



Πανεπιστήμιο Πειραιώς
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
Βιομηχανική Διοίκηση και Τεχνολογία
«Διαχείριση Ενέργειας και Περιβάλλοντος»

Διπλωματική Εργασία

«Αντιμετώπιση θαλάσσιας ρύπανσης από
πετρελαιοειδή με χρήση τροποποιημένης
λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας ως
προσροφητικό υλικό»

Κωνσταντίνος Μπρεδάκης
Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ, MSc

Επιβλέπων: Δ. Σιδηράς, Αναπληρωτής Καθηγητής

Ιούλιος 2015

Πρόλογος

Στα πλαίσια του ΠΜΣ «Βιομηχανική Διοίκηση και Τεχνολογία» με κατεύθυνση «Διαχείριση Ενέργειας και Περιβάλλοντος», εκπονήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιώς. Στην εργασία εξετάζεται η συμβολή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών στην αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή.

Το μεταπτυχιακό ξεκίνησε το Σεπτέμβριο του 2013 και τελείωσε τον Ιούλιο του 2015 με την παράδοση της συγκεκριμένης εργασίας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο από τον Ιανουάριο έως τον Μάιο του 2015.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, γιατί η βοήθειά τους ήταν πολύτιμη και έδρασε καταλυτικά στην εκπόνησή της.

Πρώτα από όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή και Διευθυντή του εργαστηρίου κ. Δημήτριο Σιδηρά, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον Ομότιμο Καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά και στην Επίκουρο Καθηγήτρια κα Χριστίνα Σιοντόρου για την επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξη. Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Ιωάννα Σαλάπα για την πολύτιμη συμβολή της στην αντιμετώπιση των δυσκολιών που προέκυψαν αλλά και το ευχάριστο κλίμα καθ' όλη τη περίοδο εκπόνησης της εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω το διδάκτορα Ηλία Κωνσταντίνου για την βοήθεια που μου προσέφερε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου και να τους αφιερώσω τη παρούσα διπλωματική εργασία για την αμέριστη υποστήριξη τους σε κάθε μου προσπάθεια.

Πειραιάς, Ιούλιος 2015

Ο συγγραφέας

Κωνσταντίνος Μπρεδάκης

Εισαγωγή

Η ρύπανση των θαλασσών και η υποβάθμιση των παράκτιων περιοχών από πετρελαιοειδή είναι ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του πλανήτη μας. Επομένως, οι συνέπειες της ρύπανσης από πετρελαιοειδή έκαναν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης μιας αντιρρυπαντικής τεχνολογίας που να τις αντιμετωπίζει.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί συμβολή στο κομμάτι της έρευνας και ανάπτυξης κατάλληλων προσροφητικών υλικών, που προέρχονται από την επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας, που θα συμβάλουν στην αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης. Συγκεκριμένα, πρόκειται για μια πειραματική εργασία που εξετάζει τη προσροφητική ικανότητα του άχυρου σιταριού (είτε ακατέργαστο, είτε τροποποιημένο με όξινη υδρόλυση) ανάλογα με το χρόνο παραμονής του, είτε σε καθαρό πετρελαιοειδές είτε σε συνθήκες πετρελαιοκηλίδας (αργό πετρέλαιο και ντίζελ). Τέλος, η εργασία αποτελείται από το θεωρητικό (κεφάλαια 1 έως 5) και το πειραματικό μέρος (κεφάλαια 6 έως 8).

Με την αξιοποίηση υλικών που είναι παραπροϊόντα του αγροτικού τομέα, σε διεργασίες απομάκρυνσης / εξουδετέρωσης ρύπων, επιτυγχάνεται μία διπλή περιβαλλοντική παρέμβαση. Από τη μια, αυτά τα υλικά συμβάλουν στην αντιμετώπιση της ρύπανσης που επιφέρουν τα πετρελαιοειδή στους υδάτινους αποδέκτες και από την άλλη, δημιουργούνται εξωτερικές οικονομίες που αποτελούν τη βάση ανάπτυξης μιας ενδιαφέρουσας επιστημονικής / τεχνολογικής περιοχής γνωστής ως Βιομηχανική Οικολογία (Industrial Ecology). Στο συγκεκριμένο κλάδο, τα άχρηστα υλικά κάποιου φορέα μετατρέπονται σε πόρο σε κάποιο άλλο φορέα (οικολογική ισορροπία συστήματος).

Στο κεφάλαιο 1 γίνεται αναφορά στη θαλάσσια ρύπανση από πετρελαιοειδή και αναλύεται η συμπεριφορά του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Δίνονται οι επιπτώσεις από την παρουσία του πετρελαίου στη θάλασσα και αναφέρονται οι κυριότερες εν χρήσει μέθοδοι και μέσα καταπολέμησης της ρύπανσης αυτής.

Στο κεφάλαιο 2 δίνεται ο όρος, η σύσταση και η δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που είναι και το αντικείμενο μελέτης στο πειραματικό μέρος.

Στο κεφάλαιο 3 αναλύεται η διεργασία της προσρόφησης. Αναφέρονται τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως και γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στο άχυρο σιταριού. Επίσης εξηγείται πως ελέγχεται η ικανότητα των προσροφητικών μέσων να μαζέψουν το πετρελαιοειδές.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι τεχνολογίες τροποποίησης των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την αντιμετώπιση περιβαλλοντικής ρύπανσης. Αναφέρονται οι μέθοδοι προκατεργασίας αυτών των υλικών, με έμφαση στην διαδικασία της όξινης υδρόλυσης.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα μοντέλα κινητικής προσρόφησης που εφαρμόστηκαν στο πειραματικό μέρος.

Στο κεφάλαιο 6 περιγράφεται η ακολουθούμενη πειραματική διαδικασία, μαζί με τον πειραματικό εξοπλισμό αλλά και τα απαραίτητα υλικά.

Στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας του ακατέργαστου και του τροποποιημένου άχυρου σιταριού. Σε ειδικά διαγράμματα, παρουσιάζεται και η προσαρμογή των μοντέλων κινητικής προσρόφησης στα πειραματικά σημεία.

Τέλος, στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της μελέτης και σχετικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	1
Εισαγωγή	2
A. Θεωρητικό Μέρος	9
Κεφάλαιο 1. Σχηματισμός Πετρελαιοκηλίδων	10
1.1 Πετρέλαιο	10
1.1.1 Αργό πετρέλαιο.....	12
1.1.2 Πετρέλαιο κίνησης	13
1.2 Αιτίες σχηματισμού πετρελαιοκηλίδων	14
1.2.1 Ρύπανση από πλωτά σκάφη	14
1.2.2 Άλλες πηγές ρύπανσης	18
1.3 Στοιχεία για πετρελαιοκηλίδες	19
1.4 Φυσικές και χημικές διεργασίες	21
1.5 Επιπτώσεις θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή.....	24
1.6 Αντιρρυπαντικές μέθοδοι.....	26
Κεφάλαιο 2. Λιγνοκυτταρινούχος Βιομάζα.....	32
2.1 Βιομάζα.....	32
2.2 Σύσταση λιγνοκυτταρινούχων υλικών	34
2.2.1 Κυτταρίνη.....	35
2.2.2 Ημικυτταρίνες	36
2.2.3 Λιγνίνη	38
2.2.4 Τέφρα	39
2.2.5 Εκχυλίσμα.....	39
2.3 Άχυρο σιταριού.....	40
Κεφάλαιο 3. Προσρόφηση.....	42
3.1 Γενικά	42
3.1.1 Είδη προσρόφησης	43
3.1.2 Στάδια προσρόφησης	44
3.1.3 Ισόθερμες καμπύλες	44
3.1.4 Λιποφιλικότητα / Υδροφιλικότητα.....	45
3.2 Προσροφητικά υλικά	46

Κεφάλαιο 4. Τροποποίηση Προσροφητικών Υλικών	49
4.1 Όξινη υδρόλυση	50
4.2 Αυτοϋδρόλυση	53
Κεφάλαιο 5. Μοντέλα Κινητικής Προσρόφησης.....	56
B. Πειραματικό Μέρος	59
Κεφάλαιο 6. Πειραματική Διαδικασία	60
6.1 Τροποποίηση άχυρου σιταριού με όξινη υδρόλυση	61
6.2 Καθαρά πετρελαιοειδή	63
6.3 Πετρελαιοκηλίδες	64
Κεφάλαιο 7. Αποτελέσματα - Συζήτηση	67
7.1 Κινητική προσρόφησης καθαρών πετρελαιοειδών	68
7.1.1 Μοντέλα κινητικής προσρόφησης.....	70
7.1.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	81
7.2 Κινητική προσρόφησης πετρελαιοκηλίδων	82
7.2.1 Μοντέλα κινητικής προσρόφησης.....	91
7.2.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	109
Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα.....	112
Βιβλιογραφία.....	114

Σχήματα

Σχήμα 1-1: Μεταφορά πετρελαίου μέσω θαλάσσης.....	11
Σχήμα 1-2: Συχνότητα δημιουργίας μιας SSOS ανά δραστηριότητα.....	14
Σχήμα 1-3: Συχνότητα δημιουργίας μιας MSOS ανά δραστηριότητα.....	15
Σχήμα 1-4: Συχνότητα δημιουργίας μιας LSOS ανά δραστηριότητα.....	16
Σχήμα 1-5: Συχνότητα δημιουργίας μιας SSOS ανά αιτία.....	17
Σχήμα 1-6: Συχνότητα δημιουργίας μιας MSOS ανά αιτία.....	17
Σχήμα 1-7: Συχνότητα δημιουργίας μιας LSOS ανά αιτία.....	18
Σχήμα 1-8: Η τοποθεσία των 20 μεγαλύτερων πετρελαιοκηλίδων.....	19
Σχήμα 1-9: Αριθμός των LSOS ανά έτος από το 1970 έως το 2012.....	20
Σχήμα 1-10: Συνολική ποσότητα LS & MS πετρελαιοκηλίδων ανά έτος,.....	20
Σχήμα 1-11: Φυσικοχημικές μεταβολές πετρελαιοειδών.....	21
Σχήμα 1-12: Χρήση των φραγμάτων σε πετρελαιοκηλίδες.....	27
Σχήμα 1-13: Πετρελαιοσυλλέκτες.....	27
Σχήμα 1-14: Σκάφος περισυλλογής.....	28
Σχήμα 1-15: Απορροφητικά υλικά.....	29
Σχήμα 1-16: Χρήση χημικών διασκορπιστικών.....	30
Σχήμα 1-17: Επιτόπια καύση πετρελαιοκηλίδας.....	30
Σχήμα 1-18: Καθαρισμός ακτογραμμής.....	31
Σχήμα 2-1: Δομή λιγνοκυτταρινούχου υλικού.....	33
Σχήμα 2-2: Αλυσίδα Κυτταρίνης.....	35
Σχήμα 2-3: Δομικές Μονάδες Ημικυτταρινών.....	36
Σχήμα 2-4: Ταξινόμηση υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών.....	37
Σχήμα 2-5: Μοριακή δομή λιγνίνης.....	38
Σχήμα 2-6: Κατανομή καλλιέργειας άχυρου σιταριού στην Ελλάδα.....	40
Σχήμα 3-1: Συνθετικά προσροφητικά υλικά του εμπορίου.....	48
Σχήμα 4-1: Υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχων υλικών.....	49
Σχήμα 4-2: Μικροφωτογραφίες SEM και φάσμα FTIR.....	55
Σχήμα 6-1: (Α) Γυάλινος αντιδραστήρας χωρητικότητας 20L.....	61
Σχήμα 6-2: Άχυρο σιταριού (αριστερά: ακατέργαστο, δεξιά: επεξεργασμένο).....	62
Σχήμα 6-3: Προσρόφηση σε καθαρό πετρελαιοειδές 300 mL.....	63
Σχήμα 6-4: Προσρόφηση σε πετρελαιοκηλίδα 1L νερού βρύσης και 50mL πετρελαιοειδές.....	64
Σχήμα 6-5: (Α) Περνάμε το διάλυμα από τον ηθμό.....	65
Σχήμα 6-6: Αποστακτική στήλη ως έχει εγκατεστημένη.....	65
Σχήμα 7-1: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [A_1].....	70
Σχήμα 7-2: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [A_3].....	72
Σχήμα 7-3: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [Intraparticle Diffusion].....	74
Σχήμα 7-4: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο].....	76
Σχήμα 7-5: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [Elovich].....	77

Σχήμα 7-6: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική μορφή (μοντέλο Elovich)	78
Σχήμα 7-7: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [Fractional]	79
Σχήμα 7-8: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού σε λογαριθμική μορφή συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική μορφή (μοντέλο Fractional)	80
Σχήμα 7-9: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [diesel - crude, A_1].....	91
Σχήμα 7-10: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [dodecane, A_1].....	92
Σχήμα 7-11: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [diesel - crude, A_3].....	94
Σχήμα 7-12: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [dodecane, A_3].....	95
Σχήμα 7-13: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [diesel - crude, Intraparticle Diffusion].....	97
Σχήμα 7-14: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [dodecane, Intraparticle Diffusion]	98
Σχήμα 7-15: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ και (b) $t < 1500$ min) [diesel - crude, Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο].....	100
Σχήμα 7-16: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ και (b) $t < 1500$ min) [dodecane, Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο]	101
Σχήμα 7-17: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [diesel - crude, Elovich]	102
Σχήμα 7-18: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [dodecane, Elovich].....	103
Σχήμα 7-19: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [diesel - crude, Fractional].....	105
Σχήμα 7-20: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min) [dodecane, Fractional].....	106
Σχήμα 7-21: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική μορφή (μοντέλο Elovich)	107
Σχήμα 7-22: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού σε λογαριθμική μορφή συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική μορφή (μοντέλο Fractional).....	108

Πίνακες

Πίνακας 2-1: Σύσταση λιγνοκυτταρινούχων υλικών	34
Πίνακας 2-2: Ετήσια παραγωγή άχυρου και δημητριακών ανά έτος	40
Πίνακας 3-1: Σύγκριση άχυρου σιταριού με συνθετικά προσροφητικά υλικά.....	48
Πίνακας 4-1: Σκοπός και Στάδια επεξεργασίας της υδρόλυσης.....	49
Πίνακας 4-2: Σύσταση του άχυρου σιταριού πριν και μετά τη τροποποίηση του.....	54
Πίνακας 6-1: Εξοπλισμός για τη πειραματική διαδικασία	60
Πίνακας 6-2: Υλικά για τη πειραματική διαδικασία	60

Πίνακας 6-3: Χρονική διάρκεια πειραμάτων.....	61
Πίνακας 7-1: Μετρήσεις σε pure diesel.....	68
Πίνακας 7-2: Προσοφητικότητα σε pure diesel.....	68
Πίνακας 7-3: Μετρήσεις σε pure crude	69
Πίνακας 7-4: Προσοφητικότητα σε pure crude	69
Πίνακας 7-5: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης (A_1).....	71
Πίνακας 7-6: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης με σταθερό όρο (A_2).....	71
Πίνακας 7-7: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής δεύτερης τάξης (A_3).....	73
Πίνακας 7-8: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής δεύτερης τάξης με σταθερό όρο (A_4).....	73
Πίνακας 7-9: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion.....	75
Πίνακας 7-10: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο	75
Πίνακας 7-11: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Elovich	78
Πίνακας 7-12: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Fractional	80
Πίνακας 7-13: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (diesel - ακατέργαστο άχυρο).....	82
Πίνακας 7-14: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (diesel - επεξεργασμένο άχυρο).....	83
Πίνακας 7-15: Προσοφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα diesel (ακατέργαστο άχυρο)	84
Πίνακας 7-16: Προσοφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα diesel (επεξεργασμένο άχυρο).....	84
Πίνακας 7-17: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (crude oil - ακατέργαστο άχυρο)	85
Πίνακας 7-18: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (crude - επεξεργασμένο άχυρο)	86
Πίνακας 7-19: Προσοφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα crude (ακατέργαστο άχυρο).....	87
Πίνακας 7-20: Προσοφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα crude (επεξεργασμένο άχυρο)	87
Πίνακας 7-21: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (dodecane - ακατέργαστο άχυρο)	88
Πίνακας 7-22: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (dodecane - επεξεργασμένο άχυρο).....	89
Πίνακας 7-23: Προσοφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα dodecane (ακατέργαστο άχυρο).....	90
Πίνακας 7-24: Προσοφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα dodecane	90
Πίνακας 7-25: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης (A_1).....	93
Πίνακας 7-26: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης με σταθερό όρο (A_2).....	93
Πίνακας 7-27: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης (A_3).....	96
Πίνακας 7-28: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης με σταθερό όρο (A_4).....	96
Πίνακας 7-29: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion.....	99
Πίνακας 7-30: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο	99
Πίνακας 7-31: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Elovich	104
Πίνακας 7-32: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Fractional	104

A. Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1. Σχηματισμός Πετρελαιοκηλίδων

1.1 Πετρέλαιο

Η λέξη πετρέλαιο (petroleum) προέρχεται από την ελληνική λέξη πέτρα και την λατινική oleum που σημαίνει «λάδι» και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola, το 1556.

Το πετρέλαιο ήταν ήδη γνωστό από την αρχαιότητα, ιστορικά όμως η βιομηχανική του παραγωγή και εκμετάλλευση άρχισε τον 19^ο αιώνα και ως πρώτη γεώτρηση αναφέρεται εκείνη στη πολιτεία Πενσιλβάνια των Η.Π.Α. (το έτος 1859). Τον 20^ο αιώνα, ακολούθησε μεγάλη ζήτηση πετρελαίου και πετρελαιοειδών για την κάλυψη των αναγκών της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Το αποτέλεσμα ήταν να οδηγηθούμε σε δύο πετρελαϊκές κρίσεις τη δεκαετία του 1970, με συνέπεια την απότομη αύξηση στη τιμή του πετρελαίου. Οι αναπτυσσόμενες κυρίως χώρες υιοθέτησαν διάφορα μέτρα εξοικονόμησης ενέργειας και μερίμνησαν για την ανάπτυξη άλλων πρωτογενών ενεργειακών πηγών, όπως τη πυρηνική ενέργεια (ουράνιο - πλουτώνιο) και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ήλιος, άνεμος, υδατοπτώσεις), με στόχο τη μείωση της εξάρτησης της παγκόσμιας ενεργειακής αγοράς από το πετρέλαιο.

Είναι γενικά αποδεκτό ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε με την αποσύνθεση θαλάσσιων ζώων και φυτών, που θάφτηκαν κάτω από διαδοχικές στιβάδες λάσπης, πριν από 400 - 500 εκατομμύρια χρόνια. Η αρχική προϋπόθεση για μια τέτοια γένεση πετρελαίου είναι μια ρηχή θάλασσα (όπως είναι ο Κόλπος του Μεξικού), με νερά πλούσια σε ζώα και φυτά. Η δεύτερη προϋπόθεση είναι ότι πεθαίνοντας οι οργανισμοί, βουλιάζουν στο βυθό και θάβονται σε λάσπη ποταμών (όπως του Μισισσιπή). Το οξυγόνο στο βυθό πρέπει να είναι περιορισμένο ώστε η αποσύνθεση των οργανισμών να είναι αργή. Με την πάροδο του χρόνου λάσπη και πηλός κάθονται πάνω σ' αυτές τις αποθέσεις, δημιουργώντας τεράστιες πιέσεις. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες χημικές διεργασίες, πιθανόν ανεξάρτητες από βακτηριακή δράση, μετατρέπουν τους οργανισμούς σε πετρέλαιο και αέριο [Καρώνης et al., 2007].

Το πετρέλαιο είναι ένα ορυκτό καύσιμο που αποτελείται κατά κύριο λόγο από υδρογονάνθρακες. Είναι αδιάλυτο στο νερό, ελαφρύτερο από αυτό και έχει χαρακτηριστική οσμή. Το πετρέλαιο αποτελεί το σημαντικότερο ορυκτό για την παγκόσμια οικονομία, καθώς αποτελεί την κύρια πρωτογενή πηγή ενέργειας και την πρώτη ύλη από την οποία παράγεται ένας τεράστιος αριθμός προϊόντων (πλαστικά, φάρμακα, καλλυντικά, απορρυπαντικά, φιλμ, μαγνητοταινίες, εκρηκτικά).

Εξαιτίας του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου και της ευκολίας στη μεταφορά, το πετρέλαιο είχε γίνει η πιο σημαντική πηγή ενέργειας στον κόσμο από τα μέσα της δεκαετίας του 1950 [U.S. EIA, 2010]. Η καινοτομία του κινητήρα εσωτερικής καύσης και η άνθηση της εμπορικής αεροπορίας συνέβαλαν στη περαιτέρω αύξηση της σημασίας αυτού του παχύρευστου καυσίμου.

Η κατανάλωση πετρελαίου σήμερα είναι περίπου 84 εκατομμύρια βαρέλια την ημέρα. Τα δεδομένα δείχνουν ότι από τη δεκαετία του 1970 μέχρι αυτή του 2010, η κατανάλωση αυξήθηκε κατά 54% [U.S. EIA, 2011]. Οι τρεις πρώτες χώρες παραγωγής πετρελαίου είναι η Σαουδική Αραβία, η Ρωσία και οι Ηνωμένες Πολιτείες. Περίπου το 80% των γνωστών αποθεμάτων στον κόσμο βρίσκονται στη Μέση Ανατολή, με το 62,5% να προέρχεται από Σαουδική Αραβία, Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, Ιράκ, Κατάρ και Κουβέιτ. Ένα μεγάλο μέρος του συνολικού πετρελαίου στον κόσμο υπάρχει σε Καναδά, Βενεζουέλα και Βόρεια Θάλασσα.



Σχήμα 1-1: Μεταφορά πετρελαίου μέσω θαλάσσης και αριθμός πετρελαιοκηλίδων (>7 tn), για τα χρόνια 1970-2011 [ITOPF]

Όπως παρατηρούμε και στο σχήμα 1-1 από τη μπλε γραμμή, η μεταφορά πετρελαίου μέσω θαλάσσης αυξάνεται σταθερά από το 1985 μέχρι και σήμερα. Συγκεκριμένα το 2011, πάνω από τη μισή ποσότητα της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου (που ανέρχεται στα 87 εκατομμύρια βαρέλια την ημέρα) μεταφέρθηκε από δεξαμενόπλοια σε θαλάσσιες οδούς. Αντίθετα, όπως βλέπουμε από τη πράσινη γραμμή, με το πέρασμα των χρόνων μειώνεται ο αριθμός των ατυχημάτων που δίνουν μεσαίες και μεγάλες πετρελαιοκηλίδες.

1.1.1 Αργό πετρέλαιο

Ως αργό πετρέλαιο (crude oil) ονομάζουμε όλα τα οργανικά συστατικά που είναι σε υγρή μορφή στις συνθήκες του κοιτάσματος. Το πετρέλαιο είναι ένα μίγμα (κορεσμένων και ακόρεστων) υδρογονανθράκων σε κυμαινόμενες αναλογίες που συνοδεύονται από συστατικά που περιέχουν και άλλα στοιχεία όπως θείο, οξυγόνο, άζωτο και φώσφορο. Οι διαφορετικές αναλογίες ανάμιξης των συστατικών έχουν ως αποτέλεσμα τις διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες του αργού πετρελαίου. Τα βασικά συστατικά του πετρελαίου είναι παραφίνες (15 έως 60%), ναφθένια (30 έως 60%), αρωματικά (3 έως 30%) και ασφαλτικά που καταλαμβάνουν το υπόλοιπο ποσοστό [Golonko et al., 2012]. Όπως φαίνεται από τα ποσοστά, το πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από αλκάνια. Ανάλογα με το πιο είναι το κύριο συστατικό γίνεται διάκριση μεταξύ αργών πετρελαίων παραφινικής και ασφαλτικής (ναφθενικής) βάσης. Εάν περιέχονται και οι δύο τύποι υδρογονανθράκων σε υπολογίσιμες αναλογίες, τότε το αργό πετρέλαιο ονομάζεται μικτής βάσης.

Η αναλογία άνθρακα - υδρογόνου στις παραφίνες (αλκάνια) και στα ναφθένια (κυκλοαλκάνια) είναι 1:2, αλλά η διαφορά τους έγκειται στην αλυσίδα του άνθρακα όπου στη πρώτη περίπτωση είναι ευθεία ή διακλαδισμένη, ενώ στη δεύτερη είναι κυκλική. Όσο μικρότερη είναι η αλυσίδα στις παραφίνες τόσο πιο ελαφρύ είναι το αργό πετρέλαιο [El-Hadi & Bezzina, 2005]. Τα ναφθένια, έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τις ισοδύναμες παραφίνες και είναι περισσότερο παχύρρευστα υγρά [Hayes & Anderson, 1988]. Τα αρωματικά (περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο) έχουν πολύ λιγότερο υδρογόνο και περισσότερο άνθρακα σε σχέση με τις παραφίνες. Συχνά βρίσκονται σε στερεή ή ημι-στερεή κατάσταση, όταν οι ισοδύναμες παραφίνες βρίσκονται στην υγρή κάτω από τις ίδιες συνθήκες [Barron et al., 2003]. Τέλος, τα ασφαλτικά έχουν αναλογία άνθρακα προς υδρογόνο 1:1, κάτι που τα καθιστά πολύ πυκνά και συνήθως χρησιμοποιούνται σε κατασκευές δρόμων [Dickie et al., 1969].

Το ακατέργαστο αργό πετρέλαιο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα σε βιομηχανικές ή εμπορικές εφαρμογές. Τα προϊόντα που προκύπτουν από αυτό, μετά την επεξεργασία της διύλισης (απομάκρυνση ξένων ουσιών ως προς τους υδρογονάνθρακες και διαδικασία της κλασματικής απόσταξης), έχουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές.

1.1.2 Πετρέλαιο κίνησης

Το πετρελαϊκό ή ορυκτό ντίζελ (diesel) παράγεται από την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου μεταξύ 200 °C και 350 °C σε ατμοσφαιρική πίεση, καταλήγοντας σε ένα μείγμα ανθρακικών αλυσίδων που περιέχει τυπικά μεταξύ 8 και 21 ατόμων άνθρακα ανά μόριο. Τα συστατικά του ντίζελ είναι οι παραφίνες, τα ναφθένια, τα αρωματικά και οι ολεφίνες (αλκένια) σε χαμηλή όμως περιεκτικότητα (κυρίως ενώσεις θείου και αζώτου).

Το σημαντικότερο, από εμπορικής πλευράς, προϊόν του αργού πετρελαίου είναι το πετρέλαιο κίνησης (diesel) και οφείλει τη διεθνή του ονομασία στον εφευρέτη του κινητήρα εσωτερικής καύσης με υψηλή σχέση συμπίεσης (1892), Rudolph Diesel.

Όπως στη βενζίνη μας ενδιαφέρει ο αριθμός οκτανίων, έτσι και στο ντίζελ μας ενδιαφέρει ο αριθμός κετανίου, καθώς αποτελεί ένα δείκτη που μας δείχνει πόσο άμεσα ξεκινάει ένα καύσιμο να αναφλέγεται υπό τις συνθήκες λειτουργίας ενός ντιζελοκινητήρα. Επιδιώκουμε καύσιμα με υψηλό δείκτη αφού όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη του καυσίμου και τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος καθυστέρησης.

Άλλες ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν για το πετρέλαιο κίνησης είναι η θερμογόνος δύναμη (η θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση ενός κιλού υγρού καυσίμου σε κανονικές συνθήκες και μας ενδιαφέρει να έχει υψηλές τιμές), το σημείο ροής (η χαμηλότερη θερμοκρασία που εξακολουθεί να ρέει ένα ρευστό όταν ψύχεται και φυσικά μας ενδιαφέρουν χαμηλές τιμές θερμοκρασίας ώστε να μην παγώνει εύκολα το καύσιμο), το σημείο ανάφλεξης (η θερμοκρασία στην οποία ένα υγρό καύσιμο πρέπει να θερμανθεί για να παραγάγει ατμό, ο οποίος αναφλέγεται όταν έλθει σε επαφή με γυμνή φλόγα ή σπινθήρα), το ιξώδες (μας ενδιαφέρει η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου) και η χαμηλή περιεκτικότητα σε ενώσεις θείου (για περιβαλλοντικούς λόγους) [Καρώνης et al., 2007].

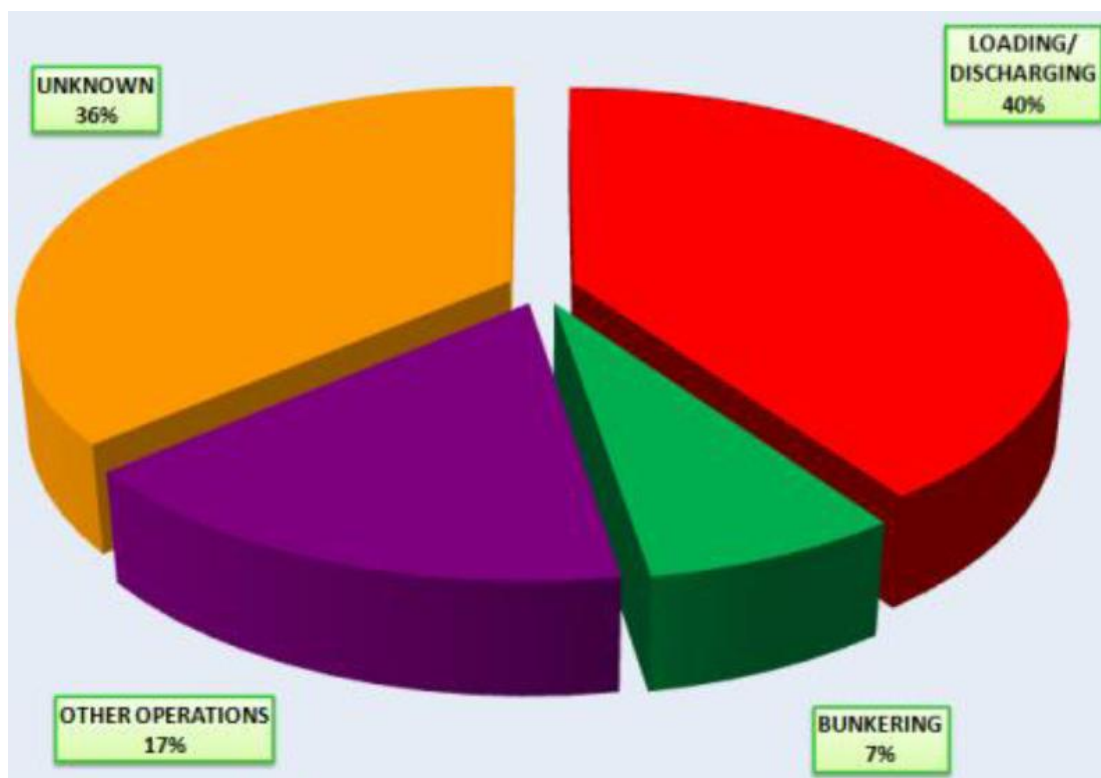
Τέλος, οι ντιζελοκινητήρες έχουν αρκετά κοινά σημεία με τους βενζινοκινητήρες, και οι κύριες διαφορές τους εστιάζονται στο μέγεθος (οι πρώτοι είναι μεγαλύτεροι και πιο αργόστροφοι από τους δεύτερους) και στο τρόπο ανάφλεξης του καυσίμου (στη κλασική περίπτωση των βενζινοκινητήρων επιτυγχάνεται με τη μέθοδο του ηλεκτρικού σπινθήρα, ενώ στους ντιζελοκινητήρες επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της αυτανάφλεξης του καυσίμου). Η βασική λειτουργία του κινητήρα εσωτερικής καύσης αποτελείται από τέσσερα στάδια (τετράχρονη μηχανή): συμπίεση (εισαγωγή εκνεφώματος καυσίμου σε υψηλή πίεση), καύση (αυτανάφλεξη του καυσίμου μετά την επαφή με θερμό συμπιεσμένο αέρα), παραγωγή έργου (από την καύση του μίγματος αέρα – καυσίμου) και εκτόνωση (απομάκρυνση των καυσαερίων).

1.2 Αιτίες σχηματισμού πετρελαιοκηλίδων

Η βιομηχανία του πετρελαίου περιλαμβάνει διάφορες δραστηριότητες όπως: εξόρυξη, παραγωγή, μεταφορά, επεξεργασία - διύλιση, αποθήκευση και διανομή των προϊόντων. Κάθε δραστηριότητα είναι διαφορετική από τις υπόλοιπες καθώς εμπεριέχει διαφορετικής φύσης κινδύνους. Υπάρχουν σαφείς διαφορές ακόμη και σε ένα συγκεκριμένο τύπο δραστηριότητας. Για παράδειγμα, υπάρχουν διαφορές στην επιλογή μεταφοράς πετρελαίου με τα δεξαμενόπλοια ή με αγωγούς [Ismail et al., 2012].

Μια πετρελαιοκηλίδα είναι η απελευθέρωση ενός υγρού υδρογονάνθρακα στο θαλάσσιο περιβάλλον εξαιτίας μιας ανθρώπινης δραστηριότητας, και αποτελεί μια μορφή θαλάσσιας ρύπανσης. Τα πιθανά αίτια και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίζεται μια πετρελαιοκηλίδα έχουν σημαντική επίδραση στη τελική ποσότητα του πετρελαιοειδούς που θα ρυπάνει το θαλάσσιο περιβάλλον. Για πρακτικούς λόγους, οι πετρελαιοκηλίδες κατηγοριοποιούνται με βάση το μέγεθος τους σε: μικρού μεγέθους (SSOS - μικρότερες από 7 tn), μεσαίου μεγέθους (MSOS - που κυμαίνονται από 7 έως 700 tn,) και μεγάλου μεγέθους (LSOS - μεγαλύτερες από 700 tn).

1.2.1 Ρύπανση από πλωτά σκάφη

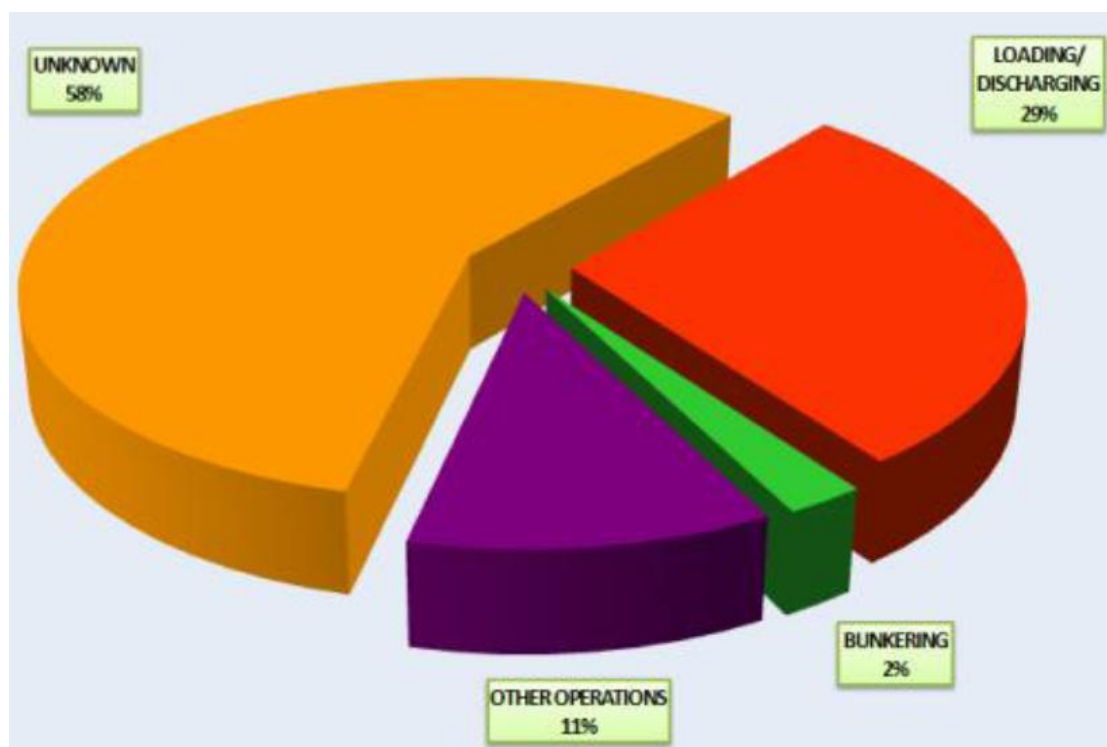


Σχήμα 1-2: Συχνότητα δημιουργίας μιας SSOS ανά δραστηριότητα [ITOPF]

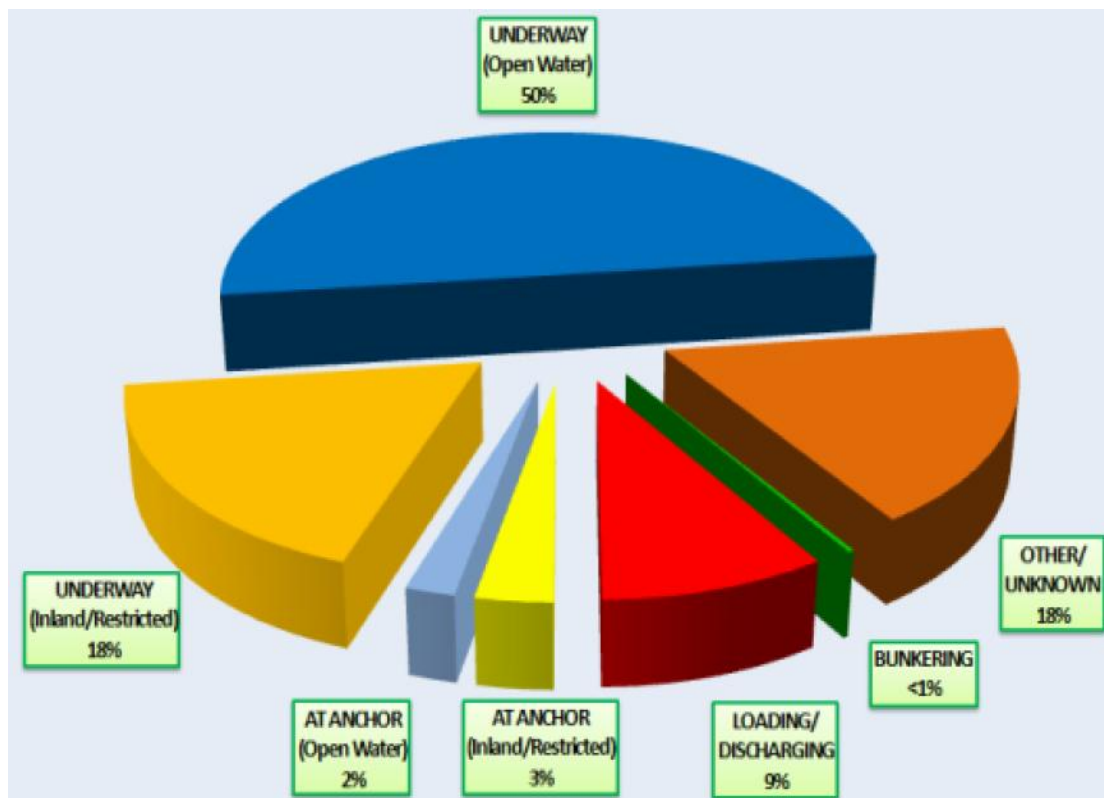
Στα ακόλουθα σχήματα (1-2 έως 1-4) εξετάζεται η δραστηριότητα κατά την οποία γίνεται το ατύχημα σε σκάφος που μεταφέρει πετρέλαιο με συνέπεια τη δημιουργία (διαφορετικού μεγέθους) πετρελαιοκηλίδων. Για μικρές και μεσαίες πετρελαιοκηλίδες, που αποτελούν το 95% των συνολικών συμβάντων, οι δραστηριότητες ομαδοποιούνται σε φόρτωση / εκφόρτωση, ανεφοδιασμός καυσίμων, άλλες λειτουργίες (ερματισμός, αφερματισμός, καθαρισμός δεξαμενών, ελεύθερη κίνηση σκάφους) και άγνωστες λειτουργίες. Στις μεγάλες πετρελαιοκηλίδες (το υπόλοιπο 5%), οι δραστηριότητες ομαδοποιούνται σε φόρτωση / εκφόρτωση, ανεφοδιασμός καυσίμων, αγκυροβολημένο σκάφος, ελεύθερη κίνηση σκάφους, άλλες και άγνωστες λειτουργίες.

Το στάδιο φόρτωσης/εκφόρτωσης είναι η πιθανότερη δραστηριότητα κατά την οποία μπορεί να συμβεί ένα ατύχημα και να δημιουργηθεί μια πετρελαιοκηλίδα (σε λιμάνια και τερματικούς σταθμούς) στις πρώτες δύο κατηγορίες μεγέθους (40% και 29%), ενώ η πιθανότητα μειώνεται κατά πολύ στη τρίτη κατηγορία (9%).

Αντίθετα, το στάδιο της ελεύθερης κίνησης του σκάφους σε ανοιχτά νερά αποτελεί τη πιθανότερη δραστηριότητα (50%) κατά την οποία μπορεί να συμβεί ένα ατύχημα που θα οδηγήσει σε μεγάλο μεγέθους πετρελαιοκηλίδα.



