλύτερες παγκοσμίως σε χρήση και χρησιμοποιούνται για πολύ μεγάλα βάθη τα οποία πριν από κάποια χρόνια φάνταζαν εξωπραγματικά. Περίπου το 90% του κυλίνδρου βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας αλλά δεν φτάνει στον πυθμένα της, ενώ η σταθεροποίησή της γίνεται με συρματόσχοινα και άγκυρες. Η πρώτη εξέδρα που δημιουργήθηκε τοποθετήθηκε στην περιοχή του κόλπου του Μεξικού τον Σεπτέμβριο του 1996.

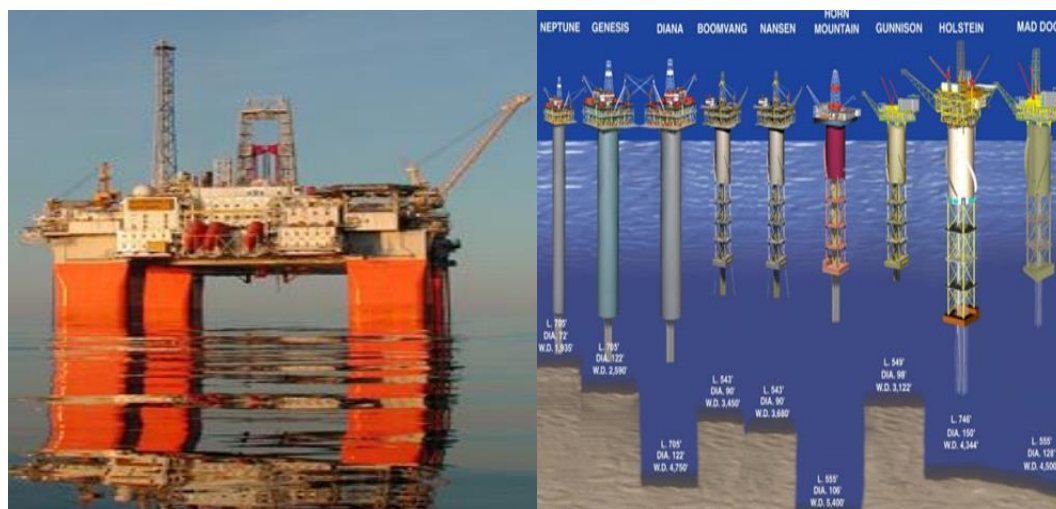
❖ Πλοία Γεωτρήσεων (Drillships)

Αυτές οι κατασκευές δεν είναι εξέδρες αλλά πλοία επάνω στα οποία βρίσκεται εξοπλισμός, προκειμένου να γίνουν γεωτρήσεις σε αρκετά μεγάλα βάθη ανοιχτής θαλάσσης. Χρησιμοποιούνται περισσότερο για ερευνητικούς σκοπούς και γεωτρήσεις. Διαθέτουν τον ίδιο εξοπλισμό που διαθέτει καθεμία εξέδρα.

❖ Επιπλέουσες εξέδρες-(Floating platforms)

Καθώς οι πετρελαϊκές εταιρείες επεκτείνονται σε όλο και πιο βαθιά νερά, έπρεπε να δημιουργηθούν νέοι τρόποι προκειμένου να μεταφέρουν το πετρέλαιο στην επιφάνεια, οι οποίοι θα ξέφευγαν από τους πολύ κλασσικούς τρόπους. Αυτό σημαίνει ότι έπρεπε να δημιουργηθούν εξέδρες, οι οποίες θα επέπλεαν πάνω από τη γεώτρηση και το κοίτασμα, έτσι ώστε να γίνεται απόληψη του πετρελαίου από την επιφάνεια. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν ειδικά συστήματα αγκύρωσης με συρματόσχοινα για να παραμένει η πλατφόρμα σε σταθερή θέση. Κάποιοι άλλοι ανέπτυξαν το σύστημα Dynamic Positioning, χρησιμοποιώντας υπολογιστές ηλεκτροκινητήρες-πρωθητήρες και συντεταγμένες προκειμένου να μένει σταθερή στο ίδιο σημείο, όπως έγινε και με την εξέδρα DeepWater Horizon της BP. Οι επιπλέουσες αυτές εξέδρες χρησιμοποιούνται σε βάθη νερού έως 6000 πόδια, και είναι από τους πιο

κοινούς τύπους offshore εξεδρών που βρίσκονται στο κόλπο του Μεξικό. [Ζάχος Νικόλαος-Φίλιππος, 2012]



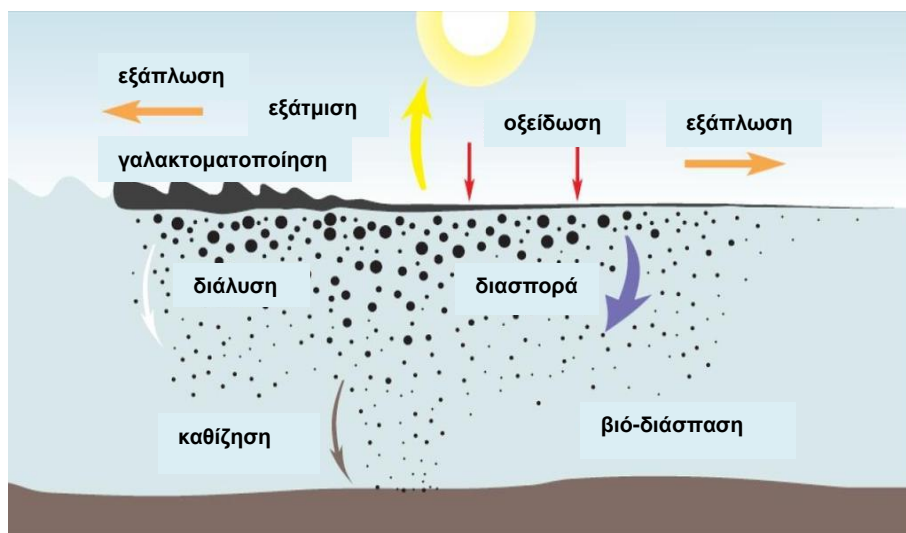
Εικόνα 7 Επιπλέουσα εξέδρα (Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>)

1.4 Η συμπεριφορά και η τύχη του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον

Αμέσως μετά τη διαρροή του αργού πετρελαίου ή προϊόντων του στο θαλάσσιο περιβάλλον ξεκινούν διεργασίες μετασχηματισμού του, που καταλήγουν σε ουσίες με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες από τις αρχικές ή στην απομάκρυνση του πετρελαίου από το νερό.

❖ Εξάπλωση

Το πετρέλαιο είναι ένα υγρό μίγμα υδρογονανθράκων που έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό και είναι δυσδιάλυτο στο νερό. Έτσι, αμέσως μόλις εκχυθεί στη θάλασσα εξαπλώνεται (spreading) στην επιφάνεια του νερού και δημιουργεί ένα λεπτό υμένιο, δηλαδή μια πετρελαιοκηλίδα. Ο ρυθμός εξάπλωσης και το πάχος της πετρελαιοκηλίδας εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της θάλασσας και τη φύση του πετρελαίου. Ένα ελαφρύ πετρέλαιο θα εξαπλωθεί γρηγορότερα και θα σχηματίσει λεπτότερο στρώμα σε σύγκριση με ένα βαρύ πετρέλαιο. Η αύξηση της θερμοκρασίας της θάλασσας έχει ως αποτέλεσμα τη γρηγορότερη εξάπλωση και τον σχηματισμό λεπτότερου υμενίου. Στην αρχή το πετρέλαιο εξαπλώνεται ως μια συνεκτική κηλίδα, η οποία γρήγορα αρχίζει να σπάει σε κομμάτια. Στην ανοιχτή θάλασσα ο αέρας δημιουργεί στενές ζώνες παράλληλες με την κατεύθυνση του ανέμου. Επίσης, καθώς το πετρέλαιο εξαπλώνεται και το πάχος της πετρελαιοκηλίδας μειώνεται, αλλάζει και το χρώμα της: από μαύρο ή σκούρο καφέ γίνεται ιριδίζον και ασημί. Γενικά, το πάχος μιας πετρελαιοκηλίδας μπορεί να είναι μικρότερο από ένα μικρόμετρο ($1 \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$) και να φτάνει έως και μερικά χιλιοστά.



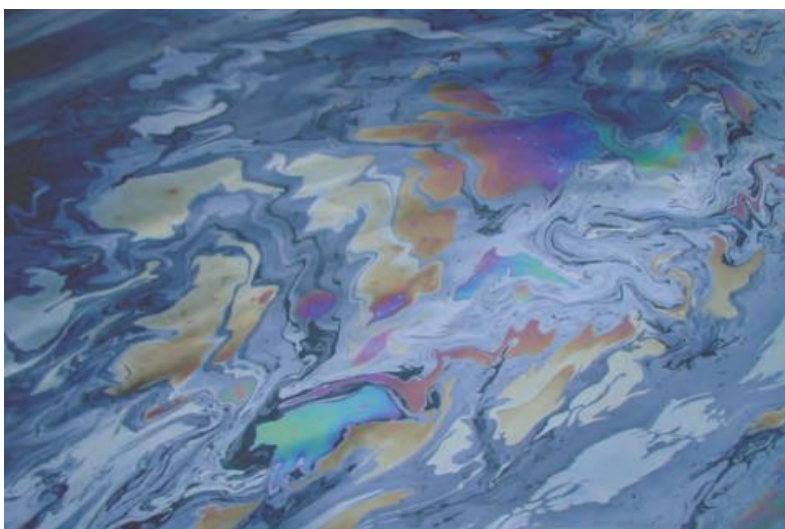
Εικόνα 8 Συμπεριφορά πετρελαίου στη θάλασσα έπειτα από διαρροή (Καλογεράκης Ν. ,2013)

❖ Μετακίνηση

Μια πετρελαιοκηλίδα δεν παραμένει σε ένα σημείο, αλλά μετακινείται (μεταφέρεται), με ταχύτητα ίση με το 60% της ταχύτητας των ρευμάτων και το 2-4% της ταχύτητας του ανέμου. Σε κλειστές θάλασσες και εκβολές, οι παλίρροιες και τα θαλάσσια ρεύματα έχουν μεγαλύτερη επίδραση στη μετακίνηση της πετρελαιοκηλίδας σε σχέση με τον άνεμο. Επίσης, όταν το πετρέλαιο διασπαρθεί στη στήλη του νερού (γαλακτωματοποίηση), η μετακίνησή του επηρεάζεται κυρίως από τα ρεύματα και όχι από τον άνεμο. [Clark R. B. (2003), Marine Pollution]

❖ Εξάτμιση

Η σύσταση της πετρελαιοκηλίδας αλλάζει συνεχώς από τη στιγμή της διαρροής. Τα ελαφρά (μικρού μοριακού βάρους) κλάσματα εξατμίζονται γρήγορα. Συγκεκριμένα, οι υδρογονάνθρακες με λιγότερα από 15 άτομα άνθρακα εξατμίζονται τις πρώτες ώρες ή μέρες ενός ατυχήματος. Οι ρυθμοί εξάτμισης εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, την ταχύτητα του ανέμου, την ηλιακή ακτινοβολία, το πάχος της κηλίδας και τη φύση του πετρελαίου. Έτσι, οι υψηλές θερμοκρασίες και ο δυνατός άνεμος ευνοούν την εξάτμιση. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το πάχος της πετρελαιοκηλίδας τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο λόγος επιφάνειας προς όγκο και τόσο μεγαλύτερη η εξάτμιση, καθώς είναι επιφανειακό φαινόμενο. Τα υπολείμματα που παραμένουν μετά την εξάτμιση έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα και ιξώδες και αυτό επηρεάζει τόσο τη συμπεριφορά τους στο θαλάσσιο περιβάλλον όσο και τις μεθόδους με τις οποίες μπορεί να αντιμετωπιστεί η πετρελαιοκηλίδα. [Clark R. B. (2003)]



Εικόνα 9 Εξάπλωση πετρελαίου-Εμφάνιση 'φίλμ' (BP, <https://www.bp.com>)

❖ Διάλυση

Η διαλυτότητα των συστατικών του πετρελαίου στο νερό είναι πολύ μικρή και μειώνεται απότομα με την αύξηση του μοριακού τους βάρους. Έτσι, ένα μικρό μόνο ποσοστό του πετρελαίου, κυρίως των συστατικών με μικρό μοριακό βάρος, διαλύεται στο θαλασσινό νερό. Επειδή τα κλάσματα του πετρελαίου με μικρό μοριακό βάρος είναι παράλληλα πτητικές ενώσεις, η εξάτμιση και η διάλυση είναι ανταγωνιστικές διαδικασίες. Οι σχετικοί ρυθμοί τους εξαρτώνται από την τάση ατμών και την υδατοδιαλυτότητα κάθε υδρογονάνθρακα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η εξάτμιση είναι πολύ σημαντικότερη της διάλυσης. Η διάλυση γίνεται σημαντική σε περιπτώσεις χαμηλών θερμοκρασιών και ανατάραξης των νερών με δημιουργία τύρβης. [Clark R. B. (2003)]

❖ Διασπορά

Τα κύματα και η τύρβη στην επιφάνεια της θάλασσας παρέχουν την απαιτούμενη μηχανική ενέργεια ώστε να σπάσει η πετρελαιοκηλίδα σε μικρά σταγονίδια πετρελαίου. Όταν τα σταγονίδια έχουν διάμετρο μικρότερη από 70 μm περίπου, παραμένουν ευκολότερα σε αιώρηση στη στήλη του νερού, διότι η φυσική τους τάση να ανέβουν και πάλι στην επιφάνεια ως αραιότερα του νερού αντισταθμίζεται από τις τυρβώδεις δυνάμεις. Σχηματίζεται έτσι ένα γαλάκτωμα πετρελαίου-νερού. Τα μεγαλύτερα σταγονίδια επανέρχονται στην επιφάνεια της θάλασσας όπου συσσωματώνονται με άλλα και δημιουργούν κηλίδες. Από την άλλη πλευρά, η διασπορά δεν εξαφανίζει το πετρέλαιο από τη θάλασσα (όπως γίνεται με την εξάτμιση ή τη μικροβιακή διάσπαση), απλά το μεταφέρει από την επιφάνεια σε όλη τη στήλη του νερού, όπου μπορεί να προσροφηθεί σε αιωρούμενα σωμάτια, να εναποτεθεί στο ίζημα ή εμφανίσει τοξική δράση σε οργανισμούς στη στήλη του νερού. Η διασπορά εξαρτάται κυρίως από τη φύση του πετρελαίου και την κατάσταση της θάλασσας και ευνοείται από το σχετικά μικρό ιξώδες του πετρελαίου και από τη θραύση κυμάτων. Υπό κατάλληλες συνθήκες, μια πετρελαιοκηλίδα μπορεί να διασπαστεί τελείως μέσα σε λίγες μέρες. Η τάση αυτή του πετρελαίου ενισχύεται από χημικές ουσίες που ονομάζονται διασκορπιστικά. Αντιστρόφως, ιξώδη πετρέλαια

τείνουν να σχηματίζουν κομμάτια μεγάλου πάχους στην επιφάνεια και δεν διασπείρονται ακόμα και με τη δράση διασκορπιστικών ουσιών. [ITOPF(2011a)]

❖ Γαλακτωματοποίηση

Πολλά πετρέλαια απορροφούν νερό και σχηματίζουν γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο. Αυτό μπορεί να αυξήσει τον όγκο του πετρελαίου έως πέντε φορές. Τα γαλακτώματα σχηματίζονται ευκολότερα όταν η συγκέντρωση νικελίου/βαναδίου στο πετρέλαιο ξεπερνά συνδυαστικά τα 15 ppm ή όταν το πετρέλαιο περιέχει ασφαλτένια σε ποσοστό μεγαλύτερο του 0,5%. Η παρουσία των συστατικών αυτών και παράλληλα άνεμοι πάνω από 3 μποφόρ καθορίζουν τον ρυθμό δημιουργίας του γαλακτώματος.

Πετρέλαια με μεγαλύτερο ιξώδες, όπως το HFO, γαλακτωματοποιούνται δυσκολότερα σε σχέση με πιο ρευστά πετρέλαια. Καθώς το γαλάκτωμα εξελίσσεται, η κίνηση του πετρελαίου λόγω των κυμάτων βοηθάει στη μείωση της διαμέτρου των σταγονιδίων του νερού, αυξάνοντας σταδιακά το ιξώδες του γαλακτώματος. Παράλληλα, τα ασφαλτένια επικαλύπτουν τα σταγονίδια του νερού και αυτό αυξάνει τη σταθερότητα του γαλακτώματος. Καθώς η ποσότητα του νερού που ενσωματώνεται στο πετρέλαιο αυξάνεται, αυξάνεται και η πυκνότητα του γαλακτώματος και τείνει προς αυτή του νερού, χωρίς όμως να την ξεπερνά. Σταθερά γαλακτώματα μπορεί να περιέχουν 70-80% νερό, είναι ημιστερεά και το χρώμα τους είναι καφέ/κόκκινο, πορτοκαλί ή κιτρινωπό. Τα λιγότερο σταθερά διαχωρίζονται σε πετρέλαιο και νερό, αν θερμανθούν από τον ήλιο σε ήρεμες καιρικές συνθήκες. Ο σχηματισμός γαλακτωμάτων νερού σε πετρέλαιο επιβραδύνει άλλες διεργασίες μετασχηματισμού του πετρελαίου και αποτελεί τον κύριο λόγο για την παραμονή των ελαφριών και μεσαίων πετρελαίων ανέπαφων στη θάλασσα και στις ακτές. [ITOPF(2011a)]



Εικόνα 10 Σχηματισμός γαλακτώματος πετρελαίου, ατύχημα Deep Horizon ((Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>))

❖ Φωτό-οξειδωση

Οι υδρογονάνθρακες αντιδρούν με το οξυγόνο παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Η φωτοοξειδωση λαμβάνει χώρα σε όλη τη διάρκεια ζωής της πετρελαιοκηλίδας, παρ' όλα αυτά συνολικά παίζει δευτερεύοντα ρόλο στον μετασχηματισμό του πετρελαίου. Ακόμη και υπό έντονη ηλιακή ακτινοβολία, λεπτού πάχους κηλίδες φωτοδιασπώνται αργά ανά ημέρα. Η φωτοδιάσπαση συστατικών με μεγάλο ιξώδες δημιουργεί σταθερότερα προϊόντα. Αυτό είναι εμφανές σε κομμάτια πίσσας στις παραλίες, τα οποία σταδιακά επικαλύπτονται από μια σταθερή κρούστα οξειδωμένου πετρελαίου μαζί με σωμάτια ιζήματος, ενώ εσωτερικά περιέχουν πιο φρέσκο, μαλακό πετρέλαιο. [ITOPF(2011a)]

❖ Καθίζηση και καταβύθιση

Διασκορπισμένα σταγονίδια πετρελαίου, αλληλεπιδρούν με σωματίδια ιζήματος και οργανικά κλάσματα στη στήλη νερού, ώστε τα σταγονίδια αυτά να γίνονται αρκετά πυκνότερα για να καταβυθιστούν στο βυθό της θάλασσας. Παράκτιες περιοχές με ρηχά νερά και εκβολές ποταμών έχουν μεγάλες ποσότητες αιωρούμενης ύλης πετρελαίου στη στήλη νερού. Ιδιαίτερα τα πιο βαριά πετρέλαια και τα γαλακτώματα, έχουν πυκνότητες παραπλήσιες με αυτή του νερού και καθιζάνουν πιο εύκολα. [ITOPF(2011a)]

❖ Διάσπαση με τη συμβολή μικροβίων

Το αργό πετρέλαιο προέρχεται από υπολείμματα πλαγκτόν και άλλων οργανισμών, έχει δηλαδή φυσική προέλευση. Επίσης υπάρχουν περιοχές στον πλανήτη που εκρέει φυσικά σε υποθαλάσσια κοιτάσματα. Γι' αυτό υπάρχουν θαλάσσιοι μικροοργανισμοί (βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα που χρησιμοποιούν τους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου ως πηγή άνθρακα και ενέργειας) που έχουν αναπτύξει την ικανότητα να το διασπούν. Οι οργανισμοί αυτοί βρίσκονται παντού στις θάλασσες, αλλά είναι τυπικά περισσότεροι σε περιοχές με φυσικές εκροές πετρελαίου και σε χρόνια ρυπασμένες, κυρίως παράκτιες περιοχές που δέχονται ανεπεξέργαστα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Κάθε τύπος μικροοργανισμού τείνει να διασπά συγκεκριμένες κατηγορίες υδρογονανθράκων και έτσι απαιτείται μεγάλο εύρος οργανισμών να δράσουν ταυτόχρονα ή διαδοχικά για να προχωρήσει η βιοδιάσπαση. Καθώς εξελίσσεται η διαδικασία, αναπτύσσεται μια σύνθετη βιοκοινότητα στην περιοχή. Η βιοδιάσπαση περιορίζεται από έλλειψη θρεπτικών συστατικών ή του αναγκαίου οξυγόνου. Και πάντα ορισμένα μεγάλα και σύνθετα μόρια συστατικών του πετρελαίου είναι ανθεκτικά στη βιοδιάσπαση και παραμένουν ως υπολείμματα. Διάφορες ουσίες παράγονται καθώς οι μικροοργανισμοί βιοδιασπούν τους υδρογονάνθρακες πετρελαίου. Τα τελικά προϊόντα είναι κυρίως CO_2 και H_2O . [ITOPF(2011a)]

❖ Συνδυασμένες διεργασίες

Από την στιγμή που θα βρεθεί το πετρέλαιο στη θάλασσα, υπόκειται αμέσως σε διεργασίες μετασχηματισμού. Οι πρώτες είναι η εξάπλωση, η εξάτμιση, η διασπορά, η γαλακτωματοποίηση, η διάλυση και η μετακίνηση. Σε επόμενο χρόνο ακολουθούν η φωτό-οξειδωση, η καταβύθιση και η βιοδιάσπαση, οι οποίες και καθορίζουν την τελική τύχη του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον.[ITOPF(2011a)]

1.5 Θαλάσσια ρύπανση λόγω πετρελαιοειδών

1.5.1 Πηγές ρύπανσης

Οι πηγές ρύπανσης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- ✓ Διαρροή πετρελαίου από τις θαλάσσιες γεωτρήσεις ή τα θαλάσσια φρεάτια παραγωγής .
- ✓ Διαρροή πετρελαίου κατά τη διακίνηση πετρελαίου και των προϊόντων του.

