



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

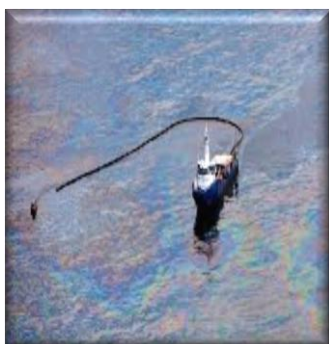
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

Διπλωματική εργασία

«Αξιοποίηση οργανικών και ανόργανων αποβλήτων και παραπροϊόντων, πυρηνόξυλο και ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα, ως προσροφητές για την αποκατάσταση πετρελαιοκηλίδας»

Νικόλαος Σισάκης



Εξεταστική Επιτροπή

Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων, Καθηγητής)
Ιωάννης Τσομπανάκης (Αναπληρωτής Καθηγητής)
Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Καθηγητής)

Χανιά, Οκτώβριος 2016

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας μου θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνησή της. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την ανάθεση αυτού του πολύ ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του και τις γνώσεις που μου μετέφερε. Στην εργασία αυτή, χρησιμοποιώντας ως προσροφητές παραπροϊόντα βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων, κατανόησα σε βάθος τη διαδικασία της προσρόφησης, ως μέθοδο για την αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαϊκούς ρύπους.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα κα. Βασιλική Σαββιλωτίδου για τη βοήθειά της. Σε οποιοδήποτε δυσκολία μου ήταν πάντα διαθέσιμη για κάθε απορία μου και υπήρχε πάντα άμεση ανταπόκριση. Την ευχαριστώ πολύ για την συνεργασία που είχαμε. Επίσης, ευχαριστώ την κα. Ελένη Καστανάκη και τον κ. Ιωάννη Μουκαζή για τη βοήθειά τους στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης σε οποιοδήποτε πρόβλημα.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τους καθηγητές κ. Ιωάννη Τσομπανάκη και κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω καθηγητές της Σχολής ΜΗΠΕΡ του Πολυτεχνείου Κρήτης για τις γνώσεις που μου μετέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια φοίτησής μου στο ευρύ αντικείμενο του Μηχανικού Περιβάλλοντος.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου που με στήριζε αυτά τα πέντε χρόνια, αλλά και τους φίλους μου, που μαζί στα εύκολα και στα δύσκολα, ήμασταν ενωμένοι και τα καταφέραμε.

Νικόλαος Σισιάκης
Χανιά, Σεπτέμβριος 2016

Περίληψη

Με την ανάπτυξη της οικονομίας και του εμπορίου αναπτύχθηκε και η εμπορική ναυτιλία ελλοχεύοντας αυξανόμενους κινδύνους διαρροής ή απόρριψης πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Πολυάριθμα είναι τα ατυχήματα που έχουν συμβεί σε παγκόσμιο επίπεδο με καταστροφικές συνέπειες τόσο για το θαλάσσιο, όσο και για το παράκτιο περιβάλλον. Τέτοιου είδους απειλές αποκτούν ακόμα μεγαλύτερη βαρύτητα σε περιοχές που έχουν μεγάλη ναυτιλιακή κίνηση και ταυτόχρονα υψηλή περιβαλλοντική, κοινωνική και τουριστική αξία, όπως η Ελλάδα.

Ανάμεσα στις μεθόδους αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων, είναι η χρήση υλικών με μεγάλη ικανότητα προσρόφησης πετρελαίου. Η εφαρμογή τους συνήθως περιορίζεται σε μικρές και μεσαίου μεγέθους κηλίδες, ωστόσο, στην περίπτωση που ως προσροφητές χρησιμοποιούνται φυσικά υποπροϊόντα γεωργικών και βιομηχανικών διαδικασιών, η διερεύνηση της αποδοτικότητάς τους είναι ιδιαίτερα σημαντική αφενός λόγω του ελάχιστου κόστους που συνεπάγεται η μέθοδος αποκατάστασης, και αφετέρου λόγω αξιοποίησης των παραπροϊόντων ως προσροφητικά υλικά, τα οποία δημιουργούν προβλήματα στο περιβάλλον κατά την εναπόθεσή τους.

Δεδομένου ότι η χώρα μας βασίζεται στη ναυτιλιακή ανάπτυξη και παράλληλα έχει αναξιοποίητα αποθέματα παραπροϊόντων από φυσικοχημικές διεργασίες, ο κύριος άξονας της διπλωματικής εργασίας εξετάζει την προσρόφηση πετρελαίου θέρμανσης σε οργανικούς και ανόργανους προσροφητές (απόβλητα και παραπροϊόντα) προσομοιώνοντας συνθήκες ανάλογες μίας θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή. Ως προσροφητές χρησιμοποιούνται : i) ανεπεξέργαστη Ιπτάμενη Λιγνιτική Τέφρα, ii) Ιπτάμενη Λιγνιτική Τέφρα επεξεργασμένη με ελαϊκό νάτριο (Sodium Oleate, SO), iii) ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο, iv) πυρολυμένο πυρηνόξυλο επεξεργασμένο μεθειϊκό οξύ (H_2SO_4) και καυστικό κάλιο (KOH), και v) πυρολυμένο πυρηνόξυλο επεξεργασμένο με H_2SO_4 . Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τόσο τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των προσροφητών και του υπό μελέτη πετρελαίου, όσο επίσης και τις δοκιμές προσρόφησης βάσει της μεθόδου ASTM F 726 - 06.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τόσο το πυρηνόξυλο, όσο και η τέφρα, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητές για την αφαίρεση πετρελαίου από υδάτινο περιβάλλον.

Abstract

With the development of economy and trade, the trade shipping was also developed leading to oil spills' increasing risks into the marine environment and subsequent devastating consequences for both the marine and the coastal environment. Such threats are even more important in areas that have high shipping traffic and/or high environmental, social and touristic value, like Greece.

Among the oil spill clean-up methods, the use of high oil adsorption capacity materials is widespread. Their implementation is usually limited to small and medium-sized spots, however, if natural agricultural wastes and industrial processes wastes are used as adsorbents, the investigation of method's efficiency is very important.

Since our country is based on the shipping development, while also produces large volumes of industrial inorganic byproducts and organic wastes, the main focus of this thesis includes the adsorption of heating oil in organic and inorganic adsorbents (waste and byproducts) by simulating marine oil pollution's conditions. As adsorbents are used i) Lignite Fly Ash, ii) Lignite Fly Ash treated by sodium oleate, iii) olive stones, iv) olive stones treated by sulfuric acid (H_2SO_4) and potassium hydroxide (KOH), and with H_2SO_4 . The experimental procedure involves characterization of the adsorbents' properties and adsorption tests under ASTM F 726 - 06 method.

The results show that both olive stones and lignite fly ash are suitable after proper processing to be used as adsorbents for high oil removal from the aquatic phase.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	ii
Abstract	iii
ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ	vii
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
2.1 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΥΣ ΡΥΠΟΥΣ	3
2.1.1 ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	5
2.1.2 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ.....	8
2.2 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ ΚΑΥΣΗΣ ΛΙΓΝΙΤΗ	11
2.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	13
2.2.2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ.....	14
2.3 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΟΥ	16
2.3.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟΥ	17
2.3.2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟΥ.....	19
2.4 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΡΡΟΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	21
2.4.1 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	23
2.4.2 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟΥ	24
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	25
3.1 ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	25
3.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	26
3.2.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ.....	27
3.2.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ	30
3.2.3. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ	37
3.2.4. Δοκιμές προσρόφησης (ASTMF 726-06)	42
3.2.4.1 Υλικά	42
3.2.4.2 Πειραματική Διάταξη (Συσκευή)	43
4 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	48
4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ.....	48
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ASTM	59
4.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	71
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	74
6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77

Ευρετήριο Εικόνων, Πινάκων, Διαγραμμάτων

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Νεκρά οστρακοειδή από πετρέλαιο, (huffingtonpost, 2015)

Εικόνα 2: Ελεγχόμενη καύση του πετρελαίου που διέρρευσε στον Κόλπο του Μεξικού, μετά το ατύχημα του Deep Water Horizon, (Wikipedia, 2010).

Εικόνα 3: Κόλπος Μεξικού. Αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας του Deep water Horizon με φράγματα και διατάξεις συλλογής, (Wikipedia, 2010)

Εικόνα 4: Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης, (WWF, 2016)

Εικόνα 5: Τσιμέντο από πυρηνόξυλο, (Vagaedilizia, 2016)

Εικόνα 6: Συσκευή μέτρησης κινηματικού ιξώδους

Εικόνα 7: Ιξωδόμετρο

Εικόνα 8: Συσκευή θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, (researchndevlopment, 2013)

Εικόνα 9: Συσκευή ανάλυσης BET, NOVA 2200

Εικόνα 10: Επεξεργασία τέφρας με προσθήκη SO

Εικόνα 11: Επεξεργασμένη τέφρα μετά την ξήρανση

Εικόνα 12: Κονιορτοποιημένη τέφρα για χρήση

Εικόνα 13: Πυρολυτικός φούρνος LInn High Therm

Εικόνα 14: Πειραματική διάταξη

Εικόνα 15: Τύποι ισόθερμης ρόφησης, (Γαλιατσάτου και Χαβρεδάκη, 1999)

Εικόνα 16: Δείγμα ανεπεξέργαστης τέφρας μετά το Short test

Εικόνα 17: Δείγμα ανεπεξέργαστης τέφρας μετά το Dynamic test

Εικόνα 18: Δείγμα ανεπεξέργαστης τέφρας μετά το Long test

Εικόνα 19: Δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου μετά το Dynamic test

Εικόνα 20: Δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου μετά το Short test

Εικόνα 21: Δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου μετά το Long test

Εικόνα 12: Ημιστερεή φάση στο πυθμένα του δοχείου ζέσεως

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Θαλάσσια ατυχήματα με πετρέλαιο, (Θέμα, 2010)

Πίνακας 2: Ποσοστά αξιοποίησης υπτάμενης λιγνιτικής τέφρας παγκοσμίως, (Στιβανάκης, 2003)

Πίνακας 3: Ετήσια παραγωγή θερμικής ενέργειας από τα κύρια υποπροϊόντα της, Κρήτης, (Βασίλειος, 2009)

Πίνακας 4: Όρια TCLP, (ehso, 2015)

Πίνακας 5: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των στοιχείων που αναλύθηκαν

Πίνακας 6: Αποτελέσματα πυρόλυσης

Πίνακας 7: Πειραματικές και βιβλιογραφικές τιμές ιξώδους και πυκνότητας πετρελαίου

Πίνακας 8: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP - MS για δείγμα λιγνιτικής τέφρας

Πίνακας 9: Αποτελέσματα ανάλυσης TGA

Πίνακας 10: Προσδιορισμός ικανότητας προσρόφησης ανεπεξέργαστης τέφρας

Πίνακας 11: Προσδιορισμός ικανότητας προσρόφησης ανεπεξέργαστου πυρηνόξυλου

Πίνακας 12: Προσδιορισμός ικανότητας προσρόφησης επεξεργασμένης τέφρας με SO

Πίνακας 13: Προσδιορισμός ικανότητας προσρόφησης επεξεργασμένου πυρηνόξυλου

Πίνακας 14: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ικανότητας προσρόφησης (Oil sorption capacity) για τα υπό μελέτη υλικά

Πίνακας 16: Δείγματα παρούσας εργασίας - βιβλιογραφικά δεδομένα

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 1: Ανάλυση TGA για ανεπεξέργαστη τέφρα

Διάγραμμα 2: Ανάλυση TGA για επεξεργασμένη τέφρα με προσθήκη SO

Διάγραμμα 3: Ανάλυση TGA για ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο

Διάγραμμα 4: Ανάλυση TGA για επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με H₂SO₄ και KOH

Διάγραμμα 5: Ανάλυση TGA για επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με H₂SO₄

ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ

Ελληνικά

(ΙΛΤ): Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα

Ξενόγλωσσα

(GESAMP): Ομάδα εμπειρογνομόνων σχετικά με τις επιστημονικές πτυχές της προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος (Group of experts on the scientific aspects of marine environmental protection)

(SO): Ελαϊκό νάτριο (Sodium oleate)

(EPA): Οργανισμός προστασίας του περιβάλλοντος (Environmental protection agency)

(CFR): Κώδικας Ομοσπονδιακών Κανονισμών (Code of federal regulations)

(MSM): Μέσο ορυκτό άλας (Mineral salt medium)

(OGSD): Σβόλοι πριονιδιού από ελαϊκό οξύ (Oleic acid grafted sawdust)

(EDC): Ένωση ενδοκρινικών διαταραχών (endocrine disrupting compound)

(DFC): Υδατικό διάλυμα που περιέχει Δικλοφαινάκη (aqueous solution containing Diclofenac)

(CMC): Κρίσιμη μυκκυλιακή συγκέντρωση (critical micelle concentration)

(PVP): Πολυβινυλοπυρρολιδόνη (polyvinylpyrrolidone)

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με διεθνή στατιστικά δεδομένα της Group of experts on the scientific aspects of marine environmental protection (GESAMP) εκτιμάται ότι κάθε χρόνο περισσότεροι από 1.600.000 τόνοι πετρελαίου διαχέονται στα διεθνή ύδατα, από τους οποίους το 70 % συνδέεται με ανθρώπινες δραστηριότητες, το 13.25 % οφείλεται σε θαλάσσια ατυχήματα, το 14.94 % προέρχεται από την ιλύ των καυσίμων των πλοίων και τα υπόλοιπα από σκόπιμη απόρριψη πετρελαιοειδών. Οι κύριες επιπτώσεις αφορούν τη ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος, την επιβάρυνση του θαλάσσιου οικοσυστήματος, την επιβάρυνση του παράκτιου περιβάλλοντος, την απειλή της υγείας του ανθρώπου και κατ' επέκταση υψηλό οικονομικό και κοινωνικό κόστος.

Στη χώρα μας δεδομένου ότι ο τουρισμός και η ναυτιλία αποτελούν πλέον τον κορμό της οικονομίας της, η πρόληψη των θαλάσσιων ατυχημάτων (διαρροή ή απόρριψη πετρελαίου) είναι απαραίτητη. Η Ελλάδα, λόγω της γεωγραφικής της θέσης και της μεγάλης εμπορικής ανάπτυξης, είναι ευάλωτη σε περιπτώσεις διάχυσης πετρελαίου. Σημαντικά ατυχήματα πετρελαιοκηλίδων έχουν λάβει χώρα στο θαλάσσιο περιβάλλον της, το "Trader" με 36.500 τόνους πετρελαίου στο Αιγαίο το 1979, το "Irenes Serenade" στην Πύλο με 40.000 τόνους πετρελαίου το 1987, το "Kriti Sea" με διαρροή 300-500 τόνων πετρελαίου το 1996 στα διυλιστήρια της MOTOR OIL στους Αγίους Θεοδώρους Κορινθίας. Λαμβάνοντας υπόψη τον μεγάλο αριθμό ατυχημάτων και τις ανεπανόρθωτες ζημιές που συνεπάγεται ένα τέτοιο συμβάν, αδιαμφισβήτητα η τεχνογνωσία σχετικά με την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων είναι απαραίτητη, καθώς επίσης και η εξέταση καινοτόμων υλικών για την ανεύρεση της οικονομικότερης και αποτελεσματικότερης λύσης.

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την διαδικασία της προσρόφησης πετρελαϊκού ρύπου που απαντάται σε θαλάσσιο περιβάλλον. Οργανικοί και ανόργανοι προσροφητές, 1) απόβλητα ελαιουργείου (πυρηνόξυλο) και, 2) παραπροϊόντα καύσης λιγνίτη (υπτάμενη λιγνιτική τέφρα), εξετάζονται στην αρχική τους μορφή, αλλά και μετά από επεξεργασία προκειμένου να διερευνηθεί η κατάλληλη μέθοδος. Πρόκειται για προσροφητικά υλικά με μηδενικό κόστος, ενώ

ταυτόχρονα η αξιοποίησή τους και η αποφυγή εναπόθεσής τους στο περιβάλλον ενέχει περιβαλλοντικά οφέλη. Η υπτάμενη λιγνιτική τέφρα αποτελεί υποπροϊόν της λιγνιτικής καύσης στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς και στην Ελλάδα η παραγωγή της υπολογίζεται 13.000.000 τόνους ετησίως. Η υπτάμενη λιγνιτική τέφρα αξιοποιείται σε μικρό βαθμό στον ελλαδικό χώρο, περίπου το 15 %, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται και με τη βροχή να παρασύρεται και να εισχωρεί σε κοντινές καλλιέργειες και υδροφορείς (**Στιβανάκης, 2003**). Το πυρηνόξυλο, παράγωγο ελαιουργείων, προκύπτει κατά τη διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου και η παραγωγή του στην Ελλάδα ανέρχεται περίπου σε 400.000 τόνους ετησίως εκ των οποίων αξιοποιείται το 45 % για ανάγκες θέρμανσης (**patris, 2003**).

Η μεθοδολογία της εργασίας περιλαμβάνει χαρακτηρισμό των υλικών και έπειτα διερεύνηση της προσροφητικής τους ικανότητας σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM F 726-06. Βάσει των αποτελεσμάτων, πραγματοποιώντας καθορισμένες σειρές πειραμάτων υπό σταθερές συνθήκες για κάθε προσροφητικό υλικό, προκύπτει ότι η επεξεργασμένη τέφρα με ελαϊκό νάτριο εμφανίζει υψηλότερη προσρόφηση μεταξύ των υπό μελέτη προσροφητών. Το ελαϊκό νάτριο αυξάνει την ελαιώδη συγγένεια μεταξύ προσροφητή (τέφρα) και προσροφόμενου υλικού (πετρέλαιο θέρμανσης). Αξίζει να σημειωθεί ότι αυξάνοντας την ελαιοφιλικότητα της τέφρας, σημειώνεται και αύξηση της ειδικής επιφάνειας (BET) του υλικού, η οποία προσδιορίστηκε αρχικά σε $3.18 \text{ m}^2/\text{g}$ και μετά από την επεξεργασία σε $8.47 \text{ m}^2/\text{g}$. Αναφορικά με, το πυρηνόξυλο η επεξεργασία του επέφερε ελάχιστη αύξηση της προσροφητικότητας του, ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία (300°C) για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας. Παράλληλα, η ειδική επιφάνειά του επεξεργασμένου πυρηνόξυλου δεν προσδιορίστηκε. Προκειμένου να εξηγηθεί η δυσκολία προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας του, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση για την διερεύνηση συνύπαρξης πυρολυμένου και απυρόλυτου πυρηνόξυλου τα οποία ενδεχόμενως να παρεμπόδισαν τον προσδιορισμό της. Η ρόφηση του αερίου αζώτου από το στερεό εμφάνισε σπάνια συμπεριφορά. Έπειτα, από στοιχειακή ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε για το επεξεργασμένο πυρηνόξυλο και επιβεβαιώθηκε ότι υπάρχει μεγάλο ποσοστό άνθρακα, άρα η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σωστά χωρίς συνύπαρξη πυρολυμένου και

απυρόλυτου πυρηνόξυλου. Επομένως, η αποδοτικότητα της προσρόφησης του επεξεργασμένου πυρηνόξυλου παρεμποδίστηκε ενδεχομένως από την επεξεργασία που εφαρμόστηκε και αποκλίνει από τη βιβλιογραφία σε κάποια βήματα, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να αποτελέσει μια εξήγηση για την αναντιστρεπτή ρόφηση που παρατηρήθηκε.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΥΣ ΡΥΠΟΥΣ

Η θαλάσσια ρύπανση από πετρελαιοειδή είναι ένα παγκόσμιο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα στο θαλάσσιο περιβάλλον όλου του πλανήτη με δυσάρεστες συνέπειες. Ποσότητες εκατοντάδων τόνων πετρελαίου, λόγω ατυχημάτων ή ανθρώπινης αμέλειας, διαρρέουν ετησίως και εξαπλώνονται στην επιφάνεια της θάλασσας, αποτελώντας μία από τις σοβαρότερες αιτίες ρύπανσης που καταστρέφει τη χλωρίδα και την πανίδα στην έκταση που καταλαμβάνουν.

Οι πετρελαιοκηλίδες σχηματίζονται κυρίως από πρόκληση ατυχημάτων σε πετρελαιοφόρα δεξαμενόπλοια, γνωστά ως “τάνκερ”. Ένας άλλος τρόπος που συνεισφέρει στη δημιουργία πετρελαιοκηλίδας είναι ο καθαρισμός των δεξαμενών καυσίμων των πλοίων, ο οποίος συνεπάγεται παράνομη απόρριψη των χρησιμοποιούμενων πετρελαιοειδών λιπαντικών και εκπλυμάτων τους στην ανοικτή θάλασσα. Άλλες αιτίες θαλάσσιας ρύπανσης είναι τα ατυχήματα σε εξέδρες υποθαλάσσιων γεωτρήσεων, οι υποθαλάσσιες διαρροές από αγωγούς μεταφοράς πετρελαίου, καθώς και οι διαρροές από διαβρωμένες εγκαταστάσεις τους. Ατυχήματα με διαρροές τεράστιων ποσοτήτων πετρελαίου έχουν γίνει σε διάφορα μέρη του πλανήτη όπως στον Περσικό κόλπο, στη Νότια Αφρική, στη Μεσόγειο, στην Αλάσκα και στον Καναδά.

Παρακάτω παρουσιάζονται στοιχεία των 16 μεγαλύτερων καταστροφών θαλάσσιας ρύπανσης από πετρέλαιο τα τελευταία 45 χρόνια σύμφωνα με την Greenpeace.

Πίνακας 1: Θαλάσσια ατυχήματα με πετρέλαιο (Θέμα, 2010)

Όνομα	Περιοχή	Ημερομηνία	Μέγεθος (βαρέλια)
Πόλεμος του Κόλπου	Περσικός Κόλπος	21/1/1991	10-11.000.000
Ixtoc I (πλατφόρμα)	Περσικός Κόλπος	3/6/1979 - 23/3/1980	3.3-3.500.000
Atlantic Empress και Aegean Captain (σύγκρουση 2 τάνκερ)	Τρινιντάντ και Τομπάγκο	19/7/1979	2.100.000
Κουιάδα της Φεργκάνα	Ουζμπεκιστάν	2/3/1992	2.100.000
Πετρελαϊκές Εγκαταστάσεις Nowruz	Περσικός Κόλπος	Φεβρουάριος 1983	1.900.000
ABT Summer (τάνκερ)	Αγκόλα	1991	1.900.000
Castillo de Bellver (τάνκερ)	Νότια Αφρική	6/8/1983	1.850.000
Amoco Cadiz (τάνκερ)	Βρετάνη, France	16/3/1978	1.600.000
Amoco Haven (τάνκερ)	Μεσόγειος	1991	1.060.000
Odyssey (τάνκερ)	Nova Scotia, Καναδάς	1988	970.000
Sea Star (τάνκερ)	Κόλπος του Ομάρ	19/12/1972	840.000
Torrey Canyon (τάνκερ)	Νησιά Scilly, Μεγάλη Βρετανία	18/3/1967	590.000-870.000
Irenes Serenade (τάνκερ)	Ελλάδα	1980	730.000
Urquiola (τάνκερ)	Λα Κορούνια, Ισπανία	12/5/1976	730.000
Exxon Valdez (τάνκερ)	Κόλπος της Αλάσκα	24/3/1989	257.000
Deep water Horizon (πλατφόρμα)	Κόλπος του Μεξικού	20/4/2010	με συνεχή διαρροή 5.000 κάθε μέρα

Ενδεικτικά, αναφέρονται δύο αντιπροσωπευτικά ατυχήματα στην Ελλάδα και στο εξωτερικό. Τον Απρίλιο του 2007 στον ελλαδικό χώρο το κρουαζιερόπλοιο Sea Diamond βυθίστηκε στα ανοιχτά των ακτών της Σαντορίνης, αφού προσέκρουσε έναν ύφαλο 130 μέτρα από την ακτή. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του ατυχήματος ήταν τεράστιες και συνεχίζουν να είναι, αφού το πλοίο ελευθέρωσε το

μισό από τα 572 m³ πετρελαίου που μετέφερε πριν βυθιστεί, προκαλώντας προβλήματα στην θαλάσσια ζωή και στην ακτογραμμή. Το Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων Πολυτεχνείου Κρήτης έχει πραγματοποιήσει μελέτη αναφορικά με τις επιπτώσεις του ναυαγίου (στην υδατική φάση, στα ψάρια κλπ), καθώς και αξιολόγηση της μακροχρόνιας απελευθέρωσης τοξικών μετάλλων από τον ηλεκτρονικό και ηλεκτρικό εξοπλισμό του πλοίου στο θαλάσσιο περιβάλλον (Hahladakis et al, 2013).

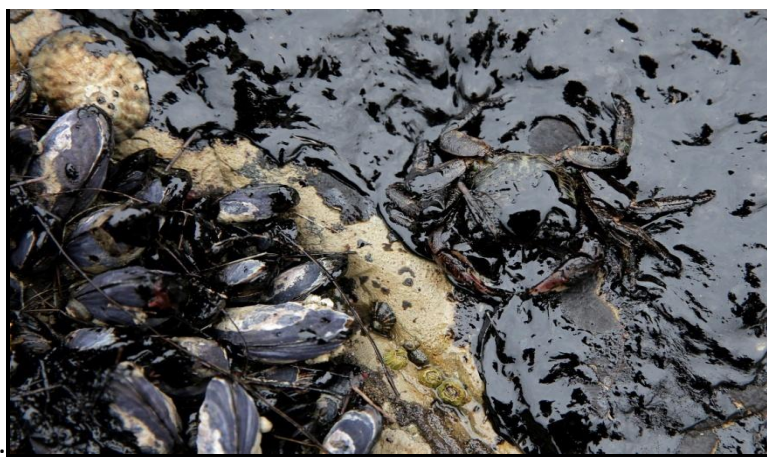
Τον Απρίλιο του 2010, σημαντικό ατύχημα συνέβη στην εξέδρα άντλησης πετρελαίου Deep Water Horizon στον κόλπο του Μεξικού, όπου εξερράγη και βυθίστηκε προκαλώντας την μεγαλύτερη θαλάσσια πετρελαιοκηλίδα στην ιστορία. Υπολογίζεται ότι 4.9 εκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου χύθηκαν επισκιάζοντας την προηγούμενη μεγαλύτερη πετρελαιοκηλίδα, του Μαντόλι II, όπου η διαρροή ανέρχεται σε 300.000 βαρέλια. Η πετρελαιοκηλίδα που δημιουργήθηκε κάλυψε 28.958 τετραγωνικά μίλια επιδρώντας σε μια περιοχή συνολικά 68.000 τετραγωνικών μιλίων. Πέραν από την ορατή πετρελαιοκηλίδα, υποθαλάσσια κομμάτια πετρελαίου βρέθηκαν σε βάθη μεγαλύτερα των 1000 μέτρων, ενώ οι πραγματικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε βάρος της χλωρίδας ήταν καταστροφικές με άμεσες ενδείξεις θανάτων να απαριθμούνται σε 600 πουλιά, 600 θαλάσσιες χελώνες και 100 θαλάσσια θηλαστικά. Η καταστροφή που προκαλείται είναι μακροχρόνια με επιπτώσεις σε φύκια, αυγά ψαριών, στις προνύμφες διάφορων ασπόνδυλων και στην αναπαραγωγή τους (archipelago, 2014).

2.1.1 ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η ρύπανση της θάλασσας από πετρέλαιο έχει αρνητικές συνέπειες στο φυσικό περιβάλλον. Το πετρέλαιο είναι ελαφρύτερο από το νερό και γι' αυτό επιπλέει στην επιφάνεια. Από τη στιγμή που το πετρέλαιο βρεθεί στο θαλάσσιο περιβάλλον αρχικά επιπλέει σχηματίζοντας πετρελαιοκηλίδες μεγάλου εμβαδού, οι οποίες σε διάστημα 12 ωρών σκορπίζουν και διαλύονται σε μικρότερες. Ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν, αυτές μπορεί να επιδρούν αρνητικά στην συλλογή του. Η πετρελαιοκηλίδα αποτελείται από το υδρόφοβο τμήμα, που

συσσωματώνεται σε σβώλους, και το υδρόφιλο τμήμα, το οποίο προσλαμβάνει μεγάλες ποσότητες νερού και μετατρέπεται σε ένα παχύρρευστο γαλάκτωμα με τη μορφή ελαιώδους λάσπης. Ως συνέπεια της ελαιώδους λάσπης, εμποδίζονται οι φυσικές ανταλλαγές που συμβαίνουν μεταξύ νερού και ατμοσφαιρικού αέρα που είναι απαραίτητες για το βιολογικό κύκλο της θαλάσσιας ζωής. Οι σβώλοι κατακάθονται στο βυθό ή μεταφέρονται με τη βοήθεια ρευμάτων στις κοντινές ακτές μαζί με την ελαιώδη λάσπη.

Το στρώμα πετρελαίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια της θάλασσας μειώνει την ανανέωση του οξυγόνου του νερού με τον αέρα και εμποδίζει τις ακτίνες του ήλιου να εισχωρήσουν βαθιά στον πυθμένα. Επομένως, εμποδίζει την φωτοσύνθεση και αυξάνεται η θερμοκρασία του νερού, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μικροοργανισμοί καταναλώνοντας το οξυγόνο και να δημιουργούνται ασφυκτικές συνθήκες. Το περιορισμένο οξυγόνο αποτελεί αιτία καταστροφής των μαλακίων και των φυτών τα οποία πεθαίνουν από ασφυξία. Το ίδιο συμβαίνει και με τα ψάρια εκείνα που δεν εγκαταλείπουν έγκαιρα τη ρυπασμένη περιοχή. Η πίσσα καταστρέφει ψάρια, φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Τα πουλιά δηλητηριάζονται, τα φτερά τους καλύπτονται από πετρέλαιο, δεν μπορούν να πετάξουν, πεθαίνουν από το κρύο γιατί δεν έχουν πλέον το μονωτικό στρώμα των φτερών. Στην εικόνα 1 απεικονίζεται η επίδραση πετρελαϊκής ρύπανσης σε μαλάκια. Επίσης, ως αλυσιδωτές αντιδράσεις λειτουργούν οι δυσμενείς συνέπειες στην θαλάσσια τροφική αλυσίδα, στην αλιεία και στον τουρισμό (Ο κόσμος της θάλασσας, 2013).



Εικόνα 1: Νεκρά οστρακοειδή από πετρέλαιο, (huffingtonpost, 2015)

Οι συνήθεις πετρελαϊκοί ρύποι που συναντώνται στις πετρελαιοκηλίδες είναι κυρίως πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες. Αποτελούνται από αλκάνια ή παραφίνες (paraffins), κυκλοαλκάνια ή ναφθένια ή κυκλοπαραφίνες (Naphthens, Cycloparaffins) και αρωματικές ενώσεις (aromatics) ενώ σπάνια συναντώνται αλκένια ή ολεφίνες (alkenes or olefins) και σπανιότερα αλκίνια (alkynes).

Η τοξικότητα των συστατικών του πετρελαίου ανάλογα με τη χημική δομή τους αυξάνει ως εξής: Τα αλκάνια είναι λιγότερο τοξικά από τα ναφθένια (κυκλικοί υδρογονάνθρακες). Τα ναφθένια με τη σειρά τους είναι λιγότερο τοξικά από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Για ενώσεις με την ίδια χημική δομή, τα διάφορα κλάσματα μικρού μοριακού βάρους είναι τοξικότερα από αυτά μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Έτσι, τα οκτάνια και τα δεκάνια είναι ισχυρά τοξικά, ενώ τα δωδεκάνια και οι μεγαλύτερου μοριακού βάρους παραφίνες είναι σχεδόν μη τοξικές ενώσεις. Βεβαίως τα κλάσματα μικρού μοριακού βάρους (υδρογονάνθρακες με λιγότερα από 15 άτομα άνθρακα) εξατμίζονται τις πρώτες μέρες ή ώρες ενός ατυχήματος και για τον λόγο αυτό η τοξικότητα του πετρελαίου που έχει εκχυθεί στη θάλασσα μειώνεται με τον χρόνο (**repository.kallipos, 2008**)

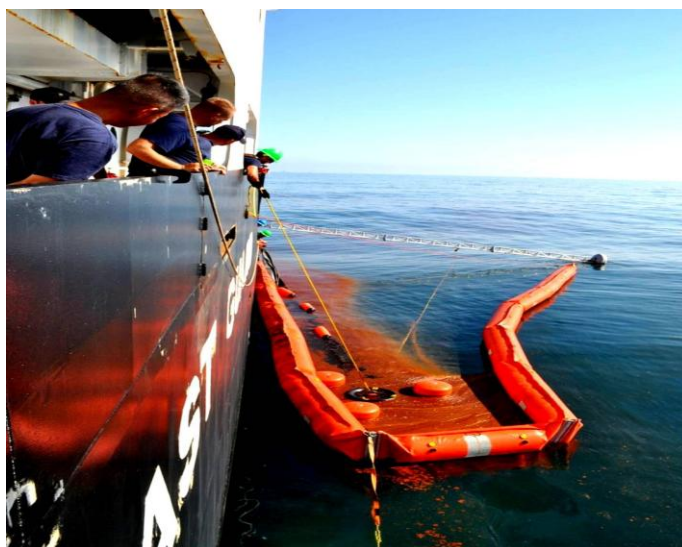
Το πετρέλαιο οξειδώνεται στο υδάτινο περιβάλλον οδηγώντας στον σχηματισμό πολυάριθμων προϊόντων όπως: αρωματικά, αλειφατικά, βενζοϊκά και ναφθανοϊκά οξέα, αλκοόλες, φαινόλες και αλειφατικές κετόνες. Μερικά από αυτά τα προϊόντα, όπως τα ακόλουθα αρωματικά, αλειφατικά οξέα, αρωματικές αλκοόλες και αιθέρες, είναι υδατοδιαλυτά. Η υδατοδιαλυτότητα των αρωματικών οξέων του ακατέργαστου πετρελαίου προκαλεί μεγάλη τοξικότητα. Για παράδειγμα, ενήλικοι θαλάσσιοι οργανισμοί δεν επιβιώνουν μετά την έκθεσή τους σε συγκεντρώσεις 1-100 ppm διαλυμένων αρωματικών οξέων, ενώ για τις προνύμφες η θανατηφόρος δόση εκτιμάται 0.1 ppm. Ακόμη και δόσεις με συγκεντρώσεις μόλις 10-100 ppb είναι ικανές να διαταράσσουν τους θαλάσσιους οργανισμούς (**Banerjee et al, 2006**).

2.1.2 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ

Οι τρόποι αντιμετώπισης της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή εξαρτώνται από τη ποσότητα που έχει εξαπλωθεί, το είδος του πετρελαιοειδούς και τις καιρικές συνθήκες. Οι εργασίες αποκατάστασης πρέπει να γίνονται άμεσα μετά το ατύχημα. Στο πεδίο, κύριο λόγο στην αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων έχουν οι διεργασίες γήρανσης (Weathering Processes). Αποτελούν έναν φυσικό τρόπο αποκατάστασης περιλαμβάνοντας συνδυασμό των διεργασιών της εξάπλωσης, εξάτμισης, διασποράς, γαλακτωματοποίησης, διάλυσης, οξείδωσης, κατακρήμνισης και βιοδιάσπασης. Άλλοι τρόποι είναι η χρήση χημικών ουσιών διασποράς (Chemical dispersants), καθώς και ο περιορισμός με ανάκτηση του επιπλέοντος πετρελαίου. Επίσης, η ανάφλεξη στην ανοικτή θάλασσα, η βιοεξυγίανση και η βιοενίσχυση συντελούν στην αποκατάσταση του θαλάσσιου περιβάλλοντος (Καλογεράκης, 2013).



Εικόνα 2: Ελεγχόμενη καύση του πετρελαίου που διέρρευσε στον Κόλπο του Μεξικού, μετά το ατύχημα του Deep Water Horizon, (Wikipedia, 2010).



Εικόνα 3: Κόλπος Μεξικού. Αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας του Deep water Horizon με φράγματα και διατάξεις συλλογής, (Wikipedia, 2010)

Όσον αφορά το ερευνητικό πεδίο αξιολόγηση μέθοδος αποκατάστασης είναι η βιοαποικοδόμηση της ρύπανσης αργού πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον χρησιμοποιώντας βακτήρια. Η σύσταση κοινοπραξιών αυτοχθόνων διαφορετικών ειδών βακτηρίων έχει μεγαλύτερη απόδοση βιοαποικοδόμησης συγκριτικά με μεμονωμένα είδη βακτηρίων. Μελέτη για την αποκατάσταση πετρελαιοκηλίδας αργού πετρελαίου από βακτηριακή κοινοπραξία σε συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης αλατιού πραγματοποιήθηκε στο Bohai Bay της Κίνας. Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα είδη βακτηρίων TCOB-1 (*Ochrobactrum*), TCOB-2 (*Brevundimonas*), TCOB-3 (*Brevundimonas*), TCOB-4 (*Bacillus*) και TCOB-5 (*Castellaniella*). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βιοαποικοδόμηση του αργού πετρελαίου ήταν περίπου 51.87 % (2 % w/v) μετά από 1 εβδομάδα επώασης σε φυσιολογικό ορό μέσου ορυκτού άλατος (MSM) περιέχοντας 3 % NaCl. Παρόμοια κοινοπραξία πραγματοποιήθηκε στο Πακιστάν χρησιμοποιώντας δεκαπέντε αυτόχθονα βακτηριακά στελέχη. Η κοινοπραξία αποτελείται από *Bacillus sp*, *Micrococcus sp*, *Staphylococcus sp*, *Pseudomonas sp*, *Alcaligenes sp* και *Psychrobacter sp* υποβιβάζοντας περίπου το 28 % του αργού πετρελαίου (3 % v/v). Σε γενικές γραμμές από τη μελέτη που διεξήχθη διαπιστώθηκε ότι στο πετρέλαιο οι βακτηριακές κοινοπραξίες έχουν υψηλότερα ποσοστά βιοαποικοδόμησης συγκριτικά με την αποικοδόμηση από ένα είδος βακτηρίου, διότι μεμονωμένα είδη

βακτηρίων δεν μπορούν να υποβαθμίσουν ένα ευρύ φάσμα συμπλοκών ενώσεων του αργού πετρελαίου (Li et al, 2016).

Επίσης, δοκιμές έχουν γίνει την αποδόμηση υδρογονανθράκων πετρελαίου από φρέσκο και ώριμο κομπόστ (Simantiraki et al, 2009) καθώς για την κατανομή και διήθησή του στο έδαφος (Simantiraki et al, 2013). Έρευνες έχουν γίνει για την απόδοση υδροαπορροφητικότητας όσον αφορά την προσρόφηση υδρογονανθράκων πετρελαίου από ιλύ αστικών στερεών αποβλήτων και φυσικό ζεόλιθο (Simantiraki and Gidarakos, 2015).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος της ρόφησης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται περισσότερο λόγω του χαμηλού κόστους συγκριτικά με άλλες μεθόδους, αλλά και επειδή είναι λιγότερο επιβλαβής σε πουλιά, ψάρια και θαλάσσια θηλαστικά. Χρησιμοποιούνται διάφοροι προσροφητές όπως άχυρο, πριονίδι, αφρός πολυουρεοθάνης, ίνες νάιλον. Ωστόσο, έχουν γίνει ενέργειες αποκατάστασης πετρελαιοειδών από φυσικούς προσροφητές, χαμηλού κόστους που αποτελούν φυσικά υποπροϊόντα επεξεργασίας πρώτων υλών. Συγκεκριμένα, έχει πραγματοποιηθεί πειραματική εργαστηριακή δοκιμή για την απομάκρυνση αργού πετρελαίου από θαλασσινό νερό χρησιμοποιώντας ως προσροφητές επεξεργασμένη ιπτάμενη τέφρα και πριονίδι. Η ιπτάμενη τέφρα τροποποιήθηκε χρησιμοποιώντας το κατιονικό επιφανειοδραστικό, εξαδεκυτριμεθυλαμμώνιο hexa decyl trimethyl ammonium (HDTMA), ενισχύοντας αποτελεσματικά τη ροφητική του ικανότητα. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν ο χρόνος επαφής, το είδος προσροφητή, η ποσότητα ρόφησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η πρόσληψη του πετρελαίου από πριονίδι ήταν υψηλότερη κατά 3.77 g/g σε σύγκριση με την τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα, αν και εμφανίζεται ένα σημαντικό μειονέκτημα, πολύ γρήγορη προσρόφηση νερού και αντίστοιχα μειωμένη ικανότητα ρόφησης ελαίου από το πριονίδι με το πέρας του χρόνου.

Επιπρόσθετα σε επίπεδο έρευνας έχει γίνει πειραματικά αποκατάσταση πετρελαιοκηλίδας από αργό πετρέλαιο με την τεχνική της ρόφησης χρησιμοποιώντας πριονίδι τροποποιημένο με λιπαρά οξέα και φυτικά έλαια. Ως λιπαρά οξέα χρησιμοποιήθηκαν το ελαϊκό οξύ, στεατικό οξύ και δεκανοϊκό οξύ, και ως φυτικά έλαια το καστορέλαιο ενισχύοντας σε μεγάλο βαθμό την επιφάνεια ρόφησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ελαϊκό οξύ δημιουργώντας σβόλους από

πριονίδι oleic acid grafted sawdust (OGSD) είχε την καλύτερη ικανότητα ρόφησης αργού πετρελαίου σε σχέση με τους άλλους τροποποιητές που εξετάστηκαν (Banerjee et al, 2006).

2.2 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ ΚΑΥΣΗΣ ΛΙΓΝΙΤΗ

Δεδομένου ότι στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ως ανόργανος προσροφητής η υπτάμενη λιγνιτική τέφρα, στη συνέχεια παρατίθενται κάποια στοιχεία σχετικά με την παραγωγή της και τις επιπτώσεις που συνεπάγεται. Η καύση του λιγνίτη συνοδεύεται από την παραγωγή παραπροϊόντων. Η υπτάμενη λιγνιτική τέφρα (flying lignite ash), η οποία παράγεται σε τεράστιες ποσότητες, αποτελεί ένα από τα κύρια παραπροϊόντα των θερμοηλεκτρικών σταθμών παραγωγής ενέργειας. Πρόκειται για ένα ανόργανο στερεό, κονιώδες και λεπτόκοκκο υλικό το οποίο συλλέγεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα των εγκαταστάσεων αποκονίωσης κατά την έξοδό του από τα φουγάρα (Εικόνα 4). Οι θερμοηλεκτρικοί σταθμοί καύσης λιγνίτη στη χώρα μας βρίσκονται κυρίως στη Δυτική Μακεδονία (Καρδιάς, Κοζάνη) και στη Μεγαλόπολη του Δήμου Αρκαδίας.



Εικόνα 4: Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης, (WWF, 2016)

Στη χώρα μας, αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο η διαρκώς αυξανόμενη χρήση στερεών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών έχει ως αποτέλεσμα ανάλογη αύξηση των ποσοτήτων παραγόμενης τέφρας. Η παραγόμενη υπτάμενη

τέφρα ετησίως στη χώρα μας ξεπερνάει τους 13.000.000 τόνους και αξιοποιείται μόνο το 15 % της ποσότητας αυτής. Παγκοσμίως αξιοποιείται μόνο το 20 % της παραγόμενη ποσότητας. Παρακάτω (Πίνακας 2) παρουσιάζονται τα ποσοστά αξιοποίησης της υπάμενης λιγνιτικής τέφρας (ΙΛΤ) από μελέτη που πραγματοποιήθηκε την προηγούμενη δεκαετία σε παγκόσμιο επίπεδο αναφοράς (Στιβανάκης, 2003).

Πίνακας 2: Ποσοστά αξιοποίησης υπάμενης λιγνιτικής τέφρας παγκοσμίως (Στιβανάκης, 2003)

Χώρα	Έτος	Ποσότητα (10^6 tn)	Αξιοποίηση (%)
Βουλγαρία	1998	6.5	8.0
Γερμανία	1999	34.0	35.0
Αυστραλία	2000	8.4	14.0
Μεγ. Βρετανία	2000	11.0	25.0
Γαλλία	1998	6.2	44.5
Πολωνία	1997	17.0	35.0
(Κ. Α. Κ.)	1998	85.0	8.0
Τσεχοσλοβακία	1997	19.0	17.0
Η. Π. Α.	1999	65.2	20.0

Ορυκτολογικά η ΙΛΤ είναι ένα μίγμα ετερογενών υλικών που περιέχει άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις και αποτελείται από άμορφο υλικό κυρίως ασβεστίτη, χαλαζία, ανυδρίτη, άσβεστο και αστρίους. Σε μικρότερες ποσότητες εμφανίζεται ο πορτλανδίτης. Επίσης, παρατηρείται η ύπαρξη μικρού ποσοστού μαρμαρυγίας, αργιλικών ορυκτών και γκελενίτη. Γύψος και αιματίτης υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες σε πολύ λίγα δείγματα. Το ολικό ποσοστό του άμορφου υλικού κυμαίνεται από 3-37 (% κ.β)

Τα περισσότερα κύρια στοιχεία (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na) της τέφρας δεν είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον. Ωστόσο τα περισσότερα πτητικά ιχνοστοιχεία (B, Cd,

Cr, Co, Se, As), τα οποία συμπυκνώνονται στις επιφάνειες των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας δεν είναι μόνο ικανά να εκπλυθούν από το νερό, αλλά είναι και περισσότερο τοξικά σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων από ότι τα κύρια στοιχεία. Τα συγκεκριμένα πτητικά ιχνοστοιχεία αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία με δημιουργία καρκίνου, προσβάλλοντας διάφορα μέρη του σώματος.

Μορφολογικά, η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από ακανόνιστα, ωοειδή και σφαιρικά σωματίδια. Παρατηρούνται ακόμη πληροσφαιρίδια, κενосφαιρίδια και σφαιρικά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη 10 μm τα οποία είναι εσπνεύσιμα, γεγονός επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία προκαλώντας αναπνευστικά προβλήματα. Ο τρόπος σύνδεσης των ιχνοστοιχείων με τα σωματίδια της τέφρας, κυρίως της ιπτάμενης, καθώς και η συμπεριφορά τους κατά την καύση είναι φαινόμενα εξαιρετικά περίπλοκα. Το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας που διαφεύγουν από τις καπνοδόχους μαζί με τα αέρια και βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, κυμαίνεται από 0.01 έως 20 μm.

2.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Τα σωματίδια της ΙΛΤ σε εισπνεύσιμο μέγεθος (< 10 μm), μπορούν να προκαλέσουν τεράστια βλάβη στην ανθρώπινη υγεία με καρδιακά και κυρίως αναπνευστικά προβλήματα τόσο στους εργαζομένους, όσο και στους κατοίκους της γύρω περιοχής. Συγκεκριμένα η τέφρα εισβάλλει και βιοσυσσωρεύεται στις κυψελίδες των πνευμόνων με πιθανότητα καρκινογένεσης. Επίσης, η ραδιενέργεια που υπάρχει στο λιγνίτη και απελευθερώνεται κατά την καύση του δημιουργεί ανησυχίες για την ύπαρξή της στην ΙΛΤ χωρίς να έχει αποδειχθεί κάτι (**Adamidou et al, 2005**).

Το μεγαλύτερο πρόβλημα όμως είναι οι αναξιοποίητες ποσότητες ΙΛΤ που εναποτίθενται είτε σε ανενεργά λιγνιτωρυχεία είτε σε ειδικούς χώρους. Το υπερκείμενο νερό στους χώρους απόθεσης κατά την διάρκεια περιόδων έντονων βροχοπτώσεων αποβάλλεται σε επιφανειακά ρέματα λόγω κορεσμού των πόρων με νερό. Ακόμα και ένας σωστά δομημένος χώρος απόθεσης ξηρής τέφρας είναι απίθανο να αποτρέψει την έκπλυση με αποτέλεσμα να διηθείται το βρόχινο νερό

και να μολύνονται τα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά. Αλλά και με έντονη ανεμοθύελλα είναι εφικτό να μεταφερθούν μικρές ποσότητες ΙΛΤ σε κοντινές περιοχές. Κύριες συνέπειες από τη μεταφορά ΙΛΤ με οποιοδήποτε τρόπο είναι η απόθεσή της σε καλλιέργειες κηπευτικών και η εισαγωγή της στην τροφική αλυσίδα. Επίσης, συμβάλει αρνητικά στη μορφολογία του εδάφους μεταβάλλοντας το pH, αυξάνοντας την αλατότητα και πολλές φορές μειώνοντας τη γονιμότητα των εδαφών. Δεδομένου ότι η εναπόθεσή της είναι προβληματική, η παρούσα εργασία εξετάζει την αξιοποίησή της ως οικονομικό, προσροφητικό υλικό πετρελαίου (ΤΥΠΟΥ, 1999).

2.2.2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Η ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα λόγω της σύστασής της έχει πολλές εφαρμογές στο τομέα των κατασκευών. Στην παρούσα εργασία η ιπτάμενη τέφρα θα αξιοποιηθεί ως προσροφητής πετρελαίου θέρμανσης. Στη συνέχεια αναφέρονται διάφορες εφαρμογές της τέφρας σε πολυάριθμους τομείς. Ελαφρά αδρανή από τέφρα μπορούν να αντικαθιστούν ισάξια τα φυσικά ελαφρά αδρανή (αλαφρόπετρα, άργιλο, σχιστόλιθο) και να έχουν ιδιότητες συγκρίσιμες. Αποτέλεσμα είναι η επίλυση του προβλήματος της ελαχιστοποίησης των φυσικών κοιτασμάτων στα λατομεία και η σωστή διαχείριση της τέφρας από το να οδηγείται για υγειονομική ταφή. Τα παραγόμενα αδρανή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ασφαλτοστρώσεις, στην διαδικασία παραγωγής τσιμέντου και τούβλων, καθώς και στην παραγωγή σκυροδέματος ως πρόσμικτα.

Πειραματική δοκιμή διεξήχθη για την δημιουργία τεχνητών ελαφρών αδρανών από ανακυκλωμένο γυαλί και ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα. Η πειραματική διαδικασία βασίστηκε στις μεθόδους της σφαιροποίησης και πυροσυσσωμάτωσης του μείγματος σε περιστροφικό κλίβανο σε συνθήκες που απαιτούνται για αντίστοιχα εμπορικά υλικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πυροσυσσωμάτωση με αναλογία μίγματος γυαλιού – τέφρας 60 - 40 % λαμβάνει χώρα στους 1120 °C και παράγεται ελαφρό αδρανές μέσης πυκνότητα 1.35 g/cm³, με αντοχή σύνθλιψης των

7.3 MPa. Το νέο υλικό ικανοποιεί τα πρότυπα και τις προδιαγραφές ανάλογων προϊόντων στην αγορά (**Kourti and Cheeseman, 2009**).

Μία άλλη εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας σε συνδυασμό με βιοκάρβουνο είναι η τροποποίηση του εδάφους και η βελτίωση της ποιότητάς του. Στόχος της μελέτης ήταν η αύξηση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών και συγκεκριμένα η ανάπτυξη της καλλιέργειας *Zea mays* (αραβόσιτο). Η πειραματική δοκιμή έλαβε χώρα σε δείγμα όξινου κόκκινου χρώματος, από το Νανμπάντ, της Ινδίας, και διερευνήθηκαν οι επιδράσεις της ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη και του βιοκάρβουνου. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν στο δείγμα ήταν το pH, ένζυμα και θρεπτικά συστατικά του εδάφους, μικροβιακή βιομάζα, και η αναπνοή. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία τοξικών μετάλλων (Zn, Ni, Co, Cu, Cd και Pb) στο έδαφος μειώθηκε κατά την εφαρμογή τέφρας και βιοκάρβουνου λόγω της επιφανειακής προσρόφησης και καθίζησης που προκαλείται από αύξηση του pH του εδάφους. Η απόδοση του καρπού του αραβοσίτου αυξήθηκε κατά 28,1 %. Η εφαρμογή ιπτάμενης τέφρας στη γεωργία και στη δασοκομία, λόγω των ευνοϊκών φυσικοχημικών ιδιοτήτων της δεν είναι ευρέως διαδεδομένη, αλλά έχει πολλά πλεονεκτήματα υπό περιπτώσεις. Καταβάλλονται επίσης προσπάθειες για να φυτευτούν οι χωματερές ιπτάμενης τέφρας με ποικιλίες ανθεκτικών φυτών. Επίσης, οργανικά λιπάσματα με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα και μικροθρεπτικά συστατικά εφαρμόζονται σε συνδυασμό με άζωτο λίπασμα και ιπτάμενη τέφρα, βελτιώνοντας το έδαφος (**Mastro et al, 2013**).

Άλλη μία επιτυχής εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη είναι η παραγωγή γυαλιού και κεραμικού σε συνδυασμό με Fe-Ni και σκουριά από χάλυβα. Η κρυσταλλική φάση του νέου προϊόντος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή του υποπροϊόντος και τη θερμική επεξεργασία του. Το υποπροϊόν αποτελείται από CaO, SiO₂, Al₂O₃ και από σημαντική ποσότητα μεταλλικών οξειδίων. Η υαλοποίηση πραγματοποιείται στους 1350 – 1450 °C και η κρυστάλλωση με θερμική επεξεργασία στους 900, 950 και 1000 °C. Τα τελικά προϊόντα έδειξαν χαμηλή στραγγισιμότητα και καλή σκληρότητα. Η υαλοποίηση των αποβλήτων μέσω της θερμικής διεργασίας μετατρέπει την τέφρα σε πυκνό υαλόμορφο υλικό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί, εξοικονομώντας έτσι τις περιοχές της γης για άλλες χρήσεις και όχι για διάθεση των αποβλήτων (**Karamberi and Moutsatsou, 2006**).

Δοκιμή εφαρμογής της υπτάμενης λιγνιτικής τέφρας ως προσροφητικό υλικό πραγματοποιήθηκε και την περίπτωση ρόφησης της οιστραδιόλης από ζωικά απόβλητα γουρουνιών. Η οιστραδιόλη endocrine disrupting compound (EDC) είναι μία ενδοκρινική ένωση στο πεπτικό σύστημα των γουρουνιών και η μόλυνση της γης από αυτήν προκαλεί ανησυχία για τους κινδύνους που επιφυλάσσει στην υγεία του ανθρώπου. Η επίδρασή της μπορεί να αλλάξει τις συνήθεις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος της υδρόβιας πανίδας και των ζώων, ενώ στους ανθρώπους προκαλεί ανωμαλίες στη σεξουαλική αναπαραγωγή από την έκθεση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Στη συγκεκριμένη μελέτη εξετάστηκε δείγμα υγρών λυμάτων γουρουνιών και χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές ενεργός άνθρακας εμπορίου και υπτάμενη λιγνίτη τέφρα. Τα αποτελέσματα από αυτή τη μελέτη έδειξαν ότι υπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό προσρόφησης της οιστραδιόλης στο νερό, αλλά συγκρίνοντάς την με τον ενεργό άνθρακα η ικανότητα συγκράτησης του είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της υπτάμενης τέφρας (Norris et al, 2015).

2.3 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΟΥ

Ο ξηρός εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας γνωστός ως πυρηνόξυλο είναι το γεωργικό ακατέργαστο υποπροϊόν που προκύπτει από την επεξεργασία της ελιάς στα ελαιουργεία. Η διαδικασία επεξεργασίας του αρχίζει στα πυρηνελαιουργεία για να γίνει η παραλαβή του παραμένοντος ακατέργαστου ελαιολάδου με την μέθοδο της εκχύλισης. Στη συνέχεια ξηραίνεται ο ελαιοπυρήνας ώστε η υγρασία του να κατέλθει στο 8 – 10 %. Έπειτα, ο ξηρός ελαιοπυρήνας εκχυλίζεται με χρήση εξανίου για την απομάκρυνση του πυρηνέλαιου.

Το πυρηνόξυλο αποτελείται από κατακερματισμένα ξυλώδη κομμάτια του πυρήνα της ελιάς, από την ψίχα και τη φλούδα της υπό μορφή σκόνης. Το ξυλώδες μέρος ανέρχεται περίπου στο 55 % του βάρους του, ενώ το υπόλοιπο 45 % είναι σκόνη, ψίχα και φλούδα. Επίσης, υπάρχει ένα ποσοστό λαδιού, της τάξης του 0.5 έως 1.2 %. Το ειδικό βάρος του κυμαίνεται από 720 – 750 Kg/m³ και η υγρασία του συνήθως από 12 – 15 %. Επίσης, η υψηλή θερμογόνος δύναμη του ανέρχεται στις

4700 – 5000 kcal/Kg για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται κυρίως ως στερεό καύσιμο. Η σύσταση του αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο και οξυγόνο (Στροφύλας, 2010).

Ένα μεγάλο μέρος του παράγεται στην Κρήτη και συγκεκριμένα το 2000 η παραγωγή του άγγιξε τους 110.000 τόνους. Η ενεργειακή του αξία ήταν 447 GWH, ίση με το 22,35 % της καταναλωθείσας ηλεκτρικής ενέργειας του νησιού. Το πυρηνόξυλο χρησιμοποιείται σε όλη την Ελλάδα, ενώ γίνεται και εξαγωγή του στο εξωτερικό, και μετά την μπριγκετοποίησή του χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές (Βασίλειος, 2009).

Πίνακας 4: Ετήσια παραγωγή θερμικής ενέργειας από τα κύρια υποπροϊόντα της Κρήτης (Βασίλειος, 2009)

Υποπροϊόν	Μέση Θερμογόνος Δύναμη (kcal/kg)	Ετήσια Παραγωγή (tons)	Παραγωγή Θερμικής Ενέργειας (10^9 kcal)
Πυρηνόξυλο	4437	103695	460
Ξύλα Ελαιοδέντρων	3990	1550723	6187
Κλιματίδες	4280	175843	753
Ξύλα Δέντρων Εσπεριδοειδών	4192	31534	132
Σύνολο	-	1861795	7532

2.3.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟΥ

Από περιβαλλοντική άποψη, η χαμηλή περιεκτικότητα του πυρηνόξυλου σε θείο υποδηλώνει ότι αντίστοιχα δεν έχει μεγάλες εκπομπές στην ατμόσφαιρα. Επίσης, το πυρηνόξυλο δεν περιέχει τοξικές ενώσεις και μέταλλα. Κύριο μειονέκτημά του είναι η δυσάρεστη οσμή όταν αποθηκεύεται για αρκετό χρονικό διάστημα που οφείλεται στις ζυμώσεις που διενεργούνται στο σαρκώδες μέρος του και αναδύονται κατά την αναμόχλευση του υλικού. Επίσης, άλλο μειονέκτημα είναι

ο κίνδυνος αυτανάφλεξης, όταν το πυρηνόξυλο αποθηκεύεται σε σωρούς μεγάλου ύψους, λόγω της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του, πάλι λόγω ζυμώσεων του σαρκώδους μέρους (**Στροφύλας, 2010**). Πέραν του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο, πολλές φορές αποτελεί αιτία πολλών δυσάρεστων καταστάσεων (πυρκαγιές, δυσκολία στην εκτέλεση εργασιών, διάδοση ασθενειών κ.ά.).

Συγκεκριμένα κατά την επεξεργασία του πυρηνόξυλου εκχυλίζεται υδατικό διάλυμα με στερεά το πολύ 6 % γνωστό, ως ‘κατσίγαρος’ (απόβλητο), η επεξεργασία του οποίου καθίσταται δύσκολη. Ρυπαίνει το περιβάλλον μολύνοντας ρυάκια, ποτάμια, λίμνες και το έδαφος κλείνοντας τους πόρους του. Κατά την ξήρανση του πυρηνόξυλου δημιουργούνται καραμελώματα και συσσωματώματα που επικάθονται στο ξηραντήριο με κίνδυνο δημιουργίας μικροεκρήξεων λόγω εξανίου. Επίσης, στα πυρηνελαιουργεία το κύριο πρόβλημα εκτός από τον κατσίγαρο είναι τα αέρια απόβλητα που παράγονται περιλαμβάνοντας οσμηρές πτητικές ενώσεις που παράγονται κατά την ξήρανση του νωπού ελαιοπυρήνα, σωματίδια από τις εστίες καύσης και σωματίδια από την εκκένωση των εκχυλιστηρίων (**AGROENERGY, 2005**).

Εκτός από τις αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, το πυρηνόξυλο επιφέρει πλεονεκτήματα στην οικονομία και την κοινωνία. Έτσι η παραγωγή του δημιουργεί απασχόληση στον αγροτικό τομέα, ιδιαίτερα σήμερα που η πράσινη επανάσταση, με την αύξηση της παραγωγικότητας στη γεωργία έχει μειώσει την απασχόληση του αγροτικού πληθυσμού. Η κατασκευή συστημάτων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας μπορεί να γίνει από μικρές τοπικές βιοτεχνίες όπως π.χ. η κατασκευή τζακιών, εστιών καύσης του ξύλου, καθώς και συστημάτων θέρμανσης με χρήση του πυρηνόξυλου. Με τον τρόπο αυτό τονώνεται η απασχόληση στις τοπικές κοινωνίες και στηρίζεται η τοπική παραγωγή μικρών μονάδων. Επίσης, συμβάλει στην αύξηση του εθνικού εισοδήματος, εφόσον ενθαρρύνει την εκμετάλλευση με αποδοτικό τρόπο των αχρησιμοποίητων ή των υπό εκμεταλλευόμενων αποθεμάτων, όπως τα απόβλητα και τα υπολείμματα που μέχρι σήμερα παρέμειναν αχρησιμοποίητα (**Κατάρια, 2014**).

2.3.2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟΥ

Νέες τεχνικές αναπτύσσονται για την ποσοτικοποίηση των υπολειμμάτων από την επεξεργασία της ελιάς για την αφαίρεση του ελαιόλαδου. Το πολτοποιημένο κουκούτσι της ελιάς αποτελεί το γνωστό πυρηνόξυλο και αποτελεί μια μορφή στερεού βιοκαυσίμου κατόπιν ειδικής επεξεργασίας. Η ανάκτηση και χρήση των ελαιοπυρήνων μπορεί εύκολα να αξιοποιηθεί λόγω του χαμηλού κόστους της θερμογόνου δύναμης και της συνεχώς αυξανόμενης ποσότητάς της. Το πυρηνόξυλο χρησιμοποιείται απευθείας για παραγωγή ενέργειας ως καύσιμο σε οικιακούς λέβητες ή σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες συμπαραγωγής για σκοπούς θέρμανσης, στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και συμπαραγωγή τους (**Pattara et al, 2010**). Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή δοκιμή για τη δημιουργία στερεού βιοκαυσίμου (pellet, μπριγκέτα) το οποίο λόγω της υψηλής θερμογόνου δύναμης, χαμηλής υγρασίας, ομοιόμορφου μεγέθους και υψηλής πυκνότητας του πυρηνόξυλου πληροί τις προδιαγραφές για τέλεια καύση και χρησιμοποιείται στην αγορά ως στερεό βιοκαύσιμο (**Sanchez et al, 2015**).

Σε επίπεδο έρευνας έχουν γίνει προσπάθειες για τη χρησιμοποίηση του πυρηνόξυλου στην φαρμακοβιομηχανία, καθώς και στην επεξεργασία νοσοκομειακών λυμάτων για τη διατήρηση φαρμακευτικών ενώσεων και τον έλεγχο της εξάλειψης φαρμακευτικών ρύπων. Έχει πραγματοποιηθεί εργαστηριακή δοκιμή για την προσρόφηση και συγκράτηση της ένωσης Diclofenac (DFC), που αποτελεί ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (**Larous and Meniai, 2016**).

Επιπρόσθετα, η αξιοποίηση του πυρηνόξυλου λαμβάνει χώρα στο τομέα καθαρισμού βιομηχανικών αποβλήτων από τοξικά και μη βιοαποικοδομήσιμα μέταλλα. Το πυρηνόξυλο ως φυσικό υποπροϊόν μηδαμινής εμπορικής αξίας έχει χρησιμοποιηθεί ως προσροφητής για τη μέθοδο της βιορόφησης με στόχο την απομάκρυνση καδμίου Cd. Σε συνθήκες θερμοκρασία 298 K, ρύθμιση του pH στο 7 και σε χρόνο επαφής 25 min παρατηρείται προσρόφηση του καδμίου 96 %. Η προσρόφηση με πυρηνόξυλο για το κάδμιο σε σύγκριση με τις μεθόδους της χημικής οξείδωσης, κατακρήμνισης, στερεοποίησης, ανταλλαγής ιόντων και διαχωρισμού μεμβρανών έχει μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του από τα βιομηχανικά απόβλητα (**Moubaric and Grimi, 2014**).

Επιπλέον, οι ιδιότητες του πυρηνόξυλου είναι κατάλληλες για την αξιοποίησή του στην οικοδομική βιομηχανία για την δημιουργία πράσινων οικοδομικών υλικών. Επίκεντρο του ενδιαφέροντος είναι η δημιουργία τούβλων από πηλό με προσθήκη βιομάζας πυρηνόξυλου, άχυρου και αλεύρι σιταριού με βελτιωμένες θερμομονωτικές ιδιότητες συγκριτικά με τα απλά συμβατικά τούβλα. Σε εργαστηριακό επίπεδο πραγματοποιήθηκε πειραματική δοκιμή για τη δημιουργία βιο-τούβλων εξετάζοντας παραμέτρους όπως το ποσοστό υγρασίας, τις αναλογίες υλικών, την αντοχή σε θλίψη, το πορώδες και τη θερμική αγωγιμότητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με μείωση του πορώδους του μίγματος και μείωση της υγρασίας του αυξάνεται η αντοχή σε θλίψη του τούβλου και παρατηρείται μεγάλη θερμομονωτική ικανότητα. Σύμφωνα με τα ισχύοντα πρότυπα (ISO 8301, ISO 8302 και EN 1745), αυτή η ιδιοκτησία έχει προκαλέσει μεγάλο ανταγωνισμό μεταξύ των κατασκευαστών των δομικών τούβλων για την επίτευξη της καλύτερης θερμομόνωσης (**Aouba et al, 2016**).

Η βιομηχανία των καλλυντικών τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να χρησιμοποιεί τα υποπροϊόντα της ελιάς και συγκεκριμένα το πυρηνόξυλο για τη δημιουργία προϊόντων καλλωπισμού και υγιεινής σώματος λόγω των θρεπτικών συστατικών που εμπεριέχονται σε αυτό. Πρόσφατες βιολογικές μελέτες έδειξαν ότι ο πυρήνας της ελιάς περιέχει βιοδραστικές ενώσεις που έχουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση, ενώσεις λιπαρών οξέων και μία σύνθεση μεταλλικών στοιχείων. Η κυτταρίνη σε συνδυασμό με τις ημικυτταρίνες, τη τυροσόλη, τη υδροxyτυροσόλη, τη ελευρωπαΐνη και τη ελαουροπεΐνης, προστατεύουν τους ιστούς του δέρματος από την ηλιακή ακτινοβολία. Έτσι, λειτουργούν ως ένα βιολογικό φίλτρο και συγχρόνως δρουν κατά της γήρανσης περιορίζοντας τη βλάβη του DNA με αντιοξειδωτικά, βιταμίνες, και μέταλλα (**Rodrigues et al, 2015**).

Στο τομέα των κατασκευών άλλη μια καινοτόμα εφαρμογή στη δημιουργία μονωτικών υλικών πραγματοποιήθηκε με την επαναχρησιμοποίηση του πυρηνόξυλου. Ο ελαιοπυρήνας χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο τσιμέντο ασβεστοκονίαμα για τη βελτίωση της θερμικής μόνωσης των επιχρισμάτων στις κατασκευές. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μελέτη με πειραματική δοκιμή σε εργαστηριακό επίπεδο. Δείγματα κονιάματος τσιμέντου – ασβέστη αναμίχτηκαν σε διαφορετικές αναλογίες πυρηνόξυλου σύμφωνα με πρωτόκολλα ISO, τα οποία

αξιολογήθηκαν μεταξύ τους ως προς τη θερμική αγωγιμότητα, τη πυκνότητα και την απορρόφηση του νερού για κάθε ποσοστό πυρηνόξυλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη 70 % του ξηρού βάρους του πυρήνα της ελιάς επέτρεψε τη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του ασβέστη τσιμεντοκονιάματος πάνω από 76 % και η πυκνότητα ελαττώθηκε κατά 30 %. Το ξηρό μίγμα που χρησιμοποιείται για να κάνει τη βασική μήτρα των δοκιμών τσιμέντου παρήχθη και διατίθεται στην ιταλική αγορά, με το όνομα Sabbia cem (**Barreca and Fichera, 2013**).



Εικόνα 5: Τσιμέντο από πυρηνόξυλο, (Vagaedilizia, 2016)

2.4 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΡΡΟΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η εθνική νομοθεσία περιλαμβάνει τα κάτωθι προεδρικά διατάγματα και τις υπουργικές αποφάσεις σχετικά με την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος και για την αντιμετώπιση ατυχημάτων με πετρελαιοκηλίδες:

Υ.Α. 181051/2078/78/1978 (ΦΕΚ 1135/Β`/28.12.1978) Περί υλικών μέσων που πρέπει να διαθέτουν οι θαλάσσιες λουτρικές εγκαταστάσεις για την αντιμετώπιση περιστατικών ρυπάνσεως της θαλάσσης περιορισμένης εκτάσεως.

Υ.Α. 180413/561/1980 (ΦΕΚ --/1980) Καθορισμός σύνθεσης πληρώματος ειδικών σκαφών αντιμετώπισης θαλάσσιας ρύπανση.

Υ.Α. 3231.2/17/92/1992 (ΦΕΚ 585/Β`/25.9.1992) Σχέδιο έκτακτης ανάγκης αντιμετώπισης περιστατικών ρύπανσης από πετρέλαιο και οδηγίες για την εφαρμογή του στα πλοία.

Υ.Α. 1218.91/97/1997 (ΦΕΚ 951/Β`/23.10.1997) Όροι και προϋποθέσεις για την αποδοχή απορροφητικών υλικών στον ελληνικό θαλάσσιο χώρο τα οποία χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό ή την εξουδετέρωση της ρύπανσης της θάλασσας από πετρελαιοειδή.

Π.Δ. 55/1998 (ΦΕΚ 58/Α`/20.3.1998) Προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Υ.Α. 3221.2/1/99/1999 (ΦΕΚ 76/Β`/8.2.1999) Όροι και προϋποθέσεις αποδοχής πλωτών φραγμάτων στον ελληνικό θαλάσσιο χώρο για την αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης της θάλασσας από πετρελαιοειδή.

Π.Δ 6/2002 (ΦΕΚ 6/Α`/21.1.2002) ΠΡΟΕΔΡΙΚΟ ΔΙΑΤΑΓΜΑ ΥΠ' ΑΡΙΘ. 11 Εθνικό Σχέδιο Έκτακτης της Διεθνούς Σύμβασης "για την ετοιμότητα, συνεργασία και αντιμετώπιση της ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο, 1990" και άλλες διατάξεις». β. Το υπ' αριθμ. 2411.1/7/00/24.10.2000 έγγραφο του Υπουργείου Εμπορικής Ναυτιλίας με το οποίο ενημερώθηκαν, για το περιεχόμενο του εν λόγω σχεδίου, όλες οι συναρμόδιες Υπηρεσίες και φορείς και το Υπουργείο Περιβάλλοντος Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων. Ανάγκης για την αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης από πετρέλαιο και άλλες επιβλαβείς ουσίες. Ο πρόεδρος της ελληνικής δημοκρατίας έχοντας υπόψη: α. Το άρθρο έβδομο του Ν. 2252/1994 (Α' 192).

Παρομοίως, αναφορικά με την υπάρχουσα διεθνή νομοθεσία για τη θαλάσσια ρύπανση από πετρέλαιο έχουν θεσπιστεί οι κάτωθι νόμοι και αποφάσεις:

Ν.Δ. 4529/1966 (ΦΕΚ 154/Α/10-08-1966) Κύρωση Διεθνούς Σύμβασης «για την πρόληψη ρύπανσης της θάλασσας Λονδίνο 1954 η οποία τροποποιήθηκε υπό τη διάσκεψη του Λονδίνου το 1962».

Ν. 855/1978 (ΦΕΚ 235/Α/23-12-1978) Κύρωση Διεθνούς Σύμβασης στη Βαρκελώνη το 1976 «για την προστασία της Μεσογείου θάλασσας από ρύπανση» μετά του συνημμένου σε αυτό το Παράρτημα και το Πρωτόκολλο αυτής «περί πρόληψης ρύπανσης της Μεσογείου θάλασσα από την απόρριψη ουσιών από πλοία και αεροσκάφη».

N. 1269/1982 (ΦΕΚ 89/Α/21-07-1982) Κύρωση Διεθνούς Σύμβασης του 1973 «για την πρόληψη της ρύπανσης της θάλασσας από πλοία, όπως τροποποιείται από το Πρωτόκολλο του 1978, σχετικά με περιστατικά ρύπανσης με επιβλαβείς ουσίες».

Αποφ. ΕΣ 42706/1988 (ΦΕΚ 35/Β`/28.1.1988) Υλικά και μέσα που πρέπει να διαθέτουν οι θαλάσσιες λουτρικές εγκαταστάσεις για την αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης της θάλασσας περιορισμένης έκτασης.

N. 2252/1994 (ΦΕΚ 192/Α/18-11-1994) Κύρωση Διεθνούς Σύμβασης «για την ετοιμότητα, συνεργασία και αντιμετώπιση της ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο, 1990 και άλλες διατάξεις».

2.4.1 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΗΣ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Αναφορικά με την εθνική νομοθεσία παρατίθενται τα εξής:

Υ.Α. 40786/2143/1988 «Εφαρμογή μέτρων αντιρύπανσης στους λιγνιτικούς σταθμούς της ΔΕΗ στους νομούς Κοζάνης & Φλώρινας και άλλες συναφείς διατάξεις»

Υ.Α. 58751/2370/1993 «Καθορισμός μέτρων και όρων για τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προέρχεται από μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης», η οποία καταργήθηκε από την **Υ.Α. 29457/1511/05, (992/Β/14.7.05)** «Καθορισμός μέτρων και όρων για τον περιορισμό των εκπομπών στην ατμόσφαιρα ορισμένων ρύπων που προέρχονται από μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2001/80/ΕΚ «για τον περιορισμό των εκπομπών στην ατμόσφαιρα ορισμένων ρύπων από μεγάλες εγκαταστάσεις», του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2001», και τροποποιήθηκε από την **Υ.Α. οικ. 76802/1033/96, (596/Β/19.7.96)** για τον καθορισμό μέτρων και όρων για τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προέρχεται από μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης (264/Β).

Κ.Υ.Α. οικ. 113944/1997 (ΦΕΚ-1016 Β) «Εθνικός σχεδιασμός διαχείρισης στερεών αποβλήτων (Γενικές κατευθύνσεις της πολιτικής διαχείρισης των στερεών αποβλήτων) »

Η διεθνής νομοθεσία για τη διαχείριση της λιγνιτικής τέφρας περιλαμβάνει τις κάτωθι οδηγίες:

Οδηγία 1996/62/ΕΚ Για την εκτίμηση και διαχείριση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος (Κ.Υ.Α.3277/209/2000, ΦΕΚ 180Β/17.02.00).

Οδηγία 2008/50/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21ης Μαΐου 2008 για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη (ΕΕ L 152 της 11.6.2008).

2.4.2 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟΥ

Εθνική νομοθεσία

Υ.Α. 198/2013 (ΦΕΚ Β 2499/4.10.2013) «Καύσιμα στερεής βιομάζας για μη βιομηχανική χρήση - Απαιτήσεις και Μέθοδοι Δοκιμών». Η υπουργική απόφαση αποσκοπεί στην καθιέρωση των προδιαγραφών, λοιπών απαιτήσεων και μεθόδων δοκιμών για τα στερεά καύσιμα που παράγονται από στερεή βιομάζα και προορίζονται για μη βιομηχανική χρήση, σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης κτιρίων που χρησιμοποιούνται για κατοικίες, γραφεία, καταστήματα, ξενοδοχεία, νοσοκομεία και πάσης φύσεως υπηρεσίες υγείας-πρόνοιας, εκπαίδευσης, συνάθροισης κοινού, ή άλλους παρεμφερείς με τα προηγούμενα σκοπούς, καθώς και σε εγκαταστάσεις θέρμανσης χώρων εργασίας βιομηχανικών ή βιοτεχνικών ή εμπορικών μονάδων, εφόσον όμως πρόκειται για ιδιαίτερες εστίες καύσης, αποκλειστικά για τη θέρμανση των χώρων αυτών, εγκαταστάσεις θέρμανσης νερού χρήσης ή παραγωγής ατμού σε κτίρια ξενοδοχείων, νοσοκομείων, κλινικών,

θεραπευτηρίων και λοιπών παρεμφερών χρήσεων, γυμναστήρια, κολυμβητήρια, πισίνες, λουτρικές εγκαταστάσεις και στεγνοκαθαριστήρια, και τοπικές θερμάνσεις.

Με τη ψήφιση του περί Ελέγχου της Ρύπανσης των Νερών Νόμου το 2002 χορηγούνται με βάση τον Νόμο αυτό και τις τροποποιήσεις του Άδειες Απόρριψης Αποβλήτων σε ελαιοτριβεία, στις οποίες καθορίζεται ο τρόπος διαχείρισης των αποβλήτων τους, με στόχο την προστασία των Νερών (υπογείων και επιφανειακών) και του εδάφους από τη ρύπανση.

Το 2005 ψηφίστηκε το περί Ελέγχου της Ρύπανσης των Νερών (Γενικοί Όροι Απόρριψης Αποβλήτων Ελαιοτριβείων) Διάταγμα (Κ.Δ.Π.270/2005), βάση του οποίου ενσωματώνονταν βελτιωμένοι και πιο λεπτομερείς όροι απόρριψης αποβλήτων στις Άδειες Απόρριψης Αποβλήτων.

Από το 2009 έχουν εισαχθεί επιπλέον όροι και βελτιώθηκαν περαιτέρω οι όροι απόρριψης των αδειών απόρριψης αποβλήτων, οι οποίοι αναφέρονταν στο Διάταγμα.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Όπως είναι γνωστό, τα ατυχήματα πετρελαιοκηλίδων έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Με κίνητρο την κρισιμότητα της αντιμετώπισης τέτοιου είδους περιστατικών, στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές για την αποκατάσταση της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαϊκούς ρύπους. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης του πετρελαίου σε οργανικά απόβλητα ελαιουργείου και ανόργανα παραπροϊόντα καύσης λιγνίτη, όπως το πυρηνόξυλο και η ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα, αντίστοιχα. Στη χώρα μας λόγω παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας και πυρηνόξυλου οι οποίες παραμένουν ανεκμετάλλευτες, δημιουργούνται προβλήματα λόγω έλλειψης χώρου εναπόθεσής τους. Οι χώροι εναπόθεσης τέτοιων παραπροϊόντων είναι περιορισμένοι, και η συνεχής αύξηση της παραγωγής τους αυξάνει τον όγκο τους με

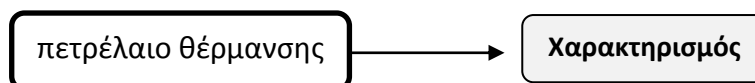
αποτέλεσμα να δημιουργεί προβλήματα στο περιβάλλον με μεταφορά τους σε παράνομες χωματερές. Για τους παραπάνω λόγους, η δυνατότητα αξιοποίησής τους ως προσροφητές πετρελαϊκών ρύπων αναδύεται πολύ σημαντική.

3.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

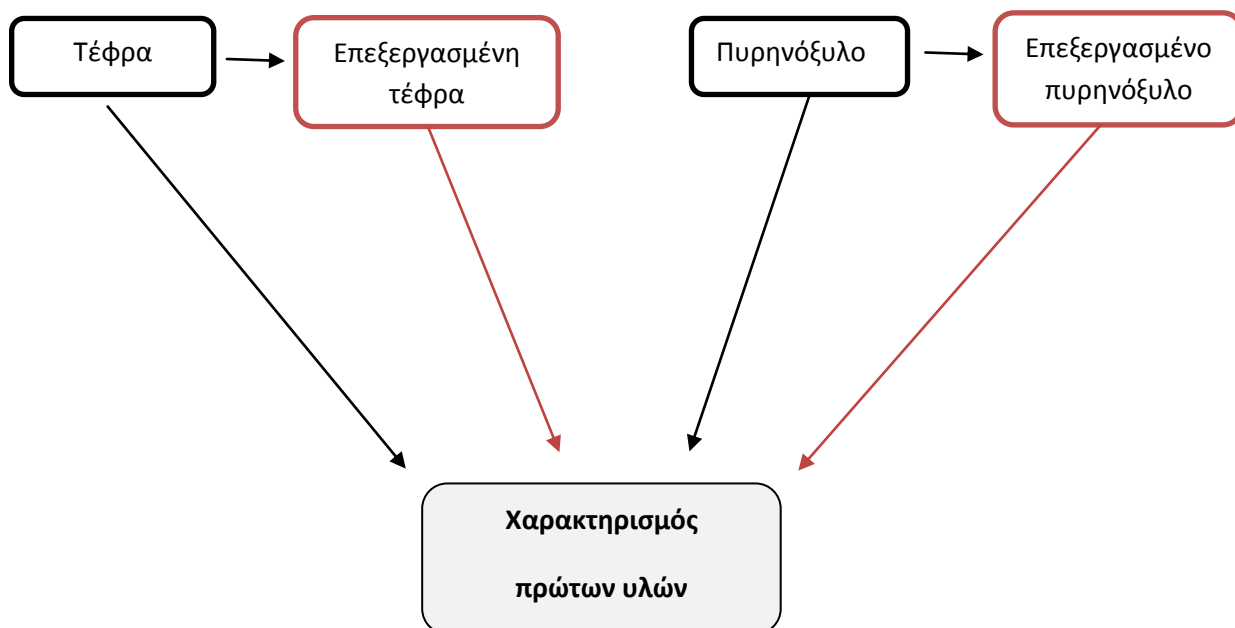
Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει αρχικά χαρακτηρισμό του πετρελαίου που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της πετρελαιοκηλίδας, και έπειτα χαρακτηρισμό των προσροφητικών υλικών. Ο χαρακτηρισμός ακολουθείται από τις δοκιμές προσρόφησης κατά τις οποίες υπό τις συνθήκες που καθορίζονται στη μέθοδο ASTM F 726-06 προσδιορίζεται η ικανότητα προσρόφησης των υπό μελέτη προσροφητών, καθώς και η ελαιοφιλικότητά τους. Παρακάτω παρατίθενται τα σχεδιαγράμματα της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε τα οποία χωρίζονται σε δύο μέρη:

A)

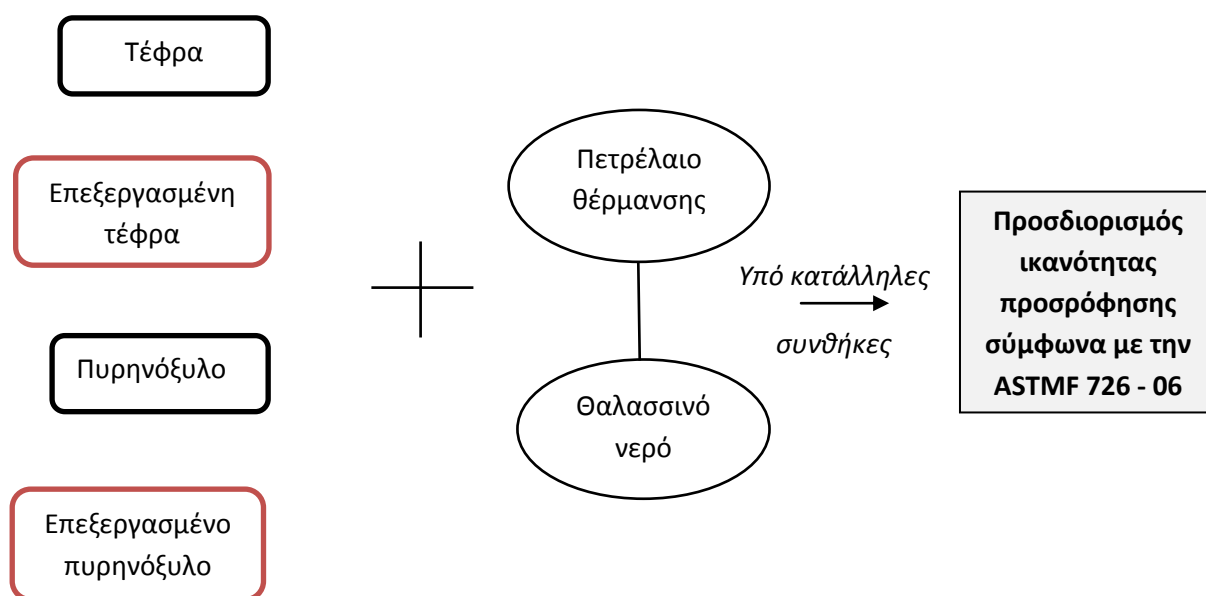
i)



ii)



B)



3.2.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ

Η τύχη και η μεταφορά του πετρελαίου στη θάλασσα είναι μία σύνθετη διαδικασία η οποία σχετίζεται με την πυκνότητα και το ιξώδες του πετρελαίου. Ως αποτέλεσμα η εξάπλωση, η εξάτμιση, η γαλακτωματοποίηση, η διασπορά, η μεταφορά, η φωτο-οξείδωση, η βιοαποικοδόμηση, η διάλυση και η καθίζηση είναι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα μετά από μία πετρελαιοκηλίδα και συνδέονται άμεσα με τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου. Το πετρέλαιο θέρμανσης είναι μίγμα υδρογονανθράκων από αποστάγματα πετρελαίου ή προϊόντα πυρόλυσης. Η πυκνότητά του και το ιξώδες του είναι υπεύθυνα για τη συμπεριφορά του στο νερό.

Προσδιορισμός πυκνότητας

Τη στιγμή που το πετρέλαιο διαρρέει, η πυκνότητά του αυξάνεται προοδευτικά, έως ότου η τιμή να είναι παρόμοια με αυτή του θαλασσινού νερού. Αυτό οδηγεί σε φαινόμενα όπως εξάτμιση και γαλακτωματοποίηση. Καθώς η πυκνότητα του πετρελαίου αυξάνεται, μειώνεται η πλευστότητά του, καθιστώντας το πιο δύσκολο να απορροφηθεί. Η πυκνότητα είναι το πρώτο χαρακτηριστικό που προσδιορίζεται σε ένα υγρό καύσιμο και μετράται σε kg/m^3 (SI) ή lb/sq-ft . Σχεδόν

πάντα η μέτρηση γίνεται σε 15.6 °C ή 60 °F. Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται είτε με ζύγιση καθορισμένου όγκου καυσίμου σε ζυγό ακριβείας, είτε με εμβαπτιζόμενα πυκνόμετρα.

Το American Petroleum Institute ορίζει την πυκνότητα ενός υγρού καυσίμου σε βαθμούς API με βάση τη σχέση:

$$\text{Βαθμός API} = \frac{141,5}{E.B._{60/60F}} - 131,5$$

όπου E.B. είναι το σχετικό ειδικό βάρος του καυσίμου προς το νερό, όταν και τα δύο είναι σε θερμοκρασία 60° F ή 15.6 °C (**SEOS, 2013**).

Σε θερμοκρασία 15.6 °C προστέθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους ποσότητα όγκου πετρελαίου και νερού (μέχρι τη χαραγή), οι οποίες ζυγίστηκαν (απόβαρο και τελικό βάρος). Στη συνέχεια γνωρίζοντας τους όγκους σε mL και τις μάζες σε g, το ειδικό βάρος υπολογίστηκε από τη σχέση $E.B._{60/60F} = \frac{\text{Μάζα πετρελαίου}}{\text{Μάζα νερού}} = \frac{8.36 \text{ g}}{9.48 \text{ g}} = 0.88$. Η πυκνότητα του πετρελαίου θέρμανσης υπολογίστηκε σε βαθμούς API $= \frac{141.5}{0.88} - 131.5 = 29.30$ αλλά και από τη σχέση $d = \frac{m}{V} = \frac{8.36 \text{ g}}{10 \text{ mL}} = 0.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$.

Προσδιορισμός κινηματικού ιξώδους

Το ιξώδες μίας ουσίας περιγράφει την ανθεκτικότητά του στη ροή και ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία. Ο προσδιορισμός του κινηματικού ιξώδους του πετρελαίου θέρμανσης πραγματοποιήθηκε από κινηματικό ιξωδόμετρο τύπου RW 10 R της εταιρείας JANKE & KUNKEL. Πρόκειται για μια διάταξη γυάλινου δοχείου με θερμικές αντιστάσεις και αναδευτήρα. Το ειδικό ελαιόλουτρο αναδεύεται και θερμαίνεται, αφού θερμοστατηθεί εισάγεται μέσα το γυάλινο ιξωδόμετρο που περιέχει το υπό μελέτη πετρέλαιο για τη διεξαγωγή της μέτρησης.



Εικόνα 6: Συσκευή μέτρησης κινηματικού ιξώδους



Εικόνα 7: Ιξωδόμετρο

Η διαδικασία μέτρησης αρχίζει με τη θέρμανση του ελαιόλουτρου ώστε να επιτευχθεί θερμοκρασία 40 °C (θερμοστάτηση). Έπειτα το γυάλινο ιξωδόμετρο καθαρίζεται με τη χρήση κατάλληλων διαλυτών και στεγνώνεται με καθαρό και στεγνό φιλτραρισμένο αέρα για την αφαίρεση ιχνών του διαλύτη. Στο ιξωδόμετρο εισάγονται 10 mL πετρελαίου θέρμανσης μέχρι την πρώτη χαραγή και τοποθετείται ειδικό πώμα στην έξοδό του ώστε να μη ρέει πετρέλαιο. Σε ειδική βάση μέσα στο ελαιόλουτρο, στερεώνεται το ιξωδόμετρο. Μετά το πέρας 10 min, ώστε η θερμοκρασία του πετρελαίου να γίνει 40 °C, αφαιρείται το πώμα και χρονομετρείται η απόσταση που ρέει το πετρέλαιο από τη πρώτη χαραγή του ιξωδομέτρου μέχρι τη δεύτερη. Ο χρόνος αυτός σε sec πολλαπλασιάζεται με τη σταθερά του ιξωδομέτρου και έτσι υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες: $\xi = 184.39 \text{ sec} * 0.16 \text{ cst/sec} = 2.95 \text{ cst}$.

Όταν το πετρέλαιο χυθεί στη θάλασσα το ιξώδες του αυξάνεται προοδευτικά, πράγμα που οφείλεται ομοίως στα φαινόμενα εξάτμισης και γαλακτοματοποίησης. Κατά την εξάτμιση οι πτητικές οργανικές ενώσεις, που περιέχονται, απελευθερώνονται με αποτέλεσμα να γίνεται πιο πυκνό και πιο παχύρρευστο. Η αλλαγή του ιξώδους μεταβάλλει τη συμπεριφορά των ρύπων στην επιφάνεια της θάλασσας. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται το πετρέλαιο γίνεται πιο παχύρρευστο (SEOS, 2013).

3.2.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ

1) Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα

Η προμήθεια της ιπτάμενης τέφρας έγινε από τον ΘΗΣ Καρδιάς. Η τέφρα που παράγεται στην περιοχή Καρδιάς έχει κυμαινόμενη σύσταση, χαρακτηρίζεται ανομοιογενής και η ποιότητά της εξαρτάται έντονα από την ποιότητα της καύσης στο λέβητα και από το μέτωπο εξόρυξης.

Προσδιορισμός υγρασίας

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσδιορισμού της ικανότητας προσρόφησης σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM F 726 – 06 αναφορικά με τις απαιτούμενες συνθήκες ανήκει και η υγρασία του προσροφητή, καθώς απαιτείται να είναι 70 %. Για το λόγο αυτό, προσδιορίστηκε η υγρασία της τέφρας.

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας δείγματος τέφρας, ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας το απόβαρο της πυρίμαχης κάψας στην οποία τοποθετείται το δείγμα της τέφρας και καταγράφεται το μικτό τους βάρος. Η ξήρανση λαμβάνει χώρα στους 105 °C για 24 ώρες. Μετά από 24 ώρες ζυγίζεται και καταγράφεται το τελικό μικτό βάρος τους. Πιο συγκεκριμένα η υγρασία σε κάθε δείγμα ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας νερού που περιέχεται σε αυτό, προς το ολικό βάρος του στερεού, εκφρασμένο σε ποσοστό (%). Με τη χρήση της παρακάτω σχέσης προσδιορίζεται η υγρασία:

$$\begin{aligned}\text{Ποσοστό υγρασίας} &= \frac{\text{Αρχικό βάρος τέφρας} - \text{Τελικό βάρος τέφρας}}{\text{Αρχικό βάρος τέφρας}} * 100\% \\ &= \frac{1.0309 \text{ g} - 1.024 \text{ g}}{1.0309 \text{ g}} * 100\% = 0.67 \%\end{aligned}$$

Προσδιορισμός pH

Ο προσδιορισμός pH του δείγματος τέφρας πραγματοποιήθηκε σε αναλογία τέφρας προς απιονισμένο νερό (1:3). Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 10 g στερεού δείγματος σε μία ογκομετρική φιάλη και 30 mL απιονισμένου νερού. Έπειτα το δείγμα αναδεύτηκε στη συσκευή μαγνητικής ανάδευσης για 20 min. Μετά

την ανάδευση, το δείγμα ηρεμεί για 10 min και με χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου τύπου CRISON η τιμή του pH προσδιορίστηκε 12.65.

TCLP ανάλυση

Η μέθοδος TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) είναι μια διαδικασία χαρακτηρισμού της τοξικότητας του εκχυλίσματος ενός δείγματος προσομοιώνοντας τις συνθήκες υγειονομικής ταφής. Με τον καιρό και τις συνθήκες που επικρατούν, το νερό της βροχής και τα άλλα υγρά που υπάρχουν, αντιδρούν με τα στερεά και άλλα υγρά απόβλητα (τοξικά μέταλλα, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα) στον χώρο υγειονομικής ταφής. Έτσι τα στραγγίσματα που δημιουργούνται, διηθούνται μέσω του χώματος έχοντας απορροφήσει επικίνδυνες και μολυσματικές ουσίες, αποτελώντας κίνδυνο για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον μέσω του νερού (ehso, 2015).

Τα όρια και οι παράμετροι αποδοχής ενός στερεού αποβλήτου ή επικίνδυνου στερεού αποβλήτου, καθορίζονται για την Ελλάδα από την απόφαση της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2003/33/EC ενώ για τις ΗΠΑ, από τη δοκιμή εκπλυσιμότητας. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια για ορισμένα στοιχεία.

Πίνακας 4: Όρια TCLP (ehso, 2015)

Στοιχεία	TCLP όριο (mg/L)
Αρσενικό	5.0
Βάριο	100.0
Κάδμιο	1.0
Χρώμιο	5.0
Μόλυβδος	5.0
Υδράργυρος	0.2
Σελήνιο	1.0
Άργυρος	5.0

Στο συγκεκριμένο πείραμα η δοκιμή εκπλυσιμότητας βασίστηκε στην Αμερικανική μέθοδο USEPA Method 1311. Σύμφωνα με αυτήν παρασκευάζονται δύο διαλύματα εκχύλισης. Το πρώτο διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη 5.7 mL CH_3COOH σε 500 mL απεσταγμένου νερού και με προσθήκη 64.3 mL 1N NaOH,

καθώς αραιώνεται μέχρι ο τελικός του όγκος να φτάσει το 1L ώστε το pH του να είναι 4.93 ± 0.05 . Το δεύτερο διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη 5.7 mL CH_3COOH σε 500 mL απιονισμένου νερού και αραιώνεται μέχρι ο τελικός του όγκος να φτάσει το 1L, ώστε το pH του να είναι 2.88 ± 0.05 .

Η διαδικασία TCLP ξεκινάει ζυγίζοντας 5 g ξηρού δείγματος τέφρας τα οποία μεταφέρονται σε κωνική φιάλη των 500 mL και προστίθενται 96.5 mL απιονισμένου νερού. Έπειτα αναδεύονται σε υδατόλουτρο για 5 min χωρίς θέρμανση και ακολουθεί μέτρηση του pH.

Αν το $\text{pH} > 5$, τότε δημιουργείται άλλο διάλυμα με προσθήκη 424 mL απιονισμένου νερού και 76 mL HCl. Μετά ομογενοποιείται το διάλυμα και γίνεται λήψη 3.5 mL 1 N HCl το οποίο προστίθεται στο αρχικό διάλυμα που περιέχει την τέφρα. Ακολουθεί πολτοποίηση και θέρμανση του διαλύματος τέφρας στους 50 °C για 10 min. Στη συνέχεια παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου για 15 min και γίνεται μέτρηση του pH. Αν το $\text{pH} > 5$ τότε χρησιμοποιείται το δεύτερο διάλυμα για τα επόμενα βήματα αλλιώς αν $\text{pH} < 5$ τότε χρησιμοποιείται το πρώτο διάλυμα.

Ανάλογα με το pH δημιουργείται διάλυμα αναλογίας 1 g τέφρας προς 20 mL πρώτου ή δεύτερου διαλύματος και αναδεύεται για 18 ± 2 ώρες σε 30 ± 2 rpm. Ακολουθεί λήψη του υπερκείμενου υγρού με απόχυση και διηθείται με nylon φίλτρο 0.45 μm για να αναλυθεί με τη μέθοδο ICP-MS αφού το δείγμα έχει οξυνιστεί με HNO_3 .

ICP – MS ανάλυση

Η μέθοδος ICP – MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) είναι μια τεχνική ανάλυσης υγρών δειγμάτων για τον προσδιορισμό τοξικών μετάλλων. Πραγματοποιείται με ιονισμό του δείγματος, κάνοντας χρήση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και στη συνέχεια με φασματομετρία μαζών διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται τα ιόντα. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση αυτή ήταν της εταιρείας Agilent Technologies και πρόκειται για το όργανο ICP – MS τύπου 7500 cx. Στον Πίνακα 5 δίνεται το κατώτερο όριο ανίχνευσης, ή DL (Detection Limit), δηλαδή η χαμηλότερη ποσότητα, για κάθε στοιχείο, που ήταν δυνατό να ανιχνευτεί στο ICP-MS, αλλά και τα όρια ποσοτικοποίησης που είναι ενδεικτικά της ποσότητας των υπό εξέταση στοιχείων που βρίσκονται στα δείγματα.

Πίνακας 5: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των στοιχείων που αναλύθηκαν

Στοιχείο	Μονάδα συγκέντρωσης	Διαμέτρηση DL	Διαμέτρηση QL
B	ppb	2.20E-02	7.32E-02
Mg	ppm	5.21E-03	1.74E-02
Al	ppm	4.50E-03	1.50E-02
Si	ppm	3.55E-03	1.18E-02
Ca	ppm	2.88E-02	9.59E-02
V	ppb	1.49E-02	4.95E-02
Cr	ppb	2.56E-02	8.53E-02
Mn	ppb	6.92E-02	2.31E-01
Fe	ppm	9.56E-04	3.19E-03
Co	ppb	7.86E-03	2.62E-02
Ni	ppb	7.24E-02	2.41E-01
Cu	ppb	1.61E-02	5.37E-02
Zn	ppb	1.05E-01	3.50E-01
Ga	ppb	3.75E-02	1.25E-01
Ge	ppb	2.39E-02	7.95E-02
As	ppb	2.68E-02	8.94E-02
Sr	ppb	1.14E-01	3.81E-01
Zr	ppb	3.38E-02	1.13E-01
Cd	ppb	1.19E-02	3.96E-02
In	ppb	2.70E-02	9.01E-02
Sn	ppb	4.61E-02	1.54E-01
Sb	ppb	4.51E-02	1.50E-01
Ba	ppb	1.21E-02	4.03E-02
La	ppb	2.99E-03	9.95E-03
Ce	ppb	8.21E-03	2.74E-02
Pr	ppb	8.91E-04	2.97E-03
Eu	ppb	2.04E-03	6.80E-03
Eu	ppb	9.44E-04	3.15E-03
Tb	ppb	4.96E-04	1.65E-03
Dy	ppb	2.47E-03	8.22E-03
Dy	ppb	6.97E-04	2.32E-03
Dy	ppb	1.88E-03	6.28E-03
Hg	ppb	2.92E-02	9.73E-02
Pb	ppb	5.23E-02	1.74E-01
Th	ppb	7.79E-03	2.60E-02
U	ppb	9.29E-03	3.10E-02

Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Thermogravimetric analysis TG ή thermal gravim analysis TGA καλείται αντίστοιχα Θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης. Σύμφωνα με την μέθοδο προσδιορίζονται οι αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών ως συνάρτηση της αύξησης της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Η μέθοδος αυτή παρέχει ποσοτική μέτρηση της μεταβολής της μάζας σε υλικά ως συνάρτηση της αύξησης της θερμοκρασίας. Οι πληροφορίες που παρέχει σχετίζονται με φυσικά φαινόμενα, όπως οι μεταβάσεις φάσης δεύτερης τάξης, συμπεριλαμβανομένης της εξάτμισης, εξάχνωσης, απορρόφησης, προσρόφησης και εκρόφησης. Ομοίως, μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά και με χημικά φαινόμενα, συμπεριλαμβανομένων της αφυδάτωσης, αποσύνθεσης και οξείδωσης ενός δείγματος με το χρόνο και τη θερμοκρασία. Για τις ανάγκες της εργασίας η TGA ανάλυση δεν αποσκοπούσε στον προσδιορισμό της συμπεριφοράς και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υλικού αλλά, κυρίως στον προσδιορισμό της υδροφοβικότητας των προσροφητών καθώς σύμφωνα με μελέτη των **Giaya et al, 2000**, ο λόγος της θερμοκρασίας στους 150 προς 400 °C παρέχει πληροφορίες για την υδροφοβικότητα μέσω του τύπου:

$$h = \frac{\text{Weightlossupto } 150^{\circ}\text{C}}{\text{Weightlossupto } 400^{\circ}\text{C}}$$

Σύμφωνα με τον λόγο αυτό όσο πιο κοντά είναι στο 1, το δείγμα είναι πολύ υδρόφοβο, ενώ όσο πιο κοντά είναι στο 0 πολύ υδρόφιλο.

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση για τον προσδιορισμό της υδροφοβικότητας των προσροφητών πραγματοποιήθηκε από έναν θερμοζυγό ακριβείας, τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer. Η συσκευή αυτή καταγράφει τη μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου και τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης, το σύστημα μέτρησης σήματος και το σύστημα παροχής ισχύος.



Εικόνα 8: Συσκευή θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (researchndevlopment, 2013)

Το δείγμα που εισέρχεται στη συσκευή πρέπει να είναι ξηρό και καλά κονιορτοποιημένο. Έπειτα, προστίθεται ποσότητα 250 μm του δείγματος σε ένα μικρό κεραμικό δείγματοφορέα και τοποθετείται στον ηλεκτρονικό μικροζυγό του φούρνου, όπου περιβάλλεται από μία ηλεκτρική αντίσταση. Η θέση του ζυγού προσδιορίζεται από μία φωτοδίοδο και διατηρείται στη μηδενική θέση από ένα ρεύμα που διέρχεται από έναν ηλεκτρομαγνήτη, άμεσα συνδεδεμένο με τη μία πλευρά του ζυγού, ο οποίος εμπεριέχει ένα πυρήνα από μαλακό σίδηρο. Αν τοποθετηθεί βάρος στο ζυγό, τότε οι μεταβολές στο ηλεκτρικό ρεύμα αντανακλούν μεταβολές στο βάρος που δέχεται ο ζυγός. Αυτές οι μεταβολές ανιχνεύονται από ένα υπερευαίσθητο γαλβανόμετρο. Η θέση μηδενισμού του ζυγού προσδιορίζεται από την τοποθέτηση ενός αντίβαρου στην αντίθετη πλευρά του άξονα του ζυγού. Το σήμα που προκύπτει από την καταμέτρηση υφίσταται ενίσχυση και επεξεργασία και καταλήγει σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου και καταγράφεται. Ο υπολογιστής χρησιμοποιείται τόσο για τον έλεγχο λειτουργίας, όσο και για τη διαχείριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια λογισμικού.

Στον φούρνο, το δείγμα μπορεί να εκτεθεί είτε σε ατμόσφαιρα αζώτου ή αέρα, ανάλογα με τον τύπο της αποσύνθεσης. Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία υποβλήθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα (καύση). Στο τέλος της ανάλυσης παρουσιάζονται χαρακτηριστικές θερμοσταθμικές καμπύλες για το κάθε υλικό.

Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας (BET)

Η μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller theory) αποσκοπεί στον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας ενός υλικού, η οποία υπολογίζεται από το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο. Η ειδική επιφάνεια προσδιορίζεται με φυσική προσρόφηση μορίων αερίου πάνω στη στερεή επιφάνεια του υλικού που εξετάζεται, παρουσιάζοντας το ποσό του προσροφημένου αερίου στην επιφάνεια του υλικού. Η θεωρία εξηγεί τις ασθενείς δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του αερίου προσροφήσεως και του εμβαδού της προσροφητικής επιφάνειας του εξεταζόμενου στερεού δείγματος.

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας έγινε με τη βοήθεια της συσκευής τύπου NOVA 2200 της εταιρίας Quanta chrome, του εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών διεργασιών.



Εικόνα 9: Συσκευή ανάλυσης BET, NOVA 2200

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας απαιτεί το δείγμα να είναι κονιορτοποιημένο και ξηρό. Ποσότητα περίπου 0.2 g εισάγεται στην ειδική γυάλινη κυψέλη και τοποθετείται στη συσκευή 24 ώρες για απαέρωση. Έτσι, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του αέρα από τους πόρους του δείγματος για να μπορέσει να

εισέλθει το άζωτο και να αποφευχθούν λανθασμένα αποτελέσματα. Έπειτα, εισάγεται άζωτο στη συσκευή και αρχίζει η διαδικασία υπολογισμού της ειδικής επιφάνειας παρουσιάζοντας τα αποτελέσματα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με τον οποίο είναι συνδεδεμένο η συσκευή.

2) Πυρηνόξυλο

Ομοίως, οι παραπάνω διαδικασίες διεξήχθησαν για τον οργανικό προσροφητή (pH, προσδιορισμός υγρασίας, θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TGA, προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας BET). Σύμφωνα με τον χαρακτηρισμό η τιμή του pH είναι 5.06 και η υγρασία του δείγματος 0.58 %.

3.2.3. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ

A) Επεξεργασία ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας με προσθήκη SO

Όσον αφορά την επεξεργασία της λιγνιτικής τέφρας για την αύξηση της ελαιοφιλικότητάς της χρησιμοποιήθηκε ελαϊκό νάτριο βασιζόμενη στην έρευνα των **Karakasi and Moutsatsou, 2010**. Το ελαϊκό νάτριο είναι μία χημική ένωση με μοριακό τύπο $C_{17}H_{33}COONa$ και έχει στερεή μορφή άσπρης λεπτόκοκκης σκόνης η οποία είναι διαλυτή στο νερό και στην αλκοόλη. Δημιουργείται από αντίδραση του ελαϊκού οξέος $C_{17}H_{33}COOH$ με προσθήκη $NaOH$. Το ελαϊκό νάτριο επιλέχτηκε για την τροποποίηση της ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας διότι βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα συνδυάζοντας χαμηλό κόστος και υψηλή βιοδιασπασιμότητα.

Διάφορες εφαρμογές του ελαϊκού νατρίου έχουν πραγματοποιηθεί για την διερεύνηση των επιπτώσεων των ιόντων μολύβδου στην επίπλευση του ημιμορφίτη παρουσία $NaCl$ (**Liu et al, 2016**), για το σχηματισμό συμπλόκου κυτταροτοξικού στον τομέα της ιατρικής σε καρκινικά κύτταρα (**Kehoe and Brodkob, 2014**) καθώς και για την αύξηση της ελαιοφιλικότητας ιπτάμενης τέφρας (**Karakasi and Moutsatsou, 2010**).

Η επεξεργασία της λιγνιτικής τέφρας με ελαϊκό νάτριο γίνεται σε αναλογία στερεού/υγρού 1 g τέφρας προς 5 mL απιονισμένου νερού και προσθήκη 0.004 g

SO. Έπειτα, το δοχείο τοποθετείται σε θερμική πλάκα και αναδεύεται με σταθερή ταχύτητα περιστροφής 500 rpm στους 90 °C για 15 min. Επόμενο στάδιο είναι η ξήρανό του σε φούρνο στους 100 °C για 24 h και λειοτρίβισή στον αχάτη. Η μέθοδος βασίστηκε στην έρευνα των **Karakasi and Moutsatsou, (2010)**. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η επεξεργασία της τέφρας με ελαϊκό νάτριο έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη προσρόφηση πετρελαϊκού ρύπου. Οι παρακάτω εικόνες 10, 11, 12 απεικονίζουν την επεξεργασία της ΙΑΤ.



Εικόνα 10: Επεξεργασία τέφρας με προσθήκη SO



Εικόνα 11: Επεξεργασμένη τέφρα μετά την ξήρανοση **Εικόνα 12:** Κονιορτοποιημένη τέφρα για χρήση

Έχοντας προετοιμάσει όλα τα δείγματα, πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων για την αποκατάσταση βεβαρημένου με πετρελαϊκούς ρύπους θαλάσσιου περιβάλλοντος βάσει της μεθόδου ASTM F 726-06. Με αυτή την εργαστηριακή δοκιμή προσδιορίζεται η απόδοση των προσροφητών στην αφαίρεση ελαίων από την υδατική φάση.

B) Επεξεργασία πυρηνόξυλου με H_2SO_4 και πυρόλυση

Η επεξεργασία του πυρηνόξυλου είχε στόχο τη βελτίωση των προσροφητικών του ιδιοτήτων μέσω ενεργοποίησης του char. Το char γνωστό και ως βιοεξανθράκωμα είναι το στερεό υπόλειμμα της διεργασίας της πυρόλυσης και είναι πλούσιο σε στοιχειακό άνθρακα. Συχνή εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος είναι είτε στο έδαφος, ώστε να το εμπλουτίσει με άζωτο, είτε ως προσροφητικό υλικό (**Mustafa et al, 2011**).

Στο παρελθόν έχουν γίνει προσπάθειες ενεργοποίησης οργανικών παραπροϊόντων σε κουκούτσια και φλοιούς φρούτων (πορτοκάλι, βερίκοκο, σταφύλι, ροδάκινο, ελιά). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία περιλαμβάνει αρχικά καθαρισμό του δείγματος από προσμίξεις. Το δείγμα πλύθηκε 3 φορές με κρύο απιονισμένο νερό και 3 φορές με ζεστό απιονισμένο νερό βάσει της μελέτης **Aslaibi et al, (2013)**. Μετά από ξήρανση στους 110 °C για 24 h, το υλικό αλέστηκε σε ηλεκτρικό μαχαιρόμυλο χρησιμοποιώντας κόσκινο με διάμετρο πόρων 0.25 μm. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε διάλυμα H_2SO_4 (10 %) σε αναλογία στερεού/υγρού 1 g προς 4 mL σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (**Mechati et al, 2015**). Το διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμαντική πλάκα με ανάδευση για 10 min στους 25 °C. Αμέσως μετά ακολούθησε ανάδευση στους 90 °C για 3 h σύμφωνα με τους (**Mechati et al, 2015**). Έπειτα, το διάλυμα τοποθετήθηκε στους 120 °C για 24 h (**Larous and Meniai, 2016**) και κονιορτοποιήθηκε. Από το στερεό κονιορτοποιημένο δείγμα που προέκυψε ακολουθήθηκαν δύο διαδικασίες ώστε να γίνει ουδέτερο το pH: 1) εξουδετέρωση με διάλυμα καυστικού καλίου (KOH) συγκέντρωσης 10 M (**Alslaibi et al, 2013**) και 2) πλύσιμο με απιονισμένο νερό (**Larous et al, 2016**). Έπειτα, και στις δύο περιπτώσεις το δείγμα τοποθετήθηκε για ξήρανση στους 110 °C

για 24 h, κονιορτοποιήθηκε και πυρόλυθηκε στους 300 °C για χρονικό διάστημα 1 h για ενεργοποίηση του char (**Mechati et al, 2015**).

Η διαδικασία της πυρόλυσης έλαβε χώρα σε ειδικό πυρολυτικό φούρνο τύπου Linn High Therm σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου και ρυθμό παροχής αζώτου 200 mL/min. Η πυρόλυση πραγματοποιείται στους 300 °C για 1 h κατά την οποία η θέρμανση ξεκινάει σταδιακά με βήμα 12 °C/min ως ότου η θερμοκρασία φτάσει στους 200 °C και στη συνέχεια με βήμα 6 °C/min για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας (300 °C). Ο χρόνος πυρόλυσης αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που παραμένει το δείγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία. Δηλαδή, όταν πραγματοποιείται πείραμα πυρόλυσης στους 300 °C για 1 h, το χρονικό διάστημα των 60 min ξεκινά από τη στιγμή που η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου κυμαίνεται στους 300°C. Όταν περάσει το χρονικό διάστημα της 1 h, τα δείγματα απομακρύνονται από το φούρνο, εξισορροπείται η θερμοκρασία τους τοποθετώντας τα σε ξηραντήρα, κατόπιν ζυγίζονται και αποθηκεύονται σε πλαστικά δοχεία για μετέπειτα χρήση τους.



Εικόνα 13: Πυρολυτικός φούρνος Linn High Therm

Μετά τη διαδικασία πυρόλυσης προσδιορίστηκε το ποσοστό των πτητικών που απομακρύνθηκαν, υπολογίστηκε η απόδοση της πυρόλυσης στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος και έγινε σύγκρισή των δειγμάτων αναφορικά με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε (με και χωρίς προσθήκη KOH). Ως απόδοση ορίζεται το πηλίκο της παραγόμενης ποσότητας βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην αρχή εκφρασμένο επί τοις εκατό (%). Έτσι λοιπόν η απόδοση του βιοεξανθρακώματος υπολογίζεται, ως ακολούθως:

$$\text{Yield (\%)} = \frac{M_{\text{biochar}}}{M_{\text{αρχικού υλικού}}} * 100$$

Όπου: M_{biochar} : η μάζα του βιο-εξανθρακώματος (g)

$M_{\text{αρχικού υλικού}}$: η μάζα του υλικού πριν την πυρόλυση (g)

Πίνακας 6: Αποτελέσματα πυρόλυσης

Βάρος πυρηνόξυλου αρχικό	Βάρος πυρηνόξυλου τελικό	Απόδοση (yield)
Δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου με θειϊκό οξύ και ΚΟΗ		
225.9933	190.8850	84.4649
Δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου με θειϊκό οξύ		
21.7518	3.6194	16.6395

Ο λόγος της μάζας βιο-εξανθρακώματος που παράγεται προς τη μάζα του επεξεργασμένου πυρηνόξυλου παρέχει το λεγόμενο yield. Όπως προκύπτουν τα αποτελέσματα της πυρόλυσης στον Πίνακα 6, για το δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου χωρίς προσθήκη ΚΟΗ, η απόδοση υπολογίζεται σε 16.64 %, ενώ για το δείγμα το οποίο επεξεργάστηκε με ΚΟΗ η απόδοση ήταν 84.46 %. Ενδεχομένως το υψηλό ποσοστό απόδοσης, δηλαδή οι μικρές απώλειες του υλικού στη πυρόλυση, να οφείλεται στη δημιουργία άλατος (H_2SO_4 και ΚΟΗ). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι και στις δύο περιπτώσεις υπάρχουν απώλειες για το πυρολυμένο πυρηνόξυλο. Βέβαια, η απομάκρυνση των αλάτων είναι εφικτή μετά από πλύση του υλικού ώστε να μην αλλοιωθεί η σύστασή του (ειδική επιφάνεια, πορώδες, κλπ.) Τα άλατα αυτά δεν πυρολύονται και δικαιολογούν το μικρό ποσοστό απωλειών, αλλά απομακρύνονται κατά το πλύσιμο του υλικού.

Στη συνέχεια λοιπόν ακολούθησε πλύσιμο του επεξεργασμένου δείγματος με απιονισμένο νερό σε δοχείο ζέσεως με μαγνητική ανάδευση και απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού. Τέλος, το δείγμα εισήχθη σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 h, κονιορτοποιήθηκε, έτοιμο για τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης πετρελαίου.

3.2.4. Δοκιμές προσρόφησης (ASTMF 726-06)

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε προσομοίωση των συνθηκών που λαμβάνουν χώρα σε περιστατικά πετρελαιοκηλίδων. Η ικανότητα προσρόφησης του πυρηνόξυλου και της τέφρας προσδιορίστηκαν βάσει της πρότυπης μεθόδου ASTM 726-06. Αυτή η μέθοδος δοκιμής καλύπτει τις εργαστηριακές δοκιμές που περιγράφουν την απόδοση των προσροφητών στην αφαίρεση επιφανειακών ελαίων και μη αναμίξιμων υγρών από την επιφάνεια του νερού.

Η διαδικασία της μεθόδου επαναλήφθηκε για : **i) ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο, ii)_a) επεξεργασμένο πυρηνόξυλο** [με προσθήκη θειϊκού οξέος (10 % διάλυμα) και εξουδετέρωση με KOH (καυστικού καλίου), πυρόλυση στους 300 °C και έπειτα πλύσιμο του δείγματος με απιονισμένο νερό για ενεργοποίηση του char], **ii)_b) επεξεργασμένο πυρηνόξυλο χωρίς εξουδετέρωση με KOH**, πυρόλυση στους 300 °C και έπειτα πλύσιμο του δείγματος με απιονισμένο νερό για ενεργοποίηση του char (για την διερεύνηση της καλύτερης δυνατής ενεργοποίησης του char ως προσροφητικό υλικό), **iii) ανεπεξέργαστη ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα** από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό Καρδιάς και **iv) ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα επεξεργασμένη με προσθήκη ελαϊκού νατρίου**.

3.2.4.1 Υλικά

Για την εκπόνηση των πειραμάτων, χρησιμοποιούνται δείγμα θαλασσινού νερού, πετρέλαιο θέρμανσης, δείγμα οργανικού & ανόργανου προσροφητή, ελαϊκό νάτριο (sodium oleate), θειϊκό οξύ (H_2SO_4) και KOH.

Το δείγμα θαλασσινού νερού που εξετάζεται στο συγκεκριμένο πείραμα προέρχεται από τη παραλία της Νέας Χώρας του νομού Χανίων. Η επιλογή της τοποθεσίας λήψης του δείγματος από τη συγκεκριμένη περιοχή έγινε λόγω της καθαρότητας του νερού και της χαμηλής συγκέντρωσης ανεπιθύμητων ενώσεων που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε παρερμηνεία των αποτελεσμάτων. Σύμφωνα με δημοσιευμένη έρευνα που αφορούσε τις παραλίες του νομού Χανίων περιλαμβάνοντας τη παραλία της Νέας Χώρας, οι παράμετροι που εξετάστηκαν αφορούσαν τη θολρότητα, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο και τον αριθμό αποικιών

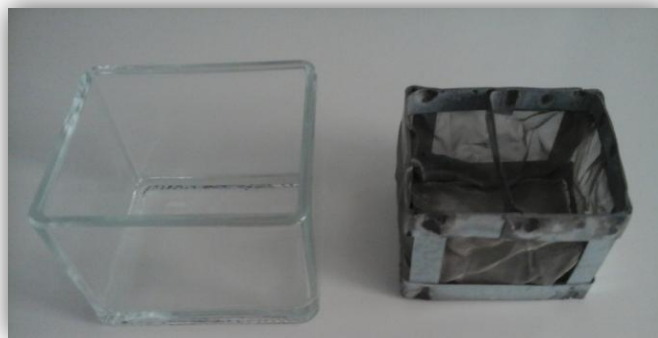
Total coliforms (TC), Escherichia coli (E. coli) και Faecal streptococci (Enterococcus). Το δείγμα θαλασσινού νερού διατηρήθηκε στο ψυγείο προκειμένου να γίνεται σταδιακή χρήση σύμφωνα με τις ανάγκες του πειράματος. Τα αποτελέσματα της ποιότητας νερού κυμάνθηκαν εντός των ορίων του ισχύοντος κανονισμού για τα νερά κολύμβησης με το μεγαλύτερο αριθμό των δειγμάτων να παρουσιάζει μηδενικό μικροβιολογικό φορτίο **(teicrete, 2005)**. Έπειτα τα δοχεία με το δείγμα θαλασσινού νερού αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο και χρησιμοποιήθηκαν σταδιακά σύμφωνα με τις ανάγκες του πειράματος.

Το πυρηνόξυλο προέρχεται από εργοστάσιο επεξεργασίας πυρήνα της περιοχής των Χανίων και χρησιμοποιήθηκε ανεπεξέργαστο μετά από κονιορτοποίηση, καθώς και μετά από επεξεργασία με H_2SO_4 .

Ο ανόργανος προσροφητής είναι η ΙΛΤ, η οποία προέρχεται από τον θερμοηλεκτρικό εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Καρδίας στη Δυτική Μακεδονία. Το δείγμα χρησιμοποιείται ανεπεξέργαστο απευθείας από το εργοστάσιο, αλλά και επεξεργασμένο με προσθήκη ελαϊκού νατρίου (SO).

3.2.4.2 Πειραματική Διάταξη (Συσκευή)

Η πειραματική διάταξη της εργαστηριακής δοκιμής αποτελείται από ένα γυάλινο τετράγωνο πυρίμαχο δοχείο και από ένα ανοξείδωτο μεταλλικό καλάθι (ντυμένο περιμετρικά και στο πυθμένα με γαλβανισμένη σίτα), όπως φαίνεται στην Εικόνα 14. Οι διαστάσεις του δοχείου είναι 6 X 8 X 10 cm και το πάχος το τοιχωμάτων του είναι 0.5 cm, καθαρού όγκου 400 cm³. Η επιλογή του δεν ήταν απρομελέτητη, αλλά βασίστηκε στη μεγάλη ανθεκτικότητά του (συστολή - διαστολή, κραδασμούς λόγω ανάδευσης του δοχείου) για να ανταποκρίνεται στις συνθήκες του πειράματος. Αντίστοιχα, οι διαστάσεις του καλαθιού είναι 5 X 7 X 9 cm, κατασκευασμένο σε μηχανουργείο, ώστε να αντέχει την επαφή με νερό και πετρέλαιο χωρίς να διαβρωθεί, και η γαλβανισμένη σίτα με ανοίγματα πόρων διαμέτρου 0.5 μm. Η διάμετρος αυτή θεωρήθηκε κατάλληλη για την αποφυγή καθίζησης των υλικών (τέφρα κλπ) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.



Εικόνα 14: Πειραματική διάταξη

➤ DYNAMIC DEGRADATION TEST

Η παραπάνω μέθοδος πραγματοποιείται σε συνθήκες θερμοκρασίας 23 ± 4 °C. Σύμφωνα με αυτήν, σε γυάλινο δοχείο όγκου 4 L προστίθεται θαλασσινό νερό όγκου 2 L και έπειτα προστίθενται 4 - 10 g προσροφητή. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε μικρότερη κλίμακα περιλαμβάνοντας ειδικό δοχείο όγκου 400 mL και ποσότητα θαλασσινού νερού 200 mL, αντίστοιχα. Εντός του γυάλινου δοχείου τοποθετείται ανοξείδωτο μεταλλικό καλάθι που αποτελείται από ανοξείδωτη σίτα περιμετρικά, ενώ προσομοιώνοντας τις συνθήκες της μεθόδου χρειάστηκε 1 g τέφρας σχετικής υγρασίας 70 %. Το διάλυμα αναδεύεται για 15 min (150 rpm/min) σε συσκευή μαγνητικής περιστροφικής ανάδευσης. Έπειτα, το δείγμα παραμένει σε ηρεμία για 2 min, το ανοξείδωτο καλάθι στραγγίζεται για περίπου 30 sec και ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας. Κατά τη διάρκεια του πειράματος δίνεται μεγάλη προσοχή στην παρακολούθηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Για παράδειγμα τι συμβαίνει κατά τη διάρκεια της στράγγισης, ποιο είναι το χρώμα του διαλύματος και αν η ποσότητα της τέφρας που πέρασε τη σίτα και βρίσκεται στο πυθμένα του δοχείου είναι μεγαλύτερη από 10 % της αρχικής ποσότητας της τέφρας, τότε η μέθοδος επαναλαμβάνεται. Έπειτα από κάθε χρήση, το γυάλινο δοχείο πλένεται και ομογενοποιείται με θαλασσινό νερό, ενώ το καλάθι – σίτα πλένεται και ομογενοποιείται με απιονισμένο νερό, και τοποθετείται σε φούρνο για να στεγνώσει στους 100 °C για 10 min. Για κάθε μέτρηση η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές και λαμβάνεται υπόψη ο μέσος όρος των τριών

μετρήσεων για τον υπολογισμό της υδροαπορροφητικότητας. Η υδροαπορροφητικότητα υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Υδροαπορροφητικότητα} = \frac{S_W}{S_0} = \frac{S_{WT} - S_0}{S_0}$$

Όπου : S_W : προσροφημένο νερό (g), S_0 : αρχικό ξηρό βάρος προσροφητή (g),

S_{WT} : βάρος προσροφητή στο τέλος της δοκιμής (g).

Στα πλαίσια του **dynamic degradation test** η ίδια διαδικασία, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, εφαρμόζεται ξανά (συνθήκες θερμοκρασίας 23 ± 4 °C, θαλασσινό νερό όγκου 2 L) με την επιπλέον προσθήκη ελαίου 3 mL. Ακολουθώντας την πρότυπη μέθοδο, οι αντίστοιχες συνθήκες του πειράματος ήταν (200 mL θαλασσινό νερό: 0.3 mL πετρέλαιο θέρμανσης). Αυτές οι συνθήκες, όπως παρουσιάστηκαν είναι ανάλογες μίας πετρελαιοκηλίδας. Για τον προσδιορισμό της ελαιοφιλικότητας του προσροφητή χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση:

$$\text{Ελαιοφιλικότητα} = \frac{S_S}{S_0} = \frac{S_{ST} - S_0}{S_0}$$

Όπου : S_S : προσροφημένο πετρέλαιο (g), S_0 : αρχικό ξηρό βάρος προσροφητή (g),

S_{ST} : βάρος προσροφητή στο τέλος της δοκιμής (g).

➤ OIL ADSORPTION – SHORT TEST 1

Στόχος των πειραμάτων αυτών είναι ο προσδιορισμός της ελαιοφιλικότητας του προσροφητή απουσία θαλασσινού νερού (το οποίο θεωρείται ανταγωνιστικός παράγοντας) πραγματοποιώντας σύντομες δοκιμές.

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες θερμοκρασίας 23 ± 4 °C. Στο δοχείο της πειραματικής διάταξης, ανάγοντας τις συνθήκες της μεθόδου, προστίθενται πετρέλαιο θέρμανσης πάχους 1.25 cm. Το ανοξείδωτο μεταλλικό καλάθι ζυγίζεται (απόβαρο), τοποθετείται μέσα στο δοχείο και καλύπτεται με προσροφητικό υλικό πάχους 1.25 cm και σχετικής υγρασίας 70 %.

Ακολουθώς, η πειραματική διάταξη τοποθετείται σε συσκευή μαγνητικής περιστροφικής ανάδευσης στα 150 rpm/min για 15 min. Αφού ηρεμήσει το δείγμα για 2 min, χρειάζονται 30 sec ώστε να στραγγίσει το καλάθι και να ζυγιστεί το τελικό βάρος με το προσροφημένο υλικό.

Το γυάλινο δοχείο και το εσωτερικό καλάθι καθαρίζονται μετά από κάθε χρήση όπως περιγράφηκε στα degradation tests και για κάθε μέτρηση η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Έπειτα, υπολογίζεται η μέση τιμή των μετρήσεων αυτών και αν το σφάλμα υπερβαίνει το 15 % η μέθοδος επαναλαμβάνεται από την αρχή. Η ελαιοφιλικότητα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Ελαιοφιλικότητα} = \frac{S_s}{S_0} = \frac{S_{ST} - S_0}{S_0}$$

Όπου : S_s : προσροφημένο πετρέλαιο (g), S_0 : αρχικό ξηρό βάρος προσροφητή (g), S_{ST} : βάρος προσροφητή στο τέλος της δοκιμής (g).

OIL ADSORPTION – SHORT TEST 2 προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας

Τα παραπάνω πειράματα εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό της υδροαποροφητικότητας και της ελαιοφιλικότητας των προσροφητών. Ωστόσο, για τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης πετρελαίου των υλικών σε συνθήκες πετρελαιοκηλίδας, πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικά πειράματα (SHORT TEST) σύμφωνα με τις συνθήκες που παρέχει η βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τους **Karakasi and Moutsatsou, (2010)**, για την προσομοίωση απαιτείται παρουσία θαλασσινού νερού και πετρελαίου σε αναλογία 150:2 (mL) και 1 g προσροφητή (η οποία αποκλίνει ελάχιστα από τις συνθήκες του δεύτερου μέρους του dynamic test).

Η ελαιοφιλικότητα/ικανότητα προσρόφησης ελαίου, στην προκειμένη περίπτωση πετρελαίου θέρμανσης, υπολογίζεται και πάλι από τη σχέση:

$$\text{Ελαιοφιλικότητα} = \frac{S_{SV}}{S_{OV}} = \frac{\frac{S_s}{d_{oil}}}{\frac{S_0}{d_{water}}}$$

Όπου : S_s : προσροφημένο πετρέλαιο (g), S_0 : αρχικό ξηρό βάρος προσροφητή (g),

S_{ST} : βάρος προσροφητή στο τέλος της δοκιμής (g),

d_{oil} : πυκνότητα πετρελαίου (g/cm³), d_{water} : πυκνότητα θαλασσινού νερού (g/cm³).

➤ OIL ADSORPTION – LONG TEST

Η μέθοδος αυτή αποσκοπεί στη πραγματοποίηση του τεστ χωρίς παρουσία θαλασσινού νερού, όπως ακριβώς και στα SHORT TEST που περιγράφονται παραπάνω με τη διαφορά ότι η διάρκεια της ανάδευσης ανέρχεται σε 24 h. Έπειτα, το δείγμα ηρεμεί για 2 min, και μετά στραγγίζεται το καλάθι από σίτα για περίπου 2 λεπτά πριν ζυγιστεί σε ζυγό ακριβείας. Η ελαιοφιλικότητα/ικανότητα προσρόφησης υπολογίζεται ομοίως από τη σχέση:

$$\text{Ελαιοφιλικότητα} = \frac{S_S}{S_0} = \frac{S_{ST} - S_0}{S_0}$$

Όπου : S_S : προσροφημένο πετρέλαιο (g), S_0 : αρχικό ξηρό βάρος προσροφητή (g),

S_{ST} : βάρος προσροφητή στο τέλος της δοκιμής (g).

➤ OIL ADSORPTION – LONG TEST 2 προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας

Σύμφωνα με τους **Karakasi and Moutsatsou, (2010)** για την προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας απαιτείται θαλασσινό νερό και πετρελαίο σε αναλογία 150:2 (mL) και 1 g προσροφητή σχετικής υγρασίας 70 %. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν πρόσθετα πειράματα LONG TEST με βάση την προαναφερθείσα βιβλιογραφία. Η ελαιοφιλικότητα/ικανότητα προσρόφησης ελαίου, στην προκειμένη περίπτωση πετρελαίου θέρμανσης, υπολογίζεται και πάλι από τη σχέση:

$$\text{Ελαιοφιλικότητα} = \frac{S_{SV}}{S_{OV}} = \frac{\frac{S_S}{d_{oil}}}{\frac{S_0}{d_{water}}}$$

Όπου : S_S : προσροφημένο πετρέλαιο (g), S_0 : αρχικό ξηρό βάρος προσροφητή (g),

S_{ST} : βάρος προσροφητή στο τέλος της δοκιμής (g),

d_{oil} : πυκνότητα πετρελαίου (g/cm^3), d_{water} : πυκνότητα θαλασσινού νερού (g/cm^3).

➤ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΔΟΚΙΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες θερμοκρασίας 23 ± 4 °C. Συγκεκριμένα σε τρία ποτήρια ζέσεως των 250 mL προστίθεται στο κάθε ένα 150 mL θαλασσινού νερού, 2 mL πετρέλαιο θέρμανσης και 1 g τέφρα. Έπειτα, καλύπτονται και τοποθετούνται στη συσκευή ανάδευσης στον απαγωγό για 4 ημέρες. Μετά το τέλος της ανάδευσης, ηρεμεί το δείγμα για 2 min και παρατηρείται μία ημιστερεή φάση στο πυθμένα των δοχείων.

4 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ

ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ

Στη συνέχεια εξετάζονται στον Πίνακα 7 τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών που έλαβαν χώρα.

Πίνακας 7: Πειραματικές και βιβλιογραφικές τιμές ιξώδους και πυκνότητας πετρελαίου

	Πειραματική δοκιμή	tee, 2013	Coralenergy, 2010
Πυκνότητα στους 15 °C (g/mL)	0.84	0.82 – 0.86	-
Ιξώδες στους 40 °C (cst/sec)	2.95	-	6 για θέρμανσης, 2 – 4.5 για κίνησης

Συγκεκριμένα για τον χαρακτηρισμό του πετρελαίου θέρμανσης, προσδιορίστηκε με γνωστό όγκο 10 mL και μάζα 8.36 g η πυκνότητα 0.84 g/mL. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του ΤΕΕ (ΤΕΕ, 2013) η τιμή αυτή κυμαίνεται μεταξύ 0.82 – 0.86 g/mL σε θερμοκρασία 15 °C.

Όσον αφορά τη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους του, υπολογίστηκε 2.95 cst/sec. Σύμφωνα με έρευνες εταιρειών εξόρυξης πετρελαίου η τιμή του ιξώδους του πετρελαίου θέρμανσης κυμαίνεται στο επιτρεπόμενο εύρος τιμών με μέγιστη τιμή 6 cst/sec στους 40 °C (Coralenergy, 2010). Η δε τιμή ιξώδους του πετρελαίου κίνησης στους 40 °C κυμαίνεται 2 – 4.5 cst/sec, αντίστοιχα.

ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗ ΤΕΦΡΑ

Αποτελέσματα pH και υγρασίας

Τα αποτελέσματα μέτρησης pH έδειξαν ότι η τιμή του pH για την ανεπεξέργαστη τέφρα είναι 12.65 και για την επεξεργασμένη με ελαϊκό νάτριο 12.35. Τα δύο είδη τέφρας χαρακτηρίζονται ως προς την υλική τους μορφή αλκαλικά. Το ποσοστό υγρασίας της ανεπεξέργαστης τέφρας προσδιορίστηκε 0.67 %, χαμηλό ποσοστό το οποίο οφείλεται στην υγρασία της ατμόσφαιρας. Πέρα από την υγρασία του δείγματος υπολογίζεται και η σχετική υγρασία 70 % που πρέπει να έχει η τέφρα προκειμένου να καλυφθούν οι ανάγκες του πειράματος και διαπιστώθηκε ότι μειώνεται η υδροαπορροφητικότητα της μετά την επεξεργασία της με SO.

Αποτελέσματα ανάλυσης TCLP

Η TCLP ανάλυση του δείγματος ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας για την ανίχνευση τοξικών μετάλλων πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή τύπου ICP – MS 7500 cx Agilent Technologies, με χρήση επαγωγικού συζευγμένου πλάσματος και φασματομετρίας μαζών.

Τα τοξικά μέταλλα που εξετάστηκαν σε κάθε δείγμα είναι τα εξής: B, Si, Ca, V, Cr, Mn, Co, Ni, As, Sr, Zr, Ba, Th, U. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα ανάλυσης TCLP για δείγμα λιγνιτικής τέφρας

Δείγμα ανεπεξέργαστης υπάμενης λιγνιτικής τέφρας	
Στοιχεία	Αποτελέσματα ICP – MS (mg/L)
B	<DL
Si	0.501
Ca	2618.194
V	0.009
Cr	0.647
Mn	0.033
Co	<DL
Ni	0.001
As	<DL
Sr	6.085
Zr	0.009
Ba	1.049
Th	0.0003
U	<DL

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης ICP – MS, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις τους στο συγκεκριμένο δείγμα κυμαίνονται από µg/L μέχρι mg/L. Καθώς μερικά από τα στοιχεία που μελετήθηκαν και συγκεκριμένα το B, Co, As και το U, εμφάνισαν συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσης της συσκευής και δεν καταγράφηκαν αποτελέσματα για αυτά τα στοιχεία.

Συγκρίνοντας τα ανώτατα όρια TCLP των τοξικών μετάλλων (Πίνακας 4) από την ΕΡΑ με τις συγκεντρώσεις του υπό μελέτη δείγματος (Πίνακας 8) προκύπτουν τα ακόλουθα:

- Η συγκέντρωση του πυριτίου (Si) 0.5 mg/L, δεν υπερβαίνει το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο 5.0 mg/L .
- Το χρώμιο (Cr) με συγκέντρωση 0.6 mg/L δεν υπερβαίνει το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο 5.0 mg/L.
- Έπειτα το αρσενικό (As) του οποίου η συγκέντρωση ήταν μικρότερη από την ελάχιστη ανιχνεύσιμη της συσκευής, και το βάριο (Ba) με συγκέντρωση 1.0 mg/L όπου συγκριτικά με το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των 100.0 mg/L το

οποίο δεν το υπερβαίνει. Βάσει των παρατηρήσεων η TCLP ανάλυση έδειξε ότι στο δείγμα της τέφρας (υγρό έκπλυμα) καμία συγκέντρωση των εξεταζόμενων στοιχείων δεν υπερβαίνει τα νομοθετημένα όρια.

Παρόλο που οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Si, Cr, As, Ba είναι κάτω από τα επιτρεπτά TCLP όρια και δεν διαπιστώνεται κίνδυνος τοξικότητας στο περιβάλλον από την εναπόθεση της τέφρας, η μεγάλη ποσότητα η οποία παράγεται καθιστά υποχρεωτική την αξιοποίησή της. Η αξιοποίηση της στην αποκατάσταση πετρελαιοκηλίδων παραμένει μία πρόκληση.

Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

Από την ανάλυση TGA (απώλεια βάρους κατά την καύση του δείγματος) υπολογίστηκε η υδροφοβικότητα των ανόργανων προσροφητών (Πίνακας 9) βάσει του τύπου:

$$h = \frac{\text{Weight loss up to } 150^{\circ}\text{C}}{\text{Weight loss up to } 400^{\circ}\text{C}}$$

Όπου h είναι ο δείκτης υδροφοβικότητας και όταν $h \rightarrow 0$ το δείγμα είναι πολύ υδρόφιλο, ενώ όταν $h \rightarrow 1$ είναι πολύ υδρόφοβο (**Giaya et al, 2000**).

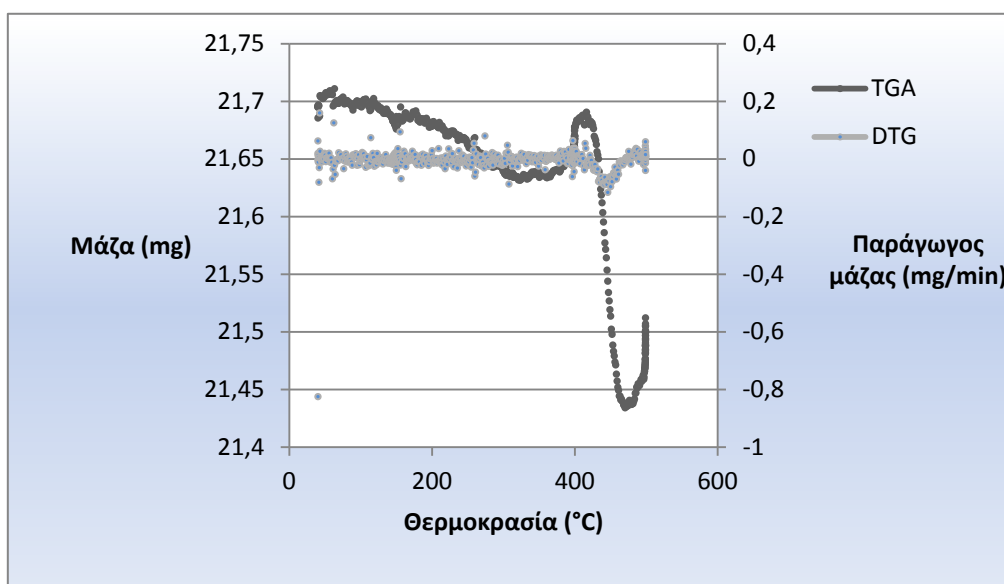
Πίνακας 9: Αποτελέσματα ανάλυσης TGA

Αποτελέσματα υδροφοβικότητας	h
Ανεπεξέργαστη τέφρα	0.91
Ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο	0.05
Επεξεργασμένη τέφρα με ελαϊκό νάτριο	0.25
Επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με θειϊκό οξύ και καυστικό κάλιο	0.20
Επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με θειϊκό οξύ	0.17

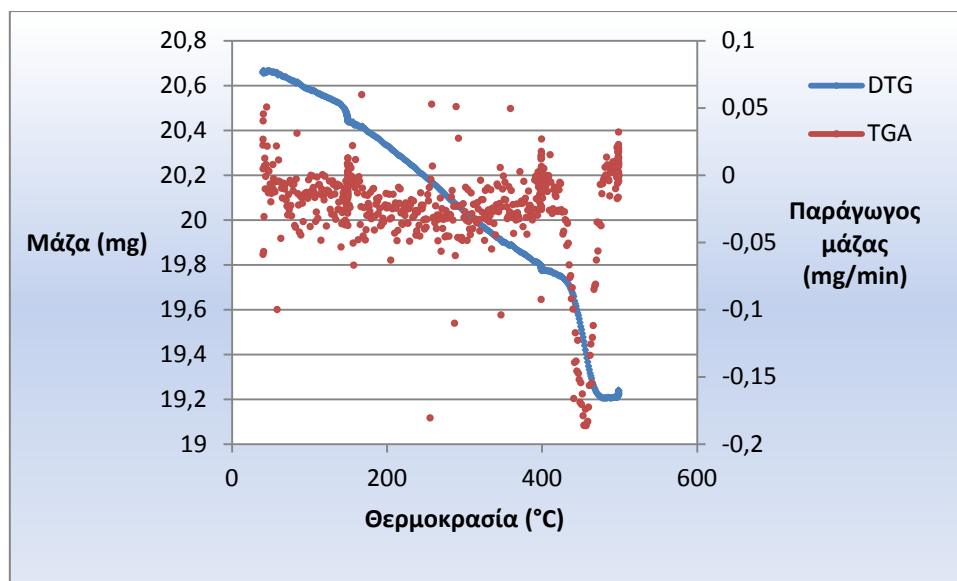
Διαπιστώνεται ότι η ιπτάμενη τέφρα κυρίως η ανεπεξέργαστη είναι υδρόφοβο υλικό, επομένως, αναμένεται να εμφανίσει καλύτερη συμπεριφορά στην προσρόφηση του πετρελαίου (δεδομένου ότι το νερό θα μπορούσε να αποτελέσει ανταγωνιστικό παράγοντα του πετρελαίου, αν το υλικό ήταν υδρόφιλο).

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων τέφρας παρουσιάζονται σε διαγράμματα ρυθμού (DTG) και της απώλειας μάζας (TGA) συναρτήσει θερμοκρασίας. Η καμπύλη DTG συγκριτικά με την TGA χρησιμοποιείται διότι είναι πιο ευαίσθητη στις μεταβολές της μάζας και διευκολύνει στη σύγκριση της συμπεριφοράς των δειγμάτων.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα ανάλυσης TGA για τους ανόργανους προσροφητές.



Διάγραμμα 1: Ανάλυση TGA για ανεπεξέργαστη τέφρα



Διάγραμμα 2: Ανάλυση TGA για επεξεργασμένη τέφρα με προσθήκη SO

Στα παραπάνω γραφήματα απεικονίζονται οι καμπύλες DTG και TGA των δειγμάτων ανεπεξέργαστης και επεξεργασμένης ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας. Είναι γνωστό ότι και τα δύο δείγματα έχουν υποστεί ξήρανση στους 105 °C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Στο διάγραμμα 1 απεικονίζεται η ανεπεξέργαστη τέφρα η οποία έχει υποστεί μόνο ξήρανση και η κύρια αντίδραση ξεκινάει μετά τους 300 °C με αποκορύφωμα τους 420 °C όπου παρατηρείται κορυφή και συνεχίζει προκαλώντας κοιλία στους 450 °C. Παρατηρείται μία θερμική σταθερότητα στο διάγραμμα της τέφρας και αυτό δικαιολογείται επειδή το δείγμα προέρχεται από καύση σε υψηλότερες θερμοκρασίας. Επομένως, δεν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα φυσικοχημικών μεταβολών. Στο διάγραμμα 2 απεικονίζεται η επεξεργασμένη λιγνιτική τέφρα με SO, με την κύρια αντίδραση να ξεκινάει μετά τους 200 °C. Συγκεκριμένα δεν παρατηρείται κάποια αντίδραση ενδιάμεσα της καμπύλης, αλλά μία αύξηση του ρυθμού μείωσης της μάζας της τέφρας προς το τέλος της ανάλυσης μετά 430 °C. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επεξεργασία του υλικού με το ελαϊκό νάτριο και για αυτό το λόγο λαμβάνει χώρα έντονη εξάτμιση των πτητικών σωματιδίων που έχουν δημιουργηθεί.

Αποτελέσματα ανάλυσης BET

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)
Ανεπεξέργαστη τέφρα	3.18
Επεξεργασμένη τέφρα με SO	8.47
Ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο	1.67
Επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με H ₂ SO ₃ και KOH	-
Επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με H ₂ SO ₃	-

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας (Πίνακας 10), προκύπτει ότι η ΙΛΤ του ατμοηλεκτρικού σταθμού της Καρδίας, εμφανίζει μειωμένες τιμές. Όσον αφορά την ανεπεξέργαστη τέφρα η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε 3.18 m²/g και για την επεξεργασμένη τέφρα με SO 8.47 m²/g, αντίστοιχα. Συγκρίνοντας με την ειδική επιφάνεια ενεργών ανθράκων, η οποία κυμαίνεται από 500 – 2000 m²/g παρατηρείται ότι η ΙΛΤ δεν έχει υψηλό πορώδες με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μικρή επιφάνεια (**Γεντεκάκης, 2010**). Παρά τις χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας η παρούσα μελέτη έχει στόχο να εξετάσει την τέφρα. Ωστόσο, η απόδοσή της στην προσρόφηση πετρελαίου στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιείται σε δείγμα τέφρας λόγω του χαμηλού κόστους του προσροφητή και της μεγάλης διαθεσιμότητά της. Ως αποτέλεσμα προκύπτει ότι επέρχεται γρήγορα κορεσμός της επιφάνειας της ΙΛΤ μέσω της διαδικασίας της προσρόφησης και να μην μπορεί να συγκρατεί μεγάλες ποσότητες προσροφημένης ουσίας. Οι τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την ανεπεξέργαστη τέφρα κυμαίνονται από 2.05 έως 3.50 m²/g ανάλογα με τη σύστασή της και η οποία καθορίζεται από τη ποιότητα του λιγνίτη και τις συνθήκες καύσης (**Pimraksa et al, 2009**).

ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ

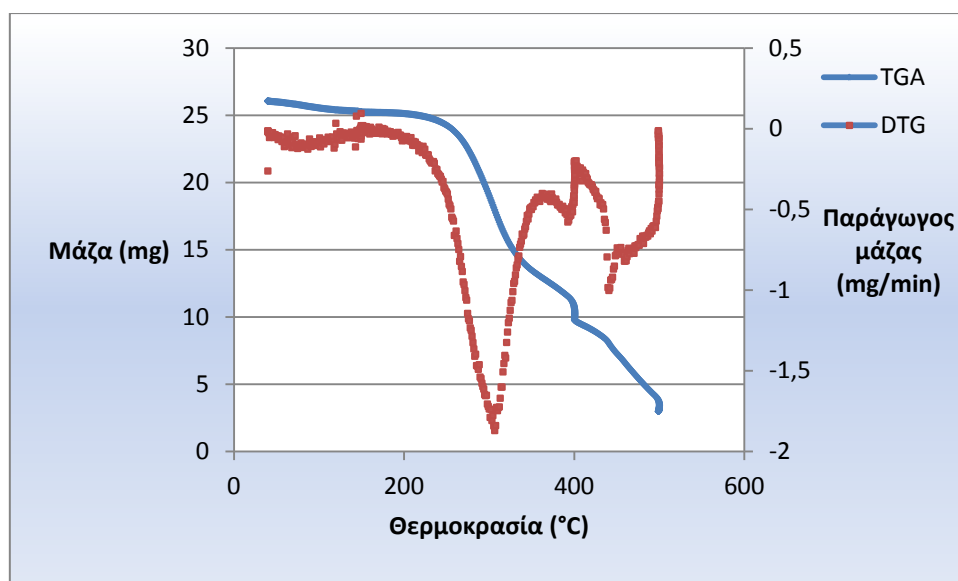
Αποτελέσματα pH

Παρομοίως τα αποτελέσματα της μέτρησης pH έδειξαν για το ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο τιμή 5.06, το επεξεργασμένο με προσθήκη H₂SO₄ και KOH 7.25 και για

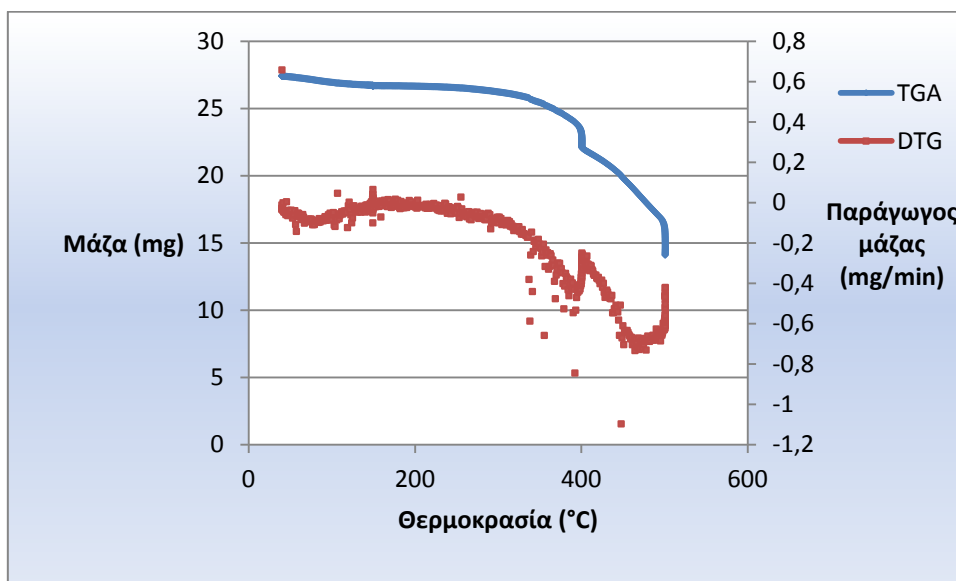
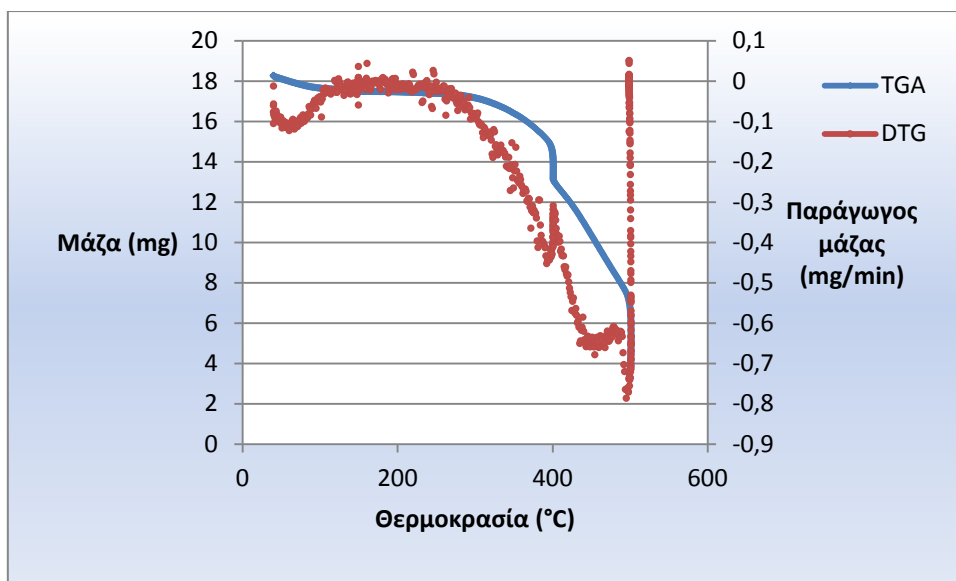
επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με προσθήκη H_2SO_4 και πλύσιμο με απιονισμένο νερό 9.44.

Αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης

Από την ανάλυση TGA τα αποτελέσματα της υδροφοβικότητας για το πυρηνόξυλο παρουσιάζονται στο Πίνακα 8 εκ των οποίων το ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο έχει τον πιο υδρόφιλο δείκτη με τιμή 0.05. Όσον αφορά το επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με H_2SO_4 και H_2SO_4 μαζί με KOH , οι δείκτες υδροφοβικότητας τους παρουσιάζονται χαμηλοί επομένως τα δείγματα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου τείνουν να γίνουν υδρόφοβα αλλά παραμένουν υδρόφιλα ενδεχομένως λόγω αλλαγής της μοριακής δομής τους.



Διάγραμμα 3: Ανάλυση TGA για ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο



Παρομοίως για το πυρηνόξυλο τα παραπάνω γραφήματα παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης TGA. Οι συνθήκες ανάλυσης TG που πραγματοποιήθηκαν για το πυρηνόξυλο ήταν όμοιες με εκείνες της τέφρας. Μελετώντας τα γραφήματα στα οποία απεικονίζεται ο ρυθμός μείωσης της μάζας με τη θερμοκρασία παρατηρείται απώλεια μάζας.

Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 3, στο οποίο απεικονίζεται το ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο παρατηρείται κύρια αντίδραση μετά τους 200 °C, με αποκορύφωμα στους 300 - 400 °C και 400 – 450 °C. Τα υλικά που παρουσιάζουν πάνω από μία κορυφές θεωρούνται περισσότερο ετερογενή γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στην πρόσμιξη διαφόρων ειδών ελιάς και παραπροϊόντων τους (Xiang et al, 2006). Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες (Vamvuka and Sfakiotakis, 2011), είναι γενικά αποδεκτό ότι η απώλεια μάζας κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης αποδίδεται στην ολική αποσύνθεση της ημι-κυτταρίνης, σχεδόν στην ολική αποσύνθεση της κυτταρίνης και στη μερική αποσύνθεση της λιγνίνης, η θερμική αποικοδόμηση της οποίας είναι γνωστό ότι λαμβάνει χώρα σε ένα ευρύτερο φάσμα θερμοκρασίας.

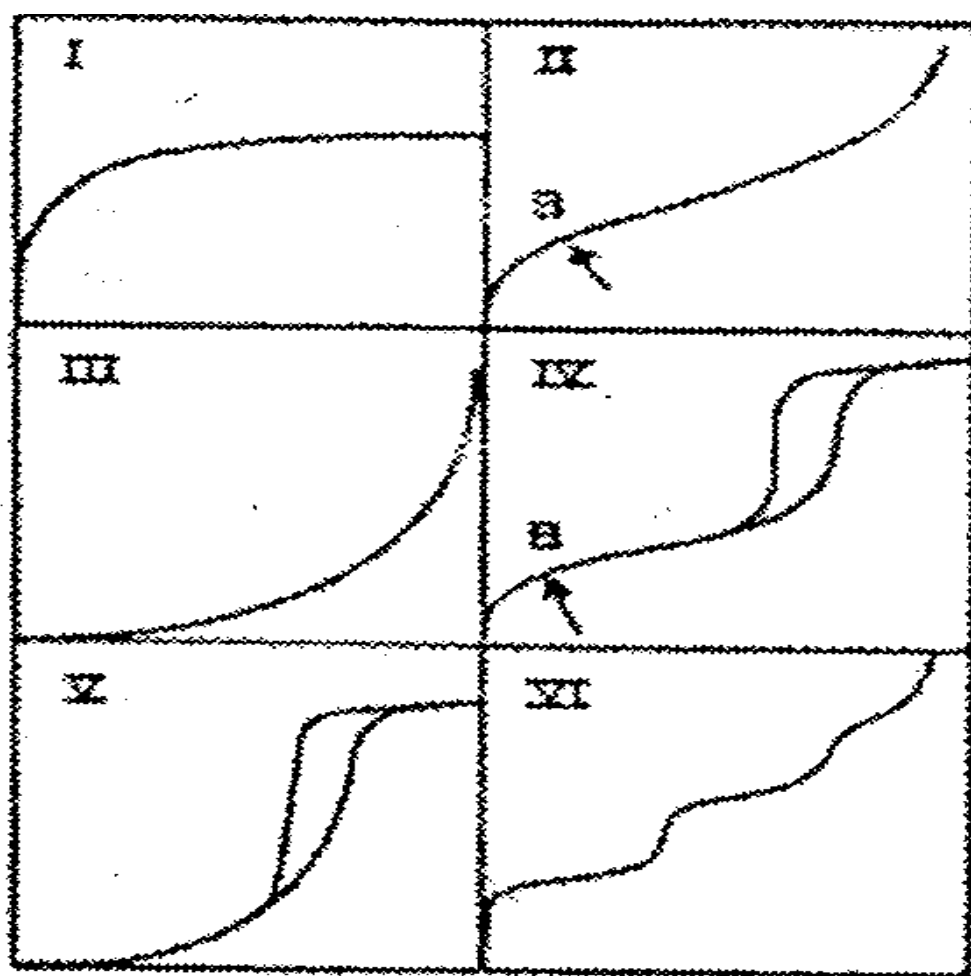
Παρομοίως στα γραφήματα 4 και 5 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης του επεξεργασμένου (πυρολυμένο 300 °C) πυρηνόξυλου με H₂SO₄ και του πυρηνόξυλου (πυρολυμένο 300 °C) με H₂SO₄ και KOH. Η εξάτμιση, εξάχνωση και οι υπόλοιπες διεργασίες συμβαίνουν μετά τους 300 °C. Το ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο το οποίο δεν έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες άνω των 200 °C στο πυρηνελαιουργείο, παρουσιάζει μείωση μάζας μετά τους 200 °C λόγω εξάτμισης πτητικών και άλλων ουσιών (Στροφυλάς, 2010). Ενώ το επεξεργασμένο πυρηνόξυλο, πυρολυμένο σε θερμοκρασία 300 °C, στη θερμική ανάλυση TG, παρουσιάζει μείωση μάζας σε θερμοκρασία άνω των 300 °C. Το γεγονός αυτό γίνεται πιο κατανοητό στο τέλος των καμπύλων DTG των γραφημάτων 4 και 5 όπου επέρχεται μία απότομη αύξηση της καμπύλης η οποία δικαιολογείται από την αποσύνθεση της υπόλοιπης λιγνίνης και την καύση των υπολειμματικών πτητικών χαμηλής αναφλεξιμότητας και του εξανθρακώματος.

Αποτελέσματα ανάλυσης BET

Το εμβαδόν επιφάνειας είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των πορωδών υλικών, επειδή είναι στενά συνδεδεμένο με την απόδοση σε πολλές εφαρμογές, όπως η προσρόφηση, η κατάλυση κ.α. Η ανάλυση Brunauer-Emmett-Teller (BET) με βάση την ισόθερμη προσρόφησης αζώτου ή αργού είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος για να καθοριστεί η επιφάνεια πορωδών υλικών,

συμπεριλαμβανομένων μικροπορώδων υλικών (Kim et al., 2016). Παρόλα αυτά η θεωρία BET, παρά τη δημοτικότητά της, έχει πολλές αδικαιολόγητες παραδοχές.

Σύμφωνα με τον Brunauer το φαινόμενο της προσρόφησης κωδικοποιήθηκε μέσω 6 τύπων ισόθερμων θερμοδυναμικής ισορροπίας (Εικόνα 15). Ως ισόθερμη ρόφησης ονομάζεται η μεταβολή της επιφανειακής συγκέντρωσης ενός ροφημένου είδους σε ένα στερεό υπό σταθερή θερμοκρασία (Γεντεκάκης, 2010)



Εικόνα 25: Τύποι ισόθερμης ρόφησης, (Γαλιατσάτου και Χαβρεδάκη, 1999)

Από την ανάλυση BET τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας για το πυρηνόξυλο παρουσιάζονται στο Πίνακα 10 εκ των οποίων το ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο παρουσιάζει την μικρότερη ειδική επιφάνεια $1.67 \text{ m}^2/\text{g}$ συγκριτικά με τους υπόλοιπους εξεταζόμενους προσροφητές. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται

από βιβλιογραφικές τιμές με ειδική επιφάνεια για ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο 0.6 m²/g το οποίο παρουσιάζει το χαμηλό συνολικό σωρευτικό όγκο της επιφάνειας (Hodaifa et al, 2014). Στα δείγματα που αφορούν το επεξεργασμένο πυρηνόξυλο οι καμπύλες προσρόφησης δεν συμπίπτουν με τις τυπικές καμπύλες προσρόφησης και δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειάς τους. Ενδεχομένως να οφείλεται στην διαδικασία ενεργοποίησης του άνθρακα η οποία δεν πραγματοποιήθηκε στο μέγιστο, αφού δεν έγινε χρήση μικροκυμάτων λόγω δυσλειτουργίας εργαστηριακού εξοπλισμού. Σύμφωνα με έρευνα (Ahmed, 2016) για την προσρόφηση χρωστικής ουσίας Methylene blue, πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση άνθρακα σε γεωργικά απόβλητα κάνοντας χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων και η απόδοση προσρόφησής τους ήταν υψηλότερη συγκριτικά με τα ανεπεξέργαστα γεωργικά παραπροϊόντα τα οποία εξετάστηκαν.

Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης για το επεξεργασμένο πυρηνόξυλο παρουσίασαν ποσοστά 50.33 % C (με προσθήκη H₂SO₄) και 19.73 % C (με H₂SO₄ και KOH), αντίστοιχα, γεγονός το οποίο δηλώνει ότι η διαδικασία της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε σωστά και δεν ευθύνεται για την αδυναμία προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας τους.

Στα διαγράμματα δεν αναπαρίστανται σιγμοειδείς καμπύλες (οι οποίες αποτελούν ένδειξη μιας ομοιογενούς επιφάνειας). Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση που εξετάζεται, η θεωρία BET αποτυγχάνει να δώσει έγκυρο αποτέλεσμα καθώς δείχνει στην περιοχή της μειωμένης πίεσης ότι η ισόθερμη επηρεάζεται από τη δομή της επιφάνειας, ενώ αναμένεται γραμμική συμπεριφορά λόγω των χαμηλών πιέσεων.

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ASTM

Οι δοκιμές της μεθόδου συμπεριλαμβανομένου dynamic test, short test, long test εφαρμόστηκαν για τους ανόργανους (τέφρα ανεπεξέργαστη και επεξεργασμένη) και οργανικούς προσροφητές (πυρηνόξυλο επεξεργασμένο και ανεπεξέργαστο), για τον προσδιορισμό της υδροαποροφητικότητας και της ελαιοφιλικότητας των

προσροφητών. Η δε προσομοίωση της πετρελαιοκηλίδας βασίστηκε στην έρευνα **Karakasi and Moutsatsou, 2010**.

Τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 10, 11, 12, 13, ενώ στον Πίνακα 14 δίδονται συγκεντρωμένες οι ικανότητες προσρόφησης για το κάθε υλικό προκειμένου να είναι πιο εύκολη η σύγκριση.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η κάθε τιμή που παρατίθεται στους παρακάτω πίνακες αποτελεί μέσο όρο τριών επαναλήψεων. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε η ποσότητα του προσροφητικού υλικού που βυθίστηκε, η φυσική εμφάνιση του προσροφητή και το χρώμα στο υγρό δοκιμής προκειμένου να εξηγηθεί το φαινόμενο βάσει των τελικών μετρήσεων.

Πίνακας 10: Προσδιορισμός ικανότητας προσρόφησης ανεπεξέργαστης τέφρας

Δοκιμή	Βάρος κόσκινου (g)	Αρχικό βάρος τέφρας σχετικής υγρασίας 70 % S _o (g)	Θαλασσινό νερό (mL)	Πετρέλαιο θέρμανσης (mL)	Διάρκεια ανάδευσης	Βάρος κόσκινου και τέφρας μετά το test	Βάρος τέφρας μετά το test S _{WT} ή S _{ST} (g)	Μέσος όρος ικανότητας προσρόφησης $\frac{S_{WT} - S_0}{S_0}$ ή $\frac{S_{ST} - S_0}{S_0}$	Σφάλμα %
Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού)									
1	62.19	1.0004	200	-	15 min	70.98	8.79	6.94	6.18
2	62.25	1.0003	200	-	15 min	69.89	7.64		
3	64.10	1.0005	200	-	15 min	71.50	7.40		
Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού και πετρελαίου)									
1	63.76	1.0004	200	0.30	15 min	69.74	5.98	4.97	8.32
2	64.27	1.0004	200	0.30	15 min	69.52	5.25		
3	63.38	1.0001	200	0.30	15 min	70.06	6.68		
Oil Adsorption – Short Test (απουσία νερού)									
1	62.30	15.0002	-	13.840	15 min	96.94	34.64	1.23	3.67
2	63.47	15.0006	-	13.840	15 min	97.04	33.57		
3	64.43	15.0004	-	13.840	15 min	96.72	32.29		
Oil Adsorption – Short Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	63.55	1.0004	150	2	15 min	68.60	5.19	5.54	11.15
2	64.11	1.0000	150	2	15 min	68.77	4.69		
3	63.60	1.0000	150	2	15 min	69.86	6.74		
Oil Adsorption – Long Test (απουσία νερού)									
1	63.95	15.0000	-	13.840	24 h	97.90	34.65	1.43	4.01
2	63.25	15.0004	-	13.840	24 h	100.60	37.35		
3	63.74	15.0005	-	13.840	24 h	100.96	37.22		
Oil Adsorption – Long Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	62.87	1.0003	150	2	24 h	70.65	7.78	8.68	



Εικόνα 16: Δείγμα της ανεπεξέργαστης τέφρας μετά το Short test



Εικόνα 17: Δείγμα της ανεπεξέργαστης τέφρας μετά το Dynamic test



Εικόνα 18: Δείγμα της ανεπεξέργαστης τέφρας μετά το Long test

Πίνακας 11: Προσδιορισμός ικανότητας προσρόφησης ανεπεξέργαστου πυρηνόξυλου

Δοκιμή	Βάρος κόσκινου (g)	Αρχικό βάρος πυρηνόξυλου σχετικής υγρασίας 70 % S _o (g)	Θαλασσινό νερό (mL)	Πετρέλαιο θέρμανσης (mL)	Διάρκεια ανάδευσης	Βάρος κόσκινου και πυρηνόξυλου μετά το test	Βάρος πυρηνόξυλου μετά το test S _{WT} ή S _{ST} (g)	Μέσος όρος ικανότητας προσρόφησης $\frac{S_{WT} - S_0}{S_0}$ ή $\frac{S_{ST} - S_0}{S_0}$	Σφάλμα %
Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού)									
1	62.58	1.0003	200	-	15 min	67.15	8.79	3.47	1.89
2	63.95	1.0002	200	-	15 min	68.46	7.64		
3	64.25	1.0004	200	-	15 min	68.60	7.40		
Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού και πετρελαίου)									
1	63.80	1.0004	200	0.30	15 min	68.46	5.98	3.47	5.09
2	64.21	1.0005	200	0.30	15 min	68.33	5.25		
3	64.31	1.0005	200	0.30	15 min	68.95	6.68		
Oil Adsorption – Short Test (απουσία νερού)									
1	62.45	15.0005	-	13.840	15 min	103.21	40.76	1.61	3.12
2	63.78	15.0003	-	13.840	15 min	102.30	38.52		
3	64.01	15.0003	-	13.840	15 min	102.47	38.46		
Oil Adsorption – Short Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	63.78	1.0002	150	2	15 min	69.37	5.88	5.56	2.89
2	64.17	1.0003	150	2	15 min	69.35	5.35		
3	63.97	1.0002	150	2	15 min	69.23	5.46		
Oil Adsorption – Long Test (απουσία νερού)									
1	63.95	15.0002	-	13.840	24 h	102.90	38.95	1.56	1.17
2	63.92	15.0005	-	13.840	24 h	101.92	38.00		
3	64.05	15.0001	-	13.840	24 h	102.50	38.45		
Oil Adsorption – Long Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	64.95	1.0002	150	2	24 h	70.11	5.16	5.33	

Πίνακας 12: Προσδιορισμός ικανότητας προσρόφησης επεξεργασμένης τέφρας με προσθήκη ελαϊκού νάτριου

Δοκιμή	Βάρος κόσκινου (g)	Αρχικό βάρος τέφρας σχετικής υγρασίας 70 % S _o (g)	Θαλασσινό νερό (mL)	Πετρέλαιο θέρμανσης (mL)	Διάρκεια ανάδευσης	Βάρος κόσκινου και τέφρας μετά το test	Βάρος τέφρας μετά το test S _{WT} ή S _{ST} (g)	Μέσος όρος ικανότητας προσρόφησης $\frac{S_{WT} - S_0}{S_0}$ ή $\frac{S_{ST} - S_0}{S_0}$	Σφάλμα %
Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού)									
1	63.46	1.0001	200	-	15 min	67.54	4.08	2.83	4.39
2	63.25	1.0005	200	-	15 min	67.71	3.76		
3	63.59	1.0002	200	-	15 min	67.26	3.67		
Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού και πετρελαίου)									
1	64.15	1.0001	200	0.30	15 min	69.16	5.01	3.88	1.66
2	64.04	1.0004	200	0.30	15 min	68.84	4.80		
3	64.10	1.0000	200	0.30	15 min	68.94	4.84		
Oil Adsorption – Short Test (απουσία νερού)									
1	64.30	15.0005	-	13.8400	15 min	101.58	37.28	1.53	1.82
2	63.77	15.0004	-	13.8400	15 min	102.47	38.70		
3	63.72	15.0001	-	13.8400	15 min	101.48	37.76		
Oil Adsorption – Short Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	63.87	1.0002	150	2	15 min	68.78	5.01	5.12	1.22
2	64.72	1.0005	150	2	15 min	69.80	5.22		
3	64.57	1.0002	150	2	15 min	69.58	5.14		
Oil Adsorption – Long Test (απουσία νερού)									
1	62.45	15.0002	-	13.840	24 h	102.11	39.66	1.61	1.75
2	62.61	15.0005	-	13.840	24 h	102.18	39.57		
3	64.18	15.0005	-	13.840	24 h	102.53	38.35		
Oil Adsorption – Long Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	63.71	1.0001	150	2	24 h	71.53	7.82	8.74	

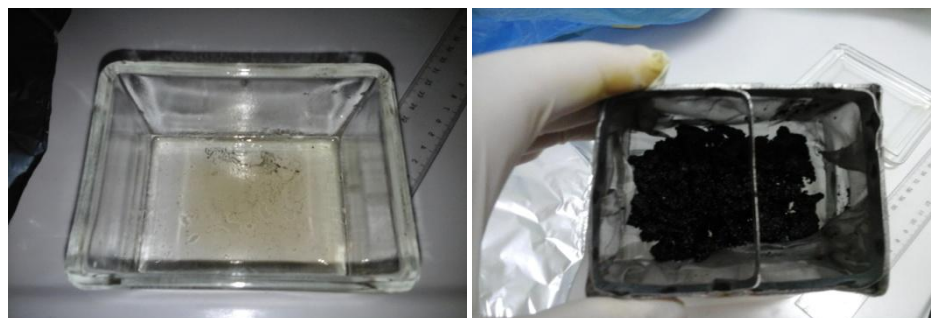
Πίνακας 13: Προσδιορισμός ικανότητας προσρόφησης επεξεργασμένου πυρηνόξυλου

Δοκιμή	Βάρος κόσκινου (g)	Αρχικό βάρος πυρηνόξυλου σχετικής υγρασίας 70 % S _o (g)	Θαλασσινό νερό (mL)	Πετρέλαιο θέρμανσης (mL)	Διάρκεια ανάδευσης	Βάρος κόσκινου και πυρηνόξυλου μετά το test	Βάρος πυρηνόξυλου μετά το test S _{WT} ή S _{ST} (g)	Μέσος όρος ικανότητας προσρόφησης $\frac{S_{WT} - S_0}{S_0}$ ή $\frac{S_{ST} - S_0}{S_0}$	Σφάλμα %
Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού)									
1	63.73	1.0004	200	-	15 min	68.24	4.51	3.61	1.69
2	64.19	1.0002	200	-	15 min	68.91	4.72		
3	64.46	1.0004	200	-	15 min	69.06	4.60		
Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού και πετρελαίου)									
1	63.64	1.0002	200	0.30	15 min	68.28	4.64	3.53	2.02
2	63.66	1.0000	200	0.30	15 min	68.23	4.57		
3	64.17	1.0003	200	0.30	15 min	68.57	4.40		
Oil Adsorption – Short Test (απουσία νερού)									
1	62.57	15.0005	-	13.8400	15 min	97.17	34.60	1.31	
2	62.63	15.0005	-	13.8400	15 min	97.43	34.80		
3									
Oil Adsorption – Short Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	64.25	1.0000	150	2	15 min	69.57	5.53	5.25	2.78
2	64.02	1.0002	150	2	15 min	68.97	5.06		
3	64.16	1.0003	150	2	15 min	69.18	5.15		
Oil Adsorption – Long Test (απουσία νερού)									
1	64.15	15.0005	-	13.840	24 h	99.95	35.80	1.42	1.58
2	64.73	15.0001	-	13.840	24 h	100.71	35.98		
3	63.93	15.0003	-	13.840	24 h	100.98	37,05		
Oil Adsorption – Long Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	63.76	1.0003	-	2	24 h	69.73	5.98	6.38	
(Απουσία KOH) Oil Adsorption – Long Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	64.42	1.0000	-	2	24 h	70.71	6.29	6.78	
(Απουσία KOH) Oil Adsorption – short Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)									
1	64.05	1.0003	-	2	15 min	69.91	5.86	6.22	



Εικόνα 19: Δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου μετά το Dynamic test

Εικόνα 20: Δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου μετά το Short test



Εικόνα 21: Δείγμα επεξεργασμένου πυρηνόξυλου μετά το Long test

Πίνακας 14: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ικανότητας προσρόφησης (Oil sorption capacity) για τα υπό μελέτη υλικά

Δείγμα	Ικανότητα προσρόφησης (g/g)					
	Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού)	Dynamic Degradation Test (παρουσία νερού και πετρελαίου)	Oil Adsorption – Short Test (απουσία νερού)	Oil Adsorption – Short Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)	Oil Adsorption – Long Test (απουσία νερού)	Oil Adsorption – Long Test (Karakasi and Moutsatsou, 2010)
Ανεπεξέργαστη τέφρα	6.94	4.97	1.23	5.54	1.43	8.68
Επεξεργασμένη τέφρα με ελαϊκό νάτριο	2.83	3.88	1.53	5.12	1.61	8.73
Ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο	3.47	3.47	1.61	5.56	1.56	5.34
Επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με H ₂ SO ₄ και KOH	3.61	3.53	1.31	5.25	1.42	6.38
Επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με H ₂ SO ₄	-	-	-	5.86	-	6.78

Με το πέρας των πειραματικών δοκιμών της μεθόδου ASTM F 726 – 06, τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Πίνακας 14) των αποδόσεων ελαιοφιλικότητας και υδροαπορροφητικότητας των υπό εξέταση προσροφητών μπορούν να καθορίσουν τον πιο αποδοτικό προσροφητή. Αρχικά πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα πειράματα που χρησιμοποιήθηκαν όλοι οι προσροφητές μετά την εκτέλεση του πειράματος παρατηρήθηκε το χρώμα του πετρελαίου να αλλάζει, πιο ανοιχτόχρωμο γεγονός που αποδεικνύει ότι το πετρέλαιο προσροφήθηκε μερικώς από τους προσροφητές και το υγρό δείγμα ήταν πιο διαυγές. Σύμφωνα με τη μέθοδο Dynamic Degradation Test, η απόδοση υδροαπορροφητικότητας παρουσιάζεται με την εξής σειρά (από τη υψηλότερη στη χαμηλότερη): **Ανεπεξέργαστη τέφρα >Επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με H_2SO_4 και KOH >Ανεπεξέργαστο πυρηνόξυλο >Επεξεργασμένη τέφρα με ελαϊκό νάτριο**. Οι αποδόσεις υδροαπορροφητικότητας εξαρτώνται από τη δομή του προσροφητικού υλικού και την επεξεργασία που υπέστησαν.

Ωστόσο με βάση τους δείκτες υδροφοβικότητας που έχουν προσδιοριστεί με την Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Πίνακας 9), η ανεπεξέργαστη τέφρα έχει τον υψηλότερο δείκτη υδροφοβικότητας. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μεθόδου degradation test που προσδιορίζει την υδροαπορροφητικότητα. Δεδομένου ενός υψηλού δείκτη υδροφοβικότητας, αναμένεται χαμηλή υδροαπορροφητικότητα. Ο δείκτης υδροφοβικότητας, ωστόσο, είναι μία δύσκολη έννοια, ενώ δεν υφίσταται ένας ενιαίος καθολικά αποδεκτός ορισμός. Ενδεχομένως, οι θερμοκρασίες 150 και 400 °C στις οποίες οι απώλειες μάζας των υπό εξέταση προσροφητών, χρησιμοποιούνται ως βάση για τον υπολογισμό του δείκτη υδροφοβικότητας τους να είναι κάπως αυθαίρετες (**Giaya et al, 2000**). Επιπρόσθετα, ο υδρόφοβος δείκτης έχει εφαρμοστεί κυρίως σε ζεόλιθους, και δεν είναι σε θέση να εξηγήσει επαρκώς τη διαφορά στη συμπεριφορά προσρόφησης ελαίου των δειγμάτων τέφρας. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η επεξεργασμένη τέφρα αναμένεται να έχει τη χαμηλότερη συγκέντρωση προσρόφησης νερού το οποίο είναι ανταγωνιστικός παράγοντας για το πετρέλαιο.

Πιο αναλυτικά όσον αφορά την ανεπεξέργαστη τέφρα κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του test παρατηρήθηκε να δημιουργούνται μικροί σωροί από τέφρα στο πυθμένα του δοχείου από την λεπτόκοκκη τέφρα που διαπέρασε τη σίτα, ενώ το

δείγμα νερού παρέμεινε διαυγές. Ανάλογα φαινόμενα κατακρίμνισης της τέφρας παρατηρήθηκαν στην έρευνα των **Karakasi and Moutsatsou, (2010)**. Αντίστοιχα, η επεξεργασμένη τέφρα ερχόμενη σε επαφή με το νερό δεν διαλύεται εύκολα και αργεί να κορεστεί η επιφάνειά της με νερό. Παρατηρείται επίσης, βελτίωση της ελαιοφιλικότητας μετά την επεξεργασία της τέφρας καθώς και βελτίωση της “floating ability”. Η αύξηση της ελαιοφιλικότητας της δεν οφείλεται στο πορώδες καθώς η αύξηση του πορώδους μετά την επεξεργασία δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντική, ή στον δείκτη υδροφοβικότητας που αποδείχτηκε ανεπαρκής για να εξηγήσει τη συμπεριφορά προσρόφησης, αλλά οφείλεται κυρίως στη ελαιώδη συγγένεια που απέκτησε ο προσροφητής με τον ρύπο.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων του πίνακα 13 και με γνώμονα την συσχέτιση των αποτελεσμάτων υδροαπορροφητικότητας και ελαιοφιλικότητας οδηγεί στην διαπίστωση ότι η ανεπεξέργαστη τέφρα στο short test που προσομοιάζει συνθήκες πετρελαιοκηλίδας (**Karakasi and Moutsatsou, 2010**) έχει εμφανίσει υψηλότερη ελαιοφιλικότητα (4.33 g/g) από την επεξεργασμένη τέφρα (4.00 g/g). Ωστόσο, λόγω της μεγάλης υδροαπορροφητικότητας (6.94 g/g) ενδεχομένως να έχει συγκρατήσει, εκτός από πετρέλαιο, σημαντική ποσότητα θαλασσινού νερού. Για το λόγο αυτό, εκτιμάται ότι η επεξεργασμένη τέφρα στα πειράματα σύντομης προσρόφησης εμφανίζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης πετρελαίου, λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή υδροαπορροφητικότητα που δείχνει συγκριτικά με το ανεπεξέργαστο δείγμα. Παρομοίως, τα πειράματα long test επιβεβαιώνουν τη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας του επεξεργασμένου δείγματος τέφρας, σύμφωνα με τον Πίνακα 14.

Αναφορικά με το πυρηνόξυλο, επεξεργασμένο και μη επεξεργασμένο, τα δείγματα υποδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά στην προσρόφηση νερού (υδροαπορροφητικότητα) και στην προσρόφηση πετρελαίου (ελαιοφιλικότητα). Δηλαδή η επεξεργασία του δεν έχει επιφέρει σημαντική βελτίωση. Αυτό οφείλεται ενδεχομένως στο γεγονός, ότι τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την επεξεργασία του πυρηνόξυλου και είχαν στόχο την ενεργοποίηση του char προκειμένου να αυξηθεί η προσροφητική του ικανότητα και να παραχθεί ένα πορώδες υλικό, δεν ακολουθήθηκαν πιστά βάσει της βιβλιογραφίας λόγω παράλειψης, που αφορά το τελικό στάδιο επεξεργασίας, τη χρήση μικροκυμάτων, εξαιτίας απουσίας του

αντίστοιχου εξοπλισμού. Ωστόσο, εκτιμάται η επεξεργασία του πυρηνόξυλου για τη δημιουργία ενός εξαιρετικά πορώδους υλικού, να επέφερε καλύτερα αποτελέσματα αν η προετοιμασία του υλικού είχε ολοκληρωθεί με την χρήση μικροκυμάτων (Larous et al, 2016; Mecahti et al, 2015; Alsaibi et al, 2016). Ακόμα διαπιστώνεται ότι η επεξεργασία με θειικό οξύ χωρίς ΚΟΗ παρέχει μεγαλύτερες τιμές προσρόφησης, επομένως διαπιστώνεται ότι ο συνδυασμός H_2SO_4 και ΚΟΗ πιθανώς παρεμποδίζει τη διαδικασία της προσρόφησης (ενδεχομένως λόγω της παραγωγής άλατος που αλλάζει την ειδική επιφάνεια του προσροφητή).

Σε ότι αφορά τις μετρήσεις σε συνθήκες προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδας που βασίστηκαν στην έρευνα των Karakasi and Moutsatsou, 2010, είναι εμφανές ότι η τέφρα (ανόργανο υλικό) υπερέχει του πυρηνόξυλου (οργανικό υλικό) σχετικά με τις προσροφητικές ιδιότητες που έχουν στόχο τη δέσμευση πετρελαϊκού ρύπο.

Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν στα πειράματα που βασίστηκαν στη βιβλιογραφία, και παρέκκλιναν ελάχιστα από τη μέθοδο, διαπιστώθηκε ότι οι προσροφητές παρουσίασαν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Επίσης παρουσιάζει μεγαλύτερη υδροαπορροφητικότητα η ανεπεξέργαστη τέφρα. Ωστόσο, μετά από επεξεργασία με ελαϊκό νάτριο, η υδροαπορροφητικότητά της μειώνεται σε ποσοστό περίπου 40 % της αρχικής της τιμής (σύμφωνα με τις μετρήσεις του dynamic test), και παράλληλα, ενισχύεται η ελαιοφιλικότητά της. Αυτές οι ενδείξεις καθιστούν την επεξεργασμένη τέφρα ως καλύτερο προσροφητικό υλικό μεταξύ των υπολοίπων. Αντιθέτως, γίνεται αντιληπτό ότι η επεξεργασία του πυρηνόξυλου δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση της ελαιοφιλικότητας.

4.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Σχετικά με την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων μέσω της διαδικασίας της προσρόφησης πετρελαίου, οι πληροφορίες είναι περιορισμένες. Συνεπώς περιορισμένες πληροφορίες υπάρχουν σε μελέτες δοκιμών προσρόφησης πετρελαίου των οποίων τα αποτελέσματα υδροαπορροφητικότητας και ελαιοφιλικότητας αφορούν διαφορετικούς προσροφητές και συνήθως διαφορετικές μεθοδολογίες. Ωστόσο, συγκεντρώθηκαν τα παρακάτω βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία σχετίζονται με αποτελέσματα ικανότητας προσρόφησης πετρελαίου σε διάφορους προσροφητές.

Πίνακας 15: Δείγματα παρούσας εργασίας - βιβλιογραφικά δεδομένα

Μελέτη	Είδος προσροφητών	Απόδοση προσρόφησης πετρελαίου (g/g)		Μέθοδος
		Short test	Long test	
Παρούσα μελέτη	Επεξεργασμένη υπτάμενη λιγνιτική τέφρα με SO	5.12	8.73	ASTMF 726-06
	Ανεπεξέργαστη υπτάμενη λιγνιτική τέφρα	5.54	8.68	
(Karakasi and Moutsatsou, 2010)	Επεξεργασμένη υπτάμενη τέφρα ασβεστίου με SO	1.10	0.80	ASTMF 726-06
	Ανεπεξέργαστη υπτάμενη τέφρα ασβεστίου	0.60	0.90	
(Teas et.al., 2001)	Είδος περλίτι 1, 2, 3	1.8, 2, 2.7	-	ASTMF 716 και ASTMF 726
	Πολυπροπυλένιο, ίνες κυταρρίνης	3.2, 2.5	-	

Το περιεχόμενο της μελέτης των **Karakasi and Moutsatsou, 2010** όπως παρουσιάζεται στο Πίνακα 15 αφορούσε το καθαρισμό πετρελαιοκηλίδας μέσω

προσρόφησης κάνοντας χρήση ανόργανου βιομηχανικού υποπροϊόντος (ιπτάμενης τέφρας με υψηλή συγκέντρωση ασβεστίου, HCFA, και επεξεργασμένης ιπτάμενης τέφρας με υψηλή συγκέντρωση ασβεστίου με προσθήκη ελαϊκού νατρίου, HCFA-SO). Η επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας ασβεστίου έγινε σε αναλογία HCFA με SO (1:0.004) με προσθήκη απιονισμένου νερού, ανάδευση και ξήρανση στους 90 °C για 24 ώρες (όμοια με την παρούσα εργασία). Επίσης, η μεθοδολογία επαναλήφθηκε και για αναλογία HCFA με SO (1 : 0.5) με διάρκεια πειράματος 4 μέρες συμβάλλοντας στο σχηματισμό μιας ημιστερεής φάσης του πετρελαίου-HCFA, επιτρέποντας την αφαίρεση του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού. Τα αποτελέσματα μετά από 24 ώρες δοκιμής έδειξαν ότι η επεξεργασμένη τέφρα είχε ελαιοφιλικότητα 0.8 g πετρελαίου/g, ενώ η ανεπεξέργαστη τέφρα ελαιοφιλικότητα 0.9 g πετρελαίου/g, αντίστοιχα. Επίσης, μετά από 15 min δοκιμής η ελαιοφιλικότητα προσδιορίστηκε 1.1 g πετρελαίου/g τέφρας ασβεστίου με SO και 1.1 g πετρελαίου/g πυριτίου, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην παρούσα εργασία. Εφόσον οι πειραματικές συνθήκες είναι όμοιες, η απόκλιση των τιμών ενδέχεται να οφείλεται στην κυμαινόμενη σύσταση της τέφρας, η οποία χαρακτηρίζεται γενικά ως ανομοιογενές υλικό και η ποιότητά της εξαρτάται έντονα από την ποιότητα καύσης στο λέβητα και το σημείο εξόρυξης.

Πιο συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία, για την επεξεργασμένη τέφρα με SO στο short test η ικανότητα προσρόφησης μετρήθηκε ίση με 5.12 g πετρελαίου/g HCFA, για το long test 8.73 g πετρελαίου/g HCFA, ενώ για την ανεπεξέργαστη τέφρα στο short test η ικανότητα προσρόφησης υπολογίστηκε σε 5.54 g πετρελαίου/g HCFA και 8.68 g πετρελαίου/g HCFA για το long test. Είναι σαφές λοιπόν ότι οι τιμές των αποδόσεων της προσρόφησης της παρούσας εργασίας δεν ταυτίζονται με τις βιβλιογραφικές τιμές, αλλά συγκριτικά είναι καλύτερες από αυτές.

Όσον αφορά τα πειράματα μεγαλύτερης διάρκειας που βασίστηκαν στη δοκιμή των **Karakasi and Moutsatsou, 2010**, μετά το πέρας 4 ημερών, στην παρούσα εργασία δεν παρατηρήθηκε κάποια ημιστερεή φάση στην επιφάνεια του υπό εξέταση διαλύματος, ενώ διαπιστώθηκε στον πυθμένα του δοχείου ζέσεως μία μορφή ημιστερεής φάσης η οποία είχε προσροφήσει το πετρέλαιο. Η ημιστερεή φάση παρατηρήθηκε πως δεν ήταν αρκετά συνεκτική και διαλυόταν. Επομένως, η μέθοδος χαρακτηρίστηκε αναποτελεσματική. Αντίθετα στη βιβλιογραφική έρευνα

αναφέρεται ότι δημιουργείται μία ημιστερεή φάση ελαίου-τέφρας, επιτρέποντας την εύκολη απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού (το οποίο έχει προσροφηθεί από την τέφρα). Αυτό ενδεχομένως να ενισχύεται λόγω της επίδρασης του ελαϊκού νατρίου στη λιγνιτική τέφρα η οποία αποκτά μεγαλύτερη συγγένεια με το πετρέλαιο, επιτρέποντάς της να διατηρήσει σταθερούς δεσμούς με το πετρέλαιο, σχηματίζοντας έτσι μια εύκολα αφαιρούμενη συνεκτική ημιστερεά φάση.



Εικόνα 32: Ημιστερεή φάση στο πυθμένα του δοχείου ζέσεως

Επίσης, μελέτη για προσρόφηση πετρελαίου θέρμανσης (**Teas et al, 2001**) έχει πραγματοποιηθεί ακολουθώντας τις μεθόδους ASTM F 716 και ASTM F 726 με διαφορετικές συνθήκες ως προς τη διαδικασία εκτέλεσης των πειραματικών δοκιμών. Σκοπός της έρευνας ήταν να μελετηθεί η προσρόφηση πετρελαίου θέρμανσης από πέντε διαφορετικούς προσροφητές χρησιμοποιώντας τρία τοπικά είδη του διογκωμένου περλίτη από τη Μήλο, πολυπροπυλένιο και ίνες κυτταρίνης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε (αντίστοιχη με τη short test) περιλαμβάνει δείγμα 500 mL τεχνητού θαλασσινού νερού σε γυάλινο δοχείο 800 mL με ποσότητα πετρελαίου 10 mL, προσθήκη 1 g προσροφητή, ανάδευση για 10 λεπτά σε 98 rpm/min και απόδοση της ελαιοφιλικότητας σύμφωνα με τον τύπο : $\text{Ελαιοφιλικότητα} = S_T - S_W - S_A$, όπου S_T το συνολικό βάρος του προσροφημένου προσροφητή, S_W το βάρος του νερού και S_T το βάρος του προσροφητή. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με την παρούσα μελέτη διαπιστώνεται ότι η επεξεργασμένη

λιγνιτική τέφρα έχει υψηλότερες αποδόσεις προσρόφησης πετρελαίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις ισχυρότερες δυνάμεις Van der waals (Teas et al, 2001) που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια του πετρελαίου και των επεξεργασμένων προσροφητών της παρούσας εργασίας καθώς και στο πορώδες των υλικών αυτών.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ερευνάται η επίλυση δύο κρίσιμων ζητημάτων:

- 1) Η αποκατάσταση θαλάσσιου περιβάλλοντος από πετρελαιοκηλίδα.
- 2) Η αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων, όπως το πυρηνόξυλο, και ανόργανων παραπροϊόντων όπως η ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα.

Τα δύο αυτά ζητήματα είναι εξέχουσας σημασίας στη χώρα μας λόγω:

- της στρατηγικής της θέσης στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου καθώς οποιαδήποτε μορφή ρύπανσης έχει άμεση επίδραση στις παράκτιες περιοχές,
- της μεγάλης παραγωγής ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας στις περιοχές Δυτικής Μακεδονίας και Μεγαλόπολης, η οποία εναποτίθεται στα ορυχεία υποβαθμίζοντας το έδαφος, τα υπόγεια και επιφανειακά νερά,
- και της μεγάλης παραγωγής αποβλήτων ελαιουργείου που αποτελεί ένα από τα πλέον δύσκολα προβλήματα στη χώρα μας.

Η εργασία αυτή πραγματεύεται τα παραπάνω ζητήματα μελετώντας την αποκατάσταση μιας πηγής ρύπανσης (πετρελαιοκηλίδα) μέσα από την αξιοποίηση και πρόληψη άλλων εξίσου σημαντικών προβλημάτων ρύπανσης. Η διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων και γεωργικών παραπροϊόντων είναι σημαντική διότι μπορεί συνεισφέρει στην αποκατάσταση πετρελαιοκηλίδων και ταυτόχρονα παρέχει ολοκληρωμένη λύση στο πρόβλημα της ορθής διαχείρισης των διαρκώς παραγόμενων ποσοτήτων τους. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι η επεξεργασμένη ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα με ελαϊκό νάτριο λόγω της δομής της και της ειδικής

επιφάνειάς της μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό για την προσρόφηση πετρελαίου από το υδάτινο περιβάλλον.

Αναφορικά με το πειραματικό μέρος, για την εξέταση της ικανότητας προσρόφησης των υλικών (επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα δείγματα) αρχικά έλαβε χώρα ο πλήρης χαρακτηρισμός τους. Διερευνήθηκε το pH, η υγρασία, ο δείκτης υδροφοβικότητάς τους, η ειδική επιφάνειά τους και έγινε ανάλυση TCLP. Σύμφωνα με τα πειράματα προσρόφησης, βασισμένα στη μέθοδο ASTM F 726-06, αποδείχτηκε ότι καλύτερη προσροφητική ικανότητα εμφανίζει η επεξεργασμένη ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα συγκριτικά με τους υπόλοιπους υπό εξέταση προσροφητές καθώς παρουσίασε χαμηλή υδροαπορροφητικότητα και υψηλή ελαιοφιλικότητα, αντίστοιχα.

Επίσης, αποδείχτηκε ότι η επεξεργασία του πυρηνόξυλου δεν επέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα (υψηλές τιμές προσρόφησης). Αρχικός στόχος ήταν η παρασκευή ενός υλικού με εξαιρετικά υψηλό πορώδες το οποίο θα το καθιστούσε κατάλληλο για προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων. Ωστόσο, εκτιμήθηκε ότι η χρήση μικροκυμάτων ως στάδιο της προ-επεξεργασίας του υλικού είναι απαραίτητη για την ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος (char).

Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι η αύξηση του χρόνου παραμονής της επεξεργασμένης τέφρας στο διάλυμα (πετρέλαιο, θαλασσινό νερό) και συγκεκριμένα 24 h (Long test) λειτουργεί ευνοϊκά στην αύξηση της απόδοσης ελαιοφιλικότητας. Η προσρόφηση πετρελαίου λαμβάνοντας υπόψη την χαμηλή υδροαπορροφητικότητά της είναι υψηλότερη συγκριτικά με τα πειράματα σύντομης διάρκειας (Short test). Καθώς τα δείγματα των Long test ήταν πιο διαυγή και το χρώμα του πετρελαίου πιο ανοιχτόχρωμο σε σχέση με τα δείγματα των Short test.

Στα πειράματα επέκτασης χρόνου διάρκειας 4 ημερών αποδείχτηκε ολική προσρόφηση πετρελαίου από την τέφρα και συγχρόνως δημιουργία ημιστερεής ευδιάλυτης στερεής φάσης της οποίας η επιφάνειά της είχε κορεστεί με πετρέλαιο.

Τα παραπάνω αποτελέσματα παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες. Ωστόσο, περεταίρω μελέτη απαιτείται για να εξακριβωθεί η βιωσιμότητα τέτοιων μεθόδων σε πραγματικές συνθήκες.

6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- ✿ Εξαρχής ένας από τους βασικούς στόχους της διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας οργανικών και ανόργανων παραπροϊόντων. Συγκεκριμένα το επεξεργασμένο πυρηνόξυλο δεν παρουσίασε μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Δεδομένου ότι η επεξεργασία του δεν ολοκληρώθηκε, παραλείποντας το στάδιο χρήσης μικροκυμάτων λόγω δυσλειτουργίας εργαστηριακού εξοπλισμού, δεν ενεργοποιήθηκε το char του πυρηνόξυλου. Καθώς σύμφωνα με δημοσιευμένες μελέτες (**Alslaibi et al, 2013; Mechat et al, 2015**) επεξεργασμένο πυρηνόξυλο με χρήση μικροκυμάτων για 5 – 10 min χρησιμοποιήθηκε αποτελεσματικά για την προσρόφηση Cd σε μεγάλο ποσοστό. Επίσης, κουκούτσι ροδάκινου με φλούδες πορτοκαλιού επεξεργασμένα με μικροκύματα για 4 – 8 min προσρόφησαν επιτυχώς χρωστική ουσία μπλε μεθυλένιο από απόβλητα. Προτείνεται λοιπόν μελλοντική επεξεργασία του πυρηνόξυλου με χρήση μικροκυμάτων για ενεργοποίηση του βιο-εξανθρακώματος και πραγματοποίηση σειράς πειραμάτων προσρόφησης σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM F 726-06 για σύγκριση των αποτελεσμάτων.
- ✿ Με την ανάπτυξη της κτηνοτροφίας στην Κρήτη θα μπορούσε επίσης να μελετηθεί η προσρόφηση ενώσεων από ζωικά απόβλητα γουρουνιών και συγκεκριμένα της ενδοκρινικής ένωσης οιστραδιώλης (EDC). Η προσρόφηση της ένωσης αυτής μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό υλικό επεξεργασμένη ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα και να συγκριθούν τα αποτελέσματα της με αντίστοιχη μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί (**Norris et al, 2015**). Η μελέτη αυτή θα ωφελήσει στην αντιμετώπιση ρύπανσης των υδάτινων αποδεκτών από τα μερικώς επεξεργασμένα λύματα των μεγάλων εκτροφείων γουρουνιών που υπάρχουν στο νησί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Adamidou K, Georgakopoulos A, Amanatidou E, Tsirkitzis L, 2005, “Mineralogical and morphological study of fly ash samples from the power stations of the western makedonian lignite center”, CONFERENCE OF THE COMMITTEE OF ECONOMIC GEOLOGY , MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY, 1 – 8.

Ahmed M, 20016, “Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review”, ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING, 89 – 99.

Aouba L, Bories C, Coutand M, Perrin B, Lemerrier H, 2015, “Properties of fired clay bricks with incorporated biomasses: Cases of Olive Stone Flour and Wheat Straw residues ”, CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS, 7 – 13.

Aslaibi T, Abustam I, Ahmad M, Foul A, 2013, “Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon”, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING, 589 – 599.

Banerjee S, Joshi M, Jayaram R, 2016, “Treatment of oil spills using organo-fly ash”, DESALIN, 32 – 39.

Banerjee S, Joshi M, Jayaram R, 2005, “Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust”, CHEMOSPHERE, 1026 – 1031.

Barreca F, Fichera C.R., 2013, “Use of olive stone as an additive in cement lime mortar to improve thermal insulation”, ENERGY AND BUILDINGS, 507 – 513.

Giaya A, Thompson R, Denkewicz R, 2000, "Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 205 – 218.

Hahladakis J, Michailakis S, Gidarakos E, 2012, "Assessment of released heavy metals from electrical and electronic equipment (EEE) existing in shipwrecks through laboratory-scale simulation reactor", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, 256 – 264.

Hodaifa G, Alami S, Ochamo – Pulido J, Ortega M, 2014, "Iron removal from liquid effluents by olive stones on adsorption column: breakthrough curves", ECOLOGICAL ENGINEERING, 270 – 275.

Karakasi O.K., Moutsatsou A., 2010, "Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up", FUEL, 3966 – 3970.

Karamberi A, Moutsatsou A, 2005, "Vitrification of lignite fly ash and metal slags from for the production of glass and glass ceramic ", CHINA PARTICUOLOGY, 250 – 253.

Kehoe J, Brodkorb A, 2012, "Interactions between sodium oleate and α -lactalbumin: The effect of temperature and concentration on complex formation", FOOD HYDROCOLLOIDS, 217 – 226.

Kim K.C., Yoon T., Bae Y., 2016, "Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials", Microporous and Mesoporous Materials, 224, 294-301.

Kourti I, Chesseman C, 2009, "Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass", RESOURCES, CONSERVATION AND RECYCLING, 769 – 775.

Larous S, Meniai A, 2016, " Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, In press.

Liu C, Feng Q, Ma W, Gong H, Zhang G, Meng Q, Chen Y, 2015, "Effects of lead ions on the flotation of hemimorphite using sodium oleate", MINERALS ENGINEERING, 163 – 167.

Li X, Zhao L, Adam M, 2015, "Biodegradation of marine crude oil pollution using a salt-tolerant bacterial consortium isolated from Bohai Bay, China", MARINE POLLUTION BULLETIN, In press.

Mastro E, Ansari A, George J, Selvi A, Ram L.C, 2013, "Co-application of biochar and lignite fly ash on soil nutrients and biological parameters at different crop growth stages of Zea mays", ECOLOGICAL ENGINEERING, 314 – 322.

Mechati F, Bouchelta C, Medjram M, Benrabaa R, Ammouchi N, 2015, "Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N₂/microwave radiations", JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING, 1928 – 1938.

Moubaric A, Grimi N, 2014, "Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution", FOOD RESEARCH INTERNATIONAL, 169 – 175.

Mustafa K , Vladimir S, Yin C, Artur Z, Peter N, 2011, "Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar ". JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, 223-228.

Norris P, Hagan S, Cohron M, Zhao H, Pan W, Li K, 2015, "Application of fly ash as an adsorbent for Estradiol in animal waste", JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, 57 – 62.

Pattara C, Cappelletti G.M., Cichelli A, 2009, "Recovery and use of olive stones: Commodity, environmental and economic assessment ", RENEWABLE AND USE OF OLIVE STONES : COMMODITY, ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC ASSESSMENT, 1484 – 1489.

Pimraksa K, Hanjitsuwan S, Chindaprasirt P, "Synthesis of belite cement from lignite fly ash", CERAMICS INTERNATIONAL, 2415 – 2425.

Rodrigues F, Pimeneti F, Oliveira M, 2014, "Olive by-products: Challenge application in cosmetic industry", INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS, 116 – 124.

Simantiraki F, Aivalioti M, Gidarakos E, 2009, "Implementation of an image analysis technique to determine LNAPL infiltration and distribution in unsaturated porous media", DESALINATION, 705 – 715.

Simantiraki F, Kolias C.G., Maratos D, Hahladakis G, Gidarakos E, 2013, "Qualitative determination and application of sewage sludge and municipal solid waste compost for BTEX removal from groundwater", ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING, 9 – 17.

Simantiraki F, Gidarakos E, 2015, "Comparative assessment of compost and zeolite utilisation for the simultaneous removal of BTEX, Cd and Zn from the aqueous phase: Batch and continuous flow study", JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, 218 – 226.

Sanchez J, Jimenez J, Villanueva M, Serrano A, Nunez N, Gimenez J, 2014, “New techniques developed to quantify the impurities of olive stone as solid biofuel”, *RENEWABLE ENERGY*, 566 – 572.

Vamvuka D, Sfakiotakis S, 2011, “Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite”, *THERMOCHIMICA ACTA*, 526, 192.

Xiang L, Bao M, Li, X., Zhen H, Xin W, 2006, “Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres”, *THERMOCHIMICA ACTA*, 441, 79.

Ελληνική βιβλιογραφία

Γαλιατσάτου Π, Χαβρεδάκη Β, 1996, “Χαρακτηρισμός υλικών με ισόθερμους ρόφησης”, 3/8/2016,
https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjKqrWisaXOAhWBtxoKHV2xDT4QFghEMAg&url=http%3A%2F%2Fjupiter.chem.uoa.gr%2Fpchem%2Fcourses%2Flabs%2Fguide_II-10.pdf&usg=AFQjCNH_KQgNsc6vF-WyXV5keEsc6c35_Q&bvm=bv.128987424,d.d2s

Γεντεκάκης, 2010, “ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗ & ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ”.

Καλογεράκης, 2013, “Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος”.

Στιβανάκης, 2003, “Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης”, 3/3/2016,
<http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/289/1/48.pdf>

Διαδίκτυο

“AGROENERGY”, agroenergy.gr, 2005, 24/7/2016, <http://www.agroenergy.gr/>

“Αναζήτηση στα ΦΕΚ”, nomoi.info, 2010, 20/3/2016,
<https://nomoi.info/search.html?q=%CF%80%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B5%CE%B%CE%B1%CE%B9%CE%BF%CE%BA%CE%B9%CE%BB%CE%B7%CE%B4%CE%B1>

“Ατυχήματα”, archipelago.gr, 2014, 1/3/2016, <http://archipelago.gr/ti-kanoume/kindinos-thalassiou-atichimatos/atichimata/>

“Επίδραση των βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων Cr, Ni, Co, Zn, Pb, Cu και Hg που απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα των λιγνιτών των Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου στα καλλιεργούμενα εδάφη της περιοχής”, artemis.library.tuc.gr, 1999, 21/6/2016,
artemis.library.tuc.gr/DT2008-0190/DT2008-0190.pdf

“Coral”, coralenergy.gr, 2010, 22/5/2016,
<http://www.coralenergy.gr/media/petrelaio.pdf>

“Δεκαέξι μεγάλα ατυχήματα διαρροής πετρελαίου ρύπαναν τις θάλασσες”, Θέμα.gr, 2010, 1/3/2016,
<http://www.protothema.gr/environment/article/67511/dekaeksi-megala-atyxhmata-diarrohs-petrelaiou-rypanan-tis-thalasses/>

“Ελληνικό ινστιτούτο υγιεινής και ασφάλειας εργασίας”, elinva.gr, 1993, 19/3/2016, http://www.elinva.gr/el/item_details.jsp?cat_id=924&item_id=3955

“Επικαίροντα”, dsanet.gr, 2010, 26/3/2016,
http://www.dsanet.gr/Epikairothta/Nomothesia/ya198_2013.htm

“Η θαλάσσια ρύπανση”, seos-project.eu, 2013, 24/7/2016, <http://www.seos-project.eu/modules/marinepollution/marinepollution-c02-s13-p01.gr.html>

“Gesamp”, gesamp.org, 2000, 25/5/2016,
<http://www.gesamp.org/publications/publicationdisplaypages/rs75>

Linn – high – therm.de, 2003, 31/3/2016, <http://www.linn-high-therm.de/products/details/pid/lm-model.html>

“Μικροβιολογική ανάλυση νερών κολύμβησης σε παράλιες του Ν. Χανίων”, teicrete.gr, 2005, 25/7/2016, https://www.google.gr/search?q=%CE%A0%CE%9F%CE%99%CE%9F%CE%A4%CE%97%CE%A4%CE%91+%CE%9D%CE%95%CE%A1%CE%9F%CE%A5+%CE%A7%CE%91%CE%9D%CE%99%CE%A9%CE%9D&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b&gfe_rd=cr&ei=tlyWV8zLleh8wflGrijwAg#

Νομοθεσία, 1997, 21/3/2016, [https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKEwi5sNqlmdLLAhWJtxQKHSfiAD0QFgggMAM&url=http%3A%2F%2Fwww.geoteepk.gr%2Fnomothesia%](https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKEwi5sNqlmdLLAhWJtxQKHSfiAD0QFgggMAM&url=http%3A%2F%2Fwww.geoteepk.gr%2Fnomothesia%2F)

“ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑΣ”, okeanis.lib.teipir.gr, 2014, 24/7/2016, http://okeanis.lib.teipir.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/2127/hlg_201400887.pdf?sequence=1

“Παραγωγή και διαχείριση ενέργειας”, chemeng.ntua.gr, 2009, 22/7/2016, <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/dimos.pdf>

“Πυρηνόξυλο”, Στροφύλας Αριστείδης Μηχανολόγος – Ηλεκτρολόγος, 2/3/3016, <https://sites.google.com/site/pyrhnoxylo/>

“Particle Analytical”, particle.dk, 2014, 18/5/2016, <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>

“ΠΑΤΡΙΣ ”, patris.gr, 2003, 16/6/2016, <http://www.patris.gr/articles/21600?PHPSESSID=#.V2gdbeQVTIU>

“Ρύπανση από Πετρελαιοειδή”, pyrgou.ilei.sch.gr, 2014, 1/3/2016, http://5dim-pyrgou.ilei.sch.gr/sea_web/htm/polution.html#oiko

“Research’n’development”, researchnddevelopment.com, 2013, 16/5/2016, http://researchnddevelopment.com/index.php?main_page=product_info»&cPath=3&products_id=9

“ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ”, repository.kallipos.gr, 2008, 20/6/2016, [02_chapter_2.pdf](#)

“ΕΚΤΙΜΙΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ”, teipir.gr, 2009, 28/7/2016, https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=12&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwikponRiJbOAhWKLsAKHYhfBis4ChAWCB8wAQ&url=http%3A%2F%2Fokeanis.lib.teipir.gr%2Fxmlui%2Fbitstream%2Fhandle%2F123456789%2F1773%2Fkl_513.pdf%3Fsequence%3D1&usg=AFQjCNFUz9nuQ5jmdkSx-jNaRoDecVgEeg

“The EPA TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure and Characteristic Wastes”, ehso.com, 2015, 25/2/2016, <http://www.ehso.com/cssepa/TCLP.htm#jFO5yxwh7Czls3Wh.99>

“ Υπουργείο περιβάλλοντος και ενέργεια ”, ypeka.gr, 2009, 20/3/2016, <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=561&language=el-GR>

“Final Confence ”, ency.ucy.ac.cy, 2010, 26/3/2016, www.eng.ucy.ac.cy/winec/FinalConference/02Siouftas-Legislation.pd