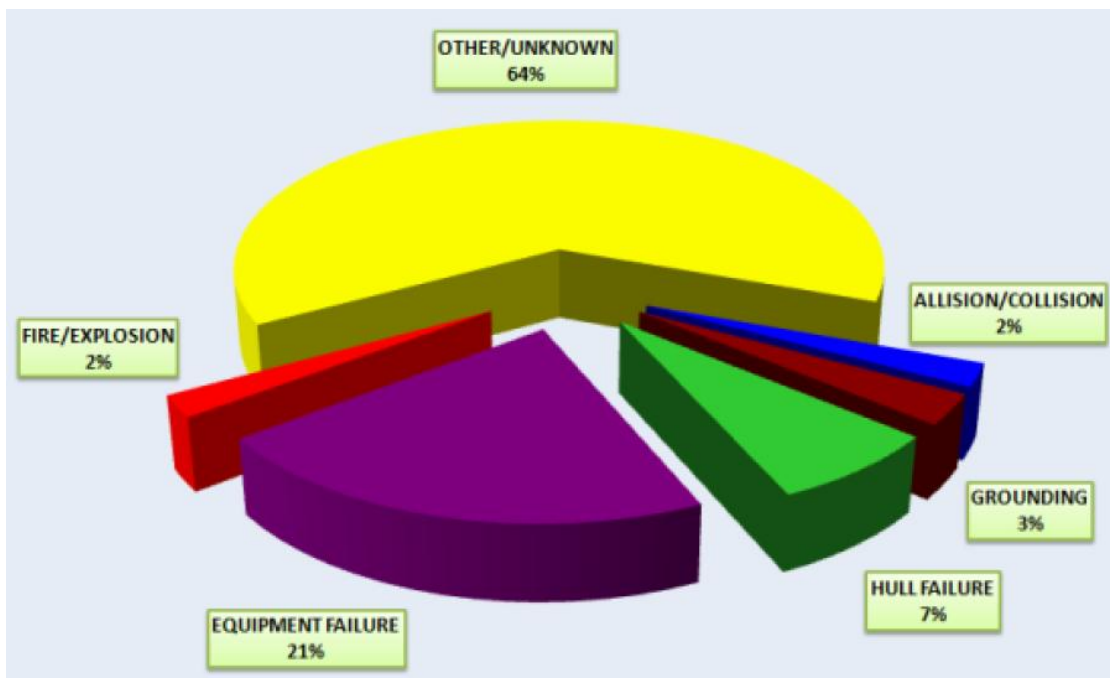
Σχήμα 1-3: Συχνότητα δημιουργίας μιας MSOS ανά δραστηριότητα [ITOPF]



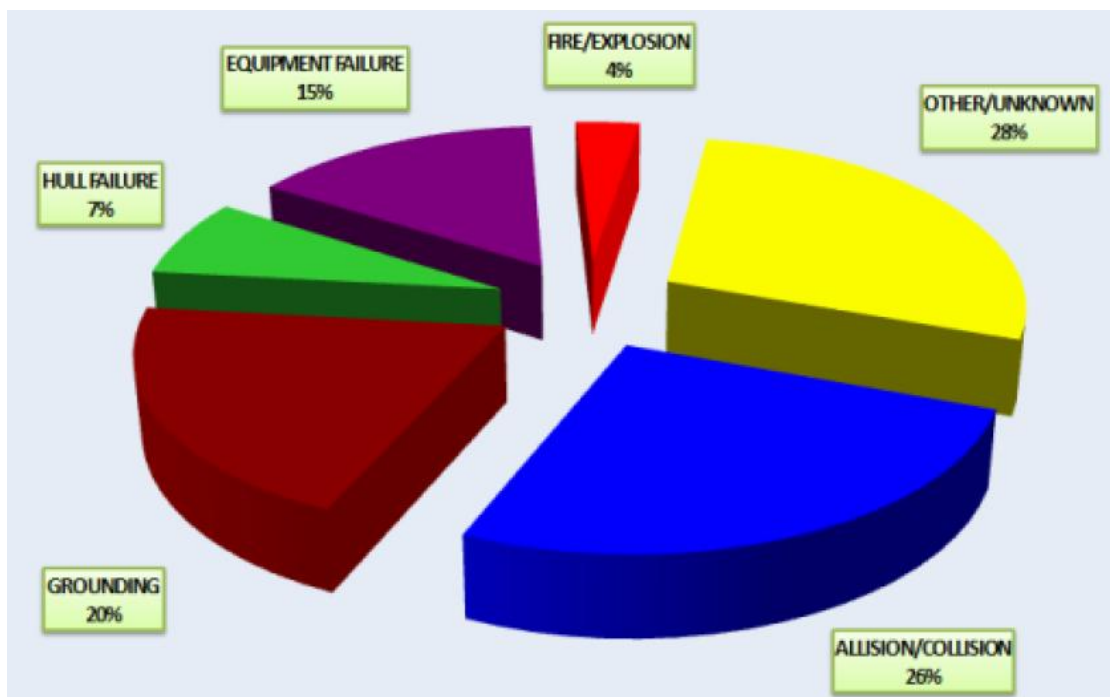
Σχήμα 1-4: Συχνότητα δημιουργίας μιας LSOS ανά δραστηριότητα [ITOPF]

Όπως παρατηρούμε από τα παρακάτω σχήματα (1-5 έως 1-7), η αιτία δημιουργίας μικρών πετρελαιοκηλίδων είναι πολλές φορές άγνωστη ή πηγάζει από εξωτερικούς παράγοντες (το ποσοστό αυτό μειώνεται αισθητά στις μεσαίες και μεγάλες πετρελαιοκηλίδες). Εξωτερικοί παράγοντες θεωρούνται οι βαριές καιρικές συνθήκες και τα ανθρώπινα λάθη.

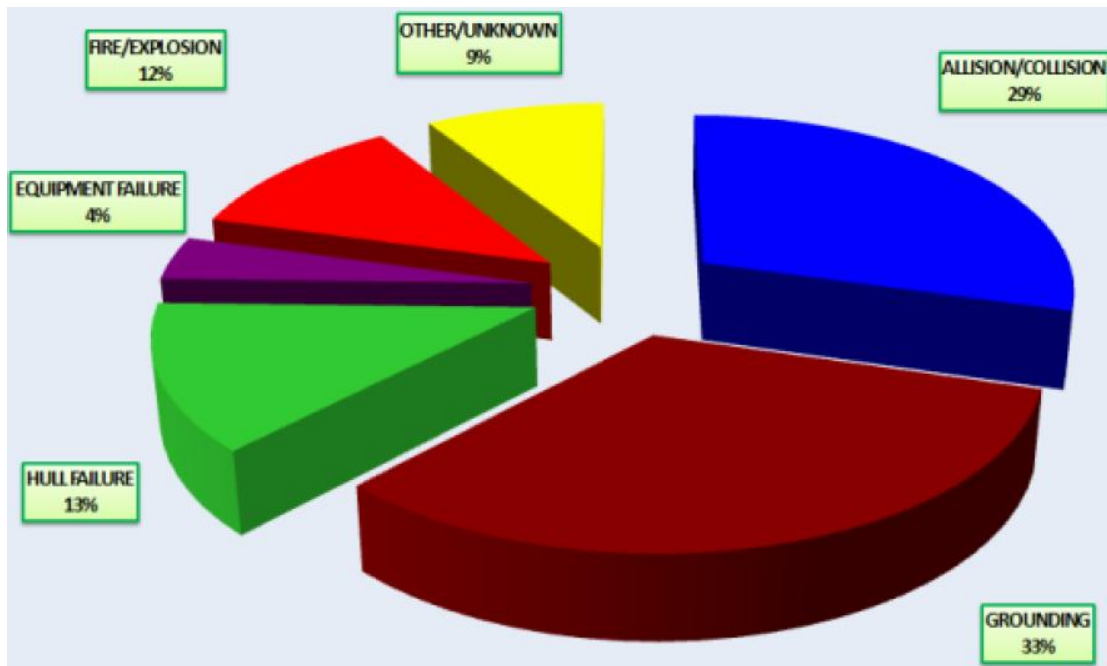
Ο παράγοντας φωτιά / έκρηξη είναι σχεδόν αμελητέος στις δύο πρώτες περιπτώσεις, ενώ αυξάνεται το ποσοστό του συγκεκριμένου παράγοντα για μεγάλο μεγέθους πετρελαιοκηλίδες (2%, 4% και 12%). Στη συνέχεια, ομαδοποιούμε σε δύο ζευγάρια τους υπόλοιπους τέσσερις παράγοντες (αστοχία στον εξοπλισμό και το κέλυφος του σκάφους από τη μια, συγκρούσεις και προσaráξεις από την άλλη). Στις μικρές πετρελαιοκηλίδες, ο πιθανότερος παράγοντας είναι αυτός της αστοχίας σε εξοπλισμό και κέλυφος ενώ όσο ανεβαίνουμε κατηγορία μεγέθους μειώνεται η βαρύτητα αυτού του παράγοντα (28%, 22% και 17%). Αντίθετα, στις μεγάλο μεγέθους πετρελαιοκηλίδες, οι συγκρούσεις / προσaráξεις είναι ο πιθανότερος παράγοντας ενώ όσο κατεβαίνουμε κατηγορία μεγέθους μειώνεται η βαρύτητα του συγκεκριμένου παράγοντα (5%, 46% και 62% αντίστοιχα).



Σχήμα 1-5: Συχνότητα δημιουργίας μιας SSOS ανά αιτία [ITOPF]



Σχήμα 1-6: Συχνότητα δημιουργίας μιας MSOS ανά αιτία [ITOPF]



Σχήμα 1-7: Συχνότητα δημιουργίας μιας LSOS ανά αιτία [ITOPF]

1.2.2 Άλλες πηγές ρύπανσης

Εκτός από τα πλωτά σκάφη που αναφέραμε προηγουμένως, οι χερσαίες πηγές και η εκμετάλλευση της υφαλοκρηπίδας αποτελούν πιθανές αιτίες ρύπανσης της θάλασσας. Από τη μια, το θαλασσινό νερό είτε μολύνεται από ρύπους πετρελαίου που προκύπτουν από διαρροές βιομηχανικών αγωγών, είτε από απόβλητα πετρελαίου που απορρίπτονται απευθείας στη θάλασσα ή στους ποταμούς. Από την άλλη, κατά τη διαδικασία της εξόρυξης υπάρχουν διάφοροι κίνδυνοι όπως διαρροές από την πλατφόρμα, συγκρούσεις των εν λόγω εγκαταστάσεων ή ζημιές σε υποθαλάσσιους αγωγούς πετρελαίου μέσω της επαφής με τα διερχόμενα πλοία, εκρήξεις.

Η είσοδος πετρελαίου στη θάλασσα μετά από κάποιο ατύχημα σχετίζεται κατά κύριο λόγο με τη μεταφορά του από δεξαμενόπλοια και αγωγούς (πιθανότητα 70%), ενώ η αντίστοιχη συμβολή των γεωτρήσεων και των παραγωγικών δραστηριοτήτων είναι ελάχιστη (πιθανότητα μικρότερη από 1%) [Patin, 2013].

1.3 Στοιχεία για πετρελαιοκηλίδες

Οι μεγάλες και καταστροφικές πετρελαιοκηλίδες ανήκουν στην κατηγορία των σπάνιων φαινομένων και η συχνότητά τους κατά τις τελευταίες δεκαετίες έχει μειωθεί αισθητά [Ratin, 2013]. Στο σχήμα 1-8, φαίνονται οι 20 μεγαλύτερες πετρελαιοκηλίδες που έχουν ρυπάνει το θαλάσσιο περιβάλλον, με μεγαλύτερη αυτή από το δεξαμενόπλοιο Atlantic Empress (το 1979 με μέγεθος 287.000 tn).



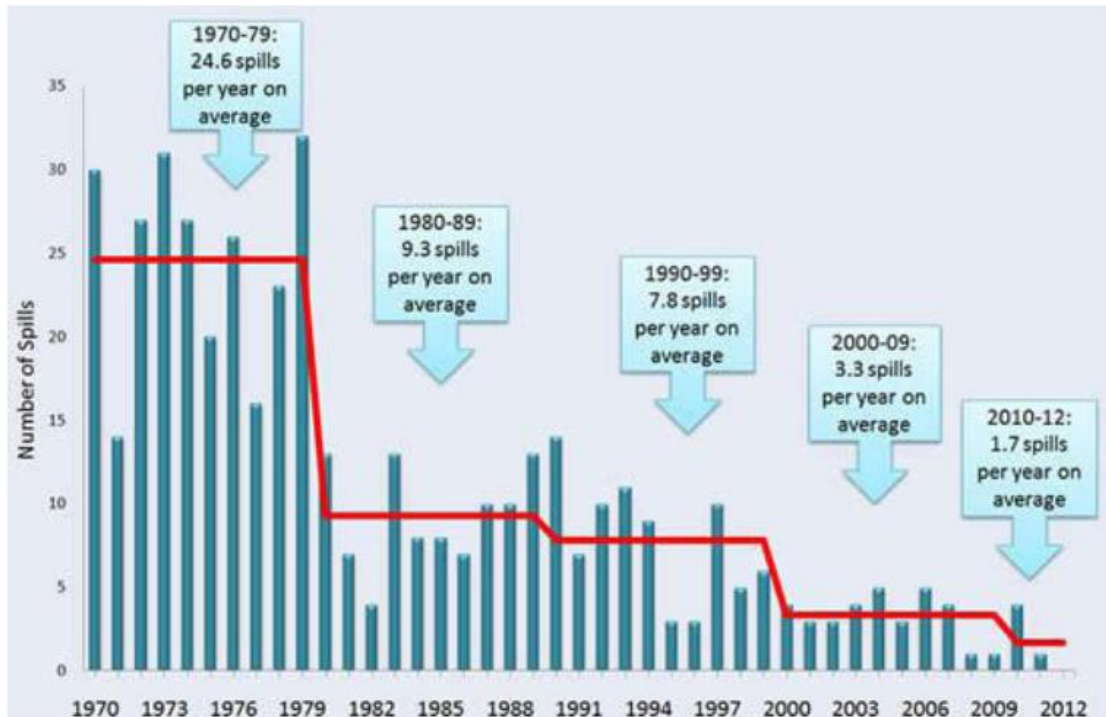
Σχήμα 1-8: Η τοποθεσία των 20 μεγαλύτερων πετρελαιοκηλίδων [U.S. National Park Service]

Από αυτές τις πετρελαιοκηλίδες που καταγράφηκαν μεταξύ του 1967 και του 2002, οι 19 (δηλαδή το 95%) εμφανίστηκαν πριν τη νέα χιλιετία και μόνο μια (5%) σημειώθηκε στη δεκαετία του 2000. Κάποια περιστατικά παρά το μεγάλο μέγεθός τους, προκάλεσαν μικρή υποβάθμιση του περιβάλλοντος καθώς το πετρέλαιο διέρρευσε σε μεγάλη απόσταση από την ακτή.

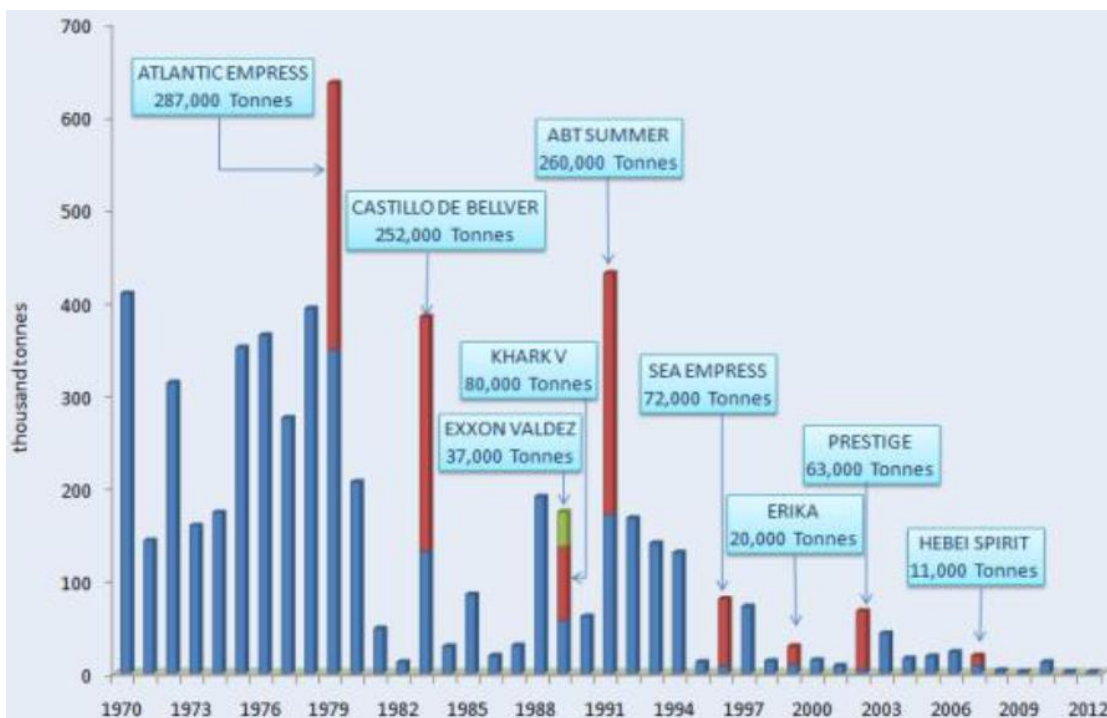
Είναι προφανές από το σχήμα 1-9, ότι ο αριθμός των μεγάλων πετρελαιοκηλίδων έχει μειωθεί σημαντικά κατά τα τελευταία 43 χρόνια, κατά τα οποία τηρούνται καταγραφές. Ενδεικτικό είναι ότι ο μέσος όρος των LSOS για την προηγούμενη δεκαετία είναι περίπου το ένα όγδοο του μέσου όρου της δεκαετίας του 1970.

Πολλές φορές ατυχήματα που δίνουν μικρές πετρελαιοκηλίδες δεν αναφέρονται και έτσι τα στοιχεία που καταγράφονται για αυτές δεν είναι πλήρως αντιπροσωπευτικά. Σε αντίθεση, οι εκθέσεις για τις μεγάλες πετρελαιοκηλίδες είναι πολύ πιο αξιόπιστες. Σύμφωνα με αυτές, περίπου 5,75 εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου έχουν χαθεί από δεξαμενόπλοια έπειτα από κάποιο ατύχημα, το διάστημα από το 1970 έως το 2009.

Μάλιστα, από τη συνολική ποσότητα το 56% χάθηκε τη πρώτη δεκαετία, το 20,5% τη δεύτερη, το 19,8% τη τρίτη και μόλις το 3,7% χάθηκε τη δεκαετία του 2000 κάτι που μας δείχνει μια αξιοσημείωτη μείωση (σχήμα 1-10).



Σχήμα 1-9: Αριθμός των LSOS ανά έτος από το 1970 έως το 2012 [ITOPF]



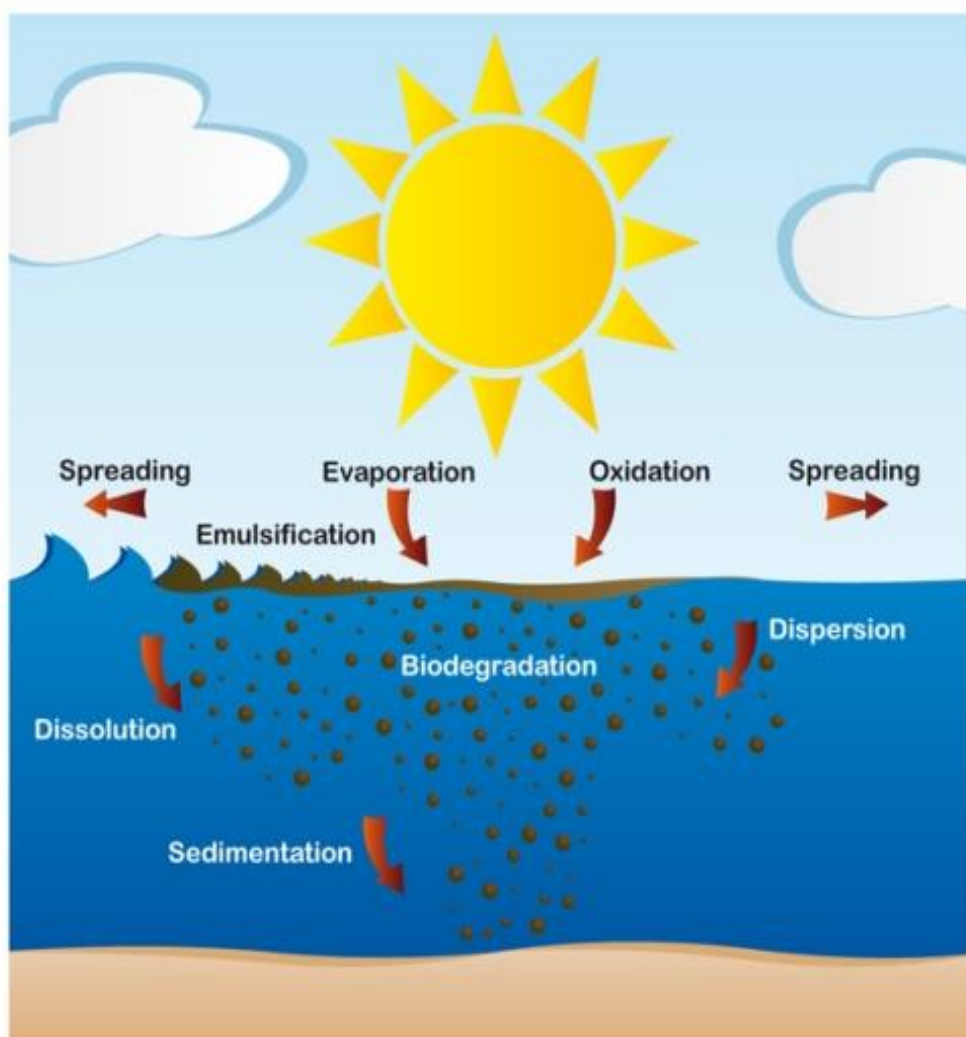
Σχήμα 1-10: Συνολική ποσότητα LS & MS πετρελαιοκηλίδων ανά έτος, 1970-2012 [ITOPF]

«Αντιμετώπιση θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή με χρήση τροποποιημένης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας ως προσροφητικό μέσο»

1.4 Φυσικές και χημικές διεργασίες

Καθώς το πετρέλαιο διαρρέει στη θάλασσα λαμβάνει χώρα μια σειρά διεργασιών, που προκαλούν φυσικές και χημικές μεταβολές στο πετρέλαιο. Η σειρά των διεργασιών αυτών έχει άμεση σχέση με τις επιπτώσεις του πετρελαίου στη θαλάσσια και παράκτια ζώνη όσο και στην αντιμετώπιση της ρύπανσης.

Οι περισσότερες από τις διαδικασίες γήρανσης (μεταβολές) οδηγούν στην εξαφάνιση του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας, ενώ κάποιες άλλες (όπως για παράδειγμα η γαλακτωματοποίηση) προωθούν την παραμονή του σε αυτή [Riazi & Edalat, 1996]. Η ποσότητα και ο τύπος του πετρελαίου, οι επικρατούσες καιρικές συνθήκες και η κατάσταση της θάλασσας επηρεάζουν τη ταχύτητα και τη σχετική σημασία των διαδικασιών. Οι κύριες διεργασίες που ακολουθούν τη ρύπανση θαλάσσιου χώρου από πετρέλαιο περιγράφονται παρακάτω και συνοψίζονται στο σχήμα 1-11:



Σχήμα 1-11: Φυσικοχημικές μεταβολές πετρελαιοειδών [ITOPF]

❖ Εξάπλωση (spreading):

Όταν το πετρέλαιο διαρρέει στην επιφάνεια της θάλασσας έχει την τάση να διασκορπίζεται οριζόντια. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εξάπλωση έχουν να κάνουν με τη βαρύτητα, το ιξώδες του πετρελαίου, τη θερμοκρασία, τα επιφανειακά ρεύματα και την ταχύτητα του ανέμου.

Κατά κανόνα, επικρατεί αρχικά η βαρύτητα, επηρεαζόμενη και από το ιξώδες του πετρελαίου. Ύστερα από λίγες ώρες το πάχος του πετρελαίου θα μειωθεί κατά πολύ και η επιφανειακή τάση διαδέχεται τη βαρύτητα σαν κύρια δύναμη εξάπλωσης. Τυπικά, το πετρέλαιο που διαρρέει σε νερό θα σχηματίσει ένα λεπτό φιλμ, του οποίου το εσωτερικό τμήμα έχει μεγαλύτερο πάχος απ' ό τι στις άκρες. Τα περισσότερα είδη αργού πετρελαίου εξαπλώνονται σε στρώμα πάχους περίπου 0,3 mm εντός 12 ωρών. Όταν δεν υπάρχουν άλλες επιδράσεις, η εξάπλωση συνεχίζεται μέχρις ότου το πετρέλαιο σχηματίσει στρώμα πάχους από 0,5 μικρά (1 μικρό = 10^{-3} χιλιοστά).

❖ Εξάτμιση (evaporation):

Λίγες ώρες μετά την διαρροή, τα ελαφρύτερα συστατικά του πετρελαίου χάνονται στην ατμόσφαιρα με ρυθμό που εξαρτάται από τον τύπο του πετρελαίου, τη θερμοκρασία, την ταχύτητα του ανέμου και την κατάσταση της θάλασσας. Όταν η θάλασσα είναι ταραγμένη ο ρυθμός εξάτμισης αυξάνεται, γιατί διευκολύνεται η απώλεια πετρελαίου από τις κορυφές των κυμάτων, υπό μορφή σταγονιδίων.

Μεγάλες ταχύτητες ανέμου και υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν επίσης τους ρυθμούς εξάτμισης. Το υπόλοιπο πετρέλαιο που παραμένει στη θάλασσα έχει μεγαλύτερη πυκνότητα και ιξώδες απ' ό τι το αρχικό. Στις περισσότερες κηλίδες αργού πετρελαίου χάνεται μέχρι το 40% του όγκου τους στις πρώτες 48 ώρες, ενώ το βαρύ πετρέλαιο που περιέχει λίγες πτητικές ενώσεις θα παρουσιάσει λίγη εξάτμιση ακόμη και μετά από αρκετές ημέρες. Τα ελαφρά προϊόντα διύλισης, όπως βενζίνη, κηροζίνη και πετρέλαιο ντίζελ θα εξατμισθούν σχεδόν τελείως σε διάστημα ωρών, δημιουργώντας κίνδυνο πυρκαγιάς σε κλειστές περιοχές, όπως τα λιμάνια.

❖ Κίνηση:

Το πετρέλαιο κινείται σύμφωνα με τη διεύθυνση του ανέμου και με ταχύτητα που φτάνει στο 3% της ταχύτητας του αέρα [Καυκούλας, 2001]. Η παραπάνω ταχύτητα αυξάνεται στην περίπτωση επιφανειακών ρευμάτων. Ένας ακόμα συντελεστής που επηρεάζει την κίνηση του πετρελαίου παράκτια, είναι η ένταση των παλιρροιακών ρευμάτων.

❖ Διάλυση (dissolution):

Αποτελεί μια από τις πιο ασήμαντες διαδικασίες, καθώς οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες από τους οποίους αποτελείται το πετρέλαιο έχουν μικρή διαλυτότητα στο αλμυρό νερό, ενώ αντίθετα τα πλέον διαλυτά συστατικά του είναι και αυτά που χάνονται γρηγορότερα μέσω της εξάτμισης, η οποία κατά κανόνα προηγείται της διάλυσης. Στην πραγματικότητα, όσο αλμυρότερη είναι η θάλασσα (όπως συμβαίνει στη Μεσόγειο), τόσο ασθενέστερη είναι η διάλυση.

❖ Βιοαποικοδόμηση (biodegradation):

Διάφοροι μικροοργανισμοί ή και μικρόβια που υπάρχουν στο θαλάσσιο περιβάλλον συμβάλλουν στην μετατροπή του πετρελαίου σε οξειδωμένα προϊόντα. Η θερμοκρασία, οι θρεπτικές ουσίες, η ύπαρξη οξυγόνου και ο τύπος πετρελαίου καθορίζουν τον ρυθμό της αποικοδόμησης. Επειδή τα βακτηρίδια είναι ενεργά στη διαχωριστική επιφάνεια πετρελαίου/νερού, ο ρυθμός αποικοδόμησης αυξάνεται όταν σχηματίζονται λεπτές μεμβράνες ή σταγονίδια διασκορπισμένου πετρελαίου σε μεγάλη επιφάνεια. Τα ελαφρότερα κλάσματα αποικοδομούνται γρηγορότερα απ' ό,τι τα κλάσματα μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Οι πλέον ευνοϊκές θερμοκρασίες για μικροβιακή ανάπτυξη είναι πάνω από 25°C. Κάτω των 5° C οποιαδήποτε ανάπτυξη σταματά. Η διαλυτότητα του οξυγόνου στο θαλασσινό νερό είναι χαμηλή (6 έως 8mg ανά λίτρο) σε σύγκριση με τις ποσότητες που απαιτούνται για πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων: 3 έως 4mg οξυγόνου ανά mg υδρογονάνθρακα για μετατροπή σε CO₂ και H₂O.

❖ Μετατροπή σε γαλάκτωμα (emulsification):

Δημιουργείται από τη φυσική μίξη του θαλασσινού νερού με το πετρέλαιο και προκαλείται από πιθανό κυματισμό στην επιφάνεια της θάλασσας. Το γαλάκτωμα που δημιουργείται ονομάζεται «chocolate mousse», είναι περισσότερο ιξώδες και επίμονο από το πετρέλαιο και αυξάνει τον όγκο του ρύπου με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η όποια διαδικασία διάλυσης του πετρελαίου και καταπολέμησης της συνολικής ρύπανσης.

❖ Βύθιση και κατακάθιση (sedimentation and sinking):

Η προσκόλληση ιζήματος στο πετρέλαιο ή η πτώση της πυκνότητας του επιφανειακού νερού οδηγούν πολλές φορές στη βύθιση της κηλίδας στον πυθμένα της θάλασσας.

❖ Οξειδωση (oxidation):

Είναι η χημική αντίδραση του πετρελαίου με το οξυγόνο. Η ταχύτητα της οξειδωσης εξαρτάται από τον τρόπο εξάπλωσης του πετρελαίου (π.χ. σε λεπτή μεμβράνη) και από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας. Το οξειδωμένο πετρέλαιο διασκορπίζεται ευκολότερα στη θάλασσα διευκολύνοντας την βιοδιάσπασή του. Ωστόσο, σε βαρέα πετρέλαια η παραπάνω διαδικασία λειτουργεί αντίστροφα καθιστώντας τα επίμονα και ανθεκτικά στη διάσπαση.

1.5 Επιπτώσεις θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή

Η θαλάσσια ρύπανση ορίζεται ως *“εισαγωγή από τον άνθρωπο στο θαλάσσιο περιβάλλον ουσιών ή ενέργειας, άμεσα ή έμμεσα, με αποτέλεσμα δηλητηριώδεις συνέπειες, όπως βλάβες σε έμβιους οργανισμούς, κίνδυνους για την ανθρώπινη υγεία, παρεμπόδιση θαλάσσιων δραστηριοτήτων συμπεριλαμβανομένης της αλιείας, μείωση της ποιότητας για τη χρήση του θαλασσινού νερού και ελάττωση της θελκτικότητας των υδάτων”*.

Η διαρροή πετρελαίου μπορεί να προκαλέσει ένα ευρύ φάσμα επιπτώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον και συνήθως αναφέρεται ως «περιβαλλοντική καταστροφή». Σε ένα σοβαρό περιστατικό οι βραχυπρόθεσμες περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι ποικίλες, κυρίως όμως αφορούν την υποβάθμιση στα οικοσυστήματα και στη ποιότητα ζωής των ανθρώπων που ζουν κοντά στη μολυσμένη ακτογραμμή. Με το πέρασμα του καιρού και καθώς ξεκινούν οι φυσικές διεργασίες αποκατάστασης της ρύπανσης, το οικοσύστημα επιστρέφει στις κανονικές λειτουργίες του καθώς δεν έχουν καταγραφεί μακροπρόθεσμες βλάβες σε αρκετές περιπτώσεις.

• Συνέπειες φυσικής μορφής:

Η παρουσία πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας λειτουργεί σαν μεμβράνη απλωμένη στην επιφάνεια της θάλασσας και εμποδίζει τις εναλλαγές αέρα/θάλασσας, που είναι απαραίτητες για τους θαλασσίους βιολογικούς κύκλους [Καυκούλας, 2001]. Επομένως:

- ✓ Μειώνει την ανανέωση του οξυγόνου
- ✓ Παρεμβάλλεται στις ακτίνες του ήλιου επιβραδύνοντας έτσι τη χλωροφυλική σύνθεση
- ✓ Έχει σαν επακόλουθο την αύξηση της θερμοκρασίας και ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών που καταναλώνουν οξυγόνο

- Συνέπειες βιολογικής μορφής:

Οι επιπτώσεις του πετρελαίου στο περιβάλλον είναι ποικιλόμορφες και πολύπλοκες. Μερικές εμφανίζονται αμέσως, άλλες είναι μακροχρόνιες. Επιδρούν σε διαφορετικό βαθμό τόσο στο ζωικό όσο και στο φυτικό βασίλειο της θάλασσας. Στην περίπτωση αργών πετρελαίων, τα πλέον πτητικά συστατικά και οι αρωματικές ενώσεις είναι τα πλέον τοξικά. Για τα προϊόντα διύλισης οι πλέον επιβλαβείς επιπτώσεις, προέρχονται γενικά από προϊόντα τα οποία έχουν χαμηλό σημείο βρασμού.

- Επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στην οικονομία:

Εκτός από τη δηλητηρίαση, που προκαλείται από την παρατεταμένη εισπνοή προϊόντων πετρελαίου, η κατανάλωση ορισμένων θαλασσίων ζώων (ψάρια, οστρακόδερμα, οστρακοειδή) που ήλθαν σε επαφή με το πετρέλαιο μπορεί να είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο, εξαιτίας του φαινομένου της βιοσυσώρευσης (κατά τη πρόοδο της τροφικής αλυσίδα, αυξάνεται στους ιστούς των οργανισμών η συγκέντρωση των μη μεταβολιζόμενων χημικών ουσιών). Τις περισσότερες όμως φορές, οι επιβλαβείς επιπτώσεις της ρύπανσης γίνονται έμμεσα αντιληπτές μέσω των οικονομικών και οικολογικών επιπτώσεων:

- ✓ Ζημιά σε βιολογικές πηγές, θαλάσσια πανίδα και χλωρίδα και κατά συνεπεία εμπόδιση ορισμένων θαλασσίων δραστηριοτήτων.
- ✓ Υποβάθμιση χώρων αναψυχής με σοβαρότατες επιπτώσεις στον τουρισμό, που σε όλες σχεδόν τις χώρες της Μεσογείου, είναι θεμελιώδους οικονομικής σημασίας.
- ✓ Μείωση της ποιότητας του θαλασσινού νερού με επιπτώσεις στις πολλαπλές χρήσεις του.

Η θάλασσα καλύπτει τα 2/3 της επιφάνειας της γης και παίζει καθοριστικό ρόλο στη ζωή και την ανάπτυξη του πλανήτη, αφού αποτελεί για τον άνθρωπο ένα σημαντικό περιβαλλοντικό αγαθό και ένα από τα σπουδαιότερα στοιχεία της παγκόσμιας οικονομικής ανάπτυξης.

Η Ευρώπη είναι η μεγαλύτερη αγορά στον κόσμο σε εισαγωγές αργού πετρελαίου (περίπου το ένα τρίτο του παγκόσμιου συνόλου). Όσο αναφορά τις μεσογειακές χώρες, η ποιότητα της θάλασσα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ποιότητα ζωής. Πιο συγκεκριμένα, η Ελληνική οικονομία εξαρτάται κυρίως από τον τουρισμό, τη ναυτιλία και την αλιεία και αυτές οι δραστηριότητες εξαρτώνται άμεσα από την ποιότητα του νερού.

Επομένως, είναι προφανές ότι η προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος έχει ακόμη μεγαλύτερη σημασία για μεσογειακές χώρες όπως η Ελλάδα. Για τους παραπάνω λόγους λοιπόν είναι απαραίτητη η λήψη άμεσων και αποτελεσματικών μέτρων για την προστασία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων από τις αρνητικές επιδράσεις που συνοδεύουν τη διαρροή του πετρελαίου.

1.6 Αντιρρυπαντικές μέθοδοι

Με τη δημιουργία ρύπανσης και με την κατάληξη του πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας, ενεργοποιούνται διαδικασίες που αφορούν στην αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας, ώστε να μειωθούν όσο το δυνατόν περισσότερο οι αρνητικές επιπτώσεις της.

Η παρατήρηση της ρύπανσης (συστήματα τηλεπισκόπησης) αποτελεί βασικό στάδιο για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας, καθώς χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της θέσης και του μεγέθους της ρύπανσης.

Τα τελευταία τριάντα χρόνια η τεχνολογία αντιμετώπισης της θαλάσσιας ρύπανσης από τα προϊόντα του πετρελαίου έχει παρουσιάσει σημαντική πρόοδο, τόσο σε αποδοτικότητα όσο και στη συμπίεση του κόστους. Οι πραγματικές συνθήκες του περιστατικού καθορίζουν την κατάλληλη μέθοδο για τον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδας. Συγκεκριμένα, ο όγκος της πετρελαιοκηλίδας, η ευαισθησία του περιβάλλοντος και η διαθεσιμότητα των μέσων θα υπαγορεύσει το είδος των στρατηγικών ελέγχου που θα αναπτυχθούν. Οι κυριότερες εν χρήσει μέθοδοι και μέσα καταπολέμησης της ρύπανσης είναι [Τριανταφύλλου & Βεργέτης, 2004]:

- Μηχανικός Καθαρισμός:

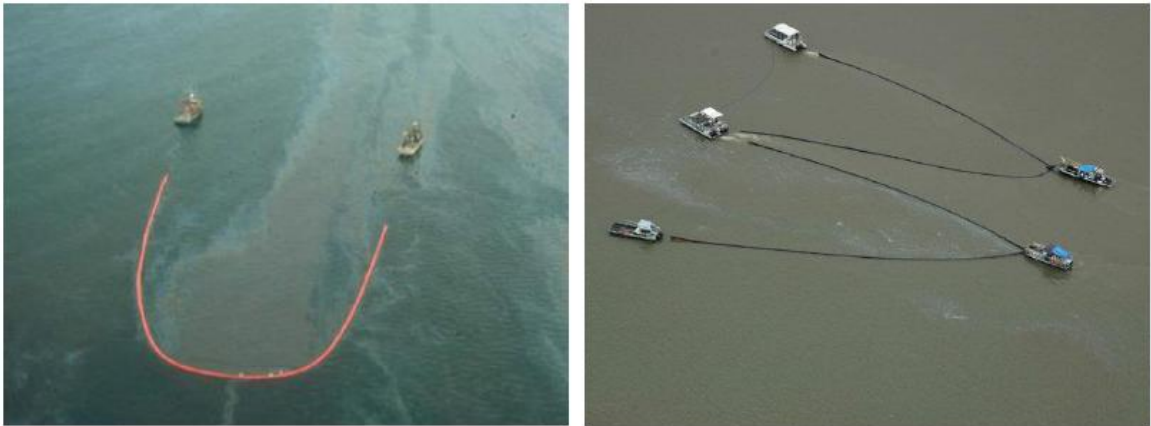
Πρόκειται για την πλέον γνωστή αλλά και πολύπλοκη μέθοδο. Πρακτικά στηρίζεται στη συγκέντρωση και την ανάκτηση του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Σε αυτή τη μέθοδο συνήθως χρησιμοποιούνται φράγματα που βοηθούν στον περιορισμό της έκτασης της ρύπανσης και στη συγκέντρωση του ρύπου για την περισυλλογή του με πετρελαιοσυλλέκτες, σκάφη απορρύπανσης, απορροφητικά υλικά και άλλα.

Αν και η εν λόγω μέθοδος θεωρείται η καθαρότερη και πλέον περιβαλλοντικά φιλική, ωστόσο απαιτεί σημαντικό κόστος εξοπλισμού, σοβαρή και έμπειρη διαχείριση, καθώς και χώρο αποθήκευσης και πρόσθετης επεξεργασίας του αντλούμενου πετρελαίου. Επιπλέον η μέθοδος αυτή επηρεάζεται σημαντικά από τις καιρικές συνθήκες. Στο μηχανικό καθαρισμό περιλαμβάνονται τα ακόλουθα:

❖ Φράγματα (booms):

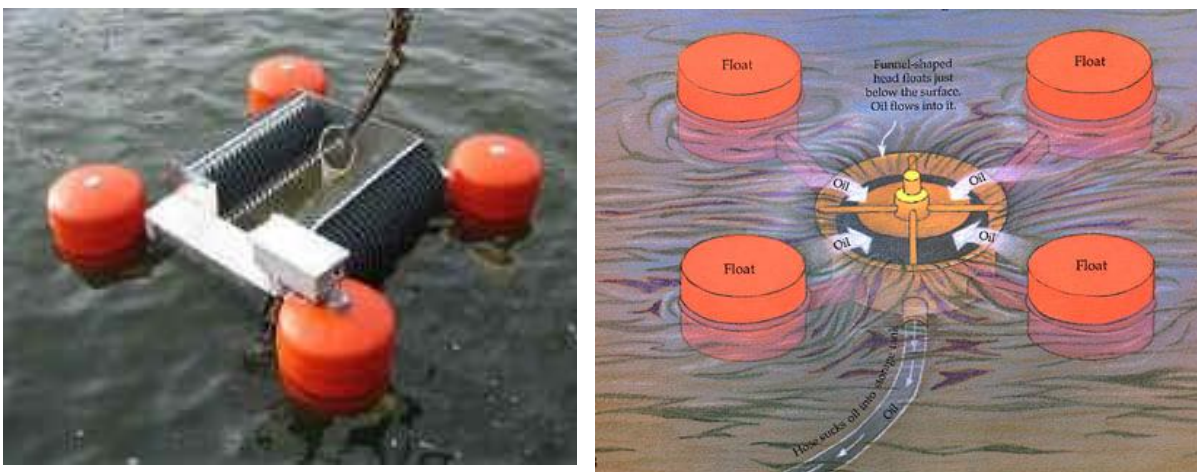
Τα φράγματα είναι συσκευές (πλωτά φράγματα) που έχουν ειδικά κατασκευαστεί για τον έλεγχο της κίνησης του πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας.

Η διαδικασία επέμβασης συνίσταται στον περιορισμό της πετρελαιοκηλίδας με κατάλληλα πλωτά φράγματα και στην επεξεργασία του επιφανειακού θαλάσσιου νερού, με σκοπό το διαχωρισμό του πετρελαίου από αυτό. Συχνά τα χρησιμοποιούμενα φράγματα έχουν την ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων πετρελαίου, συντελώντας στον περαιτέρω καθαρισμό της περιοχής.



Σχήμα 1-12: Χρήση των φραγμάτων σε πετρελαιοκηλίδες (U και W σχηματισμούς) [OSS]

❖ Πετρελαιοσυλλέκτες (Skimmers):



Σχήμα 1-13: Πετρελαιοσυλλέκτες [OSS]

Οι πετρελαιοσυλλέκτες είναι κάθε μηχανική συσκευή που έχει ειδικά κατασκευαστεί για να συλλέγει το πετρέλαιο (ή το μίγμα νερού/πετρελαίου) από την επιφάνεια της θάλασσας, χωρίς να αλλάξουν τα φυσικά ή και τα χημικά χαρακτηριστικά του.

❖ Σκάφη Περισυλλογής (Skimmer Vessels):

Είναι σκάφη ειδικού τύπου που έχουν προσαρμοσμένη με ειδική σχεδίαση κάποιο τύπο συσκευής περισυλλογής και χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του επιφανειακού στρώματος του ρύπου από τη θάλασσα.



Σχήμα 1-14: Σκάφος περισυλλογής [OSS]

❖ Απορροφητικά Υλικά (Sorbents):

Τα απορροφητικά είναι υλικά που χρησιμοποιούν απορροφητικές ή προσκολλητικές ιδιότητες προκειμένου να περισυλλέξουν ρευστά. Τα απορροφητικά υλικά είναι ειδικά σχεδιασμένα για να περισυλλέγουν πετρέλαιο από την επιφάνεια του νερού.

Τα υλικά αυτά διακρίνονται ανάλογα με την πρώτη ύλη κατασκευής τους στις εξής βασικές κατηγορίες:

- Κατεργασμένα Φυτικά (Natural Organic Sorbents)
- Κατεργασμένα Ορυκτά (Mineral Sorbents)
- Συνθετικά - Πολυμερή (Synthetic Sorbents)

Τα απορροφητικά υλικά διασκορπίζονται στην κηλίδα, όπου αφήνονται να κορεστούν από το πετρέλαιο και στη συνέχεια περισυλλέγονται.

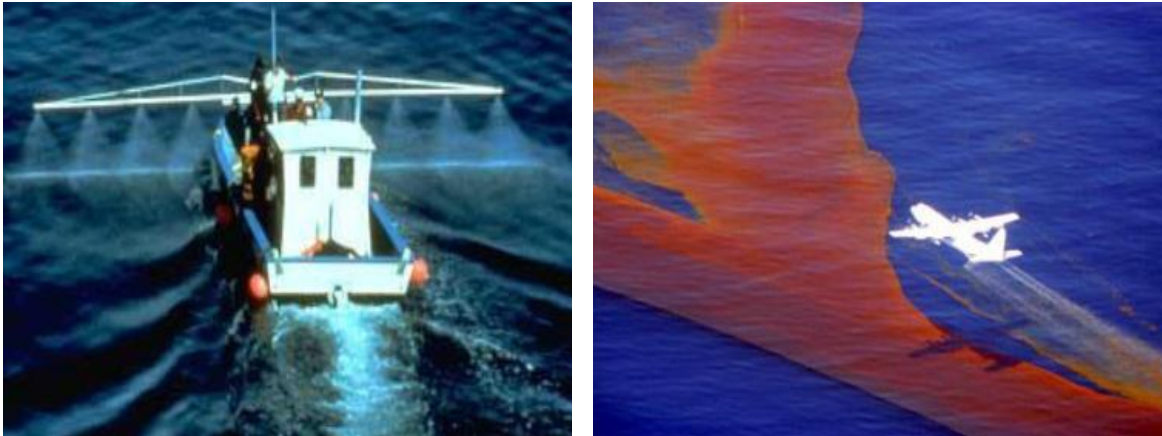


Σχήμα 1-15: Απορροφητικά υλικά [OSS]

- Χημικός Καθαρισμός - Χημικά Διασκορπιστικά

Ο διασκορπισμός του πετρελαίου είναι μια φυσική διαδικασία που ακολουθεί την είσοδο του στο θαλασσινό νερό. Το γεγονός αυτό έδωσε την πρώτη ιδέα για τη δημιουργία ουσιών που θα επιτάχυναν τη φυσική διαδικασία του διασκορπισμού του πετρελαίου, δηλαδή τα χημικά διασκορπιστικά. Τα διασκορπιστικά είναι μίγματα από οργανικούς διαλύτες, που δρουν μεταξύ νερού και πετρελαιοειδών και μειώνουν τη μεταξύ τους επιφανειακή τάση. Τα πρώτα χημικά διασκορπιστικά που χρησιμοποιήθηκαν τη δεκαετία του '60 αποτελούνταν από αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ήταν ιδιαίτερα τοξικοί, προκαλώντας επικίνδυνες επιπτώσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Μάλιστα η επικινδυνότητά τους ανάγκασε τις αρχές να θεσπίσουν κατάλληλο νομικό πλαίσιο, με το οποίο απέκλειαν ευαίσθητες περιοχές από τη χρήση χημικών διασκορπιστικών. Βέβαια τα σημερινά χημικά διασκορπιστικά αποκαλούμενα "τρίτης γενιάς" δεν είναι τόσο τοξικά, εφαρμόζονται δε τόσο από πλωτά μέσα όσο και από αεροσκάφη. Επιπλέον, η απόδοσή τους ευνοείται από τον κυματισμό της θάλασσας, δηλαδή εμφανίζουν αυξημένη αποδοτικότητα εκεί που οι υπόλοιπες μέθοδοι αδυνατούν να αντεπεξέλθουν. Παράλληλα, εφόσον υπάρχει το απαραίτητο νομικό πλαίσιο, αποτελούν την ταχύτερη μέθοδο απορρύπανσης.

Σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα από τη βιβλιογραφική έρευνα, η χρήση διασκορπιστικών μειώνει τη προσροφητική ικανότητα των απορροφητικών υλικών. Συνεπώς, τα διασκορπιστικά ακολουθούν τη διαδικασία της προσρόφησης και δεν χρησιμοποιούνται ποτέ πριν από αυτή.



Σχήμα 1-16: Χρήση χημικών διασκορπιστικών [OSS]

- Επιτόπια Καύση

Η επί τόπου καύση των πετρελαιοκηλίδων είναι η πιο σύγχρονη μέθοδος αντιμετώπισης των εκτεταμένων κυρίως περιστατικών ρύπανσης. Σημαντικό στοιχείο για την επιτυχία της μεθόδου είναι η ύπαρξη πυρίμαχων φραγμάτων, ώστε να περιορίζεται η έκταση του ρυπαντή και να αυξάνεται το πάχος της κηλίδας, που δεν πρέπει να είναι μικρότερο από μερικά χιλιοστά. Παράλληλα, η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική (έως και 99%) στην πρώτη φάση του ατυχήματος, προτού δηλαδή εξατμισθούν τα εύφλεκτα συστατικά του πετρελαίου ή εξελιχθεί το φαινόμενο της γήρανσης της κηλίδας. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της μεθόδου είναι οι καιρικές συνθήκες, καθώς οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και οι ισχυροί άνεμοι καθιστούν αδύνατη τη διαδικασία εξωτερικής ανάφλεξης. Αντίθετα, εάν η καύση αρχίσει, οι καιρικές συνθήκες δεν επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξή της. Τέλος, απαιτείται άριστος συντονισμός της επιχείρησης με ισχυρά και κατάλληλα εξοπλισμένα σκάφη, ενώ η καύση του πετρελαίου επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με αέριους ρυπαντές. Η όλη διαδικασία ολοκληρώνεται με τη μηχανική περισυλλογή των καταλοίπων της καύσης.



Σχήμα 1-17: Επιτόπια καύση πετρελαιοκηλίδας [OSS]

- 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 και ως συνέπεια καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την πολιτική και τη δημόσια αντίληψη για το μέγεθος του συμβάντος.

Μερικές τεχνικές, όπως το πλύσιμο ή αποκόλληση, έχουν στόχο την αφαίρεση του πετρελαίου άμεσα από τις μολυσμένες ακτές. Ο καθαρισμός της ακτογραμμής δεν απαιτεί συνήθως εξειδικευμένο εξοπλισμό, ενώ λαμβάνει υπόψη τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου, το επίπεδο της μόλυνσης και τις σχετικές περιβαλλοντικές και οικονομικές θέσεις [Sergy et al., 2003].



Σχήμα 1-18: Καθαρισμός ακτογραμμής [OSS]

Κεφάλαιο 2. Λιγνοκυτταρινούχος Βιομάζα

2.1 Βιομάζα

Βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία (μαζί με συναφείς βιομηχανίες), καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (σύμφωνα με την ΟΔΗΓΙΑ 2001/77/ΕΚ).

Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση και πρακτικά περιλαμβάνεται σε αυτήν οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό κόσμο. Πιο συγκεκριμένα, με τον όρο βιομάζα εννοούμε [ΥΠΕΚΑ]:

- τα φυτικά και δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, κλαδοδέματα, άχυρα, πριονίδια, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια)
- τα ζωικά απόβλητα (κοπριά, άχρηστα αλιεύματα)
- τα φυτά που καλλιεργούνται στις ενεργειακές φυτείες για να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας (βιοκαύσιμα)
- τα αστικά απορρίμματα και υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων και της αγροτικής βιομηχανίας μαζί με το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών

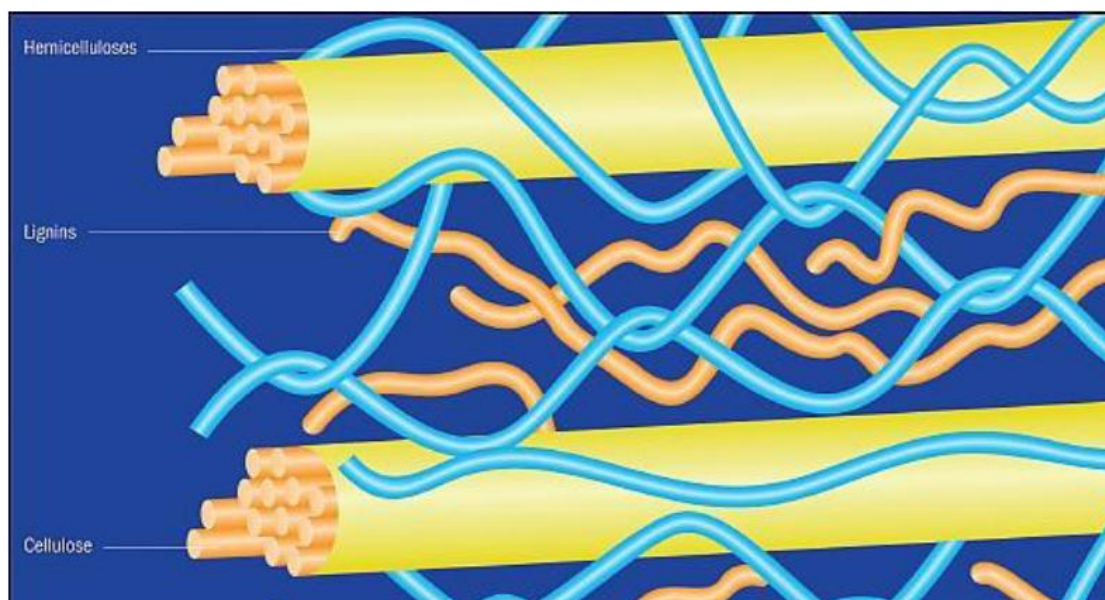
Από πρόσφατη απογραφή, έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από περίπου 7,5 εκατομμύρια τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (π.χ. σιτηρά, βαμβάκι) καθώς και από 2,7 εκατομμύρια τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (π.χ. κλαδιά).

Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας παραμένει αναξιοποίητο και κάποιες φορές αποτελεί αιτία δυσάρεστων καταστάσεων (πυρκαγιές, διάδοση ασθενειών). Συνεπώς η αξιοποίηση της βιομάζας, είτε για παραγωγή ενέργειας είτε για αντιμετώπιση περιβαλλοντικής ρύπανσης, είναι κάτι παραπάνω από επιθυμητή.

Από τη μια, η βιομάζα αποτελεί μια ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην ενεργειακή επάρκεια αφού αντικαθιστά τα συνεχώς εξαντλούμενα αποθέματα ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο). Η χρήση της βιομάζας ως πηγή ενέργειας δεν είναι κάτι καινούριο, αφού η καύση των ξύλων ήταν από τις πρώτες πηγές ενέργειας που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για να παράγει θερμότητα [Voivontas et al., 2001].

Από την άλλη, κατανοώντας τις σοβαρές επιπτώσεις για το φυσικό περιβάλλον και πολλές φορές τις ανεπανόρθωτες οικολογικές καταστροφές που προκαλούνται από τη θαλάσσια ρύπανση από πετρελαιοειδή, εξετάζεται από πολλούς ερευνητές η αντιμετώπισή της με τη βοήθεια τροποποιημένων λιγνοκυτταρινούχων υλικών ως προσροφητικών μέσων. Αυτά τα υλικά έχουν διάφορα περιβαλλοντικά οφέλη σε σχέση με τα πολυμερή υλικά του εμπορίου, καθώς τα συνθετικά απαιτούν ενέργεια για να σχηματιστούν και συνεπώς έχουν σημαντικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά παράγονται έπειτα από φωτοσύνθεση. Με τη διαδικασία αυτή αποθηκεύεται και μετατρέπεται η ηλιακή ενέργεια του ήλιου σε χημική μορφή στη βιομάζα [Κούκιος, 1977]. Τα βασικά συστατικά (καθώς και τα ποσοστά κατά βάρος) των λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι η κυτταρίνη (35-50%), οι ημικυτταρίνες (20-35%) και η λιγνίνη (10-25%), με τα δευτερεύοντα συστατικά να είναι η τέφρα (1-10%) και τα εκχυλίσματα [Saka, 1993]. Στο σχήμα 2-1, παρουσιάζεται η δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών:



Σχήμα 2-1: Δομή λιγνοκυτταρινούχου υλικού [Σιδηράς, 2013]

Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη σχηματίζουν ένα σύμπλοκο, του οποίου η διάσπαση είναι καθοριστικής σημασίας, έτσι ώστε να επιτευχθεί αποδοτική υδρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης προς διαλυτά ζυμώσιμα σάκχαρα. Αντίθετα, αυτό δε μπορεί να συμβεί με τη λιγνίνη [McMillan, 1994]. Ειδικότερα, τα μακρομόρια της κυτταρίνης είναι προσανατολισμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν ινώδεις μικροδομές γνωστές ως μικροϊνίδια (microfibrils) με αναλογία 15-40 μακρομόρια ανά μικροϊνίδιο. Στη συνέχεια, μερικά μικροϊνίδια συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τα κυτταρικά ινίδια (fibrils), τα οποία με τη σειρά τους συμπλέκονται με τη βοήθεια των άμορφων μακρομοριακών αλυσίδων των ημικυτταρίνων και της λιγνίνης, οδηγώντας στο σχηματισμό των ινών (fibers).

2.2 Σύσταση λιγνοκυτταρινούχων υλικών

Η χημική σύσταση και η φυσική δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (ΛΚΥ) επιδρούν σημαντικά στην αποτελεσματικότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής διαφόρων τεχνολογιών αξιοποίησης τους. Μεταξύ των διαφόρων ΛΚΥ παρατηρούνται σημαντικές διαφορές όσον αφορά την περιεκτικότητα τους στα κύρια συστατικά. Αυτό οφείλεται (κυρίως) στην προέλευση, στις κλιματολογικές και εδαφικές συνθήκες ανάπτυξης της φυτικής ύλης [Almin et al., 1972].

Πιο συγκεκριμένα, το άχυρο σιταριού το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα εργασία, αποτελείται από κυτταρίνη (περίπου 30% του ξηρού βάρους), ημικυτταρίνη (περίπου 50% ξηρού βάρους) και λιγνίνη (περίπου 15% ξηρού βάρους) [Sun & Cheng, 2002]. Στο παρακάτω πίνακα δίνεται η σύσταση διάφορων λιγνοκυτταρινούχων υλικών.

Πίνακας 2-1: Σύσταση λιγνοκυτταρινούχων υλικών [Peters, 2007]

Λιγνοκυτταρινούχα Υλικά	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνες (%)	Λιγνίνη (%)
Άχυρο Σίτου	30	50	15
Μαλακό Ξύλο	45-50	25-35	25-35
Σκληρό Ξύλο	40-55	24-40	18-25
Χαρτί	85-99	0	0-15
Απορρίματα	60	20	20
Γρασίδι	25-40	35-50	10-30
Κέλυφος Καρυδιού	25-30	30-35	30-40
Κώνος Καλαμποκιού	45	35	15

Η λιγνίνη συνδέεται τόσο με την κυτταρίνη, όσο και με τις ημικυτταρίνες, σχηματίζοντας ένα αδιαπέραστο φυσικό κάλυμμα στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτικών οργανισμών. Με αυτό τον τρόπο παρέχει στο κυτταρικό τοίχωμα μηχανική υποστήριξη, αδιαπερατότητα, αντίσταση στις προσβολές από μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τις διάφορες βιολογικές και βιοχημικές δράσεις.

2.2.1 Κυτταρίνη

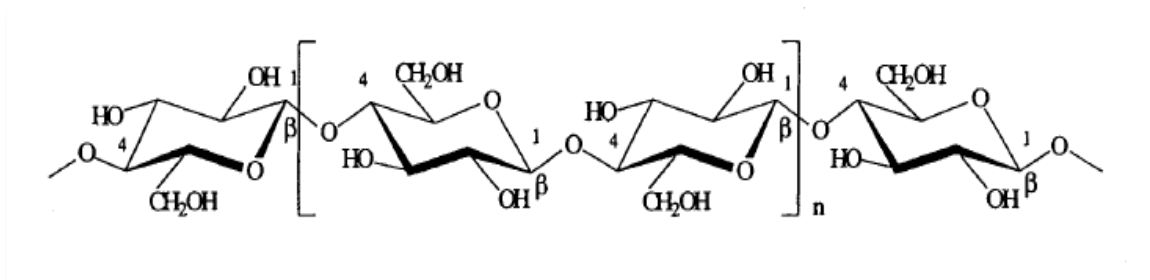
Η κυτταρίνη (cellulose) είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπάρχουσες στην φύση οργανικές ενώσεις, με παρουσία που εκτιμάται τουλάχιστον στο 1/3 της συνολικής φυτικής ύλης στον κόσμο.

Είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών και έχει πάρει το όνομα της για αυτό το λόγο. Η ύπαρξη της στην ανώτερη τάξη του φυτικού βασιλείου είναι αποδεδειγμένη, αλλά υπάρχουν στοιχεία ότι υπάρχει και σε αρκετά κατώτερα είδη.

Οι ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας για απεριόριστες ποσότητες κυτταρίνης την φέρνει αντιμέτωπη με υλικά που προέρχονται από διαφορετικές φυτικές πηγές. Ξυλώδης ύλη, βαμβάκι, άχυρο, βλαστοί (κοτσάνια), εσωτερικοί φλοιοί, φλοιοί σπόρων κ.λπ. Η ετήσια παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων, κυρίως άχυρου, είναι σημαντική πηγή κυτταρίνης. Το άχυρο σιταριού, κριθαριού και ρυζιού, οι βλαστοί και τα κότσαλα του καλαμποκιού συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον μας ως πηγές κυτταρίνης [Abatzoglou et al., 1992].

Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό ομοπολυμερές αποτελούμενο από μονομερή D-γλυκόζης, συνδεδεμένα με β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς, με μέσο βαθμό πολυμερισμού από 100 έως 20000 [Zhang & Lynd, 2004].

Για τη δημιουργία του β-1,4-γλυκοζιτικού δεσμού, δύο μονάδες γλυκόζης συνδέονται με ταυτόχρονη απομάκρυνση ενός μορίου νερού μεταξύ των υδροξυλίων των ανθράκων 1 και 4, αντίστοιχα. Κάθε μονομερές γλυκόζης (δακτύλιος γλυκοκυρανόζης) περιστρέφεται γύρω από τον β-1,4-γλυκοζιτικό δεσμό κατά 180° ως προς το γειτονικό του μονομερές, με αποτέλεσμα η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της κυτταρίνης να είναι ο δισακχαρίτης της κελλοβιόζης και όχι η γλυκόζη. Η διαμόρφωση αυτή σε συνδυασμό με τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ: α) του ατόμου του οξυγόνου από το ένα μονομερές της γλυκόζης και του ατόμου του υδρογόνου από το υδροξύλιο του C₃ του γειτονικού μονομερούς της γλυκόζης, και β) των υδροξυλίων του C₂ του ενός μονομερούς και C₆ του γειτονικού μονομερούς, προσδίδει στην αλυσίδα της κυτταρίνης (σχήμα 2-2) εξαιρετική αντοχή και σταθερότητα.

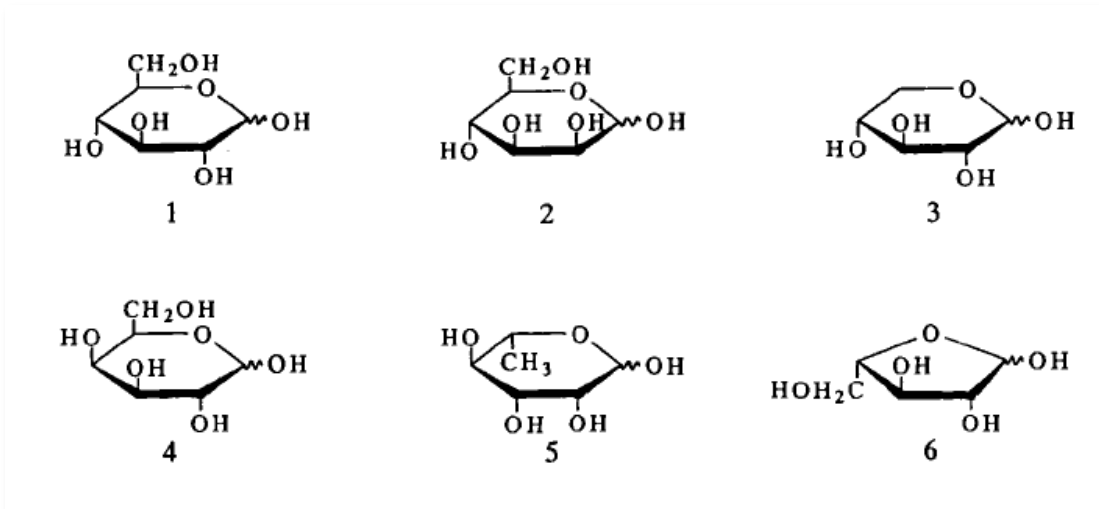


Σχήμα 2-2: Αλυσίδα Κυτταρίνης [Hon & David, 1994]

2.2.2 Ημικυτταρίνες

Ο όρος ημικυτταρίνες αναφέρεται σε μίγμα πολυσακχαριτών με δομικές μονάδες κυρίως τις πεντόζες D-ξυλόζη (3), L-ραμνόζη (5), L-αραβινόζη (6), L-φουκόζη, αλλά και τις εξόζες D-γλυκόζη (1), D-μαννόζη (2), D-γαλακτόζη (4) καθώς και τα ουρανικά οξέα D-γλυκουρονικό και D-γαλακτουρονικό οξύ (σχήμα 2-3).

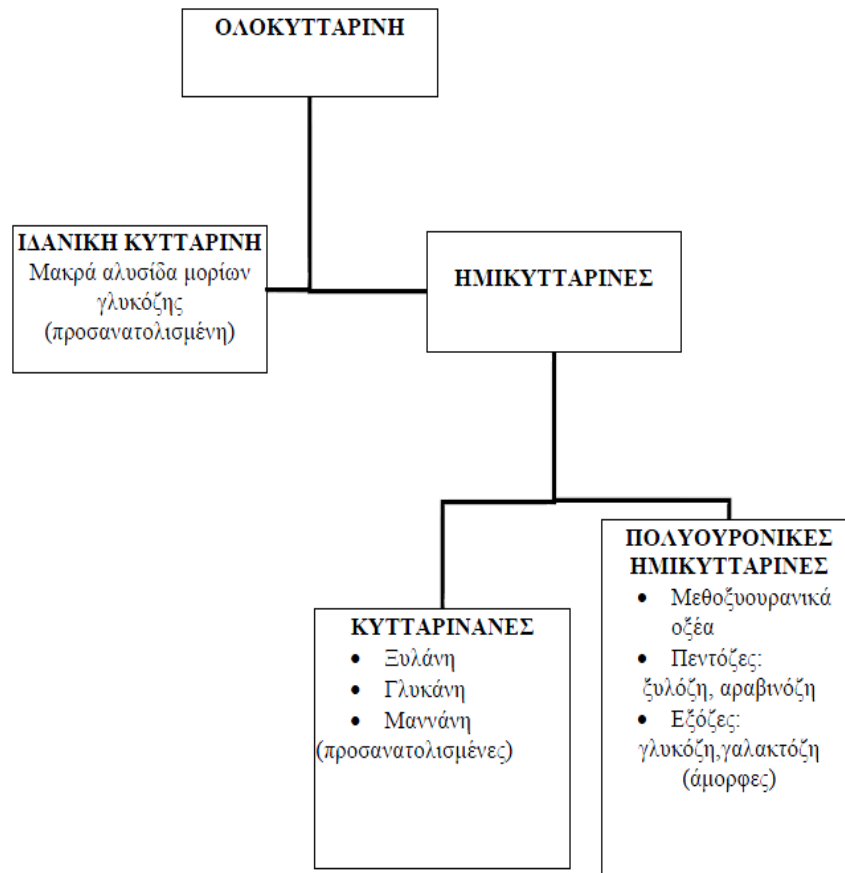
Οι ημικυτταρίνες είναι ετεροπολυμερή, δηλαδή δομούνται από ανυδροομάδες δύο ή περισσότερων από τα παραπάνω σάκχαρα. Σε αντίθεση με τα πολυμερή μόρια μιας κυτταρίνης που είναι γραμμικά, τα πολυμερή μόρια των ημικυτταρινών έχουν πλευρικές διακλαδώσεις [Gaillard, 1965].



Σχήμα 2-3: Δομικές Μονάδες Ημικυτταρινών [Lee, 2002]

Στη φυσική τους κατάσταση στα κυτταρικά τοιχώματα οι ημικυτταρίνες δεν σχηματίζουν κρυσταλλικές περιοχές. Η ύπαρξη πλευρικών διακλαδώσεων κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων μικρού σχετικά μήκους και η παρουσία της λιγνίνης δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη περιοχών μεγάλου βαθμού προσανατολισμού με ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα υδροξύλιά τους. Οι ημικυτταρίνες κατά τη βιοσύνθεσή τους εναποτίθενται στους πόρους μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης σχηματίζοντας ένα συνεχές άμορφο σύστημα που συνδέεται με αυτό της κυτταρίνης. Απαντούν σε μεγάλα ποσοστά στη μεσοκυττάρια στρώση και στο πρωτοταγές τοίχωμα.

Το σύνολο των πολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος τη φυτικής ύλης (κυτταρίνης και ημικυτταρίνης) αποτελεί την ολοκυτταρίνη. Συνολικά μπορούμε να δώσουμε μία σχηματική ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών με το ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 2-4: Ταξινόμηση υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών [Κούκιος, 1977]

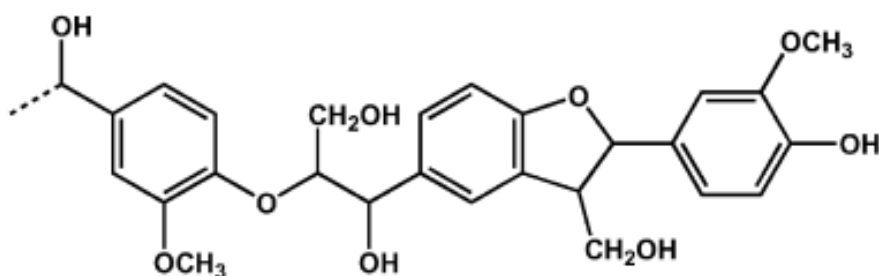
Είναι αποδεκτό από τους περισσότερους ερευνητές ότι οι ημικυτταρίνες συνδέονται χημικά με μέρος της λιγνίνης, και μάλιστα πιστεύεται ότι η παρουσία των υδατανθράκων είναι προϋπόθεση για την βιοσύνθεση της λιγνίνης [Haun, 1970].

2.2.3 Λιγνίνη

Η λιγνίνη (Lignin) είναι συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος που δεν περιέχει καθόλου σάκχαρα, έχει άμορφη τρισδιάστατη πλεγματική δομή και διαχωρίζεται με κατεργασία με πολύ πυκνό θειικό οξύ (72% κατά Klason), όπου διαλύονται όλα τα άλλα συστατικά της φυτικής ύλης. Είναι η δεύτερη σε ποσότητα μετά την κυτταρίνη πολυμερής ουσία στον φυτικό κόσμο και παίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή των κυττάρων των κυτταρινούχων υλικών. Το συστατικό το οποίο συγκρατεί τις ίνες της κυτταρίνης μαζί είναι η πολυμερής ουσία της λιγνίνης. Οι συγκολλητικές ιδιότητες της λιγνίνης είναι τόσο σημαντικές ώστε είναι δυνατόν με κατάλληλη κατεργασία να συγκολλήσει κομματάκια ξύλου [Carre et al., 1984].

Η λιγνίνη αποτελείται βασικά από ομάδες φαινυλοπροπανίου όπου το φαινύλιο έχει άλλοτε την μορφή γουαϊακόλης και άλλοτε συριγγόλης. Στο ξύλο των κωνοφόρων δέντρων βρίσκουμε αποκλειστικά μονάδες γουαϊακυλπροπυλίου (ποσοστό λιγνίνης 25-35%), ενώ στα άχυρα, βρίσκουμε το μεικτό τύπο γουαϊκύλ- και συριγγύλ- προπυλίου (ποσοστό λιγνίνης 15-25%) [Neilson & Richards, 1982].

Η χημική σύσταση της λιγνίνης, η οποία είναι μια άμορφη πολυμερής οργανική ουσία, είναι πολύπλοκη. Οι δομικές μονάδες του πολυμερούς της λιγνίνης είναι η p-κουμαρική, η κωνιφερική και η σιναπική αλκοόλη. Οι ουσίες αυτές είναι οι πρόδρομοι των άλλων επιμέρους ουσιών που συμμετέχουν στη δομή της λιγνίνης (σχήμα 2-5) [Li et al., 2007].



Σχήμα 2-5: Μοριακή δομή λιγνίνης [Li et al., 2007]

2.2.4 Τέφρα

Η τέφρα περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα συστατικά που χρειάζονται για την ανάπτυξη φυτικής ύλης και προσδιορίζεται με καύση και πύρωση της φυτικής ύλης στους 600°C. Τα κυρίαρχα συστατικά της είναι ανθρακικά άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, όπως και διάφορα άλλα άλατα. Η περιεκτικότητα του ξύλου σε τέφρα είναι συνήθως μικρότερη του 1% κατά βάρος. Γενικά τα αγροτικά υπολείμματα έχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε τέφρα και πρωτεΐνες. Η τέφρα διαλύεται σε μεγάλο βαθμό στα αλκάλια ενώ στα αραιά οξέα, αυξάνει την κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων και δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του υδρολύματος που λαμβάνεται κατά την όξινη υδρόλυση.

2.2.5 Εκχυλίσμα

Ως εκχύλισμα ορίζονται οι οργανικές ουσίες που περιέχονται σε σημαντικό ποσοστό στα λιγνικυτταρινούχα και είναι δυνατόν να εκχυλιστούν σε διάφορα συστήματα διαλυτών χωρίς να μεταβληθεί σημαντικά η δομή του υλικού. Ο διαλύτης εκχύλισης μπορεί να είναι νερό, αιθέρας, αλκοόλη ή μείγμα βενζόλιου – αλκοόλης (2:1). Τα εκχυλίσματα διαιρούνται γενικά σε 3 ομάδες: τα τερπένια, τις ρητίνες και τις φαινόλες.

Στα εκχυλίσματα συγκαταλέγονται επίσης μικρές ποσότητες ουσιών που δεν ανήκουν στο κυτταρικό τοίχωμα, όπως πρωτεΐνες, αιθέρια έλαια και χρωστικές ουσίες. Τα εκχυλίσματα εναποτίθενται στους κενούς χώρους και τις κυτταρικές κοιλότητες του ξύλου και εκεί οφείλεται κατά κύριο λόγο η ευκολία στο διαχωρισμού τους. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε είδη ξύλου της εύκρατης ζώνης είναι μικρό, 0,5-2%, και είναι αυξημένο στις ρίζες και στους τραυματικούς ιστούς. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε ξύλο τροπικών ειδών μπορεί να φθάσει μέχρι και 10-15%. Μερικές από τις ουσίες αυτές μπορεί να έχουν τεχνολογικό ενδιαφέρον ενώ άλλες μπορεί να παίζουν παρεμποδιστικό ρόλο στις κατεργασίες της φυτικής ύλης.

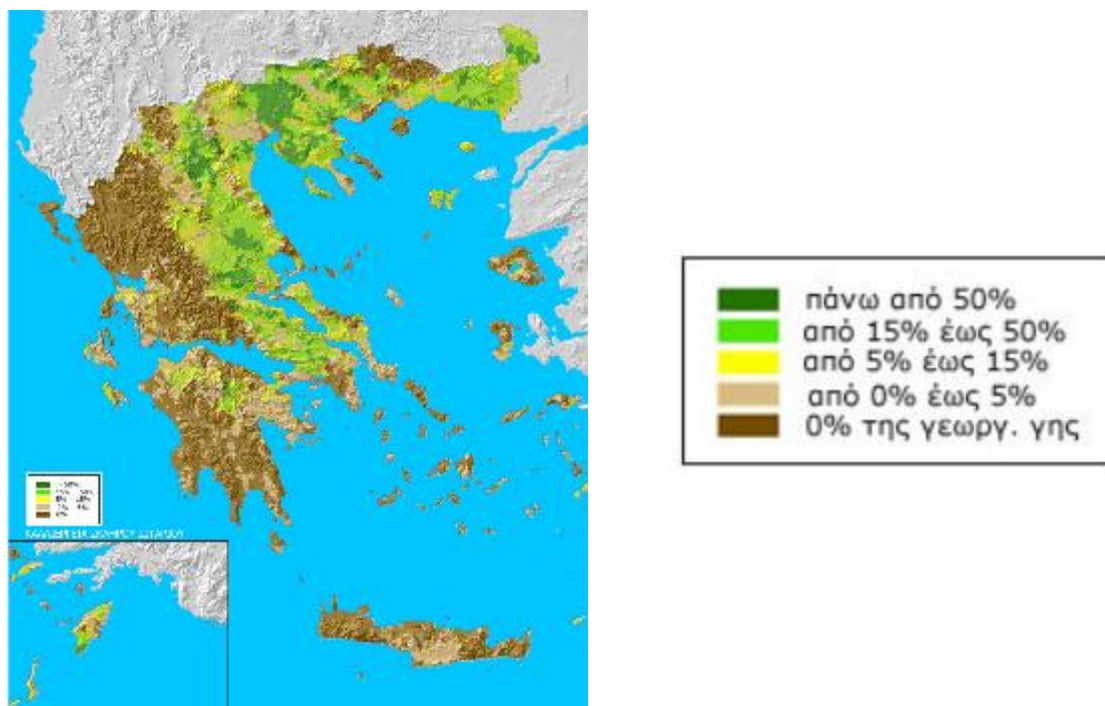
2.3 Άχυρο σιταριού

Στο πειραματικό μέρος, ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιείται το άχυρο σιταριού. Στην Ελλάδα σύμφωνα με τα στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας, η μέση ετήσια παραγωγή άχυρου (είτε σιτάρι, είτε κριθάρι) υπολογίζεται περίπου στους 1.400.000 τόνους.

Πίνακας 2-2: Ετήσια παραγωγή άχυρου και δημητριακών ανά έτος (σε χιλιάδες τόνους) [Υπουργείο Γεωργίας]

Έτος	Σιτάρι	Κριθάρι	Καρποί Δημητριακών	Άχυρο (0.55 των καρπών)
2000	1770	255	2025	1114
1999	2022	320	2342	1288
1998	2167	334	2501	1375
1997	1849	348	2197	1208
1996	2472	446	2918	1605
1995	2138	440	2578	1418

Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η κατανομή της καλλιέργειας του άχυρου σιταριού στον Ελλαδικό χώρο. Σύμφωνα με το σχήμα 2-6, το μεγαλύτερο μέρος παράγεται σε Μακεδονία-Θράκη (40%) και Θεσσαλία (23%).



Σχήμα 2-6: Κατανομή καλλιέργειας άχυρου σιταριού στην Ελλάδα [ΥΠΕΚΑ]

Από τη συνολική ποσότητα μόνο ένα πολύ μικρό μέρος οδεύει για κτηνοτροφική χρήση, ενώ μεγάλες ποσότητες καίγονται δημιουργώντας ποικίλα προβλήματα περιβαλλοντικής ρύπανσης. Από την άλλη, μεγάλες ποσότητες απορροφώνται από τις βιομηχανίες κομποστοποίησης, καθώς το άχυρο σε ανάμιξη με άλλα γεωργικά απόβλητα θεωρείται πολύ καλό υλικό για την παραγωγή κομπόστας. Αν και η τιμή του είναι πολύ μικρή στον τόπο παραγωγής του, το μεγαλύτερο έξοδο που πρέπει να ληφθεί υπόψη για την εκτίμηση του κόστους του τελικού προϊόντος, είναι η δαπάνη συλλογής και μεταφοράς [Ballesteros et al., 2000].

Το άχυρο σιταριού λαμβάνεται από τη Θεσσαλία και έχει περιεκτικότητα σε υγρασία 8,75% κατά βάρος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το άχυρο σιταριού που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος ως προσροφητικό μέσο, είναι ένα λιγνοκυτταρινούχο υλικό πλούσιο σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνες.

Κεφάλαιο 3. Προσρόφηση

3.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μια από τις μεθόδους καταπολέμησης της θαλάσσιας ρύπανσης από τα πετρελαιοειδή είναι η χρήση προσροφητικών μέσων. Η προσρόφηση ορίζεται ως ένα φαινόμενο στο οποίο τα μόρια ενός ρευστού (υγρό ή αέριο) διατηρούνται στην επιφάνεια κάποιου στερεού προσροφητικού με μεγάλο πορώδες. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο, ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία. Η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται εκρόφηση, δηλαδή τα μόρια που έχουν προσροφηθεί σε μια επιφάνεια μεταφέρονται στο εσωτερικό της αρχικής τους φάσης [Metcalf & Eddy, 2003].

Το φαινόμενο της προσρόφησης (adsorbency) συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης (absorbency), για αυτό το λόγο θα ήταν σκόπιμο να αποσαφηνιστεί η διαφορά μεταξύ των δύο φαινομένων. Από τη μια, η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο όπου η προσροφημένη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, ενώ από την άλλη απορρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα σωματίδια της ρυπογόνου ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) μεταξύ των σωματιδίων του απορροφητικού υλικού. Στην πραγματικότητα, το φαινόμενο της προσρόφησης δεν εμφανίζονται μεμονωμένα, αλλά πάντοτε συνοδευόμενο με το φαινόμενο της απορρόφησης σε χαμηλά επίπεδα [Anunciado et al., 2005].

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών (αργότερα σε υγρές επιφάνειες), οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά.

Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται λοιπόν ως προσροφητικά μέσα και για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά έχουν συνήθως μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι το οξειδίο του πυριτίου, το δραστικό αλουμίνιο και ο ενεργός άνθρακας. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρέως ως προσροφητικό υλικό στην διαδικασία του καθαρισμού του νερού. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, τα προσροφητικά υλικά χωρίζονται σε ανόργανα ορυκτά προϊόντα (περιέχουν οξυγόνο), συνθετικά οργανικά προϊόντα (πολυμερή) και οργανικά φυσικά προϊόντα (βασισμένα στον άνθρακα).

Η διαδικασία της προσρόφησης, είναι αρκετά διαδεδομένη στο τομέα της βιομηχανίας εξαιτίας του χαμηλού κόστους, της απλής τεχνολογίας και της φιλικότητας ως προς το περιβάλλον [Ibrahim et al., 2009].

Μετά τη διαδικασία της προσρόφησης, το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχτεί ύστερα από μια χρήση. Για να μειωθεί όμως το κόστος της διαδικασίας και να γίνει περισσότερο ελκυστική, ορισμένες φορές κρίνεται απαραίτητη η αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του.

Μια απλή λειτουργία συμπίεσης (π.χ. μηχανική πρέσα) είναι αρκετή για να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος του προσροφημένου πετρελαίου από το προσροφητικό υλικό. Αυτό το γεγονός έχει σαν επακόλουθα τα εξής δύο πλεονεκτήματα: από τη μια γίνεται εφικτή η ανάκτηση (ανακύκλωση) του πετρελαίου και από την άλλη γίνεται εφικτή η επαναχρησιμοποίηση του προσροφητικού υλικού για αρκετές φορές [Husseien et al., 2009].

Οι κυριότερες περιπτώσεις που παρατηρείται το φαινόμενο:

- Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας (π.χ. αντιασφυξιγόνες μάσκες).

- Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:

Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκατηγορίες: θετική, αρνητική και ουδέτερη προσρόφηση.

- Προσρόφηση ουσιών από υγρά:

Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά (μικρότερες δυνάμεις).

3.1.1 Είδη προσρόφησης

Η προσρόφηση σε επιφάνεια στερεού σώματος διακρίνεται σε φυσική και χημική. Σε γενικές γραμμές, η φυσική προσρόφηση παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων, οφείλεται στις ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van Der Waals και θεωρείται ένα αντιστρεπτό φαινόμενο (καθώς τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας δεν συγκρατούνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας, αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή).

Από την άλλη, η χημική προσρόφηση (π.χ. κατάλυση) είναι περισσότερο εξειδικευμένη, οφείλεται σε πολύ ισχυρές δυνάμεις (χημικού δεσμού) και θεωρείται αναντιστρεπτό φαινόμενο (καθώς η ουσία που προσροφάται σχηματίζει στρώμα πάχους ενός μόνο μορίου πάνω στην στερεή επιφάνεια του προσροφητή και τα προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν πάνω σε αυτή) [Χανδρινός, 1997].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και το αντίστροφο φαινόμενο από αυτό της προσρόφησης. Κατά τη φυσική προσρόφηση, όταν ο ρυθμός εκρόφησης γίνει ίσος με τον ρυθμό προσρόφησης, επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και εξαντλείται η ικανότητα του στερεού να προσροφήσει την διαλυμένη ουσία. Αντίθετα, κατά τη χημειορόφηση, η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται μόλις η επιφάνεια του στερεού προσροφητή καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. Επίσης, δεν παρουσιάζεται το αντίστροφο φαινόμενο και για να εμφανιστεί θα πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία του προσροφητή.

3.1.2 Στάδια προσρόφησης

Η προσρόφηση σε στερεές επιφάνειες επιτελείται σε τρία στάδια: μακροσκοπική μεταφορά, μικροσκοπική μεταφορά και προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού [Metcalf & Eddy, 1991]. Κατά το στάδιο της μακροσκοπικής μεταφοράς, η διαλυμένη ουσία μετακινείται μέσα από τον διαλύτη προς την ζώνη διασύνδεσης στερεού-υγρού μέσω των μηχανισμών της υδροδυναμικής μεταφοράς και της διάχυσης. Στο στάδιο της μικροσκοπικής μεταφοράς, η εν διαλύσει ουσία διεισδύει μέσα στο πορώδες των στερεών κόκκων με τον μηχανισμό της διάχυσης. Το δαιδαλώδες σύστημα του πορώδους αποτελείται από μεγαλύτερους και μικρότερους πόρους. Τελικά, επιτελείται η προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας στη στερεή επιφάνεια, κυρίως στους μικρούς πόρους επειδή έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας).

3.1.3 Ισόθερμες καμπύλες

Η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης μπορεί να προσδιορισθεί με μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της προσρόφησης, που αποκαλούνται ισόθερμες. Οι κυριότερες ισόθερμες καμπύλες παρουσιάζονται παρακάτω [Χανδρινός, 1997].

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσία στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- ❖ Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα
- ❖ Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση
- ❖ Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις (συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα)

3.1.4 Λιποφιλικότητα / Υδροφιλικότητα

Η προσροφητική ικανότητα των λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι συνάρτηση δύο παραγόντων. Από τη μια έχουμε τον ωφέλιμο παράγοντα (λιποφιλικότητα) και από την άλλη έχουμε τον παράγοντα που δεν συμβάλει άμεσα στον καθαρισμό της πετρελαιοκηλίδας (υδροφιλικότητα).

- Υδροφιλικότητα:

Υδροφιλικό λέμε ένα μόριο ή ένα τμήμα του μορίου που έλκει μόρια ύδατος για το σχηματισμό για παράδειγμα δεσμών υδρογόνου. Επομένως θα μπορούσαμε να πούμε πως με τον όρο υδροφιλικότητα εννοούμε την ικανότητα ενός μέσου να απορροφά νερό.

- Λιποφιλικότητα:

Με τον όρο λιποφιλικότητα εννοούμε το μέτρο της συγγένειας μιας ουσίας ή μιας χαρακτηριστικής ομάδας με ένα λιποφιλικό περιβάλλον. Επομένως με τον όρο λιποφιλικότητα εννοούμε την ικανότητα ενός μέσου να απορροφά πετρελαιοειδές.

Όπως είναι φυσικό, σε ένα προσροφητικό υλικό μας ενδιαφέρει να έχει σημαντική λιποφιλικότητα και μικρή υδροφιλικότητα, ώστε το υλικό να προσροφά κατά κύριο λόγο το ρυπογόνο πετρελαιοειδές.

3.2 Προσροφητικά υλικά

Το βασικό μειονέκτημα του ενεργού άνθρακα είναι το υψηλό του κόστος. Για το λόγο αυτό, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για φθηνά υλικά τα οποία είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα του ενεργού άνθρακα στη διαδικασία της προσρόφησης. Τέτοια, είναι κυρίως υπολείμματα ξύλου και αγροτικά κατάλοιπα λιγνοκυτταρινούχας βάσης, είτε ακατέργαστα είτε προκατεργασμένα. Αυτά τα υλικά προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως η απλή εφαρμογή, το χαμηλό κόστος διεργασιών και η βιοδιασπασιμότητα.

Η τροποποίηση των εν λόγω υλικών (συνήθως υδρόλυση) μπορεί να παρέχει προσροφητικά που έχουν βελτιωμένες ιδιότητες για την προσρόφηση χρωστικών ουσιών, βαρέων μετάλλων και πετρελαιοειδών [Batziás & Sidiras, 2007]. Η εξέλιξη της διαδικασίας της προσρόφησης προέκυψε από την ανάγκη να βελτιωθεί η ποιότητα των λυμάτων και να μειωθεί η τοξικότητά τους.

Το προσροφητικό υλικό μπορεί επίσης να τροποποιηθεί μαγνητικά μετά την επαφή με κάποιο μαγνητικό ρευστό (που ως βάση του έχει το νερό), με έναν απλό και οικονομικό τρόπο [Safari et al. 2005]. Αυτή η μαγνητική συμπεριφορά του προσροφητικού επιτρέπει την ταχεία και αποτελεσματική απομάκρυνση του μετά την χρήση του στην ανοιχτή θάλασσα [Sun et al., 2004].

Βιβλιογραφική έρευνα έδειξε ότι οι ερευνητές χρησιμοποιούν, σε γενικές γραμμές, πολλά λιγνοκυτταρινούχα υλικά, είτε ακατέργαστα είτε επεξεργασμένα, ως προσροφητικά για τον καθαρισμό μιας πετρελαιοκηλίδας. Μερικά από τα ακατέργαστα υλικά είναι: σπόρος βαγάσης [Said et al., 2009], άχυρο κριθαριού [Witka-Jezewska et al., 2003 & Hussein et al., 2009], ίνες από βαμβάκι [Sun et al., 2004], φλούδες από σκόρδο και κρεμμύδι [Sayed & Zayed, 2006], τσόφλια από καρύδια [Srinivasan & Viraraghavan, 2008], φλοιός από αραχίδα [Nwokoma & Avene, 2010], φλοιός ρυζιού [Khan et al., 2004] και τύρφη [Viraraghavan & Mathavan, 1988].

Από την άλλη, μερικά από τα προκατεργασμένα υλικά είναι: ακετυλωμένο άχυρο σιταριού, άχυρο ρυζιού και ζαχαροκάλαμο βαγάσης [Sun et al., 2004], απανθρακωμένες ίνες ελάτου [Inagaki et al., 2002] και φλοιός ρυζιού [Kumagai et al., 2007 & Angelova et al., 2011], πριονίδι [Banerjee et al., 2006] και κορμός δέντρου μπανανιάς [Sathasivam & Harris, 2010] επεξεργασμένα με λιπαρό οξύ, προθερμασμένο άχυρο κριθαριού [Hussein et al., 2008] και φλοιός ρυζιού [Kenes et al., 2012], άχυρο κριθαριού με υδροξείδιο του νατρίου [Ibrahim et al., 2010] καθώς και τροποποιημένα με οξύ φύλλα φοίνικα [Sidik et al., 2012].

❖ Άχυρο ως προσροφητικό υλικό

Το άχυρο σιταριού είναι ένα φθινό, εύκολα επεξεργάσιμο και άμεσα διαθέσιμο (στις περισσότερες περιοχές) υλικό. Ένα βασικό χαρακτηριστικό του άχυρου είναι ότι επιπλέει σε υδατικό περιβάλλον και αυτό είναι ένας από τους βασικούς λόγους που χρησιμοποιείται στο πειραματικό μέρος. Επίσης, είναι ένα ανανεώσιμο υλικό για παραγωγή κυτταρίνης, γλυκόζης και άλλων χημικών ενώσεων. Η κηροειδής επιφάνεια του άχυρου το κάνει ικανό να προσροφά υδροφοβικά υγρά, όπως το πετρέλαιο.

Έρευνες έχουν δείξει ότι μικροοργανισμοί που αποικοδομούν υδρογονάνθρακες είναι παρόντες σε όλα τα υδάτινα οικοσυστήματα και είναι άφθονοι όπου υπάρχουν πετρελαιοειδή. Για το λόγο αυτό, οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του άχυρου μπορούν να παράγουν ένζυμα για τη διάσπαση του πετρελαιοειδούς [Jezewska et al., 2003]. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα επιλογής του άχυρου ως προσροφητικό υλικό για καθαρισμό υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες.

Η προεπεξεργασία αυξάνει την υδροφοβικότητα του άχυρου σιταριού. Η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης και της άμορφη κυτταρίνης αυξάνει την περιεκτικότητα του υλικού σε λιγνίνη. Επιπλέον, ανοίγει τη λιγνοκυτταρινούχα μικροδομή. Προσοχή όμως, καθώς προκατεργασία σε ακραίες συνθήκες καταστρέφει την μακροδομή των σωματιδίων στο άχυρο, μειώνοντας την ικανότητα του να επιπλέει. Το γεγονός καθιστά το υλικό ακατάλληλο για τον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων μειώνοντας την ικανότητα ρόφησης του.

Γενικά, οι φυσικοί οργανικοί ροφητές (όπως άχυρο, φτερά, πριονίδι), που έχουν ως βάση τον άνθρακα, μπορούν να απορροφήσουν 3 έως 15 φορές το βάρος τους σε πετρέλαιο. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι οργανικοί ροφητές μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σαν προσροφητικά υλικά. Συγκεκριμένα, έπειτα από την επαναχρησιμοποίηση του άχυρου για 3 φορές, η προσροφητική ικανότητα του λιγνοκυτταρινούχου υλικού μειώνεται στο 50% της αρχικής.

Σε γενικές γραμμές, το άχυρο σιταριού είναι ένα καλό προσροφητικό υλικό για πετρελαιοειδή σε υδατικό περιβάλλον, αλλά η τροποποίηση του είναι απαραίτητη για την ενίσχυση της ικανότητάς του να προσροφά πετρελαιοειδή, καθώς σε ακατέργαστη μορφή έχει χαμηλή λιποφιλική ικανότητα. Μέχρι στιγμής, η τροποποίηση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών με οξύ θεωρείται η πιο απλή, πιο ασφαλής και φθινότερη μέθοδος παρασκευής φυσικών ροφητών με αυξημένη ικανότητα [Run-Cang et al., 2010]. Σύμφωνα με την ίδια έρευνα, η ικανότητα ρόφησης πετρελαίου βρέθηκε να εξαρτάται από το χρόνο ρόφησης και παράγοντες που καθορίζουν τη κατάσταση του συστήματος (όπως η θερμοκρασία και το πάχος στρώματος πετρελαίου).

Η χρήση ροφητών από άχυρα θεωρείται από τους πιο οικονομικούς και αποτελεσματικούς τρόπους για την απομάκρυνση του πετρελαίου, από ξηρά ή από θάλασσα. Το κυριότερο πλεονέκτημα της χρήσης του άχυρου είναι η ικανότητα του να συλλαμβάνει και να συγκρατεί το πετρέλαιο για μεταγενέστερη ανάκτηση. Πρόσθετα πλεονεκτήματα είναι η επιλεκτικότητα, η αποτελεσματικότητα και η γενική εφαρμογή του. Τέλος, οι ροφητές μπορούν να λειτουργήσουν με πετρελαιοκηλίδες ποικίλου πάχους και ιξώδους [Sidiras et al., 2011].

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας πίνακας, που συγκρίνει τη προσροφητική ικανότητα του άχυρου σιταριού (είτε ακατέργαστο, είτε επεξεργασμένο) σε συνθήκες πετρελαιοκηλίδας (θαλασσινό νερό) με συνήθη ανταγωνιστικά προϊόντα του εμπορίου (φαίνονται στο σχήμα 3-1).

Πίνακας 3-1: Σύγκριση άχυρου σιταριού με συνθετικά προσροφητικά υλικά [Sidiras et al., 2014]

Πετρελαιοκηλίδα	Προσροφητικό Υλικό	Προσροφητικότητα (g/g)			
		Νερό	Πετρελαιοειδές	Συνολική	Σχετική
Crude (θαλασσινό νερό)	Pad	0.14	9.51	9.65	98.6 %
	Pom pom	0.28	7.88	8.16	96.6 %
	UWS	0.94	4.08	5.02	81.3 %
	AWS	1.76	6.91	8.67	79.7 %
Diesel (θαλασσινό νερό)	Pad	0.13	9.51	9.64	98.6 %
	Pom pom	0.28	5.25	5.53	94.9 %
	UWS	0.88	2.76	3.64	75.7 %
	AWS	2.72	6.65	9.37	70.9 %



Σχήμα 3-1: Συνθετικά προσροφητικά υλικά του εμπορίου (αριστερά: pad, δεξιά: pom poms)

Το ακατέργαστο άχυρο σιταριού (UWS) έχει χαμηλή προσροφητική ικανότητα και δεν μπορεί να είναι ανταγωνιστικό με τα συνθετικά προσροφητικά υλικά. Αντίθετα, το τροποποιημένο άχυρο (AWS) έχει παρόμοια ικανότητας ρόφησης με τα αντίστοιχα εμπορικά προϊόντα. Μάλιστα υπερτερεί σε δύο βασικούς τομείς: μεγαλύτερο βαθμό βιοδιασπασιμότητας και καλύτερη συσχέτιση κόστους-αποτελεσματικότητας.

Κεφάλαιο 4. Τροποποίηση Προσροφητικών Υλικών

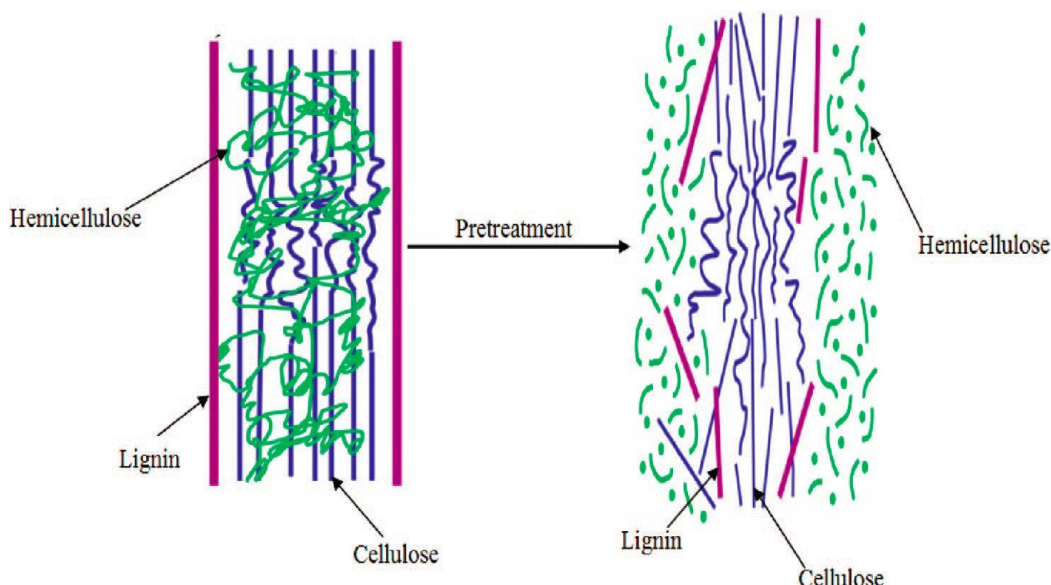
Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες τροποποίησης των ανανεώσιμων υλικών. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται από ερευνητές στη χρήση των γεωργικών καταλοίπων και παραπροϊόντων για την παραγωγή αιθανόλης και άλλων χημικών ουσιών.

Η προεπεξεργασία είναι ένα σημαντικό βήμα για τη χρήση των υλικών αυτών σε αυτές τις διαδικασίες εξαιτίας της μερικής άμορφης δομής της κυτταρίνης και των φυσικοχημικών φραγμών που δημιουργούνται από τη λιγνίνη και τις ημικυτταρίνες.

Ο σκοπός κάθε τεχνολογίας προκατεργασίας της βιομάζας είναι να εξαλείψει ή να μειώσει τα εμπόδια που υπάρχουν ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός υδρόλυσης των ενζύμων και να αυξηθεί η απόδοση των ζυμώσιμων σακχάρων από την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες [Sidiras and Koukios, 1989]. Στο παρακάτω πίνακα και στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η διαδικασία της υδρόλυσης:

Πίνακας 4-1: Σκοπός και Στάδια επεξεργασίας της υδρόλυσης [Σιδηράς, 2013]

Σκοπός	Στάδια Επεξεργασίας
Διευκόλυνση πρόσβασης υδρολυτικών μέσων (αύξηση επιφάνειας υποστρώματος)	Αφαίρεση λιγνίνης και μερική ή ολική υδρόλυση της ημικυτταρίνης
Βελτίωση υδρολυτικών μέσων	Υδρόλυση της κυτταρίνης, διάσπαση των πολυσακχαριτών σε απλά μόρια γλυκόζης



Σχήμα 4-1: Υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχων υλικών [Σιδηράς, 2013]

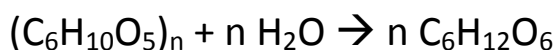
Για να βελτιωθεί η προσβασιμότητα των ενζύμων στην κυτταρίνη, έχουν προταθεί διαφορετικές μέθοδοι τροποποίησης. Οι μέθοδοι κατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών διακρίνονται σε φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές [Sun & Cheng, 2002]. Οι φυσικές μέθοδοι περιλαμβάνουν μηχανικές διεργασίες (όπως τεμαχισμός ή άλεση) και μη μηχανικές (πυρόλυση, ακτινοβολία υψηλής ενέργειας). Οι φυσικοχημικές μέθοδοι είναι η εκτόνωση με ατμό, αμμωνία ή διοξείδιο του άνθρακα. Οι κυριότερες χημικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι η όξινη υδρόλυση (χρήση αραιού ή πυκνού οξέος, συνήθως H₂SO₄ και HCl) και η αλκαλική υδρόλυση (συνήθως NaOH). Γενικά, οι χημικές μέθοδοι έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικότητας και του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης. Τέλος, οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν μύκητες ή ένζυμα [Μπεθάνης, 2006].

Ωστόσο, οι πιο κοινές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η αυτοϋδρόλυση με εκτόνωση ατμού και η προϋδρόλυση με χρήση αραιού οξέος [Pandey 1998] και αυτός είναι ο λόγος που περιγράφονται παρακάτω. Το άχυρο που χρησιμοποιείται στο πειραματικό μέρος έχει επεξεργαστεί με τη διαδικασία της όξινης υδρόλυσης με χρήση αραιού οξέος (H₂SO₄).

4.1 Όξινη υδρόλυση

Πολυάριθμοι ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την χημεία και την τεχνολογική χρησιμοποίηση της όξινης υδρόλυσης (acid hydrolysis). Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές των κυτταρινούχων λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων, που αποτελούνται από κυτταρίνη, με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη, με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης. [Wenzl 1980].

Υδρόλυση της κυτταρίνης
σε γλυκόζη:



Κατά την υδρόλυση με οξέα η κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη. Στις συνθήκες αυτές, οι β-γλυκοζιτικοί δεσμοί των μοριακών αλυσίδων της κυτταρίνης διασπώνται με προσθήκη νερού, και έτσι σχηματίζονται κλάσματα με βραχύτερες αλυσίδες, αλλά με την ίδια βασική δομή. Οι ημικυτταρίνες σχηματίζουν μίγμα σακχάρων και παραγώγων τους. Κατά την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών με οξέα σχηματίζονται σε μεγάλο ποσοστό, μονοσακχαρίτες. Η εκτεταμένη έρευνα και τα τεχνολογικά επιτεύγματα στην περιοχή της όξινης υδρόλυσης έχουν οδηγήσει στη δημιουργία

διαφόρων τύπων όξινης υδρόλυσης. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις των επιθυμητών προϊόντων παραμένουν χαμηλές, γι' αυτό σε όλο τον κόσμο γίνεται έρευνα για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας της όξινης υδρόλυσης. Μια ξεκάθαρη συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης διευκολύνει την συγκριτική του αξιολόγηση και την επιλογή της αποτελεσματικότερης διαδικασίας. Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρολυτικής σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών των πολυσακχαριτών και η απόδοση σε μονοσακχαρίτες εξαρτάται από την χημική κινητική και τους μακροκινητικούς παράγοντες, που είναι σχετικοί με την τεχνολογική μέθοδο υδρόλυσης και τον τεχνολογικό εξοπλισμό. Η συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης μπορεί να επεκταθεί βάσει των προκατεργασιών της κυτταρινούχου πρώτης ύλης, της χρήσης νέων καταλυτών, και της πολυσταδιακής βιοδιύλισης (bio-refining) της πρώτης ύλης [Koukios 1985].

Με την όξινη υδρόλυση μπορούμε να κλασματώσουμε τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά στα τρία βασικά συστατικά τους: ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη. Κατά την (προ)υδρόλυση των ημικυτταρινών λαμβάνεται ξυλόζη, από την οποία μπορούν να παρασκευαστούν: οργανικά οξέα και ξυλοζίτες, ξυλιτόλη και φουρφουράλη. Από την κυτταρίνη με υδρόλυση λαμβάνεται γλυκόζη, από την οποία παρασκευάζονται αιθανόλη, βουτανόλη, ακετόνη, οξικό οξύ, 2,3-βουτανοδιόλη, γαλακτικό οξύ, μονοκυτταρική πρωτεΐνη, φρουκτόζη. Από την λιγνίνη, που παραμένει στο στερεό υπόλειμα της υδρόλυσης παρασκευάζονται: καύσιμα, χαμηλού μοριακού βάρους χημικά, πρόσθετα διαλυτικών, ρητίνες, προσροφητικά υλικά και προϊόντα άνθρακα [Koukios 1985].

❖ Χρήση αραιού οξέως

Η όξινη υδρόλυση αραιού οξέος είναι διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραλαβή ζυμώσιμων σακχάρων μέσω ηπιότερων συνθηκών απ' ότι στην περίπτωση του πυκνού οξέος. Κατά την διεργασία χρησιμοποιείται οξύ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και 3 με 4%) σε υψηλές θερμοκρασίες από 100-240°C. Αρκετά οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως το υδροχλωρικό, το θειικό, το φωσφορικό και το νιτρικό. Συνηθέστερη όμως είναι η χρήση των δύο πρώτων. Η υδρόλυση σε αυτή την διεργασία χαρακτηρίζεται ετερογενής. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζεται έχει να κάνει με το γεγονός πως σε θερμοκρασίες μεταξύ 110-140°C το τμήμα τις ημικυτταρίνης υδρολύεται ενώ το τμήμα της κρυσταλλικής κυτταρίνης μένει πρακτικά αμετάβλητο μέχρι το κατώφλι των 170°C και λαμβάνει χώρα μέχρι τους 240°C. Η διαφοροποίηση των δύο τμημάτων υπαγορεύει το σχεδιασμό για διαχωρισμό της διεργασίας σε δύο στάδια. Το μοντέλο για την ξεχωριστή υδρόλυση των τμημάτων της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης έχει μελετηθεί για την ξυλώδη βιομάζα και αφορά την αρχική υδρόλυση της ημικυτταρίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες (120-150) και έπειτα την υδρόλυση της

κυτταρίνης σε υψηλότερες θερμοκρασίες έως και 240°C [Aravamuthan et al., 1986 & Stinson, 1983].

Το πρώτο στάδιο το οποίο συχνά αναφέρεται ως προϋδρόλυση, έχουμε προσβολή του πλέγματος λιγνίνης-ημικυτταρίνης το οποίο επιφέρει την υδρόλυση των ημικυτταρινών και την παραλαβή σακχάρων, κυρίως ξυλόζης σε ήπιες σχετικά συνθήκες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες ωστόσο επιφέρουν την αποδόμηση της ξυλόζης και τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων για αυτό πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά οι συνθήκες λειτουργίας. Επίσης για τον ίδιο λόγο απαιτείται απομάκρυνση των σακχάρων πριν την εφαρμογή του δεύτερου σταδίου. Στο δεύτερο στάδιο εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες >170°C και πιθανόν κάπως αυξημένες συγκεντρώσεις οξέος ούτως ώστε να υδρολυθεί και το τμήμα της κυτταρίνης.

❖ Χρήση πυκνού οξέως

Η υψηλής κρυσταλλικότητας κυτταρίνη και οι άμορφες ημικυτταρίνες διαλύονται πλήρως στο 72% θειικό οξύ (H₂SO₄) ή 42% υδροχλωρικό οξύ (HCl), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [Grethlein 1978]. Ο αποπολυμερισμός των πολυσακχαριτών ευνοεί τον σχηματισμό ολιγοσακχαριτών με επικρατέστερη την κελλοτετρόζη, που δεν αποικοδομούνται στο πυκνό οξύ σε μονοσακχαρίτες. Η τελική μετατροπή γίνεται σε δεύτερο στάδιο κατά το οποίο το διάλυμα των ολιγοσακχαριτών αραιώνεται σε μικρή συγκέντρωση οξέος και θερμαίνεται στους 100-120°C για 1 έως 3 ώρες. Είναι πολύ σημαντικό το ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης πρώτα διαλυτοποιούνται και μετά υδρολύονται σε ολιγομερή μέσα σε ομογενές μέσο αντίδρασης. Για την αποκρυστάλλωση (σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διαδοχικών αλυσίδων κυτταρίνης με απελευθέρωση ενέργειας ως συνέπεια της διόγκωσης που προκαλείται από τα πυκνά οξέα) και την συνεπαγόμενη υδρόλυση ως ένα βαθμό, έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός πυκνών οξέων. Συνήθως χρησιμοποιούνται το υδροχλωρικό και το θειικό οξύ, αλλά αρκετά αποτελεσματικά είναι και το φωσφορικό, το μυρμηκικό, το υδροφθορικό και το τριφθορο-οξικό οξύ. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις οξέος για την έναρξη της αποκρυστάλλωσης της κυτταρίνης εξαρτάται από το είδος του οξέος. Για το υδροχλωρικό οξύ είναι >40%, για το θειικό >60% και για το τριφθορο-οξικό 100%.

Η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών με χρήση πυκνού οξέως είναι μια αρκετά παλιά τεχνική, με κύριο πλεονέκτημα την υψηλή απόδοση σε σάκχαρα και αιθανόλη. Από την άλλη, η χρήση αραιού οξέως παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα καθώς είναι απλούστερη και οικονομικότερη διεργασία αλλά και φιλική προς το περιβάλλον.

4.2 Αυτοϋδρόλυση

Σε αυτό το σημείο, θα γίνει μια αναφορά στην αυτοϋδρόλυση καθώς είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών τα οποία είναι σημαντική πηγή ζυμώσιμων σακχάρων για βιομηχανική χρήση. Ωστόσο, δομικοί και συνθετικοί παράγοντες εμποδίζουν την ενζυματική χώνευση της κυτταρίνης, η οποία βρίσκεται στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα [Mosier et al., 2005]. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο σκοπός κάθε τεχνολογίας προκατεργασίας της βιομάζας είναι να εξαλείψει ή να μειώσει τα εμπόδια που υπάρχουν ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός υδρόλυσης των ενζύμων και να αυξηθεί η απόδοση των ζυμώσιμων σακχάρων από την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες. Η αυτοϋδρόλυση, ως μέθοδος προκατεργασίας [Lee et al., 2009], μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης των προκατεργασμένων λιγνοκυτταρινούχων υλικών.

Στη μέθοδο αυτή τα μόνα αντιδρώντα στοιχεία είναι το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Τα ιόντα υδρονίου που προκύπτουν από το νερό και τα δημιουργούμενα κατά τη διεργασία οξέα (οξικό, ουρονικό και φαινολικό οξύ) καταλύουν την αντίδραση αποπολυμερισμού της ημικυτταρίνης. Η αυτοϋδρόλυση καλύπτει ένα ευρύ φάσμα κατεργασιών, συμπεριλαμβάνοντας και τις διεργασίες που βασίζονται στο νερό και τον ατμό. Σημαντικά πλεονεκτήματα της αυτοϋδρόλυσης είναι ότι ελαττώνεται το φαινόμενο διάβρωσης του εξοπλισμού, δεν δημιουργούνται στρώματα λάσπης που επικάθονται στον εξοπλισμό, το πάγιο και λειτουργικό κόστος μειώνονται σημαντικά και η κυτταρίνη δεν καταστρέφεται καθώς οι συνθήκες λειτουργίας είναι ήπιες [Parisi, 1989].

Η αυτοϋδρόλυση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών [Grethlein et al. 1991]:

- Η διεργασία κλασμάτωσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ημικυτταρινών.
- Η επιλεκτική απομάκρυνση των ινών χρησιμοποιώντας την μέθοδο εκτόνωσης με ατμό με ατμό υψηλής πίεσης (steam explosion).
- Σαν προκατεργασία για την ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης.

Η διαδικασία της αυτοϋδρόλυσης επιτυγχάνεται στο μεταλλικό αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία και τα βήματα που ακολουθούνται σε αυτό τον αντιδραστήρα (αντί για H_2SO_4 που χρησιμοποιείται στην όξινη υδρόλυση, στην αυτοϋδρόλυση χρησιμοποιείται το νερό).

Στο παρακάτω πίνακα, δίνεται η σύσταση του ακατέργαστου άχυρου σιταριού που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος ως προσροφητικό υλικό και μπορεί να γίνει και μια σύγκριση με ένα τροποποιημένο άχυρο (διαδικασία αυτοϋδρόλυσης, σε συνθήκες: 200 °C για 10 λεπτά) ως προς τη σύσταση.

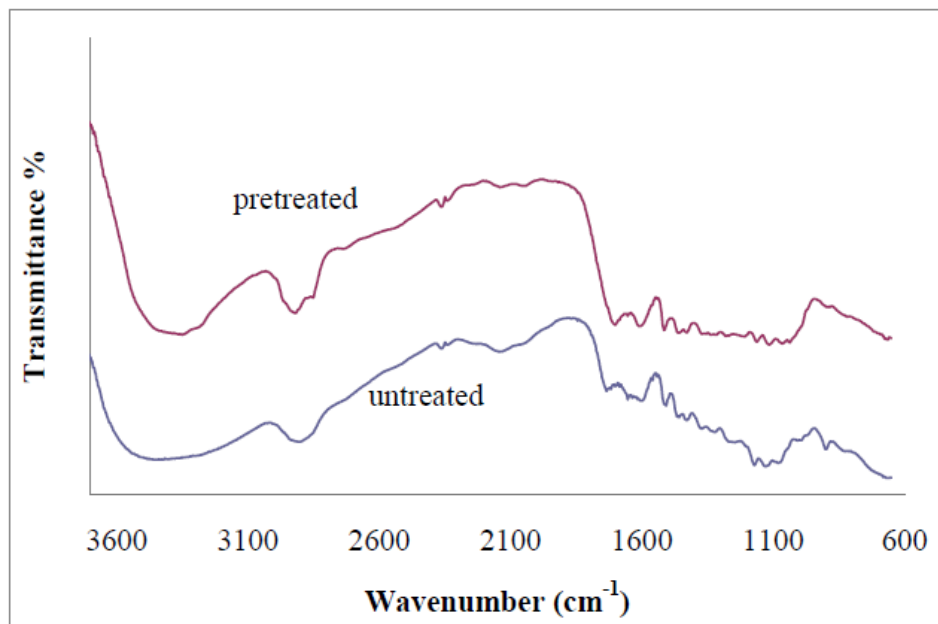
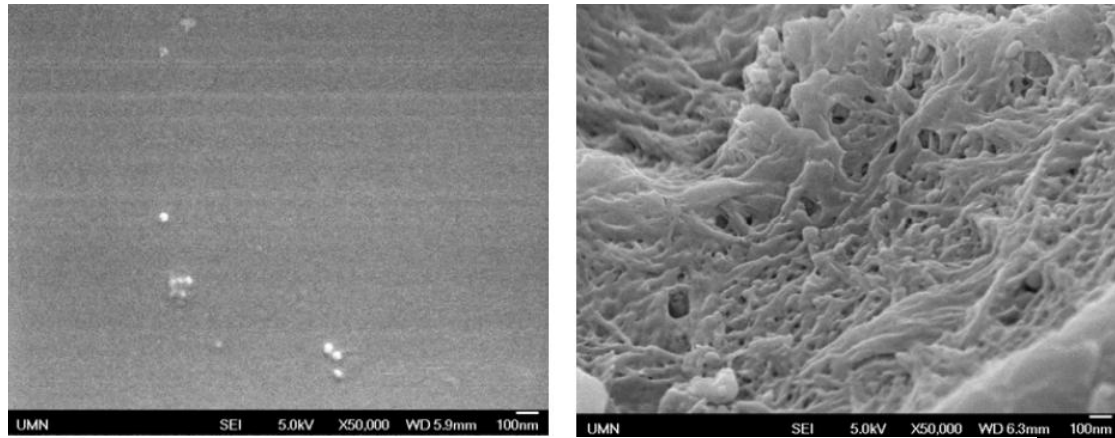
Πίνακας 4-2: Σύσταση του άχυρου σιταριού πριν και μετά τη τροποποίηση του [Sidiras et al., 2014]

Σύσταση (% ξηρού βάρους)	Ακατέργαστο	Τροποποιημένο
Κυτταρίνη	32,7	55,3
Ημικυτταρίνες	24,5	1,3
Λιγνίνη	16,8	30,6
Τέφρα	4,7	1,6
Εκχυλίσματα	6,2	2,1
Άλλα	15,1	9,1
Σύνολο	100	

Όπως έχει αναφερθεί, για να χρησιμοποιηθεί το άχυρο ως προσροφητικό υλικό πρέπει πρώτα να τροποποιηθεί, ώστε να αυξηθεί η προσροφητική του ικανότητα. Εκτός από αυτό, η διαδικασία της υδρόλυσης έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή σακχάρων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πηγή άνθρακα σε διάφορες εφαρμογές.

Γενικά η τροποποίηση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών έχει σαν τελικό σκοπό την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού. Συγκρίνοντας λοιπόν τα ποσοστά στο παραπάνω πίνακα, η τροποποίηση του άχυρου επιφέρει τεράστια μείωση στις ημικυτταρίνες και σημαντική αύξηση στη λιγνίνη.

Εκτός από σημαντικές διαφορές στη σύσταση, η ειδική κατεργασία του άχυρου επιφέρει και σημαντικές διαφορές στην υφή της προσροφητικής επιφάνειας, κάτι που είναι ευδιάκριτο από τις εικόνες που έχουν ληφθεί με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η υφή του επεξεργασμένου άχυρου σιταριού (δεξιά) είναι πολύ τραχιά, ενώ η υφή του ακατέργαστου υλικού (αριστερά) είναι πολύ ομαλή. Η τραχιά υφή έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της προσροφητικότητας του υλικού. Το φάσμα FTIR μας δείχνει ότι η διαπερατότητα συναρτήσει του κυματαριθμού αυξάνεται μετά τη διαδικασία της τροποποίησης. Τα παραπάνω φαίνονται στο σχήμα 4-2 που ακολουθεί:



Σχήμα 4-2: Μικροφωτογραφίες SEM και φάσμα FTIR [Sidiras et al., 2014]

Κεφάλαιο 5. Μοντέλα Κινητικής Προσρόφησης

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετές προσεγγίσεις και διάφορες μελέτες σε όλο τον κόσμο βρίσκονται σε εξέλιξη για την ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών που χρησιμοποιούν βελτιωμένα υλικά προσρόφησης για την απομάκρυνση υπολειμμάτων πετρελαίου από μολυσμένο νερό. Η κινητική προσρόφησης, η οποία περιγράφει το ρυθμό ρόφησης διαλυμένης ουσίας, είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των προσροφητικών υλικών [Thompson et al., 2010].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την διαμόρφωση των μοντέλων κινητικής για προσρόφηση πετρελαιοειδών (ντίζελ, αργό πετρέλαιο, δωδεκάνιο) σε (τροποποιημένο ή μη) άχυρο σιταριού.

Το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης (εξίσωση Lagergren) παρουσιάζεται παρακάτω:

$$q - q_t = q \cdot e^{-k \cdot t} \quad (\text{Εξ. 5.1})$$

όπου: q και q_t είναι η ποσότητα προσροφημένου πετρελαιοειδούς (σε g) ανά γραμμάριο άχυρου σιταριού μετά από χρόνο ισορροπίας (όπου τείνει στο άπειρο) και χρόνο προσρόφησης t , αντίστοιχα. Το k είναι η σταθερά ρυθμού (ψευδο) πρώτης τάξης για τη διαδικασία της προσρόφησης (σε min^{-1}). Η λογαριθμική μορφή δίνεται παρακάτω:

$$\ln(q - q_t) = \ln q - k \cdot t \quad (\text{Εξ. 5.2})$$

Το μοντέλο κινητικής k -τάξης παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\frac{dq}{dt} = k_k (q - q_t)^k \quad (\text{Εξ. 5.3})$$

Λύνοντας τη προηγούμενη διαφορική εξίσωση (για $k \neq 1$):

$$q_t = q - [q^{1-k} + (k - 1)k_k t]^{1/(1-k)} \quad (\text{Εξ. 5.4})$$

Το μοντέλο κινητικής δευτέρας τάξης δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = q - [q^{-1} + k_2 t]^{-1} \quad q_t = q - \frac{1}{\frac{1}{q} + k_2 t} \quad (\text{Εξ. 5.5})$$

Το μοντέλο κινητικής Intraparticle Diffusion δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = c + k_p \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Εξ. 5.6})$$

Όπου, C: σταθερά (g g^{-1}) και k_p είναι η σταθερά ρυθμού ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$).

Το Elovich μοντέλο κινητικής:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \quad (\text{Εξ. 5.7})$$

όπου: q_t είναι η ποσότητα του προσροφημένου πετρελαίου (σε g) ανά γραμμάριο άχυρου σιταριού μετά από χρόνο προσρόφηση t, α είναι ο αρχικός ρυθμός ρόφησης πετρελαίου ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$) και β είναι η σταθερά εκρόφησης (g/g) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Για την απλοποίηση της εξίσωσης Elovich, θεωρήθηκε $\alpha\beta t \gg 1$ και εφαρμόστηκαν οριακές συνθήκες, με αποτέλεσμα να προκύψει η ακόλουθη εξίσωση [Sparks, 1986]:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad \text{ή} \quad q_t = A + \beta \ln t \quad (\text{Εξ. 5.8})$$

Όπου: $A = \beta \ln(\alpha\beta)$ και συνεπώς $\alpha = [\exp(A/\beta)]/\beta$

Το μοντέλο κινητικής Fractional:

$$q_t = at^b \quad (\text{Εξ. 5.9})$$

Γραμμική μορφή: $\ln q_t = \ln a + b \ln t$

όπου: q_t είναι η ποσότητα του προσροφημένου πετρελαίου (σε g) ανά γραμμάριο άχυρου σιταριού μετά από χρόνο προσρόφηση t και τα a, b είναι σταθερές (με $b < 1$).

Τέλος, το πρότυπο σφάλμα των εκτιμήσεων **SEE** (g/g) υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$SEE = \sqrt{\sum_{i=1}^{n'} (y_i - y_{i,theor})^2 / (n' - p')} \quad (\text{Εξ. 5.10})$$

όπου: y_i είναι η πειραματική τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής, $y_{i,theor}$ είναι η θεωρητική τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής, n' είναι ο αριθμός των πειραματικών μετρήσεων, p' ο αριθμός των παραμέτρων και συνεπώς $(n' - p')$ είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το ποσό είναι το άθροισμα των τετραγώνων του σφάλματος της εκτίμησης.

Το σφάλμα είναι ένα σημαντικό μέγεθος, καθώς μας δείχνει την προσαρμογή του εκάστοτε μοντέλου κινητικής με τα πειραματικά σημεία. Όσο μικρότερο είναι το σφάλμα, τόσο καλύτερη προσαρμογή παρουσιάζει το μοντέλο με τα σημεία.

Η σταθερά k_T , συντελεστής ρυθμού ή σταθερά ταχύτητας, είναι ανεξάρτητη του χρόνου της προσρόφησης και εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η ταχύτητα της προσρόφησης προκύπτει από τη παράγωγο ως προς το χρόνο της προσροφητικής ικανότητας ($u = dq/dt$). Αντίθετα με το k_T , η ταχύτητα εξαρτάται από τον χρόνο προσρόφησης και έτσι όταν μιλάμε για τη ταχύτητα προσρόφησης αναφερόμαστε σε κάποια συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

❖ Παρατηρήσεις για τα μοντέλα κινητικής

Από τα μοντέλα κινητικής που έχουν αναφερθεί, τα περισσότερα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή για προσρόφηση σε πετρελαιοειδή (καθώς έχουν σχετικά μικρό σφάλμα). Τη καλύτερη προσαρμογή παρουσιάζει το μοντέλο Fractional, αντίθετα το μοντέλο Intraparticle Diffusion (είτε με σταθερό όρο, είτε χωρίς) δεν παρουσιάζει καθόλου καλή προσαρμογή για τη συγκεκριμένη περίπτωση προσρόφησης.

Στο μοντέλο κινητικής Intraparticle Diffusion (είτε με σταθερό όρο, είτε χωρίς) η ταχύτητα προσρόφησης είναι ανάλογη μόνου του k_p . Έτσι, μπορεί να γίνει άμεσα σύγκριση των ταχυτήτων προσρόφησης που παρουσιάζει το άχυρο, πριν και μετά την τροποποίηση του. Το μοντέλο με το σταθερό όρο παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή, αλλά έχει το μειονέκτημα ότι για τη χρονική στιγμή μηδέν, η προσρόφηση είναι διάφορη του μηδενός (κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τη λογική).

Αντίθετα, στα μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης (είτε με σταθερό όρο, είτε χωρίς) η ταχύτητα εκτός από το k είναι ανάλογη και με το q . Το q αντιπροσωπεύει τη μέση προσροφητικότητα (g/g) που μας δίνει το μοντέλο κινητικής (φυσικά δεν ταυτίζεται με τη μέση προσροφητικότητα των πειραματικών σημείων).

Στα μοντέλα κινητικής πρώτης και δεύτερας τάξης, παρατηρούμε μια απότομη αύξηση στη προσρόφηση με την πάροδο του χρόνου μέχρι ενός σημείου που παρατηρούμε τη σταθεροποίηση της καμπύλης.

Στα περισσότερα μοντέλα, τα πειραματικά σημεία είναι 9 (8 διαφορετικοί χρόνοι) καθώς τη χρονική στιγμή μηδέν, η προσρόφηση είναι ίση με μηδέν. Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα μοντέλα Fractional και Elovich είναι ότι δεν ορίζονται για $t=0$. Στα συγκεκριμένα μοντέλα κινητικής, οι παράμετροι που μας ενδιαφέρουν είναι οι b και β , αντίστοιχα.

Β. Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 6. Πειραματική Διαδικασία

Στο πειραματικό μέρος εξετάζεται η προσροφητική ικανότητα του άχυρου, είτε σε καθαρό πετρελαιοειδές (Pure) είτε σε συνθήκες πετρελαιοκηλίδας (Oil spill). Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται ο εξοπλισμός και τα υλικά που είναι απαραίτητα για τη μέτρηση της προσροφητικής ικανότητας του άχυρου. Όπως είναι λογικό, στη περίπτωση pure δεν υπάρχει καθόλου νερό και έτσι η αποστακτική στήλη χρειάζεται μόνο στη περίπτωση oil spill.

Πίνακας 6-1: Εξοπλισμός για τη πειραματική διαδικασία

Εξοπλισμός
Ζυγαριά ακριβείας
Ογκομετρικός κύλινδρος 1L
Ογκομετρικός κύλινδρος 250 mL
Ποτήρι ζέσεως 2L
Ηθμός
Πιάτο
Δοχείο
Γυάλινος αναδευτήρας
Αποστακτική στήλη

Πίνακας 6-2: Υλικά για τη πειραματική διαδικασία

Υλικά	
4,01 gr άχυρου σιταριού	
Για τη περίπτωση pure:	300 mL πετρελαιοειδές
Για τη περίπτωση oil spill:	<ul style="list-style-type: none">• 1 L νερού βρύσης• 50 mL πετρελαιοειδούς
100 mL diesel (εισάγονται στο δοχείο της αποστακτικής στήλης)	

Στη συγκεκριμένη εργασία, οι παράγοντες που μεταβάλλονται είναι ο χρόνος που έρχεται σε επαφή το άχυρο με το πετρελαιοειδές και η μορφή του άχυρου (δηλαδή αν έχει υποστεί κάποια κατεργασία ή όχι). Συνεπώς, εξετάζεται η επιρροή αυτών των παραγόντων στην αποτελεσματικότητα της ρόφησης. Οι 2 τύποι προσροφητικού υλικού είναι οι εξής:

- ❖ Ακατέργαστο άχυρο σιταριού
- ❖ Τροποποιημένο άχυρο σιταριού (όξινη υδρόλυση)

Στο παρακάτω πίνακα διακρίνονται οι 8 διαφορετικοί χρόνοι που έρχεται σε επαφή το προσροφητικό υλικό με το πετρελαιοειδές στα πειράματα.

Πίνακας 6-3: Χρονική διάρκεια πειραμάτων

Χρόνος (min)
4
7
17
32
62
122
242
1442 (24 ώρες και 2 λεπτά)

6.1 Τροποποίηση άχρου σιταριού με όξινη υδρόλυση

Στις παρακάτω εικόνες, παρατηρούμε τους δύο αντιδραστήρες που μπορούμε να τροποποιήσουμε το άχρο για να βελτιωθούν οι προσροφητικές του ικανότητες.



Σχήμα 6-1: (A) Γυάλινος αντιδραστήρας χωρητικότητας 20L
(B) Μεταλλικός αυτόκλειστος αντιδραστήρας PARR 4843, χωρητικότητας 3.75L
στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών»

Στη παρακάτω εικόνα παρατηρούμε την οπτική διαφορά ανάμεσα στο ακατέργαστο και στο τροποποιημένο άχυρο.



Σχήμα 6-2: Άχυρο σιταριού (αριστερά: ακατέργαστο, δεξιά: επεξεργασμένο)

Η διαδικασία της όξινης υδρόλυσης με χρήση αραιού οξέος πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης.

Για τον μεταλλικό αντιδραστήρα, ο λόγος στερεού - υγρού είναι 1 προς 20, δηλαδή προστίθενται 100 gr άχυρου σιταριού σε 2L H_2SO_4 0.45 M για συγκεκριμένες συνθήκες (100 βαθμούς κελσίου για 4 ώρες).

Το αρχικό στάδιο της διαδικασίας της τροποποίησης είναι η ελάττωση του μεγέθους του. Το άχυρο από τη μορφή που συλλέγεται και μεταφέρεται (σχήμα μπάλας) πρέπει να βρεθεί σε ψιλοκομμένη μορφή (μικρά κομμάτια μεγέθους 1-2 εκατοστά), κάτι που επιτυγχάνεται με χειροκίνητη κοπή (ψαλίδες) και κοσκίνισμα. Αυτές οι διαστάσεις επιλέχθηκαν επειδή είναι περισσότερο κατάλληλες για τη κλιμάκωση της διαδικασίας.

Ακολουθεί η επεξεργασία του άχυρου στο αυτόκλειστο, όπου τοποθετείται μαζί με τα υπόλοιπα, διαφορετικά κατά περίπτωση, αντιδρώντα. Εκεί, συντελείται η επιθυμητή αντίδραση και μετά το πέρας της οποίας το άχυρο ξεπλένεται (στόχος είναι το pH να φτάσει το 7, δηλαδή ουδέτερο) και προωθείται στο στάδιο της διήθησης.

Έπειτα από την απομάκρυνση του άχυρου από το στάδιο της διήθησης, το άχυρο τοποθετείται σε φούρνο όπου και παραμένει για 24 ώρες. Με το πέρας αυτού του διαστήματος, λαμβάνεται δείγμα ενός γραμμαρίου από το άχυρο το οποίο τοποθετείται σε κάψα στον φούρνο για 2 ώρες. Με το πέρας αυτού του διαστήματος, η κάψα τοποθετείται στο ξηραντήριο για 2 ώρες και έπειτα ζυγίζεται εκ νέου και μέσω της διαφοράς του βάρους υπολογίζεται η υγρασία του δείγματος.

Τέλος στο στάδιο της προσρόφησης εξετάζεται η προσροφητική ικανότητα του δείγματος άχυρου που λήφθηκε από την παραπάνω διαδικασία σε συγκεκριμένες ουσίες και συγκεκριμένα σε πετρελαιοειδή.

Η επεξεργασία του άχυρου σιταριού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα έγινε στο γυάλινο αντιδραστήρα και όχι στον μεταλλικό. Η διαδικασία είναι η ίδια και οι μόνες διαφορές στο γυάλινο είναι οι εξής: δεν απαιτείται η προεργασία (κοπή) του άχυρου, καθώς μπορεί να τοποθετηθεί μέσα στον αντιδραστήρα και σε μεγάλα κομμάτια (20 εκατοστά), το άχυρο δεν υπόκειται στη διαδικασία της διήθησης και τέλος, όπως φανερώνει και η διαφορά χωρητικότητας, μιλάμε για έναν αντιδραστήρα μεγαλύτερης κλίμακας (500 gr άχυρου σιταριού).

6.2 Καθαρά πετρελαιοειδή

Τα βασικά βήματα για τον καθορισμό της προσροφητικής ικανότητας του άχυρου σε καθαρό πετρελαιοειδές, είναι τα ακόλουθα:

- ❖ Με την βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου μετράμε 300 mL από το πετρελαιοειδές (αργό πετρέλαιο ή ντίζελ) και το ρίχνουμε στο ποτήρι ζέσεως των 2L.
- ❖ Ζυγίζουμε 4,01 γραμμάρια από το άχυρο σιταριού. Έπειτα ρίχνουμε την ποσότητα του προσροφητικού μέσου στο ποτήρι, ανακατεύουμε (ώστε να είναι καλά εμβαπτισμένο) και αφήνουμε το σύστημα να ηρεμήσει για όσο χρόνο έχουμε επιλέξει.
- ❖ Ζυγίζουμε τον ηθμό και σημειώνουμε την ακριβή μάζα του
- ❖ Όταν περάσει ο προβλεπόμενος χρόνος, αδειάζουμε το διάλυμα από το ποτήρι ζέσεως στον ηθμό (Σχήμα 6-5_Α). Αφήνουμε για 30 δευτερόλεπτα τον ηθμό πάνω στο δοχείο.
- ❖ Στη συνέχεια, αφού τοποθετήσουμε το πιάτο πάνω στη ζυγαριά και μηδενίσουμε, ζυγίζουμε το μεικτό βάρος του ηθμού μαζί με το άχυρο αλλά και κάποια ποσότητα υγρού που έχει συγκρατήσει ο ηθμός (H+Y+A) (Σχήμα 6-5_Β).
- ❖ Τέλος, το άχυρο αφήνεται για 10 μέρες ώστε να ξεραθεί και στη συνέχεια αποθηκεύεται.

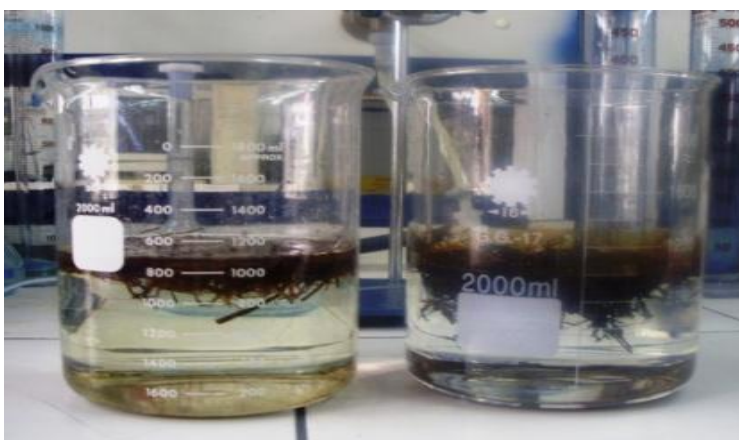


Σχήμα 6-3: Προσρόφηση σε καθαρό πετρελαιοειδές 300 mL (ακατέργαστο άχυρο: αριστερά diesel, δεξιά crude oil)

6.3 Πετρελαιοκηλίδες

Στη περίπτωση της πετρελαιοκηλίδας τα πράγματα είναι λίγο πιο σύνθετα. Τα βασικά βήματα για τον καθορισμό της προσροφητικής ικανότητας του άχυρου, είναι τα ακόλουθα:

- ❖ Αρχικά, με την βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου μετράμε τις απαραίτητες ποσότητες, δηλαδή 1L νερού βρύσης και 50 mL από το πετρελαιοειδές (συγκεκριμένα αργό πετρέλαιο, ντίζελ ή δωδεκάνιο) και τις τοποθετούμε στο ποτήρι ζέσεως των 2L.
- ❖ Στη συνέχεια, ζυγίζουμε 4,01 γραμμάρια από το άχυρο σιταριού. Έπειτα ρίχνουμε την ποσότητα του προσροφητικού μέσου στο ποτήρι, ανακατεύουμε και αφήνουμε το σύστημα να ηρεμήσει για όσο χρόνος έχουμε επιλέξει.
- ❖ Ζυγίζουμε τον ηθμό και το πιάτο (Ηθμός πριν, Πιάτο πριν).
- ❖ Όταν περάσει ο προβλεπόμενος χρόνος, αδειάζουμε το διάλυμα από το ποτήρι ζέσεως στον ηθμό και τον αφήνουμε πάνω στο δοχείο για 30 δευτερόλεπτα (Σχήμα 6-5_A).
- ❖ Στη συνέχεια, αφού τοποθετήσουμε το πιάτο πάνω στη ζυγαριά και μηδενίσουμε, ζυγίζουμε το μεικτό βάρος του ηθμού μαζί με το υγρό άχυρο αλλά και κάποια ποσότητα υγρού που έχει συγκρατήσει ο ηθμός (H+Y+A) (Σχήμα 6-5_B).
- ❖ Ζυγίζουμε εκ νέου τον ηθμό και το πιάτο ξεχωριστά, αφού αφαιρέσουμε το άχυρο (Ηθμός μετά, Πιάτο μετά). Φυσικά, το βάρος τους αυξάνεται σε σχέση με τη προηγούμενη μέτρηση.
- ❖ Το άχυρο εισάγεται στο δοχείο του ελαιόλουτρου της αποστακτικής στήλης (το συγκεκριμένο βήμα περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω).
- ❖ Τέλος, το άχυρο αφήνεται για 10 μέρες σε ηρεμία ώστε να αποβάλλει ένα μέρος της υγρασίας (ξήρανση) και στη συνέχεια αποθηκεύεται.

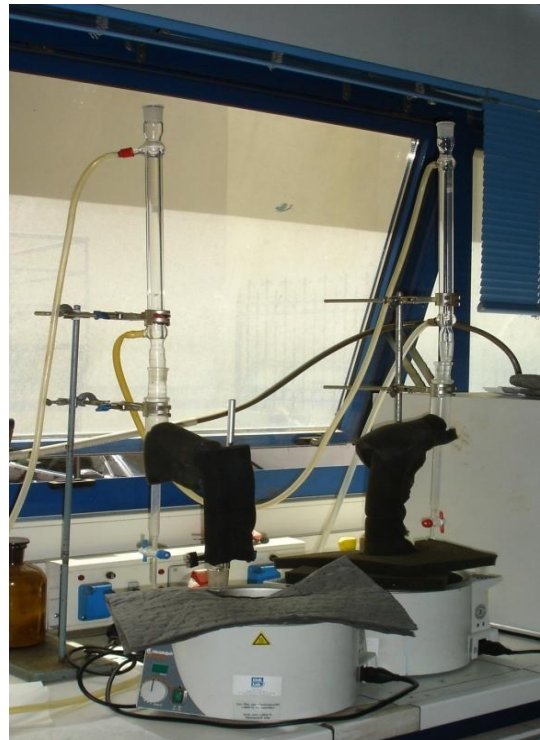
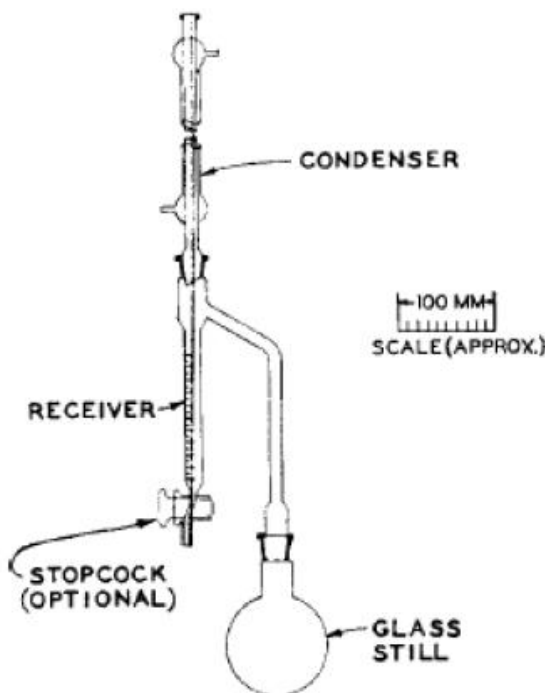


Σχήμα 6-4: Προσρόφηση σε πετρελαιοκηλίδα 1L νερού βρύσης και 50mL πετρελαιοειδές (τροποποιημένο άχυρο: αριστερά diesel, δεξιά crude oil)



Σχήμα 6-5: (A) Περνάμε το διάλυμα από τον ηθμό
(B) Ζυγίζουμε το βάρος του ηθμού μαζί με το υγρό άχυρο

Συγκεκριμένοι υπολογισμοί, που ακολουθούν τη χρήση του άχυρου ως προσροφητικό υλικό σε πετρελαιοκηλίδα, μας πληροφορούν για την προσροφητική του ικανότητα. Από μόνη της όμως η προσροφητική ικανότητα δεν μας φανερώνει όλη την αλήθεια για την αποτελεσματικότητα στην αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης, καθώς δεν γνωρίζουμε σε ποιο ποσοστό το άχυρο απορροφά το πετρελαιοειδές και σε ποιο ποσοστό απορροφά νερό. Σε αυτή τη περίπτωση, χρησιμοποιούμε τη διαδικασία της απόσταξης (με κάθετο ψυκτήρα) όπως μας δείχνει και η παρακάτω εικόνα.



Σχήμα 6-6: Αποστακτική στήλη ως έχει εγκατεστημένη στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών»

Η διαδικασία προσδιορισμού της υδροφιλικότητας και της λιποφιλικότητας του άχυρου σιταριού έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 95-05 (Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation).

Για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απόσταξης, ακολουθούνται τα επόμενα βήματα:

1. Εισάγουμε στο γυάλινο δοχείο της αποστακτικής στήλης 100 mL diesel, μαζί με 2-3 πυρήνες βρασμού (πορσελάνης)
2. Μεταφέρουμε το άχυρο από το πιάτο στο δοχείο
3. Πραγματοποιείται η συνδεσμολογία του δοχείου με τη στήλη
4. Σύνδεση με την πρίζα (παροχή θερμότητας στο δοχείο) και με την παροχή νερού (ψύξη στο συμπυκνωτή)
5. Αποστάζεται το υλικό για 4 ώρες στους 120 βαθμούς κελσίου
6. Τέλος της διαδικασίας
7. Μετριέται η ποσότητα νερού (υδατική φάση) που συσσωρεύεται στον αποδέκτη (πυκνότητα του νερού σε θερμοκρασία δωματίου: $\rho = 1 \text{ gr} / \text{mL}$ και έτσι ότι μας δείχνει η ένδειξη σε mL, ουσιαστικά μετατρέπεται αυτόματα σε γραμμάρια)

Στους 120 βαθμούς κελσίου εξατμίζεται η ποσότητα του νερού και όχι το πετρελαιοειδές. Στη συνέχεια οι υδρατμοί ανεβαίνουν στο συμπυκνωτή, όπου και ψύχονται καθώς έρχονται σε επαφή με τα κρύα τοιχώματα του (κάτι που εξασφαλίζεται με τη σύνδεση του συμπυκνωτή με το νερό βρύσης). Μόλις ψυχθούν οι υδρατμοί, συγκεντρώνονται στον αποδέκτη και πραγματοποιείται η μέτρηση του όγκου τους.

Κατά την εξάτμιση του νερού, ορισμένες φορές εξατμίζονται μαζί του και πολύ μικρές ποσότητες ελαίου. Αυτό το γεγονός δεν είναι κάτι που μας προβληματίζει, καθώς διακρίνεται στο αποδέκτη η διαφορά φάσης και μπορούν να χωριστούν πολύ εύκολα, καθώς το πετρελαιοειδές έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό.

Κεφάλαιο 7. Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται διάφοροι πίνακες και σχήματα (μοντέλα κινητικής) που αποτυπώνουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα πειράματα.

Το τελικό ζητούμενο της εργασίας είναι η προσροφητική ικανότητα που παρουσιάζει το άχυρο σε πετρελαιοειδή. Ο παράγοντας που μεταβάλλεται είναι ο χρόνος και εξετάζουμε πως επηρεάζεται η ικανότητα ρόφησης του άχυρου. Σε γενικές γραμμές, ο χρόνος παραμονής του προσροφητικού μέσου στη πετρελαιοκηλίδα αυξάνει την προσρόφηση, καθώς δεν έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα εκρόφησης.

Το άχυρο στην ακατέργαστη μορφή του παρουσιάζει μειωμένη προσροφητική ικανότητα και δεν μπορεί να αντέξει στη σύγκριση με τα προϊόντα του εμπορίου. Αντίθετα, το επεξεργασμένο άχυρο έχει σημαντικά βελτιωμένη προσροφητική ικανότητα και σε μερικές περιπτώσεις προτιμάται από πολυμερή υλικά.

Οι μετρήσεις που έγιναν εισάγονται στους παρακάτω πίνακες μόνο στα πεδία με **Bold** (μπλε χρώμα). Οι υπόλοιπες τιμές εξάγονται από κάποιους υπολογισμούς που φαίνονται παρακάτω. Σε πολλές περιπτώσεις, το πείραμα πέρα από την πρώτη φορά, έχει επαναληφθεί άλλη μια φορά για ασφαλέστερα αποτελέσματα. Στους παρακάτω πίνακες όμως παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Σε όλα τα πειράματα, κατά τη διαδικασία της απόσταξης του άχυρου δεν προέκυψε υδατική φάση στον αποδέκτη. Αυτή η επιλεκτικότητα του συγκεκριμένου άχυρου αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, καθώς προσροφά μόνο το ρυπογόνο πετρελαιοειδές και όχι το νερό.

Είναι λογικό πως οι ενέργειες και οι αποφάσεις του πειραματιστή επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα σε ένα μικρό ποσοστό. Καλό θα ήταν μια σειρά δειγμάτων να εξετάζονται από τον ίδιο πειραματιστή και οι μετρήσεις να γίνονται σε κοντινά χρονικά διαστήματα, ώστε οι αποφάσεις να έχουν το ίδιο αναπόφευκτο «σφάλμα».

Παρακάτω αναφέρονται κάποια στατιστικά μεγέθη:

- Η τυπική απόκλιση ενός συνόλου δεδομένων (η τετραγωνική ρίζα της διασποράς) δηλώνει πόσο συγκεντρωμένες γύρω από τη μέση τιμή είναι οι τιμές μιας τυχαίας μεταβλητής.
- Ο μέσος όρος ορίζεται ως το άθροισμα των παρατηρήσεων δια του πλήθους αυτών.
- Ο συντελεστής μεταβλητότητας ενός συνόλου παρατηρήσεων είναι το πηλίκο της τυπικής απόκλισης δια τον μέσο όρο αυτών.

7.1 Κινητική προσρόφησης καθαρών πετρελαιοειδών

Πίνακας 7-1: Μετρήσεις σε pure diesel

m σε gr		Ακατέργαστο άχυρο			Επεξεργασμένο άχυρο		
Χρόνος (min)	m ₁	ΗΘΜΟΣ Πριν: m ₂	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m ₃	m ₄ = m ₃ - m ₂ - m ₁	ΗΘΜΟΣ Πριν: m ₂	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m ₃	m ₄ = m ₃ - m ₂ - m ₁
4	4,01	140,19	150,22	6,02	140,30	157,48	13,17
7	4,01	140,30	150,44	6,13	140,35	157,94	13,58
17	4,01	140,20	150,61	6,40	140,36	158,53	14,16
32	4,01	140,38	151,10	6,71	140,40	158,82	14,41
62	4,01	140,38	152,30	7,91	140,30	158,19	13,88
122	4,01	140,38	152,02	7,63	140,37	158,30	13,92
242	4,01	140,30	151,51	7,20	140,32	161,33	17,00
1442	4,01	140,23	151,45	7,21	140,22	162,35	18,12

Πίνακας 7-2: Προσροφητικότητα σε pure diesel

m σε gr	Ακατέργαστο άχυρο	Επεξεργασμένο άχυρο
time (min)	Λιποφιλικότητα diesel m ₄ / m ₁ (g/g)	Λιποφιλικότητα diesel m ₄ / m ₁ (g/g)
4	1,50	3,28
7	1,53	3,39
17	1,60	3,53
32	1,67	3,59
62	1,97	3,46
122	1,90	3,47
242	1,80	4,24
1442	1,80	4,52
Μέσος όρος	1,72	3,69

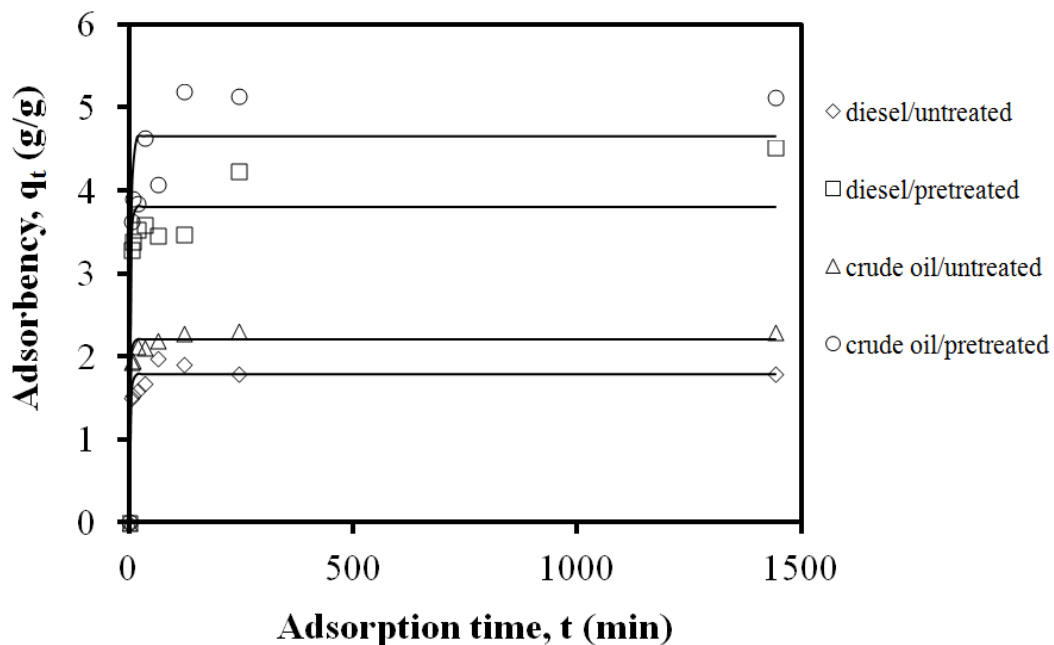
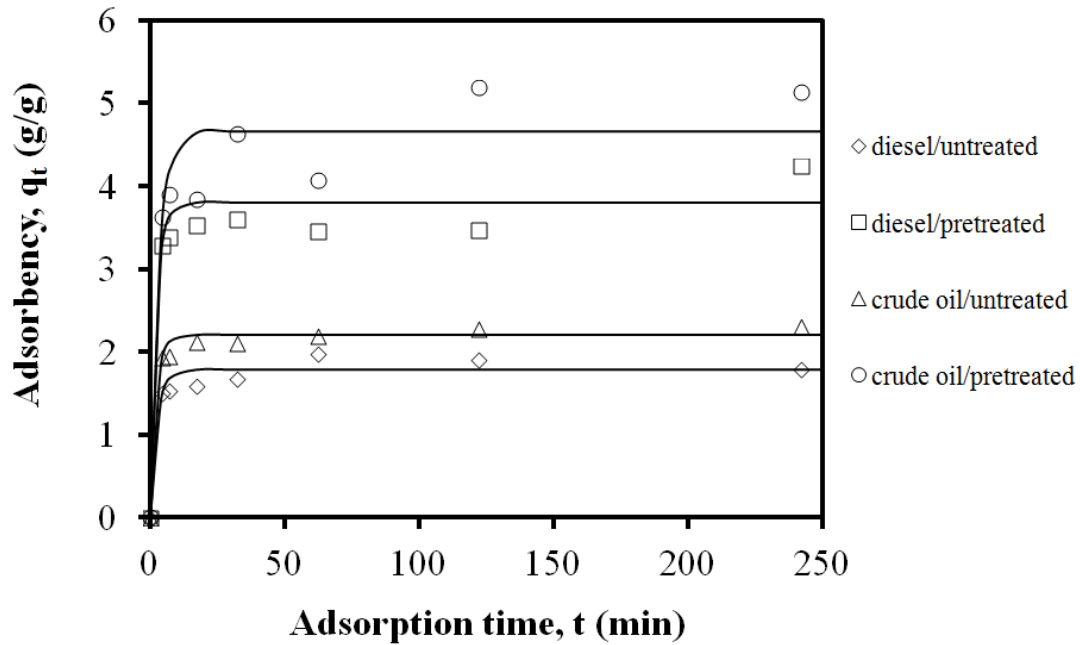
Πίνακας 7-3: Μετρήσεις σε pure crude

m σε gr		Ακατέργαστο άχυρο			Επεξεργασμένο άχυρο		
Χρόνος (min)	m ₁	ΗΘΜΟΣ Πριν: m ₂	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m ₃	m ₄ = m ₃ - m ₂ - m ₁	ΗΘΜΟΣ Πριν: m ₂	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m ₃	m ₄ = m ₃ - m ₂ - m ₁
4	4,01	140,96	152,73	7,76	140,91	159,45	14,53
7	4,01	140,95	152,79	7,83	140,89	160,51	15,61
17	4,01	140,96	153,51	8,54	140,93	160,32	15,38
32	4,01	140,86	153,31	8,44	141,01	163,60	18,58
62	4,01	140,83	153,62	8,78	140,95	161,27	16,31
122	4,01	140,98	154,15	9,16	141,10	165,90	20,79
242	4,01	141,10	154,35	9,24	141,04	165,63	20,58
1442	4,01	140,84	154,05	9,20	141,03	165,56	20,52

Πίνακας 7-4: Προσροφητικότητα σε pure crude

m σε gr	Ακατέργαστο άχυρο	Επεξεργασμένο άχυρο
time (min)	Λιποφιλικότητα crude m ₄ / m ₁ (g/g)	Λιποφιλικότητα crude m ₄ / m ₁ (g/g)
4	1,94	3,62
7	1,95	3,89
17	2,13	3,84
32	2,10	4,63
62	2,19	4,07
122	2,28	5,18
242	2,30	5,13
1442	2,29	5,12
Μέσος όρος	2,15	4,44

7.1.1 Μοντέλα κινητικής προσρόφησης



Σχήμα 7-1: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσεως του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης

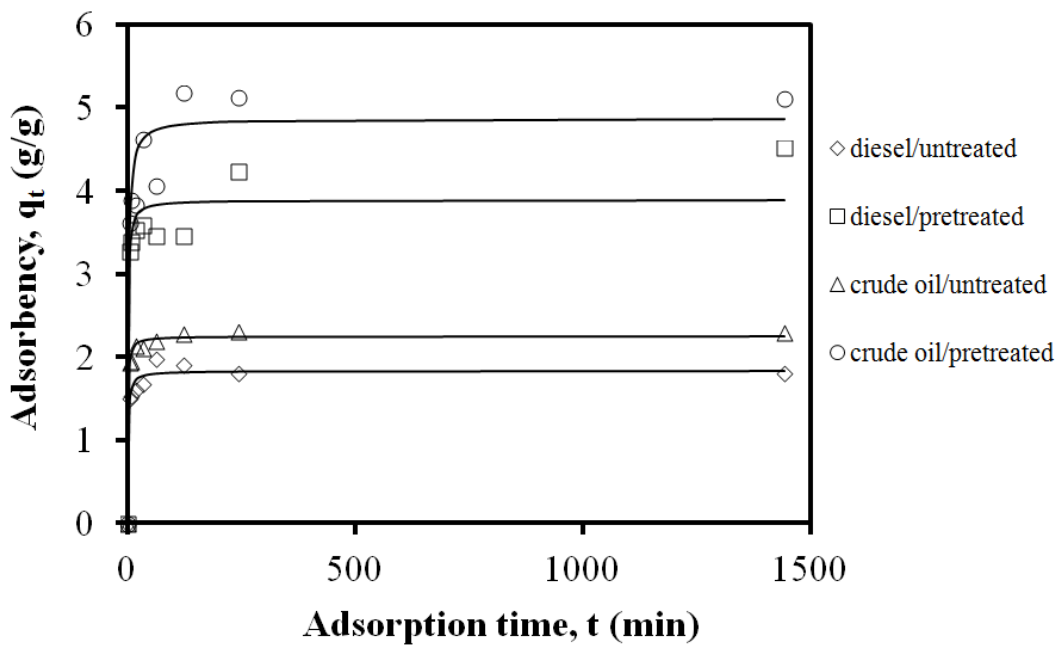
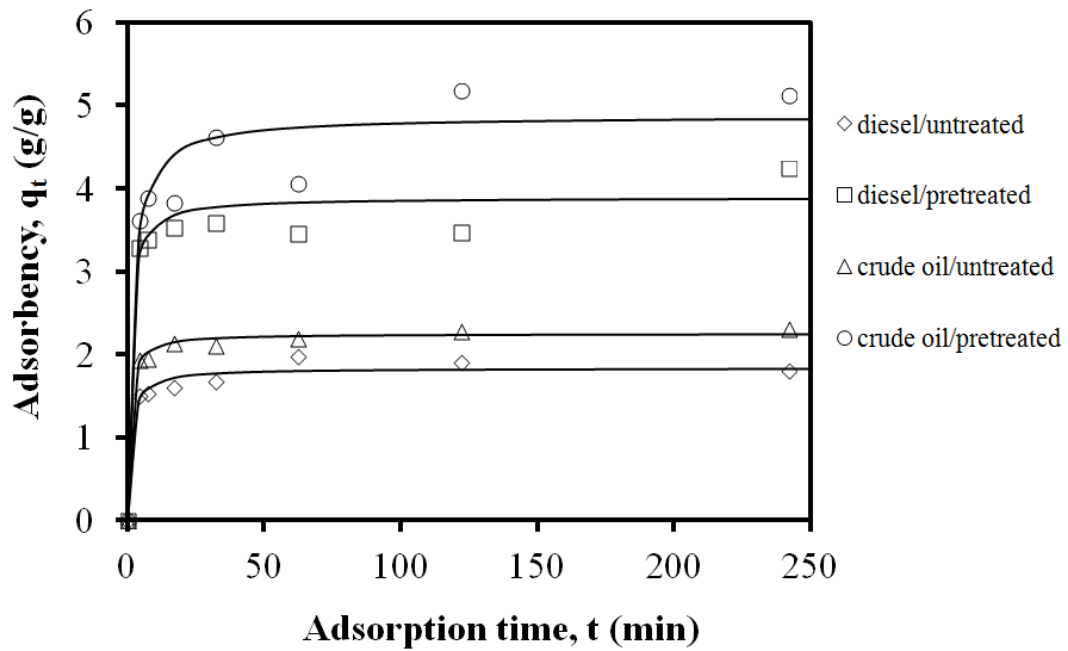
Πίνακας 7-5: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης (A₁)

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS
sum	0,1242	1,1220	0,0733	1,8458
n	9	9	9	9
p	2	2	2	2
SEE	0,1332	0,4004	0,1023	0,5135
k	0,4022	0,4476	0,4683	0,3258
q	1,78	3,80	2,20	4,65

Πίνακας 7-6: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης με σταθερό όρο (A₂)

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS
sum	0,1214	1,1253	0,0733	1,8302
n	9	9	9	9
p	3	3	3	3
SEE	0,1423	0,4331	0,1105	0,5523
c	0,0071	0,0085	0,0047	0,0326
k	0,4003	0,4464	0,4735	0,3230
q	1,78	3,80	2,20	4,65

Ο σταθερός όρος στο δεύτερο μοντέλο είναι πολύ κοντά στο μηδέν και γενικά οι διαφορές των δύο μοντέλων είναι μικρές. Μάλιστα, το πρώτο έχει καλύτερη εφαρμογή στα πειραματικά σημεία (μικρότερο σφάλμα) και αυτός είναι ο λόγος που επιλέχθηκε να παρουσιαστεί σε σχέση με το A₂.



Σχήμα 7-2: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής δευτέρας τάξης

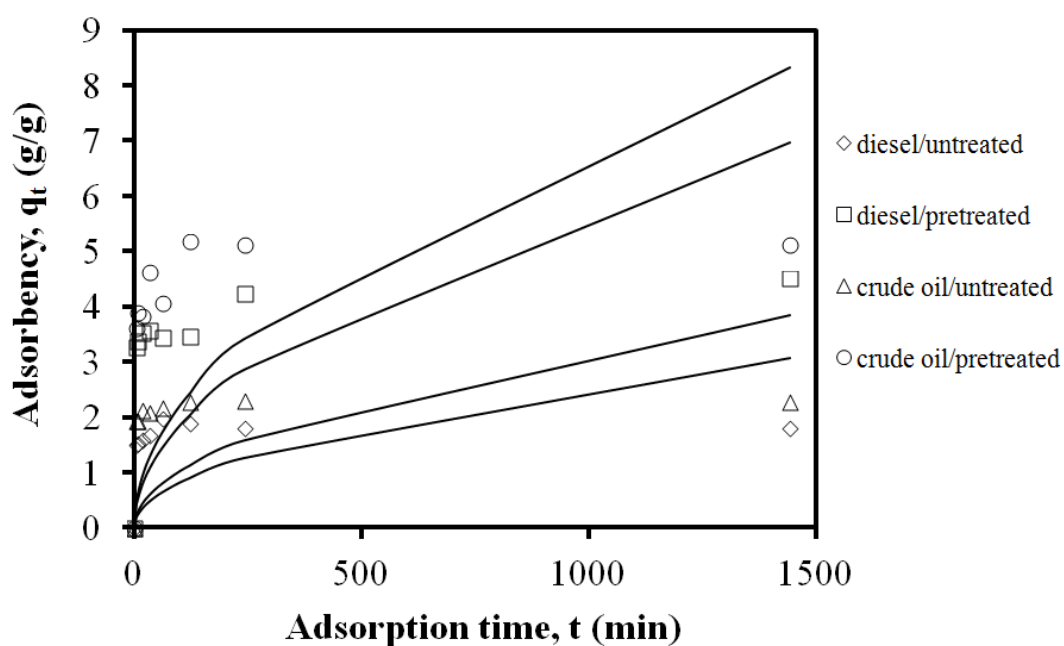
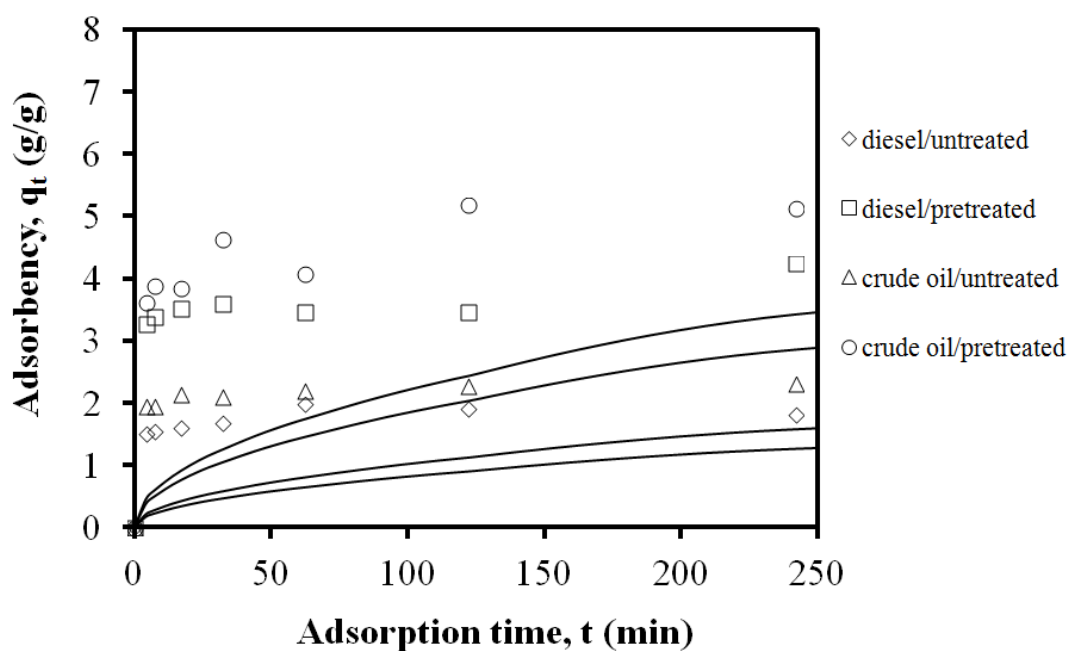
Πίνακας 7-7: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής δεύτερης τάξης (A_3)

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS
sum	0,0690	0,9022	0,0264	1,1239
n	9	9	9	9
p	2	2	2	2
SEE	0,0993	0,3590	0,0614	0,4007
k₂	0,4808	0,2647	0,5552	0,1150
q	1,83	3,89	2,25	4,87

Πίνακας 7-8: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής δεύτερης τάξης με σταθερό όρο (A_4)

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS
sum	0,0690	0,9022	0,0264	1,1235
n	9	9	9	9
p	3	3	3	3
SEE	0,1072	0,3878	0,0663	0,4327
c	0,0021	0,0045	0,0010	0,0199
k₂	0,4806	0,2646	0,5551	0,1148
q	1,83	3,89	2,25	4,87

Ο σταθερός όρος στο μοντέλο A_4 είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Όπως μας δείχνει το σφάλμα, το μοντέλο A_3 έχει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και αυτός είναι ο λόγος που δίνεται και το διάγραμμα στο συγκεκριμένο μοντέλο.



Σχήμα 7-3: Προσρόφιση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσεως του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)
Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion

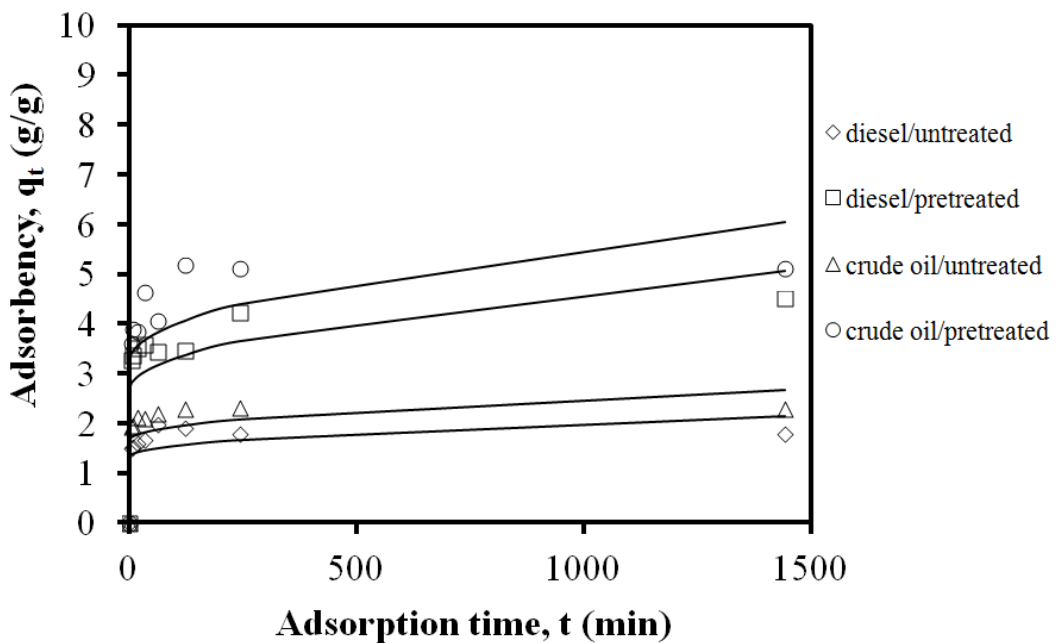
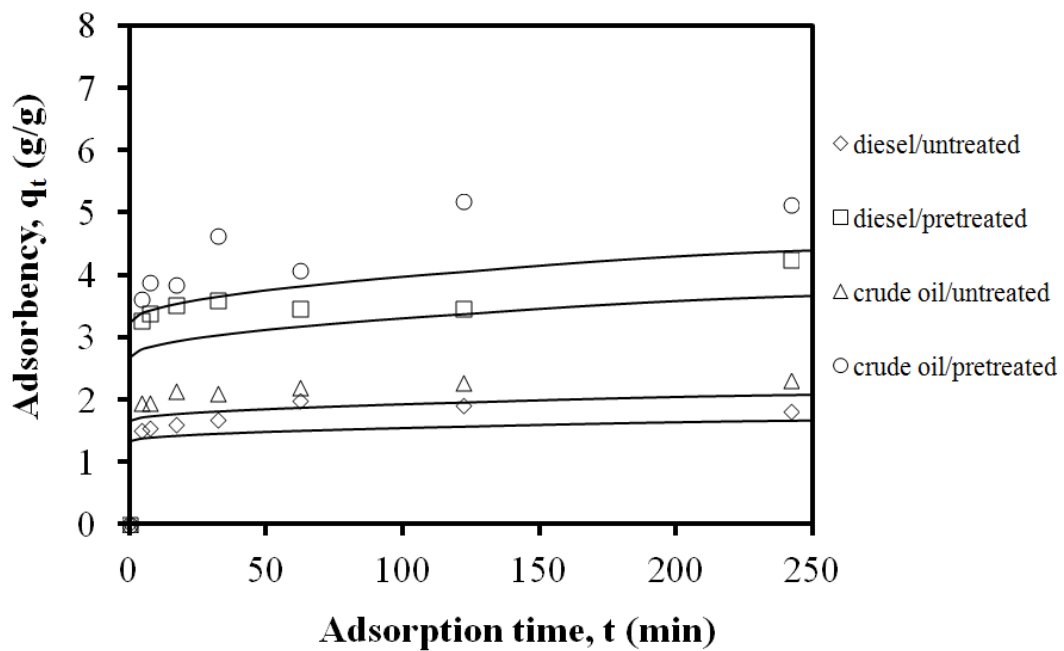
Πίνακας 7-9: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS
sum	11,2974	45,1824	17,3459	67,5213
n	9	9	9	9
p	1	1	1	1
SEE	1,1883	2,3765	1,4725	2,9052
k_p	0,0809	0,1834	0,1011	0,2194

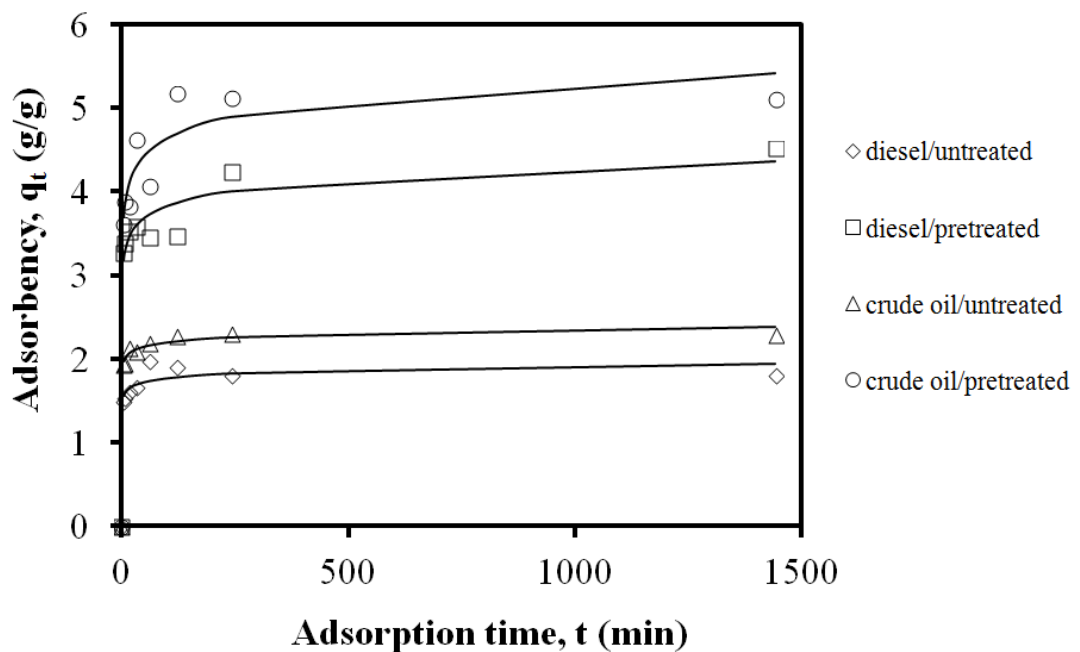
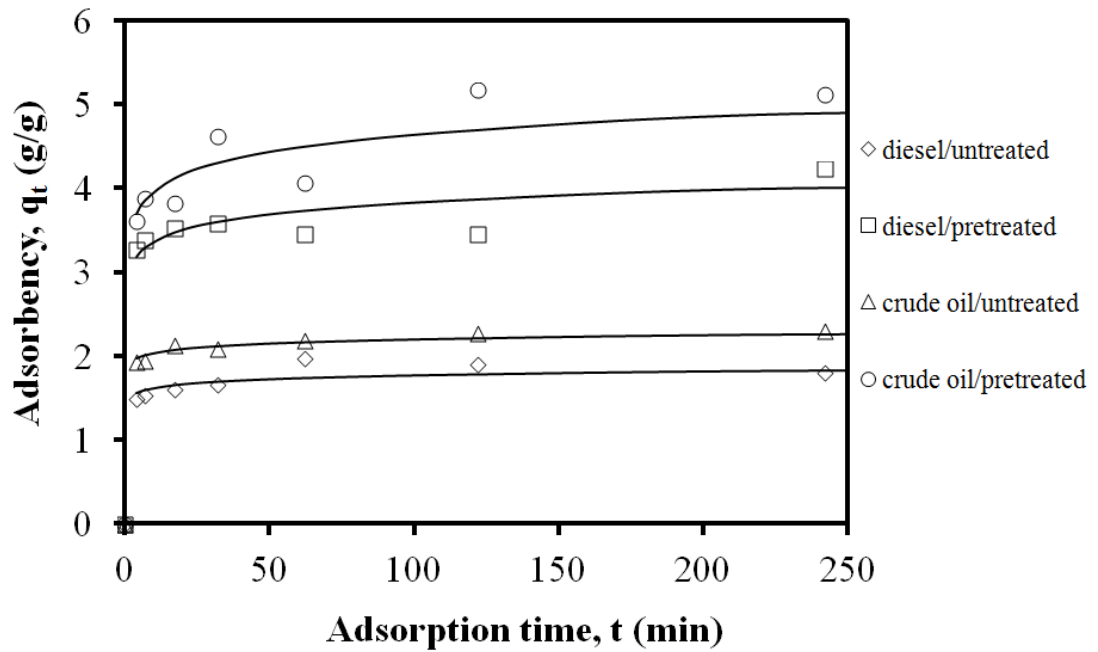
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται (σχήμα 7-4) το μοντέλο Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο, αφού πρώτα δοθούν οι παράμετροι του μοντέλου.

