



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Σχολή: Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Διπλωματική εργασία

ΣΚΛΗΡΗ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

**«ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ»**

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Πασαδάκης Νικόλαος, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης- Επιβλέπων

Καλίδρακας – Κόντος Νικόλαος, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Δημήτριος Μαρινάκης – Επίκουρος καθηγητής Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

Χανιά, 2024



Περίληψη

Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης τα στερεά πετρελαϊκά απόβλητα και πώς αυτά μπορούν να επεξεργαστούν με διαλύτες για την ανάκτηση επιπρόσθετων πετρελαϊκών προϊόντων. Για το σκοπό αυτό δείγματα πετρελαϊκής ιλύος εκχυλίστηκαν με υγρούς διαλύτες, υγροποιημένους καθώς και με μείγματα διαλυτών ώστε να βρεθεί ο κατάλληλος διαλύτης εκχύλισης ο οποίος θα δώσει το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης πετρελαϊκών κλασμάτων.

Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων, την παραγωγή της ελαιώδους ιλύος, τα χαρακτηριστικά της και την σύσταση της, καθώς και την τοξικότητα και τις επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης διάθεσης της προς το περιβάλλον.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, δίνονται όλοι οι δυνατοί τρόποι με τους οποίους γίνεται η επεξεργασία της ιλύος μέχρι και σήμερα και παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέθοδοι ανάκτησης πετρελαϊκών προϊόντων από την επεξεργασία της ιλύος με τεχνικές όπως η εκχύλιση με διαλύτη, η φυγοκέντρωση, η επίπλευση αφρού, η ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR) με_επιφανειοδραστικές ουσίες, η επεξεργασία με ψύξη/απόψυξη, η επεξεργασία με πυρόλυση, η επεξεργασία με μικροκύματα, η ηλεκτρομαγνητική μέθοδος, καθώς και η επεξεργασία με υπέρηχο. Στη συνέχεια του κεφαλαίου, αναφέρονται οι τρόποι επεξεργασίας της πετρελαϊκής ιλύος με σκοπό την ασφαλή διάθεσης της, όπως είναι η αποτέφρωση, η σταθεροποίηση/στερεοποίηση, η επεξεργασία με οξείδωση και η βιοεξυγίανση.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η εργαστηριακή ανάλυση δύο δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος, τα οποία προήλθαν από το εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της εταιρίας Polyeco. Τα δείγματα αρχικά εξετάστηκαν και αναλύθηκαν για να προσδιοριστούν τα ποσοστά νερού, πτητικών συστατικών και τέφρας με μεθόδους όπως η ASTM D95-05, TGA, Soxhlet και GC-MS. Αυτά τα δεδομένα είναι απαραίτητα για την επόμενη φάση επεξεργασίας, η οποία επικεντρώνεται στον εντοπισμό του διαλύτη εκχύλισης που προσφέρει την καλύτερη απόδοση στην ανάκτηση πετρελαϊκών κλασμάτων από τα δείγματα. Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων.



Στο τέταρτο κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία της εκχύλισης των δειγμάτων με διαλύτες και στα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος. Ακόμα αναλύονται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Χρησιμοποιήθηκαν υγροί διαλύτες όπως πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο και αέριοι(σε υγροποιημένη μορφή) διαλύτες όπως βουτάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και μείγμα διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο συγκεκριμένες συνθήκες. Στο κεφάλαιο γίνεται επίσης εκτενής ανάλυση του δειγματοφορέα και της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε εντός του εργαστηρίου. Τέλος, παρουσιάζονται σε πίνακες και σε γραφήματα τα αποτελέσματα, που προέκυψαν έπειτα από την επεξεργασία των δύο δειγμάτων και γίνεται και σύγκριση των αποτελεσμάτων τους.

Στο πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας αναφέρονται τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας που προήλθαν από την μελέτη των αποτελεσμάτων. Τέλος αναφέρετε πως ο αποδοτικότερος υγρός διαλύτης εκχύλισης είναι το εξάνιο και από τους υγροποιημένους το μείγμα διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο παρουσιάζοντας το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης υδρογονανθράκων.

Λέξεις-Κλειδιά : Στερεά πετρελαϊκά απόβλητα, διαλύτες, εκχύλιση, πετρελαϊκή ιλύς, εργαστηριακή ανάλυση, ασφαλής διάθεση, περιβαλλοντικές επιπτώσεις, ανάκτηση πετρελαϊκών προϊόντων



Abstract

This paper focuses on the study of solid petroleum waste and how it can be processed with solvents for the recovery of additional petroleum products. For this purpose, petroleum sludge samples were extracted with liquid solvents, liquefied solvents, and solvent mixtures to identify the most suitable extraction solvent that would yield the highest percentage of recovered petroleum fractions.

The first chapter is a literature review concerning the characteristics of the waste, the production of oily sludge, its characteristics and composition, as well as the toxicity and environmental impacts of its uncontrolled disposal.

In the second chapter, all the possible methods of sludge processing up to the present are provided, and methods for recovering petroleum products from sludge treatment are briefly presented. These include techniques such as solvent extraction, centrifugation, froth flotation, enhanced oil recovery (EOR) using surfactants, cryogenic treatment, pyrolysis, microwave treatment, electromagnetic methods, and ultrasonic treatment. Additionally, the chapter discusses sludge treatment methods aimed at its safe disposal, such as incineration, stabilization/solidification, oxidation treatment, and bioremediation.

The third chapter presents the laboratory analysis of two petroleum sludge samples, which were obtained from the quality control laboratory of Polyeco. The samples were initially examined and analyzed to determine the percentages of water, volatile components, and ash using methods such as ASTM D95-05, TGA, Soxhlet, and GC-MS. This data is essential for the next processing phase, which focuses on identifying the extraction solvent that offers the best performance in recovering petroleum fractions from the samples. The results of these analyses are also presented.

In the fourth chapter, the experimental process of extracting the samples with solvents is detailed for both petroleum sludge samples. The solvents used are also analyzed. Liquid solvents such as pentane, hexane, heptane, and liquefied (in liquid form) solvents such as butane, carbon dioxide, and a mixture of carbon dioxide with butane were used under specific conditions. The chapter also provides an extensive analysis of the sample carrier and the experimental setup used in the laboratory. Finally, the results obtained from the



processing of the two samples are presented in tables and graphs, and a comparison of their results is made.

In the fifth and final chapter of this thesis, the conclusions drawn from the study of the results are discussed. It is noted that the most efficient liquid extraction solvent is hexane, and among the liquefied ones, the carbon dioxide and butane mixture exhibited the highest hydrocarbon recovery rate.

Key-words: Solid petroleum waste, solvents, extraction, petroleum sludge, laboratory analysis, safe disposal, environmental impacts, recovery of petroleum products.



Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Εργαστηριακή Μελέτη Καθαρισμού Στερεών Πετρελαϊκών Αποβλήτων» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Πασαδάκη Νικόλαο, ο οποίος με εμπιστεύθηκε για την εκπόνηση του συγκεκριμένου θέματος καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγηση του καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την καθηγήτρια μου Ελίνα Χαμηλάκη, που βρισκόταν στο πλάι μου σε όλη την διάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών, παραχωρώντας μου τον απαραίτητο χώρο και τα κατάλληλα όργανα για την πραγματοποίηση της επεξεργασίας.

Ακόμα τον κύριο Μαρινάκη Δημήτριο, που όποτε χρειάστηκε με τις γνώσεις του και την εμπειρία του ήταν παρών για να καθοδηγήσει, αλλά και για την παραχώρηση του εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Κωσταντίνα Σελέκου, την Χρυσούλα Ταλλάρου και τον Ian Abdalah για τις πολύτιμες και καταληκτικές επεμβάσεις τους όποτε ήταν αναγκαίο για να πραγματοποιηθεί αυτό το αποτέλεσμα.

Ακόμα και το εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της εταιρίας POLYECO για την παραχώρηση των δύο δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Καλίθρακα – Κόντο Νικόλαο που αποτέλεσε μέρος της εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα θερμά να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που βρίσκονταν δίπλα μου καθ' όλη την διάρκεια των σποδών μου για την κατανόηση, την συμπαράσταση και την ενθάρρυνση τους όλο αυτό το διάστημα.



Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	1
Abstract	3
Πρόλογος	5
Πίνακας Περιεχομένων	6
Κατάλογος Γραφημάτων	8
Κατάλογος πινάκων	10
Κατάλογος Εικόνων	11
1 ^ο Κεφάλαιο : Απόβλητα διυλιστηρίων	13
1.1 Χαρακτηριστικά αποβλήτων	13
1.2 Ελαιώδη απόβλητα και πηγές ελαιώδους ιλύος	14
1.3 Σύσταση και χαρακτηριστικά της ελαιώδους ιλύος	16
1.4 Τοξικότητα και επιπτώσεις ελαιώδους ιλύος	19
2 ^ο Κεφάλαιο: Επισκόπηση των μεθόδων επεξεργασίας της πετρελαϊκής ιλύος	21
2.1 Μέθοδοι ανάκτησης Πετρελαϊκών Προϊόντων από ελαιώδη ιλύ	22
2.1.1 Εκχύλιση με διαλύτες	23
2.1.2 Επεξεργασία με φυγοκέντρωση	25
2.1.3 Ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR) με επιφανειοδραστικές ουσίες	26
2.1.4 Επεξεργασία με ψύξη / απόψυξη	27
2.1.5 Επεξεργασία με πυρόλυση	28
2.1.6 Επεξεργασία με μικροκύματα	30
2.1.7 Επεξεργασία με υπέρηχο	31
2.1.8 Ηλεκτροκινητική μέθοδος	32
2.1.9 Επίπλευση αφρού	33
2.2 Τρόποι επεξεργασίας πετρελαϊκής ιλύος για την ασφαλή διάθεση της	34
2.2.1 Αποτέφρωση	34
2.2.2 Σταθεροποίηση / Στερεοποίηση	35
2.2.3 Οξείδωση	35
2.2.4 Βιοεξυγίανση	36
3 ^ο Κεφάλαιο : Παρουσίαση μεθόδων ανάλυσης των δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος – Αποτελέσματα	39
3.1 Παρουσίαση μεθόδων προσδιορισμού ιδιοτήτων των δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος	39
3.1.1 Μέθοδος προσδιορισμού περιεχόμενου νερού ASTM D95-05	39



3.1.2	Θερμοβαρυμετρική μέθοδος TGA για τον υπολογισμό πτητικών συστατικών	42
3.1.3	Μέθοδος EN-15403 για τον προσδιορισμό του ποσοστού τέφρας	44
3.1.4	Μέθοδος εκχύλισης Soxhlet για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων	45
3.1.5	Μέθοδος ανάλυσης Αέριας χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας μάζας (GC – MS) για τον προσδιορισμό των συστατικών των δειγμάτων	47
3.2	Αποτελέσματα εργαστηριακών αναλύσεων των δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος	49
3.2.1	Υπολογισμός ποσοστού νερού, πτητικών συστατικών και τέφρας	49
3.2.2	Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet για τον υπολογισμό οργανικού και ανόργανου	52
3.2.3	Αποτελέσματα Αέριας χρωματογραφίας – Φασματοσκοπία μαζών (GC – MS)	54
4°	Κεφάλαιο : Διαδικασία δοκιμών καθαρισμού στερεών αποβλήτων με την χρήση διαλυτών	55
4.1	Εκχύλιση με διαλύτες και περιγραφή των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν	55
4.1.1	Πεντάνιο (C_5H_{12})	56
4.1.2	Εξάνιο (C_6H_{14})	56
4.1.3	Επτάνιο (C_7H_{16})	56
4.1.4	Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	57
4.1.5	Βουτάνιο (C_4H_{10})	58
4.1.6	Μείγμα διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο (CO_2/ C_4H_{10})	59
4.2	Παρουσίαση πειραματικής διαδικασίας και αποτελεσμάτων για το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (214420)	60
4.2.1	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας στο δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (214420)	60
4.2.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων για το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (214420)	73
4.3	Παρουσίαση πειραματικής διαδικασίας και αποτελεσμάτων για το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (213692)	76
4.3.1	Περιγραφή και αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας στο δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (213692)	76
4.3.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων για το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (213692)	84
5°	Κεφάλαιο : Συμπεράσματα	87
	Βιβλιογραφία	88



Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1 - Θερμογράφημα TG του δείγματος (214420).....	51
Γράφημα 2 - Θερμογράφημα TG του δείγματος (213692).....	52
Γράφημα 3 - Δείγμα 213692_Μείγμα ξυλολίου με νερό μετά από ASTM D95-05.....	54
Γράφημα 4 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με πεντάνιο (exp1)_ (8ml/min).....	65
Γράφημα 5 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με πεντάνιο (exp2)_ (9ml/min).....	66
Γράφημα 6 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με πεντάνιο (exp3)_ (10ml/min).....	66
Γράφημα 7 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με εξάνιο (exp1)_ (5ml/min).....	67
Γράφημα 8 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με εξάνιο (exp2)_ (10ml/min).....	67
Γράφημα 9 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με επτάνιο (exp1)_ (5ml/min).....	68
Γράφημα 10 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με επτάνιο (exp2)_ (10ml/min).....	68
Γράφημα 11 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με βουτάνιο (exp1)_ (8.9 bar ,10min).....	71
Γράφημα 12 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με βουτάνιο (exp2)_ (8,9bar,10 min).....	71
Γράφημα 13 - Δείγμα 214420_Εκχύλιση με μείγμα C4 / CO ₂ _ (89,5 bar).....	72
Γράφημα 14 - Ποσοστό υγρασίας του δείγματος (214420), μετά από πυρόλυση παρουσία N ₂ με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.....	73
Γράφημα 15 - Ποσοστό πτητικών συστατικών του δείγματος (214420), μετά από πυρόλυση παρουσία N ₂ με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.....	74
Γράφημα 16 - Ποσοστό τέφρας του δείγματος (214420), σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 15403 με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.....	75
Γράφημα 17 - Δείγμα 213692_ Ξυλόλιο - ASTM-D95 μετά από εκχύλιση με CO ₂	79
Γράφημα 18 - Δείγμα 213692_ Μετά από εκχύλιση με CO ₂ (από σωλήνα με χλωροφόρμιο).....	82
Γράφημα 19 - Δείγμα 213692_ Μετά από εκχύλιση με βουτάνιο (από σωλήνα με χλωροφόρμιο).....	83
Γράφημα 20 - Ποσοστό υγρασίας του δείγματος (213692), μετά από πυρόλυση παρουσία N ₂ με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.....	84
Γράφημα 21 - Ποσοστό πτητικών συστατικών του δείγματος (213692), μετά από πυρόλυση παρουσία N ₂ με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.....	85



Γράφημα 22 - Ποσοστό τέφρας του δείγματος (213692), σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 15403 με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.....86



Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 - Συγκεντρώσεις μετάλλων ελαιώδους ιλύος σύμφωνα με έκθεση (API).....	18
Πίνακας 2 - Υπολογισμός ποσοστού νερού για το δείγμα (213692).....	49
Πίνακας 3 - Υπολογισμός ποσοστού νερού για το δείγμα (214420).....	49
Πίνακας 4 - Αποτελέσματα επεξεργασίας δείγματος (213692) έπειτα από την εργαστηριακή ανάλυση (TGA).....	50
Πίνακας 5 - Αποτελέσματα επεξεργασίας δείγματος (214420) έπειτα από την εργαστηριακή ανάλυση (TGA).....	50
Πίνακας 6 - Αποτελέσματα ποσοστού τέφρας για τα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος.....	51
Πίνακας 7 - Υπολογισμός ποσοστού ανόργανου και οργανικού για το δείγμα (213692).....	52
Πίνακας 8 - Υπολογισμός ποσοστού ανόργανου και οργανικού για το δείγμα (214420).....	53
Πίνακας 9 - Συνολικά αποτελέσματα επεξεργασίας δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος με τη μέθοδο Soxhlet.....	53
Πίνακας 10 - Συνολικός πίνακας εργαστηριακών αναλύσεων και για τα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος	54
Πίνακας 11 - Πειραματικές συνθήκες υγρών διαλυτών για το δείγμα (214420)	63
Πίνακας 12 - Αποτελέσματα εκχύλισης με υγρούς διαλύτες για το δείγμα (214420).....	64
Πίνακας 13 - Πειραματικές συνθήκες υγροποιημένων διαλυτών και για το δείγμα (214420)	69
Πίνακας 14 - Αποτελέσματα εκχύλισης με υγροποιημένους διαλύτες για το δείγμα (214420).....	70
Πίνακας 15 - Υπολογισμός ποσοστού νερού για το δείγμα (213692) μετά από εκχύλιση με CO ₂	79
Πίνακας 16 - Συνολικά αποτελέσματα επεξεργασίας δείγματος (213692) μετά από εκχύλιση με διοξείδιο του άνθρακα, με τη μέθοδο Soxhlet.....	80
Πίνακας 17 - Συνολικά αποτελέσματα επεξεργασίας δείγματος (213692).....	81



Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 - Παγκόσμια ημερήσια παραγωγή διύλισης (Πηγή: BP,2012).....	15
Εικόνα 2 - Επισκόπηση των μεθόδων επεξεργασίας ελαιώδους υλός (Πηγή: Al-Futaisi et al.,2007).....	21
Εικόνα 3 - Τυπική σχηματική απεικόνιση των συστημάτων ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία πυρόλυσης υλός (Πηγή: Shen & Zhang,2003).....	29
Εικόνα 4 - Dean- Stark απόσταξη (ASTMD95-05).....	40
Εικόνα 5 - Αναλυτικός ζυγός.....	41
Εικόνα 6 - Διάταξη μεθόδου κλασματικής απόσταξης ASTMD95-05.....	41
Εικόνα 7 - Διάταξη θερμοβαρυμετρικής μεθόδου TGA.....	44
Εικόνα 8 - Διάταξη εκχύλισης Soxhlet.....	45
Εικόνα 9 - Διάταξη εκχύλισης Soxhlet που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.....	46
Εικόνα 10 - Ποσότητα δείγματος μετά την εκχύλιση Soxhlet, υαλοβάμβακας και φίλτρο υποδοχής δείγματος(ηθμός).....	47
Εικόνα 11 - Όργανο ανάλυσης Αέριας χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας μάζας (GC – MS).....	48
Εικόνα 12 - Φάκελος φάσεων διοξειδίου του άνθρακα.....	58
Εικόνα 13 - Φάκελος φάσεων του βουτανίου.....	59
Εικόνα 14 - Κυλινδρικός από ανοξείδωτο χάλυβα δειγματοφορέας με φίλτρο και δακτυλίδι στεγάνωσης.....	61
Εικόνα 15 - Διάγραμμα υποδοχέα δείγματος τύπου Hassler.....	61
Εικόνα 16 - Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.....	62
Εικόνα 17 - Πιστόνι φόρτωσης διαλυτών.....	62
Εικόνα 18 - Εκχύλισμα έπειτα πειραματική διαδικασία.....	64
Εικόνα 19 - Συσκευή διαπερατότητας πυρήνα τύπου Hassler.....	77
Εικόνα 20 - Απεικόνιση δειγματοφορέα ψαμμίτη με δακτυλίδι υποδοχής δείγματος.....	77
Εικόνα 21 - Φιάλη διοξειδίου του άνθρακα συνδεδεμένη με τη διάταξη.....	78
Εικόνα 22 - Συνδεσμολογία της διάταξης με σωλήνες που κατέληγαν στο περιβάλλον.....	78
Εικόνα 23 - Απεικόνιση δειγματοφορέα από ανοξείδωτο χάλυβα με φίλτρο και δακτυλίδι στεγάνωσης.....	81





1^ο Κεφάλαιο : Απόβλητα διυλιστηρίων

1.1 Χαρακτηριστικά αποβλήτων

Ως απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο όπου ο κάτοχος του υποχρεούται να απορρίψει. Τα συνολικά παραγόμενα απόβλητα διυλιστηρίων αποτελούν ένα μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής ποσότητας των παραγόμενων προϊόντων και ο κίνδυνος που ενέχουν για το περιβάλλον αλλά και το κόστος διαχείρισης τους επιβάλλουν την ελαχιστοποίηση τους. Παρόλα αυτά, η παραγωγή αποβλήτων είναι αναπόφευκτη (Dando and Martin, 2003). Στην διαδικασία διύλισης τα παραγόμενα απόβλητα εμπίπτουν σε δύο κύριες κατηγορίες : 1) τα μη επικίνδυνα απόβλητα και 2) τα επικίνδυνα απόβλητα.

Η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος, US EPA (Environmental Protection Agency), ορίζει ότι για να χαρακτηριστεί ένα απόβλητο ως επικίνδυνο πρέπει παρουσιάζει μία από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Αναφλεξιμότητα
- Διαβρωτικότητα
- Αντιδραστικότητα
- Τοξικότητα

Τα επικίνδυνα απόβλητα, ανάλογα με την φυσική τους κατάσταση διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: τα υγρά, τα στερεά και τα αέρια. Η παρούσα εργασία θα ασχοληθεί με τα στερεά απόβλητα διυλιστηρίου. Σε συνολικό όγκο πετρελαϊκών αποβλήτων από 3,75 έως 6,25 kg ,το 80% των παραγόμενων ποσοτήτων στερεών αποβλήτων και ιλύων, που κυμαίνονται από 3 έως 5 kg ακατέργαστης επεξεργασίας, χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα κυρίως, λόγω της παρουσίας τοξικών οργανικών και βαρέων μετάλλων σε αυτά. Τα στερεά απόβλητα παράγονται σε διάφορα στάδια της διαδικασίας διύλισης, κάποια από αυτά ανακυκλώνονται και ανακτώνται από άλλες εγκαταστάσεις ή διαφορετικά απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Οι βασικότεροι στόχοι της διαδικασίας διαχείρισης είναι αρχικά η μείωση των παραγόμενων στερεών αποβλήτων και ο διαχωρισμός τους βάσει επικινδυνότητας ή μη, η αύξηση της ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης τους πριν την τελική διάθεση, η ανάκτηση χρήσιμων συστατικών και τέλος η ασφαλής, για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, μεταφορά και τελική διάθεσή τους.



1.2 Ελαιώδη απόβλητα και πηγές ελαιώδους ιλύος

Τα ελαιώδη απόβλητα που παράγονται στη βιομηχανία πετρελαίου μπορούν να κατηγοριοποιηθούν είτε ως αργό πετρέλαιο είτε ως ιλύς, ανάλογα με την αναλογία νερού και στερεών τα οποία περιέχονται μέσα σε αυτή (Al-Futaisi et al., 2007). Στην πετρελαϊκή βιομηχανία μεγάλες ποσότητες αποβλήτων μπορούν να παραχθούν τόσο από τις διεργασίες εξόρυξης, μεταφοράς και αποθήκευσης αργού πετρελαίου (upstreaming) όσο και από τις διεργασίες διύλισης του αργού πετρελαίου (downstream).

Το απόβλητο αργού πετρελαίου περιέχει γενικά λιγότερο νερό από την ιλύ που είναι ιδιαίτερα ιξώδης και περιέχει υψηλό ποσοστό στερεών. Το σταθερό γαλάκτωμα νερού σε πετρέλαιο είναι μια τυπική φυσική μορφή των αποβλήτων πετρελαϊκής ιλύος (Elektorowicz & Habibi, 2005). Στις (upstreaming) διεργασίες η ελαιώδης ιλύς προκύπτει από το πετρέλαιο των πετρελαιοπηγών, από τα ιζήματα στον πυθμένα δεξαμενών αργού πετρελαίου καθώς και από υπολείμματα λάσπης σε γεωτρήσεις. Στις (downstreaming) διεργασίες (διεργασίες διωλιστηρίου) η ελαιώδης ιλύ προέρχεται από ιζήματα στον πυθμένα δεξαμενών ράγας, φορτηγών ή αποθήκευσης, υπολείμματα από διαχωριστήρες πετρελαίου/νερού κ.α. (Dremicheva&Laptev, 2019).

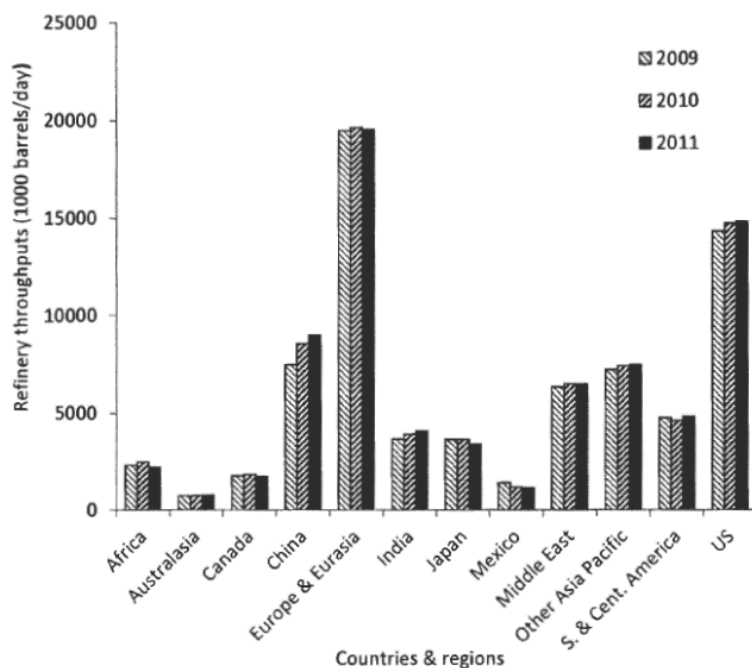
Ειδικότερα, τα ιζήματα πυθμένα από τις δεξαμενές αποθήκευσης αργού πετρελαίου αποτελούν την πιο εντατικά μελετημένη ελαιώδη ιλύ στη βιβλιογραφία. Πριν από τη διύλιση σε προϊόντα πετρελαίου, το αργό πετρέλαιο διατηρείται προσωρινά σε δεξαμενές αποθήκευσης, όπου έχει την τάση να διαχωρίζεται σε βαρύτερους και ελαφρύτερους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (Petroleum Hydrocarbons - PHC). Οι βαρύτεροι PHC συχνά καθιζάνουν μαζί με στερεά σωματίδια και νερό. Αυτό το μείγμα πετρελαίου, στερεών σωματιδίων και νερού που εναποτίθεται στον πυθμένα της δεξαμενής αποθήκευσης, γνωστό και ως ελαιώδης ιλύς, αφαιρείται κατά τις εργασίες καθαρισμού των δεξαμενών και αποστέλλεται για περαιτέρω επεξεργασία (Ayotamuno et al., 2007).

Η ποσότητα της ιλύος που παράγεται από τις διεργασίες διύλισης πετρελαίου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως οι ιδιότητες του αργού πετρελαίου (π.χ. πυκνότητα και ιξώδες), το σχήμα επεξεργασίας του διωλιστηρίου, η μέθοδος αποθήκευσης του πετρελαίου και κυρίως η δυναμικότητα διύλισης. Γενικά, μια υψηλότερη δυναμικότητα διύλισης συνδέεται με μεγαλύτερη ποσότητα παραγωγής ελαιώδους ιλύος. Έχει υπολογιστεί ότι ένας τόνος αποβλήτων ελαιώδους ιλύος παράγεται για κάθε 500 τόνους επεξεργασμένου αργού



πετρελαίου (Xia et al., 2017). Στην Ελλάδα, τα διυλιστήρια πετρελαίου παράγουν περίπου 34.000 τόνους ελαιώδους υλός ετησίως ενώ στην Ευρώπη υπολογίζονται σε περίπου 1.000.000 τόνους ετησίως. Τέλος, στην Κίνα παράγονται 3 εκατομμύρια τόνοι ελαιώδους υλός ετησίως (Wang et al., 2012).

Στην **(Εικόνα 1)** παρουσιάζεται η ημερήσια παραγωγή διύλισης παγκοσμίως τα έτη 2009 έως 2011 με την Ευρώπη να έχει σταθερά τα υψηλότερα ποσοστά παραγωγής ενώ εκτιμάται ότι μπορούν να παραχθούν περισσότεροι από 60 εκατομμύρια τόνοι ελαιώδους υλός κάθε χρόνο και ότι έχουν συσσωρευτεί περισσότεροι από 1 δισεκατομμύριο τόνοι ελαιώδους υλός παγκοσμίως (da Silva et al., 2012-BP, 2012). Θεωρείται ότι η συνολική ποσότητα παραγωγής ελαιώδους υλός εξακολουθεί να αυξάνεται ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης ζήτησης για διυλισμένα προϊόντα πετρελαίου παγκοσμίως (Bhattacharyya & Shekdar, 2003 BP, 2012).



Εικόνα 2 : Παγκόσμια ημερήσια παραγωγή διύλισης (Πηγή: BP, 2012).