Διαρροή κατά τη θαλάσσια γεώτρηση ή παραγωγή πετρελαίου

Αν και η ρύπανση με τον τρόπο αυτό δεν είναι μεγάλης έκτασης, λαμβάνονται μέτρα προφύλαξης για την αποτροπή διαρροών, υπάρχουν περιπτώσεις διάχυσης πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον με αρνητικές συνέπειες.[Σμαραγδή,2008]

Διαρροή κατά τη διακίνηση πετρελαίου

Στη κατηγορία αυτή περιλαμβάνεται η διαρροή πετρελαίου από δεξαμενόπλοια και εμπορικά πλοία είτε λόγω ατυχήματος, είτε εκ προθέσεως κατά τη θαλάσσια μεταφορά. Με τον όρο διαρροή αναφερόμαστε στις ακόλουθες περιπτώσεις:

❖ Διαρροή από ατύχημα

Τα δεξαμενόπλοια που μεταφέρουν πετρέλαιο, κάποιες φορές υφίστανται αβάρια, με αποτέλεσμα τη ρύπανση της θάλασσας από το εκλυόμενο πετρέλαιο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πετρελαιοφόρο Torrey Canyon, το οποίο το 1967 ρύπανε τις ακτές της Αγγλίας και της Γαλλίας με περισσότερους από 100.000 τόνους πετρελαίου. Τέτοιες περιπτώσεις βέβαια, δεν είναι συχνές, αλλά ανάλογα με τη χωρητικότητα του δεξαμενόπλοιου και την ποσότητα πετρελαίου που διαρρέει μπορεί να προκληθεί σοβαρό περιστατικό ρύπανσης. [Σμαραγδή,2008]

❖ Έκχυση έρματος δεξαμενόπλοιων

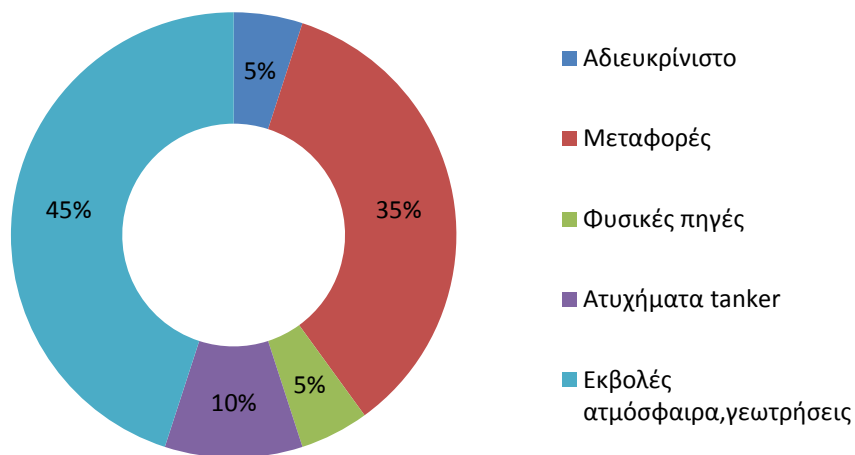
Τα εμπορικά και επιβατικά πλοία έχουν μόνιμο έρμα κατάλληλο για να τους διασφαλίζει κανονική πλεύση. Τα δεξαμενόπλοια όμως που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά πετρελαίου, για οικονομικούς λόγους, δεν έχουν μόνιμο έρμα. Κατά την εκφόρτωση κάποιων δεξαμενών πετρελαίου στα λιμάνια, φροντίζουν να γεμίζουν τις δεξαμενές με θαλασσινό νερό, ώστε να έχει ικανό βάρος και σταθερότητα για την επιστροφή του στις πετρελαιοπηγές. Το νερό αυτό συνήθως αποθηκεύεται στον ίδιο χώρο που προηγούμενα περιείχε πετρέλαιο. Κατά το ξεφόρτωμα του πετρελαίου, ένα ποσό αυτού παραμένει προσκολλημένο στα τοιχώματα της δεξαμενής αποθήκευσης, το οποίο υπολογίζεται ότι ανέρχεται στο 0,4% του συνολικού μεταφερόμενου πετρελαίου. Για παράδειγμα, ένα δεξαμενόπλοιο των 65.000 τόνων δύναται να εκχύσει στη θάλασσα 260 τόνους πετρελαίου. Το έρμα του θαλασσινού νερού αναπόφευκτα μολύνεται από τα υπολείμματα πετρελαίου και πρέπει να απομακρυνθεί από τις δεξαμενές πριν γεμίσουν με νέο φορτίο πετρελαίου. [Σμαραγδή,2008]

❖ Συντήρηση πλοίων

Τα πετρελαιοφόρα, όπως και όλα τα πλοία, απαιτούν περιοδική μεταφορά στα ναυπηγεία για συντήρηση, επισκευή, καθαρισμό και λοιπές εργασίες. Είναι απαραίτητο όλο το πετρέλαιο που περιέχεται στις δεξαμενές να απομακρύνεται, για την αποφυγή ατυχήματος έκρηξης από τα αέρια του πετρελαίου. Όλες οι προαναφερθείσες διαδικασίες έχουν ως αποτέλεσμα την έκχυση πετρελαίου στη θάλασσα, άρα και τη ρύπανσή της.

❖ Ατυχήματα κατά την εκφόρτωση δεξαμενόπλοιων

Όταν ένα δεξαμενόπλοιο πρόκειται να εκφορτώσει το φορτίο των δεξαμενών του σε μια εγκατάσταση αποθήκευσης πετρελαιοειδών, πραγματοποιείται σύνδεση του άκρου των σωληνώσεων του δεξαμενόπλοιου με το άκρο του αγωγού εγκατάστασης. Ενίοτε όμως, λόγω λάθους κατά το χειρισμό της εκφόρτωσης ή λόγω φθοράς των σωληνώσεων, επέρχεται λόγω της πίεσης διάρρηξη αυτού, με αποτέλεσμα τη ρύπανση της θάλασσας με μικρή ή μεγάλη ποσότητα πετρελαίου. [Σμαραγδή,2008]



Διάγραμμα 2 Αιτίες διαρροής πετρελαίου στη θάλασσα (Σμαραγδή, 2008)

1.5.2 Ατυχήματα σε εξέδρες εξόρυξης

Η πιο εμφανής απόδειξη απόρριψης πετρελαίου στους ωκεανούς είναι τα ναυτικά ατυχήματα. Στις επόμενες παραγράφους αναπτύσσονται ορισμένα από τα μεγαλύτερα και πιο γνωστά ατυχήματα πετρελαιοφόρων.



Εικόνα 11 Περιοχές σημαντικών ναυτικών ατυχημάτων πετρελαιοφόρων παγκοσμίως (Σμαραγδή,2008)

❖ Ατύχημα του Exxon Valdez- Μάρτιος 1989

Τέσσερα λεπτά μετά τα μεσάνυχτα της 24ης Μαρτίου 1989, το υπό αμερικάνικη σημαία πετρελαιοφόρο Exxon Valdez, το οποίο μετέφερε 180.000 τόνους αργού πετρελαίου από τον σταθμό φόρτωσης Valdez (Alaska) με προορισμό το Λος Άντζελες / Λονγκ Μπιτς, προσάραξε με ταχύτητα 12 κόμβων στον ύφαλο Bligh Reef (που βρίσκεται σε βάθος 10 μέτρων) στα βορειοανατολικά του πορθμού Πρινς Ουίλιαμ στην Αλάσκα. Το πλοίο είχε ξεφύγει από την τακτική πορεία του για να αποφύγει τη σύγκρουση με παρασυρόμενους όγκους πάγου. Η προσάραξη προκάλεσε βλάβη σε 11 από τις 18 δεξαμενές του πλοίου. Περίπου το 1/5 του φορτίου του (36.000 τόνοι πετρελαίου) χύθηκε στη θάλασσα. Πάνω από 7.000 km² πετρελαιοκηλίδων ρύπαναν περίπου 800 km ακτών (2.000 km, αν συμπεριληφθούν τα μικρά νησιά). Το ατύχημα αυτό ήταν το μεγαλύτερο που είχε συμβεί στις ΗΠΑ και η περιοχή στην οποία συνέβη ήταν παρθένα και περιλάμβανε μεγάλο αριθμό προστατευόμενων περιοχών, όπως εθνικά πάρκα και καταφύγια άγριας ζωής.

Για τρεις μέρες μετά το ατύχημα ο καιρός ήταν ήπιος και ο κυματισμός της θάλασσας μικρός. Όμως αμέσως μετά επικράτησαν ισχυροί βορειοανατολικοί άνεμοι, με αποτέλεσμα τη διασπορά του πετρελαίου και την αδυναμία ανάσχεσης της ρύπανσης. Λόγω των ισχυρών ανέμων, μεγάλη ποσότητα πετρελαίου μετατράπηκε σε γαλάκτωμα νερού σε πετρέλαιο, το οποίο δεν μπορεί να καεί και είναι δύσκολο να απομακρυνθεί από την επιφάνεια της θάλασσας και τις ακτές. Το πετρέλαιο μετακινήθηκε προς τα νοτιοδυτικά, ρυπαίνοντας 790 μίλια ακτών, εκ των οποίων τα 200 χαρακτηρίστηκαν βαριά ρυπασμένα. (EPA, 2015 EVOS, 2015)



Εικόνα 12 Πετρελαιοφόρο ExxonValdez (ITOPF, <https://www.itopf.org>)

Αντιμετώπιση της ρύπανσης

Στην κορύφωση της αντιμετώπισης της ρύπανσης ενεπλάκησαν πάνω από 11.000 άτομα προσωπικό, 1.400 σκάφη και 85 αεροσκάφη. Ο καθαρισμός των ακτών ξεκίνησε τον Απρίλιο του 1989 και συνεχίστηκε έως τον Σεπτέμβριο του 1989. Κατόπιν επαναλήφθηκε το 1990 και το 1991, κυρίως τους θερινούς μήνες. Η παρακολούθηση της τύχης και των επιπτώσεων του πετρελαίου συνεχίστηκε για πολλά χρόνια μετά. Συγκεκριμένα, ακολουθήθηκαν οι εξής πρακτικές αντιμετώπισης:

- Αντιμετώπιση στη θάλασσα

Στο ατύχημα του Exxon Valdez ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητα της βιοδιάσπασης, που είναι μια μέθοδος καθαρισμού που προτάθηκε από την αμερικανική υπηρεσία EPA (Environmental Protection Agency). Συγκεκριμένα, τον Ιούλιο του 1989, στο βαριά ρυπασμένο Γκριν Άιλαντ ρίχτηκαν νιτρικά και φωσφορικά άλατα (λιπάσματα), με σκοπό να υποβοηθήσουν τους πληθυσμούς των μικροβίων να διασπάσουν το πετρέλαιο. Η εφαρμογή αυτή έδειξε ότι η μέθοδος ήταν ελπιδοφόρα και έως το τέλος του καλοκαιριού είχε χρησιμοποιηθεί σε 176 km ακτών. Συνολικά, χρησιμοποιήθηκαν 48.600 kg νιτρικών λιπασμάτων από το 1989 έως το 1991 (Atlas & Hazen, 2011). Το τελικό συμπέρασμα ήταν ότι η μέθοδος δεν ήταν πανάκεια στην αντιμετώπιση του πετρελαίου όπως αρχικά είχε θεωρηθεί, ενώ ήταν άγνωστες οι συνέπειες της εισαγωγής στο θαλάσσιο οικοσύστημα μεγάλων ποσοτήτων λιπασμάτων (ενδεχόμενη πρόκληση ευτροφισμού) (EPA, 2015). Σχετικά με τη χρήση διασκορπιστικών, η Exxon ζήτησε άδεια για τη χρήση τους από τις αρχές των ΗΠΑ την πρώτη μέρα του ατυχήματος και την πήρε δύο μέρες αργότερα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μια πολύ δυνατή καταιγίδα ενέσκηψε τότε, περιορίζοντας την αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών. [Εγκυκλοπαίδεια Britannica]



Εικόνα 13 Εξάπλωση πετρελαίου, ατύχημα ExxonValdez (ITOPF, <https://www.itopf.org>)

- Αντιμετώπιση στις ακτές

Οι βραχώδεις ακτές και οι ακτές με χαλίκια καθαρίστηκαν με τεράστιες ποσότητες ζεστού νερού (60°C) υπό πίεση. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά τόσο εκτεταμένα και αποδείχτηκε αρκετά αποτελεσματική για την απορρύπανση των ακτών. Κατά τη διαδικασία αυτή, όπως και σε κάθε περίπτωση εμπλοκής ανθρώπινου δυναμικού σε καθαρισμούς πετρελαίου, οι εργάτες πρέπει να είναι εφοδιασμένοι με κατάλληλο εξοπλισμό (στολές, γάντια, γαλότσες και μάσκες), για την προστασία τους από τις τοξικές ιδιότητες του πετρελαίου.



Εικόνα 14 Καθαρισμός ακτών χειρονακτικά, ατύχημα ExxonValdez ((ITOPF, <https://www.itopf.org>)

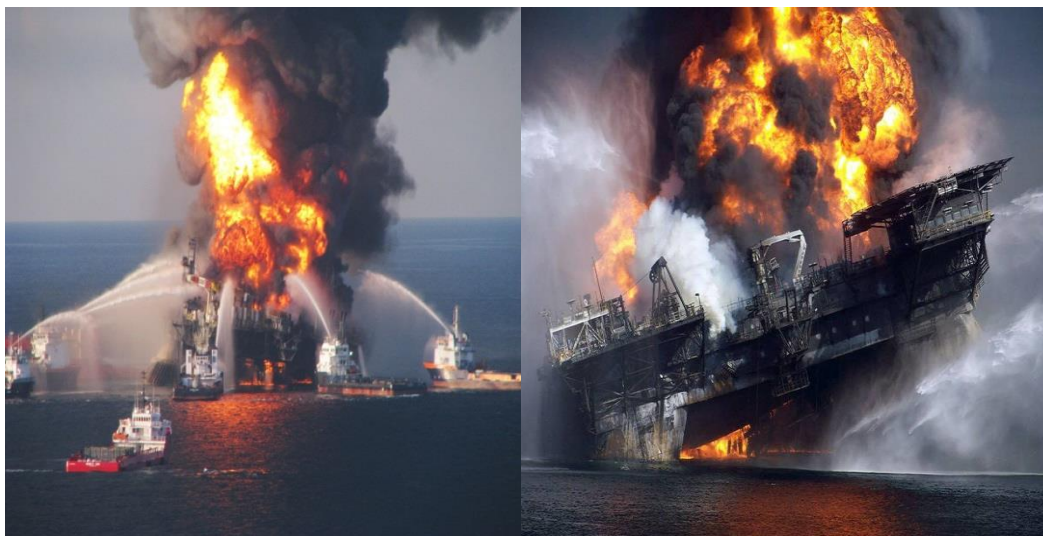
❖ **Ατύχημα DeepWater Horizon στο Κόλπο του Μεξικό, Απρίλιος 2010**

Η πετρελαιοκηλίδα Deepwater Horizon, που ονομάζεται επίσης πετρελαιοκηλίδα του Κόλπου του Μεξικού, είναι η μεγαλύτερη πετρελαιοκηλίδα στην ιστορία που προκλήθηκε από μια έκρηξη στις 20 Απριλίου 2010 στο πετρελαιοφόρο Deepwater Horizon που βρίσκεται στον Κόλπο του Μεξικού, περίπου 66 χλμ. από την ακτή της Λουιζιάνας και το επόμενο βύθισμά του στις 22 Απριλίου.

Η στιγμή της έκρηξης

Η εξέδρα Deepwater Horizon, η οποία ανήκε και εκμεταλλευόταν η εταιρεία Transocean, και μίσθωσε η πετρελαϊκή εταιρεία BP, βρισκόταν στο φαράγγι του Μισισιππή. Τη νύχτα της 20ης Απριλίου, ένα κύμα φυσικού αερίου έσπασε μέσω ενός πυρήνα σκυροδέματος που εγκαταστάθηκε πρόσφατα από τον ανάδοχο Halliburton, προκειμένου να σφραγίσει το πηγάδι για μεταγενέστερη χρήση. Αργότερα, προέκυψε μέσω εγγράφων που κυκλοφόρησε η Wikileaks, ότι παρόμοιο περιστατικό είχε συμβεί σε εξέδρα που ανήκε στην BP στην Κασπία Θάλασσα το Σεπτέμβριο του 2008. Και οι δύο πυρήνες ήταν πιθανώς πολύ αδύναμοι για να αντέξουν την πίεση επειδή αποτελούνταν από ένα μείγμα από μπετόν που χρησιμοποίησε αέριο άζωτο για να επιταχύνει τη θεραπεία.

Αφού απελευθερώθηκε από το θραύσμα του πυρήνα, το φυσικό αέριο ταξίδεψε μέχρι τον ανελκυστήρα της εξέδρας του Deepwater στην πλατφόρμα, όπου προκλήθηκε ανάφλεξη, σκοτώνοντας 11 εργαζόμενους και τραυματίζοντας τους 17. Η εξέδρα κατέρρευσε και βυθίστηκε το πρωί της 22ας Απριλίου. Χωρίς οποιαδήποτε αντίθετη δύναμη, το πετρέλαιο άρχισε να εκκενώνεται στο κόλπο. Ο όγκος του πετρελαίου που διαφεύγει από τις ζημιές που εκτιμήθηκε αρχικά από την BP είναι περίπου 1.000 βαρέλια την ημέρα. Αργότερα, θεωρήθηκε από κυβερνητικούς αξιωματούχους των ΗΠΑ ότι έχει κορυφωθεί σε περισσότερα από 60.000 βαρέλια την ημέρα. [Εγκυκλοπαίδεια Britannica]



Εικόνα 15 Έκρηξη και καταβύθιση εξέδρας Deep Water Horizon ((ITOPF, <https://www.itopf.org>)

Αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδας

Το πετρέλαιο που είχε διαρρεύσει από το πηγάδι προτού σφραγιστεί σχημάτισε μια κηλίδα που εκτείνεται σε χιλιάδες τετραγωνικά μίλια του Κόλπου του Μεξικού. Για να καθαρίσει το πετρέλαιο από το ανοιχτό νερό, 1,8 εκατομμύρια γαλόνια διασκορπιστικών ουσιών που γαλακτωματοποίησαν το πετρέλαιο, επιτρέποντας έτσι ευκολότερο μεταβολισμό από τα βακτηρίδια. Οι ουσίες αυτές εκχύθηκαν κατευθείαν στη διαρροή και εφαρμόστηκαν εναέρια στην κηλίδα. Επίσης, όπου ήταν δυνατό

πραγματοποιήθηκε και καύση της πετρελαιοκηλίδας. Καθώς το πετρέλαιο άρχισε να μολύνει τις παραλίες της Λουιζιάνα το Μάιο, όπου και έγινε πλύση των ακτών χειρονακτικά. Συνολικά, εκτιμήθηκαν περίπου 1.100 μίλια (1.770 χλμ.) ακτογραμμής μολυσμένες από πετρέλαιο. [Εγκυκλοπαίδεια Britannica]



Εικόνα 16 Καύση πετρελαιοκηλίδας Deep Water Horizon (BP, <https://www.bp.com>)

1.6 Επιδράσεις πετρελαϊκών διαρροών

Οι επιπτώσεις διακρίνονται σε μακροπρόθεσμες, που ακόμη είναι άγνωστες, και σε βραχυπρόθεσμες, που εκτός από τα εμφανή σημεία προκαλούν και άλλες παρενέργειες όπως:

- ✓ Μείωση της διαπερατότητας του φωτός, με αποτέλεσμα την αναστολή της διαδικασίας φωτοσύνθεσης μακροπρόθεσμα.
- ✓ Μείωση της διαλυτότητας του οξυγόνου, με συνέπεια να δημιουργούνται ασφυκτικές καταστάσεις για τη βιοκοινωνία.
- ✓ Προσβολή των πτηνών.
- ✓ Προσβολή της υδροχαρούς χλωρίδας των ακτών.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι πολύ τοξικοί όχι μόνο για τους θαλάσσιους οργανισμούς, αλλά και για τον άνθρωπο. Έχει διαπιστωθεί ότι οι υδρογονάνθρακες παραμένουν στους ζωντανούς οργανισμούς και παρατηρείται βιοσυσσώρευση αυτών στα κορυφαία επίπεδα της τροφικής πυραμίδας. Επιπλέον, το πετρέλαιο παραλαμβάνει τις λιποδιαλυτές ενώσεις που υπάρχουν στο θαλάσσιο περιβάλλον, όπως τα εντομοκτόνα (DDT), καταλήγοντας στις ακτές όπου δρουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

1.6.1 Τοξικότητα πετρελαίου στους θαλάσσιους οργανισμούς και στα οικοσυστήματα

Η τοξικότητα του πετρελαίου στα θαλάσσια οικοσυστήματα εξαρτάται από τη σύστασή του, τη συγκέντρωση που προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς και φυσικά από το είδος του οργανισμού που εκτίθεται σε αυτό. Ορισμένα από τα μη άμεσα θανατηφόρα αποτελέσματα που μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στη πληθυσμιακή κατανομή των διαφόρων οργανισμών, είναι οι αλλαγές στην αναπαραγωγή, το μεταβολισμό, την ανάπτυξη, την ιστολογία.

