



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΠΛΟΙΟΥ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΩΝ

**Μοντέλο Τύχης/Γήρανσης Κηλίδων Πετρελαίου**  
Τεύχος Α

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Κορρός Κωνσταντίνος**

**Επιβλέπων :** Νικόλαος Π. Βεντικός  
Λέκτορας Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2008

Copyright © Κορρός Κωνσταντίνος, 2008  
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι να παρουσιάσει τους μηχανισμούς που υιοθετούνται από διάφορα μοντέλα προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδων, οι οποίοι περιγράφουν τις διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά μιας πετρελαιοκηλίδας. Ο χρόνος ζωής και η συμπεριφορά της πετρελαιοκηλίδας, μπορούν να επηρεαστούν από εννέα φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες (διεργασίες γήρανσης πετρελαιοκηλίδας), οι οποίες είναι οι εξής: η μετατόπιση, η εξάπλωση, η εξάτμιση, η γαλακτωματοποίηση, η διασπορά, η διάλυση, η οξείδωση, η βιοαποικοδόμηση και η ιζηματοποίηση/καταβύθιση.

Έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα διαφόρων βαθμών εξέλιξης και με διαφορετικές προσεγγίσεις για τις διεργασίες της γήρανσης, κάποια εκ των οποίων περιλαμβάνονται σε σύνθετα μοντέλα προσομοίωσης συμπεριφοράς πετρελαιοκηλίδας, τα οποία κατασκευάστηκαν με στόχο να προσφέρουν περισσότερο ακριβείς προβλέψεις. Για να κατανοηθούν σε βάθος αυτοί οι μηχανισμοί μοντελοποίησης, η συγκεκριμένη εργασία παραθέτει τα αντίστοιχα μαθηματικά μοντέλα για κάθε μία από τις προαναφερθείσες διεργασίες της γήρανσης. Τα συγκεκριμένα μοντέλα (αλγόριθμοι), έχουν συγκριθεί με δεδομένα που προέκυψαν από ποικίλες πειραματικές μελέτες πετρελαιοκηλίδων και γενικά έχουν δώσει καλές εκτιμήσεις της συμπεριφοράς αυτών. Τα μοντέλα απαιτούν λεπτομερή δεδομένα ιδιοτήτων πετρελαίου, τις περιεκτικότητες σε ασφαλίτη, δεδομένα από τις καμπύλες διύλισης πετρελαίων και σχέσεις πυκνότητας-σύστασης. Ευτυχώς, τέτοιες πληροφορίες είναι σήμερα διαθέσιμες για ένα μεγάλο εύρος αργών πετρελαίων.



## ABSTRACT

The purpose of this thesis is to give an overview of the current technologies employed in the existing oil spill models for the various physical, chemical, and biological processes that affect the fate of spilled oil. The fate and behavior of spilled oil can be affected by nine physical, chemical, and biological processes (weathering processes of oil spill): advection, spreading, evaporation, emulsification, dispersion, dissolution, oxidation, biodegradation, and sedimentation/sinking.

Models with varying degrees of sophistication and with different approaches for the various weathering processes are being developed, some of them implemented in composite oil fate/behavior models that are constructed to provide more realistic or accurate predictions. To provide some understanding of the current state-of-the-art of these modeling technologies, this thesis presents an overview and discussion of the available mathematical models for each of the nine oil fate/behavior governing processes. These algorithms have been compared with data obtained from various experimental oil spills and they generally give good predictions of behavior. The models require detailed oil property data, asphaltene contents, distillation data and density-composition relationships. Fortunately, such information is now readily available for a wide range of crude oils.



## Πίνακας περιεχομένων

Εισαγωγή .....	9
<b>1. Βιβλιογραφική Επισκόπηση .....</b>	<b>11</b>
<b>2. Πετρελαϊκή Ρύπανση .....</b>	<b>13</b>
2.1 Θαλάσσιες Μεταφορές και Πετρελαϊκή Ρύπανση.....	13
2.2 Η Πετρελαϊκή Ρύπανση στη Μεσόγειο .....	16
2.3 Αριθμητική Προσομοίωση Πετρελαιοκηλίδων που Ανιχνεύθηκαν από Δορυφορικές Φωτογραφίες SAR στην Ανατολική Μεσόγειο.....	17
2.4 Οι Σημαντικότερες Πετρελαιοκηλίδες στην Ελλάδα.....	19
<b>3. Επιπτώσεις της Πετρελαϊκής Ρύπανσης.....</b>	<b>23</b>
3.1 Οι Επιπτώσεις των Πετρελαιοειδών στους Θαλάσσιους Οργανισμούς .....	23
3.1.1 Βραχώδεις ακτές .....	25
3.1.2 Αμμώδεις και ιλυώδεις ακτές: .....	25
3.1.3 Πλαγκτόν .....	25
3.1.4 Θαλάσσια πτηνά και θηλαστικά .....	26
3.1.5 Άλλες επιπτώσεις της ρύπανσης από πετρελαιοειδή .....	27
3.2 Βιοσυσσώρευση.....	27
<b>4. Μέθοδοι Αντιμετώπισης.....</b>	<b>29</b>
4.1 Μέθοδοι Αντιμετώπισης Πετρελαιοκηλίδων.....	29
4.2 Το Πρόβλημα Αντιρρύπανσης.....	32
4.3 Καθαρισμός των Ακτών.....	34
<b>5. Σύσταση και Ιδιότητες Αργών Πετρελαίων .....</b>	<b>37</b>
5.1 Χημική Σύσταση Αργών Πετρελαίων .....	37
5.2 Κατηγορίες Αργών Πετρελαίων .....	40
5.3 Χαρακτηριστικά Μεγέθη & Ιδιότητες Αργών Πετρελαίων.....	40
5.4 Εμμένοντα & μη Εμμένοντα Πετρελαιοειδή .....	45
<b>6. Γήρανση της Πετρελαιοκηλίδας.....</b>	<b>47</b>
6.1 Η Συμπεριφορά του Πετρελαίου στο Θαλάσσιο Περιβάλλον .....	47
6.2 Περιγραφή των Διεργασιών (weathering) που Λαμβάνουν Χώρα στην Πετρελαιοκηλίδα κατά την Παρουσία της στο υδάτινο Περιβάλλον & Αντίστοιχα Μοντέλα.....	48
6.2.1 Μετατόπιση (Advection) .....	49
6.2.2 Εξάπλωση (Spreading) .....	51
6.2.2.1 Fay's three regime-spreading theory (1969).....	56
6.2.2.2 Fay's empirical maximum size relationship (1971).....	56
6.2.3 Εξάτμιση (Evaporation) .....	61
6.2.3.1 Evaporation model of Mackay (Mackay, et al., 1980) .....	63
6.2.3.2 Evaporation model of Williams (Williams, et al., 1975).....	66

6.2.3.3 Evaporation model of Wang (Wang, et al., 1976) .....	66
6.2.3.4 Evaporation model of Kolpack (Kolpack, et al., 1977) .....	67
6.2.3.5 Evaporation model of Audunson (Audunson, et al., 1980) .....	67
6.2.3.6 Evaporation model of Aravamudan (Aravamudan, et al., 1982) .....	68
6.2.3.7 Evaporation Model of Buchanan (Buchanan, et al., 1987) .....	68
6.2.3.8 Evaporation model of Stiver & Mackay (1984) .....	69
6.2.3.9 Evaporation model of Fingas (Fingas, et al., 2003) .....	69
6.2.4 Γαλακτωματοποίηση (Emulsification) .....	70
6.2.4.1 Το Ενεργειακό Κριτήριο για την Πραγματοποίησή της .....	71
6.2.4.2 Λήψη Νερού από το Πετρέλαιο (Water Uptake) .....	74
6.2.4.3 Σταθερότητα Γαλακτώματος .....	75
6.2.4.4 Απογαλακτωματοποίηση (De-emulsification) .....	77
6.2.4.5 Emulsification model of Mackay (Mackay, et al., 1980) .....	78
6.2.4.6 Emulsification model of Buchanan .....	79
6.2.4.7 Emulsification model of Rasmussen .....	79
6.2.4.8 Χημικές & Φυσικές Ιδιότητες Πετρελαίου .....	80
6.2.4.9 Η Αύξηση του Ιξώδους του Πετρελαίου .....	81
6.2.4.10 Η Αύξηση της Πυκνότητας του Πετρελαίου .....	82
6.2.4.11 Η Επιφανειακή Τάση του Πετρελαίου .....	83
6.2.5 Διασπορά (Dispersion) .....	83
6.2.5.1 Dispersion model .....	86
6.2.5.2 Ο Ρόλος της Οριζόντιας Διασποράς στην Ακτίνα Πετρελαιοκηλίδας .....	87
6.2.6 Οξείδωση (Oxidation) .....	88
6.2.6.1 Oxidation model of Huang (Huang, et al., 1982) .....	89
6.2.6.2 Η Μεταφορά Θερμότητας Μεταξύ Κηλίδας και Περιβάλλοντος .....	89
6.2.6.3 Η Ηλιακή Ακτινοβολία .....	91
6.2.7 Ιζηματοποίηση/Καταβύθιση (Sedimentation/Sinking) .....	93
6.2.7.1 Sedimentation model .....	95
6.2.7.2 Ταχύτητα Καταβύθισης Ιζήματος Πετρελαίου .....	95
6.2.8 Βιοδιάσπαση (Biodegradation) .....	96
6.3 Μηχανική Αναγωγή .....	98
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ .....</b>	<b>99</b>
<b>ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ .....</b>	<b>107</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ- ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΓΕΘΩΝ</b>	



## *Εισαγωγή*

Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών έχουν θεσπιστεί διάφοροι μηχανισμοί διεθνώς, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της απελευθέρωσης πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον από μεταφορικές δραστηριότητες. Αυτές οι στρατηγικές φαίνεται να έχουν οδηγήσει σε μείωση τόσο στη συχνότητα ατυχημάτων των πετρελαιοφόρων, όσο και στις ποσότητες πετρελαίου που εισέρχονται στη θάλασσα εξαιτίας τυχαίων και 'λειτουργικών' απελευθερώσεων. Όπως γίνεται λοιπόν κατανοητό, όλο και περισσότεροι οικονομικοί πόροι θα πρέπει να διατίθενται για την όσο το δυνατόν ασφαλέστερη θαλάσσια μεταφορά πετρελαιοειδών, καθώς και για τη συμμόρφωση σε διεθνείς κανονισμούς που απαγορεύουν πλήρως τις συνηθισμένες (δυστυχώς) 'λειτουργικές' απελευθερώσεις πετρελαιοειδών στη θάλασσα.

Στην παρούσα εργασία, γίνεται λόγος για τη συμπεριφορά του πετρελαίου από τη στιγμή που εισέρχεται στη θάλασσα και πιο συγκεκριμένα γίνεται εκτενής αναφορά στην «κίνηση» και «συμπεριφορά» της πετρελαιοκηλίδας στο θαλασσινό νερό και στη μοντελοποίηση ορισμένων ιδιοτήτων της (εξάπλωση, διασπορά κ.τ.λ.). Με τον όρο μοντελοποίηση ιδιοτήτων πετρελαιοκηλίδας, εννοούμε την ύπαρξη μαθηματικών μοντέλων τα οποία λαμβάνουν ως δεδομένα ποικίλες παραμέτρους (φυσικές, χημικές, μετεωρολογικές) και αποδίδουν χαρακτηριστικές τιμές των ιδιοτήτων αυτών. Όπως γίνεται λοιπόν εύκολα αντιληπτό, τα συγκεκριμένα μοντέλα αποτελούν χρήσιμα εργαλεία στα ανθρώπινα χέρια για την εκτίμηση της γενικότερης εικόνας μιας πετρελαιοκηλίδας, με τελικό στόχο την καταπολέμησή της. Να σημειωθεί τέλος, ότι ορισμένα από τα μοντέλα αυτά είναι περισσότερο αξιόπιστα, ενώ άλλα είναι λιγότερο ακριβή στις αντίστοιχες εκτιμήσεις που δίνουν.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από δύο τεύχη. Στο πρώτο τεύχος, παρατίθενται με κατανοητό και συνάμα επιστημονικό τρόπο στον αναγνώστη, τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη συμπεριφοράς της πετρελαιοκηλίδας, καθώς και πλήρης επεξήγηση των κυριότερων ιδιοτήτων της. Στο δεύτερο τεύχος, παρουσιάζονται τα σημαντικότερα υπολογιστικά προγράμματα, τα

οποία κάνουν χρήση αρκετών εκ των παραπάνω μοντέλων, με σκοπό την εξαγωγή χρήσιμων αριθμητικών αποτελεσμάτων και γραφημάτων. Στο δεύτερο τεύχος της εργασίας, υπάρχει επίσης ένα πρόγραμμα γραμμένο σε MATLAB, το οποίο δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να μελετά τη συμπεριφορά της πετρελαιοκηλίδας (εισαγωγή διαφόρων παραμέτρων-εξαγωγή γραφημάτων και αποτελεσμάτων), με τη χρήση κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων. Ουσιαστικά το πρώτο τεύχος, αποτελεί το θεωρητικό υπόβαθρο, έτσι ώστε ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης να μπορέσει να κατανοήσει τις διάφορες διεργασίες της γήρανσης του πετρελαίου κ στη συνέχεια να χρησιμοποιήσει το υπολογιστικό πρόγραμμα που υπάρχει στο δεύτερο τεύχος.

Στο πρώτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται σε πίνακα, οι διεργασίες της γήρανσης της πετρελαιοκηλίδας κατά την παραμονή της στο θαλάσσιο χώρο και τα αντίστοιχα μαθηματικά μοντέλα (όσα εντοπίστηκαν-υπάρχουν και άλλα) που τις περιγράφουν. Στο δεύτερο κεφάλαιο, γίνεται λόγος για τις θαλάσσιες μεταφορές και την πετρελαϊκή ρύπανση που συνοδεύει αυτές. Επίσης δίνονται σημαντικά στοιχεία, αναφορικά με την κατάσταση που επικρατεί στη Μεσόγειο θάλασσα. Στο τρίτο κεφάλαιο, αναφέρονται οι δυσμενείς επιπτώσεις του πετρελαίου στους υδρόβιους και θαλάσσιους οργανισμούς, καθώς και στις ακτές. Στο τέταρτο κεφάλαιο, απαριθμούνται συνοπτικά, ορισμένες μέθοδοι αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων. Στο πέμπτο κεφάλαιο, αναφέρονται οι κατηγορίες των αργών πετρελαίων και δίνονται λεπτομερή στοιχεία σχετικά με τη σύσταση και τις ιδιότητές τους, κυρίως εκείνων που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των, στη θάλασσα. Στο έκτο κεφάλαιο, περιγράφεται η συμπεριφορά της πετρελαιοκηλίδας στο νερό και οι φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αυτή (γήρανση). Σε κάθε διεργασία που περιγράφεται, δίνεται και το αντίστοιχο μαθηματικό μοντέλο ή μοντέλα που την περιγράφουν. Στο τέλος αυτού του (πρώτου) τεύχους της εργασίας, υπάρχει παράρτημα με χρήσιμες για τον αναγνώστη μετατροπές μονάδων μέτρησης, καθώς επίσης δίδεται και η πλήρης βιβλιογραφική αναφορά, πάνω στην οποία βασίστηκε η συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

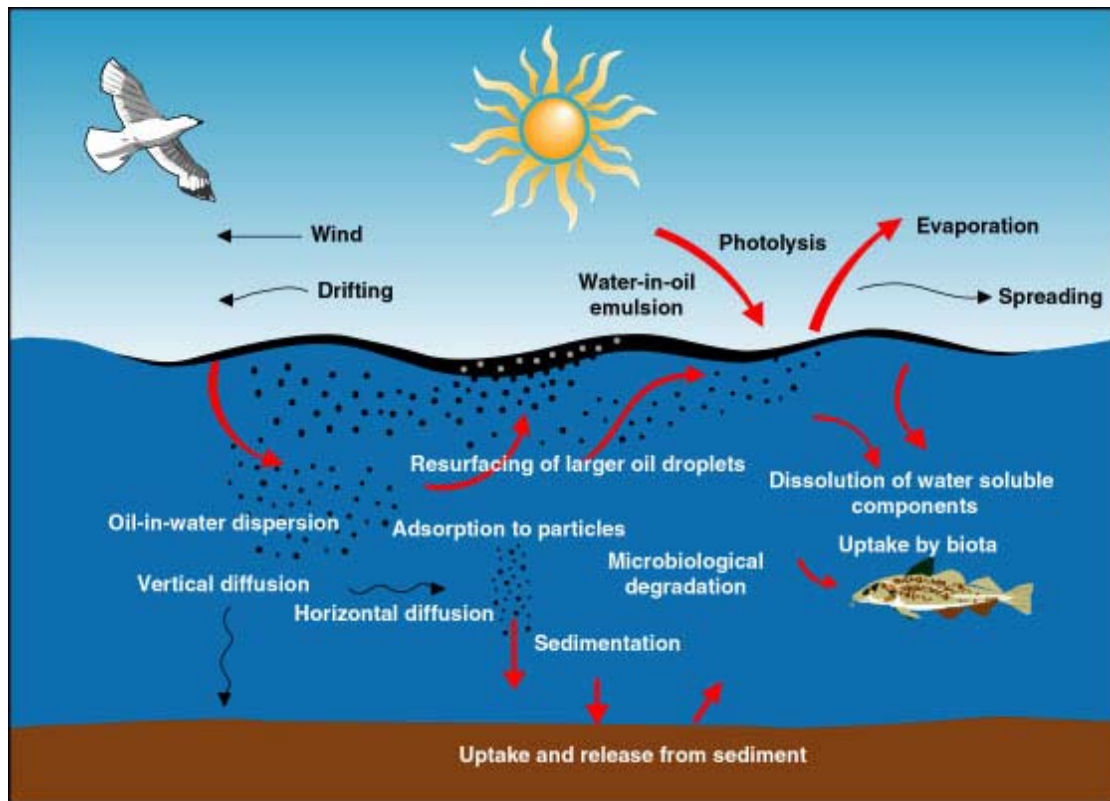
# 1

## Βιβλιογραφική Επισκόπηση

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συνοπτικά, τα μαθηματικά μοντέλα που εντοπίστηκαν και περιγράφουν τις διάφορες διεργασίες της γήρανσης μιας πετρελαιοκηλίδας. Τα συγκεκριμένα μοντέλα, καθώς και οι τυχόν παραλλαγές τους, παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 6 της παρούσας εργασίας.

Διεργασία	Επιστημονικές θεωρίες (μαθηματικά μοντέλα)
ΕΞΑΠΛΩΣΗ	Fay's three-regime spreading theory (Fay, et al., 1969)
ΕΞΑΠΛΩΣΗ	Fay's empirical maximum size relationship (Fay, et al., 1971)
ΕΞΑΠΛΩΣΗ	Mackay's thick & thin slicks (Mackay, et al., 1980)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Mackay (Mackay, et al., 1980)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Williams (Williams, et al., 1975)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Wang (Wang, et al., 1976)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Kolpack (Kolpack, et al., 1977)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Cornillon & Spaulding (Cornillon and Spaulding, 1978)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Audunson (Audunson, et al., 1980)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Aravamudan (Aravamudan, et al., 1982)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Stiver & Mackay (1984)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Buchanan (Buchanan, et al., 1987)
ΕΞΑΤΜΙΣΗ	model of Fingas (Fingas, et al., 2003)
ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ	model of Mackay (Mackay, et al., 1980)
ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ	model of Buchanan
ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ	model of Rasmussen
ΔΙΑΣΠΟΡΑ	Dispersion model
ΟΞΕΙΔΩΣΗ	model of Huang (Huang, et al., 1982)
ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ	sedimentation model (in USC model)

*Πίνακας 1.1* Διεργασίες της γήρανσης πετρελαίου και αντίστοιχα μοντέλα



*Εικόνα 1.1* Οι διεργασίες γήρανσης της πετρελαιοκηλίδας

# 2

## *Πετρελαϊκή Ρύπανση*

### *2.1 Θαλάσσιες Μεταφορές και Πετρελαϊκή Ρύπανση*

Ίσως το σημαντικότερο πρόβλημα που ‘χρεώνεται’ στις μεταφορές διά θαλάσσης, είναι η πετρελαϊκή ρύπανση από θαλάσσια ατυχήματα. Πολλοί πιστεύουν ότι τα πλοία αποτελούν την κύρια πηγή ρύπανσης πετρελαίου των θαλασσών, κάτι που οφείλεται στην τεράστια δημοσιότητα που έχουν ‘πάρει’ τέτοια περιστατικά ( Prestige, Erika, Exxon Valdez). Η συγκεκριμένη αντίληψη πάντως είναι λανθασμένη, διότι διαψεύδεται από τα στατιστικά στοιχεία των Ηνωμένων Εθνών. Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι θαλάσσιες μεταφορές είναι υπεύθυνες για το 26% περίπου, των συνολικών πετρελαιοειδών που διαφεύγουν στη θάλασσα. Ο «μεγάλος υπεύθυνος» για την κατάληξη διαφόρων πετρελαιοειδών στη θάλασσα, όσο απίστευτο και αν ακούγεται, είναι οι χερσαίες πηγές. Θα πρέπει επίσης να συμπληρώσουμε, ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των πετρελαιοκηλίδων οφείλεται σε ‘λειτουργικές’ διαρροές και όχι σε μεγάλα ατυχήματα. Τα ‘διάσημα’ ναυτικά ατυχήματα που έχουν οδηγήσει σε θαλάσσια πετρελαϊκή ρύπανση, μπορεί να έχουν τον πρώτο ρόλο στην προβολή από τα ΜΜΕ, δεν ευθύνονται όμως παραπάνω από τις αιτίες που ρυπαίνουν καθημερινά με πετρελαιοειδή τα θαλάσσια οικοσυστήματα και δυστυχώς δεν προβάλλονται σχεδόν ποτέ.



*Εικόνα2.1* Το ναυάγιο του 'Erika'



*Εικόνα2.2* Πετρελαϊκή ρύπανση από πλοίο

Ετησίως, καταγράφονται περί τις 7.000 μεταφορές δεξαμενόπλοιων ανά τον κόσμο, οπότε είναι σαφές γιατί ολόκληρη η ναυτιλιακή κοινότητα ενισχύει συνεχώς τους κανονισμούς ασφαλείας, σε ότι αφορά την πρόληψη και αντιμετώπιση εκδήλωσης πετρελαιοκηλίδας. Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό, είναι αρκετά δύσκολο να υπολογιστεί με σχετική ακρίβεια, η συνολική ποσότητα των υδρογονανθράκων που καταλήγουν στη θάλασσα. Σύμφωνα με έναν αντικειμενικό υπολογισμό, εκτιμάται ότι η συνολική ρυπογόνος ποσότητα ανέρχεται περίπου στα 3 με 4 εκατ. Τόνους /έτος.

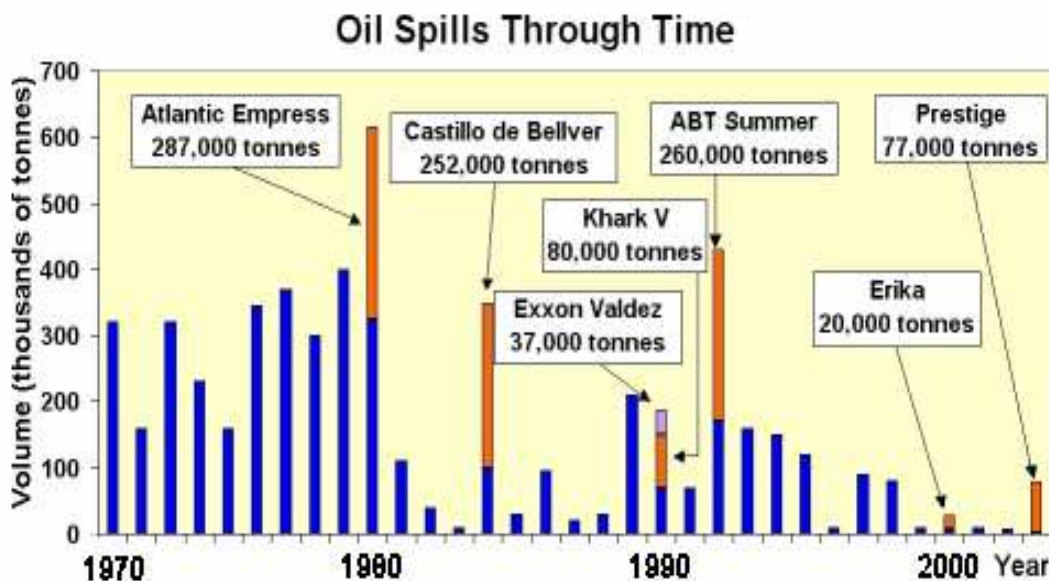
Η Ευρώπη αποτελεί τη μεγαλύτερη αγορά εισαγωγής αργού πετρελαίου, αντιπροσωπεύοντας το 1/3 του συνόλου της παγκόσμιας αγοράς. Το 90% του πετρελαίου και των παραγώγων του, μεταφέρεται από και προς την Ευρώπη, μέσω

θαλάσσιων διαδρομών. Οι επιδράσεις των διαρροών πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον, ιδιαίτερα εκείνες που προκύπτουν από μεγάλα ατυχήματα πετρελαιοφόρων, είναι εξαιρετικά ορατές. Αξίζει εδώ να σημειωθεί, ότι σε περιοχές που έχουν ρυπανθεί σε μεγάλη έκταση από ατυχήματα, παρατηρείται βελτίωση του βιοσυστήματος με την πάροδο 2-3 ετών. Σημαντικά ατυχήματα που συνέβησαν στο παρελθόν, είχαν τρομερές επιπτώσεις στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Οι μεγαλύτερες οικολογικές καταστροφές προκαλούνται κυρίως, από ατυχήματα κοντά στις ακτές, διότι οι παράκτιες περιοχές αποτελούν σημαντικό βιότοπο και χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο για ποικίλους σκοπούς. Φυσικά η ρύπανση από το πετρέλαιο δεν προέρχεται μόνο από τα ατυχήματα. Αυτά, όπως αναφέραμε, αποτελούν μικρό μέρος του προβλήματος. Η καθημερινή, «λειτουργική ρύπανση» είναι το μεγάλο πρόβλημα. Χαρακτηριστικά, αναφέρουμε ότι σε διαδικασίες ρουτίνας, τα δεξαμενόπλοια έχουν απώλειες περίπου 0,53 εκατ. μετρικών τόνων ανά έτος.

Περίπου το 75% των ατυχημάτων σε δεξαμενόπλοια, οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα. Η πλειονότητα αυτών των ατυχημάτων, συμβαίνει στα πλοία που ταξιδεύουν με 'σημαίες ευκαιρίας' ορισμένων χωρών, οι οποίες δεν τηρούν τους κανόνες ασφαλείας και τις προδιαγραφές προστασίας του περιβάλλοντος, προφανώς για οικονομικούς λόγους.

Χώρα / Έτος	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Σ.Αραβία	7105	8820	9098	8962	8873	8890	9036	9213	9219	8549	9115
ΗΠΑ	8914	9076	8868	8583	8389	8322	8295	8269	8011	7731	7733
Ρωσική Ομοσπονδία	10405	9326	8038	7173	6419	6288	6114	6227	6169	6178	6536
Ιράν	3254	3500	3523	3683	3692	3695	3709	3726	3803	3552	3772
Μεξικό	2977	3126	3120	3132	3142	3065	3277	3410	3499	3343	3450
Νορβηγία	1687	1923	2198	2359	2692	2889	3234	3279	3136	3132	3347
Βενεζουέλα	2244	2501	2499	2592	2752	2959	3137	3321	3512	3249	3321
Κίνα	2774	2828	2841	2888	2930	2989	3170	3211	3212	3213	3252
Καναδάς	1965	1980	2062	2184	2276	2402	2480	2588	2672	2604	2721
Μεγάλη Βρετανία	1918	1919	1981	2119	2675	2749	2735	2713	2805	2903	2667
Ιράκ	2157	279	526	465	522	575	625	1201	2162	2581	2624
Ην. Αραβ. Εμιράτα	2283	2639	2510	2443	2482	2410	2495	2490	2556	2299	2491
Κουβέιτ	964	185	1097	1966	2100	2135	2126	2139	2199	2038	2169
Νιγηρία	1810	1890	1950	1985	1988	1998	2138	2303	2163	2028	2103
Λοιποί	14904	15152	15394	15456	15965	16485	17096	17758	18163	18433	19182
<b>Γενικό Σύνολο</b>	<b>65361</b>	<b>65144</b>	<b>65705</b>	<b>65990</b>	<b>66897</b>	<b>67851</b>	<b>69668</b>	<b>71848</b>	<b>73280</b>	<b>71832</b>	<b>74482</b>

*Πίνακας 2.1* Η κατάταξη των πετρελαιοπαραγωγικών χωρών ως προς το ρυθμό παραγωγής (εκατομμύρια βαρέλια ανά ημέρα)



Εικόνα 2.3 Πετρελαιοκηλίδες κατά τη διάρκεια των ετών

## 2.2 Η Πετρελαιική Ρύπανση στη Μεσόγειο

Αποτελεί γεγονός, ότι η Μεσόγειος επιβαρύνεται κάθε χρόνο με 635.000 τόνους πετρελαιοειδών, δηλαδή με το 1/5 του παγκόσμιου συνόλου πετρελαιοειδών που καταλήγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτό καθιστά τη Μεσόγειο, ως τη θάλασσα με την μεγαλύτερη ρύπανση σε παγκόσμιο επίπεδο. Αναφορικά με τα παραπάνω, αναλυτικά στατιστικά στοιχεία δείχνουν ότι στην κεντρική Μεσόγειο οι συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών, κυμαίνονται από 9,3 έως 28 mg/L. Στην κεντρική Μεσόγειο, κατά μήκος των ελληνικών ακτών, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0,1 έως 3,9 mg/L, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να υφίστανται στο χώρο των λιμανιών. Στο Αιγαίο πέλαγος, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0,15 έως 1,4 mg/L, ενώ στις ακτές της Τουρκίας, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0,02 έως 40 mg/L και οφείλονται κυρίως σε πετρέλαιο που διαφεύγει από πλοία. Παρόμοιες, αλλά και υψηλότερες συγκεντρώσεις, έχουν παρατηρηθεί στα παράκτια νερά της Αιγύπτου, αλλά και στα κυπριακά ύδατα.

Η Μεσόγειος με το «μάτι» ενός δορυφόρου, είναι μια θάλασσα πλημμυρισμένη από μικρές και μεγάλες πετρελαιοκηλίδες και για την ακρίβεια 1.638 στον αριθμό. Η έκταση της καθεμιάς ποικίλλει από έξι ως 10 χιλιόμετρα. Το σύνολό τους όμως «σχηματίζει» μια τεράστια πετρελαιοκηλίδα, η οποία ξεπερνά σε έκταση, τουλάχιστον κατά τρεις φορές, εκείνη που προκλήθηκε στα νησιά Γκαλάπαγκος.



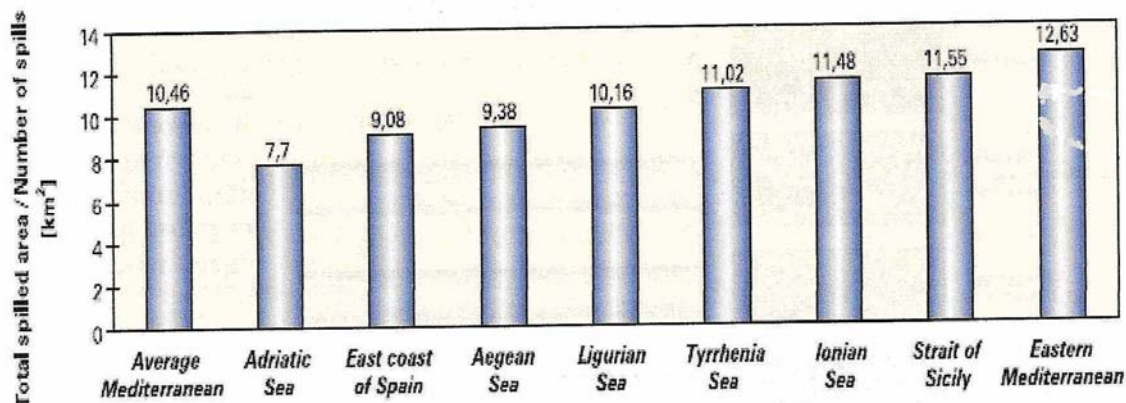
Εικόνες από δορυφόρους, οι οποίες είδαν το φως της δημοσιότητας, αποκάλυψαν το μέγεθος της οικολογικής καταστροφής. Σύμφωνα με τις πρώτες ενδείξεις, την ευθύνη για την κατάσταση αυτή φέρουν οι πλοιοκτήτες. Η τακτική του να αδειάζουν και να καθαρίζουν τις δεξαμενές των караβιών εν πλω είναι καταστροφική. Αυτή η διαδικασία πρέπει να γίνεται μέσα σε ειδικούς χώρους στα λιμάνια, όπως υπαγορεύουν δηλαδή οι διεθνείς κανονισμοί. Με την τακτική του «ξεφορτώματος» στη θάλασσα, πολλοί πλοιοκτήτες κερδίζουν σε χρόνο και σε χρήμα. Γι' αυτό και η παράνομη αυτή πρακτική επιλέγεται από ολοένα και περισσότερους. Το αποτέλεσμα είναι ότι χιλιάδες τόνοι πετρελαίου καταλήγουν στη Μεσόγειο, προκαλώντας σημαντική ρύπανση. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τη συνολική επιβάρυνση της θάλασσας με πετρελαιοειδή, το 70% προκαλείται εξαιτίας αυτής της παράνομης δραστηριότητας και μόνο το 25% της ρύπανσης οφείλεται πράγματι σε ατυχήματα ή ναυάγια.

Τα ποσοστά συγκέντρωσης της πίσσας ανέρχονται και σε  $38 \text{ mg/m}^3$ . Οι επιπτώσεις είναι μεγάλες στην πανίδα της περιοχής με πρώτα «θύματα» αυτού του χημικού ανελέητου πολέμου, τα ψάρια και τα πτηνά που βρίσκονται στη θάλασσα και στις παράκτιες περιοχές που ρυπαίνουν οι πετρελαιοκηλίδες.

Το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο μελετά διάφορες προτάσεις για την αντιμετώπιση αυτής της παράνομης πρακτικής, αλλά και για την προστασία του περιβάλλοντος. Προτείνεται να ενταθούν οι έλεγχοι των πλοίων στα ευρωπαϊκά λιμάνια και να εξοπλιστούν τα πλοία με συσκευές ανάλογες με τα «μαύρα κουτιά» που διαθέτουν τα αεροπλάνα, ώστε να ελέγχεται διαρκώς η κατάσταση και η κίνηση των πλοίων. Έτσι θα μπορεί να εντοπίζεται ο «ένοχος» και μάλιστα με ακριβή προσέγγιση στην ημέρα και στην ώρα.

### ***2.3 Αριθμητική Προσομοίωση Πετρελαιοκηλίδων που Ανιχνεύθηκαν από Δορυφορικές Φωτογραφίες SAR στην Ανατολική Μεσόγειο***

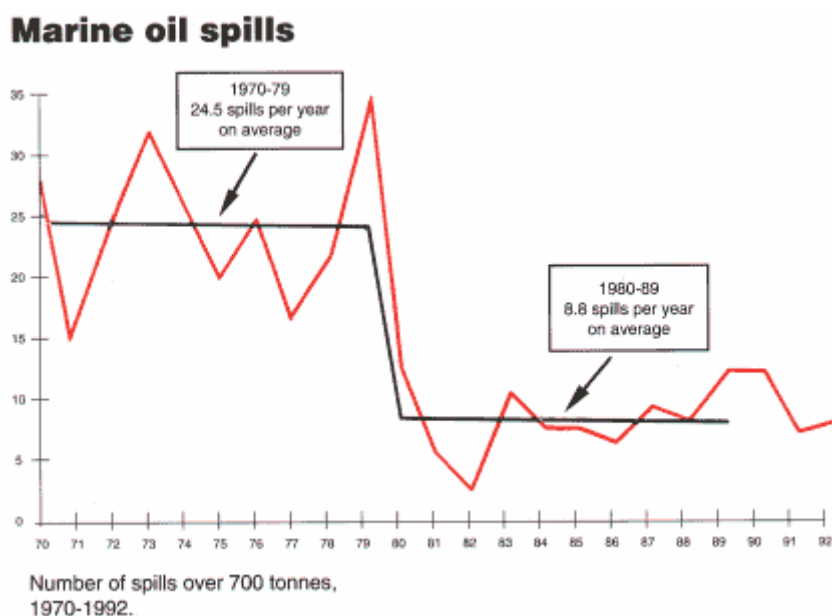
Η προσομοίωση της διασποράς των πετρελαιοκηλίδων που ανιχνεύονται σε δορυφορικές φωτογραφίες, γίνεται με τη χρήση ενός μοντέλου διασποράς επιπλεόντων ρυπαντών, το οποίο τροφοδοτείται με δεδομένα ενός υδροδυναμικού και



**Εικόνα 2.4** Στατιστική ανάλυση των στοιχείων από δορυφόρο, για τις πετρελαιοκηλίδες που εντοπίστηκαν στη Μεσόγειο θάλασσα το έτος 1999

ενός κυματικού μοντέλου στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Την τελευταία δεκαετία οι δορυφόροι ERS-1, ERS-2 και RADARSAT-1, που είναι εφοδιασμένοι με τον αισθητήρα SAR (Synthetic Aperture Radar), βελτίωσαν τη συστηματική ικανότητα ανίχνευσης πετρελαιοκηλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας. Οι αισθητήρες αυτοί, μπορούν να καλύψουν μεγάλες περιοχές και δεν επηρεάζονται από περιπτώσεις νεφοκάλυψης ή άμεσης ηλιακής ακτινοβολίας. Στα πλαίσια του προγράμματος MARS AIS, το οποίο χρηματοδοτείται από την ευρωπαϊκή ένωση, αναπτύχθηκαν αλγόριθμοι προσδιορισμού μέσω φωτογραφιών SAR, του ανέμου, του κυματισμού, της επιφανειακής κυκλοφορίας, καθώς και του προσδιορισμού πετρελαιοκηλίδων. Το μοντέλο διασποράς χρησιμοποιήθηκε, για να προσδιοριστεί η εξάπλωση των παραπάνω πετρελαιοκηλίδων, τόσο σε προγνωστικό επίπεδο, όσο και σε επίπεδο προσομοίωσης περιστατικών σε προηγούμενες χρονικές περιόδους. Για το σκοπό αυτό, το μοντέλο διασποράς που αναπτύχθηκε ως τμήμα του συστήματος ΠΟΣΕΙΔΩΝ, επεκτάθηκε, ώστε να καλύψει ολόκληρη την ανατολική Μεσόγειο, με χωρική ανάλυση 10 χλμ. Το υδροδυναμικό μοντέλο POM και το κυματικό μοντέλο WAM παρέχουν τα πεδία κυκλοφορίας κυματισμού, καθώς και τους συντελεστές διάχυσης στο μοντέλο διασποράς. Τα αριθμητικά πειράματα εστιάζονται στο 1999, περίοδο κατά την οποία υπάρχει διαθέσιμη μία εκτεταμένη βάση δεδομένων SAR στη Μεσόγειο. Περισσότερες από 1600 πετρελαιοκηλίδες προσδιορίστηκαν, οι οποίες συνδέονται με παράνομη διάθεση πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τα αριθμητικά πειράματα χρησιμοποιούν ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα αυτών των στοιχείων και προσδιορίζουν τη διασπορά και την εξάπλωσή τους καθόλη τη

διάρκεια του έτους. Ο στόχος είναι ο προσδιορισμός και η ποσοτική εκτίμηση του κινδύνου στην περιοχή της Μεσογείου από τέτοιου είδους δραστηριότητες, που δεν έχουν τα καταστροφικά αποτελέσματα των μεγάλων ατυχημάτων, αλλά αποτελούν μία μακροπρόθεσμη απειλή για τα παράκτια οικοσυστήματα.



*Εικόνα 2.5* Πλήθος πετρελαιοκηλίδων πάνω από 700 τόννους

## **2.4 Οι Σημαντικότερες Πετρελαιοκηλίδες στην Ελλάδα**

Η πετρελαϊκή ρύπανση και η προστασία των θαλασσών, αποτελούν ένα κύριο παγκόσμιο πρόβλημα. Το συγκεκριμένο πρόβλημα αφορά ιδιαιτέρως την Ελλάδα, της οποίας η ιστορία ήταν και είναι άρρηκτα δεμένη με τη θάλασσα. Αν αναλογιστεί κανείς, ότι οι ελληνικές παραλίες απλώνονται σε ένα μήκος 15.000 χιλιομέτρων, τότε ο καθένας μπορεί να συνειδητοποιήσει το μέγεθος των ευθυνών, αλλά και των υποχρεώσεων, τόσο από πλευράς κρατικών και μη φορέων, όσο και από πλευράς ιδιωτών, ώστε να προστατευθούν οι θάλασσες και κατά προέκταση οι παραλίες, που αποτελούν σήμερα πόλο έλξης για εκατομμύρια τουρίστες στην Ελλάδα.

Κατά τα τελευταία χρόνια, έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην ελάττωση του όγκου των πετρελαιοειδών που καταλήγουν στα ελληνικά θαλάσσια ύδατα, ωστόσο εξακολουθούν να συμβαίνουν ατυχήματα με δεξαμενόπλοια που μεταφέρουν αργό πετρέλαιο, με δυσμενείς επιπτώσεις στις παράκτιες περιοχές και στο ζωικό βασίλειο.

## **Πόλος**

23/2/80

Ατύχημα στο πετρελαιοφόρο «Irenes Serenade» με αποτέλεσμα 40.000 τόνοι πετρελαίου να καταλήξουν στη θάλασσα.

9/10/93

800 τόνοι πετρελαίου διαρρέουν στην περιοχή από το πετρελαιοφόρο «Πιάδ». Τα ρεύματα παρασύρουν το πετρέλαιο έξω από τον προστατευμένο όρμο και μαυρίζει η μαγευτική παραλία της Βοϊδοκοιλιάς. Πετρέλαιο εντοπίζεται και σε άλλες ακτές. Στην προσπάθεια των δυτών να δουν τις επιπτώσεις από το πετρέλαιο που διέρρευσε από το «Πιάδ» ανακαλύπτουν ορατά ακόμα τα σημάδια από το προηγούμενο ατύχημα (13 χρόνια πριν). Το πετρέλαιο του «Irenes Serenade» βρέθηκε να καλύπτει σημεία του πυθμένα. Είναι απορίας άξιο, πώς ένας τόσο ευαίσθητος αλλά και ιστορικός κλειστός κόλπος χρησιμοποιείται ως αγκυροβόλιο πετρελαιοφόρων!

## **Κόλπος Ελευσίνας**

1/10/94

Ατύχημα στο πετρελαιοφόρο «La Guardia», κατά τη φορτοεκφόρτωση, στις εγκαταστάσεις του Ασπρόπυργου. 400-800 τόνοι πετρελαίου καταλήγουν στον Κόλπο της Ελευσίνας. Δυστυχώς, η πολυετής διαρκής επιβάρυνση του κλειστού Κόλπου από τοξικά απόβλητα έχει μετατρέψει ήδη τον πυθμένα του σε ... τοξικό απόβλητο. Όπως έδειξε παλαιότερη έρευνα της Greenpeace και ύστερα από αναλύσεις δειγμάτων πυθμένα από τον Κόλπο της Ελευσίνας, υπάρχει σοβαρότατη ρύπανση από πετρελαιοειδή και τοξικά βαρέα μέταλλα στην περιοχή. Η πετρελαιοκηλίδα απλώς επιβάρυνε την ήδη βεβαρημένη κατάσταση του Κόλπου.

## **Σαρωνικός**

8/8/1996

Ατύχημα στο πετρελαιοφόρο «Kriti Sea» στα διωλιστήρια της Motor Oil στους Άγιους Θεόδωρους κατά τη φορτοεκφόρτωση. Διαρροή 300-500 τόνων στη θάλασσα. Γίνεται σημαντική κινητοποίηση για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας που εκτός από τους Άγιους Θεόδωρους, φτάνει τις ακτές της Αίγινας και του Αγκιστριού. Ακολουθούν διαβεβαιώσεις για την έγκαιρη και ολοκληρωμένη αντιμετώπιση της

πετρελαιοκηλίδας.

9/5/1997

Στο Φραγκολίμανο, εξοχικό θέρετρο στις ακτές της Πελοποννήσου, αρκετά ναυτικά μίλια μακριά από τον τόπο του ατυχήματος, παχιά στρώματα πετρελαίου καλύπτουν ακόμα τον πυθμένα του ορμίσκου. Το πετρέλαιο βρίσκεται εκεί εγκλωβισμένο από τον περασμένο Αύγουστο. Ύστερα από διαμαρτυρίες κατοίκων και εν όψει της νέας τουριστικής περιόδου, στις 9/5/97, συνεργείο της εταιρείας προχώρησε στην άντληση του πετρελαίου από τον πυθμένα του Φραγκολίμανου, πιστεύοντας ότι έτσι λύνεται το πρόβλημα. Οι ερευνητές της Greenpeace βρέθηκαν εκεί και κατέγραψαν την κατάσταση αμέσως μετά την αποχώρηση του συνεργείου καθαρισμού. Το πετρέλαιο έχει εισχωρήσει στην φαινομενικά καθαρή άμμο του πυθμένα. Σκάβοντας την άμμο, οι ερευνητές της Greenpeace ανακάλυψαν ότι το πετρέλαιο βρισκόταν παντού. Μαύρο σύννεφο συνόδευε κάθε ανάδευση του βυθού. Δεν έλειπαν τα σημεία στα οποία βρίσκονταν συγκεντρωμένα, εννέα μήνες μετά τη διαρροή, συμπαγή κομμάτια πετρελαίου. Τα ίχνη του πετρελαίου ήταν εμφανή ακόμα και στα ψάρια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι εικόνες που κατέγραψε η υποβρύχια κάμερα της Greenpeace. Ψάρια που ζουν και τρέφονται στο βυθό, είναι κυριολεκτικά καλυμμένα με πετρελαιοειδή. Και όλα αυτά εννέα μήνες μετά τη διαρροή.

<b>1972</b>	«Trader», <b>36.500</b> τόνοι στο Αιγαίο.
<b>2-3-79</b>	«Μεσσηνιακή Φροντίς» στους Καλούς Λιμένες της Κρήτης. Χύθηκαν <b>12.000</b> τόνοι πετρελαίου.
<b>23-2-80</b>	«Irenes Serenade» στην Πύλο. <b>40.000</b> τόνοι πετρελαίου στη θάλασσα.
<b>4-5-87</b>	«Rabigh Bay III», <b>500-1.000</b> τόνοι χύνονται στον Ασπρόπυργο.
<b>21-10-88</b>	Σύγκρουση των επιβατηγών «Jupiter» και «Adige», <b>500-1.000</b> τόνοι χύνονται στον Πειραιά.
<b>4-5-92</b>	«Georgi Chernomoroga», <b>1.700</b> τόνοι μαυρίζουν το κεντρικό Αιγαίο.
<b>9-10-93</b>	«Iliad», Πύλος, χύθηκαν περίπου <b>800</b> τόνοι.
<b>1-10-94</b>	«La Guardia», Ασπρόπυργος, <b>400-800</b> τόνοι στον Κόλπο της Ελευσίνας.
<b>8-8-96</b>	«Kriti Sea», διαρροή <b>300-500</b> τόνων πετρελαίου στα διωλιστήρια της MOTOR OIL στους Αγίους Θεοδώρους Κορινθίας.
<b>1-9-2000</b>	«Eurobulker X», Λευκαντί Ευβοίας. Εκατοντάδες τόνοι (περί τους <b>300</b> ) διαρρέουν στο νότιο Ευβοϊκό.

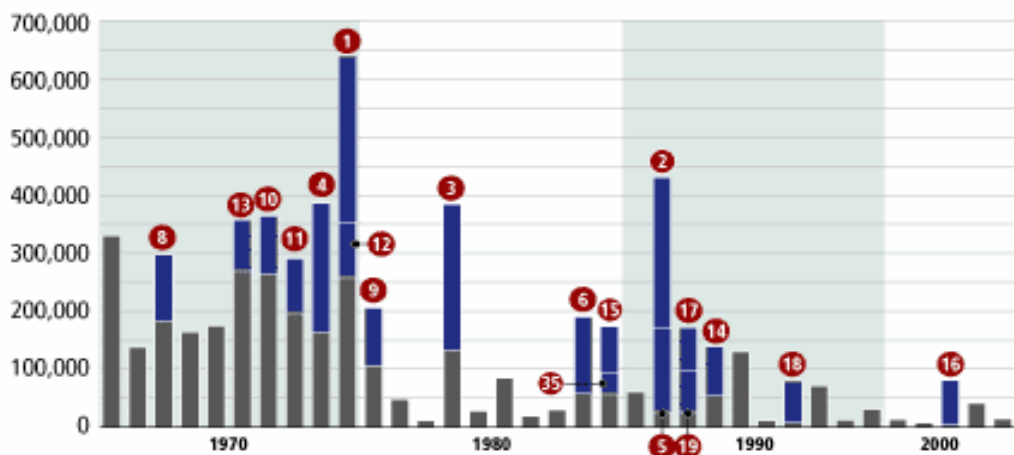
*Πίνακας 2.1* Σημαντικές πετρελαιοκηλίδες στον ελληνικό χώρο



RANK	SHIPNAME	YEAR	LOCATION	SPILL SIZE (TONNES)
1	<b>Atlantic Empress</b>	1979	Off Tobago, West Indies	<b>287,000</b>
2	<b>ABT Summer</b>	1991	700 nautical miles off Angola	<b>260,000</b>
3	<b>Castillo de Bellver</b>	1983	Off Saldanha Bay, South Africa	<b>252,000</b>
4	<b>Amoco Cadiz</b>	1978	Off Brittany, France	<b>223,000</b>
5	<b>Haven</b>	1991	Genoa, Italy	<b>144,000</b>
6	<b>Odyssey</b>	1988	700 nautical miles off Nova Scotia, Canada	<b>132,000</b>
7	<b>Torrey Canyon</b>	1967	Scilly Isles, Britain	<b>119,000</b>
8	<b>Sea Star</b>	1972	Gulf of Oman	<b>115,000</b>
9	<b>Irenes Serenade</b>	1980	Navarino Bay, Greece	<b>100,000</b>
10	<b>Urquiola</b>	1976	La Coruna, Spain	<b>100,000</b>
11	<b>Hawaiian Patriot</b>	1977	300 nautical miles off Honolulu	<b>95,000</b>
12	<b>Independenta</b>	1979	Bosphorus, Turkey	<b>95,000</b>
13	<b>Jakob Maersk</b>	1975	Oporto, Portugal	<b>88,000</b>
14	<b>Braer</b>	1993	Shetland Islands, Britain	<b>85,000</b>
15	<b>Khark 5</b>	1989	120 nautical miles off coast of Morocco	<b>80,000</b>
16	<b>Prestige*</b>	2002	Off the Spanish coast	<b>77,000</b>
17	<b>Aegean Sea</b>	1992	La Coruna, Spain	<b>74,000</b>
18	<b>Sea Empress</b>	1996	Milford Haven, Britain	<b>72,000</b>
19	<b>Katina P</b>	1992	Off Maputo, Mozambique	<b>72,000</b>
35	<b>Exxon Valdez</b>	1989	Prince William Sound, Alaska	<b>37,000</b>

\*The amount spilled by the Prestige includes all oil lost to the environment and that which remains in the sunken tanker sections.

#### OIL SPILLED BY YEAR In tonnes



Source: International Tanker Owners Pollution Federation

Εικόνα 2.6 Οι 'χειρότερες' πετρελαιοκηλίδες

# 3

## *Επιπτώσεις της Πετρελαϊκής Ρύπανσης*

### ***3.1 Οι Επιπτώσεις των Πετρελαιοειδών στους Θαλάσσιους Οργανισμούς***

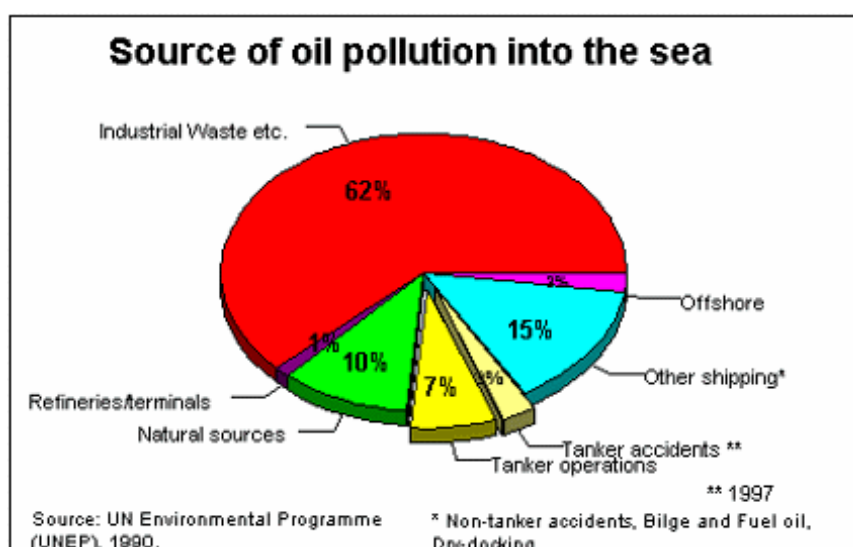
Το πετρέλαιο αποτελεί ένα μείγμα από οργανικές ενώσεις, πολλές από τις οποίες είναι τοξικές για τους θαλάσσιους οργανισμούς. Γενικά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

1. Μικρού μοριακού βάρους, που είναι πτητικές (δηλαδή εξατμίζονται γρήγορα) και για τούτο έχουν σχετικά μικρές επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον
2. Μεσαίου μοριακού βάρους που παραμένουν για μεγαλύτερο διάστημα στο θαλάσσιο περιβάλλον και είναι οι κυρίως υπεύθυνες για την τοξικότητα του πετρελαίου και
3. Μεγάλου μοριακού βάρους (πίσσες), που είναι αδρανείς από χημική άποψη αλλά προκαλούν μηχανικής φύσης παρενέργειες στο οικοσύστημα.

Κάθε χρόνο εξορύσσονται 3 δισεκατομμύρια τόνοι αργού πετρελαίου και το μισό αυτής της ποσότητας μεταφέρεται διά θαλάσσης, με αποτέλεσμα 3 περίπου εκατομμύρια τόνοι να χύνονται στην θάλασσα.

Πηγή	Ποσότητα (εκατ.τόν./έτος)	Συνολική ποσότητα (εκατ.τόν./έτος)
<b>(1) Μεταφορές</b>		
Μεταφορά με τάνκερ	0,7	1,45
Ατυχήματα τάνκερ	0,4	
Έρμα & καύσιμα τάνκερ	0,3	
Καθαρισμός τάνκερ	0,03	
Άλλοι παράγοντες	0,02	
<b>(2) Σταθερές εγκαταστάσεις</b>		
Παραθαλάσσια διυλιστήρια	0,1	0,17
Παραθαλάσσια παραγωγή	0,05	
Θαλάσσιοι τερματικοί σταθμοί μεταφόρτωσης	0,02	
<b>(3) Άλλες πηγές</b>		
Αστικά λύματα	0,7	1,63
Βιομηχανικά απόβλητα	0,2	
Αποχετεύσεις όμβριων υδάτων	0,12	
Μεταφορά μέσω ποταμών	0,04	
Μεταφορά από την ατμόσφαιρα	0,3	
μέσω των βροχοπτώσεων		
Απόρριψη στους ωκεανούς	0,02	
Φυσικές εισροές	0,25	
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ</b>		<b>3,25</b>

Πίνακας 3.1 Πηγές εισόδου & ποσότητες υδρογονανθράκων πετρελαίου στις θάλασσες.



Εικόνα 3.1 Γράφημα που καταδεικνύει τις πηγές της θαλάσσιας πετρελαϊκής ρύπανσης



Οι διάφοροι θαλάσσιοι οργανισμοί υφίστανται διάφορες επιπτώσεις από την δράση του πετρελαίου, ανάλογα με τον τρόπο διαβίωσής τους.

### **3.1.1 Βραχώδεις ακτές**

Λόγω της υψηλής ενέργειας (κυματισμός, παλίρροιες κλπ) το πετρέλαιο ξεπλένεται γρήγορα, εν τούτοις υπάρχουν φαινόμενα άμεσης τοξικότητας στα Χλωροφύκη και Ροδοφύκη, καθώς και σημαντικές άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις στους πληθυσμούς των φυτοφάγων οργανισμών, μεταβάλλοντας σημαντικά την δομή των βιοκοινωνιών.

### **3.1.2 Αμμώδεις και ιλυώδεις ακτές:**

Εδώ οι επιπτώσεις είναι σημαντικότερες, γιατί το πετρέλαιο κατακαθίζει στον βυθό, ενσωματώνεται στο επιφανειακό ίζημα με αποτέλεσμα την δημιουργία ανοξικών συνθηκών με ολέθριες συνέπειες για την ενδοπανίδα<sup>1</sup>. Η επιπανίδα υφίσταται τόσο την άμεση τοξική δράση του πετρελαίου, όσο και τις έμμεσες συνέπειες που έχει αυτό στην τροφή της, δηλ. Την ενδοπανίδα. Επιπλέον η χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου σε αυτές τις ακτές, έχει σαν αποτέλεσμα τη βραδύτερη αποικοδόμηση του πετρελαίου και επομένως την παράταση της τοξικής του δράσης.



*Εικόνα3.2* Πετρελαιοειδή σε αμμώδεις ακτές.

### **3.1.3 Πλαγκτόν**

Το πλαγκτόν, και ιδιαίτερα το νευστόν, υφίσταται εντονότερα την τοξική δράση του πετρελαίου στην πρώτη φάση, όταν δηλαδή επιπλέει, διότι περιέχει ακόμη μεγάλες ποσότητες μικρού και μεσαίου μοριακού βάρους ενώσεις που είναι και οι

πλέον τοξικές. Το πετρέλαιο σε αυτή τη φάση, έχει σχετικά μικρό ειδικό βάρος και κατά συνέπεια συγκρατείται στα ανώτερα στρώματα της στήλης του νερού. Εκτός της τοξικής χημικής δράσης του σημαντική είναι και η φυσική: το πετρέλαιο έχει την τάση να απλωθεί σε όσο γίνεται μεγαλύτερη έκταση στην επιφάνεια του νερού, δημιουργώντας έτσι ένα λεπτό στρώμα (φιλμ), το οποίο εμποδίζει την ανταλλαγή των αερίων, αλλά και την εισχώρηση της ηλιακής ακτινοβολίας, που είναι απαραίτητη για την φωτοσύνθεση. Οι επιπτώσεις αυτές όμως δεν διαρκούν πολύ και φαίνεται ότι το πλαγκτονικό σύστημα ανακάμπτει σχετικά γρήγορα.

### **3.1.4 Θαλάσσια πτηνά και θηλαστικά**

Στην περίπτωση των θαλασσιών πτηνών έχουμε ίσως την σοβαρότερη συνέπεια της ρύπανσης από πετρελαιοειδή και αυτό οφείλεται κυρίως στην φυσική δράση του πετρελαίου, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με το πτέρωμα των πτηνών καταστρέφει την μόνωση που αυτό παρέχει έναντι του νερού, οπότε τα πτηνά είτε βυθίζονται, είτε πεθαίνουν από απώλεια θερμότητας. Αντίθετα η τοξική-χημική δράση του πετρελαίου στα πουλιά δεν είναι σημαντική, γιατί δρα μόνο μετά την κατάποση, κάτι που δεν συμβαίνει εύκολα. Οι απώλειες στους πληθυσμούς των θαλάσσιων πτηνών που έχουν αναφερθεί είναι πολλές και δύσκολα αναπληρώσιμες, λόγω του σχετικά μικρού αριθμού απογόνων τους σε σχέση με άλλους οργανισμούς. Τα θαλάσσια θηλαστικά δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα ευάλωτα σε αυτή τη μορφή ρύπανσης και δεν έχουν αναφερθεί παρά μερικές περιπτώσεις μικρών φώκιας που μολύνθηκαν από πετρέλαιο.



*Εικόνα 3.3* Πτηνό καλυμμένο με πετρέλαιο.



*Εικόνα 3.4* Πιγκουίνοι καλυμμένοι με πετρέλαιο.

### **3.1.5 Άλλες επιπτώσεις της ρύπανσης από πετρελαιοειδή**

Εκτός της επίδρασης στα οικοσυστήματα, μία άλλη δυσμενής επίπτωση κυρίως της χρόνιας μορφής ρύπανσης από πετρελαιοειδή, είναι οι οικονομικές συνέπειες στην αγορά αλιευμάτων. Ακόμα και μικρές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων, προσδίδουν μια χαρακτηριστική δυσάρεστη γεύση τόσο στα ψάρια, όσο και σε άλλα αλιεύματα που οδηγεί στην απαγόρευση διάθεσής τους στο εμπόριο.

Σε ότι αφορά τον τουριστικό τομέα, η τουριστική αγορά δεν αποδέχεται ακτές που έχουν επηρεαστεί από διαρροές πετρελαίου. Ιδιαίτερο πρόβλημα αποτελούν οι μορφές πίσσας, που μολονότι δεν έχουν τοξική δράση δημιουργούν δυσάρεστη αίσθηση και κυρίως παραμένουν στις ακτές όπου αποτίθενται για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.

## **3.2 Βιοσυσσώρευση**

Έχουν προταθεί διάφοροι πιθανοί τρόποι για την είσοδο των υδρογονανθράκων του πετρελαίου στη θαλάσσια τροφική αλυσίδα:

- (α) Με την κατάποση σωματιδίων στα οποία είναι προσροφημένοι οι υδρογονάνθρακες.
- (β) Με απευθείας πρόσληψη από τα βράγχια, διαλυμένου ή σε διασπορά πετρελαίου-ο τρόπος αυτός θεωρείται ο πιο σημαντικός για τους θαλάσσιους οργανισμούς.
- (γ) Με κατάποση ρυπασμένου νερού, οπότε καταλήγουν στα εντόσθια των ψαριών.
- (δ) Μέσω βακτηριδίων όπου συσσωρεύονται και τα οποία αποτελούν τροφή για ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς.

Από τη στιγμή που εισέρχεται το πετρελαίο στον οργανισμό μπορεί να συσσωρευτεί, να μεταβολιστεί ή να απεκκριθεί.

Οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου συσσωρεύονται στους λιπαρούς ιστούς πολλών θαλασσίων οργανισμών. Η μέγιστη συγκέντρωση πρόσληψης που επιτυγχάνεται, εξαρτάται από το περιεχόμενο των οργανισμών σε λιπίδια, καθώς και από τη συγκέντρωση των υδρογονανθράκων. Οι διάφοροι υδρογονάνθρακες πετρελαίου προσλαμβάνονται με διαφορετική ταχύτητα και εναποτίθενται εκλεκτικά σε συγκεκριμένους ιστούς. Η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων πετρελαίου σε μυϊκούς ιστούς ψαριών που συλλέχτηκαν από ανοικτές θάλασσες, κυμαίνεται από 0,5-5,0 mg/kg υγρού βάρους. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, μέχρι 100 mg/kg, αναφέρθηκαν για ψάρια κοντά σε παράκτιες περιοχές, παρόλο που δεν υπήρχε άμεση πηγή ρύπανσης, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε λιπίδια.

Γενικά οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου μεταβολίζονται στα ψάρια και σε μερικά θαλάσσια ασπόνδυλα, με τρόπο που μοιάζει με εκείνον των θηλαστικών, όπου στο ήπαρ (ή στο αντίστοιχο όργανο των ασπόνδυλων) παρατηρείται σημαντική αποικοδόμηση αρωματικών υδρογονανθράκων και παραφινών. Ο μεταβολισμός γίνεται με τη βοήθεια ενός ενζυμικού συστήματος που βρίσκεται στο ήπαρ και μετατρέπει τις αδιάλυτες ή ελάχιστα διαλυτές στο νερό ενώσεις, σε υδατοδιαλυτούς μεταβολίτες. Μερικοί όμως υδρογονάνθρακες, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί, μεταβολίζονται σε ενδιάμεσα προϊόντα, που είναι πολύ τοξικά, καρκινογόνα ή μεταλλαξογόνα. Το πλαγκτόν και μερικά βενθικά ασπόνδυλα, δεν είναι σε θέση να μεταβολίσουν σημαντικές ποσότητες, τόσο παραφινών, όσο και αρωματικών υδρογονανθράκων.

Στην πραγματικότητα, σωματίδια πετρελαίου εκκρίνονται αμετάβλητα από μερικούς οργανισμούς. Τα περιττώματα αυτών των οργανισμών με πυκνότητα μεγαλύτερη του νερού καταβυθίζονται, με αποτέλεσμα να καταλήγουν στα ιζήματα, όπου επηρεάζουν τους βενθικούς οργανισμούς. Η αποβολή των προϊόντων μεταβολισμού από τα σπονδυλωτά, γίνεται κυρίως από τη χοληδόχο κύστη και τα νεφρά. Η ταχύτητα μεταβολισμού όπως και η ταχύτητα πρόσληψης, εξαρτάται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως π.χ. η θερμοκρασία.

# 4

## *Μέθοδοι Αντιμετώπισης*

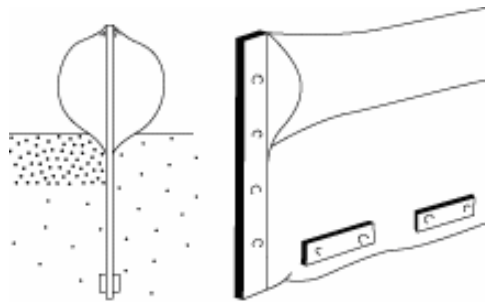
### *4.1 Μέθοδοι Αντιμετώπισης Πετρελαιοκηλίδων*

Η πετρελαϊκή ρύπανση του θαλάσσιου χώρου αποτελεί ένα μείζον περιβαλλοντικό και οικονομικό ζήτημα παγκοσμίων διαστάσεων. Οι διαρροές πετρελαίου είτε από μικρά, είτε από μεγάλα ναυτικά ατυχήματα, κυρίως όμως από λειτουργικές απορρίψεις δεξαμενόπλοιων, επιβαρύνουν κάθε χρόνο το θαλάσσιο περιβάλλον με τόνους πετρελαιοειδών, αφενός προκαλώντας τεράστιες οικολογικές καταστροφές και αφετέρου δημιουργώντας μεγάλες οικονομικές ζημίες στις οικονομικές δραστηριότητες των περιοχών, που πλήττονται κάθε φορά από πετρελαιοκηλίδες. Οι συνέπειες της ρύπανσης από πετρελαιοειδή (όπως αναφέρθηκαν παραπάνω) και κυρίως αυτές που σχετίζονται με μεγάλες διαρροές, έκαναν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης μιας αντιρρυπαντικής τεχνολογίας που να τις αντιμετωπίζει. Σήμερα η τεχνολογία απορρύπανσης περιλαμβάνει τις ακόλουθες βασικές μεθόδους:

- Αποτροπή επέκτασης της πετρελαιοκηλίδας με χρήση πλωτών φραγμάτων
- Άντληση των μεγαλύτερων ποσοτήτων
- Τεχνολογία skimming
- Επί τόπου ανάφλεξη
- Χρήση απορροφητικών ουσιών (sorbents, solidifiers)
- Βιοδιάσπαση
- Χρήση χημικών διασπαρτικών

Στα περισσότερα μεγάλα λιμάνια υπάρχουν ειδικοί σταθμοί υποδοχής των σεντινόνερων, τα σύγχρονα δεξαμενόπλοια κατασκευάζονται με ειδικές

προδιαγραφές (σύστημα load-on-top, διπλά τοιχώματα), ενώ μια σειρά από ειδικά υλικά διατίθενται στη αγορά, για την περισυλλογή του πετρελαίου που έχει ήδη χυθεί στη θάλασσα, όπως πλωτά φράγματα, υλικά προσρόφησης (τεχνολογία skimming) και διασκορπιστικά υλικά. Τα τελευταία είναι χημικές ενώσεις, που διαλύουν το πετρέλαιο στο νερό μετατρέποντάς το σε γαλάκτωμα, συνήθως όμως είναι ενώσεις εξαιρετικά τοξικές και παρόλη την βελτίωσή τους, παραμένουν πολύ πιο τοξικά από το ίδιο το πετρέλαιο. Η χρήση τους συνιστάται μόνο στην ανοιχτή θάλασσα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά του πετρελαίου στην ακτή όπου η αντιμετώπισή του είναι πολύ δυσκολότερη και δαπανηρότερη. Όλες οι παραπάνω μέθοδοι δεν επιτυγχάνουν πλήρη καθαρισμό. Μέρος της ποσότητας πετρελαίου διαφεύγει, προκαλώντας ποικίλα προβλήματα στο θαλάσσιο περιβάλλον.



**Εικόνα 4.1** Περισυλλογή πετρελαίου



**Εικόνα 4.2** Πλωτό φράγμα



*Εικόνα 4.3* Πλωτό φράγμα



*Εικόνα 4.4* Επί τόπου ανάφλεξη πετρελαίου



*Εικόνα 4.5* Τεχνολογία oil-skimming

## **4.2 Το Πρόβλημα Αντιρρύπανσης**

Όταν δημιουργηθεί μία πετρελαιοκηλίδα στη θάλασσα, το πετρελαιοειδές τείνει να καλύψει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη υδάτινη επιφάνεια. Το μέγεθος της επιφάνειας αυτής, εξαρτάται από παράγοντες όπως η απορριφθείσα ποσότητα, οι επικρατούσες καιρικές συνθήκες και τελικά το ιξώδες του πετρελαιοειδούς. Κατά τη διαδικασία της απορρύπανσης και της περισυλλογής, οι κρίσιμοι παράμετροι είναι οι παρακάτω:

- Καιρικές συνθήκες
- Χρόνος επέμβασης
- Μέσα περιορισμού εξάπλωσης της πετρελαιοκηλίδας
- Η τεχνική και η μέθοδος απορρύπανσης

Τα προβλήματα τα οποία προκύπτουν, είναι πολλά και ποικίλουν. Για παράδειγμα, ενώ η χρήση πλωτών φραγμάτων μπορεί να περιορίσει την εξάπλωση της πετρελαιοκηλίδας σε καλές καιρικές συνθήκες, είναι αδύνατον να υπάρξει το ίδιο



αποτέλεσμα, σε περίπτωση κυματισμού με ύψος κύματος μεγαλύτερο από το ύψος του φράγματος.



*Εικόνα 4.5* Προσπάθεια ‘εγκλωβισμού’ της πετρελαιοκηλίδας.

Από τις σημερινές συμβατικές μεθόδους περισυλλογής πετρελαιοειδών, η πιο διαδεδομένη είναι η χρήση των πλοίων-skimmers, όπου ένα επιφανειακό «ξάφρισμα» με περιστρεφόμενα τύμπανα ινών κάποιου ελαιόφιλου πολυμερούς, απομακρύνει τη μεγαλύτερη ποσότητα του πετρελαιοειδούς. Εδώ το πρόβλημα που ανακύπτει είναι ότι όταν το πάχος της κηλίδας κατέλθει κάτω από μία ελάχιστη τιμή (π.χ. 3-5mm), τότε η συγκεκριμένη τεχνική δεν αποδίδει. Στη συνέχεια, οι εναπομείνουσες ποσότητες του πετρελαιοειδούς περισυλλέγονται είτε με επιπλέοντα απορροφητικά υλικά, είτε χειρωνακτικά (εάν οι συνθήκες το επιτρέπουν), κάνοντας χρήση απορροφητικών πολυμερών υφασμάτων (polypropylene blankets ή snares), είτε χρησιμοποιούνται χημικά διασπαρτικά-σαπυνοειδή (chemical dispersants ή detergent agents), τα οποία απλώς διασκορπίζουν την πετρελαϊκή ρύπανση, υπό μορφή λεπτών σωματιδίων. Ένας κοινός παρονομαστής των μηχανικών και χημικών τεχνικών που προαναφέρθηκαν, είναι η γαλακτωματοποίηση και η διασπορά ικανής ποσότητας του πετρελαιοειδούς κατακόρυφα στην υδάτινη στήλη, με πιθανές καταστροφικές συνέπειες για το τοπικό θαλάσσιο οικοσύστημα και το περιβάλλον. Η γαλακτωματοποίηση αυτή προέρχεται από την έντονη περιστροφική κίνηση των τυμπάνων των skimmers, είτε προκαλείται από τη χρήση των ίδιων των χημικών διασπαρτικών.

Από τις νεότερες τεχνικές και μεθόδους, η μεν βιοδιάσπαση είναι αμφιλεγόμενη ως προς τα αποτελέσματα και τη χρήση της, η δε χρήση χημικών σταθεροποιητών (solidifiers), όπου ένα ελαστομερές αντιδρά χημικά με το πετρελαιοειδές και στερεοποιείται, είναι δυσανάλογου κόστους σε σχέση με τα αποτελέσματά της.

Στη σημερινή λοιπόν πραγματικότητα, όπου τεράστια οικονομικά ποσά έχουν δαπανηθεί και δαπανώνται στις τεχνολογίες πετρελαϊκής αντιρρύπανσης του θαλάσσιου χώρου και όπου χαρακτηριστικά, η μέση ετήσια θαλάσσια πετρελαϊκή ρύπανση ανέρχεται στους 1,2-1,5 εκατ. Τόνους πετρελαίου, ειδικοί στα θέματα αντιρρύπανσης παραδέχονται ότι δεν υπάρχει τεχνική αντιρρύπανσης, που να έχει απόλυτη επιτυχία 100% στον καθαρισμό της υδάτινης επιφάνειας από πετρελαιοειδή.



*Εικόνα 4.6* Περιορισμός της πετρελαιοκηλίδας από πλωτό φράγμα.

### **4.3 Καθαρισμός των Ακτών**

Εάν μία μεγάλη ποσότητα πετρελαίου καταλήξει στις ακτές και υπάρχει δυνατότητα πρόσβασης σε αυτές, τότε μια μεγάλη ποσότητα μπορεί να αντληθεί σε βυτιοφόρα και να απομακρυνθεί. Ακόμα και στην περίπτωση που είναι δυνατό να παραλάβουμε το πετρέλαιο από τις ακτές, μια σημαντική ποσότητα παραμένει ανάμεσα στα βράχια ή διεισδύει στο υπόστρωμα. Οι τεχνικές για την απομάκρυνση του πετρελαίου αυτού, εξαρτώνται από τη φύση της ακτής, και επειδή η κατεργασία προκαλεί συχνά μεγαλύτερη ζημιά στην πανίδα και χλωρίδα απ' ό,τι το ίδιο το πετρέλαιο, είναι συχνά προτιμότερο να μην επιχειρούμε να καθαρίσουμε να

καθαρίσουμε την ακτή που έχει ρυπανθεί από πετρέλαιο. Η απόφαση να καθαρισθεί ή όχι η ακτή, εξαρτάται από τη σημασία και αξία που έχει η παραλία. Μια παραλία που είναι τουριστικά αξιοποιήσιμη για παράδειγμα, έχει άμεση προτεραιότητα για καθαρισμό, μιας που η πανίδα και η χλωρίδα είναι μικρότερου ενδιαφέροντος από το να διατηρηθεί η ακτή καθαρή για τους τουρίστες.

Βράχια ή προβλήτες σε λιμάνια και παρόμοιες επιφάνειες, καθαρίζονται με ατμό ή διαλυτικές ουσίες υπό υψηλή πίεση. Εάν χρησιμοποιηθούν χημικές ουσίες, τότε πρέπει να συνοδεύονται με μεγάλες ποσότητες νερού, για να μπορεί να γίνει η διασπορά του πετρελαίου. Για να επιτευχθεί αυτό, τα βράχια ψεκάζονται με διαλυτικές ουσίες πριν από μια παλίρροια, οπότε τα κύματα απομακρύνουν το πετρέλαιο.

Οι ουσίες για τη διασπορά του πετρελαίου, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε παραλίες από χαλίκια ή άμμο, επειδή το πετρέλαιο εισχωρεί μέσα, οπότε εξαφανίζεται από την επιφάνεια για να επανεμφανισθεί αργότερα. Ο μόνος τρόπος καθαρισμού τέτοιων ακτών, είναι να απομακρυνθεί το επιφανειακό στρώμα που έχει ρυπανθεί, είτε με χειροκίνητα μέσα, είτε με μπουλντόζες.

Πρόκειται για δραστικές κατεργασίες και τα καταστρεπτικά αποτελέσματα στη χλωρίδα και στην πανίδα, μπορούν να ελαττωθούν, χρησιμοποιώντας άχυρα και κομμένα χόρτα, με σκοπό την προσρόφηση της μεγαλύτερης ποσότητας του πετρελαίου. Σε βράχια που είναι καλυμμένα με φύκια, ένα μέρος του πετρελαίου παγιδεύεται σε αυτά, οπότε στη συνέχεια αυτά συλλέγονται και απομακρύνονται. Η απομάκρυνση του πετρελαίου με τέτοιες φυσικές μεθόδους, αφορά ένα μικρό μέρος, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του πετρελαίου παραμένει.



# 5

## Σύσταση και Ιδιότητες Αργών Πετρελαίων

### 5.1 Χημική Σύσταση Αργών Πετρελαίων

Σήμερα στην διεθνή ναυτική ορολογία, με την λέξη **πετρέλαιο (oil)**, περιγράφεται το σύνολο των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο οποίο περιλαμβάνονται οι ακατέργαστοι υδρογονάνθρακες και όλα τα κατεργασμένα παράγωγα που λαμβάνονται μετά την διύλιση τους.

Στους κανονισμούς της MARPOL 73/78 **αργό πετρέλαιο (crude oil)**, θεωρείται κάθε μίγμα πετρελαϊκών υδρογονανθράκων, κατάλληλο για μεταφορά δια θαλάσσης, στο οποίο το ποσοστό του άνθρακα κυμαίνεται από 83% έως 87% και το ποσοστό του υδρογόνου από 11% έως 14%. Επίσης εμπεριέχονται και άλλα στοιχεία, όπως οξυγόνο έως 5% , άζωτο έως 1% , θείο έως 10%, βανάδιο, νικέλιο και άλλα ανόργανα άλατα. Έχει ειδικό βάρος μεταξύ 0,75 και 1,06 g/mL και αποτελεί όπως προείπαμε, μείγμα οργανικών ενώσεων μοριακού βάρους 16 ως 850 ή και περισσότερο, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό (περίπου 95%) είναι υδρογονάνθρακες όπως:

- *Αλκάνια ( ή παραφίνες)*: Αποτελούν υγρές ενώσεις με 5-7 άτομα άνθρακα, ενώ εκείνες που διαθέτουν μεγαλύτερο αριθμό ατόμων βρίσκονται σε στερεή κατάσταση. Τα αλκάνια (π.χ. προπάνιο, μεθάνιο) είναι σχετικά μη τοξικές ενώσεις και βιοαποικοδομούνται από διάφορους μικροοργανισμούς. Τα αλκάνια διακλαδισμένης αλυσίδας αποικοδομούνται πιο δύσκολα από τα ευθείας αλυσίδας. Όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα

που περιλαμβάνονται στην αλυσίδα, τόσο πιο πτητικές και ευδιάλυτες στο νερό είναι οι ενώσεις.

- *Κυκλοαλκάνια (ή ναφθένια)*: Είναι ενώσεις με 5-6 άτομα άνθρακα και αποτελούν το 30-60% του πετρελαίου. Εκτός από το κυκλοπεντάνιο και το κυκλοεξάνιο, περιέχονται επίσης δικυκλικά και πολυκυκλικά ναφθένια. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ ανθεκτικές στη βιοδιάσπαση από μικροοργανισμούς.
- *Αρωματικοί υδρογονάνθρακες*: Είναι πτητικές ενώσεις (π.χ. βενζόλιο) και αποτελούν το 2-4% του πετρελαίου. Υπάρχουν μερικοί μικροοργανισμοί, οι οποίοι εκλεκτικά αποικοδομούν τις ενώσεις αυτές.
- *Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες*
- *Ασφαλτένια*: Τα ασφαλτένια αποτελούν το κλάσμα του αργού πετρελαίου, που είναι αδιάλυτο σε ελαφρούς παραφινικούς διαλύτες και διαλυτό σε θερμό τολουόλιο. Αποτελούν ένα πολύπλοκο μείγμα πολυπυρηνικών συμπλεγμάτων, τα οποία περιέχουν ετεροάτομα. Αποτελούν χημικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους (έως και 100.000) και εμπεριέχουν στοιχεία όπως θείο, άζωτο, οξυγόνο και σε μικρότερα ποσοστά βαριά μέταλλα, όπως σίδηρο, νικέλιο και βανάδιο. Διαθέτουν σκούρο χρώμα και χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων ενώσεων αποτελεί το υψηλό τους σημείο ζέσης.
- *Ρητίνες*: Είναι ετεροκυκλικά μόρια που περιέχουν άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου.
- *Άλλες ενώσεις*: Εκτός από τους προαναφερθέντες υδρογονάνθρακες, υπάρχουν και άλλες ενώσεις, σε πολύ μικρότερη βέβαια περιεκτικότητα, οι οποίες αποτελούν μέρος του μείγματος (πετρελαίου). Από αυτές, οι σημαντικότερες είναι οι θειούχες ενώσεις. Το θείο που περιέχεται στο πετρέλαιο, μπορεί να φτάσει μέχρι και το 10%. Στις θειούχες ενώσεις, πιθανώς οφείλεται και η χαρακτηριστική γεύση των ψαριών και μυδιών, τα οποία έχουν έρθει σε επαφή με πετρελαιοειδή. Επίσης, λιπαρά οξέα, ενώσεις του βαναδίου, ενώσεις του αζώτου και ενώσεις του νικελίου περιέχονται στο πετρέλαιο. Ορισμένες από τις παραπάνω ενώσεις, βιοδιασπώνται εύκολα από διάφορους μικροοργανισμούς, ενώ κάποιες άλλες δυσκολότερα.

Contents of main groups of organic compounds in rude oils

GROUP OF COMPOUNDS		PERCENTAGE OF WEIGHT
ALKANES (PARAFFINS)	SATURATED HYDROCARONS	30 - 70 %
CYCLOALKANES (NAPHTENES)		
AROMATICS		20 - 40 %
ASPHALTENES		0 - 10 %
RESINS		5 - 25 %

Πίνακας 5.1 Ποσοστά οργανικών ενώσεων στο αργό πετρέλαιο.

Στοιχεία	Περιεκτικότητα (%κ.β.)
Ανθρακας	83,9-86,8
Υδρογόνο	11,4-14
θείο	0,06-8
Αζωτο	0,11-1,7
Οξυγόνο	0,5
Μέταλλα (Fe,V,Ni, κλπ)	0,03

Πίνακας 5.2 Στοιχειακή ανάλυση αργών πετρελαίων

Ιδιότητες	Παραφινικής βάσης	Ασφαλτούχου βάσης
Πυκνότητα	Χαμηλή	Υψηλή
Περιεκτικότητα σε νάφθα	Υψηλή	Χαμηλή
Αντικροτικότητα νάφθας	Χαμηλή	Υψηλή
Οσμή νάφθας	Ουδέτερη	Όξινη
Τάση κηροζίνης για καπνισμό	Χαμηλή	Υψηλή
Αντικροτικότητα ντήζελ	Υψηλή	Χαμηλή
Σημείο ροής λιπαντικών	Υψηλό	Χαμηλό
Περιεκτικότητα σε λιπαντικά	Υψηλή	Χαμηλή
Δείκτης ιξώδους λιπαντικών	Υψηλός	Χαμηλός

Πίνακας 5.3 Γενικά χαρακτηριστικά αργών πετρελαίων

## **5.2 Κατηγορίες Αργών Πετρελαίων**

Η κατάταξη των αργών πετρελαίων σε κατηγορίες, γίνεται συνήθως με βάση την περιεκτικότητά τους σε παραφίνη και άσφαλτο. Με τον όρο παραφίνη, εννοούνται οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, με κρυσταλλική υφή, χρώμα παραπλήσιο προς το λευκό, οι οποίοι είναι στη στερεά φάση σε συνήθη θερμοκρασία. Με τον όρο άσφαλτος, εννοούνται οι μη κρυσταλλικές, στερεές ή ημιστερεές ενώσεις, με χρώμα μαύρο ή καστανόμαυρο, που αποτελούνται κυρίως από αρωματικούς υδρογονάνθρακες και οξειδωμένους υδρογονάνθρακες.

**Οι κατηγορίες αργών πετρελαίων είναι οι εξής:**

1. *Πετρέλαια παραφινικής βάσης:* Τα πετρέλαια αυτά χαρακτηρίζονται από μικρή πυκνότητα, περιέχουν παραφίνη και ελάχιστη ή καθόλου άσφαλτο. Περιέχουν κυρίως παραφινικούς υδρογονάνθρακες, με μικρή αναλογία ναφθενικών και ασήμαντη αρωματικών υδρογονανθράκων.
2. *Πετρέλαια ασφαλτούχου βάσης:* Τα πετρέλαια αυτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα, περιέχουν άσφαλτο και ελάχιστη ή καθόλου παραφίνη. Αποτελούνται κυρίως από ναφθενικούς υδρογονάνθρακες, αρκετούς αρωματικούς και λίγους παραφινικούς. Ονομάζονται επίσης και πετρέλαια ναφθενικής βάσης.
3. *Πετρέλαια μικτής βάσης:* Τα πετρέλαια αυτά περιέχουν και άσφαλτο και παραφίνη και έχουν ενδιάμεσες ιδιότητες. Σε ποσοστό 90% περίπου, τα αργά πετρέλαια είναι μικτής βάσης. Υπάρχουν βέβαια και σπάνιες περιπτώσεις, στις οποίες τα αργά πετρέλαια δεν περιέχουν ούτε άσφαλτο ούτε παραφίνη, αλλά αφήνουν υπόλειμμα, που αποτελείται από ρητινούχες ουσίες.

## **5.3 Χαρακτηριστικά Μεγέθη & Ιδιότητες Αργών Πετρελαίων**

Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε τη συμπεριφορά του πετρελαίου στο περιβάλλον, έτσι ώστε να είναι δυνατή η άμεση και αποτελεσματική επέμβαση σε μία ενδεχόμενη ρύπανση. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες (όπως πυκνότητα και θερμοκρασία νερού, ταχύτητα ανέμου, θαλάσσια ρεύματα και ύψος κυμάτων) που επικρατούν σε κάποια δεδομένη θαλάσσια περιοχή, στην οποία έχουμε έκταση πετρελαιοκηλίδας, σε συνδυασμό με τις ιδιότητες των διαφόρων τύπων πετρελαίου, καθορίζουν και την αντιμετώπιση του προβλήματος. Έτσι λοιπόν, οι κυριότερες



ιδιότητες του πετρελαίου, βάση των οποίων αναπτύσσονται υποθέσεις για την πιθανή έκταση των βλαβών στο περιβάλλον και μαθηματικά μοντέλα για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς της πετρελαιοκηλίδας στη θάλασσα, είναι οι παρακάτω:

- Πυκνότητα
- Τάση ατμών
- Χρώμα
- Ιξώδες
- Σημείο ροής
- Σημείο ανάφλεξης
- Διαλυτότητα στο νερό
- Επιφανειακή τάση

Στη συνέχεια δίνεται μια συνοπτική περιγραφή των ανωτέρω εννοιών:

**Πυκνότητα**: Εκφράζει το πηλίκο της μάζας συγκεντρωμένου όγκου πετρελαίου προς τον όγκο πετρελαίου. Έχει τιμή συνήθως μικρότερη της μονάδας, όμως μετά από εκτεταμένο πολυκαιρισμό, η τιμή της πυκνότητας αυξάνεται με αποτέλεσμα την καταβύθιση του πετρελαίου.

Μεγάλη περιεκτικότητα σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες ή κορεσμένους παραφινικούς υδρογονάνθρακες, σημαίνει πετρέλαιο χαμηλής πυκνότητας. Αντίθετα, μεγάλη περιεκτικότητα σε βαρείς υδρογονάνθρακες, ναφθενικούς ή αρωματικούς, σημαίνει πετρέλαιο υψηλής πυκνότητας.

**Τάση ατμών**: Η τάση ατμών ενός καυσίμου, ορίζεται ως η πίεση που εξασκείται από τους ατμούς του καυσίμου που βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό καύσιμο, στην επιφάνεια του υγρού, όταν δεν υπάρχει αέρας πάνω από ή μέσα στο καύσιμο. Η τάση ατμών ενός αργού πετρελαίου εξαρτάται από την περιεκτικότητα του πετρελαίου σε ελαφρείς υδρογονάνθρακες. Κυμαίνονται από ασήμαντη έως αντίστοιχη αυτής των βενζινών. Στην περίπτωση του αργού πετρελαίου, ενδιαφέρει για λόγους ασφαλείας κατά την αποθήκευση και διακίνησή του. Για λόγους ασφαλείας, όλοι οι τύποι αργού πετρελαίου κατατάσσονται στην κατηγορία των πιο εύφλεκτων υγρών, μαζί με τις βενζίνες.

**Χρώμα:** Το χρώμα των αργών πετρελαίων γίνεται αντιληπτό με οπτική εκτίμηση. Το αργό πετρέλαιο έχει χρώμα που κυμαίνεται από ανοιχτό αχυρόχρωμο, έως εντελώς μαύρο. Το χρώμα εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο, καθώς επίσης και από την παρουσία θειούχων και αζωτούχων ενώσεων. Η πλειοψηφία των αργών πετρελαίων έχει έντονο σκούρο χρώμα, σχεδόν μαύρο.

**Ιξώδες:** Το ιξώδες ενός ρευστού, αποτελεί ένα μέτρο της εσωτερικής αντίστασής του στη ροή. Δηλαδή όσο μικρότερο είναι το ιξώδες, τόσο ευκολότερα εκείνο ρέει. Μέσα από το ιξώδες του πετρελαίου, μπορεί να εκφραστεί διαισθητικά ο ρυθμός εξάπλωσης της πετρελαιοκηλίδας, η δυνατότητα προσκόλλησης και διείδυσης του πετρελαίου στο έδαφος και τα παράκτια υποστρώματα, καθώς και η δυνατότητα άντλησης του πετρελαίου, σε περίπτωση καθαρισμού. Το ιξώδες αναφέρεται είτε σαν κινηματικό ιξώδες, είτε σαν δυναμικό ιξώδες. Οι δύο αυτοί όροι συνδέονται με την παρακάτω σχέση:

$$\nu = \frac{n}{d}$$

όπου  $\nu$  : το κινηματικό ιξώδες  
 $n$  : το δυναμικό ιξώδες  
 $d$  : η πυκνότητα του ρευστού

Στο αργό πετρέλαιο, το ιξώδες εξαρτάται από το ποσοστό των ελαφρών συστατικών και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με μείωση της θερμοκρασίας, το ιξώδες αυξάνει. Ανάλογα με τον τύπο του, ένα αργό πετρέλαιο μπορεί να έχει συμπεριφορά λεπτόρρευστου, παχύρρευστου ή ακόμη και ημίρρευστου υγρού.

**Σημείο Ροής:** Το σημείο ροής ενός πετρελαίου, είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία, στην οποία το πετρέλαιο ρέει, όταν ψύχεται υπό τις συνθήκες που προβλέπει η μέθοδος μέτρησης. Συνήθως για τους τύπους αργών πετρελαίων, το σημείο ροής έχει τιμή κάτω από το μηδέν, υπάρχουν όμως και περιπτώσεις, στις οποίες το σημείο ροής είναι υψηλό. Όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του πετρελαίου σε παραφίνη, τόσο υψηλότερο είναι και το σημείο ροής του.

Το σημείο ροής είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη μελέτη αντιμετώπισης μιας ρύπανσης και την πρόβλεψη των βλαβερών συνεπειών που η τελευταία εγκυμονεί. Ένα πετρέλαιο έχει μεγαλύτερη ικανότητα ροής σε θερμότερες περιοχές, έχοντας έτσι τη δυνατότητα για μεγαλύτερη διείσδυσή του στο έδαφος, καθώς και περαιτέρω εξάπλωσή του. Πετρέλαιο με σημείο ροής υψηλότερο της περιοχής των 5 – 10° C, έχει διαπιστωθεί ότι στερεοποιείται γρήγορα με μέση θερμοκρασία θάλασσας γύρω στους 10° C, ενώ τα πετρελαιοειδή με σημείο ροής κάτω των 5° C, είναι γνωστό ότι έχουν την τάση να εξατμίζονται σε ποσοστό έως και 50% του όγκου τους.

**Σημείο ανάφλεξης:** Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί τη χαμηλότερη θερμοκρασία, στην οποία έχουμε ανάφλεξη των ατμών του πετρελαίου, όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης έχει ιδιαίτερη σημασία για τον καθαρισμό του πετρελαίου. Τα περισσότερα αργά πετρέλαια μπορούν να αναφλεγούν σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Αν τα ελαφρά συστατικά εξατμιστούν, το σημείο ανάφλεξης ανεβαίνει και έτσι ο κίνδυνος ανάφλεξης του πετρελαίου προφανώς μειώνεται. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί ουσιαστικά, μία προδιαγραφή ασφαλείας σε ότι αφορά τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς.

**Διαλυτότητα:** Γενικά, το πετρέλαιο είναι αδιάλυτο στο νερό, όμως ορισμένοι υδρογονάνθρακες που περιέχει, διαλύονται ευκολότερα σε αυτό.

**Επιφανειακή τάση:** Η επιφανειακή τάση αντιπροσωπεύει την ικανότητα που έχει το πετρέλαιο να εξαπλώνεται στο νερό. Γενικά, πετρέλαια με χαμηλή πυκνότητα, εξαπλώνονται πιο εύκολα. Ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται η επιφανειακή τάση, μπορεί να προσομοιωθεί από την ακόλουθη σχέση:

$$\sigma = \frac{\sigma(0) \cdot V_r}{V_r + V_{em}}$$

όπου  $\sigma(0)$  η αρχική τιμή της επιφανειακής τάσης.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες του αργού πετρελαίου, που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του στη θάλασσα είναι : η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες, το σημείο ροής και η διαλυτότητά του στο θαλασσινό νερό. Είναι σαφές ότι τα παραπάνω

χαρακτηριστικά μετρώνται σε συγκεκριμένες σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και συνεπώς μεταβάλλονται σε κάθε περίπτωση ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Η συμπεριφορά του πετρελαίου μετά την είσοδο του στη θάλασσα εξαρτάται από την χημική του σύσταση και τις καιρικές συνθήκες. Η γνώση αυτής της συμπεριφοράς είναι απαραίτητο στοιχείο στην προσπάθεια καταπολέμησης μιας πετρελαιοκηλίδας. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι πετρέλαιο με σημείο ροής υψηλότερο της περιοχής των 5 – 10° C, έχει διαπιστωθεί ότι στερεοποιείται γρήγορα με μέση θερμοκρασία θάλασσας γύρω στους 10° C, ενώ τα πετρελαιοειδή με σημείο ροής κάτω των 5° C, είναι γνωστό ότι έχουν την τάση να εξατμίζονται σε ποσοστό ως και 50% του όγκου τους.

Στην περίπτωση που η πηγή μιας πετρελαιοκηλίδας είναι γνωστή (περίπτωση ατυχηματικής ρύπανσης) είναι εύκολο να αναγνωρισθεί ο τύπος του πετρελαιοειδούς, όμως όταν αντιμετωπίζεται μια κηλίδα αγνώστου πηγής – περίπτωση που είναι και η συνηθέστερη στις λειτουργικές ρυπάνσεις – στην ανοιχτή θάλασσα ή κοντά στις ακτές κάτι τέτοιο είναι δυνατόν μόνο με την λήψη δειγμάτων και την εργαστηριακή ανάλυση τους. Οι καθυστερήσεις που οι διαδικασίες αυτές επιφέρουν και η πιθανή υιοθέτηση μη ενδεδειγμένων μεθόδων για την αντιμετώπιση της συγκεκριμένης ρυπογόνου ουσίας, έχουν κατά το παρελθόν αποδειχθεί εξίσου καταστροφικές με την ίδια. Η ταυτοποίηση του τύπου της ρυπογόνου είναι δυνατόν, σε ορισμένες περιπτώσεις, να βοηθήσει επίσης στον εντοπισμό του υπαίτιου για τη ρύπανση πλοίου και τον καταλογισμό ευθυνών.

Σήμερα η συσσωρευμένη εμπειρία και οι συνεχείς εργαστηριακές αναλύσεις δειγμάτων ρυπογόνων που εισρέουν στο θαλάσσιο περιβάλλον, έχουν προχωρήσει σε τέτοιο βαθμό, ώστε είναι δυνατόν να προβλεφθεί η ηλικία, ο όγκος, ακόμα και η κίνηση μιας πετρελαιοκηλίδας, παρέχεται ως εκ τούτου η δυνατότητα να οργανωθεί γρηγορότερα και να λειτουργήσει με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα ο μηχανισμός αντιμετώπισης της ρύπανσης.

Τύπος Αργού Πετρελαίου	Παραφίνες (%κ.ό.)	Αρωματικά (%κ.ό.)	Ναφθένια (%κ.ό.)	Θείο (%κ.β.)	Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	Νάφθα (%κ.ό.)	Αριθμός Οκτανίου (τυπικός)
Νιγηρία – Ελαφρύ	37	9	54	0,2	0,845	28	60
Σ.Αραβία – Ελαφρύ	63	19	18	2	0,855	22	40
Σ.Αραβία – Βαρύ	60	15	25	2,1	0,885	23	35
Βενεζουέλα – Βαρύ	35	12	53	2,3	0,875	2	60
Βενεζουέλα – Ελαφρύ	52	14	34	1,5	0,91	18	50
ΗΠΑ Midcontinent ΧΘ	-	-	-	0,4	0,825	-	-
ΗΠΑ W.Texas ΥΘ	46	22	32	1,9	0,865	33	55
Β.Θάλασσας – Brent	50	16	34	0,4	0,84	31	50

Πίνακας 5.4 Ιδιότητες διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου

## 5.4 Εμμένοντα & μη Εμμένοντα Πετρελαιοειδή

Τα πετρελαιοειδή, γενικά διαχωρίζονται σε **εμμένοντα (persistent)** και **μη εμμένοντα (non persistent)**, ανάλογα με τις φυσικές και χημικές διεργασίες που καταγράφονται με την εισαγωγή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το σύνολο των διεργασιών αυτών είναι γνωστό στην βιβλιογραφία ως «**γήρανση**» ή «**αποχρωματισμός**» (**weathering**) και θα αναλυθεί εκτενέστερα στη συνέχεια.

Εμμένοντα θεωρούνται εκείνα τα πετρελαιοειδή τα οποία λόγω της χημικής τους σύστασης, όταν διαρρέουν στην θάλασσα αποικοδομούνται με αργούς ρυθμούς και εξαπλώνονται, με αποτέλεσμα την ανάγκη λήψης άμεσων μέτρων για την καταπολέμηση της επακόλουθης ρύπανσης. Αντιθέτως, τα μη εμμένοντα με την είσοδο τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, υπόκεινται σε φυσικό διασκορπισμό ή εξατμίζονται γρήγορα και δεν είναι πάντα απαραίτητο να ληφθούν μέτρα για την καταπολέμηση τους. Η διαδικασία είναι γνωστή στη διεθνή βιβλιογραφία ως '**leave alone action**', και είναι αποδεκτή από τους κανονισμούς σε περιπτώσεις διαρροής ελαφρών κλασμάτων, όπως η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel, στα οποία εκτός των άλλων η ανθρώπινη παρέμβαση μπορεί να αποδειχθεί πολύ επικίνδυνη.



# 6

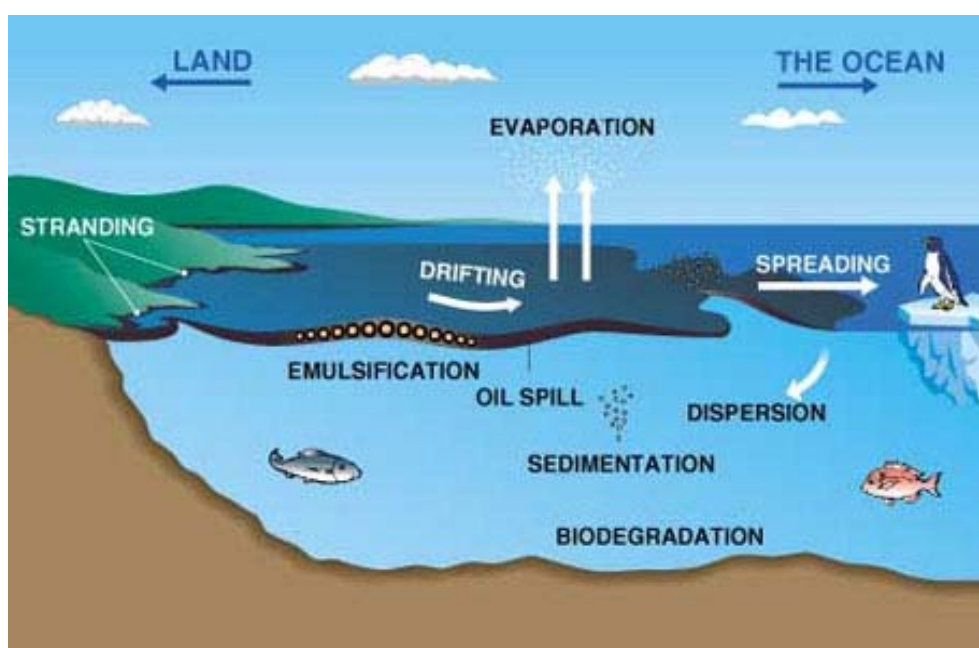
## *Γήρανση της Πετρελαιοκηλίδας*

### *6.1 Η Συμπεριφορά του Πετρελαίου στο Θαλάσσιο Περιβάλλον*

Η μεταφορά και η πορεία μιας πετρελαιοκηλίδας στο θαλάσσιο περιβάλλον, εξαρτάται από ένα σύνολο φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών, οι οποίες καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό, τόσο από τις ιδιότητες του πετρελαίου που βρίσκεται στην υδάτινη επιφάνεια, όσο και από τις περιβαλλοντικές, μετεωρολογικές και υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στη δεδομένη περιοχή. Όταν το πετρέλαιο διαφύγει στη θαλάσσια επιφάνεια, διαχέεται, με σκοπό το σχηματισμό ενός λεπτού υμένιου, της πετρελαιοκηλίδας. Η μετακίνηση της πετρελαιοκηλίδας, εξαρτάται από την κίνηση των αερίων μαζών στη θαλάσσια επιφάνεια και την τυρβώδη διάχυση, είτε λόγω των τοπικών υποθαλάσσιων ρευμάτων, είτε λόγω των ανέμων που επικρατούν.

Η πετρελαιοκηλίδα εξαπλώνεται στην επιφάνεια του νερού, εξαιτίας της ισορροπίας δυνάμεων, μεταξύ ιξώδους, επιφανειακής τάσης και βαρύτητας, ενώ παράλληλα η σύσταση του πετρελαίου μεταβάλλεται με το χρόνο. Τα ελαφρύτερα συστατικά εξατμίζονται, τα υδροδιαλυτά συστατικά διαλύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, ενώ άλλα γαλακτωματοποιούνται και διασκορπίζονται στην υδάτινη μάζα σαν μικρά σταγονίδια. Ο σχηματισμός γαλακτώματος πετρελαίου σε νερό ή νερού σε πετρέλαιο, εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τον κυματισμό στην περιοχή και εμφανίζεται εντός λίγων ημερών μετά τη διαρροή.

Όλα τα παραπάνω αναλύονται εκτενέστερα, στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου, όπου περιγράφονται οι σημαντικότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην πετρελαιοκηλίδα κατά την παρουσία της στη θαλάσσια επιφάνεια. Το σύνολο αυτών των διεργασιών είναι γνωστό ως «γήρανση» ή «αποχρωματισμός» (**weathering**) του πετρελαίου. Στο τέλος της περιγραφής κάθε διεργασίας, αναφέρονται τα διάφορα μαθηματικά μοντέλα που την περιγράφουν (αν υπάρχουν). Η ανάπτυξη των συγκεκριμένων μαθηματικών εξισώσεων (μοντέλων), βασίζεται στο συγκερασμό διαφόρων φυσικοχημικών και μετεωρολογικών παραμέτρων, όπως θα φανεί στη συνέχεια.



Εικόνα 6.1 Το φαινόμενο της «γήρανσης» (weathering)

## ***6.2 Περιγραφή των Διεργασιών (weathering) που Λαμβάνουν Χώρα στην Πετρελαιοκηλίδα κατά την Παρουσία της στο υδάτινο Περιβάλλον & Αντίστοιχα Μοντέλα***

Οι διεργασίες της εξάπλωσης, της διασποράς, της διάλυσης και της γαλακτωματοποίησης, είναι σημαντικές στα πρώτα στάδια ζωής της πετρελαιοκηλίδας. Αντίθετα, η οξείδωση, η καθίζηση (ιζηματοποίηση) και η βιοαποικοδόμηση, είναι μακροχρόνιες διεργασίες.

Αξίζει να σημειωθεί σε σύνδεση με τα όσα αναφέρθηκαν στα πρώτα κεφάλαια, ότι σύμφωνα με τη διεθνή εμπειρία, το ποσοστό πετρελαίου που μπορεί να ανακτηθεί



από μία πετρελαιοκηλίδα, σπάνια ξεπερνά το 10-12% της ποσότητας που χύθηκε στη θάλασσα. Το ποσοστό αυτό μάλιστα για να επιτευχθεί, απαιτούνται επίμονες, επίπονες και πολυέξοδες προσπάθειες.

### **6.2.1 Μετατόπιση (Advection)**

Εξαιτίας της κυρίαρχης και σταθερής επίδρασης στη θεμελιώδη συμπεριφορά της κηλίδας πετρελαίου, οι διεργασίες μετατόπισης/μετακίνησης ουσιαστικά, συμπεριλαμβάνονται σε όλα τα μοντέλα προσομοίωσης συμπεριφοράς πετρελαιοκηλίδας. Οι διεργασίες μετατόπισης, κατηγοριοποιούνται σε διεργασίες, οι οποίες σχετίζονται με τον άνεμο και σε διεργασίες οι οποίες σχετίζονται με το θαλάσσιο ρεύμα. Οι πρώτες έχουν σαν αποτέλεσμα επιφανειακές μετατοπίσεις, ενώ οι δεύτερες επιφέρουν υποεπιφανειακές μετατοπίσεις. Ιδιαίτερη και μεγάλη προσοχή έχει δοθεί στην επιφανειακή μετατόπιση, εξαιτίας της πλευστότητας της κηλίδας πετρελαίου, ενώ από την άλλη η υποεπιφανειακή μετατόπιση δεν έχει μελετηθεί ανάλογα. Αυτό έχει σαν συνέπεια, πολύ λίγα μοντέλα προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδας να περιλαμβάνουν την υποεπιφανειακή μετατόπιση, τουλάχιστον μέχρι πρόσφατα. Στις μέρες μας έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται υπερσύγχρονα και πολύπλοκα υδροδυναμικά μοντέλα τριών διαστάσεων, με σκοπό τον προσδιορισμό της μετατόπισης της κηλίδας.

Οι διατμητικές τάσεις που αναπτύσσονται στην επιφάνεια της κηλίδας και οι οποίες οφείλονται στο άνω οριακό στρώμα λόγω του αέρα και στο κάτω οριακό στρώμα εξαιτίας του θαλάσσιου ρεύματος, αποτελούν γενικά τους μηχανισμούς που προκαλούν τη μετακίνηση/μετατόπιση των επιφανειών των πετρελαιοκηλίδων. Η διατμητική τάση που οφείλεται στον άνεμο και αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας, προκαλεί την κίνηση του θαλάσσιου τμήματος καθώς και τη δημιουργία κυμάτων, τα οποία 'κινούν' τις πετρελαιοκηλίδες. Έτσι λοιπόν, αφού ο άνεμος προκαλεί την κίνηση των πετρελαιοκηλίδων και επηρεάζει τη γήρανση αυτών (ειδικά τη διεργασία της εξάτμισης), γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η μοντελοποίηση του ανέμου έχει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην προσπάθεια μοντελοποίησης της συμπεριφοράς της πετρελαιοκηλίδας.

Ο άνεμος παίρνει διάφορες τιμές ανάλογα με το χώρο και το χρόνο και μπορεί να αλλάζει συνεχώς ταχύτητα και διεύθυνση, ειδικά στον ωκεανό. Δυστυχώς, μερικά μοντέλα, ελλείψει επαρκών πληροφοριών, χρησιμοποιούν για την εκτίμηση της

συμπεριφοράς της πετρελαιοκηλίδας, σταθερή ταχύτητα και διεύθυνση ανέμου. Αυτή η πρακτική μπορεί να έχει βάση, εάν οι χωρικές και χρονικές κλίμακες του προβλήματος είναι μικρές, π.χ. αν κάνουμε λόγο για μία πετρελαιοκηλίδα κοντά στην ακτή. Αντίθετα, δεν μπορούμε να κάνουμε λόγο για σταθερό άνεμο σε ανοιχτή θάλασσα.

Βασικά, υπάρχουν τρία αναλυτικά εργαλεία που χρησιμοποιούνται στην ανάπτυξη μοντέλων προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδων, τα οποία παράγουν χωρικά δεδομένα και/ή στιγμιαίες πληροφορίες σχετικά με τον άνεμο. Αυτά είναι τα εξής : (1) random walk analogy, (2) Markov chain technique και (3) numerically solved meteorological models. Μία λίστα από κατάλληλα μοντέλα προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδων, τα οποία υιοθετούν μία από τις παραπάνω τεχνικές, δίδεται στον **Πίνακα 6.1**. Η τεχνική του random walk analogy, είναι η απλούστερη από τις τρεις. Η κεντρική ιδέα αυτής της τεχνικής, είναι ότι αλληπάλληλες ταχύτητες ή διευθύνσεις ανέμων είναι τυχαία κατανεμημένες, δηλαδή δεν σχετίζονται μεταξύ τους. Αντίθετα, οι Markov chain (ή autoregressive) techniques, δέχονται ότι η ταχύτητα ή η διεύθυνση του ανέμου σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή έχει σχέση με προηγούμενη/ες ταχύτητα/ες ή διεύθυνση/σεις του ανέμου. Και οι δύο προαναφερθείσες τεχνικές, έχουν χρησιμοποιηθεί σε στοχαστικά μοντέλα εκτίμησης συμπεριφοράς πετρελαιοκηλίδας. Η τεχνική των numerically solved meteorological models, περιγράφει τη δυναμική του ανέμου μέσα από πολύπλοκους μαθηματικούς τύπους, οι οποίοι μπορούν να επιλυθούν και να δώσουν λεπτομερή ντετερμινιστικά δεδομένα για τον άνεμο σε σχέση με το χώρο και το χρόνο.

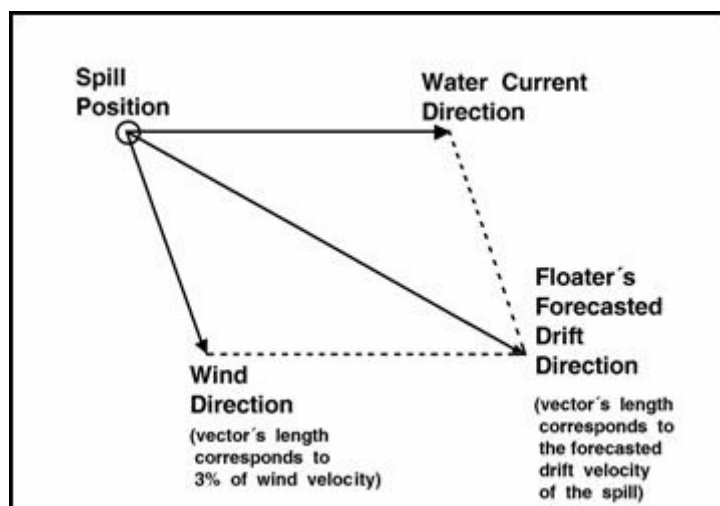
Για να χρησιμοποιηθεί η τεχνική random walk analogy, ιστορικές καταγραφές (στοιχεία) ανέμου αναλύονται σε μία ντετερμινιστική και μία στοχαστική συνιστώσα, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\begin{aligned}W_s(t) &= A_1 + e_1(t) \\W_d(t) &= A_2 + e_2(t)\end{aligned}$$

όπου: τα  $W_s(t)$  &  $W_d(t)$  παριστάνουν την ταχύτητα και τη διεύθυνση του ανέμου αντίστοιχα σε χρόνο  $t$ , τα  $A_1$  &  $A_2$  παριστάνουν μέτρα και τα  $e_1$  &  $e_2$  τυχαίες συνιστώσες.

Μοντέλα προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδων	Random walk	Markov chain	Meteor models
BOSTM (Ahlstrom, 1975)	X		
Canadian AES (Venkatesh, <i>et al.</i> , 1979)	X		
SPILSIM (Boyd, 1979)	X		
OSSM (Galt and Torgrimson, 1980)	X		
USGS (Smith, <i>et al.</i> , 1980)		X	
SEADOCK (Williams, <i>et al.</i> , 1975)		X	
UOD (Wang, <i>et al.</i> , 1976)		X	
CEQ (Stewart, <i>et al.</i> , 1974)		X	
SLIKFORCAST (Audunson, <i>et al.</i> , 1980)		X	
Rand (Liu and Leendertse, 1981)		X	
NWS/NOAA (Hess and Kerr, 1979)			X
Puget Sound (Karpen and Galt, 1979)			X

**Πίνακας 6.1** Τεχνικές μοντελοποίησης της περιοχής του ανέμου, που χρησιμοποιούνται από μοντέλα προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδων.



**Εικόνα 6.2** Το διάνυσμα μετατόπισης της κηλίδας

### 6.2.2 Εξάπλωση (Spreading)

Η πρώτη εμφανής διεργασία που αρχίζει αμέσως με την είσοδο του πετρελαίου στη θάλασσα, είναι η οριζόντια **εξάπλωσή** του, υπό την συνδυασμένη επίδραση μεταξύ ιζώδους, επιφανειακής τάσης και βαρύτητας, ενώ παράλληλα η σύσταση του πετρελαίου μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου. Η εξάπλωση αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες διεργασίες στα πρώτα στάδια της διαρροής. Πετρέλαια με χαμηλό ιζώδες τείνουν να εξαπλωθούν γρηγορότερα. Η ταχύτητα εξάπλωσης καθορίζεται ως επί το πλείστον από τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες της περιοχής (ταχύτητα του

αέρα, υδάτινα ρεύματα, ύψος κύματος, θερμοκρασία επιφάνειας θάλασσας), καθώς και από το πάχος της κηλίδας και τις ιδιότητες του πετρελαίου. Οι περισσότεροι τύποι αργού πετρελαίου σχηματίζουν με την εξάπλωση, κηλίδες πάχους περίπου 0.3mm μέσα σε δώδεκα ώρες. Αρχικά, το πετρέλαιο εξαπλώνεται σαν συμπαγής (συναφής) κηλίδα. Απουσία άλλων παραγόντων, η εξάπλωση συνεχίζεται μέχρι τελικά να σχηματιστούν στενές λωρίδες, παράλληλες με την κατεύθυνση του ανέμου, πάχους όχι μεγαλύτερου των 0.5 μm. Το πετρέλαιο κατανέμεται στη διαχωριστική στοιβάδα, ανάμεσα στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού και την ατμόσφαιρα. Αν η ποσότητα του πετρελαίου είναι μικρή, τότε σχηματίζεται λεπτό υμένιο ( 100-200 L πετρελαίου καλύπτουν μια επιφάνεια περίπου ενός τετραγωνικού χιλιομέτρου πάχους 0,1 μm ). Τα πετρέλαια τα οποία αποτελούνται κυρίως από ελαφρά κλάσματα , εξαπλώνονται γρηγορότερα από εκείνα που αποτελούνται από βαρέα κλάσματα. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι περίπου δώδεκα ώρες μετά τη δημιουργία πετρελαιοκηλίδας, το πετρέλαιο μπορεί να διασκορπιστεί σε έκταση μεγαλύτερη των πέντε τετραγωνικών χιλιομέτρων.

Στον **Πίνακα 6.2** δίνονται οι επιφάνειες που σχηματίζονται με την εξάπλωση διαφόρων ποσοτήτων ενός τυπικού αργού πετρελαίου (το συγκεκριμένο έχει πυκνότητα 0.875 t/m<sup>3</sup>) .

Η διεργασία της εξάπλωσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη ‘συμπεριφορά’ της πετρελαιοκηλίδας, αφού επιδρά και σε άλλες διεργασίες της γήρανσης, όπως στην εξάτμιση, τη διάλυση, τη φωτοοξειδωση και τη βιοδιάσπαση. Η μοντελοποίηση της εξάπλωσης του πετρελαίου που περιλαμβάνεται σε διάφορα μοντέλα προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδων, έχει διάφορες μορφές, από απλούς τύπους μέχρι παλινδρομικές εξισώσεις που προέχονται από στατιστική ανάλυση και περιλαμβάνουν πολύπλοκες μαθηματικές περιγραφές των μηχανισμών εξάπλωσης. Οι αλγόριθμοι εξάπλωσης που περιέχονται σε επιλεγμένα μοντέλα προσομοίωσης, αναφέρονται στον **Πίνακα 1.2**.

Αυτοί οι αλγόριθμοι μπορούν να ενταχθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Fay’s three-regime spreading theory
2. Fay’s spreading with horizontal turbulent diffusion/dispersion (π.χ. στα μοντέλα: BOSTM, MOST, UOD, Tetra Tech, SEADOCK, NWS/NOAA)
3. Murray’s turbulent diffusion theory (π.χ. στο μοντέλο USCG)
4. Random Fickian diffusion (π.χ. στο μοντέλο DRIFT)
5. Empirical regression (π.χ. στο μοντέλο Puget Sound)

	TIME OF SPREADING [hours]	QUANTITIES IN METRIC TONS				
		5t	50t	500t	5,000t	50,000t
Oil slick surface [km <sup>2</sup> ]	1	0.006	0.016	0.076	0.360	1.14
	2	0.016	0.023	0.107	0.496	2.28
	5	0.065	0.065	0.169	0.784	3.64
	10	0.183	0.183	0.24	1.11	5.15
	24		0.518	0.68	1.72	7.98
	48			1.93	2.43	11.3
	72			3.54	3.54	13.8
	96			5.45	5.45	15.6
	500			64.8	64.8	64.8
Thickness [mm]	1	0.980	3.6	7.5	15.8	50.1
	2	0.348	2.5	5.3	11.5	25.1
	5	0.088	0.9	3.4	7.0	15.7
	10	0.031	0.3	2.4	5.1	11.1
	24		0.1	0.84	3.3	7.2
	48			0.30	2.4	5.1
	72			0.16	1.6	4.1
	96			0.105	1.05	3.6
	500			0.009	0.09	0.9

**Πίνακας 6.2** Επιφάνεια και πάχος κηλίδας τυπικού αργού πετρελαίου σε σχέση με τον όγκο απόρριψης και το χρόνο παραμονής

## 6. Mackay's thick & thin slick approach (π.χ. στο μοντέλο UOT)

Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε από τον **Πίνακα 1.2**, η  $Fay's^{20,21}$  three-regime theory είναι μακράν η περισσότερο χρησιμοποιούμενη. Το πετρέλαιο εξαπλώνεται στιγμιαία εξαιτίας της δύναμης της βαρύτητας, στη συνέχεια η εξάπλωσή του οφείλεται στις αδρανειακές δυνάμεις και τέλος, επιδρούν οι συνεκτικές δυνάμεις. Έτσι μπορούμε να διακρίνουμε τρεις φάσεις εξάπλωσης. Ο συνδυασμός βαρυτικών-αδρανειακών δυνάμεων, επιδρά κατά την πρώτη ώρα της εξάπλωσης, ενώ ο συνδυασμός βαρυτικών-συνεκτικών δυνάμεων, επιδρά από το τέλος της πρώτης ώρας της εξάπλωσης και μπορεί να διαρκέσει έως και μία εβδομάδα. Μετά το πέρας της μιας εβδομάδας, πρωτεύοντα ρόλο στο φαινόμενο της εξάπλωσης αναλαμβάνει ο συνδυασμός συνεκτικών δυνάμεων-επιφανειακών τάσεων. Όταν η κηλίδα γίνει αρκετά λεπτή (κατά την έννοια του πάχους), οι επιφανειακές τάσεις στις διεπιφάνειες πετρελαίου-αέρα και πετρελαίου-νερού, γίνονται οι κύριες δυνάμεις 'οδήγησης' της κηλίδας, οι οποίες υπερνικούν την τριβή (αντίσταση) των συνεκτικών δυνάμεων. Αυτό συμβαίνει μέχρι η εξάπλωση να σταματήσει. Εξαιτίας του ότι η θεωρία του Fay

περιέχει αυτήν τη λεπτομερή περιγραφή των μηχανισμών εξάπλωσης, αποτελεί τη βάση από την οποία παράγονται οι υπόλοιπες αριθμητικές προσεγγίσεις/θεωρίες που περιγράφουν τη διαδικασία της εξάπλωσης. Φυσικά, θα πρέπει να τονίσουμε ότι η συγκεκριμένη θεωρία είναι εφαρμόσιμη μόνο σε συνθήκες ήρεμου νερού και δεν λαμβάνει υπόψη την αλλαγή του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης του πετρελαίου, κατά τη διάρκεια της χρονικής εξέλιξης των διεργασιών της γήρανσης. Επίσης, δεν λαμβάνει υπόψη την τυρβώδη διατμητική δύναμη, η οποία συμβάλει στο φαινόμενο της εξάπλωσης.

Η δεύτερη κατηγορία των μοντέλων προσομοίωσης, εκτιμά περισσότερο ρεαλιστικά το φαινόμενο της εξάπλωσης. Εδώ η εξάπλωση λογίζεται σαν μία διεργασία διάχυσης/διασποράς, η οποία αποτελείται από την ‘ατάραχη’ (ήρεμο νερό) εξάπλωση σύμφωνα με τη θεωρία του Fay, και από τη διασπορά, εξαιτίας της τυρβώδους δίνης.

Αυτή λοιπόν η διεργασία διάχυσης/διασποράς, συνήθως ενσωματώνεται σε έναν συντελεστή διάχυσης/διασποράς ( $D_i$ ), ο οποίος χρησιμοποιείται σε μία γενική εξίσωση μεταφοράς μάζας με τύπο :

$$\frac{\partial C^k}{\partial t} = -U_i \left( \frac{\partial C^k}{\partial X_i} \right) + \frac{\partial}{\partial X_i} \left( D_i \frac{\partial C^k}{\partial X_i} \right) + \phi^k$$

Όπου :  $C^k$  &  $\phi^k$  είναι η συγκέντρωση και οι χρονικές περίοδοι source/sink αντίστοιχα, για το k-οστό κλάσμα του πετρελαίου και  $U_i, X_i, D_i$  είναι αντίστοιχα, οι συντελεστές ταχύτητας, απόστασης και διάχυσης/διασποράς ανάλογα με την  $i$  χωρική συντεταγμένη.

Για ‘στιγμιαίες’ πετρελαιοκηλίδες, οι εξισώσεις εξάπλωσης του Fay χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης/διασποράς<sup>26</sup>. Για μεγάλης διάρκειας πετρελαιοκηλίδες, η ‘αρχική’ εξάπλωση συνήθως παραλείπεται και οι συντελεστές τυρβώδους διάχυσης υπολογίζονται από πειραματικά δεδομένα, τα οποία χρησιμοποιούνται στην ανωτέρω εξίσωση μεταφοράς. Επίσης, αποτελέσματα από πειραματικές μελέτες σε συνθήκες ωκεανού, έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή παλινδρομικών εξισώσεων, χρονικά εξαρτώμενων (π.χ. στα μοντέλα SEADOCK και Puget Sound), με σκοπό την εκτίμηση της έκτασης της εξάπλωσης. Τέτοιες εξισώσεις είναι του τύπου:

$$L = a + bT^c$$

Όπου : L είναι η έκταση ή περιοχή της πετρελαιοκηλίδας, T είναι ο χρόνος και a, b, c είναι συντελεστές.

Στο μοντέλο UOT, ο Mackay (Mackay *et al.*,1980)<sup>46</sup> προσπάθησε να χαρακτηρίσει την αρχική διεργασία εξάπλωσης σαν φαινόμενο εξάπλωσης λεπτής (ως προς το πάχος) κηλίδας, όπου η παχιά κηλίδα τείνει να γίνει λεπτή. Η διεργασία εκφράζεται, αυθαίρετα, σαν μία δυναμική συνάρτηση της έκτασης της κηλίδας και του πάχους αυτής :

$$\text{Για λεπτές κηλίδες: } \frac{dA_t}{dt} = C_1 (A_k)^{\frac{1}{3}} \exp \left[ \frac{-C_3}{h_k + 0.00001} \right]$$

$$\text{Για παχιές κηλίδες: } \frac{dA_k}{dt} = C_2 (A_k)^{\frac{1}{3}} (h_k)^{\frac{1}{3}}$$

Όπου:  $A_t$  και  $A_k$  είναι οι περιοχές (επιφάνειες) λεπτής και παχιάς κηλίδας αντίστοιχα ( $m^2$ ),  $h_k$  είναι το πάχος της παχιάς κηλίδας (m), t ο χρόνος (s) και  $C_1, C_2, C_3$  είναι σταθερές.

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις φαίνονται απλές και ίσως αποτελούν μια πιο ρεαλιστική ματιά στο φαινόμενο της εξάπλωσης, ωστόσο φαίνεται να έχουν έλλειψη φυσικής βάσης.

Λεπτομερείς αναλύσεις των υδροδυναμικών συνθηκών, κάτω από τις οποίες ένα παχύ στρώμα πετρελαίου εξαπλώνεται, για να σχηματίσει ένα λεπτότερο στρώμα, έχουν προκύψει πρόσφατα.<sup>20,21</sup> Η πολύπλοκη δυναμική της εξάπλωσης του λεπτού στρώματος πετρελαίου, επίσης έχει μελετηθεί<sup>5</sup>. Δυστυχώς, αυτά τα πολύπλοκα μαθηματικά δεδομένα, δεν είναι ακόμα εύκολο να μετατραπούν σε απλούστερες εξισώσεις, κατάλληλων για τη μοντελοποίηση πετρελαιοκηλίδων.

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι μαθηματικές προσεγγίσεις (μοντέλα προσομοίωσης) που ανέπτυξε ο Fay, για τον ποσοτικό προσδιορισμό της εξάπλωσης της πετρελαιοκηλίδας:

### 6.2.2.1 Fay's three regime-spreading theory (1969)

Το μαθηματικό μοντέλο της εξάπλωσης των τριών φάσεων του Fay, παρουσιάζεται παρακάτω. Με  $A_1, A_2, A_3$  φαίνονται οι επιφάνειες εξάπλωσης ( $m^2$ ) που αντιστοιχούν στις τρεις φάσεις εξάπλωσης, όπως περιγράφηκαν παραπάνω.

- gravity/inertia:  $A_1 = \pi \cdot 1,14^2 \cdot \left[ \frac{(p_w - p_0) \cdot g \cdot V}{p_w} \right]^{0,5} \cdot t = K_{21} \cdot t^{1,0}$
- gravity/viscus:  $A_2 = \pi \cdot 0,98^2 \cdot \left[ \frac{(p_w - p_0) \cdot g \cdot V^2}{p_w \cdot \nu_w^{0,5}} \right]^{\frac{1}{3}} \cdot t^{0,5} = K_{22} \cdot t^{0,5}$
- surface tension/viscus forces:  $A_3 = \pi \cdot 1,6^2 \cdot \left( \frac{\sigma^2}{p_w^2 \cdot \nu_w} \right)^{0,5} \cdot t^{1,5} = K_{23} \cdot t^{1,5}$

Το μοντέλο του Fay είναι το περισσότερο διαδεδομένο μοντέλο για spreading. Οι σταθερές 1,14 - 0,98 - 1,6 που χρησιμοποιούνται στους ανωτέρω τύπους, είναι εμπειρικές.

### 6.2.2.2 Fay's empirical maximum size relationship (1971)

Η τελική επιφάνεια εξάπλωσης μιας πετρελαιοκηλίδας, σύμφωνα με τον **Fay (1971)**, είναι ανεξάρτητη του χρόνου και η μόνη παράμετρος που την επηρεάζει, είναι ο όγκος πετρελαίου που τελικά χύθηκε στη θάλασσα. Έτσι παραθέτουμε την παρακάτω σχέση, η οποία δίνει την τελική επιφάνεια εξάπλωσης του πετρελαίου ( $m^2$ ):

$$A_{\max} = 10^5 \cdot V^{0,75} \cdot t^0 = K_{24} \cdot t^0$$

- $p_0$  : πυκνότητα πετρελαίου ( $kg/m^3$ ), από **Πίνακες 6.3 , 6.5**
- $p_w$  : πυκνότητα θαλασσινού νερού ( $kg/m^3$ ), από **Πίνακα 6.6**
- $g$  : επιτάχυνση της βαρύτητας ( $m/sec^2$ ), από τη σχέση :

$$g = 9.78049 ( 1 + 0.0052884 \sin^2 \varphi - 0.0000059 \sin^2 2\varphi ) \quad [m/s^2]$$

όπου  $\varphi$  το αντίστοιχο γεωγραφικό πλάτος σε μοίρες (πρακτικά  $g=9,81 m/s^2$ )



- $V$  : ο όγκος πετρελαίου που χύνεται στη θάλασσα ( $m^3$ )
- $t$  : χρόνος (sec)
- $\nu_w$  : κινηματικό ιξώδες του νερού ( $m^2/sec$ ), από **Πίνακα 6.4**
- $\sigma$  : συντελεστής spreading (milliNewton/m), από **Πίνακα 6.5**

Επειδή η παραπάνω σχέση υποεκτιμά ποσοτικά την επιφάνεια εξάπλωσης της πετρελαιοκηλίδας, τα αποτελέσματα δεν είναι ακριβή. Έτσι χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση, στην οποία εισέρχεται σαν παράμετρος αυτή τη φορά και ο χρόνος:

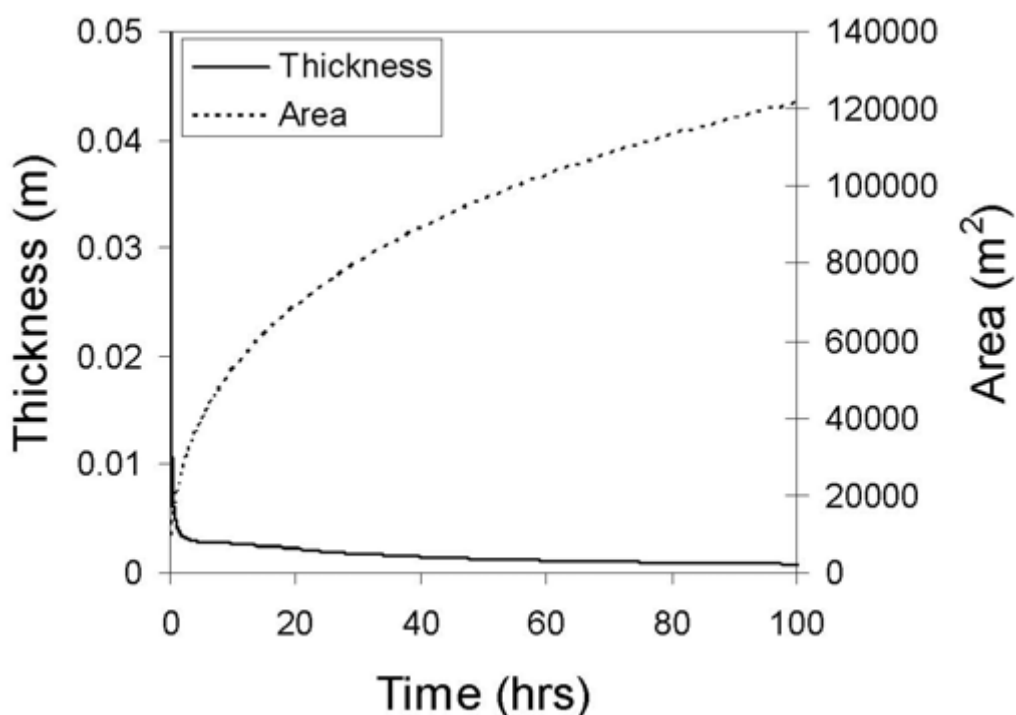
$$A = 2270 \cdot \left( \frac{\Delta p}{p_0} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot V^{\frac{2}{3}} \cdot t^{0.5} + 40 \cdot \left( \frac{\Delta p}{p_0} \right) \cdot V^{\frac{1}{3}} \cdot W^{\frac{4}{3}} \cdot t$$

- $A$ : τελική επιφάνεια ( $m^2$ )
- $W$ : ταχύτητα ανέμου (knots, 1 kn = 0,5144 m/s)
- $V$ : όγκος εξάπλωσης πετρελαίου (barrel, 1 barrel = 158,9873 L)
- $t$ : χρόνος (min)
- $p_0$ : πυκνότητα πετρελαίου, από **Πίνακες 6.3 , 6.5**
- $\Delta p = p_w - p_0$
- $p_w$ : πυκνότητα θαλασσινού νερού, από **Πίνακα 6.6**

Το πάχος της κηλίδας μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$V = A \cdot h$$

- $V$ : ο όγκος της κηλίδας
- $A$ : η επιφάνεια της κηλίδας
- $h$ : το πάχος της κηλίδας



Σχήμα 6.1 Πάχος και έκταση κηλίδας συναρτήσει του χρόνου

Οι χημικές ιδιότητες του αργού πετρελαίου διαφέρουν ανάλογα με τον τόπο προέλευσης του. Στον **Πίνακα 6.3** και **Πίνακα 6.5**, παρουσιάζονται οι βασικές χημικές ιδιότητες του αργού πετρελαίου ανάλογα με τον τόπο παραγωγής του. Το ειδικό βάρος του, κυμαίνεται μεταξύ 0,75 και 1,06 t/m<sup>3</sup>. Κύριο χαρακτηριστικό του αργού πετρελαίου είναι το πολύ χαμηλό σημείο ανάφλεξης (γύρω στους 30° Κελσίου), γεγονός που το κατατάσσει ανάμεσα στα πλέον επικίνδυνα φορτία που μεταφέρονται δια θαλάσσης. Ακολουθώς στον **Πίνακα 6.6** δίνεται η πυκνότητα γλυκού και θαλασσινού νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ στον **Πίνακα 6.4** δίνεται η κινηματική συνεκτικότητα γλυκού και θαλασσινού νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας.

CATEGORIE CATEGORY	PAYS/ COUNTRY	TYPE	DENSITE/ SPECIFIC GRAVITY	VISCOSITE [cSt]/ VISCOSITY	POINT D'ECOULEMENT [°C] POUR POINT
1. Haute teneur en paraffines High paraffin content	EGYPTE/EGYPT	El Morgan	0.874	à/at 38°C 13	13
	GABON/GABON	Gamba	0.872	28.5	30
	LIBYE/LIBYA	Es Sider	0.841	5.7	9
	NIGERIA/NIGERIA	Nigerian Light	0.844	3.6	21
2. Tenur en paraffines moyenne Average paraffin content	QATAR/QATAR	Qatar	0.814	à/at 10°C 4.5	-18
	RUSSIE/RUSSIA	Romaskinskaya	0.859	20	-4
	ALGERIE/ALGERIA	Zarzitine	0.816	9	-15
	LIBYE/LIBYA	Brega	0.824	6.3	-18
		Zueitina	0.808	5	-12
	IRAN/IRAN	Iranian Light	0.854	20	-4
		Iranian Heavy	0.869	30	-7
	IRAQ/IRAQ	Northern Iraq	0.845	9	-15
	ABU DHABI/ ABU DHABI	Abu Dhabi	0.830	6.2	-18
		A.D. Zakum	0.825	5	-15
		A.D. Umm Shaif	0.840	6.5	-15
		Ekofisk	0.847	9	-4
		NORVEGE/NORWAY			
3. Faible tenue en paraffines Low paraffin content	ALGERIE/ALGERIA	Hassi Messaoud	0.802	à/at 10°C 3	<-30
		Arzew	0.809	4,3	<-30
	NIGERIA/NIGERIA	Nigerian Medium	0.907	60	<-30
		Nigerian Export	0.872	13	<-30
	KOWEIT/KUWAIT	Kuwait	0.869	30	-18
	ARABIE SAUDITE/ SAUDI ARABIA	Arabian Light	0.851	12	<-30
		Arabian Medium	0.874	29	-15
		Arabian Heavy	0.887	80	<-30
	IRAQ/IRAQ	Southern Iraq	0.847	13	-13
	OMAN/OMAN	Oman	0.861	25	-8
	VENEZUELA/ VENEZUELA	Tia Juana Medium	0.900	70	<-30
4. Très faible tenue en paraffines (très visqueux) Very low paraffin content (very viscous)	VENEZUELA/ VENEZUELA	Bachaquero	0.978	à/at 38°C 1280	-7
		Tia Juana pes	0.980	2980	-3

Πίνακας 6.3 Τύποι και ιδιότητες αργού πετρελαίου ανά χώρα προέλευσης

	ΓΛΥΚΟ ΝΕΡΟ	ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ
		(αλατότητα 3,5%)
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	Κινηματικό ιξώδες (cSt)	Κινηματικό ιξώδες (cSt)
0	1,78667	1,82844
5	1,51698	1,56142
10	1,30641	1,35383
15	1,13902	1,18831
20	1,00374	1,05372
25	0,89292	0,94252
30	0,80091	0,84931

Πίνακας 6.4 Κινηματική συνεκτικότητα (ν) γλυκού και θαλασσινού νερού. Η τιμή του πίνακα πρέπει να πολλαπλασιαστεί επί  $10^{-6}$  για να δώσει την κινηματική συνεκτικότητα σε  $m^2 / sec$ .



	ΓΛΥΚΟ ΝΕΡΟ	ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ
		(αλατότητα 3,5%)
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ©	πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )
0	999,8	1028
1	999,8	1027,9
2	999,9	1027,8
3	999,9	1027,8
4	999,9	1027,7
5	999,9	1027,6
6	999,9	1027,4
7	999,8	1027,3
8	999,8	1027,1
9	999,7	1027
10	999,6	1026,9
11	999,5	1026,7
12	999,4	1026,6
13	999,3	1026,3
14	999,1	1026,1
15	999	1025,9
16	998,9	1025,7
17	998,7	1025,4
18	998,5	1025,2
19	998,3	1025
20	998,1	1024,7
21	997,9	1024,4
22	997,7	1024,1
23	997,4	1023,8
24	997,2	1023,5
25	996,9	1023,2
26	996,7	1022,9
27	996,4	1022,6
28	996,2	1022,3
29	995,9	1022
30	995,6	1021,7

Πίνακας 6.6 Πυκνότητα ( $\rho$ ) γλυκού και θαλασσινού νερού

### 6.2.3 Εξάτμιση (Evaporation)

Με τον όρο **εξάτμιση**, εννοούμε τη διαδικασία μεταφοράς μέρους της μάζας του πετρελαίου από την κηλίδα στην ατμόσφαιρα. Η διαδικασία της εξάτμισης ξεκινά λίγες ώρες μετά την εισροή του πετρελαίου στη θάλασσα και ο ρυθμός της εξαρτάται από την χημική σύσταση του πετρελαίου, την ταχύτητα του ανέμου και την επιφανειακή θερμοκρασία. Η ύπαρξη ισχυρών ανέμων αυξάνει τον ρυθμό εξάτμισης.

Ο κυματισμός (διατάραξη της θάλασσας), ενισχύει την εξάτμιση καθώς διαχωρίζει σε σταγόνες το διαρρέον πετρέλαιο και το απομακρύνει από τον κύριο όγκο της κηλίδας. Γενικά τα πετρελαιοειδή με μεγαλύτερα ποσοστά ελαφριών και πτητικών ενώσεων, τείνουν να εξατμιστούν γρηγορότερα. Τέτοια είναι η βενζίνη, το καύσιμο diesel, η κηροζίνη και η γκαζολίνη, τα οποία αν οι συνθήκες το ευνοούν, εξατμίζονται μέσα σε λίγες ώρες παραμονής στη θάλασσα. Θεωρείται ότι τα συστατικά του πετρελαίου με σημείο βρασμού μικρότερο των 200°C, εξατμίζονται μέσα στις πρώτες 24 ώρες έναρξης της ρύπανσης. Τα περισσότερα είδη αργού πετρελαίου λοιπόν, μέσα σε 24 ώρες έχουν χάσει το 25-30% των ελαφρύτερων συστατικών τους. Η εξάπλωση της κηλίδας ενισχύει την διαδικασία της εξάτμισης, καθώς το πάχος αυτής μειώνεται ενώ αντίθετα η επιφάνειά της αυξάνεται. Η εξάτμιση, η οποία διαρκεί περίπου μία εβδομάδα, προκαλεί αύξηση της πυκνότητας και του ιξώδους της κηλίδας. Στη συνέχεια οδηγούμαστε στη διαδικασία της γαλακτωματοποίησης και της πήξης, που ελαττώνουν την επιφάνεια (εμβαδόν) της πετρελαιοκηλίδας, καθώς και το ρυθμό εξάτμισης αυτής.

Το αργό πετρέλαιο αποτελεί ένα μείγμα από αδιάλυτους υδρογονάνθρακες, με ειδικό βάρος μικρότερο του νερού, με αποτέλεσμα να εξαπλώνεται ταχύτατα στη θαλάσσια επιφάνεια. Επίσης με την πάροδο μερικών ορών ή ημερών, τα ελαφρά κλάσματα πετρελαίου αρχίζουν να εξατμίζονται, ενώ τα βαριά κλάσματα σχηματίζουν πηκτώδη σφαιρίδια (Tar balls), τα οποία παραμένουν στην επιφάνεια και παρασύρονται σε κάποια ακτή ή αποικοδομούνται με το πέρασμα του χρόνου από μικροοργανισμούς.

Το 25% του όγκου μιας τυπικής πετρελαιοκηλίδας ελαττώνεται λόγω εξάτμισης, αφού απομακρύνονται οι χαμηλού σημείου ζέσεως αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι παραφίνες και οι κυκλοπαραφίνες. Τα μικρού μοριακού βάρους συστατικά απομακρύνονται επίσης με διάλυση, εξαιτίας της σχετικά μεγαλύτερης διαλυτότητάς τους στο νερό.

Με την πάροδο του χρόνου, το πετρέλαιο εμπλουτίζεται με πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες με 4-5 δακτυλίους. Οι ενώσεις αυτές είναι έντονα καρκινογόνες και μεταλλαξογόνες, αλλά ελάχιστα διαλυτές στο νερό, με αποτέλεσμα να επιδρούν ελάχιστα στο υδάτινο οικοσύστημα. Όταν όμως το πετρέλαιο αυτό αναμιχθεί με τα ιζήματα, τότε γίνεται επικίνδυνο για τους βενθικούς οργανισμούς. Η ταχύτητα ρόφησης των υδρογονανθράκων πετρελαίου από τα ιζήματα, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιεχόμενο των ιζημάτων σε οργανική ύλη.

Όπως προαναφέρθηκε, η ποσότητα πετρελαίου που εξατμίζεται εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Η ποσότητα αυτή είναι μικρή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αυξανόμενη ένταση των κυμάτων ενισχύει την εξάτμιση του πετρελαίου, αλλά συγχρόνως οδηγεί και σε ταχύτατη δημιουργία γαλακτώματος νερού στο πετρέλαιο. Το πετρέλαιο το οποίο εξατμίζεται από τη θαλάσσια επιφάνεια, εξακολουθεί να υπάρχει στην ατμόσφαιρα και ένα μέρος αυτού 'επιστρέφει' πάλι στους ωκεανούς μέσω των βροχών.

Στην περίπτωση όπου έχουμε μεγάλης έκτασης πετρελαιοκηλίδα, το φαινόμενο της εξάτμισης είναι ο σημαντικότερος φυσικός παράγοντας που συμβάλλει στην απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας.

Η μεταφορά μάζας 'μέσα από το πετρέλαιο' προς την επιφάνεια, είναι περισσότερο αργή σε μια 'παχιά' πετρελαιοκηλίδα, σε σχέση με μία μικρότερου πάχους. Έτσι όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, συμπερασματικά, η 'παχιά' πετρελαιοκηλίδα έχει πιο αργό ρυθμό εξάτμισης από μία 'λεπτότερη'. Παρατηρούμε λοιπόν τη σημασία και την επίδραση του πάχους της κηλίδας στο ρυθμό εξάτμισης αυτής.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα πιο γνωστά μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού εξάτμισης της πετρελαιοκηλίδας. Το περισσότερο ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο, είναι εκείνο που αναπτύχθηκε από τον Mackay (Mackay, *et al.*, 1980) και αναφέρεται αρχικά:

#### **6.2.3.1 Evaporation model of Mackay (Mackay, et al., 1980)**

$$F(t) = \frac{1}{C} \cdot \left[ \ln(P_o) + \ln \left( C \cdot E + \frac{1}{P_o} \right) \right] \quad (1)$$

- $F(t)$  : το ποσοστό της πετρελαιοκηλίδας που εξατμίζεται μετά από χρόνο  $t$  (s)
- $P_o$  : αρχική πίεση των ατμών του υγρού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- $C$  : σταθερά για δοσμένο πετρέλαιο
- $E$  : "evaporative exposure" (1/atm)

Αν μετασχηματίσουμε τη σχέση (1) σύμφωνα με το μοντέλο του Fay για την εξάπλωση της κηλίδας, τότε οδηγούμαστε στην παρακάτω σχέση :

$$F(t) = \frac{1}{C} \cdot \left[ \ln(P_o) + \ln \left( \frac{C \cdot K_m \cdot K_{2i} \cdot t^{1+n_i} \cdot \nu}{(1+n_i) \cdot R \cdot T_e \cdot V_0} + \frac{1}{P_o} \right) \right]$$

- $K_m$  : συντελεστής μεταφοράς μάζας
- $\nu$  : ειδικός όγκος
- $K_{2i}$  : συντελεστής που λαμβάνουμε από μοντέλο εξάπλωσης του Fay
- $n_i$  : εκθέτης χρόνου t από μοντέλο εξάπλωσης του Fay
- $R = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{°K}$
- $T_e$  : θερμοκρασία περιβάλλοντος (Kelvin)
- $V_0$  : αρχικός όγκος πετρελαίου που έχει χυθεί τη στιγμή που ξεκινά η εξάτμιση
- $C = \frac{10,6 \cdot (T_2 - T_1)}{T_e \cdot (F_2 - F_1)}$
- $P_o = \exp \left( 10,6 \cdot \left( 1 - \frac{T_0}{T_e} \right) \right)$
- $T_0 = \frac{F_1 \cdot T_2 - F_2 \cdot T_1}{F_1 - F_2}$

όπου : τα  $F_1, F_2$  κλάσματα πετρελαίου που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες

$T_1, T_2$  και λαμβάνονται από τις καμπύλες διύλισης πετρελαίων

- $K_m = \frac{\dot{n}_A}{A \cdot \Delta c_A}$  : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας (m/sec)

όπου :  $\dot{n}_A$  : ο ρυθμός μεταφοράς μάζας (mol/sec)

A : η 'δραστική' περιοχή μεταφοράς μάζας ( $\text{m}^2$ )



$\Delta c_A$  : driving force concentration difference (mol / m<sup>3</sup>)

Κάποιες άλλες εκφράσεις του μοντέλου εξάτμισης του Mackay, παρουσιάζονται παρακάτω:

$$1. \quad F = \frac{1}{C} \cdot \left( \ln P_o + \ln \left( \frac{K_m \cdot A \cdot \nu \cdot t \cdot C}{R \cdot T \cdot V} + \frac{1}{P_o} \right) \right)$$

$$2. \quad \frac{dE}{dt} = - \frac{(0,0025 \cdot U^{0,78} \cdot A \cdot M)}{R \cdot T \cdot V / (1 - F)}$$

- E: η ροή εξάτμισης
- t: ο χρόνος
- U: η ταχύτητα του ανέμου
- A: η έκταση (επιφάνεια) της κηλίδας
- M: το μοριακό βάρος
- R: η σταθερά του αερίου
- T: η θερμοκρασία
- V: ο όγκος
- F: το κλάσμα της κηλίδας που εξατμίζεται

$$3. \quad F(t+1) = F(t) - [E(t+1) - E(t)] \cdot P_o \cdot \exp(-c \cdot F)$$

- F: το ποσοστό της κηλίδας που εξατμίζεται
- E: η ροή εξάτμισης
- t: ο χρόνος
- $P_o$ : η τάση ατμών
- c: συντελεστής

**Evaporation:** Το κλάσμα του υδρογονάνθρακα, το οποίο εξατμίζεται δίνεται από τη σχέση:

$$N_i = K_{mi} \frac{P_i^{SAT} - P_{i,air}}{RT} X_i^{surface} \quad (\text{mol} / \text{m}^2 \text{ s})$$

- $K_{mi}$  : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του συστατικού i (m/sec)
- $P_i^{SAT}$  : πίεση ατμών του συστατικού i σε θερμοκρασία περιβάλλοντος T.

- $P_{i,air}$  : μερική πίεση του συστατικού  $i$  στον αέρα ( $=0$ )
- $R$ : σταθερά του αερίου
- $X_i^{surface}$  : το μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην επιφάνεια

Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας  $K_{mi}$  ,στην παρούσα μελέτη, υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση των **Mackay & Matsugu (1973)** :

$$K_{mi} = 16,076 \cdot U^{0,78} \cdot R^{-0,11} \cdot S_{ci}$$

Όπου  $U$ : ταχύτητα ανέμου (m/sec)  
 $S_{ci}$ : αριθμός Schmidt=2,7

#### 6.2.3.2 Evaporation model of Williams (Williams, et al., 1975)

$$\frac{dC_i}{dt} = -K_{ei} \cdot C_i$$

- $C_i$ : η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  που εξατμίζεται
- $t$ : ο χρόνος
- $K_{ei}$ : σταθερά εξάτμισης του συστατικού  $i$

#### 6.2.3.3 Evaporation model of Wang (Wang, et al., 1976)

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{a \cdot A^b \cdot \exp(c \cdot U) \cdot P_i}{R \cdot T}$$

- $C_i$ : η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  που εξατμίζεται
- $t$ : ο χρόνος
- $a, b, c$ : συντελεστές
- $A$ : έκταση κηλίδας

- U: ταχύτητα ανέμου
- P<sub>i</sub>: η τάση ατμών του συστατικού i
- R: σταθερά αερίου
- T: θερμοκρασία

#### 6.2.3.4 Evaporation model of Kolpack (Kolpack, et al., 1977)

$$\frac{dE_i}{dt} = \frac{5,21388 \cdot 10^{-6} \cdot M_i \cdot U_6 \cdot (e_6 - e_{oi})}{(M_i + 28,966) \cdot P_i \cdot (\ln 6 / Z_o)^2}$$

- E<sub>i</sub>: η ροή εξάτμισης του συστατικού i
- t: ο χρόνος
- M<sub>i</sub>: το μοριακό βάρος του συστατικού i
- U<sub>6</sub>: η ταχύτητα του ανέμου 6m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας
- e<sub>6</sub>: η τάση ατμών 6m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας
- e<sub>oi</sub>: η τάση ατμών 0m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας
- P<sub>i</sub>: η τάση ατμών του συστατικού i
- Z<sub>o</sub>: η τραχύτητα στην επιφάνεια της θάλασσας

#### 6.2.3.5 Evaporation model of Audunson (Audunson, et al., 1980)

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{-(7,4 \cdot 10^{-3} + 1,87 \cdot 10^{-3} \cdot U) \cdot P_i \cdot M_i \cdot Q_i}{R \cdot T \cdot h \cdot \rho}$$

- Q<sub>i</sub>: η μάζα του συστατικού i που εξατμίζεται
- t: ο χρόνος
- P<sub>i</sub>: η τάση ατμών του συστατικού i

- $M_i$ : το μοριακό βάρος του συστατικού  $i$
- $R$ : σταθερά αερίου
- $T$ : θερμοκρασία
- $h$ : το πάχος της κηλίδας
- $\rho$ : η πυκνότητα

#### 6.2.3.6 Evaporation model of Aravamudan (Aravamudan, et al., 1982)

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{K_e \cdot U \cdot P \cdot A_{(t)}}{\rho}$$

- $V$ : ο όγκος πετρελαίου που εξατμίζεται
- $t$ : ο χρόνος
- $K_e$ : σταθερά εξάτμισης
- $U$ : η ταχύτητα του ανέμου
- $A$ : η έκταση της κηλίδας
- $P$ : η τάση ατμών
- $\rho$ : η πυκνότητα

#### 6.2.3.7 Evaporation Model of Buchanan (Buchanan, et al., 1987)

$$F_E = \frac{15}{C_2} \cdot \ln \left( \frac{C_2 \cdot U^{0,78} \cdot t}{6000 \cdot h} \cdot \exp \left( 16,6 - \frac{C_1}{15} \right) + 1 \right)$$

- $F_E$ : το ποσοστό πετρελαίου που εξατμίζεται
- $t$ : ο χρόνος (sec)
- $h$ : το πάχος της πετρελαιοκηλίδας (m)
- $U$ : η ταχύτητα ανέμου (m/s)
- $C_1, C_2$ : σταθερές που προκύπτουν από την καμπύλη διύλισης πετρελαίου

### 6.2.3.8 Evaporation model of Stiver & Mackay (1984)

$$F_E = \frac{15}{C_2} \cdot \ln\left(\frac{C_2 \cdot \Theta}{15} \cdot \exp\left(16,6 - \frac{C_1}{15}\right) + 1\right)$$

- $F_E$  : το ποσοστό πετρελαίου που εξατμίζεται
- $\Theta = \frac{K \cdot t}{h}$  : evaporative exposure (αδιάστατο μέγεθος)
- $K = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot U^{0,78}$  (**Buchanan & Hurford, 1988**): ο συντελεστής μεταφοράς μάζας για εξάτμιση (m/s)
- $U$  : η ταχύτητα του ανέμου (m/s)

### 6.2.3.9 Evaporation model of Fingas (Fingas, et al., 2003)

Τα μαθηματικά μοντέλα για την εξάτμιση που παρουσιάστηκαν παραπάνω, λαμβάνουν δεδομένα όπως την τάση ατμών του πετρελαίου, δεδομένα από τις καμπύλες διύλισης πετρελαίων, την έκταση της κηλίδας, την ταχύτητα του ανέμου και τους συντελεστές μεταφοράς μάζας. Τα παραπάνω μεγέθη έχουν μια δυσκολία στο να είναι διαθέσιμα για χρήση. Έτσι ο **Fingas**<sup>72</sup> πρότεινε την παρακάτω πειραματική σχέση, η οποία βασίστηκε στο μοντέλο του Mackay, και έχει το πλεονέκτημα να απαιτεί μόνο δύο απλές παραμέτρους: το χρόνο και τη θερμοκρασία της θάλασσας.

$$P_{ev} = [0.165(\%D) + 0.045(T-15)] \ln(t)$$

- $P_{ev}$ : το ποσοστό πετρελαίου που εξατμίζεται
- $\%D$ : το ποσοστό (κατά βάρος) το οποίο διυλίζεται στους 180 °C
- $t$ : ο χρόνος (min)
- $T$ : η θερμοκρασία της θάλασσας (°C)

#### **6.2.4 Γαλακτωματοποίηση (Emulsification)**

Το πετρέλαιο που διαρρέει στη επιφάνεια της θάλασσας μπορεί υπό ορισμένες συνθήκες – έντονος κυματισμός, μεγάλη ταχύτητα ανέμου – να διασπαστεί σε σταγονίδια που παρασύρονται από τον άνεμο, χωρίς να προσβάλλεται η χημική τους σύσταση. Η διαδικασία είναι γνωστή στην βιβλιογραφία ως **γαλακτωματοποίηση** του πετρελαίου στο νερό (oil-in-water emulsion). Στις περιπτώσεις της γαλακτωματοποίησης του πετρελαίου στο νερό, η πετρελαιοκηλίδα μπορεί να αναδομηθεί σε απόσταση από την πηγή της ρύπανσης, δεδομένου ότι τα σταγονίδια του πετρελαίου δεν χάνουν τους μοριακούς τους δεσμούς και εξακολουθούν να παραμένουν ενεργά στην επιφάνεια της θάλασσας. Τα γαλακτώματα πετρελαίου στο νερό, αποτελούνται από σωματίδια διαμέτρου από 5 μm έως μερικά χιλιοστά, τα οποία μεταφέρονται μέσω των κυμάτων, σε μεγάλες αποστάσεις στην επιφάνεια της θάλασσας και τελικά είτε διαλύονται στη νερό, είτε βιοδιασπώνται, είτε εναποτίθενται στα ιζήματα.

Η περισσότερο συνήθης περίπτωση γαλακτωματοποίησης είναι αυτή του νερού στο πετρέλαιο (water-in-oil emulsion), στην οποία το γαλάκτωμα που διαμορφώνεται είναι πολύ πιο επίμονο από το αρχικό πετρέλαιο και έχει πολύ μεγαλύτερο ιξώδες. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η διαμόρφωση ενός ανάλογου γαλακτώματος – περιεκτικότητας 75% σε νερό – κατά την διαρροή που ακολούθησε στο ατύχημα του AMOCO CADIZ, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του αρχικού ρύπου κατά 200 φορές περίπου. Πολλοί τύποι αργού πετρελαίου έχουν την τάση να απορροφούν νερό σχηματίζοντας γαλακτώματα νερού πετρελαίου, με συνέπεια να έχουμε αύξηση του όγκου του ρυπαντή κατά 3 με 4 φορές. Το ποσοστό του νερού στο γαλάκτωμα, μπορεί να φτάσει το 75-80%. Καθώς το ποσοστό αυτό αυξάνεται, το χρώμα του γαλακτώματος μεταβάλλεται μεταξύ μαύρου, πορτοκαλί και κόκκινου.

Η ταχύτητα γαλακτωματοποίησης εξαρτάται από την κατάσταση θάλασσας στην οποία βρίσκεται το πετρέλαιο. Αν η θάλασσα είναι ταραγμένη, ευνοείται το φαινόμενο και έχουμε ταχύτερη διεργασία γαλακτωματοποίησης από ότι σε ήρεμη θάλασσα, στην οποία το φαινόμενο εξελίσσεται δυσκολότερα και πιο αργά. Η διαδικασία της απορρόφησης του νερού, ολοκληρώνεται σε μερικές ώρες. Η παραπάνω διεργασία δυσχεραίνει το φαινόμενο της εξάτμισης και την τυχόν

διαδικασία καθαρισμού. Τα γαλακτώματα νερού στο πετρέλαιο, που είναι ιδιαίτερα σταθερά, έχουν σκούρο καφέ χρώμα και περιέχουν 80% νερό, αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία με τον όρο 'chocolate mousse'.

Όταν έχουμε ανάδευση της επιφάνειας του θαλασσινού νερού από την επίδραση ανέμων και ειδικότερα όταν υπάρχει σχηματισμός αφρού, τότε το νερό προσροφάται εύκολα από τη μάζα πετρελαίου. Ορισμένοι τύποι πετρελαίου προσροφούν νερό πολύ γρήγορα και σε ποσότητα πάνω από το 50% της μάζας τους.

Τα γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες. Στα σταθερά, στα ασταθή και στα μετασταθή. Από τα ανωτέρω, μόνο τα σταθερά και τα μετασταθή μπορούν να χαρακτηριστούν ως γαλακτώματα, με την κυρίως έννοια των γαλακτωμάτων που δίδεται εδώ. Τα γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο, που σχηματίζονται από τύπους αργού πετρελαίου, χαρακτηρίζονται από διαβάθμιση της σταθερότητάς τους ως συνάρτηση της περιεκτικότητάς τους σε ασφαλτένια και ρητίνες, καθώς και από τη διαφορά του ιξώδους του γαλακτώματος από το ιξώδες του αρχικού πετρελαίου. Οι διάφοροι τύποι γαλακτωμάτων μπορούν να αναγνωριστούν τόσο από τη μορφή τους, όσο και από τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους. Το πετρέλαιο της Βόρειας Θάλασσας προσροφά τις πρώτες επτά ώρες το νερό που έχει τη δυνατότητα να 'απορροφήσει' (γαλάκτωμα περιεκτικότητας 80% σε νερό) και στη συνέχεια η πετρελαιοκηλίδα διαχωρίζεται σε μικρότερες μάζες. Ο σχηματισμός των γαλακτωμάτων μπορεί να μεγαλώσει μέχρι και στο δεκαπλάσιο τον όγκο του ρύπου, επιβραδύνει τις υπόλοιπες διαδικασίες της γήρανσης και τον μετασχηματίζει σε μορφή που μοιάζει να είναι περισσότερο στερεή παρά υγρή. Πρόκειται λοιπόν για την πλέον δυσάρεστη εξέλιξη ρύπανσης από πετρελαιοειδή στη θάλασσα και αυτήν που δυσχεραίνει περισσότερο το έργο των μηχανισμών αντιμετώπισης.

#### **6.2.4.1 Το Ενεργειακό Κριτήριο για την Πραγματοποίηση της Γαλακτωματοποίησης**

Σύμφωνα με πολλές μελέτες, για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η διεργασία της γαλακτωματοποίησης, απαιτείται ένα ελάχιστο επίπεδο τυρβώδους ενέργειας (e.g. **Fingas et al., 1999**) Η ενέργεια αυτή, για μία δοσμένη κατάσταση θάλασσας, υπολογίζεται από τη σχέση (**Zuang & Cui, 1999**) :

$$E = p_w \cdot e = 0,5 \cdot p_w \cdot V'^2 = \sqrt{p_w \cdot \mu_T \cdot \varepsilon / C_\mu}$$

- $E$  : τυρβώδης ενέργεια ανά μονάδα όγκου νερού ( $J/m^3$ )
- $e$  : τυρβώδης ενέργεια ανά μονάδα μάζας νερού ( $J/kg$ )
- $\rho_w$  : πυκνότητα νερού ( $kg/m^3$ )
- $V'$  : ταχύτητα δίνης ( $m/s$ )
- $\varepsilon$  : το ποσοστό διασκεδασμού της τυρβώδους ενέργειας ανά μονάδα βάρους νερού ( $m^2/s^3$ )
- $\rho_w \cdot \varepsilon$  : το ποσοστό διασκεδασμού της τυρβώδους ενέργειας ανά μονάδα όγκου νερού ( $J/m^3 \cdot s$ )
- $\mu_T$  : ιξώδες δίνης ( $kg/m \cdot s$ )
- $C_\mu = 0,09$  (για νερό)

Η σχέση που συνδέει το ιξώδες της δίνης ( $\mu_T$ ) με την ταχύτητα ανέμου ( $W_s$ ), είναι εμπειρική και είναι η εξής (**Neumann-Pierson, 1966**) :

$$\mu_T = 0,1825 \cdot 10^{-4} \cdot W_s^{5/2}$$

- $W_s$ : ταχύτητα ανέμου ( $cm/s$ )
- $\mu_T$  : ιξώδες δίνης ( $g/cm \cdot s$ )

Ο συντελεστής  $\varepsilon$  δίνεται από την παρακάτω σχέση, η οποία βασίζεται σε κυματικές και ανεμικές παραμέτρους (**Terray et al.,1996**) :

$$\varepsilon = \begin{cases} \frac{u_{*w}^3}{\kappa \cdot z} (a) & (\alpha) \text{ από τον πυθμένα έως } z_t \\ \frac{0,3 \cdot u_{*w}^2 \cdot \bar{C} \cdot H_s}{z^2} (\beta) & (\beta) \text{ από } z_t \text{ έως } z_b \\ \varepsilon_b (\gamma) & (\gamma) \text{ από } z_b \text{ έως την επιφάνεια} \end{cases}$$



- $H_s$  : το σημαντικό ύψος κύματος (m)
- $\kappa$  : σταθερά von Karman = 0,4
- $\bar{C}$  : η αποτελεσματική φασική ταχύτητα (m/s)
- $z = 0,2$  στον ωκεανό (**Gemmrich, 1997**)
- $\varepsilon_b$  : το ποσοστό διασκεδασμού σε βάθος  $z_b$  ( $m^2 / s^3$ )
- $z_b = 0.6 \cdot H_s$  (m)
- $z_t = 6 \cdot \frac{\bar{C}}{u_{*a}} \cdot z_b$  (m)
- $u_{*a}$  : η ταχύτητα τριβής στον αέρα (m/s)
- $u_{*w}$  : η ταχύτητα τριβής στο νερό (m/s)

Τα  $u_{*a}$  και  $u_{*w}$  συνδέονται με την παρακάτω σχέση:

$$u_{*a} = \kappa \cdot \frac{W_s}{\ln(10/z_0)} = \left( \frac{p_w}{p_a} \cdot u_{*w}^2 \right)^{0,5}$$

- $p_a$  : πυκνότητα αέρα ( $kg/m^3$ )
- $z_0$  : μήκος τραχύτητας (m)  $= 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot \left( \frac{W_s}{C_p} \right)^{2,66} \cdot H_s$

Οι **Neumann & Pierson (1966)** πρότειναν την παρακάτω σχέση για την εύρεση του σημαντικού ύψους κύματος:

$$H_s = 2,12 \cdot 10^{-2} \cdot W_s^2$$

Η σχέση που συνδέει τους λόγους  $\frac{\bar{C}}{C_p}$  και  $\frac{u_{*a}}{C_p}$ , σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα, είναι η εξής (**Terray et al.,1996**):

$$\frac{\bar{C}}{C_p} = \begin{cases} 10 \cdot \frac{u_{*a}}{C_p} - 0,25(\delta) \\ 0,5(\varepsilon) \end{cases}$$

$$(\delta): \frac{u_{*a}}{C_p} \leq 0,075$$

$$(\varepsilon): \frac{u_{*a}}{C_p} > 0,075$$

Στο βαθύ ωκεανό, η φασική ταχύτητα κύματος ( $C_p$ ) και η περίοδος κύματος ( $T$ ) σχετίζονται με τη σχέση:

$$C_p = \frac{g \cdot T}{2 \cdot \pi}$$

Η μέση περίοδος ( $\bar{T}$ ) των καθοδηγούμενων από τον άνεμο κυμάτων, είναι ίση με (Neumann & Pierson, 1966):

$$\bar{T} = 0,81 \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot W_s}{g}$$

Σύμφωνα με πειράματα (Fingas et al., 1999), εκτιμήθηκε ότι για να σχηματίσουν γαλάκτωμα 630ml μίγματος πετρελαίου-νερού, απαιτείται ελάχιστη τυρβώδης ενέργεια ( $E$ ) 0,05-0,24 J/m<sup>3</sup>. Η αποσύνθεση και διασπορά του πετρελαίου πραγματοποιείται ταχύτατα, όταν η ταχύτητα του ανέμου υπερβεί τα 12m/s και τότε το γαλάκτωμα παύει να υφίσταται (Zeidan et al., 1997).

#### 6.2.4.2 Λήψη Νερού από το Πετρέλαιο (Water Uptake)

Ο Mackay πρότεινε ότι η 'λήψη' νερού από το πετρέλαιο κατά τη διάρκεια της γαλακτωματοποίησης, μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την παρακάτω σχέση (Mackay et al., 1980):

$$\ln[(1 - K_2 \cdot W) \cdot \exp(-2,5 \cdot W / (1 - K_1 \cdot W))] = -K_1 \cdot S \cdot t / D \cdot \mu_o = -K_3 \cdot t$$

- $W$ : Το κλάσμα νερού στο γαλάκτωμα
- $t$ : ο χρόνος
- $K_1$ : ποσοστιαία σταθερά που σχετίζεται με την αναμιξιμότητα του νερού
- $K_2$ : ποσοστιαία σταθερά που εξαρτάται από την τάση (προδιάθεση) ανάμειξης
- $K_3 = 3,43 \cdot 10^{-5} \cdot W_s^2$  : ποσοστιαία σταθερά που σχετίζεται με την αναμιξιμότητα του νερού

- $W_s$  : ταχύτητα ανέμου (km/h)

Αρκετά μοντέλα έχουν βασιστεί στην παραπάνω εξίσωση, με σκοπό να μοντελοποιηθεί η διεργασία της γαλακτωματοποίησης. Ο **Nakata (1994)**, παρατήρησε ότι τα δικά του στοιχεία έρχονταν σε πλήρη ταύτιση με την εξίσωση του Mackay, για  $K_1 = 0,926$ ,  $K_2 = 1,363$  και  $K_3 = 4,1/ημέρα$ .

Μία λίγο διαφοροποιημένη σχέση που προκύπτει από την επεξεργασία της παραπάνω εξίσωσης, είναι η κάτωθι:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{-K_3(1 - K_2W) \exp(-2,5W/(1 - K_1W))}{-K_2 \exp(-2,5W/(1 - K_1W)) + (1 - K_2W) \exp(-2,5W/(1 - K_1W))(-2,5/(1 - K_1W) - 2,5K_1W/(1 - K_1W)^2)}$$

#### 6.2.4.3 Σταθερότητα Γαλακτώματος

Οι **Mackay & Zagorski (1982)** πρότειναν ένα συντελεστή σταθερότητας  $S_a$ , ο οποίος υπολογίζεται από την περιεκτικότητα σε ασφαλτίνη, την περιεκτικότητα σε παραφίνη και τη θερμοκρασία και 'εκτιμά' τη σταθερότητα του γαλακτώματος (ισορροπία φάσης):

$$S_a = X_a \cdot \Lambda_a \cdot \exp[K_{ao} \cdot (1 - X_a - X_w)^2 + K_{aw} \cdot X_w^2] \cdot \exp[-0,04 \cdot (T - 293)]$$

Στην ανωτέρω εξίσωση, ο δείκτης 'a' εκφράζει τα ασφαλτένια, ο δείκτης 'w' την παραφίνη και ο δείκτης 'o' άλλα χημικά συστατικά. Το μέγεθος  $\Lambda_a$  εκφράζει τη δραστικότητα της ασφαλτίνης, δηλαδή την ικανότητά της να σχηματίζει γαλακτώματα.  $K_{ao} = 3,3$  στους 293°K και  $K_{aw} = 200$  στους 293°K. Όπου T η θερμοκρασία σε °K,  $X_a$  το κλάσμα ασφαλτίνης και  $X_w$  το κλάσμα της παραφίνης.

Η σταθερότητα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την απογαλακτωματοποίηση (de-emulsification), δηλαδή το διαχωρισμό του γαλακτώματος σε νερό και πετρέλαιο. Ο **Fingas (Fingas et al., 1997, 2001, 2002)** κατέταξε τα γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο, σε τρεις κατηγορίες (όπως προαναφέρθηκε και παραπάνω): στα σταθερά, τα ασταθή και τα μετασταθή. Σύμφωνα με τις έρευνες που

πραγματοποίησαν, σε ένα σταθερό γαλάκτωμα πάνω από το 7% του βάρους του είναι ασφαλτίνη. Όταν ο συνδυασμός ασφαλτενίων και ρητίνης ξεπερνά το 3% του βάρους του γαλακτώματος, τότε σχηματίζεται μετασταθές γαλάκτωμα. Αν δεν επιτυγχάνονται οι παραπάνω ποσοτικές συνθήκες, τότε γίνεται λόγος για ασταθή γαλακτώματα. Αυτές οι ποσοτικές συνθήκες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό τιμών του συντελεστή σταθερότητας, έτσι ώστε αυτός με τη σειρά του να αντιστοιχίζεται σε σταθερά, μετασταθή και ασταθή γαλακτώματα. Η παράμετρος  $S_1$  εισάγεται, εκφράζοντας το λόγο  $S_a / \Lambda_a$ . Οι τιμές που λαμβάνει ο  $S_1$  ( $S_a / \Lambda_a$ ) μπορούν να εξηγηθούν ως εξής:

Για  $X_a = 0,07$ ,  $X_w = 0$  και  $T = 293^\circ\text{K}$ , από την παραπάνω εξίσωση λαμβάνουμε  $S_1 = 1,22$ . Γαλακτώματα με  $S_1 > 1,22$  μπορούν να χαρακτηριστούν ως σταθερά. Η τιμή  $S_1 = 0,67$  αποτελεί την οριακή τιμή που καθορίζει αν ένα γαλάκτωμα θα χαρακτηριστεί ως μετασταθές ή ως ασταθές.

Ο **Zeidan (Zeidan et al., 1997)** πρότεινε ένα φυσικοχημικό διάγραμμα που αφορά στο σχηματισμό γαλακτώματος. Ο ένας άξονας του διαγράμματος, περιέχει τιμές ταχύτητας ανέμου και ο άλλος τιμές του CCI, δηλαδή του δείκτη χημικής σύστασης. Ο δείκτης χημικής σύστασης (CCI) βασίζεται στα στοιχεία του πετρελαίου (ασφαλτίνη, ρητίνη, παραφίνη), τα οποία παίζουν καθοριστικό ρόλο στη γαλακτωματοποίησή του. Ο CCI ορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:  $CCI = A + R + 0,4W_a$  όπου A, R και  $W_a$  τα επί τοις εκατό ποσοστά της ασφαλτίνης, της ρητίνης και της παραφίνης αντίστοιχα. Τα σημεία στο διάγραμμα απεικονίζουν κύριες πετρελαιοκηλίδες και μικρής κλίμακας πειράματα. Μια πετρελαιοκηλίδα είναι δυνατόν να απεικονίζεται από περισσότερα από ένα σημεία, εξαιτίας του ότι το πετρέλαιο που έχει χυθεί στη θάλασσα, μπορεί να παρουσιάζει ποικίλες συμπεριφορές.

Στο σχεδιάγραμμα υπάρχουν τρεις περιοχές, οι οποίες οριοθετούνται από δύο μαύρες γραμμές (1) και (2). Οι περιοχές αυτές είναι οι εξής: W/O (water in oil emulsion), O/W (oil in water emulsion) και Oil layer. Μόνο η περιοχή W/O μπορεί να σχηματίσει σταθερά γαλακτώματα. Στις περιοχές O/W και Oil layer έχουμε ασταθή ή και καθόλου γαλακτώματα. Ως εκ τούτου, όταν μία πετρελαιοκηλίδα 'πέσει' στην W/O περιοχή, μπορεί να υποτεθεί ότι θα σχηματιστεί σταθερό γαλάκτωμα. Ενώ αντίθετα, όταν 'πέσει' στις περιοχές O/W ή Oil layer, υποτίθεται ότι έχουμε σχηματισμό ασταθούς γαλακτώματος.

Κάθε μία από τις δύο προαναφερθείσες μεθόδους (**Fingas et al.** και **Zeidan et al.**) έχει τα δικά της πλεονεκτήματα. Ωστόσο, δεν υπάρχουν στοιχεία που να υποδεικνύουν ποια είναι η περισσότερο αξιόπιστη. Είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και οι δύο ταυτόχρονα, για τον προσδιορισμό της σταθερότητας του γαλακτώματος. Για να συνδυαστούν οι δύο μέθοδοι, εισάγεται μία νέα παράμετρος, ο συντελεστής  $S_2$ , ο οποίος αποτελεί το συντελεστή σταθερότητας που ανταποκρίνεται (ταιριάζει) στο σχεδιάγραμμα του Zeidan. Τα σημεία που βρίσκονται στην περιοχή W/O, αντιστοιχίζονται σε συντελεστή  $S_2$  μεγαλύτερου της μονάδας ( $S_2 > 1$ ), ενώ σημεία που βρίσκονται εκτός αυτής της περιοχής, αντιστοιχίζονται σε συντελεστή  $S_2$  μικρότερου της μονάδας ( $S_2 < 1$ ). Για τον υπολογισμό του  $S_2$ , αρχικά ξεκινάμε με τον εντοπισμό στο γράφημα του σημείου που έχει συντεταγμένες  $W_s$  και  $CCI$ . Ο  $S_2$  δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$S_2 = 1 \cdot (0,04CCI + W_s) / 5,6 \quad \text{όταν ισχύει: } 5,24CCI - 9W_s \geq 0$$

ή

$$S_2 = 1 \cdot CCI / 9 \quad \text{όταν ισχύει: } 5,24CCI - 9W_s < 0$$

η εξίσωση  $5,24CCI - 9W_s = 0$ , αντιπροσωπεύει τη γραμμή (3) στο διάγραμμα του Zeidan.

Για το συγκερασμό των δύο μεθόδων, εισάγεται ο συντελεστής  $S = (S_1 + S_2) / 2$ , οπότε η σταθερότητα του γαλακτώματος εκτιμάται τώρα ως εξής:

- σταθερό γαλάκτωμα, όταν  $S \geq 1,22$
- μετασταθές γαλάκτωμα, όταν  $0,67 \leq S < 1,22$
- ασταθές γαλάκτωμα, όταν  $S < 0,67$

#### **6.2.4.4 Απογαλακτωματοποίηση (De- emulsification)**

Το φαινόμενο της απογαλακτωματοποίησης μπορεί να συμβεί στα μετασταθή και ασταθή γαλακτώματα, επιφέροντας την απελευθέρωση του νερού που υπάρχει στο γαλάκτωμα. Ωστόσο οι πληροφορίες που υπάρχουν για την απογαλακτωματοποίηση είναι πολύ περιορισμένες. Προκειμένου να μοντελοποιηθεί το φαινόμενο της απογαλακτωματοποίησης, έχει προταθεί η παρακάτω σχέση:

$$\Delta W = -\alpha \cdot W \cdot \Delta t$$

- $a = 0$  για σταθερά γαλακτώματα (δεν έχουμε αποσύνθεση)
- $a > 0$  για μετασταθή (αποσύνθεση σε μερικές μέρες) και ασταθή γαλακτώματα (αποσύνθεση σε λίγες ώρες).

Το  $a$  ονομάζεται ρυθμός απελευθέρωσης ύδατος και υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta W = -\alpha \cdot W \cdot \Delta t \Rightarrow \alpha = -W \cdot \frac{dW}{dt} \Rightarrow \alpha = \frac{\ln(W_1 / W_2)}{\Delta t}$$

- $W_1$  : η μέγιστη ποσοστιαία περιεκτικότητα νερού στο γαλάκτωμα
- $W_2$  : η ποσοστιαία περιεκτικότητα του νερού μετά την αποσύνθεση του γαλακτώματος
- $\Delta t$  : ο χρόνος μέχρι το γαλάκτωμα από  $W_1$  να καταλήξει σε  $W_2$

Στην παρούσα προσέγγιση του φαινομένου της αποσύνθεσης γαλακτώματος, το  $W_1$  εκτιμάται ίσο με 80% και το  $W_2$  ίσο με 10% αντίστοιχα.

#### 6.2.4.5 Emulsification model of Mackay (Mackay, et al., 1980)

$$\frac{dF_{wc}}{dt} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot (W + 1)^2 \cdot \left(1 - \frac{F_w}{C_3}\right)$$

- $\frac{dF_{wc}}{dt}$  : ο ρυθμός γαλακτωματοποίησης του νερού
- $W$ : η ταχύτητα του ανέμου (m/s)
- $F_w$  : το κλάσμα νερού στο πετρέλαιο
- $C_3$  : 0,7 (για τύπους αργών πετρελαίων και καυσίμων)

Μία παραλλαγή της έκφρασης του μοντέλου του Mackay είναι η παρακάτω:

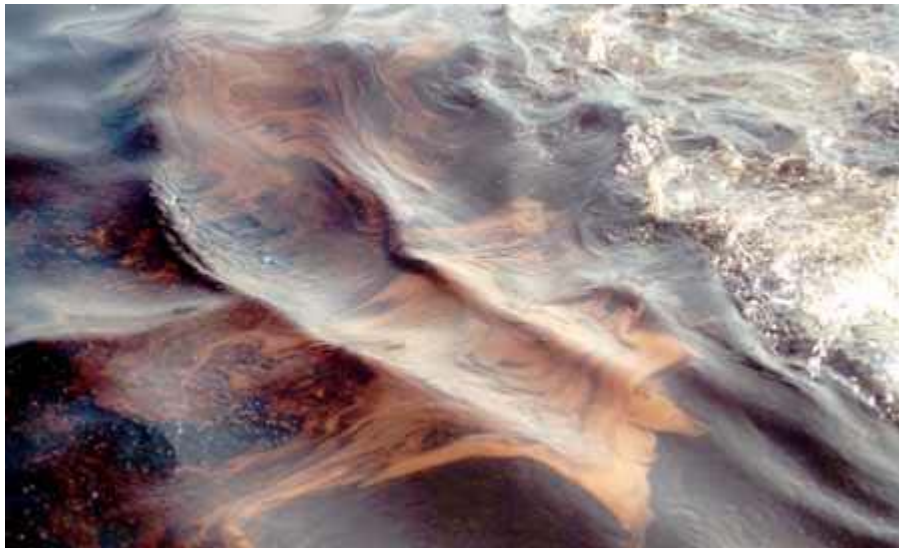
$$\Delta W = K_2 \cdot \Delta t / \mu_e = K_3 \cdot \Delta t \cdot (1 - W) / 0,8$$

- $\Delta W$ : η ποσότητα νερού που περιέχεται στο γαλάκτωμα τη χρονική στιγμή  $\Delta t$
- $K_2$ : τιμή που εξαρτάται από την τάση ανάμειξης
- $K_3 = 3,43 \cdot 10^{-5} \cdot W_s^2$ : τιμή σχετιζόμενη με την ανάμειξη του νερού
- $W_s$ : ταχύτητα ανέμου (km/h)

#### 6.2.4.6 Emulsification model of Buchanan

$$Y = Y^F \cdot \left( 1 - \exp\left( -\frac{4,5 \cdot 10^{-6}}{Y^F} \cdot (1 + U)^2 \cdot t \right) \right)$$

- $Y$ : το ποσοστό νερού στο πετρέλαιο
- $Y^F$ : το τελικό ποσοστό νερού στο πετρέλαιο



Εικόνα 6.2 Γαλακτωματοποίηση πετρελαίου

#### 6.2.4.7 Emulsification model of Rasmussen

$$Y_w = \frac{(1 - \exp(-k_A \cdot k_B \cdot (1 + V_w)^2 \cdot t))}{k_B}$$

- $Y_w$ : το ποσοστό νερού στο πετρέλαιο
- $K_A = 4,5 \cdot 10^{-6}$
- $K_B = 1,25$
- $V_w$ : η ταχύτητα ανέμου (m/s)

#### 6.2.4.8 Χημικές & Φυσικές Ιδιότητες Πετρελαίου

Το πετρέλαιο (όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο) είναι ένα μείγμα από εκατοντάδες υδρογονάνθρακες, των οποίων οι χημικές ιδιότητες ποικίλουν. Συνεπώς, οι ιδιότητες του πετρελαίου εξαρτώνται από τις ιδιότητες των μεμονωμένων συστατικών του. Επειδή αυτά τα συστατικά υφίστανται τη γήρανση με διαφορετικούς ρυθμούς, η ιδιότητες της πετρελαιοκηλίδας στη θάλασσα, θα μεταβάλλονται με το χρόνο.

Οι ιδιότητες του πετρελαίου μπορούν να περιγραφούν, χωρίζοντας το πετρέλαιο σε έξι κλάσματα. Αυτά τα κλάσματα διαφοροποιούνται με βάση τις ιδιότητες διύλισής τους, καθώς και τη χημική τους κατασκευή (παραφίνη ή αρωματικός υδρογονάνθρακας). Στον πίνακα που ακολουθεί, συγκεντρώνονται αυτά τα έξι κλάσματα.

Κλάσμα	Περιγραφή	Boiling range
1	C1-C5 (παραφίνη)	< 65°C
2	C6-C13 (παραφίνη)	65 – 200°C
3	C14-C23 (παραφίνη)	250 – 350°C
4	C6-C11 (αρωματικός)	65 – 250°C
5	C12-C18 (αρωματικός)	250 – 350°C
6	υπόλοιποι	> 350°C

*Πίνακας 6.7* Τα 6 κλάσματα πετρελαίου

Οι πιο σημαντικές φυσικές και χημικές ιδιότητες κάθε κλάσματος (κατά μέσο όρο), φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:



Κλάσμα	Μοριακό βάρος (g/mole)	Πυκνότητα (Kg/m <sup>3</sup> )	Ιξώδες (cs στους 100° C)	Τάση ατμών (mm Hg)	Επιφανειακή τάση (10 <sup>3</sup> N/m)
1	63	640	0,164	10 <sup>(7,485-133,72/(t+273,15))</sup>	18,4
2	135	762	0,563	10 <sup>(6,94-1417,6/(202,17+t))</sup>	29,9
3	254	824	4,066	10 <sup>(7,01-1825,05/(149,76+t))</sup>	35,2
4	120	940	0,704	10 <sup>(6,91-1407,34/(208,48+t))</sup>	32,4
5	194	1	6,108	10 <sup>(6,97-1801/(162,77+t))</sup>	29,9
6	936	941	0,458	≅ 0	47,2

Πίνακας 6.8 Φυσικές & χημικές ιδιότητες των 6 κλασμάτων πετρελαίου

#### 6.2.4.9 Η Αύξηση του Ιξώδους του Πετρελαίου

Το ιξώδες του πετρελαίου θα αυξηθεί κατά τη διάρκεια της γήρανσης, εξαιτίας κυρίως της εξάτμισης και της γαλακτωματοποίησης. Επιπροσθέτως, το ιξώδες εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία της κηλίδας. Το ιξώδες υπολογίζεται σε τρία στάδια.

Αρχικά, υπολογίζεται το ιξώδες της πετρελαιοκηλίδας χωρίς να υπάρχει ‘μέσα’ της νερό (water-free oil slick), σε θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref} = 100^\circ F$ , χρησιμοποιώντας την εξίσωση των **Kendall-Monroe**<sup>50</sup>:

$$\nu_{T_{ref}}^{oil} = \left( \sum_i^6 X_i \cdot \nu_i^{1/3} \right)^3$$

- $X_i$ : το μοριακό κλάσμα του κλάσματος  $i$
- $\nu_{T_{ref}}^{oil}$ : το ιξώδες του πετρελαίου στη θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref} = 100^\circ F$
- $\nu_i$ : το ιξώδες του κλάσματος  $i$

Δεύτερο, υπολογίζεται το ιξώδες της κηλίδας στην πραγματική θερμοκρασία<sup>12</sup>:

$$\log[\log(\nu_T^{oil} + 0,7)] = \log[\log(\nu_{T_{ref}}^{oil} + 0,7)] - B \cdot \log\left(\frac{T}{T_{ref}}\right)$$

- $T$ : θερμοκρασία (K)

- $\nu$ : το κινηματικό ιξώδες (cs) στη θερμοκρασία T
- $B = 3,98$

Τρίτο, υπολογίζεται το ιξώδες της πετρελαιοκηλίδας, στην οποία τώρα εμπεριέχεται και το νερό (γαλακτωματοποίηση), χρησιμοποιώντας την εξίσωση των **Hossain & Mackay**<sup>28</sup>

$$\frac{\mu}{\mu_o} = \exp\left(\frac{2,5 \cdot F_w}{(1 - 0,654 \cdot F_w)}\right)$$

- $\mu$  : ιξώδες γαλακτώματος
- $\mu_o$  : ιξώδες της κηλίδας
- $F_w$  : το κλάσμα νερού (κατ'όγκον) στο πετρέλαιο

#### 6.2.4.10 Η Αύξηση της Πυκνότητας του Πετρελαίου

Η πυκνότητα του πετρελαίου, όταν αυτό βρεθεί στο θαλάσσιο χώρο, θα αυξηθεί, εξαιτίας της εξάτμισης (οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες χάνονται) και της γαλακτωματοποίησης (το θαλασσινό νερό έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το πετρέλαιο). Η νέα πυκνότητα λοιπόν του πετρελαίου, θεωρώντας αυτό σαν ιδανικό μείγμα, υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\rho = \sum_{i=1}^6 y_i \cdot \rho_i + y_w \cdot \rho_w$$

- $\rho$ : η πυκνότητα του γαλακτώματος
- $y_i$ : το κατ'όγκον κλάσμα του κλάσματος i
- $\rho_i$ : η πυκνότητα του κλάσματος i
- $y_w$ : το κατ'όγκον κλάσμα του νερού
- $\rho_w$ : η πυκνότητα του νερού

Μία ακόμα σχέση που δίνει την πυκνότητα γαλακτώματος, είναι η παρακάτω:

$$p_e = Y \cdot p_w + (1 - Y) \cdot (p_c - C_3 \cdot F_e)$$

- $p_e$ : πυκνότητα γαλακτώματος ( $\text{kg/m}^3$ )
- $p_w$ : πυκνότητα θαλασσινού νερού ( $\text{kg/m}^3$ )
- $p_c$ : πυκνότητα πετρελαίου ( $\text{kg/m}^3$ )
- $C_3$ : σταθερά από καμπύλη διύλισης
- $Y$ : το ποσοστό του νερού στο πετρέλαιο
- $F_e$ : το ποσοστό εξάτμισης του πετρελαίου

#### 6.2.4.11 Η Επιφανειακή Τάση του Πετρελαίου

Η επιφανειακή τάση του πετρελαίου υπολογίζεται από τη σχέση<sup>19</sup>:

$$T = \sum_{i=1}^6 X_i \cdot T_i$$

- $T$ : η επιφανειακή τάση του πετρελαίου
- $X_i$ : το μοριακό κλάσμα του κλάσματος  $i$
- $T_i$ : η επιφανειακή τάση του κλάσματος  $i$

#### 6.2.5 Διασπορά (Dispersion)

Η ‘μεταφορά’ πετρελαίου διαμέσου στήλης νερού, μπορεί να πραγματοποιηθεί από ένα σύνολο μηχανισμών. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι η διάλυση (dissolution), η διασπορά (dispersion) και η ιζηματοποίηση (sedimentation). Η διασπορά είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας της γήρανσης.

Τα κύματα και οι διάφοροι στροβιλισμοί στην επιφάνεια της θάλασσας, δημιουργούν σταγονίδια πετρελαίου διαφόρων μεγεθών. Οι μεγάλες σταγόνες επιστρέφουν στην επιφάνεια, όπου είτε συσσωματώνονται με άλλες και ξαναδημιουργούν κηλίδα πετρελαίου, είτε εξαπλώνονται δημιουργώντας λεπτό υμένιο (φιλμ). Αυτές οι σταγόνες κατά τη διασπορά τους σχημάτισαν ασταθή

γαλακτώματα πετρελαίου νερού. Οι μικρές σταγόνες από την άλλη, αιωρούνται , αναμιγνύονται με το νερό και ξεκινά η βιοδιάσπαση και η καθίζηση. Ο ρυθμός της φυσικής διασποράς και ο ρυθμός εξάτμισης καθορίζουν το χρόνο ζωής μιας πετρελαιοκηλίδας.

Διάλυση (dissolution): Η **διάλυση** είναι μια διεργασία, που για τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες ‘ανταγωνίζεται’ την εξάτμιση. Τα αποτελέσματα της διάλυσης είναι εντελώς διαφορετικά από εκείνα της εξάτμισης, διότι οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου που εισέρχονται στην υδάτινη φάση, είναι δυνατό να προσληφθούν από διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς, σε αντίθεση με εκείνους που εξατμίζονται, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται από το θαλάσσιο περιβάλλον.

Η διάλυση του πετρελαίου στο νερό συμβαίνει σε μικρή κλίμακα και αφορά μόνο τα ελαφρά συστατικά. Τα βαριά συστατικά είναι πρακτικά αδιάλυτα, ενώ οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες ( βενζόλιο, τολουόλιο) είναι ελάχιστα διαλυτοί. Όπως ακριβώς και με την εξάτμιση, η διάλυση των υδρογονανθράκων πετρελαίου εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων C. Στην περίπτωση μείγματος διαφόρων ενώσεων, το φαινόμενο της διάλυσης γίνεται πιο περίπλοκο.

Οι απώλειες σε όγκο του πετρελαίου λόγω της διάλυσης, είναι ελάχιστες καθώς οι περισσότεροι τύποι του παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Εκείνα τα συστατικά του πετρελαίου που μπορούν να διαλυθούν στο νερό, απομακρύνονται μέσω της εξάτμισης , η οποία κατά κανόνα προηγείται της διάλυσης. Η παρουσία μεταλλικών αλάτων στο θαλασσινό νερό (περίπτωση της Μεσογείου) επιβραδύνει περαιτέρω την ήδη αργή διαδικασία της διάλυσης.

Για τα σταγονίδια πετρελαίου που δημιουργούνται, η ελάχιστη και η μέγιστη διάμετρος αυτών, μπορεί να εκτιμηθεί από τις παρακάτω σχέσεις:

$$d_{\max} = \sqrt{\frac{12 \cdot T}{g \cdot (\zeta_w - \zeta)}}$$

$$d_{\min} = \left\{ \begin{array}{l} d_o = 0,12 \cdot \left( \frac{T^3 \cdot \omega^2}{\zeta_w^3 \cdot g^4} \right)^{1/5}, d_o > h \\ d_o^{2/3} \cdot h^{1/3}, d_o < h \end{array} \right\}$$

- $d_{\max}$ : μέγιστη διάμετρος σταγονιδίου

- $d_{\min}$ : ελάχιστη διάμετρος σταγονιδίου
- $d_o$ : αρχική διάμετρος σταγονιδίου
- $T$ : η επιφανειακή τάση του πετρελαίου
- $g$ : η επιτάχυνση της βαρύτητας
- $\zeta_w$ : πυκνότητα νερού
- $\zeta$ : πυκνότητα πετρελαίου
- $\omega$ : συχνότητα κύματος ( $\cong g / V_{\text{ταχυτητα}}$ )
- $h$ : πάχος κηλίδας

Η εξίσωση μεταφοράς μάζας κατά τη διεργασία της διάλυσης, είναι η εξής:

$$\frac{dV_{\text{drop}}}{dt} = - \sum_i^{\text{πλήθος συστατι κών}} K_{si} \cdot A_{\text{drop}} \cdot X_i \cdot (C_i^{\text{SAT}} - C_i^{\infty})$$

- $K_{si}$ : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας για τη διάλυση του συστατικού  $i$
- $V_{\text{drop}}$ : ο όγκος του σταγονιδίου
- $t$ : ο χρόνος
- $A_{\text{drop}}$ : η επιφάνεια του σταγονιδίου
- $X_i$ : το μοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$
- $C_i^{\text{SAT}}$ : η διαλυτότητα του συστατικού  $i$  στο θαλασσινό νερό
- $C_i^{\infty}$ : η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στο θαλασσινό νερό ( $\cong 0$ )

Αν υποθέσουμε ότι το πετρέλαιο αποτελείται από ένα μόνο συστατικό (ομοιογενές), λύνοντας την παραπάνω διαφορική εξίσωση, προκύπτει ότι η διάμετρος του σταγονιδίου πετρελαίου θα μειώνεται γραμμικά με το χρόνο, σύμφωνα με τη σχέση:

$$d = d_o - 2 \cdot K_s \cdot C^{\text{SAT}} \cdot t$$

- $d$ : η διάμετρος του σταγονιδίου πετρελαίου τη χρονική στιγμή  $t$
- $d_0$ : η αρχική διάμετρος του σταγονιδίου πετρελαίου
- $t$ : ο χρόνος
- $K_s$ : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του συστατικού
- $C^{SAT}$ : η διαλυτότητα του συστατικού στο θαλασσινό νερό

### 6.2.5.1 Dispersion model

Η σχέση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ρυθμού διασποράς του όγκου πετρελαίου, παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\frac{dV_{disp}}{dt} = -N \cdot V_{rem} = -N \cdot (V_o - V_{ev})$$

- $\frac{dV_{disp}}{dt}$ : Ρυθμός διασποράς όγκου πετρελαίου ανά μονάδα χρόνου

- $N$ : συντελεστής διασποράς ( $\text{sec}^{-1}$ ) =  $2,0 \cdot 10^{-8} \cdot U^2$

Όπου  $U$ : ταχύτητα ανέμου (m/sec)

- $V_{rem}$ : ο όγκος πετρελαίου που απομένει στην επιφάνεια ( $\text{m}^3$ )
- $V_o$ : ο ολικός όγκος πετρελαίου που χύθηκε στη θάλασσα ( $\text{m}^3$ )
- $V_{ev}$ : ο όγκος πετρελαίου που εξατμίζεται ( $\text{m}^3$ )

Θα πρέπει να σημειώσουμε εδώ, ότι ο **Huang** πρότεινε πως ο συντελεστής διασποράς  $N$  μπορεί να εκφραστεί σαν μια συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$N = N_o \cdot \left( \frac{U}{U_o} \right)^2$$

Αργότερα, ο Huang σημείωσε ότι για το αργό πετρέλαιο *Ekofisk* στην περιοχή της Νότιας Θάλασσας, ισχύουν τα εξής: για  $U_0=8,5$  m/s ισχύει  $N_0 \cong 0,1-0,15/\text{day}$  από όπου προκύπτει και η απλοποιημένη σχέση για το N.

#### 6.2.5.2 Ο Ρόλος της Οριζόντιας Διασποράς στην Ακτίνα Πετρελαιοκηλίδας

Η εξάπλωση μιας κηλίδας στο θαλάσσιο χώρο, ουσιαστικά οφείλεται σε δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος (και βασικός) αναπτύχθηκε παραπάνω, στην περιγραφή της διεργασίας της εξάπλωσης (spreading) και ουσιαστικά συνοψίζεται στη θεωρία των τριών φάσεων του Fay. Ο δεύτερος μηχανισμός, ο οποίος συμβάλλει στην εξάπλωση της κηλίδας είναι η οριζόντια διασπορά (horizontal dispersion) του πετρελαίου. Όταν η κηλίδα διαχωριστεί σε σταγονίδια με σταθερές επιφάνειες, τότε μόνο λόγω της οριζόντιας διασποράς, τα στοιχεία του πετρελαίου θα αρχίσουν να εξαπλώνονται μακριά από το κέντρο μάζας της κηλίδας. Ο **Stolzenbach** και οι συνεργάτες του, ανέπτυξαν ένα μοντέλο για το μέγεθος της περιοχής της κηλίδας, βασιζόμενοι στις ακόλουθες παραδοχές:

1. Το πετρέλαιο θεωρείται σαν μία ομοιογενής μάζα. Φυσικά, αυτή η προσέγγιση είναι πολύ δύσκολο να είναι εφαρμόσιμη σε πραγματικές πετρελαιοκηλίδες, όπου σε αυτές συχνά έχουμε το διαχωρισμό σε μία ‘παχιά’ κ σε μία ‘λεπτή’ περιοχή κατά την εξάπλωση. Το φαινόμενο αυτό είναι πιθανό, εξαιτίας των διαφορών στις ιδιότητες των συστατικών πετρελαίου. Οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες τείνουν να εξαπλωθούν γρηγορότερα από τους βαρύτερους.
2. Η κηλίδα θεωρείται ότι εξαπλώνεται σαν ένα λεπτό, συνεχές στρώμα με κυκλικό σχήμα. Ωστόσο, οι πραγματικές πετρελαιοκηλίδες συχνά έχουν ακανόνιστο σχήμα.
3. Στην κηλίδα θεωρείται ότι δεν υπάρχει απώλεια μάζας. Φυσικά αυτή η παραδοχή δεν μπορεί να είναι εφαρμόσιμη σε καμία πραγματική πετρελαιοκηλίδα, όπου για παράδειγμα έχουμε απώλεια μάζας λόγω του φαινομένου της εξάτμισης.

Με τις παραπάνω τρεις παραδοχές λοιπόν, η αλλαγή της ακτίνας (R) της κηλίδας συναρτήσει του χρόνου, μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω σχέση:

$$\left(\frac{dR}{dt}\right) = \left(\frac{dR}{dt}\right)_{\text{spreading}} + \left(\frac{dR}{dt}\right)_{\text{dispersion}}$$

όπου:

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{spreading} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ -\beta_3 \cdot \frac{R}{h} \cdot \frac{\sqrt{v_w}}{t} + \sqrt{\beta_3^2 \cdot \left(\frac{R}{h}\right)^2 \cdot \frac{v_w}{t}} + 4 \cdot \left( \beta_1 \cdot \left(\frac{\zeta_w - \zeta}{\zeta}\right) \cdot g \cdot h + \beta_2 \cdot \frac{S}{\zeta_w \cdot h} \right) \right\}$$

(η παραπάνω σχέση αναπτύχθηκε με βάση τη θεωρία του Fay)

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{dispersion} = 2,81 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{t^{1,34}}{R}$$

- $\beta_1 = 0,32$
- $\beta_2 = 3,66$
- $\beta_3 = 1,91$
- R: ακτίνα κηλίδας
- h: πάχος κηλίδας
- $v_w$ : κινηματική συνεκτικότητα νερού
- $\zeta_w$ : πυκνότητα νερού
- $\zeta$ : πυκνότητα πετρελαίου
- S: συντελεστής εξάπλωσης (spreading) πετρελαίου
- t: χρόνος

### 6.2.6 Οξείδωση (Oxidation)

Η χημική αντίδραση του οξυγόνου με τους υδρογονάνθρακες πετρελαίου ονομάζεται **οξείδωση**. Αυτή συμβαίνει στην επιφάνεια της θάλασσας και επιταχύνεται μετά την εξάπλωση του πετρελαίου και την δημιουργία λεπτών στρωμάτων (films) κηλίδων.



Όταν έχουμε ταυτόχρονη παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, τότε γίνεται λόγος για το φαινόμενο της φωτοχημικής οξείδωσης (φωτοοξείδωση) . Αυτή εξαρτάται από το πάχος του υμενίου. Σε ιδανικές συνθήκες θάλασσας και υπό την επίδραση ισχυρού ηλιακού φωτός , θεωρείται ότι ο ρυθμός της διάσπασης των λεπτών φιλμ (φωτοοξείδωση) μπορεί να ανέλθει στο 0,1% ανά ημέρα. Η φωτοχημική οξείδωση παχέων στρωμάτων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους με μεγάλους χρόνους ζωής. Έτσι σχηματίζονται κομμάτια πίσσας (tar bars), μαύρου χρώματος, που έχουν σκληρό εξωτερικό περίβλημα , εικόνα που είναι αρκετά συνήθης σε παραλίες και ακτές της χώρας μας.

Η φωτοχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων πετρελαίου εξαρτάται από τη χημική τους σύσταση, τη θερμοκρασία και το ηλιακό φως. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όμως κατά τη φωτοοξείδωση, πρέπει να αναφέρουμε, ότι δεν έχουν μελετηθεί πλήρως και σε βάθος.

Οι θειούχες ενώσεις εμποδίζουν την οξείδωση, ενώ μερικά μέταλλα δρουν ως καταλύτες. Τα προϊόντα της οξείδωσης είναι συχνά περισσότερο ευδιάλυτα στο νερό απ'ότι οι αρχικές ενώσεις και διασκορπίζονται στην υδάτινη φάση.

#### **6.2.6.1 Oxidation model of Huang (Huang, et al., 1982)**

$$\frac{dP}{dt} = \left( \frac{B}{70} \right) \cdot (1 - C) \cdot Y$$

- $\frac{dP}{dt}$  : ρυθμός φωτοοξείδωσης
- B: γωνία ηλιακής ακτινοβολίας
- C: το ποσοστό νέφωσης
- Y: συντελεστής ο οποίος ποικίλει ανάλογα με το πάχος της πετρελαιοκηλίδας.

#### **6.2.6.2 Η Μεταφορά Θερμότητας Μεταξύ Κηλίδας και Περιβάλλοντος**

Η τάση ατμών και το ιξώδες του πετρελαίου, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Επιπροσθέτως, έχει παρατηρηθεί ότι μία πετρελαιοκηλίδα μπορεί να γίνει σημαντικά θερμότερη, από τον αέρα και τη θάλασσα που την περιβάλλουν. Ως εκ

τούτου, είναι απαραίτητη η εδραίωση ενός μοντέλου για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας της κηλίδας.

Η μεταφορά θερμότητας μεταξύ μίας πετρελαιοκηλίδας και της ατμόσφαιρας, εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$H_T^{OIL,AIR} = A \cdot k_H^{OIL,AIR} \cdot (T_{air} - T_{oil})$$

- A: η επιφάνεια της κηλίδας
- $T_{air}$ : η θερμοκρασία του αέρα
- $T_{oil}$ : η θερμοκρασία του πετρελαίου
- $k_H^{OIL,AIR} = k_m \cdot \zeta_v \cdot C_{pv} \cdot (S_c / Pr)^{0,67} =$  συντελεστής μεταφοράς θερμότητας πετρελαίου-αέρα
- $\zeta_v$ : η πυκνότητα του ατμού
- $C_{pv}$ : η θερμοχωρητικότητα του ατμού
- $S_c$ : ο αριθμός Schmidt
- $Pr$ : ο αριθμός Prandtl
- $k_m$ : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας

Εάν δεν υπάρχει εξάτμιση, η ποσότητα  $k_H^{OIL,AIR}$  (ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας), υπολογίζεται από τη σχέση<sup>20</sup>:

$$k_H^{OIL,AIR} = 5,7 + 3,8 \cdot V$$

Η μεταφορά θερμότητας μεταξύ μίας πετρελαιοκηλίδας και του θαλασσινού νερού, δίδεται από την παρακάτω σχέση:

$$H_T^{OIL,WATER} = A \cdot k_H^{OIL,WATER} \cdot (T_{water} - T_{oil})$$

- A: η επιφάνεια της κηλίδας

- $T_{\text{water}}$ : η θερμοκρασία του νερού
- $T_{\text{oil}}$ : η θερμοκρασία του πετρελαίου
- $k_H^{OIL,WATER} = 0,33 \cdot U_{REL} \cdot \zeta_w \cdot C_{pw} \cdot \left( \frac{v_w}{U_{REL} \cdot \zeta_w \cdot D} \right)^{1/2} \cdot Pr^{-2/3} =$  συντελεστής μεταφοράς θερμότητας πετρελαίου-νερού
- $\zeta_v$ : η πυκνότητα του ατμού
- $C_{pw}$ : η θερμοχωρητικότητα του νερού
- $v_w$ : το ιξώδες του νερού
- $Pr$ : ο αριθμός Prandtl

### 6.2.6.3 Η Ηλιακή Ακτινοβολία

Η ηλιακή ακτινοβολία που λαμβάνεται από την πετρελαιοκηλίδα, εξαρτάται από έναν αριθμό παραμέτρων. Οι πιο σημαντικές από αυτές τις παραμέτρους, είναι οι εξής: η τοποθεσία της κηλίδας, η ημερομηνία και η ώρα της ημέρας, η συννεφιά, η περιεκτικότητα σε νερό και το όζον στον αέρα.

Η μεταβολή της ηλιακής ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια της ημέρας, θεωρείται ημιτονοειδής:

$$H(t) = \left\{ \begin{array}{l} K_t \cdot H_o^{\max} \cdot \sin\left(\pi \cdot \frac{t - t^{\text{sunrise}}}{t^{\text{sunset}} - t^{\text{sunrise}}}\right), t^{\text{sunrise}} < t < t^{\text{sunset}} \\ 0, 0 \leq t < t^{\text{sunrise}} \text{ ή } t > t^{\text{sunset}} \end{array} \right\}$$

- $H_o^{\max}$ : η μέγιστη ηλιακή ακτινοβολία το μεσημέρι, η οποία υπολογίζεται από τη σχέση:

$$H_o^{\max} = \frac{12 \cdot K_t}{t^{\text{sunset}} - t^{\text{sunrise}}} \cdot I_{sc} \cdot \left( 1 + 0,033 \cdot \cos \frac{360 \cdot n}{365} \right) (\cos \phi \cdot \cos \zeta \cdot \sin \omega_s + \omega_s \cdot \sin \phi \cdot \sin \zeta)$$

- $I_{sc}$ : ηλιακή σταθερά = 1,353 W/m

- $K_t = \frac{H}{H_o}$  = ηλιακή ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια/μέγιστη ηλιακή ακτινοβολία

Αν ο ουρανός είναι καθαρός από σύννεφα, τότε  $K_t \cong 0,75$ , ειδάλτως το  $K_t$  θα μειώνεται όσο αυξάνει η συννεφιά.

- $t^{sunrise}$ : χρόνος ανατολής του ηλίου (σε sec μετά τα μεσάνυχτα)
- $t^{sunset}$ : χρόνος δύσης του ηλίου (σε sec μετά τα μεσάνυχτα)

Οι παραπάνω δύο ποσότητες μπορούν να υπολογιστούν από τις παρακάτω σχέσεις:

$$t^{sunrise} = \left( 12 - \frac{\omega_s}{15^\circ} \right) \cdot 3600 \text{ (sec)}$$

$$t^{sunset} = t^{sunrise} + T_d \quad \text{(sec)}$$

- $T_d$ : το μέγεθος της μέρας =  $\frac{2}{15} \cdot \arccos(\tan \phi \cdot \tan \zeta)$
- $\Phi$ : το γεωγραφικό πλάτος (north positive)
- $\zeta$ : κλίση (η γωνιακή θέση του ηλίου το μεσημέρι)  $\cong 23,45 \cdot \sin\left(360 \cdot \frac{284 + n}{365}\right)$
- $n$ : ο αύξων αριθμός της συγκεκριμένης ημέρας του χρόνου
- $\omega_s$ : sunrise hour angle, solar noon being zero, and each hour equaling  $15^\circ$  of longitude (mornings being positive)

Ένα μεγάλο κλάσμα,  $a$  (albedo), της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην περιοχή της κηλίδας, αντανακλάται. Η τελική θερμότητα που μεταφέρεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας συνεπώς, θα είναι:

$$(1 - a) \cdot H(t) \quad \text{( W/m}^2 \text{)}$$

Η πετρελαιοκηλίδα χάνει, αλλά και λαμβάνει ταυτόχρονα θερμότητα, κατά τη διάρκεια ύπαρξης μεγάλων μηκών κύματος ακτινοβολίας. Το ποσό της θερμότητας που λαμβάνεται και χάνεται μέσω της ακτινοβολίας, μπορεί να προσδιοριστεί από το νόμο των Stefan-Boltzmann. Το τελικό ποσό θερμότητας που λαμβάνεται από την πετρελαιοκηλίδα, υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$H_{total}^{rad} = \sigma \cdot (I_{air} \cdot T_{air}^4 + I_{water} \cdot T_{water}^4 - 2 \cdot I_{oil} \cdot T_{oil}^4) \quad (\text{W/m}^2)$$

- $\sigma$  : σταθερά του Boltzmann =  $5,72 \cdot 10^{-8} \left[ \frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$
- $I_{air}$ ,  $I_{water}$ ,  $I_{oil}$  : οι αντίστοιχες ικανότητες εκπομπής ακτινοβολίας
- $T_{air}$ ,  $T_{water}$ ,  $T_{oil}$  : οι αντίστοιχες θερμοκρασίες

Λόγω της εξάτμισης ορισμένων υδρογονανθράκων του πετρελαίου, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να χάνεται κάποιο ποσό θερμότητας. Αυτή η θερμότητα, ουσιαστικά αποτελεί την ενέργεια που δαπανάται, έτσι ώστε να επέλθει η εξάτμιση των υδρογονανθράκων. Η θερμότητα λοιπόν που χάνεται, λόγω του φαινομένου της εξάτμισης, δίδεται από την παρακάτω σχέση:

$$H^{vapor} = \sum_i^{πλήθος\ συστατικών} N_i \cdot \Delta H_{vi} \quad (\text{W/m}^2)$$

- $N_i$  : τα moles του συστατικού  $i$
- $\Delta H_i$  : η θερμότητα ατμοποίησης του συστατικού  $i$

### 6.2.7 Ιζηματοποίηση/Καταβύθιση (Sedimentation/Sinking)

Οι διαδικασίες της γήρανσης που αυξάνουν την πυκνότητα του πετρελαίου μπορεί να οδηγήσουν ορισμένα βαριά κλάσματα σε βύθιση. Συχνά η αιτία της βύθισης είναι η προσκόλληση ιζημάτων και άλλων οργανικών ουσιών ή και άμμου σε ρηχές θάλασσες με αμμώδη βυθό. Αλλαγές της θερμοκρασίας μπορούν να προκαλέσουν παροδική βύθιση και στη συνέχεια ανάδυση του πετρελαίου.

Τα επιπλέοντα πισσώδη σφαιρίδια, πολλές φορές αποτελούν θρεπτικό υπόστρωμα για ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς, όπως για τα θυσανόποδα για παράδειγμα. Τα ασβεστούχα τμήματα των οργανισμών εκείνων, μπορούν να αυξήσουν το ειδικό βάρος αυτών των σφαιριδίων τόσο, με συνέπεια να γίνει μεγαλύτερο από το ειδικό βάρος του νερού και να έχουμε σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση αυτών των σφαιριδίων και την εναπόθεσή τους στα ιζήματα.

Στις περιπτώσεις όπου έχουμε χρησιμοποίηση χημικών απορρυπαντικών μέσων για την καταπολέμηση μιας πετρελαιοκηλίδας, το πετρέλαιο διεισδύει κατά μεγάλο βαθμό ανάμεσα στους κόκκους των ιζημάτων. Εισχωρώντας βαθιά μέσα στο ίζημα, το πετρέλαιο παραμένει σταθερό, διότι δεν έρχεται σε επαφή με το επιφανειακό στρώμα που περιέχει οξυγόνο και αυτό αναφέρεται γιατί η βακτηριακή αποικοδόμηση ( βιοδιάσπαση ) σπάνια συμβαίνει υπό αναερόβιες συνθήκες. Έτσι έχουμε την παραμονή του εκεί, για εκατομμύρια χρόνια, με τη μορφή απολιθωμάτων.

Αξίζει τέλος να αναφερθεί, ότι ιζήματα ωκεανών εμπεριέχουν  $1\text{mg/kg}$  ή  $50\text{mg/m}^2$  υδρογονάνθρακες πετρελαίου, ποσότητα η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτές που υπάρχουν στην υδάτινη μάζα ή επιπλέουν στην επιφάνεια σαν πισσώδη σφαιρίδια.



*Εικόνα 6.3* Ίζημα πετρελαίου

### 6.2.7.1 Sedimentation model

Ο ρυθμός της απώλειας πετρελαίου, διαμέσου της ιζηματοποίησης, εκφράζεται από την παρακάτω σχέση (η οποία περιλαμβάνεται στο USC model) :

$$\frac{d(A_d)}{dt} = 1,4 \cdot 10^{-12} \cdot S_L \cdot (1 - 0,023 \cdot S_a)$$

- $A_d$ : ο όγκος πετρελαίου που γίνεται ίζημα ( $m^3$ )
- $t$ : ο χρόνος (sec)
- $S_L$ : sediment load ( $gm/m^3$ )
- $S_a$ : η αλατότητα ( $^{\circ}/_{\infty}$ )

### 6.2.7.2 Ταχύτητα Καταβύθισης Ιζήματος Πετρελαίου

Η ταχύτητα καταβύθισης του ιζήματος πετρελαίου δίδεται από την παρακάτω σχέση (περιλαμβάνεται στο USC model):

$$v = \frac{-3 \cdot \mu + [9 \cdot \mu^2 + g \cdot r^2 \cdot \rho_f \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot (0,015976 + 0,19841 \cdot r)]^{-1/2}}{10^2 \cdot \rho_f \cdot (0,011607 + 0,14881 \cdot r)}$$

- $v$ : η ταχύτητα καταβύθισης του ιζήματος
- $\mu$ : το δυναμικό ιξώδες του υγρού
- $\rho_f$ : η πυκνότητα του υγρού
- $r$ : η ακτίνα του ιζήματος (cm)
- $\rho_s$ : η πυκνότητα του ιζήματος

Η παραπάνω σχέση, ουσιαστικά αποτελεί αντίγραφο της σχέσης που παρουσιάζεται σε μία εργασία του Gibbs<sup>25</sup> (Gibbs, et al., 1971), με δύο σημαντικές όμως διαφορές. Η σχέση του Gibbs, περιέχει στον εκθέτη του αριθμητή το 1/2 αντί

του  $-1/2$ , καθώς επίσης και ο πολλαπλασιαστής 100 που υπάρχει στον παρονομαστή, στη σχέση του Gibbs δεν υπάρχει. Οι λόγοι για τους οποίους υπάρχουν αυτές οι διαφορές, δεν είναι γνωστοί.

Τέλος θα πρέπει να τονίσουμε, ότι τόσο η σχέση που δίνει την απώλεια του πετρελαίου κατά τη διεργασία της ιζηματοποίησης, όσο και αυτή που δίνει την ταχύτητα καταβύθισης, είναι 'αρκετά' θεωρητικές και χρειάζεται να διανυθεί αρκετός δρόμος ακόμη, έτσι ώστε να φτάσουμε σε περισσότερο βελτιστοποιημένες σχέσεις, οι οποίες θα εξάγουν ασφαλέστερα συμπεράσματα.

### **6.2.8 Βιοδιάσπαση (Biodegradation)**

#### *Αποσυντιθέμενες και μη αποσυντιθέμενες ουσίες*

*Τα περισσότερα υλικά που φθάνουν στη θάλασσα αποσυντίθενται είτε με χημικές διεργασίες είτε με δράση των βακτηρίων, είτε με δράση μεγαλύτερων οργανισμών. Υπάρχουν όμως και ουσίες που είτε είναι εξαιρετικά σταθερές, είτε έχουν ένα πολύ βραδύ ρυθμό αποικοδόμησης. Οι οργανικές ουσίες των αστικών λυμάτων, τα απόβλητα των εργοστασίων τροφίμων, τα λιπάσματα από τις αγροτικές καλλιέργειες ανήκουν στην πρώτη κατηγορία, ενώ τα πλαστικά, τα βαρέα μέταλλα και τα πυρηνικά απόβλητα στη δεύτερη.*

*Η βασική διαφορά ανάμεσα στις δύο παραπάνω κατηγορίες, είναι ότι στην πρώτη περίπτωση έχουμε μία ουσία που είναι απαραίτητη για το οικοσύστημα σε κάποιες συγκεντρώσεις, δηλαδή τόσο η πλήρης απουσία της όσο και η υπερβολική της συγκέντρωση, αναστέλλει σημαντικές βιολογικές λειτουργίες, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, έχουμε ουσίες που είναι κάθε άλλο παρά αναγκαίες για το περιβάλλον και κάθε αύξηση της συγκέντρωσής τους, οδηγεί σε όλο και μεγαλύτερη χειροτέρευση των περιβαλλοντικών συνθηκών.*

Η **βιοδιάσπαση** (ή βιοαποικοδόμηση) του πετρελαίου γίνεται από βακτήρια, μικρόβια και άλλους μικροοργανισμούς που περιέχονται στο θαλασσινό νερό και μετασχηματίζουν την δομή του, υποβιβάζοντας το τελικά, σε οξείδια του άνθρακα και νερό. Ο ρυθμός της διεργασίας εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία, τον τύπο του πετρελαίου, τα επίπεδα αζώτου και φωσφόρου στο νερό και την διαθεσιμότητα του οξυγόνου, χωρίς την παρουσία του οποίου η βιοδιάσπαση είναι αδύνατη. Η βιοδιάσπαση μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο στην επιφάνεια νερού – πετρελαίου, δεδομένου ότι το οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο σε επαρκείς ποσότητες μέσα στο ίδιο το πετρέλαιο και ενισχύεται καθώς προχωρούν οι υπόλοιπες διαδικασίες της γήρανσης (μεγέθυνση της επιφάνειας του ρύπου, δημιουργία σταγονιδίων κτλ).



Εκτιμάται ότι για την διάσπαση 1mg υδρογονάνθρακα, απαιτούνται εκτός από οξυγόνο, 0.1 mg αζώτου και 0.015 mg φωσφόρου – στην Μεσόγειο οι περιεκτικότητες των στοιχείων αυτών είναι περίπου, 500 mg/m<sup>3</sup> και 70 mg/ m<sup>3</sup> αντίστοιχα – γεγονός που αποδεικνύει ότι οι ποσότητες που βιοδιασπώνται τελικά είναι πολύ μικρές. Υπό ιδανικές καιρικές συνθήκες στην λεκάνη της Μεσογείου, έχει εκτιμηθεί ότι ο ρυθμός της βιοδιασπώμενης ποσότητας πετρελαιοειδών δεν μπορεί να ξεπεράσει το ένα γραμμάριο ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας ρυπογόνου.

Τουλάχιστον 90 είδη από θαλάσσιους μικροοργανισμούς και μύκητες είναι ικανά να βιοαποικοδομήσουν ορισμένα συστατικά του πετρελαίου. Τη συγκεκριμένη ικανότητα βιοδιάσπασης, τη διαθέτουν ακόμη και μερικά είδη φυκιών. Οι οργανισμοί αυτοί, κυρίως βρίσκονται σε θαλάσσιες περιοχές όπου υπάρχει ρύπανση από πετρέλαιο. Η αποτελεσματικότητα των διαφόρων μικροοργανισμών και βακτηριδίων που συντελούν στη βιοδιάσπαση, εξαρτάται από έναν αριθμό περιβαλλοντικών παραμέτρων. Σύμφωνα μάλιστα με κάποιες μετρήσεις, το φαινόμενο της βιοδιάσπασης δεν είναι έντονο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης η ποσότητα των οργανικών ουσιών στο θαλασσινό νερό, των θρεπτικών συστατικών, των αιωρούμενων σωματιδίων και του διαλυμένου οξυγόνου, παίζουν σημαντικό ρόλο στη βιοδιάσπαση του πετρελαίου. Οι παραφίνες είναι τα συστατικά εκείνα, τα οποία αποικοδομούνται από τα βακτήρια σχεδόν αμέσως.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η μικροβιακή αποικοδόμηση των υδρογονανθράκων πετρελαίου είναι ταχύτερη όταν το πετρέλαιο είναι διασκορπισμένο στην υδάτινη μάζα με τη μορφή σταγονιδίων διαμέτρου 1 μm, παρά όταν επιπλέει 'ενιαίο' στην επιφάνεια. Εν γένει, η βιοδιάσπαση του πετρελαίου είναι ένας πολύπλοκος μηχανισμός.

Τέλος να σημειώσουμε ότι οι ταχύτητες βιοδιάσπασης και οξειδωσης στα βαθιά νερά των ωκεανών, είναι αρκετά μικρές, εξαιτίας της έλλειψης φωτός, της ανεπάρκειας οξυγόνου, καθώς και των χαμηλών θερμοκρασιών που επικρατούν. Η ολική διάσπαση του πετρελαίου από τους μικροοργανισμούς, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία των εξής κυρίων προϊόντων: CO<sub>2</sub>, νερού, θεικών και νιτρικών αλάτων, παρόλο που πολλές βιολογικές αντιδράσεις δεν ολοκληρώνονται. Στα ενδιάμεσα προϊόντα που δημιουργούνται, περιλαμβάνονται διάφορα οξέα,

αλειφατικές αλκοόλες και αρωματικά παράγωγα, τα οποία μπορεί να είναι επικίνδυνα για τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

### **6.3 Μηχανική Αναγωγή**

Τα κατάλοιπα του πετρελαίου (μεγάλου μοριακού βάρους) τα οποία δεν απομακρύνονται με τις φυσικοχημικές διεργασίες που αναλύθηκαν προηγουμένως, δηλαδή με την εξάτμιση, τη διάλυση, τη γαλακτωματοποίηση και τη μικροβιακή βιοδιάσπαση, σχηματίζουν πισσώδη κατάλοιπα, που με τη μορφή σταγονιδίων (tar balls) επιπλέουν στις επιφάνειες των θαλασσών. Τα πισσώδη αυτά σφαιρίδια, είναι δυνατόν να έχουν διαφορετική προέλευση. Έτσι μπορεί να καταλήγουν στη θάλασσα από το ξέπλυμα των δεξαμενόπλοιων ή να σχηματίζονται με την παραμονή μιας πετρελαιοκηλίδας για μεγάλο χρονικό διάστημα στην επιφάνεια της θάλασσας.

Λεπτά σωματίδια μεγέθους 20-80 μm που έχουν την ίδια σύσταση με τα πισσώδη σφαιρίδια, τα οποία επιπλέουν στην επιφάνεια της θάλασσας, μπορεί να βρεθούν ακόμη και σε βάθος 100 m. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι τα πισσώδη σφαιρίδια αποσυντίθενται στην επιφάνεια της θάλασσας και τελικά μετατρέπονται σε λεπτά σωματίδια.

Αξιοσημείωτο είναι ότι με την επίδραση των ανέμων, τα επιπλέοντα σφαιρίδια καταλήγουν στις ακτές.

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ**

- [1] Ahlstrom, S. W., 1975. *A Mathematical Model for Predicting the Transport of Oil Slicks in Maine Waters*. Battelle Pacific North-west Laboratories, Richland, Washington
- [2] Aravamudan, K. S. , P. K. Ray, and A. D. Little, 1982. Simplified models to predict the break-up of oil on rough seas. *Proceedings of the 1981 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [3] Aravamudan, K., P. Ray, and G. Marsh, 1981. Simplified models to predict the break-up of oil on rough seas. *Proceedings of the 1981 Oil Spill Conference*, Publication No.4334, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [4] Aravamudan, K., P. Ray, J. Ostlund, E. Newman, and W. Tucker, 1982. Break-up of Oil on Rough Seas-Simplified Models and Step-by-Step Calculations. Report No. CG-D-28-82, U.S. Coast Guard, NTIS NO. ADA118 372
- [5] Audunson, T., V. Dalen, J.Mathisen, J.Haldorsen, nd F. Krogh, 1980. SLIKFORCAST-A simulation program for oil spill emergency tracking and long term contingency planning. *Proceedings, Petromar '80*, Monaco
- Bird, R. B., W. E. Steward, and E. N. Lightfoot, 1960. *Transport Phenomena*. Wiley and Sons, New York
- [6] Bishop, J. , 1980. A Climatological Oil Spill Planning Guide, No.1, The New York Bight. National Oceanic and Atmospheric Administration
- [7] Blaikley, D. R. , G. F. L. Dietzel, A. W. Glass and P. J. vanKleef, 1977. SLIKTRAK-A computer simulation of offshore oil spills, cleanup effects and associated costs. *Proceedings of the 1977 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [8] Blumberg, A. F. and G. L. Mellor, 1978. A coastal ocean numerical model. *in*, *Mathematical Modeling of Estuarine Physics*, Springer-Verlag
- [9] Boyd, J. D. , 1979. A Surface Spill Model for the Great Lakes. Contribution No. 183, Great Lakes Environmental Research Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration
- [10] Cochran, R. and P. Scott, 1971. The growth of oil slicks and their controls by surface chemical agents. *Journal of Petroleum Technology*, pp781-787
- [11] CONCAWE, 1983. Characteristics of Petroleum and It's Behavior at Sea. Report No. 8/83
- [12] Cormack, D. , 1983. Response to Oil and Chemical Marine Pollution. ASP

- [13] Cornillon, P. C. and M. L. Spaulding, 1978. An oil spill fate model. *in*, Environmental Assessment of Treated versus Untreated Oil Spills, Second Interim Progress Report, University of Rhode Island
- [14] Dames & Moore, 1979. Oil spill Trajectory Analysis-Lower Cook Inlet, Alaska. Report prepared for Outer Continental Shelf Environmental Assessment Program, National Oceanic and Atmospheric Administration
- [15] Det Norske Veritas, *et al.* , 1977. OILSIM-Oil SpillSimulation Model Phase I. Veritas Report No. 77-441, Det Norske Veritas, Research Division, Oslo, Norway
- [16] DiPietro, N. D. and R. G. Cox, 1979. The dynamics of spreading of oil on the surface of water. *in*, Workshop on the Physical Behaviour of Oili in the Marine Environment (held at Princeton University)
- [17] Duffie, J. A. and W. A. Beckman, 1974. Solar Energy Thermal Processes. Wiley Interscience, New York
- [18] Fanelop, T. K. and G. D. Waldman, 1971. The dynamics of Oil Slicks or Creeping Crude. Paper No.71-4, American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York
- [19] Fay, J. A., 1969. The spread of oil slicks on a calm sea. *in*, Oil on the Sea, D. P. Hoult, ed., Plenum Press, pp53-63  
 Fay, J. A., 1971. Physical processes in the spread of oil on a water surface. *Proceedings of the Joint Conference on the Prevention and Control of Oil Spills*, American Petroleum Institute, Washington, D.C., pp463-467
- [20] Foda, M. and R.G. Cox, 1980. The spreading of thin liquid films on a water-air interface. *Journal of Fluid Mechanics* (U.K.), v101, part I, pp33-51
- [21] Gault, J. A. and G. M. Torgrison, 1979. On-scene trajectory modeling for the U.S. response to the Ixtoc-I blowout. *Proceedings of the Workshop on Government Oil Spill Modeling*, Princeton University and National Oceanic and Atmospheric Administration
- [22] Garver, D. R. and G. N. Williams, 1978. Advancements in oil spill trajectory modeling. *Proceedings of the OCEANS '78 Conference*, Marine Technology Society, Washington, D.C. and Institute of Electrical and Electronics Engineers
- [23] Gibbs, R., M. Mathews, and D. Link, 1971. The relationship between sphere size and settling velocity. *Journal of Sedimentary Petrology*, v40, n1, pp7-18
- [24] Harrison, W., M. A. Winnik, P. F. Y. Kwang, and D. Mackay, 1975. Disappearance of aromatic and aliphatic components from small sea-surface slicks. *Environmental Science and Technology*, v9, pp231-234

- [25] Hess, K. W. and C. L. Kerr, 1979. A model to forecast the motion of oil on the sea. *Proceedings of the 1979 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington D.C.
- [26] Hossain, K. and D. Mackay, 1980. Demoussifier-a new chemical for oil spill countermeasures. *Spill Technology Newsletter*, v5, n6, pp154-156
- [27] Huang, J. C. and F. C. Monastero, 1982. Review of the State-of-the-Art of Oil Spill Simulation Models: Final Report, submitted to the American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [28] Huang, J. C. , 1984. A review of the state-of-the-art of oil spill fate/behaviour models. *Proceedings of the 1983 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C. , pp313-337
- [29] Hunter, J. R. , 1980. An interactive computer model of oil slick motion. *Proceedings, Oceanology International '80* (U.K.), pp42-50
- [30] JAYCOR, 1980. Physical Oceanographic Model Evaluation for the South Atlantic OCS Region. Report to U.S. Department of the Interior, Bureau of Land Management, Washington, D.C.
- [31] Johansen, O. , 1982. Dispersion of oil from drifting slicks. *Spill Technology Newsletter*, v8, n7, pp134-149
- [32] Karpen, J. and J. Gault, 1979. Modeling of oil migration in Puget Sound. *Proceedings of the Oceans '79 Conference*, Marine Technology Society, Washington, D.C. and Institute of Electrical and Electronics Engineers
- [33] Kerr, C. and K.Babu, 1979. The collapse of a column of fluid onto a horizontal surface. *in*, Workshop on the physical Behavior of Oil in the Marine Environment, Princeton University
- [34] Kollmeyer, R. C. and M. E. Thompson, 1977. New York harbor oil drift prediction model. *Proceedings of the 1977 Oil Spill Conference* , American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [35] Kolpack, R. L. , N. B. Plutchak, and R. W. Stearns, 1977. Fate of Oil in a Water Environment-Phase II, a Dynamic Model of the Mass Balance for Released Oil. Publication 4313, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [36] Lange, P. and H. Hufnerfuss, 1978. Drift response of monomolecular slicks to wave and wind action. *Journal of Physical Oceanography*, n8
- [37] Leibovich, S., 1975. A natural limit to the containment and removal of oil spills at sea. *Ocean Engineering*, v3, pp29-36
- [38] Liu, S. K. and J. J. Leendertse, 1979. A Three-Dimensional Model for Estuaries and Coastal Seas: Volume VI, Bristol Bay Simulations. Report R-2405-NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration

- [39] Liu, S. K. and J. J. Leendertse, 1981. A 3-D oil spill model with and without ice cover. *Proceedings of a Workshop on La Mécanique des Nappes d'Hydrocarbures (Mechanics of Oil Slicks)*, Paris
- [40] McAuliffe, D. D., A. E. Smalley, and R. Grover, 1975. Chevron Main Pass block 41 oil spill: chemical and biological investigations. *Proceedings of a Conference on Prevention and Control of Oil Pollution*, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [41] Mackay, D. and R. S. Matsugu, 1973. Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v51, pp434-439
- [42] Mackay, D. and P. J. Leinonen, 1977. Mathematical Model of the Behavior of Oil Spills on Water With Natural and Chemical Dispersion. Report EPS-3-EC-77-19, Environmental Protection Service, Fisheries and Environment Canada
- [43] Mackay, D. , I. Bruis, R. Cascarenhus, and S. Peterson, 1980. Oil Spill Processes and Models. EPS, R&D Division, Canada
- [44] Mackay, D., S. Peterson, and K. Trudel, 1980. A Mathematical Model of Oil Spill Behavior. Environmental Protection Service, Fisheries and Environment Canada
- [45] Madsen, O. S. , 1977. A realistic model of the wind-induced Ekman boundary layer. *Journal of Physical Oceanography*, v7, n2, pp248-255
- [46] Mattson, J. and P. Grose, 1979. Modeling Algorithms for the Weathering of Oil in the Marine Environment, Final Report. Research Unit No. 499, Outer Continental Shelf Environmental Assessment Program, National Oceanic and Atmospheric Administration
- [47] Mooers, C. , 1978. Final Report-The Study of Atmospheric Forcing of Georges Bank. EG&G Environmental Consultants
- [48] Moore, S. , R. L. Dwyer, and A. M. Katz, 1973. A Preliminary Assessment of the Environment Vulnerability of Machias Bay, Maine, to Oil Supertankers. Report No. MITSG 73-6, NOAA
- [49] Murray, S. P. , 1972. Turbulent diffusion of oil in the ocean. *Limnology and Oceanography*, v17, n5
- [50] Paily, P. P. , 1981. MOST-The model for oil spill transport. *Proceedings of a Workshop on La Mécanique des Nappes d'Hydrocarbures (Mechanics of Oil Slicks)*, Paris
- [51] Payne, J. R. , 1981. A review of the formation and behavior of water-in-oil emulsions (mousse) from spilled petroleum and tar ball distributions, chemistries

and fates in the world's oceans. *Workshop on Inputs, Fates and Effects of Petroleum in the Marine Environment*, Clearwater Beach, Florida

[52] Perry, R. H. and C. H. Chilton, 1973. *Chemical Engineers Handbook*, 5<sup>th</sup> ed.

[53] Pickett, R. L. , 1980. A surface oil spill model for the Great Lakes. *Proceedings of the Workshop on Government Oil Spill Modeling*

[54] Premack, J. and G. Brown, 1973. Prediction of oil slick motions in Narragansett Bay. *Proceedings of the Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills*, American Petroleum Institute, Washington, D.C.

[55] Reed, M. , M. L. Spaulding, and P. C. Cornillon, 1980. On Oil Spill-Fishery Interaction Model Development and Applications. U.S. Department of Energy

[56] Rice, S. D. , 1976. Comparative toxicities of petroleum hydrocarbons in marine organisms. *Proceedings of the NOAA Conference on Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms*, Seattle, Washington

[57] Smith, R. A. , J. R. Slack, T. Wyant, and K. J. Lanfear, 1980. The Oil Spill Risk Analysis Model of the U.S. Geological Survey. Open-File Report 80-687, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia

[58] Stewart, R. J. , J. W. Devanney, and W. Briggs, 1974. Oil Spill Trajectory Studies for Atlantic Coast and Gulf of Alaska. MIT Sea Grant Report No. 74-20, Council on Environmental Quality

[59] Stolzenbach, K. D. , O. S. Madsen, E. E. Adams, A. M. Pollack and C. K. Cooper, 1977. A Review and Evaluation of Basic Techniques for Predicting the Behavior of Surface Oil Slicks. MIT Sea Grant Report No.77-8, NTIS No. PB-268220

[60] Sydor, M. , 1978. Study of the two-dimensional model of the Saint Lawrence River. *Oil Spill Modeling-Proceedings of a Workshop*, Toronto, Ontario, Canada

[61] Torgrimson, G. M. , 1981. A comprehensive model for oil spill simulation. *Proceedings of the 1981 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C.

[62] Tsahalis, D. T. , 1979. Contingency planning for oil spills: RIVERSPILL-a river simulation model. *Proceedings of the 1979 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C.

[63] Venkatesh, S. , H. S. Sahota, and A. S. Rizkalla, 1979. Prediction of the motion of oil spills in Canadian Arctic waters. *Proceedings of the 1979 Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, D.C.

[64] Ventikos, N. P. , 2006. Ship Source Oil Pollution: The Problem, the Synthesis and the Environment, National Technical University of Athens

- [65] Wang, H. , J. R. Campbell, and J. D. Dimars, 1976. Computer Modeling of Oil Drift and Spreading in Delaware Bay. Ocean Engineering Report No.5, Department of Civil Engineering, University of Delaware
- [66] Wang, H. , W. C. Yang, and C. P. Huang, 1976. Modeling of Oil Evaporation in Aqueous Environment. Ocean Engineering Report No.7, Department of Civil Engineering, University of Delaware
- [67] Wang, H. , and L. Hwang, 1974. A Numerical Model for Simulation of Oil Spreading and Transport and Its Application for Predicting Oil Spill Movement in Bays. NTIS Report No. AD-780-424
- [68] Warner , J. , J. Graham, and R. Dean, 1972. Prediction of the movement of an oil spill on the surface of the water. *Proceedings, Offshore Technology Conference*, Dallas, Texas
- [69] Webb, L. , R. Taranto, and E. Hashimoto, 1970. Operational oil spill drift forecasting. Paper presented at the 7<sup>th</sup> U.S. Navy Symposium of Military Oceanography, Annapolis, Maryland
- [70] Wheeler, R. B. , 1978. The Fate of Petroleum in the Marine Environment. Special Report. Exxon Production Research Company  
Williams, G. N. , R. Hann, and W. P. James, 1975. Predicting the fate of oil in the marine environment. *Proceedings of the Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills*. American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- [71] Yang, W. E. and H. Wang, 1977. Modeling of oil evaporation in aqueous environment. *Water Research*, v11, pp879-887
- [72] Fingas F. M., 2003. Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated. Emergencies Science and Technology Division, Environment Canada, Ottawa, Ontario , Canada
- [73] Aveyard, R. , Binks, B. P. , Fletcher, P. D. I. , Ye , X. & Lu, J. R. (1991). The resolutions of emulsions, including crude oil emulsions in relation to HLB behavior. In *Emulsions-a Fundamental and Practical Approach* (Sjoblom, J., ed.), pp. 97-110. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands
- [74] Berridge, S. A. , Dean, R. A. , Fallows, R. G. & Fish, A. (1968). The properties of persistent oils at sea. *Journal of the Institute of Petroleum*, pp. 300-309
- [75] Bobra, M. A. (1990). A study of the formation of the water-in-oil emulsions. In *Proceedings of the Thirteenth Annual Arctic Marine Oilspill Program Technical Seminar*, Environment Canada, Ottawa, Ontario, pp. 87-117
- [76] Bobra, M. A. (1991). Water-in-oil emulsification: a physicochemical study. In *Proceedings of the International Oil Spill Conference*, American Petroleum Institute, Washington, DC, pp. 483-488



- [77] Bobra, M. A. (1992). A study of water-in-oil emulsification, Environment Canada, Manuscript Report EE-32
- [78] Aamo, O.M., Reed, M., Downing, K., 1997. Oil spill contingency and response (OSCAR) model system: sensitivity studies. In: Proc. 1997 International Oil Spill Conference, Ft. Lauderdale, Fl., pp. 429–438
- [79] Kullenberg, G., 1982. Pollutant Transfer and Transport in the Sea. CRC Press 2vols
- [80] Lessard, R.R., DeMarco, G., 2000. The significance of oil spill dispersants. Spill Science & Technology Bulletin 6, 59–68
- [81] Schramm, L. L. (1992). Petroleum emulsions--basic principles. In *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry* (Schramm, L. L., ed.), pp. 1-49. American Chemical Society, Washington, DC
- [82] Sjrblom, J., Urdahl, O., Borve, K. G. N., Mingyuan, L., Saeten, J.O., Christy, A. A. & Gu, T. (1990). Stabilization and destabilization of water-in-oil emulsions from the Norwegian continental shelf: correlation with model systems. *Advances in Colloids and Polymer Science* 82, 131-139
- [83] Sjrblom, J., Mingyuan, L., Christy, A. A. & Gu, T. (1992). Water-incrude- oil emulsions from the Norwegian continental shelf: 7, interfacial pressure and emulsion stability. *Colloids and Surface* 66, 55-62
- [84] EU-MOP. Elimination Units for Marine Oil Pollution-Effectiveness of EU-MOP Oil processing units (2007)



## *Διευθύνσεις στο Διαδίκτυο*

<http://www.sciencedirect.com/>

<http://www.greenpeace.org>

<http://www.geocities.com>

<http://www.noaa.gov>

<http://www.sintef.no>



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΓΕΘΩΝ

$$1kg = 0,101972 \frac{kp \cdot s^2}{m}$$

$$1N = 10^5 dyn = 0,101972kp$$

$$1Pa = 1N / m^2 = \frac{1}{9,80665} \frac{kp}{m^2}$$

$$1m^3 = 1000L$$

$$1N = 1kg \cdot 1m / s^2$$

$$1barrel(oil) = 158,9873L$$

$$1kp = 9,80665 N$$

$$1cSt = 10^{-6} m^2 / s$$

$$1 \frac{kg}{m^3} = 0,10197 \frac{kp \cdot s^2}{m^4}$$

$$t_K = t_C + 273,16$$

$$1kn = 0,5144m / s$$

$$1bar = 10^5 Pa = 10^5 N / m^2$$

$$1bar = 750,062Torr$$

$$1Torr = 1mmHg$$

$$1atm = 760Torr$$

$$1bar = 0,986924atm$$

$$1kg / m^3 = 0,101972kp \cdot s^2 / m^4$$

$$1J = 1N \cdot m = 1W \cdot s$$

$$1J = 2,77778 \cdot 10^{-7} kWh$$

$$1J = 0,101972kp \cdot m$$

$$1J = 2,38846 \cdot 10^{-4} kcal$$

$$1J = 3,77673 \cdot 10^{-7} PSh$$

$$1W = 1J/s = 1N \cdot m/s$$

$$1W = 0,101972kp \cdot m/s$$

$$1W = 1,35962 \cdot 10^{-3} PS$$

$$1W = 0,859845kcal/h$$

$$1m^2/s = 10^4 Stokes = 10^6 cSt$$

$$t_C = \frac{5}{9}(t_F - 32)$$

**Πολλαπλάσια και υποπολλαπλάσια μονάδων**

deka	da	$10^1$	dezi	d	$10^{-1}$
hekto	h	$10^2$	zenti	c	$10^{-2}$
kilo	k	$10^3$	milli	m	$10^{-3}$
mega	M	$10^6$	mikro	μ	$10^{-6}$
giga	G	$10^9$	nano	n	$10^{-9}$
tera	T	$10^{12}$	pico	p	$10^{-12}$