Πίνακας 7-10: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS
sum	2,3560	9,0865	3,4732	14,5193
n	9	9	9	9
p	2	2	2	2
SEE	0,5801	1,1393	0,7044	1,4402
c	1,3260	2,6642	1,6516	3,2284
k_p	0,0211	0,0633	0,0266	0,0740



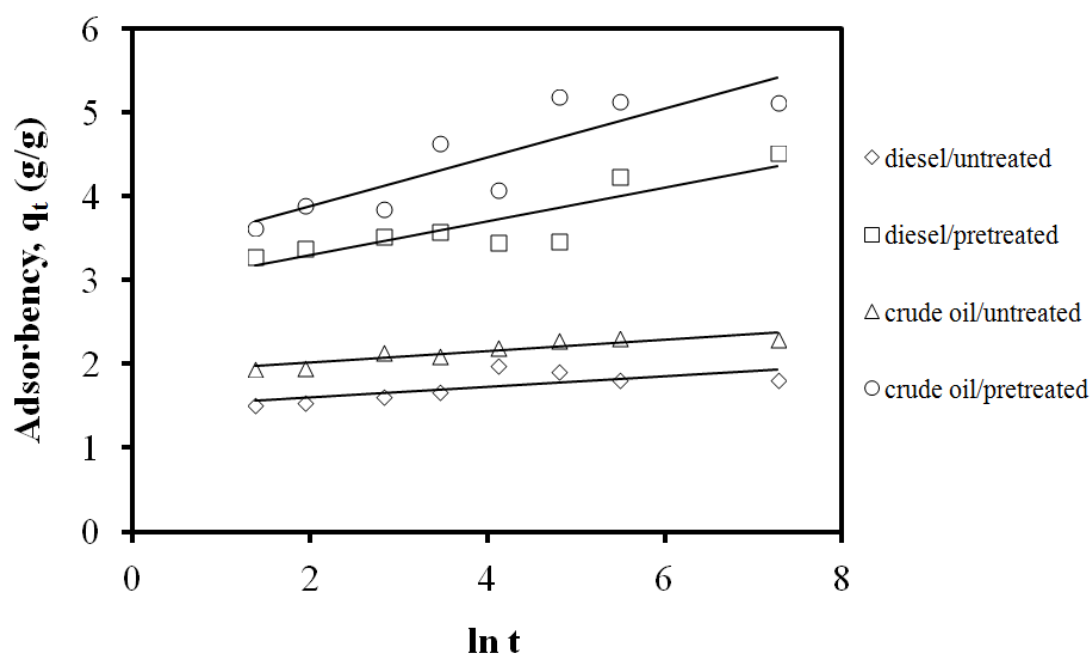
Σχήμα 7-4: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)
Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο



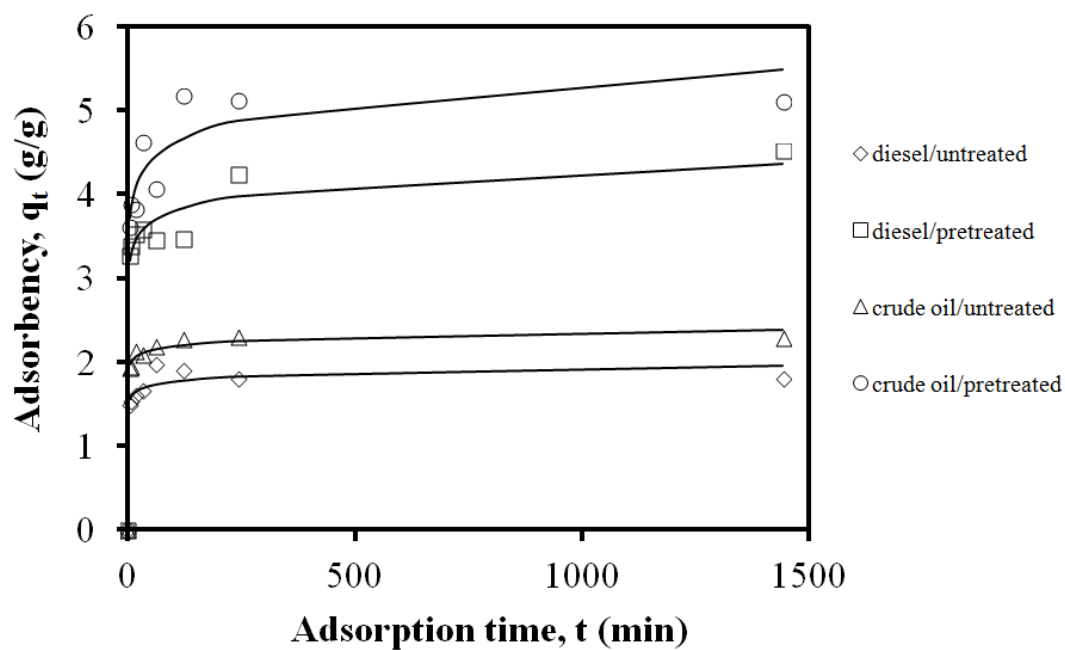
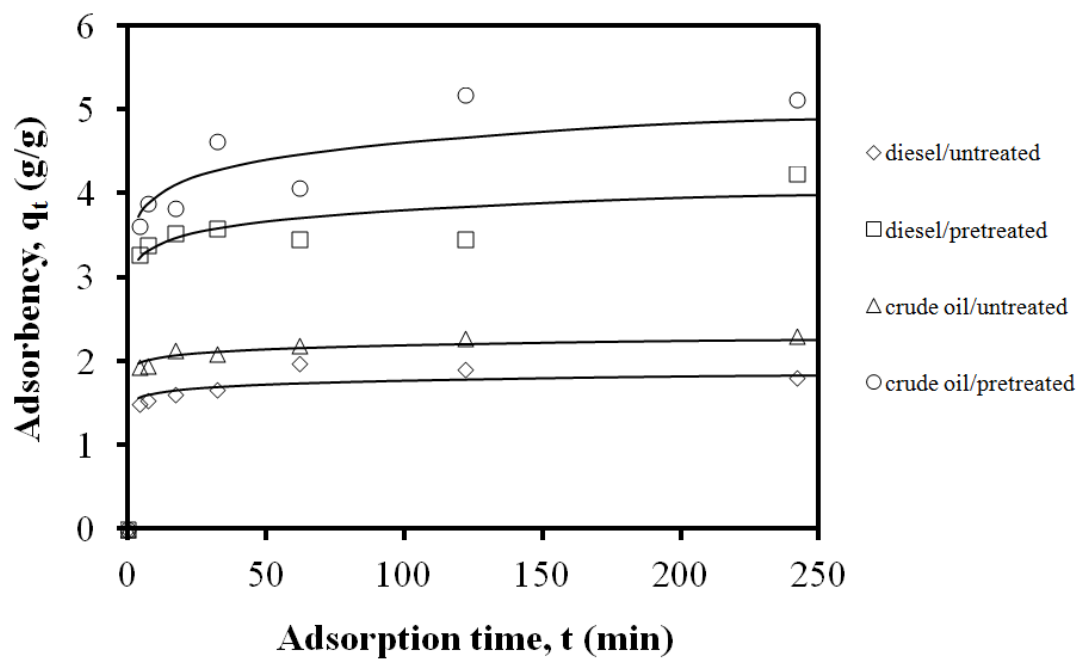
Σχήμα 7-5: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσεως του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)
Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Elovish

Πίνακας 7-11: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Elovich

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS
sum	0,1002	0,3339	0,0242	0,7519
n	8	8	8	8
p	2	2	2	2
SEE	0,1292	0,2359	0,0634	0,3540
A	1,4690	2,9008	1,8790	3,2904
β	0,0644	0,2003	0,0686	0,2923
α	8,6E+04	7,1E+06	9,5E+05	5,6E+10



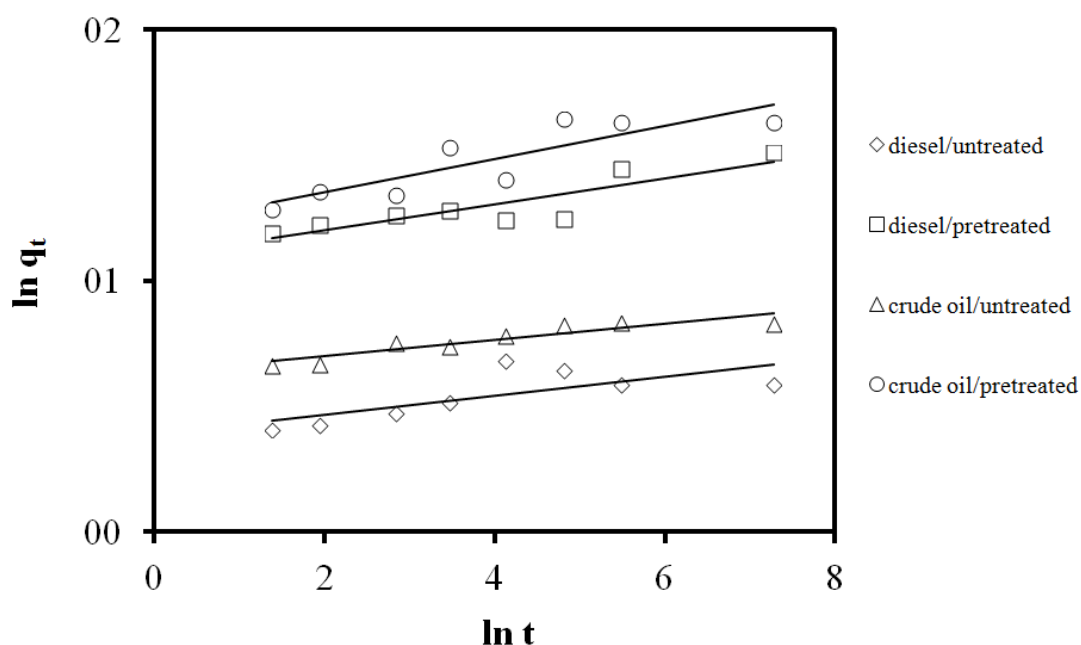
Σχήμα 7-6: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική μορφή (μοντέλο Elovich)



Σχήμα 7-7: Προσρόφηση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)
Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Fractional

Πίνακας 7-12: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Fractional

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS
sum	0,0320	0,0216	0,0056	0,0383
n	8	8	8	8
p	2	2	2	2
SEE	0,0731	0,0599	0,0306	0,0799
lna	0,3880	1,0958	0,6359	1,2203
b	0,0385	0,0517	0,0323	0,0663
a	2,22	4,89	2,63	4,77



Σχήμα 7-8: Προσρόφιση καθαρού πετρελαιοειδούς από άχυρο σιταριού σε λογαριθμική μορφή συναρτήσεως του χρόνου σε λογαριθμική μορφή (μοντέλο Fractional)

7.1.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Όσο αναφορά τα πειραματικά σημεία, παρατηρούμε ότι η τροποποίηση του άχυρου αυξάνει σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα. Συγκεκριμένα, για το diesel η επεξεργασία αυξάνει τη προσροφητικότητα (κατά μέσο όρο) από 1,79 g/g σε 3,80 g/g, ενώ για το crude η διαφορά που προκύπτει είναι από το 2,22 g/g στο 4,66 g/g. Αυτές οι τιμές είναι λίγο διαφορετικές από τις τιμές που βρήκαμε παραπάνω στους αντίστοιχους πίνακες, καθώς προκύπτουν από τα 6 πειραματικά σημεία που βρίσκονται στη περιοχή level off (σταθεροποίησης) της καμπύλης (από τα 17 λεπτά και πάνω) και όχι από τα 8 πειραματικά σημεία (δεν υπολογίσαμε τη προσροφητικότητα στους μικρούς χρόνους, 4 και 7 λεπτά, που ανεβαίνει απότομα η καμπύλη).

Μια άλλη παρατήρηση που εξάγεται από τα τελικά αποτελέσματα, είναι ότι το άχυρο σιταριού (είτε σε τροποποιημένη μορφή, είτε σε ακατέργαστη) προσροφά μεγαλύτερες ποσότητες crude σε σχέση με αυτές του diesel. Το συγκεκριμένο γεγονός είναι πολύ λογικό καθώς το αργό πετρέλαιο είναι ένα παχύρευστο υγρό.

Όσο αναφορά τα μοντέλα κινητικής, θα αξιολογηθούν με το κριτήριο του σφάλματος (όσο μικρότερο SEE, τόσο καλύτερη προσαρμογή παρουσιάζει το μοντέλο). Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο, το μοντέλο Fractional παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και ακολουθούν με σειρά το μοντέλο Elovich, το μοντέλο δευτέρας τάξης (πρώτα χωρίς σταθερό όρο και μετά με σταθερό όρο) και το μοντέλο πρώτης τάξης (πρώτα χωρίς σταθερό όρο και μετά με σταθερό όρο), ενώ τα μοντέλα Intraparticle Diffusion παρουσιάζουν πολύ κακή προσαρμογή στα πειραματικά σημεία γιατί εμφανίζουν μεγάλο σφάλμα (κυρίως αυτό χωρίς το σταθερό όρο).

Η προσροφητική ικανότητα (q) σαν παράμετρος δίνεται μόνο στα μοντέλα κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης (με ή χωρίς σταθερό όρο) και όχι στα υπόλοιπα. Από αυτά τα τέσσερα διαφορετικά μοντέλα την καλύτερη προσαρμογή παρουσιάζει το μοντέλο κινητικής δευτέρας τάξης χωρίς σταθερό όρο (A_3) και σε αυτό θα επιλέξουμε να γίνει η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας πριν και μετά την κατεργασία του άχυρου. Για το diesel, η προσροφητικότητα μεταβάλλεται από το 1,83 στο 3,89 g/g (113% αύξηση) και για το crude η αντίστοιχη μεταβολή είναι από το 2,25 στο 4,87 g/g (116% αύξηση).

Παρότι η προσαρμογή του μοντέλου Intraparticle Diffusion χωρίς σταθερό όρο είναι αρκετά κακή στα πειραματικά σημεία, μπορούμε να το χρησιμοποιήσουμε για να προσδιορίσουμε την μεταβολή στη ταχύτητα προσρόφησης (καθώς αποτελεί μια εύκολη λύση, αφού είναι το μοναδικό μοντέλο που η ταχύτητα είναι ανάλογη μόνο της σταθεράς ρυθμού k_p). Το συγκεκριμένο μοντέλο, μας δείχνει υπερδιπλασιασμό της ταχύτητας προσρόφησης μετά την επεξεργασία.

7.2 Κινητική προσρόφησης πετρελαιοκηλίδων

Πίνακας 7-13: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (diesel - ακατέργαστο άχυρο)

m σε gr													
Χρόνος (min)	m_1	ΗΘΜΟΣ Πριν: m_2	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m_3	ΗΘΜΟΣ Μετά: m_5	ΠΙΑΤΟ Πριν: m_6	ΠΙΑΤΟ Μετά: m_7	$m_4 = m_3 - m_2 - m_1$	$m_8 = m_4 - (m_5 - m_2) - (m_7 - m_6)$	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ m_{10}	$m_{11} = m_{10} * m_4 / m_8$	Diesel $m_{12} = m_4 - m_{11}$	Υδροφίλικ ότητα m_{11} / m_1	Λιποφίλικότητα Diesel m_{12} / m_1
4	4,01	140,20	153,50	140,94	174,17	176,17	9,29	6,55	0,0	0,00	9,29	0,00	2,32
7	4,01	140,37	154,47	140,86	174,38	178,75	10,09	5,23	0,0	0,00	10,09	0,00	2,52
17	4,01	140,41	155,12	141,11	174,51	177,31	10,70	7,21	0,0	0,00	10,70	0,00	2,67
32	4,01	140,39	155,22	141,63	174,42	177,62	10,82	6,38	0,0	0,00	10,82	0,00	2,70
62	4,01	140,37	155,25	141,25	174,45	177,79	10,87	6,65	0,0	0,00	10,87	0,00	2,71
122	4,01	140,38	155,81	141,01	174,39	179,03	11,44	6,10	0,0	0,00	11,44	0,00	2,85
242	4,01	140,37	156,76	141,08	174,34	177,63	12,38	8,38	0,0	0,00	12,38	0,00	3,09
1442	4,01	140,25	157,41	141,35	174,44	177,62	13,15	8,87	0,0	0,00	13,15	0,00	3,28

«Αντιμετώπιση θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή με τροποποιημένη λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα ως προσροφητικό μέσο»

Πίνακας 7-14: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (diesel - επεξεργασμένο άχυρο)

m σε gr													
Χρόνος (min)	m_1	ΗΘΜΟΣ Πριν: m_2	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m_3	ΗΘΜΟΣ Μετά: m_5	ΠΙΑΤΟ Πριν: m_6	ΠΙΑΤΟ Μετά: m_7	$m_4 = m_3 - m_2 - m_1$	$m_8 = m_4 - (m_5 - m_2) - (m_7 - m_6)$	ΥΔΑΤΙ ΚΗ ΦΑΣΗ m_{10}	$m_{11} = m_{10} * m_4 / m_8$	Diesel $m_{12} = m_4 - m_{11}$	Υδροφιλικότητα m_{11} / m_1	Λιποφιλικότητα Diesel m_{12} / m_1
4	4,01	140,21	167,10	141,11	173,97	181,31	22,88	14,64	0,0	0,00	22,88	0,00	5,71
7	4,01	140,28	171,39	141,87	174,30	181,62	27,10	18,19	0,0	0,00	27,10	0,00	6,76
17	4,01	140,39	170,97	141,45	174,51	182,13	27,45	18,32	0,0	0,00	27,45	0,00	6,69
32	4,01	140,41	172,81	141,54	174,49	182,25	28,39	19,64	0,0	0,00	28,39	0,00	7,09
62	4,01	140,33	172,63	140,97	174,46	183,14	28,61	19,15	0,0	0,00	28,61	0,00	7,04
122	4,01	140,31	172,61	142,11	174,16	181,61	28,29	19,04	0,0	0,00	28,29	0,00	7,05
242	4,01	140,36	174,09	142,21	174,55	183,34	29,72	19,08	0,0	0,00	29,72	0,00	7,41
1442	4,01	140,26	173,51	141,28	173,95	183,36	29,24	18,81	0,0	0,00	29,24	0,00	7,29

Πίνακας 7-15: Προσοροφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα diesel (ακατέργαστο άχυρο)

t (min)	Υδροφιλικότητα	Λιποφιλικότητα Diesel	Προσοροφητικότητα (g/g) (άθροισμα των δύο)
4	0,00	2,32	2,32
7	0,00	2,52	2,52
17	0,00	2,67	2,67
32	0,00	2,70	2,70
62	0,00	2,71	2,71
122	0,00	2,85	2,85
242	0,00	3,09	3,09
1442	0,00	3,28	3,28
Μέσος όρος πειραματικών σημείων		2,77	
Τυπική απόκλιση		0,31	
Συντελεστής μεταβλητότητας		11%	

Όπως γίνεται φανερό, με μια απλή σύγκριση των δύο πινάκων, η προσροφητική ικανότητα του άχυρου σε ντίζελ εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη μορφή που βρίσκεται αυτό. Στη περίπτωση που το άχυρο είναι σε ακατέργαστη μορφή, η ικανότητα ρόφησης είναι μικρή. Στη περίπτωση όμως που το άχυρο υποστεί την κατεργασία της όξινης υδρόλυσης, η προσροφητική του ικανότητα υπερδιπλασιάζεται (κατά μέσο όρο αυξάνεται από το 2,77 g/g στο 6,88 g/g).

Πίνακας 7-16: Προσοροφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα diesel (επεξεργασμένο άχυρο)

t (min)	Υδροφιλικότητα	Λιποφιλικότητα Diesel	Προσοροφητικότητα (g/g) (άθροισμα των δύο)
4	0,00	5,71	5,71
7	0,00	6,76	6,76
17	0,00	6,69	6,69
32	0,00	7,09	7,09
62	0,00	7,04	7,04
122	0,00	7,05	7,05
242	0,00	7,41	7,41
1442	0,00	7,29	7,29
Μέσος όρος πειραματικών σημείων		6,88	
Τυπική απόκλιση		0,53	
Συντελεστής μεταβλητότητας		8%	

Πίνακας 7-17: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (crude oil - ακατέργαστο άχυρο)

m σε gr													
Χρόνος (min)	m_1	ΗΘΜΟΣ Πριν: m_2	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m_3	ΗΘΜΟΣ Μετά: m_5	ΠΙΑΤΟ Πριν: m_6	ΠΙΑΤΟ Μετά: m_7	$m_4 = m_3 - m_2 - m_1$	$m_8 = m_4 - (m_5 - m_2) - (m_7 - m_6)$	ΥΔΑΤΙ ΚΗ ΦΑΣΗ m_{10}	$m_{11} = m_{10} * m_4 / m_8$	Crude $m_{12} = m_4 - m_{11}$	Υδροφιλικότητα m_{11} / m_1	Λιποφιλικότητα Crude m_{12} / m_1
4	4,01	140,76	154,27	142,10	158,99	161,03	9,50	6,12	0,0	0,00	9,50	0,00	2,37
7	4,01	141,08	156,12	142,64	159,51	162,11	11,03	6,87	0,0	0,00	11,03	0,00	2,75
17	4,01	140,87	157,13	142,99	159,20	162,59	12,25	6,74	0,0	0,00	12,25	0,00	3,05
32	4,01	140,98	157,53	142,63	159,19	162,31	12,59	7,87	0,0	0,00	12,59	0,00	3,14
62	4,01	140,99	157,07	142,61	159,13	161,89	12,05	7,65	0,0	0,00	12,05	0,00	3,01
122	4,01	140,89	157,75	142,39	159,15	162,11	12,79	8,31	0,0	0,00	12,79	0,00	3,19
242	4,01	140,95	160,48	142,55	159,30	162,99	15,52	10,23	0,0	0,00	15,52	0,00	3,87
1442	4,01	140,95	160,75	142,81	159,06	163,07	15,79	9,92	0,0	0,00	15,79	0,00	3,94

Πίνακας 7-18: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (crude - επεξεργασμένο άχυρο)

m σε gr													
Χρόνος (min)	m_1	ΗΘΜΟΣ Πριν: m_2	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m_3	ΗΘΜΟΣ Μετά: m_5	ΠΙΑΤΟ Πριν: m_6	ΠΙΑΤΟ Μετά: m_7	$m_4 = m_3 - m_2 - m_1$	$m_8 = m_4 - (m_5 - m_2) - (m_7 - m_6)$	ΥΔΑΤΙ ΚΗ ΦΑΣΗ m_{10}	$m_{11} = m_{10} * m_4 / m_8$	Crude $m_{12} = m_4 - m_{11}$	Υδροφιλικότητα m_{11} / m_1	Λιποφιλικότητα Crude m_{12} / m_1
4	4,01	140,86	169,11	142,88	159,12	165,58	24,24	15,76	0,0	0,00	24,24	0,00	6,04
7	4,01	141,01	174,27	143,01	159,22	164,45	29,21	22,14	0,0	0,00	29,21	0,00	7,28
17	4,01	140,95	174,88	143,12	159,10	169,00	29,92	17,85	0,0	0,00	29,92	0,00	7,46
32	4,01	140,91	175,13	144,11	159,16	167,53	30,11	18,98	0,0	0,00	30,11	0,00	7,57
62	4,01	140,93	175,25	142,84	159,18	165,31	30,45	22,56	0,0	0,00	30,45	0,00	7,62
122	4,01	141,11	177,71	143,36	159,31	168,20	32,59	21,45	0,0	0,00	32,59	0,00	8,13
242	4,01	141,02	178,15	143,09	159,24	171,68	33,12	18,61	0,0	0,00	33,12	0,00	8,26
1442	4,01	140,86	176,53	143,29	159,08	169,05	31,66	19,26	0,0	0,00	31,66	0,00	7,90

«Αντιμετώπιση θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή με τροποποιημένη λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα ως προσροφητικό μέσο»

Πίνακας 7-19: Προσοροφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα crude (ακατέργαστο άχυρο)

t (min)	Υδροφιλικότητα	Λιποφιλικότητα Crude	Προσοροφητικότητα (g/g) (άθροισμα των δύο)
4	0,00	2,37	2,37
7	0,00	2,75	2,75
17	0,00	3,05	3,05
32	0,00	3,14	3,14
62	0,00	3,01	3,01
122	0,00	3,19	3,19
242	0,00	3,87	3,87
1442	0,00	3,94	3,94
Μέσος όρος πειραματικών σημείων		3,17	
Τυπική απόκλιση		0,53	
Συντελεστής μεταβλητότητας		17%	

Η ικανότητα ρόφησης του ακατέργαστου άχυρου σιταριού σε αργό πετρέλαιο είναι αρκετά χαμηλή. Αντίθετα, αυτή η ικανότητα αυξάνεται σημαντικά στη περίπτωση που το άχυρο επεξεργαστεί πριν τη χρησιμοποίησή του ως προσροφητικό μέσο. Κατά μέσο όρο, η προσρόφηση αυξάνεται από το 3,17 g/g στο 7,53 g/g.

Πίνακας 7-20: Προσοροφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα crude (επεξεργασμένο άχυρο)

t (min)	Υδροφιλικότητα	Λιποφιλικότητα Crude	Προσοροφητικότητα (g/g) (άθροισμα των δύο)
4	0,00	6,04	6,04
7	0,00	7,28	7,28
17	0,00	7,46	7,46
32	0,00	7,57	7,57
62	0,00	7,62	7,62
122	0,00	8,13	8,13
242	0,00	8,26	8,26
1442	0,00	7,90	7,90
Μέσος όρος πειραματικών σημείων		7,53	
Τυπική απόκλιση		0,69	
Συντελεστής μεταβλητότητας		9%	

Πίνακας 7-21: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (dodecane - ακατέργαστο άχυρο)

m σε gr													
Χρόνος (min)	m_1	ΗΘΜΟΣ Πριν: m_2	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m_3	ΗΘΜΟΣ Μετά: m_5	ΠΙΑΤΟ Πριν: m_6	ΠΙΑΤΟ Μετά: m_7	$m_4 = m_3 - m_2 - m_1$	$m_8 = m_4 - (m_5 - m_2) - (m_7 - m_6)$	ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ m_{10}	$m_{11} = m_{10} * m_4 / m_8$	$m_{12} = m_4 - m_{11}$	Υδροφιλικότητα m_{11} / m_1	Λιποφιλικότητα Dodecane m_{12} / m_1
4	4,01	72,55	85,63	74,29	134,15	135,96	9,07	5,52	0,0	0,00	9,07	0,00	2,26
7	4,01	74,76	88,40	77,10	134,13	135,97	9,63	5,45	0,0	0,00	9,63	0,00	2,40
17	4,01	74,10	89,01	77,43	134,16	135,61	10,90	6,12	0,0	0,00	10,90	0,00	2,72
32	4,01	74,03	88,91	75,95	134,22	136,07	10,87	7,10	0,0	0,00	10,87	0,00	2,71
62	4,01	74,21	89,15	76,43	134,17	136,31	10,93	6,57	0,0	0,00	10,93	0,00	2,73
122	4,01	74,43	89,41	76,86	134,12	135,92	10,97	6,74	0,0	0,00	10,97	0,00	2,74
242	4,01	74,38	90,45	76,67	134,19	136,41	12,06	7,55	0,0	0,00	12,06	0,00	3,01
1442	4,01	72,64	88,93	75,16	134,13	135,46	12,28	8,43	0,0	0,00	12,28	0,00	3,06

«Αντιμέτωπιση θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή με τροποποιημένη λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα ως προσροφητικό μέσο»

Πίνακας 7-22: Μετρήσεις σε πετρελαιοκηλίδα (dodecane - επεξεργασμένο άχυρο)

m σε gr		ΗΘΜΟΣ	ΗΘΜΟΣ	ΗΘΜΟΣ	ΠΙΑΤΟ	ΠΙΑΤΟ	$m_4 =$	$m_8 = m_4 -$	ΥΔΑΤΙ	$m_{11} =$	$m_{12} =$	Υδροφ	Λιποφιλι
Χρόνος	m_1	Πριν:	+ ΥΓΡΟ	Μετά:	Πριν:	Μετά:	$m_3 -$	$(m_5 - m_2) -$	ΚΗ	$m_{10} * m_4 /$	$m_4 -$	λικότ	κότητα
(min)		m_2	ΑΧΥΡΟ:	m_5	m_6	m_7	$m_2 -$	$(m_7 - m_6)$	ΦΑΣΗ	m_8	m_{11}	ητα	Dodecane
			m_3				m_1		m_{10}			$m_{11} /$	m_{12} / m_1
4	4,01	72,57	96,78	75,64	134,17	138,98	20,20	12,32	0,0	0,00	20,20	0,00	5,04
7	4,01	74,34	99,62	79,73	134,15	136,57	21,27	13,46	0,0	0,00	21,27	0,00	5,30
17	4,01	74,46	100,15	77,34	134,15	139,51	21,68	13,44	0,0	0,00	21,68	0,00	5,41
32	4,01	74,03	99,87	76,71	134,16	138,45	21,83	14,84	0,0	0,00	21,83	0,00	5,44
62	4,01	74,42	101,09	77,58	134,14	140,02	22,66	13,62	0,0	0,00	22,66	0,00	5,65
122	4,01	74,76	100,95	77,21	134,12	136,70	22,18	17,15	0,0	0,00	22,18	0,00	5,53
242	4,01	74,71	101,46	77,05	134,18	137,61	22,74	16,97	0,0	0,00	22,74	0,00	5,67
1442	4,01	74,64	102,39	77,19	134,17	138,80	23,74	16,56	0,0	0,00	23,74	0,00	5,92

Πίνακας 7-23: Προσοροφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα dodecane (ακατέργαστο άχυρο)

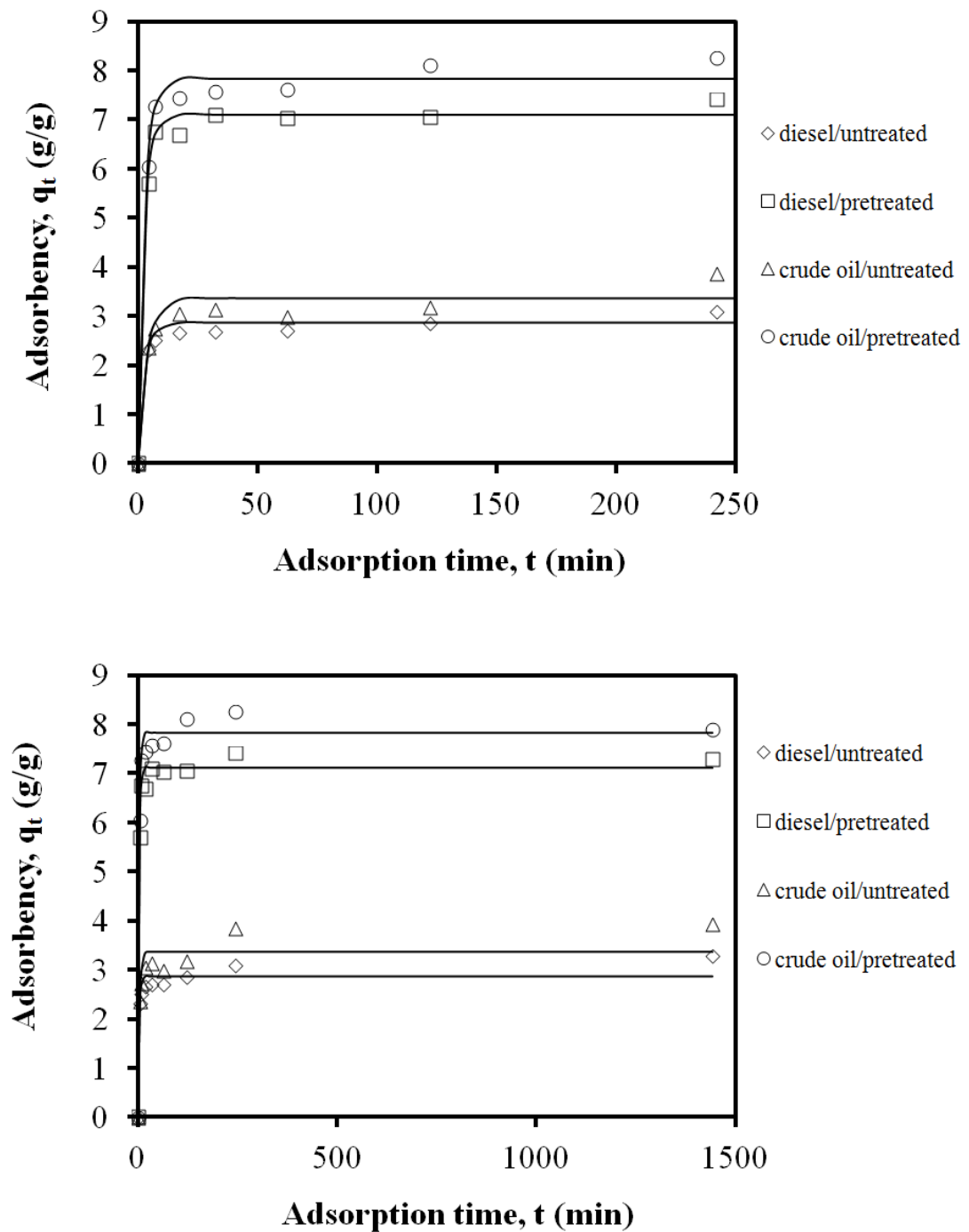
t (min)	Υδροφιλικότητα	Λιποφιλικότητα Dodecane	Προσοροφητικότητα (g/g) (άθροισμα των δύο)
4	0,00	2,26	2,26
7	0,00	2,40	2,40
17	0,00	2,72	2,72
32	0,00	2,71	2,71
62	0,00	2,73	2,73
122	0,00	2,74	2,74
242	0,00	3,01	3,01
1442	0,00	3,06	3,06
Μέσος όρος πειραματικών σημείων		2,70	
Τυπική απόκλιση		0,27	
Συντελεστής μεταβλητότητας		10%	

Αντίστοιχα με τις προηγούμενες περιπτώσεις, η ικανότητα ρόφησης του ακατέργαστου άχυρου σιταριού σε δωδεκάνιο είναι χαμηλή. Ένας σχετικά εύκολος τρόπος για να αυξηθεί η προσροφητική ικανότητα του άχυρου είναι να τροποποιηθεί (όξινη υδρόλυση). Η σύγκριση των δύο πινάκων μας δείχνει υπερδιπλασιασμό της προσρόφησης μετά την κατεργασία και συγκεκριμένα η τιμή της (κατά μέσο όρο) από το 2,70 g/g φτάνει στο 5,50 g/g.

Πίνακας 7-24: Προσοροφητικότητα σε πετρελαιοκηλίδα dodecane (επεξεργασμένο άχυρο)

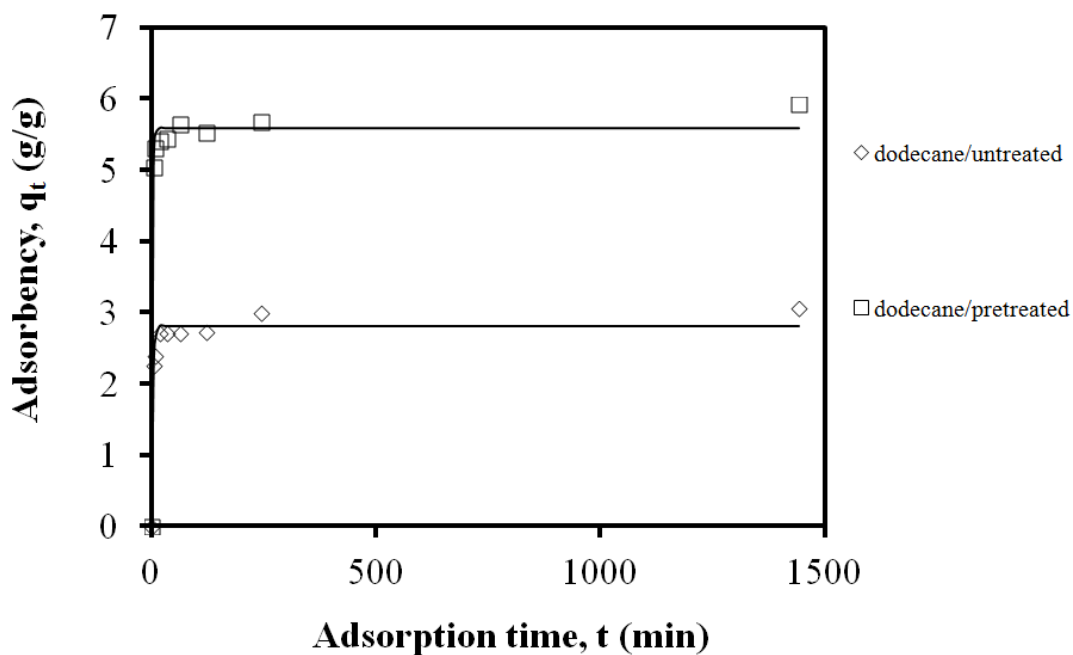
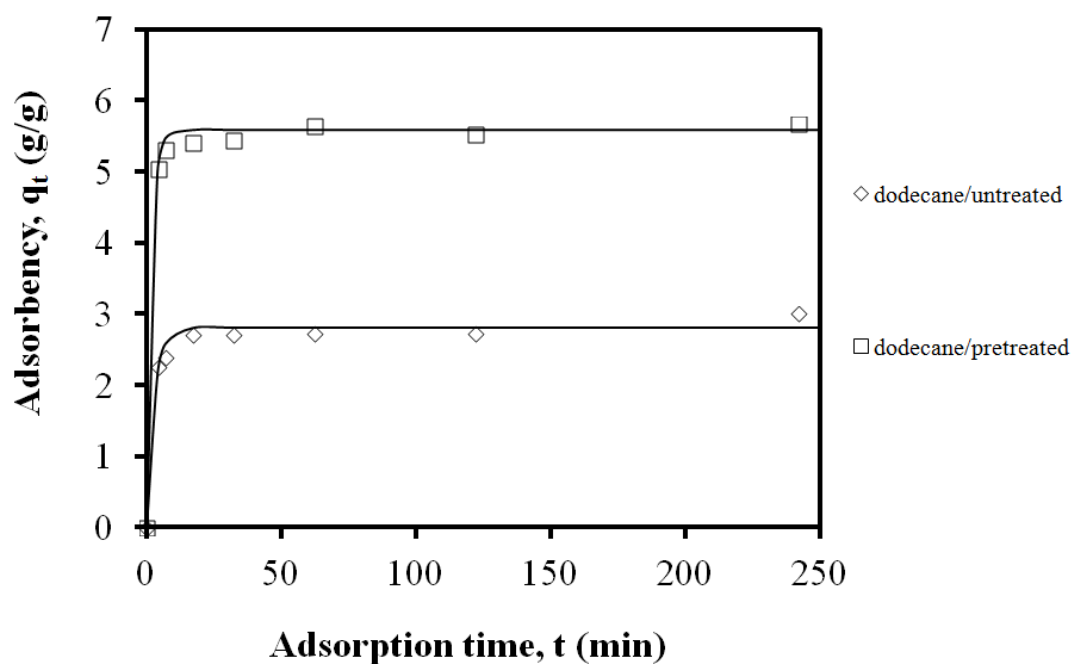
t (min)	Υδροφιλικότητα	Λιποφιλικότητα Dodecane	Προσοροφητικότητα (g/g) (άθροισμα των δύο)
4	0,00	5,04	5,04
7	0,00	5,30	5,30
17	0,00	5,41	5,41
32	0,00	5,44	5,44
62	0,00	5,65	5,65
122	0,00	5,53	5,53
242	0,00	5,67	5,67
1442	0,00	5,92	5,92
Μέσος όρος πειραματικών σημείων		5,50	
Τυπική απόκλιση		0,27	
Συντελεστής μεταβλητότητας		5%	

7.2.1 Μοντέλα κινητικής προσρόφησης



Σχήμα 7-9: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης



Σχήμα 7-10: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσεως του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης

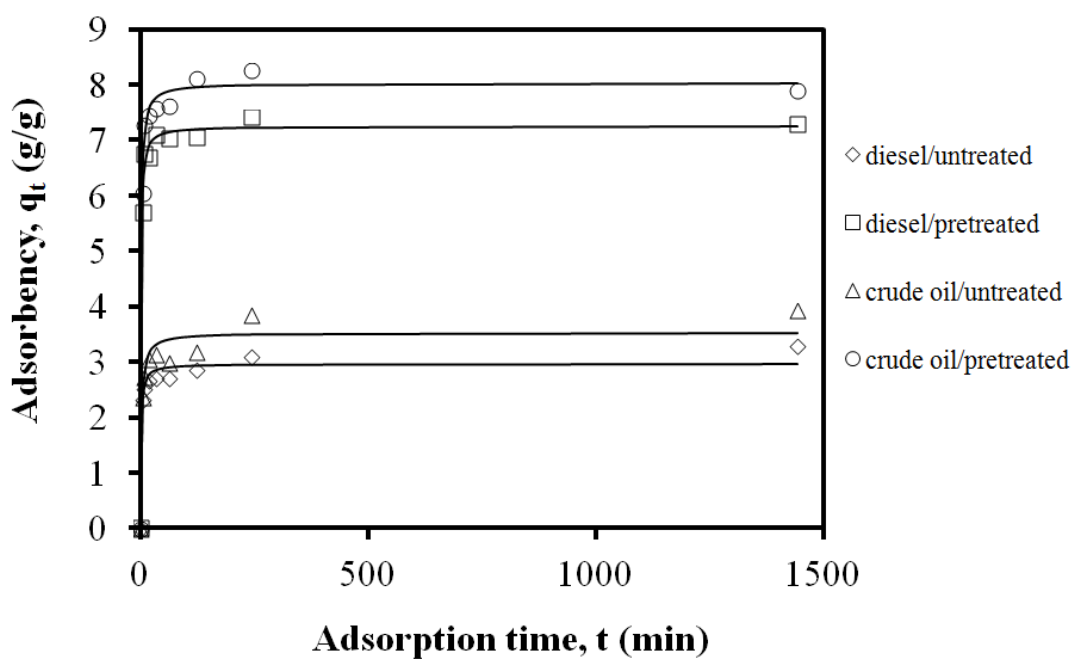
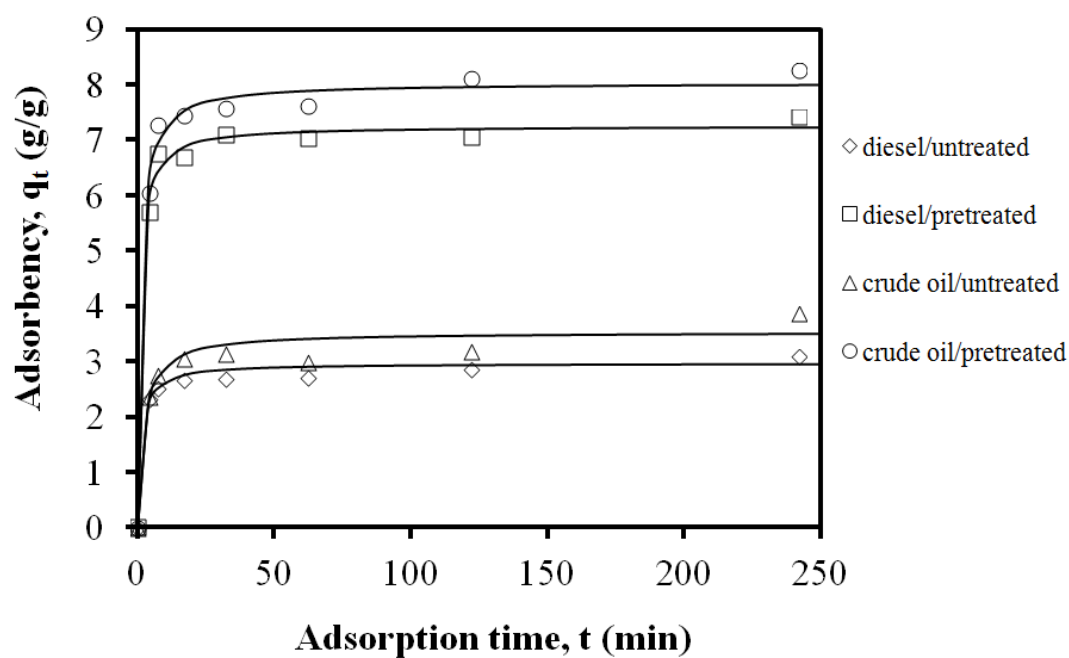
Πίνακας 7-25: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης (A₁)

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS	Dodecane / UWS	Dodecane / AWS
sum	0,3375	0,3065	0,9006	0,5144	0,1795	0,2096
n	9	9	9	9	9	9
p	2	2	2	2	2	2
SEE	0,2196	0,2093	0,3587	0,2711	0,1601	0,1730
k	0,3731	0,4102	0,2732	0,3709	0,3602	0,5564
q	2,87	7,10	3,37	7,83	2,81	5,58

Πίνακας 7-26: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης με σταθερό όρο (A₂)

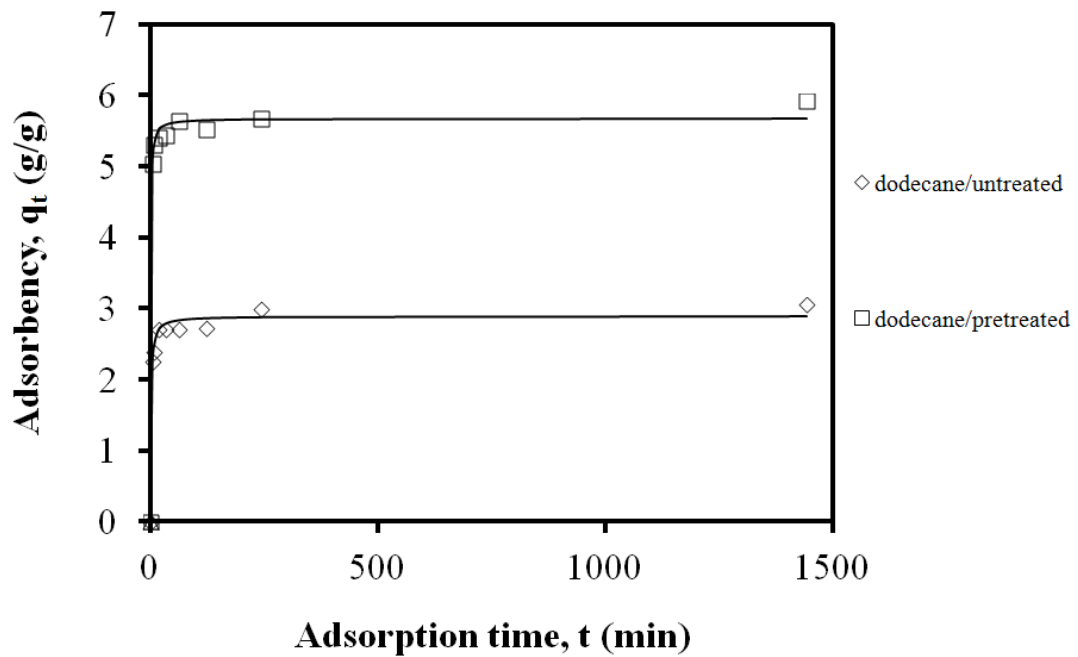
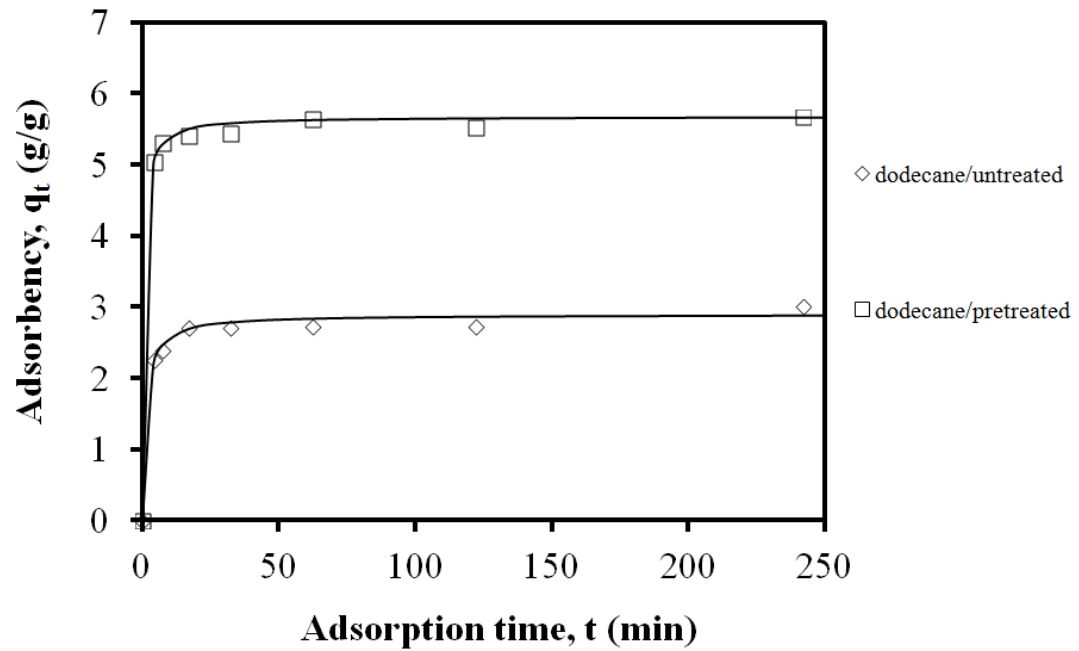
Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS	Dodecane / UWS	Dodecane / AWS
sum	0,3374	0,3065	0,9001	0,5144	0,1793	1,9128
n	9	9	9	9	9	9
p	3	3	3	3	3	3
SEE	0,2371	0,2260	0,3873	0,2928	0,1729	0,5646
c	0,0092	-0,0012	0,0227	0,0000	0,0119	-0,0724
k	0,3723	0,4102	0,2716	0,3709	0,3591	0,3000
q	2,87	7,10	3,37	7,83	2,81	5,51

Ο σταθερός όρος στο δεύτερο μοντέλο είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Συνεπώς, οι διαφορές των δύο μοντέλων είναι μικρές και μάλιστα το πρώτο έχει καλύτερη εφαρμογή στα πειραματικά σημεία (μικρότερο σφάλμα).



Σχήμα 7-11: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής δευτέρας τάξης



Σχήμα 7-12: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσεως του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)
Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής δευτέρας τάξης

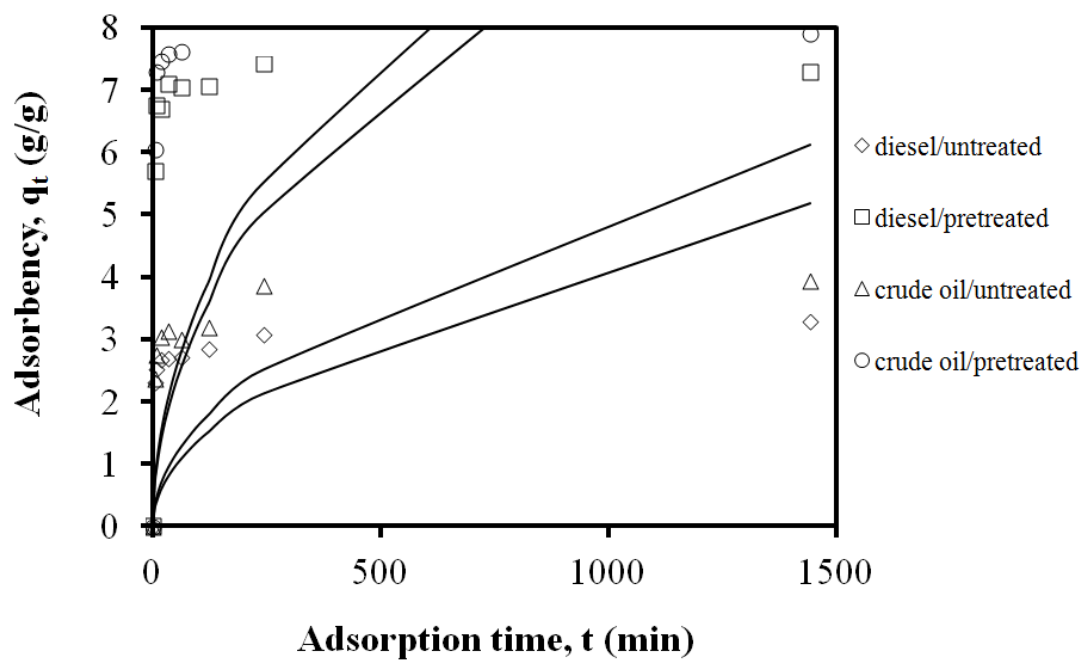
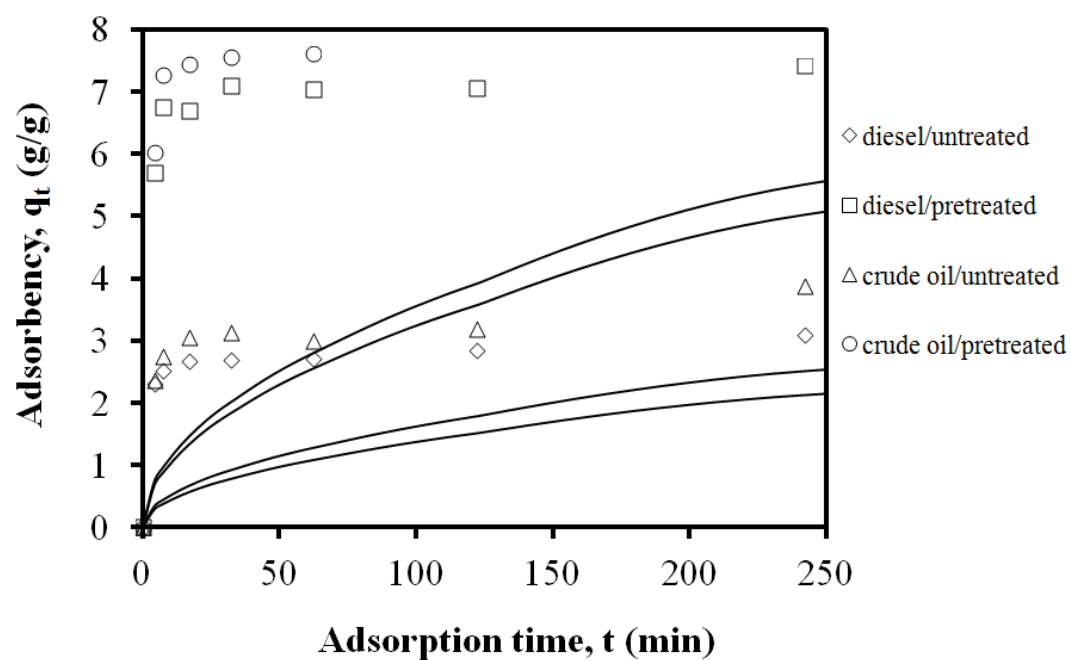
Πίνακας 7-27: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης (A₃)

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS	Dodecane / UWS	Dodecane / AWS
sum	0,2002	0,2635	0,5917	0,4090	0,0868	0,1061
n	9	9	9	9	9	9
p	2	2	2	2	2	2
SEE	0,1691	0,1940	0,2907	0,2417	0,1114	0,1231
k ₂	0,2588	0,1472	0,1290	0,1091	0,2734	0,3320
q	2,97	7,26	3,53	8,03	2,90	5,67

Πίνακας 7-28: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης με σταθερό όρο (A₄)

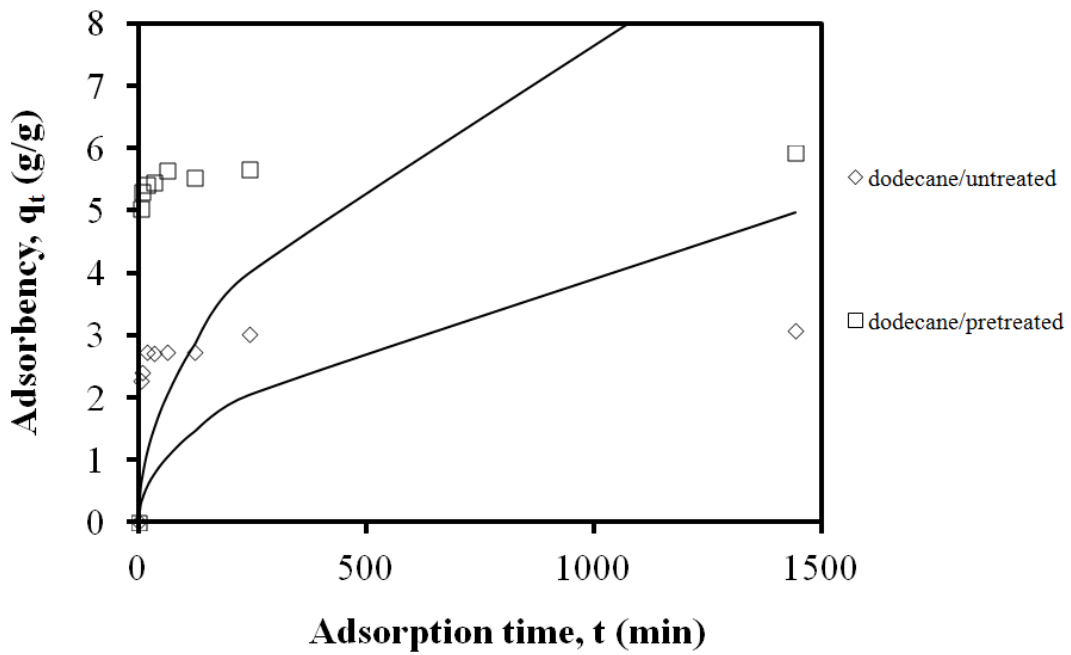
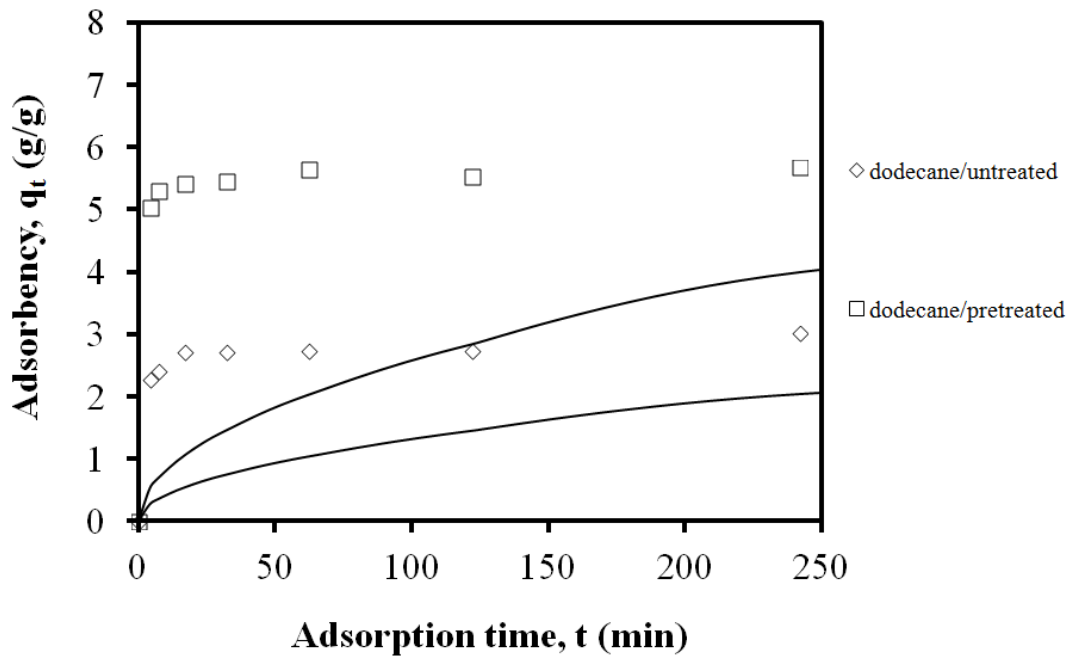
Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS	Dodecane / UWS	Dodecane / AWS
sum	0,2002	0,2635	0,5915	0,4090	0,0868	0,1061
n	9	9	9	9	9	9
p	3	3	3	3	3	3
SEE	0,1827	0,2096	0,3140	0,2611	0,1203	0,1330
c	0,0041	-0,0018	0,0126	-0,0029	0,0022	0,0004
k ₂	0,2586	0,1472	0,1288	0,1091	0,2734	0,3320
q	2,97	7,26	3,53	8,03	2,90	5,67

Ο σταθερός όρος στο μοντέλο A₄ είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Όπως μας δείχνει το σφάλμα, το μοντέλο A₃ έχει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και αυτός είναι ο λόγος που δίνεται και το διάγραμμα στο συγκεκριμένο μοντέλο.



Σχήμα 7-13: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion



Σχήμα 7-14: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)
Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion

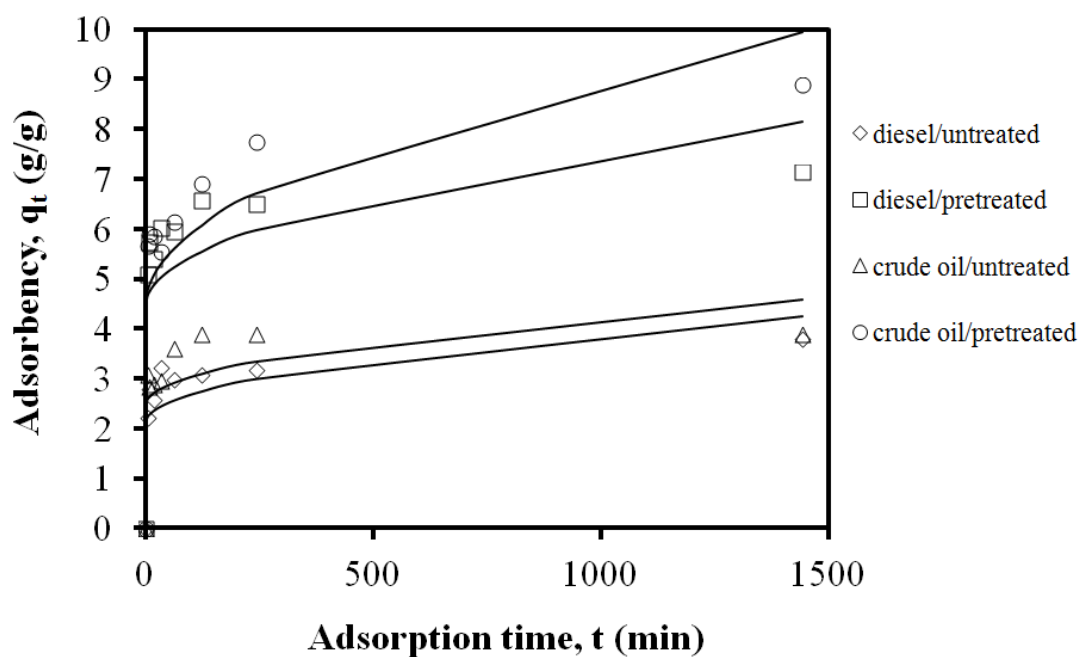
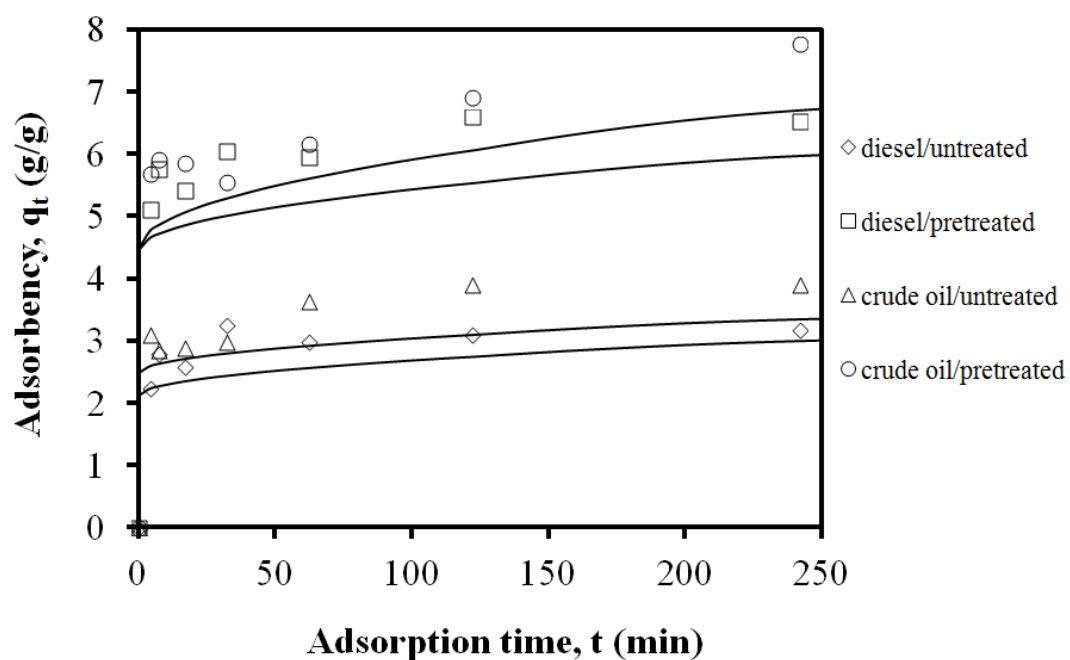
Πίνακας 7-29: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS	Dodecane / UWS	Dodecane / AWS
sum	26,0011	179,6548	31,9032	215,2901	25,9733	114,6041
n	9	9	9	9	9	9
p	1	1	1	1	1	1
SEE	1,8028	4,7389	1,9970	5,1876	1,8018	3,7849
k_p	0,1364	0,3229	0,1613	0,3543	0,1308	0,2572

Στα σχήματα 7-15 και 7-16 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο για diesel - crude και dodecane, αντίστοιχα. Οι παράμετροι του συγκεκριμένου μοντέλου παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

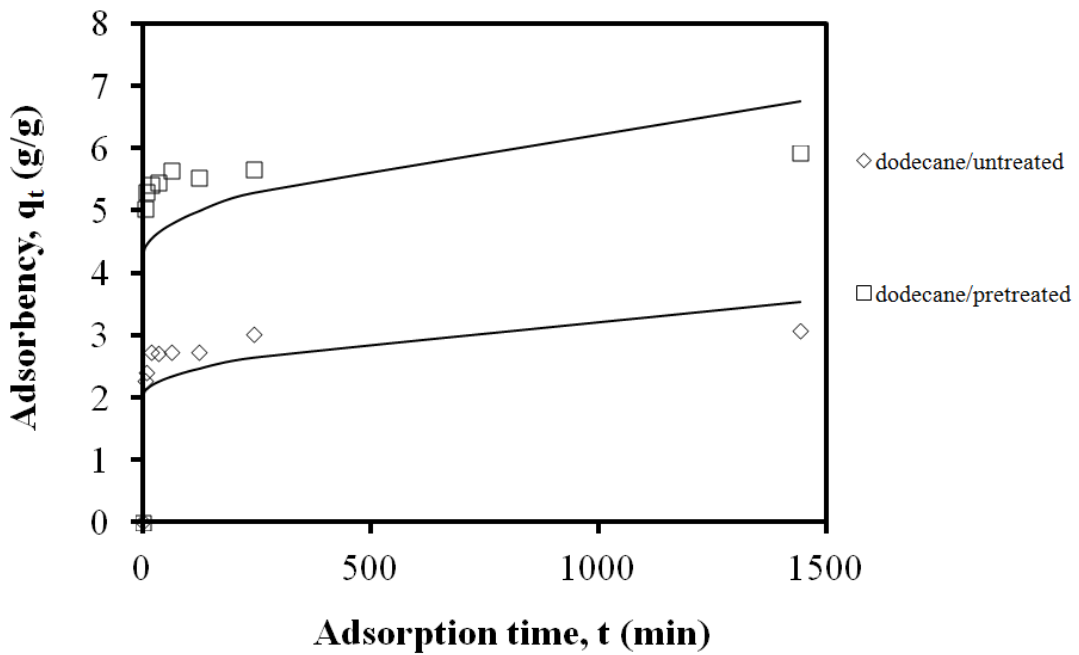
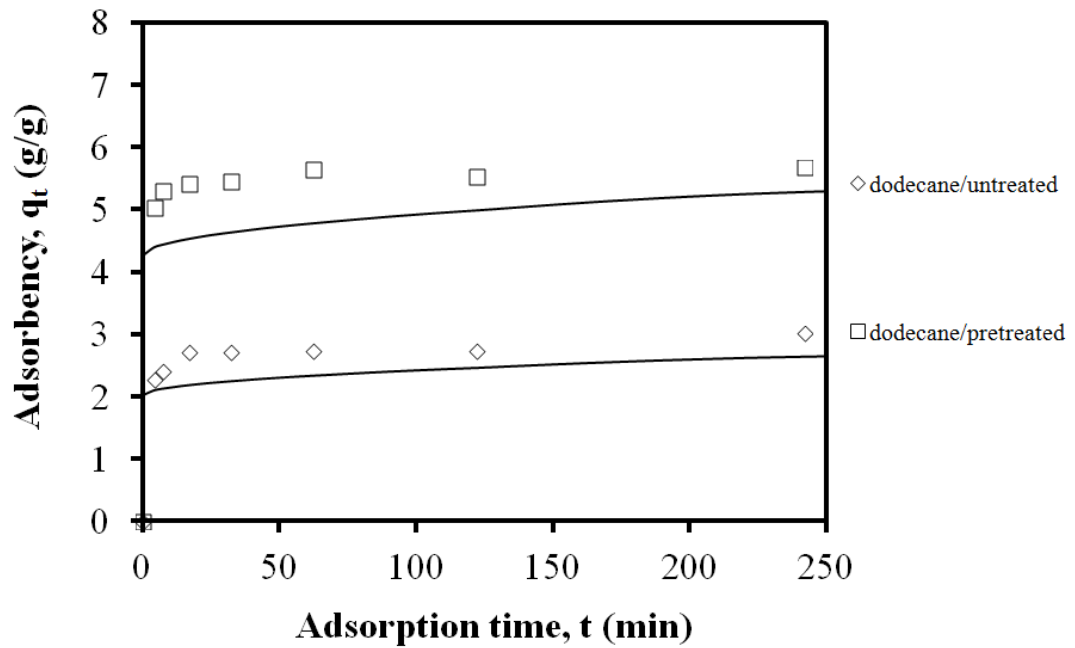
Πίνακας 7-30: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS	Dodecane / UWS	Dodecane / AWS
sum	6,0400	25,5046	8,4300	25,9152	5,2708	22,6566
n	9	9	9	9	9	9
p	2	2	2	2	2	2
SEE	0,9289	1,9088	1,0974	1,9241	0,8677	1,7991
c	2,1161	4,4522	2,4733	4,4696	2,0177	4,2521
k_p	0,0563	0,0974	0,0557	0,1440	0,0399	0,0656



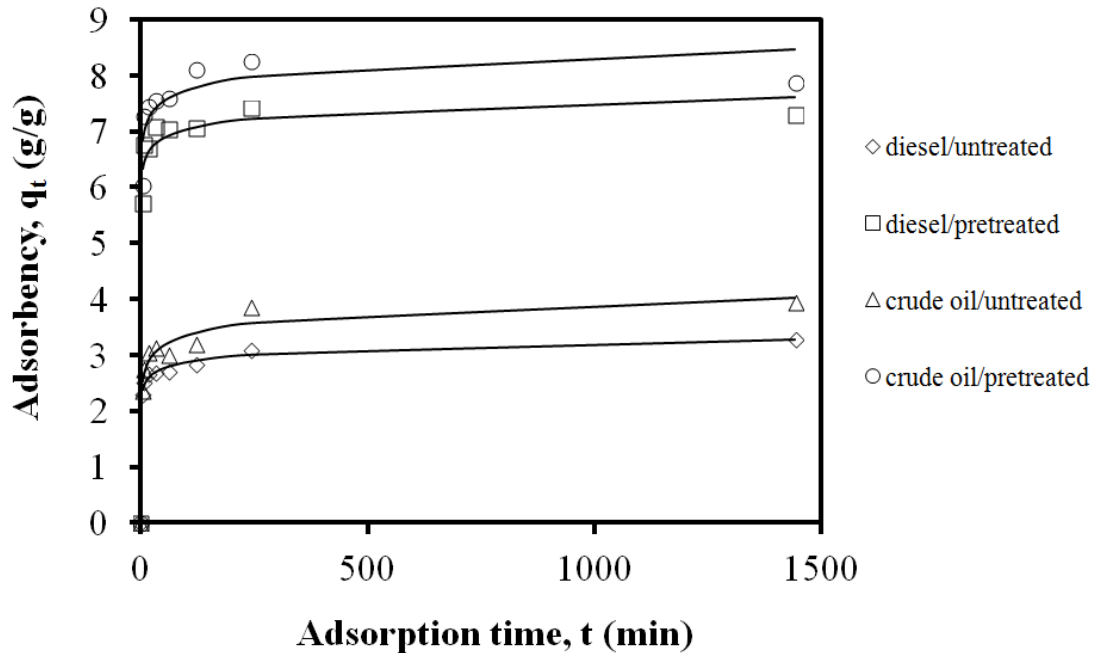
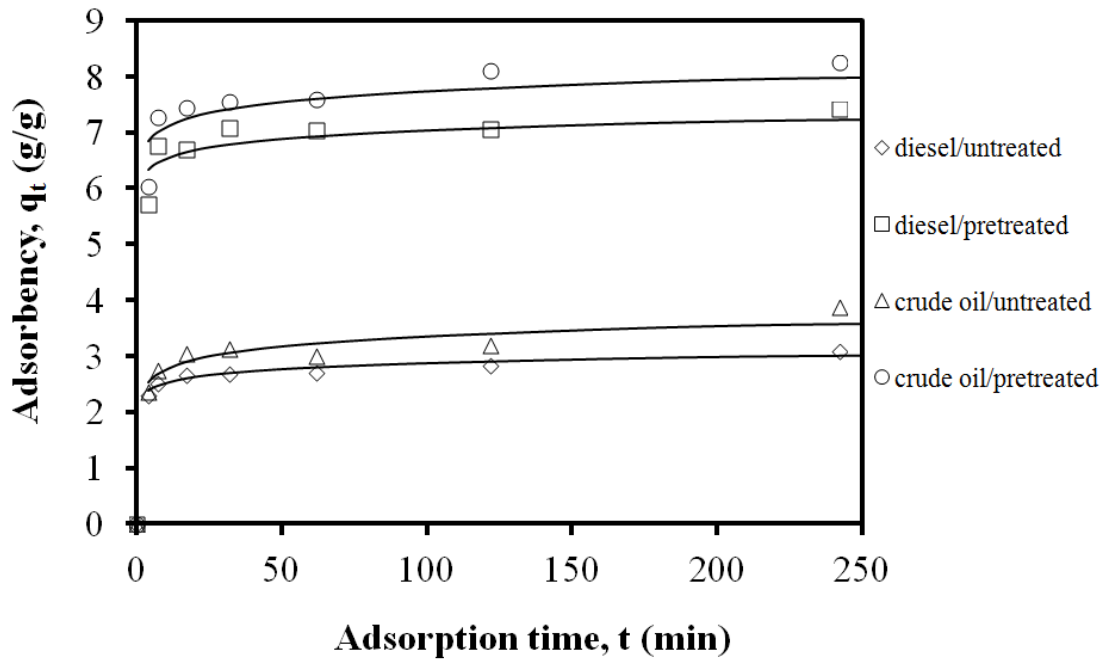
Σχήμα 7-15: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο



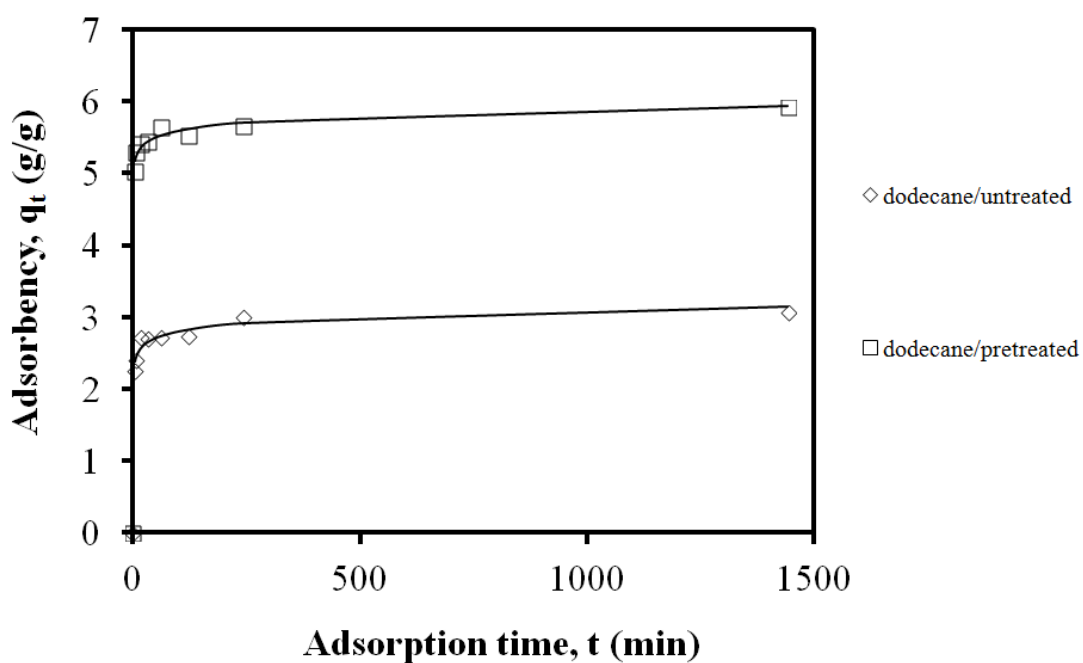
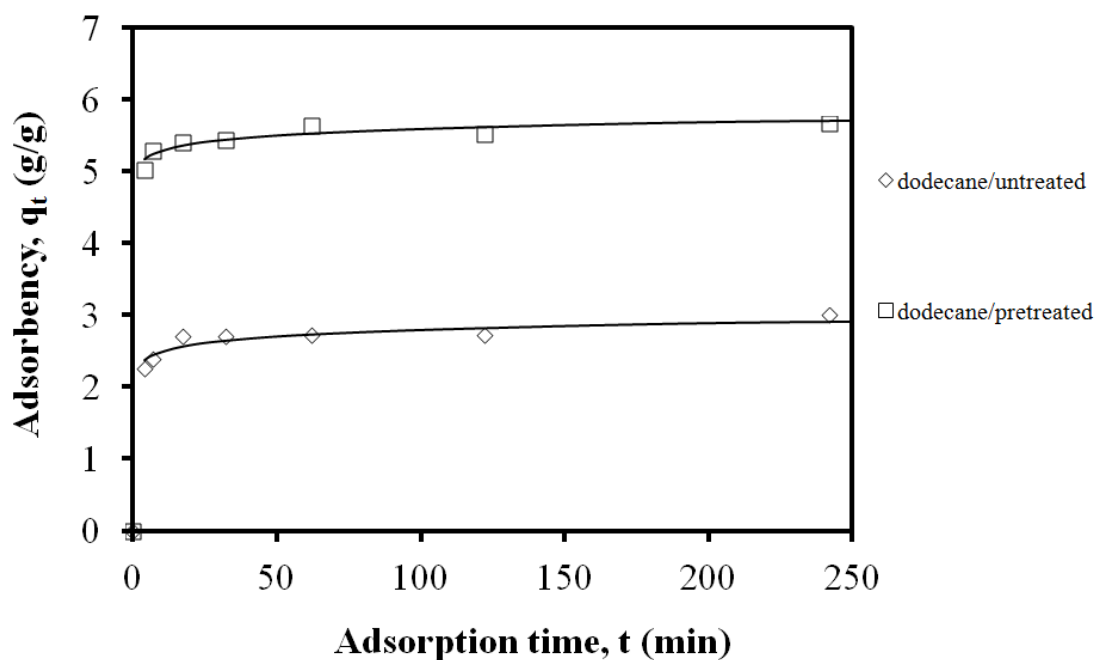
Σχήμα 7-16: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Intraparticle Diffusion με σταθερό όρο



Σχήμα 7-17: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσεως του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Elovich



Σχήμα 7-18: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Elovich

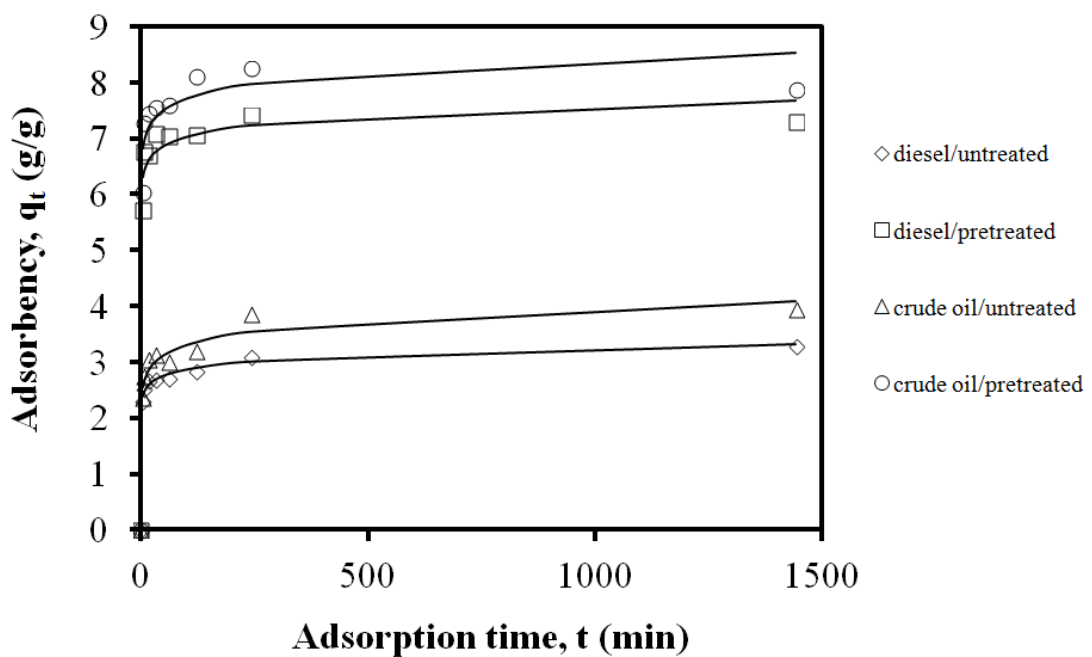
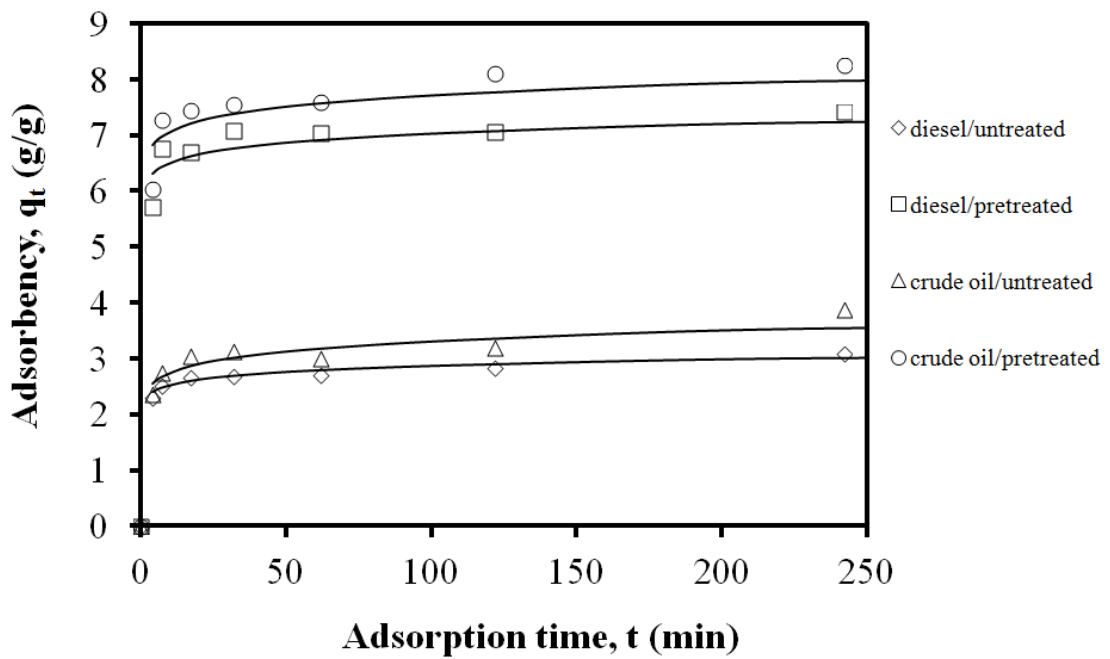
Πίνακας 7-31: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Elovich

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS	Dodecane / UWS	Dodecane / AWS
sum	0,0278	0,7300	0,2512	1,3157	0,0662	0,0473
n	8	8	8	8	8	8
p	2	2	2	2	2	2
SEE	0,0681	0,3488	0,2046	0,4683	0,1051	0,0888
A	2,1604	6,0248	2,1722	6,4553	2,1941	4,9850
β	0,1547	0,2184	0,2536	0,2752	0,1299	0,1304
α	8,58E+04	7,06E+06	9,46E+05	5,59E+10	8,58E+04	7,06E+06

Στα σχήματα 7-19 και 7-20 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες του μοντέλου κινητικής Fractional για diesel - crude και dodecane, αντίστοιχα. Οι παράμετροι του συγκεκριμένου μοντέλου παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

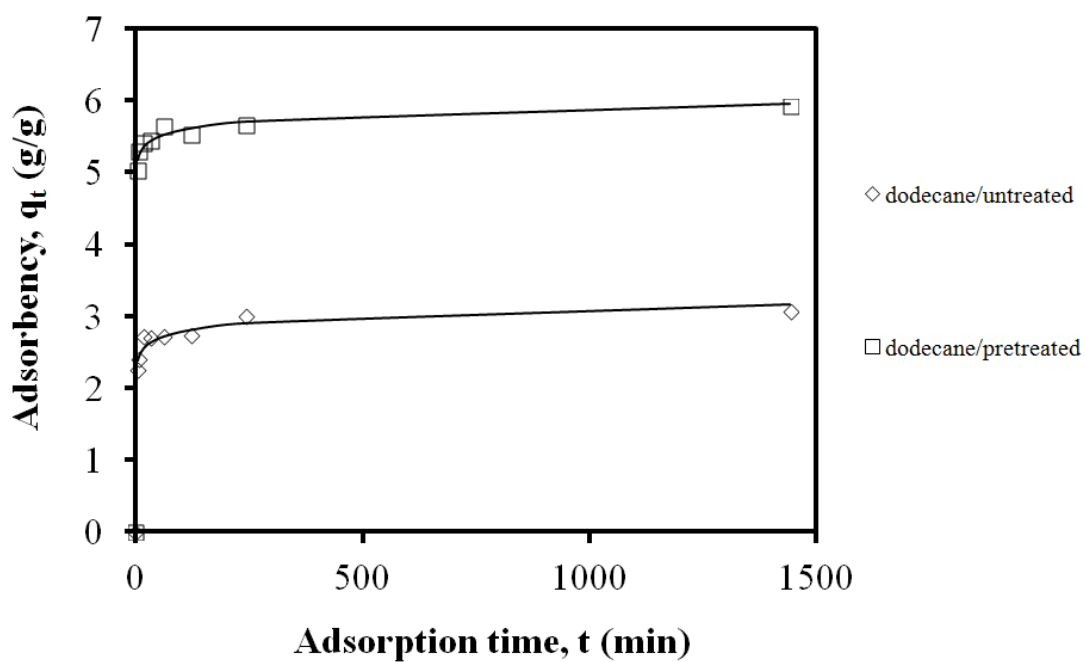
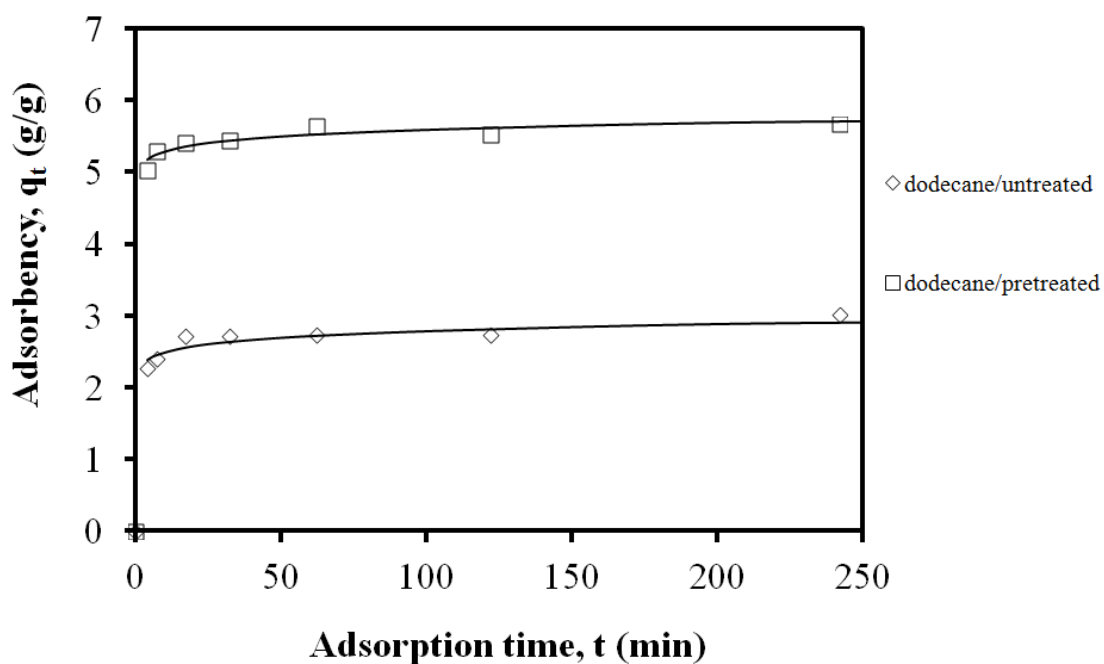
Πίνακας 7-32: Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής Fractional

Case	Diesel / UWS	Diesel / AWS	Crude / UWS	Crude / AWS	Dodecane / UWS	Dodecane / AWS
sum	0,0041	0,0185	0,0270	0,0278	0,0108	0,0017
n	8	8	8	8	8	8
p	2	2	2	2	2	2
SEE	0,0261	0,0556	0,0671	0,0680	0,0424	0,0170
lna	0,7954	1,7967	0,8271	1,8656	0,7995	1,6100
b	0,0553	0,0330	0,0799	0,0382	0,0486	0,0237
a	2,22	4,89	2,63	4,77	2,22	4,89



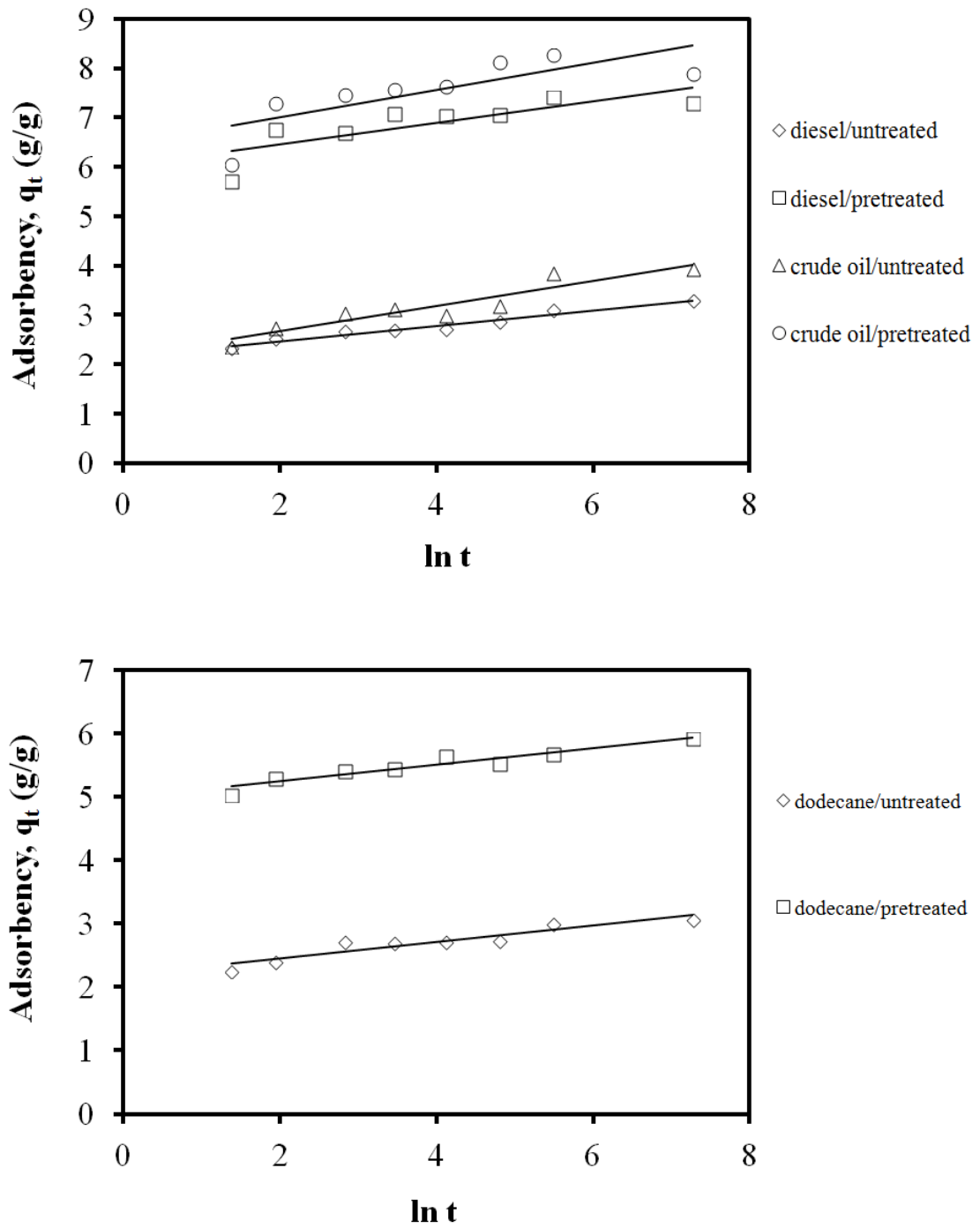
Σχήμα 7-19: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσεως του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Fractional

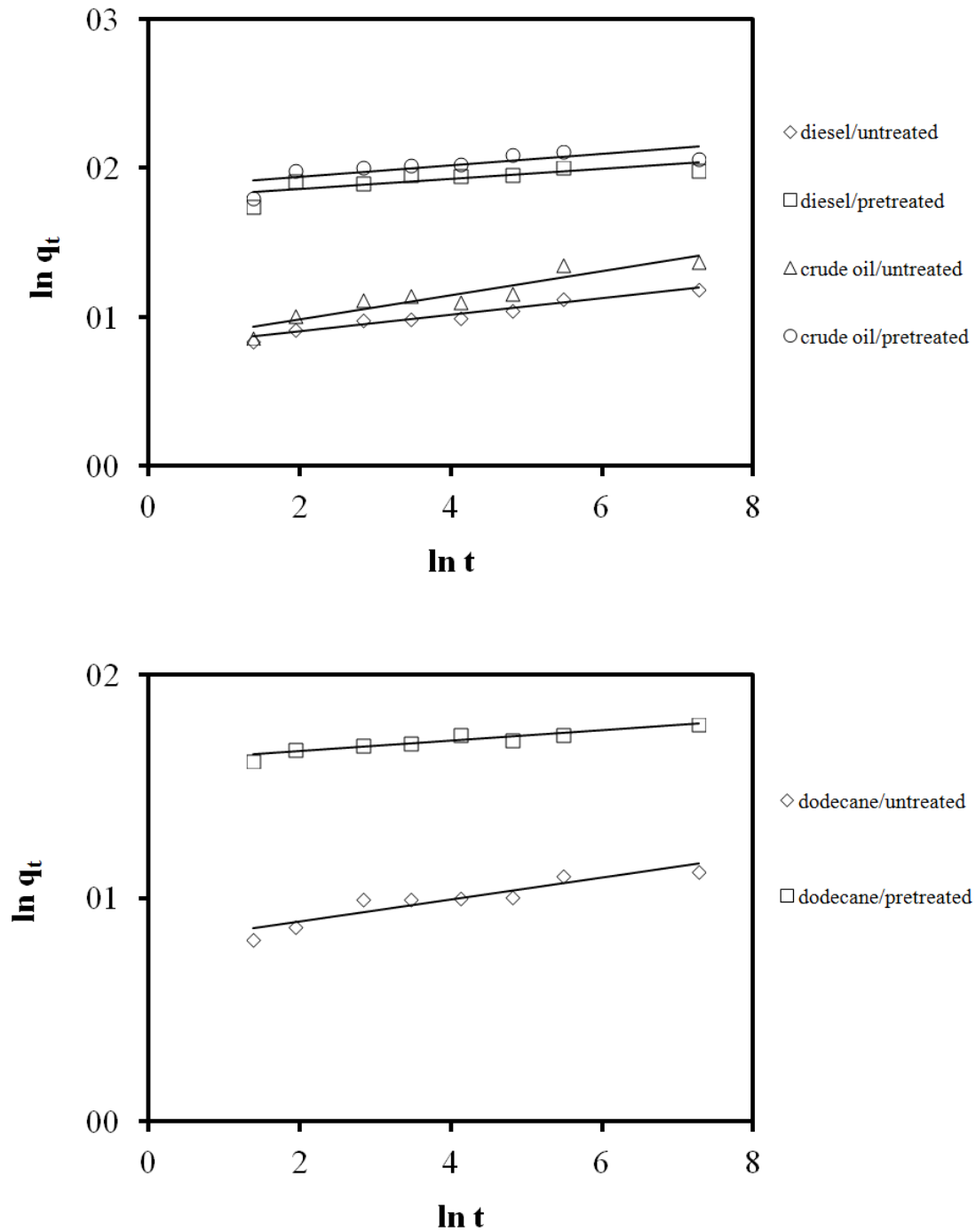


Σχήμα 7-20: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσει του χρόνου (για (a) $t < 250$ min και (b) $t < 1500$ min)

Οι θεωρητικές καμπύλες σχεδιάστηκαν βάσει του μοντέλου κινητικής Fractional



Σχήμα 7-21: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού συναρτήσεως του χρόνου σε λογαριθμική μορφή (μοντέλο Elovich)



Σχήμα 7-22: Προσρόφηση πετρελαιοκηλίδας από άχυρο σιταριού σε λογαριθμική μορφή συναρτήσεως του χρόνου σε λογαριθμική μορφή (μοντέλο Fractional)

7.2.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Οι πίνακες που παρουσιάζονται στην αρχή του υποκεφαλαίου παρουσιάζουν τις πειραματικές μετρήσεις. Η πιο σημαντική μάζα που υπολογίζεται είναι η m_4 (αφαιρείται από τη μεικτή μάζα ηθμού και υγρού άχυρου m_3 η μάζα του ξηρού άχυρου m_1 και του ηθμού m_2), καθώς μας οδηγεί στον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας του άχυρου ($m_{12} = m_4 / m_1$). Ο υπολογισμός της μάζας m_8 (αφαιρείται από το m_4 το Δm στον ηθμό και το Δm στο πιάτο που προκύπτουν πριν και μετά την χρησιμοποίηση τους στη πειραματική διαδικασία) δεν αξιοποιείται καθώς η υδατική φάση σε όλα τα πειραματικά δεδομένα είναι ίση με μηδέν.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μεταβολή στη προσροφητική ικανότητα του άχυρου σιταριού, πριν και μετά την επεξεργασία, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα 6 πειραματικά σημεία (επιλέγουμε εκείνα που βρίσκονται στη περιοχή της καμπύλης που είναι σχεδόν σταθερή) και όχι τα 8 (δηλαδή δεν υπολογίζουμε τη προσροφητικότητα στα 4 και 7 λεπτά, που ανεβάνει απότομα η καμπύλη προσρόφησης): ντίζελ (από 2,88 σε 7,10 g/g), αργό πετρέλαιο (από 3,37 σε 7,82 g/g) και δωδεκάνιο (από 2,83 σε 5,60 g/g).

Οι πειραματικές τιμές δείχνουν ότι η προσροφητικότητα του άχυρου (είτε ακατέργαστο, είτε επεξεργασμένο) εξαρτάται, σε ένα βαθμό, από το είδος του πετρελαιοειδούς. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση του άχυρου είναι μεγαλύτερη για αργό πετρέλαιο σε σχέση με το ντίζελ και ακόμα μεγαλύτερη σε σχέση με το δωδεκάνιο.

Τα μοντέλα κινητικής αξιολογούνται με το κριτήριο του σφάλματος (όσο μικρότερο το σφάλμα, τόσο καλύτερη προσαρμογή παρουσιάζει το μοντέλο). Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο, κατατάσσονται τα μοντέλα κινητικής ανά περίπτωση.

Για τη περίπτωση diesel - crude, το μοντέλο Fractional παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία και ακολουθούν με σειρά το μοντέλο δευτέρας τάξης (πρώτα χωρίς σταθερό όρο και μετά με σταθερό όρο), το μοντέλο πρώτης τάξης (πρώτα χωρίς σταθερό όρο και μετά με σταθερό όρο) και το μοντέλο Elovich, ενώ τα μοντέλα Intraparticle Diffusion παρουσιάζουν πολύ κακή προσαρμογή στα πειραματικά σημεία γιατί εμφανίζουν μεγάλο σφάλμα (κυρίως αυτό χωρίς το σταθερό όρο). Στη περίπτωση του δωδεκανίου, ισχύουν τα ίδια με την διαφορά ότι το μοντέλο Elovich παρουσιάζει καλύτερη προσαρμογή από τα μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης.

Η προσροφητική ικανότητα (q) σαν παράμετρος δίνεται μόνο στα μοντέλα κινητικής πρώτης και δεύτερης τάξης (με ή χωρίς σταθερό όρο) και όχι στα υπόλοιπα. Από αυτά τα τέσσερα διαφορετικά μοντέλα την καλύτερη προσαρμογή παρουσιάζει το μοντέλο κινητικής δευτέρας τάξης χωρίς σταθερό όρο (A_3) και σε αυτό θα επιλέξουμε να γίνει η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας πριν και μετά την κατεργασία του άχυρου.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, οι τιμές του q για το επεξεργασμένο άχυρο είναι σημαντικά υψηλότερες (7.26, 8.03 και 5.67 g/g για diesel, crude και δωδεκάνιο) σε σχέση με αυτές του ακατέργαστου (2.97, 3.53 και 2.90 g/g αντίστοιχα). Η αύξηση είναι της τάξης 144%, 127%, 96% για τα τρία πετρελαιοειδή,

Παρότι η προσαρμογή του μοντέλου Intraparticle Diffusion χωρίς σταθερό όρο είναι αρκετά κακή στα πειραματικά σημεία, μπορούμε να το χρησιμοποιήσουμε για να προσδιορίσουμε την μεταβολή στη ταχύτητα προσρόφησης (αφού είναι το μοναδικό μοντέλο που η ταχύτητα είναι ανάλογη μόνο της σταθεράς ρυθμού k_p). Το συγκεκριμένο μοντέλο, μας δείχνει υπερδιπλασιασμό της ταχύτητας προσρόφησης μετά την επεξεργασία.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια αναλυτική περιγραφή των μοντέλων κινητικής στη περίπτωση σχηματισμού πετρελαιοκηλίδας:

➤ Κινητική πρώτης τάξης A_1, A_2 (με ή χωρίς σταθερό όρο):

Η ποσότητα προσροφημένου πετρελαιοειδούς (q) αυξάνεται σημαντικά μετά την κατεργασία του άχυρου. Οι τιμές του q για το ακατέργαστο άχυρο είναι χαμηλές (2.87, 3.37 και 2.81 g/g για diesel, crude και δωδεκάνιο), ενώ για το τροποποιημένο οι τιμές του q αυξάνονται σημαντικά (7.10, 7.83 και 5.58 g/g αντίστοιχα). Αυτές οι τιμές είναι ίδιες για τα δύο μοντέλα και συνεπώς δεν επηρεάζονται από τον σταθερό όρο. Εκτός από την προσρόφηση, και η σταθερά ταχύτητα k αυξάνεται με την επεξεργασία του προσροφητικού υλικού. Τέλος, το σφάλμα είναι μεγαλύτερο στη περίπτωση που υπάρχει σταθερός όρος και έτσι αυτό το μοντέλο έχει χειρότερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία.

➤ Κινητική δευτέρας τάξης A_3, A_4 (με ή χωρίς σταθερό όρο):

Οι τιμές του q για το A_3 δίνονται παραπάνω. Αυτές οι τιμές είναι ίδιες για τα δύο μοντέλα και συνεπώς δεν επηρεάζονται από την ύπαρξη ή όχι σταθερού όρου. Αντίθετα, η σταθερά ταχύτητα k_2 μειώνεται με την επεξεργασία του προσροφητικού υλικού στη περίπτωση diesel - crude, ενώ αυξάνεται στη περίπτωση του δωδεκανίου. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως όμως, η ταχύτητα αυξάνεται με την τροποποίηση του προσροφητικού υλικού καθώς εξαρτάται και από το q , εκτός από το k_2 . Το μοντέλο δεύτερης τάξης παρουσιάζει μικρότερο σφάλμα από το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης. Τέλος, το σφάλμα είναι μικρότερο στη περίπτωση που δεν υπάρχει σταθερός όρος και έτσι αυτό το μοντέλο έχει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία.

➤ Μοντέλο Intraparticle Diffusion (με ή χωρίς σταθερό όρο):

Το k_p σε αυτά τα μοντέλα είναι ανάλογο με τη ταχύτητα προσρόφησης. Όπως παρατηρούμε από τους αντίστοιχους πίνακες, η ταχύτητα προσρόφησης μετά την επεξεργασία του άχυρου υπερδιπλασιάζεται. Γενικά, αυτά τα μοντέλα δεν έχουν καθόλου καλή προσαρμογή στα πειραματικά σημεία προσρόφησης πετρελαιοειδών, καθώς εμφανίζουν μεγάλο σφάλμα. Ειδικά το μοντέλο χωρίς το σταθερό όρο, παρουσιάζει ακόμη μεγαλύτερο σφάλμα.

➤ Μοντέλα κινητικής Elovich:

Μετά την επεξεργασία του άχυρου, η σταθερά ταχύτητας (β) για το μοντέλο Elovich παρουσιάζει μια αύξηση. Το συγκεκριμένο μοντέλο παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερο σφάλμα από τη κινητική πρώτης τάξης στη περίπτωση diesel - crude, ενώ στη περίπτωση του δωδεκανίου παρουσιάζει μικρότερο σφάλμα από τη κινητική δεύτερης τάξης.

➤ Μοντέλο κινητικής Fractional:

Αντίθετα με το μοντέλο Elovich, στο μοντέλο Fractional η σταθερά ταχύτητας (b) παρουσιάζει μια μικρή μείωση μετά την τροποποίηση του προσροφητικού υλικού. Για $t=1$, η ταχύτητα προσρόφησης ισούται με τον πολλαπλασιασμό του b με το a και έτσι παρατηρείται μια μικρή αύξηση σε αυτή, μετά την επεξεργασία. Το μοντέλο Fractional, έχει την αδυναμία να μην περιλαμβάνει τη χρονική στιγμή μηδέν (που σύμφωνα με τη λογική, η προσρόφηση είναι ίση με το μηδέν). Το συγκεκριμένο μοντέλο εμφανίζει το μικρότερο σφάλμα και συνεπώς έχει την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία.

Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα

Στην παρούσα πειραματική εργασία, εξετάζεται η συμβολή της χρήση τροποποιημένου λιγνοκυτταρινούχου υλικού ως προσροφητικό μέσο στην αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή. Συγκεκριμένα, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το (ακατέργαστο και τροποποιημένο) άχυρο σιταριού και εξετάστηκε η συνάρτηση της προσροφητικότητας του υλικού με το χρόνο προσρόφησης, κατά την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδας (είτε ντίζελ, είτε αργό πετρέλαιο σε νερό βρύσης). Στο κεφάλαιο 7 παρουσιάστηκε η επεξεργασία των μετρήσεων και σχεδιάστηκαν τα κατάλληλα διαγράμματα (πειραματικά σημεία και μοντέλα κινητικής προσρόφησης).

Σύμφωνα με όλες τις πειραματικές μετρήσεις (είτε σε καθαρό πετρελαιοειδές, είτε σε πετρελαιοκηλίδα), η τροποποίηση του άχυρου σιταριού υπερδιπλασιάζει την προσροφητική του ικανότητα. Αυτό το γεγονός είναι πολύ σημαντικό, καθώς καθιστά το συγκεκριμένο υλικό ιδιαίτερα ανταγωνιστικό με τα εμπορικά (συνθετικά) προσροφητικά προϊόντα. Συνεπώς, η διαδικασία της τροποποίησης ενός λιγνοκυτταρινούχου υλικού κρίνεται απαραίτητη, καθώς μια ακατέργαστη βιομάζα παρουσιάζει χαμηλή προσροφητική ικανότητα και δεν προτιμάται.

Η βιβλιογραφική έρευνα έδειξε ότι δεν έχουν γίνει πολλές μελέτες για τη χρήση του τροποποιημένου (διαδικασία της όξινης υδρόλυσης) άχυρου σιταριού ως προσροφητικό υλικό. Μετά όμως από διάφορες ενθαρρυντικές μετρήσεις, η έρευνα γύρω από αυτό το υλικό θα πρέπει να αυξηθεί καθώς παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα: μεγάλο βαθμό βιοδιασπασιμότητας, οικονομικό υλικό (άμεσα διαθέσιμο και εύκολα επεξεργάσιμο), συμβάλει στη βιομηχανική οικολογία (αξιοποίηση των παραπροϊόντων του αγροτικού τομέα). Η τροποποίηση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών με (αραιό) οξύ θεωρείται μια απλή, ασφαλής, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος παρασκευής φυσικών ροφητών με αυξημένη ικανότητα.

Όπως έχει αναφερθεί, σε ένα προσροφητικό υλικό μας ενδιαφέρουν υψηλές τιμές στη λιποφιλικότητα και επιδιώκουμε χαμηλές τιμές στην υδροφιλικότητα που παρουσιάζει. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες, τα περισσότερα λιγνοκυτταρινούχα υλικά παρουσίαζαν μεγαλύτερη υδροφιλικότητα από τα πολυμερή υλικά και αυτό είναι ένα μειονέκτημα για την επιλογή τους. Αντίθετα, στη συγκεκριμένη εργασία, η παρτίδα του άχυρου σιταριού που χρησιμοποιήθηκε παρουσίασε μια ιδιαίτερη επιλεκτικότητα στη προσρόφηση του πετρελαιοειδούς και όχι του νερού, όπως μας έδειξε η μηδενική υδατική φάση στον αποδέκτη κατά την απόσταξη του υλικού, σε όλα τα πειράματα.

Στη παρούσα εργασία, ο χρόνος προσρόφησης είναι ο παράγοντας που μεταβάλλεται και εξετάζεται η επιρροή του στη προσροφητική ικανότητα του άχυρου σιταριού. Σε γενικές γραμμές, όσο αυξάνεται ο χρόνος τόσο αυξάνεται η προσροφητικότητα που παρουσιάζει το λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Οι χρόνοι που αφέθηκε το (ακατέργαστο ή τροποποιημένο) άχυρο σιταριού μαζί με το πετρελαιοειδές είναι οι εξής: 4, 7, 17, 32, 62, 122, 242, 1442 λεπτά.

Αφού καταγραφούν τα πειραματικά σημεία, εφαρμόζονται σε αυτά διάφορα μοντέλα κινητικής προσρόφησης. Το μοντέλο που παρουσίασε τη καλύτερη προσαρμογή σε όλες τις περιπτώσεις πετρελαιοειδών είναι το Fractional. Αντίθετα, το μοντέλο Intraparticle Diffusion δεν παρουσίασε καθόλου καλή προσαρμογή στα πειραματικά σημεία.

Από το μοντέλο κινητικής δευτέρας τάξης, που έχει αρκετά καλή προσαρμογή σε όλες τις περιπτώσεις πετρελαιοειδών, μπορούμε να εντοπίσουμε τη διαφορά στη προσροφητική ικανότητα (q) μετά την τροποποίηση του άχυρου σιταριού. Από την άλλη, το μοντέλο Intraparticle Diffusion χωρίς σταθερό όρο μας δίνει μια γρήγορη εικόνα για τη διαφορά που προκύπτει στη ταχύτητα προσρόφησης με την επεξεργασία. Σε γενικές γραμμές, η ταχύτητα προσρόφησης αυξάνεται με την τροποποίηση του λιγνοκυτταρινούχου υλικού.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

- Στη συγκεκριμένη εργασία, στις πετρελαιοκηλίδες χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης. Μελλοντικά θα μπορούσαν να γίνουν τα ίδια πειράματα κινητικής, αλλά με χρήση θαλασσινού νερού και να γίνει μια σύγκριση των αποτελεσμάτων.
- Η σύγκριση του άχυρου σιταριού με τα εμπορικά προϊόντα, που γίνεται σε ένα βαθμό, βασίζεται σε σχετικά άρθρα της βιβλιογραφίας. Η χρήση αυτών των συνθετικών προϊόντων ως προσροφητικά υλικά στη πειραματική διαδικασία, θα μπορούσε να αποτελέσει μια μελλοντική μελέτη.
- Στη συνέχεια θα μπορούσε να εφαρμοστεί μια διαφορετική τροποποίηση (π.χ. αλκαλική υδρόλυση) του προσροφητικού υλικού (άχυρο σιταριού) και να εξεταστεί η επιρροή της στα τελικά αποτελέσματα.
- Τέλος, αντί για άχυρο σιταριού θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε άλλα λιγνοκυτταρινούχα υλικά (όπως κοτσάνια καλαμποκιού, άχυρο κριθαριού ή πριονίδι από πεύκο) και να γίνει η σύγκριση τους ως προς την προσροφητική ικανότητα.

Βιβλιογραφία

Ξένα άρθρα:

- Abatzoglou, N., Chornet, E., Belkacemi, K., 1992. Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocelulosics fractionation. *Chem. Eng. Sci.* 47 (5), 1109-1122.
- Almin, K. E., Eriksson, K. E., and Petterson, B. A., 1972, “Determination of the Molecular Weight Distribution of Cellulose on Calibrated Gel Columns.”, 2583 – 2594.
- Annunciado, T.R., T.H.D. Sydenstricker, C.S. Amico, 2005, “Experimental investigation of various vegetables fibers as sorbent materials for oil spills.”, *Marine Pollution Bulletin* 50, 1340 – 1346.
- Angelova, D., Uzunov, I., Uzunova, S., Gigova, A., Minchev, L., 2011. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chem. Eng. J.* 172, 306-311.
- Banerjee, S.S., Joshi, M.V., Jayaram, R.V., 2006a. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust. *Chemosphere* 64 (6), 1026-1031.
- Batzias, F.A., Sidiras, D.K., 2007a. Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149, 8-17.
- Batzias, F.A., Sidiras, D.K., 2007b. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology* 98, 1208-1217.
- Batzias, F.A., Sidiras, D.K., 2007c. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by Ph. *Journal of Hazardous Materials* 141, 668-679.
- Batzias, F.A., Sidiras, D.K., Siontorou, C.G., Konstantinou, I.G., Katsamas, G.N., Salapa, I.S., Zervopoulou, S.P., 2014. "Modeling with Parameter Identification of Pollutant Adsorption on Novel Modified Biomass as a Lake/River Water Decontamination" Conference of the International Journal of Arts and Science: Anglo-American Conference for Academic Disciplines, London, UK, 04/11/2014 - 07/11/2014, 1-32.
- Dickie, J.P., Haller, M.N., Yen, T.F., 1969. Electron microscopic investigations on the nature of petroleum asphaltics. *Journal of Colloid and Interface Science* 29 (3), 475-484.
- El-Hadi, D., Bezzina, M., 2005. Improved empirical correlation for petroleum fraction composition quantitative prediction. *Fuel* 84 (5), 611-617.
- Golovko, A.K., Kam'yanov, V.F., Ogorodnikov, V.D., 2012. The physicochemical characteristics and hydrocarbon composition of crude oils of the Timan–Pechora petroliferous basin. *Russian Geology and Geophysics* 53 (11), 1216-1227.

- Hayes, P.C.Jr., Anderson, S.D., 1988. Paraffins, olefins, naphthenes and aromatics analysis of selected hydrocarbon distillates using on-line column switching high-performance liquid chromatography with dielectric constant detection. *Journal of Chromatography A* 437, 365-377.
- Husseien, M., Amer, A.A., El-Maghraby, A., Taha, N.A., 2009. Availability of barley straw application on oil spill cleanup. *Int. J. Environ. Sci. Te.* 6 (1), 123-130.
- Ibrahim, S., Ang, H.M., Wang, S., 2009. Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. *Bioresour. Technol.* 100, 5744-5749.
- Ibrahim, S., Wang, S., Ang, H.M., 2010. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. *Biochem. Eng. J.* 49, 78-83.
- Inagaki, M., Kawahara, A., Konno, H., 2002. Sorption and recovery of heavy oils using carbonized fir fibers and recycling. *Carbon* 40 (1), 105-111.
- Ismail, Z., Doostdar, S.S., Ramli, A.H., 2012. Accidents in the offshore drilling of petroleum: regional picture and reducing impact. *Oil Gas European Magazine* 38 (3), 157-162.
- Khan, E., Virojnagud, W., Ratpukdi, T., 2004. Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. *Chemosphere* 57 (7), 681-689.
- Koukios E. G., 1985, "Biomass Refining: A Non - waste Approach. In *Economics of Ecosystem Management*", ed. D. Hall, N. Myers and N. Margaris. Junk, Dordrecht.
- Lee, J.M., Shi, J., Venditti, R.A., Jameel, H., 2009. Autohydrolysis pretreatment of coastal bermuda grass for increased enzyme hydrolysis. *Biores. Technol.* 100 (24), 6434-6441.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., 2005a. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biores. Technol.* 96 (6), 673-686.
- Metcalf & Eddy, 2003, *Wastewater Engineering, Treatment and Residue*, McGraw-Hill, fourth edition.
- Neilson M.J & Richards G.N., 1982, "Chemical Structure in a Lignin - Carbohydrate Complex Isolated from the Bouine Rumen.", *Carbohydr. Res.*, 104, 121 – 138.
- Nwokoma, D.B., Anene, U., 2010. Adsorption of crude oil using meshed groundnut husk. *Chem. Prod. Proc. Model.* 5 (1, 9), 1-21.
- Parisi F., 1989, "Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilisation of the hydrolysates.", *Adv. Biochem. Eng.* 38, 53 – 87.
- Patin, S., 2013. Environmental impact of crude oil spills. Reference module in earth systems and environmental sciences.
- Riazi, M.R., Edalat, M., 1996. Prediction of the rate of oil removal from seawater by evaporation and dissolution. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 16 (4), 291-300.

- Safarik, I., Safarikova, M., Weyda, F., Mosiniewicz-Szablewska, E., Slawska-Waniewska, A., 2005. Ferrofluid-modified plant-based materials as adsorbents for batch separation of selected biologically active compounds and xenobiotics. *J. Magn. Magn. Mater.* 293, 371-376.
- Said, A.E.-A.A., Ludwick, A.G., Aglan, H.A., 2009. Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components. *Bioresour. Technol.* 100 (7), 2219-2222.
- Sathasivam, K., Haris, M.R.H.M., 2010. Adsorption kinetics and capacity of fatty acid modified banana trunk fibers for oil in water. *Wat. Air Soil Poll.* 213, 413-423.
- Sayed, S.A., Zayed, A.M., 2006. Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. *Desalination* 194 (1-3), 90-100.
- Sidik, S.M., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Adam, S.H., Satar, M.A.H., Hameed, B.H., 2012. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. *Chem. Eng. J.* 203, 9–18.
- Sidiras, D.K., Koukios, E.G., 1989. Acid hydrolysis of ball milled straw. *Biomass* 19 (4), 289-306.
- Sidiras, D., Batzias, F., Konstantinou, I., Tsapatsis, M., 2011. Development of a New Oil Spill Adsorbent from Autohydrolysis Modified Lignocellulosic Waste Material. *Recent Researches in Chemistry, Biology, Environment and Culture*, 9th WSEAS Int Conf. on Environment, Ecosystems And Development (EED '11). Montreux, Switzerland, December 29-31, 2011, 163-168.
- Sidiras, D., Konstantinou, I., 2012b. A new oil spill adsorbent from sulfuric acid modified wheat straw. *Latest trends in environmental and manufacturing engineering. Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Environmental and Geological Science and Engineering (EG '12)*. Vienna, Austria, November 10-12, 2012, 132-137.
- Sidiras, D., Batzias, F., Konstantinou, I., Tsapatsis, M., 2014. Simulation of autohydrolysis effect on adsorptivity of wheat straw in the case of oil spill cleaning. *Chemical Engineering Research and Design* 92 (9), 1781-1791.
- Sparks, D.L., 1986. Kinetics of reactions in pure and mixed systems. In: D. L. Sparks, (ed). *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 83–145.
- Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2008. Removal of oil by walnut shell media. *Bioresour. Technol.* 99 (17), 8217-8220.
- Sun, Y., Cheng, J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour. Technol.* 83, 1–11.
- Thompson, N.E., Emmanuel, G.C., Adagadzu, K.J., Yusuf, N.B., 2010. Sorption studies of crude oil on acetylated rice husks. *Scholars Research Library, Archives of Applied Science Research* 2 (5), 142-151.
- Viraraghavan, T., Mathavan, G.N., 1988. Treatment of oil-in-water emulsions using peat. *Oil Chem. Poll.* 4 (4), 261-280.
- Witka-Jezewska, E., Hupka, J., Pieniasek, P., 2003. Investigation of oleophilic nature of straw sorbent conditioned in water. *Technol. Bull.* 8 (5-6), 561-564.

Άλλοι σύνδεσμοι:

- ASTM D 95, 2005. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation.
- ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation (www.itopf.com).
- OSS, Oil Spill Solutions (www.oilspillsolutions.org).
- U.S. Energy Information Administration, 2010, 2011 (www.eia.gov).
- U.S. National Park Service (<http://www.nps.gov>).
- ΥΠΕΚΑ (<http://www.ypeka.gr>).

Ελληνική Βιβλιογραφία:

- Καρώνης Δ., Λόης Ε., Στούρνας Σ., Ζαννίκος Φ., 2007, "Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου", Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα
- Καυκούλας Α., 2001, "Αντιμετώπιση ρύπανσης της θάλασσας", Πειραιάς
- Κούκιος Ε.Γ., 1977, "Ο Ενεργειακός Ρόλος των Γεωργικών Παραπροϊόντων.", Ελληνική Βιομηχανία Ζαχάρεως
- Κούκιος Ε.Γ., 2009, "Άχυρα σιτηρών – Βιοδιύλιση – Υγρό Καύσιμο Μ.Ε.Κ.", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα
- Μπατζιάς Φ., Σιδηράς Δ., 2011, Βιομηχανικές Χημικές Διεργασίες, Σημειώσεις Εργαστηρίου, Πανεπιστήμιο Πειραιώς
- Σιδηράς Δ., 2013, Σημειώσεις του μαθήματος Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας με τίτλο «Φυσικές, Θερμικές, Χημικές και Μικροβιακές Διεργασίες Μετατροπής της Βιομάζας σε Ενέργεια», Πανεπιστήμιο Πειραιώς
- Τριανταφύλλου Γ., Βεργέτης Μ., 2004, "Περιβάλλον & Ανάπτυξη - Ενότητα: Πετρελαιοκηλίδες.", Αθήνα
- Χανδρινός Ι., 1997, "Στοιχεία - Αρχές Χημικής Κινητικής και Κατάλυσης", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα