



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ –
ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του
ΝΙΚΟΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ-ΣΚΕΛΗ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

Επιβλέπων : Ζαννίκος Φανούριος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιανουάριος 2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση από πετρελαιοειδή που συχνά οφείλεται σε ατύχημα ή ανθρώπινη αμέλεια, αποτελεί μια από τις σοβαρότερες αιτίες καταστροφής της χλωρίδας και της πανίδας της έκτασης που αυτή προσβάλλει. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την δυσχέρεια φυσικής διάλυσης μιας πετρελαιοκηλίδας καθιστά την χρήση διασκορπιστικών ουσιών αναγκαίο μέσο για την αποτελεσματική αντιμετώπιση του προβλήματος. Η δράση αυτών των ουσιών διευκολύνει αρκετά την διάσπαση του πετρελαίου και ως εκ τούτου τον διασκορπισμό του μέσα στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο υπολογισμός της αποτελεσματικότητας διασκορπιστικών ουσιών σύμφωνα με τις οριζόμενες στο Φ.Ε.Κ. παραμέτρους, αλλά και η διερεύνηση της δυνατότητας βελτιστοποίησης αυτής.

Συγκεκριμένα, στο πλαίσιο πειραματικής διαδικασίας, μελετήθηκε η συμπεριφορά τριών διασκορπιστικών ουσιών σε τέσσερα είδη καυσίμων μεταβάλλοντας σε κάθε μέτρηση μία από τις προβλεπόμενες παραμέτρους. Περαιτέρω, ελέγχθηκε το κατά πόσο τα αποτελέσματα των ως άνω μετρήσεων βρίσκονται εντός των αποδεκτών ορίων και αν η μεταβολή κάποιων παραμέτρων οδήγησε σε αύξηση της διασκορπιστικής ικανότητας.

Με το πέρας αυτής της ερευνητικής προσπάθειας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας είναι εφικτή. Απαιτεί ωστόσο, την λήψη υπ' όψιν περισσότερων παραμέτρων κάτι που θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μελλοντικών ερευνών.

ABSTRACT

The number of oil spills is quite high in the modern era. They are caused due to human mistakes or equipment failure. They can be controlled in many ways and one of them is the use of chemical dispersants. These chemicals are used in order to disperse an oil spill in the sea.

The purpose of this essay is to measure the effectiveness of chemical dispersants by changing also a parameter every time which is given by the government gazette.

Specifically three chemicals were measured on four types of oil. After the experiments the results were valued so as the new parameters that were set.

In the end a series of experiments was done in order to examine the repeatability of the measurements.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- 1.1. Γενικά Στοιχεία Πετρελαίου-Πετρελαιοκηλίδων....6
- 1.2. Επιπτώσεις Διαρροής Πετρελαίου.....7
- 1.3. Παραδείγματα Διαρροών Πετρελαίου.....8
- 1.4. Μέθοδοι Αντιμετώπισης Πετρελαιοκηλίδων.....9
- 1.5. Αιτίες Διαρροών Πετρελαίου.....13
- 1.6. Στατιστικά Στοιχεία Διαρροών Πετρελαίου.....14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΤΙΚΩΝ

- 2.1. Χημική Σύσταση Διασκορπιστικών Ουσιών.....16
- 2.2. Αρχή Λειτουργίας Διασκορπιστικών Ουσιών.....17
- 2.3 Γενιές Διασκορπιστικών Ουσιών.....18
- 2.4 Ελληνική Νομοθεσία.....20
- 2.5 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία.....22
- 2.6 Μέθοδοι Ελέγχου Αποτελεσματικότητας.....23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

- 3.1. Χαρακτηριστικά Πετρελαίου (Ιξώδες-Σημείο Ανάφλεξης-Σημείο Θόλωσης).....25
- 3.2. Επιφανειακή Τάση.....26
- 3.3. Τασιενεργές Ουσίες.....27
- 3.4. Μικκύλια.....28
- 3.5. Φασματοσκοπία UV-VIS.....29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- 4.1. Σκοπός.....30
- 4.2. Συσκευές.....30

--	--

- 4.3 Αντιδραστήρια.....31
- 4.4. Περίληψη Μεθόδου.....31
- 4.5. Μέθοδος Βαθμονόμησης.....32
- 4.6. Πειραματική Διαδικασία.....32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- 5.1. Διασκορπιστική ουσία 1.....35
- 5.2. Διασκορπιστική ουσία 2.....44
- 5.3. Διασκορπιστική ουσία 3.....49
- 5.4. Δοκιμή Σε Μαζούτ 10000cst στους 10 C⁰57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....60

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<i>Εικόνα 1. -σελίδα 10</i>	<i>Πλωτό Φράγμα</i>
<i>Εικόνα 2. -σελίδα 11</i>	<i>Ψεκασμός Διασκορπιστικών</i>
<i>Εικόνα 3. -σελίδα 12</i>	<i>Ελεγχόμενη Καύση Πετρελαίου</i>
<i>Εικόνα 4. -σελίδα 12</i>	<i>Μέθοδοι Αντιμετώπισης</i>
<i>Εικόνα 5. -σελίδα 18</i>	<i>Δράση Διασκορπιστικών Ουσιών</i>
<i>Εικόνα 6. -σελίδα 19</i>	<i>Γενίες Διασκορπιστικών</i>
<i>Εικόνα 7. -σελίδα 21</i>	<i>Αποδεκτά Χαρακτηριστικά Διασκορπιστικών</i>
<i>Εικόνα 8. -σελίδα 27</i>	<i>Επιφανειακή Τάση Υγρών</i>
<i>Εικόνα 9. -σελίδα 28</i>	<i>Δομή Μικκυλίου</i>
<i>Εικόνα 10. -σελίδα 57</i>	<i>Αδιάλυτο Μαζούτ</i>

ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

<i>Διάγραμμα 1. –σελίδα 13</i>	<i>Αιτίες Διαρροών</i>
<i>Διάγραμμα 2. –σελίδα 14</i>	<i>Αριθμός Διαρροών Ετησίως</i>
<i>Διάγραμμα 3. –σελίδα 15</i>	<i>Σύγκριση Διαρροών-Μεταφορών</i>
<i>Διάγραμμα 4. –σελίδα 35</i>	<i>Μαζούτ-Κηροζίνη με ιξώδες 2000mPa*s</i>
<i>Διάγραμμα 5. –σελίδα 36</i>	<i>Μαζούτ-Κηροζίνη με ιξώδες 500mPa*s</i>
<i>Διάγραμμα 6. –σελίδα 37</i>	<i>Μαζούτ-Αργό Πετρέλαιο με ιξώδες 2000mPa*s</i>
<i>Διάγραμμα 7. –σελίδα 38</i>	<i>Μαζούτ-Αργό Πετρέλαιο με ιξώδες 500mPa*s</i>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά Στοιχεία Πετρελαίου-Πετρελαιοκηλίδων

Το αργό (ακατέργαστο) πετρέλαιο είναι ένα μείγμα υδρογονανθράκων, δηλαδή ουσιών που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο, κατά ένα μεγάλο μέρος της σειράς των αλκανίων που όμως περιέχουν και αρκετούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις και το οποίο βρίσκεται μέσα σε πορώδη πετρώματα στα ανώτερα στρώματα μερικών περιοχών τού φλοιού της Γης.

Οι υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι παρόντες σε τρεις τύπους μοριακών δομών: ευθείας αλυσίδας, διακλαδωμένης αλυσίδας και δακτυλίου. Τα μεγαλύτερα και συνθετότερα μόρια υδρογονανθράκων αποτελούνται από συνδυασμούς αυτών των δομών. Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, γνωστοί και ως παραφίνες ή αλκάνια και κυκλοαλκάνια (που ονομάζονται και ναφθένια). Ολεφίνες και αλκένια, δηλαδή ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, δεν περιλαμβάνονται κανονικά στο ακατέργαστο πετρέλαιο όμως διαμορφώνονται στις διεργασίες επεξεργασίας, όπως στην πυρόλυση και στην αφυδρογόνωση. Παρούσες στο ακατέργαστο πετρέλαιο είναι επίσης αρωματικές ενώσεις σε μια ποικιλία συγκεντρώσεων, είτε απλές (π.χ. βενζόλιο), ή συμπυκνωμένες πολυπυρηνικές και συστήματα αρωματικών δακτυλίων με πλευρικές παραφινικές ή ολεφινικές υποκαταστάσεις.

Η μόλυνση που προκαλείται από μία διαρροή πετρελαίου αποτελεί πλέον έναν από τους πιο κοινούς τύπους ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η μόλυνση αυτή μπορεί να προκληθεί από μία φυσική διαρροή πετρελαίου αλλά οφείλεται κυρίως σε γεγονότα τα οποία συμβαίνουν λόγω ανθρώπινων λαθών. Πιο συγκεκριμένα αυτή μπορεί να δημιουργηθεί κατά την άντληση του πετρελαίου ή κατά την μεταφορά του. Σε ιδιαίτερα σπάνιες περιπτώσεις η αιτία μπορεί να είναι η έκρηξη μια πετρελαϊκής πλατφόρμας ή η βύθιση ενός δεξαμενόπλοιου. (π.χ. Η έκρηξη της πλατφόρμας της BP στον κόλπο του Μεξικού)

Οι επιπτώσεις που προκαλεί μια διαρροή πετρελαίου είναι εμφανής τόσο άμεσα όσο και στο μέλλον προκαλώντας για παράδειγμα την άνοδο της θνησιμότητας ενός είδους. Αυτές θα αναλυθούν ακριβώς παρακάτω και αφορούν τον άνθρωπο αλλά και ολόκληρο το θαλάσσιο οικοσύστημα (ζώα & φυτά).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως οι επιπτώσεις χαρακτηρίζονται λιγότερο καταστροφικές σε περιοχές με εκτεθειμένες βραχώδεις ακτές διότι η θερμοκρασία, η παλίρροια και η ύπαρξη βακτηρίων ευνοούν την απομάκρυνση του πετρελαίου. [12,13]

1.2 Επιπτώσεις Διαρροής Πετρελαίου

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι επιπτώσεις είναι τόσο άμεσες όσο και έμμεσες. Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν : [1,18]

- Οι επιπτώσεις στον Ανθρώπινο Οργανισμό:
Ως γνωστόν η σωματιδιακή ύλη η οποία υπάρχει στην ατμόσφαιρα είναι επικίνδυνη για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η ύπαρξη της ύλης αυτής δημιουργείται κατά την διαρροή λόγω της υψηλής πτητικότητας μερικών συστατικών του πετρελαίου ή κατά την διαδικασία καύσης του.
Επίσης μακροχρόνια υπάρχει το ενδεχόμενο εμφάνισης προβλημάτων υγείας λόγω βιοσυσσώρευσης καρκινογόνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, οι οποίοι λαμβάνονται μέσω της τροφής. (κατανάλωση θαλασσινών και οστρακοειδών από μέρη της θάλασσας που έχουν υποστεί εκτεταμένη μόλυνση).
Τέλος άλλη μια επίπτωση είναι και αυτή στον οικονομικό τομέα καθώς μια μεγάλη διαρροή θα επηρεάσει τον τουρισμό στην συγκεκριμένη περιοχή αλλά και θα προσθέσει ένα τεράστιο οικονομικό βάρος στο κοινωνικό σύνολο για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

- Οι επιπτώσεις στην χλωρίδα και την πανίδα :
Τα αποτελέσματα μιας διαρροής στο θαλάσσιο οικοσύστημα είναι ιδιαίτερα σοβαρά και προκαλούν μεγάλες διαταραχές. Τα υδατοδιαλυτά συστατικά του πετρελαίου αποτελούνται από τοξικές ενώσεις οι οποίες βλάπτουν τόσο τα ίδια τα ψάρια όσο και τα αυγά του δημιουργώντας μια ανωμαλία η οποία επιφέρει τον πρόωρο θάνατο τους. Τα θαλασσοπούλια τα οποία επιπλέουν στην θάλασσα καταλήγουν να πνίγονται διότι τα φτερά τους διαβρέχονται από το πετρέλαιο με αποτέλεσμα να μην μπορούν να πετάξουν. Επίσης οργανισμοί όπως το πλαγκτόν επηρεάζονται από την μόλυνση της θάλασσας με αποτέλεσμα τον περιορισμό της ανάπτυξης τους. Τέλος ζώα όπως οι χελώνες, οι φάλαινες και οι φώκιες βρίσκουν τραγικό τέλος αφού μολύνονται καθώς έρχονται στην επιφάνεια της θάλασσας για να αναπνεύσουν.

1.3 Παραδείγματα Διαρροών Πετρελαίου

Συνολικά τα τελευταία πενήντα χρόνια έχουν σημειωθεί δεκαέξι ατυχήματα διαρροής πετρελαίου δημιουργώντας μεγάλες οικολογικές καταστροφές σε περιοχές όπως ο Περσικός κόλπος, η Νότια Αφρική, η Ισπανία, η Αλάσκα, ο Καναδάς αλλά και η Ελλάδα όπου το 1980 χύθηκαν στη θάλασσα 730.000 βαρέλια από το ατύχημα που προκάλεσε το τάνκερ Irenes Serenade. Τα ατυχήματα αυτά παρουσιάζονται παρακάτω : [2,18]

1. Πόλεμος του Κόλπου στον Περσικό κόλπο στις 21/1/1991 με μέγεθος 10-11.000.00 βαρέλια.
2. Ιχτός Ι (πλατφόρμα) στον Περσικό κόλπο από τις 3/6/1979 έως τις 23/3/1980 με μέγεθος 3,3-3,500.000 βαρέλια.
3. Atlantic Empress & Aegean Captain (σύγκρουση τανκερ) στο Τρινιντάντ και Τομπάγκο στις 19/7/1979 με μέγεθος 2.100.00 βαρέλια.
4. Κοιλιάδα της Φεργκάνα στο Ουζμπεκιστάν στις 2/3/1992 με μέγεθος 2.100.000 βαρέλια.
5. Πετρελαϊκές εγκαταστάσεις Nowruz στον Περσικό κόλπο τον Φεβρουάριο του 1983 με διαρροή 1.900.000 βαρελιών.