1.3 Σύσταση και χαρακτηριστικά της ελαιώδους ιλύος

Οι παραγόμενες ιλύες διυλιστηρίων πετρελαίου (Petroleum Refinery Sludges-PRS), λόγω της περιεκτικότητας τους σε υδρογονάνθρακες και βαρέα μέταλλα, ταξινομούνται στα επικίνδυνα απόβλητα και απαιτείται η επεξεργασία τους πριν την τελική διάθεση. Πρόκειται για ένα πολύπλοκο ετερογενές στερεό απόβλητο το οποίο περιέχει πλήθος επικίνδυνων συστατικών. Αποτελείται από μείγμα υδρογονανθράκων όπως αλκάνια, πολυκυκλικές και πτητικές οργανικές ενώσεις και σύνολο ανόργανων συστατικών (όπως βαρέα μέταλλα, πυριτικές ενώσεις και ενώσεις αζώτου, οξυγόνου και θείου). Στην ομάδα των πολυκυκλικών αρωματικών και πτητικών ενώσεων απαντώνται ενώσεις αρκετά επικίνδυνες όπως αρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο) κ.α.

Πιο συγκεκριμένα η ελαιώδης ιλύς είναι ένα ανθεκτικό υπόλειμμα που χαρακτηρίζεται ως ένα σταθερό γαλάκτωμα νερού, στερεών, πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (Petroleum Hydrocarbons – PHC) και μετάλλων (Mazlova & Meshcheryakov, 1999). Ως γαλάκτωμα θεωρείται το μείγμα ενός υγρού που διασκορπίζεται σε ένα άλλο μη αναμίξιμο υγρό ως λεπτά κολλοειδή σταγονίδια. Η σταθερότητα των γαλακτωμάτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η φύση του ελαίου, η αναλογία νερού προς λάδι στο μείγμα και οι γαλακτωματοποιητές. Οι γαλακτωματοποιητές, όπως ορισμένα συστατικά των PHC (π.χ ασφαλτένια και ρητίνες), τα λεπτά στερεά, τα πετρελαιοδιαλυτά οργανικά οξέα και άλλα λεπτόκοκκα υλικά, μπορούν να σχηματίσουν ένα προστατευτικό φιλμ γύρω από την επιφάνεια των σταγονιδίων νερού που εμποδίζει τη συνένωση μεταξύ τους (Kralova et al., 2011).

Η τιμή του pH της ελαιώδους ιλύος κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 6,5 και 7,5 και η χημική της σύνθεση ποικίλλει σε ένα ευρύ φάσμα υδρογονανθράκων, ανάλογα με την πηγή του αργού πετρελαίου, το σχήμα επεξεργασίας, τον εξοπλισμό και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία διύλισης (da Silva et al., 2012). Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα σε ολικούς πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (Total Petroleum Hydrocarbon - TPH) στην ελαιώδη ιλύ μπορεί να κυμαίνεται από 5% έως 86,2% κατά μάζα, αλλά συχνότερα εντοπίζεται στο εύρος 15-50% (Tahhan et al., 2011), ενώ η περιεκτικότητα σε νερό και στερεά κυμαίνεται από 30-85% και 5-46%, αντίστοιχα (Ramaswamy et al., 2007).

Αναλυτικότερα, οι PHC και άλλες οργανικές ενώσεις στην ελαιώδη ιλύ μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε τέσσερα κλάσματα, συμπεριλαμβανομένων των αλειφατικών, των



αρωματικών, των ενώσεων που περιέχουν άζωτο, θείο, οξυγόνο (Nitrogen Sulphur Oxygen - NSO) και των ασφατενίων (Mrayyan & Battikhi, 2005· Reddy et al., 2011). Οι αλειφατικοί και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αντιπροσωπεύουν συνήθως έως και το 75% των PHC στην ελαιώδη ιλύ (Ward et al., 2003) .

Το κλάσμα NSO περιέχει πολικές ενώσεις όπως ναφθενικά οξέα, μερκαπτάνες, θειοφένια και πυριδίνες (Kriipsalu et al., 2008). Η περιεκτικότητα σε άζωτο (N) αντιπροσωπεύει λιγότερο από 3% στην ελαιώδη ιλύ και το μεγαλύτερο μέρος τους περιέχεται στο υπόλειμμα αποστάγματος ως μέρος του κλάσματος της ασφάλτου και των ρητινών. Η περιεκτικότητα σε θείο (S) μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 0,3-10%, ενώ η περιεκτικότητα σε οξυγόνο (O₂) είναι συνήθως μικρότερη από 4,8% (Kriipsalu et al., 2008).

Τα ασφατένια χαρακτηρίζονται ως ένα από τα βαρύτερα κλάσματα του πετρελαίου. Τα ασφατένια και οι ρητίνες μπορούν να είναι υπεύθυνα για τη σταθερότητα του γαλακτώματος ελαιώδους ιλύος, καθώς τα συστατικά αυτά περιέχουν υδρόφιλες χαρακτηριστικές (functional) ομάδες και συνεπώς μπορούν να δράσουν ως λιπόφιλοι γαλακτωματοποιητές, ως ουσίες που προσελκύουν και σταθεροποιούν τα έλαια μέσα σε ένα γαλάκτωμα. Συνήθως, η ελαιώδης ιλύς αποτελείται από 40-52% αλκάνια, 28-31% αρωματικά, 8-10% ασφατένια και 7-22,4% ρητίνες κατά μάζα (Tavassoli et al., 2012).

Ως αποτέλεσμα των διαφορετικών χημικών συνθέσεων της ελαιώδους ιλύος, οι φυσικές ιδιότητες της, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες και η θερμογόνος δύναμή της, μπορούν να ποικίλλουν. Οι μετρήσεις των ιδιοτήτων που λαμβάνονται από μια πηγή ελαιώδους ιλύος δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε μια άλλη πηγή ή σε ένα άλλο δείγμα ιλύος της ίδιας πηγής, το οποίο όμως συλλέχθηκε σε διαφορετική ημέρα ή σε διαφορετική τοποθεσία. Ωστόσο, ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες της ελαιώδους ιλύος είναι η πολικότητα και το μοριακό βάρος των χημικών συστατικών της και είναι δυνατόν να γίνει μια εμπειρική εκτίμηση των φυσικών ιδιοτήτων με βάση τη χημική σύνθεση της. Εκτός από τα οργανικά χημικά συστατικά, η ελαιώδης ιλύς περιέχει επίσης ποικιλία βαρέων μετάλλων που προέρχονται από διάφορες πηγές. Σύμφωνα με έκθεση του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (API) οι συγκεντρώσεις μετάλλων στη ιλύ που λαμβάνεται από διυλιστήρια πετρελαίου δίνονται στον παρακάτω **(Πίνακα 1)** :



Μέταλλα	Συγκεντρώσεις μετάλλων (ppm)
Zn	7-80
Pb	0,001-0,12
Cu	32-120
Ni	17-25
Cr	27-80

Πίνακας 3 : Συγκεντρώσεις μετάλλων ελαιώδους ιλύος σύμφωνα με έκθεση (API)



1.4 Τοξικότητα και επιπτώσεις ελαιώδους ιλύος

Λόγω της ύπαρξης τοξικών ουσιών υψηλής συγκέντρωσης, η ακατάλληλη διάθεση της ελαιώδους ιλύος μπορεί να αποτελέσει σοβαρή απειλή για το περιβάλλον υποδοχής (π.χ χλωματερές και χώροι υγειονομικής ταφής). Η ανεξέλεγκτη, χωρίς υποδομή και έλεγχο διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων και η αυθαίρετη διάθεσή τους, μπορούν να προκαλέσουν ανεπανόρθωτα προβλήματα ρύπανσης του εδάφους, του υπεδάφους, στο πόσιμο νερό, την χλωρίδα και πανίδα. Μετά την είσοδό της στο χερσαίο περιβάλλον, η ελαιώδης ιλύς μπορεί να διαταράξει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών υποδοχής, οδηγώντας σε μορφολογική διαφοροποίηση του εδάφους. Τα μολυσμένα με ελαιώδη ιλύ εδάφη, μπορεί να δημιουργήσουν ανεπάρκεια θρεπτικών συστατικών, να εμποδίσουν το φύτευμα των σπόρων και να προκαλέσουν περιορισμένη ανάπτυξη ή θάνατο των φυτών κατά την επαφή. Λόγω του υψηλού ιξώδους τους, τα συστατικά της ελαιώδους ιλύος μπορούν να στερεωθούν στους πόρους του εδάφους, να προσροφηθούν στην επιφάνεια των ορυκτών συστατικών του εδάφους ή να σχηματίσουν ένα συνεχές κάλυμμα στην επιφάνεια του εδάφους. Αυτά θα οδηγούσαν σε μείωση της υγρασίας, της υδραυλικής αγωγιμότητας και της ικανότητας συγκράτησης νερού των εδαφών (Trofimov & Rozanova, 2003).

Ειδικότερα, τα συστατικά με υψηλότερο μοριακό βάρος στην ιλύ και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους θα μπορούσαν να παραμείνουν κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και να σχηματίσουν υδρόφοβες κρούστες που μειώνουν τη διαθεσιμότητα του νερού και περιορίζουν την ανταλλαγή νερού/αέρα. Μια μακροχρόνια υδροφοβικότητα των μολυσμένων με ελαιώδη απόβλητα γεωργικών εδαφών έχει αναφερθεί στον δυτικό Καναδά (S.J Robertson et al., 2007).

Επίσης, η διάθεση ελαιωδών αποβλήτων στο περιβάλλον θα μπορούσε να οδηγήσει σε διάφορες τοξικές επιδράσεις που προκαλούνται από PHC και βαρέα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) προκαλούν μεγάλη ανησυχία, καθώς είναι γενοτοξικοί για τον άνθρωπο και άλλους έμβιους αποδέκτες (Robertson et al., 2007).

Οι PHC στην ελαιώδη ιλύ θα μπορούσαν να μεταναστεύσουν προς τα κάτω μέσω του εδαφικού προφίλ και να εισέλθουν στα υπόγεια ύδατα που συνδέονται με άλλα υδάτινα συστήματα, προκαλώντας σοβαρές δυσμενείς συνέπειες, όπως η μείωση της ποικιλότητας



και της αφθονίας των ψαριών στο υδάτινο σύστημα (Trofimov & Rozanova, 2003). Οι PHC στην ελαιώδη ιλύ θα μπορούσαν επίσης να μειώσουν τη δραστηριότητα των ενζύμων του εδάφους (π.χ. υδρογενάση και ιμπερτάση) και να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στους μικροοργανισμούς του εδάφους.

Επιπλέον, μετά την παραμονή στο χερσαίο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα, τα αποδομημένα χημικά κατάλοιπα φαίνεται ότι αντιστέκονται στην απορρόφηση και την αποικοδόμηση και έχουν σημαντικό χρόνο για να αλληλοεπιδράσουν με τα συστατικά του εδάφους, ενώ παράλληλα μπορούν να σχηματίσουν σταθερά διακυκλοφθαλικά άλατα, αλκάνια μακράς αλυσίδας και λιπαρά οξέα που είναι ανθεκτικά στη μικροβιακή αποικοδόμηση (Trofimov & Rozanova, 2003).

Ακόμη και αν η ελαιώδης ιλύς εναποτίθεται σε λιμνοδεξαμενή η οποία είναι επενδυμένη με τσιμέντο και τούβλα, θα δημιουργηθούν προβλήματα οσμών και κινδύνου πυρκαγιάς. Η ελαιώδης ιλύς διυλιστηρίων που εναποτίθεται σε λιμνοδεξαμενές ή χώρους υγειονομικής ταφής έχει αναγνωριστεί ως σταθερή πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας από πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile organic compounds, VOC). Τέτοιες εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων μπορούν να δημιουργήσουν κινδύνους για την υγεία των εργαζομένων στις εγκαταστάσεις και στις γύρω κοινότητες (Bhattacharyya & Shekdar, 2003).

Για όλους τους παραπάνω λόγους η πετρελαϊκή ιλύς είναι λογικό να συγκαταλέγεται στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων της ΚΥΑ 50910/2727/2003 «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Εθνικός και περιφερειακός σχεδιασμός διαχείρισης.» (ΦΕΚ Β 1909/22-12- 2003), καθώς και στον κατάλογο επικινδύνων αποβλήτων του παραρτήματος II του άρθρου 20 της ΚΥΑ 19396/1546/1997 «Μέτρα και όροι για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων». Συγκεκριμένα η πετρελαιοειδής λάσπη ανήκει στην κατηγορία 05 «απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου, τον καθαρισμό φυσικού αερίου και την πυρολυτική επεξεργασία άνθρακα», στην υποκατηγορία 05 01 «απόβλητα από τη διύλιση πετρελαίου» και περαιτέρω κατηγοριοποιείται με τον κωδικό 05 01 03 «λάσπες του πυθμένα δεξαμενών». (ΦΕΚ Β 1909/22-12-2003).

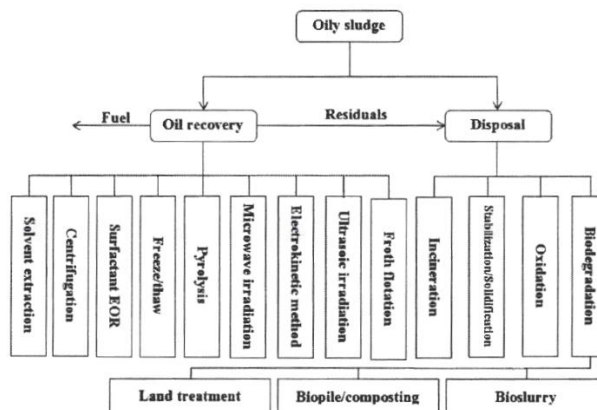


2^ο Κεφάλαιο: Επισκόπηση των μεθόδων επεξεργασίας της πετρελαϊκής λύος

Δεδομένου ότι η συνολική ποσότητα παραγωγής ελαιώδους λύος εξακολουθεί να αυξάνεται ετησίως (Bhattacharyya & Shekdar, 2003 BP, 2012) είναι αναγκαία η εύρεση των αποτελεσματικότερων μεθόδων επεξεργασίας της. Θα πρέπει επομένως να εφαρμόζεται μια στρατηγική διαχείρισης και επεξεργασίας αποβλήτων ελαιώδους λύος τριών επιπέδων (Al-Futaisi et al., 2007) που να περιλαμβάνει:

1. Τη χρήση τεχνολογιών για τη μείωση της ποσότητας παραγωγής ελαιώδους λύος από την πετρελαϊκή βιομηχανία
2. Την ανάκτηση πολύτιμων καυσίμων και πετρελαϊκών προϊόντων από την υπάρχουσα ελαιώδη λύ
3. Τη διάθεση/απόρριψη των μη ανακτήσιμων υπολειμμάτων ή της ίδιας της ελαιώδους λύος

Η πρώτη βαθμίδα αποσκοπεί στην πρόληψη της δημιουργίας ελαιώδους λύος και στη μείωση του όγκου παραγωγής της, ενώ οι επόμενες δύο βαθμίδες αφορούν περισσότερο την αποτελεσματική επεξεργασία της υπάρχουσας ελαιώδους λύος, η οποία αποτελεί το κύριο θέμα του παρακάτω κεφαλαίου της παρούσας εργασίας. Για την επεξεργασία της ελαιώδους λύος έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, όπως αναλύεται παρακάτω στην **(Εικόνα 2)**:



Εικόνα 4 : Επισκόπηση των μεθόδων επεξεργασίας ελαιώδους λύος (Πηγή: Al-Futaisi et al., 2007).



2.1 Μέθοδοι ανάκτησης Πετρελαϊκών Προϊόντων από ελαιώδη ιλύ

Αρχικά στις υπό-ενότητες που ακολουθούν περιγράφονται μέθοδοι που είτε έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία είτε χρησιμοποιούνται ήδη από βιομηχανίες πετρελαίου για την επεξεργασία της παραγόμενης ιλύος από τις δραστηριότητες τόσο κατά την εξόρυξη όσο και κατά την μεταφορά και διύλιση του πετρελαίου (up-streaming και down-streaming).

Στόχος τους ο διαχωρισμός - απομόνωση της πετρελαϊκής φάσης, από τυχόν στερεά και νερό, έτσι ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί εκ νέου για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Η ανακύκλωση έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί μία από τις σημαντικότερες εναλλακτικές λύσεις για την διαχείριση της πετρελαιοειδούς ιλύος. Πρόκειται για την επανεπεξεργασία και αναδιαμόρφωση της ιλύος με υψηλή συγκέντρωση πετρελαίου, και πιο συγκεκριμένα 50% και πάνω αλλά και σχετικά χαμηλή συγκέντρωση στερεών(<30%). Με την ανακύκλωση μπορεί να μειωθεί σημαντικά ο όγκος της επικίνδυνης ιλύος, προλαμβάνοντας έτσι την περιβαλλοντική ρύπανση. Οι κυριότερες μεθοδολογίες επεξεργασίας και ανάκτησης υδρογονανθράκων από πετρελαϊκή ιλύ βασίζονται κυρίως σε φυσικοχημικές διεργασίες που στοχεύουν στο διαχωρισμό της υδατικής φάσης και της πετρελαϊκής φάσης από τα στερεά οργανικά και ανόργανα συστατικά καθώς και την διάσπαση των βαρύτερων οργανικών συστατικών από τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες.

Ορισμένες από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση υδρογονανθράκων από την ιλύ πετρελαίου είναι:

- η εκχύλιση με διαλύτη
- η φυγοκέντρωση
- η επίπλευση αφρού
- η ανάκτηση με επιφανειοδραστική ουσία (EOR)
- η επεξεργασία με ψύξη – απόψυξη
- η πυρόλυση
- η επεξεργασία με μικροκύματα
- η ηλεκτρομαγνητική μέθοδος
- η επεξεργασία με υπέρηχο



2.1.1 Εκχύλιση με διαλύτες

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η εκχύλιση με διαλύτες έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την απομάκρυνση ημι-πτητικών και μη πτητικών οργανικών ενώσεων. Η μέθοδος αυτή αναμιγνύει πετρελαϊκά απόβλητα με διαλύτη σε επιθυμητές αναλογίες για να εξασφαλίσει πλήρη αναμειξιμότητα και την διάσπαση των συσσωματωμάτων που υπάρχουν στα βασικά συστατικά τους όπως το νερό, τα στερεά σωματίδια και τα ανθρακικά ανόργανα άλατα, τα οποία απορρίπτονται από τον διαλύτη εκχύλισης. Η εκχύλιση με διαλύτη είναι μια απλή, αποτελεσματική μέθοδος που μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται σε εκχύλιση μεγάλης κλίμακας είναι δυνατόν να παρουσιαστεί χαμηλή απόδοση και υψηλή μεταβλητότητα. Η διαδικασία εκχύλισης διαλυτών, προσφέρει σημαντικά χαμηλότερο ενεργειακό κόστος σε σχέση με άλλες διεργασίες ξήρανσης και πυρόλυσης. Ο διαλύτης διαλύει επιλεκτικά το κλάσμα πετρελαίου/ιλύος και αφήνει τις λιγότερο διαλυτές ακαθαρσίες. Στη συνέχεια, το μείγμα διαλύτη/πετρελαίου αποστέλλεται για απόσταξη για τον διαχωρισμό του πετρελαίου από τον διαλύτη (Al-Zahrani & Putra, 2013).

Το διαχωρισμένο πετρέλαιο θεωρείται ως ανακτηθέν πετρέλαιο ενώ ο διαλύτης μπορεί να σταλεί σε δεξαμενή ανακύκλωσης διαλύτη και να επαναχρησιμοποιηθεί για την επανάληψη του κύκλου εκχύλισης. Ποικίλες βιομηχανίες κάνουν χρήση διαλυτών. Οι ειδικοί προβλέπουν ότι η παγκόσμια κατανάλωση διαλυτών θα αυξάνεται με ρυθμό 2,5% ετησίως (Ceresana updates report on the global solvent market, 2012). Αυτή η πρόβλεψη προέρχεται από την αυξανόμενη ζήτηση για διαλύτες λόγω της δυναμικής οικονομικής ανάπτυξης σε χώρες όπως η Κίνα, η Βραζιλία, η Ινδία και η Ρωσία. Το μέγεθος της αγοράς για τις παγκόσμιες πωλήσεις διαλυτών εκτιμάται ότι είναι 33 δισεκατομμύρια δολάρια το 2019 (Growth Prospects of Global Solvent Market, (2012)). Έχουν αναφερθεί διάφοροι διαλύτες για την επεξεργασία ελαιώδους ιλύος από διάφορους ερευνητές.

Οι Gazineu et al. (2005) χρησιμοποίησαν τερεβινθίνη (turpentine) ως διαλύτη για την εκχύλιση πετρελαίου και διαπίστωσαν ότι το εκχυλισμένο πετρέλαιο αντιπροσώπευε το 13-53% της αρχικής μάζας της ιλύος.

Οι Zubaidy & Abouelnasr. (2010) συνέκριναν τις ανακτήσεις που προέκυψαν από την εκχύλιση με χρήση διαφόρων οργανικών διαλυτών, όπως η μεθυλαιθυλοκετόνη (Methyl-Ethyl-Ketone - MEK) και το συμπύκνωμα υγροποιημένου αερίου πετρελαίου (Liquefied



Petroleum Gas Condensate - LPGC), και διαπίστωσαν ότι σε αναλογία 4:1 διαλύτη προς ιλύ, το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης πετρελαίου επιτεύχθηκε με την εκχύλιση με MEK 39% έναντι του 32% με τη χρήση LPGC. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι τα επίπεδα τέφρας, υπολειμμάτων άνθρακα και ασφατενίων στο ανακτηθέν πετρέλαιο βελτιώθηκαν κυρίως όταν χρησιμοποιήθηκε η MEK ως διαλύτης, αλλά το ανακτηθέν πετρέλαιο εξακολουθούσε να περιέχει υψηλά επίπεδα θείου και υπολειμμάτων άνθρακα, επομένως θα απαιτούσε περαιτέρω καθαρισμό πριν επαναχρησιμοποιηθεί για οποιαδήποτε χρήση.

Οι El Naggar et al. (2010) χρησιμοποίησαν ως διαλύτες, νάφθα, κηροζίνη, επτάνιο, τολουόλιο, διχλωρομεθάνιο, διχλωροαιθάνιο και διαιθυλαιθέρα για την ανάκτηση πετρελαίου από ξηρή και ημίξηρη πετρελαϊκή ιλύ, με το τολουόλιο να δίνει το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης σε πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (Petroleum Hydrocarbons – PHC), συγκεκριμένα 75,94%.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση πετρελαϊκής λάσπης με διαλύτη είναι η θερμοκρασία και ο λόγος διαλύτη προς ιλύ. Πιο συγκεκριμένα η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία εκχύλισης, αλλά μπορεί να οδηγήσει και σε απώλεια πτητικών συστατικών και διαλύτη, ενώ η χαμηλή θερμοκρασία θα μειώσει το κόστος της διαδικασίας εκχύλισης, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερη απόδοση ανάκτησης πετρελαίου (Fisher et al., 1997). Επιπλέον, η ποσότητα και η ποιότητα του ανακτώμενου πετρελαίου μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση του λόγου διαλύτη προς ιλύ. Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα τέφρας και υδρογονανθράκων υψηλού μοριακού βάρους στο ανακτηθέν πετρέλαιο μειώθηκε με την αύξηση της ποσότητας των διαλυτών (Zubaidy & Abouelnasr, 2010).

Γενικά, η εκχύλιση με διαλύτη αποτελεί μια απλή και αποτελεσματική διαδικασία διαχωρισμού της ελαιώδους ιλύος σε πολύτιμους υδρογονάνθρακες και σε στερεό ή ημιστερεό υπόλειμμα με μειωμένο όγκο. Επίσης, η προσέγγιση αυτή έχει τη δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου ελαιώδους ιλύος ανάλογα με το σχεδιασμό της στήλης εκχύλισης. Ωστόσο, Για να αποφευχθεί η εκπομπή ατμών διαλύτη, είναι συνήθως επιθυμητή μια κλειστή και συνεχής διεργασία ικανή να συγκρατεί τον εξατμιζόμενο διαλύτη ενώ παράλληλα απαιτείται θέρμανση για την ανακύκλωση του διαλύτη οπότε αυξάνεται το ενεργειακό κόστος της εφαρμογής. Ένα σημαντικό εμπόδιο της εφαρμογής της εκχύλισης με διαλύτη στην επεξεργασία ελαιώδους ιλύος σε κλίμακα πεδίου είναι ότι απαιτείται



μεγάλος όγκος οργανικών διαλυτών που οδηγεί σε σημαντικές οικονομικές και περιβαλλοντικές ανησυχίες. Έχουν αναπτυχθεί ορισμένες εναλλακτικές μέθοδοι για τη βελτίωση της απόδοσης της εκχύλισης με διαλύτη. Για παράδειγμα, η εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό (Supercritical Fluid Extraction-SFE) μπορεί να εκχυλίσει πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (Petroleum Hydrocarbons – PHC) ταχύτερα από τη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη και μπορεί να εξαλείψει τη χρήση οργανικών διαλυτών. Ωστόσο, όταν η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την εκχύλιση πετρελαίου από μεγάλο όγκο ελαιώδους υλός, έχει χαμηλή απόδοση με υψηλές διακυμάνσεις (Schwab et al., 1999).

2.1.2 Επεξεργασία με φυγοκέντρηση

Η φυγοκέντρηση έχει εφαρμοστεί ευρέως στην επεξεργασία ελαιώδους υλός σε κλίμακα πεδίου, αν και τα τελευταία χρόνια εμφανίζεται ως μέθοδος σε λίγες επιστημονικές αναφορές. Σε αυτή τη μέθοδο, τα συστατικά της πετρελαϊκής υλός διαχωρίζονται με βάση την πυκνότητα τους. Βασική αρχή λειτουργίας είναι η χρήση ειδικού εξοπλισμού περιστροφής σε υψηλές ταχύτητες για τη δημιουργία ισχυρής φυγοκέντρου δύναμης που μπορεί να διαχωρίσει συστατικά με διαφορετικές πυκνότητες (όπως νερό, στερεά, πετρέλαιο και παχύρρευστα μείγματα στην ελαιώδη υλύ) σε σύντομο χρονικό διάστημα. Προκειμένου να ενισχυθεί η απόδοση της φυγοκέντρωσης και να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας, το ιξώδες της ελαιώδους υλός πρέπει να μειωθεί μέσω της προ- επεξεργασίας της υλός, που γίνεται με την προσθήκη οργανικών διαλυτών, απογαλακτωματοποιητικών παραγόντων και δραστικών χημικών ουσιών, η έγχυση ατμού και η απευθείας θέρμανση (Zubaidy & Abouelnasr, 2010).

Ο Conaway ανέφερε ότι μετά τη μείωση του ιξώδους με τη χρήση θερμικής προ-επεξεργασίας, η λιγότερο ιξώδης πετρελαϊκή υλός μπορούσε να υποστεί αποτελεσματικότερη επεξεργασία με τη χρήση φυγόκεντρου δίσκου/κυπέλλου, με περισσότερο από το 80% του όγκου των αποβλήτων να λαμβάνονται ως υγρό απόβλητο από την πρώτη φυγοκέντρηση, ενώ το υπόλειμμα αναμιγνύεται με ζεστό νερό και φυγοκεντρείται ξανά. Η εκροή και από τις δύο φυγοκεντρήσεις μπορεί να επεξεργαστεί ξανά από το διυλιστήριο (Conaway, 1999).

Οι Cambiella et al. (2006) διαπίστωσαν ότι μια μικρή ποσότητα ενός πηκτικού άλατος (CaCl_2), σε εύρος συγκέντρωσης 0,01-0,5 M θα μπορούσε να βελτιώσει τη διαδικασία



διαχωρισμού νερού-πετρελαίου με φυγοκέντρηση, με αποτέλεσμα να επιτευχθεί υψηλή απόδοση διαχωρισμού πετρελαίου 92-96%.

Συνοψίζοντας, η φυγοκέντρηση είναι μια σχετικά καθαρή και εύκολη τεχνολογία για την επεξεργασία της ιλύος πετρελαίου και ο διαχωρισμός του πετρελαίου από τη ιλύ είναι αρκετά αποτελεσματικός. Μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι ο εξοπλισμός της φυγοκέντρησης δεν καταλαμβάνει συνήθως μεγάλο χώρο (da Silva et al., 2012). Ωστόσο, η διαδικασία αυτή απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας για τον διαχωρισμό του πετρελαίου από την πετρελαϊκή ιλύ και επίσης η επένδυση σε εξοπλισμό είναι υψηλή. Επιπλέον, η φυγοκέντρηση μπορεί να επιφέρει προβλήματα θορύβου αλλά και ρύπανσης (da Silva et al., 2012), ενώ η εισαγωγή απογαλακτωματοποιητικών παραγόντων και δραστικών χημικών ουσιών για την προ-επεξεργασία της ιλύος δεν αυξάνει μόνο το κόστος επεξεργασίας, αλλά επιφέρει και περιβαλλοντικές ανησυχίες.

