



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ**

Διπλωματική Εργασία:

Εργαστηριακός Έλεγχος Αποτελεσματικότητας  
Χημικών Διασκορπιστικών Ουσιών σε Πετρελαιοκηλίδες

Καραχάλιος Παναγιώτης  
Επιβλέπων Καθηγητής: Ζαννίκος Φανούριος



## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Ζαννίκο, ο οποίος ήταν ο επιβλέπων αυτής της διπλωματικής εργασίας. Τα σχόλια, οι παρατηρήσεις και οι προτάσεις του συνέβαλαν στη βελτίωση της τελικής ποιότητας του έργου αυτού. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Χείλαρη, η οποία με καθοδήγησε καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής αυτής της μελέτης. Οι ιδέες τα σχόλια και η συνολική βοήθεια που μου παρείχε, έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην επιτυχή περάτωση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Ξεχωριστό κεφάλαιο θα έπρεπε να αφιερώσω στους φίλους και συμφοιτητές μου, και όλα αυτά που περάσαμε μαζί, τα πέντε χρόνια που ήμουν στη σχολή. Αν προσπαθούσα να καταγράψω όλα αυτά που κέρδισα από αυτούς, τις εμπειρίες που έζησα μαζί τους και τη βοήθεια που μου δώσανε σε δύσκολες περιόδους της ζωής μου, θα επισκίαζα τη διπλωματική μου εργασία, άρα δεν θα το κάνω.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τους φίλους μου για τη στήριξη που μου παρείχανε, και για την υπομονή που κάνανε καθόλη τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών. Τέλος ευχαριστώ την κοπέλα μου, που με βοήθησε στη συγγραφή της εργασίας αυτής με τα σχόλια και τις παρατηρήσεις της.



## Πίνακας Περιεχομένων

Κατάλογος Σχημάτων και Πινάκων

Περίληψη

Abstract

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	7
1.1 Διαρροές Πετρελαίου- Πετρελαιοκηλίδες.....	7
1.1.1 Γενικά.....	7
1.1.2 Επιπτώσεις σε Ανθρώπους.....	8
1.1.3 Επιπτώσεις σε Ζώα και Φυτά.....	8
1.1.4 Μέθοδοι Καταπολέμησης Διαρροών Πετρελαίου.....	9
1.1.5 Διαρροές Πετρελαίου στην Ελλάδα και στη Μεσόγειο.....	10
1.1.6 Στατιστικά Στοιχεία Διαρροών Πετρελαίου.....	12
1.1.6.1 Αιτίες Διαρροών.....	14
1.2 Γενικά Χαρακτηριστικά Χημικών διασκορπιστικών ουσιών .....	15
1.2.1 Χημική Σύσταση.....	15
1.2.2 Φυσικός Διασκορπισμός.....	15
1.2.3 Αρχές Λειτουργίας.....	16
1.2.4 Γενιές Διασκορπιστικών Ουσιών .....	18
1.2.4.1 Διασκορπιστικές Ουσίες 1 <sup>ης</sup> Γενιάς.....	18
1.2.4.2 Διασκορπιστικές Ουσίες 2 <sup>ης</sup> Γενιάς.....	18
1.2.4.3 Διασκορπιστικές Ουσίες 3 <sup>ης</sup> Γενιάς.....	19
1.2.5 Ορθή Χρήση.....	20
1.2.5.1 Ορθή Χρήση Σε Παράκτιες Περιοχές.....	22
1.2.6 Πειραματική Αξιολόγηση Εμπορικών Χημικών Διασκορπιστικών.....	22
1.3 Θεσμικό Πλαίσιο Ελέγχου και Αποτελεσματικότητας.....	23
1.3.1 Ελληνική Νομοθεσία.....	23
1.3.2 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία.....	24
1.3.3 Μέθοδοι Ελέγχου Αποτελεσματικότητας.....	25
Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό υπόβαθρο.....	26
2.1 Επιφανειακή Τάση.....	26
2.2 Τασιενεργές ή Αφροποιητικές Ουσίες.....	28
2.3 Συντελεστής Εφάπλωσης.....	28
2.4 Μικύλλια.....	28
2.5 Δυνάμεις Van Der Waals.....	29
2.6 Τριαδικό Μίγμα.....	29
2.7 Βασικά Χαρακτηριστικά Πετρελαίου.....	31
2.7.1 Ιξώδες.....	31
2.7.2 Σημείο Ανάφλεξης.....	31
2.7.3 Σημείο Θόλωσης.....	32
2.8 Φασματοσκοπία Υπεριώδους.....	32
Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος.....	33

3.1 Σκοπός .....	33
3.2 Περίληψη Μεθόδου.....	34
3.3 Συσκευές.....	34
3.4 Αντιδραστήρια.....	34
3.5 Συνθετικό Θαλασσινό Νερό.....	35
3.6 Μέθοδος Βαθμονόμησης.....	35
3.7 Πειραματική Διαδικασία.....	35
Κεφάλαιο 4. Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμών.....	39
4.1 Δείκτης Αποτελεσματικότητας.....	39
4.2 Έκθεση Αποτελεσμάτων.....	39
4.2.1 Διασκορπιστική Ουσία T1.....	39
4.2.2 Διασκορπιστική Ουσία K1.....	44
4.2.3 Διασκορπιστική Ουσία K2.....	47
4.2.4 Επαναληψιμότητα Μεθόδου.....	49
4.2.5 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	50
Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα και Προτάσεις.....	53
Κεφάλαιο 6. Βιβλιογραφία.....	55

<b>ΣΕΛΙΔΑ</b>	<b>ΣΧΗΜΑΤΑ</b>
17	1. Δράση χημικής διασκορπιστικής ουσίας
25	2. Οι συσκευές της μεθόδου IFP
26	3. Δισδιάστατος κύλινδρος με το έμβολό του
27	4. Παράσταση Έλξεως μορίων στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του διαλύματος
28	5. Τα μικύλλια
30	6. Τριγωνική απεικόνιση τριαδικού μίγματος κατά Gibbs- Roozeboom

<b>ΣΕΛΙΔΑ</b>	<b>ΠΙΝΑΚΕΣ</b>
20	1. Τυπικές Διασκορπιστικές Ουσίες, διαλύτες και τασιενεργές τους ουσίες
21	2. Ατυχήματα πλοίων, τύποι πετρελαίων διαρροής και καταλληλότητα χρήσης διασκορπιστικών
23	3. Αποθέματα διασκορπιστικών στις χώρες της Ε.Ε.
33	4. Φυσικοχημικές ιδιότητες - Αποδεκτά όρια μεθόδου
49	5. Επαναληψιμότητα για T1
49	6. Επαναληψιμότητα για K1
52	7. Αποτελεσματικότητα διασκορπιστικών σε διάφορους τύπους πετρελαίου

<b>ΣΕΛΙΔΑ</b>	<b>ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ</b>
10	1. Πλωτά φράγματα για τον περιορισμό διαρροής πετρελαίου
31	2. Τριαδικό μίγμα νερού - χλωροφορμίου - αργού πετρελαίου
36	3. Πρότυπα βαθμονόμησης (Κηροζίνης)
37	4. Ανάδευση
38	5. Εκχύλιση δείγματος (Αργού Πετρελαίου)
42	6. Άργο πετρέλαιο μετά την προσθήκη διασκορπιστή
42	7. Αργό πετρέλαιο στο νερό
43	8. Διασκορπιστής T1 με μαζούτ μεγάλου ιξώδους
45	9. Διασκορπισμός χωρίς προσθήκη διασκορπιστικού
45	10. "Η πετρελαιοκηλίδα"
45	11. Μετά την ανάδευση με το διασκορπιστικό
47	12. Αμέσως μετά την ανάδευση
48	13. Μετά από ένα λεπτό ηρεμίας
50	14. Αποτυχία T1 με πυκνό μαζούτ

## ΣΕΛΙΔΑ

## ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

12	1. Οι διαρροές πετρελαίου άνω των 700 τόνων παγκοσμίως την περίοδο 1970-20112
13	2. Αριθμός διαρροών πετρελαίου
13	3. Ποσότητες πετρελαίου από μικρές και μεγάλες διαρροές
14	4. Συγκριτικό διάγραμμα διαρροών και μεταφορών πετρελαίου
14	5. Αιτίες διαρροών πετρελαίου
27	6. Η επιφανειακή τάση ανάλογα με τη συγκέντρωση των μικυλλίων
39	7. Διασκορπιστικό T1 με πετρέλαιο δυν. Ιξώδους 2000mPa*s
40	8. Διασκορπιστικό T1 με πετρέλαιο δυν. Ιξώδους 500mPa*s
40	9. Διασκορπιστικό T1 με κηροζίνη
41	10. Διασκορπιστικό T1 με πετρέλαιο δυν. ιξώδους 2000mPa*s με διαλύτη διχλωρομεθάνιο
41	11. Διασκορπιστικό T1 με μίγμα Κηροζίνης-Μαζούτ 300mPa*s.
42	12. Διασκορπιστικό T1 με αργό πετρέλαιο
44	13. Διασκορπιστικό K1 με πετρέλαιο 2000mPa*s
44	14. Διασκορπιστικό K1 με μίγμα κηροζίνης μαζούτ 300mPa*s
46	15. Διασκορπιστικό K1 με κηροζίνη
46	16. Διασκορπιστικό K1 με αργό πετρέλαιο
47	17. Διασκορπιστικό K2 με παχύρευστο μαζούτ με δυν. Ιξώδες μεγαλύτερο από 2000mPa*s
48	18. Διασκορπιστικό K2 με ντήζελ χωρίς πρόσθετα
49	19. Διασκορπιστικό K2 με αργό πετρέλαιο
51	20. Αποτελεσματικότητα T1 συναρτήσει ιξώδους



## Περίληψη

Οι πετρελαιοκηλίδες στη σύγχρονη εποχή είναι δυστυχώς ένα σύνθητες φαινόμενο. Δημιουργούνται είτε από διαρροές αγωγών είτε από ατυχήματα πλοίων. Υπάρχουν διάφορα στάδια και τρόποι καταπολέμησης τους. Το τελευταίο στάδιο είναι η εφαρμογή των χημικών διασκορπιστικών ουσιών. Αυτές οι ουσίες έχουν ως σκοπό τη διάσπαση του πετρελαίου, με αποτέλεσμα τον διασκορπισμό του σε όλο τον όγκο της θάλασσας.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μέτρηση της αποτελεσματικότητας διάφορων χημικών διασκορπιστικών ουσιών, σε διαφορετικούς τύπους πετρελαίου, σύμφωνα με το Φύλλο Εφημερίδας Κυβερνήσεως με Αριθμό:5219/Φ. 11/4/2000. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται ονομάζεται WPL.

Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι διασκορπιστικών σε επτά διαφορετικούς τύπους πετρελαίου, που περιλάμβαναν δείγματα με πολύ μικρά μέχρι και πολύ μεγάλα ιξώδη. Τα αποτελέσματα ήρθαν σε συμφωνία με την καταλληλότητα και ορθότητα της χρήσης των διασκορπιστών σε συγκεκριμένες συνθήκες. Μετρήθηκε η επαναληψιμότητα της μεθόδου με τρεις επαναλήψεις μετρήσεων για δύο διασκορπιστικές ουσίες. Ακόμα εξετάστηκε η διαφορά στις μετρήσεις εάν χρησιμοποιηθεί διαφορετικός διαλύτης.

Τέλος σχολιάζεται η ορθότητα της μεθόδου και κυρίως των ορίων της, και προτείνεται μία μέθοδος για την κατάλληλη και εξειδικευμένη αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδας στον ελλαδικό θαλάσσιο χώρο.

## **Abstract**

Unfortunately, oil spills are a common occurrence in the modern era. They are either caused from pipeline leaks or ship accidents. There are various stages and ways to control them. The last step is the application of chemical dispersants. Such substances are intended to disperse the oil in the whole volume of the sea.

The purpose of this thesis is to measure the effectiveness of various chemical dispersants, in different types of oil, according to the Government Gazette Number: 5219 / F. (Φύλλο Εφημερίδας της Κυβερνήσεως Υπ' Αριθμόν 5219/Φ) 11/4/2000. The experimental procedure followed is called WPL.

Three different types of dispersants were tested, in seven different types of oil, which include samples with very small up to very high viscosity. The results were in agreement with the propriety and acceptable use, to specific conditions. The repeatability of the method was tested (tests were repeated up to three times). Last but not least, the effectiveness measurements of a dispersant in different solvents were examined.

Finally, the accuracy and effectiveness of the method is commented upon, as well as the limits of it. A method for the proper treatment of oil spills in the Greek seas is proposed.

# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Διαρροές Πετρελαίου- Πετρελαιοκηλίδες

### 1.1.1 Γενικά

Το αργό πετρέλαιο, ή απλά πετρέλαιο είναι ένα φυσικό σχηματιζόμενο κολλώδες, τοξικό, εύφλεκτο, σκούρο καστανό-πρασινωπό μείγμα, που αποτελείται από ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων, διαφόρων μοριακών βαρών και άλλων οργανικών ενώσεων, που βρίσκονται σε γεωλογικούς σχηματισμούς κάτω από την επιφάνεια της Γης. Σύμφωνα με τη γενική αποδεκτή θεωρία, το πετρέλαιο προέρχεται από την αρχαία βιομάζα, με άλλα λόγια, ένα ορυκτό καύσιμο που προέρχεται από απολιθωμένα οργανικά υλικά (πλαγκτόν και άλλοι οργανισμοί).

Η πετρελαϊκή ρύπανση στον ωκεανό είναι ταυτόχρονα και από τους πιο συνηθισμένους τύπους ρυπάνσης. Ο τρόπος με τον οποίο το πετρέλαιο εισέρχεται στην θάλασσα είναι μέσω φυσικών διαρροών. Βεβαίως, αρκετές από τις πτητικές του ουσίες εξατμίζονται και το υπόλοιπο υλικό διασπάται από βακτήρια με αργό ρυθμό. Ωστόσο, η μεγαλύτερη ποσότητα εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον, ως ρύπος κατά την άντληση/εξαγωγή από τον βυθό της θάλασσας, και την διανομή του από τον άνθρωπο. Σπάνια, αλλά με δυνητικά καταστροφικές συνέπειες γίνονται εκρήξεις (blowouts) από υπεράκτιες πλατφόρμες άντλησης πετρελαίου, όπως π.χ. αυτή της BP στον κόλπο του Μεξικού, η οποία ήταν η χειρότερη στην ιστορία των ΗΠΑ, ξεπερνώντας τη ζημία που προκάλεσε το δεξαμενόπλοιο Exxon Valdez.

Οι εργασίες των πετρελαιοφόρων πλοίων και τα αστικά απόβλητα θεωρούνται οι δύο πιο σημαντικές πηγές ρύπανσης και οι μαζικές πετρελαιοκηλίδες που προκύπτουν από τη βύθιση ή την σύγκρουση των supertankers είναι και οι πιο καταστροφικές. Π.χ το τάνκερ Exxon Valdez προσάραξε στις 24 Μαρτίου 1989 στο Prince William Sound της Αλάσκας με μια τεράστια διαρροή 40.900 m<sup>3</sup> (10,8 εκατομμύρια αμερικανικών γαλονιών - 257.000 βαρέλια πετρελαίου), αργού πετρελαίου. Ως συνέπεια της διαρροής, πιστεύεται ότι είχαν θανατωθεί περίπου 350.000 με 390.000 θαλασσοπούλια, 2.800 θαλάσσιες ενυδρίδες, 300 φώκιες, 247 αετοί, 22 όρκες, καθώς επίσης και την καταστροφή δισεκατομμυρίων αυγών σολομού και ρέγγας. [1]

Οι επιπτώσεις της διαρροής εξακολουθούν να είναι αισθητές για πολλά χρόνια αργότερα. Μειώσεις πληθυσμών έχουν παρατηρηθεί σε διάφορα ζώα, συμπεριλαμβανομένων και των πληθυσμών του ροζ σολομού. Επίσης, οι θαλάσσιες ενυδρίδες και οι πάπιες παρουσίασαν τα υψηλότερα ποσοστά θανάτου τα επόμενα χρόνια, εν μέρει λόγω κατάποσης λείας από το μολυσμένο έδαφος και από την κατάποση των υπολειμμάτων πετρελαίου από τις φτερούγες (λόγω περιποίησης). Επίσης, τα θαλάσσια θηλαστικά (Φάλαινες, δελφίνια, φώκιες, κτλ) είναι αρκετά ευαίσθητα, διότι πρέπει να αναδυθούν για να αναπνεύσουν, ως συνέπεια, τα ρουθούνια και το ευαίσθητο τους δέρμα εκτίθενται στις τοξικές ουσίες.

Ακόμα και σε μικρές ποσότητες, το πετρέλαιο, ανάλογα με τον βαθμό τοξικότητας, προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις σε όλους τους οργανισμούς, π.χ. σε αυτούς που ζουν κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας όπως π.χ. φυτοπλαγκτόν και ζωικούς οργανισμούς, αυγά και προνύμφες ψαριών, στο βένθος (οργανισμοί κοντά στο βυθό η θαμμένοι στο ίζημα), μέσω αύξησης της ευαισθησίας τους σε ασθένειες, βλάβες στη λειτουργία της κυτταρικής μεμβράνης κτλ.

Η επίδραση των πετρελαιοκηλίδων σε εκτεθειμένες βραχώδεις ακτές είναι λιγότερο καταστροφικές σε σχέση με τις κλειστές ακτές, κολπίσκους κτλ, διότι η παλίρροια, τα θαλάσσια ρεύματα, τα κύματα η ύπαρξη βακτηρίων για την διάσπαση (breakdown) του πετρελαίου και οι κατάλληλες θερμοκρασίες βοηθούν στην απομάκρυνσή του. [1], [16]

### 1.1.2 Επιπτώσεις σε Ανθρώπους

Οι ρυπαντές που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μετά τη διαρροή πετρελαίου, είναι ανάλογοι της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που παρουσιάζουν οι μεγάλες πόλεις, σύμφωνα με νέα μελέτη της Εθνικής Ωκεανολογικής και Ατμοσφαιρικής Υπηρεσίας των ΗΠΑ (NOAA). Στο πλαίσιο της μελέτης τους, οι ερευνητές της NOAA, σε συνεργασία με πανεπιστημιακά ιδρύματα, επικεντρώθηκαν στο όζον και τη σωματιδιακή ύλη, δυο ρυπαντές με επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια εμφανίζονται λόγω της υψηλής πτητικότητας ορισμένων συστατικών του πετρελαίου αλλά και από την καύση αυτού.

Αν και οι άμεσες επιπτώσεις του πετρελαίου στις τροφικές αλυσίδες θεωρούνται συχνά μικρής κλίμακας, δεν αποκλείονται μακροχρόνιες επιπτώσεις στους ανθρώπινους οργανισμούς καθώς και φαινόμενα βιοσυσσώρευσης καρκινογόνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από την κατανάλωση οστρακοειδών και γενικώς θαλασσινών.

Οι πετρελαιοκηλίδες προκαλούν προβλήματα κυρίως στον τουρισμό, αλλά και προβλήματα οικονομικής φύσης, όπως για παράδειγμα τα χρήματα που απαιτούνται για την καταπολέμησή τους.[2]

### 1.1.3 Επιπτώσεις σε Ζώα και Φυτά

Τα υδατοδιαλυτά συστατικά του αργού πετρελαίου και των διυλισμένων προϊόντων του περιέχουν μια ποικιλία ενώσεων που είναι τοξικές για ένα ευρύ φάσμα θαλάσσιων οργανισμών. Τα αυγά και οι προνύμφες των ψαριών είναι πιο ευαίσθητα στη ρύπανση. Το πετρέλαιο προκαλεί διαταραχές στη φυσιολογία και στη συμπεριφορά των οργανισμών και ανωμαλίες στην ανάπτυξη των ψαριών, οδηγώντας τελικά στον πρόωρο θάνατό τους. Το πετρέλαιο μπορεί να επιφέρει αλλαγές στη σύσταση του φυτοπλαγκτόν, ευνοώντας, π.χ., τα κατώτερα είδη. Κατ' αυτόν τον τρόπο όμως ανατρέπει τις ισορροπίες ολόκληρης της τροφικής αλυσίδας.

Οι επιπτώσεις των πετρελαιοκηλίδων στα οικοσυστήματα των βραχωδών ακτών είναι ιδιαίτερα σοβαρές. Σε όλα τα ατυχήματα υπήρξε διαταραχή του οικοσυστήματος και η επανάκαμψη δεν έγινε δυνατή για πολλά χρόνια. Από την άλλη πλευρά, το πετρέλαιο δεν αποκολλάται εύκολα από τις αμμώδεις ακτές. Όταν μάλιστα βρίσκεται ακόμη σε υγρή μορφή, τότε απορροφάται σε μεγαλύτερο βάθος, όπου δεν ευνοείται η αποδόμηση του.

Το πλαγκτόν και κυρίως το νευστόν (το οποίο ζει στην επιφάνεια της θάλασσας) είναι ιδιαίτερα ευπαθές στις πετρελαιοκηλίδες. Το πετρέλαιο δρα ως δηλητήριο για το πλαγκτόν, παρεμποδίζοντας την ανάπτυξή του και οδηγώντας στον πρόωρο θάνατο πολλών οργανισμών.

Λόγω των πετρελαιοκηλίδων αποβιώνουν κάθε χρόνο εκατοντάδες χιλιάδες θαλασσοπούλια. Πολλά πουλιά των οποίων υγραίνεται το πτέρωμα δεν μπορούν να επιπλεύσουν στο νερό και τελικά πνίγονται.

Οι θαλάσσιες χελώνες είναι ιδιαίτερα ευκίνητες μέσα στο νερό, η ανάγκη τους όμως να εξέρχονται κατά διαστήματα στην επιφάνεια για να αναπνεύσουν (ή και να κοιμηθούν) τις κάνει ιδιαίτερα ευπαθείς σε περιπτώσεις πετρελαιοκηλίδων μεγάλης έκτασης. Η ρύπανση των ακτών, όπου οι χελώνες γεννούν τα αυγά τους, πριν από την περίοδο αναπαραγωγής επηρεάζει πιθανώς την ωοτοκία για ένα μικρό χρονικό διάστημα.

Λίγα χρόνια πριν, τα διαθέσιμα στοιχεία για τις επιπτώσεις των πετρελαιοκηλίδων στις φώκιες ήταν λιγοστά και επικρατούσε γενικά η αντίληψη ότι τα θαλάσσια αυτά θηλαστικά αποφεύγουν τις πετρελαιοκηλίδες. Η εικόνα αυτή ανατράπηκε μετά το ατύχημα του «Exxon Valdez» στην Αλάσκα, όπου εκατοντάδες φώκιες έπεσαν θύματα του πετρελαίου.[2]

#### 1.1.4 Μέθοδοι Καταπολέμησης Διαρροών Πετρελαίου

Μια σειρά προηγμένων μηχανισμών απόκρισης είναι διαθέσιμες για τον έλεγχο πετρελαιοκηλίδων και για την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Το κλειδί για την αποτελεσματική καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων είναι η προσεκτική επιλογή και σωστή χρήση του εξοπλισμού και των υλικών που ταιριάζει καλύτερα στο είδος του πετρελαίου και τις συνθήκες στο χώρο διαρροής.

Η συγκράτηση ή ανάκτηση με μηχανικά μέσα, είναι η κύρια γραμμή άμυνας κατά των πετρελαιοκηλίδων στις Ηνωμένες Πολιτείες. Ο εξοπλισμός περιλαμβάνει μια ποικιλία από πλωτά φράγματα, εμπόδια, και αντλίες, καθώς και τα φυσικά και συνθετικά απορροφητικά υλικά. Η μηχανική συγκράτηση χρησιμοποιείται για να συλλάβει και να αποθηκευτεί το χυμένο πετρέλαιο.

Χημικές και βιολογικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με μηχανικά μέσα για να επιταχύνουν τον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων. Μέσα διασποράς και πηκτικά μέσα βοηθούν στην προσπάθεια να αποτραπεί το πετρέλαιο, από το να φτάσει τις ακτές και τα άλλα ευαίσθητα ενδιαιτήματα. Τα βιολογικά μέσα

έχουν τη δυνατότητα να βοηθήσουν την αποκατάσταση σε ευαίσθητες περιοχές όπως είναι οι ακτές, οι λίμνες και οι υγρότοποι. Η έρευνα σε αυτές τις τεχνολογίες συνεχίζεται να βελτιώνεται. Με τον όρο χημικά μέσα εννοούνται οι χημικοί διασκορπιστές και με τον όρο βιολογικά μέσα τα βακτήρια και οι μικροοργανισμοί που διασπών το πετρέλαιο.

Για να καθαριστούν οι ακτές χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι. Φυσικές διεργασίες, όπως η εξάτμιση, οξείδωση, και βιοαποικοδόμηση μπορούν να ξεκινήσουν τη διαδικασία εκκαθάρισης, αλλά γενικά είναι πολύ αργές για να παρέχουν επαρκή περιβαλλοντική αποκατάσταση. Οι φυσικές μέθοδοι, όπως το σκούπισμα με απορροφητικά υλικά, το πλύσιμο πίεσης, και η απομάκρυνση του πετρελαίου με "φτυάρισμα" μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βοηθηθούν αυτές οι φυσικές διαδικασίες.

Για την προστασία των πτηνών και των ζώων χρησιμοποιούνται τακτικές εκφοβισμού, οι οποίες τα κρατούν μακριά από τις περιοχές πετρελαιοκηλίδας. Συσκευές όπως δοχεία κρότου, πλωτά ανδρείκελα, και μπαλόνια γεμάτα ήλιο χρησιμοποιούνται συχνά, κυρίως για να κρατήσουν μακριά τα πουλιά. [3], [17]



**Φωτογραφία 1. Πλωτά φράγματα για τον περιορισμό διαρροής πετρελαίου**

### 1.1.5 Διαρροές Πετρελαίου στην Ελλάδα και στη Μεσόγειο

Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος, από τους 42.000 τόνους πετρελαίου που καταλήγουν κάθε χρόνο στα νερά της Μεσογείου οι 20.000 τόνοι προέρχονται από τις διαρροές των 60 διυλιστηρίων των χωρών της περιοχής. Και αυτές είναι μόνο οι ποσότητες οι οποίες καταγράφονται αφού, κατά τις εκτιμήσεις του Παγκόσμιου Ταμείου για τη Φύση, μόνο το 30% των απορρίψεων εντοπίζεται από τις αρχές.

Στην Ελλάδα κίνδυνος σοβαρού ατυχήματος ελλοχεύει στις περιοχές γύρω από τα διυλιστήρια πετρελαίου, στα μεγάλα εμπορικά λιμάνια και σε θαλάσσιες περιοχές με συχνές διελεύσεις πλοίων.

Τραυματισμένες ήδη από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα είναι, σύμφωνα με το UNEP (Πρόγραμμα για το Περιβάλλον του ΟΗΕ), εννέα από αυτές τις περιοχές, για την αποκατάσταση των οποίων υπολογίζεται ότι απαιτούνται 195 εκατ. δολάρια. Η κατάσταση επιδεινώνεται από την κυκλοφορία στις ελληνικές θάλασσες γερασμένων και κακοσυντηρημένων πλοίων ελληνικών πλοιοκτητών που δρουν ανεξέλεγκτοι πίσω από ξένες σημαίες, ακατάλληλων για τη μεταφορά επικίνδυνων φορτίων.

Παρ' όλα αυτά, τέτοια μικρά δεξαμενόπλοια μεταφέρουν πετρέλαιο για τις ενεργειακές ανάγκες των νησιών του Αιγαίου και όχι μόνο. Η ευθύνη των αρμοδίων αρχών είναι μεγάλη αφού οι έλεγχοι δεν επαρκούν ή γίνονται για το θεαθήναι από υπηρεσιακούς παράγοντες οι οποίοι χρηματίζονται, με αποτέλεσμα χιλιάδες κυβικά μέτρα πετρελαίου να καταλήγουν κάθε χρόνο στις ελληνικές θάλασσες.

Πάνω από 100 εκατ. τόνοι πετρελαιοειδών διακινούνται ετησίως μέσω των ελληνικών θαλασσών, λόγω της κομβικής γεωγραφικής θέσης της χώρας μας. Κατά συνέπεια ο κίνδυνος ενός σοβαρού ατυχήματος είναι μεγάλος για την Ελλάδα, η οποία έχει το προνόμιο να διαθέτει μερικά από τα ομορφότερα και πιο ενδιαφέροντα θαλάσσια και παράκτια οικοσυστήματα της Ευρώπης και να φιλοξενεί ορισμένα από τα πλέον απειλούμενα θαλάσσια είδη στον πλανήτη (όπως τη μεσογειακή φώκια Μονάχους και τη θαλάσσια χελώνα Καρέτα Καρέτα).

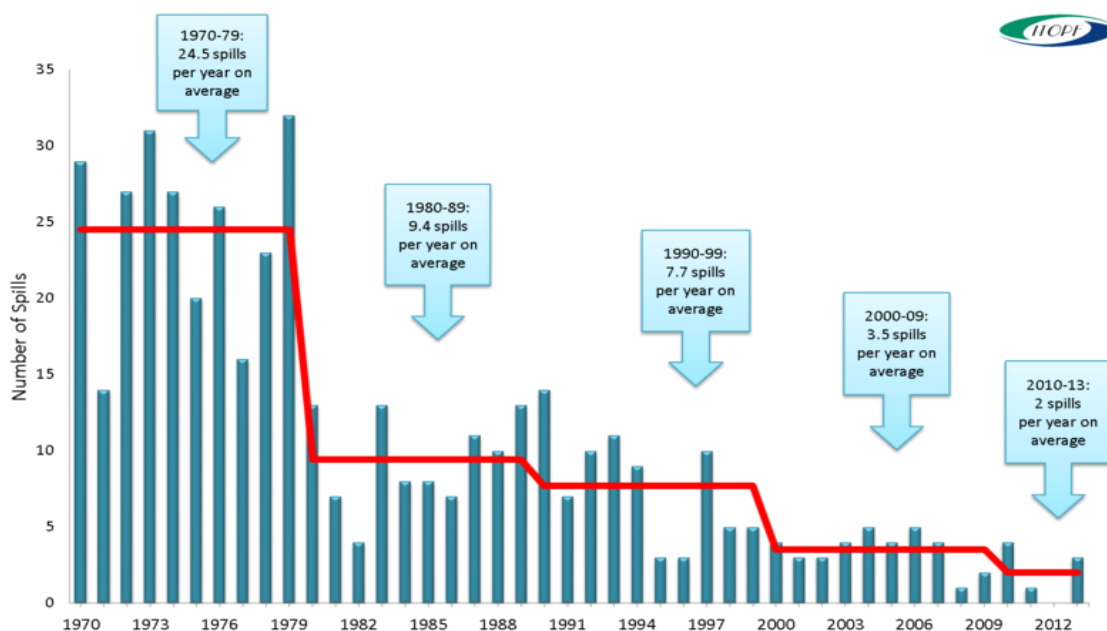
Σύμφωνα με την τελευταία έκθεση (1999) για τη Μεσόγειο του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Περιβάλλοντος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, από το 1977 ως και το 1995 συνέβησαν 268 ναυτικά ατυχήματα. Κάθε χρόνο στα νερά της Μεσογείου μεταφέρονται 360 εκατ. τόνοι πετρελαίου, εκ των οποίων 22.000 χύνονται στη θάλασσα λόγω ατυχημάτων. Από την ίδια έκθεση προκύπτει ότι η ποσότητα πετρελαίου που διαρρέει στη θάλασσα από τα 60 διυλιστήρια που υπάρχουν στη Μεσόγειο είναι 20.000 τόνοι ετησίως.

- Το ατύχημα του ελληνικού δεξαμενόπλοιου «Κίρκη» δυτικά της Αυστραλίας (Ιούλιος 1991) απείλησε μια περιοχή πλούσια σε αλιεύματα και σε καλλιέργειες οστρακοειδών, που αποφέρουν ετησίως κέρδη ύψους 500 εκατ. δολαρίων στις γύρω περιοχές.
- Το ατύχημα του «Haven» (Απρίλιος 1991) στα παράλια της Ριβιέρας απείλησε τον τουρισμό στην περίφημη Κυανή Ακτή και προκάλεσε μαζικές ακυρώσεις δωματίων στα πολυτελή ξενοδοχεία της περιοχής.
- Στο ατύχημα του «Irenes Serenade» στην Πύλο το 1980, μια μικρή ποσότητα των 40.000 τόνων που διέφυγε έφθασε τελικά στις ακτές. Οι οικονομικές και περιβαλλοντικές ζημίες ουδέποτε δυστυχώς κατεγράφησαν λεπτομερώς. Ακόμη και δύο χρόνια μετά το ατύχημα, ορισμένες κατηγορίες επαγγελματιών της περιοχής αντιμετώπιζαν πτωτικές τάσεις στην επιχείρησή τους.
- Το ατύχημα του «Piad», που συνέβη τον Οκτώβριο του 1993 κοντά στην Πύλο, προκάλεσε ζημίες στις ιχθυοκαλλιέργειες του όρμου του Ναυαρίνου που εκτιμώνται σε 1,5 δισ. δραχμές. Στο κόστος αυτό θα πρέπει να προσθέσουμε βέβαια και τις ζημίες στην παράκτια αλιεία, καθώς και στον τουρισμό.

- Εκτιμήσεις κοινοτικών εμπειρογνομόνων μετά το πρόσφατο ατύχημα του ελληνικού δεξαμενόπλοιου «Aegean Sea» στην Ισπανία (Δεκέμβριος 1992) ανεβάζουν τις βραχυπρόθεσμες ζημιές στην αλιεία σε 450 εκατ. δολάρια. [2]
- Πετρελαιοκηλίδα απείλησε άμεσα την προστατευμένη περιοχή Σκαντόλα, που έχει χαρακτηριστεί μέρος της παγκόσμιας φυσικής κληρονομιάς από την UNESCO. Στόχος των ομάδων απορρύπανσης ήταν να εμποδίσουν το πετρέλαιο από το να προσεγγίσει την ακτή.
- Η δυτική ακτογραμμή της Κορσικής είναι ιδιαίτερα βραχώδης και απόκρημη, γεγονός που θα καθιστούσε πολύ δύσκολο το έργο της περικύκλωσης της πετρελαιοκηλίδας και της τοποθέτησης ειδικών δικτύων για τη συγκράτησή της. Το καύσιμο αποτελούμενο επί το πλείστον από πτητικά υλικά και λιγότερο από υδρογονάνθρακες, είχε σύσταση λιγότερο επιβαρυντική για το θαλάσσιο περιβάλλον.[4]
- Διαρροή δεκάδων τόνων πετρελαίου συνέβη σε μία οικολογικά ευαίσθητη περιοχή στα βορειανατολικά της κατεχόμενης Κύπρου, κατά τον ανεφοδιασμό πετρελαϊκού σταθμού ηλεκτροπαραγωγής από δεξαμενόπλοιο. [5]

#### 1.1.6 Στατιστικά Στοιχεία Διαρροών Πετρελαίου

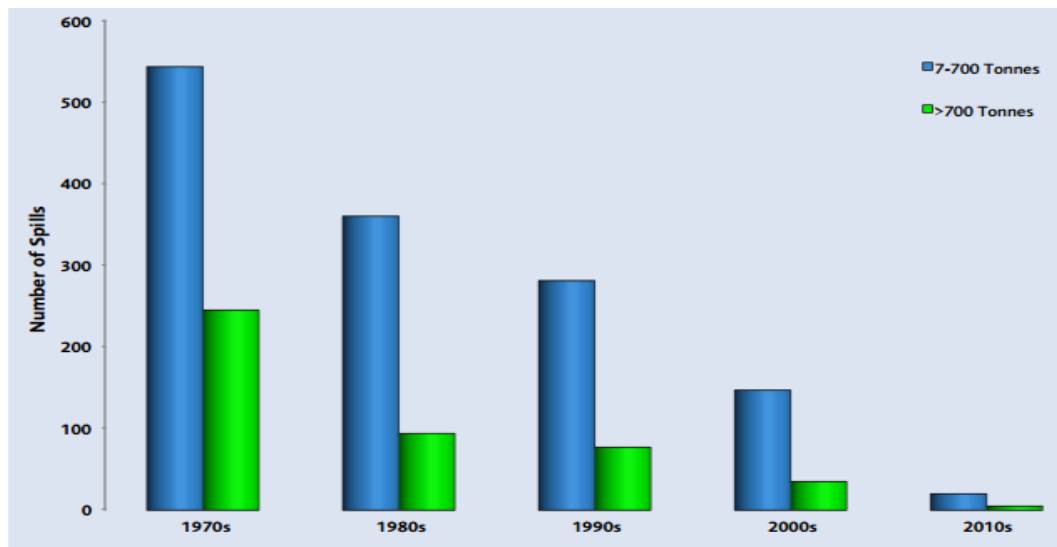
Οι μεγάλες διαρροές πετρελαίου (>700 τόνους) είναι σχετικά λίγες και η στατιστική τους ανάλυση καθίσταται δύσκολη. Είναι προφανές από το παρακάτω διάγραμμα ότι ο αριθμός των μεγάλων διαρροών έχει περιοριστεί σημαντικά τα τελευταία 44 χρόνια, δηλαδή από τότε που κρατούνται στοιχεία για αυτές. Ο μέσος όρος των διαρροών πετρελαίου 700 τόνων και άνω, για την προηγούμενη δεκαετία είναι 3.5 ανά χρόνο, το ένα έβδομο των διαρροών που συνέβησαν κατά το χρονικό διάστημα 1970-1979. Ακόμα παρατηρείται και μείωση στις διαρροές πετρελαίου 7-700 τόνων. Τη δεκαετία 2000-2009 σημειώθηκαν 147, ενώ τις προηγούμενες δεκαετίες το ποσό αυτό ήταν μέχρι και πενταπλάσιο.



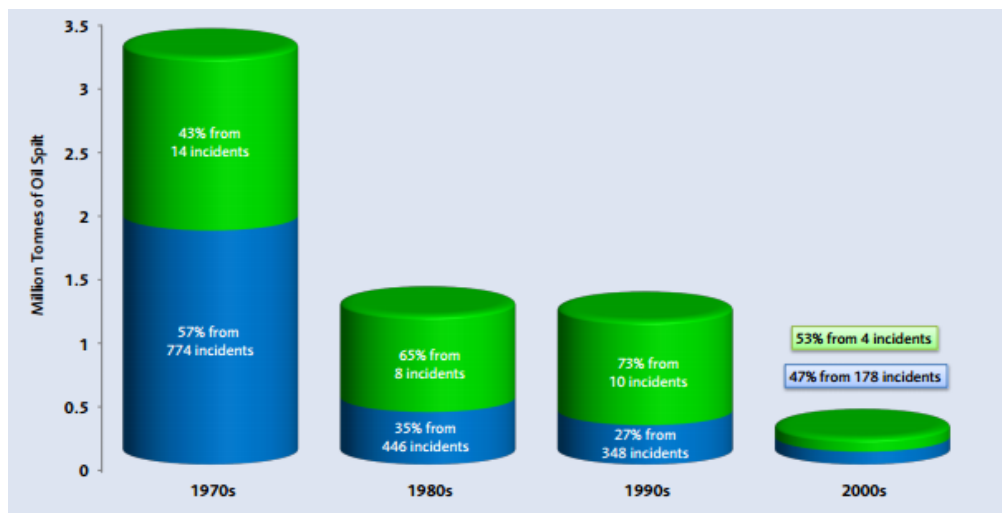
Διάγραμμα 1. Διαρροές πετρελαίου άνω των 700 τόνων παγκοσμίως από το 1970-2012



Ακόμα παρατηρείται ότι η ποσότητα του πετρελαίου που διαρρέει από τις μεγάλες (και λίγες) διαρροές είναι περίπου ίση με αυτή από τις μεσαίες.



Διάγραμμα 2. Αριθμός διαρροών



Διάγραμμα 3. Ποσότητες πετρελαίου από μικρές και μεγάλες διαρροές

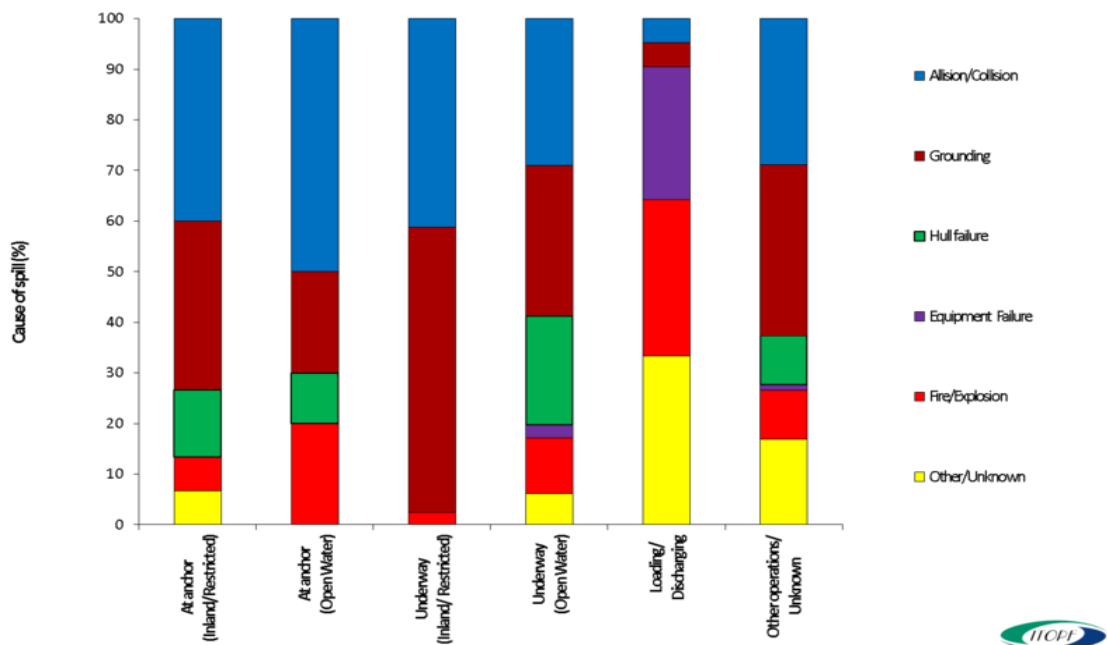
Το θαλάσσιο εμπόριο πετρελαίου παρουσιάζει μία σταθερά ανοδική πορεία από το 1970 μέχρι σήμερα. Παρόλο που οι αυξημένες μεταφορές συνιστούν μεγαλύτερο ρίσκο, είναι ελπιδοφόρο, το ότι οι διαρροές από πλοία όλο και μειώνονται. [18]



Διάγραμμα 4. Συγκριτικό διάγραμμα διαρροών και θαλάσσιων μεταφορών πετρελαίου

### 1.1.6.1 Αιτίες Διαρροών

Οι αιτίες και οι συνθήκες των διαρροών διαφέρουν, αλλά έχουν σημασία σχετικά με την ποσότητα του πετρελαίου που διαρρέει. Η παρακάτω ανάλυση μας δίνει πολλά στοιχεία για τις διαρροές, όπως είναι η ποσοστιαίες αιτίες των διαρροών πετρελαίου σε διάφορα μέρη όπως είναι τα λιμάνια, οι ανοικτές θάλασσες και η ξηρά. [18]



Διάγραμμα 5. Αιτίες διαρροών πετρελαίου

Παρατηρείται ότι οι θαλάσσιες διαρροές οφείλονται κυρίως σε προβλήματα της ατράκτου και σε συγκρούσεις ή ατυχήματα πλοίων.

## 1.2 Χημικές Διασκορπιστικές Ουσίες

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.

### 1.2.1 Χημική Σύσταση

Όλες οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες είναι μίγματα από *επιφανειοδραστικές ουσίες σε 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 είναι φυσικές (όπως αυτές που υπάρχουν στο γάλα) και πολλές είναι κατασκευασμένες από τον άνθρωπο, 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 20<sup>ου</sup> 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 υδατοδιαλυτό 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.

Οι *διαλύτες* χρησιμοποιούνται για να διαλύουν τις επιφανειοδραστικές ουσίες (μερικές είναι στερεές), αλλά και για να μειώσουν το ιξώδες έτσι ώστε να είναι δυνατόν να ψεκάζονται. [6]

### 1.2.2 Φυσικός διασκορπισμός

Πέρα των διασκορπιστικών, ο διασκορπισμός του πετρελαίου στη θάλασσα προκαλείται και από φυσικά μέσα, δηλαδή τα κύματα.

Ο φυσικός διασκορπισμός του πετρελαίου προκαλείται όταν κύματα περνάνε από μία πετρελαιοκηλίδα, είτε αυτά «σκάνε» είτε όχι. Η πετρελαιοκηλίδα διασπάται από τη δύναμη των κυμάτων σε σταγονίδια πετρελαίου, με μεγάλο εύρος μεγέθους. Τα μεγαλύτερα σταγονίδια επιστρέφουν γρήγορα στην επιφάνεια λόγω της μεγάλης τους πλευστότητας. Αν ξαναβρεθούν στην επιφάνεια της κυλίδας τότε ξαναενώνονται μαζί της και αν βρεθούν σε ελεύθερη επιφάνεια θάλασσας τότε απλώνονται και σχηματίζουν "γυαλάδα".

Καθώς ένα κύμα περνάει μέσα ή κάτω από μία πετρελαιοκηλίδα, δεν μεταφέρει το νερό μόνιμα προς την κατεύθυνσή του. Το νερό κάτω απ' το κύμα κινείται σε κυκλική τροχιά, η οποία φθίνει με το βάθος. Αυτή η κίνηση δημιουργεί μία καλώς-αναδεδυμένη ζώνη κάτω απ' το κύμα, η οποία έχει βάθος ίσο με το μισό του μήκους του κύματος. Τα μικρότερα σταγονίδια πετρελαίου που δημιουργούνται, θα επιπλεύσουν πίσω προς την επιφάνεια της θάλασσας, αλλά με μικρότερη ταχύτητα απ' ότι τα μεγάλα, επειδή η ταχύτητα ανόδου εξαρτάται από το μέγεθος των σταγονιδίων. Η ταχύτητα ανόδου των πολύ μικρών σταγονιδίων, με διάμετρο μικρότερη του 0.1mm είναι πολύ χαμηλή και παρεμένουν μόνιμα εγκλωβισμένα στη ζώνη ανάδευσης.

Μόνο ένα μικρό κομμάτι της πετρελαιοκηλίδας μπορεί να επηρεάζεται από τα κύματα (αυτό εξαρτάται από την κατάσταση της θάλασσας). Μόνο ένας μικρός όγκος της πετρελαιοκηλίδας μετατρέπεται σε σταγονίδια αρκετά μικρά, ώστε να εγκλωβιστούν στη θάλασσα. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός της φυσικής διασποράς είναι πολύ μικρός για πολλά είδη πετρελαίου. Παρ' όλ' αυτά, ο φυσικός διασκορπισμός έχει την ικανότητα να διαλύσει τελείως μία πετρελαιοκηλίδα, με την προϋπόθεση, το ιζώδες του πετρελαίου να είναι χαμηλό και η θάλασσα να είναι ταραχώδης. [6]

### 1.2.3 Αρχές Λειτουργίας

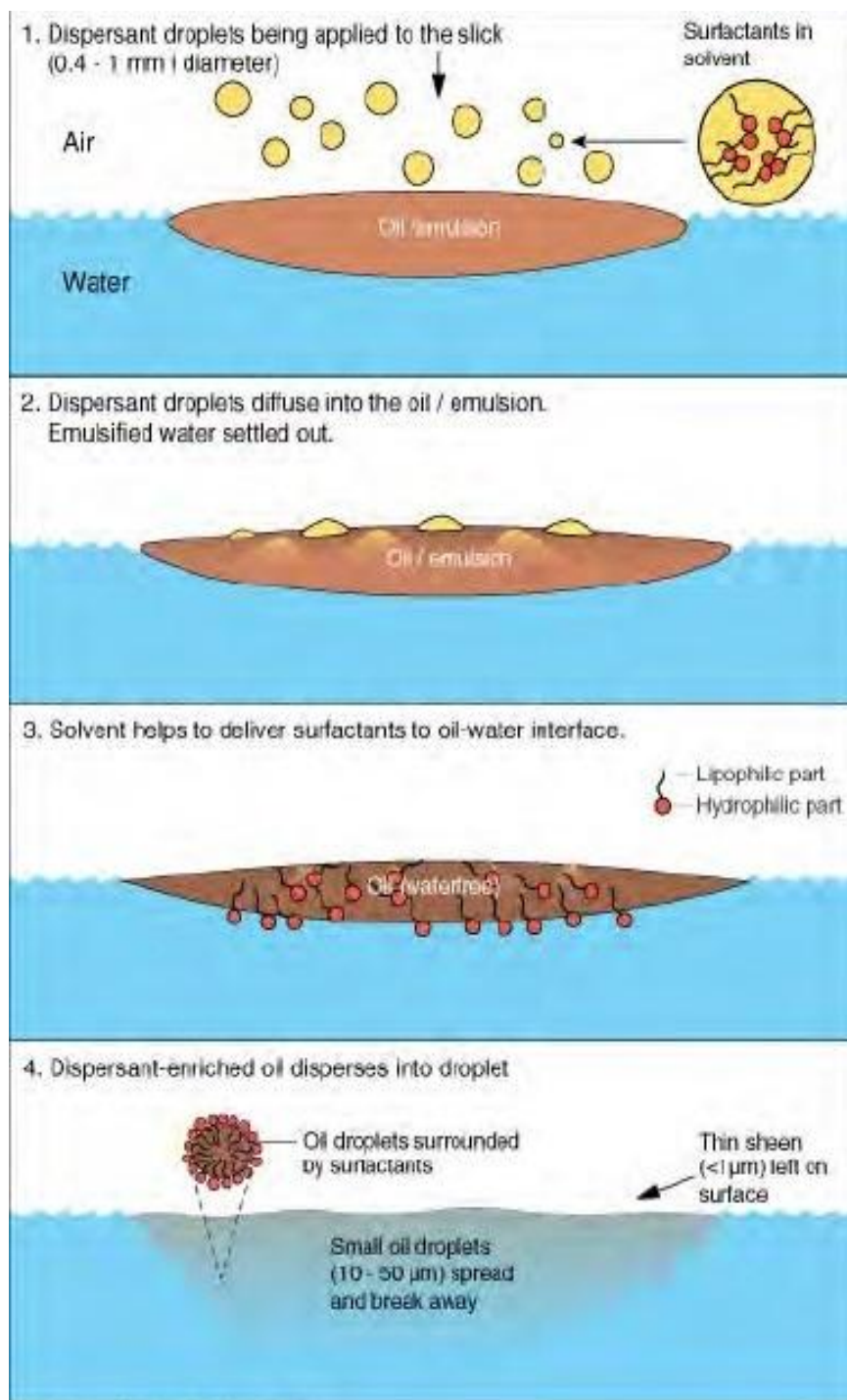
Η ενεργή ουσία του διασκορπιστή είναι οι επιφανειοδραστικές ουσίες. Αυτές αλλάζουν τη φυσική και χημική δομή του πετρελαίου, ώστε να διευκολύνεται η διαδικασία δημιουργίας μικρών σταγονιδίων, με την ελάτωση της διεπιφανειακής τάσης.

Για να δράσουν, οι διασκορπιστικές ουσίες πρέπει να διεισδύσουν στο πετρέλαιο, γιατί λειτουργούν μόνο μέσα του. Τα διασκορπιστά ψεκάζονται πάνω στο χυμένο πετρέλαιο και ο διαλύτης, βοηθά τις επιφανειοδραστικές ουσίες να διεισδύσουν. Όταν είναι μέσα στην πετρελαιοκηλίδα, μετακινούνται προς το σημείο που το πετρέλαιο είναι σε επαφή με το νερό.

Αυτό 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. 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.

Δημιουργείται έτσι η δυνατότητα για ευκολότερη ανάμιξη του πετρελαίου με το νερό και για δημιουργία μικρών σταγονιδίων πετρελαίου στο νερό. Αυτό απαιτεί και ενέργεια ανάδευσης. Αυτή 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. [6]



Σχήμα 1. Δράση Χημικής Διασκορπιστικής Ουσίας

#### 1.2.4 Γενιές Διασκορπιστικών Ουσιών

Παρόλο που όλοι οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες πετρελαίου αποτελούνται από επιφανειοδραστικές ουσίες και διαλύτες, οι τύποι των συστατικών τους διαφέρουν ανάλογα με τη μάρκα, τον τύπο του πετρελαίου και τη γενιά τους. Οι σημερινοί χημικοί διασκορπιστές είναι το προϊόν χρόνων έρευνας και ανάπτυξης. Η καλύτερη κατανόηση σχετικά με τη φύση των διασκορπιστικών, της αποτελεσματικότητάς τους και της τοξικότητάς τους έχει βοηθήσει στην ανάπτυξη διασκορπιστικών ουσιών, οι οποίες είναι αποδεκτές.

##### 1.2.4.1 Διασκορπιστικές Ουσίες 1<sup>ης</sup> Γενιάς

Μέχρι τη δεκαετία του 70 δεν υπήρχαν ουσίες ειδικά κατασκευασμένες για την καταπολέμηση πετρελαιοκυλίδων. Βιομηχανικά διαλυτικά, με χρήση πάνω στον καθαρισμό μηχανημάτων από γράσο και λάδια και σε καθαρισμό οχημάτων, άρχισαν να χρησιμοποιούνται για να καθαρίσουν μικρές ποσότητες πετρελαίου στη θάλασσα. Η διαρροή στο Torrey Canyon το 1967 στην Αγγλία, ήταν η πρώτη και τελευταία φορά που οι βιομηχανικοί διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλη κλίμακα. Περίπου 10.000 τόνοι διαλυτών χρησιμοποιήθηκαν για να καθαρίσουν 14.000 τόνους πετρελαίου από τις ακτές του Cornwall του Ηνωμένου Βασιλείου.

Η ζημιά που έγινε στο τοπικό περιβάλλον από την τεράστια χρήση των βιομηχανικών διαλυτών ήταν χειρότερη από τη ζημιά που προκάλεσε το πετρέλαιο. Έτσι ξεκίνησε η πρώτη επιστημονική έρευνα σχετικά με τις χημικές διασκορπιστικές ουσίες. Αποκαλύφθηκε ότι οι επιφανειοδραστικές ουσίες των διαλυτών ήταν πολύ τοξικές. Οι πρώτοι κανονισμοί σχετικά με τους χημικούς διασκορπιστές επιβλήθηκαν από την Αγγλική κυβέρνηση και τα αποδεκτά επίπεδα τοξικότητας και αποτελεσματικότητας θεσπίστηκαν.

Σήμερα αυτή η γενιά δεν χρησιμοποιείται πια στον κόσμο λόγω των κριτηρίων αποτελεσματικότητας και τοξικότητας που έχει θεσπίσει η κάθε χώρα.

##### 1.2.4.2 Διασκορπιστικές Ουσίες 2<sup>ης</sup> Γενιάς

Οι πρώτοι αληθινοί χημικοί διασκορπιστές πετρελαίου, αποκλειστικά σχεδιασμένοι για την καταπολέμηση διαρροών, εμφανίζονται μετά το συμβάν στο Torrey Canyon. Το 1971 εμφανίζεται η πρώτη διασκορπιστική ουσία που υπακούει στη νομοθεσία για τα επίπεδα της τοξικότητας, της αποτελεσματικότητας και των φυσικών ιδιοτήτων.

Η κύρια διαφορά μεταξύ διασκορπιστικών 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> γενιάς, ήταν η πολύ μικρότερη τοξικότητα των δεύτερων. Αυτό επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας οργανικούς διαλύτες με πολύ λιγότερα αρωματικά. Το διασκορπιστικό περιέχει το 10% με 25% του βάρους του, σε επιφανειοδραστική ουσία από εστέρα λιπαρού οξέος.

Οι διασκορπιστικές ουσίες της γενιάς αυτής πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε ποσοστό της τάξεως του 30% με 50% του πετρελαίου που έχει χυθεί. Η ανάγκη για τόσο

μεγάλους όγκους διασκορπιστή προκαλούσε προβλήματα για τον ανεφοδιασμό των πλοίων, καθώς μία διαρροή 100 τόνων πετρελαίου θα απαιτούσε 30 με 50 τόνους διασκορπιστικού.

#### 1.2.4.3 Διασκορπιστικές Ουσίες 3<sup>ης</sup> Γενιάς

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος του μεγάλου απαιτούμενου όγκου διασκορπιστικού αναπτύχθηκαν οι διασκορπιστικές ουσίες 3<sup>ης</sup> γενιάς. Ονομάζονται «Συμπικνωμένες» ή και «Διαλυτές σε νερό». Δημιουργήθηκαν έτσι ώστε να μπορούν να μεταφέρονται ευκολότερα και να διαλύονται με θαλασσινό νερό λίγο πριν τον ψεκασμό.

Αυτοί οι διασκορπιστές περιέχουν μεγαλύτερο κατά βάρος ποσοστό τασιενεργών (ως και 50% του βάρους τους), απ' της 2<sup>ης</sup> γενιάς, και χρησιμοποιούν αιθυλενογλυκόλη σαν διαλύτη, αντί για κηροζίνη. Έχουν γενικά πολύ μεγαλύτερο ιξώδες από τους τυπικούς διασκορπιστές.

Αυτό δημιούργησε πρόβλημα στα μηχανήματα ψεκασμού διασκορπιστικού (γιατί αυτά είχαν σχεδιαστεί για μικρότερα ιξώδη), και ήταν αναγκαίο να δημιουργηθεί παρόμοια ροή και το ευκολότερο ήταν διαλύοντας τον διασκορπιστή σε θαλασσινό νερό. Το θαλασσινό νερό προστίθεται στο σύστημα ψεκασμού με μία αντλία, όπου αναμιγνύεται με το διασκορπιστικό ή με ειδικό μηχανισμό που αποτελείται από δύο αντλίες, μία για το νερό και μία για το διασκορπιστικό. Αυτές οι διασκορπιστικές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθ' αυτόν τον τρόπο μόνο από καράβια και πλοία.

Οι διασκορπιστές 3<sup>ης</sup> γενιάς χρησιμοποιούνται σε διάλυμα 1 προς 10 με θαλασσινό νερό (90% νερό- 10% διασκορπιστικό). Κατά την εφαρμογή τους, χρησιμοποιούνται σε αναλογία 1 προς 3 μέχρι και 2 προς 3. Αυτή η αναλογία είναι ίση με τις διασκορπιστικές ουσίες της 1<sup>ης</sup> γενιάς, με τη διαφορά ότι οι διασκορπιστικές της 3<sup>ης</sup> γενιάς είναι αραιωμένες στο 10%. Όταν το πετρέλαιο είναι χαμηλού ιξώδους μπορούν να χρησιμοποιηθούν αναλογίες διασκορπιστικού-πετρελαίου μέχρι και 1 προς 100.

[6]

**Πίνακας 1. Τυπικά διασκορπιστικά, διαλύτες και τασιενεργές ουσίες τους**

Γενιά	Τύπος (Ηνωμένου Βασιλείου)	Επιφανειοδραστικές Ουσίες	Διαλύτες
Πρώτη Γενιά Διασκορπιστικών		(i) Εννεϋλοφαινόλη ή Πετρέλαιο με αιθυλοξυλικές ουρές	ΚΕΧ ( Εκχύλισμα Κηροζίνης) Κηροζίνη
"Συμβατικός" ή "Υδρογονανθρακικής-βάσης" ή "Δεύτερη Γενιά Διασκορπιστικών"	Τύπος 1 "Συμβατικός" ή "Υδρογονανθρακικής-βάσης"	(i) Εστέρες λιπαρών οξέων (ii) Αιθοξυλιωμένοι εστέρες λιπαρών οξέων	<b>Ελαφριά κλάσματα πετρελαίου:</b> Κηροζίνη με λίγα αρωματικά (λιγότερο από 3% κατά βάρος)
"Αδιάλυτοι" ή "Τρίτη Γενιά Διασκορπιστικών"	Τύπος 2 "Διαλυμένα σε νερό διασκορπιστικά"	(i) Εστέρες λιπαρών οξέων (ii) Αιθοξυλιωμένοι εστέρες λιπαρών οξέων (iii) Sodium di-iso-octyl sulphosuccinate (CAS No. 577-11-7)	<b>Αιθέρες όπως:</b> Αιθυλενογλυκόλη, Διπροπυλενική Γλυκόλη, Butyl Cellosolve (CAS No.111-76-2), Μεθυλαιθέρας
	Τύπος 3 "Αδιάλυτα διασκορπιστικά"		

### 1.2.5 Ορθή Χρήση

Η χρήση των διασκορπιστικών δεν αποτελεί πανάκεια και πρέπει πάντα να γίνεται μετά από την κατάλληλη γνωμοδότηση από ειδικούς. Συγκεκριμένα στον παρακάτω πίνακα 2 εμφανίζονται ορισμένες περιπτώσεις που η χρήση των διασκορπιστικών είναι αποτελεσματική και δεν μολύνει περισσότερο απ' το πετρέλαιο. [6]



**Πίνακας 2. Ατυχήματα πλοίων, τύποι πετρελαίων που ενδέχεται να διαρρεύσουν και καταλληλότητα χρήσης διασκορπιστικών**

Περιστατικό ανά τύπο πλοίου	Τύπος Πετρελαίου	Χρήση του διασκορπιστικού αποτελεσματική?
Αλιευτικό	Ναυτικό Ντήζελ	Όχι
Μικρό εμπορικό καράβι	Πετρέλαιο Μεσαίου Ιξώδους	Ναι
Μεσαίο εμπορικό καράβι	Πετρέλαιο Μεσαίου Ιξώδους	Ναι
Τάνκερ	Πετρέλαιο Μεσαίου/Μεγάλου Ιξώδους	Ναι
Τάνκερ	Βενζίνη	Όχι
Τάνκερ	Κηροζίνη	Όχι
Τάνκερ	Ντήζελ ή Βιοντήζελ	Όχι
Τάνκερ	Καύσιμο για ηλεκτροπαραγωγή (HFO)	Όχι
Μεγάλο εμπορικό καράβι	Πετρέλαιο μεγάλου ιξώδους	Πιθανώς
Τάνκερ Πετρελαίου	Πετρέλαιο μεγάλου ιξώδους	Πιθανώς
Τάνκερ Πετρελαίου	Συμπύκνωμα Πετρελαίου	Πιθανώς Όχι
Τάνκερ Πετρελαίου	Αργό Πετρέλαιο	Ναι - Περιορισμένη Χρήση

Διαπιστώνεται ότι για πηκτικά καύσιμα η χρήση των διασκορπιστικών δεν συνίσταται, γιατί ο φυσικός διασκορπισμός και η εξάτμιση είναι αρκετά για την πλήρη απομάκρυνση του καυσίμου.

#### 1.2.5.1 Ορθή Χρήση Σε Παράκτιες Περιοχές

Σε παράκτιες περιοχές, πριν τη χρήση χημικών διασκορπιστικών ουσιών, είναι αναγκαίο να ολοκληρωθεί μία έρευνα σχετικά με το αν η χρήση του διασκορπιστικού

αναμένεται να ελαχιστοποιήσει τη συνολική ζημιά που προκύπτει από τη ρύπανση. Συγκεκριμένα, χωρίς τη διασπορά, το πετρέλαιο θα παραμείνει στην επιφάνεια της θάλασσας, και θα φτάσει τις ακτές. Αυτό σημαίνει ότι οι ζημιές που θα προκληθούν από τον καθαρισμό των ακτών θα είναι πολύ επιβαρυντικές για το περιβάλλον. Από την άλλη με τη διασπορά με διασκορπιστικά, το πετρέλαιο θα διαχυθεί στο νερό και θα αποτρέψει το πετρέλαιο να φτάσει στις ακτές, εκτός και αν τα ρεύματα νερού και αέρα μεταφέρουν τον κύριο όγκο του πετρελαίου και του διασκορπιστικού προς τα παράλια. Η έρευνα θα πρέπει να αξιολογεί τις σχετικές περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις κάθε μίας από αυτές τις δύο επιλογές. Ανάλογα με τα σενάρια (την ποσότητα διαρροής, τη φύση της ακτογραμμής, τη βιοποικιλότητα...), η έρευνα βγάζει διαφορετικά αποτελέσματα, και η αρμόδια αρχή πρέπει να πάρει μία απόφαση, με σκοπό τον περιορισμό της ζημιάς στα πιο πιθανά σενάρια.

Σε πολλές χώρες έχουν προεπιλεχθεί γεωγραφικά όρια κοντά στις ακτές σχετικά με το αν η χρήση των διασκορπιστικών επιτρέπεται ή όχι. Εκεί που επιτρέπεται, θα πρέπει η διάχυση να είναι τόσο μεγάλη ώστε όντως να περιορίζει τη ρύπανση. Αυτά τα προεπιλεγμένα όρια βασίζονται κυρίως στο βάθος του νερού και την απόσταση από τις ακτές, όπως και στην παρουσία ευαίσθητων παραγόντων.

Για παράδειγμα η Γαλλία έχει ορίσει τρία γεωγραφικά όρια κατά μήκος των ακτογραμμών, για τρεις διαφορετικούς τύπους διαρροών, 10, 100, και 1.000 τόνων πετρελαίου, βασισμένη σε ένα κατώτερο όριο, ώστε να η συγκέντρωση του πετρελαίου να μην ξεπερνά τα 10ppm. Ωστόσο το Ηνωμένο Βασίλειο και οι Η.Π.Α. έχουν διαφορετικό σύστημα. Στο Ηνωμένο Βασίλειο, τα 20 μέτρα βάρους, σε απόσταση ενός ναυτικού μιλίου από τις ακτές. Παρόμοια κριτήρια ισχύουν και στην Αμερική, με μικρές εξαιρέσεις ανά πολιτείες.

Αποτελέσματα ερευνών έχουν δείξει ότι, η ανάγκη για περιοριστικά κριτήρια σχετικά με τη χρήση διασκορπιστικού κοντά στις ακτές είναι επιβεβλημένη, όμως μερικά από αυτά τα κριτήρια είναι αυστηρά και μπορεί να προκαλέσουν μεγαλύτερο πρόβλημα. [19]

Ειδικότερα, είναι καλό να αποφεύγεται ο ψεκασμός με αεροπλάνα, κοντά σε ευαίσθητες περιοχές, και να προτιμάται ο ψεκασμός από καράβια ώστε να ελαχιστοποιείται η ζημιά. Η αέρια καταπολέμηση είναι ταχύτερη και σε μεγαλύτερη κλίμακα, αλλά πιο ζημιογόνα για συγκεκριμένες περιπτώσεις. Αν το πετρέλαιο φτάσει στις ακτές, τότε η πιο αποτελεσματική τεχνική είναι να μην δημιουργηθεί μεγαλύτερη ζημιά απ' αυτήν που έχει ήδη προκληθεί. Σημαντικό είναι να βρεθεί το κατάλληλο σημείο ώστε να σταματήσει ο καθαρισμός. [20]

#### 1.2.6 Πειραματική Αξιολόγηση Εμπορικών Χημικών Διασκορπιστικών

Εξετάστηκαν οι εξής διασκορπιστικές ουσίες εμπορίου:

- Ένας της εταιρείας T.
- Δύο της εταιρείας K.

Δυστυχώς οι εταιρείες δεν παρέχουν αναλυτικά τα συστατικά των διασκορπιστικών τους, και δεν υπάρχει η δυνατότητα να βρεθούν, ώστε να καταγραφούν.

### 1.3 Θεσμικό Πλαίσιο Ελέγχου και Αποτελεσματικότητας

#### 1.3.1 Ελληνική Νομοθεσία

Η ελληνική νομοθεσία σχετικά με την έγκριση των διασκορπιστικών, είναι αρκετά απλή. Η δυνατότητα του κράτους να καταπολεμήσει πετρελαιοκυλίδες με τη χρήση χημικών διασκορπιστών είναι πολύ καλή σε σχέση με των υπόλοιπων χωρών της Ε.Ε. Το Χημείο του Κράτους σε συνεργασία με το Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ) είναι υπεύθυνοι για τις δοκιμές και τον έλεγχο των χημικών διασκορπιστικών ουσιών. Διεξάγονται πειράματα για την αποτελεσματικότητα και την τοξικότητά τους. Οι διασκορπιστικές ουσίες που περνούν από τις δοκιμές τοξικότητας και αποτελεσματικότητας εγκρίνονται για χρήση στην Ελλάδα.

Έχει υπογραφεί μία διμερής συμφωνία για τη χρήση διασκορπιστικών με την Ιταλία, και ακολουθούνται οι οδηγίες από το συνέδριο της Barcelona. [6]

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποθέματα της Ευρωπαϊκής Ένωσης σε χημικούς διασκορπιστές τύπου 2 και 3. Η Ελλάδα έχει απόθεμα 230 τόνων διασκορπιστικού 2<sup>ης</sup> γενιάς και 248 τόνους διασκορπιστικού 3<sup>ης</sup> γενιάς. Αυτά τα αποθέματα είναι τοποθετημένα σε διάφορες λιμενικές αρχές, λιμάνια και καράβια αντιρύπανσης σ'όλη την επικράτεια (Στοιχεία από το 2007).

**Πίνακας 3. Αποθέματα διασκορπιστικών στις χώρες της Ε.Ε.**

Χώρα	Αποθέματα διασκορπιστικών 2ης και 3ης Γενιάς (Τόνοι)	% του συνολικού αποθέματος της Ε.Ε
Ηνωμένο Βασίλειο	1400	39
Γαλλία	1160	32
Ελλάδα	500	14
Νορβηγία	410	11
Μάλτα	80	2
Ιταλία	28	0.8
Κύπρος	22	0.6
Βέλγιο	20	0.6
Λετονία	2	
Λιθουανία	2	
<b>Σύνολο</b>	<b>3624</b>	<b>100</b>

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 ΡΣΕΚΑ, και 1 Cooper Pegler CP 178, για ψεκασμό διασκορπιστικού στη θάλασσα. Δεν υπάρχουν αεροσκάφη με τη δυνατότητα ψεκασμού. [6]

### 1.3.2 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία

Όσον αφορά την ευρωπαϊκή νομοθεσία σχετικά με την ορθή χρήση των χημικών διασκορπιστικών, παρατηρούνται τα εξής:

Ότι οι χώρες που δεν περιβρέχονται από θάλασσα δεν έχουν νομοθεσία σχετικά με τη χρήση και την έγκριση των διασκορπιστικών. Αυτό συμβαίνει, διότι ακόμα και αν έχουν γλυκά νερά, το διασκορπιστικό δεν μπορεί να δράσει εκεί λόγω της χαμηλής αλατότητας των νερών.

Υπάρχει η συμφωνία του Μπον (Bonn Agreement, 1969), μεταξύ του Βελγίου, της Αγγλίας, της Γαλλίας, της Δανίας, της Ολλανδίας, της Γερμανίας, της Νορβηγίας, της Σουηδίας και της Ιρλανδίας. Αυτή η συμφωνία έγινε το 1969 για την καταπολέμηση του διαρκώς αυξανόμενου φαινομένου τότε, των πετρελαιοκηλίδων. Ηγετικό ρόλο σε αυτήν έχουν η Γαλλία, η Αγγλία και η Νορβηγία. Αν έστω δύο χώρες απ' αυτές εγκρίνουν τη χρήση κάποιου συγκεκριμένου τύπου διασκορπιστικού, τότε αυτό είναι κατάλληλο για χρήση και στις υπόλοιπες χώρες. Στις περισσότερες απ' αυτές τις χώρες η χρήση των διασκορπιστικών είναι από σπάνια έως μηδαμινή, και δεν υπάρχουν καν τρόποι έγκρισης και ελέγχου των διασκορπιστικών.

Όσον αφορά τους ελέγχους που γίνονται, για να καταχωρηθεί μία χημική διασκορπιστική ουσία ως κατάλληλη, υπάρχουν διαφορετικά στάνταρς και τεστ για την κάθε χώρα.

Στην Αγγλία, γίνονται έλεγχοι αποτελεσματικότητας τύπου WSL, τοξικότητας σε αποικίες με γαρίδες και σε αποικίες με μικροοργανισμούς, και βιοαποικοδόμησης). Παρόμοιοι έλεγχοι γίνονται στην Ελλάδα, την Κύπρο και την Ισπανία. Στην Πορτογαλία δεν υπάρχει καμία νομοθεσία σχετικά με τη χρήση και την έγκριση των χημικών διασκορπιστικών ουσιών. Αυτό παρατηρείται κυρίως σε χώρες που δεν διαβρέχονται από θάλασσα.

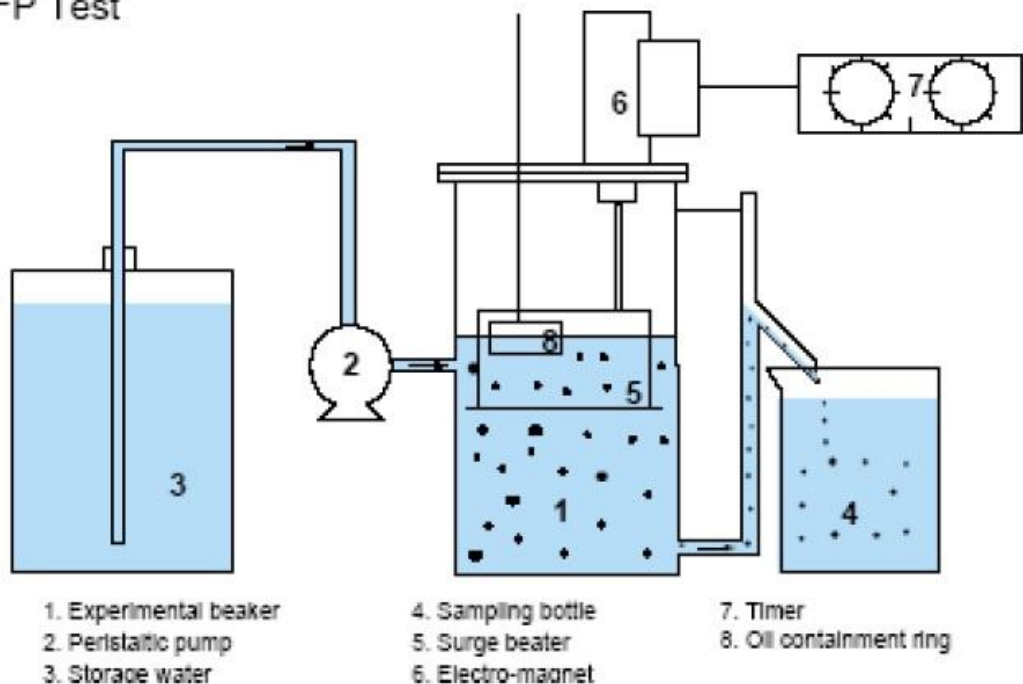
Οι Γάλλοι εγκρίνουν μία χημική διασκορπιστική ουσία με τα παραπάνω κριτήρια, αλλά έχουν ζώνες που επιτρέπεται η χρήση των διασκορπιστικών, ανάλογα με το φυσικό περιβάλλον, τις κατοικημένες περιοχές και τα υποθαλάσσια ρεύματα. Επίσης, διεξάγουν τα τεστ IFP για αποτελεσματικότητα, όπως και οι Νορβηγοί, σε αντίθεση με το WSL των Άγγλων.

Τέλος, οι Ιταλοί έχουν τα περισσότερα τεστ (τοξικότητας, αποτελεσματικότητας, σταθερότητας, βιοσυσσώρευσης και βιοαποικοδόμησης). [6]

### 1.3.3 Μέθοδοι Ελέγχου Αποτελεσματικότητας

Η μέθοδος IFP (Institute Francais du Petrole), είναι η μέθοδος που ακολουθούν Γάλλοι και Νορβηγοί. Πέντε λίτρα θαλασσινού νερού τοποθετούνται σε γυάλινο δοχείο. Πέντε 5ml πετρελαίου δοκιμής προστίθεται στο νερό και 0.2ml χημικού διασκορπιστικού προστίθεται με σύριγγα. Ο αναδευτήρας κινείται ανά 4 δευτερόλεπτα πάνω κάτω για 15mm και παρέχει την ενέργεια ανάδευσης. Μια συνεχής ροή νερού παράγει συνεχώς ένα διάλυμα 2.5 λίτρων νερού ανά ώρα, το οποίο είναι το δείγμα μας και ελέγχεται. Το πετρέλαιο εκχυλίζεται από το νερό με διχλωρομεθάνιο και ελέγχεται ποσοτικά με φασματοφωτόμετρο.

IFP Test



Σχήμα 2. Οι συσκευές της μεθόδου IFP

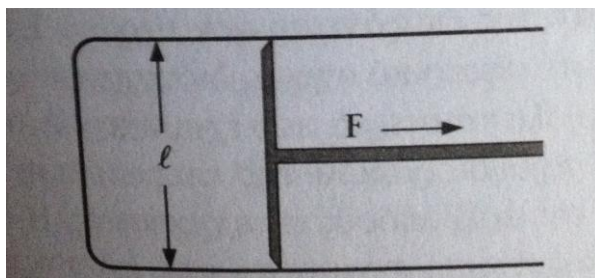
Η μέθοδος WPL, που χρησιμοποιούν οι Άγγλοι είναι αυτή του παρόντος πειράματος και περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω.

## 2.Θεωρητικό Υπόβαθρο

### 2.1 Επιφανειακή Τάση

Η επιφανειακή τάση είναι μία ιδιότητα των υγρών (Surface Tension). Πρόκειται για μία δύναμη, η οποία αντιτίθεται στην επαύξηση της επιφάνειας ενός υγρού, διότι τα μόρια που ευρίσκονται σε αυτή δέχονται έλξη μόνο προς το εσωτερικό, οφειλόμενη στις μεταξύ των αλληλεπιδράσεις. Η διαφοροποίηση αυτή των δυνάμεων που υφίστανται τα μόρια στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του υγρού παρίσταται στο σχήμα 4. Από τα προηγούμενα βέβαια προκύπτει ότι, η ενέργεια των μορίων της επιφάνειας, είναι διαφορετική από την ενέργεια των μορίων που βρίσκονται στο εσωτερικό του υγρού.

Η επιφανειακή τάση μπορεί να οριστεί με τη βοήθεια του σχήματος 3. Μεταξύ ενός συρμάτινου πλαισίου και ενός κινητού σύρματος, τα οποία δύναται να θεωρηθούν ως δισδιάστατος κύλινδρος με το έμβολό του, ευρίσκεται μία μεμβράνη από υγρό. Η δύναμη  $F$ , η οποία απαιτείται για να εκταθεί η μεμβράνη, είναι ανάλογη προς το διπλάσιο του μήκους  $l$ , του εμβόλου, καθότι η μεμβράνη έχει δύο επιφάνειες.



Σχήμα 3. Δισδιάστατος Κύλινδρος με το Έμβολό του

$$F = \gamma(2l)$$

Η σταθερά αναλογίας  $\gamma$ , χαρακτηρίζεται ως επιφανειακή τάση. Αντιστοιχεί προφανώς στη δύναμη, η οποία ασκείται από την μεμβράνη ανά μονάδα μήκους. Για την μετατόπιση του σύρματος κατά το διάστημα  $dx$ , απαιτείται ενέργεια:

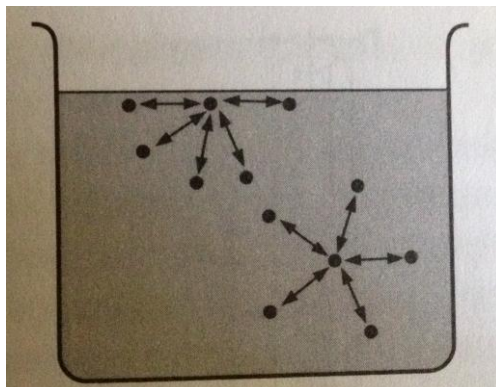
$$Fdx = \gamma(2l)dx$$

Επειδή το γινόμενο  $2l dx$  ισούται με το εμβαδό της νέας επιφάνειας που δημιουργήθηκε, η επιφανειακή τάση μπορεί να θεωρηθεί ταυτόσημη με την ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας:

$$\gamma = Fdx/2l dx$$

Είναι δυνατόν να λεχθεί, ότι η ενέργεια των μορίων που βρίσκονται σε  $1 \text{ m}^2$  επιφάνειας είναι μεγαλύτερη κατά  $\gamma$ , εκείνης ισαριθμών μορίων ευρισκόμενων στο εσωτερικό του υγρού. Επειδή δε κάθε σύστημα τείνει προς την κατάσταση με την ελάχιστη ενέργεια, το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα απαιτεί την ελάττωση κατά το δυνατό της επιφάνειας των υγρών. Έτσι οι σταγόνες των υγρών λαμβάνουν πάντοτε

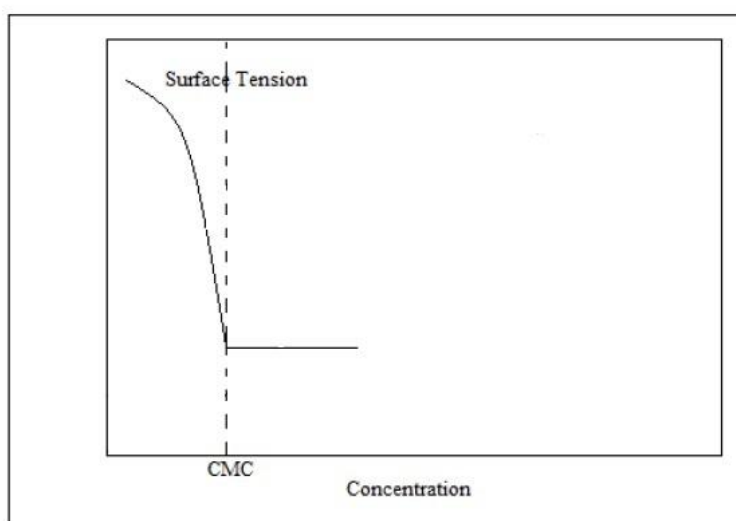
σφαιρικό σχήμα, διότι η σφαίρα παρουσιάζει την μικρότερη επιφάνεια από όλα τα στερεά που έχουν τον ίδιο όγκο



**Σχήμα 4. Παράσταση Έλξης μορίων στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του διαλύματος**

Τα επιφανειακά μόρια είναι ενεργειακώς αναβαθμισμένα και συνεπώς θα έπρεπε να παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από εκείνα που ευρίσκονται στο εσωτερικό των υγρών. Το γεγονός αυτό δεν έχει ωστόσο επίδραση γενικά στις ιδιότητες των υγρών, διότι ο αριθμός των επιφανειακών μορίων αποτελεί, υπό συνήθεις συνθήκες, πολύ μικρό ποσοστό του συνολικού αριθμού των μορίων του συστήματος. Μόνο στην περίπτωση λεπτώς διαμερισμένων υγρών υπό μορφή σταγονιδίων, οπότε παρουσιάζεται μεγάλη συνολική επιφάνεια, παρατηρείται αξιόλογη διαφοροποίηση των ιδιοτήτων. Έτσι επηρεάζεται π.χ. η τάση ατμών του υγρού, καθότι η ελεύθερη ενθαλπία των σταγονιδίων είναι διαφορετική από εκείνη του υγρού, από το οποίο προέκυψαν. [7]

Στο πείραμά μας, η επιφανειακή τάση των διαλυμάτων αλλάζει ανάλογα με την ποσότητα των μυκλλίων. Όταν αυτή φτάσει σε ένα κρίσιμο σημείο (Critical Micelle Concentration, CMC) τότε η επιφανειακή τάση μειώνεται μέχρι ενός συγκεκριμένου σημείου, ανεξαρτήτως της αύξησης των μυκλλίων, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6. [8]



**Διάγραμμα 6. Η επιφανειακή τάση ανάλογα με τη συγκέντρωση των μυκλλίων**

## 2.2 Τασιενεργές ή Αφροποιοητικές Ουσίες

Ονομάζονται οι ουσίες που έχουν τη δυνατότητα να ελαττώσουν την επιφανειακή τάση του νερού και να προκαλέσουν αφρισμό.

## 2.3 Συντελεστής Εφάπλωσης

Ανάλογα με τη φύση δύο μη αναμίξιμων υγρών, το ένα μπορεί να εφάπλυνται στην επιφάνεια του άλλου (π.χ. Πετρέλαιο στο νερό), δηλαδή να εκτείνεται σε μεγάλη επιφάνεια και σε μικρό πάχος του. Αυτό θα εξαρτηθεί από τις επιφανειακές τάσεις των δύο υγρών,  $\gamma_A$  και  $\gamma_B$ , και από την διεπιφανειακή τάση μεταξύ τους,  $\gamma_{A,B}$ .

Συντελεστής εφάπλωσης,  $\epsilon_{A,B}$ , ενός υγρού A στην επιφάνεια ενός υγρού B ονομάζεται η διαφορά:

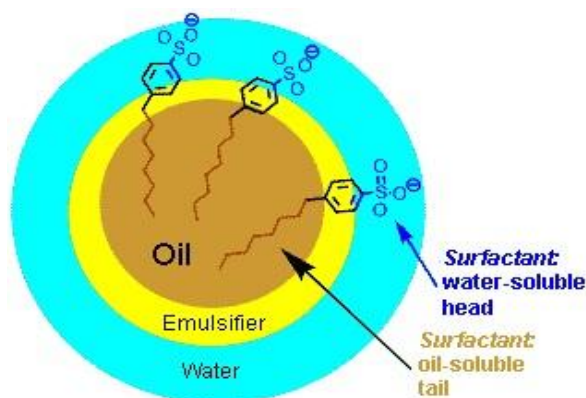
$$\epsilon_{A,B} = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{A,B}$$

Για να εφάπλυνται το υγρό A στην επιφάνεια του B, πρέπει  $\epsilon_{A,B} > 0$

## 2.4 Μικύλλια

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι τασιενεργές ουσίες έχουν ένα κομμάτι υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο. Αφού το άκρο της αλυσίδας που φέρει την πολική καρβοξυλική ομάδα έχει ιοντικό χαρακτήρα, έχει την τάση να διαλύεται σε μόρια νερού (υδρόφιλο). Αντίθετα η μακριά ανθρακική αλυσίδα του μορίου είναι άπολη (και υδρόφοβη). Συνεπώς, το μόριο έχει την τάση να "αποφεύγει" τα μόρια νερού και προσπαθεί να διαλυθεί σε οργανικό περιβάλλον. Τελικό αποτέλεσμα αυτών των δύο αντιτιθέμενων τάσεων είναι ότι τα τασιενεργά έλκονται τόσο από το νερό όσο και από τις λιπαρές ουσίες (πετρέλαιο).

Όταν τα μόρια του τασιενεργού βρίσκονται σε διασπορά μέσα στο πετρέλαιο, οι επιμήκεις υδρογονανθρακικές αλυσίδες συσσωματώνονται, σχηματίζοντας μία υδρόφοβη σφαίρα, ενώ ταυτόχρονα τα ιοντικά άκρα που βρίσκονται στην επιφάνεια του συσσωματώματος τείνουν προς τα μόρια του νερού. Αυτά τα σφαιρικά συσσωματώματα ονομάζονται μικύλλια και αναπαρίστανται στο σχήμα X. Έτσι όταν σταγονίδια πετρελαίου καλυφθούν από τα μη πολικά άκρα των μορίων του τασιενεργού στο κέντρο ενός μικυλλίου, διαλυτοποιούνται. Έτσι δημιουργούνται τα συσσωματώματα που έχουν τη δυνατότητα να διαλύονται στο νερό. [9]



Σχήμα 5. Τα μικύλλια



## 2.5 Δυνάμεις Van Der Waals

Οι δυνάμεις Van Der Waals δρουν σε όλα τα σωματίδια και είναι πολύ σημαντικές στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μικυλλίων και διαλυμάτων. Οι δυνάμεις Van Der Waals είναι ένας συνδυασμός από διάφορους τύπους δυνάμεων όπως είναι η επαγωγή, η διασπορά και ο προσανατολισμός. Οι δυνάμεις διασποράς υπάρχουν σε όλες τις καταστάσεις, πράγμα που σημαίνει ότι δρουν άμεσα στο πείραμά μας. Αυτές οι δυνάμεις δρουν σε μεγάλο εύρος αποστάσεων, και σε μακροσκοπικό και σε μικροσκοπικό επίπεδο[10]. Οι δυνάμεις διασποράς μπορεί να είναι είτε απωθητικές είτε ελκτικές και αλλάζουν διαρκώς αναλόγως τη φύση των τριγύρω μορίων.

Άλλη μία ενδιαφέρουσα οπτική είναι ότι όταν τα δύο επιφανειακά στρώματα επικαλύπτονται, εάν είναι σε σημαντικό μικρό διαχωρισμό, η προκύπτουσα πυκνότητα είναι διαφορετική από την πυκνότητα του υγρού με τον μεγαλύτερο όγκο. [10]

## 2.6 Τριαδικό Μίγμα

Υπενθυμίζεται ο κανόνας φάσεων του Gibbs:

$$F = C - p + 2$$

όπου: F= Βαθμοί Ελευθερίας (Freedom Degrees)

C= Αριθμός Συστατικών (Components)

p= Αριθμός Φάσεων (Phases)

Για την περίπτωση μας αφού έχουμε τρία συστατικά (Νερό, Χλωροφόρμιο/Διχλωρομεθάνιο και Πετρέλαιο), το C=3 άρα και

$$F=5-p$$

Υπάρχουν 2 περιπτώσεις εφαρμογών, όταν υπάρχουν:

A) Τρία συστατικά πλήρως αναμίξιμα

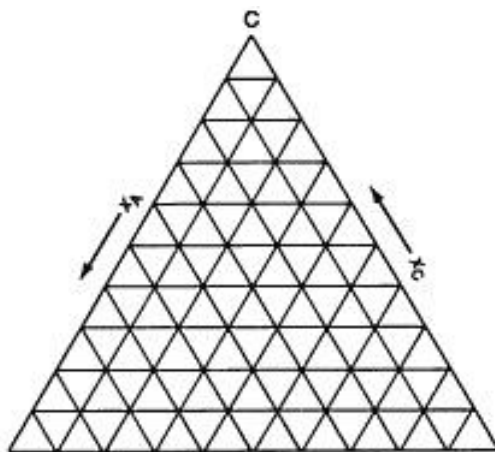
Στην περίπτωση αυτή έχουμε μία φάση, οπότε p=1 και F=4. Οι τέσσερις ανεξάρτητες μεταβλητές είναι η πίεση, η θερμοκρασία και οι περιεκτικότητες των 2 απ' τα 3 συστατικά.

B) Δύο συστατικά ελάχιστα αναμίξιμα και το τρίτο αναμίξιμο και με τα δύο

Στην περίπτωση αυτή δημιουργούνται 2 φάσεις (πιο σπάνια μία, ανάλογα με τις συνθήκες και τη σύσταση). Άρα έχουμε p=2 και F=3. Θεωρώντας σταθερές τη θερμοκρασία και την πίεση, απομένει μία ανεξάρτητη μεταβλητή.

Η ανεξάρτητη αυτή μεταβλητή είναι η σύσταση της μίας φάσεως, την οποία αν γνωρίζουμε, είναι δυνατόν να υπολογίσουμε και τη σύσταση της άλλης φάσης. Η απεικόνιση μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του τριγώνου που προτάθηκε από τους J.W.Gibbs και H.W.B. Roozeboom.

Πρόκειται για ένα ισόπλευρο τρίγωνο ABC. Σε καθεμία από τις κορυφές του τοποθετείται ένα απ' τα 3 συστατικά. Το τρίγωνο συνήθως διαιρείται σε μικρότερα ισόπλευρα τρίγωνα (9 παράλληλα τμήματα ανά πλευρά τριγώνου, βλ. Σχήμα 6)



Σχήμα 6. Τριγωνική απεικόνιση τριαδικού μίγματος κατά Gibbs- Roozeboom

Το τριγωνικό αυτό διάγραμμα μπορεί να μας δώσει πολλές πληροφορίες, μερικές απ' τις οποίες είναι:

Τα σημεία των κορυφών του τριγώνου A,B,C απεικονίζουν τα αντίστοιχα καθαρά συστατικά

Τα σημεία κάθε πλευράς του τριγώνου αυτού, απεικονίζουν τη σύσταση συστημάτων δύο συστατικών, που αναφέρονται στα άκρα της πλευράς. Η περιεκτικότητα του συστατικού, που βρίσκεται στην απέναντι κορυφή από τη θεωρούμενη πλευρά είναι μηδέν.

Κάθε εσωτερικό σημείο απεικονίζει τη σύσταση του συστήματος τριών συστατικών. Αυτό συμβαίνει με τη βοήθεια της απεικόνισης κατά Gibbs. Βασίζεται στη γνωστή ιδιότητα των ισόπλευρων τριγώνων, κατά την οποία το άθροισμα των αποστάσεων ενός σημείου εντός του τριγώνου από τις πλευρές του είναι ίσο με το ύψος του τριγώνου.

Η περιεκτικότητα καθενός συστατικού δίνεται από την απόσταση του σημείου από την πλευρά, η οποία βρίσκεται απέναντι από την κορυφή του συστατικού. [11]



Φωτογραφία 2. Τριαδικό Μίγμα Νερού-Χλωροφορμίου-Αργού Πετρελαίου

## 2.7 Βασικά Χαρακτηριστικά Πετρελαίου

### 2.7.1 Ιξώδες

Το ιξώδες είναι η ιδιότητα εκείνη των ρευστών που τους δίνει τη δυνατότητα να αντιστέκονται σε κάθε προσπάθεια αλλαγής της μορφής τους. Η παραμόρφωση ή διάτμηση των ρευστών προκαλείται από την επίδραση των διατμητικών τάσεων. Η μονάδα μέτρησης του ιξώδους κατά το S.I. είναι το pascal επί δευτερόλεπτο.

Στο πείραμα γίνεται λόγος μόνο για το δυναμικό ιξώδες, και προς διάκριση με το κινηματικό αναφέρεται ότι το κινηματικό ισούται με το δυναμικό ιξώδες δια την πυκνότητα του υγρού. [12]

### 2.7.2 Σημείο Ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης ενός πτητικού υλικού είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να εξατμίζεται για να σχηματιστεί ένα αναφλέξιμο μίγμα στον αέρα. Η μέτρηση του σημείου ανάφλεξης απαιτεί μια πηγή ανάφλεξης. Στο σημείο ανάφλεξης, το μίγμα ατμών μπορεί να πάψει να καίγεται όταν η πηγή ανάφλεξης απομακρύνεται.

Το σημείο ανάφλεξης δεν πρέπει να συγκρίνεται με τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, η οποία δεν απαιτεί μια πηγή ανάφλεξης, και είναι η θερμοκρασία στην οποία ο ατμός συνεχίζει να καίει μετά την ανάφλεξή του, αυθόρμητη ή μη. [13]

### 2.7.3 Σημείο Θόλωσης

Το σημείο θόλωσης ενός υγρού είναι η θερμοκρασία στην οποία τα διαλυμένα στερεά δεν είναι πλέον πλήρως διαλυτά, και υπάρχει καταβύθιση ως μία δεύτερη φάση δίνοντας στο ρευστό μια θολή εμφάνιση. Ο όρος αυτός είναι σχετικός με πολλές εφαρμογές.

Στη βιομηχανία πετρελαίου, το σημείο νέφους ή θόλωσης αναφέρεται στην θερμοκρασία κάτω από την οποία το ντίζελ ή βιοντίζελ εμφανίζει μία θολή εμφάνιση. Η παρουσία των στερεοποιημένων βαρέων κλασμάτων πυκνώνει το πετρέλαιο και φράζει τα φίλτρα καυσίμου και τα μπεκ ψεκασμού σε κινητήρες. Το κερύ αυτό (που αποτελείται από τα βαριά κλάσματα) συσσωρεύεται επίσης σε ψυχρές επιφάνειες (π.χ. αγωγός ή εναλλάκτης θερμότητας) και σχηματίζει γαλάκτωμα με το νερό. Ως εκ τούτου, το σημείο νέφους δείχνει την τάση του πετρελαίου να βουλώνει τα φίλτρα ή μικρά στόμια σε ψυχρές θερμοκρασίες λειτουργίας.

Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε μετρήθηκε και το σημείο θόλωσης του πετρελαίου, αλλά και του διασκορπιστικού. [13]

### 2.8 Φασματοσκοπία Υπεριώδους

Πολλά μόρια απορροφούν υπεριώδες ή ορατό φως. Η απορρόφηση (A) αυτή είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση C, του υλικού που μετράται, και της απόστασης b από το διάλυμα. Ο νόμος του Beer αναφέρει, ότι:

$$A=e*b*C$$

Όπου e μία σταθερά αναλογικότητας, η οποία ονομάζεται απορροφητικότητα

Διαφορετικά μόρια απορροφούν ακτινοβολία διαφορετικών μηκών κύματος. Ένα φάσμα απορρόφησης θα εμφανίσει έναν αριθμό από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν σε δομικές ομάδες εντός του μορίου.

Στο πείραμα που ακολουθεί χρησιμοποιήθηκε μήκος κύματος 540nm, καθώς σε αυτό το μήκος κύματος μετρούνται οι υδρογονάνθρακες. Αρχικά πάρθηκαν μετρήσεις απορρόφησης για τον διαλύτη (χλωροφόρμιο), οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σαν blank για τη βαθμονόμηση του μηχανήματος. [14], [15]

### 3. Πειραματικό μέρος

#### 3.1 Σκοπός

Ο σκοπός του πειράματος που διεξήχθη, ήταν ο καθορισμός προδιαγραφών και ο έλεγχος καταλληλότητας των χημικών διασκορπιστικών ουσιών 3<sup>ης</sup> γενιάς προς εξουδετέρωση της ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο.

Ο δείκτης αποτελεσματικότητας καλείται να ξεπερνά το 60% για ιζώδες 2000mPa\*s και 45% για 500mPa\*s ορυκτού καυσίμου.

Τα αποδεκτά όρια και οι φυσικοχημικές ιδιότητες παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4. Φυσικοχημικές Ιδιότητες - Αποδεκτά όρια

#### 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 ιζώδες (Dynamic Viscosity) Στους 0°C ( m Pa 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 αναμιγμένες σε αναλογία 1:10 με θαλασσινό νερό και το προϊόν της αναμίξεως να έχει ιζώδες το οποίο να μην υπερβαίνει το ιζώδες 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.

### 3.2 Περίληψη Μεθόδου

Η χημική διασκορπιστική ουσία προστίθεται στάγδην, σε μετρηθέντα όγκο (ζυγισμένο) του πετρελαίου δοκιμής στην επιφάνεια θαλασσινού νερού θερμοκρασίας 10°C εντός κωνικής διαχωριστικής χοάνης.

Η κωνική διαχωριστική χοάνη αναδεύεται σε ειδικό αναδευτήρα με συχνότητα 100 περίπου rpm. Μετά το τέλος της περιστροφής αφαιρείται το πώμα και μετά από 1 λεπτό χρόνο παραμονής, αποστραγγίζονται από τον πυθμένα 50ml πετρελαιοειδούς μίγματος πετρελαίου νερού. Η ποσότητα πετρελαίου, που περιέχεται στο δείγμα, προσδιορίζεται φασματομετρικά μετά από εκχύλιση με χλωροφόρμιο ή διγλωρομεθάνιο.

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του δείκτη αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών.

### 3.3 Συσκευές

Για την εκτέλεση των δοκιμών απαιτήθηκαν οι παρακάτω συσκευές:

- 1.Κωνικές διαχωριστικές φυάλες ονομαστικής χωρητικότητας 250 και 500ml.
- 2.Μηχανικά κινούμενη βάση, μέσα στην οποία προσαρμόζεται η διαχωριστική χοάνη των 500ml. Η βάση κινείται με ρυθμιζόμενη συχνότητα.
- 3.Βαθμονομημένες σύριγγες των 5 και 10ml, εφοδιασμένες με βελόνα ικάνη να διαχύσει το διασκορπιστικό σε σταγόνες των 5 ως 10μl.
- 4.Φασματόμετρο UV ικανό να μετρήσει απορροφητικότητα στα 580nm, και εφοδιασμένο με κυψελίδες μήκους 10mm.
- 5.Χρονόμετρο.
6. Ογκομετρικοί κύλινδροι 250 και 50ml.
7. Ογκομετρικές φιάλες των 100ml.
8. Φίλτρα χάρτου τύπου Whatman No 1 των 9,0cm.
9. Ψυγείο.

### 3.4 Αντιδραστήρια

Για την εκτέλεση των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

1. Πετρέλαιο γνωστής πυκνότητας που έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
  - Δυναμικό ιξώδες στους 10°C: Από 1800 μέχρι 2200 mPa s σε ρυθμό διάτμησης 4s<sup>-1</sup>.
  - Σημείο ροής μικρότερο των 5°C.
2. Πετρέλαιο γνωστής πυκνότητας που έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
  - Δυναμικό ιξώδες στους 10°C: Από 450 μέχρι 550 mPa s σε ρυθμό διάτμησης 4s<sup>-1</sup>.
  - Σημείο ροής μικρότερο των 5°C. Το πετρέλαιο αυτό προετοιμάζεται διαλύοντας το προαναφερόμενο μεγαλύτερης πυκνότητας πετρέλαιο με κηροζίνη προκειμένου να

μειωθεί το ιξώδες στην επιθυμητή τιμή. Για τον υπολογισμό των αναλογιών χρησιμοποιήθηκε ο εξής τύπος:

$$x \cdot \log \log(v_A + 0.7) + (1-x) \cdot \log \log(v_B + 0.7) = \log \log(v_M)$$

όπου: x= αναλογία ανάμιξης του συστατικού χαμηλού ιξώδους ( $x=A/(A+B)$ )

$v_A$ = δυναμικό ιξώδες του συστατικού χαμηλού ιξώδους (cSt)

$v_B$ = δυναμικό ιξώδες του συστατικού υψηλού ιξώδους (cSt)

$v_M$ = δυναμικό ιξώδες μίγματος

3. Άοσμη κηροζίνη σε BS2869 Ams 1 και 2, κλάση C1.

4. Χλωροφόρμιο εργαστηριακής καθαρότητας.

5. Διχλωρομεθάνιο εργαστηριακής καθαρότητας.

Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τύποι πετρελαίου:

α) Μίγμα κηροζίνης-μαζούτ δυναμικού ιξώδους 300mPa\*s

β) Παχύρευστο Μαζούτ με δυναμικό ιξώδες >2500mPa\*s

γ) Αργό πετρέλαιο από το Ιράν με δυναμικό ιξώδες περίπου 800mPa\*s

δ) Ντήζελ χωρίς πρόσθετα

### 3.5 Συνθετικό Θαλασσινό Νερό

Το θαλασσινό νερό παρασκευάστηκε ως εξής:

Σε ένα λίτρο απιονισμένο νερό διαλύονται οι παρακάτω ποσότητες:

27,50 g NaCl

7,00 g MgSO<sub>4</sub>

5,20 g MgCl<sub>2</sub>

0,70 g KCl

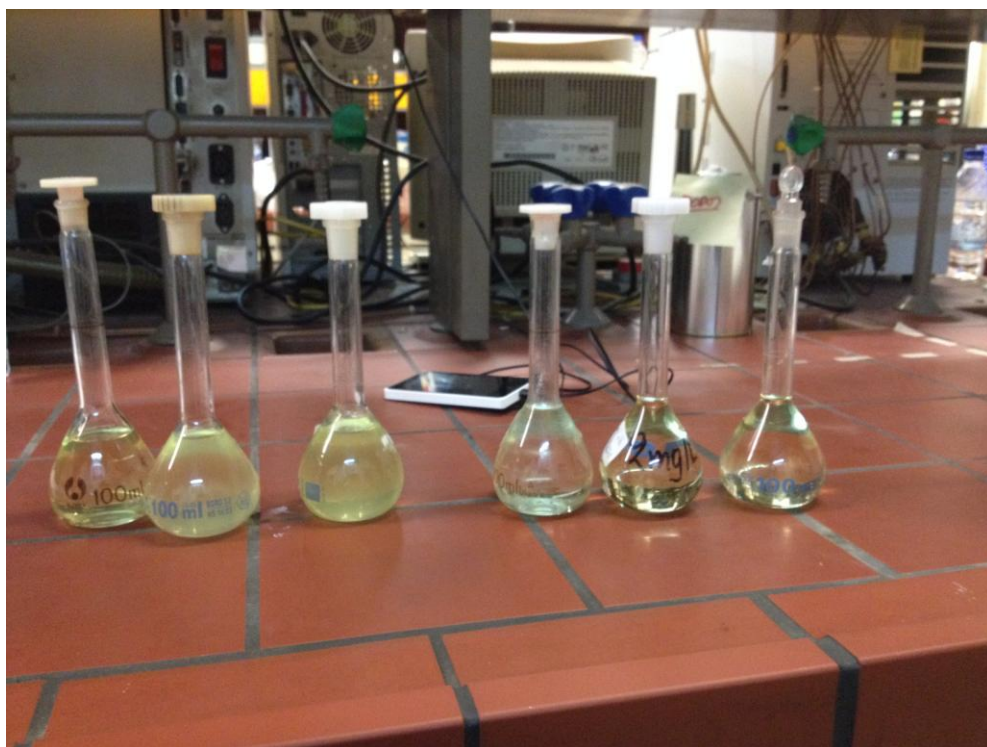
0,21 g NaHCO<sub>3</sub>

1,30 g CaCl<sub>2</sub>

Επίσης η τιμή του pH του διαλύματος ρυθμίζεται με προσθήκη HCl μεταξύ 8-8.5.

### 3.6 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.



**Φωτογραφία 3. Πρότυπα Βαθμονόμησης (Κηροζίνης)**

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 μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η ευθεία που προσαρμόζεται καλύτερα στα σημεία βαθμονόμησης, ώστε να δίδονται σταθερές γραμμικής παλινδρόμησης.

### 3.7 Πειραματική Διαδικασία

Η δοκιμή εκτελείται σε απαγωγό. Η διαχωριστική χοάνη των 500ml, αφού έχει ψυχθεί στους 0°C, τοποθετείται χωρίς πάμα στη βάση. Σ' ένα ογκομετρικό κύλινδρο μετρώνται 250ml θαλασσινού νερού και μεταφέρονται στη χοάνη.

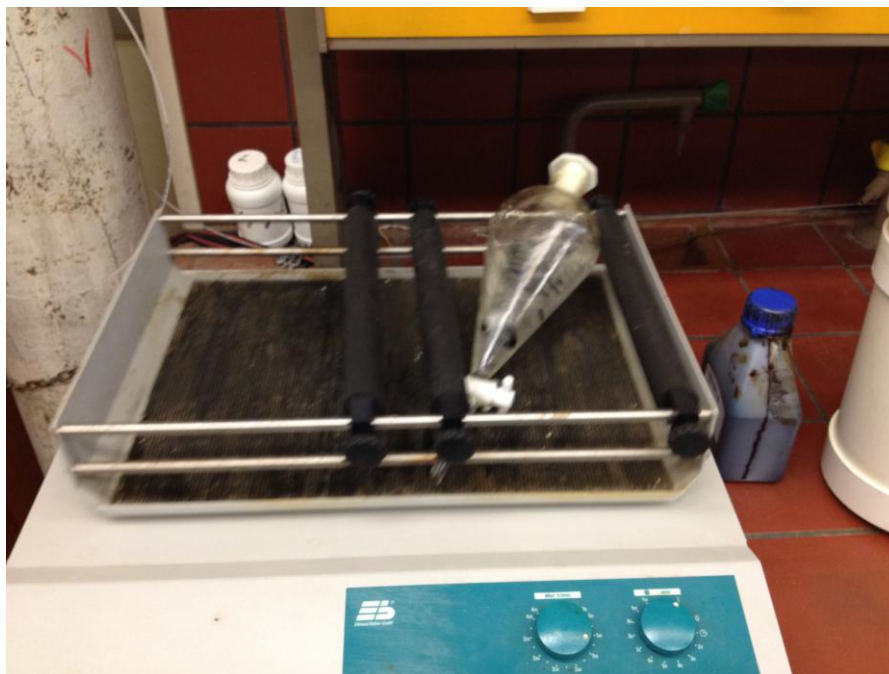
Με τη σύριγγα των 5ml λαμβάνονται 5ml πετρελαίου, που εκχύνονται στην επιφάνεια του νερού και ενεργοποιείται το χρονόμετρο. Το πετρέλαιο είναι γνωστής πυκνότητας και έτσι είναι δυνατό να υπολογιστεί και το βάρος του. Με την σύριγγα στην οποία υπάρχει βελόνα, λαμβάνονται 0,2ml χημικής διασκορπιστικής ουσίας τύπου 3.

Ένα λεπτό μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του πετρελαίου δοκιμής στο θαλασσινό νερό, εγχύεται στο μίγμα πετρελαίου - νερού το διασκορπιστικό. Η προσθήκη της χημικής διασκορπιστικής ουσίας στο πετρέλαιο δοκιμής γίνεται στάγδην αρχίζοντας από το κέντρο των φακών πετρελαίου και προχωρώντας



ακτινωτά προς την περιφέρεια κατά τρόπο ώστε η χημική διασκορπιστική ουσία να κατανέμεται κατά το δυνατόν ομοιόμορφα. Η χοάνη πωματίζεται και σταθεροποιείται στη μηχανοκίνητη βάση.

Στα 2,5 λεπτά από την προσθήκη του πετρελαίου δοκιμής στο θαλασσινό νερό, τίθεται σε ανάδευση η διαχωριστική χοάνη για 2 λεπτά.



**Φωτογραφία 4. Ανάδευση**

Με την παρέλευση των 2 λεπτών ανάδευσης, η χοάνη αφήνεται σε ηρεμία για 1 λεπτό ακριβώς. Απομακρύνεται το πώμα και λαμβάνονται από την στρόφιγγα του πυθμένα, 50 ml γαλακτώματος νερού-πετρελαίου σε ογκομετρικό κύλινδρο. Η λήψη του δείγματος δεν πρέπει να διαρκέσει περισσότερο χρόνο από 10 δευτερόλεπτα.

Το δείγμα των 50 ml μεταγγίζεται από τον ογκομετρικό κύλινδρο σε διαχωριστική χοάνη των 250 ml. Ο ογκομετρικός κύλινδρος εκπλύνεται 2 φορές με 10 ml χλωροφόρμιο (ή και διχλωρομεθάνιο) και τα εκπλύματα μεταφέρονται στην διαχωριστική χοάνη. Η χοάνη πωματίζεται και ανακινείται καλά για 1 λεπτό. Αφήνονται η φάσεις να διαχωριστούν πλήρως και παραλαμβάνεται η στοιβάδα χλωροφορμίου σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml μέσω υάλινου φίλτρου που έχει φίλτρο τύπου Whatman No 1 των 9,0cm. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται δύο φορές ακόμα χρησιμοποιώντας 20 ml χλωροφορμίου κάθε φορά. Ξεπλένεται το φίλτρο χάρτου με χλωροφόρμιο και μετά συμπληρώνεται η ογκομετρική φιάλη μέχρι τη χαραγή. Η φιάλη πωματίζεται και ανακινείται καλά.



**Φωτογραφία 5. Εκχύλιση δείγματος (Αργού Πετρελαίου)**

Μετράται η απορρόφηση του δείγματος του διαλύματος σε γυάλινες κυψελίδες μήκους 10 mm με φασματοφωτόμετρο UV, που ρυθμίζεται στα 580 nm. Τα πρότυπα βαθμονόμησης, που παρασκευάζονται από το πετρέλαιο δοκιμής, πρέπει να μετρώνται ταυτόχρονα με το δείγμα του διαλύματος.

Χρησιμοποιώντας την καμπύλη βαθμονόμησης αντιστοιχίζεται η μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος σε συγκέντρωση, εκφραζόμενη ως γραμμάρια πετρελαίου ανά 100 ml χλωροφορμίου.

Αυτή είναι ισοδύναμη με το βάρος του πετρελαίου που περιέχεται στο δείγμα των 50 ml γαλακτώματος πετρελαίου – θαλασσινού νερού, το οποίο λαμβάνεται από τη διαχωριστική χοάνη των 500 ml.

## 4. Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμών

### 4.1 Δείκτης Αποτελεσματικότητας

Ο δείκτης αποτελεσματικότητας υπολογίζεται ως εξής:

$\% \text{Αποτελεσματικότητα} = [(\text{βάρος πετρελαίου σε 50 ml γαλακτώματος}) \times 500] / (\text{βάρος πετρελαίου δοκιμής που προστίθεται στη χοάνη των 500 ml})$

### 4.2 Έκθεση Αποτελεσμάτων

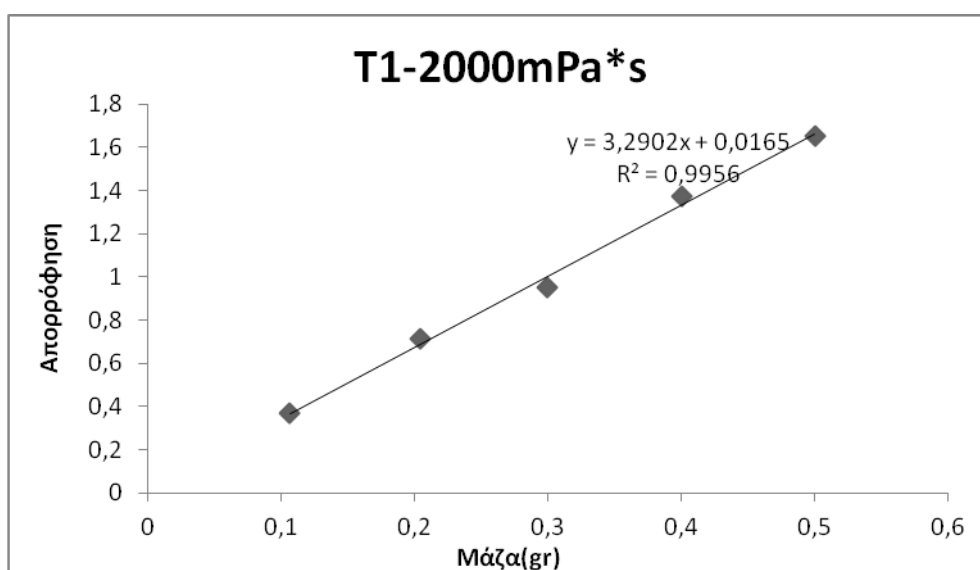
Στο πείραμα μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές χημικές διασκορπιστικές ουσίες, σε διάφορους τύπους πετρελαίου. Μελετήθηκε η επαναληψιμότητα της μεθόδου, αλλά και τα αποτελέσματα με διαφορετικό διαλύτη (διχλωρομεθάνιο).

Τα χημικά διασκορπιστικά που μελετήθηκαν ήταν τρία. Ένα της εταιρείας T (το T1), και τα άλλα δύο της εταιρείας K (Το ένα θα αναφέρεται από εδώ και στο εξής ως K.1, και το άλλο K.2)

#### 4.2.1 Διασκορπιστική Ουσία T1

Μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού T1 για διάφορους τύπους πετρελαίου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

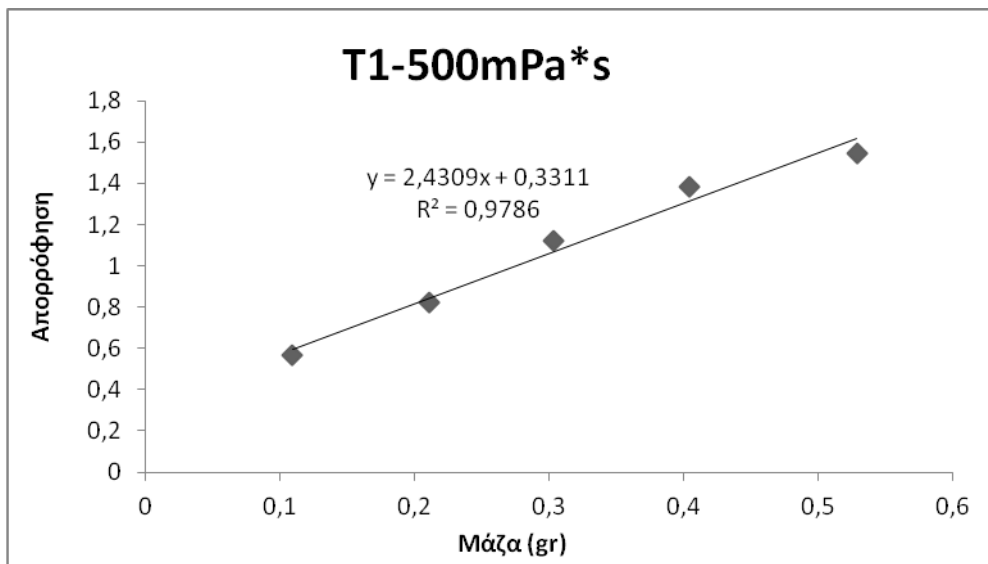
Με πετρέλαιο δυναμικού ιξώδους 2000mPa\*s:



Διάγραμμα 7. Διασκορπιστικό T1 με πετρέλαιο δυν. ιξώδους 2000mPa\*s

Η αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού μετρήθηκε στο 45,8%, το οποίο είναι χαμηλότερο από το επιτρεπόμενο όριο.

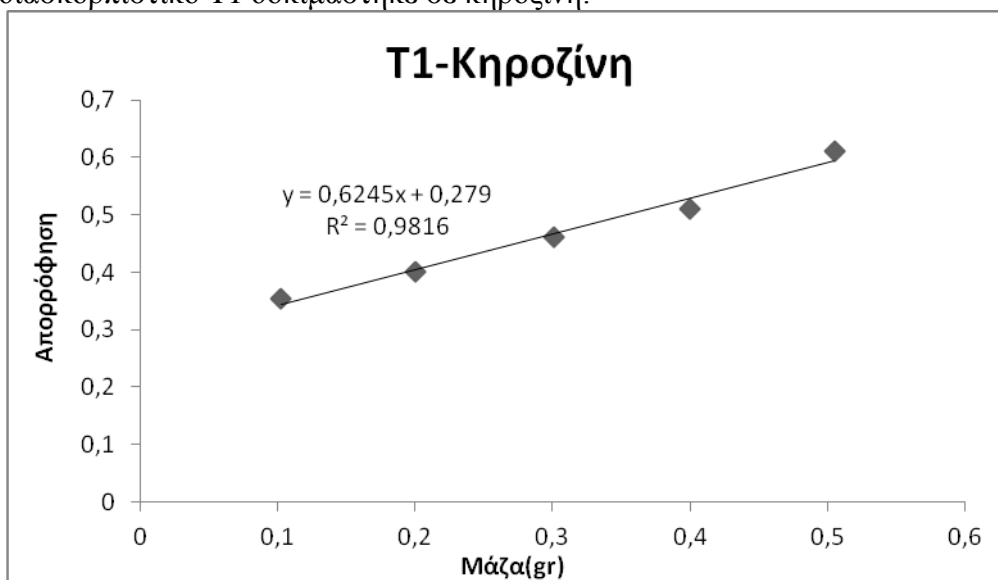
Με πετρέλαιο δυναμικού ιξώδους 500mPa\*s:



Διάγραμμα 8. Διασκορπιστικό T1 με πετρέλαιο δυν. ιξώδους 500mPa\*s

Η αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού T1 στο πετρέλαιο 500mPa\*s μετρήθηκε στο 56,6%

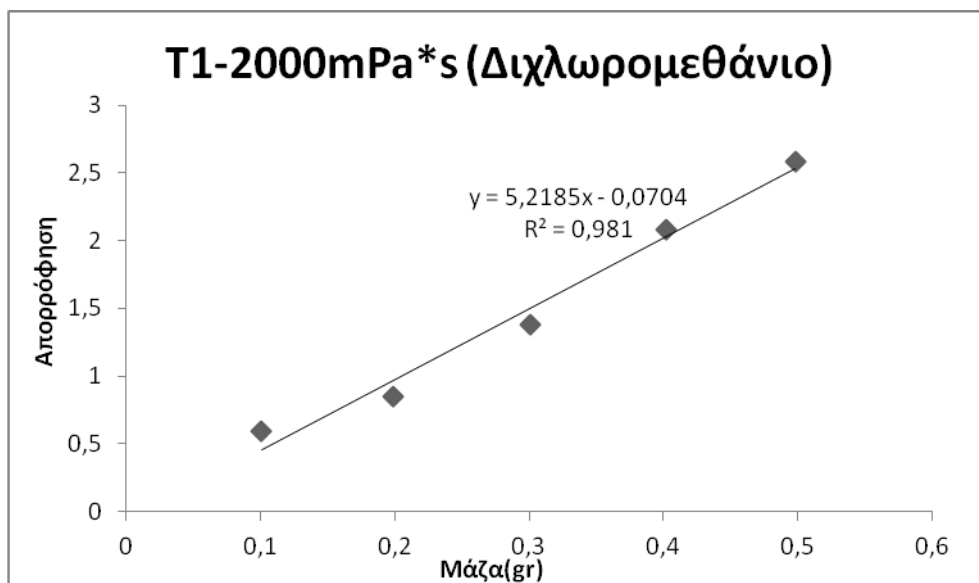
Το διασκορπιστικό T1 δοκιμάστηκε σε κηροζίνη:



Διάγραμμα 9. Διασκορπιστικό T1 με κηροζίνη

Η αποτελεσματικότητα μετρήθηκε στο 0%. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα στοιχεία που υπήρχαν, καθότι η κηροζίνη είναι πηκτική και εξατμίζεται με φυσικά μέσα. Έτσι δεν κατασκευάζονται διασκορπιστικά που να στοχεύουν σε χαμηλά ιξώδη.

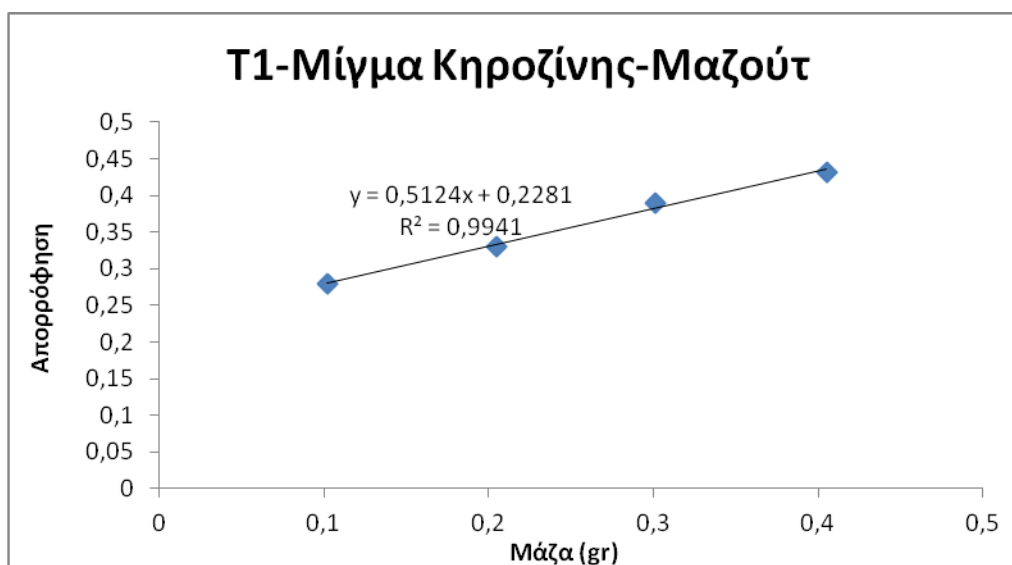
Με πετρέλαιο δυναμικού ιξώδους 2000mPa και με διαλύτη διχλωρομεθάνιο:



Διάγραμμα 10. Διασκορπιστικό T1 με πετρέλαιο δυν. ιξώδους 2000mPa\*s με διαλύτη διχλωρομεθάνιο

Η αποτελεσματικότητα μετρήθηκε στο 41,7%, πολύ κοντά στην αποτελεσματικότητα του T1 για το ίδιο πετρέλαιο, αλλά με διαφορετικό διαλύτη.

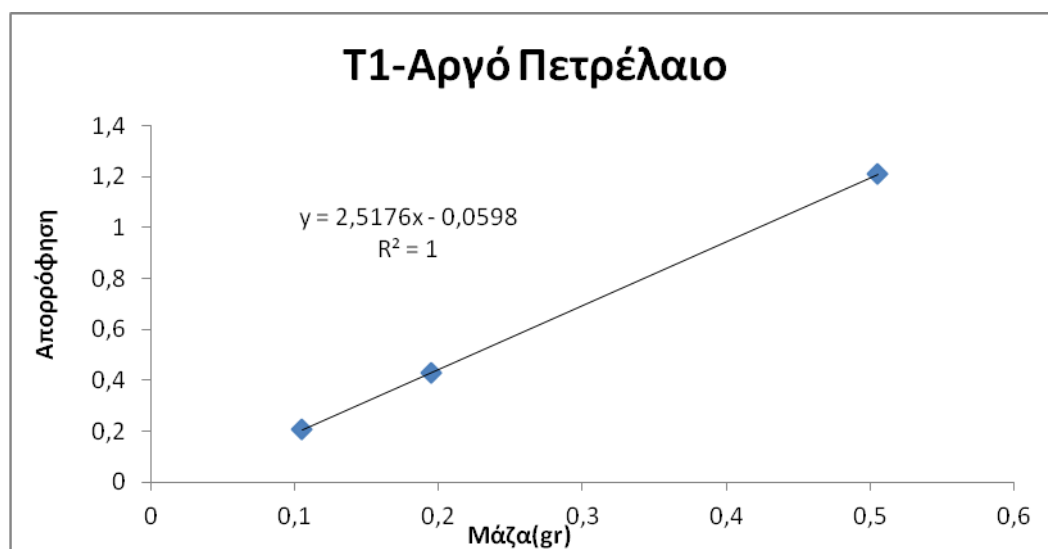
Με λεπτόρευστο μίγμα μαζούτ κηροζίνης δυν. ιξώδους 300mPa\*s:



Διάγραμμα 11. Διασκορπιστικό T1 με μίγμα Κηροζίνης-Μαζούτ 300mPa\*s.

Η αποτελεσματικότητα μετρήθηκε στο 38%

Με αργό πετρέλαιο από το Ιράν:



Διάγραμμα 12. Διασκορπιστικό T1 με αργό πετρέλαιο

Η αποτελεσματικότητα μετρήθηκε στο 58,6%.



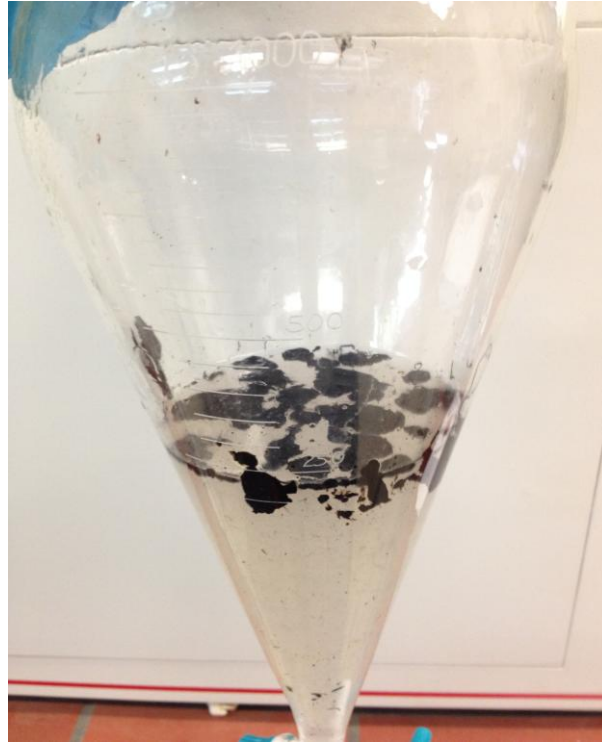
Φωτογραφία 7. Αργό πετρέλαιο στο νερό



Φωτογραφία 6. Αργό πετρέλαιο μετά την προσθήκη διασκορπιστή

Παραπάνω παρατίθενται φωτογραφίες με το σύστημα αργού πετρελαίου και νερού πριν και μετά την προσθήκη διασκορπιστικού και εφαρμογή ανάδευσης. Παρατηρείται ότι το αργό πετρέλαιο διαχέεται σε όλο τον όγκο του νερού μετά την προσθήκη της διασκορπιστικής ουσίας, σχηματίζοντας μικύλια μαζί με το νερό.

Τέλος το διασκορπιστικό δοκιμάστηκε και σε μαζούτ πολύ μεγάλου ιξώδους, όπου δεν κατάφερε να δράσει.



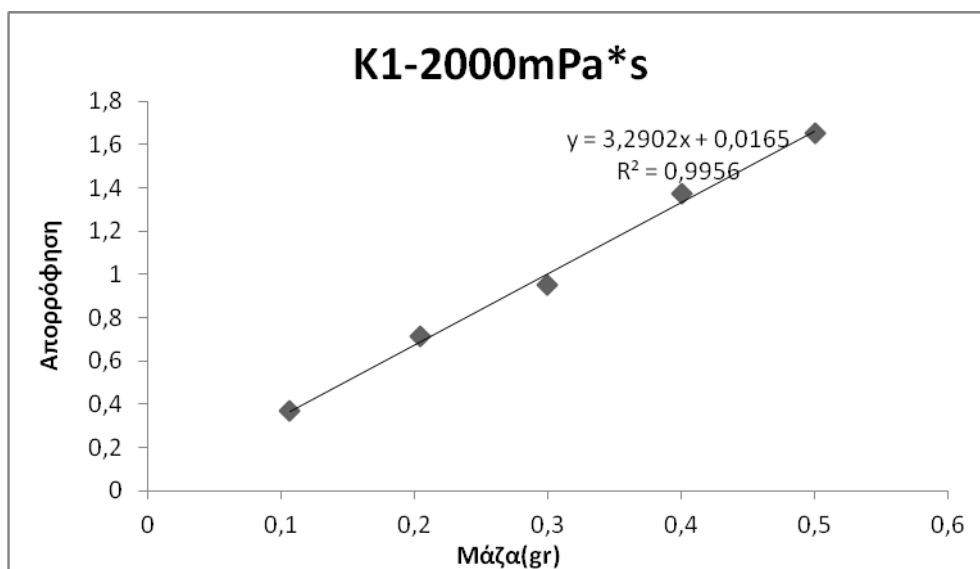
**Φωτογραφία 8. Διασκορπιστής T1 με μαζούτ μεγάλου ιξώδους**

Η αποτελεσματικότητα θεωρήθηκε ίση με το μηδέν, καθότι δεν υπήρχε εμφανής όγκος πετρελαίου διασκορπισμένος στο νερό.

#### 4.2.2 Διασκορπιστική Ουσία Κ1

Μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού Κ1 για διάφορους τύπους πετρελαίου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

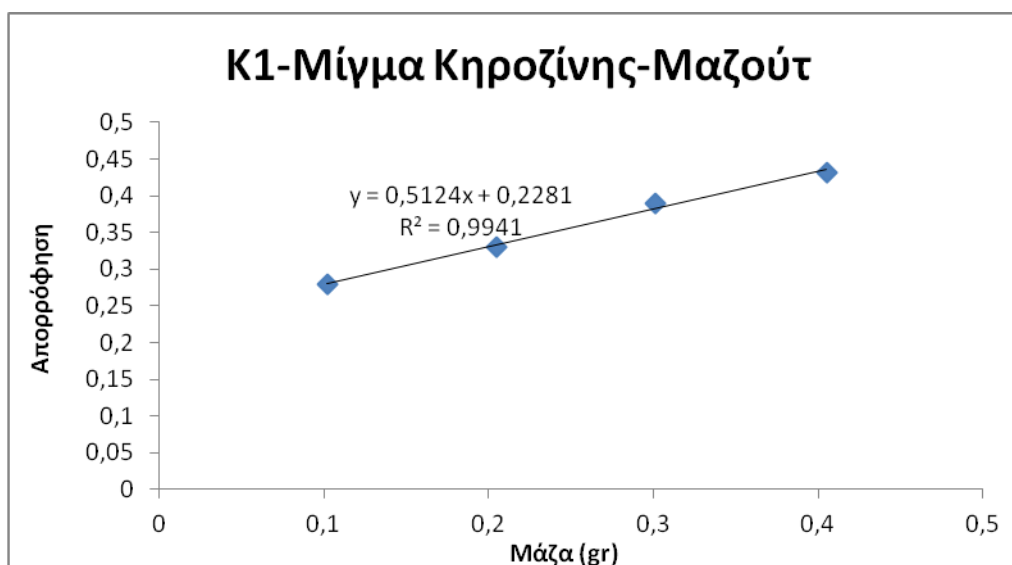
Με πετρέλαιο δυναμικού ιξώδους 2000mPa\*s:



Διάγραμμα 13. Διασκορπιστικό Κ1 με πετρέλαιο 2000mPa\*s

Η αποτελεσματικότητα στο πετρέλαιο δυναμικού ιξώδους 2000mPa\*s, μετρήθηκε στο 20,2%.

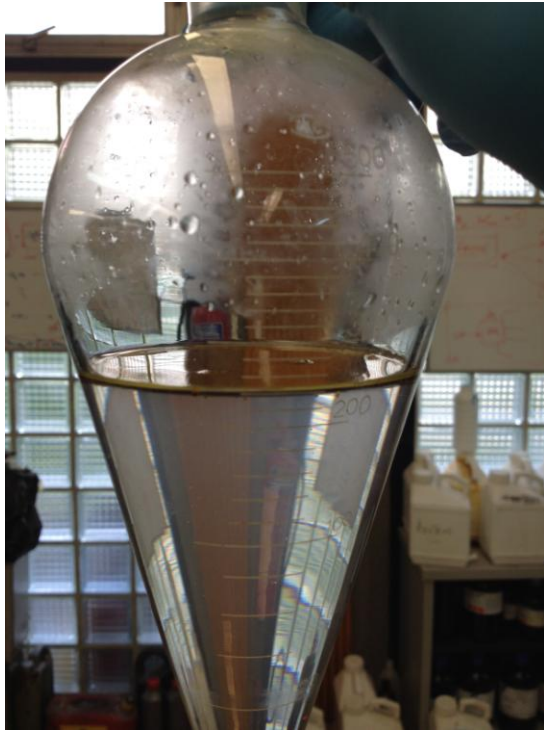
Με μίγμα κηροζίνης-μαζούτ δυν. ιξώδους 300mPa\*s



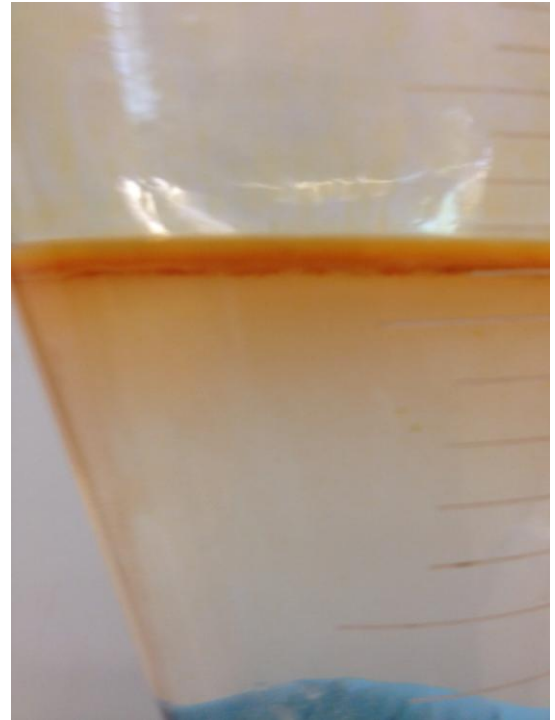
Διάγραμμα 14. Διασκορπιστικό Κ1 με μίγμα Κηροζίνης-Μαζούτ 300mPa\*s

Η αποτελεσματικότητα στο μίγμα κηροζίνης και μαζούτ μετρήθηκε στο 33%.





**Φωτογραφία 10. Η "πετρελαιοκηλίδα"**

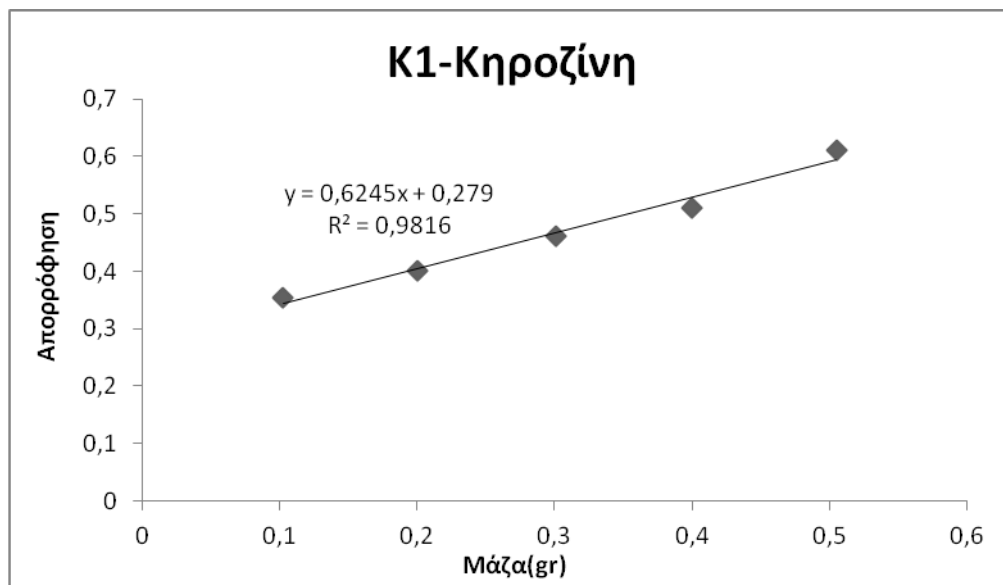


**Φωτογραφία 9. Διασκορπισμός χωρίς προσθήκη διασκορπιστικού**



**Φωτογραφία 11. Μετά την ανάδευση με το διασκορπιστικό**

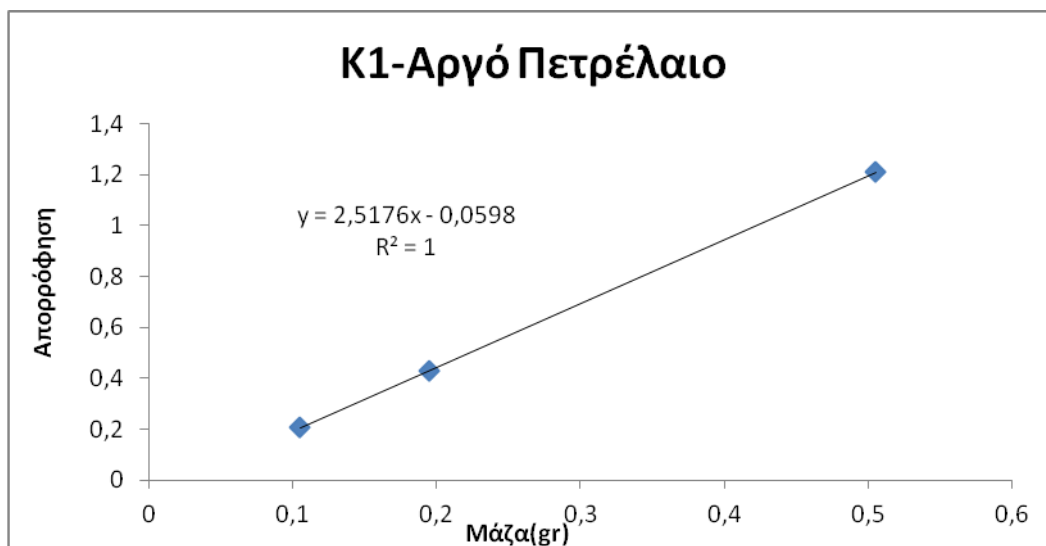
Με κηροζίνη:



Διάγραμμα 15. Διασκορπιστικό K1 με Κηροζίνη

Η αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού μετρήθηκε στο 20,7%. Παρατηρείται καλή εφαρμογή του διασκορπιστή σε χαμηλά ιξώδη.

Με αργό πετρέλαιο:



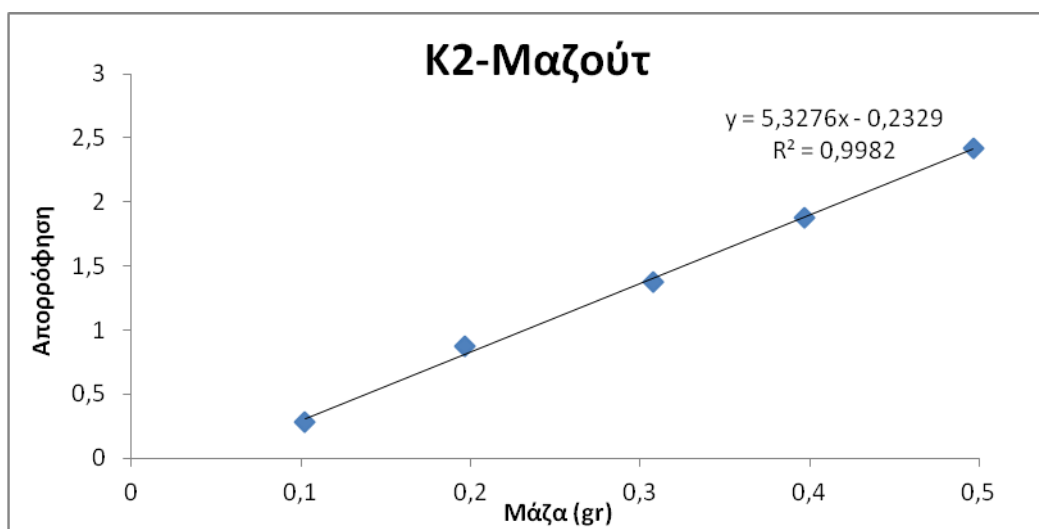
Διάγραμμα 16. Διασκορπιστικό K1 με αργό πετρέλαιο

Η αποτελεσματικότητα μετρήθηκε στο 44,7%

Τέλος το διασκορπιστικό δοκιμάστηκε και σε μαζούτ πολύ μεγάλου ιξώδους, όπου δεν κατάφερε να το διασπάσει. Η αποτελεσματικότητα θεωρήθηκε μηδενική.

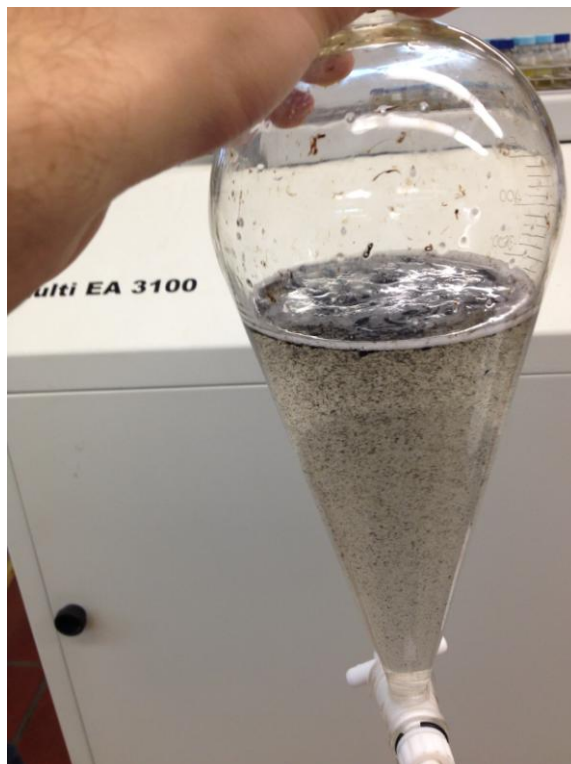
### 4.2.3 Διασκορπιστική Ουσία K2

Μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού K2 για το μαζούτ με το πολύ μεγάλο ιξώδες λόγω της αποτυχίας των άλλων δύο διασκορπιστών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

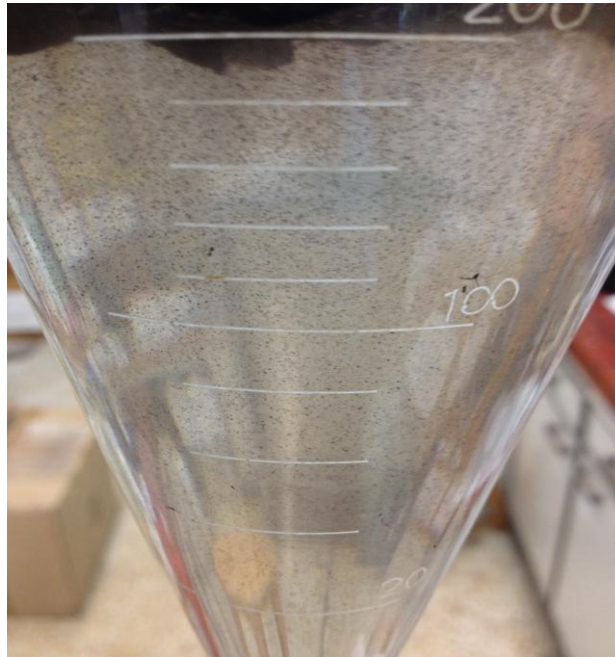


Διάγραμμα 17. Διασκορπιστικό K2 με παχύρεστο μαζούτ με δυν. ιξώδες μεγαλύτερο από 2000mPa\*s

Η αποτελεσματικότητα μετρήθηκε μόλις στο 5,6%

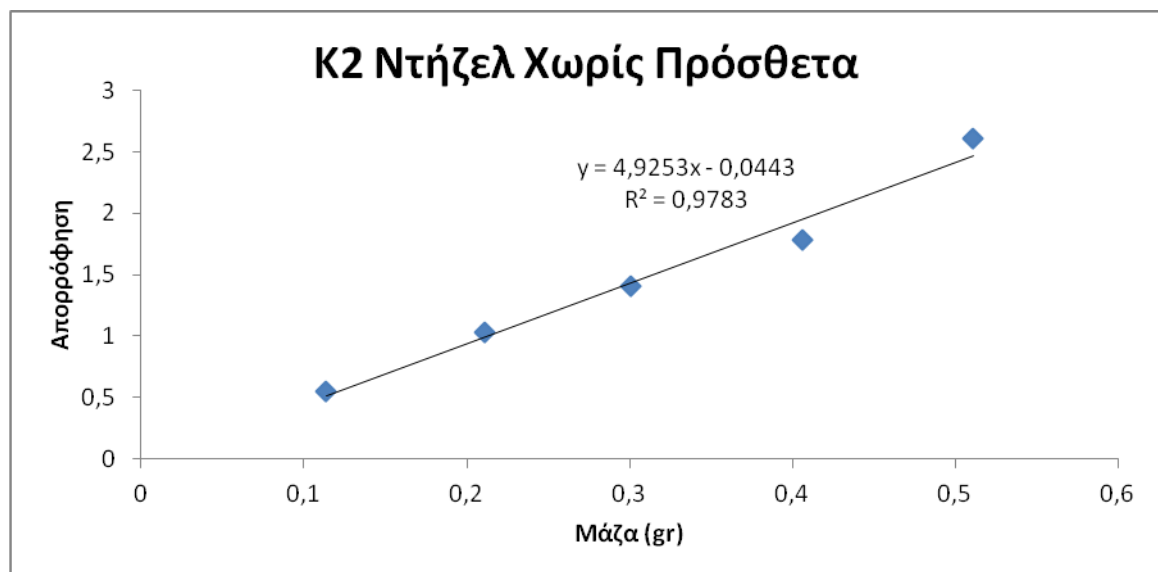


Φωτογραφία 12. Αμέσως μετά την ανάδευση

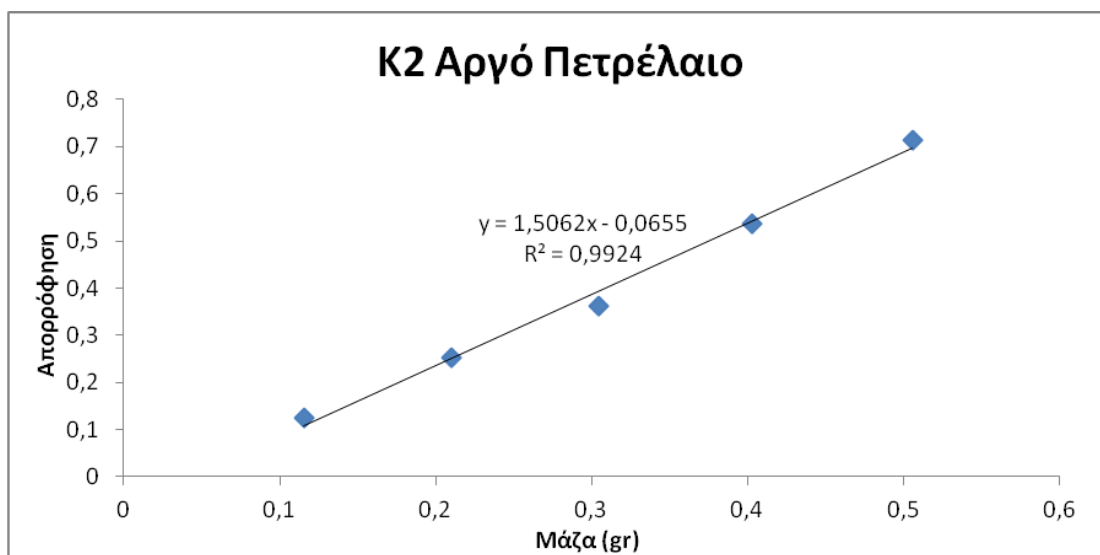


Φωτογραφία 13. Μετά από 1 λεπτό ηρεμίας

Ακόμα μετρήθηκε η αποτελεσματικότητα του K2 με αργό πετρέλαιο και ντήζελ χωρίς πρόσθετα. Οι καμπύλες απορρόφησης παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 18. Διασκορπιστικό K2 με ντήζελ χωρίς πρόσθετα



Διάγραμμα 19. Διασκορπιστικό Κ2 με αργό πετρέλαιο

Η αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού Κ2 στο ντήζελ μετρήθηκε στο 51,9% και στο αργό πετρέλαιο στο 79,41%.

#### 4.2.4 Επαναληψιμότητα Μεθόδου

Έγιναν 3 σειρές μετρήσεων για τα διασκορπιστικά T1 και K1, με ίδιο τύπο πετρελαίου με σκοπό να μελετηθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τα εξής.

Για τον T1:

Πίνακας 5. Επαναληψιμότητα για T1

Επανάληψη	Απορρόφηση	Μάζα Πετρελαίου	Αποτελεσματικότητα
1η	0,38	0,297	30,90%
2η	0,35	0,282	28,50%
3η	0,41	0,346	34,80%

Για τον K1:

Πίνακας 6. Επαναληψιμότητα για K1

Επανάληψη	Απορρόφηση	Μάζα Πετρελαίου	Αποτελεσματικότητα
1η	0,33	0,199	20,70%
2η	0,30	0,182	18,50%
3η	0,29	0,162	16,50%

#### 4.2.5 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Αρχικά παρατηρείται ότι το διασκορπιστικό T1 δεν καλύπτει την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα για το πετρέλαιο δυναμικού ιξώδους 2000mPa\*s, ενώ από την άλλη, για το πετρέλαιο 500mPa\*s καλύπτει την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα για 11 ποσοστιαίες μονάδες.

Ακόμα παρατηρήθηκε η αδυναμία του διασκορπιστικού να διασπάσει κηροζίνη πολύ χαμηλού ιξώδους. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα στοιχεία της θεωρίας. Η αποτυχία αυτή συνέβη, διότι τα πτητικά καύσιμα έχουν την τάση να εξατμίζονται και να διασπώνται με φυσικό τρόπο, και γι' αυτό οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες δεν σχεδιάζονται για να διασπών αυτούς τους τύπους. Η διασπορά του διασκορπιστή ήταν ικανοποιητική και σε όλη τη μάζα του καυσίμου, αλλά τα συσσωματώματα δεν έμεναν ποτέ στο κάτω μέρος της χοάνης, μετά το ένα λεπτό ηρεμίας.

Επίσης το διασκορπιστικό δεν κατάφερε να διασπάσει το πολύ πυκνό μαζούτ. Αυτό συνέβη διότι η επιφανειοδραστική ουσία του διασκορπιστικού δεν μπόρεσε να διαπεράσει την επιφάνεια αυτού του καυσίμου με το πολύ μεγάλο ιξώδες, και κατά συνέπεια εμφανίστηκε αδυναμία σχηματισμού μικκυλίων. Τα συσσωματώματα που δημιουργήθηκαν ήταν πολύ μεγάλα (ορατά με το γυμνό μάτι), και από τη θεωρία είδαμε ότι όσο μικρότερα τα συσσωματώματα, τόσο ευκολότερος είναι και ο διασκορπισμός.

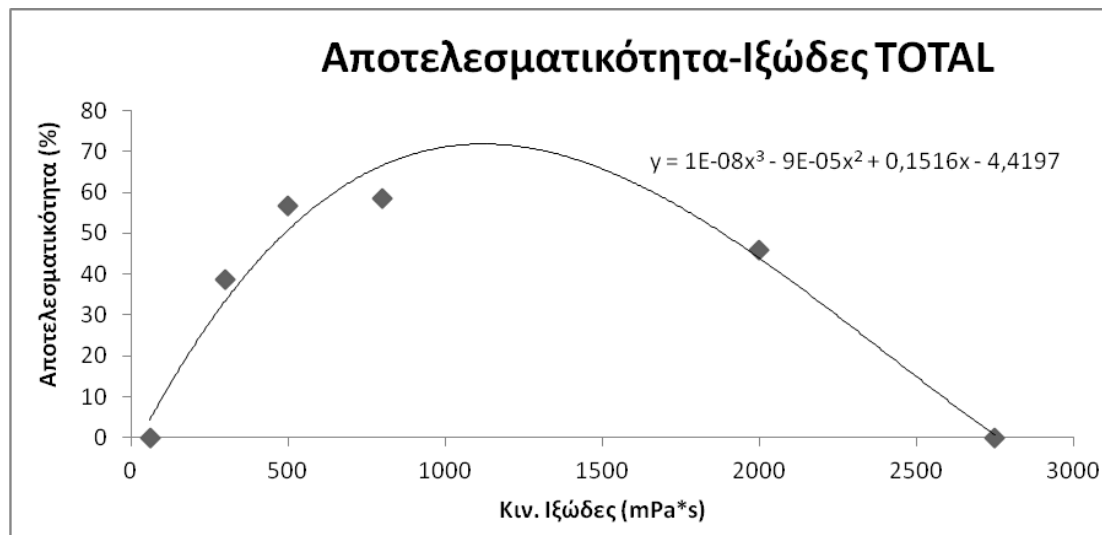


**Φωτογραφία 14. Αποτυχία T1 με πυκνό μαζούτ**

Παρατηρείται ακόμα ότι το διασκορπιστικό έχει μικρή αποτελεσματικότητα και με το μίγμα κηροζίνης-μαζούτ με δυναμικό ιξώδες 300mPa\*s.

Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα, που παρατηρήθηκε στο αργό πετρέλαιο (το βαρέλι προερχόταν από το Ιράν), ήταν 79,41%, ένα ικανοποιητικό ποσοστό, για έναν τύπο πετρελαίου που μεταφέρεται με tankers στις ελληνικές θάλασσες.

Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα, με την αποτελεσματικότητα του διασκορπιστικού T1 συναρτήσει των τύπων πετρελαίου που δοκιμάστηκε.



Διάγραμμα 20. Αποτελεσματικότητα T1 συναρτήσει ιξώδους

Όσον αφορά το διασκορπιστικό K1, εμφάνισε παρόμοια αποτελέσματα με τον T1 στο λεπτόρευστο μίγμα κηροζίνης-μαζούτ (5% διαφορά), και στο πολύ παχύρευστο μαζούτ, καθ' ότι ούτε αυτό κατάφερε να διαχυθεί σωστά στη μάζα του πετρελαίου(και οι δύο εμφάνισαν 0% αποτελεσματικότητα).

Από την άλλη, εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα στην κηροζίνη (20,7% έναντι 0% του T1). Το γεγονός ότι διασκορπά την κηροζίνη ήταν αξιοσημείωτο, αλλά παρόλ' αυτά ήταν πολύ μικρό.

Τα γενικά αποτελέσματα όμως δείχναν ότι το διασκορπιστικό T1 είναι πολύ ικανότερο να διασπάσει οποιονδήποτε τύπο πετρελαίου με ιξώδες μεγαλύτερο από 300mPa\*s, απ'ότι ο K1.

Το διασκορπιστικό K2 δοκιμάστηκε, στο σκέτο μαζούτ, λόγω της αποτυχίας των άλλων δύο, όπου κατάφερε μία πολύ μικρή διάσπαση της τάξης του 5%. Μπόρεσε να διασπάσει ικανοποιητικά το αργό πετρέλαιο και το ντήζελ.

Συγκριτικός πίνακας αποτελεσματικότητας ανάλογα με τον τύπο πετρελαίου δίνεται παρακάτω.

**Πίνακας 7. Αποτελεσματικότητα διασκορπιστικών σε διάφορους τύπους πετρελαίου**

Oils/Dispersants	T1	K1	K2
2000mPa*s	45,80%	20,20%	-
500mPa*s	56,60%	-	-
300mPa*s	38,70%	33,00%	-
>2000mPas	0%	0%	5,60%
Κηροζίνη	0%	20,70%	-
Αργό Πετρέλαιο (800mPa*s)	58,60%	44,70%	79,41%
Ντήζελ χωρίς πρόσθετα	-	-	51,90%

Τέλος σχετικά με την επαναληψιμότητα της μεθόδου παρατηρήθηκε ότι παρόλο που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με πανομοιότυπες συνθήκες, και ίδιους τύπους πετρελαίου η αποτελεσματικότητα διέφερε σημαντικά. Αυτό θα σχολιαστεί περαιτέρω στα συμπεράσματα, όπου και θα γίνει λόγος σχετικά με την απουσία των στατιστικών σφαλμάτων και ορίων.



## 5. Συμπεράσματα και Προτάσεις

Η ελληνική νομοθεσία απαιτεί την διενέργεια ελέγχων, οι οποίοι αποτελούν και το ελάχιστο, σχετικά με τις νομοθεσίες των υπολοίπων χωρών. Δεν απαιτεί τον έλεγχο για τη βιοαποικοδόμηση, και αυτό μπορεί να είναι επικίνδυνο και επιβλαβές για τη δημόσια υγεία, ιδιαίτερα για μια αλιευτική χώρα όπως είναι η Ελλάδα. Ανεξαρτήτως των παραπάνω, οι έλεγχοι που διενεργούνται για την τοξικότητα και την αποτελεσματικότητα, είναι οι ίδιοι που γίνονται και στην Αγγλία, και διεξάγονται και στο ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., αλλά και στο Χημείο του Κράτους, και θεωρούνται αξιόπιστοι, ακριβείς και αρκετά αυστηροί σε σχέση με τα όρια τους.

Όσον αφορά την χρήση των διασκορπιστών στις ελληνικές θάλασσες, θα πρέπει όχι μόνο να γίνονται οι έλεγχοι τοξικότητας και αποτελεσματικότητας, αλλά και κατά πόσον κρίνεται σκόπιμη η εφαρμογή τους σε μία πετρελαιοκηλίδα. Παρουσιάζονται ιδιαιτερότητες, σχετικά με το αν υπάρχουν κοντά ακτές, ή αν η περιοχή είναι αλιευτική. Ακόμα, λόγω του πλούσιου και ευαίσθητου θαλάσσιου περιβάλλοντος (καρέτα -καρέτα, φώκιες μονάχους), θα πρέπει να κριθούν μερικές περιοχές ως ευαίσθητες, όπου θα απαγορεύεται η χρήση των χημικών διασκορπιστικών, αλλά και η διέλευση πλοίων που μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες πετρελαίου. Τα υπόγεια ρεύματα, μπορούν να φανερώσουν την πορεία του πετρελαίου και του διασκορπιστικού σε μία πετυχημένη διασπορά, και καλό θα ήταν να αποφευγόταν η χρήση του αν τα ρεύματα αυτά οδηγούν σε ακτές ή σε κλειστές θάλασσες (π.χ. κόλπους).

Περαιτέρω όσον αφορά την επαναληψιμότητα της μεθόδου, γίνεται κατανοητό ότι δεν υπάρχει μεγάλη ακρίβεια. Είναι λοιπόν προφανές ότι τα κριτήρια αποτελεσματικότητας θα πρέπει να έχουν και ένα στατιστικό όριο, ίσως και της τάξεως του  $\pm 5\%$ .

Όσον αφορά το ΦΕΚ, θα πρέπει να γίνει λόγος για την αποτελεσματικότητα. Κατά την προσωπική μου άποψη, οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες δεν θα πρέπει να αξιολογούνται μόνο από την αποτελεσματικότητα σε δύο τιμές δυναμικού ιξώδους. Από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι φανερό ότι οι διασκορπιστικές ουσίες δρουν καλύτερα για ένα συγκεκριμένο εύρος ιξώδους. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να υπάρχει ένας διασκορπιστικό που διασπά με μεγάλη αποτελεσματικότητα πετρέλαιο ιξώδους 300-1000 mPa\*s, αλλά να αποτυγχάνει τελείως για το κριτήριο αποτελεσματικότητας σε πετρέλαιο ιξώδους 2000mPa\*s. Έτσι σύμφωνα με το ΦΕΚ αυτό το διασκορπιστικό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις ελληνικές θάλασσες. Πιστεύω ότι είναι παράλογο ένα διασκορπιστικό που έχει μια σχετικά μέτρια αποτελεσματικότητα της τάξεως του 50-60% στο εύρος 500-2000mPa\*s να θεωρείται κατάλληλο και να χρησιμοποιείται σε οποιαδήποτε διαρροή. Για παράδειγμα μπορεί να υπάρχει ένα διασκορπιστικό που είναι πολύ αποτελεσματικό για ένα συγκεκριμένο τύπο πετρελαίου που έχει διαρρεύσει, αλλά να έχει απαγορευτεί η χρήση του επειδή δεν πληρούσε κάποιο τελείως ασύμβατο με τη διαρροή κριτήριο.

Συμπερασματικά πιστεύω ότι η αξιολόγηση του διασκορπιστικού πρέπει να γίνεται με κριτήρια τοξικότητας και αποτελεσματικότητας, όχι σε δύο μακρινές τιμές (500 και 2000mPa\*s) αλλά σε ένα μικρότερο εύρος τιμών, και να κρίνονται ως κατάλληλα για το εύρος αυτό και μόνο. Αυτό μπορεί να φαίνεται αναποτελεσματικό, καθώς κατά τη

διάρκεια μιας διαρροής, οι αρχές πρέπει να δράσουν άμεσα και ορθά. Οι εμπορικές διασκορπιστικές ουσίες είναι πολλές και καλύπτουν ολόκληρο το φάσμα των συνήθων διαρροών.

Πρέπει να γίνει ξεκάθαρο, ότι οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες δρουν αποτελεσματικότερα σε ένα συγκεκριμένο εύρος ιξωδών. Δεν είναι σωστό να χρησιμοποιείται μία διασκορπιστική ουσία για οποιαδήποτε διαρροή πετρελαίου, και να μην χρησιμοποιείται στοχευόμενα, μόνο για ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών ιξώδους.

Για τον παραπάνω λόγο προτείνω το εξής. Πρέπει να υπάρχει αποθηκευμένο σε κατάλληλα επιλεγμένες παράκτιες τοποθεσίες, ορισμένες από το κράτος, ένα χημικό διασκορπιστικό γενικής χρήσης το οποίο μπορεί να περιορίσει μερικώς το μεγαλύτερο ποσοστό όλων των τύπων πετρελαίου. Όμως καλό θα ήταν να υπάρχει η δυνατότητα να γίνεται άμεση αναγνώριση του τύπου του πετρελαίου και να εφαρμόζεται η χρήση διασκορπιστικής ουσίας σύμφωνα με την αποτελεσματικότητά της στον συγκεκριμένο τύπο.

Ακόμα πιο εξειδικευμένα, θα μπορούσε να γίνει πείραμα μέτρησης της αποτελεσματικότητας στο μέρος της διαρροής. Το πείραμα θα μπορούσε να γίνει ως εξής: Με ένα ειδικό βαλιτσάκι το οποίο θα περιέχει τα σύνεργα για το πείραμα (2 χοάνες, μερικοί ογκομετρικοί κύλινδροι, φιάλες και διαλύτης), με ανάδευση του δείγματος με το χέρι και τέλος με μέτρηση της απορρόφησης με ειδική συσκευή μέτρησης της απορρόφησης, η οποία θα είναι φορητή (υπάρχουν όργανα μέτρησης UV-VIS τα οποία έχουν το μικρό μέγεθος και είναι ειδικά σχεδιασμένα για να χρησιμοποιούνται σε εξωτερικούς χώρους). Από τη στιγμή που δημιουργηθεί η καμπύλη απορρόφησης, μπορούν να γίνουν πολλαπλά πειράματα για διάφορες διασκορπιστικές ουσίες, οι οποίες δρουν αποτελεσματικά σε παρόμοια ιξώδη με αυτά της διαρροής (το ιξώδες του πετρελαίου της διαρροής πρέπει να έχει ήδη μετρηθεί) και να επιλέγεται η καταλληλότερη.

Ο τύπος του αργού πετρελαίου που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις, ήταν από το Ιράν, ένα αργό πετρέλαιο που "ταξιδεύει" συχνά προς τα ελληνικά διυλιστήρια. Καθημερινά, τάνκερ με αργό διασχίζουν τις ελληνικές θάλασσες, και θα ήτανε καλό να υπάρχουν συγκεκριμένοι τύποι διασκορπιστικών για τους τύπους των πετρελαίων που μεταφέρονται πιο συχνά στις ελληνικές θάλασσες.

Τέλος έχω να αναφέρω ότι μπορεί η Ελλάδα να βρίσκεται χρόνια πίσω σε πολλούς τομείς, αλλά όσον αφορά την έγκριση, την ορθή χρήση και τον εξοπλισμό για την εφαρμογή των χημικών διασκορπιστικών σε πετρελαιοκηλίδες δεν έχει να ζηλέψει σε τίποτα τις περισσότερες χώρες τις Ε.Ε. Η Ελλάδα έχει στη διάθεση της το 3ο μεγαλύτερο αποθεματικό σε χημικές διασκορπιστικές σε όλη την Ευρωπαϊκή Ένωση και τον κατάλληλο μηχανολογικό εξοπλισμό για την εφαρμογή τους σε περιπτώσεις ανάγκης.

## 6.Βιβλιογραφία

- [1].<http://www.rodiaki.gr/article/43152/petrelaio-kai-thalassio-periballon#ixzz3ArEYLfha>
- [2]. <http://www.tovima.gr/relatedarticles/article/?aid=125760>
- [3]. <http://www.epa.gov/osweroe1/content/learning/oiltech.htm>
- [4]. <http://www.econews.gr/2013/09/03/petrelaiokilida-korsiki-104708/>
- [5]. <http://www.econews.gr/2013/07/20/diarroi-petrelaiou-kypros-103157/>
- [6]. European Maritime Safety Agency *Manual on the applicability of oil spill disperasants V2*, 2010
- [7]. Ρακιντζής *Φυσικοχημεία Γ'* Έκδοση Παπασωτηρίου
- [8]. Laurier L. Schramm *Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry* Volume 231 Publication Date (Print): May 05, 1992
- [9]. John McMurry *Οργανική Χημεία*, Τόμος 2ος
- [10]. Israelachvili - *Intermolecular and surface forces* (1992)
- [11]. Σ.Α. Πολυμένης *Φυσικοχημεία II 2ος Τόμος* Αθήνα 2009
- [12]. Αγγελου Θ. Παπαϊωάννου *Μηχανική των ρευστών β'* Έκδοση 1ος Τόμος
- [13]. Σ.Στούρνας, Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*
- [14]. <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>
- [15]. Μαρία Όξενκιουν - Πετροπούλου, *Φασματομετρικές μέθοδοι β'* έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία
- [16]. Albers, P.H. 2007. *An annotated bibliography on petroleum pollution*. Laurel, Md: USGS Patuxent Wildlife Research Center.
- [17]. National Research Council (U.S.). 2002. *Spills of emulsified fuels : risks and response*. Washington, DC: National Academy Press
- [18]. The International Tanker Owners Pollution Federation Limited *Oil Tanker Spill Statistics 2013*
- [19]. Stéphane Le Floch, Mathieu Dussauze, François-Xavier Merlin, Guy Claireaux, Michael Theron, Philippe Le Maire, Annabelle Nicolas-Kopec *Assessment of the impact of dispersant use for oil spill response in coastal or estuarine areas*
- [20]. Alex Hunt *Oil Spills from Floating Production & Storage Craft: Contingency & Response Considerations*