Επιπρόσθετα, οι υδρογονάνθρακες έχουν σημαντική επίδραση στα θαλάσσια φυτά. Οι επιπτώσεις από χρόνια ή οξεία έκθεση εξαρτώνται από το είδος των φυτών, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και το είδος του πετρελαίου. Τα ασπόνδυλα είναι πιο ευαίσθητα από τα φύκη και στα ψάρια έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό η δομή των ιστών, η δράση των ενζυμικών συστημάτων, κι ελαττώνεται η γονιμότητά τους. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις οι υδρογονάνθρακες προκαλούν αναισθησία και νάρκωση, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, βλάβες και νεκρώσεις στα κύτταρά τους.[Σμαραγδή,2008]

1.7 Τρόποι καθαρισμού

Η ρύπανση που προκαλείται με οποιονδήποτε τρόπο, πρέπει να αντιμετωπιστεί το ταχύτερο δυνατό με μηχανικά, φυσικά, ή χημικά μέσα. Σε αρκετές περιπτώσεις γίνεται χρήση και των τριών τρόπων αντιμετώπισης. Η απόφαση όμως για τη μέθοδο που θα επιλεγεί για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας, εξαρτάται από τους παράγοντες:

- Ποιότητα και είδος ρυπογόνου ουσίας
- Απόσταση από ακτές και κίνδυνο προσβολής επικίνδυνων περιοχών
- Επικρατούσες και αναμενόμενες καιρικές συνθήκες
- Διαθεσιμότητα εξοπλισμού κατανάλωσης
- Χρόνος εντοπισμού ρύπανσης

1.7.1 Μηχανικά μέσα αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας

Τα μηχανικά μέσα αφορούν τον περιορισμό της έκτασης της κηλίδας, αλλά και την αναρρόφηση του πετρελαίου και παρουσιάζονται ως εξής:

- **Βραχίονες**→ Οι βραχίονες (booms) είναι πλωτές συσκευές, διαφόρων μεγεθών και σχημάτων, και χρησιμοποιούνται για να περιορίσουν την έκταση της κηλίδας, να μειώσουν το κίνδυνο μόλυνσης της ακτής και για να συγκεντρώσουν το πετρέλαιο σε ένα παχύ επιφανειακό στρώμα, διευκολύνοντας έτσι την απομάκρυνσή του.



Εικόνα 17 Βραχίονες (ITOPF, <https://www.itopf.org>)

Οι βραχίονες μπορούν να έχουν μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες λειτουργίες για την αντιμετώπιση μιας πετρελαιοκηλίδας στο υδάτινο περιβάλλον:

- ✓ Εκτροπή πετρελαίου για να αποτραπεί η μεταφορά της κηλίδας προς προστατευόμενες περιοχές
- ✓ Συγκράτηση του πετρελαίου για περαιτέρω διαδικασία
- ✓ Συγκράτηση και συγκέντρωση πετρελαίου για τη στιγμιαία αποκατάσταση από έναν ξαφριστή
- **Ξαφριστές**→ Ξαφριστής (skimmer), είναι μια συσκευή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ανακτηθεί το επιπλέον πετρέλαιο από την επιφάνεια του ύδατος, με τη μόνη προϋπόθεση τη ρευστότητα του πετρελαίου.



Εικόνα 18 Ξαφριστής-skimmer (ITOPF, <https://www.itopf.org/>)

- **Απορροφητές**→ Οι απορροφητές (absorbents) είναι υλικά που διαποτίζουν υγρά. Επιτρέπουν στο πετρέλαιο να διεισδύσει στους πόρους του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένοι, προσελκύοντας το πετρέλαιο στην επιφάνειά τους, χωρίς αυτό να διεισδύει στο υλικό τους.

1.7.2 Φυσικά μέσα αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας

Τα φυσικά μέσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον εγκλωβισμό, τη συγκέντρωση, τη κατεύθυνση του πετρελαίου για τη προστασία περιοχών και ακτών. Στη κατηγορία αυτή ανήκουν τα κατακόρυφα ή πλωτά φράγματα. Τα φράγματα αυτά κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- **Τύπου φράκτη**→ Τα φράγματα αυτής της κατηγορίας είναι ένα κάθετο παραπέτασμα πάνω και κάτω από την επιφάνεια του νερού, τα οποία διατηρούνται κάθετα στην επιφάνεια του νερού με τη βοήθεια βαρών.
- **Τύπου κουρτίνας**→ Τα φράγματα της κατηγορίας αυτής αποτελούνται από διαμήκη πλωτήρες και το υποθαλάσσιο τμήμα που κρέμεται από αυτούς.

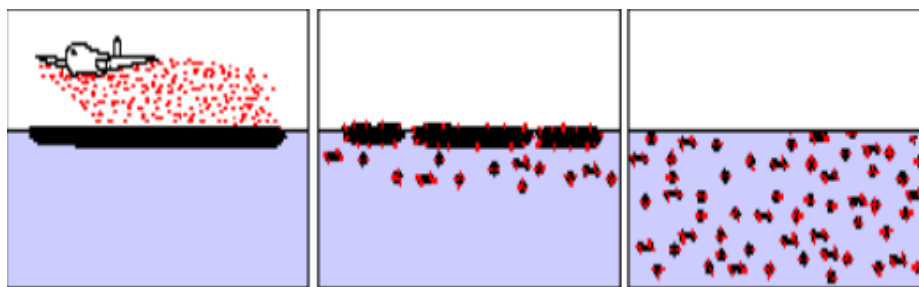


Εικόνα 19 Φράγμα τύπου φράκτη (αριστερά), φράγμα τύπου κουρτίνας (δεξιά) (Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>)

1.7.3 Χημικά μέσα αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας

❖ Διασκορπιστικές ουσίες

Στα χημικά μέσα αντιμετώπισης ανήκουν τα διασκορπιστικά υλικά ή διαλυτικά (dispersants), που είναι χημικές ουσίες που περιέχουν τασιενεργά (surfactants) και είναι ικανές να διασπούν υγρές ουσίες όπως το πετρέλαιο σε μικρά σταγονίδια. Σε μια πετρελαιοκηλίδα, αυτά τα σταγονίδια διασκορπίζονται στην υδάτινη στήλη, όπου υποβάλλονται σε φυσικές διαδικασίες, όπως στον αέρα και τα κύματα, οι οποίες συμβάλουν στη περαιτέρω διάσπαση. Τα διασκορπιστικά εμποδίζουν την επανένωση των σταγονιδίων αυτών, με αποτέλεσμα να γίνεται ευκολότερος ο καθαρισμός του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού. Τα διασκορπιστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν από σκάφη, από αεροσκάφη και από φορητές συσκευές εκτόξευσης κυρίως σε προστατευόμενες περιοχές.



Εικόνα 20 Ψεκασμός διασκορπιστικών ουσιών από αεροπλανοφόρο (Exxonmobil, <https://corporate.exxonmobil.com>)

Η αποτελεσματικότητα ενός διαλυτικού καθορίζεται από τη σύνθεση του πετρελαίου καθώς και από τη μέθοδο και τη ποσότητα του διαλυτικού που χρησιμοποιείται. Τα βαριά ακατέργαστα πετρέλαια δεν διασκορπίζονται όπως τα ελαφρύτερα ή μέσου βάρους πετρέλαια και είναι αποτελεσματικότερα όταν εφαρμόζονται αμέσως μετά από μια διαρροή, πριν εξατμιστούν τα ελαφρύτερα συστατικά. Επίσης, οι περιβαλλοντικές συνθήκες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών. Μελέτες έχουν δείξει ότι πολλά διαλυτικά λειτουργούν καλύτερα σε

επίπεδα αλατότητας κοντά σε αυτό του θαλασσινού νερού, και σε υψηλές θερμοκρασίες.[Clark, 2003]

❖ Βιολογικά υλικά

Τα βιολογικά υλικά είναι θρεπτικές ουσίες, ένζυμα ή μικροοργανισμοί που αυξάνουν το ρυθμό της βιοαποδόμησης. Η βιοαποδόμηση του πετρελαίου είναι μια φυσική αλλά χρονοβόρα διαδικασία. Η τεχνολογία βιολογικής αποκατάστασης, βοηθάει την βιοαποδόμηση να δρα πιο γρήγορα. Αναφέρεται στην προσθήκη υλικών στο περιβάλλον, όπως λιπάσματα ή μικροοργανισμούς, που έχουν την ικανότητα να αυξάνουν το ρυθμό της φυσικής βιοαποδόμησης. Οι σύνηθες μέθοδοι βιολογικής αποκατάστασης είναι:

- **Βιοδιέγερση-τόνωση (biostimulation)**→ Προσθήκη μικρής ποσότητας θρεπτικών, όπως φώσφορος και άζωτο, ώστε να υποκινηθεί η ανάπτυξη των μικροοργανισμών που διασπούν το πετρέλαιο.
- **Βιοενίσχυση (bioaugmentation)**→ Προσθήκη μικροοργανισμών στον εγγενή υποβαθμισμένο από πετρέλαιο πληθυσμό.

❖ Καύση πετρελαιοκηλίδας

Το πετρέλαιο δύναται να καεί στην επιφάνεια της θάλασσας, όταν το πάχος της κηλίδας είναι μεγάλο (2-3mm), και όταν αυτή δεν βρίσκεται κοντά στην ακτή αλλά στην ανοιχτή θάλασσα. Η καύση αφαιρεί γρήγορα το επιφανειακό πετρέλαιο, ωστόσο υπάρχουν προβλήματα που εμποδίζουν τη χρήση της τεχνικής αυτής, όπως:

- ✓ Ανάφλεξη πετρελαίου
- ✓ Διατήρηση καύσης πετρελαιοκηλίδας
- ✓ Παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων καπνού με επιπτώσεις στην ανθρώπινη και περιβαλλοντική υγεία
- ✓ Σχηματισμός και πιθανή βύθιση των εξαιρετικά ιξωδών και πυκνών υπολειμμάτων



Εικόνα 21 Καύση πετρελαιοκηλίδας (ITOPF, <https://www.itopf.org>)

❖ Καθαρισμός ακτογραμμής

Λαμβάνοντας υπόψη τις δυσκολίες του καθαρισμού του πετρελαίου στη θάλασσα, πολλές πετρελαιοκηλίδες οδηγούν σε μόλυνση των ακτών. Σε γενικές γραμμές, το

πετρέλαιο που φθάνει μέχρι την ακτή, έχει τις μεγαλύτερες περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις. Μερικές τεχνικές, όπως το πλύσιμο ή αποκόλληση, έχουν ως στόχο την αφαίρεση πετρελαίου άμεσα από μολυσμένες ακτές. Ο καθαρισμός της ακτογραμμής δεν απαιτεί συνήθως εξειδικευμένο εξοπλισμό, ενώ λαμβάνει υπόψη τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου και το επίπεδο μόλυνσης. [Μπρεδάκης,2015]



Εικόνα 22 Καθαρισμός ακτογραμμής (ITOPF, <https://www.itopf.org>)



Εικόνα 23 Απόβλητα ρυπασμένου πετρελαίου (National Oceanic and Atmospheric Association(NOAA), <https://www.noaa.gov>)

1.7.3.1 Corexit

Τα Corexit είναι προϊόντα μιας σειράς χημικών διασκορπιστικών της εταιρίας Nalco που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση διαρροών πετρελαίου. Τα είδη των διασκορπιστικών της συγκεκριμένης σειράς που χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο είναι το Corexit 9500A, Corexit 9527A και το Corexit 9500B. Πιο συγκεκριμένα τα Corexit 9500A και Corexit 9527A χρησιμοποιήθηκαν σε τεράστιες ποσότητες στο ατύχημα του Deepwater Horizon. [Τζαμάρα,2018]

✓ Corexit 9527A

Το Corexit 9527A αποτελεί μία συμπυκνωμένη, βιο-αποικοδομήσιμη σύνθεση με μία μοναδική ιδιότητα αυτό-ανάδευσης, η οποία έχει προσφέρει μεγάλη πολυχρηστικότητα στη διασπορά πετρελαιοκηλίδων στην θάλασσα. Τα κύρια

συστατικά του είναι η 2- butoxyethanol και οργανικό σουλφονικό νάτριο με μικρή συγκέντρωση προπυλενογλυκόλης. Συγκεκριμένα η 2- butoxyethanol σχετίζεται με πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία καθώς μπορεί να χαρακτηριστεί ως καρκινογόνος αλλά και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στην ανάπτυξη του εμβρύου σε έγκυες. Μάλιστα οι εργάτες καθαρισμού στο ατύχημα του πετρελαιοφόρου Ecxon Valdez δήλωσαν ότι βίωσαν δυσλειτουργίες στην αναπνοή , στα νεφρά στο συκώτι και στο νευρικό σύστημα έχοντας έρθει σε επαφή με το διασκορπιστικό Corexit 9527A. [Τζαμάρ,2018]

✓ **Corexit 9500A & Corexit 9500B**

Τα Corexit 9500A και Corexit 9500B περιέχουν τις ίδιες τασενεργές ουσίες με το Corexit 9527A με εξαίρεση την 2- butoxyethanol, συν ένα βελτιωμένο σύστημα ελαιοφιλικού διαλύτη. Αυτό το σύστημα ενισχύει την εισχώρηση των τασενεργών, καθιστώντας τα συγκεκριμένα διασκορπιστικά ιδανικά για τη διασπορά βαριών πετρελαίων. Ο διαλύτης 2- butoxyethanol, που εμπεριεχόταν στο Corexit 9527A αντικαταστάθηκε στα 2 διασκορπιστικά με νέα σύνθεση , από ένα μίγμα αλιφατικών υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, καθώς υπήρχαν αναφορές ότι η παρατεταμένη έκθεση σε αυτόν συνδέεται με αρνητικές επιπλοκές στην ανθρώπινη υγεία. Ένας άλλος λόγος για την αλλαγή του διαλύτη στο διασκορπιστικό ήταν η παράταση κατά το οποία δρά πιο αποτελεσματικά το διασκορπιστικό πριν αρχίσουν να λαμβάνουν χώρα οι διαδικασίες γήρανσης του πετρελαίου, ειδικά η αύξηση του ιξώδους του. Το Corexit 9500A και 9500B παρουσιάζουν ελαφρώς μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε πετρέλαια με υψηλό ιξώδες από ότι το Corexit 9527A. [Τζαμάρ,2018]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 Εισαγωγικό μέρος πειραματικής διαδικασίας

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για την εκπόνηση της επιστημονικής έρευνας που αφορά τη διαλυτότητα του πετρελαίου σε βαθέα ύδατα. Αφορμή για τη διεξαγωγή της έρευνας αυτής ήταν το ατύχημα στην εξέδρα Deep Horizon στο κόλπο του Μεξικό, καθώς η παρατεταμένη έκχυση πετρελαίου στην υπεράκτια ζώνη παρακίνησε τη παγκόσμια περιβαλλοντική κοινότητα να προβεί σε άμεσα μέτρα αντιμετώπισης. Για τη διεξαγωγή όλων των διαδικασιών χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

Αλατόνερο

Το αλατόνερο παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, δηλαδή σε 1L απιονισμένου νερού(distilled water) προστέθηκε 34 gr άλας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος του εργαστηρίου (20 ± 2 °C).

Ακατέργαστο πετρέλαιο- Iranian light crude oil

Χρησιμοποιήθηκε Iranian light crude oil, ένα ελαφρύ πετρέλαιο με πυκνότητα $0,8196 \frac{gr}{ml}$, διότι στο ατύχημα του Deepwater Horizon το πετρέλαιο ήταν επίσης ελαφρύ με πυκνότητα $0,84 \frac{gr}{ml}$. Τα χαρακτηριστικά του Iranian crude oil παρουσιάζονται στο Πίνακα 3:

Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά Iranian crude oil

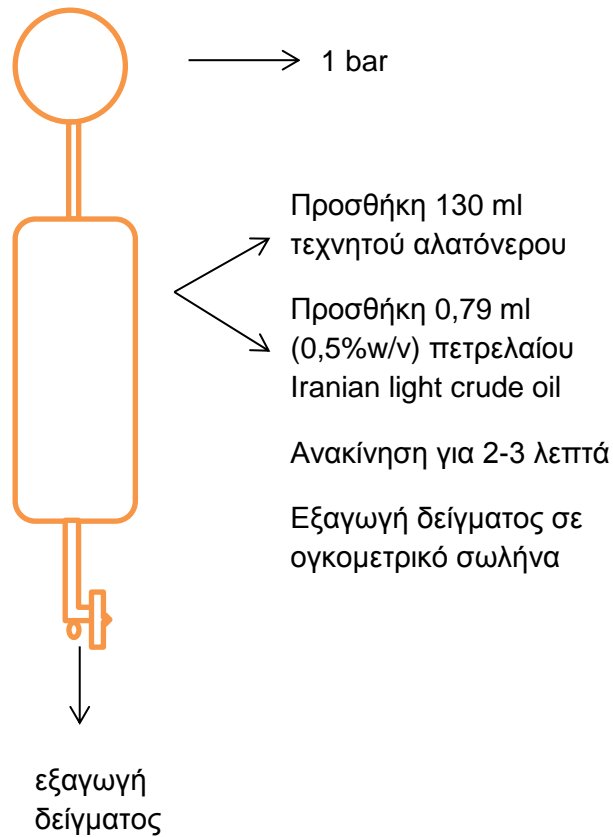
Ειδικό βάρος	0,8568	gr/ml
API gravity	33,6	°API
Ποσοστό νερού	< 0,025	Vol%
Ιξώδες	15	-

2.2 Pressure Chamber test

Στη διεκπεραίωση του Pressure Chamber Test, θα μελετηθεί η διαλυτότητα του πετρελαίου αρχικά σε ατμοσφαιρική πίεση και έπειτα σε πίεση 50-100 bars, προσομοιώνοντας τις συνθήκες βαθέων υδάτων σε συνθήκες εργαστηρίου. Κύριος άξονας του πειράματος είναι να χρησιμοποιηθούν ειδικά διαμορφωμένοι αντιδραστήρες, incubator chambers, που θα περιέχουν τεχνητό θαλασσινό νερό και ποσότητα πετρελαίου. Με τον τρόπο αυτό θα γίνει στη θάλασσα και θα προσδιοριστεί η μέγιστη διαλυτότητα πετρελαίου.

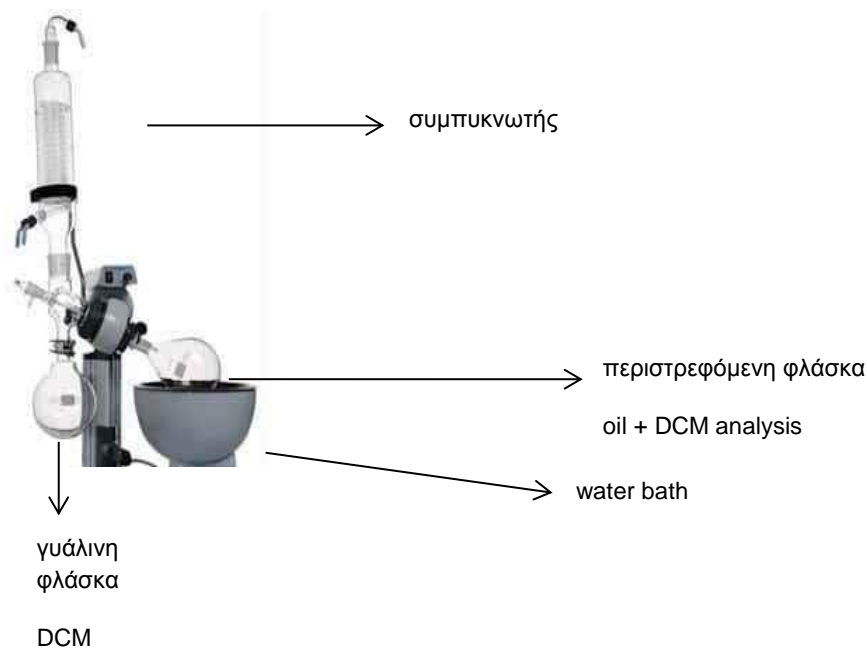
Αρχικά, εφόσον πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες δοκιμές λειτουργίας των αντιδραστήρων, έγινε εκκίνηση πειραματικής διαδικασίας με τη χρήση των incubator chambers. Σε πρώτη φάση μελετήθηκε η φυσική διαλυτότητα σε ατμοσφαιρική πίεση όπως περιγράφεται στη συνέχεια:

❖ Πείραμα προσδιορισμού σφάλματος ανάκτησης πετρελαίου με χρήση 1 incubator chamber υπό πίεση 1bar.