2.1.3 Ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR) με επιφανειοδραστικές ουσίες

Η εφαρμογή επιφανειοδραστικών ουσιών για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από στερεά είναι μια οικονομικά αποδοτική και σχετικά γρήγορη διαδικασία και έχει τη δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου ρύπων. Η επιφανειοδραστική ουσία είναι συνήθως μια αμφίφιλη (amphiphilic) ένωση, όπου το μόριό της αποτελείται από μια υδρόφοβη ομάδα (ουρά) και μια υδρόφιλη ομάδα (κεφάλι). Η υδρόφιλη κάνει το μόριο της επιφανειοδραστικής (τασιενεργής) ουσίας να διαλύεται στην υδατική φάση και να αυξάνει τη διαλυτότητα των PHC, ενώ η υδρόφοβη ουρά το κάνει να τείνει να συγκεντρώνεται στις διεπιφάνειες για να μειώνει την επιφανειακή ή διεπιφανειακή τάση και έτσι να ενισχύει την κινητικότητα των οργανικών ουσιών (Nasyrov et al., 2017). Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές χημικές ενώσεις όπως το θειικό δωδεκύλιο νάτριο (Sodium Dodecyl Sulphate - SDS), το Corexit 9527, το Triton X-100, το Tween 80 και το Afonic 1412-7, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της συγκέντρωσης των PHC στην υδατική φάση.

Η ανάκτηση πετρελαίου με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών είναι μια απλή, σχετικά γρήγορη και αποτελεσματική διαδικασία και έχει τη δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου ελαιώδους ιλύος. Ωστόσο, η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών μπορεί να συνδέεται με μια σειρά προβλημάτων, όπως το κόστος, η αποτελεσματικότητα, η δυνατότητα ανακύκλωσης των ουσιών και η τοξικότητα τους σε σχέση με το περιβάλλον.



Μελετητές έχουν προσπαθήσει να αντικαταστήσουν τις επιφανειοδραστικές ουσίες με βιοεπιφανειοδραστικές, καθώς παρουσιάζουν μεγαλύτερη περιβαλλοντική συμβατότητα και ποικιλομορφία, καλύτερη επιφανειακή δραστηριότητα, χαμηλότερη τοξικότητα, υψηλότερη ικανότητα γαλακτωματοποίησης, και μεγαλύτερη επιλεκτικότητα μαζί με υψηλότερη βιοαποδομησιμότητα (Nasyrov et al., 2017). Ωστόσο, το κόστος παραγωγής βιοτασιενεργών ουσιών μπορεί να περιορίσει τις εμπορικές εφαρμογές τους, το οποίο μπορεί να μειωθεί με τη βελτίωση των αποδόσεων, της ανάκτησης και τη χρήση φθηνών υποστρωμάτων ή υποστρωμάτων αποβλήτων (Yan et al., 2012).

2.1.4 Επεξεργασία με ψύξη / απόψυξη

Η μέθοδος ανάκτησης πετρελαϊκών προϊόντων με τη μέθοδο ψύξης-απόψυξης εκμεταλλεύεται τις φυσικές ιδιότητες των πετρελαϊκών προϊόντων και την αλλαγή της φάσης του νερού (από υγρή σε στερεή και το αντίστροφο) για να απομακρύνει τα πετρελαϊκά προϊόντα από ρυπασμένα εδάφη ή επιφάνειες. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, το ρυπασμένο υλικό ψύχεται σε θερμοκρασίες κάτω του σημείου πήξης του νερού, με αποτέλεσμα το νερό να παγώνει ενώ τα πετρελαϊκά προϊόντα παραμένουν υγρά. Η διαφορά στη φάση και στις φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, ιξώδες) βοηθά στον διαχωρισμό των πετρελαϊκών προϊόντων από τον πάγο, και στη συνέχεια το παγωμένο νερό αφήνεται να λιώσει και απομακρύνεται. Η μέθοδος αυτή είναι αποτελεσματική και μειώνει τα απόβλητα, καθώς το νερό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, ενώ είναι και σχετικά ασφαλής, καθώς δεν χρησιμοποιούνται επικίνδυνα χημικά. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή μπορεί να καταναλώνει αρκετή ενέργεια και να είναι αρκετά δαπανηρή, και ενδέχεται να μην είναι κατάλληλη για όλα τα είδη ρυπασμένων υλικών ή όλες τις συνθήκες.

Έρευνες έχουν δείξει την επιτυχή εφαρμογή της σε περιπτώσεις ατυχημάτων πετρελαϊκής διαρροής. Για παράδειγμα, μια μελέτη από τον Zhang et al. (2015) έδειξε ότι η μέθοδος ψύξης-απόψυξης μπορεί να ανακτήσει έως και το 95% του πετρελαίου από ρυπασμένα εδάφη, ενώ μια άλλη μελέτη από τον Liu et al. (2018) ανέφερε τη χρήση της μεθόδου σε θαλάσσια περιβάλλοντα με επιτυχή ανάκτηση πετρελαίου από παγωμένο νερό. Επιπλέον, σε περιπτώσεις διωλιστηρίου, οι Zhang et al. (2012) διαπίστωσαν ότι η μέθοδος ψύξης/απόψυξης (freeze/thaw) λειτούργησε αποτελεσματικά για την ανάκτηση πετρελαίου από ιλύ διωλιστηρίου με ποσοστό ανάκτησης 65,7%.



Γενικά, η απόδοση της μεθόδου μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, όπως οι θερμοκρασίες ψύξης και απόψυξης, η διάρκεια της επεξεργασίας, η περιεκτικότητα σε νερό, η παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών και η περιεκτικότητα σε στερεά στο υπάρχον γαλάκτωμα.

Συνοψίζοντας, η επεξεργασία με ψύξη/απόψυξη είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την αφυδάτωση και την ανάκτηση πετρελαίου από ελαιώδη ιλύ. Ωστόσο, η βιομηχανική εφαρμογή της θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τον απαιτούμενο χρόνο κατάψυξης και το σχετικό κόστος. Ακόμα η εφαρμογή της μεθόδου κρίνεται κατάλληλη κυρίως για ψυχρές περιοχές όπου είναι δυνατό το φυσικό πάγωμα.

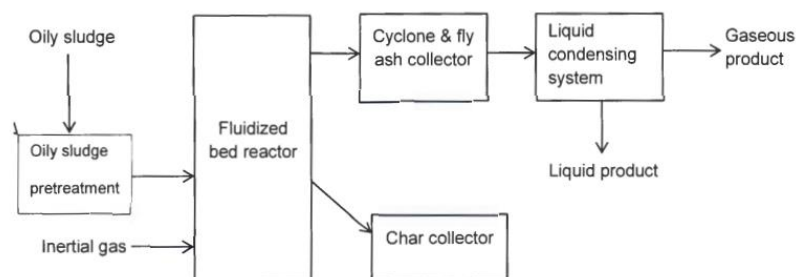
2.1.5 Επεξεργασία με πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η θερμική διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται η διάσπαση οργανικών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες (500-1000 °C) σε αδρανές περιβάλλον. Η διεργασία της πυρόλυσης παράγει υδρογονάνθρακες με χαμηλότερο μοριακό βάρος. Παράγει επίσης ένα στερεό προϊόν που ονομάζεται άνθρακας (carbon) (Dremicheva & Laptev, 2019). Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, το κύριο προϊόν της πυρόλυσης μπορεί να είναι είτε άνθρακας είτε υγρό, είτε αέριο, και μπορεί να έχουν πιο αυξημένη θερμογόνο δύναμη από την ακατέργαστη ελαιώδη ιλύ. Για παράδειγμα, το κύριο προϊόν της επεξεργασίας ταχείας πυρόλυσης (δηλαδή μιας διαδικασίας πυρόλυσης που θερμαίνει γρήγορα την πρώτη ύλη σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και στη συνέχεια ψύχει πολύ γρήγορα τα πτητικά προϊόντα που σχηματίζονται στον αντιδραστήρα) μπορεί να είναι ένα υγρό (π.χ. πετρέλαιο πυρόλυσης), το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή ως πηγή άλλων πολύτιμων χημικών προϊόντων. Έχουν δημοσιευτεί αρκετές ερευνητικές μελέτες για τη χρήση της πυρόλυσης για την ανάκτηση καυσίμων από ελαιώδη ιλύ (Dremicheva & Laptev, 2019).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μπορούν διακρίνονται 3 τύποι πυρόλυσης όπως : α) αργή πυρόλυση (slow pyrolysis), β) ενδιάμεση πυρόλυση (intermediate pyrolysis), γ) γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis). Οι αντιδραστήρες πυρόλυσης χωρίζονται σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης με φυσαλίδες, ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, πυρόλυσης σε κενό και περιστρεφόμενου κώνου.



Η πυρόλυση μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης, τα χαρακτηριστικά της ελαιώδους ιλύος και τα χημικά πρόσθετα (Dremicheva & Laptev, 2019) (Shen & Zhang, 2003).



Εικόνα 5 : Τυπική σχηματική απεικόνιση των συστημάτων ρευστοποιημένης κλίνης που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία πυρόλυσης ιλύος (Πηγή: Shen & Zhang, 2003).

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν συνοψιστούν στα ακόλουθα: παραγωγή ενός υγρού προϊόντος που μπορεί εύκολα να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί, ενώ το ανακτηθέν πετρέλαιο είναι συγκρίσιμο με τα χαμηλής ποιότητας πετρελαϊκά αποστάγματα από τα εμπορικά διυλιστήρια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα σε κινητήρες που τροφοδοτούνται με ντίζελ (Shen & Zhang, 2003). Επίσης, σε σύγκριση με τη διαδικασία αποτέφρωσης, η πυρόλυση παράγει χαμηλότερες εκπομπές NO_x και SO_x, και επιτρέπει τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο τελικό στερεό υπόλειμμα (Shen & Zhang, 2003). Τέλος, το παραγόμενο στερεό υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους για την αύξηση της διαθεσιμότητας θρεπτικών στοιχείων για τα φυτά (Shen & Zhang, 2003).

Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η εφαρμογή της πυρόλυσης σε μεγάλη κλίμακα θα μπορούσε να περιοριστεί από τη χαμηλή οικονομική αξία των υγρών προϊόντων και τον σχετικά πολύπλοκο εξοπλισμό επεξεργασίας. Το υψηλό λειτουργικό κόστος οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ποσότητα εξωτερικής ενέργειας που απαιτείται για την πραγματοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης. Επιπλέον, η ελαιώδης ιλύς περιέχει συνήθως σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε νερό και συνεπώς, η αφυδάτωση της ελαιώδους ιλύος



πριν από την επεξεργασία με πυρόλυση μπορεί να αυξήσει σημαντικά το συνολικό κόστος της πυρόλυσης (Dremicheva & Laptev, 2019).

2.1.6 Επεξεργασία με μικροκύματα

Μια άλλη προσέγγιση, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για τον καθαρισμό της ιλύος είναι η χρήση ακτινοβολιών όπως τα μικροκύματα. Στην περίπτωση των μικροκυμάτων εφαρμόζεται συνήθως συχνότητα από 300 MHz έως 300 GHz, (βιομηχανική εφαρμογή είτε στα 900 MHz είτε στα 2450 MHz) όπου η αύξηση της θερμοκρασίας βοηθάει στη διάλυση του γαλακτώματος, μειώνει το ιξώδες και επιτυγχάνει καθίζηση των σταγονιδίων του νερού (Tan et al., 2007). Επίσης, η εφαρμογή των μικροκυμάτων διασπά τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες σε μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες. Η απόδοση της μεθόδου μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες, όπως η ισχύς των μικροκυμάτων, η διάρκεια εφαρμογής τους, η επιφανειοδραστική ουσία, το pH, η αλατότητα και άλλες ιδιότητες της ελαιώδους ιλύος, όπως ο λόγος νερού-λαδιού. Η αύξηση του pH θα μπορούσε να μειώσει τη σταθερότητα του γαλακτώματος της ιλύος λόγω της αύξησης της υδρόφιλης κατάστασης (Fortuny et al., 2007). Επίσης, η ακτινοβολία με μικροκύματα σε συνδυασμό με τη χρήση αλάτων έχει βρεθεί ότι επιταχύνει τον ρυθμό θέρμανσης λόγω της αυξημένης αγωγιμότητας της υδάτινης φάσης (Hariz et al., 2013).

Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους η ακτινοβολία με μικροκύματα μπορεί να αυξήσει ταχύτερα την ενέργεια των μορίων στο εσωτερικό του μέσου, οδηγώντας σε υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης και υπερθέρμανση μέσα σε μερικά λεπτά (Robinson et al., 2008), γεγονός που την καθιστά μέθοδο υψηλής ενεργειακής απόδοσης. Ωστόσο, η εφαρμογή της ακτινοβολίας μικροκυμάτων στην επεξεργασία ελαιώδους ιλύος σε βιομηχανική κλίμακα είναι περιορισμένη λόγω του ειδικού εξοπλισμού που απαιτείται και του ενδεχόμενου υψηλού λειτουργικού κόστους (Robinson et al., 2008).



2.1.7 Επεξεργασία με υπέρηχο

Η περίπτωση της επεξεργασίας με υπερήχους έχει αποδειχθεί αποτελεσματική για την απομάκρυνση προσροφημένων υλικών από στερεά σωματίδια, το διαχωρισμό στερεού/υγρού σε αιωρήματα υψηλής συγκέντρωσης και τη μείωση της σταθερότητας του γαλακτώματος. Η εφαρμογή της βασίζεται στο φαινόμενο της σπηλαίωσης (cavitation) το οποίο αυξάνει τη θερμοκρασία του γαλακτώματος τοπικά, μειώνει το ιξώδες του ενώ παράλληλα αυξάνει τη μεταφορά μάζας της υγρής φάσης και έτσι οδηγεί σε αποσταθεροποίηση του γαλακτώματος (Robinson et al., 2008). Η επεξεργασία με υπέρηχο έχει τη δυνατότητα να καθαρίσει την επιφάνεια των στερεών σωματιδίων αλλά και να διεισδύσει σε διάφορες περιοχές ενός πολυφασικού συστήματος που είναι απρόσιτες κατά την εφαρμογή άλλων μεθόδων διαχωρισμού. Ο μηχανισμός έκπλυσης με υπερήχους, επιτρέπει στους διαλύτες ή τα αντιδραστήρια έκπλυσης να εισέλθουν ευκολότερα στο εσωτερικό των πόρων των στερεών και να αυξήσουν τη μεταφορά των ρύπων από το στερεό υπόστρωμα στον διαλύτη έκπλυσης. Η απόδοση της ανάκτησης πετρελαίου από ελαιώδη ιλύ με τη χρήση υπερήχων μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, όπως η συχνότητα υπερήχων, η ισχύς και η ένταση του ηχητικού καθαρισμού, η περιεκτικότητα σε νερό στο γαλάκτωμα, η θερμοκρασία, η διάρκεια της επεξεργασίας με υπερήχους, το μέγεθος των στερεών σωματιδίων, η αρχική συγκέντρωση των PHC, η αλατότητα και η παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών (Xu et al., 2009).

Η μέθοδος με υπερήχους θεωρείται ως μια "πράσινη" μέθοδος επεξεργασίας που μπορεί να επεξεργαστεί την ελαιώδη ιλύ μέσα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Παρά την υψηλή αποδοτικότητα της ανάκτησης πετρελαίου και τη μη ύπαρξη δευτερογενούς ρύπανσης, η εφαρμογή της σε κλίμακα πεδίου είναι σπάνια ενώ το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο εργαστηριακό σύστημα με υπερήχους ήταν το σύστημα υπερηχητικού καθετήρα, το οποίο μπορεί να είναι αποτελεσματικό μόνο όταν επεξεργάζεται μικρό όγκο ελαιώδους ιλύος (Xu et al., 2009). Η χρήση μεγάλης δεξαμενής καθαρισμού με υπερήχους θα μπορούσε να είναι πιο ελπιδοφόρα όσον αφορά την επεξεργασία μεγάλου όγκου ελαιώδους ιλύος, αλλά η απόδοση ανάκτησης πετρελαίου περιορίζεται λόγω της χαμηλής έντασης υπερήχων. Το υψηλό κόστος του εξοπλισμού και της συντήρησης αποτελούν ένα επιπλέον εμπόδιο για τη βιομηχανική εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας (Xu et al., 2009).



2.1.8 Ηλεκτροκινητική μέθοδος

Η ηλεκτροκινητική μέθοδος (electrokinetic method) είναι μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό και την επεξεργασία ιλύος που παράγεται στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Αυτή η μέθοδος εκμεταλλεύεται τα ηλεκτρικά πεδία για να μετακινήσει και να διαχωρίσει τους ρύπους από την ιλύ, καθιστώντας την μια πολλά υποσχόμενη λύση για τη διαχείριση των αποβλήτων στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Η ηλεκτροκινητική μέθοδος βασίζεται στη χρήση ηλεκτρικών πεδίων για να προκαλέσει την κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων και των ρύπων μέσα στην ιλύ.

Οι βασικοί μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία περιλαμβάνουν την Ηλεκτροφόρηση (Electrophoresis) δηλαδή την μετακίνηση των φορτισμένων σωματιδίων προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια, την Ηλεκτροώσμωση (Electroosmosis), δηλαδή την ροή του υγρού μέσω πορωδών μέσων υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, την Ηλεκτροδιαπίδυση (Electrodialysis) δηλαδή την μεταφορά των ιόντων στο διάλυμα προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια και τέλος την ηλεκτρολυτική Αναγωγή και την Οξείδωση (Electrolytic Reduction and Oxidation), τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια.

Η διαδικασία ξεκινά με την τοποθέτηση ηλεκτροδίων μέσα στην ιλύ. Συνήθως χρησιμοποιούνται ανόδια και καθόδια κατασκευασμένα από αδρανή υλικά. Έπειτα, εφαρμόζεται ένα συνεχές ή παλμικό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί την κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων και των ρύπων προς τα ηλεκτρόδια. Στην συνέχεια, οι ρύποι και τα φορτισμένα σωματίδια μετακινούνται και συγκεντρώνονται στα ηλεκτρόδια, όπου μπορούν να αφαιρεθούν μηχανικά ή χημικά. Τέλος το καθαρισμένο υγρό και τα στερεά υπολείμματα της ιλύος μπορεί να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία ή να απορριφθούν με ασφαλή τρόπο.

Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα η μέθοδος μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά μια μεγάλη ποικιλία ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων, των οργανικών ρύπων και των ανόργανων ιόντων. Επίσης η διαδικασία δεν απαιτεί πολύπλοκο μηχανολογικό εξοπλισμό, και είναι φιλική προς το περιβάλλον, καθώς δεν χρησιμοποιεί χημικά αντιδραστήρια που μπορεί να προκαλέσουν δευτερογενή ρύπανση. Η απόδοση της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, όπως, το pH, το ηλεκτρικό δυναμικό, η αντίσταση και η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων.



2.1.9 Επίπλευση αφρού

Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη δέσμευση σταγονιδίων πετρελαίου ή μικρών στερεών από φυσαλίδες αέρα σε υδατικό πολτό ακολουθούμενο από την αφαίρεση και συλλογή τους σε στρώμα αφρού. Συγκεκριμένη ποσότητα νερού αναμιγνύεται με ελαιώδη λάσπη για να σχηματιστεί πολφός ελαιώδους λάσπης. Ο αέρας εγχέεται μέσω του πολφός λάσπης, ο οποίος σχηματίζει φυσαλίδες αέρα στο μείγμα λάσπης/νερού. Αυτές οι φυσαλίδες αέρα πλησιάζουν σταγονίδια λαδιού στο μείγμα πολφού. Η μεμβράνη νερού μεταξύ του λαδιού και της φυσαλίδας αέρα γίνεται πολύ λεπτή και στη συνέχεια σπάει προκαλώντας εξάπλωση του λαδιού στις φυσαλίδες αέρα. Οι σταγόνες πετρελαίου με τις φυσαλίδες αέρα ανεβαίνουν γρήγορα στην κορυφή του μείγματος νερού-λαδιού, και το συσσωρευμένο πετρέλαιο μπορεί να απομακρυνθεί και να συλλεχθεί για περαιτέρω καθαρισμό.

Σε βέλτιστες συνθήκες επίπλευσης έχει διαπιστωθεί δυνατότητα ανάκτησης πετρελαίου έως και 55% μέσω της μεθόδους επίπλευσης αφρού για την επεξεργασία της ελαιώδους ιλύος. Βέβαια αν και είναι αποτελεσματική και με χαμηλό κόστος επεξεργασίας μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως οι ιδιότητες της ελαιώδους λάσπης (ιξώδες, στερεό περιεχόμενο και πυκνότητα, ΡΗ, αλατότητα, θερμοκρασία, μέγεθος φυσαλίδας αέρα παρουσία επιφανειοδραστικού αλλά και διάρκεια επεξεργασίας).



2.2 Τρόποι επεξεργασίας πετρελαϊκής υλός για την ασφαλή διάθεση της

Έπειτα από την επεξεργασία της πετρελαϊκής υλός και της ανάκτησης των υδρογονανθράκων από αυτή, τα κατάλοιπα επεξεργάζονται ξανά με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση τους όπου είναι εφικτό και αν όχι, την ασφαλή απόρριψη τους. Αυτό πραγματοποιείται με τις διαδικασίες που θα περιγραφούν στην συνέχεια. Σκοπός είναι η εύρεση της οικονομικότερης, συντομότερης αλλά και της πιο φιλικής προς το περιβάλλον μεθόδου απόρριψης.

2.2.1 Αποτέφρωση

Ξεκινώντας, η **αποτέφρωση** (incineration) είναι μια διαδικασία πλήρους καύσης των ελαιωδών αποβλήτων παρουσία περίσσειας αέρα και βοηθητικών καυσίμων και υιοθετείται ευρέως σε μεγάλα διυλιστήρια για την επεξεργασία της υλός.

Οι συνθήκες που εφαρμόζονται ποικίλουν ανάλογα τον κλίβανο καύσης. Στους περιστροφικούς κλιβάνους η θερμοκρασία καύσης κυμαίνεται μεταξύ 980 και 1200 °C ενώ στον αποτεφρωτήρα ρευστοποιημένης κλίνης μεταξύ 730-760 °C. Μέσω της καύσης η υλός μπορεί να αποτελέσει πολύτιμη πηγή ενέργειας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα εργοστάσιο ανάκτησης αποβλήτων πετρελαίου. Επιπλέον μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση του όγκου των αποβλήτων μετά την επεξεργασία. Ωστόσο, η μέθοδος παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς που αφορούν την υψηλή υγρασία (στις περιπτώσεις αυτές πρέπει να υποστεί προ εργασία για την απομάκρυνση του νερού) για να βελτιωθεί η αποδοτικότητά της ως καύσιμο (Al-Futaisi et al. ,2007), ενώ πολλές φορές απαιτείται βοηθητικό καύσιμο για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας καύσης (Li et al. , 1995- Bhattacharyya and Shekdar, 2003).

Τέλος, μειονεκτήματα αποτελούν η εκπομπή ρύπων (π.χ. χαμηλού μοριακού PAHs) από την αποτέφρωση και την ατελή καύση (Li et al., 1995) καθώς και το υπόλειμμα τέφρας, το νερό και η υλός που παράγονται κατά τη διαδικασία, τα οποία χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία για την απομάκρυνση επικίνδυνων συστατικών που είναι ανθεκτικά στην καύση. Σημαντικό αποτελεί και το γεγονός ότι απαιτείται αρκετά υψηλό κόστος



λειτουργίας, με ένα κόστος άνω των 800 δολαρίων ανά τόνο αποτέφρωσης ελαιώδους ιλύος (Shiva, 2004).

2.2.2 Σταθεροποίηση / Στερεοποίηση

Μια άλλη διαδικασία αποτελεί η **σταθεροποίηση/στερεοποίηση** (Stabilization/Solidification, S/S) της παραγόμενης ιλύος, η οποία είναι μια γρήγορη και σχετικά φθηνή τεχνική επεξεργασίας αποβλήτων που αποσκοπεί στην αδρανοποίηση των ρύπων με τη μετατροπή τους σε λιγότερο διαλυτή ή λιγότερο τοξική μορφή (δηλαδή σταθεροποίηση) και στον εγκιβωτισμό τους με τη δημιουργία ενός ανθεκτικού υποστρώματος με υψηλή δομική ακεραιότητα (δηλαδή στερεοποίηση). (Malviya & Chaudhary, 2006). Εκτός από την αδρανοποίηση των οργανικών ουσιών γίνεται και δέσμευση ορισμένων επικίνδυνων βαρέων μετάλλων τα οποίο περιέχονται στην ελαιώδη ιλύ. Αν και η τεχνική S/S έχει δείξει αποτελεσματικότητα στην αδρανοποίηση ανόργανων και οργανικών ρύπων σε υπόστρωμα ιλύος, λίγα είναι γνωστά από την τρέχουσα βιβλιογραφία σχετικά με τη φυσική αντοχή της επεξεργασμένης ιλύος καθώς και για το σχετικό κόστος που αυτή η μέθοδος απαιτεί.

2.2.3 Οξείδωση

Μια άλλη μέθοδος που έχει προταθεί στη βιβλιογραφία είναι η χρήση οξειδωτικών μέσων για την επεξεργασία με **οξείδωση** (oxidation) και την περεταίρω διάσπαση των οργανικών ρύπων όπου τα ελαιώδη απόβλητα οξειδώνονται σε μη-επικίνδυνες ενώσεις για το περιβάλλον.

Ως οξειδωτικά μέσα συνήθως χρησιμοποιούνται το αντιδραστήριο Fenton, το υποχλωριώδες άλας, το όζον, η χρήση υπερήχων, το υπερμαγγανικό άλας και το υπερθειικό άλας. Πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η χημική οξείδωση μπορεί να αποικοδομήσει αποτελεσματικά τους PHC και τα PAH στα εδάφη, και η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στην επεξεργασία της ελαιώδους ιλύος, (Mater et al.2006).

Επίσης, υπάρχουν μελέτες οι οποίες συνδυάζουν τη μέθοδο της οξείδωσης με άλλες μεθόδους όπως η επεξεργασία με υπέρηχο για καλύτερα αποτελέσματα, (Zhang et al. (2012). Η μέθοδος της οξείδωσης απαιτεί σχετικά σύντομη διάρκεια επεξεργασίας για την



αποικοδόμηση της ελαιώδους ιλύος και είναι σχετικά ανεπηρέαστη σε εξωτερικές διαταραχές (π.χ. φορτίο ρύπων, μεταβολή της θερμοκρασίας και παρουσία βιοτοξικών ουσιών κ.λπ). Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι συνήθως περισσότερο βιοαποικοδομήσιμα από τις πρώτες ύλες αποβλήτων. Ωστόσο, κατά την επεξεργασία μεγάλου όγκου ελαιώδους ιλύος, η οξείδωση μπορεί να απαιτεί μεγάλη ποσότητα χημικών αντιδραστηρίων κάτι που αυξάνει το κόστος της μεθόδου, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να απαιτείται και ειδικός εξοπλισμός.

2.2.4 Βιοεξυγίανση

Η **βιοεξυγίανση** (biodegradation) ορίζεται ως η διαδικασία χρήσης μικροοργανισμών για την απομάκρυνση περιβαλλοντικών ρύπων και χρησιμοποιείται συνήθως για την αποκατάσταση ρυπασμένων από πετρέλαιο περιβαλλόντων μέσω της επιτάχυνσης της μικροβιακής αποικοδόμησης των PHC. Η βιοαποικοδόμηση της ελαιώδους ιλύος μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος των μικροοργανισμών, η διάρκεια της επεξεργασίας, η θερμοκρασία, τα θρεπτικά συστατικά, η συγκέντρωση αλλά και τα χαρακτηριστικά της ελαιώδους ιλύος. Πολλοί μικροοργανισμοί, κυρίως βακτήρια και μύκητες, είναι ικανοί να αποικοδομήσουν τους PHC. Γενικά, ο ρυθμός αποικοδόμησης των PHC μειώνεται με το χρόνο. Οι πιο εντατικά μελετημένες προσεγγίσεις βιοεξυγίανσης περιλαμβάνουν την επεξεργασία στο έδαφος, τη βιοσυσσωμάτωση/κομποστοποίηση και την επεξεργασία με βιολογικό πολτό (da Rocha et al., 2010).

1. Επεξεργασία στο έδαφος

Η επεξεργασία στο έδαφος περιλαμβάνει την ενσωμάτωση αποβλήτων στο έδαφος και στη συνέχεια τη χρήση διάφορων διεργασιών για την αποικοδόμηση των ρύπων στο εν λόγω έδαφος. Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας μπορεί να βελτιωθεί με τη διατήρηση του κατάλληλου ρυθμού εφαρμογής της ιλύος, του αερισμού, της λίπανσης, της περιεκτικότητας σε υγρασία και του pH για τη διατήρηση της μικροβιακής πυκνότητας και την ενίσχυση της δραστηριότητάς τους στο μείγμα ιλύος/εδάφους (da Rocha et al., 2010).

Σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες διάθεσης ελαιώδους ιλύος, η υγειονομική ταφή διαθέτει πολλά πλεονεκτήματα, όπως σχετικά χαμηλό κόστος κεφαλαίου, απλή λειτουργία, υψηλές



δυνατότητες επιτυχίας, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου ελαιώδους ιλύος (Hejazi et al. , 2004).

Ωστόσο, η υγειονομική ταφή της ελαιώδους ιλύος απαιτεί μεγάλη έκταση γης και είναι μια πολύ χρονοβόρα διαδικασία (συνήθως 6 μήνες έως 2 χρόνια ή και περισσότερο), δεδομένου ότι οι συνθήκες εδάφους/ιλύος που ευνοούν τη βιοαποικοδόμηση είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξέλεγκτες, ιδίως για τις ανθεκτικές και βαριές ενώσεις PHC. Επιπλέον, η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα της βιοαποδόμησης των ρύπων και η απόδοση της υγειονομικής ταφής της ελαιώδους ιλύος. Ακόμα, η υγειονομική ταφή μπορεί να επιφέρει διάφορα περιβαλλοντικά ζητήματα, όπως η εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) και ο κίνδυνος ρύπανσης των υπόγειων υδάτων λόγω της μετανάστευσης των στραγγισμάτων που μπορεί να περιέχουν PHC, φαινόλες και βαρέα μέταλλα (Bhattacharyya & Shekdar, 2003).

Η ασφαλής υγειονομική ταφή είναι δημοφιλής στις ανεπτυγμένες χώρες, όπως οι ΗΠΑ, το Ηνωμένο Βασίλειο, ο Καναδάς και η Γερμανία, και μπορεί να αντιμετωπίσει σε μεγάλο βαθμό τα περιβαλλοντικά προβλήματα, αλλά και το κόστος επεξεργασίας της είναι πολύ υψηλό (Bhattacharyya & Shekdar, 2003).

2. Βιοσυσσωμάτωση/κομποστοποίηση

Η βιοσυσσωμάτωση/κομποστοποίηση πετρελαϊκών αποβλήτων έχει λάβει αυξημένη προσοχή ως τεχνολογία υποκατάστασης της υγειονομικής ταφής, η οποία συχνά απαιτεί μεγάλη έκταση γης. Η βιοσυσσωμάτωση αναφέρεται στη μετατροπή των αποβλήτων σε σωρούς συνήθως σε ύψος 2-4 m για αποικοδόμηση από γηγενείς ή ξένους μικροοργανισμούς. Οι σωροί μπορεί να είναι στατικοί με εγκατεστημένες σωληνώσεις αερισμού ή να στρέφονται και να αναμειγνύονται με ειδικές συσκευές. Η αποτελεσματικότητα της βιολογικής επεξεργασίας μπορεί να βελτιωθεί με ρύθμιση της υγρασίας, εμφύσηση αέρα και προσθήκη διογκωτικού υλικού (άχυρο, πριονόσκονη, φλοιό και ροκανίδια ξύλου κ.α.) και θρεπτικών ουσιών (Bhattacharyya & Shekdar, 2003).

Σε σύγκριση με την υγειονομική ταφή, η βιοσυσσωμάτωση/κομποστοποίηση είναι σε θέση να απομακρύνει πιο αποτελεσματικά τα PHC στην ελαιώδη ιλύ και θα μπορούσε να επεξεργαστεί περισσότερες τοξικές ενώσεις, καθώς δημιουργεί ελεγχόμενες συνθήκες που ευνοούν περισσότερο τη βιοαποδόμηση. (Ouyang et al., 2005).



Επιπλέον, είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι η κομποστοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δοχεία επεξεργασίας και οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων μπορούν να ελεγχθούν με βοηθητικές μονάδες συλλογής. Είναι επίσης εύκολο να σχεδιαστεί και να εφαρμοστεί. Ωστόσο, η δυναμικότητα επεξεργασίας της κομποστοποίησης είναι πολύ μικρότερη από εκείνη της χερσαίας επεξεργασίας και εξακολουθεί να απαιτεί σχετικά μεγάλη έκταση γης και μεγάλη διάρκεια επεξεργασίας για την αποικοδόμηση της ελαιώδους ιλύος (Ouyang et al., 2005).

3. Επεξεργασία βιολογικού πολτού

Η βιοεπεξεργασία βιολογικού πολτού αναφέρεται ότι έχει ταχύτερη απομάκρυνση ρύπων από την επεξεργασία σε στερεή φάση (π.χ. επεξεργασία στο έδαφος και κομποστοποίηση) και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στον καθαρισμό ρυπασμένων με πετρέλαιο εδαφών. Αυτή η τεχνολογία αναμιγνύει τα στερεά που σχετίζονται με την ιλύ με νερό (π.χ. 5-50% κ.β.) και διαλύει τους ρύπους στην υδατική φάση για να λάβει μεγαλύτερη ποσότητα διαλυμένων ρύπων. Η μικροβιακή αποικοδόμηση μπορεί στη συνέχεια να μετατρέψει τους ρύπους σε λιγότερο τοξικά ενδιάμεσα προϊόντα (π.χ οργανικά οξέα και αλδεΐδες) ή σε τελικά προϊόντα διοξειδίου του άνθρακα και νερού. Η βιοαποικοδόμηση σε φάση ιλύος λαμβάνει χώρα συνήθως σε σχεδιασμένους βιοαντιδραστήρες ιλύος. Η επεξεργασία με βιολογικούς αντιδραστήρες έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στην απολύμανση ελαιώδους ιλύος. (Zubaidy & Abouelnasr, 2010).

Η βιολογική αποικοδόμηση της ιλύος είναι μια γρήγορη και αποτελεσματική προσέγγιση για τη διάθεση της ελαιώδους ιλύος, η οποία μπορεί να από-ρυπαίνει σε μεγάλο βαθμό την ελαιώδη ιλύ μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα επεξεργασίας. Σε αντίθεση με άλλες επεξεργασίες βιοαποικοδόμησης, η επεξεργασία βιο-ιλύος απαιτεί μόνο μια μικρή έκταση γης. Μια σημαντική ανησυχία με την εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας είναι το σχετικά υψηλό κόστος επεξεργασίας. Τέλος υπολογίζεται ότι το λειτουργικό κόστος της επεξεργασίας με βιολογικό πολτό των ελαιωδών αποβλήτων διυλιστηρίων ήταν πάνω από 625 δολάρια ανά τόνο, ενώ το λειτουργικό κόστος της υγειονομικής ταφής ήταν περίπου 155 δολάρια ανά τόνο (Zubaidy & Abouelnasr, 2010).



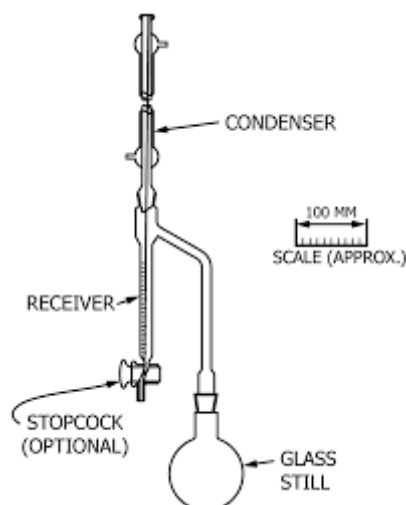
3^ο Κεφάλαιο : Παρουσίαση μεθόδων ανάλυσης των δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος – Αποτελέσματα

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος, τα οποία προήλθαν από το εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της εταιρίας Polyeco. Τα δυο δείγματα αυτά διέφεραν ως προς το χρώμα τους και την υφή τους. Το πρώτο δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (213692) θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως πιο ανοιχτόχρωμο και ανομοιογενές. Το δεύτερο δείγμα (214420) είχε πιο σκούρο χρώμα, μεγαλύτερη ποσότητα υγρασίας και ήταν πιο ομοιογενές. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματά τους.

3.1 Παρουσίαση μεθόδων προσδιορισμού ιδιοτήτων των δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος

3.1.1 Μέθοδος προσδιορισμού περιεχόμενου νερού ASTM D95-05

Η κλασσική μέθοδος προσδιορισμού του ποσοστού περιεχόμενου νερού που βρίσκεται μέσα σε πετρελαϊκή ιλύ είναι η Dean and Stark απόσταξη (ASTM D95-05). Η μέθοδος αυτή καλύπτει τον προσδιορισμό του νερού σε κλίμακα από 0 ως 25% κατ' όγκο σε πετρελαιοειδή δείγματα με χρήση απόσταξης. Το δείγμα βράζει σε μια σφαιρική φιάλη με ένα διαλύτη αδιάλυτο στο νερό, ο οποίος στην συνέχεια αποστάζεται μαζί με το νερό, συμπυκνώνεται και διαχωρίζεται σε μια ογκομετρική παγίδα, όπου εκεί προσδιορίζεται ο όγκος του νερού που έχει συλλεχθεί. Ο όγκος αυτός μετριέται ως συνάρτηση του συνολικού όγκου του δείγματος που χρησιμοποιείται και στην συνέχεια μετατρέπεται σε ποσοστό.



Εικόνα 4 : Dean- Stark απόσταξη (ASTMD95-05)

Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία ήταν το ξυλόλαιο. Σε ένα ογκομετρικό κύλινδρο μετρώνται 50 ml δείγματος και μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη των 500 ml. Γίνεται πλύσιμο του ογκομετρικού κυλίνδρου με 50ml και δύο φορές με 25ml ξυλόλαιο (100ml συνολικά). Διαλύτης και δείγμα αδειάζονται στη σφαιρική φιάλη, προστίθενται πέτρες βρασμού και στήνεται η συσκευή της απόσταξης χρησιμοποιώντας την κατάλληλη παγίδα. Η παγίδα που χρησιμοποιείται εξαρτάται από τον όγκο του νερού που αναμένεται να έχει το δείγμα.

Ανοίγοντας τη ροή του νερού ψύξης και με τη θέρμανση της σφαιρικής φιάλης ξεκινάει η διαδικασία της απόσταξης. Η συμπύκνωση γίνεται με ρυθμό 2-5 σταγόνες το δευτερόλεπτο και η διαδικασία απόσταξης συνεχίζεται ως ότου εξαφανιστεί κάθε ποσότητα νερού από όλα τα μέρη της συσκευής εκτός της παγίδας με τον όγκο του νερού να παραμένει σταθερός για 5 λεπτά. Αν συνεχίσει να υπάρχει ποσότητα νερού στον συμπυκνωτή, αυξάνεται προσεκτικά ο ρυθμός απόσταξης ή κλείνεται το νερό του συμπυκνωτή για λίγα λεπτά. Όταν η συλλογή του νερού ολοκληρωθεί, παρατηρείται διφασικό μείγμα ξυλολίου με νερό, με τον διαλύτη να βρίσκεται στο πάνω μέρος. Η συσκευή αφήνεται να έλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα μετράτε ο όγκος του νερού που βρισκόταν μέσα στην παγίδα, έτσι ώστε να βρεθεί το ποσοστό του νερού που περιέχεται στο δείγμα.



Εικόνα 5 : Αναλυτικός ζυγός



Εικόνα 6 : Διάταξη μεθόδου κλασματικής απόσταξης ASTM D95-05



3.1.2 Θερμοβαρυμετρική μέθοδος TGA για τον υπολογισμό πτητικών συστατικών

Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης περιλαμβάνουν τεχνικές που μετρούν φυσικές ή χημικές ιδιότητες μιας ουσίας ή ενός μείγματος ουσιών ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) παρέχει μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση στη χημική ανάλυση για τον χαρακτηρισμό των ορυκτών καυσίμων.

Η συσκευή TG μετρά την απώλεια μάζας ενός δείγματος που υποβάλλεται σε πρόγραμμα θέρμανσης υπό συγκεκριμένες συνθήκες σε αδρανή πυρόλυση ή οξειδωτική καύση. Συνήθως η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η σταθερότητα, η θερμική διάσπαση υλικών και η κινητική των φυσικοχημικών αντιδράσεων κατά την θερμική καταπόνηση του δείγματος. Αυτή η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την εξέταση της θερμικής αποσύνθεσης στο πετρέλαιο και στα κλάσματα του, καθώς και για αναλυτικούς σκοπούς (2014, Barneto).

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την συγκεκριμένη μέθοδο ονομάζεται **LabSys Evo** (by Setaram Instrument) και πρόκειται για μια πλατφόρμα εξαιρετικά ισχυρής θερμικής ανάλυσης. Δίνει την δυνατότητα ελέγχου της ροής του αερίου κατά την διάρκεια των δοκιμών αλλά και του ακριβή ελέγχου της ατμόσφαιρας που είναι απαραίτητος κατά την διάρκεια των δοκιμών. Το συγκεκριμένο όργανο βοηθά στην ανάλυση σύνθεσης της τέφρας, άνθρακα και την επίδραση τους στη θερμική σταθερότητα, ποιότητα υλικού, απόδοση προϊόντος, υγρασία, ανάλυση πτητικών, κινητική και θερμική αντοχή.

Αναλυτικά η συσκευή αποτελείται από: α) τον αναλυτικό ζυγό σχεδιασμένο ειδικά για εφαρμογές θερμικής ανάλυσης με ευαισθησία της τάξεως 10^{-3} mg, β) το φούρνο που στο εσωτερικό βρίσκεται ο δειγματολήπτης γ) το σύστημα διαβίβασης αερίου και δ) το σύστημα ελέγχου των παραμέτρων και επεξεργασίας δεδομένων ε) μια σειρά θερμικών αναλυτών με δύο εύρη θερμοκρασιών.

Η διαδικασία της θερμικής ανάλυσης περιγράφεται ως εξής: το υπό εξέταση δείγμα, οδηγείται σε φούρνο, γίνεται η μέτρηση της εξεταζόμενης ιδιότητας (π.χ. μάζα, θερμοκρασία) η οποία μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο αφού ενισχυθεί παριστάνεται με γράφημα. Το όργανο που χρησιμοποιείται για τη τεχνική της



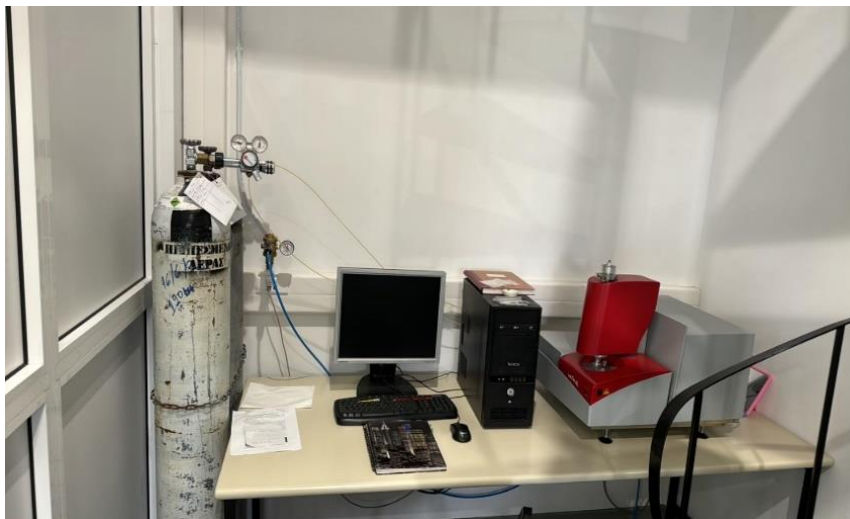
θερμοστάθμισης είναι ο θερμοζυγός. Ο θερμοζυγός είναι εφοδιασμένος με ηλεκτρομαγνητική επανόρθωση του βάρους ώστε να γίνεται συνεχής ανάγνωση των αποτελεσμάτων με τον γραμμικό μεταβλητό διαφορικό μετασχηματιστή. Οι αλλαγές του βάρους καταγράφονται ως θερμοσταθμική καμπύλη (TG).

Ο θερμοζυγός έχει διαχωριστικότητα ± 1 mg και τα δείγματα που εισάγονται στο θερμοζυγό είναι στερεά, ομογενή και με τη μορφή λεπτής σκόνης. Η ποσότητα που χρησιμοποιείται είναι από μερικά mg έως 1 g και τοποθετούνται σε μικρή κυψελίδα και με το κατάλληλο υποδοχέα φέρονται κατακόρυφα εντός του φούρνου. Στις θερμικές μεθόδους ανάλυσης χρησιμοποιείται φούρνος η θερμοκρασία του οποίου μετριέται με ένα θερμοζεύγος. Το θερμοζεύγος δε βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα και αυτό δημιουργεί διαφορές μεταξύ της πραγματικής και της παρατηρούμενης θερμοκρασίας του δείγματος. Η διαφορά αυτή διορθώνεται μέσω βαθμονόμησης της θερμοκρασίας με πρότυπα δείγματα.

Το θερμοκρασιακό προφίλ που εφαρμόστηκε κατά την πειραματική διαδικασία είναι το ακόλουθο :

Μάζα δείγματος περίπου 10 mg αρχικά θερμαίνεται στους 30°C, για 10 min απουσία αέρα. Έπειτα, θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας ίσο με 10 °C/min μέχρι τους 850°C υπό την παρουσία αζώτου με ταχύτητα ροής 75 ml/min για περίπου μιάμιση ώρα.

Αρχικά στο πρώτο στάδιο παρατηρείται από τους 30°C μέχρι τους 120°C η απομάκρυνση του νερού. Στη συνέχεια από τους 120°C μέχρι τους 360°C έχουμε απελευθέρωση πτητικών συστατικών περίπου από (C₈) – (C₂₂). Έπειτα στο τρίτο στάδιο από τους 360°C – 550°C παρατηρείται θερμική διάσπαση των οργανικών και αποσύνθεση των κλασμάτων περίπου από (C₂₂) - (C₃₇). Τέλος στο τέταρτο και τελευταίο στάδιο από τους 550°C και πάνω μέχρι τους 850°C το δείγμα πυρολύεται και παρατηρείται αποσύνθεση των ανόργανων ορυκτών (NieFana,, LiYuguo).



Εικόνα 7 : Διάταξη θερμοβαρυμετρικής μέθοδου TGA

3.1.3 Μέθοδος EN-15403 για τον προσδιορισμό του ποσοστού τέφρας

Το Ευρωπαϊκό αυτό πρότυπο καλύπτει τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε τέφρα των στερεών ανακτημένων καυσίμων. Η μάζα του ανόργανου υπολείμματος που παραμένει μετά την ανάφλεξη του καυσίμου υπό καθορισμένες συνθήκες εκφράζεται ως το κλάσμα μάζας σε ποσοστό επί της εκατό της ξηρής ουσίας. Για τον υπολογισμό του ποσοστού της τέφρας στα δείγματα πετρελαϊκής ιλύος χρησιμοποιήθηκε το όργανο **LabSys Evo** όπως και την μέθοδο (TGA).

Το δείγμα καίγεται σε θερμοκρασία μέχρι 550 ± 10 °C σε συγκεκριμένες ελεγχόμενες συνθήκες χρόνου, προδιαγραφές μάζας δειγμάτων και εξοπλισμού. Η περιεκτικότητα σε τέφρα υπολογίζεται από υπολογισμό της μάζας μετά από την καύση. Αρχικά ζυγίζεται ποσότητα δείγματος 10 μέχρι 20 mg, το οποίο τοποθετείται σε προ-ζυγισμένη κυψελίδα και έπειτα στον φούρνο της (TGA). Ο ρυθμός αερισμού του φούρνου πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να μην προκύπτει έλλειψη οξυγόνου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι τους 550 ± 10 °C για τουλάχιστον 1.5h. Η κυψελίδα μαζί με το δείγμα ζυγίζεται, αφού κρυώσει σε ξηραντήρα υπολογίζεται η μάζα του και τέλος μετατρέπεται σε ποσοστό. (ΕΛΟΤ EN 15403).

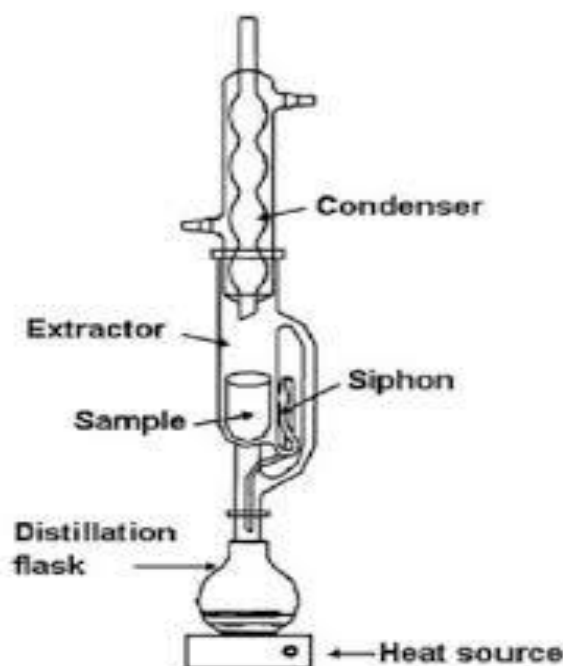


3.1.4 Μέθοδος εκχύλισης Soxhlet για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων

Η διαδικασία εκχύλισης με τη συσκευή Soxhlet, εξασφαλίζει την αποτελεσματική επαφή του δείγματος με τον διαλύτη εκχύλισης. Το εκχύλισμα που προκύπτει, συμπυκνώνεται με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα και η περαιτέρω συμπύκνωση του πραγματοποιείται με θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα και εφαρμογή ρεύματος αζώτου. Στο τέλος προσδιορίζεται βαρυτομετρικά η περιεκτικότητα του δείγματος στα πετρελαϊκά κλάσματα που προκύπτουν. Η εκχύλιση Soxhlet πλεονεκτεί στο γεγονός ότι εφόσον γίνεται ανακύκλωση του ίδιου διαλύτη χρησιμοποιείται σταθερή ποσότητα του και επιτυγχάνονται πολλαπλές εκχυλίσσεις του αρχικού δείγματος. Αρνητικό της διαδικασίας αυτής θεωρείται η μεγάλη διάρκεια της και η μεγάλη ποσότητα διαλύτη που εν τέλει καταναλώνεται.

Η συσκευή Soxhlet, η οποία απαρτίζεται από τα εξής μέρη :

- Γυάλινη σφαιρική φιάλη των 500 ml
- Εκχυλιστήρας Soxhlet
- Ψυκτήρας / Συμπυκνωτής
- Θερμαντική πλάκα
- Φίλτρο υποδοχής δείγματος(ηθμός)



Εικόνα 8 : Διάταξη εκχύλισης Soxhlet



Στην παρούσα πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση Soxhlet στα δυο δείγματα πετρελαϊκής υλός με σκοπό τον υπολογισμό του ποσοστού του οργανικού και ανόργανου μέρους του κάθε δείγματος ξεχωριστά.

Σε ηθμό κυτταρίνης ζυγίζονται περίπου 10 g δείγματος και στην κορυφή τοποθετείται μικρή ποσότητα εργαστηριακού υαλοβάμβακα. Στην συνέχεια, ο ηθμός με το ζυγισμένο δείγμα τοποθετείται στον εκχυλιστήρα της συσκευής. Σε μια γυάλινη σφαιρική φιάλη των 500 ml της συσκευής Soxhlet προστίθενται 300 ml διαλύτες Διχλωρομεθάνιο και Μεθανόλη με αναλογία 90:10 ml και μερικές υάλινες πέτρες για την εξασφάλιση ομαλού βρασμού του μείγματος. Η φιάλη με τον διαλύτη εκχύλισης τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και προσαρμόζονται κατάλληλα ο εκχυλιστήρας και ο ψυκτήρας.

Η διαδικασία της εκχύλισης με τη χρήση της συσκευής Soxhlet συνεχίστηκε, έως ότου ο διαλύτης στο σιφόνι του εκχυλιστήρα να γίνει εντελώς άχρωμος και αυτή η διαδικασία διήρκησε περίπου μια ημέρα. Η απομάκρυνση του διαλύτη εκχύλισης πραγματοποιήθηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το δείγμα μεταφέρθηκε με πιπέτες (Pasteur) σε μικρό προζυγισμένο φιαλίδιο, το οποίο ξαναζυγίστηκε αφού τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα κενού για 12 ώρες. Ο ηθμός, στον οποίο παρέμειναν τα ανόργανα συστατικά ξηράνθηκε και έπειτα ζυγίστηκε για να προσδιοριστεί το ποσοστό μάζας και των ανόργανων συστατικών του δείγματος.



Εικόνα 9 : Διάταξη εκχύλισης Soxhlet που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία



Εικόνα 10 : Ποσότητα δείγματος μετά την εκχύλιση Soxhlet, υαλοβάμβακας και φίλτρο υποδοχής δείγματος(ηθμός)

3.1.5 Μέθοδος ανάλυσης Αέριας χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας μάζας (GC – MS) για τον προσδιορισμό των συστατικών των δειγμάτων

Η αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) είναι μια συνδυαστική αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση πτητικών συστατικών σε τρόφιμα, προϊόντα πετρελαίου, φάρμακα κ.α. Η αέρια χρωματογραφία διαχωρίζει τα συστατικά ενός μείγματος και η φασματοσκοπία μάζας ταυτοποιεί και ποσοτικοποιεί κάθε συστατικό ξεχωριστά με βάση τα ιόντα στα οποία διασπάται. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν το AGILENT 7890A 5975C VL TAD GCMS SYSTEM W/7693 AUTOSAMPLER.

Στην αέρια χρωματογραφία το φέρον αέριο ήλιο (He) από τη φιάλη υψηλής πίεσης οδηγείται στη στήλη. Δείγμα μερικών (mg) αραιώνεται με μικρή ποσότητα εξανίου και εισάγεται στο χρωματογράφο με μία μικρή σύριγγα στην κορυφή της στήλης. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν : Agilent HP-5 MS 60m x 250 μ m x 0,26 μ m. Στη συνέχεια, το δείγμα ατμοποιείται και προκύπτει αέριο μείγμα του φέροντος αερίου με το προς ανάλυση μείγμα. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Η ταχύτητα και η ικανότητα



διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία γι' αυτό η στήλη βρίσκεται σε φούρνο σε ελεγχόμενη θερμοκρασία. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφορετικών δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μείγματος, το υλικό πλήρωσης και της ροής του φέροντος αερίου.

Έπειτα το δείγμα οδηγείται στο φασματογράφο μάζας (MS) ο οποίος αποτελείται από μία πηγή ιόντων, έναν αναλυτή μάζας και έναν ανιχνευτή ιόντων για την αναγνώριση και τον χαρακτηρισμό των ενώσεων. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων επιτυγχάνεται με τη διάσπαση τους σε ιόντα, τα οποία προκύπτουν όταν το μόριο που εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη βομβαρδίζεται από ηλεκτρόνια που παράγονται από την πηγή ηλεκτρονίων.

Η διάσπαση είναι χαρακτηριστική για κάθε ένωση και εξαρτάται από τη δομή της. Τα μοριακά ιόντα και τα μικρότερα ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια με την είσοδο τους στο μαγνητικό πεδίο του θαλάμου του φασματογράφου ακολουθούν τροχιά με ακτίνα που εξαρτάται από την αναλογία μάζα/φορτίο (m/z) και από την ένταση του μαγνητικού πεδίου. Τα ιόντα εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζα/φορτίο. Έτσι από το διαχωρισμό προκύπτει ένα γράφημα, το φάσμα μάζας, στο οποίο στον οριζόντιο άξονα απεικονίζεται ο λόγος μάζα/φορτίο και στον κάθετο η συγκέντρωση των ιόντων. Ο χρόνος της διαδικασίας είναι περίπου 1,5 h.



Εικόνα 11 : Όργανο ανάλυσης Αέριας χρωματογραφίας – Φασματοσκοπίας μάζας (GC – MS)



3.2 Αποτελέσματα εργαστηριακών αναλύσεων των δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος

3.2.1 Υπολογισμός ποσοστού νερού, πτητικών συστατικών και τέφρας

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα δεδομένα και τα αποτελέσματα για την εύρεση του ποσοστού του νερού και για τα δυο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος με τη μέθοδο (ASTMD95-05):

Για τον υπολογισμό του ποσοστού νερού χρησιμοποιείται η σχέση :

$$\text{Ποσοστό νερού (\% w/w)} = \left(\frac{\text{Όγκος νερού (ml)}}{\text{Μάζα δείγματος (g)}} \right) \times 100 \text{ στους } 20^{\circ}\text{C}.$$

<u>Δείγμα 213692</u>	Μάζα δείγματος (g)	Όγκος νερού (ml)	Ποσοστό νερού (%w/w)
	49,8	6,5	13,0

Πίνακας 2 : Υπολογισμός ποσοστού νερού για το δείγμα (213692)

<u>Δείγμα 214420</u>	Μάζα δείγματος (g)	Όγκος νερού (ml)	Ποσοστό νερού (%w/w)
	50,3	16,5	33,0

Πίνακας 3 : Υπολογισμός ποσοστού νερού για το δείγμα (214420)

Στη συνέχεια στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα συνολικά αποτελέσματα του ποσοστού (% w/w) υγρασίας, πτητικών συστατικών και τέφρας που προσδιορίστηκαν από την εργαστηριακή ανάλυση των δύο δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος με τη μέθοδο θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA).



