



**ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ  
ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΜΑΡΙΟΣ–ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΒΑΡΕΤΤΑΣ  
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: κ. ΑΝΑΣΤΑΣΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Μαρτίος 2017**





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΜΕ  
ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ

ΒΑΡΕΤΤΑΣ ΜΑΡΙΟΣ - ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Γεώργιος Αναστασάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2017





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΜΕ  
ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ

ΒΑΡΕΤΤΑΣ ΜΑΡΙΟΣ - ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Γεώργιος Αναστασάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις ...../...../.....

Γεώργιος Αναστασάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. ....

Στυλιανή Αγατζίνη-Λεονάρδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. ....

Εμμανουέλα Ρεμουντάκη, Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. ....

Αθήνα, Μάρτιος 2017



Copyright © Βαρέττας Μάριος – Δημήτριος, 2017  
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 το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιο Πολυτεχνείου.





Η παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκε κατά το διάστημα 2016-2017 υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του καθηγητή κ. Γεωργίου Αναστασάκη, ο οποίος ήταν δίπλα μου όλο αυτό το διάστημα να με στηρίζει και να με συμβουλεύει. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ηλία Σαμμά για την βοήθεια που μου πρόσφερε σχετικά με τον εργαστηριακό εξοπλισμό καθώς και για την ενθάρρυνση που μου έδωσε. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για όλα όσα μου πρόσφερε κατά την διάρκεια των σπουδών μου και κυρίως που πίστεψε σε εμένα, αλλά και την Κωνσταντίνα, η οποία ήταν δίπλα μου σε κάθε μου βήμα να με στηρίζει.

Αθήνα, Μάρτιος 2017



## Περιεχόμενα

Ευρετήριο Πινάκων & Διαγραμμάτων .....	11
Περίληψη .....	12
Summary .....	13
1. Εισαγωγή.....	14
1.1. Προέλευση πετρελαίου.....	14
1.2. Μορφή – σύνθεση .....	16
1.3. Χημική σύσταση αργού πετρελαίου .....	18
1.4. Ρύπανση .....	21
1.4.1. Πηγες ρύπανσης .....	23
1.4.2. Συνέπειες της πετρελαϊκής ρύπανσης.....	32
1.5. Ιδιότητες πετρελαίου για τον προσδιορισμό της έκτασης βλαβών και της συμπεριφοράς της πετρελαιοκηλίδας.....	37
1.6. Ιδιότητες θαλασσινού νερού.....	40
1.7. Συμπεριφορά του πετρελαίου σε υγρό περιβάλλον .....	41
1.8. Πετρελαϊκά ατυχήματα.....	46
1.9. Τρόποι απορρύπανσης.....	54
2. Πειραματικό Μέρος.....	55
2.1. Εισαγωγή.....	55
2.2. Υλικά και μέθοδοι .....	56
2.2.1. Μαγνητίτης ( $Fe_3O_4$ ).....	56
2.2.1.1. Κοιτάσματα ανά τον κόσμο .....	56
2.2.2. Αμίνες.....	57
2.2.2.1. Δωδεκυλαμίνη .....	57
2.2.3. Εξάνιο.....	59
2.2.4. Μαγνητικός διαχωρισμός .....	60
2.2.5. Διαδικασία ρύπανσης νερού .....	61
2.2.6. Διαδικασία προετοιμασίας μαγνητίτη.....	61

2.2.7. Προσθήκη μαγνητίτη και απορρύπανση της επιφάνειας του νερού.....	63
2.2.8. Διαδικασία διαχωρισμού πετρελαίου-μαγνητίτη .....	63
2.3. Δοκιμές.....	64
2.3.1. Χρήση απιονισμένου νερού για παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης και για ρύπανση με πετρέλαιο .....	64
2.3.2. Προετοιμασία μαγνητίτη .....	65
2.3.3. Προσθήκη προοδοποιημένου μαγνητίτη.....	69
2.3.4. Απομάκρυνση μαγνητίτη-πετρελαίου.....	70
2.3.5. Έκπλυση μαγνητίτη .....	72
2.3.6. Μεταβολή της ποσότητας μαγνητίτη.....	74
2.3.7. Μεταβολή του pH του απιονισμένου νερού .....	76
2.3.8. Χρήση θαλασσινού νερού για παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης και ρύπανση με πετρέλαιο σε απιονισμένο .....	78
2.3.9. Μεταβολή pH θαλασσινού νερού.....	79
2.3.10. Παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης με απιονισμένο νερό και ρύπανση σε θαλασσινό νερό και νερό βρύσης.....	81
2.3.11. Παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης με νερό βρύσης και ρύπανση σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό .....	82
2.3.12. Μεταβολή pH νερού βρύσης .....	83
3. Γενικά Συμπεράσματα - Παρατηρήσεις.....	85
3.1. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα .....	86
Βιβλιογραφία.....	88

Ευρετήριο Πινάκων & Διαγραμμάτων	Σελίδα
Πίνακας 1. Μεγαλύτερα πετρελαϊκά ατυχήματα	47
Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές ιδιότητες της δωδεκυλαμίνης	57
Πίνακας 3. Επίδραση της ποσότητας μαγνητίτη στην απομάκρυνση πετρελαίου	74
Διάγραμμα 1. Επίδραση της ποσότητας μαγνητίτη στο ποσοστό πετρελαίου που απομακρύνεται.	75
Πίνακας 4. Αποτελέσματα απομάκρυνσης πετρελαίου σε συνάρτηση με το pH	76
Διάγραμμα 2. Επίδραση μεταβολής pH απιονισμένου νερού	77
Πίνακας 5. Επίδραση του pH του διαλύματος δωδεκυλαμίνης που παρασκευάστηκε με θαλασσινό νερό.	80
Διάγραμμα 3. Επίδραση μεταβολής pH θαλασσινού νερού	80
Πίνακας 6. Απομάκρυνση πετρελαίου από θαλασσινό και γλυκό νερό με χρήση απιονισμένου νερού	82
Πίνακας 7. Απομάκρυνση πετρελαίου από απιονισμένο και θαλασσινό νερό με χρήση νερού βρύσης	82
Πίνακας 8. Επίδραση μεταβολής pH νερού βρύσης για προοδοποίηση μαγνητίτη	83
Διάγραμμα 4. Επίδραση μεταβολής pH νερού βρύσης στην προοδοποίηση μαγνητίτη	84

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στον καθαρισμό επιφανειακών υδάτων από πετρέλαιο με μαγνητικό διαχωρισμό.

Το πετρέλαιο αποτελεί μια από τις πλέον σημαντικές πρώτες ύλες για την παρασκευή ποικίλων προϊόντων που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος στην καθημερινότητά του. Η σύστασή του ποικίλει, και, βάσει των απαιτήσεων των βιομηχανιών, διυλίζεται σε διάφορα κλάσματα.

Από την στιγμή της άντλησής του μέχρι και την μεταφορά των επιμέρους κλασμάτων του, το πετρέλαιο μεταφέρεται μέσω αγωγών και κυρίως με δεξαμενόπλοια.

Δυστυχώς, διάφορα ατυχήματα, είτε κατά την άντληση, είτε κατά την μεταφορά των πετρελαϊκών προϊόντων, προκάλεσαν μεγάλης έκτασης ρύπανση, κυρίως στην θάλασσα αλλά και σε ποτάμια και λίμνες. Η ρύπανση που προκλήθηκε σε ορισμένες περιπτώσεις δεν αντιμετωπίστηκε, ενώ σε άλλες, οι μέθοδοι απορρύπανσης των ρυπασμένων επιφανειακών υδάτων δεν ήταν επαρκείς.

Κατά την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής μαγνητικού διαχωρισμού για τον καθαρισμό των ρυπασμένων υδάτων από πετρέλαιο.

Πιο συγκεκριμένα, αφού αρχικά προοδοποιήθηκε μαγνητίτης με διάλυμα δωδεκυλαμίνης ώστε να καταστεί υδρόφοβος, έγινε ρύπανση απιονισμένου νερού με αργό πετρέλαιο. Στην συνέχεια, προστέθηκε ο προοδοποιημένος μαγνητίτης στην επιφάνεια του πετρελαίου και, αφού απορροφήθηκε το πετρέλαιο, απομακρύνθηκε από το νερό με την χρήση μαγνήτη. Έπειτα, ο μαγνητίτης υπέστη τρεις διαδοχικές εκκλύσεις με εξάνιο μέχρι να καθαριστεί πλήρως από το πετρέλαιο και τέλος, μέσω ήπιας εξάτμισης σε θερμομαντική πλάκα, εξατμίστηκε το εξάνιο και παρέμεινε το πετρέλαιο που είχε απομακρυνθεί από την επιφάνεια του νερού.

Σε επόμενες δοκιμές, μεταβλήθηκε η ποσότητα του μαγνητίτη, το είδος και οι τιμές του pH του νερού που χρησιμοποιήθηκε για το διάλυμα δωδεκυλαμίνης καθώς και το είδος του νερού (υποκείμενο) που προκλήθηκε ρύπανση (απιονισμένο, θαλασσινό, νερό βρύσης), ώστε να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Κατά αυτόν τον τρόπο, προσδιορίστηκαν διάφοροι παράμετροι που περιόρισαν, μετέβαλλαν ή δεν επηρέασαν, την αποτελεσματικότητα της μεθόδου που μελετήθηκε.

Ο καθαρισμός επιφανειακών υδάτων από πετρέλαιο με μαγνητικό διαχωρισμό έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα (απομάκρυνση της τάξης του 98,6%) και κατόπιν περαιτέρω έρευνας θα μπορούσε να μελετηθεί η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγαλύτερη κλίμακα.

## Summary

The current Diploma Thesis is referred to the decontamination of polluted waters from crude oil, by using magnetic separation.

Oil consists one of the most commonly used raw materials for the production of various products, which are used daily by humans. Oil, which is generally of variant composition, is distilled in various fractions depending on industrial demands.

Since its pumping from drills (or wells) till the transportation of the various oil-fractions, oil is transported through pipes, but mostly by tanker ships.

Unfortunately, several accidents, either during petroleum pumping or during the transportation of its products, have caused major pollution incidents mainly in the sea but also in rivers and lakes.

The target of the current Diploma Thesis is to investigate the possibility of oil-polluted-waters decontamination by applying magnetic separation.

Furthermore, magnetite was conditioned in dodecylamine solution to be rendered hydrophobic, while certain volume of deionized water was polluted with crude oil. Then, the conditioned magnetite was added on the surface of the oil and, after the oil absorption, the magnetite-oil mixture was removed using a magnet. Afterwards, the separation of oil from magnetite was achieved by submitting the mixture to three successive rinses with hexane until the complete removal of oil from the surface of magnetite. Subsequently, hexane was evaporated via mild evaporation on a heating plate, leaving on the bottom of the glass only the oil.

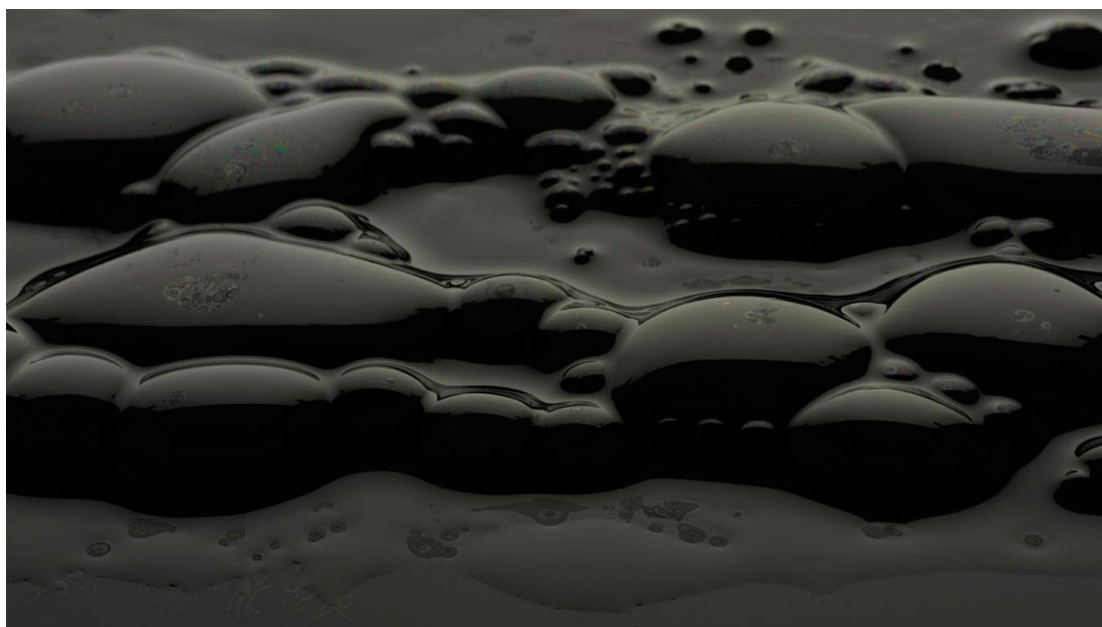
In subsequent tests, there were studied the magnetite quantity, the origin and pH of the water used for dodecylamine solution, and the source of the substrate water (sea, deionized, or tap water) to evaluate the efficiency of the method applied and define the effect of the aforementioned factors.

In conclusion, the results of current process, which was applied to decontaminate water surfaces from oil by magnetic separation, were very satisfactory and promising to be applied in larger scale.

# 1. Εισαγωγή

## 1.1. Προέλευση πετρελαίου

Για την ερμηνεία της δημιουργίας του πετρελαίου (Εικ. 1)<sup>[1]</sup> υπάρχουν πολλές και μάλιστα αλληλοσυγκρουόμενες θεωρίες. Παλαιότερα, παραδέχονταν οι χημικοί και γεωλόγοι ερευνητές του αντικειμένου ότι το πετρέλαιο σχηματίστηκε από ανθρακομεταλλικές ενώσεις, τα λεγόμενα καρβίδια, όπως ακριβώς σχηματίζεται το μεθάνιο από το ανθρακαργίλιο, το ακετυλένιο από το ανθρακασβέστιο, και άλλοι κατώτεροι υδρογονάνθρακες (όπως αυτοί που απαντώνται στο πετρέλαιο) από άλλα καρβίδια<sup>[2]</sup>. Αν και η θεωρία αυτή, που ανάγει την δημιουργία του πετρελαίου σε ανόργανες πρώτες ύλες, είναι πράγματι πρωτοποριακή, παραταύτα σήμερα έχει τελείως εγκαταλειφθεί. Δύο από τους ισχυρότερους λόγους που αποτελούν τα επίμαχα και ισχυρά επιχειρήματα υπέρ της ακολουθούμενης σύγχρονης θεωρίας είναι η παρουσία αζωτούχων ενώσεων αφενός, και η εμφάνιση οπτικής στροφικής ικανότητας ορισμένων πετρελαίων αφετέρου. Η δεύτερη αυτή θεωρία, που είναι και γενικότερα παραδεκτή, ανάγει την δημιουργία του πετρελαίου σε φυτικές και ζωικές πρώτες ύλες.

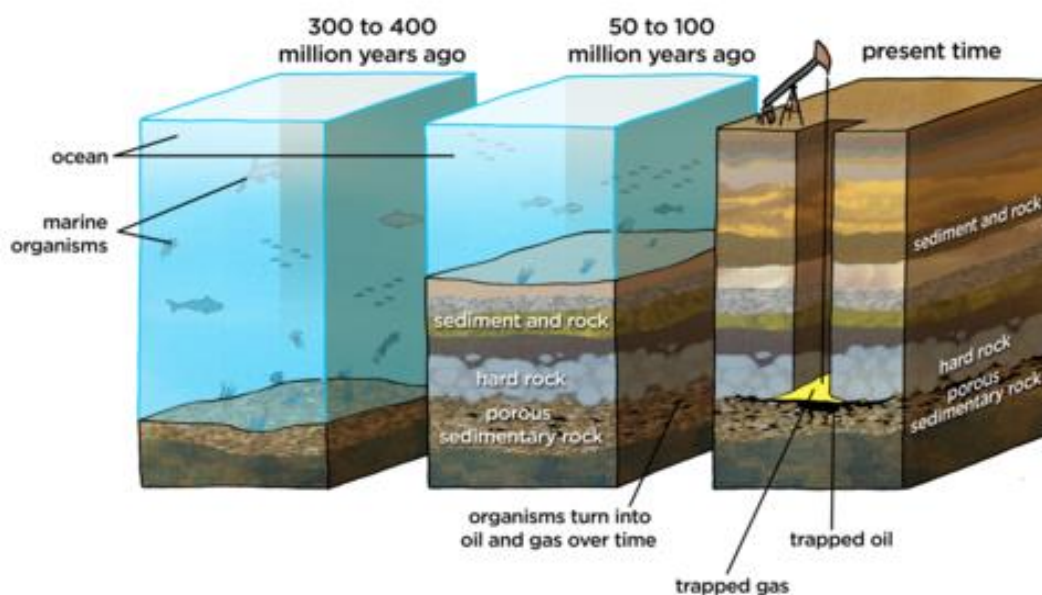


*Εικόνα 1. Αργό πετρέλαιο*

Πρώτος ο γεωλόγος Ποτονιέ διατύπωσε την άποψη πως το πετρέλαιο είναι προϊόν αποσύνθεσης ζωικών και φυτικών οργανισμών που εγκλείστηκαν μέσα στα πετρώματα σε μεγάλο βάθος στη Γη<sup>[3]</sup>. Οι οπαδοί του δέχονται επίσης πως οι εν λόγω οργανισμοί ήταν κυρίως θαλάσσιοι, ανάλογοι με εκείνους που αποτελούν το πλαγκτόν. Τα λείψανα αυτών των οργανισμών παρασύρθηκαν από θαλάσσια ρεύματα και ανέμους, και συγκεντρώθηκαν σε μεγάλες ποσότητες στους πυθμένες θαλασσίων λεκανών (κόλπων, λιμνοθαλασσών, κλπ). Οι λεκάνες αυτές στη συνέχεια



αποκλείστηκαν και καταχώθηκαν εξ αιτίας διαφόρων διαταραχών της επιφάνειας της Γης. Έτσι, εκ του αποκλεισμένου αυτού οργανικού υλικού προέκυψε, με αποσύνθεση και υπό την επίδραση αναερόβιων βακτηρίων, το πετρέλαιο (Εικ. 2)<sup>[4]</sup>.

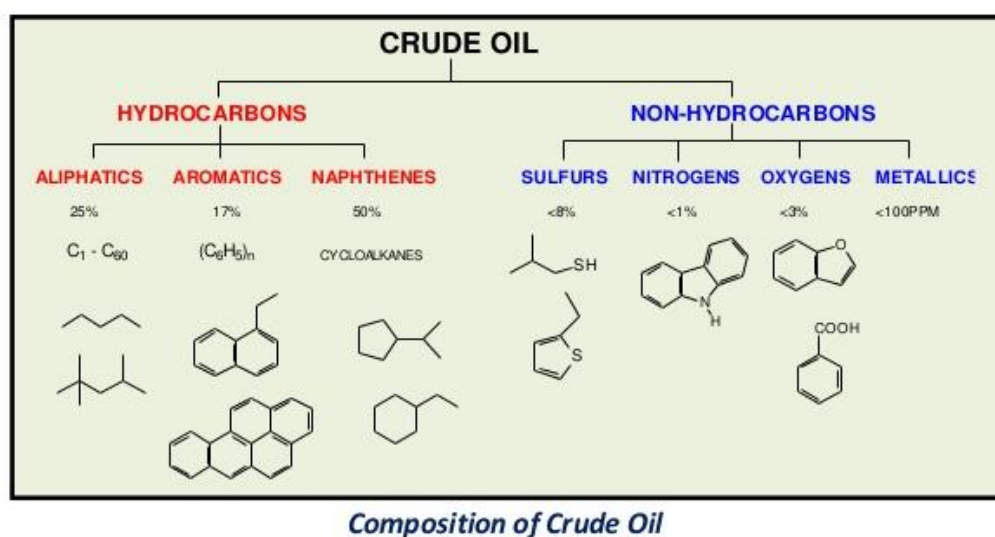


Εικόνα 2. Σχηματισμός πετρελαίου

Επιπλέον, η θεωρία αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι στα διάφορα κοιτάσματα πετρελαίου ανακαλύφθηκαν επίσης ίχνη χλωροφύλλης και αιμίνης. Η παρουσία των ενώσεων αυτών αποδεικνύει αφ' ενός την φυτική και ζωική προέλευση του πετρελαίου και αφ' ετέρου ότι η δημιουργία του έγινε κάτω από ήπια βιολογική δράση, δεδομένου ότι οι ενώσεις αυτές αποσυντίθενται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 250° C. Η θεωρία αυτή ενισχύεται ακόμη περισσότερο και από το γεγονός ότι τα πετρέλαια σήμερα εντοπίζονται πάντα σε τυπικά ιζηματογενή πετρώματα, ενώ στη βάση των πετρελαϊκών κοιτασμάτων ανευρίσκεται, σχεδόν πάντα, αλμυρό νερό<sup>[5]</sup>.

## 1.2. Μορφή – σύνθεση

Το ορυκτό πετρέλαιο, ή **αργό πετρέλαιο** όπως λέγεται, μπορεί να ποικίλει στην εμφάνιση, τη σύνθεση, και την καθαρότητα. Λαμβάνοντας υπόψη τη σύνθεση των πετρελαίων, αυτά κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, η κάθε μια των οποίων αποτελείται από συγκεκριμένα είδη υδρογονανθράκων (Εικ. 3)<sup>[6]</sup>:



Εικόνα 3. Είδη υδρογονανθρακικών ενώσεων που συναντώνται στα διάφορα είδη πετρελαίου.

**Παραφινικά πετρέλαια:** Αυτά περιέχουν στερεή παραφίνη και κατά την απόσταξη δίνουν σημαντική αναλογία ελαφρών κλασμάτων που αποτελούνται αποκλειστικά από κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες της αλειφατικής σειράς.

**Ασφαλτικά πετρέλαια:** Αυτά δίνουν κατά κύριο λόγο περισσότερο βαρέα κλάσματα, όπως μαζούτ και ορυκτέλαια. Τα ελαφρά κλάσματα των πετρελαίων αυτών αποτελούνται κυρίως από κεκορεσμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες (ναφθένια) της πολυμεθυλενικής σειράς.

**Ασφαλτοπαραφινικά πετρέλαια:** Αυτά αποτελούν μίγμα των παραπάνω κατηγοριών, όπου η μία σειρά δεν υπερτερεί της άλλης.

Το αργό πετρέλαιο είναι η βάση όλων των πετρελαϊκών προϊόντων και αποτελεί την πρώτη ύλη των διυλιστηρίων πετρελαίου. Είναι ελαιώδες, εύφλεκτο, βαριάς χαρακτηριστικής οσμής και το χρώμα του κυμαίνεται ανάλογα με την προέλευση του (κιτρινωπό, σκούρο κόκκινο, πράσινο φθορίζον, μαύρο). Διαιρείται σε τουλάχιστον 140 βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το πόσο «ελαφρύ» ή «βαρύ» είναι ένα πετρελαϊκό υγρό, σύμφωνα με τους βαθμούς *A.P.I.* Οι βαθμοί *A.P.I.* ή αλλιώς βαρύτητα *A.P.I.*, αναπτύχθηκαν από το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου και αποτελούν μονάδα μέτρησης του ειδικού βάρους των διάφορων πετρελαιοειδών<sup>[7]</sup>.

Για παράδειγμα, εάν ένα πετρελαϊκό υγρό έχει μικρότερη πυκνότητα από ένα άλλο, τότε έχει μεγαλύτερη βαρύτητα A.P.I. (Εικ. 4)<sup>[8]</sup>. Ο τύπος υπολογισμού της βαρύτητας API από το ειδικό βάρος (SG) είναι:

$$\text{API gravity} = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

Το ελαφρύ ακατέργαστο πετρέλαιο έχει βαρύτητα API υψηλότερη από 31,1 °API, το μέσο πετρέλαιο έχει βαρύτητα API μεταξύ 22,3 °API και 31,1 °API και το βαρύ πετρέλαιο έχει βαρύτητα API κάτω από 22,3 °API.

<u>API Gravity</u>	<u>Liquid</u>	<u>Relative Density</u>
0 thru 10	Extra Heavy Crude (Tar Sands / Bitumen)	Heaviest
10	Water	
10 thru 22	Heavy Crude Oil	
22 thru 38	Medium Crude Oil	
> 38	Light Crude Oil	
>55	Condensates	
		Lightest

Εικόνα 4. Κατάταξη πετρελαίου σύμφωνα με την βαρύτητα API

Στην βιομηχανία πετρελαίου, οι ποσότητες αργού πετρελαίου μετρούνται σε τόνους. Με την βαρύτητα A.P.I., μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά ο αριθμός των βαρελιών ανά τόνο αργού πετρελαίου με τον τύπο<sup>[9]</sup>:

$$\text{Βαρέλια αργού πετρελαίου/μετρικό τόνο} = \frac{\text{API gravity} + 131.5}{141.5 \times 0.159}$$

### 1.3. Χημική σύσταση αργού πετρελαίου

Το αργό (ακατέργαστο) πετρέλαιο, όπως προαναφέρθηκε, είναι υγρή ορυκτή πρώτη ύλη, μείγμα υδρογονανθράκων, κατά ένα μεγάλο μέρος της σειράς των αλκανίων, που όμως περιέχει και αρκετούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις. Βρίσκεται μέσα σε πορώδη πετρώματα στα ανώτερα στρώματα μερικών περιοχών του φλοιού της Γης.

Οι υδρογονάνθρακες συναντώνται σε τρεις τύπους μοριακών δομών: ευθείας αλυσίδας, διακλαδούμενης αλυσίδας και δακτυλίου. Τα μεγαλύτερα και συνθετότερα μόρια υδρογονανθράκων αποτελούνται από συνδυασμούς αυτών των δομών. Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες συναντώνται ως παραφίνες (ή αλκάνια) και κυκλοαλκάνια (που ονομάζονται και ναφθένια). Κανονικά, στο ακατέργαστο πετρέλαιο δεν περιλαμβάνονται ολεφίνες και αλκένια, δηλαδή ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι όμως σχηματίζονται κατά τις διεργασίες επεξεργασίας, όπως πυρόλυση και αφυδρογόνωση. Παρούσες στο ακατέργαστο πετρέλαιο είναι επίσης διάφορες αρωματικές ενώσεις σε ποικιλία συγκεντρώσεων και δομών.

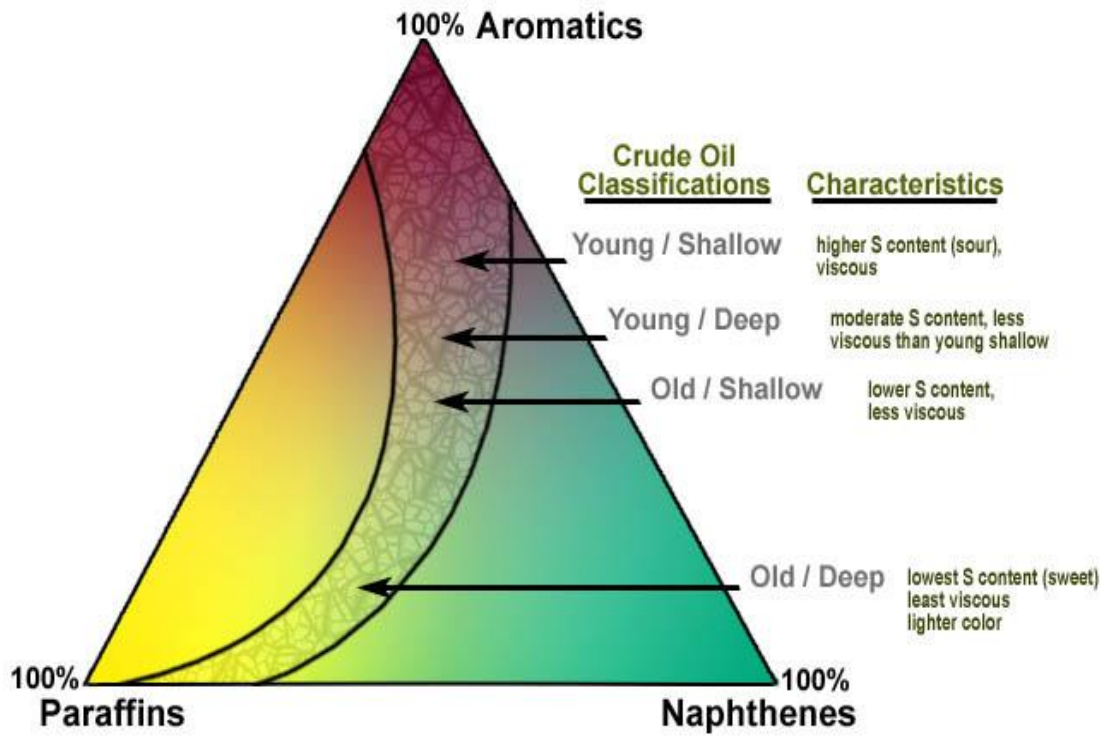
Σε μικρές συγκεντρώσεις περιλαμβάνονται μη υδρογονανθρακικές θειούχες ενώσεις (υδρόθειο, μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, πολυσουλφίδια και θειοφαίνια) και αζωτούχες ενώσεις, που είναι γενικά ανεπιθύμητες κατά την επεξεργασία. Αυτές οι ενώσεις διαβρώνουν τον εξοπλισμό, δηλητηριάζουν τους καταλύτες και συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση από τον σχηματισμό διοξειδίου και τριοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου αντίστοιχα, όταν καίγονται. Μη υδρογονανθρακικές οξυγονούχες ενώσεις μπορεί να είναι παρούσες ως ναφθενικά οξέα, που είναι διαβρωτικά, και ως φαινόλες που προκαλούν προβλήματα οσμής. Τέλος, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ίχνη) εμφανίζονται ενώσεις μετάλλων, π.χ. βαναδίου, σιδήρου, νικελίου που επίσης είναι ανεπιθύμητες, επειδή δρουν ως δηλητήρια καταλυτών<sup>[10]</sup>.

Σύμφωνα με τους κανονισμούς της MARPOL 73/78, ως αργό πετρέλαιο (crude oil), θεωρείται κάθε μείγμα πετρελαϊκών υδρογονανθράκων, κατάλληλο για θαλάσσια μεταφορά, με ποσοστό άνθρακα από 83% έως 85% και ποσοστό υδρογόνου από 10% έως 14%. Παράλληλα, εμπεριέχονται και άλλα στοιχεία, όπως οξυγόνο από 0,05 έως 1,5%, άζωτο από 0,1 έως 2%, θείο από 0,05 έως 6%, βανάδιο, νικέλιο καθώς και άλλα ανόργανα άλατα. Έχει ειδικό βάρος μεταξύ 0,75 και 1,06 g/ml και αποτελεί μείγμα οργανικών ενώσεων μοριακού βάρους M.B. = 16-850 ή και περισσότερο. Πάντως, το μεγαλύτερο ποσοστό (περίπου 95%) αποτελείται από υδρογονάνθρακες, όπως:

- Αλκάνια (ή παραφίνες): Είναι υγρές ενώσεις με 5-7 άτομα άνθρακα, ενώ εκείνες που διαθέτουν μεγαλύτερο αριθμό ατόμων βρίσκονται σε στερεή κατάσταση. Αποτελούν το 15-60% του πετρελαίου. Τα αλκάνια με ευθεία αλυσίδα (π.χ. προπάνιο, μεθάνιο) είναι σχετικά μη τοξικές ενώσεις και

βιοαποικοδομούνται από διάφορους μικροοργανισμούς, ενώ αυτά με διακλαδούμενη αλυσίδα, αποικοδομούνται πιο δύσκολα από αυτά με ευθεία αλυσίδα. Όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που περιλαμβάνονται στην αλυσίδα, τόσο πιο πτητικές και ευδιάλυτες στο νερό είναι οι ενώσεις<sup>[11]</sup>.

- 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 επιπλέον δικυκλικά και πολυκυκλικά ναφθένια. Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στη βιοδιάσπαση από μικροοργανισμούς<sup>[11]</sup>.
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες: Είναι πτητικές ενώσεις (π.χ. βενζόλιο, τολουόλιο) και αποτελούν το 3-30% του πετρελαίου. Υπάρχουν μερικοί μικροοργανισμοί, οι οποίοι εκλεκτικά αποικοδομούν τις ενώσεις αυτές<sup>[11]</sup>.
- Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες : Είναι υδρογονάνθρακες που έχουν διπλό ή τριπλό ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ των γειτονικών ατόμων άνθρακα. Εκείνοι με τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ονομάζονται αλκένια και εκείνοι με τουλάχιστον έναν τριπλό δεσμό ονομάζονται αλκίνια. Οι φυσικές ιδιότητες των ακόρεστων υδρογονανθράκων είναι παρόμοιες με εκείνες των αντίστοιχων κορεσμένων. Επιπλέον, είναι ελαφρώς διαλυτοί στο νερό<sup>[12]</sup>.
- Ασφαλτένια: Είναι 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 ενώ παράλληλα συνιστούν χημικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους (έως και 100.000). Επιπλέον, εμπεριέχουν στοιχεία όπως θείο, άζωτο, οξυγόνο και σε μικρότερα ποσοστά βαριά μέταλλα, όπως σίδηρος, νικέλιο και βανάδιο. Έχουν σκούρο χρώμα και χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων ενώσεων είναι το υψηλό τους σημείο ζέσης<sup>[13],[14]</sup>.
- Ρητίνες: Ανήκουν στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αποτελούνται από ετεροκυκλικά μόρια που περιέχουν άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου. Επιπροσθέτως, έχουν μοριακό βάρος μεταξύ 300-3.000, έχουν όξινο χαρακτήρα και είναι ανθεκτικές στην αιθανόλη και σε άλλες χημικές ουσίες<sup>[15]</sup>.
- Άλλες ενώσεις: Πέρα από τους υδρογονάνθρακες που αναφέρθηκαν, υπάρχουν και άλλες ενώσεις, σε πολύ μικρότερη περιεκτικότητα βέβαια, οι οποίες αποτελούν μέρος του μείγματος. Από αυτές, οι σημαντικότερες είναι οι θειούχες ενώσεις. Το θείο που περιέχεται στο πετρέλαιο, κυμαίνεται από 0,05% - 6%. Επίσης, στο πετρέλαιο περιέχονται λιπαρά οξέα, ενώσεις του βαναδίου, του αζώτου και του νικελίου. Η βιοδιάσπαση ορισμένων από τις παραπάνω ενώσεις από μικροοργανισμούς καθιστάται εύκολη, ενώ κάποιες άλλες βιοδιασπώνται δυσκολότερα<sup>[16]</sup> (Εικ. 5)<sup>[17]</sup>.



Εικόνα 5. Χημική σύσταση και χαρακτηριστικά αργού πετρέλαιο

## 1.4. Ρύπανση

Σύμφωνα με τη Διάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών για το Εμπόριο και την Ανάπτυξη (UNCTAD), οι θαλάσσιες μεταφορές αργού πετρελαίου ανήλθαν σε 1,780 δισεκατομμύρια τόνους το 2012<sup>[18]</sup>.

Η επιβάρυνση των θαλασσών από την μεταφορά σχεδόν 2 δισεκατομμυρίων τόνων πετρελαιοειδών με 2.386 πετρελαιοφόρα που κινούνται ανά τον κόσμο<sup>[19]</sup>), αποτελεί μια σημαντική πηγή επιβάρυνσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Ετησίως, καταγράφονται περίπου 25 σοβαρά, και αρκετά μικρότερα ατυχήματα, με αποτέλεσμα να εκχύνονται μεγάλες ποσότητες πετρελαιοειδών στην θάλασσα. Υπολογίζεται ότι περίπου 2-10 εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου ετησίως καταλήγουν στις θάλασσες (Εικ. 6)<sup>[20]</sup>.



*Εικόνα 6. Βαρέλι πετρελαίου*

Επιπροσθέτως, έχει υπολογιστεί ότι οι σκόπιμες και παράνομες διαρροές πετρελαίου στους ωκεανούς ανέρχονται στα 3 εκατομμύρια τόνους το χρόνο.

Πέρα όμως από την ρύπανση της θάλασσας, δεν πρέπει να παραλειφθεί και η ρύπανση των λιμνών και των ποταμών από σκόπιμες ή ατυχηματικής φύσης απορρίψεις πετρελαίου (Εικ. 7, 8)<sup>[21], [22]</sup>.





Εικόνα 7. Παράκτια ρύπανση



Εικόνα 8. Παραποτάμια ρύπανση

Σύμφωνα με το *Παράρτημα I της ΔΣ MARPOL 73/78*, ως πετρελαιοειδή (oils) ορίζονται τα εξής:

- Αργό πετρέλαιο
- Μαζούτ
- Κατάλοιπα και προϊόντα διυλίσεως
- Εξαιρούνται τα πετροχημικά και τα ζωικά ή φυτικά έλαια

Στο χώρο της διεθνούς θεσμικής προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος κυριαρχεί ο ορισμός, όπως διατυπώθηκε το 1972 στη διακήρυξη της Στοκχόλμης για το περιβάλλον από την ομάδα ειδικών των Ηνωμένων Εθνών GESAMP (Group of Experts on the Aspect of Marine Environmental Protection) αναφορικά με το ζήτημα της προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό, ως ρύπανση της θάλασσας θεωρείται “κάθε άμεση ή έμμεση ανθρωπογενούς προέλευσης εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας στο θαλάσσιο χώρο (συμπεριλαμβανομένων των εκβολών των ποταμών), η οποία έχει βλαβερή επίδραση στους ζώντες οργανισμούς ή είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία ή εμποδίζει τη χρήση της θάλασσας (συμπεριλαμβανομένης της αλιείας) ή αλλοιώνει την ποιότητα του θαλασσινού νερού ή υποβαθμίζει τις δυνατότητες χρησιμοποίησής του για ψυχαγωγικούς σκοπούς”. Σύμφωνα με το νόμο 743 του Ελληνικού κράτους περί προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος, ως θαλάσσια ρύπανση ορίζεται “η παρουσία στη θάλασσα κάθε ουσίας, η οποία αλλοιώνει τη φυσική κατάσταση του θαλάσσιου ύδατος ή το καθιστά επιβλαβές για την υγεία του ανθρώπου ή την πανίδα”.

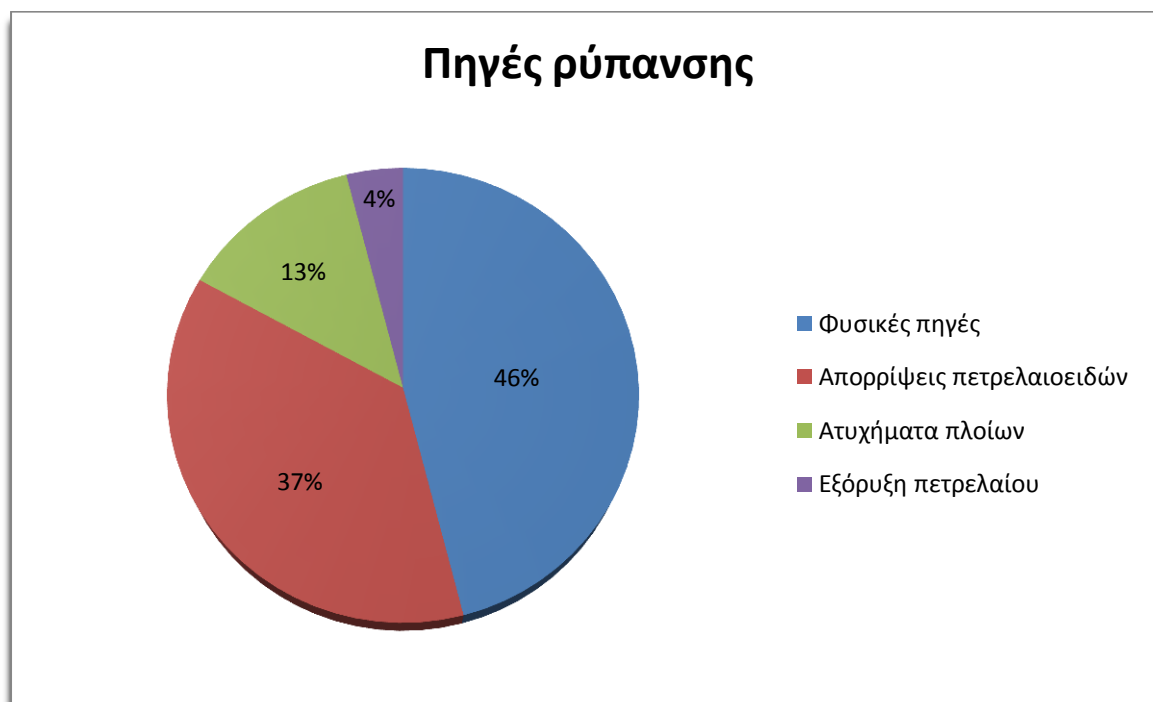


### 1.4.1. Πηγές ρύπανσης

Σύμφωνα με την έκθεση του NRC (National Research Council, Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας) της Εθνικής Ακαδημίας Επιστημών των ΗΠΑ που δημοσιεύτηκε το 2002, η ετήσια παγκόσμια πετρελαϊκή ρύπανση εκτιμάται περίπου στους 1,3 εκατομμύρια τόνους. Παρόλο αυτά, η εκτίμηση αυτή μπορεί να κυμανθεί από 470.000 έως 8,4 εκατομμύρια τόνους<sup>[23]</sup>.

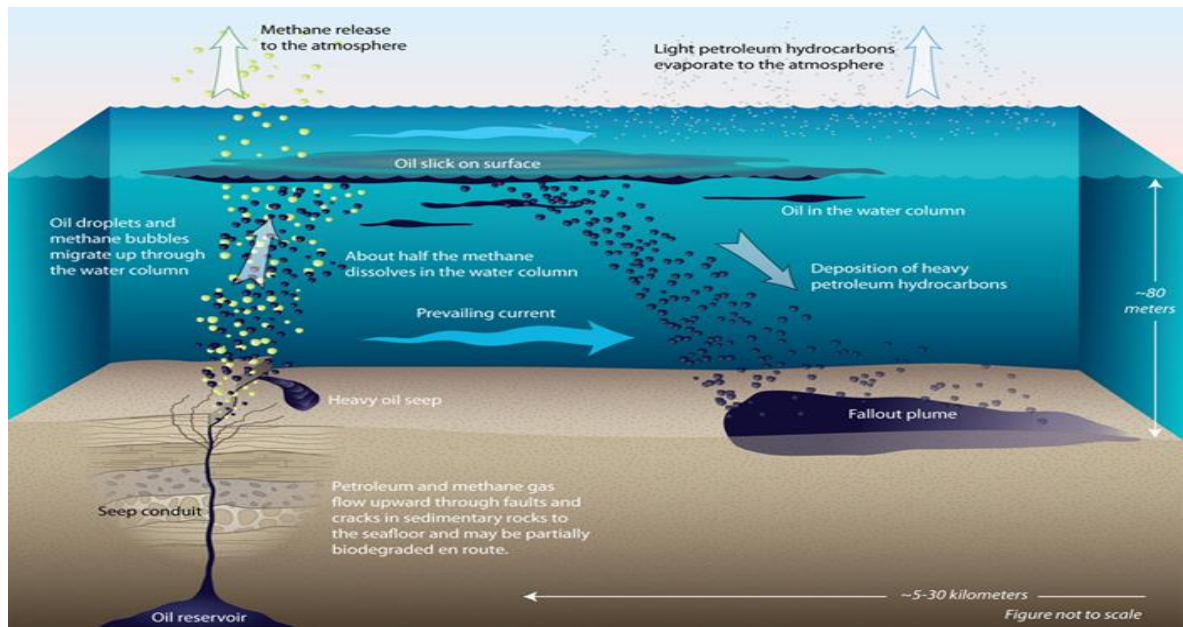
Οι κύριες κατηγορίες πηγών ρύπανσης είναι (Εικ. 9)<sup>[23]</sup>:

- Φυσικές πηγές → 46%
- Απορρίψεις από την κατανάλωση πετρελαιοειδών (λειτουργικές απορρίψεις των πλοίων και απορρίψεις από χερσαίες εγκαταστάσεις) → 37%
- Πετρελαιοκηλίδες από ατυχήματα πλοίων → 13%
- Εξόρυξη πετρελαίου → 4%



Εικόνα 9. Ποσοστά βασικών πηγών ρύπανσης.

**Φυσικές πηγές:** Κοιτάσματα πετρελαίου κοντά στην επιφάνεια της γης διαρρέουν αργά προς την επιφάνεια εδώ και χιλιετίες. Κάποια από αυτά είναι υποθαλάσσια, όπως στον Κόλπο του Μεξικού, στην ακτή της Καλιφόρνια και στην Αλάσκα. Αν και οι διαρροές αυτές είναι τεράστιες, ο αργός ρυθμός διαρροής δίνει την δυνατότητα στους οργανισμούς να εγκλιματιστούν, με αποτέλεσμα οι συνέπειές τους στο περιβάλλον να είναι μικρότερες από τις αναμενόμενες (Εικ. 10)<sup>[24]</sup>.



Εικόνα 10. Υποθαλάσσια φυσική πηγή πετρελαίου

**Διαρροές αγωγών:** Οι διαρροές από αγωγούς συμβαίνουν καθώς το πετρέλαιο μεταφέρεται από το κοίτασμα στα διυλιστήρια και από τα διυλιστήρια στην κατανάλωση. Όταν οι αγωγοί είναι παράκτιοι ή καταλήγουν στις ακτές και συμβεί κάποιο ατύχημα, το πετρέλαιο ρέει προς τη θάλασσα. Η σχετική συνεισφορά των αγωγών εκτιμάται στο 1,8% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών <sup>[23]</sup> (Εικ 11)<sup>[25]</sup>.



Εικόνα 11. Ατύχημα σε αγωγό πετρελαίου

**Ατυχήματα πετρελαιοφόρων:** Αποτελεί μια πηγή ρύπανσης, η οποία μειώνεται διαρκώς με τα χρόνια, λόγω των κανονισμών που αφορούν το ίδιο το πλοίο (π.χ. διπλά τοιχώματα, ανθεκτικά υλικά), τους ελέγχους, την εκπαίδευση των ναυτικών και τα πρότυπα ασφαλείας. Εκτιμάται ότι οι ποσότητες πετρελαίου που εισέρχονται στο

θαλάσσιο περιβάλλον από 1την πηγή αυτή παγκοσμίως ανέρχονται στο 14,9% των ανθρωπογενών εισροών<sup>[23]</sup>. Τα θέματα των ατυχημάτων των πλοίων αφορούν την ασφάλεια του πλοίου και τη ρύπανση και αντιμετωπίζονται από τον Κώδικα Διερεύνησης Ατυχημάτων του IMO (*Casualty Investigation Code*) και την οδηγία 2009/18/ΕΚ. Βάσει αυτών, τα είδη των ατυχημάτων είναι:<sup>[26], [27]</sup> (Εικ. 12, 13)<sup>[28], [29]</sup>:



*Εικόνα 12. Προσάραξη δεξαμενόπλοιου στο βυθό (Μαλαισία)*



*Εικόνα 13. Έκρηξη σε δεξαμενόπλοιο ανοιχτά των δυτικών ακτών της Ιαπωνίας*

- Σύγκρουση (collision) ή επαφή με άλλο ή με αλλά πλοία, κυρίως στις θαλάσσιες περιοχές με συχνή κυκλοφορία (εσωτερικά ύδατα, αιγιαλίτιδες ζώνες, διεθνή στενά). Οι συγκρούσεις τις περισσότερες φορές είναι αποτέλεσμα ανθρώπινου λάθους. Στη δεύτερη περίπτωση, να γίνει επαφή με μια μόνιμη εγκατάσταση, όπως προβλήτες λιμανιών, πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου, κλπ.
- Απώλειες λόγω πολεμικών εχθροπραξιών (War Loss), ιδιαίτερα όταν τα εμπορικά πλοία έχουν επιταχθεί από την κυβέρνηση ενός κράτους για πολεμικούς σκοπούς και εμπλέκονται σε τέτοιου είδους γεγονότα.
- Βλάβη στον εξοπλισμό (damage on equipment), ιδιαίτερα στο εξωτερικό περίβλημα ή στα τοιχώματα των δεξαμεμών λόγω κλιματολογικών συνθηκών, μετατόπισης φορτίου, κακής συντήρησης με προφανή συνέπεια τη μη αντοχή των υλικών.
- Προσάραξη (grounding/stranding) συνήθως σε παράκτιες περιοχές με πυκνή κυκλοφορία εξαιτίας μηχανικής βλάβης, κακοκαιρίας, ή λανθασμένης πλοήγησης. Τα μεγάλα πλοία συχνά πέφτουν θύματα προσάραξης, όταν βρίσκονται κοντά σε διεθνή στενά, κανάλια, κ.λπ., επειδή υπάρχει ελάχιστος χώρος για ελιγμούς.
- Πυρκαγιά/έκρηξη (fire/explosion), στις περιπτώσεις εκείνες που μεταφέρονται επικίνδυνα φορτία και το πλοίο δεν έχει άμεση βοήθεια από την πλησιέστερη ακτή.
- Πλημμύρισμα/βύθιση (flooding/foundering), κυρίως στην ανοιχτή θάλασσα λόγω δυσμενών κλιματολογικών συνθηκών ή μετατόπισης φορτίου.
- Αστοχία της καρίνας (hull failure)
- Απώλεια ελέγχου (loss of control)
- Εξαφάνιση (missing)
- Κλίση ή ανατροπή (listing/capsizing)

**Εκούσιες απορρίψεις:** Η μόλυνση του περιβάλλοντος από τα πλοία μπορεί να οφείλονται σε ηθελημένη απόρριψη σεντινόερων (bilge oil), τα οποία είναι μείγμα νερών, λιπαντικών και καυσίμων που συγκεντρώνονται σε ειδικούς ελαιοσυλλέκτες στη βάση κάθε μηχανήματος. Τα σεντινόερα δημιουργούνται κατά την πλύση των μηχανών καθώς και από τυχαίες διαρροές τους, πετρελαιοειδών καταλοίπων, υπερχειλίση καυσίμων, λυμάτων και απορριμμάτων. Η ρύπανση της θάλασσας από πετρελαιοειδή προκύπτει από:

- Ηθελημένες, λειτουργικές απορρίψεις πετρελαίου από όλων των τύπων τα εμπορικά πλοία, εξέδρες εξόρυξης, αγωγούς μεταφοράς. Οι διαδικασίες πλύσης των δεξαμεμών φορτίου αποτελούσε μια συνηθισμένη τακτική, που εφαρμοζόταν



μέχρι τη δεκαετία του 1970 για τον καθαρισμό τους με σκοπό να φορτωθεί νέο φορτίο, και αφορούσε την πλύση αυτών με θαλασσινό νερό (μέθοδος Butterworth) με άμεση συνέπεια την απορρίψη των κατάλοιπων στη θάλασσα, τα οποία κυρίως είναι πετρελαϊκής φύσεως.

- Εκπομπές VOCs (πτητικών οργανικών ενώσεων) και PAHs (πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων) από δεξαμενόπλοια, σκάφη αναψυχής και από εξόρυξη πετρελαίου.
- Άλλες δραστηριότητες (απορρίψεις καταλοίπων πετρελαιοειδών)<sup>[23]</sup>.

**Χερσαίες πηγές:** Οι διαρροές από παράκτιες εγκαταστάσεις συμβάλλουν σημαντικά στην ρύπανση της θάλασσας. Περιλαμβάνουν πηγές όπως παράκτια ναυπηγεία, διυλιστήρια, εγκαταστάσεις υποδοχής αποβλήτων πλοίων, θαλάσσιους τερματικούς σταθμούς και βιομηχανικές εγκαταστάσεις (Εικ. 14)<sup>[30]</sup>. Οι διαρροές των χερσαίων πηγών περιλαμβάνουν:



*Εικόνα 14. Διυλιστήριο στην Ουάσιγκτον, Η.Π.Α.*

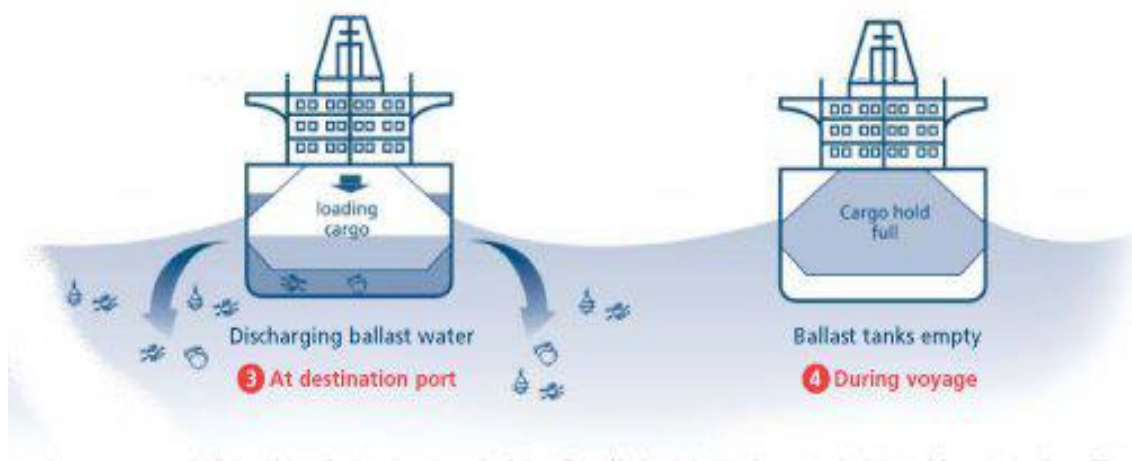
- Απορρίψεις ανεπεξέργαστων ή μερικώς επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων και νερού βροχής που παρέμεινε στο χώρο των εγκαταστάσεων
- Απορρίψεις σε ποτάμια.

- Απορρίψεις ανεπεξέργαστων ή μερικώς επεξεργασμένων αποβλήτων από παράκτιες βιομηχανίες.
- Εκπομπές αέριων υδρογονανθράκων από διυλιστήρια, τερματικούς σταθμούς, καυσαέρια οχημάτων<sup>[23]</sup>.

**Λειτουργική Ρύπανση:** Ως λειτουργική ρύπανση, ορίζεται η οποιαδήποτε μορφής ρύπανση, που προξενεί στο θαλάσσιο περιβάλλον η συνήθης λειτουργία ενός εμπορικού πλοίου και που δεν οφείλεται σε κάποιο ατύχημα<sup>[31]</sup>. Η λειτουργική ρύπανση είναι δυνατό να αναζητηθεί σε κάθε φάση του κύκλου ζωής ενός πλοίου, δηλαδή στην αρχή (κατασκευή του πλοίου), στην κανονική οικονομική ζωή του (συντηρήσεις και επισκευές, φορτοεκφορτώσεις, μεταγίσεις καυσίμων, διαδικασίες ερματισμού/αφερματισμού ) και, στο τέλος, κατά τη διάλυση του πλοίου.

#### α) Διαδικασίες ερματισμού και αφερματισμού

Τα κάθε είδους πετρελαιοφόρα πλοία είναι αναγκασμένα από τη διάρθρωση της αγοράς να εκτελούν το ένα από τα δυο ταξίδια χωρίς φορτίο, δεδομένου ότι κατευθύνονται από μια καταναλωτική περιοχή πετρελαιοειδών (π.χ., Ιαπωνία, Δ. Ευρώπη), σε μια παραγωγική/εξαγωγική περιοχή (π.χ., Μέση Ανατολή, Β. Αφρική) για παραλαβή φορτίου. Στο ταξίδι χωρίς φορτίο, είναι αναγκασμένα να γεμίσουν τις δεξαμενές τους με θαλασσινό έρμα για να είναι τεχνικά δυνατή η πλεύση. Όταν το πλοίο ετοιμάζεται να παραλάβει φορτίο, πραγματοποιεί τις διαδικασίες αφερματισμού, δηλαδή ξαναρίχνει το θαλάσσιο έρμα από τις δεξαμενές στη θάλασσα. Τότε όμως, συμπαρασύρονται και κάθε είδους κατάλοιπα που βρίσκονται στις δεξαμενές δημιουργώντας πετρελαιοκηλίδα<sup>[32]</sup> (Εικ. 15)<sup>[32]</sup>.



Εικόνα 15. Διαδικασίες ερματισμού και αφερματισμού δεξαμενόπλοιοι

#### β) Διαδικασίες φορτοεκφόρτωσης

Κατά την διάρκεια τόσο των φορτώσεων, όσο και των εκφορτώσεων, είναι πολύ πιθανό να προκληθεί ρύπανση στο θαλάσσιο περιβάλλον, διαφορετικής μορφής, ανάλογα με την κατάσταση του φορτίου (χύδην υγρό ή χύδην ξηρό). Η

φορτοεκφόρτωση χύδην υγρού φορτίου παρουσιάζει τις περισσότερες πιθανότητες για πρόκληση ρύπανσης. Στην περίπτωση αυτή, αργό πετρέλαιο, πετρελαϊκά προϊόντα, κ.α. ξεφεύγουν από τα στόμια ή από τον κορμό των σωληνώσεων σε οποιοδήποτε μήκος της διαδρομής μεταξύ τερματικού σταθμού και δεξαμενής φορτίου, με αποτέλεσμα να διαχέονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, δημιουργώντας αργή, αλλά σταθερή ρύπανση. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα βασικά αίτια είναι οι φθαρμένες σωληνώσεις, στόμια, αγωγοί, κ.α., και η άγνοια, αδιαφορία ή αδυναμία εξεύρεσης των κατάλληλων ανταλλακτικών επιτόπου για τις απαραίτητες επισκευές (ή/ και αντικαταστάσεις) και όχι το χρηματικό κόστος του εγχειρήματος, το οποίο είναι αρκετά μικρό. Οι μεταγίσεις καυσίμων (από την στεριά στο πλοίο ή από πλοίο σε άλλο πλοίο) παρουσιάζουν σχεδόν ίδιας μορφής προβλήματα με τα παραπάνω, και γι' αυτό το λόγο συνεξετάζονται με τις διαδικασίες φορτοεκφόρτωσης. Ωστόσο, κυρίαρχη διαφορά παραμένει το γεγονός ότι οι μεταγίσεις καυσίμων αφορούν σε όλα τα εμπορικά πλοία και όχι μόνο σε πλοία μεταφοράς υγρών φορτίων. Επειδή το φαινόμενο δεν έχει περιοριστεί, ο Διεθνής Οργανισμός Ναυσιπλοΐας (International Maritime Organization) στοχεύει να εντάξει την επίλυση του προβλήματος στη δημιουργία ενός νέου παραρτήματος της σύμβασης MARPOL 73/78 (Εικ. 16)<sup>[33]</sup>.



*Εικόνα 16. Φόρτωση πετρελαίου σε δεξαμενόπλοιο*

### γ) Εξέδρες άντλησης πετρελαίου-πετρελαιοπηγές

Η εξόρυξη πετρελαίου αποτελούσε σημαντική πηγή ρύπανσης από πετρελαιοειδή στο θαλάσσιο περιβάλλον. Με την βελτίωση της τεχνολογίας και την εκπαίδευση του προσωπικού έχουν μειωθεί σημαντικά οι διαρροές, είτε ατυχηματικές είτε λόγω της καθημερινής λειτουργίας. Κατά την εξόρυξη πετρελαίου οι μεγαλύτερες εκπομπές πετρελαίου στη θάλασσα προέρχονται από το παραγόμενο νερό (produced water). Πρόκειται για νερό παγιδευμένο σε υπόγειους σχηματισμούς, που έρχεται στην επιφάνεια κατά την εξόρυξη πετρελαίου. Επίσης, μπορεί να είναι νερό που χρησιμοποιείται ώστε να υποβοηθηθεί η εξόρυξη πετρελαίου. Επειδή το νερό αυτό έχει έρθει σε επαφή με το πετρέλαιο, περιέχει ίχνη πετρελαίου, άλατα, χημικά εξόρυξης, βαρέα μέταλλα και ραδιενέργεια. Θεωρείται βιομηχανικό απόβλητο που χρήζει κατάλληλης επεξεργασίας και διάθεσης. Εκτός του παραγόμενου νερού, η λάσπη από τις γεωτρήσεις είναι ρυπασμένη με πετρέλαιο. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις εξόρυξης, πετρέλαιο διαρρέει εξ αιτίας έκρηξης και τότε μεγάλες ποσότητες διαφεύγουν στο θαλάσσιο περιβάλλον, πριν η διαρροή τεθεί υπό έλεγχο. Για παράδειγμα, τον Απρίλιο του 1977, στη νορβηγική πλευρά της Βόρειας Θάλασσας, μια τέτοια έκρηξη είχε ως αποτέλεσμα τη διαρροή 20.000-30.000 τόνων πετρελαίου στη θάλασσα. Η διαρροή αυτή είναι ελάχιστη μπροστά σε εκείνη που συνέβη το 1991, στο τέλος του πολέμου του Κόλπου, μετά από δολιοφθορά στους τερματικούς σταθμούς, οπότε απελευθερώθηκαν 1 εκατομμύριο τόνοι πετρελαίου στον Περσικό Κόλπο. Τέλος, το 2010, μετά από ατύχημα σε εξέδρα εξόρυξης πετρελαίου στον κόλπο του Μεξικού, τεράστιος όγκος πετρελαίου, που εκτιμάται στα 780.000 m<sup>3</sup>, διέρρεε επί τρεις μήνες στη θάλασσα έως ότου σφραγιστεί το σημείο διαρροής (Εικ. 17, 18)<sup>[34], [35]</sup>.



Εικόνα 17. Πλωτή εξέδρα άντλησης πετρελαίου (Deep Water Horizon)





*Εικόνα 18. Ατύχημα στην πλωτή εξέδρα άντλησης πετρελαίου (Deep Water Horizon) στον Κόλπο του Μεξικό.*

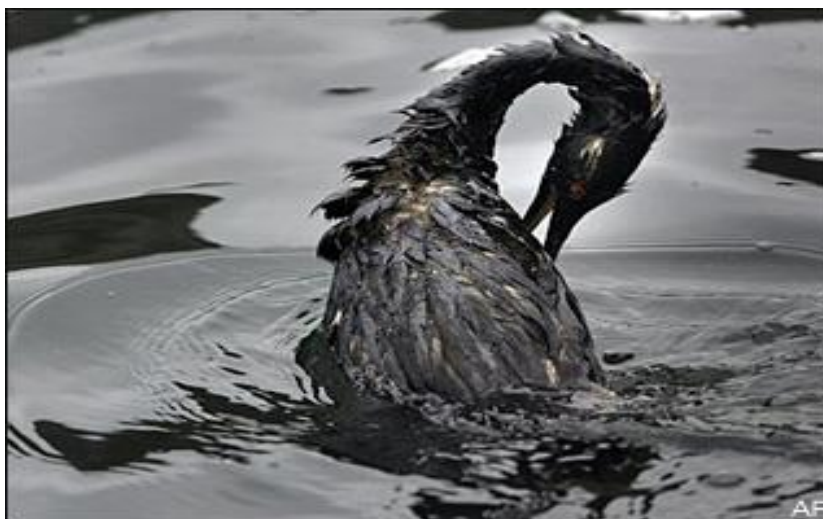
## 1.4.2. Συνέπειες της πετρελαϊκής ρύπανσης

Οι επιπτώσεις της πετρελαϊκής ρύπανσης εξαρτώνται από μια ποικιλία παραγόντων, που περιλαμβάνουν την ποσότητα και τον τύπο του πετρελαίου που χύθηκε, καθώς και τον τρόπο που αντιδρά με το θαλάσσιο περιβάλλον. Οι επικρατούσες καιρικές συνθήκες στην περιοχή, όπου προκλήθηκε το ατύχημα, επηρεάζουν τα φυσικά χαρακτηριστικά και την συμπεριφορά του πετρελαίου. Άλλοι παράγοντες είναι οι βιολογικοί και οικολογικοί οργανισμοί της περιοχής και η ευαισθησία τους στην πετρελαϊκή ρύπανση. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η μέθοδος καθαρισμού που θα εφαρμοστεί έχει άμεση επίδραση στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της πετρελαιοκηλίδας.

Οι πετρελαιοκηλίδες επηρεάζουν το περιβάλλον με τους εξής τρόπους (Εικ. 19-21)<sup>[36], [37],[38]</sup>:



*Εικόνα 19. Δηλητηρίαση ψαριών από πετρέλαιο*



*Εικόνα 20. Πτηνό επικαλυμμένο με πετρέλαιο*



*Εικόνα 21. Μολυσμένη παράκτια βλάστηση*

- *Προκαλούν ασφυξία στους οργανισμούς.* Αυτό προκαλείται από πετρελαιοειδή με υψηλό ιξώδες, δηλαδή από βαριά κλάσματα του πετρελαίου. Η ασφυξία θα επηρεάσει την φυσική ικανότητα των οργανισμών να συνεχίσουν τις σημαντικές ζωτικές λειτουργίες τους, όπως η αναπνοή, η σίτιση και η θερμορύθμιση<sup>[39]</sup>.
- *Χημική τοξικότητα.* Αυτό, είναι χαρακτηριστικό των ελαφρότερων χημικών ενώσεων, τα οποία είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμα, δηλαδή απορροφούνται από τα όργανα, τους ιστούς και τα κύτταρα και έχουν δυνητικά θανατηφόρες επιπτώσεις<sup>[39]</sup>.
- *Οικολογικές αλλαγές,* εξαιτίας της εξαφάνισης μείζονος σημασίας οργανισμών, οι οποίοι είχαν συγκεκριμένη λειτουργία στην οικολογική κοινότητα. Παρόλα αυτά, μπορούν να αντικατασταθούν από διαφορετικά είδη με παρόμοιες λειτουργίες και συνεπώς να περιοριστούν οι επιπτώσεις, αν και η αντικατάστασή τους από οργανισμούς με εντελώς διαφορετικές λειτουργίες κρίνεται εξαιρετικά επιζήμια, γιατί αλλοιώνει την ισορροπία του οικοσυστήματος<sup>[39]</sup>.
- *Έμμεσες επιπτώσεις,* όπως είναι η απώλεια των καταφυγίων και των φωλιών των διάφορων ειδών, είτε υδάτινων (θαλάσσιων, ποτάμιων, λιμναίων), ή χερσαίων κατά τις διαδικασίες καθαρισμού των πετρελαιοκηλίδων<sup>[39]</sup>.

Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι τα υδατοδιαλυτά συστατικά του αργού πετρελαίου και των διωλισμένων προϊόντων του, περιέχουν μια ποικιλία ενώσεων που είναι τοξικές για ένα ευρύ φάσμα θαλασσίων οργανισμών. Τα αυγά, οι προνύμφες των ψαριών και τα νεαρά είδη είναι γενικά πιο ευαίσθητα στη ρύπανση από πετρελαιοειδή. Το πετρέλαιο προκαλεί διαταραχές στη φυσιολογία και τη συμπεριφορά των οργανισμών, καθώς και ανωμαλίες στην ανάπτυξη των ψαριών, πράγμα που οδηγεί τελικά στον πρόωρο θάνατό τους. Ακόμη και 1 μg/l (1ppb) πετρελαίου στη θάλασσα μπορεί να βλάψει

τους πλέον ευαίσθητους οργανισμούς. Ίχνη πετρελαίου στο νερό επηρεάζουν τη σεξουαλική συμπεριφορά των θαλασσίων οργανισμών, τη δυνατότητα προσανατολισμού τους και τους ρυθμούς αφομοίωσης της τροφής. Κάποιες από τις συνέπειες αυτές ενισχύονται από τη χαμηλή αλατότητα και τις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ υπάρχει συνεργιστική δράση ανάμεσα στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και κάποια μέταλλα. Πετρέλαιο σε ποσότητα μόλις 0,2 μg/l στο θαλασσινό νερό μπορεί να επηρεάσει την αναπαραγωγή ορισμένων αλγών. Σε συγκεντρώσεις 2-10 μg/l το πετρέλαιο επηρεάζει την επιβίωση των νυμφών των ψαριών, ελαττώνει την παραγωγή αυγών και την πιθανότητα επιτυχούς ωοτοκίας. Σε συγκεντρώσεις 20-40 μg/l, το πετρέλαιο δύναται να επιφέρει αλλαγές στη σύσταση του φυτοπλαγκτόν, ευνοώντας, π.χ., τα μικρότερα είδη και ανατρέποντας κατ' αυτό τον τρόπο τις ισορροπίες ολόκληρης της τροφικής αλυσίδας. Συγκεντρώσεις πετρελαίου της τάξης των 0,1 g/kg στα ιζήματα μπορούν να επιφέρουν δυσμενείς επιπτώσεις στους βενθικούς οργανισμούς<sup>[40]</sup>.

**Αμμώδεις ακτές:** Το πετρέλαιο δεν αποκολλάται εύκολα από τις αμμώδεις ακτές. Όταν μάλιστα βρίσκεται ακόμα σε υγρή μορφή, τότε απορροφάται σε μεγαλύτερο βάθος. Εκεί, λόγω χαμηλότερης ποσότητας οξυγόνου, δεν ευνοείται η αποδόμηση του πετρελαίου, το οποίο διατηρεί έτσι τις τοξικές του ιδιότητες για μεγαλύτερο διάστημα. Στο ατύχημα του δεξαμενόπλοιου Amoco Cadiz έξω από τις ακτές της Βρετανίας τον Μάρτιο του 1978, κατά το οποίο χύθηκαν 223.000 τόνοι αργού πετρελαίου, ένα μεγάλο μέρος του πετρελαίου μεταφέρθηκε στις εκβολές των παρακείμενων ποταμών και κατακάθισε στα ιζήματα. Πέραν από τις άμεσες επιπτώσεις στην πανίδα, οι χαμηλοί ρυθμοί αποδόμησης, που όπως αναφέρθηκε, καθιστούν το πετρέλαιο τοξικό για μεγαλύτερο διάστημα, εμπόδισαν την επανάκαμψη των οικοσυστημάτων της περιοχής. Επιπλέον, πετρέλαιο που προέρχονταν από τα ιζήματα συνέχιζε να ρυπαίνει την περιοχή και τον ερχόμενο χρόνο. Τα συστατικά του πετρελαίου μπορούν να παραμείνουν στα ιζήματα ακόμη και για δεκάδες ή εκατοντάδες χρόνια, αν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες<sup>[40]</sup>.

**Βραχώδεις ακτές:** Όπως προκύπτει από την εμπειρία από ατυχήματα, όπως αυτό του Torrey Canyon τον Μάρτιο του 1967 στη νοτιοδυτική Αγγλία ή του Tampico Maru στο Μεξικό (Μάρτιος 1957), οι επιπτώσεις των πετρελαιοκηλίδων στα οικοσυστήματα των βραχωδών ακτών είναι ιδιαίτερα σοβαρές. Ένας μεγάλος αριθμός ζώων και τα πιο ευαίσθητα κόκκινα και πράσινα άλγη πεθαίνουν. Σε όλες τις περιπτώσεις υπήρξε διαταραχή του οικοσυστήματος και η επανάκαμψη δεν έγινε δυνατή για πολλά χρόνια, εξαιτίας μιας αρχικής εξάλειψης των κυρίαρχων φυτοφάγων οργανισμών, με αποτέλεσμα την υπέρμετρη ανάπτυξη και επικράτηση των αλγών, γεγονός που με τη σειρά του εμπόδισε την επαναποικιοποίηση της περιοχής με φυτοφάγους οργανισμούς. Στην περίπτωση του Torrey Canyon, ακόμα και δέκα χρόνια μετά, η πανίδα της περιοχής δεν είχε τον πλούτο και την ποικιλία που είχε πριν το ατύχημα<sup>[40]</sup>.

**Παράκτια βλάστηση:** Το πετρέλαιο προσκολλάται στα παράκτια φυτά και δεν ξεπλένεται εύκολα με την παλίρροια. Τα φύλλα κιτρινίζουν και τελικά νεκρώνονται

μετά από μερικές μέρες. Όταν η ρύπανση είναι μικρής έκτασης, τα φυτά ξαναβγάζουν νέα φύλλα μέσα σε τρεις εβδομάδες περίπου. Σε περίπτωση όμως σοβαρής ρύπανσης νεκρώνονται τελείως. Τα ετήσια φυτά νεκρώνονται από την επάλειψη με πετρέλαιο και η επανάκαμψη του οικοσυστήματος απαιτεί δύο με τρεις περιόδους. Τα πολυετή φυτά δείχνουν μια ποικιλία από αντιδράσεις, από ανθεκτικότητα μέχρι νέκρωση ανάλογα με τις συνθήκες και τις ποσότητες του πετρελαίου. Κάποια φυτά εκδηλώνουν επίσης προβλήματα ανθοφορίας. Το πετρέλαιο επηρεάζει το έδαφος στις ακτές με δύο τρόπους. Πρώτον διαπερνά το χώμα και επηρεάζει το ριζικό σύστημα των φυτών, τους μικροβιακούς πληθυσμούς και τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου. Δεύτερον, όταν επικαθίσει πετρέλαιο στους βλαστούς των φυτών επηρεάζεται η διάχυση του οξυγόνου προς το ριζικό σύστημα και εμποδίζεται έτσι η οξυγόνωση των ριζών και των μικροοργανισμών του εδάφους<sup>[40]</sup>.

**Πλαγκτόν:** Το πλαγκτόν, και ιδιαίτερα το νευστόν που ζει στην επιφάνεια της θάλασσας είναι ιδιαίτερα ευπαθές στις πετρελαιοκηλίδες. Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων, της τάξης των 50 ng/g, επιταχύνουν τη φωτοσύνθεση, ίσως επειδή δρουν ως θρεπτικά. Πάνω από τις συγκεντρώσεις αυτές όμως υπάρχει μια σταδιακή ελάττωση του ρυθμού της φωτοσύνθεσης. Σε συγκεντρώσεις της τάξης των 250 ng/g, οι διατροφικές συνήθειες και λειτουργίες κάποιων οργανισμών μεταβάλλονται. Άλλες επιπτώσεις σε πλαγκτονικούς μικροοργανισμούς μαρτυρούν ότι το πετρέλαιο δρα ως δηλητήριο για το πλαγκτόν, παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό του και οδηγώντας στον πρόωρο θάνατο πολλούς οργανισμούς. Το ζωπλαγκτόν καταναλώνει μικρά σταγονίδια πετρελαίου και μ' αυτόν τον τρόπο οι υδρογονάνθρακες περνούν σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα. Επιπλέον, μη αφομοιώσιμες ουσίες καταλήγουν στο βένθος με τα εκκρίματα των οργανισμών αυτών. Αν και δεν έχει προχωρήσει αρκετά η έρευνα σχετικά με το μεταβολισμό των υδρογονανθράκων από το ζωπλαγκτόν, υπάρχουν ενδείξεις ότι είναι δυνατός ο μεταβολισμός πολλών υδρογονανθράκων από ορισμένους μικροοργανισμούς, αλλά οι μεταβολίτες που προκύπτουν παραμένουν στους οργανισμούς αυτούς και δεν αποβάλλονται στο περιβάλλον. Σε πολλές περιπτώσεις οι μεταβολίτες αυτοί και κάποια ενδιάμεσα προϊόντα είναι καρκινογόνα<sup>[40]</sup>.

**Κίνδυνοι για τη δημόσια υγεία:** Αν και οι άμεσες επιπτώσεις του πετρελαίου στις τροφικές αλυσίδες και δίκτυα θεωρούνται συχνά μικρής κλίμακας, δεν αποκλείονται μακροχρόνιες επιπτώσεις καθώς και φαινόμενα βιοσυσσώρευσης (κυρίως καρκινογόνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων). Οι βενθικοί οργανισμοί που φιλτράρουν την τροφή τους (π.χ. μύδια, στρείδια) συσσωρεύουν υδρογονάνθρακες με γοργούς ρυθμούς. Τα στρείδια αποκτούν δυσάρεστη γεύση, όταν οι συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων φτάνουν τα 10 ppb. Για τα ψάρια και τα καρκινοειδή, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 4-300 ppm. Τα θαλασσινά περιέχουν γενικά μικρές ποσότητες καρκινογόνων πολυκυκλικών υδρογονανθράκων (PAH). Η κατανάλωση θαλασσινών εκτιμάται ότι συνεισφέρει 2-3% στη συνολική κατανάλωση PAH από τρόφιμα. Ακόμη κι αν αυτές οι



συγκεντρώσεις των ΡΑΗ δεν αποτελούν άμεσο κίνδυνο για τον άνθρωπο, οι καρκινογόνες αυτές ουσίες ευθύνονται για όγκους και απολεπίσεις ψαριών από περιοχές με χρόνια ρύπανση με πετρελαιοειδή και όγκους και προκαρκινικές καταστάσεις σε όστρακα αυτών των περιοχών<sup>[40]</sup>.

Ανάλογα με την πυκνότητα του φορτίου, προκαλούνται διαφορετικής σημασίας ζημιές στο θαλάσσιο περιβάλλον. Έτσι:

α. Τα πετρελαϊκά προϊόντα με ελαφρά κλάσματα (βενζίνη, κηροζίνη, κ.α.) πλήττουν με άμεση τοξική δράση κυρίως τους θαλάσσιους πληθυσμούς τόσο στην επιφάνεια όσο και στο βάθος, ιδίως αν το ατύχημα έχει γίνει κοντά στις ακτές ή σε κλειστή περιοχή.

β. Τα «βαρέα» προϊόντα πλήττουν τους θαλάσσιους οργανισμούς με μηχανική, παρά με άμεση τοξική, δράση. Γι' αυτό το λόγο, εάν το οικοσύστημα δεν διασπαστεί από την μαζική επικάλυψη αυτού του θανάσιμου «πέπλου», είναι πιθανό αργότερα να αυτοκαθαριστεί σε σημαντικό βαθμό, ιδίως αν το ατύχημα έγινε σε θαλάσσια περιοχή με μεγάλη μηχανική ενέργεια των κυμάτων (παλίρροιες, τρικυμίες, κ.ά.). Αντίθετα, σε κλειστές θάλασσες (Μεσόγειος, Μαύρη Θάλασσα, κ.α.) ή κοντά σε ακτές, η παρουσία μαζικής ποσότητας αργού πετρελαίου ή βαρέων πετρελαϊκών προϊόντων, μπορεί να συντελέσει στον ολοκληρωτικό θάνατο μιας περιοχής, γιατί προκαλεί διάσπαση της αλυσίδας της ζωής.

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

1. Μικρού μοριακού βάρους, που είναι πτητικές (δηλαδή εξατμίζονται γρήγορα) και 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.
3. Μεγάλου μοριακού βάρους (πίσσες), που είναι αδρανείς από χημικής άποψης αλλά προκαλούν μηχανικής φύσης παρενέργειες στο οικοσύστημα.

Σε πολλές περιπτώσεις, εκτός από την δημιουργία μεμβράνης και σβώλων πίσσας, παρατηρούνται και γαλακτώματα από προσμίξεις πετρελαϊκού προϊόντος και θαλασσινού νερού. Το γαλάκτωμα αυτό αυξάνει σημαντικά τον όγκο του ρύπου και πολλαπλασιάζει τις δυσμενείς επιδράσεις του στο περιβάλλον (θάλασσα και ακτή).

## 1.5. Ιδιότητες πετρελαίου για τον προσδιορισμό της έκτασης βλαβών και της συμπεριφοράς της πετρελαιοκηλίδας

Οι κυριότερες ιδιότητες του πετρελαίου, με βάση τις οποίες αναπτύσσονται υποθέσεις για την πιθανή έκταση των βλαβών στο περιβάλλον και μαθηματικά μοντέλα για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς των πετρελαιοκηλίδων στη θάλασσα, είναι οι παρακάτω<sup>[41]</sup>:

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

**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 ασκείται από τους ατμούς του καυσίμου, που βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό καύσιμο, στην επιφάνεια του υγρού, όταν δεν υπάρχει αέρας επάνω από ή μέσα στο καύσιμο. Η τάση ατμών του αργού πετρελαίου εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες και κυμαίνεται από ασήμαντη έως την αντίστοιχη των βενζινών. Στην περίπτωση του αργού πετρελαίου, ενδιαφέρει για λόγους ασφαλείας κατά την αποθήκευση και διακίνησή του. Για τους παραπάνω λόγους, όλοι οι τύποι αργού πετρελαίου κατατάσσονται στην κατηγορία των πιο εύφλεκτων υγρών, μαζί με τις βενζίνες.

**Χρώμα:** Το χρώμα του αργού πετρελαίου γίνεται αντιληπτό με οπτική εκτίμηση. Το αργό πετρέλαιο έχει χρώμα που κυμαίνεται από ανοιχτό κίτρινο (όπως αυτό του αχύρου), 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 διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου έχει έντονο σκούρο χρώμα, σχεδόν μαύρο.

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

$$v = n/d$$

όπου  $v$  : 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, το 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 διάφορους τύπους αργού πετρελαίου, 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. Το πετρέλαιο έχει μεγαλύτερη ικανότητα ροής σε θερμότερες περιοχές, έχοντας έτσι τη δυνατότητα για μεγαλύτερη διείσδυση στο έδαφος, καθώς και περαιτέρω εξάπλωση του. Έχει διαπιστωθεί ότι, πετρέλαιο με σημείο ροής υψηλότερο της περιοχής των 5 – 10 °C 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 είδη αργού πετρελαίου 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, τύποι πετρελαίου με χαμηλή πυκνότητα εξαπλώνονται πιο εύκολα.

**Επιφανειακή κίνηση:** Για την εκτίμηση της κατεύθυνσης κίνησης μια πετρελαιοκηλίδας εκτιμώνται τα υφιστάμενα εμπειρικά δεδομένα, και ιδίως, ότι κάθε κηλίδα κινείται κατά την συνισταμένη του 3% του διανύσματος της ταχύτητας του ανέμου και του διανύσματος της ταχύτητας του θαλάσσιου ρεύματος που επικρατεί στην περιοχή της ρύπανσης. Κοντά στις ακτές πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η ένταση των παλιρροϊκών ρευμάτων για την ακριβέστερη πρόβλεψη της κίνησης του πετρελαίου<sup>[42], [43]</sup>.

Είναι σαφές ότι τα παραπάνω χαρακτηριστικά μετρώνται σε συγκεκριμένες σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και, συνεπώς, μεταβάλλονται κατά περίπτωση, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Η συμπεριφορά του πετρελαίου μετά την είσοδό 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. Στην περίπτωση που η πηγή μιας πετρελαιοκηλίδας είναι γνωστή (περίπτωση ρύπανσης εξ αιτίας ατυχήματος) είναι εύκολο να αναγνωριστεί 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 ανάλυσή τους. Οι καθυστερήσεις, που επιφέρουν αυτές οι διαδικασίες, και η πιθανή υιοθέτηση μη ενδεδειγμένων μεθόδων για την αντιμετώπιση της συγκεκριμένης ρυπογόνου ουσίας έχουν κατά το παρελθόν αποδειχθεί εξίσου καταστροφικές με την ίδια την αιτία. Η ταυτοποίηση του τύπου της ρυπογόνου ουσίας είναι δυνατόν, σε ορισμένες περιπτώσεις, να βοηθήσει στον εντοπισμό του υπαίτιου για τη ρύπανση πλοίου και τον καταλογισμό ευθυνών.

## 1.6. Ιδιότητες θαλασσινού νερού

Οι ιδιότητες του θαλασσινού νερού είναι παρόμοιες με εκείνες του νερού της γης. Από άποψης θερμοκρασίας, λόγω της υψηλής θερμοχωρητικότητας του νερού, οι θάλασσες παρουσιάζουν (κυρίως στα επιφανειακά στρώματα) διακυμάνσεις, που όμως είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες του εδάφους. Ειδικότερα στους ωκεανούς, κάτω από το επιφανειακό στρώμα κυμαινόμενης θερμοκρασίας και πάνω από τα κατώτερα ψυχρά στρώματα, υπάρχει μια στοιβάδα σταθερής θερμοκρασίας και πάχους, που ονομάζεται θερμοκλίνη και που εξαρτάται από το γεωγραφικό πλάτος και τη γεωμορφολογία της περιοχής. Το θαλασσινό νερό στη φυσική κατάσταση περιέχει διάφορα άλατα, ιχνοστοιχεία και αέρια. Η σύσταση της θάλασσας μπορεί να μεταβάλλεται βραχυπρόθεσμα λόγω βιολογικών διεργασιών και θερμοκρασιακών αλλαγών, αλλά κυρίως επηρεάζεται από την εισροή αποβλήτων και τοξικών ουσιών. Το οξυγόνο, βασικός συντελεστής ζωής για τη μεγάλη πλειοψηφία των αερόβιων οργανισμών, υπάρχει διαλυμένο σε διαφορετικές περιεκτικότητες ανάλογα με το βάθος και τη συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή. Το οξυγόνο αυτό προέρχεται από τον αέρα και την φωτοσύνθεση του φυτοπλαγκτόν. Αντίστοιχα, το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο σχετίζεται, σύμφωνα με πρόσφατες επιστημονικές αναλύσεις, με την επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, βρίσκεται διαλυμένο στη θάλασσα σε ποσοστό περίπου 50 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της ατμόσφαιρας, κυρίως με τη μορφή όξινων ανθρακικών ιόντων. Παίζει δε σημαντικότατο ρόλο στην παραγωγή οξυγόνου μέσω της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτόν. Το θαλασσινό νερό, σε αντίθεση με το νερό των ποταμών, εμφανίζει χαρακτηριστική σταθερότητα ως προς την οξύτητά του, η οποία κυμαίνεται από pH 7,5 μέχρι 8,3. Η συνολική ποσότητα των στερεών ουσιών σε γραμμάρια ανά κιλό θαλασσινού νερού, όταν όλα τα ανθρακικά ιόντα έχουν μετατραπεί σε οξείδια, τα βρωμιούχα και τα ιωδιούχα έχουν αντικατασταθεί με χλωριούχα και τα οργανικά έχουν οξειδωθεί, ονομάζεται αλατότητα (salinity). Η συνολική ποσότητα αλογόνων (χλωρίου, βρωμίου, ιωδίου) σε γραμμάρια ανά κιλό θαλασσινού νερού ορίζεται ως χλωριότητα (chlorinity). Και οι δυο αυτές ιδιότητες εξαρτώνται από το γεωγραφικό πλάτος, το βάθος και τη γεωμορφολογία του πυθμένα. Το μεγαλύτερο μέρος των στοιχείων είναι διαλυμένο στο νερό υπό μορφή αλάτων (π.χ., ιόντα χλωρίου  $\approx 19$  g/kg, ιόντα νατρίου  $\approx 10,6$  g/kg, θειικά ιόντα  $\approx 2,65$  g/kg, ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, κ.λπ.)<sup>[44], [45]</sup>.

## 1.7. Συμπεριφορά του πετρελαίου σε υγρό περιβάλλον

Η μεταφορά και η πορεία μιας πετρελαιοκηλίδας στο θαλάσσιο περιβάλλον εξαρτώνται 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 στην επιφάνεια της θάλασσας, διαχέεται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου 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 ιξώδους, επιφανειακής τάσης και βαρύτητας, ενώ παράλληλα η σύσταση του πετρελαίου μεταβάλλεται με το χρόνο. Τα ελαφρύτερα συστατικά εξατμίζονται, τα υδατοδιαλυτά συστατικά διαλύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, ενώ άλλα γαλακτωματοποιούνται και διασκορπίζονται στην υδάτινη μάζα σε μορφή μικρών σταγονιδίων. 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.

Οι διεργασίες της εξάπλωσης, διασποράς, διάλυσης και γαλακτωματοποίησης είναι σημαντικές στα πρώτα στάδια ζωής της πετρελαιοκηλίδας.

Αντίθετα, η οξειδωση, η καθίζηση (ιζηματοποίηση) και η βιοαποικοδόμηση είναι μακροχρόνιες διεργασίες.

Αναλυτικότερα:

**Γήρανση μιας πετρελαιοκηλίδας:** Οι φυσικοχημικές αλλαγές, τις οποίες υφίσταται η πετρελαιοκηλίδα και συμβαίνουν ταυτόχρονα αλλά η σπουδαιότητα τους είναι μεταβλητή, ονομάζονται γήρανση<sup>[46]</sup>.

**Εξάπλωση:** Η εξάπλωση του πετρελαίου είναι μια από τις πιο σημαντικές διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά τα πρώτα στάδια της πετρελαϊκής ρύπανσης. Το πετρέλαιο είναι ένα υγρό μίγμα υδρογονανθράκων που έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό και είναι δυσδιάλυτο στο νερό. Έτσι, αμέσως μόλις εκχυθεί στη θάλασσα, εξαπλώνεται (spreading) στην επιφάνεια του νερού και δημιουργεί ένα λεπτό υμένιο, δηλαδή μια πετρελαιοκηλίδα. Ο ρυθμός εξάπλωσης και το πάχος της πετρελαιοκηλίδας εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της θάλασσας και τη φύση του πετρελαίου. Ένα ελαφρύ πετρέλαιο θα εξαπλωθεί γρηγορότερα και θα σχηματίσει λεπτότερο στρώμα σε σύγκριση με ένα βαρύ πετρέλαιο. Η αύξηση της θερμοκρασίας της θάλασσας έχει ως αποτέλεσμα τη γρηγορότερη εξάπλωση και τον σχηματισμό λεπτότερου υμενίου. Η ταχύτητα εξάπλωσης καθορίζεται κυρίως από τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες της περιοχής (ταχύτητα του ανέμου, υδάτινα

ρεύματα, ύψος κύματος, θερμοκρασία επιφάνειας της θάλασσας), καθώς και από το πάχος της κηλίδας και τις ιδιότητες του πετρελαίου. Με την εξάπλωση, οι περισσότεροι τύποι αργού πετρελαίου σχηματίζουν κηλίδες πάχους περίπου 0,3 mm μέσα σε δώδεκα ώρες. Στην αρχή, το πετρέλαιο εξαπλώνεται ως μια συνεκτική κηλίδα, η οποία γρήγορα αρχίζει να σπάει σε κομμάτια. Στην ανοιχτή θάλασσα, ο αέρας δημιουργεί στενές ζώνες παράλληλες με την κατεύθυνση του ανέμου. Επίσης, καθώς το πετρέλαιο εξαπλώνεται και το πάχος της πετρελαιοκηλίδας μειώνεται, αλλάζει και το χρώμα της: από μαύρο ή σκούρο καφέ γίνεται ιριδίζον και ασημί. Γενικά, το πάχος μιας πετρελαιοκηλίδας μπορεί να είναι μικρότερο από ένα μικρόμετρο ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$ ) και να φτάνει έως και μερικά χιλιοστά<sup>[46]</sup>.

**Μετακίνηση:** Μια πετρελαιοκηλίδα δεν παραμένει σε ένα σημείο αλλά μετακινείται (μεταφέρεται), με ταχύτητα ίση με το 60% της ταχύτητας των ρευμάτων και το 2-4% της ταχύτητας του ανέμου. Σε κλειστές θάλασσες και εκβολές, οι παλίρροιες και τα θαλάσσια ρεύματα έχουν μεγαλύτερη επίδραση στη μετακίνηση της πετρελαιοκηλίδας σε σχέση με τον άνεμο. Επίσης, όταν το πετρέλαιο διασπαρεί στη στήλη του νερού (γαλακτωματοποίηση), η μετακίνησή του επηρεάζεται κυρίως από τα ρεύματα και όχι από τον άνεμο<sup>[46]</sup>.

**Οι καιρικές συνθήκες που επικρατούν:** Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την κίνηση της κηλίδας είναι ο άνεμος και τα κάθε είδους ρεύματα, περιλαμβανομένης και της παλίρροιας. Έτσι, μια κηλίδα πετρελαίου θα κινηθεί κατά την συνισταμένη των διευθύνσεων του ρεύματος και του ανέμου. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν είναι ο κυματισμός και η θερμοκρασία<sup>[46]</sup>.

**Εξάτμιση:** Η σύσταση της πετρελαιοκηλίδας αλλάζει συνεχώς από τη στιγμή της διαρροής. Τα ελαφρά (μικρού μοριακού βάρους) κλάσματα εξατμίζονται γρήγορα. Συγκεκριμένα, οι υδρογονάνθρακες με λιγότερα από 15 άτομα άνθρακα εξατμίζονται τις πρώτες ώρες ή ημέρες ενός ατυχήματος. Ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την ταχύτητα του ανέμου, την ηλιακή ακτινοβολία, το πάχος της κηλίδας και τη φύση του πετρελαίου. Έτσι, οι υψηλές θερμοκρασίες και ο δυνατός άνεμος ευνοούν την εξάτμιση. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το πάχος της πετρελαιοκηλίδας τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο λόγος επιφάνειας προς όγκο και τόσο μεγαλύτερη η εξάτμιση, καθώς είναι επιφανειακό φαινόμενο. Τα υπολείμματα που παραμένουν μετά την εξάτμιση έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα και ιξώδες, γεγονός που επηρεάζει τόσο τη συμπεριφορά τους στο θαλάσσιο περιβάλλον όσο και τις μεθόδους, με τις οποίες μπορεί να αντιμετωπιστεί η πετρελαιοκηλίδα. Εκτιμάται ότι, ανάλογα με τη σύσταση του πετρελαίου και τις μετεωρολογικές συνθήκες, ποσοστό ίσο με το 20-50% του όγκου του αργού πετρελαίου απομακρύνεται λόγω εξάτμισης. Το 1/3 του πετρελαίου που εκλύθηκε λόγω του ατυχήματος του δεξαμενόπλοιου Torrey Canyon τον Μάρτιο του 1967 στα ανοιχτά των ακτών της Μ. Βρετανίας απομακρύνθηκε από τη θάλασσα λόγω εξάτμισης. Πετρελαιοκηλίδες προϊόντων πετρελαίου (όπως κηροζίνη, βενζίνη) μπορούν να εξατμιστούν εντελώς μέσα σε λίγες ώρες. Όμως, όταν τόσο πτητικά προϊόντα διαρρεύσουν σε περιορισμένες περιοχές, υπάρχει κίνδυνος φωτιάς και έκρηξης<sup>[46]</sup>.

**Γαλακτωματοποίηση:** Πολλά πετρέλαια απορροφούν νερό και σχηματίζουν γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο. Αυτό μπορεί να αυξήσει τον όγκο του πετρελαίου έως πέντε φορές. Τα γαλακτώματα σχηματίζονται ευκολότερα, όταν η συγκέντρωση νικελίου/βαναδίου στο πετρέλαιο ξεπερνά συνδυαστικά τα 15 ppm ή όταν το πετρέλαιο περιέχει ασφαλτένια σε ποσοστό μεγαλύτερο του 0,5%. Η παρουσία των συστατικών αυτών και, παράλληλα, ανέμων με ταχύτητα μεγαλύτερη από 3 Beaufort (μποφόρ) καθορίζουν τον ρυθμό δημιουργίας του γαλακτώματος. Πετρέλαια με μεγαλύτερο ιξώδες, όπως το βαρύ πετρέλαιο (HFO, Heavy Fuel Oil), γαλακτωματοποιούνται δυσκολότερα σε σχέση με πιο ρευστά πετρέλαια. Καθώς το γαλακτώμα εξελίσσεται, η κίνηση του πετρελαίου λόγω των κυμάτων βοηθάει στη μείωση της διαμέτρου των σταγονιδίων του νερού, αυξάνοντας σταδιακά το ιξώδες του γαλακτώματος. Παράλληλα, τα ασφαλτένια επικαλύπτουν τα σταγονίδια του νερού και αυτό αυξάνει τη σταθερότητα του γαλακτώματος. Καθώς η ποσότητα του νερού που ενσωματώνεται στο πετρέλαιο αυξάνεται, αυξάνεται και η πυκνότητα του γαλακτώματος και τείνει προς αυτή του νερού, χωρίς όμως να την ξεπερνά. Σταθερά γαλακτώματα μπορεί να περιέχουν 70-80% νερό, είναι ημιστερεά και το χρώμα τους είναι καφέ/κόκκινο, πορτοκαλί ή κιτρινωπό. Τα λιγότερο σταθερά διαχωρίζονται σε πετρέλαιο και νερό, αν θερμανθούν από τον ήλιο σε ήρεμες καιρικές συνθήκες. Ο σχηματισμός γαλακτωμάτων νερού σε πετρέλαιο επιβραδύνει άλλες διεργασίες μετασχηματισμού του πετρελαίου και αποτελεί τον κύριο λόγο για την παραμονή των ελαφριών και μεσαίων πετρελαίων ανέπαφων στη θάλασσα και στις ακτές<sup>[46]</sup>.

**Διάλυση:** Η διαλυτότητα των συστατικών του πετρελαίου στο νερό είναι πολύ μικρή και μειώνεται απότομα με την αύξηση του μοριακού τους βάρους. Έτσι, ένα μικρό μόνο ποσοστό του πετρελαίου, κυρίως των συστατικών με μικρό μοριακό βάρος, διαλύεται στο θαλασσινό νερό. Επειδή τα κλάσματα του πετρελαίου με μικρό μοριακό βάρος είναι παράλληλα και πτητικές ενώσεις, η εξάτμιση και η διάλυση είναι ανταγωνιστικές διαδικασίες. Οι σχετικοί ρυθμοί τους εξαρτώνται από την τάση ατμών και την υδατοδιαλυτότητα κάθε υδρογονάνθρακα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εξάτμιση είναι πολύ σημαντικότερη της διάλυσης. Η διάλυση γίνεται σημαντική σε περιπτώσεις χαμηλών θερμοκρασιών και ανατάραξης των νερών με δημιουργία τύρβης<sup>[46]</sup>.

**Οξειδωση:** Οι υδρογονάνθρακες αντιδρούν με το οξυγόνο παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Η φωτοοξείδωση λαμβάνει χώρα σε όλη τη διάρκεια ζωής της πετρελαιοκηλίδας, παρ' όλα αυτά συνολικά παίζει δευτερεύοντα ρόλο στον μετασχηματισμό του πετρελαίου. Ακόμη και υπό έντονη ηλιακή ακτινοβολία, λεπτού πάχους κηλίδες φωτοδιασπώνται αργά και όχι πάνω από 0.1% ανά ημέρα. Η φωτοδιάσπαση συστατικών με μεγάλο ιξώδες δημιουργεί σταθερότερα προϊόντα. Αυτό είναι εμφανές σε κομμάτια πίσσας στις παραλίες, τα οποία σταδιακά επικαλύπτονται από μια σταθερή κρούστα οξειδωμένου πετρελαίου μαζί με τεμαχίδια ιζήματος, ενώ εσωτερικά περιέχουν πιο φρέσκο, μαλακό πετρέλαιο. Συνήθως, η οξειδωση τείνει να δημιουργήσει ανθεκτικά συσσωματώματα πετρελαίου, όπως είναι οι πίσσες που αποτελούνται από έναν οξειδωμένο φλοιό σε στερεή ή ημιστερεή

κατάσταση και ένα λιγότερο γηρασμένο εσωτερικό πυρήνα σε παχύρρευστη συνήθως μορφή<sup>[46]</sup>.

**Διασπορά:** Τα κύματα και η τύρβη στην επιφάνεια της θάλασσας παρέχουν την απαιτούμενη μηχανική ενέργεια, ώστε να σπάσει η πετρελαιοκηλίδα σε μικρά σταγονίδια πετρελαίου. Όταν τα σταγονίδια έχουν διάμετρο μικρότερη από 70 μm περίπου, παραμένουν ευκολότερα σε αιώρηση στη στήλη του νερού, διότι η φυσική τους τάση να ανέβουν και πάλι στην επιφάνεια ως ελαφρότερα του νερού αντισταθμίζεται από τις τυρβώδεις δυνάμεις. Σχηματίζεται έτσι ένα γαλάκτωμα πετρελαίου σε νερό. Τα μεγαλύτερα σταγονίδια επανέρχονται στην επιφάνεια της θάλασσας, όπου συσσωματώνονται με άλλα και ξαναδημιουργούν κηλίδα. Η διασπορά του πετρελαίου απομακρύνει το γαλάκτωμα από την επιφάνεια, οπότε τα πουλιά που βουτάνε στην επιφάνεια του νερού για να βρουν τροφή δεν εκτίθενται στο πετρέλαιο. Η αιώρηση των μικρών σταγονιδίων πετρελαίου στη στήλη του νερού έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή ανάμιξή τους με μεγαλύτερες ποσότητες νερού και συνεπώς τη μείωση των συγκεντρώσεων του πετρελαίου στο νερό, μειώνοντας έτσι την έκθεση των οργανισμών που βρίσκονται στη στήλη του νερού. Επιπλέον, ο σχηματισμός μικρών σταγονιδίων με αυξημένο λόγο επιφάνειας προς όγκο σε σχέση με αυτόν της πετρελαιοκηλίδας επιταχύνει τη βιοδιάσπαση του πετρελαίου, διότι τα βακτήρια βρίσκουν μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια για να δράσουν. Από την άλλη πλευρά, η διασπορά δεν εξαφανίζει το πετρέλαιο από τη θάλασσα (όπως γίνεται με την εξάτμιση ή τη μικροβιακή διάσπαση), αλλά απλά το μεταφέρει από την επιφάνεια σε όλη τη στήλη του νερού, όπου μπορεί να προσροφηθεί σε αιωρούμενα τεμαχίδια, να εναποτεθεί στο ιζήμα ή να εμφανίσει τοξική δράση σε οργανισμούς στη στήλη του νερού. Η διασπορά εξαρτάται κυρίως από τη φύση του πετρελαίου και την κατάσταση της θάλασσας ενώ ευνοείται από το σχετικά μικρό ιζώδες του πετρελαίου και από τη θραύση των κυμάτων. Υπό κατάλληλες συνθήκες, μια πετρελαιοκηλίδα μπορεί να διασπαρθεί τελείως μέσα σε λίγες ημέρες. Η τάση αυτή του πετρελαίου ενισχύεται από χημικές ουσίες που ονομάζονται διασκορπιστικά (ή διασπορικά). Αντιστρόφως, ιζώδη πετρέλαια τείνουν να σχηματίσουν κομμάτια μεγάλου πάχους στην επιφάνεια και δεν διασπείρονται ακόμα και με τη δράση διασκορπιστικών<sup>[46]</sup>.

**Καταβύθιση και ιζηματοποίηση:** Συμβαίνει σε μερικά βαριά παράγωγα του πετρελαίου, τα οποία βυθίζονται στο νερό. Προκαλείται επίσης με προσκόλληση τεμαχιδίων άμμου στο πετρέλαιο. Αλλαγές της θερμοκρασίας μπορούν να προκαλέσουν παροδική βύθιση (και στη συνέχεια ανάδυση) του πετρελαίου. Τα περισσότερα πετρέλαια έχουν χαμηλή πυκνότητα και επιπλέουν στο θαλασσινό νερό, εκτός και αν αλληλεπιδράσουν με πυκνότερα υλικά. Για παράδειγμα, τα σταγονίδια του πετρελαίου σε διασπορά μπορεί να προσροφηθούν σε αιωρούμενα τεμαχίδια ιζήματος ή οργανικής ύλης και σιγά-σιγά να βυθιστούν. Ρηχές παράκτιες θαλάσσιες περιοχές ή εκβολές ποταμών έχουν μεγάλες ποσότητες αιωρούμενης ύλης στη στήλη του νερού. Ειδικά το βαρύ καύσιμο πετρέλαιο (HFO) και τα γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο έχουν πυκνότητες παραπλήσιες του νερού και καθιζάνουν ευκολότερα. Ελάχιστα πετρέλαια έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη αυτής του θαλασσινού νερού

( $1,025 \text{ g/cm}^3$ ) και καθιζάνουν αμέσως μετά την εκροή στη θάλασσα. Τα πισσώδη σφαιρίδια συχνά αποτελούν ζώη για ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς. Τα ασβεστούχα τμήματα των οργανισμών αυτών μπορούν να αυξήσουν το ειδικό βάρος των σφαιριδίων, τόσο ώστε να γίνει μεγαλύτερο από αυτό του θαλασσινού νερού, με αποτέλεσμα να καταβυθίζονται<sup>[46]</sup>.

**Βιοαποδόμηση:** Το θαλασσινό νερό περιέχει οργανισμούς που μπορούν να χρησιμοποιήσουν το πετρέλαιο ως πηγή άνθρακα και ενέργειας. Όταν οι συνθήκες για τους οργανισμούς δεν είναι ευνοϊκές, η βιοαποδόμηση μπορεί να απαιτήσει και δεκαετίες. Η ταχύτητα βιοαποδόμησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την ύπαρξη οξυγόνου και θρεπτικών συστατικών. Μπορεί να γίνει μόνο στην επιφάνεια επαφής νερού-πετρελαίου. Οι διεργασίες της εξάπλωσης, διασποράς, γαλακτωματοποίησης και διάλυσης είναι σημαντικές στα πρώτα στάδια ζωής της πετρελαιοκηλίδας, ενώ η οξείδωση, η καθίζηση και η βιοαποδόμηση είναι μακροχρόνιες διεργασίες. Ανεξάρτητα από όλες αυτές, η κηλίδα εξακολουθεί να κινείται στην επιφάνεια σε όλη τη διάρκεια της ζωής της. Η κίνηση αυτή μπορεί να προβλεφθεί με κάποια ασφάλεια, από τις επιδράσεις των ανέμων και των επιφανειακών ρευμάτων που υπάρχουν στην περιοχή. Τα παραπάνω είναι γνωστά από τη διεθνή και ελληνική βιβλιογραφία. Το μέλλον κάθε κηλίδας είναι γνωστό και προδιαγεγραμμένο. Σύμφωνα με τη διεθνή εμπειρία, είναι γνωστό ότι το ποσοστό του πετρελαίου που μπορεί να ανακτηθεί από μια πετρελαιοκηλίδα σπάνια ξεπερνά το 10-12% της ποσότητας που χύθηκε. Το ποσοστό αυτό μάλιστα απαιτεί επίμονες, επίπονες και πολυέξοδες προσπάθειες<sup>[40]</sup>.

## **1.8. Πετρελαϊκά ατυχήματα**

Δεκαέξι συνολικά ατυχήματα διαρροής πετρελαίου σημειώθηκαν τα τελευταία 43 χρόνια στον πλανήτη, δημιουργώντας μεγάλες οικολογικές καταστροφές σε περιοχές όπως ο Περσικός κόλπος, η Νότιος Αφρική, η Μεσόγειος, η Αλάσκα, ο Καναδάς, η Ισπανία αλλά και η Ελλάδα, όπου το 1980 χύθηκαν στη θάλασσα 730.000 βαρέλια από το ατύχημα που προκάλεσε το τάνκερ Irenes Serenade.

Οι επιπτώσεις είναι πολύ μεγάλες αλλά και η θεραπεία του περιβάλλοντος πολύ αργή. Στην περίπτωση της προσάραξης του τάνκερ Exxon Valdez το 1989 στην Αλάσκα, 10 χρόνια μετά από το ατύχημα μόνο δύο είδη άγριας ζωής είχαν συνέλθει από τις επιπτώσεις της πετρελαιοκηλίδας, ενώ συνολικά υπολογίζεται ότι πέθαναν 300.000 - 675.000 θαλασσοπούλια. Στον Πίνακα 1 αναγράφονται τα μεγαλύτερα πετρελαϊκά ατυχήματα που έχουν συμβεί.



**Πίνακας 1. Μεγαλύτερα πετρελαϊκά ατυχήματα**

ΟΝΟΜΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΜΕΓΕΘΟΣ(ΒΑΡΕΛΙΑ)
ΠΟΛΕΜΟΣ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ	ΠΕΡΣΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ	21/1/1991	10-11.000.000
ΙΧΤΟΣ 1 (ΠΛΑΤΦΟΡΜΑ)	ΠΕΡΣΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ	3/6/1979 – 23/3/1980	3.300.000-3.500.000
ATLANTIC EMPRESS ΚΑΙ AEGEAN CAPTAIN (ΣΥΓΚΡΟΥΣΗ 2 ΤΑΝΚΕΡ)	ΤΡΙΝΙΝΤΑΝΤ ΚΑΙ ΤΟΜΠΑΓΚΟ	19/7/1979	2.100.000
ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ NOWRUZ	ΠΕΡΣΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ	Φεβρουάριος 1983	1.900.000
ABT SUMMER (ΤΑΝΚΕΡ)	ΑΓΚΟΛΑ	1991	1.900.000
CASTILLO DE BELLVER	ΝΟΤΙΑ ΑΦΡΙΚΗ	6/8/1983	1.850.000
AMOCO CADIZ (ΤΑΝΚΕΡ)	ΒΡΕΤΑΝΗ, ΓΑΛΛΙΑ	16/3/1978	1.600.000
AMOCO HAVEN (ΤΑΝΚΕΡ)	ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ	1991	1.060.000
ODYSSEY (ΤΑΝΚΕΡ)	ΝΟΒΑ ΣΚΟΤΙΑ, ΚΑΝΑΔΑΣ	1988	970.000
SEA STAR (ΤΑΝΚΕΡ)	ΚΟΛΠΟΣ ΤΟΥ ΟΜΑΝ	19/12/1972	840.000
TORREY CANYON (ΤΑΝΚΕΡ)	ΝΗΣΙΑ SCILLY, ΜΕΓΑΛΗ ΒΡΕΤΑΝΙΑ	18/3/1967	590.000-870.000
IRENES SERENADE (ΤΑΝΚΕΡ)	ΕΛΛΑΔΑ	1980	730.000
URQUIOLA (ΤΑΝΚΕΡ)	ΛΑ ΚΟΡΟΥΝΙΑ, ΙΣΠΑΝΙΑ	12/5/1976	730.000
EXXON VALDEZ (ΤΑΝΚΕΡ)	ΚΟΛΠΟΣ ΤΗΣ ΑΛΑΣΚΑ	24/3/1989	257.000
DEEPWATER HORIZON (ΠΛΑΤΦΟΡΜΑ)	ΚΟΛΠΟΣ ΤΟΥ ΜΕΞΙΚΟΥ	20/4/ 2010 - ΣΗΜΕΡΑ	4.900.000 (από το ατύχημα), 5.000 ΚΑΘΕ ΗΜΕΡΑ

## ***Περσικός Κόλπος***

### Πως συνέβη

Η χειρότερη πετρελαιοκηλίδα (1.011.537 t) στην ιστορία δεν πρέκυψε από κάποιο ατύχημα, αλλά ήταν σκόπιμη πράξη. Κατά την διάρκεια του πολέμου του Κόλπου, ο ιρακινός στρατός, προσπάθησε να αποτρέψει τους Αμερικάνους στρατιώτες από την εισβολή, ανοίγοντας τις βαλβίδες πετρελαίου που βρίσκονταν κοντά στην στεριά και ρίχνοντας πετρέλαιο από πετρελαιοφόρα. Το αποτέλεσμα ήταν να δημιουργηθεί μια πετρελαιοκηλίδα πάχους περίπου 10 cm, η οποία απλώθηκε σε 10.359 m<sup>2</sup> στον Περσικό Κόλπο.

### Απορρύπανση

Οι συμμαχικές δυνάμεις κατάφεραν να σφραγίσουν μερικούς από τους ανοιχτούς αγωγούς, χρησιμοποιώντας εκρηκτικούς μηχανισμούς. Μετά το τέλος του πολέμου, 40 km πλωτών φραγμάτων (πορτοκαλί φράγματα από σχοινιά) που περιόρισαν την πετρελαιοκηλίδα στην επιφάνεια του νερού, και 21 εξαφριστήρια (μηχανήματα που διαχωρίζουν το πετρέλαιο από το νερό) χρησιμοποιήθηκαν στον Κόλπο, κυρίως για να προστατέψουν το νερό που προοριζόταν για την αφαλάτωση, την βιομηχανία και τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Σε συνδυασμό με την επιφανειακή άντληση, περίπου 191.865 t πετρελαίου ανακτήθηκαν από τον Κόλπο<sup>[47]</sup>.

## ***Ixtoc 1***

### Πως συνέβη

Τον Ιούνιο του 1979, μια εξέδρα εξόρυξης πετρελαίου στον κόλπο του Καμπέτσε στο Μεξικό κατέρρευσε εξαιτίας μιας έκρηξης. Για τους επόμενους 10 μήνες, περίπου 456.823 t αργού πετρελαίου διέρρευσαν στον Κόλπο του Μεξικό.

### Απορρύπανση

Προκειμένου να επιβραδύνουν την ροή του πετρελαίου από το κατεστραμμένη πηγή, λάσπη, χάλυβας, σίδηρος και μπάλες μολύβδου, τοποθετήθηκαν στον πυθμένα του πηγαδιού. Σύμφωνα με την PEMEX (Πετρέλαια του Μεξικό), το μισό πετρέλαιο κάηκε, όταν έφτασε στην επιφάνεια της θάλασσας και το 1/3 εξατμίστηκε. Επίσης, έγινε ρίψη διασκορπιστικών σε πάνω από 2.848,98 km<sup>2</sup> της πετρελαιοκηλίδας, ενώ στην ακτή του Τέξας, εξαφριστήρια και πλωτά φράγματα τοποθετήθηκαν στην θάλασσα για να προστατευτούν οι ακτές<sup>[47]</sup>.

## ***Atlantic Empress***

### Πως συνέβη

Τον Ιούλιο του 1979, δύο σούπερ τάνκερ συγκρούστηκαν στην ακτή του Τομπάγκο στην Καραϊβική, προκαλώντας την μεγαλύτερη πετρελαιοκηλίδα στην ιστορία από σύγκρουση καραβιών. Από την σύγκρουση, άρχισε να διαρρέει πετρέλαιο και από τα δυο τάνκερ. Συνολικά, 293.672 t πετρελαίου διέρρευσαν στην θάλασσα.

### Απορρύπανση

Ο τρόπος απορρύπανσης που εφαρμόστηκε, περιλάμβανε άμεση καύση του πετρελαίου και χρήση διασκορπιστικών<sup>[47]</sup>.

## ***Πετρελαϊκές εγκαταστάσεις Nowruz***

### Πως συνέβη

Κατά την διάρκεια του πολέμου μεταξύ Ιράν και Ιράκ, ένα τάνκερ συγκρούστηκε στην πλατφόρμα του Νορούζ στον Περσικό Κόλπο. Περίπου 151,7 t πετρελαίου την ημέρα διέρρεαν στην θάλασσα ενώ οι διαδικασίες απορρύπανσης ξεκίνησαν μετά από 7 μήνες.

### Απορρύπανση

Η Norpol, μια νορβηγική εταιρεία, χρησιμοποίησε πλωτά φράγματα και εξαφριστήρια για να περιορίσει την εξάπλωση του πετρελαίου<sup>[47]</sup>.

## ***ABT Summer***

### Πως συνέβη

Κατά την πορεία του, το πλήρως φορτωμένο τάνκερ ABT Summer υπέστη έκρηξη και αναφλέχθηκε, απορρίπτοντας όλο το φορτίο του στον ωκεανό.

### Απορρύπανση

Δίχως να είναι γνωστό το ποσοστό του πετρελαίου που κάηκε, το μεγαλύτερο μέρος διασπάστηκε με φυσική αποικοδόμηση, προκαλώντας ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις χάρη στην απόμακρη περιοχή του ατυχήματος<sup>[47]</sup>.

## ***Castillo de Bellver***

### Πως συνέβη

Ένα ακόμα τάνκερ υπέστη έκρηξη ανοιχτά του ωκεανού, με αποτέλεσμα την απόρριψη 257.778 t αργού πετρελαίου στην θάλασσα.

### Απορρύπανση

Η απορρύπανση ήταν ελάχιστη και περιορίστηκε στην ρίψη διασκορπιστικών, καθώς οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις ήταν ελάχιστες<sup>[47]</sup>.

## ***Amoco Cadiz***

### Πως συνέβη

Το ατύχημα προκλήθηκε, όταν το σύστημα πλοήγησης του τάνκερ καταστράφηκε από καταιγίδα. Ολόκληρο το φορτίο των 246.000 t χύθηκε στην θάλασσα, προκαλώντας τον θάνατο της θαλάσσιας ζωής, όπως δεν είχε συμβεί ποτέ ξανά από πετρελαιοκηλίδα.

### Απορρύπανση

Οι προσπάθειες καθαρισμού της πετρελαιοκηλίδας ματαιώθηκαν εξαιτίας των δυσμενών καιρικών συνθηκών, ενώ λιγότεροι από 3.300 t διασκορπιστικών χρησιμοποιήθηκαν. Το πετρέλαιο κατέληξε στην γαλλική ακτογραμμή, όπου φορτηγά και άλλα μηχανήματα αναρρόφησης χρησιμοποιήθηκαν για να να το απομακρύνουν<sup>[47]</sup>.

## ***Amoco Haven***

### Πως συνέβη

Μια ξαφνική βλάβη προκάλεσε την έκρηξη του τάνκερ, χύνοντας στην θάλασσα 137.047 t πετρέλαιο και στην συνέχεια βυθίστηκε ανοιχτά της Ιταλίας.

### Απορρύπανση

Αμέσως μετά το ατύχημα, μεγάλο ποσοστό του πετρελαίου κάηκε λόγω της έκρηξης, ενώ, μετά την εξάλειψη της πυρκαγιάς, χρησιμοποιήθηκαν περίπου 10 km πλωτά φράγματα, ώστε να περιοριστεί η εξάπλωση της πετρελαιοκηλίδας. Στην συνέχεια, με την βοήθεια αναρροφητήρων απομακρύνθηκε όσο πετρέλαιο ήταν δυνατόν<sup>[47]</sup>.

## ***Odyssey***

### Πως συνέβη

Το τάνκερ, πλήρως φορτωμένο με αργό πετρέλαιο, κατά την διάρκεια του ταξιδιού του κόπηκε στα δύο και βυθίστηκε, απορρίπτοντας στην θάλασσα 140.310 t πετρελαίου.

### Απορρύπανση

Επειδή το ατύχημα συνέβη μακριά από την ακτογραμμή, οι ειδικοί θεώρησαν ότι θα αποδομηθεί με φυσικές διεργασίες. Έτσι, καμία μέθοδος απορρύπανσης δεν εφαρμόστηκε<sup>[47]</sup>.

## ***Sea Star***

### Πως συνέβη

Το ατύχημα προκλήθηκε εξαιτίας της σύγκρουσης δύο τάνκερ ανοιχτά του Ομάν. Τα φορτία των δύο δεξαμενόπλοιων τυλίχτηκαν στις φλόγες και ακολούθησαν διαδοχικές εκρήξεις. Τελικά, η πυρκαγιά στο ένα δεξαμενόπλοιο τέθηκε υπό έλεγχο, ενώ το άλλο βυθίστηκε, απορρίπτοντας στην θάλασσα 115.000 t αργού πετρελαίου.

### Απορρύπανση

Δεν εφαρμόστηκε καμία μέθοδος απορρύπανσης, καθότι η πετρελαιοκηλίδα αφέθηκε να διασπαστεί μέσω φυσικών διεργασιών. Παράλληλα, δεν αναφέρθηκε καμία περιβαλλοντική επίπτωση<sup>[48]</sup>.

## ***Torrey Canyon***

### Πως συνέβη

Το τάνκερ, κατά την διάρκεια του ταξιδιού του, προσέκρουσε σε ύφαλο με αποτέλεσμα να χυθούν στην θάλασσα 120.000 t πετρελαίου. Συνέπεια ήταν να δημιουργηθεί μια πετρελαιοκηλίδα έκτασης περίπου 700 km<sup>2</sup>, μολύνοντας περίπου 290 km παράκτιων περιοχών.

### Απορρύπανση

Στην προσπάθεια να διασκορπιστεί η πετρελαιοκηλίδα, χρησιμοποιήθηκαν ισχυρά διασκορπιστικά, τα οποία αποδείχτηκαν επιβλαβέστερα για το περιβάλλον σε σχέση με την πετρελαιοκηλίδα. Τελικά, πραγματοποιήθηκε ρίψη βομβών, ώστε να προκληθεί πυρκαγιά και να εξαλειφθεί η πετρελαιοκηλίδα<sup>[49]</sup>.

## ***Irenes Serenade***

### Πως συνέβη

Το τάνκερ τυλίχτηκε στις φλόγες κατά την διάρκεια ανεφοδιασμού στο λιμάνι της Πύλου και στην συνέχεια βυθίστηκε, απορρίποντας στην θάλασσα σχεδόν ολόκληρο το φορτίο του (100.000 t)

### Απορρύπανση

Αμέσως μετά την βύθιση του δεξαμενόπλοιου, τοποθετήθηκαν πλωτά φράγματα. Ένα ποσοστό του πετρελαίου, καθώς και καυσίμων που διέρρευσαν στην θάλασσα, κατάφερε να απομακρυνθεί με εξαφριστήρια ενώ το υπόλοιπο, που κατέληξε στις ακτές, απομακρύνθηκε χειρωνακτικά από εργάτες. Το πετρέλαιο που παρέμεινε στις δεξαμενές απομακρύνθηκε με την χρήση εκρηκτικών μηχανισμών και στην συνέχεια ανακτήθηκε όσο ήταν δυνατόν με εξαφριστήρια<sup>[50]</sup>.

## ***Urquiola***

### Πως συνέβη

Το τάνκερ προσάραξε στο λιμάνι της La Coruña στην Ισπανία και αναφλέχθηκε με αποτέλεσμα 100.000 t αργού πετρελαίου να καταλήξουν στην θάλασσα.

### Απορρύπανση

Αν και ένα μέρος της πετρελαιοκηλίδας ανακτήθηκε με εξαφριστήρια ή και διασκορπίστηκε με την χρήση διασκορπιστικών, οι κοντινές ακτές μολύνθηκαν και, δυστυχώς, καθαρίστηκαν ελάχιστα<sup>[48]</sup>.

## ***Exxon Valdez***

### Πως συνέβη

Το δεξαμενόπλοιο προσέκρουσε σε ένα ύφαλο στην Αλάσκα, απορρίπτοντας 35.893 t αργού πετρελαίου στην θάλασσα. Το μέγεθος της πετρελαιοκηλίδας καθώς και η απομακρυσμένη περιοχή του ατυχήματος κατέστησαν την απορρύπανση ιδιαίτερα δύσκολη.

### Απορρύπανση

Οι μέθοδοι απορρύπανσης που εφαρμόστηκαν περιλάμβαναν την καύση της πετρελαιοκηλίδας σε πρώτο στάδιο, η οποία όμως λόγω των δυσμενών καιρικών συνθηκών, ήταν αρκετά περιορισμένη. Έπειτα, με την χρήση εξαφριστηρίων και πλωτών φραγμάτων, απομακρύνθηκε περαιτέρω το πετρέλαιο, ενώ, σε τελικό στάδιο,

χρησιμοποιήθηκαν διασκορπιστικά, τα οποία όμως, δεν ήταν αποτελεσματικά λόγω της έλλειψης κυματισμού, και για αυτό η εφαρμογή τους δεν συνεχίστηκε<sup>[51]</sup>.

## ***Deep Water Horizon***

### Πως συνέβη

Το ατύχημα προκλήθηκε εξαιτίας δομικής αστοχίας της γεώτρησης έπειτα από απώλεια του υδροστατικού ελέγχου της πηγής. Αμέσως μετά, χάθηκε ο έλεγχος της ροής από την πηγή μέσω των ειδικών βαλβίδων ασφαλείας (BOP), με αποτέλεσμα την απελευθέρωση και την ανάφλεξη υδρογοναθράκων. Οι βαλβίδες ασφαλείας απέτυχαν να σφραγίσουν την γεώτρηση μετά την αρχική έκρηξη. Συνέπεια ήταν να διαρρεύσουν στην θάλασσα 495.653 t πετρελαίου<sup>[52]</sup>.

### Απορρύπανση

Για την απορρύπανση χρησιμοποιήθηκαν 6.065 t διασκορπιστικών, τα οποία γαλακτωματοποίησαν το πετρέλαιο ώστε να μεταβολιστεί ευκολότερα από βακτήρια. Επιπλέον, πλωτά φράγματα τοποθετήθηκαν για να περιοριστεί η πετρελαιοκηλίδα, η οποία στην συνέχεια υπέστη καύση και περισυλλογή με μηχανικά μέσα. Συνολικά, μόνο 83.563 t πετρελαίου ανακτήθηκαν<sup>[47], [53]</sup>.



## 1.9. Τρόποι απορρύπανσης

Η τεχνολογία απορρύπανσης της θάλασσας από το πετρέλαιο περιλαμβάνει τις ακόλουθες βασικές μεθόδους<sup>[54]</sup>:

- Αποτροπή επέκτασης της πετρελαιοκηλίδας με χρήση πλωτών φραγμάτων
- Άντληση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας
- Τεχνολογία αφρισμού
- Επί τόπου ανάφλεξη
- Χρήση ροφητικών ουσιών
- Βιοδιάσπαση
- Χρήση χημικών διασπορικών (διασκορπιστικών)

Όταν δημιουργηθεί μία πετρελαιοκηλίδα στη θάλασσα, το πετρελαιοειδές τείνει να καλύψει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη υδάτινη επιφάνεια. Το μέγεθος της επιφάνειας 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
- Τεχνική και μέθοδος απορρύπανσης

## **2. Πειραματικό Μέρος**

### **2.1. Εισαγωγή**

Σκοπός της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα καθαρισμού υδάτων που έχουν ρυπανθεί από πετρέλαιο εφαρμόζοντας μαγνητικό διαχωρισμό. Για τον σκοπό αυτό, εξετάστηκε η δυνατότητα καθαρισμού τόσο επιφανειακού νερού (όπως το αυτό των ποταμών, λιμνών, κλπ.) όσο και θαλασσινού. Ως υλικό απορρύπανσης χρησιμοποιήθηκε μαγνητίτης, αφού προηγουμένως είχε υποστεί επεξεργασία με διάλυμα αμίνης. Για την επίτευξη του στόχου, μελετήθηκαν όλες οι παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία, ώστε να προσδιοριστεί το εύρος εφαρμογής της μεθόδου αυτής.

## 2.2. Υλικά και μέθοδοι

### 2.2.1. Μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Ο μαγνητίτης (Εικ. 22)<sup>[55]</sup> είναι ορυκτό του σιδήρου με χημικό τύπο  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Η πυκνότητά του είναι  $5,2 \text{ g/cm}^3$  και το χρώμα του μελανότεφρο. Ο μαγνητίτης είναι σιδηρομαγνητικός, εμφανίζει δηλαδή έντονες μαγνητικές ιδιότητες και αποτελεί το μαγνητικότερο ορυκτό από τα φυσικά εμφανιζόμενα στην Γη. Συναντάται κυρίως ως σιδηρομετάλλευμα καθότι περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο (O)<sup>[56]</sup>, ενώ μπορεί να παρασκευαστεί και χημικά αλλά με πολύ μεγαλύτερο κόστος.



*Εικόνα 22. Μαγνητίτης*

#### 2.2.1.1. Κοιτάσματα ανά τον κόσμο

Μεγάλα κοιτάσματα μαγνητίτη υπάρχουν ανά τον κόσμο σε αρκετά σημεία, όπως στην Χιλή, Ουρουγουάη, Σουηδία, Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία, Η.Π.Α, κ.α., ενώ μικρότερα κοιτάσματα υπάρχουν και σε διάφορες περιοχές της Ευρώπης, της Αφρικής, της Λατινικής Αμερικής, στην Ινδία, την Ινδονησία κ.α. Στην Ελλάδα, το μεγαλύτερο κοιτάσμα μαγνητίτη βρίσκεται στη Σέριφο, στα Χάλαρα. Επίσης, μαγνητίτης συναντάται στην Τήνο, στην Ερμιόνη, στη Σκύρο και στο Πήλιο. Τέλος, ο μαγνητίτης είναι ένα από τα κύρια συστατικά της σμύριδας Νάξου<sup>[56]</sup>.

Ο μαγνητίτης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία είχε προδιαγραφές για να χρησιμοποιηθεί ως βαρύ διάμεσο. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε είχε μέγεθος μικρότερο από 45 μm περίπου.

## 2.2.2. Αμίνες

Τα αντιδραστήρια αυτά προέρχονται κυρίως από την αμμωνία. Με αντικατάσταση του ενός, δύο ή ακόμα και των τριών ατόμων του υδρογόνου Η από υδρογονανθρακικές ρίζες, σχηματίζονται οι αμίνες. Διακρίνονται σε<sup>[57]</sup> :

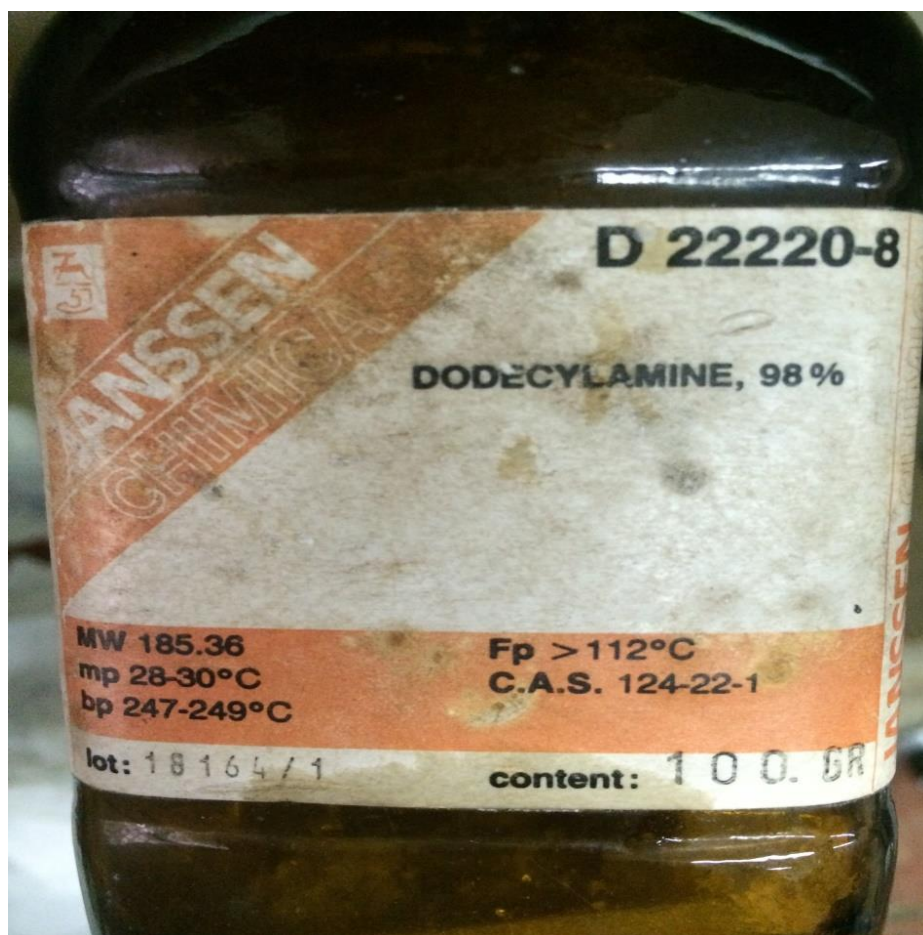
- Πρωτοταγείς, οι οποίες, όταν περιέχουν στην αλυσίδα περισσότερα από 10 άτομα άνθρακα, καθίστανται σχεδόν αδιάλυτες στο νερό.
- Δευτεροταγείς και τριτοταγείς, οι οποίες είναι λιγότερο διαλυτές στο νερό.

### 2.2.2.1. Δωδεκυλαμίνη

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία χρησιμοποιήθηκε δωδεκυλαμίνη (πρωτοταγής αμίνη), καθαρότητας 98%, τα στοιχεία της οποίας δίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές ιδιότητες της δωδεκυλαμίνης<sup>[58]</sup> (Εικ. 23)

ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	$C_{12}H_{27}N$
ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ	247-249° C
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ	28-30° C
ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	0,806 g/mol
ΧΡΩΜΑ	Λευκό
ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	Στερεό



*Εικόνα 23. Δωδεκυλαμίνη που χρησιμοποιήθηκε*

### 2.2.3. Εξάνιο

Το εξάνιο αποτελεί μια οργανική ένωση με μοριακό τύπο  $C_6H_{14}$ . Σε συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή  $T=25\text{ }^{\circ}C$  και πίεση  $p=1\text{ atm}$ , είναι άχρωμο υγρό με έντονη χαρακτηριστική οσμή, με σημείο βρασμού  $69\text{ }^{\circ}C$  και σημείο τήξης  $95\text{ }^{\circ}C$ .

Το εξάνιο είναι εξαιρετικά εύφλεκτο και επιβλαβές για τον άνθρωπο, καθώς επίσης και τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Χρησιμοποιείται όμως ευρύτατα, με ή χωρίς τα ισομερή του, ως ένας σχετικά φθηνός, ασφαλής, σε μεγάλο βαθμό χημικά αδρανής και πτητικός μη πολικός διαλύτης<sup>[59]</sup>.

Σε ένα τυπικό εργαστήριο γίνεται χρήση εξανίου για την εκχύλιση ελαίων και την απομάκρυνση ρύπων από δείγματα νερού και εδάφους που προορίζονται για ανάλυση. Στην παρούσα εργασία, το εξάνιο χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση του πετρελαίου από τον μαγνητίτη. Εφόσον το εξάνιο δεν αποπρωτονιώνεται εύκολα, χρησιμοποιείται στο εργαστήριο ως διαλύτης για αντιδράσεις που περιλαμβάνουν πολύ ισχυρές βάσεις, όπως για παράδειγμα στην παραγωγή οργανικών αντιδραστηρίων του λιθίου.

## 2.2.4. Μαγνητικός διαχωρισμός

Ο μαγνητικός διαχωρισμός των μεταλλευμάτων ή ορυκτών πετυχαίνεται με την έλξη των μαγνητικών τεμαχίων από το μαγνητικό πεδίο ενός μαγνήτη σε συνδυασμό με την ανεπηρέαστη διέλευση των μη μαγνητικών μέσα από το πεδίο του. Επιπλέον, η εισαγωγή τεμαχίων μεταλλεύματος μέσα σε μαγνητικό πεδίο και η διέλευση των μαγνητικών γραμμών από αυτά τα καθιστά μαγνήτες, οι οποίοι προσανατολίζονται ανάλογα με τη θέση των αντίστοιχων πόλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται μια αμοιβαία έλξη του ενός προς το άλλο και το μαγνητικό πεδίο να παρουσιάζεται από πλήρως συσσωματωμένα τεμάχια κατά μήκος των μαγνητικών γραμμών<sup>[57]</sup>.

Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι έντονο, όταν:

- τα τεμάχια είναι πολύ μικρά,
- έχουν μεγάλη μαγνητική διαπερατότητα, και
- το μαγνητικό πεδίο είναι ισχυρό

Ο μαγνητικός διαχωρισμός, επιτυγχάνεται με την χρήση ειδικών μηχανών που ονομάζονται **μαγνητικοί διαχωριστές**. Για την αποδοτική τους λειτουργία, τα στοιχεία που πρέπει να ικανοποιούνται είναι<sup>[57]</sup>:

- Δημιουργία κατάλληλου συγκλίνοντος μαγνητικού πεδίου
- Ευχερής ρύθμιση της έντασης του πεδίου
- Ομαλή τροφοδότηση των τεμαχίων του μεταλλεύματος είτε σε μορφή λεπτού στρώματος είτε σε συνεχή μονοτεμαχιακή γραμμή
- Έλεγχος της ταχύτητας διέλευσης των τεμαχίων μέσα από το μαγνητικό πεδίο
- Αποφυγή ή διόρθωση της παγίδευσης μη μαγνητικών τεμαχίων μεταξύ ή μέσα στα μαγνητικά συσσωματώματα
- Μέριμνα, αν είναι απαραίτητη, για την λήψη ενδιάμεσου προϊόντος
- Περιορισμός στο ελάχιστο των κινούμενων (φθειρόμενων) εξαρτημάτων.

### **2.2.5. Διαδικασία ρύπανσης νερού**

Στην παρούσα εργασία, η ρύπανση του νερού πραγματοποιήθηκε τεχνητά, έπειτα από προσθήκη αργού πετρελαίου με σιφώνιο σε ποτήρι ζέσης που περιείχε νερό.

Σε πρώτο στάδιο, έγιναν δοκιμές σε ιδανικές συνθήκες χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό προκειμένου να διαπιστωθεί η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου. Στην συνέχεια, έγιναν δοκιμές χρησιμοποιώντας νερό βρύσης και στο τέλος θαλασσινό νερό.

Για την προσθήκη του πετρελαίου χρησιμοποιήθηκε βαθμονομημένο σιφώνιο, ώστε να ελέγχεται πλήρως η προστιθέμενη ποσότητα του πετρελαίου.

Κατά αυτό τον τρόπο, δημιουργείται μια πετρελαιοκηλίδα (φιλμ) στην επιφάνεια του νερού.

### **2.2.6. Διαδικασία προετοιμασίας μαγνητίτη**

Στόχος ήταν να καταστεί ο μαγνητίτης υδρόφοβος, ώστε κατά την προσθήκη του στο νερό να μπορεί να επιπλεύσει (Εικ. 24). Η επίτευξη της υδροφοβίας του μαγνητίτη πραγματοποιήθηκε έπειτα από προοδοποίηση με διάλυμα δωδεκυλαμίνης.

Για την παρασκευή του διαλύματος της δωδεκυλαμίνης, ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας 0,025 g δωδεκυλαμίνης. Κατόπιν, σε ένα δοχείο ζέσης 1 L, προστέθηκε απιονισμένο νερό σε  $\text{pH}=6,3$ , μέσα στο οποίο διαλύθηκε η δωδεκυλαμίνη με ταυτόχρονη ανάδευση και θέρμανση σε θερμοκρασιακή πλάκα για  $t=10$  min, μέχρι τελικού όγκου διαλύματος 1000 ml (Εικ. 25) με  $\text{pH}=6,3$ . Στη συνέχεια, για κάθε δοκιμή, συγκεκριμένη ποσότητα μαγνητίτη προοδοποιείτο με συγκεκριμένο όγκο διαλύματος δωδεκυλαμίνης σύμφωνα με τις απαιτήσεις των δοκιμών, έτσι ώστε σε όλες τις δοκιμές η ποσότητα της δωδεκυλαμίνης να είναι 1,5 g ανά kg μαγνητίτη. Ακολούθησε ανάκτηση του μαγνητίτη με μαγνήτη χειρός και ξήρανσή του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.





*Εικόνα 24. Προοδοποιημένος μαγνητίτης στην επιφάνεια απιονισμένου νερού*



*Εικόνα 25. Παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης*

### **2.2.7. Προσθήκη μαγνητίτη και απορρύπανση της επιφάνειας του νερού**

Αμέσως μετά την προοδοποίηση του μαγνητίτη, ξεκινούσε η διαδικασία απορρύπανσης του νερού.

Σταδιακά και με τρόπο ώστε να απλώνεται στην επιφάνεια του πετρελαίου, έγινε η προσθήκη του μαγνητίτη. Το αποτέλεσμα ήταν να προσροφηθεί πετρέλαιο από τον μαγνητίτη και να ενσωματωθεί στην επιφάνεια της πετρελαιοκηλίδας, δημιουργώντας έτσι έναν μαγνητικό πολφό στην επιφάνεια του νερού ή, ακριβέστερα, ένα μαγνητικό επιφανειακό μίγμα πετρελαίου-μαγνητίτη.

Κατόπιν, για την απομάκρυνση του μαγνητικού πολφού πετρελαίου-μαγνητίτη, χρησιμοποιήθηκε μαγνήτης χειρός που τοποθετήθηκε στο πλαϊνό μέρος του δοχείου ζέσεως, στην επαφή της υγρής φάσης με τον αέρα. Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργήθηκε από τον μαγνήτη είχε ως αποτέλεσμα την έλξη του μαγνητικού πολφού και την επακόλουθη απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού.

### **2.2.8. Διαδικασία διαχωρισμού πετρελαίου-μαγνητίτη**

Το επόμενο βήμα περιελάμβανε τον διαχωρισμό του πετρελαίου από τον μαγνητίτη προκειμένου να προσδιοριστεί κάθε φορά το ποσοστό του πετρελαίου που απομακρύνθηκε από την επιφάνεια του νερού. Ο διαχωρισμός του πετρελαίου από τον μαγνητίτη πραγματοποιήθηκε έπειτα από έκπλυση του μαγνητίτη με εξάνιο, όπως περιγράφεται κατωτέρω με λεπτομέρειες.

Μετά τον διαχωρισμό του από το νερό, ο πολφός μαγνητίτη-πετρελαίου, τοποθετήθηκε σε δοχείο ζέσεως, όπου προηγουμένως είχε προστεθεί εξάνιο, και πραγματοποιήθηκε ανάδευση με γυάλινο αναδευτήρα για συγκεκριμένο χρόνο (10 min) προκειμένου να εκπλυθεί το πετρέλαιο από την επιφάνεια του μαγνητίτη. Μετά την έκπλυση, ο μαγνητίτης διαχωριζόταν από το διάλυμα εξανίου-πετρελαίου με την βοήθεια μαγνήτη χειρός με συγκράτηση στο τοίχωμα του δοχείου ζέσεως ενώ, το διάλυμα αποχυνόταν σε καθαρό δοχείο ζέσης. Η διαδικασία της έκπλυσης του μαγνητίτη επαναλήφθηκε τρεις (3) φορές συνολικά, με προσθήκη νέας ποσότητας εξανίου κάθε φορά, μέχρι το πετρέλαιο να απομακρυνθεί πλήρως από την επιφάνεια του μαγνητίτη.

Μετά το πέρας των 3 εκπλύσεων, τα τρία επί μέρους διαλύματα εξανίου-πετρελαίου ενώθηκαν σε ένα. Προκειμένου να ανακτηθεί το πετρέλαιο, το διάλυμα αυτό τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα και θερμάνθηκε σε θερμοκρασία  $T < 69^{\circ} \text{C}$ ,

επειδή σε αυτή την θερμοκρασία το εξάνιο εξατμίζεται, χωρίς όμως να εξατμίζεται και το πετρέλαιο.

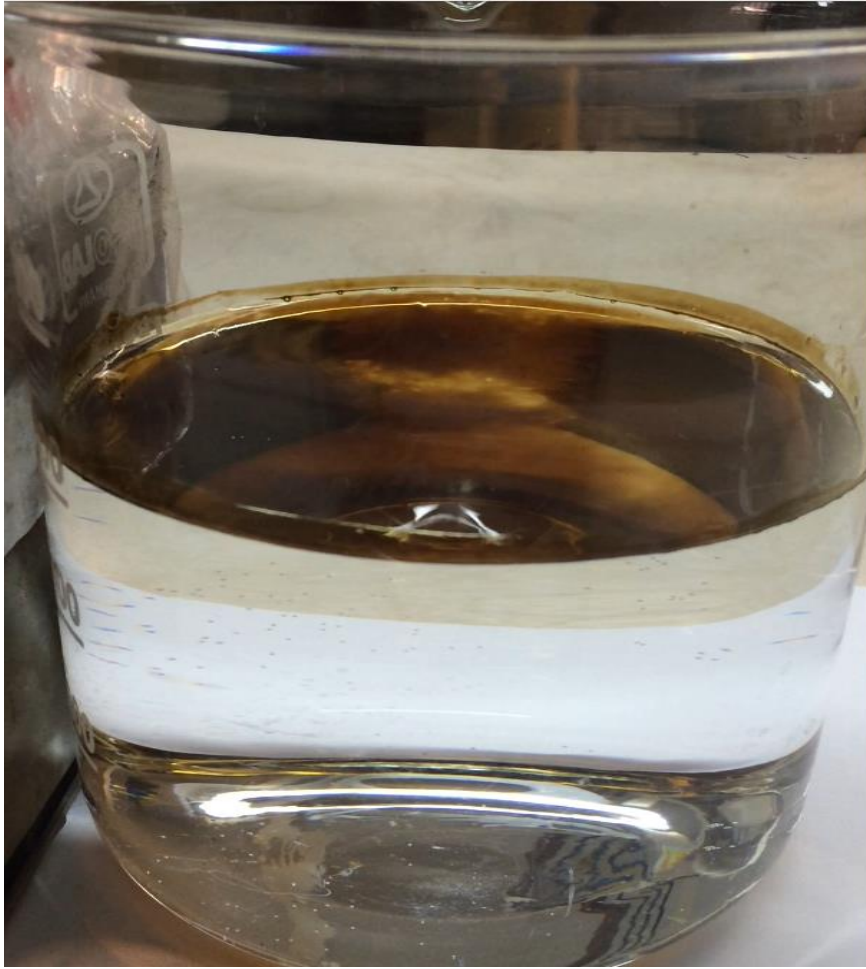
Τελικά, μετά την ολοκλήρωση της ήπιας εξάτμισης του εξανίου, στο δοχείο ζέσεως παρέμεινε μόνο το πετρέλαιο που είχε απομακρυνθεί από την επιφάνεια του νερού, του οποίου η ποσότητα προσδιορίστηκε έπειτα από ζύγιση σε ζυγό ακριβείας.

## **2.3. Δοκιμές**

### **2.3.1. Χρήση απιονισμένου νερού για παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης και για ρύπανση με πετρέλαιο**

Στην αρχή έγινε μια σειρά προκαταρκτικών δοκιμών, χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό για να διερευνηθεί η συμπεριφορά του συστήματος πετρέλαιο-μαγνητίτης σε ιδανικές συνθήκες. Στη συνέχεια, αντί για απιονισμένο νερό, χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης και θαλασσινό. Η μεθοδολογία, που ακολουθήθηκε και ήταν ίδια για όλες τις δοκιμές, περιγράφεται με λεπτομέρειες ευθύς αμέσως.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε ρύπανση του απιονισμένου νερού με αργό πετρέλαιο, με την χρήση σιφωνίου για ακριβή έλεγχο του προστιθέμενου όγκου πετρελαίου. Πιο συγκεκριμένα, για να δημιουργηθεί η πετρελαιοκηλίδα στην επιφάνεια του νερού, σε ένα ποτήρι ζέσης όγκου 600 ml, προστέθηκαν 300 ml απιονισμένου νερού και στην συνέχεια 1 ml (0.81 g) αργού πετρελαίου (Εικ. 26).



*Εικόνα 26. Πετρελαιοκηλίδα στην επιφάνεια απιονισμένου νερού*

### **2.3.2. Προετοιμασία μαγνητίτη**

Παράλληλα, έγινε η προετοιμασία του μαγνητίτη ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία απορρύπανσης του νερού. Σε πρώτη φάση, χρησιμοποιήθηκαν 300 ml διαλύματος δωδεκυλαμίνης (0,025g δωδεκυλαμίνης/L), μέσα στα οποία προστέθηκαν 5 g μαγνητίτη που είχαν ζυγιστεί σε ζυγό ακριβείας. Η προοδοποίηση του μαγνητίτη πραγματοποιήθηκε σε ποτήρι ζέσης 600 ml με ανάδευση του μίγματος για  $t=15$  min (Εικ. 27).



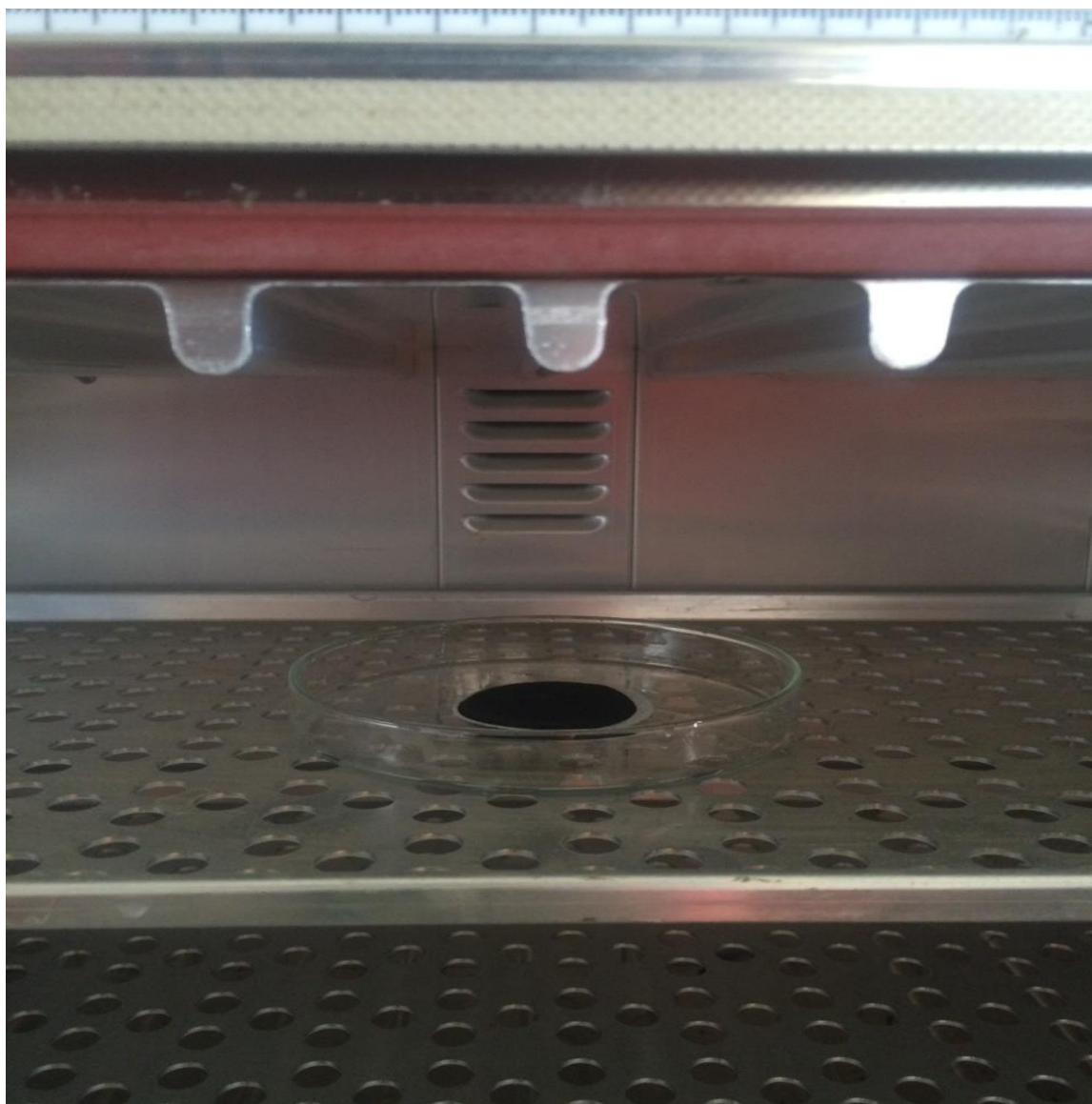


*Εικόνα 27. Προοδοποίηση μαγνητίτη σε διάλυμα δωδεκυλαμίνης*

Στην συνέχεια, ο πολφός που δημιουργήθηκε διηθήθηκε σε διηθητήρα κενού (Εικ. 28) και αμέσως μετά, το προϊόν της διήθησης τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας  $T=50^{\circ}\text{C}$  για περίπου  $t=20\text{ min}$  (Εικ. 29), ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία που παρέμεινε μετά το πέρας της διήθησης. Μετά την ξήρανση, ο μαγνητίτης ήταν έτοιμος για χρήση.



*Εικόνα 28. Διήθηση προοδοποιημένου μαγνητίτη σε διηθητήρα κενού.*



*Εικόνα 29. Ξήρανση μαγνητίτη σε φούρνο.*

### 2.3.3. Προσθήκη προοδοποιημένου μαγνητίτη

Αμέσως μετά την προοδοποίησή του, ακολούθησε σταδιακή προσθήκη του μαγνητίτη στην επιφάνεια του νερού ώστε να καλυφθεί όλη η πετρελαιοκηλίδα με μονοτεμαχιακό στρώμα στερεού (Εικ. 30). Κατ' αυτόν τον τρόπο, δημιουργήθηκε ένα μαγνητικό επιφανειακό μίγμα πετρελαίου-μαγνητίτη (μαγνητικός πολφός) στην επιφάνεια του νερού.

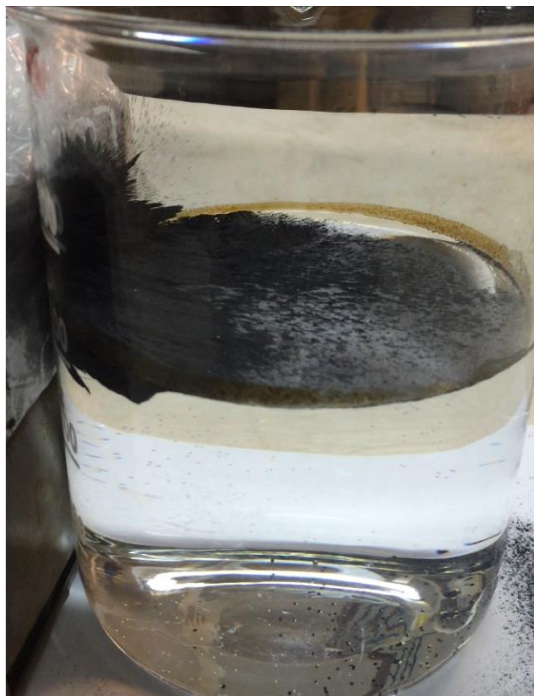
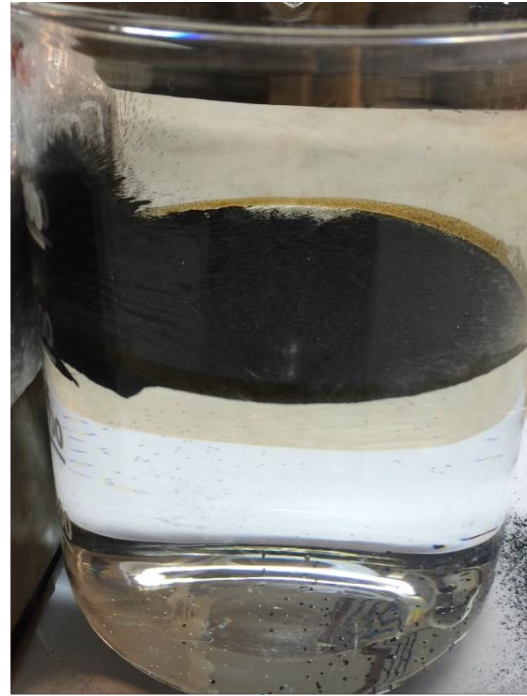
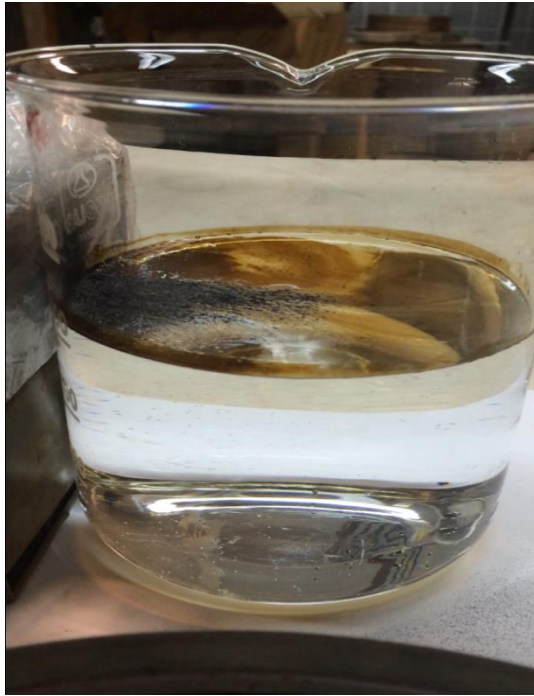


*Εικόνα 30. Έναρξη προσθήκης προοδοποιημένου μαγνητίτη στην επιφάνεια απιονισμένου νερού*



### **2.3.4. Απομάκρυνση μαγνητίτη-πετρελαίου**

Το επόμενο στάδιο ήταν να απομακρυνθεί ο μαγνητικός πολφός μαγνητίτη-πετρελαίου από το νερό. Για την απομάκρυνσή του, τοποθετήθηκε ένας μαγνήτης χειρός στο εξωτερικό μέρος των τοιχωμάτων του ποτηριού ζέσης στο ύψος της πετρελαιοκηλίδας. Ο πολφός μαγνητίτη-πετρελαίου αλλά και ορισμένα συσσωματώματα που βυθίστηκαν, υπέστησαν έλξη στο εσωτερικό μέρος των τοιχωμάτων του δοχείου (Εικ. 31) και από εκεί απομακρύνθηκαν με την χρήση αλουμινένιας σπάτουλας.



*Εικόνα 31. Στιγμιότυπα κατά την διαδικασία απομάκρυνσης πετρελαίου από την επιφάνεια νερού*

### 2.3.5. Έκπλυση μαγνητίτη

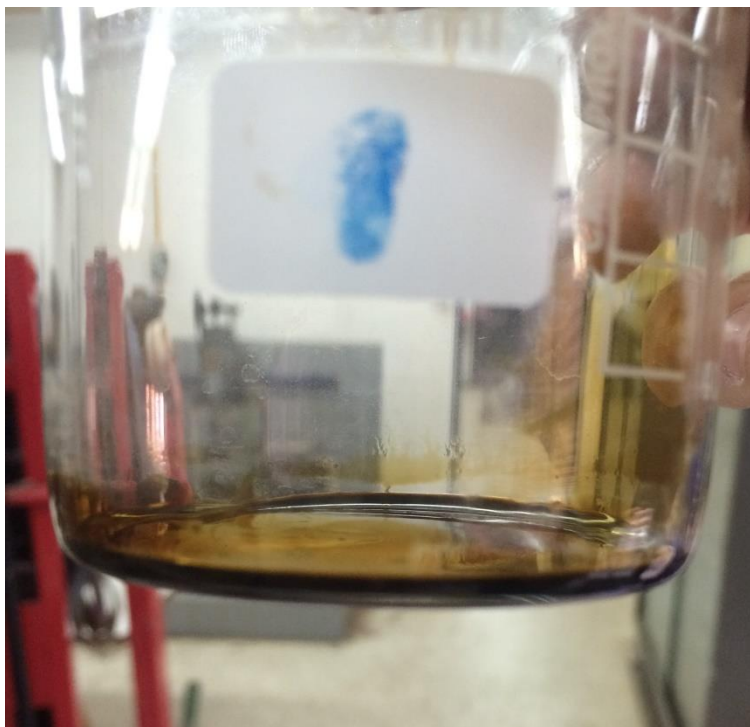
Μετά την απομάκρυνση του μίγματος μαγνητίτη – πετρελαίου από το νερό, ακολούθησε ο διαχωρισμός των δύο συστατικών. Το μίγμα, τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσης των 300 ml, μέσα στο οποίο είχαν πρωτύτερα προστεθεί 20 ml εξανίου, και υπέστη ανάδευση για  $t=20$  min. Μετά την ολοκλήρωση της έκπλυσης του μαγνητίτη, το διάλυμα εξανίου-πετρελαίου αποχύθηκε από το αρχικό ποτήρι σε ένα καθαρό, χωρητικότητας 200 ml, ενώ ο μαγνητίτης παρέμεινε συγκρατημένος στα τοιχώματα του αρχικού δοχείου με την βοήθεια μαγνήτη χειρός. Στη συνέχεια, ο μαγνητίτης υπέστη άλλες 2 εκπλύσεις με καθαρό εξάνιο, μέχρι να απομακρυνθεί το πετρέλαιο πλήρως (οπτική εκτίμηση), καθόσον το διάλυμα μετά την τρίτη έκπλυση ήταν άχρωμο και διαυγές.

Οι παραπάνω 3 εκπλύσεις είχαν ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα διάλυμα πετρελαίου-εξανίου με συνολικό όγκο 60 ml. Το διάλυμα αυτό τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα σε  $T < 69^{\circ}$  C, ώστε να εξατμιστεί το εξάνιο πλήρως και να παραμείνει μόνο το πετρέλαιο (Εικ. 32).



Εικόνα 32. Εξάτμιση εξανίου λίγο πριν ολοκλήρωση

Με την ολοκλήρωση της εξάτμισης του εξανίου, παρέμεινε στον πυθμένα του δοχείου το πετρέλαιο που απομακρύνθηκε από την επιφάνεια του νερού (Εικ. 33). Τελικά, από την ποσότητα του πετρελαίου (1 ml ή 0,81 g) που προστέθηκε στην επιφάνεια του νερού, ανακτήθηκε το 74% (0,5994 g).



*Εικόνα 33. Πετρέλαιο που ανακτήθηκε*

Παρά το γεγονός ότι το νερό είχε απορρυπανθεί σε σημαντικό βαθμό, εντούτοις μακροσκοπικά ήταν ελαφρώς ορατή μια ποσότητα που είχε παραμείνει στην επιφάνειά του.

Επίσης, παρατηρήθηκαν ορισμένα συσσωματώματα πετρελαίου-μαγνητίτη που δημιουργήθηκαν και παρέμειναν στον πυθμένα του αρχικού ποτηριού ζέσης, καθώς επίσης μια ποσότητα πετρελαίου που προσκόλλησε στα γυάλινα τοιχώματα του ποτηριού ζέσης.

Από αυτές τις παρατηρήσεις, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το ποσοστό του πετρελαίου που απομακρύνεται μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω, αν:

- α) αποφευχθούν οι παράγοντες εκείνοι που δημιουργούν πλασματική εικόνα σχετικά με την απομάκρυνση πετρελαίου (π.χ. προσκόλληση στα τοιχώματα, συσσωματώματα), και
- β) γίνει διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραγόντων που επηρεάζουν το αποτέλεσμα.

Από αυτές, μελετήθηκαν η ποσότητα του μαγνητίτη που χρησιμοποιήθηκε, σε συνδυασμό με την ποσότητα του πετρελαίου, το pH και το είδος του νερού.

### 2.3.6. Μεταβολή της ποσότητας μαγνητίτη

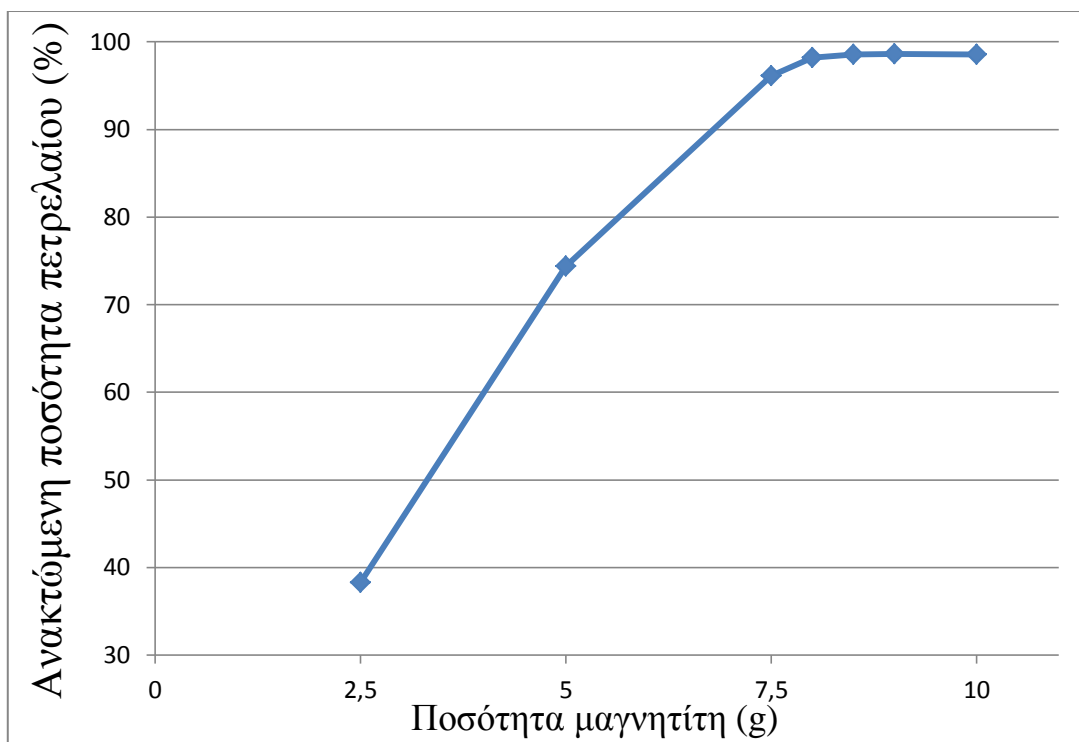
Από τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, κατ' αρχή μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του μαγνητίτη. Στις δοκιμές αυτές, οι υπόλοιποι παράγοντες διατηρήθηκαν σταθεροί στις εξής τιμές: pH=6,7, ποσότητα πετρελαίου 1 ml (0,81 g).

Διεξήχθησαν πειράματα με μεταβολή της ποσότητας του μαγνητίτη και της απαιτούμενης ποσότητας διαλύματος δωδεκυλαμίνης, έτσι ώστε η ποσότητα της δωδεκυλαμίνης να είναι σταθερή και ίση με 1,5 g ανά kg μαγνητίτη. Στη σειρά δοκιμών με μεταβλητή την ποσότητα του μαγνητίτη, η ποσότητα του εξανίου που χρησιμοποιήθηκε για την έκπλυση του πετρελαίου ήταν επίσης μεταβλητή και κυμάνθηκε μεταξύ 30 και 120 ml (ανάλογα με την ποσότητα του μαγνητίτη), μέχρι να επιτευχθεί η πλήρης απομάκρυνση του πετρελαίου. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 3 και στο Διάγραμμα 1.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3. Επίδραση της ποσότητας μαγνητίτη στην απομάκρυνση πετρελαίου (ποσότητα πετρελαίου 1 ml, pH=6,7)**

ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ (g)	ΑΝΑΚΤΩΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (g)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ (%)
2,5	0,309	38,1
5	0,602	74,3
7,5	0,778	96,0
8	0,795	98,1
8,5	0,7980	98,5
9	0,7985	98,6
10	0,7988	98,6





*Διάγραμμα 1. Επίδραση της ποσότητας μαγνητίτη στο ποσοστό πετρελαίου που απομακρύνεται.*

Από το Διάγραμμα 1 προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ποσότητα του πετρελαίου που απομακρύνεται αυξάνει με την αύξηση της ποσότητας του μαγνητίτη που προστίθεται. Πιο συγκεκριμένα, για ποσότητα μαγνητίτη 2,5 g μαγνητίτη ανά ml πετρελαίου, η απομάκρυνση πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού είναι περίπου 38%, ενώ για 8,0 g μαγνητίτη/ml πετρελαίου αυξάνει σε 98% περίπου. Για μεγαλύτερες ποσότητες μαγνητίτη, η απομάκρυνση πετρελαίου παραμένει πρακτικά αμετάβλητη.

### 2.3.7. Μεταβολή του pH του απιονισμένου νερού

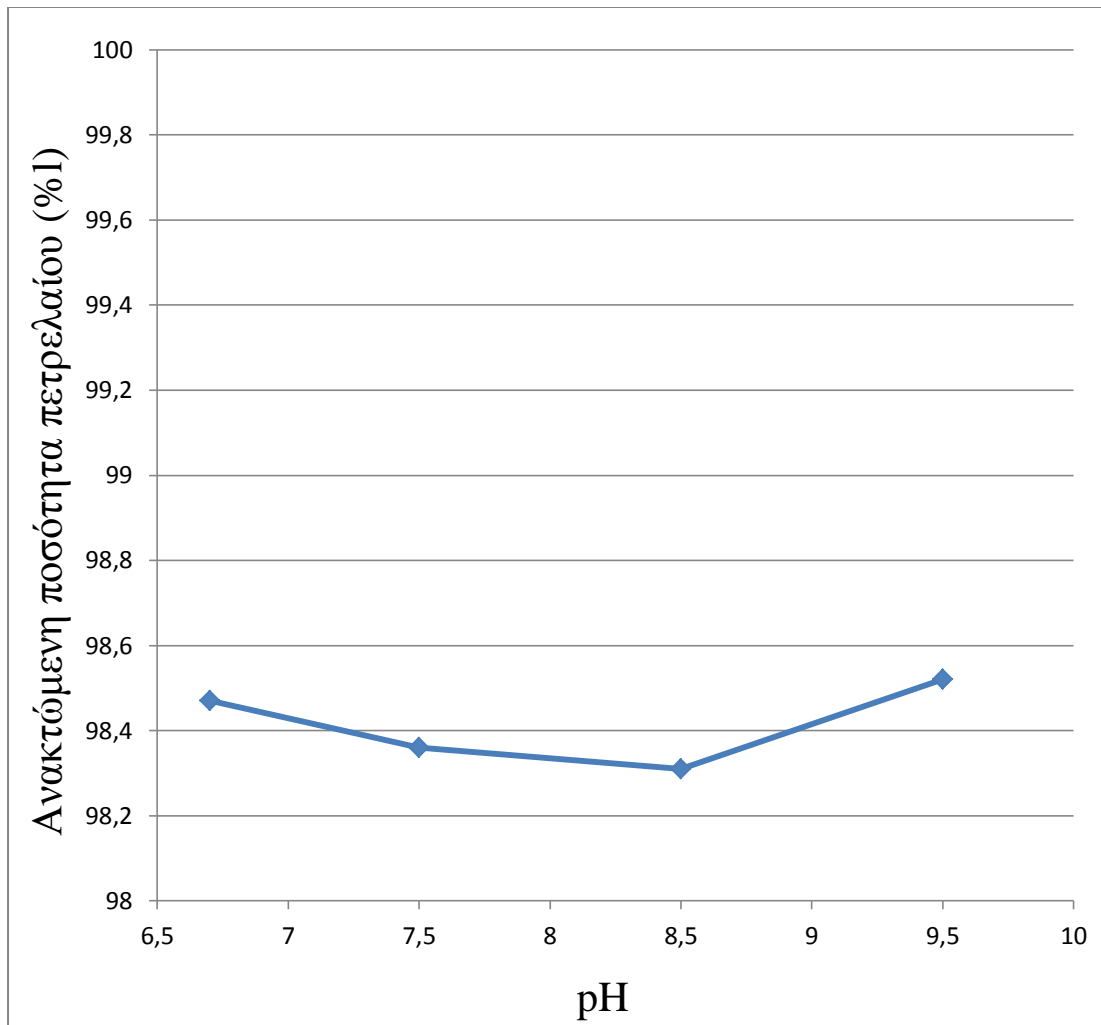
Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση του pH του υποκείμενου νερού, που έχει ρυπανθεί από πετρέλαιο, στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Στη συγκεκριμένη σειρά δοκιμών, το pH μεταβλήθηκε από 6,7 έως 9,5, ενώ αμέσως μετά τη ρύθμιση προστέθηκε το πετρέλαιο. Η ρύθμιση του pH σε βασικότερο περιβάλλον έγινε με την προσθήκη καυστικού νατρίου NaOH με σιφώνιο σταδιακά μέχρι τις τιμές 7,5, 8,5 και 9,5. Οι δοκιμές αυτές έγιναν με σταθερή ποσότητα πετρελαίου και μαγνητική ίσων με 1 ml (0,81 g) και 8,5 g αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε απορρύπανση του νερού με την μέθοδο που έχει περιγραφεί πιο πριν και μελετήθηκαν τα αποτελέσματα, τα οποία δίνονται στον Πίνακα 4 και στο Διάγραμμα 2.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4. Αποτελέσματα απομάκρυνσης πετρελαίου σε συνάρτηση με το pH.**

ΤΙΜΗ pH	ΑΝΑΚΤΩΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (g)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ (%)
6,7	0,7976	98,47
7,5	0,7967	98,36
8,5	0,7963	98,31
9,5	0,7980	98,52



*Διάγραμμα 2. Επίδραση μεταβολής pH απιονισμένου νερού*

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4 και του Διαγράμματος 2, προκύπτει ότι η απομάκρυνση του πετρελαίου δεν επηρεάζεται από το pH του υποκείμενου νερού. Όπως διαπιστώθηκε, το ποσοστό απομάκρυνσης του πετρελαίου παρέμεινε υψηλό και σε επίπεδο μεγαλύτερο του 98% σε όλες τις περιπτώσεις.



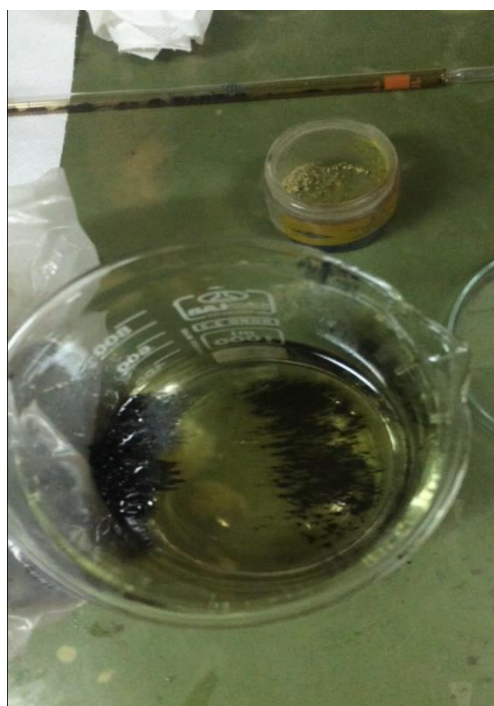
### 2.3.8. Χρήση θαλασσινού νερού για παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης και ρύπανση με πετρέλαιο σε απιονισμένο

Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα δωδεκυλαμίνης με αντικατάσταση του απιονισμένου νερού με θαλασσινό, το οποίο είχε  $\text{pH}=8,3$ . Στην συνέχεια, προοδοποιήθηκε ο μαγνητίτης με το διάλυμα της δωδεκυλαμίνης και προετοιμάστηκε όπως προηγουμένως. Η ρύπανση πραγματοποιήθηκε σε ποτήρι ζέσης των 600 ml, στο οποίο είχε γίνει προσθήκη 300 ml απιονισμένου νερού και 1 ml πετρελαίου με την χρήση σιφονιού. Στη συνέχεια, έγινε σταδιακά η προσθήκη του μαγνητίτη (Εικ. 34) ώστε να προσροφηθεί το πετρέλαιο και, μετά το τέλος της διαδικασίας απορρύπανσης, ακολούθησε η διαδικασία έκπλυσης του μαγνητίτη με εξάνιο για να ανακτηθεί το πετρέλαιο, όπως και προηγουμένως.

A) Πριν την προσθήκη μαγνητίτη



B) Μετά την προσθήκη μαγνητίτη



Εικόνα 34. Απορρύπανση με μαγνητίτη (προοδοποιημένου με θαλασσινό νερό).

Τελικά, από τα 0,81 g (1 ml) πετρελαίου που προστέθηκαν αρχικά, ανακτήθηκε μόλις το 77,8% (0,630 g). Δηλαδή οι απώλειες ανήλθαν σε 22,2 % που αντιστοιχούν σε 0,18 g αργού πετρελαίου.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η χρήση θαλασσινού νερού σε πρώτο στάδιο δεν ήταν τόσο αποτελεσματική, καθόσον η ανακτώμενη ποσότητα πετρελαίου ήταν πολύ

μικρή συγκριτικά με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό για την προοδοποίηση του μαγνητίτη. Επιπλέον, ο μαγνητίτης δεν επέπλευσε στην επιφάνεια του πετρελαίου με την ίδια ευχέρεια όπως και προηγουμένως, με αποτέλεσμα ένα σημαντικό ποσοστό του να βυθιστεί παρασύροντας και πετρέλαιο.

### **2.3.9. Μεταβολή pH θαλασσινού νερού**

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του pH στην αποτελεσματικότητα, όταν κατά την προοδοποίηση του μαγνητίτη χρησιμοποιηθεί διάλυμα δωδεκυλαμίνης σε θαλασσινό νερό, το pH μεταβλήθηκε από 6,5 έως 9,5.

Η ρύθμιση του pH στην όξινη περιοχή πραγματοποιήθηκε με σταδιακή προσθήκη διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl) και υπό συνεχή παρακολούθηση με ηλεκτρονικό pHμετρο. Αντίστοιχα για τη βασική περιοχή, η ρύθμιση πραγματοποιήθηκε με σταδιακή προσθήκη διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH).

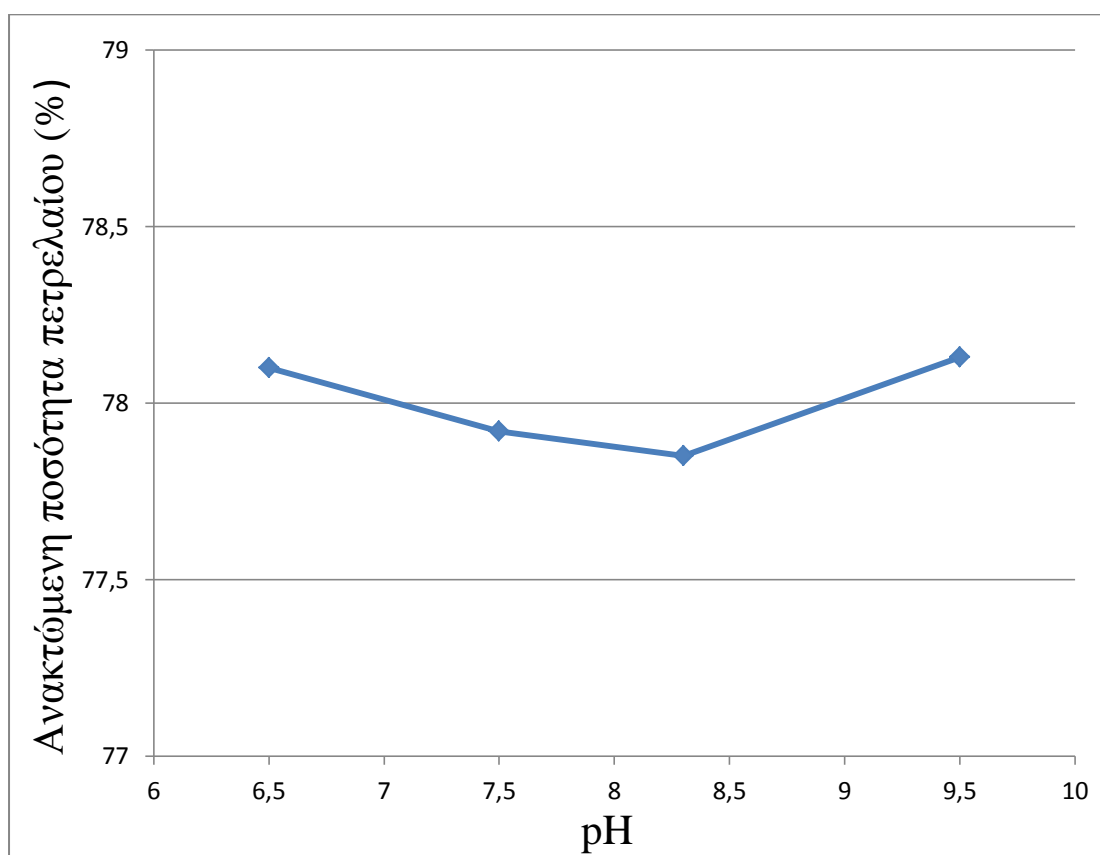
Η ποσότητα του πετρελαίου που προστέθηκε στην κάθε δοκιμή ήταν 1 ml (0,81 g) ενώ η ποσότητα του μαγνητίτη 8,5 g. Κατά τα λοιπά, η διαδικασία ήταν ίδια με την προηγούμενη. Δηλαδή:

- α) προετοιμασία του μαγνητίτη (προοδοποίηση με διάλυμα δωδεκυλαμίνης με θαλασσινό νερό, απομάκρυνσή του, ήπια ξήρανση),
- β) σταδιακή προσθήκη του μαγνητίτη σε ποτήρι ζέσεως 600 ml που περιείχε απιονισμένο νερό που είχε ρυπανθεί με 1 ml (0,81 g) πετρέλαιο,
- γ) απομάκρυνση του μαγνητίτη από την υγρή φάση,
- δ) έκπλυση του πετρελαίου από την επιφάνεια του μαγνητίτη με 102 ml εξάνιο, και
- ε) ήπια εξάτμιση του εξανίου και ζύγιση του πετρελαίου.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών δίνονται στον Πίνακα 5 και στο Διάγραμμα 3.

**Πίνακας 5. Επίδραση του pH του διαλύματος δωδεκυλαμίνης που παρασκευάστηκε με θαλασσινό νερό**

ΤΙΜΗ pH	ΑΝΑΚΤΩΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (g)	ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ (%)
6,5	0,634	78,3
7,5	0,631	77,9
8,3	0,630	77,8
9,5	0,632	78,1



*Διάγραμμα 3. Επίδραση της μεταβολής pH θαλασσινού νερού στην απορρύπανση της υδάτινης επιφάνειας (απεσταγμένο νερό)*

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η μεταβολή του pH του διαλύματος δωδεκυλαμίνης με θαλασσινό νερό δεν επιφέρει σημαντική μεταβολή στο ποσοστό

του πετρελαίου που απομακρύνεται. Όπως προκύπτει, το ποσοστό της απομάκρυνσης του πετρελαίου από την επιφάνεια του ρυπανθέντος απιονισμένου νερού παραμένει σταθερό στο επίπεδο του 78% περίπου για όλη την περιοχή που εξετάστηκε (pH=6,5-9,5).

Επίσης, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της περίπτωσης αυτής σε pH=6,5 με την αντίστοιχη που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό για την παρασκευή του διαλύματος της δωδεκυλαμίνης (pH=6,7), προκύπτει ότι η απομάκρυνση πετρελαίου στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό (ποσοστό απομάκρυνσης πετρελαίου περίπου 98,5%) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε θαλασσινό.

Αυτό σημαίνει ότι το είδος του νερού που χρησιμοποιείται για την προοδοποίηση του μαγνητίτη παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διαδικασίας εξ' αιτίας της διαφορετικής περιεκτικότητας σε ιόντα, η οποία επηρεάζει την προσρόφηση της δωδεκυλαμίνης στον μαγνητίτη.

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το θαλασσινό νερό, ακόμα και με μεταβολή του pH, δεν ενδείκνυται για την παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης καθότι δεν ευνοεί την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

### **2.3.10. Παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης με απιονισμένο νερό και ρύπανση σε θαλασσινό νερό και νερό βρύσης**

Σε επόμενο στάδιο, εξετάστηκε η εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιώντας ως υποκείμενο νερό θαλασσινό και νερό βρύσης.

Η ποσότητα του πετρελαίου ήταν 1 ml (0,81 g), του μαγνητίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 8,5 g ενώ η προοδοποίησή του έγινε σε διάλυμα δωδεκυλαμίνης με απιονισμένο νερό, χωρίς να μεταβληθεί το pH (pH=6,7) ή κάποια άλλη παράμετρος. Η διαδικασία που εφαρμόστηκε ήταν ίδια με αυτήν των προηγούμενων δοκιμών.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών δίνονται στον Πίνακα 6.

**Πίνακας 6. Απομάκρυνση πετρελαίου από θαλασσινό και γλυκό νερό με χρήση απιονισμένου νερού**

<b>ΕΙΔΟΣ ΝΕΡΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ</b>	<b>ΑΝΑΚΤΩΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (g)</b>	<b>ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ (%)</b>
<b>ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ</b>	0,7995	98,71
<b>ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ</b>	0,7990	98,65

Από τον Πίνακα 6 φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις η απομάκρυνση του πετρελαίου είναι υψηλή (περίπου 99%), γεγονός που σημαίνει ότι το είδος του υποκείμενου νερού δεν παίζει ρόλο στην απομάκρυνσή επιφανειακού πετρελαίου.

### **2.3.11. Παρασκευή διαλύματος δωδεκυλαμίνης με νερό βρύσης και ρύπανση σε απιονισμένο και θαλασσινό νερό**

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης για την παρασκευή του διαλύματος δωδεκυλαμίνης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια σε όλες τις δοκιμές. Τα αποτελέσματα των δοκιμών δίνονται στον Πίνακα 7.

**Πίνακας 7. Απομάκρυνση πετρελαίου από απιονισμένο και θαλασσινό νερό με χρήση νερού βρύσης**

<b>ΕΙΔΟΣ ΝΕΡΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ</b>	<b>ΑΝΑΚΤΩΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (g)</b>	<b>ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ (%)</b>
<b>ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ</b>	0,7957	98,24
<b>ΑΠΙΟΝΙΣΜΕ ΝΟ ΝΕΡΟ</b>	0,7985	98,59

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών, προκύπτει ότι η απομάκρυνση του πετρελαίου στην περίπτωση του διαλύματος δωδεκυλαμίνης με νερό βρύσης παραμένει σε υψηλό επίπεδο, τόσο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως υποκείμενο νερό απιονισμένο όσο και θαλασσινό. Πιο συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του πετρελαίου κυμαίνεται μεταξύ 98,2 και 98,6%. Τα αποτελέσματα αυτά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους και εξ' ίσου ικανοποιητικά με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό για την παρασκευή του διαλύματος της δωδεκυλαμίνης.

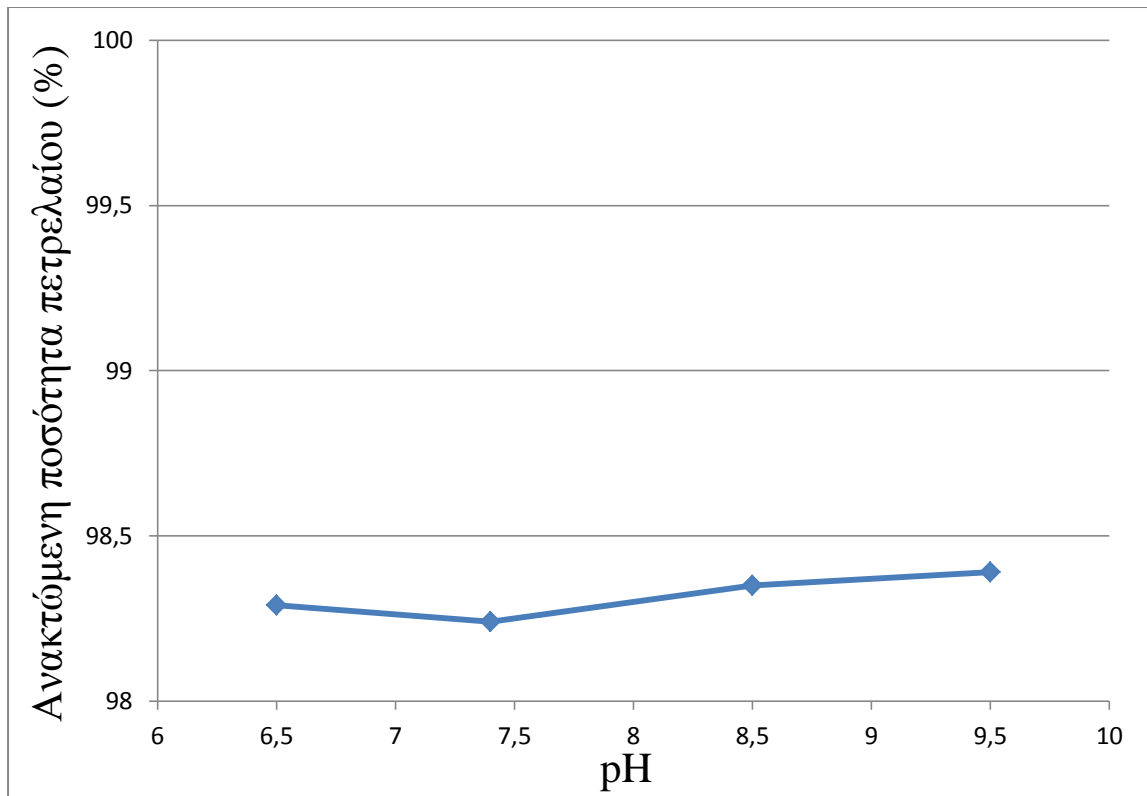
### 2.3.12. Μεταβολή pH νερού βρύσης

Επιπλέον, μελετήθηκε η μεταβολή του pH του διαλύματος δωδεκυλαμίνης που υφίσταται προοδοποίηση ο μαγνητίτης προκειμένου να διερευνηθεί η επίδρασή του στην απορρύπανση.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 και στο Διάγραμμα 4.

**Πίνακας 8. Επίδραση μεταβολής pH νερού βρύσης για προοδοποίηση μαγνητίτη.**

<b>ΤΙΜΗ pH</b>	<b>ΑΝΑΚΤΩΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (g)</b>	<b>ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ (%)</b>
6,5	0,7961	98,29
7,4	0,7957	98,24
8,5	0,7966	98,35
9,5	0,7969	98,39



*Διάγραμμα 4. Επίδραση μεταβολής pH νερού βρύσης στην προοδοποίηση μαγνητίτη.*

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι το ποσοστό του πετρελαίου που απομακρύνεται είναι:

- α) υψηλό (μεταξύ 98,24 και 98,39%),
- β) πρακτικά σταθερό, παρά την ανεπαίσθητη συστηματική αύξηση που παρατηρείται για τιμές pH μεγαλύτερες από 7,5 και
- γ) της ίδιας τάξης μεγέθους με την περίπτωση που χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό για την παρασκευή του διαλύματος της δωδεκυλαμίνης.

### 3. Γενικά Συμπεράσματα - Παρατηρήσεις

Το αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας ήταν να διερευνηθεί η δυνατότητα καθαρισμού υδάτων, που είχαν ρυπανθεί επιφανειακά από πετρέλαιο, εφαρμόζοντας μαγνητικό διαχωρισμό. Ως βοηθητικό μέσο για την απομάκρυνση του πετρελαίου χρησιμοποιήθηκε μαγνητίτης, που είχε προοδοποιηθεί με διάλυμα δωδεκυλαμίνης. Σε πρώτη φάση έγιναν διερευνητικές δοκιμές, χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό, το οποίο ρυπάνθηκε επιφανειακά με πετρέλαιο. Στη συνέχεια, οι δοκιμές επαναλήφθηκαν χρησιμοποιώντας νερό βρύσης και θαλασσινό σε διάφορους συνδυασμούς. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές συνοψίζονται στα εξής:

- Γενικά, η μέθοδος που εφαρμόστηκε φαίνεται να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα αναφορικά με την απομάκρυνση πετρελαίου από την επιφάνεια υδάτων, ιδιαίτερα στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό και νερό βρύσης για την προοδοποίηση του μαγνητίτη.  
Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση του πετρελαίου είναι σχεδόν πλήρης (98-99%) στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό αλλά και νερό βρύσης. Αντίθετα, στην περίπτωση του θαλασσινού νερού τα αποτελέσματα είναι κατώτερα των προηγούμενων περιπτώσεων, δεδομένου ότι η απομάκρυνση είναι περίπου 78%.
- Η ποσότητα του προστιθέμενου μαγνητίτη φαίνεται να παίζει εξ ίσου σημαντικό ρόλο. Πιο συγκεκριμένα, οι δοκιμές με απεσταγμένο νερό έδειξαν ότι, για ποσότητα μαγνητίτη 2,5 g ανά ml πετρελαίου, απομακρύνεται το 38% της αρχικής ποσότητας του πετρελαίου ενώ για 8 g / ml πετρελαίου η απομάκρυνση αυξάνει σε 98,5% περίπου. Πέραν αυτής της ποσότητας μαγνητίτη, δεν παρατηρείται περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του πετρελαίου που απομακρύνεται.
- Το pH του υποκείμενου υδατικού στρώματος δεν επηρεάζει την διαδικασία απορρύπανσης, οποιαδήποτε και αν είναι η φύση του νερού (απιονισμένο, βρύσης, θαλασσινό).



- Ο μαγνήτης που χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση του μίγματος πετρελαίου-μαγνητίτη από την επιφάνεια της υδάτινης φάσης δεν ήταν αρκετά ισχυρός. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα ορισμένα μικρά συσσωματώματα μαγνητίτη να καταβυθιστούν, παρασύροντας και πετρέλαιο.
- Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, ένα μικρό ποσοστό του πετρελαίου κολλούσε στην επιφάνεια των μέσων που χρησιμοποιήθηκαν για την ρύπανση του νερού μέχρι και την ανάκτηση του πετρελαίου που απομακρύνθηκε από την υδάτινη φάση.

### 3.1. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Με την παρούσα ερευνητική εργασία, προφανώς και δεν εξαντλείται το θέμα της απομάκρυνσης του πετρελαίου από διάφορες υδάτινες επιφάνειες. Παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα με την συγκεκριμένη διαδικασία, απομένουν πολλά πράγματα να μελετηθούν ακόμα, όπως:

- Να βελτιωθούν οι πρακτικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, όπως:

α) αντικατάσταση των γυάλινων δοχείων ζέσεως από δοχεία διαφορετικού υλικού, επειδή, κατά την απομάκρυνση του μαγνητικού πολφού, ένα μέρος του κολλούσε πάνω στα γυάλινα τοιχώματα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα ένα μικρό ποσοστό πετρελαίου να παραμένει κολλημένο στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσης, και

β) εφαρμογή ισχυρότερου μαγνητικού πεδίου, το οποίο θα εμποδίσει την καταβύθιση των μικρών συσσωματωμάτων του μαγνητίτη, οπότε θα αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και θα περιοριστεί η ανεπιθύμητη ρύπανση του πυθμένα.

- Να διερευνηθεί η δυνατότητα ανάκτησης και ανακύκλωσης του καθαρισμένου μαγνητίτη από πετρέλαιο και η αποτελεσματικότητά του έπειτα από επαναχρησιμοποίηση.

- Να διερευνηθεί η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του εξανίου, ώστε να περιοριστεί το κόστος, ή να αναζητηθεί πιο πρόσφορος τρόπος έκπλυσης του πετρελαίου από την επιφάνεια του μαγνητίτη.

## Βιβλιογραφία

1. <http://advisoranalyst.com/glablog/tag/crude-oil>
2. Gold, T. and Soter, S., 1980, "The deep-earth gas hypothesis:" Scientific American, v. 242, n. 6, pp. 154-161.
3. [https://books.google.gr/books?id=XEyJLoACUmC&pg=PA135&lpg=PA135&dq=potonie+oil&source=bl&ots=BJdTeUP\\_33&sig=-8SO9ntIfirU5XjRI4TSRamPtew&hl=el&sa=X&ved=0ahUKEwj0mcztlN3SAhXKvhQKHRYRaCgMQ6AEIHzAB#v=onepage&q=potonie%20oil&f=false](https://books.google.gr/books?id=XEyJLoACUmC&pg=PA135&lpg=PA135&dq=potonie+oil&source=bl&ots=BJdTeUP_33&sig=-8SO9ntIfirU5XjRI4TSRamPtew&hl=el&sa=X&ved=0ahUKEwj0mcztlN3SAhXKvhQKHRYRaCgMQ6AEIHzAB#v=onepage&q=potonie%20oil&f=false)
4. <http://www.oilenergyfacts.com/>
5. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%AD%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF>
6. <http://www.slideshare.net/hzharraz/lecture-1-crude-oil-quality>
7. <http://www.petroleum.co.uk/api>
8. <http://engineeringequations.blogspot.gr/2015/02/api-gravity.html>
9. [https://en.wikipedia.org/wiki/API\\_gravity](https://en.wikipedia.org/wiki/API_gravity)
10. Καρώνης, Δ., Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, ΕΜΠ, 2011, σελ. 96-101.
11. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%AD%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF>
12. [https://en.wikipedia.org/wiki/Unsaturated\\_hydrocarbon](https://en.wikipedia.org/wiki/Unsaturated_hydrocarbon)
13. Mullins, O. C., Petroleomics and Structure-Function Relations of Crude Oils and Asphaltenes, in: Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics, Springer, New York, Eds: Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G., pp. 1-16.
14. Speight, J.G., The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations, Journal of Petroleum Science and Engineering, 1999, 22:3
15. [https://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum\\_resin](https://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum_resin)
16. <https://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum>
17. [http://www.globalspec.com/learnmore/materials\\_chemicals\\_adhesives/industrial\\_oils\\_fluids/petroleum\\_mineral\\_oil\\_products](http://www.globalspec.com/learnmore/materials_chemicals_adhesives/industrial_oils_fluids/petroleum_mineral_oil_products)
18. <http://www.planete-energies.com/en/medias/close/transporting-oil-sea>

19. <https://www.statista.com/statistics/264052/number-of-tankers-in-the-world-merchant-fleet/>
20. <http://nigeriana.org/business-finance/crude-oil-prices-fall-40/>
21. <http://hilobrow.com/2010/05/14/city-on-a-spill/>
22. <https://www.watershedcouncil.org/pipeline-risks.html>
23. <http://oils.gpa.unep.org/facts/sources.htm>
24. <http://www.who.edu/oil/natural-oil-seeps>
25. <http://www.theoilandgasyear.com/articles/oil-out-of-line-pipeline-leaks-mar-perus-industry-image/>
26. <file:///C:/Users/user/Downloads/Annual%20Overview%20of%20Marine%20Casualties%20and%20Incidents%202015.pdf> , σελ. 28-38
27. <http://www.emsa.europa.eu/news-a-press-centre/externalnews/item/2303-annual-overview-of-marine-casualties-and-incidents-2014.html>
28. <http://www.stuff.co.nz/world/asia/2771507/Oil-tanker-still-burning-after-crash>
29. <http://edition.cnn.com/2014/05/28/world/asia/japan-tanker-explosion/>
30. <http://www.seos-project.eu/modules/marinepollution/marinepollution-c02-s10-p01.fr.html>
31. <https://hellanicus.lib.aegean.gr/bitstream/handle/11610/7026/file1.pdf?sequence=1&isAllowed=y> , σελ.11
32. <http://jrramos84.weebly.com/13/post/2013/09/what-is-ballast-and-de-ballasting.html>
33. <http://ianztrainz.com/project/oil-loader/>
34. [https://en.wikipedia.org/wiki/Deepwater\\_Horizon](https://en.wikipedia.org/wiki/Deepwater_Horizon)
35. [http://www.slate.com/articles/health\\_and\\_science/science/2016/09/bp\\_is\\_to\\_blame\\_for\\_deepwater\\_horizon\\_but\\_its\\_mistake\\_was\\_actually\\_years.html](http://www.slate.com/articles/health_and_science/science/2016/09/bp_is_to_blame_for_deepwater_horizon_but_its_mistake_was_actually_years.html)
36. <http://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/how-oil-spills-affect-fish-and-whales.html>
37. <http://worldoceanreview.com/en/wor-1/pollution/oil/oiled-and-poisoned-the-effects-on-flora-and-fauna/40>.[http://www.elinyae.gr/el/lib\\_file\\_upload/a6\\_2002.1127383776190.pdf](http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/a6_2002.1127383776190.pdf) σελ.4
38. [http://greenliving.lovetoknow.com/Effects\\_of\\_Oil\\_Spills](http://greenliving.lovetoknow.com/Effects_of_Oil_Spills)

39. <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/environmental-effects/>
40. <http://www.greenpeace.org/greece/Global/greece/report/2006/8/591346.pdf>
41. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/pngtech/files/Petroleum%20Properties-1.pdf>
42. [http://www.elinyae.gr/el/lib\\_file\\_upload/a6\\_2002.1127383776190.pdf](http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/a6_2002.1127383776190.pdf) , σελ. 4
43. [https://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/3354/korrosk\\_spills.pdf?sequence=3](https://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/3354/korrosk_spills.pdf?sequence=3) , p.41-43
44. <http://www.seafriends.org.nz/oceano/seawater.htm>
45. <https://www.britannica.com/science/seawater>
46. [https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5479/3/02\\_chapter\\_2.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5479/3/02_chapter_2.pdf)
47. <http://www.popularmechanics.com/science/energy/g1765/biggest-oil-spills-in-history/> Σελ. 1-10
48. <https://www.britannica.com/science/oil-spill>
49. <http://www.mnn.com/earth-matters/wilderness-resources/stories/the-13-largest-oil-spills-in-history>
50. <http://www.itopf.com/in-action/case-studies/case-study/irenes-serenade-greece-1980/>
51. <https://www.epa.gov/emergency-response/exxon-valdez-spill-profile>
52. [http://www.bp.com/en\\_us/bp-us/commitment-to-the-gulf-of-mexico/deepwater-horizon-accident.html](http://www.bp.com/en_us/bp-us/commitment-to-the-gulf-of-mexico/deepwater-horizon-accident.html)
53. <https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill-of-2010>
54. <http://www.livescience.com/32524-how-are-oil-spills-cleaned.html>
55. <https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite>
56. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CE%B3%CE%BD%CE%B7%CF%84%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>
57. Φραγκίσκος, Α.Ζ., Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων και Βιομηχανικών Ορυκτών, ΕΜΠ, 1995, σελ. 248-269, 385-386
58. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dodecylamine#section=Top>
59. Use of ozone depleting substances in laboratories. TemaNord 2003:516