Αμέσως μετά την εξαγωγή δείγματος σε ογκομετρικό σωλήνα, γίνεται εκχύλιση του δείγματος. Κατά την εκχύλιση, αφού πρώτα τοποθετηθεί το δείγμα εντός της ειδικής χοάνης εκχύλισης, προστίθεται 5ml DCM analysis (διχλωρομεθάνιο), γίνεται ανακίνηση έως ότου διαχωριστούν τα δύο υγρά και εξαγάγουμε το επιθυμητό δείγμα. Εν συνεχεία, με τη χρήση του περιστροφικού εξατμιστήρα, εξατμίζεται η ποσότητα DCM analysis που περιέχεται στο δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα πετρελαίου-DCM analysis τοποθετείται σε μια περιστρεφόμενη φλάσκα στα 120rpm εντός υδατόλουτρου, με θερμοκρασία νερού στους 60°C.

Εικόνα 24 Χοάνη εκχύλισης εντός εργαστηρίου



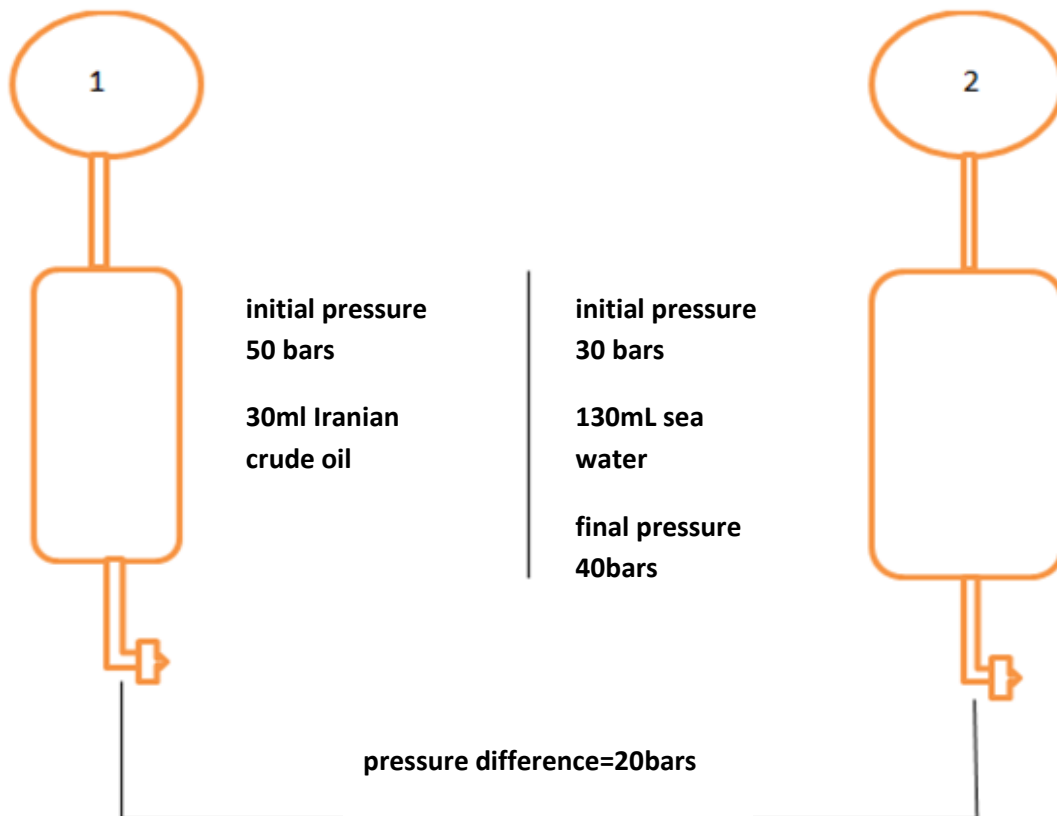
Εικόνα 25 Απεικόνιση rotary evaporator

Τέλος, εφόσον έχει εξατμιστεί όλη η ποσότητα DCM analysis, με τη χρήση επιτραπέζιου ζυγού ακρίβειας μετράται η τελική ποσότητα πετρελαίου σε γραμμάρια. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία 1 φορά ακόμη για επαλήθευση.

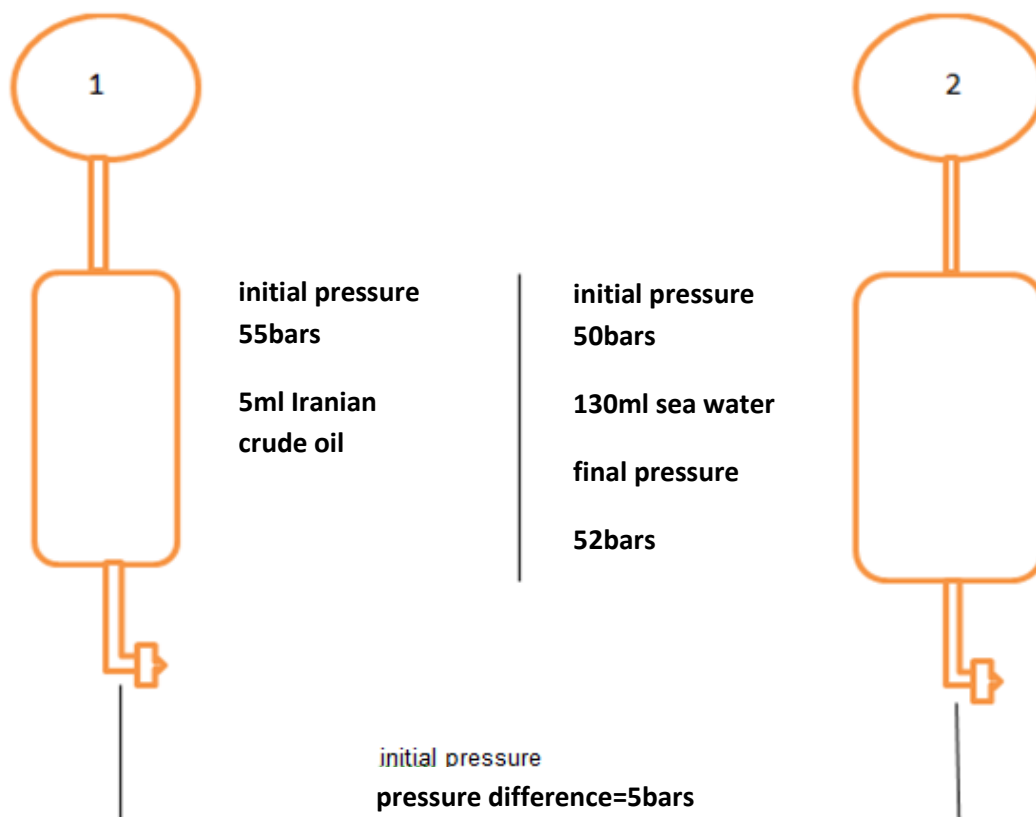
❖ Δοκιμή προσδιορισμού ποσότητας πετρελαίου, που μεταφέρεται από το ένα chamber στο άλλο και συγκέντρωσης διαλύματος με τη χρήση 2 incubator chamber συναρτήσεως της διαφοράς πίεσης.

Πραγματοποιήθηκε πειραματική δοκιμή με τη χρήση **2 incubator chambers**, υπό πίεση, για να μελετηθεί η ποσότητα πετρελαίου που μεταφέρεται από το ένα chamber στο άλλο. Η διαδικασία διεκπεραιώθηκε με διαφορά πίεσης μεταξύ των incubator chambers στα **5bars, 10bars, 20bars**. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε εξαγωγή δείγματος, εξάτμιση DCM analysis στο περιστροφικό εξατμιστήρα και μέτρηση τελικού δείγματος πετρελαίου στο ζυγό. Η διαδικασία αναπαράσταται ως εξής :

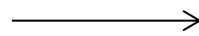
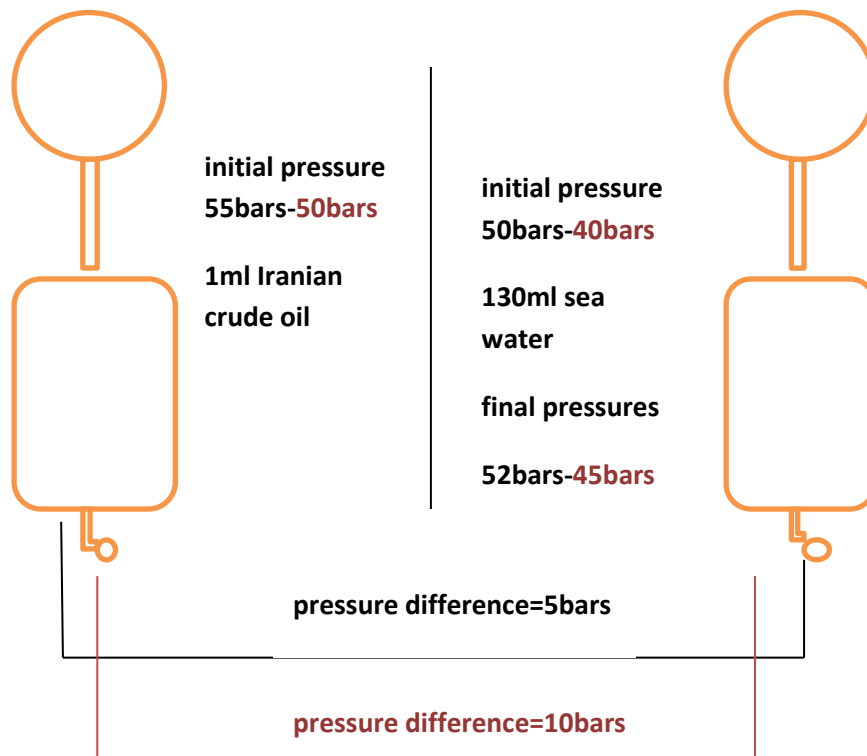
- Δοκιμή με αρχική τιμή πετρελαίου 30mL , θαλασσινού νερού 130mL με διαφορά πίεσης 20bars. Στόχος της πειραματικής δοκιμής αυτής είναι να προσδιορίσουμε τη ποσότητα του πετρελαίου που μεταφέρεται από το incubator chamber 1 στο incubator chamber 2.



- Δοκιμή με αρχική τιμή πετρελαίου 5mL , θαλασσινού νερού 130mL με διαφορά πίεσης 5bars.



- Δοκιμή με αρχική τιμή πετρελαίου 1mL (μέση τιμή διαλυτότητας πετρελαίου διαλυτότητα που προέκυψε από τη πειραματική δοκιμή με $\Delta P=5\text{bars}$) , θαλασσινού νερού 130mL με διαφορά πίεσης 5bars και 10bars.



συνδεσμολογία
incubator bombs με
μπουκάλα αζώτου N_2

Εικόνα 26 Συνδεσμολογία incubator chamber με μπουκάλα αέριου αζώτου, εντός εργαστηρίου

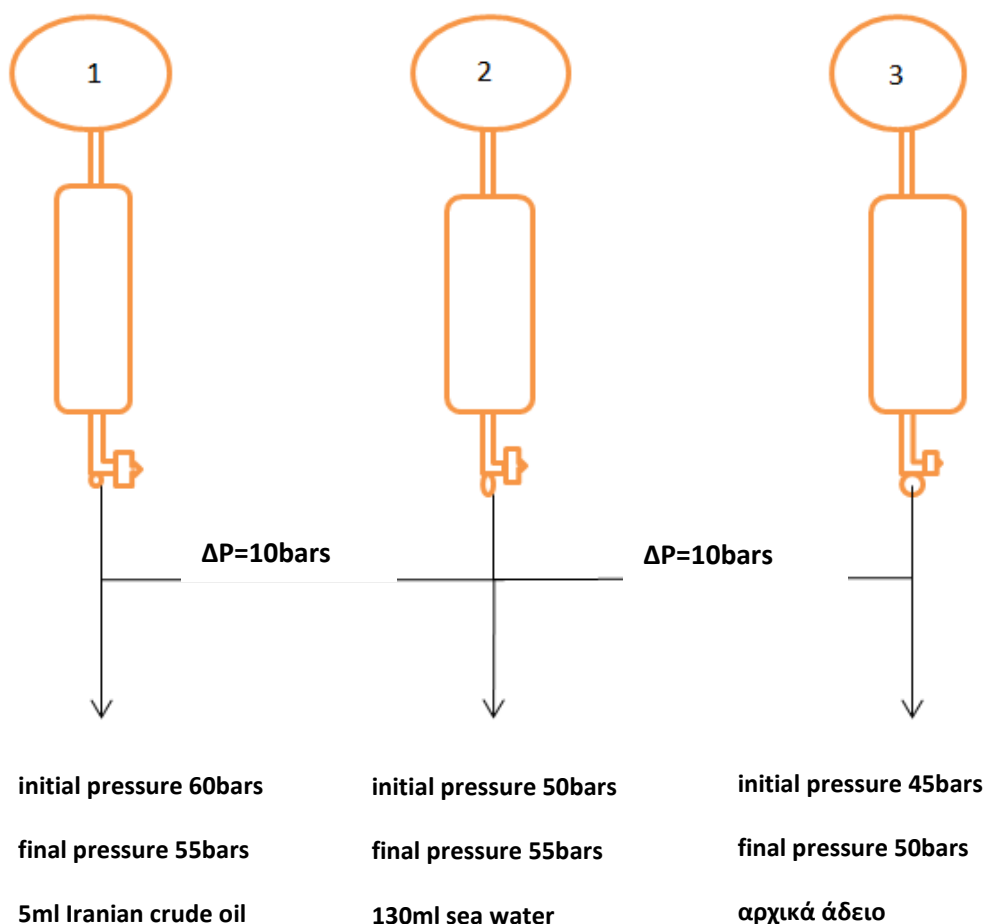


συνδεσμολογία
incubator bombs υπό
πίεση

Εικόνα 27 Συνδεσμολογία incubator chamber υπό πίεση, εντός εργαστηρίου

❖ **Δοκιμή δημιουργίας πλούμιου πετρελαίου σε τεχνητό θαλασσινό νερό, με τη σύνδεση 3 incubator chambers υπό πίεση σε σειρά.**

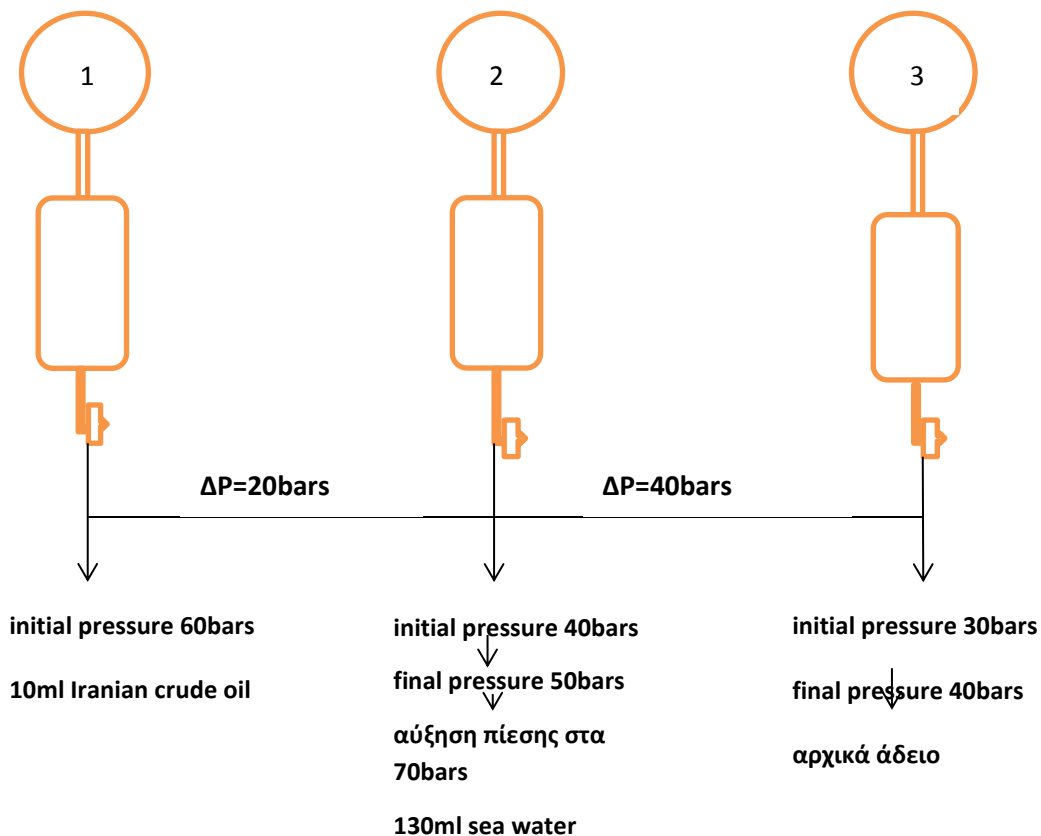
Έγινε δοκιμή με χρήση 3 incubator chambers ώστε να μελετηθεί η συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου στο θαλασσινό νερό στο chamber 3 και να καταγραφεί η ποσότητα πετρελαίου που μεταφέρθηκε από το ένα chamber στο άλλο υπό πίεση. Με τον τρόπο αυτό θα δημιουργήσουμε ένα πλούμιο πετρελαίου και θα υπολογιστεί η συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου και θα καταγραφεί η ποσότητα που μεταφέρθηκε από το ένα chamber στο άλλο.



- Αρχικά, στη πρώτη δοκιμή το πρώτο incubator chamber περιέχει 5ml Iranian crude oil και συμπιέζεται σε πίεση 60bars, το δεύτερο περιέχει 130ml sea water και συμπιέζεται στα 50bars. Ανοίγουμε αρχικά τη βάνα του incubator chamber 1 και αμέσως μετά του incubator chamber 2. Αφού αρχικά συμπιεστεί στα 45bars, ανοίγουμε τη βάνα του incubator chamber 2 και λόγω της διαφοράς πίεσης μεταφέρεται η ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου στο incubator chamber 3. Στη συνέχεια, αφού γίνει δειγματοληψία από το incubator bomb 3, ακολουθεί η διαδικασία εκχύλισης του δείγματος και εν τέλει η τελική μέτρηση πετρελαίου με τη χρήση ζυγού.
- Καθώς παρατηρήθηκε ότι πέρασε στο incubator chamber 3 πολύ μικρή ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου, θα πραγματοποιηθεί πειραματική δοκιμή με μεγαλύτερη διαφορά πίεσης μεταξύ των incubator chamber και μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου. Έτσι, η επόμενη πειραματική διαδικασία θα πραγματοποιηθεί με διαφορά πίεσης $\Delta P=40\text{bars}$ και αρχική ποσότητα πετρελαίου 10ml.

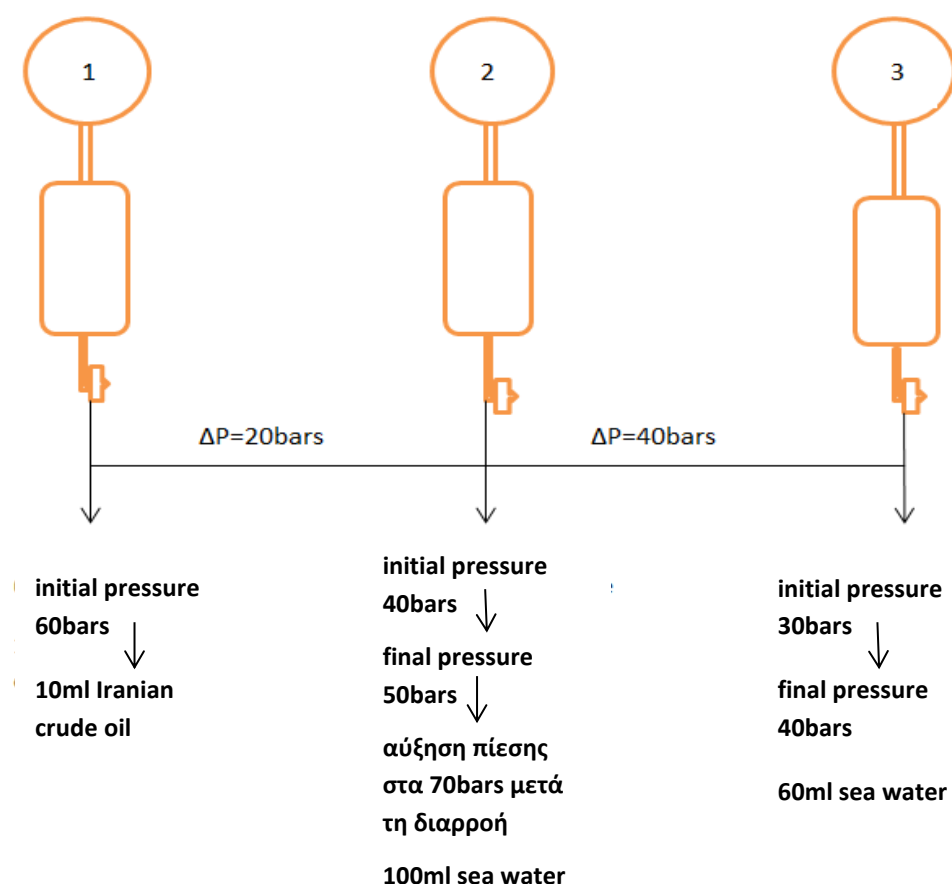
Για επαλήθευση αποτελεσμάτων, η προαναφερθείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε επιπλέον 4 φορές. Η τελική μέτρηση της ποσότητας πετρελαίου έγινε και με χρήση ζυγού και φασματοφωτόμετρου.

Ακόμα, έγινε προσδιορισμός των θεωρητικών τιμών όγκου αερίου σε κάθε chamber σύμφωνα με το νόμο ιδανικό αερίων, και έπειτα υπολογίστηκε ο θεωρητικός όγκος διαλύματος πετρελαίου-θαλασσινού νερού που πρέπει να περάσει στο chamber 3.



Εν συνεχεία, απεικονίζεται η συνδεσμολογία 3 incubator chamber, με διαφορά πίεσης 40bars. Στο incubator chamber 3, υπάρχουν ήδη 60mL θαλασσινού νερού υπό πίεση. Στόχος της δοκιμής αυτής είναι να προσδιοριστεί η συγκέντρωση πετρελαίου στο incubator chamber 3.

Σε αυτή τη πειραματική διαδικασία, γίνεται επαλήθευση πειραματικών όγκων ακριβώς πριν την εκχύλιση, όπως ακριβώς αναφέρθηκε προηγούμενα. Έγινε προσδιορισμός των θεωρητικών τιμών όγκου αερίου σε κάθε chamber σύμφωνα με το νόμο ιδανικό αερίων, και έπειτα υπολογίστηκε ο θεωρητικός όγκος διαλύματος πετρελαίου-θαλασσινού νερού που πρέπει να περάσει στο chamber 3.



2.3 The baffled flask Test (BFT)

Με τη μέθοδο του Pressure Bomb Test (PBT), αν και υπήρχε ευκαιρία να προσεγγίσουμε μεγάλες πιέσεις και να προσομοιώσουμε μια πετρελαϊκή διαρροή σε μεγάλο βάθος, δεν ήταν εφικτή η παροχή κατάλληλης μηχανικής ενέργειας στο σύστημά μας, ώστε να υπάρχει η κατάλληλη ομογενοποίηση θαλασσινού νερού και πετρελαίου. Για αυτό το λόγο, έγινε δοκιμή του Baffled Flask Test (BFT), όπου

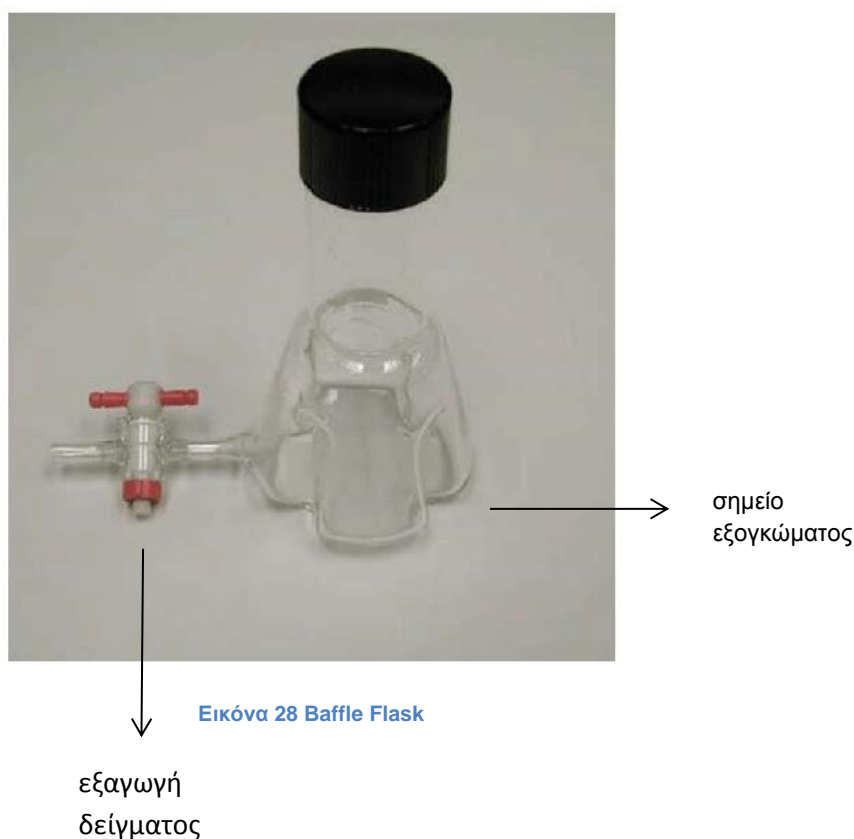
γίνεται καταγραφή αποτελεσμάτων που αφορούν στη ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση, πάντα σε εργαστηριακές συνθήκες. Αποτελεί μια πρότυπη μέθοδο αντιμετώπισης διαρροής πετρελαίου στη θάλασσα που ανέπτυξε η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α (EPA) και έγινε ευρέως γνωστή λόγω της μεγάλης αποδοτικότητας της. (Srinivasan, R., et. al., 2007]

Για τη διεξαγωγή της μεθόδου BFT, γίνεται χρήση ενός ειδικά διαμορφωμένου σκεύους, baffled flask. Η φλάσκα αποτελείται από 4 εξογκώματα στο εσωτερικό της τοίχωμα ώστε να προσομοιάζεται η ενέργεια των κυμάτων σε συνθήκες βαθέων υδάτων στο σύστημα κατά την ανάδευση. Με τον τρόπο αυτό οι εργαστηριακές συνθήκες προσομοιώνονται στις πραγματικές σε μεγάλο βαθμό, έτσι ώστε να προκύψουν ρεαλιστικά αποτελέσματα.

Για το BFT χρησιμοποιήθηκαν τα εξής :

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

Η πειραματική διαδικασία των τεσσάρων δειγμάτων που περιγράφεται εκτελέστηκε σε χρόνους των 10 min, 30 min, 1hour, 24h αντίστοιχα, για να μελετηθεί η διαλυτότητα του πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.



2.3.1 Στάδια πειραματικής διαδικασίας

I. Προετοιμασία και ανάδευση των baffle flasks

Για την προετοιμασία των δειγμάτων εκτελέστηκε η διαδικασία:

- Προσθήκη 120 ml αλατόνερο σε φλάσκα των 250 ml
- Προσθήκη 100 μl πετρελαιο στο κέντρο της φλάσκας με την αυτόματη πιπέτα
- Ανάδευση στα 200 rpm για 10 min, 30 min, 1hour, 24h αντίστοιχα για κάθε ένα δείγμα
- Ηρεμία για 10 min
- Εξαγωγή 30ml δείγματος σε ογκομετρικό κύλινδρο

II. Εκχύλιση δείγματος (extraction)

Η εκχύλιση κάθε δείγματος γίνεται με τη προσθήκη DCM analysis (διχλωρομεθάνιο), ενός οργανικού διαλύτη του πετρελαίου που καθιστά δυνατό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του πετρελαίου στην υδατική φάση.

Για την εκχύλιση των δειγμάτων εκτελέστηκε η διαδικασία:

- Προσθήκη του δείγματος σε χοάνη εκχύλισης
- Προσθήκη 5 ml DCM analysis
- Ανακίνηση χοάνης
- Ηρεμία δείγματος ώστε να είναι ορατός ο διαχωρισμός των δύο φάσεων
- Εκχύλιση δείγματος σε ογκομετρική φιάλη
- Επανάληψη βημάτων άλλες φορές
- Αραίωση τελικού δείγματος με DCM analysis έως τα 20 ml

III. Φασματοφωτομετρία UV-VIS

Γενικά, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης όπου ανήκει η φασματοφωτομετρία UV-VIS, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων που σχετίζονται με τη δομή, τη κινητική, τη ταυτοποίηση, τη ποσοτική ανάλυση. Στη πειραματική διαδικασία που διεξάγεται, σκοπός είναι η μέτρηση του διαλυμένου πετρελαίου στο νερό μέσω της μέτρησης της απορρόφησης χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο UV-VIS.

Για τη φωτομέτρηση εκτελέστηκαν τα βήματα ως εξής:



Τα δείγματα μεταφέρονται σε κυψελίδες χαλαζία των 10mm εντός του φασματοφωτόμετρου και μετρώνται σε τρεις τιμές μήκους κύματος, 340 nm, 370nm, 400 nm υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας (UV-VIS). Πριν τη φωτομέτρηση κάθε δείγματος προηγείται η φωτομέτρηση του τυφλού διαλύματος το οποίο έχει ήδη παρασκευαστεί σε προηγούμενες πειραματικές έρευνες και προκύπτει ύστερα από εκχύλιση δείγματος DCM analysis (διχλωρομεθάνιο)- αλατόνερου.

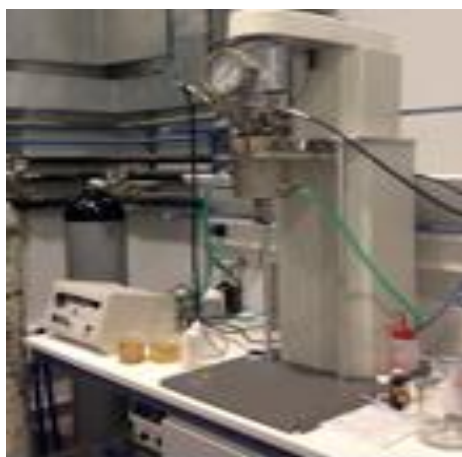
2.4 Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης – HP REACTOR

Η τελική πειραματική διαδικασία θα διεξαχθεί στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Πιο συγκεκριμένα, εφόσον προσδιορισθεί η μέγιστη ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου έπειτα από πειραματικές δοκιμές, θα διεκπεραιωθεί το πείραμα βιοαποδόμησης πετρελαίου. Χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας υψηλής πίεσης τύπου Bench top, μοντέλο 4525 της εταιρίας Parr Instruments, όπου τα κύρια χαρακτηριστικά του αναγράφονται στο Πίνακα 4:

Πίνακας 4 Χαρακτηριστικά HP Reactor

Μέγιστη χωρητικότητα, ml	970
Μέγιστη πίεση psi/bars	2900/200
Ηλεκτρική τροφοδοσία, Volt	115
Ισχύς, Watt	1000/1500
Εύρος θερμοκρασίας, °C	-100/3500
Έτος κατασκευής	2015

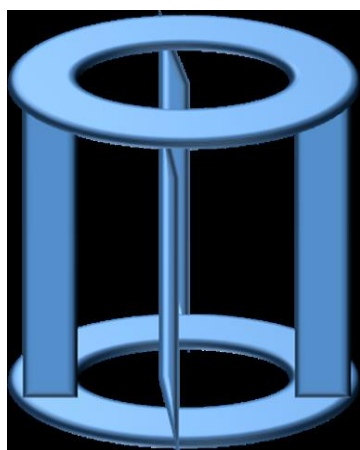
Πρωταρχικός στόχος το αντιδραστήρα υψηλής πίεσης είναι να μιμηθούν σε μέγιστο βαθμό τις συνθήκες βαθένων υδάτων, έτσι ώστε να μελετηθούν τόσο το διαλυμένο πετρέλαιο στην υδατική φάση, όσο και η επίδραση των μικροβιακών κοινοτήτων υπό διάφορες συνθήκες λειτουργίας. (E.Antoniou, et. all, 2017]



εξαγωγή
δείγματος

Εικόνα 29 Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης αντός εργαστηρίου

Έτσι, στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης είναι απαραίτητη η υιοθέτηση του σχεδιασμού όπως στο Baffle flask test. Για το λόγο αυτό, για να δημιουργηθεί έντονη ανάδευση εντός του κυλίνδρου στον αντιδραστήρα, τοποθετήθηκε εντός αυτού ένα αποσπώμενο εξάρτημα από ανοξείδωτο ατσάλι. Το εξάρτημα αυτό παρέχει την απαραίτητη μηχανική ενέργεια στο σύστημα κατά την ανάδευση, χάρη στις 4 λωρίδες που στηρίζονται στις 2 κυλινδρικές στεφάνες υπό γωνία 45° , οι οποίες λειτουργούν όπως τα εξογκώματα στο σχεδιασμό των baffle flasks. Επιπρόσθετα, η φιάλη αζώτου παρέχει τη κατάλληλη πίεση στον αντιδραστήρα, η οποία ελεγχόταν μέσω μιας συσκευής ελέγχου της εταιρίας Parr Instruments μέσω της οποίας ελέγχονταν και οι στροφές ανάδευσης. Για τη διατήρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε Water Bath, της εταιρίας Witeg, το οποίο παρείχε σταθερή ψύξη στους 14°C .



Εικόνα 30 Αποσπώμενο εξάρτημα κυλίνδρου αντιδραστήρα (αριστερά), φιάλη αζώτου συνδεδεμένη με το μηχανήμα ρύθμισης παροχής πίεσης (δεξιά).



Εικόνα 31 Water Bath

❖ **Πειραματική δοκιμή όσον αφορά στη φυσική διαλυτότητα πετρελαίου, σε 1bar και 100bars, στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.**

Έγινε πειραματική δοκιμή φυσικής διάλυσης πετρελαίου χωρίς την ύπαρξη μικροοργανισμών και διασκορπιστικής ουσίας, ώστε να προσδιορισθεί η μέγιστη ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου στα 1bar και 100bars, ως εξής:

- Προσθήκη 650 ml αποστειρωμένου αλατόνερου στο κύλινδρο του αντιδραστήρα
- Προσθήκη 650 μl πετρελαίου, Iranian light crude oil
- Ρύθμιση της επιθυμητής πίεσης σε 1bar και 100bars
- Ανάδευση στα 650 rpm για 10 min
- Ηρεμία δείγματος για 10 min
- Εξαγωγή 30 ml δείγματος
- Επανάληψη διαδικασίας για άλλες 3 επιπλέον φορές

Η διαδικασία διεξήχθη 3 συνολικά φορές σε πιέσεις των 1bar και των 100 bars και στη συνέχεια ακολουθήθηκε η διαδικασία εκχύλισης και φωτομέτρησης των δειγμάτων. Τέλος, υπολογίστηκε η μέση τιμή συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου όλων των επαναλήψεων.

❖ **Πειραματική δοκιμή όσον αφορά στη διαλυτότητα πετρελαίου έπειτα από προσθήκη διασκορπιστικού Corexit 9500A, σε πίεση 1bar και 100bars, σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.**

Διεκπεραιώθηκε δοκιμή με προσθήκη διασκορπιστικού Corexit 9500A ώστε να προσδιορισθεί η ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου, όπως αναφέρεται:

- Προσθήκη 650ml αποστειρωμένου αλατόνερου στο κύλινδρο του αντιδραστήρα
- Προσθήκη 650 μl πετρελαίου, Iranian light crude oil
- Προσθήκη 26 μl διασκορπιστικού Corexit 9500A στο κέντρο του δείγματος εντός του κυλίνδρου (αναλογία 1:25)
- Ρύθμιση της επιθυμητής πίεσης σε 1bar και 100bars
- Ανάδευση στα 650 rpm για 10 min
- Ηρεμία δείγματος για 10 min

- Εξαγωγή 30 ml δείγματος
- Επανάληψη διαδικασίας για άλλες 3 επιπλέον φορές

Αφού εκτελέστηκε η όλη διαδικασία, έγινε πάλι εκχύλιση, φωτομέτρηση των δειγμάτων και καταγραφή αποτελεσμάτων για κάθε δείγμα. Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου, προσδιορίστηκε η μέγιστη συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου.

❖ **Πείραμα βιοαποδόμησης πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη μικροοργανισμών και θρεπτικών συστατικών, σε πίεση 100bars, σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.**

Εφόσον προσδιορίστηκε η μέση τιμή συγκέντρωσης του διαλυμένου πετρελαίου μετά το πέρας της πειραματικής δοκιμής φυσικής διαλυτότητας πετρελαίου, έγινε εκκίνηση του πειράματος αποδόμησης πετρελαίου, με τη προσθήκη μη αποστειρωμένου αυτή τη φορά νερού, ώστε να καταγράψουμε το πώς επηρεάζει η ύπαρξη μικροοργανισμών τη διαλυτότητα του πετρελαίου στην υδατική φάση. Στο συγκεκριμένο πείραμα, έγινε επιπλέον προσθήκη θρεπτικών συστατικών, ώστε να ενισχυθεί η δράση της μικροβιακής κοινότητας, άρα και η διάσπαση πετρελαίου. Η αρχική ποσότητα πετρελαίου προέκυψε από τη μέση τιμή συγκέντρωσης φυσικά διαλυμένου πετρελαίου στα 100bars. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 7 ημέρες και η δειγματοληψία γινόταν ανά 3 ημέρες. Συνοπτικά η πειραματική διαδικασία ήταν η εξής:

- Προσθήκη 650 ml αλατόνευρου στο κύλινδρο του αντιδραστήρα
- Προσθήκη 78 μl πετρελαίου Iranian light crude oil
- Προσθήκη 650 μl θρεπτικών υλικών ((C:N:P=100:10:1)
- Ρύθμιση της επιθυμητής πίεσης σε 100bars
- Ανάδευση στα 650 rpm για 10 min
- Ανάδευση στα 120rpm και ταυτόχρονη εξαγωγή 30 ml δείγματος υπό πίεση 100 bars

❖ **Έναρξη πειράματος βιοαποδόμησης σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης, σε πίεση 100bars, έπειτα από προσθήκη μικροοργανισμών, θρεπτικών συστατικών και Corexit9500A.**

Τέλος, εκτελέστηκε η πειραματική διαδικασία βιοαποδόμησης με προσθήκη διασκορπιστικού Corexit 9500A, μικροοργανισμών και θρεπτικών συστατικών ώστε να παρατηρηθεί η διαλυτότητα σε συνδυασμό με τη προσθήκη θρεπτικών συστατικών και να γίνει εκκίνηση του πειράματος βιοαποδόμησης πετρελαίου, με αρχική ποσότητα πετρελαίου ίση με τη μεγαλύτερη ποσότητα που διαλύθηκε κατά τη πειραματική δοκιμή με προσθήκη Corexit9500A. Η αρχική ποσότητα πετρελαίου προέκυψε ως μέγιστη τιμή διαλυτοποιημένου πετρελαίου στις πειραματικές δοκιμές έπειτα από προσθήκη Corexit9500A, στα 100bars. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 7 ημέρες και γινόταν δειγματοληψία ανά 3 ημέρες. Συνοπτικά η πειραματική διαδικασία ήταν η εξής:

- Προσθήκη 650 ml sea water στο κύλινδρο του αντιδραστήρα
- Προσθήκη 358 μl πετρελαίου, Iranian light crude oil

- Προσθήκη 650 μl θρεπτικών υλικών (C:N:P=100:10:1)
- Προσθήκη 14,31 μl διασκορπιστικού Corexit 9500A (1:25)
- Ρύθμιση της επιθυμητής πίεσης σε 100bars
- Ανάδευση στα 650 rpm για 10 min
- Ανάδευση στα 120rpm και ταυτόχρονη εξαγωγή 30 ml δείγματος υπό πίεση 100 bars

Μετά το πέρας της διαδικασίας έγινε πάλι εκχύλιση, φωτομέτρηση των δειγμάτων και καταγραφή αποτελεσμάτων για κάθε δείγμα.

Αξίζει να σημειωθεί, μετά το πέρας της λειτουργίας του αντιδραστήρα και την εξαγωγή δείγματος, ο αντιδραστήρας καθαριζόταν προσεκτικά με DCM (διχλωρομεθάνιο), για την αφαίρεση τυχόν μη διασκορπισμένου πετρελαίου στα τοιχώματα και τις προπέλες.

** Για τη παρασκευή διαλύματος N-P χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα KNO_3 και K_2HPO_4 με αναλογία C:N:P → 100:10:1.

2.5 Υπολογισμός ποσότητας διαλυμένου πετρελαίου

Έχοντας συγκεντρώσει τις μετρήσεις απορρόφησης για κάθε δείγμα στα 3 μήκη κύματος (340nm, 370nm, 400nm), υπολογίστηκε το area της απορρόφησης σε σχέση με τις τιμές σε κάθε μήκος κύματος, χρησιμοποιώντας τον τραπεζοειδή κανόνα, Ο υπολογισμός έγινε σύμφωνα με την εξίσωση (1):

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

Το αποτέλεσμα της εξίσωσης (1) χρησιμοποιείται στη συνέχεια για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ολικού διασκορπισμένου πετρελαίου (oil dispersed) ανά λίτρο , έχοντας προηγηθεί η εύρεση κλίσης βαθμονόμησης, σύμφωνα με την εξίσωση (2).

$$\text{oil concentration (gr/L)} = \frac{\text{Area}}{\text{calibration curve slope}} \quad (2)$$

Στη συνέχεια, υπολογίζεται η ποσότητα πετρελαίου σε γραμμάρια , σύμφωνα με την εξίσωση (3):

$$\text{oil dispersed (gr)} = \frac{\text{oil dispersed} \left(\frac{\text{gr}}{\text{L}} \right) * V}{1\text{L}} \quad (3)$$

όπου:

- V: όγκος θαλασσινού νερού σε λίτρα

Ο υπολογισμός της ποσότητας πετρελαίου σε mL έγινε σύμφωνα με την εξίσωση (4):

$$\text{oil dispersed (mL)} = \frac{\text{oil dispersed (gr)}}{\rho}$$

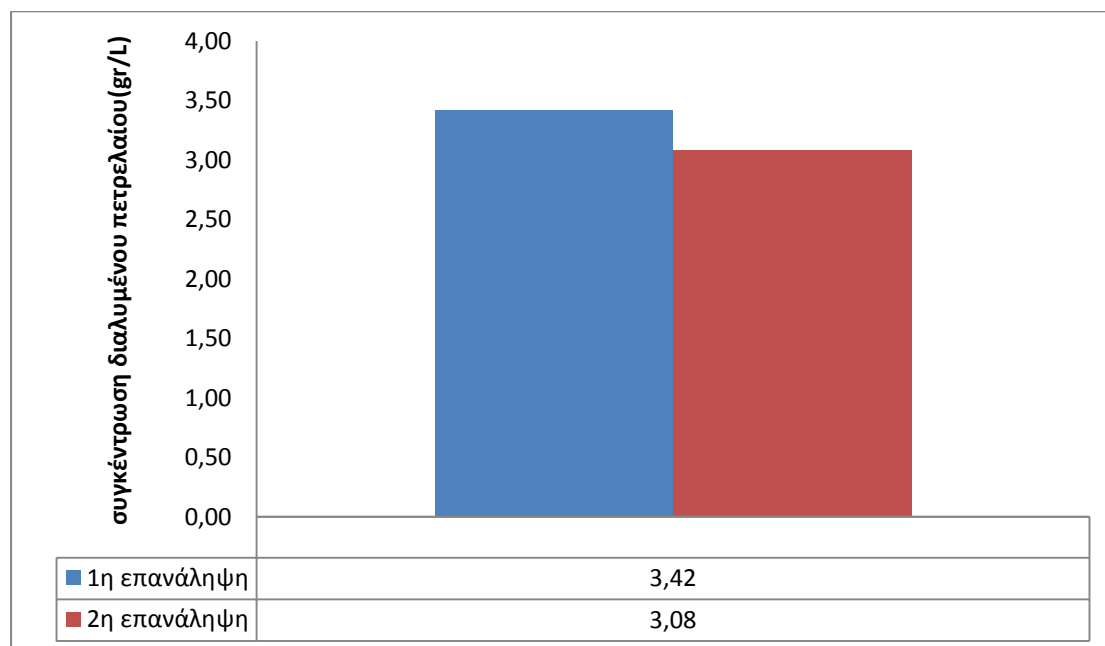
όπου:

- ρ: πυκνότητα αργού πετρελαίου 0,8196gr/mL

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Pressure Chamber Test

- Ακολουθώς, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με μορφή διαγραμμάτων, της ποσότητας σε mL φυσικά διαλυτοποιημένου πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση, χρησιμοποιώντας 1 incubator chamber. Αρχικά, προστέθηκαν **0,79mL** αργού πετρελαίου σε 130mL τεχνητού θαλασσινού νερού:



Διάγραμμα 3 Συγκέντρωση διαλύματος θαλασσινού νερού-πετρελαίου με τη χρήση 1 incubator chamber, υπό πίεση 1bar

Στο Διάγραμμα 3, παρουσιάζονται οι τιμές συγκέντρωσης του διαλύματος θαλασσινού νερού-πετρελαίου, μετά από προσδιορισμού ποσότητας πετρελαίου με ζυγό. Η συγκέντρωση που προέκυψε από τη 1η επανάληψη είναι αρκετά μεγαλύτερη πιθανό λόγω σκουριάς των incubator chamber.

Στο Πίνακα 5, καταγράφονται οι ποσότητες φυσικά διαλυμένου πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση. Τελικά, καταγράφηκαν σαν τελική ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου 0,63mL και 0,56mL αντίστοιχα σε κάθε μία επανάληψη. Το σφάλμα ανάκτησης υπολογίστηκε στη πρώτη επανάληψη στο 20% και στη δεύτερη στο 30%.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5:

Πίνακας 5 Αποτελέσματα αρχικών-τελικών αρχικής-τελικής ποσότητας πετρελαίου(1 bar)

Αριθμός επαναλήψεων	Ποσότητα πετρελαίου αρχικά (mL)	Συγκέντρωση διαλύματος τελικά (gr/L)	Ποσότητα πετρελαίου τελικά (mL)
1 ^η επανάληψη	0,79	3,42	0,63
2 ^η επανάληψη	0,79	3,08	0,56

- Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής δοκιμής, έπειτα από συνδεσμολογία 2 incubator chambers. Πιο συγκεκριμένα, στη πρώτη δοκιμή, προσδιορίστηκε η ποσότητα πετρελαίου που μεταφέρθηκε από το 1 incubator chamber στο άλλο, με διαφορά πίεσης στα **20bars** με αρχική ποσότητα πετρελαίου **30mL**.

Στο Πίνακα 6 απεικονίζονται τα αποτελέσματα αρχικών-τελικών ποσοτήτων πετρελαίου:

Πίνακας 6 Ποσότητα πετρελαίου που μεταφέρθηκε στο θαλασσινό νερό, συναρτήσει της διαφοράς πίεσης(20bars) μεταξύ των incubator chambers

	Αρχική ποσότητα πετρελαίου (mL)	Ποσότητα πετρελαίου στο chamber 2 (mL)
ΔP=20bars	30	28,62

Σύμφωνα με το Πίνακα 6, παρατηρείται ότι από τα 30mL αργού πετρελαίου που προστέθηκαν, με διαφορά πίεσης 20bars, μεταφέρθηκαν 28,62mL. Παρ'όλα αυτά, θέλαμε να μεταφερθεί πιο μικρή ποσότητα πετρελαίου, ώστε να είναι πιο εύκολο να γίνει η διάλυσή του στο νερό, και να μην υπάρχει ποσότητα πετρελαίου στην επιφάνεια.

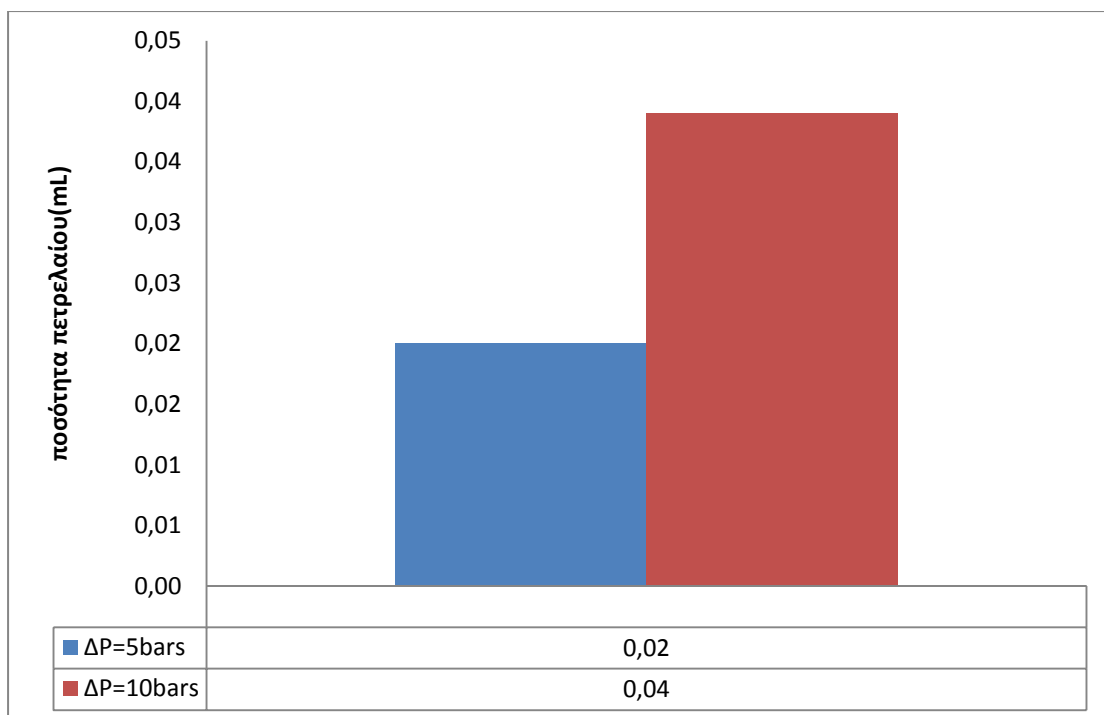
- Στο Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ποσότητας πετρελαίου που μεταφέρθηκε, έπειτα από διαφορά πίεσης **5bars**, και η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος. Η αρχική ποσότητα πετρελαίου ήταν **5mL**.

Πίνακας 7 Αποτελέσματα αρχικής και τελικής ποσότητας πετρελαίου υπό πίεση

Διαφορά πίεσης (bars)	Ποσότητα πετρελαίου αρχικά (mL)	Συγκέντρωση διαλύματος τελικά (gr/L)	Ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου τελικά (mL)
5	5	4,7	0,86

Παρατηρήθηκε ότι, με διαφορά πίεσης μόλις 5bars, δεν μεταφέρθηκε αρκετή ποσότητα στο incubator chamber 3. Από τα 5mL πετρελαίου που προστέθηκαν, μόνο τα 0,86mL προσδιορίστηκαν στο θαλασσινό νερό. Στο Πίνακα 7 απεικονίζονται τα αποτελέσματα αρχικών-τελικών ποσοτήτων πετρελαίου, καθώς και της τελικής συγκέντρωσης του διαλύματος.

- Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ποσότητα πετρελαίου που μεταφέρθηκε, έπειτα από διαφορά πίεσης 5 bars και 10 bars. Η αρχική ποσότητα πετρελαίου ήταν **1mL** και στις δύο περιπτώσεις.



Διάγραμμα 4 Ποσότητα διαλυτοποιημένου πετρελαίου στο chamber 2, με διαφορά πίεσης 5bars και 10bars

Η αύξηση της διαφοράς πίεσης ευνοεί τη μεταφορά μεγαλύτερης ποσότητας πετρελαίου. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4, παρατηρείται ότι με διαφορά πίεσης στα 10bars, μεταφέρθηκε διπλάσια ποσότητα πετρελαίου, από ότι στη περίπτωση διαφοράς πίεσης 5bars.

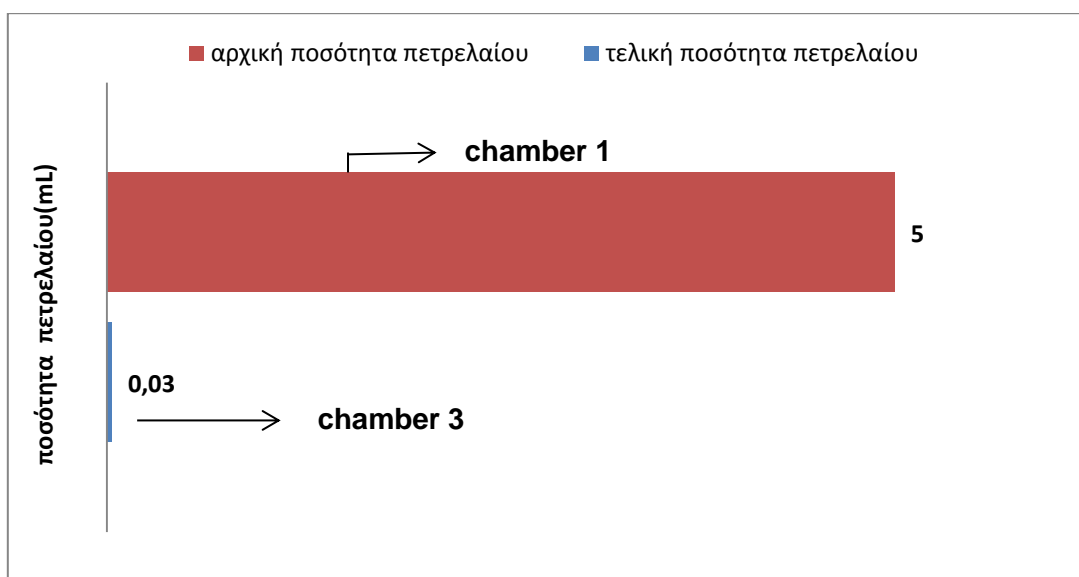
Στο Πίνακα 8, απεικονίζονται τα αποτελέσματα αρχικών-τελικών ποσοτήτων πετρελαίου, καθώς και της τελικής συγκέντρωσης του διαλύματος σύμφωνα με την εξίσωση (i).

Πίνακας 8 Αποτελέσματα αρχικών-τελικών συγκεντρώσεων διαλύματος και αρχικής-τελικής ποσότητας πετρελαίου συναρτήσει της διαφοράς πίεσης

Διαφορά πίεσης (bars)	Ποσότητα πετρελαίου αρχικά (mL)	Συγκέντρωση διαλύματος τελικά (gr/L)	Ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου τελικά (mL)
5	1	0,13	0,02
10	1	0,22	0,04

Πιο συγκεκριμένα, με διαφορά πίεσης 5bars, η συγκέντρωση του διαλύματος πετρελαίου-θαλασσινού νερού προκύπτει 0,02gr/L. Στη περίπτωση που η διαφορά πίεσης είναι 10bars, η συγκέντρωση αυξήθηκε στα 0,04gr/L. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά πίεσης μεταξύ των incubator chambers, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα μεταφέρεται από το ένα chamber στο άλλο.

- Έγινε συνδεσμολογία 3 incubator chambers με διαφορά πίεσης στα 10bars. Στο Διάγραμμα 5, παρουσιάζεται η ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου που περιείχε το τρίτο chamber, έπειτα από τη διαρροή πετρελαίου-θαλασσινού νερού από το δεύτερο chamber. Αρχικά, προστέθηκαν 5mL αργού πετρελαίου υπό πίεση 60bars στο πρώτο chamber και 130mL υπό 55bars στο δεύτερο, ενώ το τρίτο ήταν άδειο σε πίεση 45bars στο οποίο διαπέρασε μια ποσότητα θαλασσινού νερού και πετρελαίου. Με τη συνδεσμολογία αυτή, στόχος είναι να μελετηθεί η συγκέντρωση πετρελαίου στο chamber 3.



Διάγραμμα 5 Αρχική και τελική ποσότητα πετρελαίου με χρήση 3 incubator chambers, με διαφορά πίεσης 10bars

Οι αρχικές και τελικές ποσότητες πετρελαίου και η τελική συγκέντρωση διαλύματος πετρελαίου-θαλασσινού νερού φαίνονται στο Πίνακα 9:

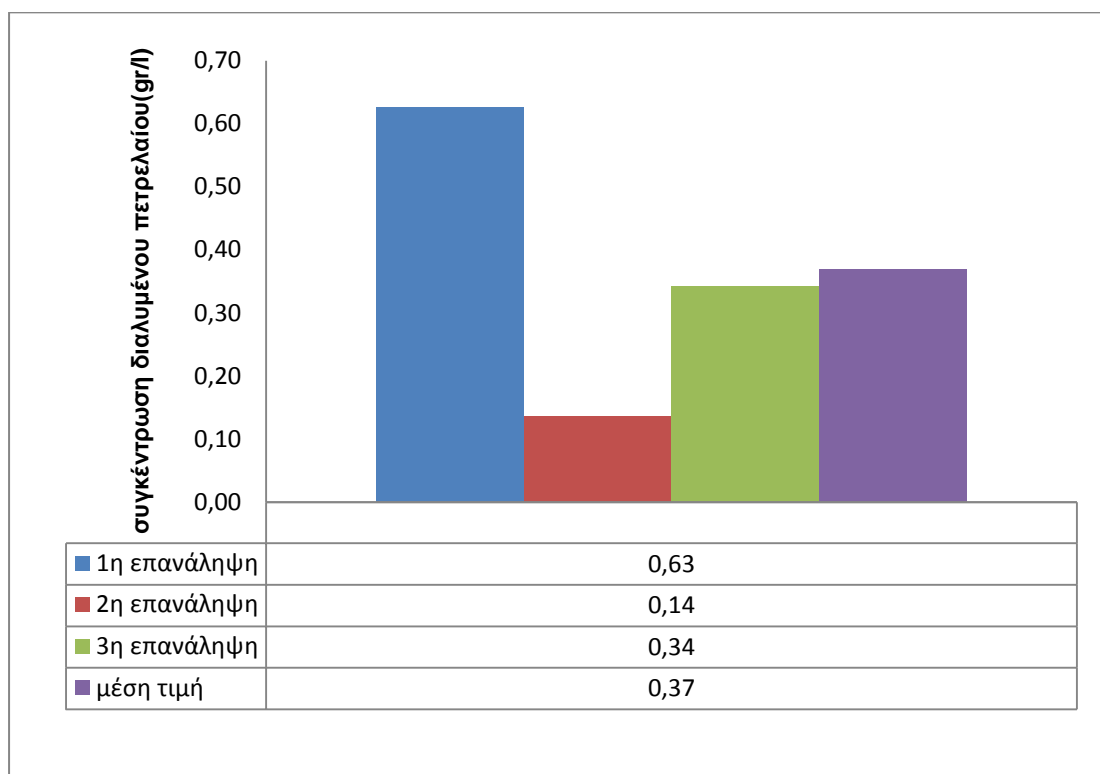
Πίνακας 9 Καταγραφή αποτελεσμάτων συγκέντρωσης τελικού διαλύματος και αρχικής-τελικής ποσότητας πετρελαίου

Διαφορά πίεσης(bars)	Ποσότητα πετρελαίου αρχικά(mL)	Συγκέντρωση διαλύματος τελικά(gr/L)	Ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου τελικά(mL)
10	5	0,19	0,03

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 9, δεν προέκυψε επιθυμητή ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου, καθώς η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος και η τελική ποσότητα του πετρελαίου ήταν πολύ χαμηλότερες σε σχέση με την αρχική.

- Καθώς παρατηρήθηκε αρκετά μικρή ποσότητα πετρελαίου στο chamber 3, ακολούθησε πειραματική δοκιμή (3 επαναλήψεις) με αρχική ποσότητα πετρελαίου στο πρώτο chamber 10mL υπό πίεση 60bars, 130mL θαλασσινού νερού στο δεύτερο 40bars. Αφού μεταφέρθηκε το πετρέλαιο από το πρώτο στο δεύτερο chamber, η πίεση στο chamber αυτό ρυθμίστηκε στα 70bars. Το τρίτο chamber ήταν άδειο υπό πίεση 30bars. Στο Διάγραμμα 6,

παρουσιάζεται η αρχική και τελική συγκέντρωση πετρελαίου, έπειτα από τη πραγματοποίηση διαρροής στο θαλασσινό νερό.



Διάγραμμα 6 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου στο τρίτο incubator chamber, έπειτα από αναπαράσταση δημιουργίας πλουμίου με διαφορά πίεσης στα 40bars

Επίσης, μελετήθηκε η ποσότητα πετρελαίου που μεταφέρθηκε από το πρώτο chamber στο δεύτερο και εν τέλει η ποσότητα πετρελαίου από το δεύτερο chamber στο τρίτο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 10:

Πίνακας 10 Ποσότητα πετρελαίου (μέσο όρο) που πέρασε από το ένα chamber στο άλλο υπό υψηλή πίεση (μέτρηση με ζυγό)

Διαφορά πίεσης (bars)	Αρχική ποσότητα πετρελαίου incubator chamber 1 (mL)	Ποσότητα πετρελαίου incubator chamber 2 (mL)	Ποσότητα πετρελαίου incubator chamber 3(mL)
40	10	4.47	0,040

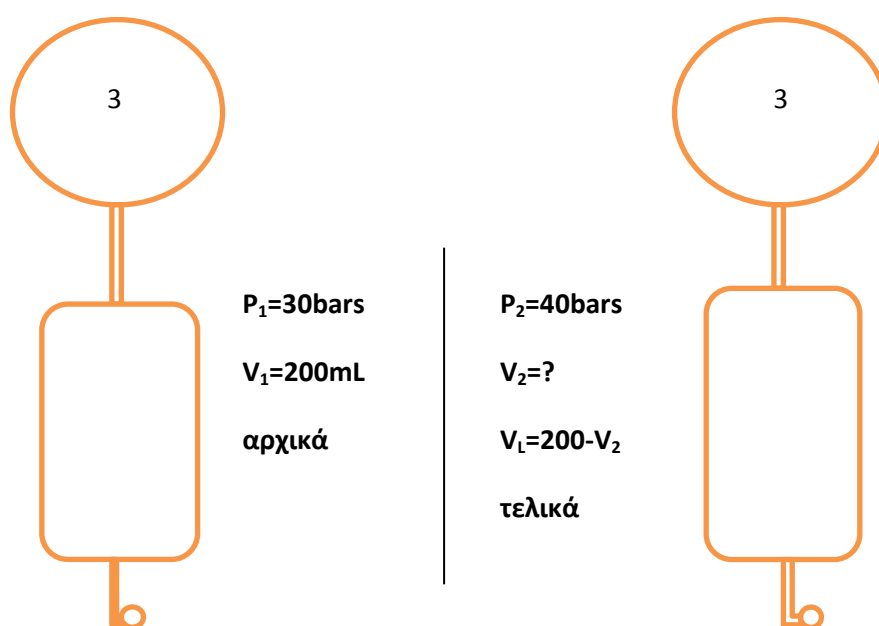
Παρατηρείται λοιπόν, ότι η ποσότητα πετρελαίου που μεταφέρθηκε στο δεύτερο chamber προκύπτει 4,47mL. Στο τρίτο chamber προσδιορίστηκαν 0,040mL πετρελαίου, κάτι που επαληθεύει και τις αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 6. Η μέση τιμή συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου προέκυψε 0,37gr/L.

Έπειτα, η ίδια πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε, μόνο που ο υπολογισμός της συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 11:

Πίνακας 11 Ποσότητα πετρελαίου (μέσο όρο) που πέρασε από το ένα chamber στο άλλο υπό υψηλή πίεση (μέτρηση UV-VIS)

Διαφορά πίεσης (bars)	Αρχική ποσότητα πετρελαίου incubator chamber 1 (mL)	Συγκέντρωση διαλύματος τελικά (gr/L)	Ποσότητα πετρελαίου incubator chamber 3 (mL)
40	10	0,23	0,034

Διαπιστώθηκε συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου 0,23gr/L. Παρατηρείται, ότι με τη μέθοδο φασματομέτρησης προσδιορίζεται μικρότερη συγκέντρωση σε σχέση με τη μέθοδο μέτρησης πετρελαίου με ζυγό, άρα επαληθεύεται ότι η φασματοφωτομέτρηση είναι πιο ακριβής μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης πετρελαίου.



Για τη πειραματική δοκιμή αυτή, σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, υπολογίστηκε ο ελεύθερος όγκος του incubator chamber 3. Οι πιέσεις που αναγράφονται στο chamber ως αρχικές, είναι οι πιέσεις πριν την έναρξη διαρροής.

Αρχική κατάσταση chamber 3: $P_1=30\text{bars}$ – $V_1=200\text{mL}$ (άδειο)

Τελική κατάσταση chamber 3: $P_2=40\text{bars}$ – $V_2=?$

όπου: V_L = όγκος υγρού διαλύματος στο incubator chamber 3, $V_L=200-V_2$

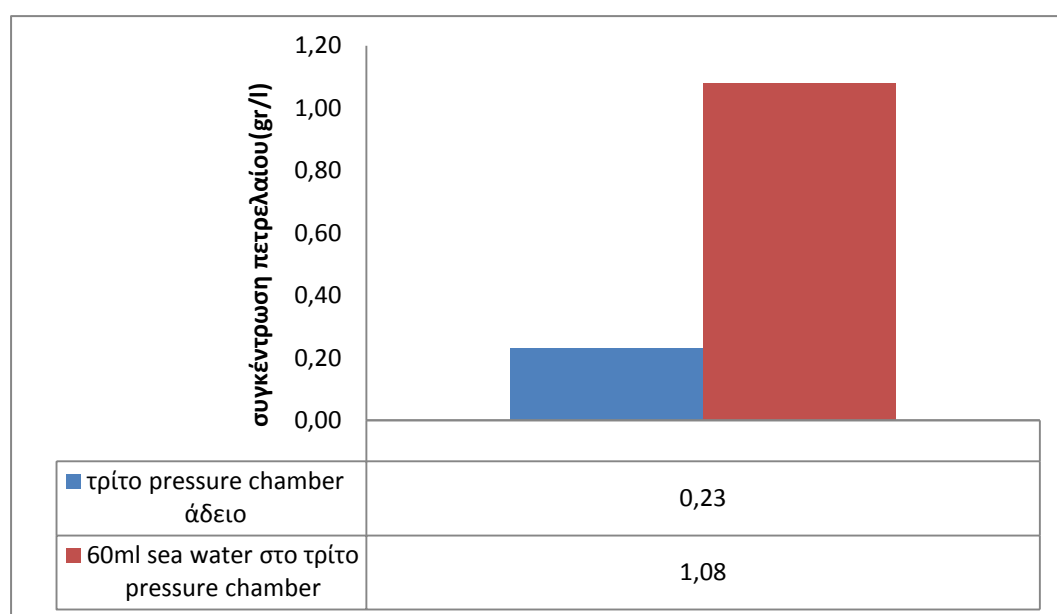
Σύμφωνα με το νόμο ιδανικών αερίων, ισχύει η καταστατική εξίσωση:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \text{ (ii)}$$

Η καταστατική εξίσωση ισχύει εξίσου και για τα δύο incubator chambers, και έπειτα από υπολογισμούς προέκυψε η τιμή $V_2=150\text{mL}$. Η τιμή V_L αφορά στον όγκο διαλύματος θαλασσινού νερού-πετρελαίου και προκύπτει $V_L=50\text{mL}$. Η πειραματική μέτρηση ακριβώς πριν την εκχύλιση ήταν $V_L=57\text{mL}$, άρα επαληθεύεται ότι η τιμή

του όγκου του διαλύματος που προέκυψε στο τρίτο incubator chamber είναι ικανοποιητική.

- 🌈 Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου στο θαλασσινό νερό, με αρχική ποσότητα πετρελαίου 10mL και διαφορά πίεσης μεταξύ των incubator chambers 2-3 στα 40bars. Η μόνη διαφοροποίηση σε αυτή τη δοκιμή είναι ότι, το τρίτο chamber περιείχε ήδη υπό πίεση των 30bars, 60mL θαλασσινού νερού. Η δοκιμή αυτή γίνεται με στόχο να αυξηθεί η ποσότητα διαλύματος θαλασσινού νερού-πετρελαίου στο chamber 3. Η τελική μέτρηση συγκέντρωσης πετρελαίου έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας. Εν συνεχεία, παρουσιάζεται η σύγκριση των τελικών τιμών συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου αυτής της πειραματικής δοκιμής, με αυτή όπου το τρίτο chamber είναι άδειο υπό πίεση 30bars.



Διάγραμμα 7 Σύγκριση συγκεντρώσεων διαλυμένου πετρελαίου που προέκυψαν στη περίπτωση όπου το chamber 3 είναι άδειο και στη περίπτωση που υπάρχει ήδη υπό πίεση θαλασσινό νερό(UV-VIS)

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 7, παρατηρείται ότι στη περίπτωση όπου το τρίτο chamber περιέχει ήδη 60mL θαλασσινού νερού, η συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου είναι πιο υψηλή από ότι στη περίπτωση που είναι άδειο. Αυτό διότι ελαχιστοποιούνται οι πιθανότητες να υπάρχει ποσότητα πετρελαίου στην επιφάνεια του νερού, άρα η διαλυτότητα πετρελαίου αυξάνεται.

Στο Πίνακα 12, παρουσιάζονται οι τιμές ποσότητας πετρελαίου που περιείχε το chamber 3:

Πίνακας 12 Τελική ποσότητα πετρελαίου σε σχέση με την αρχική και καταγραφή τελικής συγκέντρωσης διαλύματος

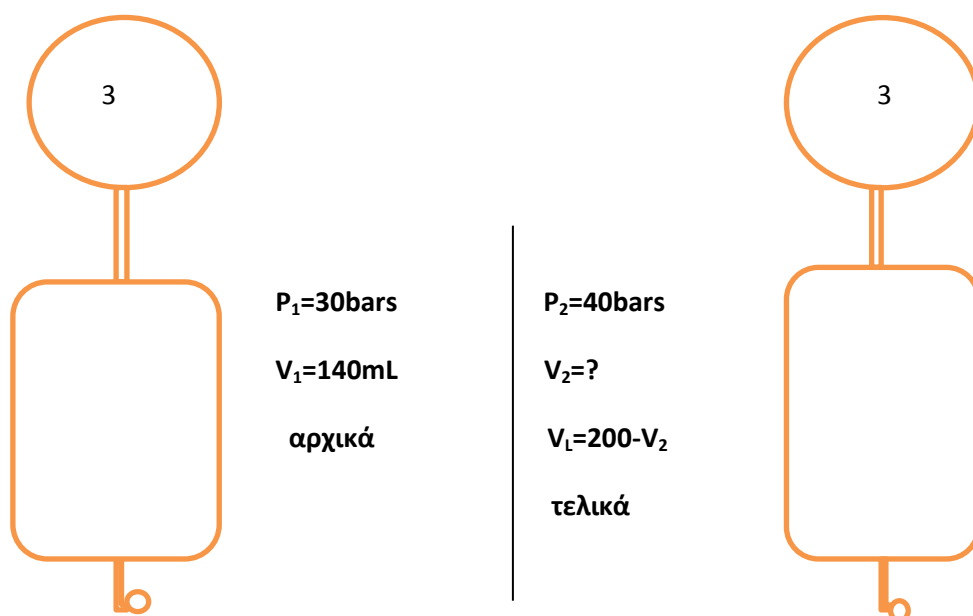
Διαφορά πίεσης (bars)	Αρχική ποσότητα πετρελαίου incubator chamber 1 (mL)	Συγκέντρωση διαλύματος τελικά(gr/L)	Ποσότητα πετρελαίου incubator chamber 3 (mL)
40	10	1,08	0,17

Για τη πειραματική δοκιμή αυτή, σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, υπολογίστηκε ο ελεύθερος όγκος αερίου στο incubator chamber 3. Οι πιέσεις που αναγράφονται στο chamber ως αρχικές, είναι οι πιέσεις πριν την έναρξη διαρροής.

Αρχική κατάσταση chamber 3: $P_1=30\text{bars}$ – $V_1=200-60=140\text{mL}$

Τελική κατάσταση chamber 3: $P_2=40\text{bars}$ – $V_2=?$ και $V_L=200-V_2$

όπου: V_L = όγκος υγρού διαλύματος στο incubator chamber



Σύμφωνα με την εξίσωση (ii), προκύπτει ελεύθερος όγκος αερίου $V_2 = 105\text{mL}$. Επομένως, ο όγκος διαλύματος V_L που προκύπτει είναι, $V_L = 95-60=35\text{mL}$. Κατά τη πειραματική διαδικασία, πριν την εκχύλιση ο όγκος διαλύματος προσδιορίστηκε στα **$V_L=43\text{mL}$** . Άρα επαληθεύεται ότι η τιμή του όγκου του διαλύματος που προέκυψε στο τρίτο incubator chamber είναι ικανοποιητικός.

Στον Πίνακα 13, αναγράφονται οι ποσότητες πετρελαίου στο incubator chamber 2, μετά τη δημιουργία πλουμίου πετρελαίου στο chamber 3 στη περίπτωση όπου είναι αρχικά άδειο και στη περίπτωση όπου περιέχονται υπό πίεση 60mL τεχνητού θαλασσινού νερού.

Πίνακας 13 Ποσότητες πετρελαίου στο chamber 2 στις δύο περιπτώσεις δημιουργίας πλουμίου

Περιπτώσεις	Συγκέντρωση πετρελαίου chamber 2 (gr/L)	Ποσότητα πετρελαίου chamber 2 (mL)
Άδειο το chamber υπό πίεση	0.23	0.04
60mL τεχνητού θαλασσινού νερού στο chamber 3	1,7	0,27

Συμπεραίνουμε ότι, αν και στις δύο περιπτώσεις οι όγκοι θαλασσινού νερού-πετρελαίου δεν είχαν μεγάλη απόκλιση, έχουμε σφάλμα στη συγκέντρωση διασκορπισμένου πετρελαίου στο chamber 3, καθώς λόγω αραιώσης η συγκέντρωση έπρεπε να προσδιοριστεί μικρότερη του 0,23gr/L. Η συγκέντρωση υπολογίστηκε ως εξής:

- Περίπτωση 1 (άδειο το 3)
 $C_2 \cdot V_L = C_3 \cdot V_L$
- Περίπτωση 2 (60mL στο chamber 3)
 $C_2 \cdot V_L = C_3 \cdot (V_L + 60)$

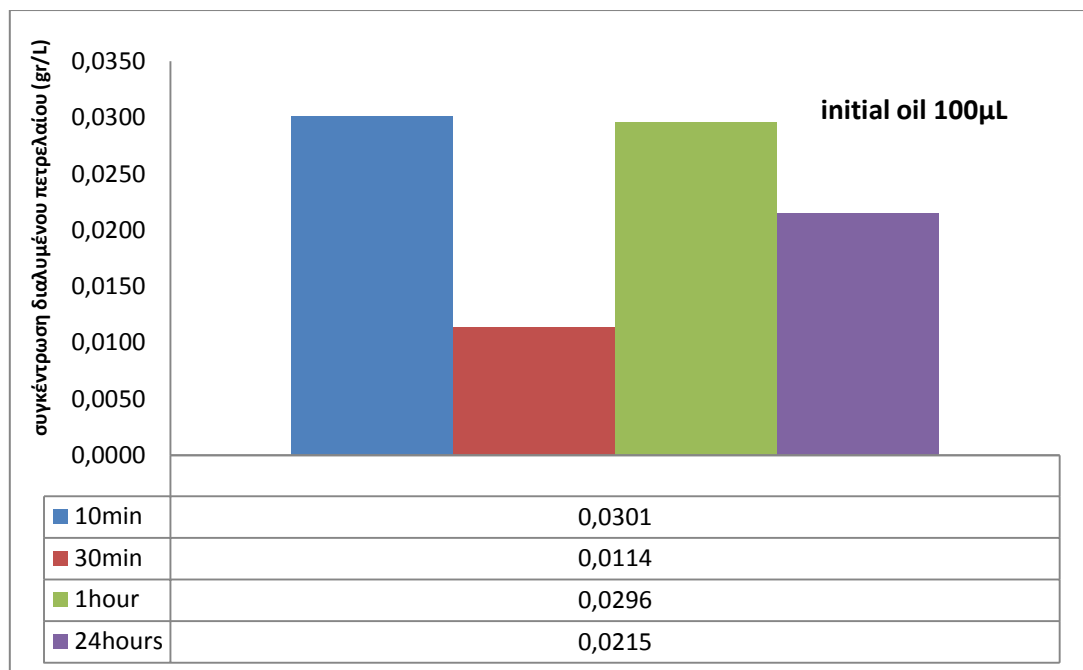
3.2 Baffle Flask Test

Επιπρόσθετα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διαλυτότητας πετρελαίου στο Baffle Flask Test, συναρτήσει του χρόνου ανακίνησης κάθε φλάσκας:

Το Baffle Flask test διεξήχθη για να προσδιοριστεί, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φυσική διαλυτότητα του πετρελαίου, χωρίς τη προσθήκη διασκορπιστικής ουσίας, σε ατμοσφαιρική πίεση. Πιο συγκεκριμένα, ο χρόνος ανάδευσης κάθε φλάσκας ήταν διαφορετικός, έτσι στο Διάγραμμα 8, παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου σε κάθε φλάσκα συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση, λοιπόν, που παρατηρήθηκε ήταν στις φλάσκες που αναδεύτηκαν για 10 λεπτά, με συγκέντρωση 0,0301gr/L. Ακολούθως, στις φλάσκες που αναδεύτηκαν για μισή ώρα παρατηρήθηκε συγκέντρωση 0,0114gr/L, για 1 ώρα 0,0296gr/L και τέλος για 24 ώρες 0,0215gr/L. Άρα, μετά το πέρας του Baffle Flask Test, επιλέχτηκε κατάλληλη ώρα ανάδευσης τα 10 λεπτά, όπου παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου, ώστε να ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία βιοαποδόμησης πετρελαίου στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης.

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, οι φλάσκες αναδεύονταν σε ειδικά διαμορφωμένη τράπεζα τροχιακής ανάδευσης με αποτέλεσμα να προσφέρεται στο σύστημα η κατάλληλη μηχανική ενέργεια και να επιτυγχάνεται επιτυχής

προσομοίωση ομογενοποίησης του δείγματος όπως σε θαλάσσιο περιβάλλον λόγω των κυματισμών. Επιπλέον, οι φλάσκες διέθεταν σωστή γεωμετρία, καθώς τα εξογκώματα που είχαν προωθούσε ακόμη περισσότερο τη προσομοίωση των συνθηκών βαθών υδάτων. Έτσι, τα αποτελέσματά μας ήταν αρκετά ικανοποιητικά, και μέσω του τεστ αυτού προσδιορίστηκε ο προτιμότερος χρόνος ανάδευσης, τα 10min.

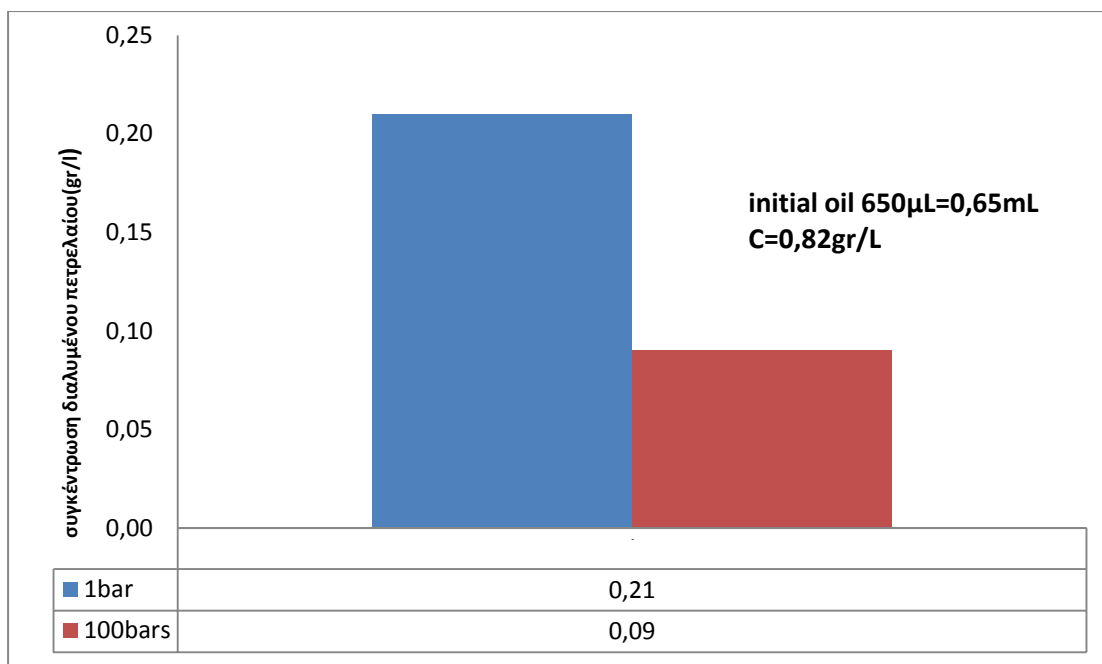


Διάγραμμα 8 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου συνάρτησε του χρόνου ανακίνησης, υπό πίεση 1bar

3.3 HP Reactor Test

Έχοντας ως απόρροια του Baffle Flask Test, το κατάλληλο χρόνο ανάδευσης, προσδιορίστηκε η φυσική διαλυτότητα πετρελαίου σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Σε όλες τις πειραματικές δοκιμές στον αντιδραστήρα, για τη τελική μέτρηση διαλυμένου πετρελαίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματομετρίας.

- ✚ Αρχικά, έγινε προσθήκη 650μL αργού πετρελαίου σε 650mL αποστειρωμένου νερού, ώστε να παρατηρηθεί η φυσική διαλυτότητα σε πίεση 1bar και 100bars. Στο Διάγραμμα 9, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος:



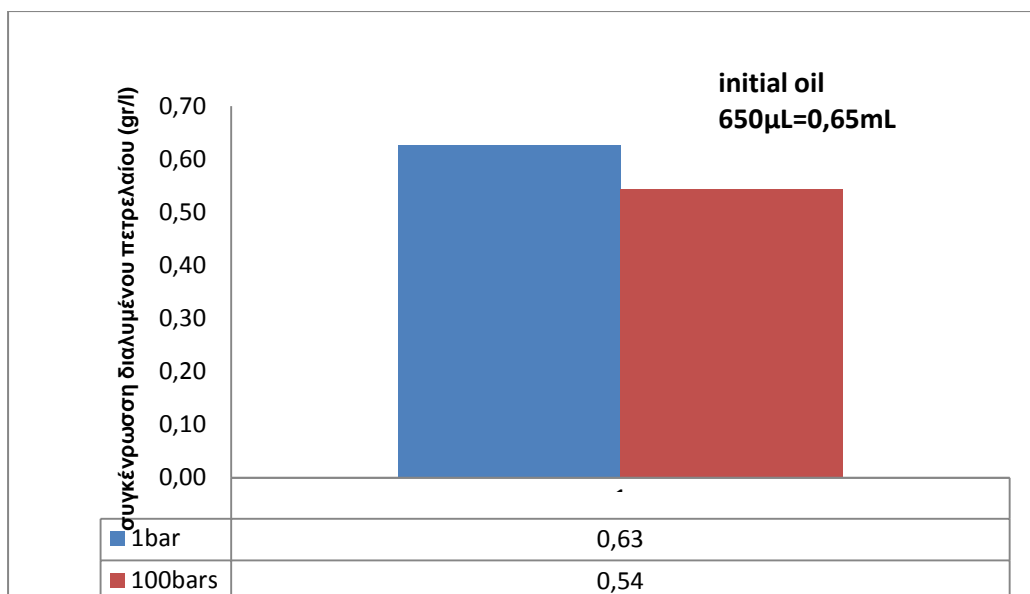
Διάγραμμα 9 Φυσική διάλυση πετρελαίου υπό πίεση 1bar και 100bars σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 9, η συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση είναι 0,21gr/L και στα 100bars 0,09gr/L. Στη συνέχεια, στο Πίνακα 14 παρουσιάζονται οι ποσότητες πετρελαίου που προέκυψαν τελικά σε σχέση με την αρχική ποσότητα πετρελαίου που προστέθηκε. Παρατηρείται ότι, η αύξηση της πίεσης επηρεάζει αρνητικά τη διαλυτότητα του πετρελαίου.

Πίνακας 14 Αρχική και τελική ποσότητα πετρελαίου υπό πίεση 1bar και 100bars σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης

Πίεση(bar)	Αρχική ποσότητα πετρελαίου(mL)	Τελική ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου(mL)
1	0,65	0,17
100	0,65	0,07

🔧 Στη συνέχεια, έγινε πειραματική δοκιμή όπου στο διάλυμα θαλασσινού νερού-πετρελαίου έγινε προσθήκη Corexit9500A, ώστε να ενισχυθεί η διαλυτότητα σε πετρελαίου. Εν τέλει, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου υπό πίεση 1bar και 100bars. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στο Διάγραμμα 10:



Διάγραμμα 10 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη διασκορπιστικής ουσίας Corexit9500A, συναρτήσει της πίεσης

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 10, έπειτα από προσθήκη Corexit9500A, παρατηρείται αύξηση συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου σε σχέση με τις τιμές συγκέντρωσης φυσικής διαλυτότητας. Τα αποτελέσματα σύγκρισης αναφέρονται στο Πίνακα 15:

Πίνακας 15 Σύγκριση συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου με και χωρίς προσθήκη διασκορπιστικού σε πίεση 1bar και 100bars

Πίεση(bar)	Συγκέντρωση φυσικής διαλυτότητας πετρελαίου(gr/L)	Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου με προσθήκη Corexit9500A(gr/L)	Διαφορά συγκέντρωσης (%)
1	0,21	0,63	↑ 67
100	0,09	0,54	↑ 83

Οι ποσότητες πετρελαίου που προσδιορίστηκε μέσω της τελικής συγκέντρωσης αναγράφονται στο Πίνακα 16:

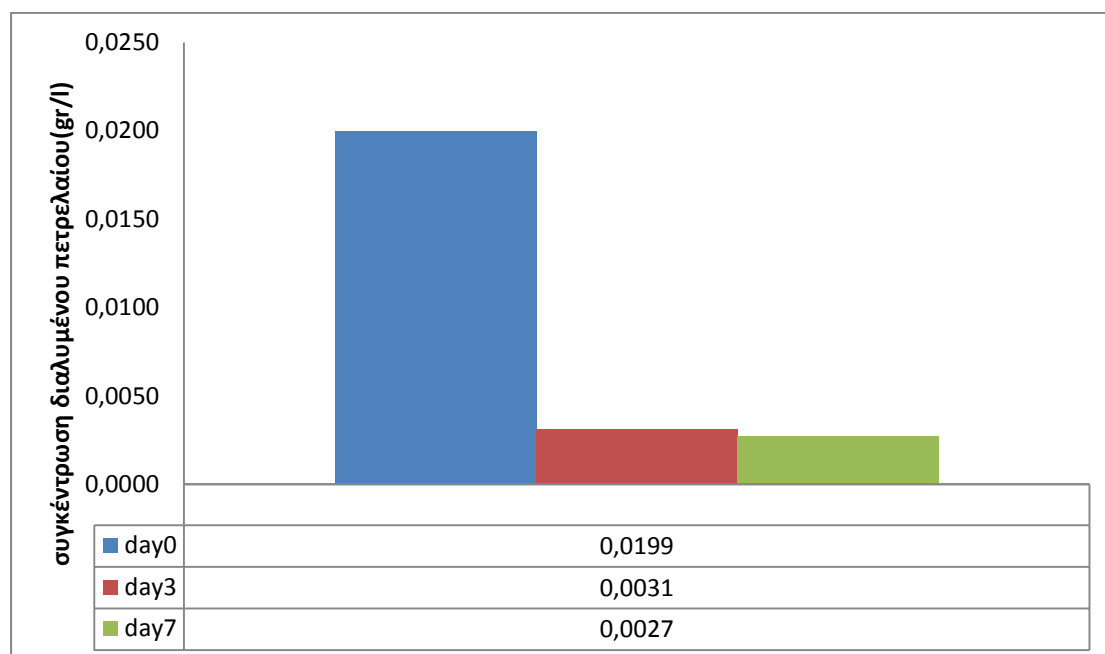
Πίνακας 16 Τελική ποσότητα πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη διασκορπιστικής ουσίας Corexit9500A, συναρτήσει της πίεσης

Πίεση (bar)	Αρχική ποσότητα πετρελαίου (mL)	Τελική ποσότητα διαλυμένου πετρελαίου (mL)
1	0,65	0,50
100	0,65	0,43

Η συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου είναι μεγαλύτερη σε ατμοσφαιρική πίεση και υπολογίστηκε στα 0,63gr/L, ενώ υπό πίεση 100bars η συγκέντρωση προέκυψε χαμηλότερη στα 0,54gr/L. Συγκρητικά με τη φυσική διαλυτότητα, η προσθήκη διασκορπιστικής ουσίας ενίσχυσε τη διαλυτότητα καθώς παρατηρήθηκε αύξηση στη

συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου, κατά 67% υπό πίεση 1bar και κατά 83% υπό πίεση 100bars.

- Έπειτα, καθώς έπρεπε να ενισχυθεί η βιοαποδόμηση του πετρελαίου υπό πίεση 100bars, έγινε προσθήκη θρεπτικών συστατικών, ώστε να ενισχυθεί η μικροβιακή κοινότητα. Το πείραμα αυτό είχε διάρκεια 7ημέρες και γινόταν δειγματοληψία ανά 3ημέρες ώστε να προσδιοριστεί η τελική συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου. Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκέντρωσης ανά ημέρα δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 11 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου ανά τριήμερη δειγματοληψία, έπειτα από πειραματική διαδικασία με προσθήκη θρεπτικών συστατικών

Στη πρώτη δειγματοληψία, η συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου προκύπτει 0,0199gr/L. Στη 3^η και 7^η ημέρα δειγματοληψίας η τιμή της συγκέντρωσης μειώθηκε στα 0,0031gr/L και 0,0027gr/L, αντίστοιχα.

Λόγω της μείωσης συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου, μειώθηκε και η τιμή ποσότητας του όπως φαίνεται στο Πίνακα 17:

Πίνακας 17 Αρχικές και τελικές ποσότητες διαλυμένου πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη θρεπτικών συστατικών

Ημέρα δειγματοληψίας	Αρχική ποσότητα πετρελαίου(mL)	Τελική ποσότητα πετρελαίου(mL)
0	0,078	0,0160
3 ^η	0,078	0,0030
7 ^η	0,078	0,0025

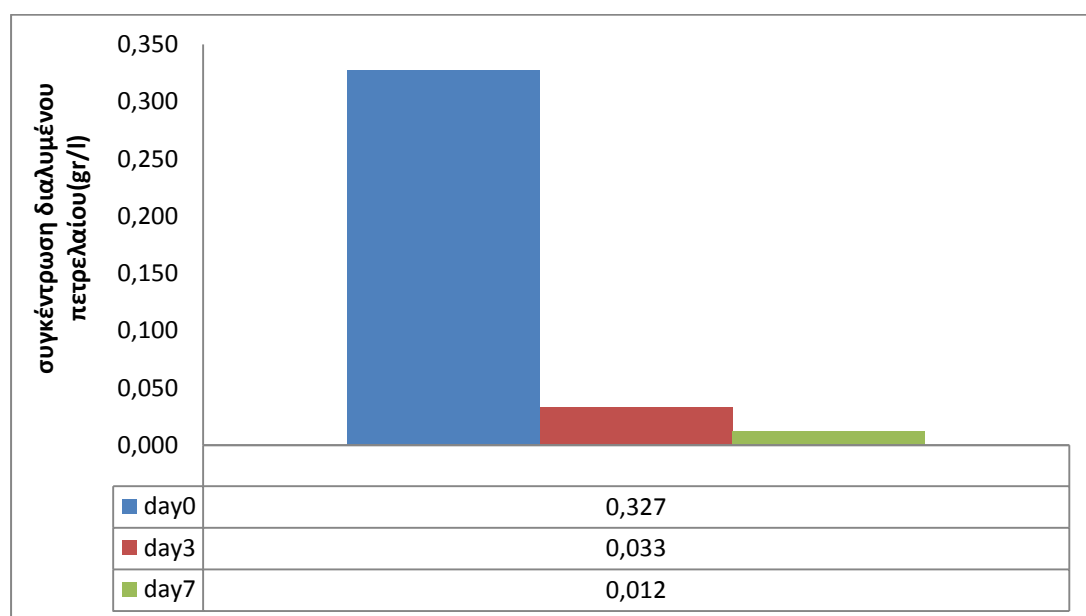
Επομένως, με τη προσθήκη θρεπτικών συστατικών ενισχύθηκε η δράση των μικροοργανισμών όσον αφορά τη βιοαποδόμηση πετρελαίου, μόνο τις πρώτες 3 ημέρες από τη προσθήκη τους. Πιο συγκεκριμένα αποδομήθηκε το 81% πετρελαίου από τους μικροοργανισμούς τις πρώτες τρεις ημέρες. Ωστόσο, τις τρεις τελευταίες

ημέρες παρατηρήθηκε ότι αποδομήθηκε το **3,4%** του υπόλοιπου πετρελαίου. Συνολικά σε διάστημα 7 ημερών, λόγω της μικροβιακής κοινότητας και την επιπλέον προσθήκη θρεπτικών συστατικών, αποδομήθηκε το **84,4%** του πετρελαίου.

✚ Στο Διάγραμμα 12, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκεντρώσεων διαλυμένου πετρελαίου έπειτα από πείραμα βιοαποδόμησης πετρελαίου διάρκειας 7 ημερών, στα 100bars. Πιο συγκεκριμένα, στα 650mL θαλασσινού νερού έγινε προσθήκη:

- αργού πετρελαίου
- θρεπτικών συστατικών
- Corexit9500A

Η δειγματοληψία έγινε ανά τρεις ημέρες, και τα αποτελέσματα συγκέντρωσης διαλυμένου πετρελαίου καταγράφονται στο Διάγραμμα 12:



Διάγραμμα 12 Συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου ανά τριήμερη δειγματοληψία, έπειτα από πειραματική διαδικασία βιοαποδόμησης με προσθήκη μικροοργανισμών, θρεπτικών συστατικών, Corexit9500A

Στο Πίνακα 18, καταγράφονται οι τελικές ποσότητες διαλυμένου πετρελαίου:

Πίνακας 18 Αρχικές και τελικές ποσότητες διαλυμένου πετρελαίου, έπειτα από προσθήκη θρεπτικών συστατικών, μικροοργανισμών και Corexit9500A

Ημέρα δειγματοληψίας	Αρχική ποσότητα πετρελαίου(mL)	Τελική ποσότητα πετρελαίου(mL)
0	0,358	0,260
3 ^η	0,358	0,026
7 ^η	0,358	0,010

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 12, παρατηρείται ότι στη 1^η δειγματοληψία, η συγκέντρωση προέκυψε 0,327gr/L, στη 2^η μειώθηκε στα 0,033gr/L και στη 3^η μειώθηκε ακόμη περισσότερο στ 0,012gr/L. Λόγω της μείωσης συγκέντρωσης, προέκυψε και μείωση στη τελική ποσότητα πετρελαίου όπως φαίνεται στο Πίνακα 18.

Στο τελικό πείραμα βιοαποδόμησης, παρατηρείται ότι τις τρεις πρώτες μέρες μετά τη προσθήκη μικροοργανισμών, θρεπτικών συστατικών και Corexit9500A, βιοαποδομήθηκε το **88%** του πετρελαίου. Μετά το πέρας των 7 ημερών, παρατηρήθηκε ότι το **96%** πετρελαίου είχε αποδομηθεί λόγω των μικροοργανισμών και του Corexit9500A. Συμπερασματικά, η επιπλέον προσθήκη Corexit9500A ενίσχυσε σε μεγάλο βαθμό τη βιοαποδόμηση υπό πίεση 100bars.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Pressure Chamber Test

- ✓ Η συγκέντρωση διαλυμένου πετρελαίου μειώνεται όσο η πίεση αυξάνεται. Άρα, επιβεβαιώνεται ότι σε περίπτωση διαρροής πετρελαίου σε μεγάλο βάθος στη θάλασσα, η διαλυτότητα πετρελαίου είναι μικρή, κάτι που καθιστά δύσκολη τη βιοαποδόμησή του.
- ✓ Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά πίεσης μεταξύ των chambers, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου μεταφέρεται στο θαλασσινό νερό.
- ✓ Η δημιουργία πλουμίου είναι επιτυχής στη περίπτωση όπου μεταφέρεται μια ποσότητα διαλύματος θαλασσινού νερού-πετρελαίου σε θαλασσινό νερό υπό πίεση. Η διαφορά πίεσης πρέπει να είναι τουλάχιστον 40bars, ώστε να έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτοποίησης.

4.2 Baffle Flask test

- ✓ Ιδανικότερος χρόνος ανάδευσης μίγματος θαλασσινού νερού-πετρελαίου υπό πίεση 1bar, προέκυψαν τα 10 λεπτά.
- ✓ Μετά το πέρας του Baffle Flask Test, προσδιορίστηκε μέγιστη ποσότητα διαλυτότητας πετρελαίου στα 10 λεπτά ανάδευσης.

4.3 High Pressure Reactor test

- ✓ Η διαλυτότητα πετρελαίου είναι μεγαλύτερη σε ατμοσφαιρική πίεση, παρά στα 100bars.
- ✓ Η προσθήκη Corexit9500A ενίσχυσε τη διάσπαση πετρελαίου στα 100bars, καθώς οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες είναι αρκετά αποτελεσματικές για τη διάλυση πετρελαίου σε μεγάλα βάθη.
- ✓ Με τη προσθήκη θρεπτικών συστατικών και μικροοργανισμών, η διαλυτότητα πετρελαίου βελτιώθηκε σημαντικά, καθώς σε διάστημα 7 ημερών οι μικροοργανισμοί αποδόμησαν το 84,4% αργού πετρελαίου.
- ✓ Με τη προσθήκη μικροοργανισμών, θρεπτικών συστατικών και διασκορπιστικής ουσίας Corexit9500A, βελτιώθηκε σημαντικά η διαλυτοποίηση του πετρελαίου. Πιο συγκεκριμένα, σε διάστημα 7 ημερών, αποδομήθηκε το 96% του πετρελαίου υπό πίεση 100bars. Έτσι, η επιπλέον προσθήκη Corexit9500A, αύξησε το ποσοστό αποδόμησης κατά 11,6% υπό πίεση 100bars.
- ✓ Η προσθήκη χημικής διασκορπιστικής ουσίας, φαίνεται να είναι απαραίτητη σε περίπτωση βιοαποδόμησης πετρελαίου σε βαθέα ύδατα.

4.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- ✓ Πιο επιτυχής πειραματική έρευνα θα γινόταν εάν γινόταν χρήση ενός συστήματος αντιδραστήρα υψηλής πίεσης όπου το δοχείο να έχει τη γεωμετρία της φλάσκας, ώστε να υπάρχει στο σύστημα η κατάλληλη μηχανική ενέργεια. Επίσης, θα ήταν ωφέλιμο να γίνεται εμβολιασμός της διασκορπιστικής ουσίας ή των θρεπτικών συστατικών όσο είναι ήδη σε λειτουργίας και υπό πίεση ο αντιδραστήρας και στη συνέχεια να

λαμβάνεται το επιθυμητό δείγμα για μελέτη υπό πίεση. Όσον αφορά στην ανάδευση, θα ήταν επιθυμητό να υπήρχε διαφορετική διάταξη αντί του μαγνητικού αναδευτήρα και του αποσπώμενου εξαρτήματος.

- ✓ Αρκετά ωφέλιμο θα ήταν, να μελετούνται οι μικροβιακές κοινότητες που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό (καλλιέργειες, κλπ), ώστε να προσδιορίζεται, εν συνεχεία, εάν είναι κατάλληλα για βιοδιάσπαση του αργού πετρελαίου, αν είναι ανθεκτικά στις χημικές διασκορπιστικές ουσίες, και αν μπορούν να επιβιώσουν σε συνθήκες υψηλής πίεσης.
- ✓ Επίσης, θα ήταν αποτελεσματικό να γίνουν περαιτέρω δοκιμές ως προς την αναλογία πετρελαίου-θαλασσινού νερού-δισκορπιστικής ουσίας-θρεπτικών συστατικών υπό πίεση μεγαλύτερες των 100bars.
- ✓ Όσον αφορά στη διάταξη των pressure bombs, θα ήταν αποτελεσματικό να γινόταν και σε αυτή τη πειραματική διαδικασία δειγματοληψία υπό πίεση, και να υπήρχε εντός αυτών ένα ειδικό εξάρτημα ανάδευσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Atlas, R. M., and Cerniglia, C. E. (1995). Bioremediation of Petroleum Pollutants. Bioscience, 45, 332-338.

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

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

ITOPF. (2011b). Use of Dispersants to treat oil spills, 2-12

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

Sara Kleindienst, Michael Seidel, Kai Ziervogel, Sharon Grim, Kathy Loftis, Sarah Harrison, Sairah Y. Malkin, Matthew J. Perkins, Jennifer Field, Mitchell L. Sogin, Thorsten Dittmar, Uta Passow, Patricia M. Medeiros, and Samantha B. Joye, (2015), Chemical dispersants can suppress the activity of natural oil-degrading microorganisms, PNAS, 14901-14905

Schwarz, J. R., Walker, J. D., Colwell, R. R. (1974) Deep-Sea Bacteria: Growth and Utilization of Hydrocarbons at Ambient and In Situ Pressure, 984-986 περιοδικό, βιβλίο

U.S. EPA (1999a). Understanding oil spills and oil spill response, EPA 540-K99-007, Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency.

Venosa, A. D., & Holder, E. L. (2007). Biodegradability of dispersed crude oil at two different temperatures. Marine Pollution Bulletin, 1-9

Αβραάμ Ζεληλίδης, Φυσικές και χημικές ιδιότητες του πετρελαίου, Τμήμα Γεωλογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, <http://www.geology.upatras.gr>

Εγκυκλοπαίδεια Britannica, Deep Water Horizon Oil Spill, <https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill>

Ζάχος Νικόλαος-Φίλιππος (2012), Θαλάσσια πετρελαϊκή έρευνα-Εκμετάλλευση

Καλογεράκης Ν. (2013). Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος, Πανεπιστημιακές σημειώσεις ,Χανιά.

Κοτρίκλα, Α.-Μ. (2015). Ναυτιλία και Περιβάλλον: Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της ναυτιλίας με το θαλάσσιο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον (Κάλλιπος Ed.).

Μπογάτσας Χ. Περιγραφή διάφορων εξεδρών άντλησης πετρελαίου και τα χαρακτηριστικά τους.

Τζαμάρα Α. (2018). Η επίδραση της πίεσης στην αποδοτικότητα των διασκορπιστικών Corexit για χρήση σε διαρροές πετρελαιοειδών σε μεγάλα βάθη.