Στον παρακάτω (**Πίνακα 4**), παρουσιάζονται τα ποσοστά (%w/w) υγρασίας και πτητικών συστατικών για το δείγμα (213692), το οποίο αναλύθηκε με την μέθοδο (TGA).

<u>Δείγμα</u>	Υγρασίας % (TGA)	Πτητικών % (TGA)
<u>213692</u>	13,0	64,1

Πίνακας 4 : Αποτελέσματα επεξεργασίας δείγματος (213692) έπειτα από την εργαστηριακή ανάλυση (TGA)

Το ποσοστό % της υγρασίας που προκύπτει είναι συγκρίσιμο με το αντίστοιχο αποτέλεσμα από την ανάλυση ASTM D95-05.

Στον παρακάτω (**Πίνακα 5**), παρουσιάζονται τα ποσοστά (%w/w) υγρασίας και πτητικών συστατικών για το δείγμα (214420), το οποίο αναλύθηκε δύο φορές με την μέθοδο (TGA).

<u>Δείγμα</u>	Υγρασίας % (TGA)	Πτητικών % (TGA)
<u>214420</u>	34,0	44,1
	36,0	41,5

Πίνακας 5 : Αποτελέσματα επεξεργασίας δείγματος (214420) έπειτα από την εργαστηριακή ανάλυση (TGA)

Παρατηρείται πως τα αποτελέσματα και για το ποσοστό των πτητικών συστατικών, αλλά και της υγρασίας που περιέχονται σε αυτό το δείγμα είναι παρόμοια και πως το ποσοστό υγρασίας είναι όμοιο με το αντίστοιχο από την ASTM D95-05.

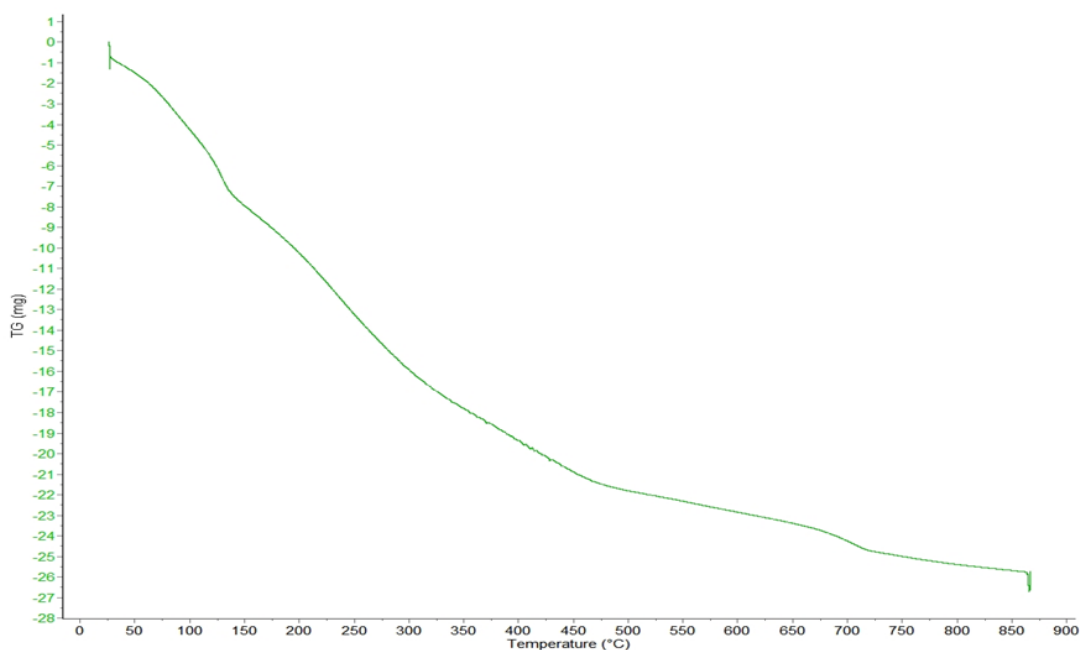


Στο παρακάτω (**Πίνακα 6**) παρουσιάζεται το ποσοστό (%w/w) της τέφρας που υπάρχει στα δυο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος και προσδιορίστηκε από την πρότυπη μέθοδο (EN-15403).

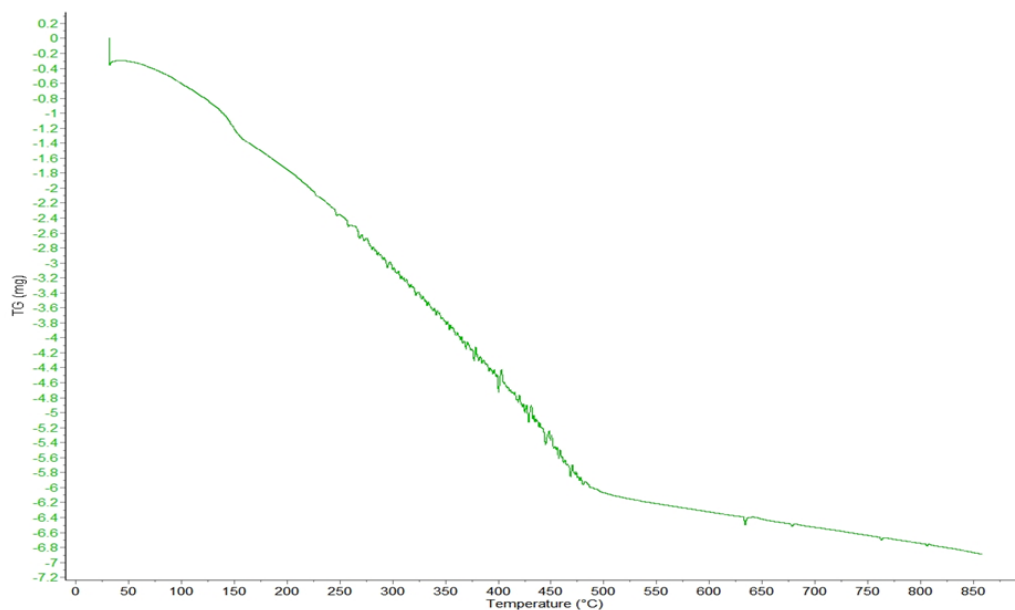
<u>Δείγματα</u>	Τέφρα % (EN 15403)
<u>213692</u>	5,7
<u>214420</u>	38,7

Πίνακας 6 : Αποτελέσματα ποσοστού τέφρας για τα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος

Ακόμα, έπειτα από κάθε δοκιμή με το όργανο TG, λαμβάνεται και το θερμογράφημα TG στο οποίο παρουσιάζεται η μεταβολή μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ή το χρόνο ανάλυσης. Παρακάτω παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα για τα αρχικά δείγματα πετρελαϊκής ιλύος πριν την επεξεργασία.



Γράφημα 1 : Θερμογράφημα TG του δείγματος (214420)



Γράφημα 2 : Θερμογράφημα TG του δείγματος (213692)

3.2.2 Αποτελέσματα εκχύλισης Soxhlet για τον υπολογισμό οργανικού και ανόργανου

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα δεδομένα και τα αποτελέσματα από τις εκχυλίσεις Soxhlet των δύο δειγμάτων πετρελαϊκής ύλης :

Δείγμα (213692):

- Ποσοστό μετά από εκχύλιση (%) = $\frac{\text{Μάζα μετά}}{\text{Μάζα πριν}} \times 100 = 3,9 \%$ ανόργανο
- Ποσοστό Εκχυλίσματος (%) = $\frac{\text{Εκχύλισμα δείγματος}}{\text{Μάζα πριν}} \times 100 = 81,0 \%$ οργανικό

<u>Δείγμα</u> <u>213692</u>	Μάζα δείγματος πριν από εκχύλιση (g)	Μάζα δείγματος μετά από εκχύλιση (g)	Μάζα Εκχυλίσματος δείγματος (g)	Ποσοστό οργανικού (%)	Ποσοστό ανόργανου (%)
	12,6	0,5	10,2	81,0	3,9

Πίνακας 7 : Υπολογισμός ποσοστού ανόργανου και οργανικού για το δείγμα (213692)



Δείγμα (214420) :

- Ποσοστό μετά από εκχύλιση (%) = $\frac{\text{Μάζα μετά}}{\text{Μάζα πριν}} \times 100 = 38,7 \%$ ανόργανο
- Ποσοστό Εκχυλίσματος (%) = $\frac{\text{Εκχύλισμα δείγματος}}{\text{Μάζα πριν}} \times 100 = 31,0 \%$ οργανικό

<u>Δείγμα</u> 214420	Μάζα δείγματος πριν από εκχύλιση (g)	Μάζα δείγματος μετά από εκχύλιση (g)	Μάζα Εκχυλίσματος δείγματος (g)	Ποσοστό οργανικού (%)	Ποσοστό ανόργανου (%)
	11,9	4,6	3,7	31,0	38,7

Πίνακας 8 : Υπολογισμός ποσοστού ανόργανου και οργανικού για το δείγμα (214420)

Συνοπτικά τα αποτελέσματα της τεχνικής αναγράφονται στον κάτωθι πίνακα:

<u>Soxhlet</u>	<u>Ανόργανο (%)</u>	<u>Οργανικό (%)</u>
214420	38,7	31,0
213692	3,9	81,0

Πίνακας 9 : Συνολικά αποτελέσματα επεξεργασίας δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος με τη μέθοδο Soxhlet.

Από τα αποτελέσματα της εκχύλισης, παρατηρείται ότι το άθροισμα του ποσοστού ανόργανων και οργανικών συστατικών και στα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος δεν είναι 100% διότι, τα δείγματα περιέχουν ποσοστό υγρασίας το οποίο απομακρύνεται κατά τη διαδικασία εξάτμισης του διαλύτη.

Στον παρακάτω (**Πίνακα 10**) παρουσιάζονται συνολικά οι εργαστηριακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος.

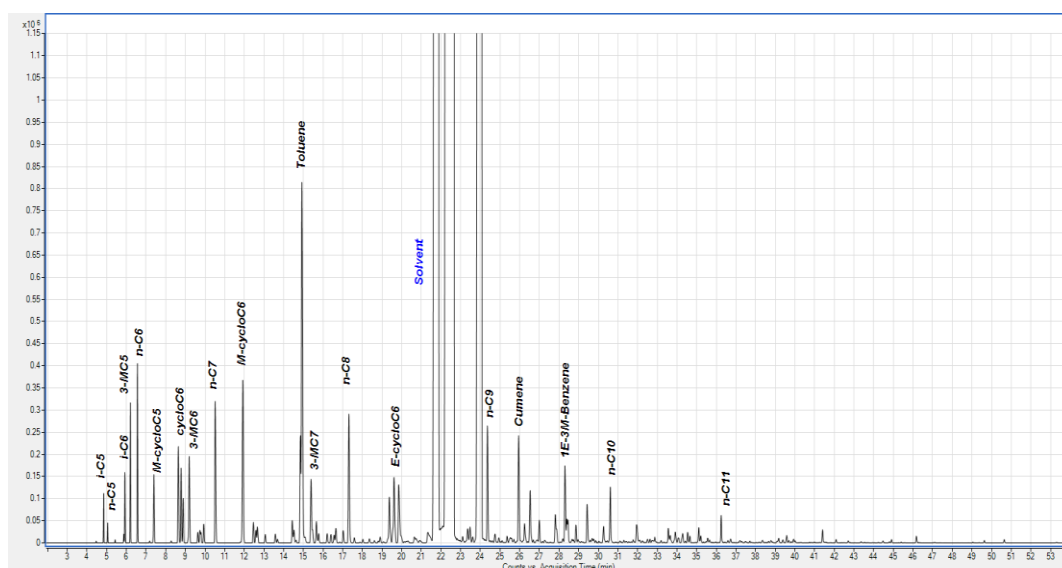


ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΔΕΙΓΜΑ 214420	ΔΕΙΓΜΑ 213692
% ΥΓΡΑΣΙΑΣ (ASTM- D95 05)	33,0	13,0
% ΥΓΡΑΣΙΑΣ (TGA)	34,0	13,0
% ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ (TGA)	44,1	64,1
% ΤΕΦΡΑΣ (TGA-EN15403)	38,7	5,7
% ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ SOXHLET	31,0	81,0
% ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ SOXHLET	38,7	3,9
% H ₂ O SOXHLET	30,3	15,1

Πίνακας 10 : Συνολικός πίνακας εργαστηριακών αναλύσεων και για τα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος

3.2.3 Αποτελέσματα Αέριας χρωματογραφίας – Φασματοσκοπία μαζών (GC – MS)

Για το πρώτο δείγμα (213692) αφού πραγματοποιήθηκε η κλασματική απόσταξη με τη μέθοδο (ASTMD95-05), ποσότητα εκχυλίσματος οδηγήθηκε στον φασματογράφο μάζας για ανάλυση με τη μέθοδο Αέριας χρωματογραφίας και Φασματοσκοπίας μάζας. Παρατηρείται στο παρακάτω χρωματογράφημα (**Γράφημα 3**) ότι περιέχει ελαφριούς υδρογονάνθρακες μέχρι το C₁₁, τολουόλιο, βενζόλιο κ.α. Ακόμα παρατηρείται ότι υπάρχουν πτητικά συστατικά με σημεία βρασμού χαμηλότερα των 120 °C, με αποτέλεσμα στο δείγμα αυτό να μην παρατηρείται σταθερό ποσοστό υγρασίας.



Γράφημα 3 : Δείγμα 213692_Μείγμα ξυλλοίου με νερό μετά από ASTMD95-05



4^ο Κεφάλαιο : Διαδικασία δοκιμών καθαρισμού στερεών αποβλήτων με την χρήση διαλυτών

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε κατά την εργαστηριακή μελέτη καθαρισμού στερεών αποβλήτων με χρήση διαλυτών. Μετά την απομάκρυνση της υδατικής φάσης η εκχύλιση με χρήση διαλυτών αποτελεί την βασικότερη διεργασία ανάκτησης υδρογονανθράκων που μπορούν να ανακυκλωθούν στις παραγωγικές διεργασίες καυσίμων. Για τον σκοπό αυτό προτείνονται να χρησιμοποιηθούν κυρίως διαλύτες σε υγρή μορφή όπως το πεντάνιο, το εξάνιο και το επτάνιο αλλά και αέριοι σε υγροποιημένη μορφή όπως το βουτάνιο, διοξείδιο του άνθρακα αλλά το μείγμα διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο. Στόχος είναι η ανάπτυξη μιας καινοτόμου, αποδοτικότερης διεργασίας ανάκτησης υδρογονανθράκων. Επίσης στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και αναλυτική περιγραφή της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε, και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά το πέρας της εκχύλισης των διαλυτών και στα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος.

4.1 Εκχύλιση με διαλύτες και περιγραφή των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται διάφοροι διαλύτες σε επιθυμητές αναλογίες προκειμένου να απομακρυνθούν οι μη πτητικές και ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι διαλύτες διαλύουν τα σύνθετα μόρια που υπάρχουν στη λάσπη στα βασικά συστατικά τους νερό, υδρογονάνθρακες και σωματίδια. Σε γενικές γραμμές, η απόδοση της εκχύλισης με διαλύτη επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η παροχή, η αναλογία διαλύτη προς ιλύ, η ανάμιξη και τέλος ο ίδιος ο διαλύτης. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.



4.1.1 Πεντάνιο (C_5H_{12})

Το πεντάνιο (C_5H_{12}) είναι ένα άχρωμο, εξαιρετικά εύφλεκτο υγρό ή αέριο σε θερμοκρασία δωματίου, το οποίο βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως στη χρήση του ως διαλύτης ή καύσιμο και στην παραγωγή πλαστικών υλικών. Ένα από τα πιο σημαντικά τεχνικά χαρακτηριστικά του πεντανίου είναι η πυκνότητά του, η οποία είναι περίπου 0.626 g/cm^3 στους 20°C . Αυτή η πυκνότητα το καθιστά ελαφρύτερο από το νερό, γεγονός που έχει σημασία για την αποθήκευση και τη διαχείρισή του. Το πεντάνιο έχει σημείο βρασμού στους 36°C , που το τοποθετεί στην κατηγορία των υγρών με χαμηλό σημείο βρασμού, ενώ το σημείο τήξης του είναι στους -130°C . Όσον αφορά την ευφλεκτότητα του, το πεντάνιο έχει ένα πολύ χαμηλό σημείο ανάφλεξης, το οποίο βρίσκεται περίπου στους -49°C . Αυτό σημαίνει ότι είναι εξαιρετικά εύφλεκτο και πρέπει να λαμβάνονται αυστηρά μέτρα ασφαλείας κατά τη χρήση και την αποθήκευσή του.

4.1.2 Εξάνιο (C_6H_{14})

Το εξάνιο (C_6H_{14}) είναι οργανική ένωση που σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό πίεση 1 atm (atmosphere) είναι άχρωμο και άοσμο. Ακόμα ως διαλύτης είναι σχετικά φθηνός, ασφαλής και σε μεγάλο βαθμό χημικά αδρανής. Είναι μη εύφλεκτος και είναι πολύ σταθερός με χαμηλή τοξικότητα τόσο ως αέριος όσο και ως υγρός διαλύτης. Η ικανότητα καθαρισμού του είναι αρκετά υψηλή και θεωρείται ως πολύ καλός και αποδοτικός διαλύτης. Το εξάνιο έχει πυκνότητα περίπου 0.654 g/cm^3 στους 20°C . Το σημείο βρασμού του είναι γύρω στους 69°C , ενώ παράλληλα, το σημείο τήξης του είναι στους -95°C , που σημαίνει ότι παραμένει σε υγρή μορφή σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

4.1.3 Επτάνιο (C_7H_{16})

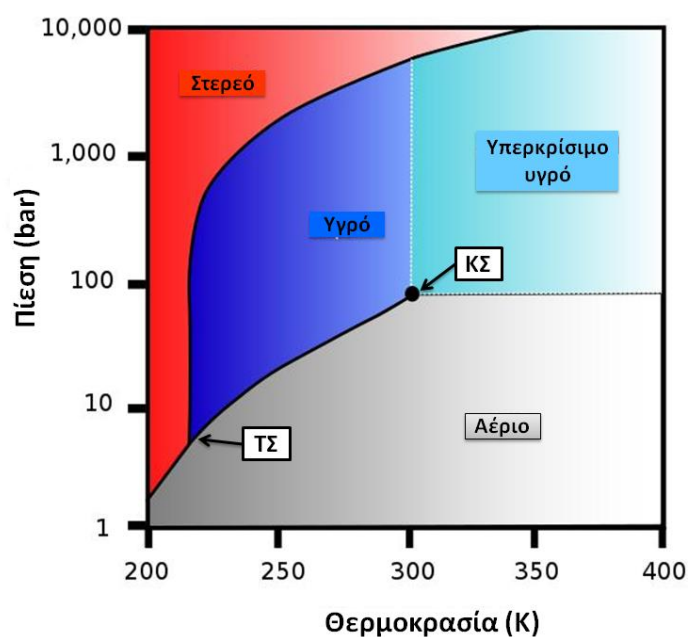
Το επτάνιο (C_7H_{16}) είναι ένα άχρωμο, πτητικό υγρό που ανήκει στην κατηγορία των αλκανίων και χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης σε διάφορες βιομηχανικές και εργαστηριακές εφαρμογές. Λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών του χαρακτηριστικών, αποτελεί ιδανική επιλογή σε διαδικασίες που απαιτούν έναν μη πολικό διαλύτη. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά του επτανίου είναι η πυκνότητά του, η οποία είναι περίπου 0.684 g/cm^3 στους 20°C . Αυτή η χαμηλή πυκνότητα, σε σύγκριση με το νερό, το καθιστά



ελαφρύτερο, κάτι που διευκολύνει τον διαχωρισμό φάσεων σε πολλές χημικές διεργασίες. Επίσης, το σημείο βρασμού του επτανίου βρίσκεται στους 98°C, γεγονός που δείχνει ότι είναι λιγότερο πτητικό από άλλα αλκάνια, όπως το εξάνιο, αλλά εξατμίζεται αρκετά γρήγορα, κάτι χρήσιμο σε εφαρμογές όπου η ταχεία εξάτμιση του διαλύτη είναι επιθυμητή. Όσον αφορά την ευφλεκτότητά του, το επτάνιο έχει σημείο ανάφλεξης στους -4°C, το οποίο το καθιστά εξαιρετικά εύφλεκτο. Ένα ακόμη σημαντικό χαρακτηριστικό του επτανίου είναι η διαλυτότητά του. Ενώ είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, διαλύεται εξαιρετικά καλά σε άλλους οργανικούς διαλύτες, όπως αιθέρες, αλκοόλες και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Αυτή η ιδιότητα το καθιστά κατάλληλο για διαδικασίες που απαιτούν τη χρήση μη πολικού διαλύτη. Συνολικά, το επτάνιο είναι ένας αποτελεσματικός διαλύτης με χαρακτηριστικά όπως η χαμηλή πυκνότητα, η μέτρια πτητικότητα και η εξαιρετική διαλυτότητά του σε οργανικές ενώσεις. Ωστόσο, λόγω της ευφλεκτότητάς του, απαιτείται προσοχή κατά τη χρήση του σε βιομηχανικές ή εργαστηριακές εφαρμογές.

4.1.4 Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

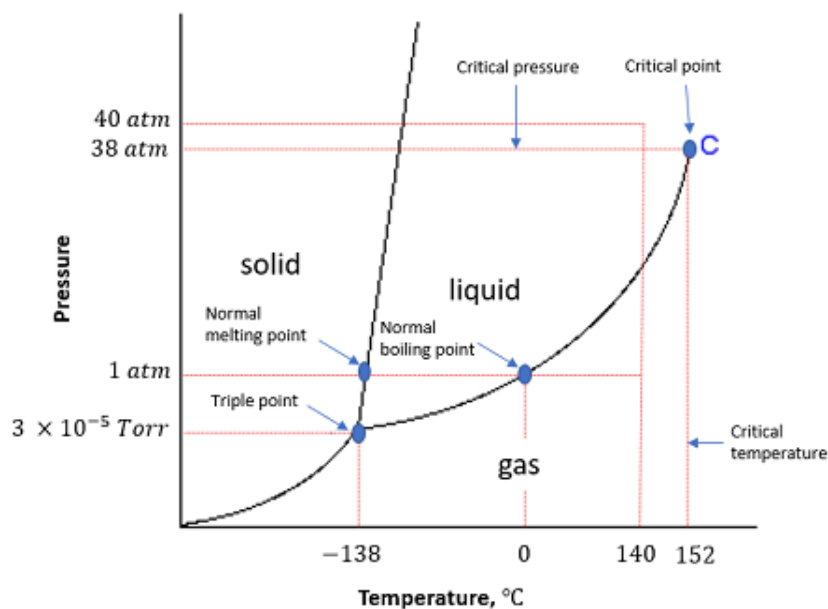
Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) ή αλλιώς «πράσινος» διαλύτης, δεν αλλοιώνει το προϊόν και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Αυτός ήταν ο κύριος λόγος που το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Επιπλέον το κόστος παραγωγής και χρήσης του καθώς και η τοξικότητα του είναι σημαντικά χαμηλότερα σε σχέση με τους κλασσικούς οργανικούς διαλύτες. Αυτή η προσέγγιση έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα στο παρελθόν με επιτυχία στην απορρύπανση εδαφών από οργανικές ενώσεις. Στις κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση), είναι αέριο. Σε υψηλότερες πιέσεις, το (καθαρό) CO₂ είναι υγρό. Έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από τον ατμοσφαιρικό αέρα, οπότε τείνει να συγκεντρώνεται σε χαμηλά επίπεδα. Η πυκνότητα του είναι 0,770 g/mL όταν είναι υγρό (56 atm, 20°C), το σημείο βρασμού του είναι -57°C και το σημείο τήξης του -78 °C.



Εικόνα 12 : Φάκελος φάσεων διοξειδίου του άνθρακα

4.1.5 Βουτάνιο (C_4H_{10})

Το βουτάνιο (C_4H_{10}) το οποίο χαρακτηρίζεται ως μια εξαιρετικά σταθερή χημική ένωση, είναι εξαιρετικά εύφλεκτο πτητικό υλικό. Το βουτάνιο είναι ένα από τα βασικά συστατικά του υγραερίου. Ακόμα είναι γνωστό ότι μετά από ανάμειξη με προπάνιο χαρακτηρίζεται ως LPG (Liquified Petroleum Gas). Επιπλέον χαρακτηρίζεται ως άχρωμο και άοσμο. Η πίεση κορεσμού του είναι 3 bar για να μπορεί να θεωρηθεί υγρό. Είναι λιγότερο πυκνό από το νερό και ελαφρύτερο από τον αέρα. Θεωρείται αρκετά επικίνδυνο σε περίπτωση διαρροής λόγω της εύφλεκτης φύσης του. Η πυκνότητα του όταν είναι υγρό είναι $0,6 \text{ g/m}^3$ (0°C) και το σημείο τήξης και βρασμού του είναι $-138,2^\circ\text{C}$ και $-0,5^\circ\text{C}$ αντίστοιχα.



Εικόνα 13 : Φάκελος φάσεων του βουτανίου

4.1.6 Μείγμα διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο ($\text{CO}_2/\text{C}_4\text{H}_{10}$)

Το διοξειδίου του άνθρακα μαζί με το βουτάνιο ($\text{CO}_2/\text{C}_4\text{H}_{10}$) δημιουργούν ένα νέο μείγμα. Το μείγμα αυτό προτιμήθηκε στην πειραματική διαδικασία διότι οι δύο αυτοί διαλύτες ήταν διαθέσιμοι στο εργαστήριο και κυρίως διότι το βουτάνιο αλλά και το διοξείδιο του άνθρακα υγροποιούνται σε σχετικά χαμηλές πιέσεις σε σχέση με άλλους αέριους διαλύτες επομένως και αναμιγνύονται καλύτερα. Για να είναι υγρό αυτό το μείγμα χρειάζεται να υπάρχει πίεση μεγαλύτερη από αυτή του κορεσμού του διοξειδίου του άνθρακα.