6. Το ABT Summer (τάνκερ) στην Αγκόλα το 1991 με μέγεθος 1.900.000 βαρέλια.
7. Castillo de Bellver (τάνκερ) στην Νότια Αφρική στις 6/8/1983 με μέγεθος 1.850.000 βαρέλια.
8. Το Amoco Cadiz (τάνκερ) στην Γαλλία στις 16/3/1978 με μέγεθος 1.600.000 βαρέλια.
9. Το Amoco Haven στην Μεσόγειο το 1991 με μέγεθος 1.060.00 βαρέλια.
10. Το Odyssey (τάνκερ) στον Καναδά το 1988 με μέγεθος 970.000 βαρέλια.
11. Το Sea Star στον Κόλπο του Ομάν στις 19/12/1972 με μέγεθος 840.000 βαρέλια.
12. Το Torrey Canyon στα νησιά Scilly στις 18/3/1967 με μέγεθος που κυμαίνεται από 590.000 έως 870.000 βαρέλια
13. Το Irenes Serenade στην Ελλάδα το 1980 με διαρροή ίση με 730.000 βαρέλια.
14. Το Urquiola στην Λα Κορούνια της Ισπανίας τις 12/5/1976 με μέγεθος 730.000 βαρέλια.
15. Το Exxon Valdez στον κόλπο της Αλάσκας στις 24/3/1989 με μέγεθος 257.000 βαρέλια.
16. Και τέλος η Διαρροή από την πλατφόρμα Deepwater Horizon στον κόλπο του Μεξικού στις 20/4/2010 όπου απελευθερώνονταν κάθε μερα 5000 βαρέλια.

1.4 Μέθοδοι Αντιμετώπισης Πετρελαιοκηλίδων

Στις παραπάνω παραγράφους έγινε αναφορά στα προβλήματα που δημιουργούνται λόγω μίας διαρροής πετρελαίου και παρατέθηκαν διάφορα παραδείγματα. Στην παράγραφο αυτή θα γίνει μνεία στις μεθόδους με τις οποίες είναι δυνατόν να καταπολεμηθεί ένα τέτοιο γεγονός.

Για την αντιμετώπιση μιας πετρελαιοκηλίδας υπάρχουν τρεις τρόποι καθαρισμού : ο μηχανικός, ο χημικός αλλά και η επί τόπου καύση του. Ο μηχανικός καθαρισμός αποτελεί την πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο αφού βασίζεται στο μηχανικό διαχωρισμό του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας με απομάκρυνση του νερού και

--

επαναχρησιμοποίηση του πετρελαίου. Η μέθοδος αυτή προτιμάται σε παράκτιες περιοχές και όταν η θάλασσα είναι ήρεμη. Δηλαδή χρησιμοποιείται όταν μια διαρροή λαμβάνει χώρα κοντά στην ακτή με την προϋπόθεση πως την συγκεκριμένη χρονική στιγμή στην περιοχή τα καιρικά φαινόμενα είναι αρκετά ήπια (ταχύτητα αέρα, κυματισμός). Η διαδικασία επέμβασης πραγματοποιείται με κατάλληλα πλωτά φράγματα, με τα οποία περιορίζεται η κίνηση της πετρελαιοκηλίδας, ώστε να μην εξαπλωθεί και στην συνέχεια να γίνει επεξεργασία του επιφανειακού θαλάσσιου νερού, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του πετρελαίου από το νερό. Αφού εγκλωβιστεί η πετρελαιοκηλίδα και εφόσον το μέγεθος της το επιτρέπει, μπορεί να συλλεχτεί από την επιφάνεια της θάλασσας με την χρήση μίας ατέρμονης μεταφορικής ταινίας που έχει προσροφητικό υλικό στην επιφάνεια της. [3,14,17]



Εικόνα 1. Πλωτό Φράγμα

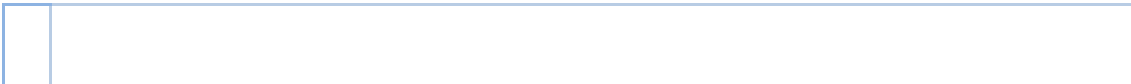
Πέρα από τον μηχανικό καθαρισμό υπάρχει και ο χημικός. Σε αυτή τη μέθοδο καθαρισμού χρησιμοποιούνται τα λεγόμενα χημικά διασκορπιστικά που έχουν ως σκοπό την διασπορά και καταβύθιση της πετρελαιοκηλίδας. Τα χημικά αυτά είναι μίγματα που δρουν μεταξύ του

νερού και των πετρελαιοειδών μειώνοντας την μεταξύ τους επιφανειακή τάση. Τα χημικά αυτά εντείνουν το σχηματισμό μικρών σταγονιδίων πετρελαίου, τα οποία δεν προσκολλώνται στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων ή στο ίζημα, ενώ παράλληλα μπορούν να αποικοδομηθούν αρκετά εύκολα από τα βακτήρια.



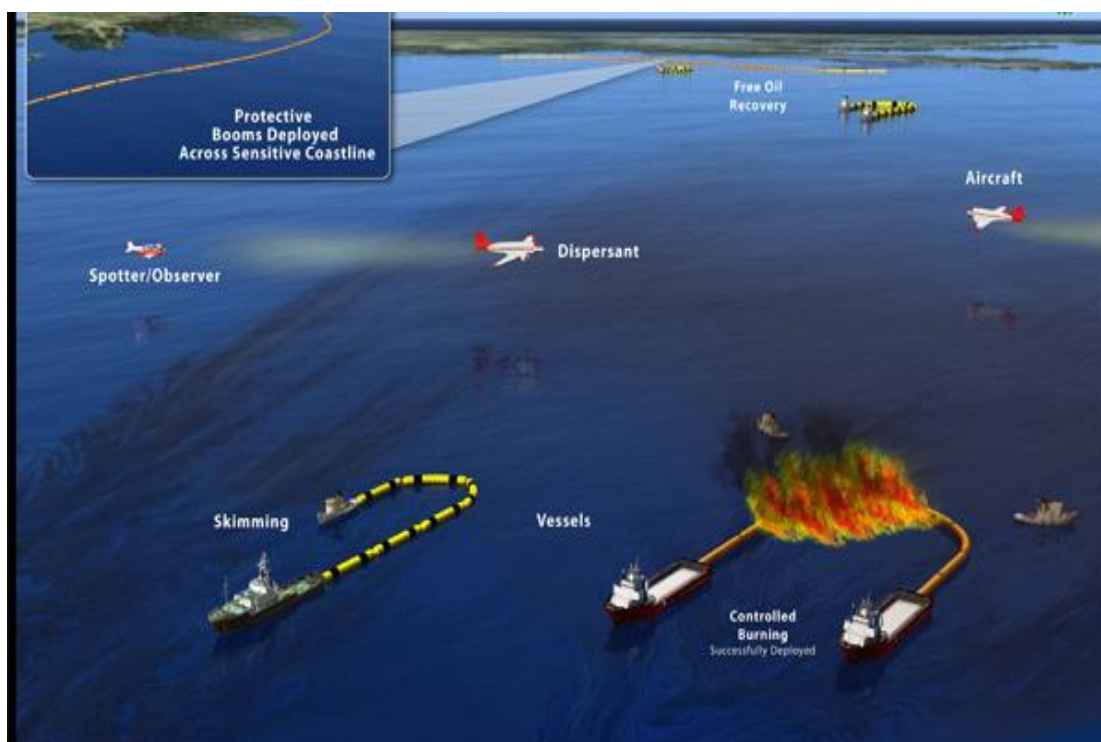
Εικόνα 2. Ψεκασμός Διασκορπιστικού

Τέλος υπάρχει και η επί τόπου καύση η οποία πρέπει να λάβει χώρα προτού εξατμιστούν τα πτητικά συστατικά του πετρελαίου διότι χωρίς την παρουσία τους δεν θα ήταν δυνατή η ανάφλεξη του. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής προϋποθέτει την ύπαρξη πυρίμαχων φραγμάτων, ώστε να περιοριστεί η έκταση της ρύπανσης, αλλά και να αυξηθεί το πάχος της κηλίδας, καθώς δεν πρέπει να είναι μικρότερο από μερικά χιλιοστά. Πρέπει να σημειωθεί πως τα πτητικά συστατικά του πετρελαίου εξατμίζονται αρκετά γρήγορα οπότε ο χρόνος, μέχρι την εφαρμογή της μεθόδου, είναι καθοριστικός και σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να αποτελέσει και ανασταλτικό παράγοντα. Επίσης οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και οι ισχυροί άνεμοι είναι δυνατόν να καταστήσουν αδύνατη την εξωτερική ανάφλεξη. Όμως μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι κατά την καύση του πετρελαίου εκλύονται μεγάλες ποσότητες καπνού προκαλώντας δευτερογενή ρύπανση στην ατμόσφαιρα. [3,14,18]



Εικόνα 3. Ελεγχόμενη Καύση Πετρελαίου

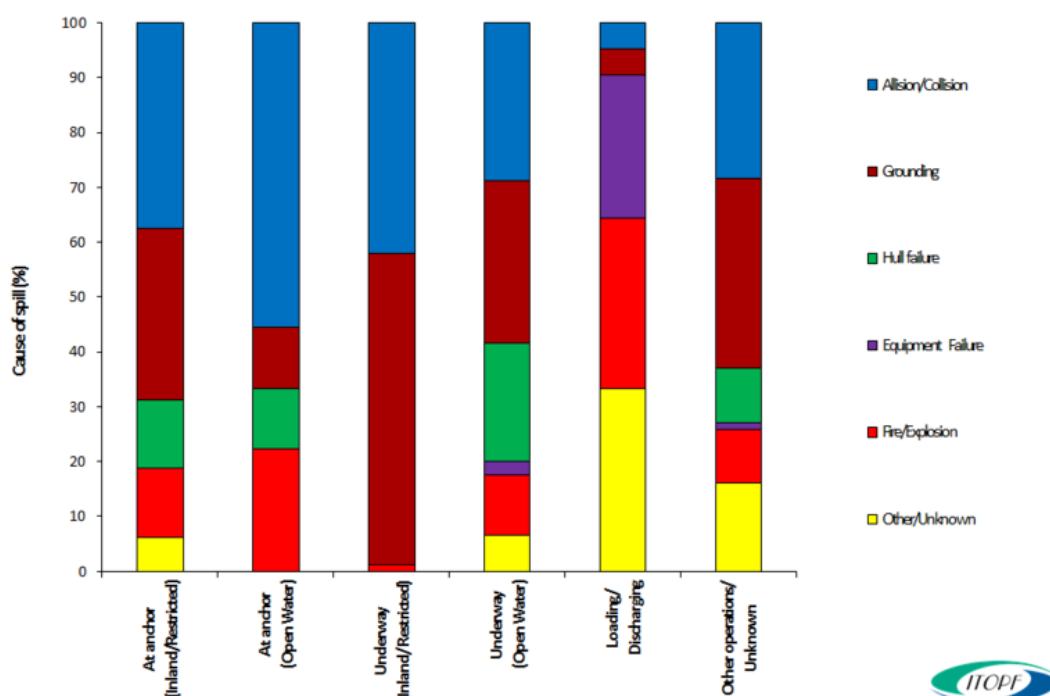
Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι μέθοδοι αντιμετώπισης μιας πετρελαιοκηλίδας.



Εικόνα 4. Μέθοδοι Αντιμετώπισης

1.5 Αιτίες Διαρροών Πετρελαίου (1970-2016)

Οι αιτίες και οι συνθήκες των διαρροών πετρελαίου μπορούν να διαφέρουν αρκετά. Από το 1970 έως το 2016 έχει υπολογιστεί πως περίπου το 50% των διαρροών συνέβη κατά την μεταφορά καυσίμων σε περιοχές «ανοιχτής» θάλασσας. Οι κύριοι λόγοι αυτών των διαρροών που ανέρχονται στο 59% είναι οι συγκρούσεις αλλά και οι προσαράξεις δεξαμενόπλοιων. Στην παρακάτω φωτογραφία εμφανίζονται ποσοστιαία οι αιτίες διαρροών πετρελαίου τόσο σε «ανοιχτές» θάλασσες, λιμάνια αλλά και στην ξηρά.

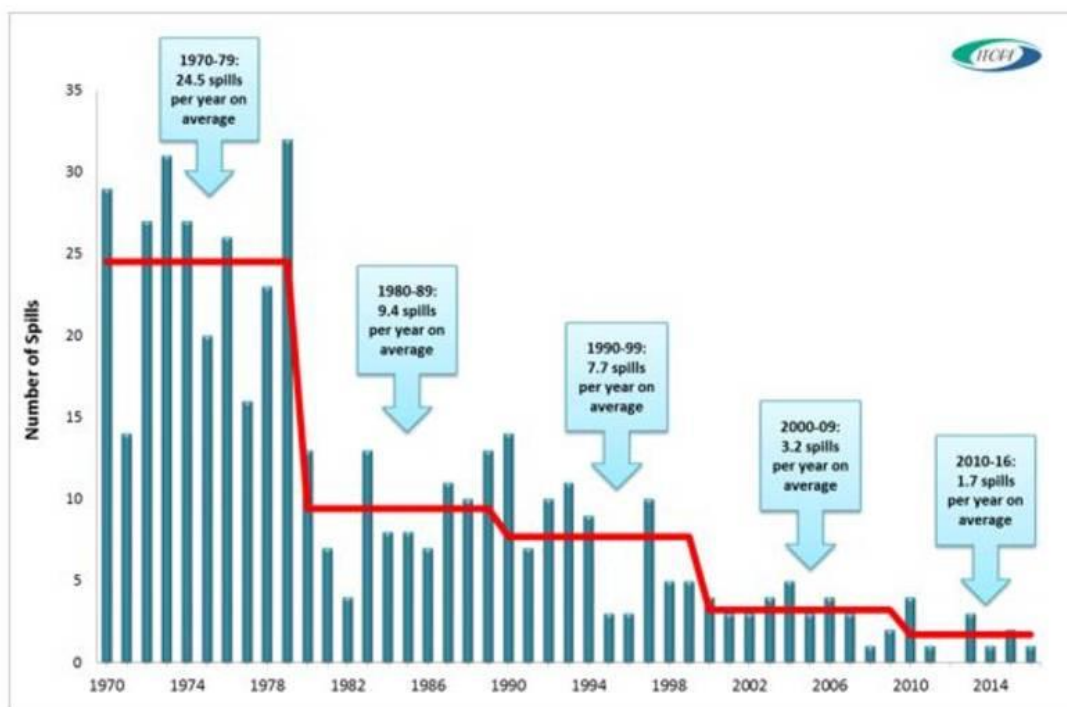


Διάγραμμα 1. Αιτίες Διαρροών

Είναι εμφανές από το διάγραμμα πως οι η σύγκρουση και η προσάραξη ενός δεξαμενόπλοιου αποτελούν τις κύριες αιτίες μιας διαρροής αγγίζοντας περίπου το 99% στις παράκτιες περιοχές.

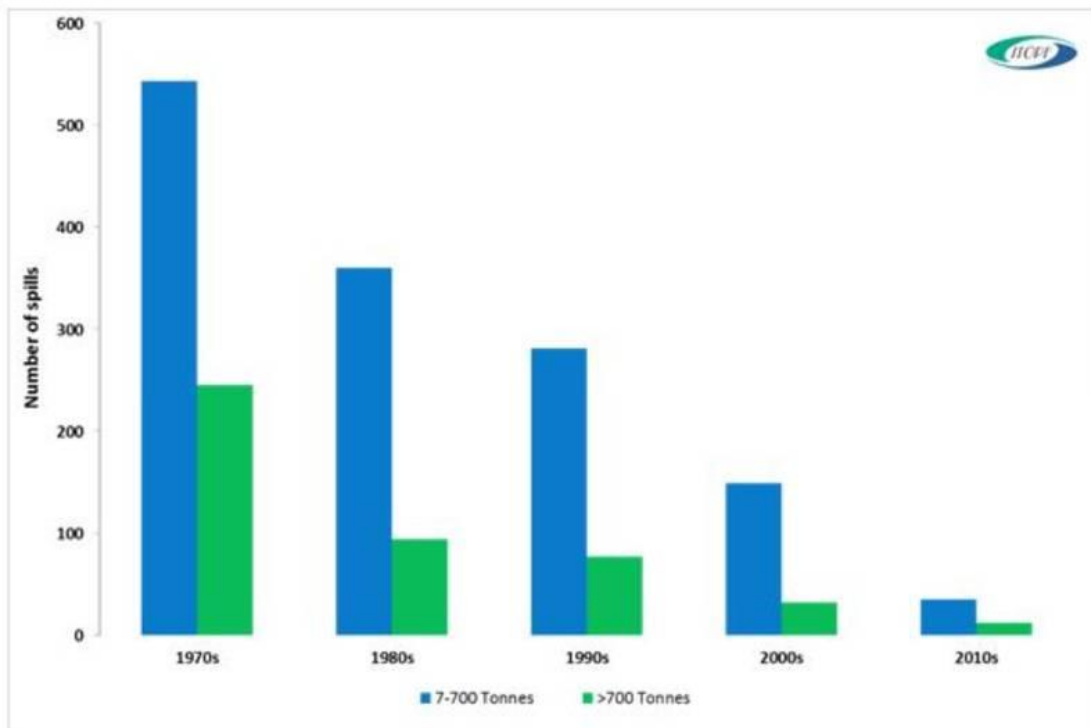
1.6 Στατιστικά Στοιχεία Διαρροών Πετρελαίου (1970-2016)

Οι μεγάλες διαρροές πετρελαίου (>700 τόνων) είναι σχετικά λίγες και η στατιστική τους ανάλυση καθίσταται αρκετά δύσκολη. Όμως από το παρακάτω διάγραμμα είναι προφανές πως ο αριθμός τους έχει μειωθεί δραματικά με το πέρασμα των δεκαετιών από το 1970 έως το 2016. Παρατηρούμε πως ο μέσος όρος των διαρροών μειώνεται από 24,5 ανά χρόνο την δεκαετία 1970-79 σε 1,7 την τρέχουσα δεκαετία.

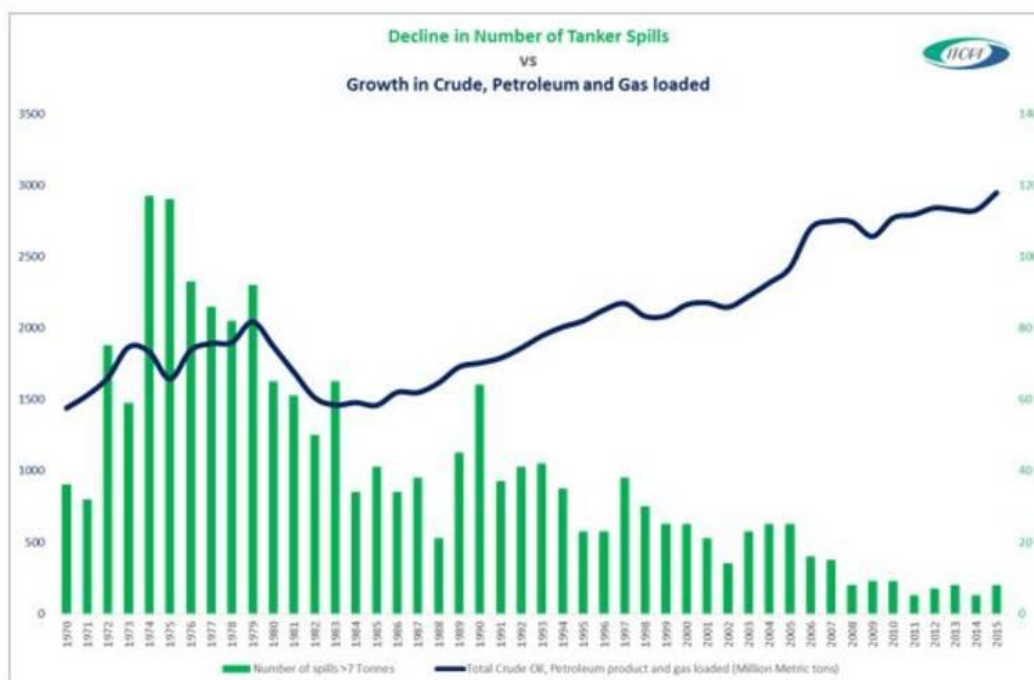


Διάγραμμα 2. Αριθμός Διαρροών Ετησίως

Ακόμα παρατηρείται πως με το πέρασμα του χρόνου πέραν της γενικής μείωσης των διαρροών έχει σχεδόν εξισωθεί και ο αριθμός των μικρών και μεγάλων διαρροών. Αυτό είναι εμφανές και στο παρακάτω διάγραμμα. [4]



Επιπρόσθετα είναι αρκετά σημαντικό να σημειωθεί πως παρόλο που το θαλάσσιο εμπόριο πετρελαίου έχει μια ανοδική πορεία από το 1970 έως και σήμερα, οι διαρροές από τα πλοία όλο και μειώνονται. [4]



Διάγραμμα 3. Σύγκριση Διαρροών-Μεταφορών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΤΙΚΩΝ

Οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες είναι υγρά που ψεκάζονται σε διαρροές πετρελαίου στη θάλασσα, με σκοπό το διασκορπισμό του πετρελαίου στο θαλάσσιο όγκο. Η ορθή χρήση της πρακτικής αυτής εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (όπως για παράδειγμα το είδος του πετρελαίου, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, την ποσότητα του διασκορπιστικού... κ.α.) έτσι ώστε να χαρακτηριστεί ως υπεύθυνη και αποτελεσματική.

2.1 Χημική Σύσταση Διασκορπιστικών Ουσιών

Όλες οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες είναι μίγματα από επιφανειοδραστικές ουσίες και διαλύτες. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες (surface active agents) είναι χημικές ενώσεις, με μόρια που αποτελούνται από δύο ανόμοια μέρη, ένα υδρόφιλο και ένα λιπόφιλο. Οι ουσίες αυτές δρουν σαν μία «χημική γέφυρα» μεταξύ πετρελαίου και νερού και επιτρέπουν σε αυτές τις 2 φάσεις να αναμειχθούν μεταξύ τους πιο εύκολα. Ο αριθμός των ουσιών αυτών είναι πολύ μεγάλος. Μερικές από αυτές είναι φυσικές (όπως αυτές που υπάρχουν στο γάλα) και οι υπόλοιπες είναι αποτέλεσμα ανθρώπινης διαδικασίας, όπως το σαπούνι, που διευκολύνει τον καθαρισμό λιπαρών ουσιών από το δέρμα. Βέβαια οι επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις χημικές διασκορπιστικές ουσίες πετρελαίου είναι πολύ πιο πολύπλοκες απ' ό,τι το σαπούνι. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν μεγάλο εύρος ιδιοτήτων και χρήσεων. Οι πρώτες συνθετικές ουσίες αναπτύχθηκαν στο πρώτο μέρος του 20ου αιώνα και ο διαθέσιμος αριθμός τους μεγάλωσε κατά τη δεκαετία του 60 και 70. Το οξείδιο του αιθυλενίου (EO) των πετροχημικών, χρησιμοποιείται συχνά στη μορφή PEGs (πολυαιθυλενογλυκολών διαφόρων μοριακών βαρών) για να εισαχθεί ένα υδατο- διαλυτό μέρος σε ένα λιπαρό υλικό. Υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός των πιθανών συνδυασμών από (i) λιπαρά υλικά, διαφορετικού μοριακού βάρους, χημικά συνδεδεμένο με (ii) διάφορα υδατοδιαλυτά, και έπειτα τροποποιούνται με την προσθήκη (iii) διαφορετικών αναλογιών από EO. Η σύνθεση των συνθετικών τασιενεργών μπορεί επομένως να ποικίλει για να παράγει τις ιδιότητες που απαιτούνται για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. [5]

2.2 Αργή Λειτουργίας Διασκορπιστικών Ουσιών

Η ενεργός ουσία ενός διασκορπιστικού είναι η επιφανειοδραστική ουσία που περιέχει. Αυτή έχει την ικανότητα να αλλάζει την φυσική και χημική δομή του πετρελαίου, ώστε να διευκολύνεται η διαδικασία δημιουργίας μικρών σταγονιδίων (μικκυλίων), μέσω μείωσης της διεπιφανειακής τάσης.

Για να δράσουν, οι διασκορπιστικές ουσίες πρέπει πρώτα να διεισδύσουν στη μάζα του πετρελαίου. Έτσι τα διασκορπιστά ψεκάζονται πάνω στη μάζα του πετρελαίου και ο διαλύτης που περιέχουν, βοηθά τις επιφανειοδραστικές ουσίες να διεισδύσουν στον κύριο όγκο αυτού. Όταν βρίσκονται μέσα στην πετρελαιοκηλίδα, μετακινούνται προς τη διεπιφάνεια πετρελαίου θαλασσινού-νερού. Κατά αυτόν τον τρόπο μειώνει τη διεπιφανειακή τάση (ή την ελεύθερη ενέργεια) μεταξύ του πετρελαίου και του νερού. Η διεπιφανειακή τάση νερού-πετρελαίου (χωρίς το διασκορπιστή) είναι υψηλή, λόγω της ανομοιότητας των οργανικών μορίων του πετρελαίου και των πολικών μορίων του νερού και έτσι οι επιφανειοδραστικές ουσίες δρουν σαν γέφυρα με το υδρόφιλο μέρος τους να στρέφεται προς το νερό και το λιπόφιλο μέρος τους να στρέφεται προς το πετρέλαιο. Έτσι οι δύο φάσεις, πετρελαίου και νερού, ενώνονται μέσω των επιφανειοδραστικών μορίων και υπάρχει η δυνατότητα για ευκολότερη ανάμιξη τους και δημιουργία μικρών σταγονιδίων πετρελαίου στο νερό. Αυτό απαιτεί και ενέργεια ανάδευσης ή οποία συνήθως παρέχεται από τα κύματα. Καθώς αυτές περνάνε από την πετρελαιοκηλίδα, μέρος της πετρελαιοκηλίδας μετατρέπεται σε σταγονίδια πετρελαίου διάφορων μεγεθών. Χωρίς τις επιφανειοδραστικές ουσίες, αυτές οι σταγόνες θα ήταν πολύ μεγάλες και θα έφταναν γρήγορα στην επιφάνεια. Η προσθήκη της διασκορπιστικής ουσίας στη διαρροή επιτρέπει στα κύματα να μετατρέπουν μεγαλύτερο μέρος του πετρελαίου σε μικρά σταγονίδια. Αυτά θα διατηρηθούν στα πρώτα μέτρα της θάλασσας, ανεξάρτητα με το είδος των κυμάτων. Η χαμηλή άνωση των μικρών σταγονιδίων του πετρελαίου τα αναγκάζει να κινούνται πολύ αργά μέσα στο νερό και επανειλημμένα να ωθούνται προς τα κάτω μέσα στη ζώνη ανάδευσης του νερού. Η παραπάνω διαδικασία λειτουργίας των διασκορπιστικών παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα : [5]



Εικόνα 5. Δράση Διασκορπιστικών Ουσιών

2.3 Γενιές Διασκορπιστικών Ουσιών

Η ιστορία της χρήσης των διασκορπιστικών ουσιών ξεκινάει την δεκαετία του 70. Συγκεκριμένα το 1967 στην Αγγλία κατά την διαρροή στο Torrey Canyon χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη βιομηχανικοί διαλύτες για την διασπορά του πετρελαίου. Οι διαλύτες αυτοί χρησιμοποιούνταν γενικότερα για τον καθαρισμό οχημάτων και μηχανών από λάδια και γράσα και αποτέλεσαν την 1^η γενιά διασκορπιστικών. Χρησιμοποιήθηκαν όμως μόνο σε ένα ατύχημα. Αυτό συνέβη διότι η τεράστια απαίτηση διαλύτη για την επίτευξη του «καθαρισμού» της θάλασσας οδήγησε σε μεγαλύτερα ποσοστά ρύπανσης και τοξικότητας απ'ότι ήδη είχε επιφέρει η διαρροή. Έτσι σήμερα αυτοί δεν χρησιμοποιούνται λόγω των κριτηρίων αποτελεσματικότητας και τοξικότητας που έχει θεσπίσει κάθε χώρα.

Τέσσερα χρόνια μετά την διαρροή του Torrey Canyon εμφανίζεται η πρώτη πραγματική διασκορπιστική ουσία η οποία βρίσκεται εντός των

ορίων τοξικότητας αλλά και αποτελεσματικότητας. Αυτή αποτέλεσε την έναρξη της 2^{ης} γενιάς διασκορπιστικών. Η μεγάλη διαφορά μεταξύ των διασκορπιστικών 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς είναι ο βαθμός τοξικότητας τους. Συγκεκριμένα τα διασκορπιστικά 2^{ης} γενιάς χαρακτηρίζονται από την μειωμένη τοξικότητα η οποία οφείλεται στην μείωση της περιεκτικότητας τους σε αρωματικά. Όμως χαρακτηρίζονται και από ένα αρνητικό στοιχείο. Σε περίπτωση ατυχήματος η ανάγκη σε ποσότητα διαλύτη ανερχόταν περίπου στο 30-50% του πετρελαίου που είχε «ελευθερωθεί». Έτσι η αντιμετώπιση μιας διαρροής απαιτούσε μεγάλες ποσότητες διασκορπιστικής ουσίας πράγμα το οποίο καθιστούσε δυσκολότερη την μεταφορά τους.

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα του τεράστιου απαιτούμενου όγκου δημιουργήθηκαν τα διασκορπιστικά 3^{ης} γενιάς. Αυτά χαρακτηρίζονται από μεγάλο ιξώδες σε σύγκριση με τις άλλες γενιές αλλά και από αύξηση του ποσοστού των τασιενεργών ουσιών περίπου στο 50% του βάρους τους. Το αυξημένο όμως ιξώδες προκαλεί πρόβλημα στα συστήματα ψεκασμού με αποτέλεσμα την μειωμένη ροής τους. Το πρόβλημα όμως αυτό αντιμετωπίζεται με την ανάμειξη τους με θαλασσινό νερό σε αναλογία 1 προς 10 καθιερώνοντας έτσι την ονομασία «διαλυτές στο νερό» ή «συμπυκνωμένες». [5]

OIL SPILL DISPERSANT (OSD)		
Generation	Possible Constituents	Type
I	<i>Industrial Degreaser / Detergent</i> Surfactants, Alkalis, Solvents, Builders, Aromatic Hydrocarbons, Paraffinic Hydrocarbon	* NA
II	<i>OSD with low level toxicity</i> Surfactants, Aliphatic Hydrocarbons, Low Aromatic Hydrocarbons, Solvents	I
III	<i>OSD with low level toxicity (Improved)</i> Surfactants, Non-Aromatic Hydrocarbons, Solvents (To be diluted before application)	II
III	<i>OSD with low level toxicity (Improved)</i> Surfactants, Non-Aromatic Hydrocarbons, Solvents (Use neat)	III

* NA - Not Applicable

Εικόνα 6. Γενιές Διασκορπιστικών

--

2.4 Ελληνική Νομοθεσία

Στην Ελλάδα η νομοθεσία που αφορά την χρήση διασκορπιστικών ουσιών για την καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων είναι σχετικά απλή σε σύγκριση με αυτές των άλλων χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Το χημείο του κράτους σε συνεργασία με το Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών διεξάγουν πειράματα για την αποτελεσματικότητα και την τοξικότητα των διασκορπιστικών ουσιών ώστε να εγκρίνουν την χρήση του στα Ελληνικά θαλάσσια ύδατα. Η Ελλάδα διαθέτει 10 πολύ-λειτουργικά καράβια, με σκοπό την καταπολέμηση των διαρροών πετρελαίου με δυνατότητα ψεκασμού διασκορπιστικού. Ακόμα στην ελληνική κυβέρνηση ανήκουν 48 φορητά συστήματα ψεκασμού (βραχίονες ψεκασμού) για την χρήση από καράβια. Η εταιρεία ΕΡΕ διατηρεί 2 μονάδες PSEKA, και 1 Cooper Pegler CP 178, για ψεκασμό διασκορπιστικού στη θάλασσα. Δεν υπάρχουν αεροσκάφη με τη δυνατότητα ψεκασμού. [5]

Αναλυτικότερα στο Φ.Ε.Κ. αναφέρονται όλες οι προδιαγραφές (χαρακτηριστικά) που πρέπει να πληρεί ένα διασκορπιστικό ώστε να εγκριθεί η χρήση του στα ελληνικά θαλάσσια ύδατα. Αυτές αφορούν τα διασκορπιστικά τρίτης γενιάς και φαίνονται στην παρακάτω εικόνα. [5]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ - ΑΠΟΔΕΚΤΑ ΟΡΙΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ

α/α	Ιδιότητα	Αποδεκτά όρια		Μέθοδος ελέγχου
		Τύπος 2	Τύπος 3	
1	Εμφάνιση	Καθαρό και ομογενές		Οπτικός έλεγχος
2	Δυναμικό ιξώδες (Dynamic Viscosity) Στους 0°C (mPa s maximum)	250	250	ASTM D445 IP 71 BS 4708
3	Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point) (°C minimum)	60	60	ASTM D93 IP 34 BS 2839
4	Σημείο Θόλωσης (Cloud Point) (°C maximum)	-10	-10	ASTM D2500 IP 219
5	Δείκτης Αποτελεσματικότητας (Efficiency Index)	30	60	(LR 448 OP) Παράρτημα II
6	≈2000 mPa s Fuel oil (% minimum) ≈500 mPa s Fuel oil (% minimum)	ΔΕ	45	
7	Αναμιξιμότητα με το νερό	ΝΑΙ	ΔΕ	Οι διασκορπιστικές ουσίες πρέπει να είναι αναμίξιμες σε αναλογία 1:10 με θαλασσινό νερό και το προϊόν της αναμίξεως να έχει ιξώδες το οποίο να μην υπερβαίνει το ιξώδες του αδιάλυτου διασκορπιστικού.
8	Απαγορευμένα συστατικά	Βενζόλιο, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, φαινόλες, κρεζόλες, υδροξείδια των αλκαλίων και ελεύθερα ανόργανα οξέα		
9	Αντοχή σε αποθήκευση	ΝΑΙ		Μετά από παραμονή σε θερμοκρασίες -10 °C και 50 °C επί 7 ημέρες να μην εμφανίζεται διαχωρισμός φάσεων.
10	Βιοδιασπασιμότητα (% minimum)	50		NF T 90 346
11	Τοξικότητα	Μη τοξική για την ελληνική θαλάσσια χλωρίδα και Πανίδα		Βλ. Παράρτημα III

ΔΕ = Δεν εφαρμόζεται

Εικόνα 7. Αποδεκτά Χαρακτηριστικά Διασκορπιστικών Ουσιών

2.5 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία

Η αρχή για την καταπολέμηση του διαρκώς αναπτυσσόμενου φαινομένου των πετρελαιοκηλίδων με την χρήση διασκορπιστικών έγινε το 1969 με την συμφωνία του Μπον. Στην συμφωνία αυτή συμμετείχαν αρκετές Ευρωπαϊκές χώρες όπως : το Βέλγιο, η Δανία, η Ολλανδία, η Σουηδία, Η Γερμανία, η Γαλλία, η Νορβηγία, η Ιρλανδία και η Αγγλία. Κυρίαρχο ρόλο σε αυτή την συμφωνία έχουν η Αγγλία, η Νορβηγία και η Γαλλία καθώς για να θεωρηθεί κατάλληλη η χρήση ενός διασκορπιστικού αρκεί να το εγκρίνουν δύο από αυτές.

Για να θεωρηθεί κατάλληλο ένα διασκορπιστικό πρέπει να διαπιστωθεί εάν βρίσκεται μέσα στο όρια τοξικότητας και αποτελεσματικότητας. Αυτό επιτυγχάνεται μέσα από εργαστηριακά πειράματα αλλά και πειράματα πιλοτικής κλίμακας ο τύπος των οποίων διαφέρει από χώρα σε χώρα. Για παράδειγμα στην Ελλάδα ακολουθείται η Αγγλική μέθοδος ελέγχου αποτελεσματικότητας η οποία ονομάζεται WSL σε αντίθεση με την Γαλλία και την Νορβηγία οι οποίες χρησιμοποιούν τα τεστ τύπου IFP. Πρέπει όμως να σημειωθεί πως σε αντίθεση με τις παραπάνω χώρες, αυτές οι οποίες δεν διαβρέχονται από θάλασσα δεν έχουν θεσπίσει παρόμοια νομοθεσία που να αφορά την χρήση διασκορπιστικών. Αυτό είναι λογικό διότι ακόμα και αν υπήρχε μια διαρροή πετρελαίου, θα ήταν σε περιοχή με «γλυκό» νερό (ποτάμια, λίμνες) όπου τα διασκορπιστικά δεν θα μπορούσαν να δράσουν λόγω της έλλειψης αλάτων. [5]

2.6 Μέθοδοι Ελέγχου Αποτελεσματικότητας

Στην παράγραφο αυτή θα γίνει αναφορά στις βασικότερες μεθόδους ελέγχου αποτελεσματικότητας ενός διασκορπιστικού. [15,17]

Μέθοδος WSL (Warren Spring Laboratory)

Η μέθοδος αυτή ακολουθείται σε χώρες όπως η Ελλάδα και η Αγγλία και εξετάζει την διασκορπιστική ικανότητα μιας ουσίας με βάση δύο καύσιμα αναφοράς. Το ένα έχει ιξώδες 500 cP ενώ το άλλο 2000 cP έχοντας όμως ως σημείο αναφοράς του 10 °C. Κατά την πειραματική διαδικασία το θαλασσινό νερό και το καύσιμο βρίσκονται σε διαχωριστική χοάνη (250ml) ενώ το διασκορπιστικό προστίθεται στάγδην στην επιφάνεια του ελαίου και στην συνέχεια αφήνεται για μικρό χρονικό διάστημα σε ηρεμία. Στην συνέχεια το μείγμα των τριών ουσιών αναδεύεται αρκετά έντονα και μετέπειτα λαμβάνεται το απαιτούμενο δείγμα για την μέτρηση. Αυτή γίνεται με την χρήση ενός οργάνου UV-Vis από το οποίο λαμβάνονται πληροφορίες ώστε να εκτιμηθεί το τελικό αποτέλεσμα. Αυτό κυμαίνεται από 0-100% και αντιστοιχεί στο ποσοστό του καυσίμου που έχει διαλυθεί μέσα στον όγκο του νερού.

Μέθοδος IFP

Η μέθοδος IFP αναπτύχθηκε την δεκαετία του 80' και χρησιμοποιείται κυρίως στην Γαλλία και την Νορβηγία. Η μέτρηση λαμβάνει χώρα μέσα σε μια δεξαμενή με συνεχή παροχή «καθαρού» θαλασσινού νερού στην επιφάνεια η οποία προκαλεί σταδιακή διάλυση του καυσίμου. Το καύσιμο αναφοράς που χρησιμοποιείται σε αυτή την μέθοδο είναι ένα μείγμα crude oil & fuel oil με ιξώδες 1000 cP. Κατά την πειραματική διαδικασία το καύσιμο βρίσκεται περιορισμένο μέσα σε ένα δακτύλιο στην επιφάνεια της δεξαμενής ενώ η απαιτούμενη ποσότητα του διασκορπιστικού προστίθεται στάγδην πάνω στο έλαιο. Στην συνέχεια το μείγμα αναδεύεται ώστε να επέλθει διάλυση και τέλος λαμβάνεται το προς μέτρηση δείγμα από τον πυθμένα της δεξαμενής.

--

Μέθοδος MNS

Η μέθοδος αυτή απαιτεί την χρήση ενός γυάλινου δοχείου το οποίο βρίσκεται μέσα σε λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Το έλαιο και το διασκορπιστικό εισάγονται στο σύστημα μέσω τρυπών που υπάρχουν στο καπάκι του δοχείου. Οι τρύπες αυτές στο καπάκι δίνουν επίσης την δυνατότητα δειγματοληψίας αλλά και χρήσης άλλων οργάνων π.χ. θερμόμετρο, «παροχές αέρα». Κατά την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας παρέχεται αέρας στο σύστημα ώστε να επέλθει ο απαιτούμενος κυματισμός μέσα στο δοχείο. Στην συνέχεια το καύσιμο τοποθετείται εντός ενός δακτυλίου ώστε να μην μπορέσει να εξαπλωθεί προτού έρθει σε επαφή με την διασκορπιστική ουσία. Επόμενο βήμα είναι η ανάδευση του συστήματος για χρονικό διάστημα δέκα λεπτών(κυματισμός) η οποία ξεκινάει ύστερα από την απομάκρυνση του δακτυλίου από το σύστημα. Μετά το πέρας των δέκα λεπτών και χωρίς διακοπή του κυματισμού λαμβάνεται δείγμα από το δοχείο και ύστερα το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία. Πέντε λεπτά μετά την διακοπή της παροχής αέρα γίνεται λήψη και δεύτερου δείγματος το οποίο μεταφέρεται μαζί με το πρώτο για την ανάλυση της περιεκτικότητας τους σε καύσιμο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

3.1 Χαρακτηριστικά Πετρελαίου (Ιξώδες-Σημείο Ανάφλεξης-Σημείο Θόλωσης)

Στην παράγραφο αυτή θα αναλυθούν μερικά από τα χαρακτηριστικά μεγέθη του πετρελαίου και των προϊόντων του.

Ιξώδες : Το ιξώδες είναι η ιδιότητα που έχει ένα ρευστό να παρουσιάζει αντίσταση κατά τη ροή του, ως αποτέλεσμα της εσωτερικής τριβής των μορίων του. Υψηλό ιξώδες και μικρή ρευστότητα παρουσιάζουν τα παχύρρευστα υγρά. Αντίθετα, τα λεπτόρρευστα υγρά έχουν μικρό ιξώδες και μεγάλη ρευστότητα. Το ιξώδες αναφέρεται σαν δυναμικό (η) και σαν κινηματικό (ν). [6]

Το δυναμικό ιξώδες (η) είναι η αναλογία μεταξύ της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης ή τάσης απόσχισης (τ) και της ταχύτητας διάτμησης ή ταχύτητας απόσχισης (u) και εκφράζεται από τη σχέση:

$$\tau = \frac{F}{E} = \eta \times \left(\frac{du}{dx} \right)$$

Το δυναμικό ιξώδες μετριέται συνήθως σε centiPoise (cP) ενώ το κινηματικό ιξώδες το οποίο αποτελεί το μέτρο της αντίστασης ενός ρευστού στη ροή, κάτω από την επίδραση της βαρύτητας μετριέται σε Stokes. Η σχέση που συνδέει τα δύο αυτά μεγέθη είναι :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

όπου ρ = πυκνότητα του υγρού

--

Σημείο Ανάφλεξης : Το σημείο ανάφλεξης (Flash Point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου (υγρού) με προσαγωγή δοκιμαστικής φλόγας όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η EN ISO 2719 (ASTM D-93) κατά Pensky-Martens. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με τη μετωπική πτητικότητα του καυσίμου και καθορίζει εν μέρει τα ελαφρύτερα συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μια προδιαγραφή ασφάλειας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, καθώς και αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά (π.χ. βενζίνη για το ντήζελ). [7]

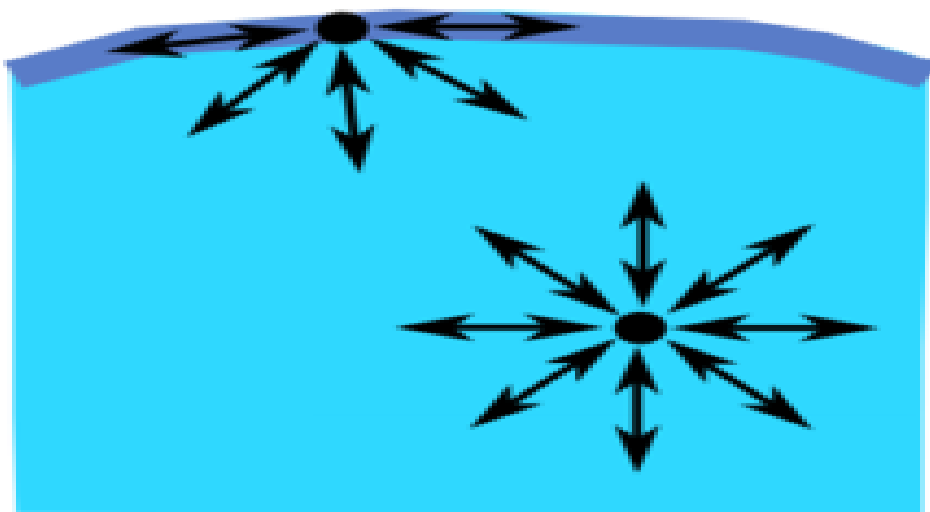
Σημείο Θόλωσης : Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D 2500). Η μέθοδος δίνει τα πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου. [8]

3.2 Επιφανειακή Τάση

Με τον όρο επιφανειακή τάση χαρακτηρίζεται μία από τις ιδιότητες της ύλης η οποία και είναι δύναμη που παρατηρείται ως φυσικό φαινόμενο στην επιφάνεια των υγρών.

Τα μόρια στην επιφάνεια των υγρών φέρονται ως μη δεκτικά εξωτερικών δυνάμεων, από υπερκείμενα μόρια, με συνέπεια να έλκονται μεταξύ τους και προς το εσωτερικό της υγρής μάζας, από δυνάμεις συνοχής. Συνέπεια αυτού είναι να δημιουργείται μια συνισταμένη δύναμη, τάση, που ονομάζεται *επιφανειακή τάση*. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για να αυξηθεί η επιφάνεια ενός υγρού απαιτείται ενέργεια, διαφαίνεται ότι το πηλίκο της ενέργειας αυτής ανά μονάδα επιφάνειας είναι τελικά αυτό που ονομάζεται

επιφανειακή τάση. Η επιφανειακή τάση μετριέται με ειδικό όργανο που λέγεται **τασίμετρο**. Πρόκειται για μία διάταξη που περιλαμβάνει ένα δακτύλιο που επιπλέει στην επιφάνεια του δείγματος του υγρού. Αυτός συνδέεται κατάλληλα με ένα ζυγό ακριβείας. Έτσι ο υπολογισμός της επιφανειακής τάσης γίνεται με τη μέτρηση της δύναμης που απαιτείται για την απόσπαση του δακτυλίου από την εν λόγω επιφάνεια.^[9]



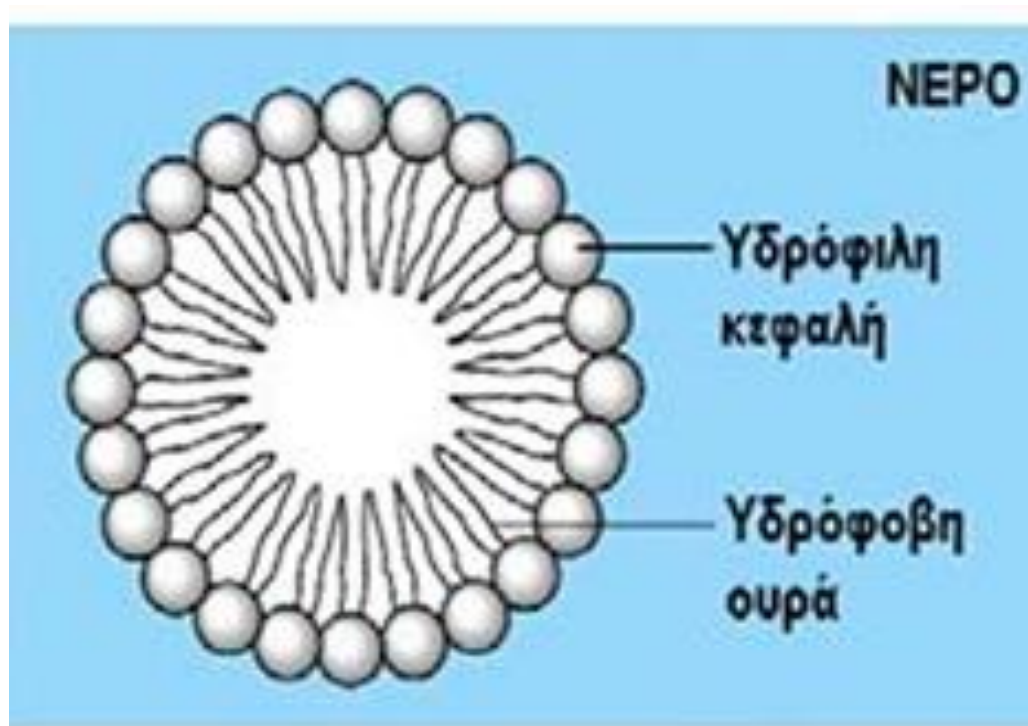
Εικόνα 8. Επιφανειακή Τάση Υγρών

3.3 Τασιενεργές Ουσίες

Τασιενεργές ουσίες ονομάζονται οι ουσίες που έχουν την δυνατότητα να μειώσουν την επιφανειακή τάση του νερού προκαλώντας αφρισμό. [16]

3.4 Μικκύλια

Η δημιουργία των μικκυλίων βασίζεται στην δομή των τασιενεργών μορίων. Αυτά αποτελούνται από ένα πολικό άκρο δηλαδή από ένα υδρόφιλο άκρο και μια μη πολική αλυσίδα η οποία είναι υδρόφοβη. Όταν τέτοιου είδους μόρια βρίσκονται σε διασπορά μέσα στο πετρέλαιο οι επιμήκεις υδρογονανθρακικές αλυσίδες συσσωματώνονται, σχηματίζοντας μία υδρόφοβη σφαίρα, ενώ ταυτοχρόνως τα ιοντικά άκρα που βρίσκονται στην επιφάνεια του συσσωματώματος τείνουν προς τα μόρια του νερού. Τα σφαιρικά αυτά σωματίδια που δημιουργούνται ονομάζονται μικκύλια και αποτελούν τον βασικό παράγοντα για την διάλυση του πετρελαίου μέσα στο νερό. [10]



Εικόνα 9. Δομή Μικκυλίου

3.5 Φασματοσκοπία UV-VIS

Η φασματοσκοπία uv-vis βασίζεται στην ιδιότητα αρκετών μορίων να απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία είτε ορατό φως. Η απορρόφηση είναι δυνατόν να μετρηθεί μέσω του τύπου του Beer ο οποίος αναφέρει ότι :

$$A = e \times b \times C$$

όπου A= απορρόφηση

e = σταθερά η οποία ονομάζεται απορροφητικότητα

C = η συγκέντρωση του υλικού που μετράται

Κάθε μόριο απορροφά διαφορετικό μήκος κύματος, για αυτό το λόγω στα πειράματα που διεξάχθηκαν μετρήθηκε η απορρόφηση που υπήρχε στα 540 nm διότι αυτό είναι το μήκος κύματος που απορροφούν οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου. [11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Σκοπός

Ο σκοπός του πειράματος που διεξήχθη, ήταν ο έλεγχος της καταλληλότητας διασκορπιστικών ουσιών 3^{ης} γενιάς προς εξουδετέρωση των πετρελαιοκηλίδων.

Η καταλληλότητα αυτή μετριέται με τον δείκτη αποτελεσματικότητας ο οποίος πρέπει να ξεπερνά το 60% για καύσιμα με ιξώδες 2000 mPa*s και το 45% για καύσιμα με ιξώδες 500 mPa*s.

Επιπλέον μέσα από την πειραματική διαδικασία μελετήθηκαν και οι τιμές της αποτελεσματικότητας ενός διασκορπιστικού ύστερα από αλλαγή των παραμέτρων που ορίζει το Φ.Ε.Κ. (χρόνος ανάδευσης, χρόνος ηρεμίας, κτλ.)

4.2 Συσκευές

Για να εκτελεστεί η σειρά των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής σκεύη :

1. Κωνικές διαχωριστικές φιάλες των 250 και 500 ml
2. Μηχανικά κινούμενη βάση (ανάδευση) επάνω στην οποία προσαρμόζεται η διαχωριστική χοάνη των 500 ml
3. Βαθμονομημένες σύριγγες των 5 και 20 ml οι οποίες χρησιμοποιούνται για τα διασκορπιστικά και τα καύσιμα αντίστοιχα.
4. Φασματόμετρο UV το οποίο είναι ικανό να μετρήσει την απορρόφηση σε μήκος κύματος 580nm
5. Ογκομετρικές φιάλες των 100 ml για τα δείγματα
6. Ογκομετρικοί κύλινδροι των 250 και 50 ml
7. Χρονόμετρο
8. Φίλτρα χαρτιού τύπου Whatman No 1
9. Ψυγείο

10. Συσκευή SVM η οποία μετρά το κινηματικό και δυναμικό ιξώδες ενός καυσίμου

4.3 Αντιδραστήρια

Για να διεξαχθούν οι πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα εξής καύσιμα :

1. Κηροζίνη
2. Αργό Πετρέλαιο
3. Μαζούτ

Τα καύσιμα αυτά αναμείχθηκαν σε ζεύγη (1-3,2-3) ώστε να προκύψουν τα επιθυμητά επίπεδα ιξώδους σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Φ.Ε.Κ.

Για τον υπολογισμό των σωστών αναλογιών χρησιμοποιήθηκε ο τύπος :

$$x * \log\log(v_A + 0,7) + (1 + x)\log\log(v_B + 0,7) = \log\log(v_M)$$

όπου x = η αναλογία των δύο καυσίμων που θα χρησιμοποιηθούν

v_A = δυναμικό ιξώδες του συστατικού με χαμηλό ιξώδες

v_B = δυναμικό ιξώδες του συστατικού με υψηλό ιξώδες

v_M = δυναμικό ιξώδες μίγματος

4.4 Περίληψη Μεθόδου

Στην διαχωριστική χοάνη των 500ml προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα θαλασσινού νερού καθώς και η προζυγισμένη ποσότητα καυσίμου. Μετά από αναμονή ενός λεπτού γίνεται η προσθήκη της χημικής διασκορπιστικής ουσίας (στάγδην). Πρέπει να σημειωθεί πως η παραπάνω διαδικασία καθώς και το μετέπειτα βήμα της ανάδευσης λαμβάνουν χώρα σε περιβάλλον ελεγχόμενης θερμοκρασίας (10 βαθμοί Κελσίου). Μετά την απαραίτητη ανάδευση του μίγματος η διαχωριστική χοάνη αφήνεται σε ηρεμία για ένα λεπτό και στην συνέχεια λαμβάνεται το προς μέτρηση δείγμα.

Η ποσότητα του δείγματος που λαμβάνεται είναι 50ml και τελικά μεταφέρεται προς μέτρηση της περιεκτικότητας του σε καύσιμο μέσω της χρήσης ενός οργάνου UV-Vis.

--

Τέλος τα δεδομένα που λαμβάνονται από την μέτρηση του οργάνου χρησιμοποιούνται ώστε να υπολογιστεί η αποτελεσματικότητα της διασκορπιστικής ουσίας.

4.5 Μέθοδος Βαθμονόμησης

Σε 5 ξεχωριστές ογκομετρικές φιάλες των 100ml μεταφέρονται 0,1-0,2-0,3-0,4 και 0,5 g πετρελαίου δοκιμής αντίστοιχα. Το πετρέλαιο δοκιμής διαλύεται σε χλωροφόρμιο, το οποίο συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή. Μετά την συμπλήρωση των κυψελιδών με τα διάλυμα, μετράται η απορρόφηση του καθενός στο φασματόμετρο, σε μήκος κύματος 580nm, χρησιμοποιώντας το χλωροφόρμιο ως διάλυμα αναφοράς. Τέλος σχεδιάζεται το διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζεται η απορρόφηση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του πετρελαίου δοκιμής στο διάλυμα του χλωροφορμίου. Έπειτα με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή υπολογίζεται η ευθεία που προσαρμόζεται καλύτερα στα σημεία βαθμονόμησης, ώστε να δίδονται σταθερές γραμμικής παλινδρόμησης.

4.6 Πειραματική Διαδικασία

Πριν από την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας οι δοκιμαστικοί σωλήνες καθώς και τα υπόλοιπα σκεύη τοποθετούνται εντός του ψυγείου ώστε να βρίσκονται στην απαιτούμενη θερμοκρασία κατά την διάρκεια του πειράματος (10 °C). Κατά την έναρξη της διαδικασίας μετριοούνται 250ml θαλασσινού νερού με τη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου τα οποία μεταφέρονται εντός της διαχωριστικής χοάνης των 500ml.

Στην συνέχεια μεταφέρονται εντός της χοάνης 5ml καυσίμου του οποίου το βάρος και το ιξώδες είναι γνωστά. Ύστερα από αναμονή ενός λεπτού εισάγονται επίσης 0,2ml από την απαιτούμενη διασκορπιστική ουσία αφήνοντας μετά το παραπάνω μείγμα σε ηρεμία για ένα λεπτό. Πρέπει όμως να σημειωθεί πως η διασκορπιστική ουσία προστίθεται στάγδην και ακτινικά προς την περιφέρεια μέσα στην χοάνη ώστε να υπάρχει

καλύτερη διασπορά.

Το επόμενο βήμα της πειραματικής διαδικασίας είναι η μεταφορά της χοάνης προς ανάδευση στην απαραίτητη συχνότητα για χρονικό διάστημα 2 λεπτών. Μετά το πέρας της ανάδευσης η χοάνη τοποθετείται κάθετα σε ένα δακτύλιο και αφήνεται σε ηρεμία για ένα λεπτό.

Στην συνέχεια λαμβάνεται το δείγμα των 50ml με τη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου από την βάση της χοάνης (η λήψη του δείγματος δεν πρέπει να ξεπερνά τα 10 δευτερόλεπτα). Το δείγμα των 50 ml μεταγγίζεται από τον ογκομετρικό κύλινδρο σε διαχωριστική χοάνη των 250ml. Ο ογκομετρικός κύλινδρος εκπλένεται 2 φορές με 10 ml χλωροφόρμιο και τα εκπλύματα μεταφέρονται στην διαχωριστική χοάνη. Η χοάνη πωματίζεται και ανακινείται καλά για 1 λεπτό. Αφήνονται οι φάσεις να διαχωριστούν πλήρως και παραλαμβάνεται η στοιβάδα χλωροφορμίου σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml μέσω φίλτρου τύπου Whatman ο 1 των 9,0cm. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται δύο φορές ακόμα χρησιμοποιώντας 20 ml χλωροφορμίου κάθε φορά.

Τελευταίο βήμα της πειραματικής διαδικασίας είναι η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος με την χρήση φασματόμετρου UV-Vis το οποίο ρυθμίζεται στα 580nm με την χρήση γυάλινων κυψελίδων μήκους 10mm. Σημειώνεται πως η μέτρηση του δείγματος πρέπει να γίνεται παράλληλα με τις μετρήσεις των προτύπων βαθμονόμησης.

--

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η σειρά των πειραματικών μετρήσεων που έγιναν είχε ως σκοπό τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας ενός διασκορπιστικού μετά από μεταβολή των παραμέτρων της διαδικασίας. Οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν σε σύγκριση με αυτές του ΦΕΚ ήταν η ποσότητα της διασκορπιστικής ουσίας, ο χρόνος αναμονής, ο χρόνος ανάδευσης καθώς και η περίπτωση της προανάδευσης.

Σύμφωνα με το ΦΕΚ η αποτελεσματικότητα μιας διασκορπιστικής ουσίας προσδιορίζεται από τον παρακάτω τύπο :

Αποτελεσματικότητα% = [(βάρος πετρελαίου σε 50ml δείγματος)X500]/(βάρος πετρελαίου το οποίο προστέθηκε στην χοάνη των 500ml)

Κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων μελετήθηκαν τρεις διασκορπιστικές ουσίες με την χρήση διάφορων τύπων καυσίμων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής καύσιμα :

- Μείγμα Μαζούτ-Κηροζίνης
- Μείγμα Μαζούτ-Αργού Πετρελαίου
- Μαζούτ μόνο

Πρέπει να σημειωθεί όμως πως στις δυο πρώτες περιπτώσεις μειγμάτων μελετήθηκαν δύο περιπτώσεις. Μία για ουσία με ιξώδες 2000mPa*s και μία για ιξώδες 500mPa*s.

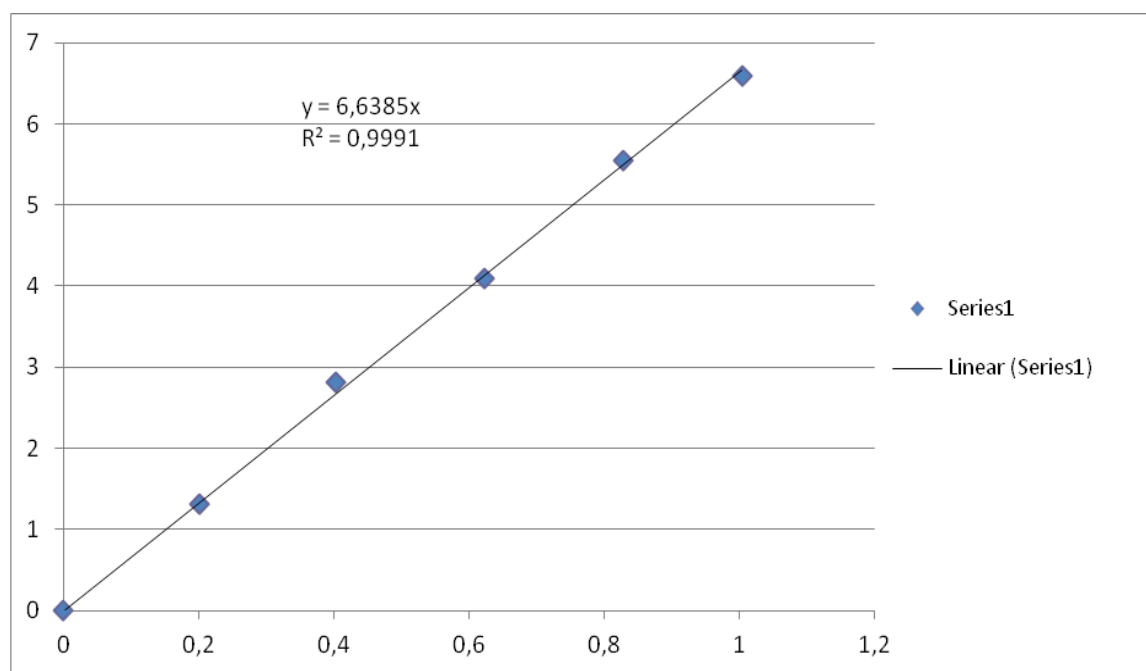
Αρχικά σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν ξεχωριστά τα αποτελέσματα για κάθε διασκορπιστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε.

5.1 Διασκορπιστική ουσία 1:

Όπως και στις υπόλοιπες ουσίες που θα αναλυθούν έτσι και σε αυτήν πρέπει να παρουσιαστούν οι πρώτα οι καμπύλες αναφοράς που προέκυψαν από τις μετρήσεις των φιαλιδίων βαθμονόμησης.

Στον κάθετο άξονα κάθε διαγράμματος αντιστοιχεί η απορρόφηση ενώ στον οριζόντιο η μάζα του καυσίμου

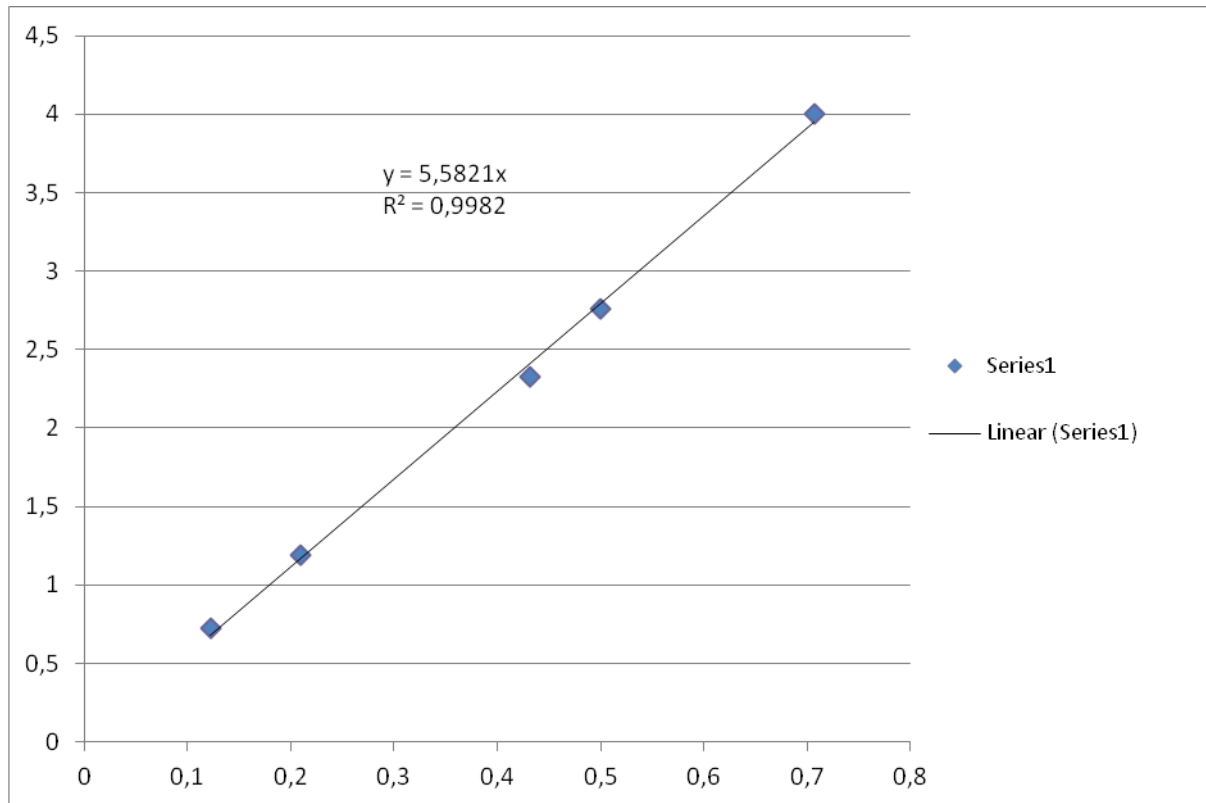
Για την περίπτωση του μείγματος μαζούτ-κηροζίνης ιξώδους 2000mPa*s έχουμε :



Διάγραμμα 4. Μαζούτ-Κηροζίνη με ιξώδες 2000mPa*s

Σε αυτή την περίπτωση από την ανάλυση των δεδομένων της πειραματικής διαδικασίας προέκυψε ως η αποτελεσματικότητα της διασκορπιστικής ουσίας είναι 26,79%. Αυτό σημαίνει πως αυτή βρίσκεται εκτός των προδιαγραφών που ορίζει το ΦΕΚ.

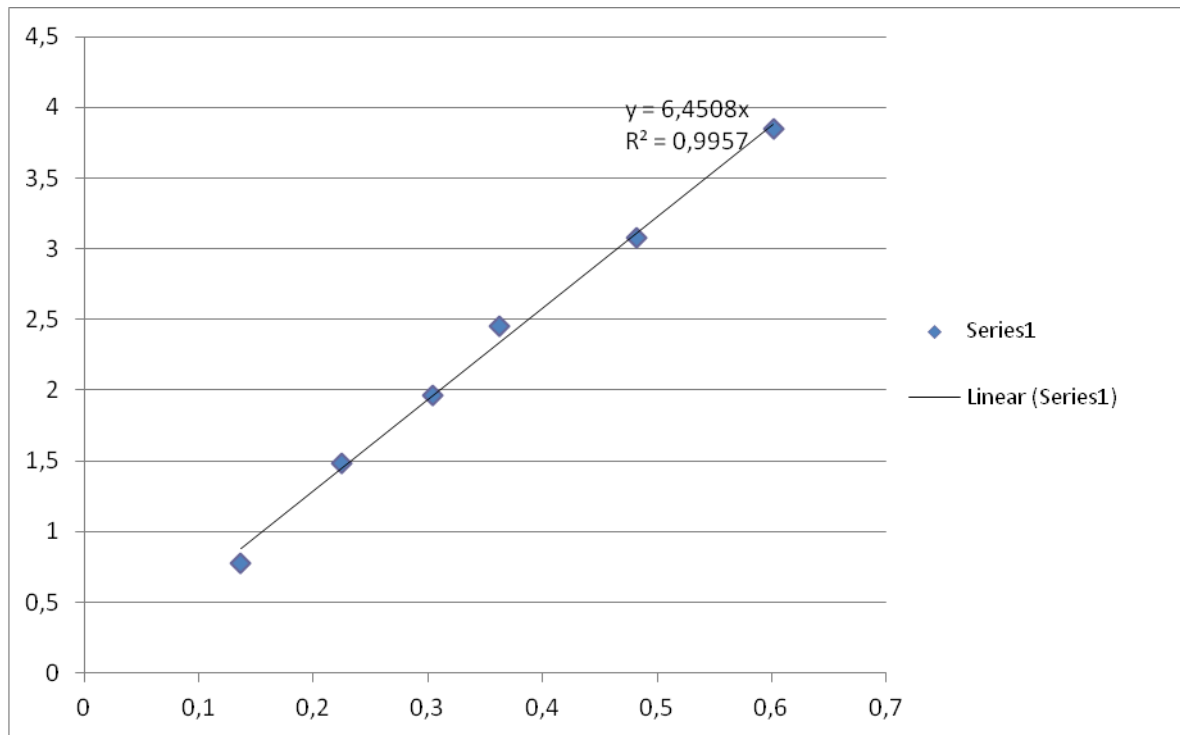
Για την περίπτωση του μείγματος μαζούτ-κηροζίνης ιξώδους 500mPa*s έχουμε :



Διάγραμμα 5. Μαζούτ-Κηροζίνη με ιξώδες 500mPa*s

Σε αυτό του είδους καύσιμο μετρήθηκε πως η αποτελεσματικότητα του παραπάνω διασκορπιστικού είναι ίση με : 14,47%
Και πάλι βλέπουμε πως σε αυτή την περίπτωση η ουσία δεν μπορεί να χαρακτηριστεί εντός των προδιαγραφών του ΦΕΚ.

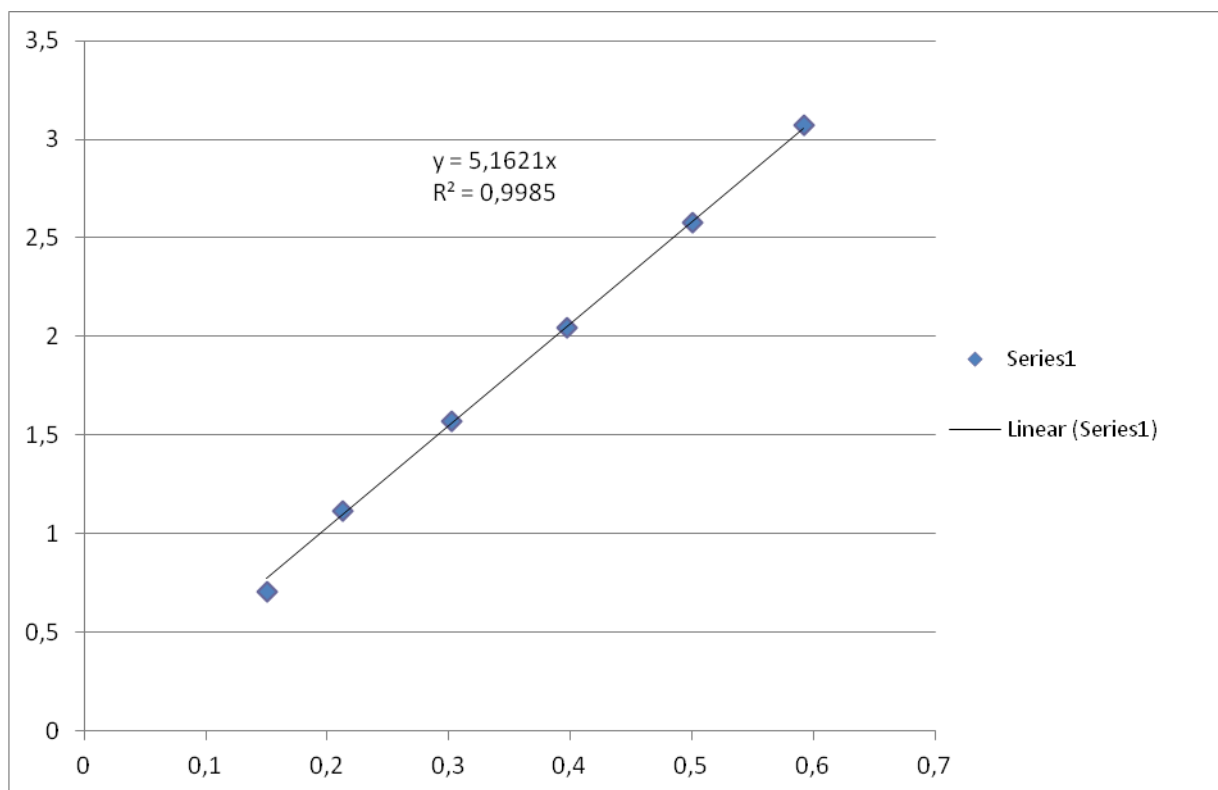
Για την περίπτωση του μείγματος μαζούτ-αργού πετρελαίου ιξώδους 2000mPa*s έχουμε :



Διάγραμμα 6. Μαζούτ-Αργό Πετρέλαιο με ιξώδες 2000mPa*s.

Ύστερα από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων υπολογίστηκε πως η αποτελεσματικότητα της ουσίας σε αυτόν τον τύπο καυσίμου ισούται με 28,93%. Αυτό μας δείχνει πως και για αυτό το είδος καυσίμου η διασκορπιστική ουσία δεν μπορεί να φτάσει στα όρια που έχουν τεθεί από το ΦΕΚ.

Για την περίπτωση του μείγματος μαζούτ-αργού πετρελαίου ιξώδους 500mPa*s έχουμε :



Διάγραμμα 7. Μαζούτ-Αργό Πετρέλαιο με ιξώδες 500mPa*s.

Σε αυτή τη μέτρηση έχουμε και πάλι ένα αντίστοιχο αποτέλεσμα με τα προηγούμενα τα οποία βρίσκονται εκτός των ορίων του ΦΕΚ. Συγκεκριμένα η αποτελεσματικότητα μετρήθηκε στο 18,44%

Πρέπει να επισημάνουμε πως όλα τα παραπάνω αποτελέσματα υπολογίστηκαν με βάση μετρήσεων που έγιναν σύμφωνα με τις παραμέτρους που ορίζει το ΦΕΚ. (Όλες αυτές αναφέρονται στο κεφάλαιο 4.6)

Όπως αναφέραμε και παραπάνω σκοπός της σειράς των πειραμάτων ήταν η μελέτη της αποτελεσματικότητας μιας διασκορπιστικής ουσίας μετά από μεταβολή των παραμέτρων της πειραματικής διαδικασίας.

Συγκεκριμένα κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μεταβάλαμε τις εξής παραμέτρους :

- ⇒ Μέτρηση χωρίς χρόνο αναμονής μετά την ανάδευση σε αντίθεση με το ΦΕΚ που ορίζει χρόνο αναμονής ένα λεπτό την οποία ονομάζουμε dynamic sampling.
- ⇒ Μέτρηση με μεταβολή στον χρόνο ανάδευσης από τα 2 λεπτά στα 5 και 10 αντίστοιχα.
- ⇒ Μέτρηση με διοχέτευση της διασκορπιστικής ουσίας σε δύο στάδια, ένα πριν την ανάδευση και ένα κατά το ήμισυ.
- ⇒ Μέτρηση με αύξηση του χρόνου παραμονής της χοάνης προς ηρεμία μετά το στάδιο της ανάδευσης. Συγκεκριμένα αυξήσαμε το χρονικό διάστημα από ένα λεπτό σε 5 και 10 αντίστοιχα για κάθε μεταβολή.
- ⇒ Τέλος είχαμε και την ένταξη και ενός άλλου σταδίου το οποίο ονομάζεται στάδιο προανάμειξης. Δηλαδή προτού την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας είχαμε την φάση της ανάμειξης του διασκορπιστικού και του καυσίμου.

Μέσα από αυτές τις μεταβολές καταφέραμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά ενός διασκορπιστικού και να βρούμε κατά πόσο υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης της αποτελεσματικότητας του ανάλογα με το είδος του καυσίμου που έχουμε να αντιμετωπίσουμε σε κάθε περίπτωση. Αυτό σημαίνει πως για κάθε ουσία που χρησιμοποιήθηκε είχαμε 8 διαφορετικές μετρήσεις για κάθε καύσιμο. Άρα 8 μετρήσεις επί τέσσερα διαφορετικά καύσιμα για κάθε ουσία είναι ίσες με 32 αποτελέσματα για καθεμία.

--

Συγκεκριμένα για την ουσία 1 και καύσιμο το μείγμα μαζούτ-crude
ιξώδους 2000mPa*s υπολογίστηκαν οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 28,93%]

1. Dynamic Sampling : **49,60%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **16,44%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **11,11%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **24,54%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **10,16%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **9,53%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **6,67%**

Είναι εμφανές πως η μόνη μέτρηση αποτελεσματικότητας που καταφέραμε να φέρουμε εντός των ορίων του ΦΕΚ είναι αυτή της δυναμικής μέτρησης η οποία είναι ίση με 49,60%

Επιπλέον παρατηρούμε πως παρόλο που αυξάνουμε τον χρόνο ανάδευσης η αποτελεσματικότητα μειώνεται. Αυτό σημαίνει πως αντί να επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά του καυσίμου μέσα στον όγκο του νερού υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό επικόλλησης του στα τοιχώματα αλλά και δημιουργία μεγάλων μικκυλίων.

Άλλο ένα συμπέρασμα το οποίο προκύπτει είναι πως όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής μειώνεται η αποτελεσματικότητα. Δηλαδή υπάρχει έντονη τάση μεταφοράς των μικκυλίων του καυσίμου στην επιφάνεια. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται resurfacing.

Για την ουσία 1 και καύσιμο το μείγμα μαζούτ-crude ιξώδους 500mPa*s υπολογίστηκαν οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 18,44%]

1. Dynamic Sampling : **57,97%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **38,82%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **30,90%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **34,22%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **26,15%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **11,11%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **58,12%**

Στις παραπάνω μετρήσεις είναι εμφανές πως σχεδόν κάθε μεταβολή των παραμέτρων έχει θετικό αποτέλεσμα ως προς την αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού. Μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται στις μετρήσεις 1,2,3,4&7. Αυτό μας δείχνει πως για το συγκεκριμένο ζευγάρι διασκορπιστικού-καυσίμου η αποτελεσματικότητα αυξάνεται κυρίως όταν επέλθει καλύτερη ανάδευση.

Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στην μέτρηση με το στάδιο της προανάμειξης όπου η αποτελεσματικότητα φτάνει το 58,12% και μπορεί να θεωρηθεί εντός των ορίων του ΦΕΚ.

--

Για την ουσία 1 και καύσιμο το μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ υπολογίστηκαν οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 26,79%]

1. Dynamic Sampling : **15,55%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **8,44%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **7,74%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **6,88%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **7,03%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **5,60%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **3,62%**

Παρατηρούμε πως παρόλες τις μεταβολές που δοκιμάστηκαν δεν υπήρχε αύξηση της αποτελεσματικότητας, άρα οι συνθήκες που ορίζει το ΦΕΚ είναι αυτές που οδηγούν στην μέγιστη τιμή της. Όμως και πάλι το διασκορπιστικό δεν μπορεί να χαρακτηριστεί κατάλληλο για χρήση διότι καμία αποτελεσματικότητα δεν βρίσκεται κοντά στο κατώτατο όριο.

Για την ουσία 1 και καύσιμο το μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους 500mPa*s υπολογίστηκαν οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 14,46%]

1. Dynamic Sampling : **36,48%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **16,26%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **18,87%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **20,12%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **8,44%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **8,62%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **10,23%**

Σε αυτή τη σειρά μετρήσεων παρατηρούμε βελτίωση μόνο κατά την δυναμική μέτρηση όπου η αποτελεσματικότητα φτάνει στο 36,48% χωρίς όμως να μπορεί να βρίσκεται εντός των ορίων του ΦΕΚ. Αυτό μας προδίδει πως το φαινόμενο resurfacing είναι ιδιαίτερα έντονο το οποίο φαίνεται να σταματάει ύστερα από 5 λεπτά ηρεμίας μιας και η αποτελεσματικότητα φτάνει στο 8% μετά από 5 λεπτά και παραμένει σε αυτή την τιμή και μετά από 10 λεπτά.

Άλλο ένα συμπέρασμα το οποίο προκύπτει από τα παραπάνω δεδομένα είναι πως η ανάδευση δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την μέτρηση καθώς παρατηρείται αμελητέα μεταβολή της αποτελεσματικότητας με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης.

--

Προτού συνεχίσουμε στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων πρέπει να αναφέρουμε πως για τον υπολογισμό κάθε αποτελεσματικότητας χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα 1,2,3&4 που βρίσκονται παραπάνω για κάθε περίπτωση αντίστοιχα. (δηλαδή για κάθε είδος καυσίμου)

5.2 Διασκορπιστική ουσία 2:

Η διασκορπιστική ουσία 2 είναι η δεύτερη περίπτωση η οποία εξετάστηκε και παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές της αποτελεσματικότητας που προέκυψαν σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ορίζει το ΦΕΚ :

- Με καύσιμο μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους 2000mPa*s : **42,05%**
- Με καύσιμο μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους 500mPa*s : **43,51%**
- Με καύσιμο μείγμα μαζούτ-crude oil ιξώδους 2000mPa*s : **82,21%**
- Με καύσιμο μείγμα μαζούτ-crude oil ιξώδους 500mPa*s : **75,71%**

Εύκολα μπορεί κανείς να παρατηρήσει πως η συγκεκριμένη διασκορπιστική ουσία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μεγαλύτερη επιτυχία για καύσιμα τα οποία προέρχονται από ανάμειξη αργού πετρελαίου με μαζούτ.

Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν οι τιμές αποτελεσματικότητας που προέκυψαν για τις μεταβολές που έγιναν στις παραμέτρους του ΦΕΚ

Συγκεκριμένα για την ουσία 2 και καύσιμο μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους 2000mPa*s έχουν υπολογιστεί οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 42,05%]

1. Dynamic Sampling : **85,50%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **63,30%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **45,31%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια :
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **13,09%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **11,87%**
7. Στάδιο προανάμειξης :

Εύκολα παρατηρείται από τις παραπάνω μετρήσεις πως το διασκορπιστικό μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για χρήση με βάση τις προδιαγραφές που ορίζει το ΦΕΚ. Επίσης είναι εμφανές πως προκαλεί πολύ καλή διασπορά με έντονα φαινόμενα resurfacing το οποίο το συμπεραίνουμε από την ραγδαία μείωση της αποτελεσματικότητας για τις μετρήσεις 5&6.

--

Για την ουσία 2 και καύσιμο μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους 500mPa*s έχουν υπολογιστεί οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 43,51%]

1. Dynamic Sampling : **70,56%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **37,98%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **52,81%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **69,51%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **27,94%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **35,21%**
7. Στάδιο προανάμειξης :

Σε αυτή την περίπτωση συνδυασμού διασκορπιστικής ουσίας και καυσίμου οι μόνες μετρήσεις που μπορούν να θεωρηθούν εντός του ΦΕΚ είναι η 1&4. Έτσι συμπεραίνουμε πως για να υπάρχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα πρέπει να γίνεται συγκεκριμένη χρήση της ουσίας.

Για την ουσία 2 και καύσιμο μείγμα μαζούτ-crude oil ιξώδους 2000mPa*s έχουν υπολογιστεί οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 82,21%]

1. Dynamic Sampling : **49,82%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **42,76%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **45,83%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **29,85%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **28,75%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **18,81%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **33,15%**

Παρατηρούμε πως στις παραπάνω μετρήσεις καμία δεν ξεπερνάει την τιμή που προκύπτει με τις παραμέτρους του ΦΕΚ. Η τιμή 82,21% αντιστοιχεί σε ένα διασκορπιστικό το οποίο βρίσκεται μέσα στις απαιτήσεις του ΦΕΚ και μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για χρήση. (σε αντίστοιχα είδη καυσίμων)

--

Για την ουσία 2 και καύσιμο μείγμα μαζούτ-crude oil ιξώδους 500mPa*s έχουν υπολογιστεί οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 75,71%]

1. Dynamic Sampling : **62,44%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **51,73%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **57,10%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **46,66%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **16,81%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **14,12%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **63,38%**

Βλέπουμε πως και πάλι η μέτρηση που γίνεται σύμφωνα με το ΦΕΚ είναι αυτή με την μεγαλύτερη τιμή άρα για αυτό το ζευγάρι ουσιών δεν χρειάζεται να γίνει μεταβολή των παραμέτρων του πειράματος. Επίσης παρατηρείται πως παρόλο που η διασπορά του πετρελαίου είναι αρκετά καλή, το φαινόμενο resurfacing είναι ιδιαίτερα έντονο καθώς με την αύξηση του χρόνου αναμονής έχουμε ραγδαία μείωση της αποτελεσματικότητας.

5.3 Διασκορπιστική ουσία 3:

Η διασκορπιστική ουσία 3 είναι η τρίτη περίπτωση η οποία εξετάστηκε και παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές της αποτελεσματικότητας που προέκυψαν σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ορίζει το ΦΕΚ :

- Με καύσιμο μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους 2000mPa*s : **5,21%**
- Με καύσιμο μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους 500mPa*s : **37,24%**
- Με καύσιμο μείγμα μαζούτ-crude oil ιξώδους 2000mPa*s : **17,19%**
- Με καύσιμο μείγμα μαζούτ-crude oil ιξώδους 500mPa*s : **14,34%**

Από τις παραπάνω τιμές που προέκυψαν μέσα από πειραματικές μετρήσεις οι οποίες έγιναν σύμφωνα με τις παραμέτρους του ΦΕΚ είναι εμφανές : ότι η συγκεκριμένη διασκορπιστική ουσία έχει νόημα να χρησιμοποιηθεί σε καύσιμα με χαμηλό ιξώδες τα οποία προέρχονται από ανάμειξη μαζούτ και κηροζίνης.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές της αποτελεσματικότητας που υπολογίστηκαν ύστερα από τροποποίηση των παραμέτρων που ορίζει το ΦΕΚ.

--

Για την ουσία 3 και καύσιμο μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ έχουν υπολογιστεί οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 5,21%]

1. Dynamic Sampling :
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **5,64%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **6,65%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **7,61%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **5,79%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **3,96%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **5,38%**

Είναι αρκετά εμφανές από τις παραπάνω μετρήσεις πως η συγκεκριμένη διασκορπιστική ουσία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για καύσιμα τα οποία έχουν υψηλό ιξώδες και προέρχονται από ανάμειξη μαζούτ και κηροζίνης.

Για την ουσία 3 και καύσιμο μείγμα μαζούτ-κηροζίνη ιξώδους 500mPa*s έχουν υπολογιστεί οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 37,24%]

1. Dynamic Sampling : **39,53%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **12,91%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **12,65%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **27,53%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **20,56%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **18,72%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **54,20%**

Από τις παραπάνω μετρήσεις παρατηρούμε πως η μόνο εκείνη με το στάδιο προανάμειξης μπορεί να χαρακτηριστεί εντός των ορίων του ΦΕΚ. Επίσης παρατηρούμε πως με περαιτέρω ανάμειξη η αποτελεσματικότητα μειώνεται. Αυτό σημαίνει πως δεν αυξάνεται η διασπορά του καυσίμου ενώ είναι έντονα τα φαινόμενα εναπόθεσης του στα τοιχώματα του δοχείου.

--

Για την ουσία 3 και καύσιμο μείγμα μαζούτ-crude oil ιξώδους 2000mPa*s έχουν υπολογιστεί οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 17,19%]

1. Dynamic Sampling : **70,90%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **7,87%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **8,83%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **10,22%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **7,26%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **6,05%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **8,41%**

Σε αυτό ζεύγος διασκορπιστικού-καυσίμου παρατηρούμε μια μέτρηση με μεγάλη απόκλιση από τις υπόλοιπες. Συγκεκριμένα η αποτελεσματικότητα της δυναμικής μέτρησης αγγίζει το 70,90% σε αντίθεση με όλες τις υπόλοιπες μετρήσεις που δεν ξεπερνούν το 17,19%. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως έχουμε έντονα φαινόμενα wall effect αλλά και resurfacing.

Για την ουσία 3 και καύσιμο μείγμα μαζούτ-crude oil ιξώδους 500mPa*s έχουν υπολογιστεί οι παρακάτω αποτελεσματικότητες :

[Αποτελεσματικότητα σύμφωνα με το ΦΕΚ : 14,34%]

1. Dynamic Sampling : **66,43%**
2. Ανάδευση 5 λεπτά : **18,45%**
3. Ανάδευση 10 λεπτά : **21,88%**
4. Διοχέτευση σε 2 στάδια : **20,29%**
5. Χρόνος αναμονής 5 λεπτά : **8,14%**
6. Χρόνος αναμονής 10 λεπτά : **9,31%**
7. Στάδιο προανάμειξης : **57,86%**

Σε αυτό το ζεύγος παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά με το παραπάνω και καταλήγουμε στα ίδια συμπεράσματα. Μόνη εξαίρεση αποτελεί η μέτρηση με το στάδιο προανάμειξης όπου βλέπουμε πως υπάρχει μεγάλη αύξηση της αποτελεσματικότητας. Άρα για συμπεραίνουμε πως το η προανάμειξη βοηθά ιδιαίτερα στην καλή διασπορά του καυσίμου μέσα στον όγκο του θαλασσινού νερού.

--	--

Στους παρακάτω πίνακες βρίσκονται συγκεντρωμένες όλες οι τιμές που υπολογίστηκαν και αναφέρονται παραπάνω :

Αποτελεσματικότητες Ουσίας 1				
	Μαζούτ- Κηροζίνη 2000mPa*s	Μαζούτ- Κηροζίνη 500mPa*s	Μαζούτ- Αργό Πετρέλαιο 2000mPa*s	Μαζούτ- Αργό Πετρέλαιο 500mPa*s
ΦΕΚ	26,79	14,47	28,93	18,44
Dynamic sampling	15,55	36,48	49,60	57,97
Ανάδευση 5 λεπτά	8,44	16,26	16,44	38,82
Ανάδευση 10 λεπτά	7,44	18,87	11,11	30,90
Διοχέτευση σε 2 στάδια	6,88	20,12	24,54	34,22
Αναμονή 5 λεπτά	7,03	8,44	10,16	26,15
Αναμονή 10 λεπτά	5,60	8,62	9,53	11,11
Στάδιο Προανάμειξης	3,62	10,23	6,67	58,12

Αποτελεσματικότητες Ουσίας 2				
	Μαζούτ- Κηροζίνη 2000mPa*s	Μαζούτ- Κηροζίνη 500mPa*s	Μαζούτ- Αργό Πετρέλαιο 2000mPa*s	Μαζούτ- Αργό Πετρέλαιο 500mPa*s
ΦΕΚ	42,05	43,51	82,21	75,71
Dynamic sampling	85,50	70,56	49,82	62,44
Ανάδευση 5 λεπτά	63,30	37,98	42,76	51,73
Ανάδευση 10 λεπτά	45,31	52,81	45,83	57,10
Διοχέτευση σε 2 στάδια	49,68	69,51	29,85	46,66
Αναμονή 5 λεπτά	13,09	27,94	28,75	16,81
Αναμονή 10 λεπτά	11,87	35,21	18,81	14,12
Στάδιο Προανάμειξης	37,52	42,61	33,15	63,38

--	--

Αποτελεσματικότητες Ουσίας 3				
	Μαζούτ- Κηροζίνη 2000mPa*s	Μαζούτ- Κηροζίνη 500mPa*s	Μαζούτ- Αργό Πετρέλαιο 2000mPa*s	Μαζούτ- Αργό Πετρέλαιο 500mPa*s
ΦΕΚ	5,21	37,24	17,19	14,34
Dynamic sampling	7,82	39,53	70,90	66,43
Ανάδευση 5 λεπτά	5,64	12,91	7,87	18,45
Ανάδευση 10 λεπτά	6,65	12,65	8,83	21,88
Διοχέτευση σε 2 στάδια	7,61	27,53	10,22	20,29
Αναμονή 5 λεπτά	5,79	20,56	7,26	8,14
Αναμονή 10 λεπτά	3,96	18,72	6,05	9,31
Στάδιο Προανάμειξης	5,38	54,20	8,41	57,86

5.4 Δοκιμή Σε Μαζούτ 10000cst στους 10 C⁰

Εκτός από την μέτρηση μειγμάτων καυσίμων δοκιμάστηκε και η ακραία περίπτωση διασποράς καθαρού μαζούτ το οποίο έχει πολύ μεγάλο ιξώδες. Σε αυτή τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε ως διασκορπιστικό η ουσία 2 ενώ οι παράμετροι που τέθηκαν ήταν σύμφωνες με αυτές του ΦΕΚ.

Η αποτελεσματικότητα αυτού του πειράματος θεωρήθηκε μηδενική διότι ύστερα από την ανάδευση του μείγματος μαζούτ-διασκορπιστικού-νερού δεν υπήρχε διασπορά του μαζούτ μέσα στον όγκο του νερού. Αυτό είναι εμφανές στην παρακάτω φωτογραφία.



Εικόνα 10. Αδιάλυτο Μαζούτ

--

Εκτός από όλες τις παραπάνω μετρήσεις έγινε και μια σειρά μετρήσεων για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας. Πιο συγκεκριμένα για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας χρησιμοποιήθηκε η διασκορπιστική ουσία 3 και καύσιμο μείγμα αργού πετρελαίου-μαζούτ ιξώδους 500mPa*s.

Οι αποτελεσματικότητες που μετρήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω αντίστοιχα για κάθε μέτρηση :

1. 13,19
2. 14,47
3. 16,11
4. 12,22
5. 20,71
6. 10,89
7. 17,84
8. 19,44
9. 18,65
10. 11,08
11. 15,00
12. 18,68
13. 21,59
14. 16,86
15. 17,01
16. 12,19
17. 11,39
18. 13,12

Οι παραπάνω τιμές αποτελούν την % αποτελεσματικότητα η οποία μετρήθηκε. Η μέση τιμή των μετρήσεων είναι ίση με 15,51 ενώ η τυπική απόκλιση των μετρήσεων είναι ίση με 3,35. Δηλαδή το RSD είναι ίσο με 3,35. Όπου $RSD = \text{relative standard deviation} = (SD/AVERAGE) * 100$
Έτσι συμπεραίνουμε πως οι μετρήσεις μας επιβεβαιώνουν την επαναληψιμότητα των μετρήσεων μας αφού έχουν μια απόκλιση γύρω στο 3-4%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέσα από την παραπάνω εργασία καταφέραμε να εξάγουμε καποία συμπεράσματα τα οποία αφορούν τον τρόπο χρήσης ενός διασκορπιστικού σε περίπτωση ύπαρξης πετρελαιοκηλίδας. Αυτά είναι :

- Ένα διασκορπιστικό πρέπει να ελεγχθεί ως προς την τοξικότητα του έτσι ώστε να μην επιφέρει προβλήματα στο θαλάσσιο περιβάλλον
- Επίσης είναι αναγκαίο πριν την χρήση του να ελεγχθεί ως προς την αποτελεσματικότητά του. Για να εξαχθούν όμως τα σωστά αποτελέσματα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι κατάλληλοι παράμετροι που αφορούν την πειραματική διαδικασία. Δηλαδή κάθε περίπτωση είναι καλό να εξετάζεται μοναδικά. Οι παράμετροι που εξετάζονται κάθε φορά πρέπει να είναι : το είδος του καυσίμου, ο ρυθμός ανάδευσης (σχετίζεται με τον υπάρχοντα κυματισμό και την δύναμη του ανέμου.) αλλά και η ποσότητα που πρέπει να χρησιμοποιηθεί.
- Περαιτέρω άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει τον τρόπο χρήσης είναι το σημείο το οποίο βρίσκεται η πετρελαιοκηλίδα. Δηλαδή σε περίπτωση διαρροής πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η απόσταση από την ακτή καθώς και το υποθαλάσσιο περιβάλλον έτσι ώστε να μην τεθεί κανένας οργανισμός σε κίνδυνο.
- Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω κάθε διαρροή είναι σωστό να θεωρείται μοναδική περίπτωση και να εξετάζεται καθ' αυτόν τον τρόπο. Για το λόγο αυτό θα ήταν ιδιαίτερα σημαντικό να υπάρχει εξοπλισμός (π.χ. βαλιτσάκι) ώστε να γίνεται ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας στο σημείο της διαρροής. Έτσι τα συμπεράσματα της ανάλυσης θα ήταν πιο ακριβή.
- Μέσα από αυτόν τον κύκλο των πειραματικών μετρήσεων ήταν εμφανές πως η διασκορπιστική ουσία που είχε τις υψηλότερες τιμές αποτελεσματικότητας ήταν η ουσία νούμερο 2. Σχεδόν όλες οι μετρήσεις που έγιναν με βάση τις παραμέτρους του ΦΕΚ , με αύξηση του χρόνου ανάδευσης αλλά και αυτές που αφορούν την δυναμική μέτρηση (dynamic sampling) βρίσκονταν μέσα στα αποδεκτά όρια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://www.tovima.gr/relatedarticles/article/?aid=125760>
2. <http://www.protothema.gr/environment/article/67511/dekaeksi-megala-atyxnmata-diarrohs-petrelaiou-rypanan-tis-thalasses/>
3. <http://prinosoil.blogspot.gr/2016/03/blog-post.html>
4. The International Tanker Owners Pollution Federation Limited *Oil Tanker Spill Statistics*
5. European Maritime Safety Agency Manual on the applicability of oil spill dispersants V2, 2010
6. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/fueltech/files/Kinematic%20Viscosity.pdf>
7. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/fueltech/files/Flash%20Point.pdf>
8. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/fueltech/files/Cold%20Flow.pdf>
9. https://el.wikipedia.org/wiki/Επιφανειακή_τάση
10. John McMurry *Οργανική Χημεία*, Τόμος 2^{ος}
11. Μαρία Όξενκιουν - Πετροπούλου, *Φασματομετρικές μέθοδοι β'* έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2008
12. <https://el.wikipedia.org/wiki/Πετρέλαιο>
13. Albers, P.H. *An annotated bibliography on petroleum pollution*. Laurel, Md: USGS Patuxent Wildlife Research Center. 2007.
14. National Research Council (U.S.). *Spills of emulsified fuels : risks and response*. Washington, DC: National Academy Press. 2002.
15. European Maritime Safety Agency / Overview of national dispersant testing and approval policies in the EU

16. <http://iek-varis.att.sch.gr/himeia%2014-11-12.pdf>

17. REGIONAL MARINE POLLUTION EMERGENCY RESPONSE CENTRE FOR THE MEDITERRANEAN SEA (REMPEC) / Guidelines for the use of dispersants for combating oil pollution at sea in the Mediterranean region Part II: Basic information on dispersants and their application / May 2011

18. <http://masgc.org/oilscience/oil-spill-science-dispersant-bkgnd.pdf>