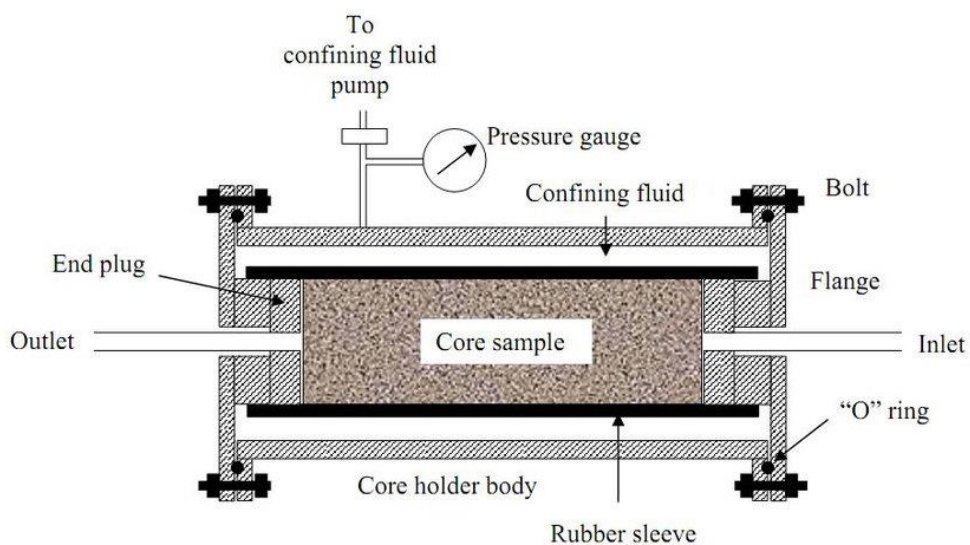
4.2 Παρουσίαση πειραματικής διαδικασίας και αποτελεσμάτων για το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (214420)

4.2.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας στο δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (214420)

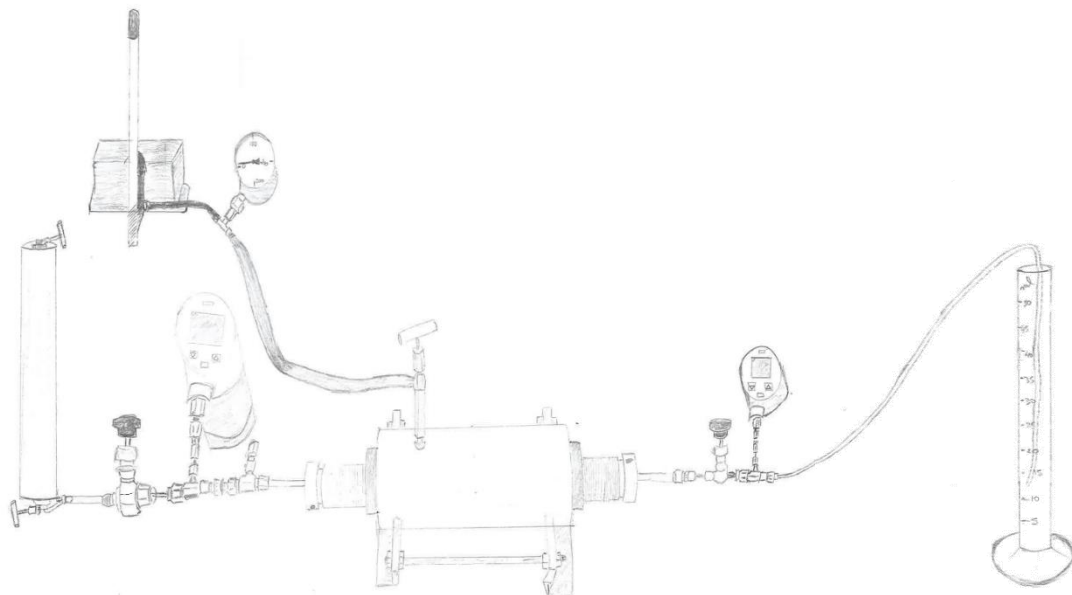
Τα πειράματα που περιγράφονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα (214420). Σε αυτή την εργαστηριακή δοκιμή χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικός δειγματοφορέας από ανοξείδωτο χάλυβα με διάτρητα μεταλλικά φίλτρα στα δύο άκρα του, όπου στο εσωτερικό τοποθετούνταν ζυγισμένο το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος. Ο δειγματοφορέας τοποθετούνταν στο εσωτερικό μιας συσκευής διαπερατότητας πυρήνα τύπου Hassler. Η διάταξη ήταν συγκεκριμένη με 2 μανόμετρα πριν και μετά της συσκευής Hassler για την ακριβή μέτρηση της πίεσης. Ο δειγματοφορέας κλεινόταν αεροστεγώς και στον υποδοχέα εφαρμόζονταν εγκάρσια ακτινωτή (πίεση υπερκειμένων). Στη συνέχεια εφαρμόζονταν κενό. Η διάταξη περιλάμβανε βαλβίδες που για να ξεκινήσει η διαδικασία άνοιγαν μαζί με την βαλβίδα των υπερκειμένων. Στην αρχή της διάταξης προστέθηκε πιστόνι, πληρωμένο με τον εκάστοτε διαλύτη εκχύλισης, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με αντλία νερού ελεγχόμενης πίεσης και παροχής. Σκοπός της προσθήκης αυτής ήταν η ασφαλής και ελεγχόμενη διέλευση του διαλύτη μέσα από το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος. Στην έξοδο της διάταξης υπήρχε ογκομετρικός κύλινδρος όπου συλλεγόταν και ογκομετρείτο το εκχύλισμα. Το εκχύλισμα καθώς και το εκχυλισμένο δείγμα αναλύονταν στον Αέριο χρωματογράφο - Φασματογράφο μάζας (GC-MS) και στο όργανο Θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) αντίστοιχα με σκοπό τον προσδιορισμό των συστατικών του δείγματος που εκχύλισε ο διαλύτης και της υγρασίας, πτητικών συστατικών και τέφρας.



Εικόνα 14 : Κυλινδρικός από ανοξείδωτο χάλυβα δειγματοφορέας με φίλτρο και δακτυλίδι στεγάνωσης



Εικόνα 15 : Διάγραμμα υποδοχέα δείγματος τύπου Hassler



Εικόνα 16 : Απεικόνιση πειραματικής διάταξης



Εικόνα 17 : Πιστόνι φόρτωσης διαλυτών



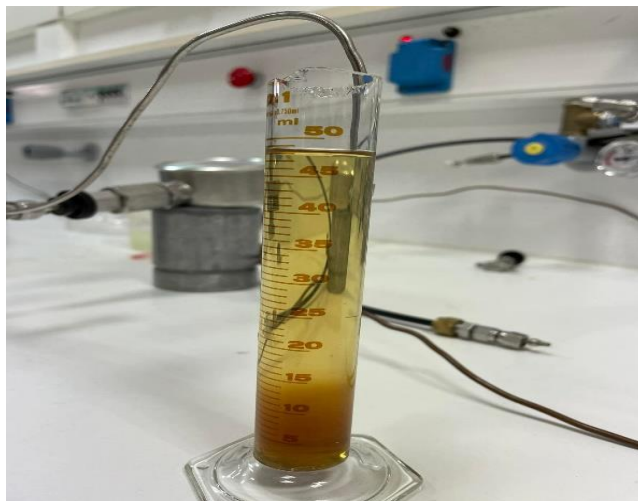
4.2.1.1 Πρώτη μέρος πειραματικής διαδικασίας με χρήση υγρών διαλυτών

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν πρώτα οι υγροί διαλύτες (πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο). Η διαδικασία επαναλήφθηκε παραπάνω από μία φορά με την πίεση να παραμένει σταθερή και την παροχή να διαφοροποιείται. Στον παρακάτω (Πίνακα 11) παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες του πειράματος, η παροχή, η πίεση αλλά και η ποσότητα του διαλύτη καταναλώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

<u>Δείγμα</u> <u>214420</u>	Q(αντλία) (ml/min)	Διαλύτης που καταναλώθηκε (ml)	Πίεση (bar)
(C ₅ H ₁₂)	8	37	2,4
	9	47	2,4
	10	42	2,4
(C ₆ H ₁₄)	5	45	2,4
	10	45	2,4
(C ₇ H ₁₆)	5	30	2,4
	10	30	2,4

Πίνακας 11 : Πειραματικές συνθήκες υγρών διαλυτών για το δείγμα (214420)

Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω (Πίνακα 11) παρατηρείται ότι η ποσότητα του διαλύτη που καταναλώνονταν σε κάθε πείραμα δεν μειωνόταν όσο αυξάνονταν η παροχή. Αυτό οφείλεται στο ότι μπορεί να είχε τοποθετηθεί παραπάνω ποσότητα δείγματος στο δειγματοφόρο δυσκολεύοντας έτσι την διέλευση του διαλύτη.



Εικόνα 18 : Εκχύλισμα έπειτα πειραματική διαδικασία

Στον παρακάτω (Πίνακα 12) παρουσιάζονται αναλυτικά το ποσοστό υγρασίας, πτητικών συστατικών και τέφρας που παρατηρήθηκε στο δείγμα μετά την εκχύλιση με υγρούς διαλύτες έπειτα από την επεξεργασία με τη μέθοδο (TGA).

<u>Δείγμα</u>	Υγρασίας %	Πτητικών %	Τέφρας %
<u>214420</u>			
(C ₅ H ₁₂)	6,4	46,8	-
	8,2	47,9	49,0
	5,7	42,9	-
(C ₆ H ₁₄)	8,0	42,2	53,2
	5,9	45,4	-
(C ₇ H ₁₆)	7,2	47,2	53,2
	8,6	47,4	-

Πίνακας 12 : Αποτελέσματα εκχύλισης με υγρούς διαλύτες για το δείγμα (214420)

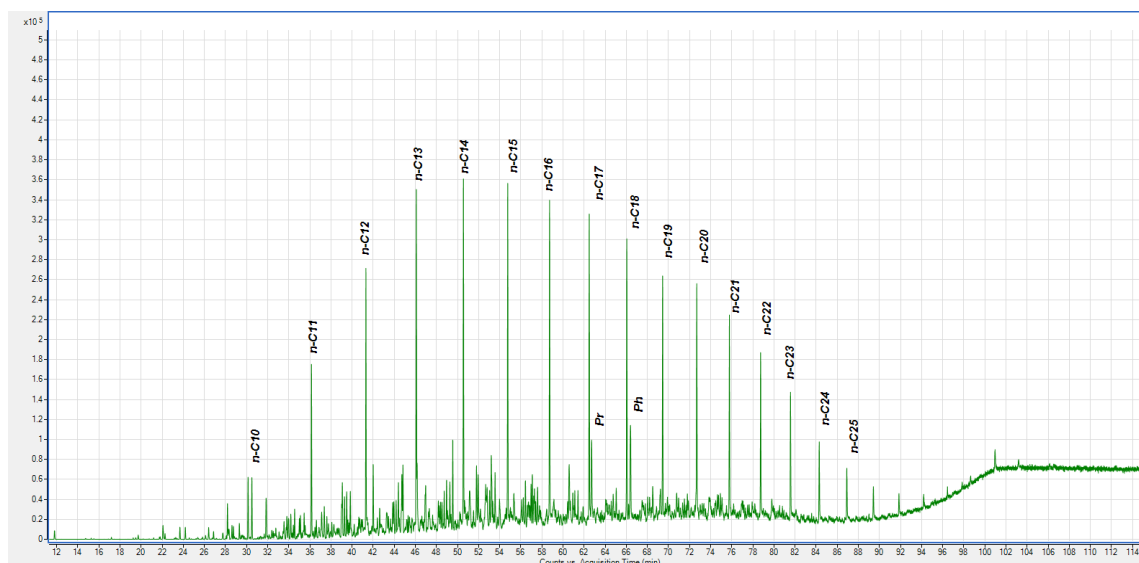
Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν και παρουσιάζονται στον παραπάνω (Πίνακα 12) φαίνεται οι υγροί διαλύτες συμπεριφέρονται στο δείγμα με παρόμοιο τρόπο, παρουσιάζοντας παρόμοια ποσοστά υγρασίας, πτητικών συστατικών και τέφρας έπειτα από τις εκχυλίσεις.



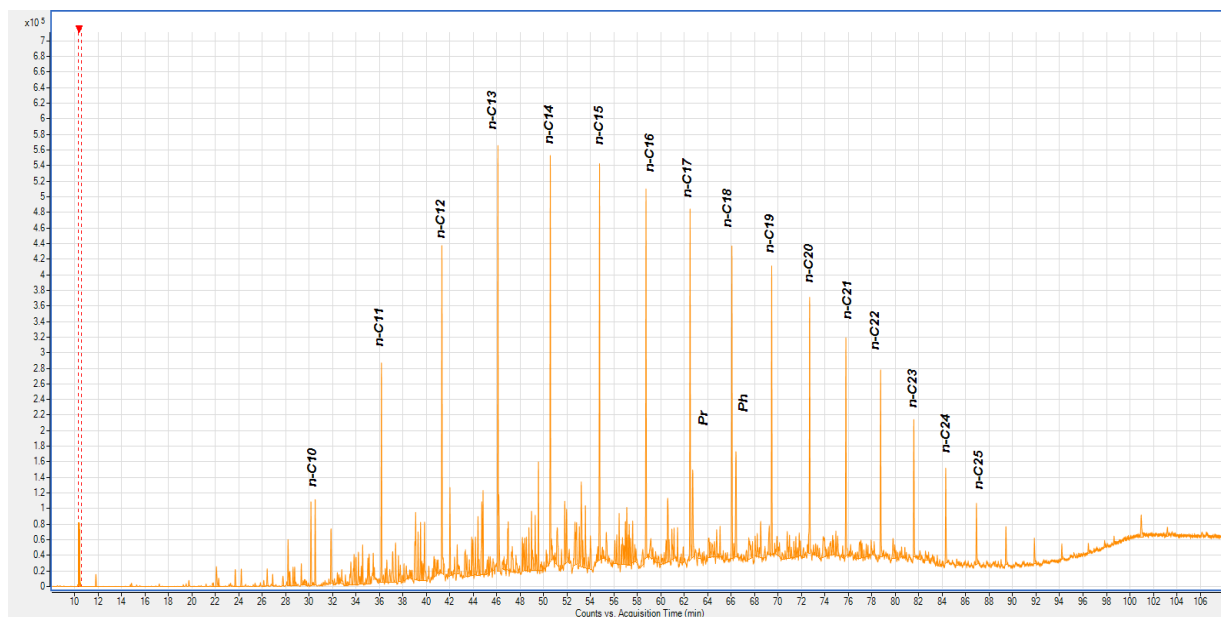
Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση των εκχυλισμάτων μετά από την επεξεργασία με υγρούς διαλύτες με την μέθοδο Αέριας χρωματογραφίας και Φασματοσκοπίας μάζας (GC- MS). Τα επιμέρους χρωματογραφήματα, απεικονίζουν γραφικά την απόκριση του ανιχνευτή ως προς τον χρόνο έκλυσης του δείγματος. Κάθε κορυφή στα παρακάτω αποτελέσματα αντιστοιχεί σε διαφορετικό υδρογονάνθρακα.

Εκχύλιση με πεντάνιο

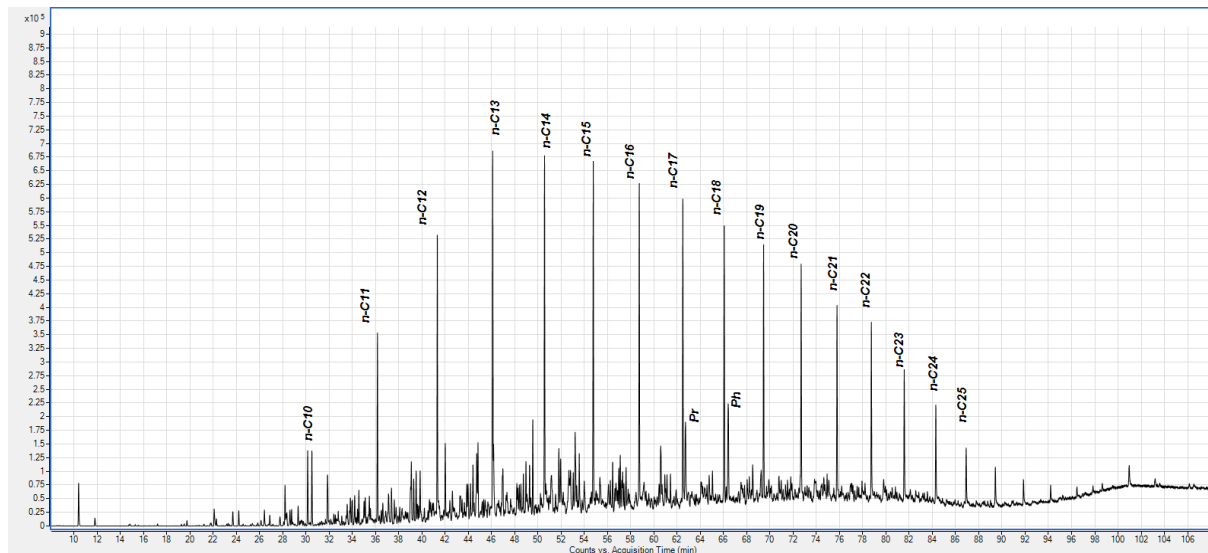
Με το πεντάνιο ως διαλύτη πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα, με παροχές 8, 9 και 10 ml/min αντίστοιχα. Στα παρακάτω χρωματογραφήματα (**Γράφημα 4, 5, 6**) παρατηρείται ότι ο συγκεκριμένος διαλύτης εκχύλισε υδρογονάνθρακες έως του C₂₇ περίπου σε όλα τα πειράματα. Ακόμα παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η παροχή τόσο η εκχύλιση γίνεται γρηγορότερα, όχι όμως πιο αποτελεσματικά.



Γράφημα 4 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με πεντάνιο (exp1)_ (8ml/min)



Γράφημα 5 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με πεντάνιο (exp2)_ (9ml/min)

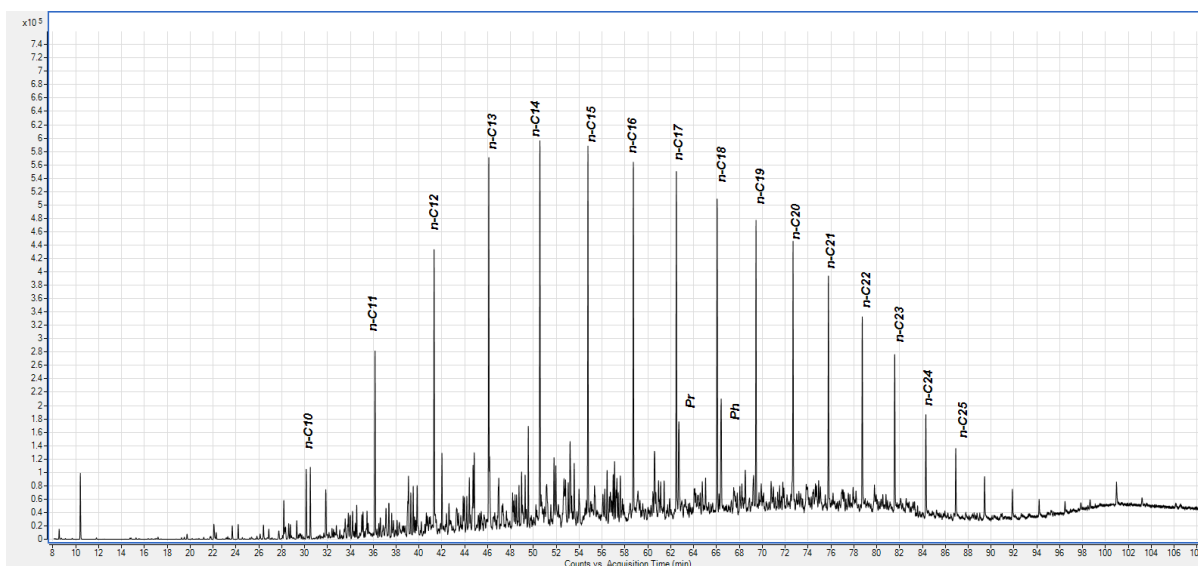


Γράφημα 6 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με πεντάνιο (exp3)_ (10ml/min)

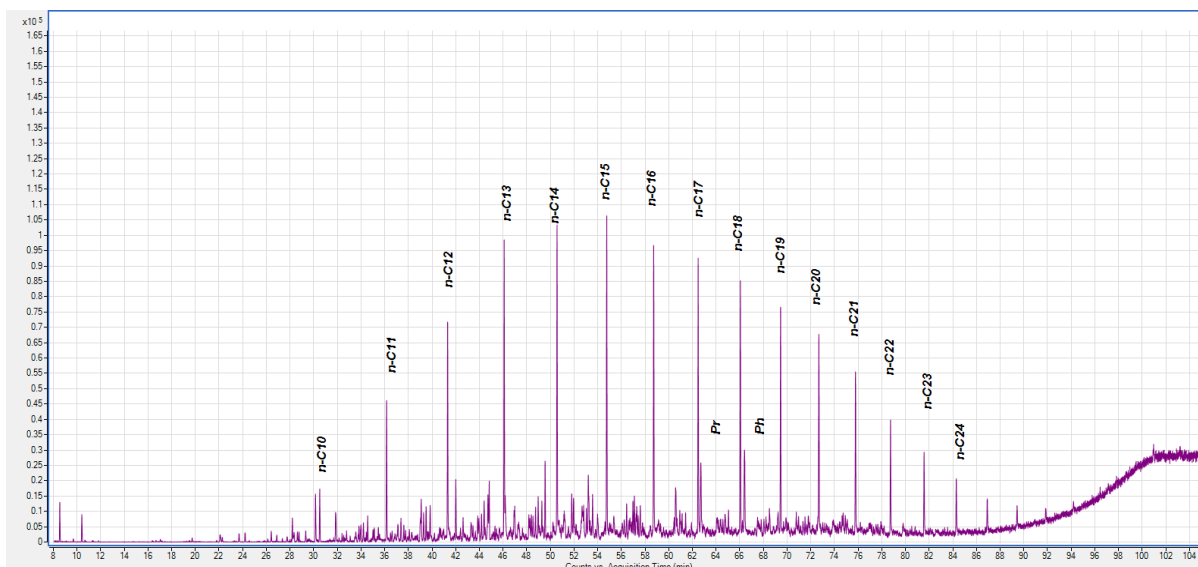


Εκχύλιση με εξάνιο

Το εξάνιο χρησιμοποιήθηκε σε δύο πειραματικές διαδικασίες, ένα πείραμα με παροχή 5 ml/min και ένα με 10 ml/min. Στα παρακάτω χρωματογραφήματα (Γράφημα 7, Γράφημα 8) φαίνεται πως το εξάνιο και στα δύο πειράματα εκχύλισε υδρογονάνθρακες μέχρι C₂₇.



Γράφημα 7 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με εξάνιο (exp1)_ (5ml/min)

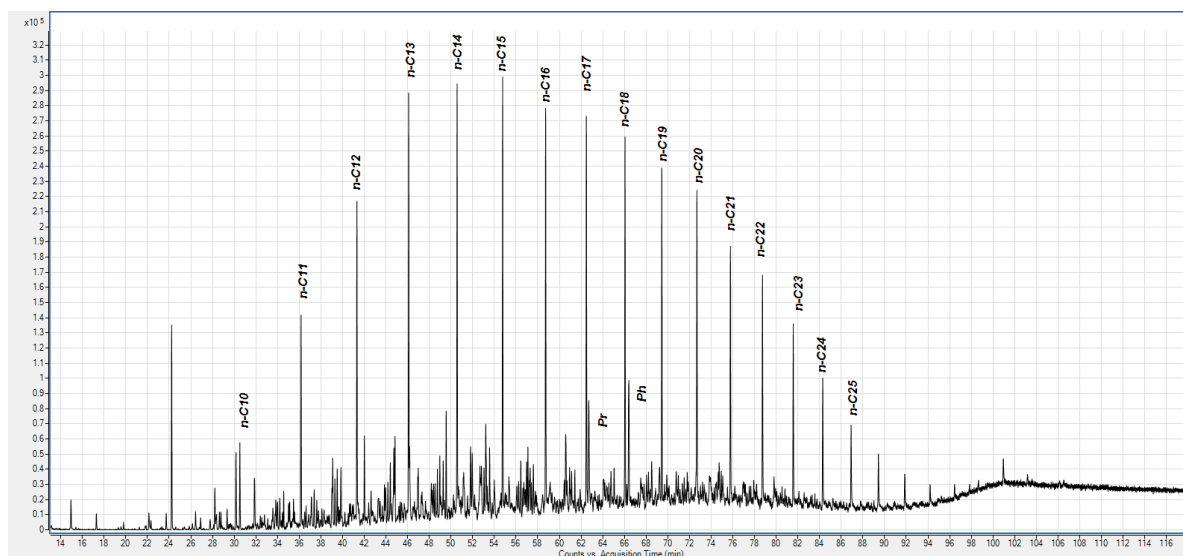


Γράφημα 8 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με εξάνιο (exp2)_ (10ml/min)

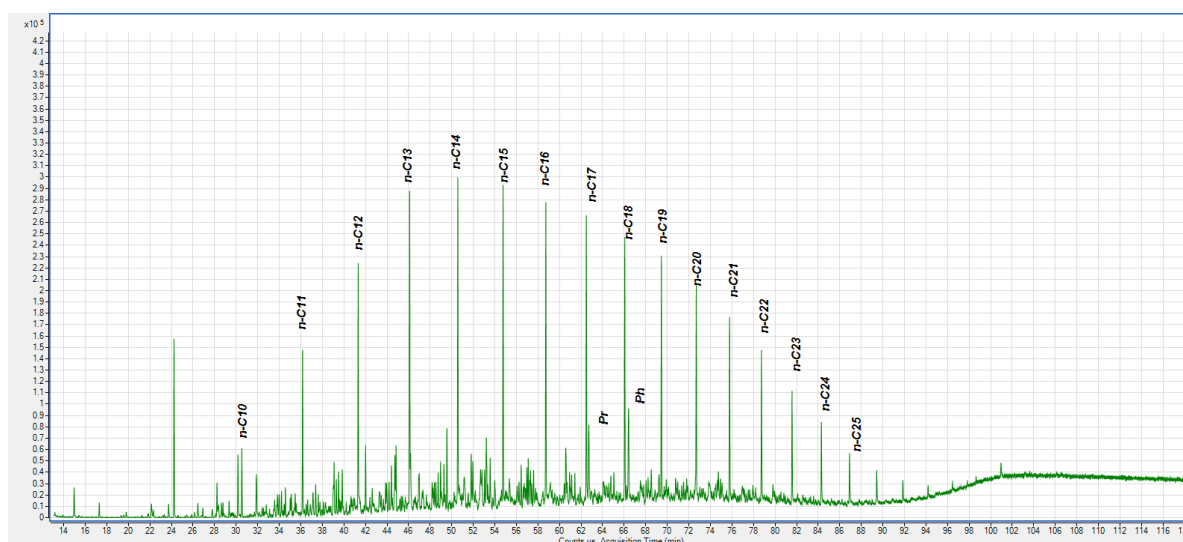


Εκχύλιση με επτάνιο

Το επτάνιο χρησιμοποιήθηκε σε δύο εκχυλίσεις. Στο πρώτο πείραμα η παροχή ήταν σταθερή 5 ml/min και το δεύτερο με παροχή 10 ml/min. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 16 min και καταναλώθηκαν 30 ml διαλύτη. Ο διαλύτης εκχύλισε στο πρώτο πείραμα υδρογονάνθρακες μέχρι το C₂₈ και στο δεύτερο υδρογονάνθρακες έως το C₂₇.



Γράφημα 9 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με επτάνιο (exp1)_ (5ml/min)



Γράφημα 10 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με επτάνιο (exp2)_ (10ml/min)



Από τα παραπάνω χρωματογραφήματα παρατηρείται πως οι εκχυλίσες με υγρούς διαλύτες συμπεριφέρονται με παρόμοιο τρόπο στο συγκεκριμένο δείγμα, καθώς τα προφίλ των χρωματογραφημάτων φαίνεται να ταυτίζονται. Όλοι οι υγροί διαλύτες φαίνεται να εκχυλίζουν υδρογονάνθρακες έως του C₂₈.

4.2.1.2 Δεύτερο μέρος πειραματικής διαδικασίας με χρήση αέριων-υγροποιημένων διαλυτών

Στο δεύτερο μέρος της πειραματικής χρησιμοποιήθηκαν αέριοι διαλύτες σε υγροποιημένη μορφή, οι οποίοι έπειτα από την ανάκτηση υδρογονανθράκων δεν θα χρειάζονταν παραπάνω επεξεργασία για την συλλογή του διαλύτη εκχύλισης. Αντίθετα με τους υγρούς διαλύτες που θα πρέπει να πραγματοποιηθεί απόσταξη μετά το τέλος της πειραματικής διαδικασίας για την συλλογή του διαλύτη.

Στην πειραματική διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι υγροποιημένοι αέριοι διαλύτες (διοξείδιο του άνθρακα, βουτάνιο και μείγμα διοξειδίου με βουτάνιο. Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα (**Πίνακα 13**) παρατηρείται ότι κάθε διαλύτης έχει διαφορετική πίεση κορεσμού ώστε να είναι υγρός και διαφορετική παροχή με την οποία εκχυλίζει το δείγμα. Στον πίνακα αυτόν παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες του πειράματος, παροχή, πίεση αλλά και η ποσότητα του διαλύτη καταναλώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

<u>Δείγμα</u> <u>214420</u>	Q(αντλία) (ml/min)	Διαλύτης που καταναλώθηκε (ml)	Πίεση (bar)
(CO ₂)	0,65	19	73,9
(C ₄ H ₁₀)	Μεταβαλλόμενη	35	8,9
	Μεταβαλλόμενη	22	8,9
CO ₂ /C ₄ H ₁₀	0,7	94	84,5

Πίνακας 13 : Πειραματικές συνθήκες υγροποιημένων διαλυτών για το δείγμα (214420)



Στον παρακάτω (**Πίνακα 14**) παρουσιάζονται αναλυτικά το ποσοστό υγρασίας, πτητικών συστατικών και τέφρας που παρατηρήθηκε στο δείγμα μετά την εκχύλιση με τους υγροποιημένους διαλύτες έπειτα από την επεξεργασία με τη μέθοδο (TGA).

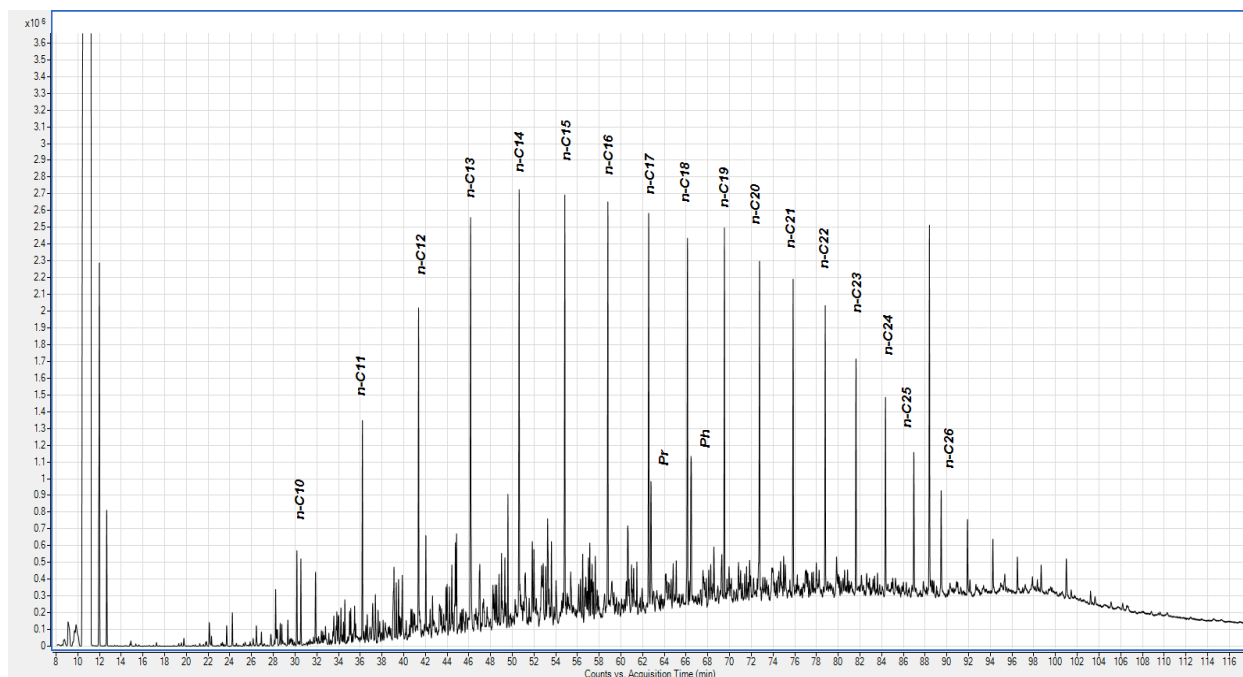
<u>Δείγμα</u> 214420	Υγρασίας %	Πτητικών %	Τέφρας %
(C ₀₂)	11,6	51,6	40,2
(C ₄ H ₁₀)	10,0	45,6	46,0
	5,6	49,7	27,5
C ₀₂ /C ₄ H ₁₀	7,3	39,4	57,3

Πίνακας 14 : Αποτελέσματα εκχύλισης με υγροποιημένους διαλύτες για το δείγμα (214420)

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση των εκχυλισμάτων με την μέθοδο Αέριας χρωματογραφίας και Φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS).

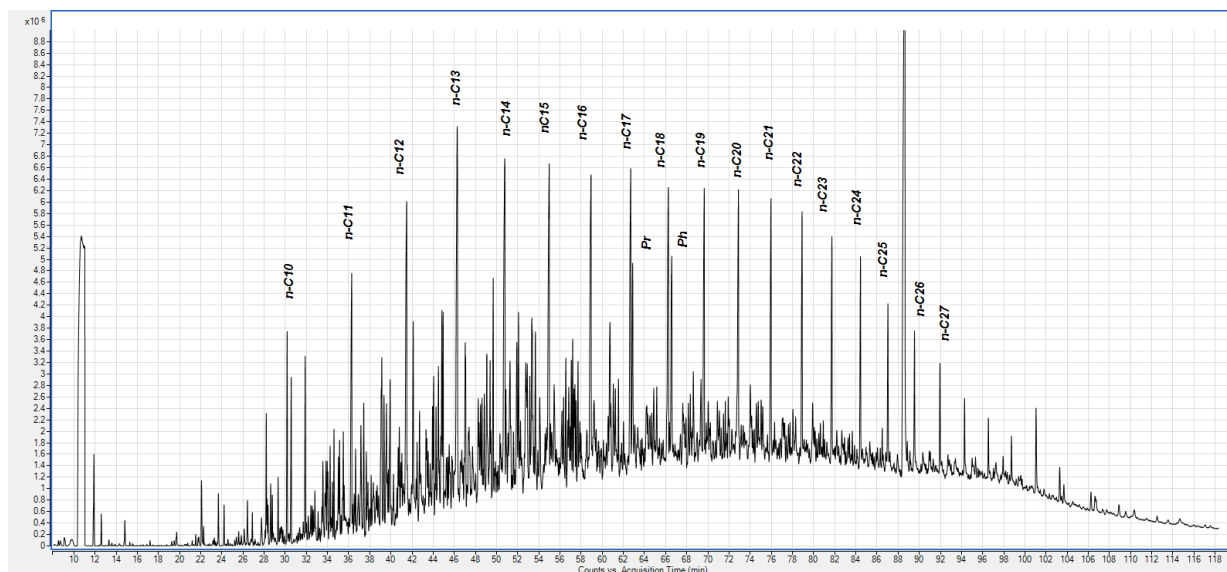
Εκχύλιση με βουτάνιο

Πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα με το βουτάνιο όπως φαίνεται και στον (**Πίνακα 13**). Στο πρώτο πείραμα με βουτάνιο η πίεση ήταν σταθερή 8,9 bar πάνω δηλαδή από την πίεση κορεσμού του ώστε να είναι υγρός ο διαλύτης, με μεταβαλλόμενη παροχή και η διαδικασία διήρκησε 10 min μέχρι την εμφάνιση χρωματισμένου υγρού ογκομετρημένου. Καταναλώθηκαν 35 ml διαλύτη κατά την πειραματική διαδικασία και παρατηρήθηκε από το παρακάτω χρωματογράφημα πως το βουτάνιο ως διαλύτης εκχύλισε από το δείγμα υδρογονάνθρακες μέχρι το C₃₁.



Γράφημα 11 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με βουτάνιο (exp1)_ (8.9 bar ,10min)

Στο δεύτερο πείραμα με βουτάνιο η πίεση ήταν σταθερή 8,9 bar, η παροχή μεταβαλλόμενη και η πειραματική διαδικασία διήρκτησε 10 min. Καταναλώθηκαν 22 ml διαλύτη και εκχυλίστηκαν σε αυτό το πείραμα παρόμοιοι υδρογονάνθρακες όπως φαίνεται στο παρακάτω χρωματογράφημα (Γράφημα 12).

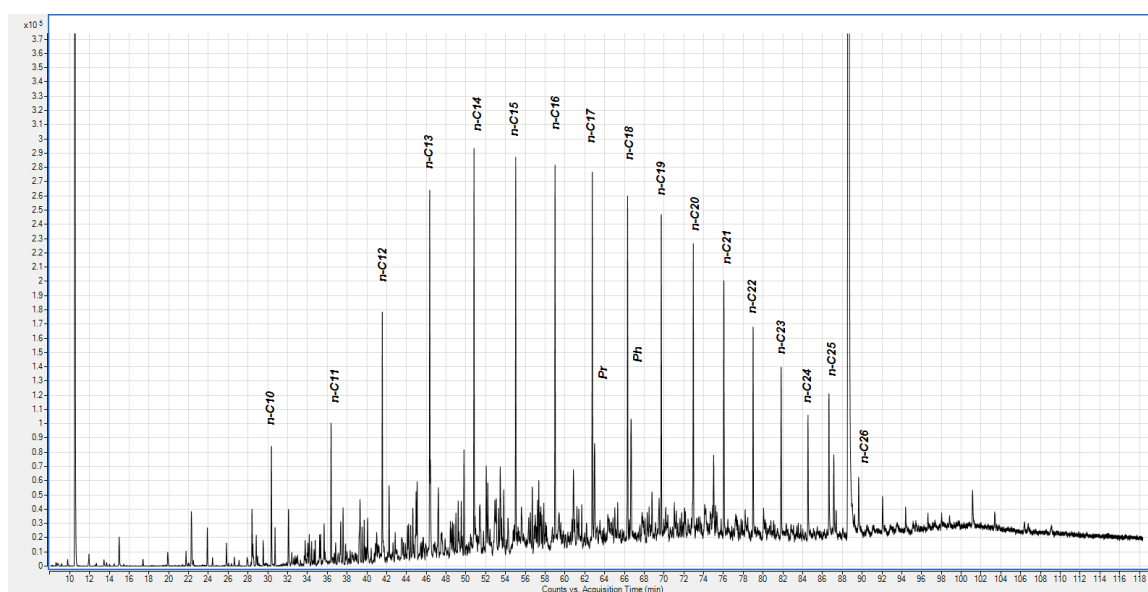


Γράφημα 12 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με βουτάνιο (exp2)_ (8,9bar,10 min)



Εκχύλιση με μείγμα διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο

Η τελευταία εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με διαλύτη το μείγμα διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο. Η παροχή ήταν 0,7 ml/min. Η πίεση ήταν 84,5 bar, η πειραματική διαδικασία διήρκεσε 3 min και η ποσότητα διαλύτη που καταναλώθηκε ήταν 94 ml. Σε αυτό το πείραμα παρατηρείται πως το μείγμα διαλυτών εκχύλισε υδρογονάνθρακες μέχρι το C₂₉.



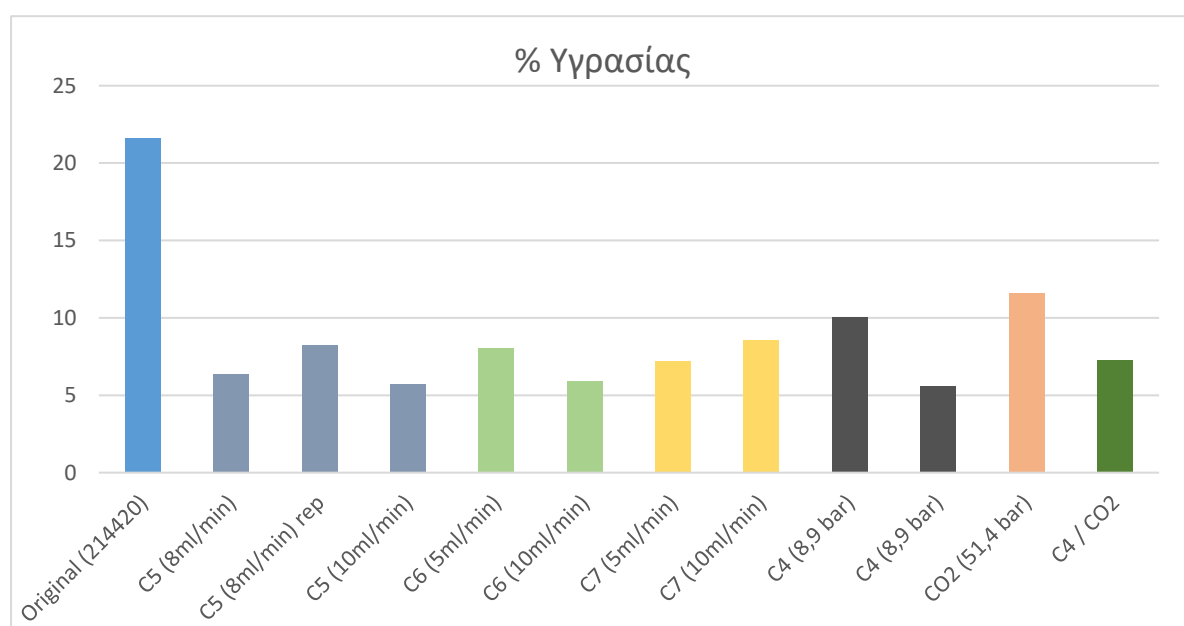
Γράφημα 13 : Δείγμα 214420_Εκχύλιση με μείγμα C4 / CO₂ (89,5 bar)



4.2.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων για το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (214420)

4.2.2.1 Μέτρηση ποσοστού υγρασίας με θερμοβαρυμετρική μέθοδο TGA

Πραγματοποιήθηκε πυρόλυση των δειγμάτων παρουσία αζώτου (N_2) με τη χρήση του αναλυτικού οργάνου TG προς εύρεση του ποσοστού υγρασίας στους ($30-150^{\circ}C$) με χρήση υγρών και υγροποιημένων διαλυτών. Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας αναγράφονται στο ακόλουθο γράφημα:



Γράφημα 14 : Ποσοστό υγρασίας του δείγματος (214420), μετά από πυρόλυση παρουσία N_2 με χρήση αναλυτικού οργάνου TG

Στο παραπάνω (Γράφημα 14) το δείγμα (214420) εντοπίζεται ότι περιέχει υψηλό ποσοστό υγρασίας πριν την επεξεργασία. Μετά από την εκχύλιση με διαλύτες παρατηρείται ότι όλοι οι διαλύτες εκχυλίζουν από το αρχικό δείγμα μεγάλο ποσοστό υγρασίας.



4.2.2.2 Μέτρηση ποσοστού πτητικών συστατικών με θερμοβαρυμετρική μέθοδο TGA

Πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία για την εύρεση του ποσοστού πτητικών συστατικών στους (150-850°C) που εμπεριέχονται στο δείγμα και τα αντίστοιχα αποτελέσματα αναγράφονται στο παρακάτω γράφημα:



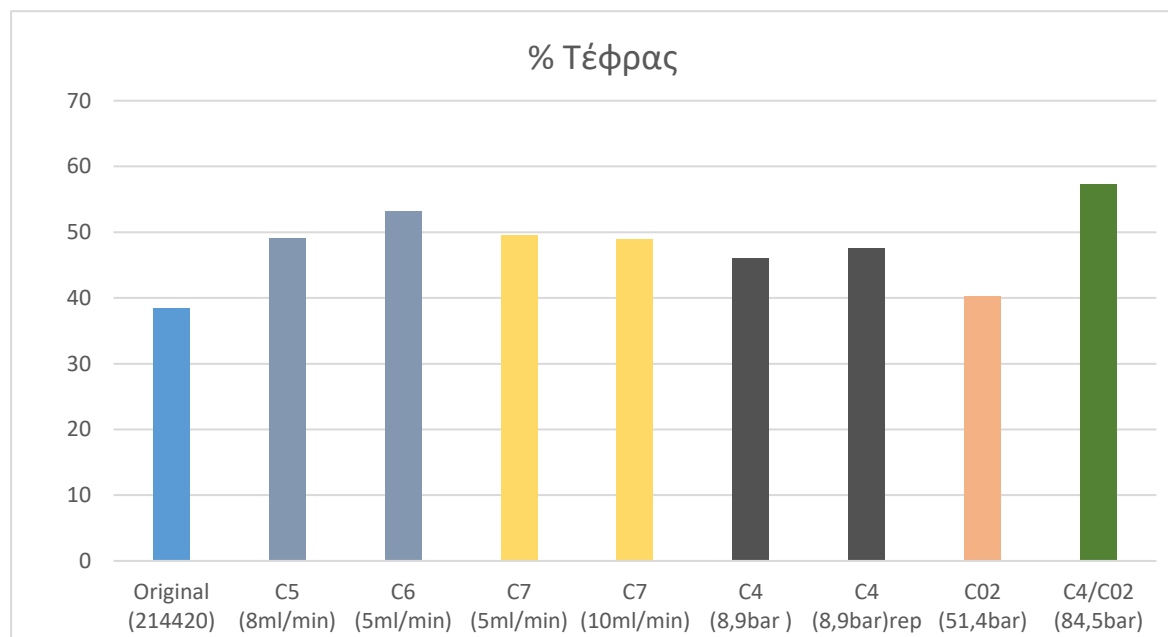
Γράφημα 15 : Ποσοστό πτητικών συστατικών του δείγματος (214420), μετά από πυρόλυση παρουσία N_2 με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.

Στο παραπάνω γράφημα εμφανίζεται το ποσοστό των πτητικών συστατικών για το δείγμα (214420) πριν αλλά και μετά την εκχύλιση με διαλύτες. Παρατηρείται ότι όλα τα ποσοστά μετά την εκχύλιση είναι χαμηλότερα από του αρχικού δείγματος. Επομένως όλοι οι διαλύτες εκχυλίζουν ποσότητα πτητικών συστατικών από το δείγμα. Οι αποδοτικότεροι διαλύτες που εμφανίζουν το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης είναι το εξάνιο και το μείγμα του διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο. Αντίθετα ως λιγότερο αποδοτικός φαίνεται να είναι το διοξείδιο του άνθρακα διότι δεν φαίνεται να εκχυλίζει μεγάλο ποσοστό πτητικών συστατικών.



4.2.2.3 Μέτρηση ποσοστού τέφρας με την πρότυπη μέθοδο EN 15403

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος EN 15403 με χρήση του αναλυτικού οργάνου TG με καύση στους (550°C), προς εύρεση του ποσοστού τέφρας του δείγματος, όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 16 : Ποσοστό τέφρας του δείγματος (214420), σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 15403 με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.

Για το δείγμα (214420) παρατηρείται ότι το ποσοστό τέφρας του αρχικού δείγματος είναι χαμηλότερο σε σχέση με τα ποσοστά τέφρας του δείγματος που προκύπτουν μετά από τις εκχυλίσσεις με διαλύτες. Αποδοτικότεροι διαλύτες μπορούν να χαρακτηριστούν το εξάνιο και το μείγμα διοξειδίου του άνθρακα καθώς εμφανίζουν τα υψηλότερα ποσοστά τέφρας και επομένως τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης υδρογονανθράκων. Αντίστοιχα, όχι τόσο αποδοτικός διαλύτης φαίνεται να είναι το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς εμφανίζει το χαμηλότερο ποσοστό τέφρας.



4.3 Παρουσίαση πειραματικής διαδικασίας και αποτελεσμάτων για το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (213692)

4.3.1 Περιγραφή και αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας στο δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (213692)

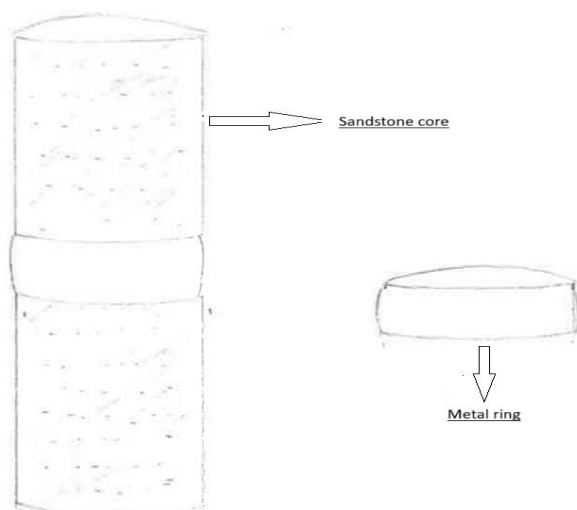
Στην συνέχεια εφαρμόστηκε εργαστηριακή δοκιμή καθαρισμού του δείγματος (213692) με χρήση διαλυτών. Αρχικά ο δειγματοφορέας που χρησιμοποιήθηκε περιλάμβανε ένα μεταλλικό δαχτυλίδι διαμέτρου 2,54 inch και πάχους 1cm, τοποθετημένο ανάμεσα από δύο πυρήνες ψαμμίτη διαμέτρου 2,54 inch και πάχους 2cm έκαστο, στο εσωτερικό του οποίου τοποθετούνταν μικρή ποσότητα δείγματος πετρελαϊκής ιλύος. Ο παραπάνω δειγματοφορέας τοποθετήθηκε στο εσωτερικό συσκευής διαπερατότητας πυρήνα τύπου Hassler. Η διάταξη ήταν συνδεδεμένη με 2 μανόμετρα πριν και μετά της συσκευής Hassler για την ακριβή μέτρηση της πίεσης. Ο διαλύτης κάθε φορά διοχετευόταν στο δείγμα διαμέσου σωλήνων. Ο πρώτος διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) σε υγρή μορφή, το οποίο βρίσκονταν σε φιάλη συνδεδεμένη με τη διάταξη. Ο δειγματοφορέας κλεινόταν αεροστεγώς και στον υποδοχέα εφαρμοζόταν εξωτερική εγκάρσια ακτινωτή πίεση (πίεση υπερκείμενων). Στην συνέχεια εφαρμοζόταν κενό. Η διάταξη περιλάμβανε βαλβίδες που για να ξεκινήσει η διαδικασία άνοιγαν μαζί με την βαλβίδα των υπερκείμενων και οι οποίες ρυθμιζαν χειροκίνητα την πίεση με την οποία περνούσε ο διαλύτης. Επίσης, η διάταξη στο τέλος ήταν συνδεδεμένη με ένα ογκομετρικό δοχείο και έναν σωλήνα που κατέληγε στο περιβάλλον. Παρατηρήθηκε ότι λόγω των υψηλών, μη ρυθμιζόμενων πιέσεων του διοξειδίου του άνθρακα που εφαρμόστηκαν, οι σωλήνες της διάταξης πάγωναν και δεν γίνονταν σωστά η ρύθμιση της πίεσης με την οποία περνούσε ο διαλύτης. Τέλος στον ογκομετρικό σωλήνα δεν παρατηρήθηκε χρωματισμένος διαλύτης, επομένως δεν είχε επιτευχθεί η εκχύλιση της πετρελαϊκής ιλύος από τους υδρογονάνθρακες. Μετά το τέλος της διαδικασίας, στο εκχυλισμένο δείγμα προσδιορίστηκε το ποσοστό του νερού με τη μέθοδο (ASTMD95-05). Το εκχύλισμα που συλλέχθηκε στην παγίδα της μεθόδου (ASTMD95-05) αναλύθηκε στον Αέριο Χρωματογράφο-Φασματογράφο Μάζας και προσδιορίστηκαν τα συστατικά που είχαν παραμείνει στο δείγμα. Ακόμα αξίζει



να σημειωθεί πως μέρος του εκχυλισμένου δείγματος εκχυλίστηκε με Soxhlet ώστε να προσδιοριστούν τα οργανικά και ανόργανα συστατικά που έχει το δείγμα μετά την πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 19 : Συσκευή διαπερατότητας πυρήνα τύπου Hassler



Εικόνα 20 : Απεικόνιση δειγματοφορέα ψαμμίτη με δακτυλίδι υποδοχής δείγματος



Εικόνα 21 : Φιάλη διοξειδίου του άνθρακα συνδεμένη με τη διάταξη



Εικόνα 22 : Συνδεσμολογία της διάταξης με σωλήνες που κατέληγαν στο περιβάλλον



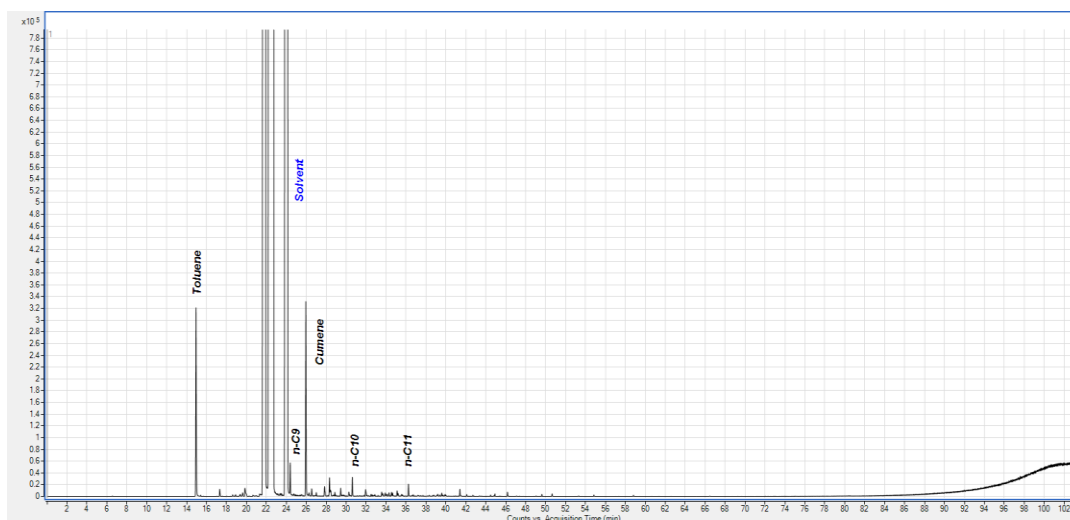
Στον (Πίνακα 15) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του περιεχόμενου νερού στο εκχυλισμένο με διοξείδιο του άνθρακα δείγμα (213692). Όπως φαίνεται και στον πίνακα, η εκχύλιση με CO₂ είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του περιεχόμενου νερού στο εκχυλισμένο δείγμα (ποσοστό νερού αρχικού δείγματος 213692 : 13% w/w). Επομένως το CO₂ σίγουρα έχει εκχυλίσει το νερό από το δείγμα.

<u>Δείγμα 213692</u>	Μάζα δείγματος (g)	Όγκος παγίδας (ml)	Ποσοστό νερού (%)
	1,37	0,05	3,63

Πίνακας 15 : Υπολογισμός ποσοστού νερού για το δείγμα (213692) μετά από εκχύλιση με CO₂.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αναλύθηκε μια ποσότητα από το ξυλόλιο της παγίδας της διαδικασίας προσδιορισμού του περιεχόμενου νερού (ASTMD95-05) του εκχυλισμένου δείγματος (213692), όπως είχε γίνει και στο ξυλόλιο της παγίδας της διαδικασίας προσδιορισμού του περιεχόμενου νερού (ASTMD95-05) του αρχικού δείγματος (213692).

Το χρωματογράφημα του (Γραφήματος 17) είναι αυτό του εκχυλίσματος στο οποίο παρατηρείται ότι παρέμειναν στο δείγμα συστατικά όπως το τολουόλιο, αλλά και συστατικά μέχρι C₁₁.



Γράφημα 17 : Δείγμα 213692_ Ξυλόλιο - ASTM-D95 μετά από εκχύλιση με CO₂

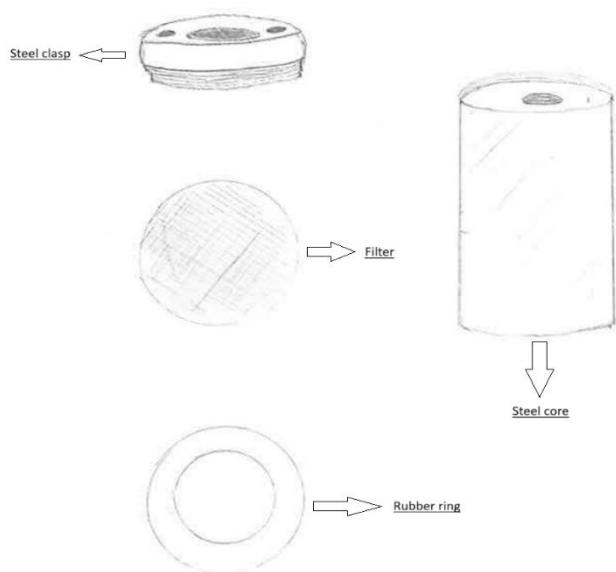


Ακόμα, ποσότητα του εκχυλισμένου δείγματος (213692) οδηγήθηκε για επεξεργασία με την εκχύλιση Soxhlet. Στον παρακάτω (**Πίνακα 16**) παρουσιάζεται πως στο εκχυλισμένο δείγμα αυξάνεται το ποσοστό των ανόργανων συστατικών, σε σχέση με το ποσοστό του αρχικού δείγματος (213692) ενώ το ποσοστό του οργανικού μέρους παραμένει ίδιο σε σχέση με την επεξεργασία του αρχικού. Το συνολικό άθροισμα οργανικού και ανόργανου είναι 90%, ενώ του αρχικού δείγματος πριν από την εκχύλιση με CO₂ ήταν 85%. Αποδεικνύεται έτσι η ανομοιογένεια του συγκεκριμένου δείγματος (213692) καθώς παρατηρείται αύξηση των ανόργανων και ο διαλύτης εκχυλίζει ποσοστό υγρασίας για τον λόγο αυτό και το συνολικό άθροισμα τώρα είναι 90%.

<u>Soxhlet</u>	<u>Ανόργανο (%)</u>	<u>Οργανικό (%)</u>
213692	9,22	80,79

Πίνακας 16 : Συνολικά αποτελέσματα επεξεργασίας δείγματος (213692) μετά από εκχύλιση με διοξείδιο του άνθρακα, με τη μέθοδο Soxhlet.

Εφαρμόστηκε δεύτερη εργαστηριακή δοκιμή εκχύλισης δείγματος με χρήση διαλύτη για το δείγμα (213692). Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε ο κυλινδρικός δειγματοφορέας από ανοξείδωτο χάλυβα όπως φαίνεται και στην (**Εικόνα 23**), όπου στο εσωτερικό τοποθετούνταν ζυγισμένο το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος. Στη συνέχεια, ο δειγματοφορέας αυτός τοποθετούνταν στον υποδοχέα Hassler και κλείνονταν αεροστεγώς, ακολουθώντας τις ίδιες διαδικασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Στο δείγμα (213692) πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα, ένα με διοξείδιο του άνθρακα και ένα με βουτάνιο. Το εκχυλισμένο δείγμα που είχε παραμείνει στον κυλινδρικό δειγματοφορέα οδηγήθηκε στο όργανο (TG) για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, νερού και τέφρας. Ο χρωματισμένος διαλύτης που συλλέχθηκε μετά τον καθαρισμό της διάταξης με χλωροφόρμιο, μαζί με ποσότητα εκχυλισμένων υδρογονανθράκων οδηγήθηκε για ανάλυση στον Αέριο Χρωματογράφο -Φασματογράφο Μάζας (GC-MS) με σκοπό τον προσδιορισμό των συστατικών που είχε εκχυλίσει ο διαλύτης από το δείγμα.



Εικόνα 23 : Απεικόνιση δειγματοφορέα από ανοξείδωτο χάλυβα με φίλτρο και δακτυλίδι στεγάνωσης

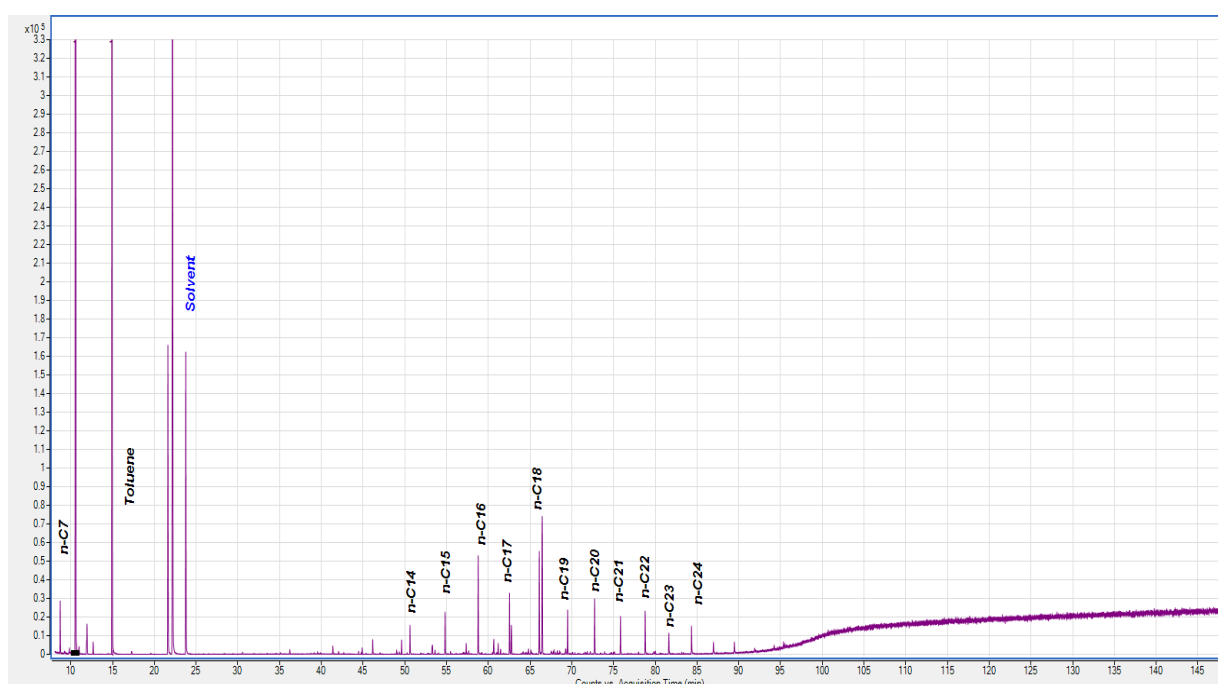
Στον παρακάτω (**Πίνακα 17**) φαίνονται τα ποσοστά υγρασίας, πτητικών και τέφρας μετά τη ανάλυση του εκχυλισμένου δείγματος με τη μέθοδο (TG) και με τους δύο διαλύτες.

<u>Δείγμα</u> <u>213692</u>	Υγρασίας %	Πτητικών %	Τέφρας %
<u>CO₂</u>	1,1	73,2	18,8
<u>C4</u>	3,6	69,4	6,1

Πίνακας 17 : Συνολικά αποτελέσματα επεξεργασίας δείγματος (213692)

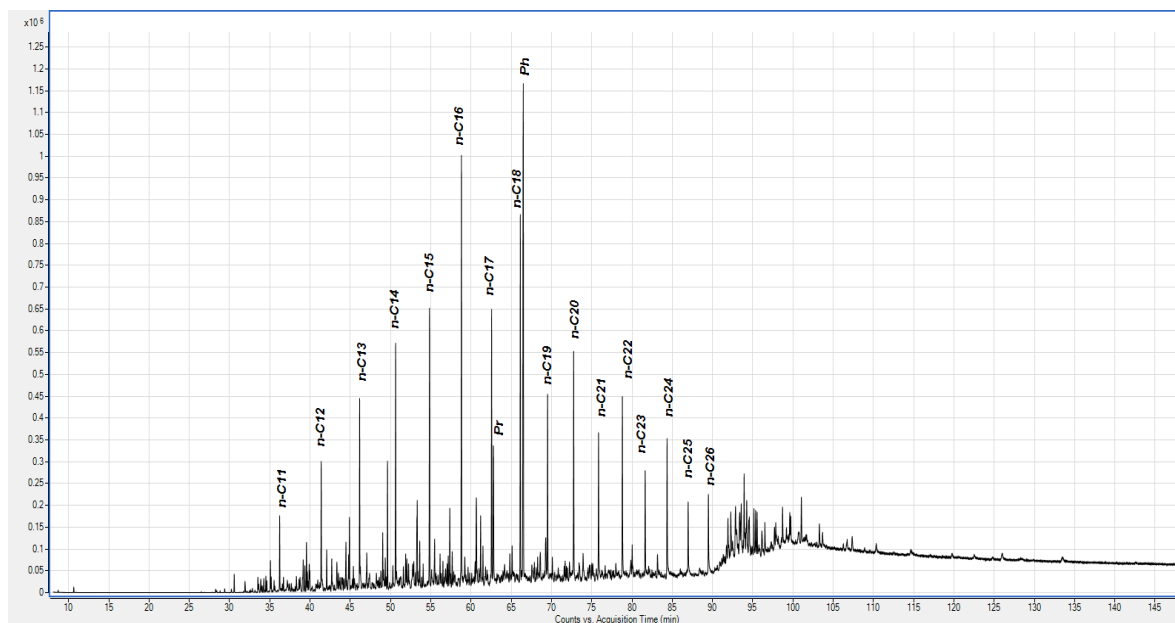


Έπειτα από την εκχύλιση με διοξείδιο του άνθρακα, με το νέο δειγματοφορέα το εκχύλισμα που προέκυψε οδηγήθηκε για ανάλυση στον Αέριο χρωματογράφο - Φασματογράφο Μάζας (GC-MS). Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω χρωματογράφημα (**Γράφημα 18**) είναι ότι με αυτή τη διάταξη και διαλύτη το διοξείδιο του άνθρακα, εκχυλίστηκαν από το δείγμα κυρίως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και τα αλκάνια μέχρι και το C₂₄.



Γράφημα 18 : Δείγμα 213692_ Μετά από εκχύλιση με CO₂ (από σωλήνα με χλωροφόρμιο)

Έπειτα από την εκχύλιση με βουτάνιο, με τον νέο δειγματοφορέα, το εκχύλισμα που προέκυψε οδηγήθηκε και αυτό για ανάλυση στον Αέριο Χρωματογράφο-Φασματογράφο Μάζας (GC-MS). Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω χρωματογράφημα (**Γράφημα 19**) είναι ότι με αυτή τη διάταξη και διαλύτη το βουτάνιο, εκχυλίστηκαν από το δείγμα αλκάνια μέχρι και το C₂₆.



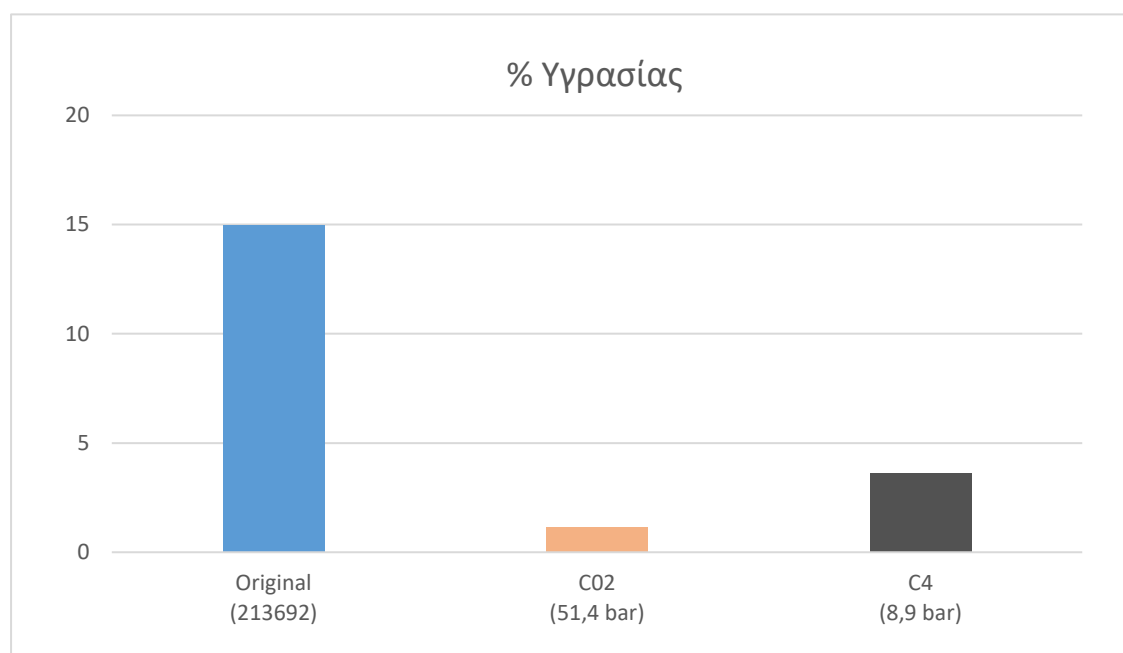
Γράφημα 19 : Δείγμα 213692_ Μετά από εκχύλιση με βουτάνιο (από σωλήνα με χλωροφόρμιο)



4.3.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων για το δείγμα πετρελαϊκής ιλύος (213692)

4.3.2.1 Μέτρηση ποσοστού υγρασίας με θερμοβαρυμετρική μέθοδο TGA

Πραγματοποιήθηκε πυρόλυση του δείγματος παρουσία αζώτου (N_2) με τη χρήση του αναλυτικού οργάνου TG προς εύρεση του ποσοστού υγρασίας στους ($30-150^{\circ}C$). Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας αναγράφονται στο ακόλουθο γράφημα:



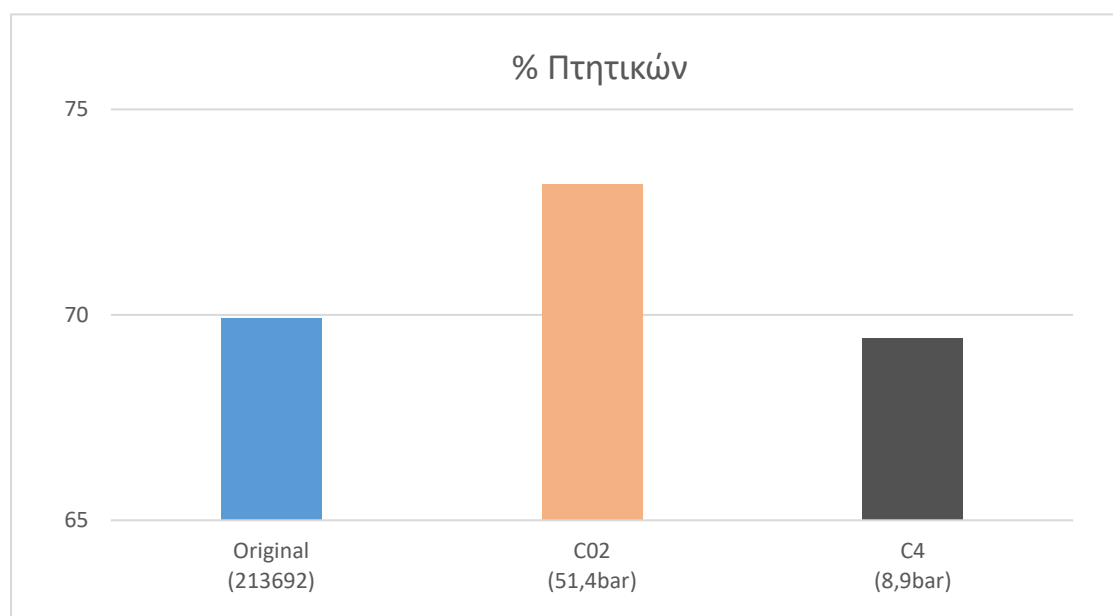
Γράφημα 20: Ποσοστό υγρασίας του δείγματος (213692), μετά από πυρόλυση παρουσία N_2 με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.

Το παραπάνω (Γράφημα 20) αναφέρεται στο δείγμα (213692). Παρατηρείται ότι μετά την πειραματική διαδικασία και αφού χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το βουτάνιο (C_4H_{10}), το ποσοστό υγρασίας που παρέμεινε στο δείγμα μετά την εκχύλιση των διαλυτών είναι χαμηλότερο σε σχέση με του αρχικού δείγματος πριν από την εκχύλιση. Επομένως και στο δείγμα αυτό οι διαλύτες εκχυλίζουν μεγάλο ποσοστό υγρασίας.



4.3.2.2 Μέτρηση ποσοστού πτητικών συστατικών με θερμοβαρυμετρική μέθοδο TGA

Πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία για την εύρεση του ποσοστού πτητικών συστατικών στους (150-850°C) που εμπεριέχονται στο δείγμα και τα αντίστοιχα αποτελέσματα αναγράφονται στο παρακάτω γραφήμα:



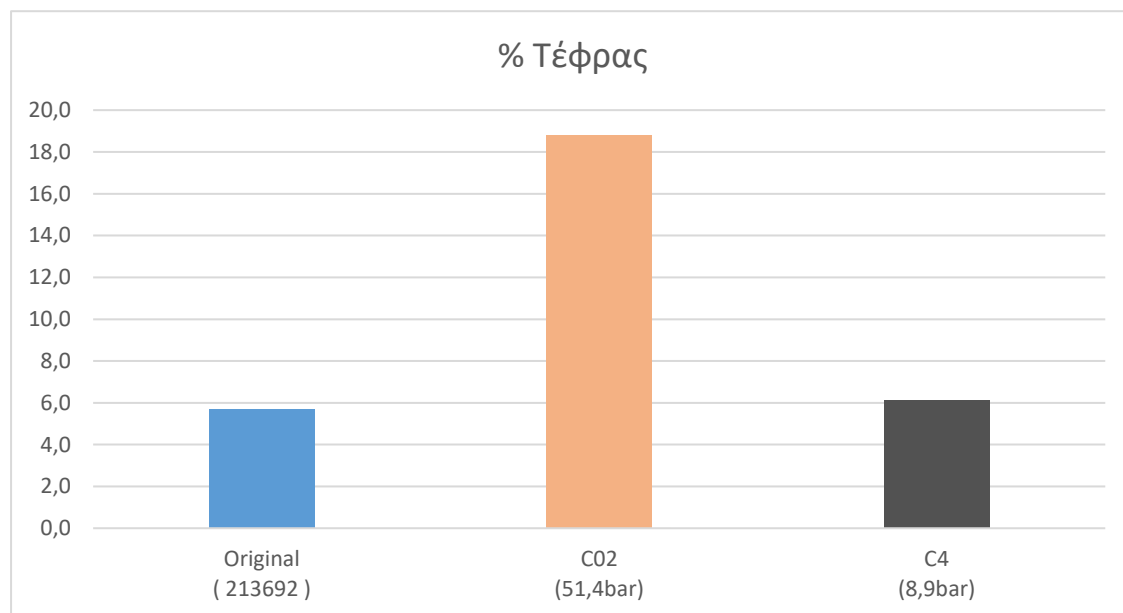
Γράφημα 21 : Ποσοστό πτητικών συστατικών του δείγματος (213692), μετά από πυρόλυση παρουσία N_2 με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.

Στο δείγμα (213692) όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα μετά από την εκχύλιση με διοξειδίου του άνθρακα ο διαλύτης φαίνεται πως αναμιγνύεται με τα πτητικά συστατικά με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση του ποσοστού των πτητικών, ενώ θα έπρεπε να παρατηρείται μείωση. Επομένως δεν πραγματοποιείται σωστά η διαδικασία εκχύλισης. Για το πείραμα εκχύλισης με βουτάνιο φαίνεται ότι υπάρχει μια μικρή μείωση του ποσοστού των πτητικών συστατικών σε σχέση με το ποσοστό που περιέχει το αρχικό δείγμα. Έτσι διαπιστώνεται ότι ο συγκεκριμένος διαλύτης δεν έχει εκχυλίσει μεγάλο ποσοστό πτητικών συστατικών από το συγκεκριμένο δείγμα.



4.3.2.3 Μέτρηση ποσοστού τέφρας με την πρότυπη μέθοδο EN 15403

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος EN 15403 με χρήση του αναλυτικού οργάνου TG με καύση στους (550°C), προς εύρεση του ποσοστού τέφρας των δειγμάτων, όπως φαίνεται στα παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 22 : Ποσοστό τέφρας του δείγματος (213692), σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 15403 με χρήση αναλυτικού οργάνου TG.

Τέλος, για με το δείγμα (213692), παρατηρείται πως το ποσοστό τέφρας του αρχικού δείγματος είναι χαμηλότερο από τα δυο ποσοστά τέφρας που φαίνονται μετά από τις εκχυλίσσεις του δείγματος με διαλύτες το διοξείδιο του άνθρακα και το βουτάνιο. Πιο συγκεκριμένα στην εκχύλιση με το διοξείδιο του άνθρακα παρατηρείται μεγάλη αύξηση του ποσοστού τέφρας σε σχέση με το ποσοστό τέφρας του αρχικού, κάτι που μπορεί να οφείλεται στην ανομοιογένεια του.



5^ο Κεφάλαιο : Συμπεράσματα

Στην τελευταία αυτή ενότητα παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν μετά από την μελέτη των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας. Ακολούθως μετά από την σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών αναφέρεται ποιος διαλύτης χαρακτηρίζεται ως αποδοτικότερος. Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η αποτελεσματική διαχείριση και αξιοποίηση των πετρελαϊκών αποβλήτων του διυλιστηρίου. Η αξιοποίηση ενέχει περιβαλλοντικό και οικονομικό όφελος, το οποίο προκύπτει από την επαναδιύλιση της οργανικής φάσης, την επαναχρησιμοποίηση της υδατικής φάσης και την αδρανοποίηση του στερεού υπολείμματος και τη χρήση του ως μη επικίνδυνο ή αδρανές υλικό. Τέλος σκοπός ήταν να βρεθεί το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης υδρογονανθράκων από τα δύο δείγματα πετρελαϊκής ιλύος με την μέθοδο εκχύλισης διαλυτών, εντοπίζοντας τον καταλληλότερο και αποδοτικότερο διαλύτη εκχύλισης.

Έπειτα από την αναλυτική επεξεργασία των δύο δειγμάτων πετρελαϊκής ιλύος με τους υγρούς διαλύτες (πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο) και τους υγροποιημένους (διοξειδίο του άνθρακα, βουτάνιο και μείγμα διοξειδίου με βουτάνιο) παρατηρείται πως για το πρώτο δείγμα (213692) οι διαλύτες εκχυλίζουν από αυτό ένα πολύ μεγάλο ποσοστό υγρασίας και μικρό ποσοστό υδρογονανθράκων. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι το δείγμα δεν είναι καλά ομογενοποιημένο. Σχετικά με το δείγμα (214420) παρατηρείται ότι όλοι οι διαλύτες εκχυλίζουν από το δείγμα μεγάλο ποσοστό της υγρασίας, αλλά και αρκετούς ελαφριούς υδρογονάνθρακες. Ως αποδοτικότεροι διαλύτες με το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης υδρογονανθράκων θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν το εξάνιο (C_6H_{14}) και το μείγμα διοξειδίου του άνθρακα με βουτάνιο (CO_2/ C_4H_{10}), καθώς φαίνεται να έχουν τα χαμηλότερα ποσοστά πτητικών συστατικών 42,2 % και 39,4 % αντίστοιχα μετά την εκχύλιση.



Βιβλιογραφία

1. Adewuyi, Y. G. (2001). Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4681-4715.
2. Al-Futaisi, A., Jamrah, A., Yaghi, B., & Taha, R. (2007). Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 557-564.
3. Al-Futaisi, A., Jamrah, A., Yaghi, B., & Taha, R. (2007). Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 557-564.
4. Ali, M. F., & Alqam, M. H. (2000). The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. *Fuel*, 79(11), 1309-1316.
5. Al-Zahrani, S. M., & Putra, M. D. (2013). Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 536-539.
6. Ayotamuno, M. J., Okparanma, R. N., Nweneka, E. K., Ogaji, S. O. T., & Probert, S. D. (2007). Bio-remediation of a sludge containing hydrocarbons. *Applied energy*, 84(9), 936-943.
7. Bhattacharyya, J. K., & Shekdar, A. V. (2003). Treatment and disposal of refinery sludges: Indian scenario. *Waste management & research*, 21(3), 249-261.
8. Cambiella, A., Benito, J. M., Pazos, C., & Coca, J. (2006). Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(1), 69-76.
9. Chan, C. C., & Chen, Y. C. (2002). Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation. *Separation Science and Technology*, 37(15), 3407-3420.
10. Collings, A. F., Farmer, A. D., Gwan, P. B., Pintos, A. S., & Leo, C. J. (2006). Processing contaminated soils and sediments by high power ultrasound. *Minerals engineering*, 19(5), 450-453.



11. Conaway, L. M. (1999). Method for processing oil refining waste. Continuum Environmental. Inc., United States.
12. Da Rocha, O. R. S., Dantas, R. F., Duarte, M. M. M. B., Duarte, M. M. L., & Da Silva, V. L. (2010). Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 80-85.
13. da Silva, L. J., Alves, F. C., & de França, F. P. (2012). A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Management & Research*, 30(10), 1016-1030.
14. Dewulf, J., Van Langenhove, H., De Visscher, A., & Sabbe, S. (2001). Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentrations: kinetics and modelling. *Ultrasonics sonochemistry*, 8(2), 143-150.
15. Dremicheva, E. S., & Laptev, A. G. (2019). Modeling the process of sorption for the purification of waste water from petroleum products and heavy metals. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 53(3), 355-363.
16. Edwards, K. R., Lepo, J. E., & Lewis, M. A. (2003). Toxicity comparison of biosurfactants and synthetic surfactants used in oil spill remediation to two estuarine species. *Marine Pollution Bulletin*, 46(10), 1309-1316.
17. El Nagggar, A. Y., Saad, E. A., Kandil, A. T., & Elmoher, H. O. (2010). Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 1(1), 10-19.
18. Elektorowicz, M., & Habibi, S. (2005). Sustainable waste management: recovery of fuels from petroleum sludge. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 32(1), 164-169.
19. Elektorowicz, M., & Habibi, S. (2005). Sustainable waste management: recovery of fuels from petroleum sludge. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 32(1), 164-169.
20. Fisher, J. A., Scarlett, M. J., & Stott, A. D. (1997). Accelerated solvent extraction: an evaluation for screening of soils for selected US EPA semivolatile organic priority pollutants. *Environmental science & technology*, 31(4), 1120-1127.



21. Gazineu, M. H. P., de Araujo, A. A., Brandao, Y. B., Hazin, C. A., & Godoy, J. M. D. O. (2005). Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry. *Journal of environmental radioactivity*, 81(1), 47-54.
22. Hariz, I. B., Halleb, A., Adhoum, N., & Monser, L. (2013). Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 107, 150-157.
23. Karamalidis, A. K., & Voudrias, E. A. (2007). Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs. *Journal of hazardous materials*, 148(1-2), 122-135.
24. Kralova, I., Sjöblom, J., Øye, G., Simon, S., Grimes, B. A., & Paso, K. (2011). Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. *Advances in colloid and interface science*, 169(2), 106-127.
25. Kriipsalu, M., Marques, M., & Maastik, A. (2008). Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *Journal of material cycles and waste management*, 10(1), 79-86.
26. Lim, M. H., Kim, S. H., Kim, Y. U., & Khim, J. (2007). Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution. *Ultrasonics sonochemistry*, 14(2), 93-98.
27. Lima, T. M., Fonseca, A. F., Leao, B. A., Mounteer, A. H., Tótola, M. R., & Borges, A. C. (2011). Oil recovery from fuel oil storage tank sludge using biosurfactants. *J. Bioremed. Biodegrad*, 2(12), 10-4172.
28. Lin, C., He, G., Dong, C., Liu, H., Xiao, G., & Liu, Y. (2008). Effect of oil phase transition on freeze/thaw-induced demulsification of water-in-oil emulsions. *Langmuir*, 24(10), 5291-5298.
29. Malviya, R., & Chaudhary, R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 267-276.
30. Mazlova, E. A., & Meshcheryakov, S. V. (1999). Ecological characteristics of oil sludges. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 35(1), 49-53.



31. Meyer, D., Brons, G., Perry, R., Wildemeersch, S., & Kennedy, R. (2006). *U.S. Patent Application No. 11/187,671*.
32. Mrayyan, B., & Battikhi, M. N. (2005). Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *Journal of hazardous materials*, 120(1-3), 127-134.
33. Mulligan, C. N. (2009). Recent advances in the environmental applications of biosurfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(5), 372-378.
34. Nasyrov, I. A., Ahmadiyeva, A. I., Fazullin, D. D., Mavrin, G. V., & Sokolov, M. P. (2017). Petroleum containing wastewater products purification by carbon-containing wastes pyrolysis products. *Turk Online J Des Art Commun*, 7, 1713-28.
35. Oh, K., & Deo, M. D. (2011). Yield behavior of gelled waxy oil in water-in-oil emulsion at temperatures below ice formation. *Fuel*, 90(6), 2113-2117.
36. Ouyang, W., Liu, H., Murygina, V., Yu, Y., Xiu, Z., & Kalyuzhnyi, S. (2005). Comparison of bio-augmentation and composting for remediation of oily sludge: A field-scale study in China. *Process Biochemistry*, 40(12), 3763-3768.
37. Petroleum, B. (2012). *BP Statistical Review of World Energy*, London: British Petroleum.
38. Ramaswamy, B., Kar, D. D., & De, S. (2007). A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *Journal of environmental management*, 85(1), 150-154.
39. Reddy, M. V., Devi, M. P., Chandrasekhar, K., Goud, R. K., & Mohan, S. V. (2011). Aerobic remediation of petroleum sludge through soil supplementation: microbial community analysis. *Journal of hazardous materials*, 197, 80-87.
40. Robertson, S. J., McGill, W. B., Massicotte, H. B., & Rutherford, P. M. (2007). Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: a mycorrhizal ecosystems perspective. *Biological reviews*, 82(2), 213-240.



41. Robinson, J. P., Snape, C. E., Kingman, S. W., & Shang, H. (2008). Thermal desorption and pyrolysis of oil contaminated drill cuttings by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(1), 27-32.
42. Schwab, A. P., Su, J., Wetzel, S., Pekarek, S., & Banks, M. K. (1999). Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. *Environmental science & technology*, 33(11), 1940-1945.
43. Shen, L., & Zhang, D. K. (2003). An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed☆. *Fuel*, 82(4), 465-472.
44. Tahhan, R. A., Ammari, T. G., Goussous, S. J., & Al-Shdaifat, H. I. (2011). Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(1), 130-134.
45. Tan, W., Yang, X. G., & Tan, X. F. (2007). Study on demulsification of crude oil emulsions by microwave chemical method. *Separation Science and Technology*, 42(6), 1367-1377.
46. Tatarintseva, E. A., Dolbnya, I. V., Bukharova, E. A., Olshanskaya, L. N., & Politaeva, N. A. (2019, July). Purification of natural water and wastewater from petroleum and petroleum products by sorption materials on a basis of industrial waste. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 288, No. 1, p. 012030). IOP Publishing.
47. Tavassoli, T., Mousavi, S. M., Shojaosadati, S. A., & Salehizadeh, H. (2012). Asphaltene biodegradation using microorganisms isolated from oil samples. *Fuel*, 93, 142-148.
48. Trofimov, S. Y., & Rozanova, M. S. (2003). Transformation of soil properties under the impact of oil pollution. *Eurasian soil science*, 36, S82-S87.
49. Ward, O., Singh, A., & Van Hamme, J. (2003). Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 260-270.
50. Xia, M., Liu, Y., Taylor, A. A., Fu, D., Khan, A. R., & Terry, N. (2017). Crude oil depletion by bacterial strains isolated from a petroleum hydrocarbon impacted solid waste management site in California. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 123, 70-77.



51. Xu, N., Wang, W., Han, P., & Lu, X. (2009). Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 914-917.
52. Yan, P., Lu, M., Yang, Q., Zhang, H. L., Zhang, Z. Z., & Chen, R. (2012). Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*. *Bioresource technology*, 116, 24-28.
53. Zhang, J., Li, J., Thring, R. W., Hu, X., & Song, X. (2012). Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *Journal of hazardous materials*, 203, 195-203.
54. Zubaidy, E. A., & Abouelnasr, D. M. (2010). Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(5), 318-326.
55. Zubaidy, E. A., & Abouelnasr, D. M. (2010). Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(5), 318-326.
56. Ceresana updates report on the global solvent market, 2012
57. Growth Prospects of Global Solvent Market, 2012



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE