



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος**

**Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικίνδυνων Αποβλήτων**

Δ/ντής: Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής

73100-ΧΑΝΙΑ, Τηλ.: +302821037789, Fax: +302821037789

Email: gidarako@mred.tuc.gr

## **Διπλωματική Εργασία**

**«Εξυγίανση ρυπασμένων από πετρελαιοειδή εδαφών  
μέσω θερμικής εκρόφησης και γεωπολυμερισμού»**



**Χριστίνα Λεοντάρη**

**Εξεταστική Επιτροπή:**

Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων)

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Επίκουρος Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Αναπληρωτής Καθηγητής Μιχαήλ Γαλετάκης (Αναπληρωματικός)

**Χανιά, Σεπτέμβριος 2016**

*Στους γονείς μου,*

*Νίκο και Φωτεινή*

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλλαν ουσιαστικά, άμεσα ή έμμεσα, στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Πρώτα από όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, διευθυντή του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, που μου έδειξε εμπιστοσύνη και μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος καθώς επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στη Δρ. κα. Φωτεινή Σημαντηράκη καθώς και στη χημικό Μηχανικό κα. Ελένη Καστανάκη για τη συνεχή καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξη, τις ουσιώδεις συμβουλές και την αδιάκοπη συμπαράσταση και ενθάρρυνση που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στους κ.κ. Αντώνιο Στρατάκη και Παυλίνα Ροτόντο, διδάκτορες του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν στα εργαστήρια για τις αναλύσεις των XRD και XRF, αντίστοιχα, καθώς και στον κ. Στυλιανό Σφακιωτάκη για τις αναλύσεις του TGA. Ιδιαίτερες ευχαριστίες επίσης πρέπει να αποδοθούν στη χημικό κα. Saru Maria-Liliana του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, για τις μετρήσεις μετάλλων.

Θα ήταν παράληψή μου, να μην ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μιχαήλ Γαλετάκη, υπεύθυνο του Εργαστηρίου Ελέγχου Ποιότητας-Υγιεινής και Ασφαλείας στη Μεταλλευτική του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και την κα. Αθανασία Σουλτανά για την ουσιαστική βοήθεια και το χρόνο που διέθεσαν για την εκτέλεση των δοκιμών μοναξονικής θλίψης. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να εκφράσω θερμά ευχαριστώ στην Δρ. κα. Δήμητρα Ζαχαράκη καθώς και τον Δρ. κ. Ευάγγελο Λιαράκο για τις εύστοχες υποδείξεις τους σε καίρια ζητήματα για την εξέλιξη των πειραμάτων.

Εγκάρδιες ευχαριστίες αρμόζουν στην εξεταστική επιτροπή, τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μιχαήλ Γαλετάκη που δέχτηκαν να συμμετέχουν και να αξιολογήσουν τη διπλωματική μου εργασία.

Στο σημείο αυτό, ευχαριστώ πολύ το προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, για την κατανόηση που επέδειξαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και γενικότερα για την αρμονική συνύπαρξή μας στο χώρο του εργαστηρίου. Νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον μεταπτυχιακό κ. Ιωάννη Μουκαζή, για την απερίσκεπτη προθυμία του να με βοηθήσει σε κάθε στάδιο των πειραμάτων με τέτοια όρεξη λες και επρόκειτο για την δική του εργασία. Τέλος, πολύ σημαντική ήταν η σωστή πληροφοριοδότηση και η θετική ενέργεια που μου μετέδιδε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων η υποψήφια Διδάκτωρ Βασιλική Σαββιλωτίδου.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική και οικονομική υποστήριξη, όχι μόνο κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και σε όλη τη πενταετή φοίτησή μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

*“Man is a complex being: he makes deserts bloom - and lakes die.”*

***Gil Scott-Heron***

Εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης του πετρελαίου και των προϊόντων του, η παρουσία ρυπαντικών ενώσεων στο έδαφος, όπως οι συνολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες και οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), είναι ένα σύνηθες πλέον φαινόμενο. Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες και οι ΠΑΥ εμφανίζονται στο περιβάλλον μετά από ατυχήματα και διαρροές κατά τη μεταφορά ή την αποθήκευση καυσίμων και άλλων προϊόντων αργού πετρελαίου. Λόγω της λιποφιλικής τους τάσης οι υδρογονάνθρακες δεσμεύονται στο έδαφος, όπου μπορούν να παραμείνουν ή να εκπλυθούν ρυπαίνοντας τους υδροφόρους ορίζοντες. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί πλήθος μεθόδων για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων από πετρελαϊκούς ρύπους.

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην εξυγίανση ρυπασμένου από πετρελαιοειδή εδάφους, που προήλθε από την περιοχή των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου (ΒΕΑ). Σε πρώτη φάση έγινε ο χαρακτηρισμός του υπό μελέτη δείγματος, όσον αφορά την υγρασία, τα χημικά στοιχεία, τις ορυκτολογικές του φάσεις, την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση κ.α.. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η μέθοδος της θερμικής εκρόφησης, η οποία περιελάμβανε την θέρμανση του προς επεξεργασία εδάφους σε διαφορετικές θερμοκρασίες (60-250 °C) και χρόνους (10, 30 min) για την εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των οργανικών ρύπων. Τέλος, καθώς το έδαφος είχε αποδεσμευθεί από τους οργανικούς ρύπους (TPH, PAHs) πραγματοποιήθηκε σε δεύτερο στάδιο η μέθοδος του γεωπολυμερισμού, η οποία στοχεύει στον εγκλωβισμό του ανόργανου ρυπαντικού φορτίου μέσα σε στέρεη μορφή μειωμένης τοξικότητας, συμπιεστότητας και διαπερατότητας για την επαναχρησιμοποίησή του.

Από τα αποτελέσματα, προέκυψε ότι η μέθοδος της θερμικής εκρόφησης είναι πολύ αποδοτική για την απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων στη θερμοκρασία των 250 °C για χρόνο εκρόφησης 30 min. Συγκεκριμένα, στη θερμοκρασία αυτή, η περιεκτικότητα των TPH μειώθηκε στα 0,3 % w/w, τα μεσαίου μοριακού βάρους (MMW) PAH παρουσίασαν ποσοστό απομάκρυνσης 75 % και τα βαριά PAH (HMW) μόλις 95 %. Όσον αφορά τη μέθοδο του γεωπολυμερισμού, επιτυγχάνεται η μείωση

της εκχυλισιμότητας των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων στο έδαφος, καθώς επίσης και η αύξηση της αντοχής των τελικών προϊόντων σε μηχανικές καταπονήσεις. Τα δοκίμια γεωπολυμερών παρουσίασαν αντοχή σε μονοαξονική θλίψη της τάξης των 0,73–9,02 MPa, ξεπερνώντας τα 0,414 MPa που ορίζεται ως κατώτερη τιμή αντοχής των αποβλήτων στα οποία έχει εφαρμοστεί επιτυχώς η τεχνική σταθεροποίησης-στερεοποίησης. Τέλος, καθίσταται εφικτή η δυνατότητα εφαρμογής τους ως δομικά υλικά, όπως για κεραμικά πλακίδια, τούβλα πρόσοψης καθώς και στοιχεία τοιχοποιίας.

Because of the expanded use of petroleum and its products, the presence of contaminated compounds in soil, as total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons, is now a usual phenomenon. The petroleum hydrocarbons and PAHs are present in the environment after accidents and leaks during the transfer or the storage of fuels and other products of crude oil. Because of their lipophilic inclination, hydrocarbons are assimilated in soil, where they can remain or they might be washed off and as a result they contaminate the water tables. For this reason, numerous methods have been developed for the restoration of polluted territories from petroleum pollutants.

The present dissertation aims at the resolution of the contaminated soil from petroleum, that came from the area of industrial installations of Aspropirgos (BEA). At first, the sample under consideration was characterized, regarding the humidity, the chemical elements, mineralogical phases, thermogravimetric analysis, etc. Then, the method of thermal desorption applied, which comprehend the heat treatment of the soil (60-250 °C) and times (10, 30 min) for the evaporation of the contained water and the organic pollutants. Finally, as the soil was disengaged from organic pollutants (TPH, PAHs), the method of geopolymerisation was conducted in second stage, which aim at locking-in the inorganic polluted load in solid form with reduced toxicity, compressibility and transmittance for recycling.

It emerges from the results that the method of thermal desorption is very efficient for removing petroleum pollutants in the temperature of 250 °C for time desorption 30 min. More specifically, to this temperature, the inclusiveness of TPH decreased in 0,3% w/w, the MMW PAHs developed a percentage of dissociation of 75 % and the HWM PAHs only 95 %. With respect to the method of geopolymerisation, the reduction in effusion of the contained heavy metals in the soil was being achieved, as well as the increase in durability of the final products to mechanical stress. The specimens of geopolymers presented durability to uniaxial compression close to 0,73-9,02 MPa, surpassing 0,414 MPa. This price is defined as the lower in durability of waste in which the method of solidification-stabilization has been applied successfully. Finally, the

possibility of implementing them as construction materials, such as ceramic tiles, façade bricks and masonry units is feasible.



## Περιεχόμενα

---

Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	5
Abstract.....	7
Κατάλογος Πινάκων.....	12
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	13
Κατάλογος Εικόνων.....	14
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	15
Κεφάλαιο 2. Πετρέλαιο και ρύποι στα απόβλητα διυλιστηρίου.....	17
2.1 Ορισμός και Ιστορία του πετρελαίου.....	17
2.1.1 Σύσταση πετρελαίου.....	18
2.1.2 Φυσικές ιδιότητες πετρελαίου.....	20
2.1.3 Πετρελαιοειδή στο περιβάλλον.....	21
2.2 Διύλιση πετρελαίου.....	23
2.3 Ρύποι από απόβλητα διυλιστηρίου.....	27
2.3.1 Τοξικά μέταλλα.....	27
2.3.2 Ολικοί Υδρογονάνθρακες Πετρελαίου (TPH).....	28
2.3.3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs).....	29
2.3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ.....	30
2.3.3.2 Τοξικότητα των ΠΑΥ.....	32
Κεφάλαιο 3. Τεχνολογίες εξυγίανσης του εδάφους.....	34
3.1 Θερμική επεξεργασία.....	34
3.1.1 Ιστορική αναδρομή.....	35
3.1.2 Τρόποι θερμικής εκρόφησης.....	36
3.2 Γεωπολυμερισμός.....	38
3.2.1 Δομή και χημεία γεωπολυμερών.....	39
3.2.2 Σύνθεση γεωπολυμερών.....	40
3.2.2.1 Καολινίτης – Μετακαολινίτης.....	41
3.2.3 Εφαρμογές γεωπολυμερών.....	42
3.2.3.1 Δομικά υλικά.....	44

3.2.3.2 Συστήματα σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων.....	44
Κεφάλαιο 4. Πειραματική μεθοδολογία.....	46
4.1 Χαρακτηρισμός ρυπασμένου εδάφους.....	47
4.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας.....	47
4.1.2 Απώλεια πύρωσης.....	48
4.1.3 Φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού – XRF.....	49
4.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο XRD.....	50
4.1.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	51
4.2 Θερμική εκρόφηση.....	53
4.2.1 Δοκιμή TCLP.....	54
4.2.2 Όξινη χώνευση στο στερεό δείγμα.....	56
4.2.3 Στοιχειακή ανάλυση (ultimate analysis).....	57
4.2.4 Προσδιορισμός TPH (Total Petroleum Hydrocarbons).....	58
4.2.5 Προσδιορισμός PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons).....	61
4.3 Σύνθεση γεωπολυμερών.....	64
4.3.1 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.....	67
4.3.2 Δοκιμή TCLP.....	68
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	70
5.1 Αποτελέσματα για τον χαρακτηρισμό του ρυπασμένου εδάφους.....	70
5.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας.....	70
5.1.2 Απώλεια πύρωσης.....	70
5.1.3 Φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού – XRF.....	71
5.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο XRD.....	73
5.1.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	75
5.2 Αποτελέσματα από την μέθοδο της Θερμικής εκρόφησης.....	77
5.2.1 Δοκιμή TCLP.....	78
5.2.2 Όξινη χώνευση στο στερεό δείγμα.....	81
5.2.3 Στοιχειακή ανάλυση.....	83
5.2.4 Προσδιορισμός TPH.....	84
5.2.5 Προσδιορισμός PAHs.....	86
5.3 Αποτελέσματα από την σύνθεση γεωπολυμερών.....	92

5.3.1 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης.....	92
5.3.2 Δοκιμή TCLP.....	97
Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα.....	98
Κεφάλαιο 7. Προτάσεις.....	100
Βιβλιογραφία.....	101
Παράρτημα.....	106

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Οι φυσικές ιδιότητες ορισμένων ΠΑΥ που απαντώνται συχνότερα στο περιβάλλον.....	29
Πίνακας 4.1: Οι πρώτες ύλες για την σύνθεση των γεωπολυμερών.....	64
Πίνακας 4.2: Αναλυτική σύσταση κυλινδρικών δοκιμίων.....	66
Πίνακας 4.3: Επεξηγηματικός πίνακας για την σύνθεση των γεωπολυμερών.....	66
Πίνακας 4.4: Ποσοστά ανάμιξης στερεών και υγρών για την παρασκευή των δοκιμίων.....	67
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα προσδιορισμού υγρασίας %.....	70
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης LOI %.....	71
Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης-ΧRF εκτιμώμενα από το όργανο.....	71
Πίνακας 5.4: Τελικά αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης-ΧRF.....	72
Πίνακας 5.5: Ημιποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας των ορυκτολογικών φάσεων.....	73
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης.....	77
Πίνακας 5.7: Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP.....	79
Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων του ρυπασμένου εδάφους στο εκχύλισμα.....	80
Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης των μετάλλων του ρυπασμένου εδάφους στο στερεό δείγμα.....	82
Πίνακας 5.10: Ποσοστιαία αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης.....	83
Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό ΤΡΗ με συσκευή Soxhlet.....	84
Πίνακας 5.12: Οι συγκεντρώσεις των 16 PAHs για το εδαφικό ρυπασμένο δείγμα.....	87
Πίνακας 5.13: Κατηγοριοποίηση των PAHs ανάλογα με το μοριακό τους βάρος.....	86
Πίνακας 5.14: Μέγιστα αποδεκτά όρια ρύπανσης εδάφους για PAH στην Ολλανδία .....	91
Πίνακας 5.15: Αποτελέσματα της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών.....	93
Πίνακας 5.16: Αντιστοιχία αντοχών κυλινδρικού δοκιμίου με κυβικού.....	95
Πίνακας 5.17: Τελικές αντοχές κυβικού δοκιμίου (50x50x50 mm).....	96
Πίνακας 5.18: Αποτελέσματα αναλύσεων της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων των γεωπολυμερών στο εκχύλισμα.....	97

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής μεθοδολογίας .....	46
Διάγραμμα 5.1: Κατανομή της (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης – XRF του στερεού δείγματος.....	72
Διάγραμμα 5.2: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD .....	74
Διάγραμμα 5.3: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση σε συνθήκες πυρόλυσης.....	76
Διάγραμμα 5.4: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση σε συνθήκες καύσης.....	77
Διάγραμμα 5.5: Βαρυμετρική ανάλυση μεθόδου θερμικής εκρόφησης για τους χρόνους 10 και 30 min .....	78
Διάγραμμα 5.6: Περιεκτικότητα των TPH % w/w συναρτήσει της θερμοκρασίας και των χρόνων εκρόφησης .....	85
Διάγραμμα 5.7: Συγκέντρωση MMW και HMW PAHs συναρτήσει της θερμοκρασίας .....	89
Διάγραμμα 5.8: Ραβδόγραμμα με τις συνολικές συγκεντρώσεις των μεσαίων και βαρέων PAHs.....	90
Διάγραμμα 5.9: Μέσο ποσοστό απομάκρυνσης MMW και HMW PAHs στην θερμοκρασία 250 °C σε σχέση με τον χρόνο εκρόφησης.....	91
<u>Παράρτημα:</u>	
Διάγραμμα 1: Συγκέντρωση Phenanthrene συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	106
Διάγραμμα 2: Συγκέντρωση Anthracene συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	106
Διάγραμμα 3: Συγκέντρωση Fluoranthene συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	106
Διάγραμμα 4: Συγκέντρωση Pyrene συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	107
Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση Benzo(a)anthracene συναρτήσει της θερμοκρασίας .....	107
Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση Chrysene συναρτήσει της θερμοκρασίας .....	107
Διάγραμμα 7: Συγκέντρωση Benzo(b)fluoranthene συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	108
Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση Benzo(k)fluoranthene συναρτήσει της θερμοκρασίας .....	108
Διάγραμμα 9: Συγκέντρωση Benzo(a)pyrene συναρτήσει της θερμοκρασίας....	108
Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση Indeno(1,2,3-cd)pyrene συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	109
Διάγραμμα 11: Συγκέντρωση Dibenzo(a,h)anthracene συναρτήσει της θερμοκρασίας .....	109
Διάγραμμα 12: Συγκέντρωση Benzo(ghi)perylene συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	109

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1: Σύσταση αργού πετρελαίου % κ.β. με βάση τη θερμοκρασία .....	20
Εικόνα 2.2: Σχηματική παράσταση ενός τυπικού διυλιστηρίου .....	24
Εικόνα 2.3: Χημική δομή ορισμένων ΠΑΥ που απαντώνται συχνότερα στο περιβάλλον .....	30
Εικόνα 2.4: Οι 16 προτεινόμενοι ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας από την ΕΡΑ ΠΑΥ .....	33
Εικόνα 3.1: Τυπική διεργασία θερμικής εκρόφησης .....	35
Εικόνα 4.1: Περιοχή δειγματοληψίας εξεταζόμενου δείγματος .....	47
Εικόνα 4.2: Αποθήκευση δείγματος που υπέστη θερμική εκρόφηση .....	54
Εικόνα 4.3: Σχεδιαστική απεικόνιση συσκευής Soxhlet και πραγματική απεικόνιση κατά τη διάρκεια πειραμάτων στο εργαστήριο .....	60
Εικόνα 4.4: Αέριος χρωματογράφος - Φασματοόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης εργαστηρίου (Gas Chromatography/Mass Spectrometry-GC/MS).....	63
Εικόνα 4.5: Δοκίμια γεωπολυμερών σε κυλινδρικό καλούπι κατά τον χρόνο επώασης .....	65
Εικόνα 4.6: Δοκίμια μετά το ξεκαλούπωμα κατά τον χρόνο γήρανσης.....	65
Εικόνα 4.7: Δοκίμια πριν και μετά την θλίψη .....	68
Εικόνα 4.8: Λειοτριβημένα γεωπολυμερή.....	69
Εικόνα 5.1: Απαιτήσεις αντοχής σε θλίψη συμβατικών δοκιμών .....	96
Παράρτημα:	
Εικόνα 1: Ζυγός εργαστηρίου .....	110
Εικόνα 2: Κλίβανος (αριστερά) και φούρνος (δεξιά) εργαστηρίου .....	110
Εικόνα 3: Υδατόλουτρο εργαστηρίου.....	110
Εικόνα 4: Συσκευή ανάμιξης εργαστηρίου .....	111
Εικόνα 5: Φούρνος μικροκυμάτων εργαστηρίου .....	111
Εικόνα 6: Συσκευή υπερήχων εργαστηρίου.....	111
Εικόνα 7: Φυγόκεντρος εργαστηρίου.....	112
Εικόνα 8: Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας εργαστηρίου.....	112
Εικόνα 9: Μικροσύριγγα εργαστηρίου .....	112
Εικόνα 10: Στοιχειακός αναλυτής εργαστηρίου .....	113
Εικόνα 11: Πρέσα εργαστηρίου .....	113

## **Κεφάλαιο 1**

### **Εισαγωγή**

Με τον όρο ρύπανση του εδάφους εννοούμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους, η οποία είναι ή μπορεί υπό προϋποθέσεις να γίνει, ζημιογόνος για τον άνθρωπο και τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Οι διάφορες χημικές ουσίες που προκαλούν τη ρύπανση του εδάφους μπορεί να προέρχονται είτε από διάφορες φυσικές διεργασίες (φυσικοί ρύποι), είτε να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (ανθρωπογενείς ρύποι). Η είσοδος ρύπων στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα να πληγούν ή να απολεστούν πολλές από τις λειτουργίες των εδαφών και πιθανόν έμμεσα να προκληθεί ρύπανση του ύδατος.

Οι διαρροές πετρελαίου από ατυχήματα ή και ευσυνείδητες παράνομες ενέργειες είναι μία σημαντική αιτία ρύπανσης του εδάφους. Αν και αποτελούν ένα μικρό μόνο κλάσμα του συνολικού όγκου των υδρογονανθράκων που καταλήγει στο περιβάλλον, δημιουργούν συνήθως τα μεγαλύτερα προβλήματα, διότι επιβαρύνουν περιορισμένης έκτασης περιοχές με υψηλή πυκνότητα ρυπαντικού φορτίου. Το φαινόμενο αυτό, παρατηρείται έντονα σε περιοχές εγκαταστάσεων διύλισης πετρελαίου, όπου οι δεξαμενές και οι αγωγοί μεταφοράς πετρελαίου αποτελούν τις κύριες πηγές ρύπανσης του εδάφους. Η ταυτοποίηση της πηγής των πετρελαϊκών ρύπων, του χρόνου που πραγματοποιήθηκε, η περιγραφή της διαδρομής εξάπλωσής της και των φυσικοχημικών αλλοιώσεων που υπέστη, αποτελεί ένα δύσκολο τεχνικά και αναλυτικά πρόβλημα. Το γεγονός ότι οι απαντήσεις στα παραπάνω έχουν συχνά υψηλό οικονομικό και νομικό ενδιαφέρον, καθιστά το πρόβλημα ιδιαίτερα απαιτητικό ως προς την ποιότητα και την αξιοπιστία των μεθόδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Ιδιαίτερη σημασία δίνεται σε τεχνολογίες που χαρακτηρίζονται ως φιλικές προς το περιβάλλον με μεγάλη αποδοτικότητα ως προς την διαχείριση των ρύπων, όπως αυτή της θερμικής εκρόφησης σε συνδυασμό με την σταθεροποίηση – στερεοποίηση. Η θερμική εκρόφηση περιλαμβάνει την θέρμανση του προς επεξεργασία εδάφους για

την εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των οργανικών ρύπων. Αφού λοιπόν, το έδαφος έχει αποδεσμευθεί από τους οργανικούς ρύπους (TPH, PAHs) έρχεται σε δεύτερο στάδιο η μέθοδος της σταθεροποίησης – στερεοποίησης μέσω γεωπολυμερισμού, η οποία στοχεύει στον εγκλωβισμό του ρυπαντικού φορτίου μέσα σε στέρεη μορφή μειωμένης τοξικότητας, συμπιεστότητας και διαπερατότητας για την διαχείρισή του ως αξιοποιήσιμο δομικό υλικό.

Στην παρούσα εργασία, γίνεται μελέτη ρυπασμένου εδάφους από πετρελαιοειδή μέσω των προαναφερθέντων τεχνολογιών που αναλύονται εκτενέστερα στα επόμενα κεφάλαια.



### Πετρέλαιο και ρύποι στα απόβλητα διυλιστηρίου

---

#### 2.1 Ορισμός και Ιστορία του πετρελαίου

Το πετρέλαιο έτσι όπως βρίσκεται στη φύση (αργό πετρέλαιο), είναι ελαιώδες, εύφλεκτο, καστανόχρωμο υγρό συνήθως παχύρρευστο, χαρακτηριστικής οσμής, αδιάλυτο στο νερό και ελαφρότερο από αυτό. Η χημική του σύσταση και οι φυσικές του ιδιότητες ποικίλλουν ανάλογα με την προέλευσή του. Έτσι λοιπόν, μπορεί να διαφέρει από άχρωμο υγρό μέχρι μαύρο, πηκτώδες υλικό, πλούσιο σε άσφαλτο. Υπάρχουν πάνω από 300 διαφορετικές χημικές ενώσεις στο αργό πετρέλαιο, με σημεία ζέσης από  $-160$  έως και  $540$  °C, οι περισσότερες από τις οποίες είναι υδρογονάνθρακες (Γκέκας, 2002).

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από την ελληνική λέξη πέτρα και τη λατινική *oleum* που σημαίνει «λάδι» και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola, το 1556. Το πετρέλαιο ήταν ήδη γνωστό από την αρχαιότητα, ιστορικά όμως η βιομηχανική του παραγωγή και εκμετάλλευση άρχισε τον 19<sup>ο</sup> αι. και ως πρώτη γεώτρηση αναφέρεται εκείνη της Πενσιλβάνια των ΗΠΑ το 1859.

Η ζήτηση πετρελαίου και πετρελαιοειδών αυξήθηκε αλματωδώς και το 1974 η συμμετοχή του πετρελαίου στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανήλθε στο 48 %. Μετά τις δύο πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970, που είχαν ως αποτέλεσμα την απότομη και μεγάλη αύξηση της τιμής του, οι αναπτυσσόμενες κυρίως χώρες υιοθέτησαν διάφορα μέτρα εξοικονόμησης ενέργειας και μερίμνησαν για την ανάπτυξη άλλων πρωτογενών ενεργειακών πηγών, όπως είναι το ουράνιο - πλουτώνιο (πυρηνική ενέργεια) και οι λεγόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ήλιος, άνεμος, υδατοπτώσεις κλπ.), με στόχο τη μείωση της εξάρτησης της παγκόσμιας ενεργειακής αγοράς από το πετρέλαιο.

Από τα τέλη του 20ου αιώνα η περιβαλλοντική ρύπανση που έχει δημιουργηθεί από την υπέρμετρη κατανάλωση προϊόντων πετρελαίου έχει οδηγήσει τα κράτη και τις

επιχειρήσεις στη μείωση κατανάλωσης συμβατικών καυσίμων με στόχο να διασωθεί το φυσικό περιβάλλον που υπόκεινται σε μεγάλη δοκιμασία, όπως και η ποιότητα ζωής των πολιτών σε κάθε γωνιά του πλανήτη.

Ωστόσο, το πετρέλαιο σήμερα, είναι η σπουδαιότερη πηγή ενέργειας για τις περισσότερες βιομηχανικές και μη χώρες. Αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη στην βιομηχανία των πετροχημικών και έχει την μεγαλύτερη εφαρμογή στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας.

### **2.1.1 Σύσταση πετρελαίου**

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα ανομοιογενές υγρό που αποτελείται από πληθώρα υδρογονανθράκων. Περισσότερες από 3000 ενώσεις έχουν ταυτοποιηθεί στο αργό πετρέλαιο και περιλαμβάνουν από αέρια, όπως το μεθάνιο, μέχρι και βαριές ασφατικές ενώσεις που δεν αποστάζουν. Η σύστασή του κατά βάρος είναι κατά 80-87 % από άνθρακα (ενώσεις με αριθμό ατόμων C από 5 μέχρι και 100) και κατά 11-16 % από υδρογόνο (πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από ότι τους άνθρακες), ενώ βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες οξυγόνο (<3 %), θείο (<4 %) και άζωτο (<1 %). Επίσης, απαντώνται και πολύ μικρές συγκεντρώσεις (μέχρι 0,1 %) μετάλλων, όπως σίδηρος, νικέλιο, χρώμιο, βανάδιο, κτλ. Σημειώνεται ότι παρα τις μικρές ποσότητες του θείου και του αζώτου, η παρουσία τους προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα με τις εκπομπές οξειδίων θείου και αζώτου.

Το αργό πετρέλαιο παρουσιάζει μεγάλες διαφορές σε όλες τις φυσικές ιδιότητές του, εξαιτίας της έντονης διαφοροποίησης της σύστασής του. Το χρώμα του μπορεί να είναι μαύρο, πράσινο ή φαιοκίτρινο. Επίσης, η πυκνότητά του και το ιξώδες ποικίλλουν αρκετά. Το σημείο ζέσεως των διαφόρων συστατικών του πετρελαίου κυμαίνεται από -160 μέχρι 540 °C. Οι κυριότερες οργανικές ενώσεις στο αργό πετρέλαιο ανήκουν στις παραφινικές, τις ολεφινικές, τις ναφθενικές και τις αρωματικές σειρές υδρογονανθράκων και περιέχουν συνήθως από πέντε μέχρι είκοσι άτομα άνθρακα. Οι παραφίνες συγκεντρώνονται κυρίως στα χαμηλού σημείου ζέσεως κλάσματα, οι ναφθενικές και οι μονοαρωματικές ενώσεις στα μέσου σημείου

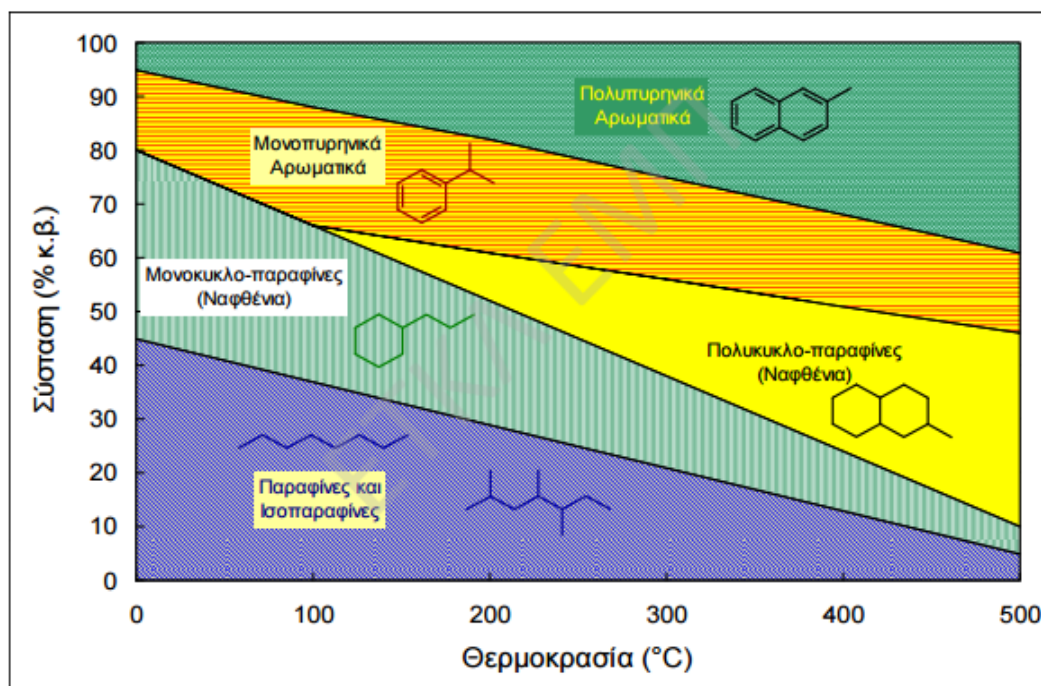
ζέσεως κλάσματα, ενώ τα πολυαρωματικά μόνο στα βαριά κλάσματα. Η σύσταση του αργού και, συνεπώς, οι ιδιότητές του εξαρτώνται σημαντικά από την περιοχή από την οποία προέρχεται το κοίτασμα. Τα πετρέλαια που είναι πλούσια σε θείο παρουσιάζουν ιδιαίτερα προβλήματα κατά την επεξεργασία και την αξιοποίησή τους, όπως είναι η διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών, οι οσμές, η χαμηλή απόδοση και οι εκπομπές οξειδίων του θείου.

Οι φυσικές διεργασίες της διύλισης πετρελαίου (κλασματική απόσταξη, απορρόφηση και ψύξη) επηρεάζονται σημαντικά από τις ιδιότητες των υδρογονανθράκων, ενώ οι χημικές διεργασίες (π.χ. αποθείωση, πυρόλυση) επηρεάζονται από την παρουσία του θείου, του αζώτου και του οξυγόνου και από το είδος των υδρογονανθράκων (Ανδρίτσος, 2008).

Συγκεκριμένα, στο πετρέλαιο υπάρχουν (Εικόνα 2.1):

- Παραφίνες ή αλκάνια: είναι κορεσμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες με χημικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$  και χαρακτηρίζονται από σταθερότητα. Υπάρχουν στο ακατέργαστο πετρέλαιο και βρίσκονται στα διυλισμένα προϊόντα πετρελαίου όπως η βενζίνη, κηροζίνη, diesel, κλπ.
- Ολεφίνες ή αλκένια: αποτελούν ακόρεστους υδρογονάνθρακες με χημικό τύπο  $C_nH_{2n}$  και μπορούν να ενωθούν με άλλα στοιχεία ή ομάδες (Cl, Br, κ.α.). Οι ολεφίνες αντιδρούν και διαλύονται στο θειικό οξύ και έτσι μπορούν να απομακρυνθούν από άλλους υδρογονάνθρακες. Οι ελαφρότερες ολεφίνες δεν απαντώνται στο πετρέλαιο, αλλά βρίσκονται στο προϊόντα πυρόλυσης.
- Ναφθενικές ενώσεις: αν και έχουν τον ίδιο χημικό τύπο με τις ολεφίνες, είναι κυκλικές, κορεσμένες ενώσεις. Τα ναφθένια βρίσκονται σχεδόν σε όλα τα είδη πετρελαίου.
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες: είναι ακόρεστοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες με χημικό τύπο  $C_nH_{2n-6}$ , αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους και αποτελούν παράγωγα του βενζολίου,  $C_6H_6$ . Έχουν χαρακτηριστικό άρωμα και πολλές από αυτές τις ενώσεις έχουν χαρακτηριστεί καρκινογόνες.
- Άλλες ενώσεις: το πετρέλαιο εκτός από τους υδρογονάνθρακες περιέχει ακόμη διάφορες οξυγονούχες, αζωτούχες και θειούχες ενώσεις. Οι ενώσεις

του οξυγόνου αποτελούνται από φαινόλες, φουράνια, καρβοξυλικά οξέα και εστέρες. Οι ενώσεις του αζώτου αποτελούνται από αμίνες και πορφυρίνες και συναντώνται κυρίως στα βαριά κλάσματα του πετρελαίου. Τέλος οι θειούχες ενώσεις αποτελούνται από ελεύθερο θείο,  $H_2S$ , RSR σουλφίδια, RSSR δισουλφίδια, RSH θειόλες και θειοφαίνια. (Μάρακας, 2004)



**Εικόνα 2.1:** Σύσταση αργού πετρελαίου % κ.β. με βάση τη θερμοκρασία. (Πηγή: Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών ΕΜΠ)

### 2.1.2 Φυσικές ιδιότητες πετρελαίου

Το πετρέλαιο αποτελείται από μία σειρά συγγενικών, σύνθετων υδρογονανθράκων που ποικίλλουν από το ελαφρύ αέριο μεθάνιο, μέχρι τα πιο βαρέα στερεά βιτουμένια. Τα διάφορα μίγματα, που συνιστούν το υγρό ή το αργό πετρέλαιο, διαχωρίζονται με κλασματική απόσταξη σε αυξανόμενες θερμοκρασίες. Επειδή η χημική σύσταση των πετρελαίων κυμαίνεται, οι φυσικές τους ιδιότητες, όπως το χρώμα, το βάρος και το ιξώδες, διαφέρουν επίσης σημαντικά. Τα πετρέλαια είναι συνήθως λιπαρά ή ελαιώδη στην αφή, αλλά η συνοχή τους κυμαίνεται από την λεπτόρρευστη βενζίνη ως την παχύρρευστη ιξώδη ασφαλτό. Σε μορφή λεπτών στιβάδων, τα πετρέλαια περνούν από όλους τους βαθμούς ημιδιαφάνειας μέχρι την

αδιαφάνεια και ανακλούν το φως, παρουσιάζοντας κίτρινα, πράσινα, κόκκινα και καστανά ως μαύρα χρώματα. Το αργό πετρέλαιο δεν αναμιγνύεται με το νερό και είναι ελαφρύτερο από αυτό, με αποτέλεσμα να μπορεί να επιπλέει. Το ιξώδες του πετρελαίου καθορίζεται από το μέτρο της αντίστασης μιας ορισμένης ποσότητας στην ροή μέσα από μια σταθερή δίοδο σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες τόσο περισσότερος χρόνος απαιτείται για την ροή (Βουρνά Ά. και Α., 2000).

### **2.1.3 Πετρελαιοειδή στο περιβάλλον**

Οι διαρροές πετρελαίου δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στα οικοσυστήματα, στο έδαφος, στους επιφανειακούς και υπόγειους υδροφορείς και στη θάλασσα. Οι διαρροές που σημειώνονται σε εδάφη και επίγειους υδροφορείς θεωρούνται σημαντικότερες από τις αντίστοιχες στη θάλασσα, διότι συνήθως οφείλονται σε σταθερές πηγές (δεξαμενές, αγωγούς, διυλιστήρια κ.λπ.) και η είσοδος πετρελαιοειδών στο περιβάλλον από αυτές έχει μόνιμο χαρακτήρα, με αποτέλεσμα την αργή επιβάρυνση μεγάλων περιοχών. Αντίθετα, οι διαρροές στη θάλασσα προέρχονται κυρίως από ατυχήματα, είναι σπανιότερες, αλλά, λόγω των τοπικά οξυμένων προβλήματων που δημιουργούν, συγκεντρώνουν συνήθως το ενδιαφέρον της κοινής γνώμης και της επιστημονικής έρευνας.

Οι μεγαλύτερες διαρροές πετρελαίου που έχουν ιστορικά καταγραφεί είναι η διαρροή από το ναυάγιο του Exxon Valdez στην Αλάσκα (1989), οι διαρροές πετρελαίου στον πόλεμο του Κόλπου (1991) και η πρόσφατη τεράστια διαρροή από τη γεώτρηση Deepwater Horizon της BP στον κόλπο του Μεξικού (2010).

Το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API) εκτιμά ότι στη διάρκεια της δεκαετίας του 70 ετησίως διέρρεαν στο περιβάλλον περί τα 4.5 εκατ. τόνοι πετρελαίου. Από την ποσότητα αυτή το μεγαλύτερο μέρος (~ 53 %) υπολογίζεται ότι προέρχεται από την χρήση του πετρελαίου και των προϊόντων του σε δραστηριότητες εκτός της διύλισης, το 13 % από τις θαλάσσιες μεταφορές του πετρελαίου και το 11 % από την παραγωγή στη θάλασσα. Επίσης, ένα σημαντικό ποσοστό (13 %) οφείλεται σε φυσικές διαρροές

υδρογονανθράκων και μόλις το 4 % σε ατυχήματα, κυρίως κατά τη θαλάσσια μεταφορά του πετρελαίου (Πασαδάκης, 2014).

Το κυριότερο συστατικό του πετρελαίου και των προϊόντων που προέρχονται από αυτό, είναι όπως έχει αναφερθεί οι υδρογονάνθρακες. Το ποσοστό των υδρογονανθράκων ποικίλει ανάλογα με το πετρελαιοειδές και μπορεί να φτάσει έως 98% (Potter T. L., Simmons K. E, 1998).

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να βρεθούν στο περιβάλλον από διάφορες πηγές. Υψηλά ποσοστά υδρογονανθράκων μπορούν να βρεθούν σε:

*α) Σταθμούς αποθήκευσης και πώλησης υγρών καυσίμων*

Οι υδρογονάνθρακες που εμφανίζονται σε εδάφη κοντά σε σταθμούς αποθήκευσης και πώλησης υγρών καυσίμων που είτε έχουν σταματήσει να χρησιμοποιούνται, είτε συνεχίζουν να λειτουργούν είναι κυρίως χαμηλού μοριακού βάρους και προέρχονται από διαρροές βενζίνης και πετρελαίου κίνησης-θέρμανσης.

*β) Σημεία ανεφοδιασμού ή λίπανσης*

Τέτοια σημεία είναι για παράδειγμα τα αεροδρόμια στα σημεία ανεφοδιασμού των αεροπλάνων, όπου συναντώνται συνήθως χαμηλού και μέσου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, καθώς και οι σιδηροδρομικοί σταθμοί στους οποίους εμφανίζονται υδρογονάνθρακες υψηλότερου μοριακού βάρους.

*γ) Ατυχήματα κατά τη μεταφορά καυσίμων*

Η ρύπανση που οφείλεται σε ατυχήματα κατά τη μεταφορά καυσίμων επιβαρύνει το περιβάλλον με υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους (ατύχημα κατά τη μεταφορά βενζίνης) ή μέσου μοριακού βάρους (ατύχημα κατά τη μεταφορά πετρελαίου).

*δ) Διαρροές σε αγωγούς καυσίμων ή ατυχήματα κατά την μεταφορά αργού πετρελαίου*

Η δεύτερη περίπτωση συνήθως επιβαρύνει το θαλάσσιο οικοσύστημα, ενώ η πρώτη τα εδάφη, με υδρογονάνθρακες όλων των μοριακών βαρών ιδιαίτερα όμως των μεγαλύτερου μοριακού βάρους ενώσεων.

### *ε) Σημεία αποθήκευσης αργού πετρελαίου και διυλιστήρια*

Στα εδάφη σε περιοχές διυλιστηρίων συναντάται ρύπανση από υδρογονάνθρακες κυρίως των υψηλότερου μοριακού βάρους ενώσεων.

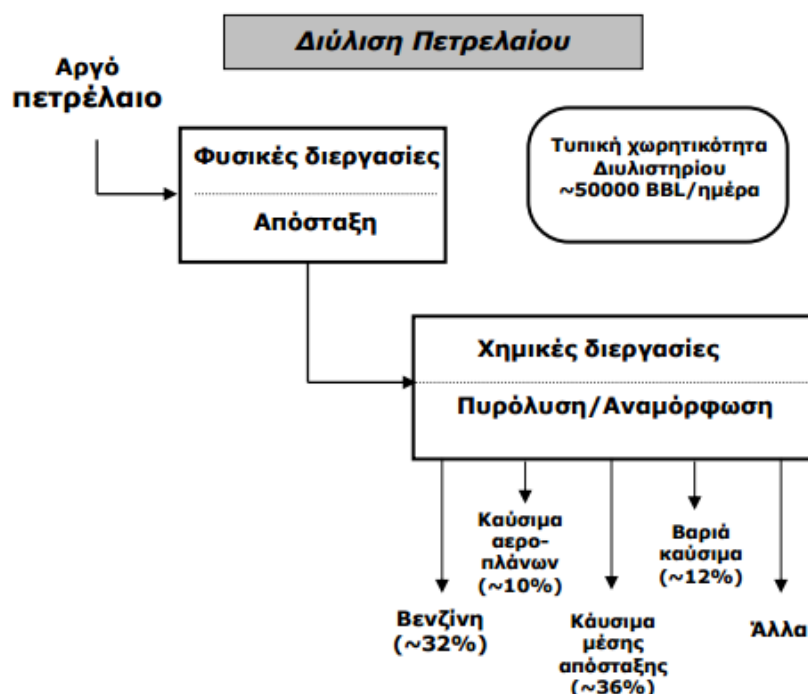
### *στ) Φυσικές πηγές*

Αν και οι υδρογονάνθρακες στο έδαφος είναι κατά κύριο λόγο ανθρωπογενούς προέλευσης, εντούτοις υπάρχουν και περιπτώσεις κατά τις οποίες η ρύπανση του εδάφους με υδρογονάνθρακες προέρχεται από φυσικές πηγές. Τέτοιες περιπτώσεις είναι οι διαρροές από τις φυσικές δεξαμενές πετρελαίου, καθώς και η αποσύνθεση οργανικού υλικού. Επίσης, υπάρχουν ενδείξεις για την ικανότητα κάποιων ανώτερων φυτών να συνθέτουν υδρογονάνθρακες, οι οποίοι μπορούν στη συνέχεια να μετακινηθούν προς το έδαφος. Η ρύπανση από αυτές τις πηγές αποτελείται από υψηλότερου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, ωστόσο ιδιαίτερα οι δυο τελευταίες πηγές είναι δευτερεύουσας σημασίας και δε μπορούν στην ουσία να προκαλέσουν σημαντική ρύπανση του εδάφους.

## **2.2 Διύλιση πετρελαίου**

Το αργό πετρέλαιο αποθηκεύεται σε δεξαμενές και υφίσταται μια φυσική διεργασία απομάκρυνσης ανόργανων αλάτων, κατόπιν οδηγείται στην ατμοσφαιρική στήλη απόσταξης για το διαχωρισμό του σε επιμέρους κλάσματα και την αναβάθμιση του πετρελαίου σε προϊόντα που θα ικανοποιούσαν τις ανάγκες του καταναλωτή. Η όλη διεργασία αναβάθμισης του πετρελαίου καλείται διύλιση (refining). Απόσταξη είναι η φυσική διεργασία του διαχωρισμού ουσιών ανάλογα με την πτητικότητά τους (σημείο ζέσεως). Η διεργασία επιτελείται σε μία στήλη (ή πύργο) απόσταξης και οι ατμοί από το θερμανθέν αργό πετρέλαιο ανέρχονται στη στήλη και συμπυκνώνονται καθώς ανεβαίνουν από δίσκο σε δίσκο. Οι πλέον πτητικές ουσίες γίνονται καθαρότερες κοντά στην κορυφή της στήλης, ενώ ουσίες με χαμηλά σημεία ζέσεως εμπλουτίζονται στον πυθμένα. Επειδή η διεργασία είναι φυσική, δεν γίνονται χημικές αντιδράσεις. Τα κυριότερα κλάσματα που διαχωρίζονται στην ατμοσφαιρική στήλη

είναι: ελαφρά αέρια και ελαφρά νάφθα, βαριά νάφθα, κηροζίνη, ντίζελ, ελαφρύ αερίελλαιο και βαρύ υπόλειμμα. Προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός των κλασμάτων είναι απαραίτητη η προθέρμανση του αργού σε υψηλή θερμοκρασία, περίπου 370 °C, ώστε να σχηματιστούν δύο φάσεις διαχωρισμού, μία αέρια και μία υγρή. Αυτό σημαίνει ότι η διύλιση του πετρελαίου απαιτεί σημαντικά ποσά ενέργειας. Τα κλάσματα από την ατμοσφαιρική στήλη απόσταξης οδηγούνται σε άλλες εγκαταστάσεις για περαιτέρω επεξεργασία και βελτίωση των ιδιοτήτων τους ώστε να αποτελέσουν εντός προδιαγραφών τυποποιημένα προϊόντα για κατανάλωση. Μια απλοποιημένη παράσταση ενός διυλιστηρίου πετρελαίου με τυπικές ποσότητες διύλισης παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.2.



**Εικόνα 2.2:** Σχηματική παράσταση ενός τυπικού διυλιστηρίου (N. Ανδρίτσος, «Ενέργεια και Περιβάλλον»)

Συγκεκριμένα, αξίζει να αναφερθούν οι σπουδαιότερες διεργασίες που γίνονται σε ένα διυλιστήριο:

- Αφαλάτωση (desalting): είναι η κατεργασία του αργού πετρελαίου για την απομάκρυνση των διαλυμένων αλάτων (και κυρίως χλωριούχων αλάτων, NaCl και MgCl<sub>2</sub>) που βρίσκονται είτε διαλυμένα στο πετρέλαιο ή μέσα στο νερό του



γαλακτώματος νερού/πετρελαίου. Η αφαλάτωση πραγματοποιείται πριν από την είσοδο της στήλης της ατμοσφαιρικής απόσταξης.

- Ατμοσφαιρική απόσταξη (atmospheric distillation): είναι η απόσταξη (δηλ. η μέθοδος φυσικού διαχωρισμού μιγμάτων που βασίζεται στη διαφορά πτητικότητας των συστατικών του) του αργού πετρελαίου σε πίεση λίγο ανώτερη της ατμοσφαιρικής. Πρόκειται για θεμελιώδη διεργασία σε κάθε διυλιστήριο. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής στήλης οδηγείται στη στήλη απόσταξης κενού.
- Απόσταξη κενού (vacuum distillation): είναι η απόσταξη υπό μειωμένη πίεση (χαμηλότερη της ατμοσφαιρικής). Η χαμηλότερη πίεση ελαττώνει τα σημεία ζέσεως των ενώσεων του μίγματος, ώστε ο διαχωρισμός να επιτυγχάνεται χωρίς φαινόμενα διάσπασης των βαρύτερων μορίων. Λαμβάνονται το αεριέλαιο κενού και το υπόλειμμα κενού. Το τελευταίο μπορεί να υποστεί περαιτέρω θερμική πυρόλυση στη μονάδα εξανθράκωσης, ενώ αν δεν κατεργαστεί θερμικά διατίθεται ως άσφαλτος ή ως βαρύ καύσιμο.
- Θερμική πυρόλυση (thermal cracking): είναι η θερμική μετατροπή βαρέων κλασμάτων πετρελαίου σε ελαφρότερα και κοκ, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του αργού σε ελαφρά προϊόντα. Πραγματοποιείται σε συνθήκες 1-3 atm και 450-480°C, χωρίς την παρουσία καταλυτών.
- Καταλυτική αναμόρφωση (catalytic reforming): με την καταλυτική αναμόρφωση επιτυγχάνεται η μετατροπή της νάφθας σε ενδιάμεσα προϊόντα υψηλότερων οκτανίων που χρησιμοποιούνται ως συστατικά των βενζινών. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται παρουσία εκλεκτικών καταλυτών σε πίεση 20-40 atm και θερμοκρασία 500-530°C.
- Ισομερίωση (isomerization): είναι η αναδιάταξη των ατόμων στη μοριακή δομή, χωρίς αλλαγή της χημικής σύστασης, με τη χρήση εκλεκτικών καταλυτών σε συνθήκες πίεσης 13-26 atm και θερμοκρασίας 120-180 °C. Σε ένα διυλιστήριο χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των φυσικών και λειτουργικών ιδιοτήτων, π.χ. για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της νάφθας.

- Κατεργασία με υδρογόνο (hydrotreating): είναι η επεξεργασία κλασμάτων πετρελαίου με υδρογόνο υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας και παρουσία καταλύτη με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο, άζωτο, μέταλλα, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και ολεφίνες.
- Καταλυτική πυρόλυση (catalytic cracking): αποτελεί τη σημαντικότερη διεργασία ενός διυλιστηρίου μετά την απόσταξη. Μίγματα βαρέων κλασμάτων διασπώνται παρουσία εκλεκτικών καταλυτών (κυρίως αργιλοπυριτικών ενώσεων, φυσικών ή συνθετικών) σε ελαφρότερα προϊόντα (ολεφίνες, βενζίνη, ντίζελ κ.α.). Πραγματοποιείται σε συνθήκες πίεσης 1,5-2 atm και θερμοκρασίας 480-530 °C. Παράλληλα βέβαια παράγεται και κοκ που εναποτίθεται στους πόρους του καταλύτη. Η κατανομή των προϊόντων από τη διεργασία αυτή εξαρτάται από την ποιότητα τροφοδοσίας, τις ιδιότητες του καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας.
- Αλκυλίωση (alkylation): είναι η παραγωγή διακλαδισμένων παραφινών (με υψηλό αριθμό οκτανίων) από ολεφίνες (με αριθμό ατόμων άνθρακα 3-5 και κυρίως βουτυλένιο) με αντίδραση με ισοπαραφίνες (4 ή 5 άτομα άνθρακα, π.χ. ισοβουτάνιο). Γίνεται παρουσία καταλύτη  $H_2SO_4$  ή  $HF$  σε θερμοκρασία 10-20 °C.
- Εξανθράκωση (coking): με τη διεργασία αυτή μετατρέπεται θερμικά και αναβαθμίζεται το βαρύ υπόλειμμα σε ελαφρότερα προϊόντα και σε κοκ πετρελαίου.
- Ανάκτηση θείου: η επεξεργασία του υδρόθειου που παράγεται σε διάφορες μονάδες του διυλιστηρίου με τελικό αποτέλεσμα την ανάκτηση μοριακού θείου, που χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία.
- Ιξωδόλυση (visbreaking): η επεξεργασία του ατμοσφαιρικού υπολείμματος και αποστάγματος κενού σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα τη διάσπασή του και συνακόλουθη ελάττωση του ιξώδους και του σημείου ροής των προϊόντων, με παραγωγή υγραερίων, νάφθας και ντίζελ. γίνεται στη στήλη απόσταξης κενού. Τα κυριότερα προϊόντα από τη στήλη αυτή έχουν αναφερθεί προηγουμένως (Ανδρίτσος, 2008).

Συνοπτικά, η βασική διαδικασία της διύλισης είναι η εξής: αρχικά, το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται και με απόσταξη στα διάφορα κλάσματα διαχωρίζεται στις διαφορετικές

ομάδες υδρογονανθράκων. Ύστερα, τα περισσότερα από τα προϊόντα της απόσταξης μετατρέπονται σε ενδιάμεσα προϊόντα, μέσα από διεργασίες κατά τις οποίες γίνεται αλλαγή στη δομή και το μέγεθος των μορίων των υδρογονανθράκων, όπως αναμόρφωση, πυρόλυση κλπ.. Στη συνέχεια ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία των προϊόντων αυτών (επεξεργασία με υδρογόνο, γλύκανση, εκχύλιση) με σκοπό τη απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών (π.χ. θείο) και τη βελτίωση της ποιότητας των τελικών προϊόντων (Μπακανάκης, Λίτσης, Καϊταντίδης, 2010).

## **2.3 Ρύποι από απόβλητα διυλιστηρίου**

Οι σημαντικότεροι ρύποι οι οποίοι βρίσκονται στο πετρέλαιο και στους οποίους οφείλεται κατά κύριο λόγο η ρύπανση του εδάφους είναι τα τοξικά μέταλλα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες.

### **2.3.1 Τοξικά μέταλλα**

Τα τοξικά μέταλλα ορίζονται ως μια μεγάλη ομάδα μεταλλικών και μεταλλοειδών κατιόντων που έχουν βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον (Singh et al., 2011). Χαρακτηριστικό τους, σύμφωνα με τον Wild (1995) αποτελεί ότι έχουν ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 ή 6  $\text{g cm}^{-3}$  ενώ πιο σύγχρονες αναφορές κάνουν λόγο ότι αυτό δεν είναι απόλυτο πια καθώς έχουν βρεθεί περιπτώσεις με πυκνότητες που κυμαίνονται από 3,5 ως 7  $\text{g cm}^{-3}$  αν και ελάχιστες (Appenroth, 2010 and Duffus, 2002). Ωστόσο, έχουν αναφερθεί επιβλαβείς επιπτώσεις σε πληθώρα αναφορών όπως σε μικροοργανισμούς του εδάφους (Baath, 1989), στα φυτά (Yadav, 2010, Sharma and Agrawal, 2005), στα ζώα (Rakwaretal., 2008), ακόμα και στον άνθρωπο (Martin and Griswold, 2009). Έτσι πλέον προσθέτεται για τις ιδιότητες αυτές των στοιχείων ο όρος εν δυνάμει τοξικά στοιχεία.

Ο Alloway (1995) αναφέρει ότι κρίσιμα τοξικά μέταλλα για το περιβάλλον και τον άνθρωπο είναι το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg), το μολυβδαίνιο (Mo), το θάλλιο (Tl) και το ουράνιο (U). Ωστόσο στην ομάδα των μετάλλων ανήκουν

και στοιχεία (καλούνται μικροστοιχεία) που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των καλλιεργειών όπως είναι ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu) και το μαγγάνιο (Mn) ενώ για τα ζώα το μαγγάνιο (Mn), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn) και το κοβάλτιο (Co) (Αναγνωστόπουλος, 2015).

Σημαντικοί ανόργανοι ρύποι των αποβλήτων ενός διυλιστηρίου αποτελούν αναμφισβήτητα τα τοξικά μέταλλα. Αυτά διαφέρουν ποιοτικά και ποσοτικά ανάλογα με το είδος και την προέλευση του αποβλήτου. Στα υγρά απόβλητα των διυλιστηρίων, η περιεκτικότητα των τοξικών μετάλλων σε αυτά είναι: 0,1 – 100 mg/l. Στα στερεά απόβλητα και τις λάσπες των διυλιστηρίων που παράγονται 2 – 3 kg ανά τόνο αργού που διυλίζεται, το 80 % περίπου, αποτελείται από τοξικά μέταλλα και οργανικά, γι' αυτό το λόγο και χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα απόβλητα (Μάρακας, 2004).

Τα κυριότερα μέταλλα που συναντιούνται στα απόβλητα των διυλιστηρίων είναι: Κάδμιο (Cd), Χρώμιο (Cr), Χαλκός (Cu), Υδράργυρος (Hg), Μόλυβδος (Pb), Νικέλιο (Ni), Βανάδιο (V), Βάριο (Ba), Αρσενικό (As) και Ψευδάργυρος (Zn).

### **2.3.2 Ολικοί Υδρογονάνθρακες Πετρελαίου (TPH – Total Petroleum Hydrocarbons)**

Οι ολικοί υδρογονάνθρακες πετρελαίου (TPH), χρησιμοποιούνται για την περιγραφή μιας μεγάλης οικογένειας πολλών εκατοντάδων χημικών ενώσεων, που αρχικά προέρχονται από το αργό πετρέλαιο. Τα TPH, είναι ένα μείγμα χημικών ουσιών, εκ των οποίων όλες, αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, δηλαδή υδρογονάνθρακες. Οι επιστήμονες διαχώρισαν τα TPH σε ομάδες που δρουν όμοια στο έδαφος ή το νερό, καλώντας τις ως κλάσματα πετρελαϊκών υδρογονανθράκων. Κάθε κλάσμα περιέχει πολλές ξεχωριστές χημικές ενώσεις. Μερικές ενώσεις που κατατάσσονται στα TPH είναι το εξάνιο, καύσιμα αεροσκαφών, ορυκτέλαια, βενζίνη, τολουένιο, ξυλένιο, ναφθαλίνη, και φλωρένιο όπως και άλλα προϊόντα πετρελαίου και συστατικά καυσίμων. Ωστόσο, είναι πιθανόν δείγματα από TPH να περιέχουν μόνο κάποια ή ένα μείγμα από αυτές τις χημικές ενώσεις (Μάρακας, 2004).

Ο όρος TPH αναφέρεται στην ποσότητα υδρογονανθράκων που μπορεί να μετρηθεί σε ένα περιβαλλοντικό δείγμα με μία συγκεκριμένη μέθοδο ανάλυσης και μέσω

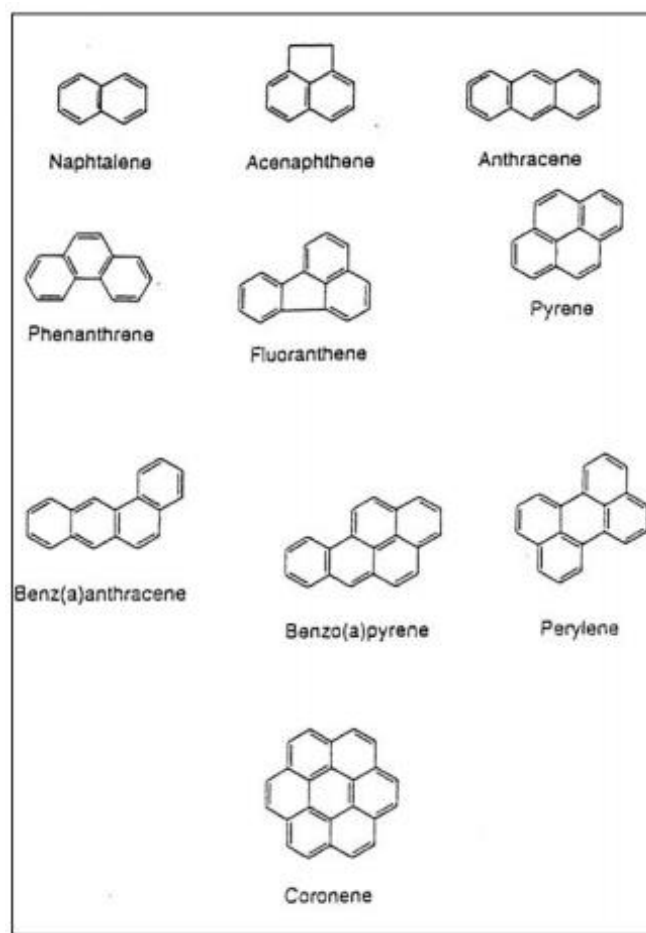
αυτού προσδιορίζεται το ποσοστό ρύπανσης από το μίγμα του εκάστοτε πετρελαιοειδούς. Επομένως, η συγκέντρωση των ΤΡΗ σε ένα έδαφος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αμέσως για την εκτίμηση κινδύνου της ανθρώπινης υγείας. Η ίδια συγκέντρωση ΤΡΗ μπορεί να αντιπροσωπεύει εντελώς διαφορετική σύσταση πετρελαιοειδούς και συνεπώς διαφορετικούς κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον (Irwin R.J.,1997). Απαραίτητο, λοιπόν θεωρείται να γίνεται σωστή συσχέτιση ανάμεσα στη συγκέντρωση των ΤΡΗ με τον κίνδυνο που πηγάζει από την παρουσία τους, ο οποίος εξαρτάται από το εξεταζόμενο έδαφος, το χρόνο και το συγκεκριμένο πετρελαιοειδές που προκάλεσε τη ρύπανση.

### 2.3.3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - PAHs)

Οι ΠΑΥ αποτελούν μια ομάδα υδρογονανθράκων. Κάθε ένωση περιέχει συνήθως έναν αριθμό συμπυκνωμένων δακτυλίων βενζολίου ή δακτυλίου βενζολίου ενωμένους με πενταμελείς δακτυλίους. Υπάρχει μεγάλος αριθμός ΠΑΥ με ίδια βασική δομή στην οποία προσαρτώνται αλκυλομάδες και/ή άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου. Αν και ο αριθμός δυνατών ΠΑΥ είναι τεράστιος, ένας μικρός μόνον αριθμός αυτών επικρατεί στο περιβάλλον. Οι ΠΑΥ που παρουσιάζουν ενδιαφέρον από την άποψη του περιβάλλοντος παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.3 και οι φυσικές τους ιδιότητες δίδονται από τον Πίνακα 2.1.

ΠΑΥ	Μοριακός Τύπος	Μοριακό Βάρος	Σημείο Ζέσεως (°C)	Πίεση Ατμών (kPa)	Διαλυτότητα στο νερό (mol/L)
Ναφθαλίνιο	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,2	218	1,09 x 10 <sup>-2</sup>	2,48 x 10 <sup>-4</sup>
Ακεναφθένιο	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	279	5,96 x 10 <sup>-4</sup>	2,55 x 10 <sup>-5</sup>
Φαινανθρένιο	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	340	2,67 x 10 <sup>-5</sup>	7,25 x 10 <sup>-6</sup>
Ανθρακένιο	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	342	1,44 x 10 <sup>-6</sup>	4,10 x 10 <sup>-7</sup>
Φλουορανθένιο	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	384	2,54 x 10 <sup>-4</sup>	1,29 x 10 <sup>-6</sup>
Πυρένιο	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	404	8,86 x 10 <sup>-7</sup>	6,68 x 10 <sup>-7</sup>
Βενζο[a]ανθρακένιο	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	438	-	6,14 x 10 <sup>-8</sup>
Βενζο[a]πυρένιο	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	495	6,67 x 10 <sup>-13</sup>	1,51 x 10 <sup>-8</sup>
Περυλένιο	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	503	-	1,59 x 10 <sup>-9</sup>
Κορονένιο	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	300,4	590	-	4,67 x 10 <sup>-10</sup>

**Πίνακας 2.1:** Οι φυσικές ιδιότητες ορισμένων ΠΑΥ που απαντώνται συχνότερα στο περιβάλλον (Πηγή: <http://library.certh.gr/>)



**Εικόνα 2.3:** Χημική δομή ορισμένων ΠΑΥ που απαντώνται συχνότερα στο περιβάλλον (Πηγή: D. W. Connell: Basic Concepts of Environmental Chemistry)

### 2.3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες είναι ιδιαίτερες για κάθε ουσία και περιγράφουν τη φυσική τους μορφή και την συμπεριφορά τους σε διάφορα μέσα. Για αυτό, χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί το μέλλον και η μεταφορά της κάθε ουσίας στο περιβάλλον.

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των ΠΑΥ είναι τα εξής:

- Μοριακό βάρος
- Σημείο τήξεως
- Σημείο ζέσεως

- Διαλυτότητα στο νερό
- Τάση ατμών
- Σταθερά HENRY
- Log Kow

Σε θερμοκρασία δωματίου όλοι οι ΠΑΥ είναι στερεοί. Το χρώμα τους άλλοτε είναι ελαφρύ κίτρινο ή λευκό και άλλοτε είναι άχρωμο, ενώ μπορεί να έχουν μια αδύναμη, ευχάριστη οσμή. Τα γενικά χαρακτηριστικά της κατηγορίας αυτής είναι τα υψηλά σημεία τήξης και βρασμού, το μεγάλο εύρος τιμών της τάσης των ατμών τους καθώς και της διαλυτότητάς τους στο νερό. Γενικά, τα περισσότερα σημεία τήξης των ΠΑΥ βρίσκονται αρκετά πάνω από τους 100 °C, με εξαιρέσεις τους χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, ενώ τα σημεία βρασμού των ΠΑΥ βρίσκονται πάνω από τους 200 °C, και αυξάνονται όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα. Η τάση ατμών τείνει να μειώνεται όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα, χαρακτηριστικό που επηρεάζει την προσρόφηση κάθε μεμονωμένου ΠΑΥ πάνω στη σωματιδιακή ύλη της ατμόσφαιρας και την συγκράτησή τους σε αυτή κατά τη διάρκεια δειγματοληψίας σε φίλτρα. Η τάση ατμών αυξάνεται έντονα ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, γεγονός που επηρεάζει τους συντελεστές κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Η διαλυτότητα των ΠΑΥ στο νερό αυξάνεται καθώς αλλάζει το μοριακό βάρος, ενώ είναι εξαιρετικά λιποφιλική, όπως έχει μετρηθεί από την σταθερά οκτανόλης - νερού (Kow). Λόγω της υδροφοβικής τους φύσης, οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ΠΑΥ στο νερό είναι πολύ μικρές, ενώ είναι διαλυτοί σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες. Έτσι, οι χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, είναι περισσότερο διαλυτοί στο νερό και πτητικοί από τους υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, ενώ οι δεύτεροι παρουσιάζουν μεγαλύτερη υδροφοβικότητα.

Αυτές οι φυσικοχημικές ιδιότητες προσδιορίζουν τη συμπεριφορά των ΠΑΥ στο περιβάλλον και υποδεικνύουν ότι η μεταφορά και ο κύκλος τους θα είναι πιο σύντομοι για τους χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, σε σχέση με αυτούς που έχουν υψηλό μοριακό βάρος. Η ημιπτητικότητα που παρουσιάζουν οι χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ δείχνει ότι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα εν μέρει σε αέρια φάση και για αυτό το λόγο απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό από φωτοχημικές κυρίως αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στη ατμόσφαιρα. Οι υψηλού μοριακού βάρους

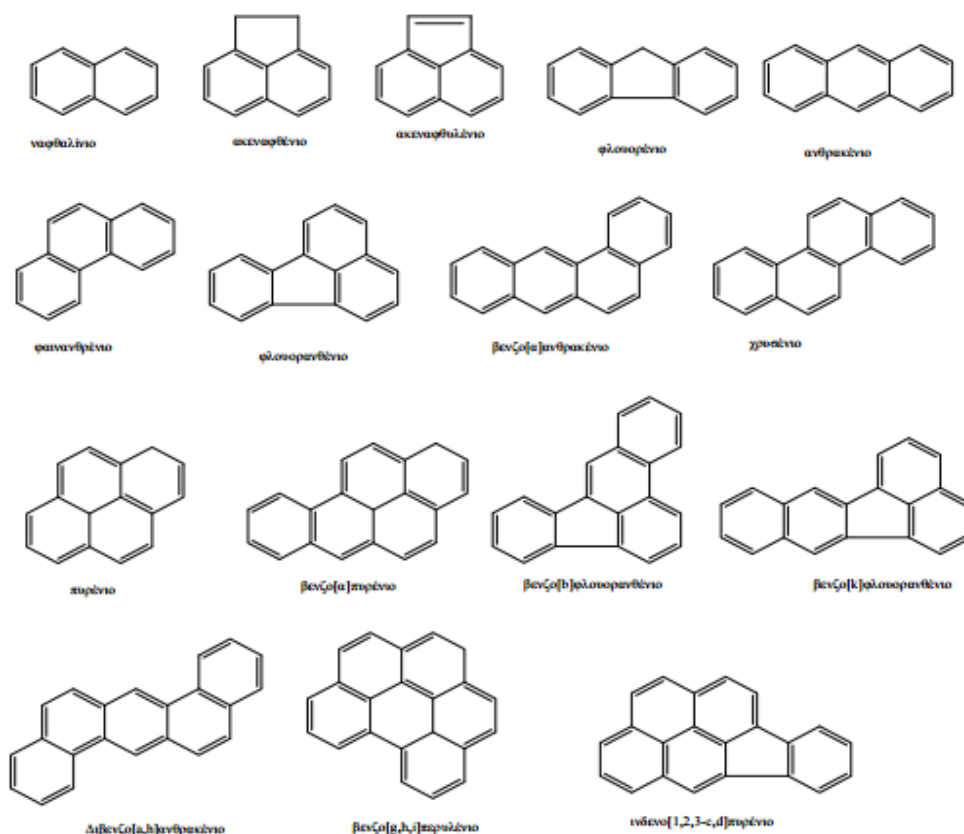
από την άλλη μεριά, σχετίζονται κατά κύριο λόγο με τα σωματίδια της ατμόσφαιρας και για αυτό το λόγο μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις διαμέσου αυτής (Κεκές, 2012).

### **2.3.3.2 Τοξικότητα των ΠΑΥ**

Γενικά, οι ΠΑΥ εμφανίζουν χαμηλό βαθμό οξείας τοξικότητας για τους ανθρώπους. Η οξεία τοξικότητα των ΠΑΥ αυξάνει όσο αυξάνει το μοριακό βάρος της ένωσης ή οι αλκυλιωμένες πλευρικές αλυσίδες των αρωματικών πυρήνων. Κινδύνους για την υγεία των ανθρώπων μπορεί να παρουσιάσουν το ναφθαλίνιο, η ανθρακόπισσα και τα προϊόντα της. Συγκεκριμένα, η εισπνοή ναφθαλινίου προκαλεί συμπτώματα πονοκεφάλου, ναυτίας, εφίδρωσης και εμετού ενώ επανειλημμένη επαφή του με το δέρμα προκαλεί ερύθημα και δερματίτιδα. Αντίστοιχα, η ανθρακόπισσα και τα προϊόντα της προκαλούν δακρύρροια και εγκαύματα στους οφθαλμούς καθώς και ερύθημα στο δέρμα.

Το 1964 ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) εξέδωσε ένα κατάλογο με τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των πιο βασικών καρκινογόνων ενώσεων που περιέχονται στο πόσιμο νερό. Ανάμεσά τους ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στους ΠΑΥ, έξι από τους οποίους: φλουορανθένιο, βενζο[b]φλουορανθένιο, βενζο[a]πυρένιο, βενζο[k]φλουορανθένιο, βενζο[g,h,i]περυλένιο και ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο χαρακτηρίστηκαν ως ιδιαίτερα επικίνδυνοι. Αργότερα η EPA (U.S. Environmental Protection Agency) χαρακτήρισε κάποιες ενώσεις με βάση την τοξικότητά τους, αλλά και τη συχνότητα εμφάνισής τους στο περιβάλλον ως ρύπους άμεσης προτεραιότητας. Ανάμεσα σε αυτές τις ενώσεις βρίσκονται και 16 ΠΑΥ οι οποίοι απεικονίζονται στην Εικόνα 2.4 (Ντάντος, 2007).





**Εικόνα 2.4:** Οι 16 προτεινόμενοι ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας από την EPA ΠΑΥ

Πολλοί ΠΑΥ έχει αποδειχθεί ότι είναι καρκινογόνοι για τα ζώα ενώ στους ανθρώπους η χρόνια έκθεση σε αυτούς έχει συνδεθεί με αυξημένο κίνδυνο καρκίνου πνευμόνων και δέρματος και, βάσει επιδημιολογικών μελετών, πιθανώς και με καρκίνο του λάρυγγα, του φάρυγγα, του γαστρεντερικού και του ουροποιητικού συστήματος. Αξίζει να αναφερθεί ότι η Διεθνής Υπηρεσία Έρευνας του Καρκίνου (IARC) καθώς και το Εθνικό Ινστιτούτο για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH) των ΗΠΑ θεωρεί τις πτητικότερες ουσίες των βαρέων κλασμάτων της ανθρακόπισσας ως καρκινογόνες, το κρεόζωτο, το βενζο[α]πυρένιο και την αιθάλη ως πιθανώς καρκινογόνες για τον άνθρωπο.

### Τεχνολογίες εξυγίανσης του εδάφους

---

Η διάθεση των αποβλήτων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τα διυλιστήρια και ειδικότερα στην Ελλάδα καθώς δεν έχουν καθοριστεί χώροι για τη διάθεση στερεών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα διυλιστήρια θα πρέπει να ακολουθούν συγκεκριμένες τεχνικές για την επεξεργασία και τη μείωση του όγκου των αποβλήτων τους, ώστε να υπάρχει δυνατότητα ασφαλούς διάθεσής τους εντός των εγκαταστάσεων, ή σε κατάλληλους χώρους που υποδεικνύονται από τις αρμόδιες αρχές.

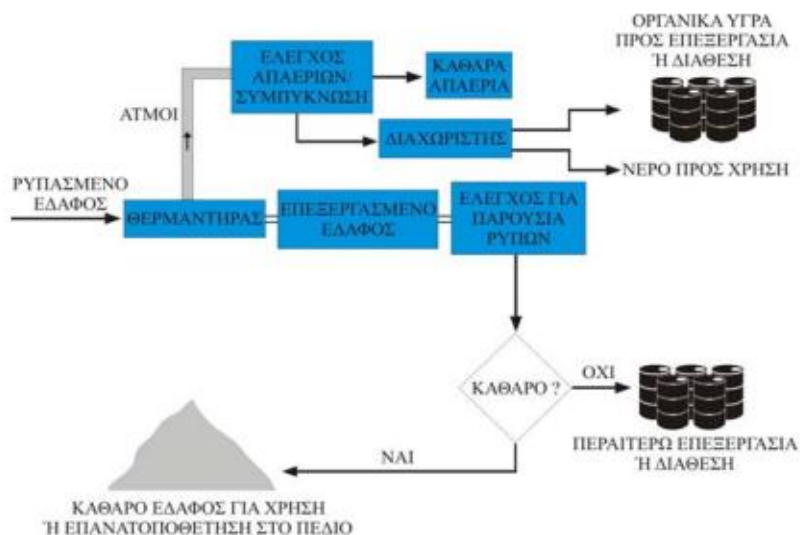
Η θερμική εκρόφηση και ο γεωπολυμερισμός αποτελούν την προτεινόμενη λύση για την περιβαλλοντική, φιλική διαχείριση ρυπασμένου εδάφους από απόβλητα διυλιστηρίου. Η αρχή των τεχνολογιών αυτών περιγράφεται αναλυτικά στο παρόν κεφάλαιο.

#### 3.1 Θερμική επεξεργασία

Η θερμική επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών έχει ως στόχο την καταστροφή οργανικών κυρίως ρύπων και τη μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και ανόργανα τελικά προϊόντα. Ανάλογα με την αναπτυσσόμενη θερμοκρασία, επιτυγχάνεται διαφορετικό ποσοστό καταστροφής των υφιστάμενων ρύπων και έκλυση απαερίων διαφορετικής σύστασης. Πολλές φορές είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί θερμότητα όχι για την καταστροφή των εδαφικών ρύπων, αλλά για την εξάτμισή τους και τον φυσικό διαχωρισμό τους από το έδαφος. Η θερμική επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών μπορεί να πραγματοποιηθεί in-situ και ex-situ, ωστόσο κυρίως εφαρμόζονται ex-situ τεχνικές, από τις οποίες οι βασικότερες είναι η αποτέφρωση, η πυρόλυση και η θερμική εκρόφηση (Γιδαράκος, 2005).

Στη παρούσα εργασία, γίνεται εμβάθυνση στη μέθοδο της θερμικής εκρόφησης (thermal desorption), η οποία αποτελεί μια φυσική διαδικασία διαχωρισμού που στοχεύει στην εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των οργανικών ρύπων του επεξεργαζόμενου εδάφους (Εικόνα 3.1).

Η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής σε συστήματα θερμικής εκρόφησης επιλέγονται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εξάτμιση και όχι οξείδωση των οργανικών ρύπων.



**Εικόνα 3.1:** Τυπική διεργασία θερμικής εκρόφησης (Πηγή: EPA, 1997)

### 3.1.1 Ιστορική αναδρομή

Η θερμική εκρόφηση πρωτοεμφανίστηκε ως περιβαλλοντική τεχνολογία επεξεργασίας το 1985 όταν έγινε λόγος για αυτήν στο Record of Decision (ROD) για την περιοχή McKin στο Μέιν (Maine). Αναφέρεται συχνά ως 'χαμηλής θερμοκρασίας' θερμική εκρόφηση για να διαφοροποιείται από την υψηλής θερμοκρασίας αποτέφρωση. Ένα από τα πρώτα έργα θερμικής εκρόφησης ήταν η επεξεργασία 8000 τόνων toxarhene (ένα χλωριωμένο φυτοφάρμακο) ρυπασμένου αμμώδους χώματος στο χώρο υπηρεσιών του αεροδρομίου S&S στη Φλόριντα το 1990 (T. McGowan, T., R. Carnes and P. Hulon, 1991) με μεταγενέστερα έργα άνω των 170.000 τόνων σε ακρωτήρι στην Βόρεια Καρολίνα στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1999. Μια αναφορά κατάστασης από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA) δείχνει ότι η θερμική εκρόφηση έχει χρησιμοποιηθεί σε 69 τοποθεσίες Superfund\*. Επιπλέον, εκατοντάδες έργα αποκατάστασης έχουν ολοκληρωθεί με τη χρήση θερμικής εκρόφησης σε χώρους μη-Superfund. Για τις in-situ επεξεργασίες, μόνο η αποτέφρωση και η σταθεροποίηση έχουν χρησιμοποιηθεί σε περισσότερες

τοποθεσίες Superfund. Η αποτέφρωση δεν είναι δημόσια αποδεκτή ενώ η σταθεροποίηση δεν παρέχει μια μόνιμη λύση, δεδομένου ότι οι μολυσματικοί παράγοντες είναι ακόμα στην περιοχή. Αντίθετα, η θερμική εκρόφηση είναι μια ευρέως αποδεκτή τεχνολογία που παρέχει μια μόνιμη λύση με οικονομικά ανταγωνιστικό κόστος.

Η πρώτη παγκόσμια μεγάλης κλίμακας θερμική εκρόφηση για την επεξεργασία αποβλήτων που περιείχαν υδράργυρο πραγματοποιήθηκε στο Wölsau, για την αποκατάσταση της ρύπανσης που είχε προκαλέσει εργοστάσιο στη Γερμανία (Chemical Factory Marktreidwitz). Μεταξύ Αυγούστου του 1993 και Ιουνίου του 1996 50.000 τόνοι ρυπασμένου εδάφους από υδράργυρο επεξεργάστηκαν επιτυχώς και 25 μετρικοί τόνοι του υδραργύρου είχαν ανακτηθεί από το χώμα και τα ερείπια.

(\*Το Superfund είναι ένα Ηνωμένο ομοσπονδιακό κυβερνητικό πρόγραμμα το οποίο καθιερώθηκε το 1980 (CERCLA) με σκοπό να χρηματοδοτήσει τον καθαρισμό των περιοχών που έχουν ρυπανθεί από επικίνδυνες ουσίες και ρύπους.)

### **3.1.2 Τρόποι θερμικής εκρόφησης**

Οι διαθέσιμοι τρόποι θερμικής εκρόφησης εδαφικών ρύπων είναι τρεις:

- Άμεση καύση: όπου η καύση πραγματοποιείται απευθείας πάνω στην επιφάνεια του προς επεξεργασία εδάφους με στόχο την εκρόφηση των περισσότερων υφιστάμενων ρύπων και την αναγκαστική θερμική οξείδωση μικρού μέρους αυτών.
- Έμμεση καύση: όπου το προς επεξεργασία έδαφος έρχεται σε επαφή με ένα ιδιαίτερα θερμό ρεύμα αέρα, το οποίο προκαλεί την εκρόφηση του περιεχόμενου νερού και των υφιστάμενων ρύπων.
- Έμμεση θέρμανση: όπου με τη χρήση ενός περιστροφικού ξηραντήρα πραγματοποιείται εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των υφιστάμενων ρύπων, οι οποίοι οδηγούνται σε ειδική μονάδα επεξεργασίας απερίων.

Ανάλογα με την αναπτυσσόμενη θερμοκρασία, η διεργασία της θερμικής εκρόφησης μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες:

- Θερμική εκρόφηση υψηλής θερμοκρασίας (High Temperature Thermal Desorption – HTTD)
- Θερμική εκρόφηση χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Thermal Desorption – LTDD)

Στην πρώτη περίπτωση το προς επεξεργασία έδαφος θερμαίνεται στους 320-560 °C, επιτυγχάνοντας πολύ ικανοποιητική μείωση της συγκέντρωσης του υφιστάμενου ρύπου (έως και 5 mg/Kg). Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με την αποτέφρωση και την διεργασία της σταθεροποίησης – στερεοποίησης. Στη δεύτερη περίπτωση το προς επεξεργασία έδαφος θερμαίνεται στους 90-320 °C, επιτυγχάνοντας πολύ καλή απόδοση στην απομάκρυνση πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (μεγαλύτερη από 95 %). Με αυτήν την τεχνολογία το επεξεργαζόμενο έδαφος διατηρεί τις φυσικές του ιδιότητες και τα φυσικά οργανικά του συστατικά, τα οποία επιτρέπουν την επιβίωση μικροοργανισμών και την ανάπτυξη βιολογικής δραστηριότητας.

Τα πλέον κοινά συστήματα θερμικής εκρόφησης είναι οι περιστρεφόμενοι ξηραντήρες (rotary dryers) και οι θερμικοί κοχλίες (thermal screw). Οι περιστρεφόμενοι κύλινδροι είναι οριζόντιοι, κεκλιμένοι και περιστρεφόμενοι κύλινδροι στους οποίους πραγματοποιείται άμεση ή έμμεση καύση, ενώ τα συστήματα θερμικών κοχλίων αποτελούνται από περιστροφικούς κοχλίες, οι οποίοι μεταφέρουν το προς επεξεργασία έδαφος κατά μήκος μιας τάφρου και ανάμεσά τους διοχετεύονται καυτά έλαια ή ατμός για τη θέρμανση του εδάφους.

Όλα τα συστήματα θερμικής εκρόφησης απαιτούν την εγκατάσταση και τη λειτουργία ειδικών μονάδων επεξεργασίας των παραγόμενων αερίων για την απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων και των υφιστάμενων ρύπων. Τα στερεά σωματίδια απομακρύνονται συνήθως με πλυντηρίδες ή φίλτρα, ενώ οι υφιστάμενοι ρύποι απομακρύνονται με συμπύκνωση, η οποία ακολουθείται από προσρόφηση σε άνθρακα ή με καταστροφή σε δευτερεύοντες θαλάμους καύσης ή καταλυτικούς οξειδωτές (Γιδαράκος, Αϊβαλιώτη, 2005).

Τα συστήματα θερμικής εκρόφησης παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση της απόδοσής τους, ανάλογα με τον υπάρχοντα οργανικό εδαφικό ρύπο. Τα συστήματα

θερμικής εκρόφησης χαμηλής θερμοκρασίας έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά στην απομάκρυνση πτητικών οργανικών συστατικών, καυσίμων και ημι-πτητικών συστατικών, αλλά σε σχετικά χαμηλές αποδόσεις. Τα συστήματα θερμικής εκρόφησης υψηλής θερμοκρασίας έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση ημι-πτητικών οργανικών ρύπων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, PCB, πτητικών μετάλλων και ζιζανιοκτόνων και ως επί το πλείστον εφαρμόζονται για την επεξεργασία εδαφών ρυπασμένων με πετρελαιοειδή.

### 3.2 Γεωπολυμερισμός

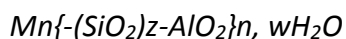
Ο γεωπολυμερισμός είναι μία νέα, καινοτόμος τεχνολογία που απασχολεί και αναπτύσσεται ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες. Η αρχή αυτής της τεχνολογίας στηρίζεται στη χημική αντίδραση μεταξύ ανόργανων στερεών υλικών, πλουσίων σε οξείδια πυριτίου, αργιλίου και αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων, κάτω από ισχυρά αλκαλικές συνθήκες με αποτέλεσμα την παραγωγή ανόργανων πολυμερών υλικών, των γεωπολυμερών. Τα γεωπολυμερή υλικά, θεωρείται ότι αποτελούνται από τρισδιάστατες, πολυμερικές δομές που δημιουργούνται μέσω της πολυσυμπύκνωσης ολιγομερών του τύπου  $-Si-O-Al-O-$ , τα οποία αναπτύσσονται αμέσως μόλις τα στερεά αργιλοπυριτικά υλικά αναμειχθούν με την ισχυρά αλκαλική, πυριτική, υδατική φάση. Η ανάμειξη των δύο φάσεων, στερεής και υγρής, οδηγεί στο σχηματισμό ενός ιξώδους πολφού που μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί, προσδίνοντας στα τελικά προϊόντα το επιθυμητό σχήμα. Στη συνέχεια, τα μορφοποιημένα προϊόντα υφίστανται ωρίμανση σε θερμοκρασία συνήθως μικρότερη των 100 °C και μετατρέπονται σε συμπαγή, ανθεκτικά υλικά με εξαιρετικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Ο χρόνος της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι εκπληκτικά μικρός και τα παραγόμενα υλικά είναι άμορφα ή ημι-κρυσταλλικά, ανάλογα με τις συνθήκες ωρίμανσης (Xu and Van Deventer, 2000). Τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από χαμηλό φαινόμενο πορώδες ή νανο-πορώδες και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε διαδοχικούς κύκλους ψύξης-θέρμανσης και παρουσιάζουν σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1200 – 1400 °C), υψηλή πρώιμη και τελική αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, αμελητέα

συρρίκνωση της μάζας τους και μεγάλη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα γεωπολυμερή εφάμιλλα των συμβατικών υλικών και ανοίγουν το πεδίο εφαρμογής τους σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως της παραγωγής δομικών υλικών και υλικών οδοποιίας, της παραγωγής πυριμάχων υλικών, της μεταλλουργίας, της χύτευσης μετάλλων, της αεροναυπηγικής, κλπ. Η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού σε ένα ευρύ φάσμα στερεών βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων αργιλοπυριτικής σύστασης, με στόχο την παραγωγή ανόργανων πολυμερών υλικών, κατάλληλων για την κατασκευή δομικών υλικών, παρουσιάζει στις μέρες μας ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Προς αυτή την κατεύθυνση έχει αναπτυχθεί ένα εκτεταμένο πεδίο έρευνας που εστιάζεται κυρίως στη διερεύνηση του γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται από την καύση του λιγνίτη στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Swanepoel and Strydom 2002, J.G.S. van Jaarsveld et al. 1997), των απορριμμάτων της εκμετάλλευσης διάφορων αργιλοπυριτικών κοιτασμάτων (R. Cioffi et al. 2003, Hua Xu and van Deventer 2003) και των σκωριών μεταλλουργικών καμίνων (T.W. Cheng and J.P. Chiu 2003, Phair and Van Deventer 2002).

### **3.2.1 Δομή και χημεία γεωπολυμερών**

Για την καλύτερη και πιο κατανοητή περιγραφή των τρισδιάστατων γεωπολυμερικών δομών, προτάθηκε ο όρος polysialate, όπου sialate είναι μία σύντμηση του όρου silicon-oxy-aluminate ( $-\text{Si-O-AlO}-$ ). Τα γεωπολυμερή, αποτελούμενα από τρισδιάστατα συνεχή πλέγματα είναι δυνατόν να ερμηνευτούν με βάση την μέθοδο του Bragg. Σύμφωνα με την θεωρία του ιοντικού δεσμού, το δίκτυο sialate των γεωπολυμερών αποτελείται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  τα οποία είναι εναλλάξ συνδεδεμένα, μοιραζόμενα τα ιόντα οξυγόνου. Το γεγονός ότι το αργίλιο δεσμεύει τέσσερις θέσεις οξυγόνου δημιουργώντας έτσι αρνητικό φορτίο, καθιστά αναγκαία την παρουσία κατιόντων  $\text{K}^+$  ή  $\text{Na}^+$ , ώστε η γεωπολυμερής μήτρα να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική ουδετερότητα (Komnitsas και Zacharaki, 2007; Xu et al., 2010; Τζανάκος, 2012).

Για τα polysialates έχει διατυπωθεί η ακόλουθη εμπειρική διατύπωση:



όπου M: ένα κατιόν ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ), n: ο βαθμός πολυσυμπύκνωσης, z: ο λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate.

Τα polysialates, ανάλογα με τον μοριακό λόγο Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς, κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες (Davidovits J., 1998):

1. Poly (sialate), PS: Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=1, τα οποία βασίζονται στο μονομερές sialate  $[-Si-O-AlO-]$ . Αποτελούνται από πολυμερή αλυσίδας ή δακτυλίου.
2. Poly (sialate - siloxo), PPS: Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=2, στα οποία βασική δομική μονάδα είναι το sialate siloxo  $[-Si-O-Al-O-Si-O-]$ . Αναφέρεται ότι εκτός της απλής αλυσίδας υπάρχουν και τρία κυκλικά ισόμορφα.
3. Poly (sialate - disiloxo), PSDS: Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=3, βασική μονάδα των οποίων είναι το sialate disiloxo  $[-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]$ . Υπάρχουν τρία ισόμορφα, δύο γραμμικά, δύο διακλαδωμένα και δύο κυκλικά.
4. Poly (sialate - multisiloxo): Πυριτικός σύνδεσμος που περιγράφει την γέφυρα  $-Si-O-Al-$  μεταξύ δύο αλυσίδων polysialate. Έχουν λόγο  $Si/Al \gg 3$  και η δομή του πολυμερούς προκύπτει από τη σταυροσύνδεση των polysilico-aluminate αλυσίδων ή φύλλων ή δικτύων με μία sialate διασύνδεση  $[-Si-O-Al-O-]$ . Μπορεί να είναι είτε δισδιάστατη είτε τρισδιάστατη.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών αυξάνονται έντονα με αύξηση της ομοιογένειας της δομής και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των γεωπολυμερών καθορίζονται από το βαθμό κρυσταλλικής οργάνωσης του συνδετικού υλικού (Duxson P. et al., 2005; Panagiotopoulou Ch. et al., 2007).

### 3.2.2 Σύνθεση γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών προϋποθέτει την ανάμιξη των πρώτων υλών με πληρωτικά υλικά καθώς και με το διάλυμα ενεργοποίησης (Ikeda, 1998). Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλο-πυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα, για παράδειγμα σκωρία υψικάμινων, ιπτάμενη τέφρα, απόβλητα υαλουργίας



(Swanepoel & Strydom, 2002). Τα αδρανή πληρωτικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για τη διάθεση ιόντων  $Al^{3+}$  μπορεί να είναι καολινίτης ή μετακαολινίτης, ενώ τα υγρά γεωπολυμερισμού περιλαμβάνουν διάλυμα πυριτικού νατρίου που δρα ως συνδετικό υλικό και διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (ή του καλίου) που συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών (Phair, 2001; Ζαχαράκη, 2005).

### **3.2.2.1 Καολινίτης – Μετακαολινίτης**

Ο καολινίτης θεωρείται μαλακό ορυκτό και το χρώμα του είναι συνήθως μεταλλικό άσπρο. Αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών και πορσελάνης, ενώ χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στη βιομηχανία χρωμάτων, στα ελαστικά και πλαστικά δεδομένου ότι είναι σχετικά αδρανής και ανθεκτικός. Η μεγαλύτερη, όμως, ζήτηση καολινίτη παρουσιάζεται στη βιομηχανία χαρτιού για την παραγωγή γυαλιστερού χαρτιού (Ζαχαράκη, 2009).

Από το 1975, ο καολινίτης και άλλα αργιλικά υλικά αρχικά χρησιμοποιήθηκαν σε αντιδράσεις αλκαλίων-αργίλων ως πληρωτικά υλικά για τη σταθεροποίηση ραδιενεργών αποβλήτων μέσω εγκλωβισμού τους σε μονολιθικό στερεό. Ο καολινίτης και ο μετακαολινίτης ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησε ο Davidovits ως πηγές αργιλο-πυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση των γεωπολυμερών (Davidovits, 1984). Οι Xu και Van Deventer (2000a) διερεύνησαν τη δυνατότητα σύνθεσης γεωπολυμερών, χρησιμοποιώντας 16 διαφορετικά αργιλο-πυριτικά ορυκτά με προσθήκη καολινίτη και διαπιστώθηκε ότι για τα περισσότερα από αυτά, η προσθήκη του καολινίτη θεωρείται απαραίτητη για την παραγωγή γεωπολυμερικού gel. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Al που περιέχεται στην πρώτη ύλη δεν επαρκεί για το σχηματισμό gel επιθυμητής σύστασης. Εξάλλου, η αλληλεπίδραση μεταξύ των πρώτων υλών θεωρείται σημαντική ώστε να προκύψει μια συνεκτική δομή, εφόσον έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η χρήση καολινίτη ως πρώτη ύλη χωρίς την παρουσία άλλων αργιλο-πυριτικών υλικών οδηγεί σε τελικά προϊόντα με χαμηλές αντοχές (Xu and Van Deventer, 1999). Ωστόσο, σύμφωνα με άλλες έρευνες ένα μεγάλο μέρος του

χρησιμοποιούμενου καολινίτη πιθανόν να μην συμμετέχει στις αντιδράσεις σύνθεσης (Van Jaarsveld et al., 2002; Zaharaki et al., 2006). Η περιορισμένη αντιδραστικότητα του καολινίτη απαιτεί χρόνο ώστε να αλληλεπιδράσουν οι πρώτες ύλες μεταξύ τους και να σχηματιστεί το τελικό gel. Η ακριβής συμπεριφορά του gel που σχηματίζεται και ο βαθμός στον οποίο η φύση των πρώτων υλών και οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται επηρεάζουν το σχηματισμό και τη στερεοποίησή του, αποτελούν παράγοντες που δεν έχουν διευκρινιστεί πλήρως (Xu and Van Deventer, 2002a).

Ο μετακαολινίτης προκύπτει μετά από έψηση του καολινίτη στους 700 °C για 4 ώρες (Lancellotti et al., 2010) και αποτελείται από άνυδρο πυριτικό αργίλιο. Χρησιμοποιείται ως προσθετικό υλικό στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα καθώς βελτιώνει τη μηχανική αντοχή (Ambroise et al., 1994). Η χρήση μετακαολινίτη σε γεωπολυμερή αποδεικνύεται ευεργετική σε εφαρμογές όπως τα συγκολλητικά υλικά, τα στρώματα επικάλυψης και τα υδροκεραμικά (Duxson et al., 2007d).

### **3.2.3 Εφαρμογές γεωπολυμερών**

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως υψηλή μηχανική αντοχή σε θλίψη και κάμψη, χαμηλή θερμική διαστολή σε θερμοκρασίες έως και 800 °C, σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε υδάτινο και όξινο περιβάλλον, ενώ τέλος παρουσιάζουν και υψηλή σκληρότητα κατά Mohs (Swanepoel & Strydom, 2002). Με βάση αυτές τις ιδιότητες, τα γεωπολυμερή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πολλούς τομείς και εφαρμογές. Συγκεκριμένα, οι κυριότερες εφαρμογές τους είναι οι εξής:

- *Υλικά για κατασκευή εργαλείων και μήτρων*

Ανθεκτικά υλικά από γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται για ασφαλή μετάβαση των διαβρωτικών κραμάτων αργιλίου-λιθίου στην υγρή κατάσταση. Επίσης, από το 1986, η αεροναυτική εταιρεία Dassault Aviation κάνει χρήση μήτρων και εργαλείων από γεωπολυμερή για την ανάπτυξη των μαχητικών αεροπλάνων Dassault Rafale.

- *Υλικά σε εφαρμογές που απαιτούν πυρίμαχα και θερμομονωτικά υλικά*

Από το 1985, Αγγλικά και Γαλλικά πυρηνικά εργοστάσια, είναι εξοπλισμένα με φίλτρα αέρα κατασκευασμένα από την εταιρία Sofiftra-Camfil®, στα οποία σύνδεσμοι και στεγανωτικά είναι κατασκευασμένα από γεωπολυμερές, παρέχοντας προστασία έως τους 500 °C. Το 1994, η Mild Seven Benetton Ford σχεδίασε μία «θερμική ασπίδα» από σύνθετο άνθρακα/γεωπολυμερούς, την αντικατέστηκε με το τιτάνιο στην περιοχή της εξάτμισης, και χρησιμοποιείται ακόμα από όλες τις ομάδες της Formula 1. Επιπλέον, η Porsche, κατασκευάζει σωλήνες εξάτμισης από γεωπολυμερή σύνθετα υλικά από το 2004 (A. Sterner, 2006).

- *Υλικά για την επισκευή και την ανοικοδόμηση κτιρίων*

Κατασκευές οι οποίες έχουν συνεχή επαφή με θαλασσινό νερό, λόγω της παρουσίας του αλμυρού νερού στο οπλισμένο σκυρόδεμα, διαβρώνονται. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος είναι εφικτή η επισκευή των δομών του σκυροδέματος και τούβλων με εξωτερικά συνδεδεμένα εύκαμπτα φύλλα σύνθετων ινών. Τα ενισχυμένα με άνθρακα γεωπολυμερικά σύνθετα δεν αναφλέγονται, δεν καίγονται και δεν απελευθερώνουν καπνό ακόμα και με την επιβολή εκτεταμένης ροής θερμότητας. Από το 1980, έχει ανακαλυφθεί μία μέθοδος κατασκευής τούβλων (τούβλα LTGT), χρησιμοποιώντας πολύ απλά υλικά, αντοχής αντίστοιχης των συμβατικών τούβλων (Τεκίδης, 2013).

- *Υλικά για την διαχείριση αποβλήτων*

Όσον αφορά στον τομέα των αποβλήτων, πολλοί χώροι υγειονομικής ταφής υπολειμμάτων χρησιμοποιούν τα γεωπολυμερή για την επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χωματερών, όπου απαιτείται μιας υψηλής αντοχής δομή με σκοπό να αποτραπεί η επαφή των αποβλήτων με το νερό της βροχής και να δημιουργηθεί ένα στερεό και ασφαλές κάλυμμα. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ασυνεχών οριζόντιων φραγμών σε μάζες αποβλήτων, ώστε αυτά να διατηρούνται σταθερά και να αποτρέπεται η επαφή μεταξύ των διαφόρων στρώσεων που αποτίθενται η μια πάνω στην άλλη (Ζαχαράκη, 2009).

Γενικά, σύμφωνα με τους Van Jaarsveld et al. (1999) οι κύριες εφαρμογές των γεωπολυμερών μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

- δομικά υλικά
- συστήματα σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων

### **3.2.3.1 Δομικά υλικά**

Τα γεωπολυμερικά δομικά υλικά διακρίνονται ανάλογα με τις χρήσεις τους σε δύο επιμέρους κατηγορίες (Smith and Comrie, 1988):

- i. Ενισχυμένα εδαφικά υλικά: Τα γεωπολυμερικά υλικά χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα για τη σταθεροποίηση του τσιμέντου ή της ασβέστου. Τα ενισχυμένα αυτά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για χαμηλού κόστους κατασκευές οδικών δικτύων, για μείωση της διαπερατότητας εδαφών σε περιπτώσεις φραγμάτων, για μείωση της ευαισθησίας στη διάβρωση των εδαφών που εξορύσσονται για αποχετευτικά έργα και για κατασκευή διαδρόμων αεροδρομίων.
- ii. Υποκατάστατα του τσιμέντου: Τα γεωπολυμερή ως υποκατάστατα του τσιμέντου αναμεμιγμένα με άμμο και αδρανή υλικά είτε σε ορισμένες περιπτώσεις με απόβλητα ή φυσικά εδάφη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κατασκευή δομικών τούβλων, προ-χυτευμένων σωλήνων και αγωγών, φρεατίων, τοίχων θεμελίωσης και πλακών δαπέδου.

### **3.2.3.2 Συστήματα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων**

Για την αποδοτική και ασφαλή σταθεροποίηση των επικίνδυνων συστατικών έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών και μεταλλευτικών αποβλήτων. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην αρχή της σταθεροποίησης/στερεοποίησης με τσιμέντο (Provis et al., 2005; Malviya and Chaudhary, 2006; Duxson et al., 2007d).

Η Σ/Σ είναι μια τεχνολογία που είναι ευρέως γνωστή στη διαχείριση τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων. Σύμφωνα με αυτήν, το απόβλητο αναμειγνύεται με υλικά που συντελούν στη δημιουργία μιας στέρεης δομής μειωμένης τοξικότητας με παράλληλο εγκλωβισμό των επικίνδυνων και τοξικών ουσιών μέσα στη δομή αυτή. Τις τελευταίες δεκαετίες, η χρήση αυτής της τεχνολογίας έχει επεκταθεί και στην επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών, με στόχο όχι την απομάκρυνση των ρύπων αλλά την αλλαγή των φυσικών και χημικών τους χαρακτηριστικών. Κατά αυτόν των τρόπων τα εδάφη μπορούν να διαχειριστούν και να διατεθούν με ασφαλή τρόπο (Γιδαράκος, Αϊβαλιώτη, 2005).

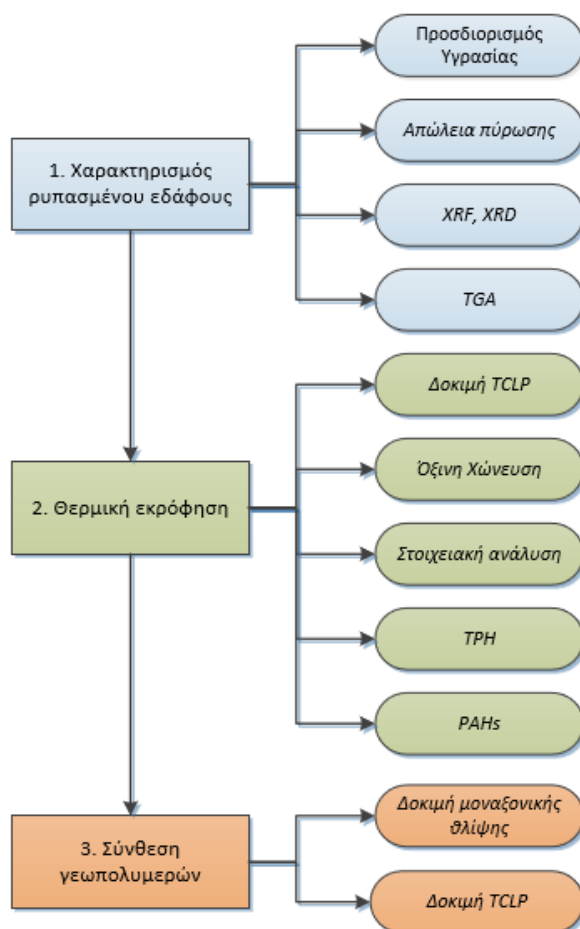
Μέσω της Σ/Σ επιτυγχάνονται (Shi et al., 1992; 1994; Chen et al., 2009):

- Χημική δέσμευση των ρυπαντών, μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου και των ρυπαντών.
- Φυσική προσρόφηση των ρυπαντών στην επιφάνεια των προϊόντων ενυδάτωσης.
- Φυσικός εγκλωβισμός του αποβλήτου ή του ρυπασμένου εδάφους (χαμηλή διαπερατότητα του τελικού προϊόντος).

Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US Environmental Protection Agency – US EPA), η Σ/Σ είναι αποδεδειγμένα η καλύτερη τεχνική σταθεροποίησης για περισσότερα από 50 επικίνδυνα απόβλητα (USEPA, 1993). Ο γεωπολυμερισμός μπορεί να συμβάλλει ουσιαστικά στη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων, όπως είναι τα οξειδωμένα και ευδιάλυτα μέταλλα που αποτελούν συστατικά βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και εκείνων που προέρχονται από τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία. Τέλος, τα γεωπολυμερή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών με τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999b; Deja, 2002; Palomo and Palacios, 2003; 2004; Duxson et al., 2005b; 2007d; Van Deventer et al., 2007).

### Πειραματική μεθοδολογία

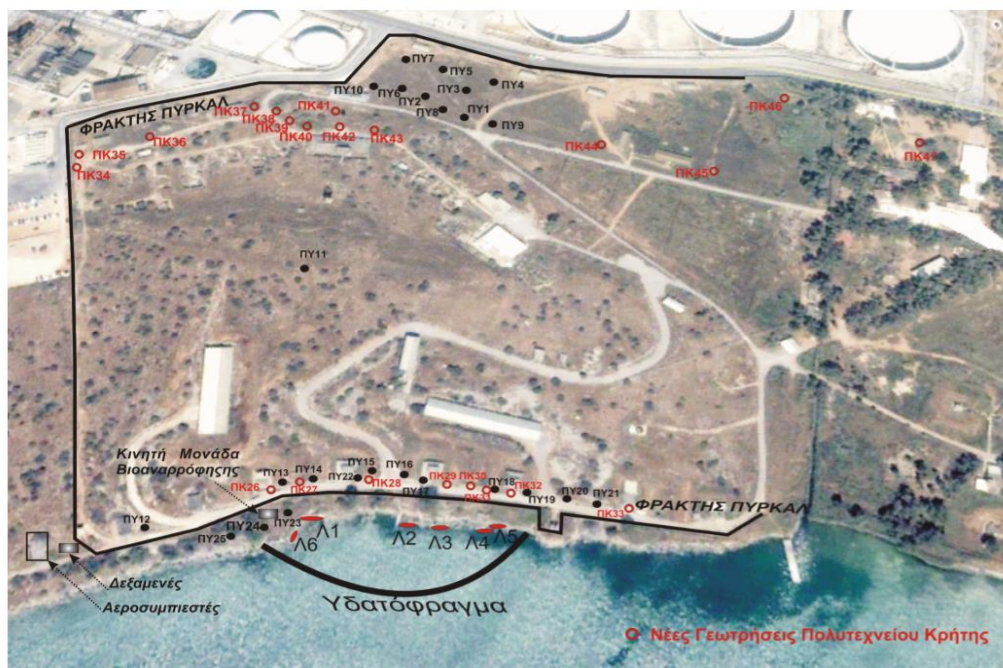
Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Αρχικά, έγινε ο χαρακτηρισμός του ρυπασμένου εδάφους, που προήλθε από την περιοχή των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου (ΒΕΑ). Συγκεκριμένα, το δείγμα ανήκει στην κατηγορία "Χώματα και πέτρες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες" με κωδικό 17 05 03\* σύμφωνα με την ΕΚΑ. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η μέθοδος της θερμικής εκρόφησης για την διαχείριση των οργανικών ρύπων και τέλος η μέθοδος του γεωπολυμερισμού, σταθεροποιώντας τους ανόργανους ρύπους και παράλληλα αξιοποιώντας το απόβλητο ως πιθανό δομικό υλικό.



**Διάγραμμα 4.1:** Διάγραμμα ροής πειραματικής μεθοδολογίας

## 4.1 Χαρακτηρισμός ρυπασμένου εδάφους

Όπως έχει προαναφερθεί, το εξεταζόμενο ρυπασμένο έδαφος προήλθε από το Διυλιστήριο του Ασπροπύργου και συγκεκριμένα τα μέρη δειγματοληψίας είναι τα σημεία εκροής Λ2 και Λ3 της Εικόνας 4.1.



**Εικόνα 4.1:** Περιοχή δειγματοληψίας εξεταζόμενου δείγματος

Ο χαρακτηρισμός του στερεού αποβλήτου προέκυψε από μια σειρά πειραματικών μεθόδων, οι οποίες αναφέρονται εν συντομία και είναι οι εξής:

- Προσδιορισμός υγρασίας
- Απώλεια πύρωσης (LOI)
- Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)
- Ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο ακτίνων Χ περιθλασιμετρίας (XRD)
- Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

### 4.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Αρχικά, προζυγίστηκε κάψα πορσελάνης, προστέθηκε ποσότητα εδαφικού δείγματος σε αυτήν και ζυγίστηκε ξανά. Η ζύγιση πραγματοποιήθηκε σε ζυγό της AND (Παράρτημα, Εικόνα 1), με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και κατώτερη τιμή

μέτρησης την 0,0001 g. Στη συνέχεια, η κάψα τοποθετήθηκε σε φούρνο της εταιρίας Jouan (Παράρτημα, Εικόνα 2) σε θερμοκρασία 60 °C για την ξήρανση του δείγματος. Η παραμονή της στον φούρνο κρίθηκε μέχρι σταθεροποίησης του βάρους της. Τέλος, μετά το πέρας τριών ημερών αφαιρέθηκε το σκεύος από τον φούρνο, τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας ώσπου να πέσει η θερμοκρασία του και πραγματοποιήθηκε η τελική ζύγιση. Το ποσοστό υγρασίας του δείγματος υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$\text{Υγρασία \%} = \left[ \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] * 100$$

Όπου:

$W_{in}$ : το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

$W_{out}$ : το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε g

Τα βήματα αυτά ακολουθήθηκαν πιστά σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D2216.

#### **4.1.2 Απώλεια πύρωσης**

Μικρή ποσότητα στερεού δείγματος που είχε υποστεί ξήρανση σε θερμοκρασία 60 °C τοποθετήθηκε σε προζυγισμένη κάψα πορσελάνης και ζυγίστηκε. Έπειτα, εισήλθε στον κλίβανο εταιρίας Nabertherm (Παράρτημα, Εικόνα 3), του οποίου προγραμματίστηκε η λειτουργία του για 3h στους 1050°C. Μετά την λήξη του προγράμματος και αφού η θερμοκρασία είχε πέσει αρκετά αφαιρέθηκε το σκεύος με μακριά λαβίδα και τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε για ακόμη μια φορά ζύγιση της κάψας.

Η απώλεια πύρωσης LOI (Loss of Ignition) αποτελεί την % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από την καύση του. Η απώλεια πύρωσης δηλαδή δείχνει την έκταση της ενυδάτωσης και την ανθρακοποίηση του ελεύθερου CaO και MgO και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{LOI \%} = \left[ \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] * 100$$



Όπου:

$W_{in}$ : το αρχικό βάρος του δείγματος σε g

$W_{out}$ : το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε g

#### **4.1.3 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού – XRF**

Η φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF) ανήκει στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης και στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Αρχικά τα άτομα του δείγματος βομβαρδίζονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας, μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μετακινούνται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Οι κενές θέσεις που δημιουργούνται, καλύπτονται από άλλα ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων. Κατά την μετακίνηση των ηλεκτρονίων από τις εξωτερικές στις εσωτερικές στοιβάδες, αυτά εκπέμπουν ακτίνες X, που ορίζονται ως δευτερογενής ακτινοβολία (Περδικάτσης και Πεντάρη, 2008).

Το φάσμα εκπομπής κάθε ατόμου είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία και με την ταυτοποίηση του φάσματος αυτού, προκύπτει η ποιοτική σύσταση του δείγματος. Η ένταση των δευτερογενών ακτίνων – X για κάθε ανάκλαση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα και έτσι επιτυγχάνεται η ποσοτική ανάλυση των στοιχείων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται είτε με συστήματα διαχωρισμού του μήκους κύματος (WDS) είτε με συστήματα διαχωρισμού της ενέργειας (EDS) (Περδικάτσης, 2008).

Με την φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία του ρυπασμένου εδάφους. Έτσι για την ανάλυση XRF, κονιορτοποιήθηκαν 3 g του δείγματος που είχαν υποστεί απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 3 ώρες, ώστε να έχουν διάμετρο κόκκων μικρότερο από 60  $\mu\text{m}$  και παραδόθηκαν στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το μηχάνημα όπου έγινε η σύντηξη του δείγματος μέσα σε χωνευτήριο λευκοχρύσου ήταν μηχανή σύντηξης τύπου Claisse Fluxer M4 σε διαδοχικές θερμοκρασίες από 800 - 1100 °C. Τέλος, το όργανο που χρησιμοποιήθηκε

ήταν το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας ακτίνων Χ φθορισμού διασκορπιζόμενης ενέργειας, τύπου S2 RANGER-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF), της Bruker AXS.

#### 4.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο XRD

Με την βοήθεια της μεθόδου ακτίνων Χ περιθλασιμετρίας, έγινε η ορυκτολογική ανάλυση καθώς και ο χαρακτηρισμός κρυσταλλικών ουσιών του εξεταζόμενου δείγματος

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD), είναι μία από τις σημαντικότερες αναλυτικές μεθόδους για το χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών υλικών. Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μιας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-Χ από τη δομή ενός κρυστάλλου. Ως εκ τούτου, περίθλαση ακτίνων-Χ παρατηρείται μόνο σε κρυσταλλικά υλικά και όχι σε άμορφα, λόγω έλλειψης κρυσταλλικού πλέγματος. Η αρχή της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, έχει περιγραφεί από πολλούς ερευνητές και είναι καλά τεκμηριωμένη (Klug & Alexander, 1974; Brindley & Brown, 1980; Pecharsky & Zavalij, 2003).

Η περίθλαση των ακτίνων-Χ, μπορεί να αποδοθεί με την εξίσωση του Bragg η οποία δίνεται από την παρακάτω σχέση :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος,  $n$  η τάξη ανάκλασης,  $d$  η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου σε Å και  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης.

Η θέση των αιχμών (peaks) στο διάγραμμα περιθλασιμετρίας, καθορίζεται από τη συμμετρία του κρυσταλλικού υλικού, το μέγεθος στοιχειώδους κρυσταλλικής κυψελίδας και το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ. Η σχετική ένταση των αιχμών, καθορίζεται από τη δομή του κρυστάλλου (το είδος των ατόμων και των θέσεών τους, στην κρυσταλλική κυψελίδα) του υλικού που μελετάται, καθώς επίσης και από την ποσότητα των κρυσταλλικών φάσεων, στην περίπτωση παρουσίας περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων. Οι θέσεις και οι εντάσεις των ανακλάσεων (αιχμών), παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του

κρυσταλλικού υλικού, που αποτελείται από μία ή περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις. Η μορφή των ανακλάσεων, επιτρέπει τον προσδιορισμό παραμέτρων της δομής του κρυσταλλικού υλικού, όπως το μέγεθος κρυσταλλίτη. Αν και η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, δεν είναι μια μέθοδος χημικής ανάλυσης, επιτρέπει σε σειρές μικτών κρυστάλλων, τον ακριβή προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης.

Η ποιοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων, πραγματοποιείται βάσει των τιμών  $d$  (αποστάσεις ενδοκρυσταλλικών επιπέδων) και των σχετικών εντάσεων των ανακλάσεων, σε ένα διάγραμμα ακτίνων-Χ, σε σύγκριση με τις ανακλάσεις γνωστών κρυσταλλικών φάσεων, από μία βάση δεδομένων (Αποστολάκη, 2011).

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρειάστηκε 1 gr ρυπασμένου εδάφους, το οποίο είχε υποστεί απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 3 ώρες. Η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε σε ειδικό πλαστικό δειγματοφορέα και ασκήθηκε σε αυτό πίεση ώστε να αποκτήσει επίπεδη επιφάνεια στο πάνω μέρος του δειγματοφορέα (Ζαχαράκη, 2009).

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, το εξεταζόμενο δείγμα αναλύθηκε στο περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance Bruker της AXS του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος έλαβε χώρα με την βοήθεια του προγράμματος EVA Diffract Plus.

#### **4.1.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)**

Στην θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, καταγράφονται οι μεταβολές του βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου (Chalmers and Meier, 2008). Η μεταβολή αυτή, οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών, λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται: α) για την μελέτη της σταθερότητας και της θερμικής διάσπασης των υλικών, καθώς αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες και β) για την μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων κατά την θερμική καταπόνηση ενός δείγματος. Προκύπτουν συμπεράσματα για την θερμοκρασία και τον χρόνο (σε ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση) πραγματοποίησης μιας χημικής

αντίδρασης (ποιοτική μελέτη) και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν (ποσοτικός προσδιορισμός).

Η οργανολογία της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης περιλαμβάνει:

- Ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό
- Φούρνο
- Σύστημα διαβίβασης αερίου που εξασφαλίζει αδρανή, ή σε ορισμένες περιπτώσεις δραστική ατμόσφαιρα
- Σύστημα ελέγχου λειτουργικών παραμέτρων και επεξεργασίας δεδομένων (H/Y).

Η ανάλυση αυτή έγινε στον θερμοζυγό TGAX της εταιρίας Perkin-Elmer και πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού Στερεών Καυσίμων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μικρή ποσότητα δείγματος που είχε ξηρανθεί στους 60 °C τοποθετήθηκε σε ειδικό υποδοχέα. Ο υποδοχέας στην συνέχεια εισάγεται σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο στον οποίο υπάρχει μία πολύ ευαίσθητη ζυγαριά όπου και τοποθετήθηκε. Στην συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται σταδιακά ανάλογα με το επιθυμητό βήμα. Οι συνθήκες ανάλυσης για το ρυπασμένο έδαφος από πετρελαιοειδή, σύμφωνα με βιβλιογραφία (Joong Kee Lee et al., 1998), ήταν 40–900 °C ανά 10 °C/min ενώ διερευνήθηκε η ανάλυση με απουσία αλλά και παρουσία οξυγόνου.

## 4.2 Θερμική εκρόφηση

Η μέθοδος της θερμικής εκρόφησης (thermal desorption) πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους για την εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των οργανικών ρύπων. Συγκεκριμένα, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- Προζυγίστηκε κάψα πορσελάνης.
- Προστέθηκε σε αυτή η επιθυμητή ποσότητα δείγματος για το σύνολο των πειραμάτων που θα επακολουθούσαν (  $\approx 40\text{g}$  ).
- Επαναλήφθηκε ζύγιση της κάψας.
- Ακολούθησε η τοποθέτησή της στον φούρνο.
- Μετά την παραμονή της στον φούρνο σε καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου μετακινήθηκε στον ξηραντήρα έως ότου πέσει η θερμοκρασία της.
- Τέλος, πραγματοποιήθηκε ζύγιση της κάψας.

Αναλυτικά, οι θερμοκρασίες παραμονής του δείγματος που μελετήθηκαν για την συγκεκριμένη μέθοδο ήταν 60, 105, 125, 175 και 250°C ενώ οι χρόνοι παραμονής 10 και 30min για κάθε μια από τις παραπάνω θερμοκρασίες. Δηλαδή:

- Κάψα 1 (T = 60°C, t = 10min)
- Κάψα 2 (T = 60°C, t = 30min)
- Κάψα 3 (T = 105°C, t = 10min)
- Κάψα 4 (T = 105°C, t = 30min)
- Κάψα 5 (T = 125°C, t = 10min)
- Κάψα 6 (T = 125°C, t = 30min)
- Κάψα 7 (T = 175°C, t = 10min)
- Κάψα 8 (T = 175°C, t = 30min)
- Κάψα 9 (T = 250°C, t = 10min)
- Κάψα 10 (T = 250°C, t = 30min)

Όπου T: θερμοκρασία παραμονής (°C) και t: χρόνος παραμονής (min).

Μετά την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας, το σύνολο του εδαφικού δείγματος που υπέστη θερμική εκρόφηση κοσκινίστηκε σε ατσάλινη κοσκίνα 1 mm και αποθηκεύθηκε σε πλαστικές σακούλες που σφραγίζουν αεροστεγώς μέχρι την επόμενη χρήση τους (Εικόνα 4.2).



**Εικόνα 4.2:** Αποθήκευση δείγματος που υπέστη θερμική εκρόφηση

#### **4.2.1 Δοκιμή TCLP**

Μετά την θερμική εκρόφηση μελετήθηκε η τοξικότητα των δειγμάτων στους 60, 105, 125, 175 και 250 °C αλλά και του αρχικού δείγματος, που δεν είχε υποστεί καμία αλλαγή με τη δοκιμή της TCLP.

Η μέθοδος που ακολουθεί αφορά την εξακρίβωση ύπαρξης μετάλλων στο υγρό δείγμα. Συγκεκριμένα, γίνεται προσδιορισμός των εξής μετάλλων: χρώμιο (Cr), ψευδάργυρος (Zn), κάδμιο (Cd), αρσενικό (As), νικέλιο (Ni), υδράργυρος (Hg) και μόλυβδος (Pb).

Οι απαιτούμενες συσκευές και τα αντιδραστήρια για την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής ήταν οι παρακάτω:

- Εργαστηριακός ζυγός (ακρίβεια  $\pm 0,01$  g)
- Κωνική φιάλη 250 ml

- Συσκευή ανάδευσης
- Υδατόλουτρο με ανάδευση και ρυθμιστή θερμοκρασίας
- pH-μετρο
- Συσκευή διήθησης
- Οξικό οξύ
- Καυστικό νάτριο, 1N
- Νιτρικό οξύ, 1N
- Υδροχλωρικό οξύ, 1N

Η μέθοδος αυτή περιελάμβανε δύο διαλύματα εκχύλισης, τα ακόλουθα:

1<sup>ο</sup> Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάστηκε με προσθήκη 5,7 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (οξικό οξύ) σε 500 ml απιονισμένου νερού, προσθήκη 64,3 ml 1N  $\text{NaOH}$  και αραίωση με απιονισμένο νερό μέχρι 1 L (pH διαλύματος  $4,93 \pm 0,05$ ).

2<sup>ο</sup> Διάλυμα Εκχύλισης: Παρασκευάστηκε με προσθήκη 5,7 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  σε 500 ml απιονισμένου νερού και αραίωση μέχρι 1L (pH διαλύματος  $2,88 \pm 0,05$ ).

Το διάλυμα εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε, επιλέχθηκε με την ακόλουθη διαδικασία:

- Ζυγίστηκαν 2,5 gr του δείγματος (μέγεθος κόκκου  $<1$  mm).
- Το υλικό μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη 250 ml και ακολούθησε μέτρηση του pH.
- Προστέθηκαν 50 ml απιονισμένου νερού και η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση (Παράρτημα, Εικόνα 3).
- Καταγράφηκε η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή ήταν μικρότερη από 5 χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική διαδικασία το 1<sup>ο</sup> διάλυμα εκχύλισης.
- Εάν το pH ήταν μεγαλύτερο του 5 προστέθηκαν στην κωνική 3,5 ml 1N  $\text{HCl}$  και ακολούθησε μηχανική ανάδευση και θέρμανση του διαλύματος σε  $50^\circ\text{C}$  για 10 min.

- Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου ακολούθησε μέτρηση του pH. Εάν το  $\text{pH} < 5$ , τότε χρησιμοποιήθηκε το 1<sup>ο</sup> διάλυμα εκχύλισης, εάν  $\text{pH} > 5$ , χρησιμοποιήθηκε το 2<sup>ο</sup> διάλυμα εκχύλισης.

Αφού λοιπόν επιλέχθηκε το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, η δοκιμή εκτελέστηκε με τα ακόλουθα στάδια:

- Ζυγίστηκαν 10 g του υλικού (ξηρό δείγμα) και τοποθετήθηκαν σε φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο).
- Προστέθηκαν το διάλυμα (200 ml) που επιλέχθηκε σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος.
- Το πλαστικό δοχείο τοποθετήθηκε στη συσκευή ανάμιξης (Παράρτημα, Εικόνα 4) και περιστράφηκε με  $30 \pm 2$  rpm για  $18 \pm 2$  ώρες.

Μετά από το διάστημα αυτό, έγινε απόχυση του υπερκείμενου υγρού, διηθήθηκε με μικρο-διήθηση και ακολούθησε μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών (US EPA, 1986).

#### **4.2.2 Όξινη χώνευση στο στερεό δείγμα**

Με τη διαδικασία της χώνευσης, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο US EPA 3051A, πραγματοποιείται μετατροπή του στερεού σε υγρή μορφή με την προσθήκη των κατάλληλων οξέων, με στόχο τη μέτρηση των μετάλλων στο στερεό δείγμα. Η χώνευση έγινε με τη βοήθεια του φούρνου μικροκυμάτων Mars 6 microwave reactor system CEM (Παράρτημα, Εικόνα 5) για τα δείγματα που είχαν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 60, 105, 125, 175 και 250 °C.

Τα χαρακτηριστικά του προγράμματος ήταν:

- Θερμοκρασία: 180°C
- Χρόνος προγράμματος: 30 min
- Ποσότητα δείγματος: 0,5 g
- Αναλογία οξέος: 10 ml ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  σε αναλογία 3:1)



Για τη διαδικασία πραγματοποιήθηκαν τα εξής βήματα:

- Το κάθε δείγμα (0,5 g) μετρήθηκε στη ζυγαριά A&D INSTRUMENTS LTD (ακρίβεια οργάνου 4 δεκαδικά) και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε vessel.
- Παρασκευάστηκαν 10 ml μίγματος υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος (HCl και HNO<sub>3</sub>) σε αναλογία 3:1, ποσότητα που τοποθετήθηκε σε κάθε ένα από τα vessels, που περιείχε ήδη το στερεό δείγμα.
- Τα vessels σφραγίστηκαν προσεκτικά, ώστε η οπή στο καπάκι να είναι ελεύθερη για έκλυση αερίων κατά το άνοιγμα, και ακολούθησε προσεκτική τοποθέτηση στον φούρνο στις θέσεις που προβλέπει το μηχάνημα.
- Με την τοποθέτηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε και η σύνδεση των αισθητήρων, δηλαδή του θερμομέτρου και του αισθητήρα πίεσης και ξεκίνησε η λειτουργία.
- Μετά την ολοκλήρωση της χώνευσης ακολούθησε προσεκτικό άνοιγμα του κάθε vessel, διήθηση των δειγμάτων με φίλτρα 0,45 μm και μεταφορά σε καθαρά δοχεία προκειμένου να μετρηθούν.

#### **4.2.3 Στοιχειακή ανάλυση (ultimate analysis)**

Η στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H) και του αζώτου (N).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου και του αζώτου γίνεται με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O (Παράρτημα, Εικόνα 10).

Η ανάλυση βασίζεται στις αρχές της καύσης του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία σε περίσσεια οξυγόνου και στη διαδοχική οξείδωση και αναγωγή των απαερίων της καύσης. Στη συνέχεια, τα αέρια εισέρχονται σε χρωματογραφική στήλη, διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται με χρήση αναλυτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Ο TCD παράγει ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα, ανάλογο της ποσότητας του στοιχείου που αναλύεται. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα εμφανίζεται από το λογισμικό ανάλυσης ως μια κορυφή που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο στοιχείο (π.χ. άνθρακας ή

άζωτο). Η αντίδραση του ανιχνευτή σχεδιάζεται ως συνάρτηση του χρόνου που απαιτείται για το διαχωρισμό από τη στήλη, μετά από την εισαγωγή του δείγματος. Η αποτύπωση που προκύπτει είναι το χρωματογράφημα, μέσω του οποίου στη συνέχεια υπολογίζεται το εμβαδόν της κάθε κορυφής, άρα και η ποσοτικοποίηση του κάθε στοιχείου.

#### Υλικά:

- Κάψες από κασσίτερο
- Σύστημα τοποθέτησης δείγματος σε κάψα και σύστημα σφράγισης αυτής
- Αναλυτικός ζυγός 5 δεκαδικών ψηφίων
- Πρότυπες ενώσεις (κυστίνη, ουρία, BBOΤ, κ.α.)
- Αυτόματος δειγματολήπτης τοποθετημένος στο στοιχειακό αναλυτή
- Στοιχειακός αναλυτής συνδεδεμένο με φιάλες He και O<sub>2</sub>.

#### Πειραματικό μέρος:

Αρχικά, ζυγίστηκε ποσότητα δείγματος (1-2 mg) που υπέστη θερμική επεξεργασία στους 60 και 250 °C και τοποθετήθηκε σε κάψα κασσιτέρου. Στην συνέχεια, ζυγίστηκαν οι ποσότητες των προτύπων για την βαθμονόμηση του οργάνου και οι κάψες τοποθετήθηκαν σε σειρά, ώστε έπειτα να διευκολυνθεί η τοποθέτηση στον αυτόματο δειγματολήπτη. Στο επόμενο βήμα έγινε φόρτωση (load method) της κατάλληλης μεθόδου και πραγματοποιήθηκε εισαγωγή των δεδομένων στο Sample Table μέσω του προγράμματος Callidus 4.1. Τα πρότυπα ορίστηκαν ως Std και τα άγνωστα δείγματα ως sample και ξεκίνησε η ανάλυση πατώντας το "Start". Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν από το Callidus 4.1 τα οποία εκφράζονται απευθείας σε % επί ξηρού βάρους.

#### **4.2.4 Προσδιορισμός TPH (Total Petroleum Hydrocarbons)**

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των πετρελαϊκών ρύπων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 3540C της EPA, η οποία αποτελεί μια μέθοδο εκχύλισης μη-πτητικών ή/και ημιπτητικών οργανικών συστατικών από στερεά δείγματα. Η εκχύλιση

πραγματοποιείται με τη χρήση της συσκευής Soxhlet με την οποία διασφαλίζεται η αποτελεσματική επαφή του δείγματος με το διαλύτη της εκχύλισης. Το εκχύλισμα που προκύπτει συμπυκνώνεται ώστε να προσδιοριστεί βαρυτομετρικά η ποσότητα των υδρογονανθράκων που περιέχει. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν αυτά που είχαν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 60, 105, 125, 175 και 250 °C.

#### Υλικά και αντιδραστήρια:

Η συσκευή Soxhlet (Εικόνα 4.3) αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- Μια γυάλινη σφαιρική φιάλη των 500 ml, στην οποία τοποθετείται η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη για την εκχύλιση
- Θερμαντική συσκευή
- Εκχυλιστήρας Soxhlet
- Υποδοχέας δείγματος
- Ψυκτήρας

Για την ορθή εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας επιπλέον χρειάστηκαν:

- Γυάλινες σφαιρικές φιάλες των 250 ml
- Γυάλινα σφαιρίδια βρασμού
- Πιπέτες pasteur
- Συσκευή εξάτμισης
- Χάρτινοι ηθμοί
- Υαλοβάμβακας
- Άνυδρο θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- Εξάνιο ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )
- Ακετόνη ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )

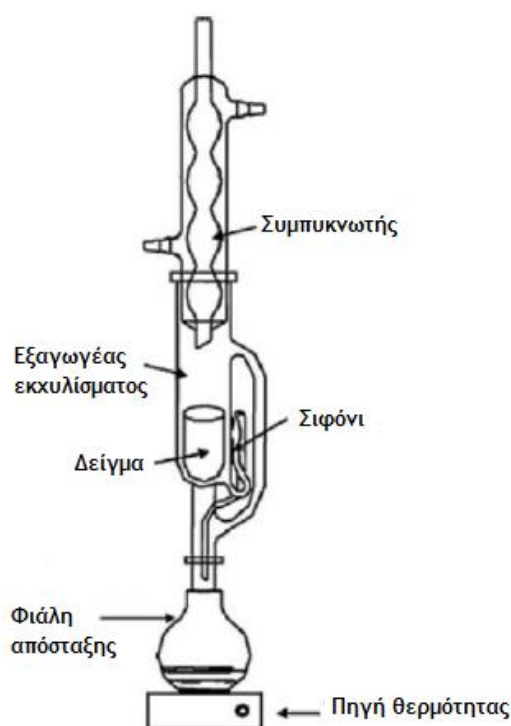
#### Πειραματικό μέρος:

Ζυγίστηκαν 5 g δείγματος και 5 g άνυδρου θειικού νατρίου, αναμίχθηκαν καλά ώστε το μίγμα να «ρέει» και τοποθετήθηκαν σε χάρτινο ηθμό και στον υποδοχέα του δείγματος ο οποίος και τοποθετείται μέσα στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Στη συνέχεια,

τοποθετήθηκαν 300 ml μίγματος εξανίου-ακετόνης σε αναλογία 1:1 στη σφαιρική φιάλη των 500 ml. Στη φιάλη έγινε εισαγωγή και 5-6 σφαιριδίων βρασμού ώστε να εξασφαλιστεί ομαλός βρασμός. Η φιάλη τοποθετήθηκε στη θερμαντική συσκευή και προσαρμόστηκε σε αυτή ο εκχυλιστήρας Soxhlet και ο ψυκτήρας. Η θέρμανση στους 150 °C ξεκίνησε ενώ γινόταν παράλληλα και διοχέτευση νερού στον ψυκτήρα. Η διαδικασία της εκχύλισης διήρκησε 24 h.

Με την ολοκλήρωσή της αφέθηκε το εκχύλισμα να κρυώσει και κατόπιν μεταφέρθηκε σε προζυγισμένη φιάλη των 250 ml αφαιρώντας τα σφαιρίδια βρασμού.

Η νέα φιάλη οδηγήθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) υπό κενό (60 °C, 70 rpm, 10 min), όπου εξατμίστηκε ο διαλύτης μέχρι τελικού όγκου περίπου 2 ml. Έπειτα, η φιάλη τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα προκειμένου να προστατευτεί από την υγρασία και πραγματοποιήθηκε ζύγιση την επόμενη ημέρα. Η ζύγιση επαναλήφθηκε και τις επόμενες ημέρες μέχρι σταθεροποίησης του βάρους, η οποία επιτεύχθηκε μετά από 3 ημέρες περίπου. Έτσι, προσδιορίστηκε το βάρος των υδρογονανθράκων από τη διαφορά των δύο ζυγίσεων.



**Εικόνα 4.3:** Σχεδιαστική απεικόνιση συσκευής Soxhlet (Πηγή: [www.researchgate.net](http://www.researchgate.net)) και πραγματική απεικόνιση κατά τη διάρκεια πειραμάτων στο εργαστήριο

#### 4.2.5 Προσδιορισμός PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

Για τον προσδιορισμό των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (PAHs) στο στερεό δείγμα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της εκχύλισης με υπερήχους (πρότυπη μέθοδος 3550C). Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη καθώς καθίσταται αδύνατος ο προσδιορισμός σε στερεό δείγμα και συνεπώς απαιτείται η μετατροπή του σε υγρό δείγμα. Η μέθοδος απαιτεί την προσθήκη κατάλληλου διαλύτη (διχλωρομεθάνιο) και περιλαμβάνει 4 επιμέρους διαδικασίες οι οποίες είναι η παρασκευή των διαλυμάτων, οι υπέρηχοι με απιονισμένο νερό, η φυγοκέντρηση και η τελική εκχύλιση των δειγμάτων. Στόχος της μεθόδου είναι η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση του διαλύτη και η παραμονή του ρύπου (PAHs). Τέλος, αφού γίνει συλλογή του ρύπου με μικρή ποσότητα (1 ml) εξανίου με εσωτερικό πρότυπο γίνεται μεταφορά του στον Αέριο Χρωματογράφο-Φασματοόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης (Gas Chromatography/Mass Spectrometry-GC/MS) για τη διεξαγωγή των αποτελεσμάτων.

##### Υλικά και αντιδραστήρια:

- Διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
- Εξάνιο ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )
- Θειικό Νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- Εσωτερικό πρότυπο PAHs (1 ppm)
- Σφαιρικές φιάλες των 100 ml
- Πιππέτα των 10 ml
- Ποτήρια ζέσεως
- Σύριγγες των 5 ml
- Γυάλινα μπουκαλάκια των 40 και 2 ml
- Σωληνάρια φυγοκέντρου Falcon με βιδωτό πώμα
- Φίλτρα διήθησης 0,45  $\mu\text{m}$

### Πειραματικό μέρος:

Σε γυάλινο μπουκαλάκι των 40 ml τοποθετήθηκαν 1 g εδαφικού δείγματος καθώς επίσης και 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και ανακατεύτηκαν. Στην συνέχεια, έγινε προσθήκη 10 ml διχλωρομεθανίου και η τοποθέτηση του γυάλινου σκεύους στη συσκευή υπερήχων (Παράρτημα, Εικόνα 6), η οποία τέθηκε για 1 min σε λειτουργία. Μετά την εξαγωγή του από τους υπερήχους αναδεύτηκε χειροκίνητα για 30 sec. Έπειτα, αφαιρέθηκε το υπερκείμενο υγρό, το οποίο συγκεντρώθηκε σε falcon και στο στερεό που είχε απομείνει στο αρχικό σκεύος έγινε προσθήκη ακόμα 10 ml DCM ώστε να πραγματοποιηθεί ξανά η ίδια διαδικασία με τους υπερήχους. Για ακόμη μια φορά το υπερκείμενο υγρό συγκεντρώθηκε στο falcon, όπου είχε συλλεχθεί και το προηγούμενο. Στην επόμενη φάση, έγινε για τρίτη φορά προσθήκη 10 ml DCM στο στερεό και επαναλήφθηκαν τα ίδια βήματα με αποτέλεσμα σε τελικό στάδιο στο falcon να υπάρχει ποσότητα υγρού 30 ml. Στη συνέχεια, το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε για 15 min στις 3500 rpm (Παράρτημα, Εικόνα 7). Μετά την φυγοκέντρηση, το υγρό τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 100 ml και ακολούθησε η εξάτμιση στον περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) υπό κενό όπου περιστρέφεται στις 70 rpm, σε θερμοκρασία 45 °C για 10 min (Παράρτημα, Εικόνα 8). Στο επόμενο βήμα, έγινε προσθήκη 1 ml εξάνιου με εσωτερικό πρότυπο στη φιάλη και πραγματοποιήθηκε κυκλική ανάδευση ώστε να μην μείνει τυχόν ρύπος από τα τοιχώματα του σκεύους. Με μία σύριγγα έγινε συλλογή του μολυσμένου εξανίου και διήθηση με φίλτρο 0,45  $\mu\text{m}$  για την αποφυγή μικρών σωματιδίων. Τέλος, έγινε αποθήκευση των εκχυλισμάτων σε μικρά μπουκαλάκια των 2 ml και εκτελέστηκε η άμεση ανάλυσή τους στον αέριο χρωματογράφο (GC/MS) (Εικόνα 4.4).

### Χρωματογραφική Ανάλυση

Γίνεται εισαγωγή ποσότητας 1  $\mu\text{l}$  του δείγματος στο χρωματογράφο με τη χρήση μικροσύριγγας 5  $\mu\text{l}$  (Παράρτημα, Εικόνα 9).

Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στον αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2010, συνδεδεμένο με ένα QP-2010 Plus φασματόμετρο μάζας του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε

ήταν Agilent J & W DB-EURAN και παρείχε καλή ανάλυση για τα κρίσιμα ζεύγη των ΠΑΥ, όπως το βενζο(b, j, k) και το φλουορανθένιο. Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν οι ακόλουθες:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 300 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή: 300 °C
- Αρχική θερμοκρασία: 45 °C
- Χρόνος παραμονής: 4,5 min
- Ρυθμός ανόδου θερμοκρασίας: 330 °C

Η ποσοτικοποίηση επετεύχθη με την πλήρη λειτουργία σάρωσης. Η συλλογή των δεδομένων και των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός αναλυτή πραγματικού χρόνου σε ειδικό λογισμικό στον Η/Υ του εργαστηρίου.



**Εικόνα 4.4:** Αέριος χρωματογράφος - Φασματόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης εργαστηρίου  
(Gas Chromatography/Mass Spectrometry-GC/MS)

### 4.3 Σύνθεση γεωπολυμερών

Στα στάδια της εφαρμογής της τεχνικής σταθεροποίησης-στερεοποίησης μέσω γεωπολυμερισμού ανήκουν:

1. Κατασκευή κυλινδρικών δοκιμών διαφόρων αναλογιών δείγματος με μετακαολινίτη
2. Χρόνος έψησης δοκιμών
3. Χρόνος γήρανσης δοκιμών
4. Μελέτη αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των δοκιμών
5. Μετρήσεις συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων στις εκχυλίσσεις των δοκιμών

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες για την παρασκευή των γεωπολυμερών.

Πρώτες ύλες	Προέλευση
Ρυπασμένο έδαφος	Διυλιστήρια Ασπροπύργου
Καολινίτης	Fluka
Διάλυμα NaOH	Fluka
Διάλυμα Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich

**Πίνακας 4.1:** Οι πρώτες ύλες για την σύνθεση των γεωπολυμερών

Για την παρασκευή του μετακαολινίτη πραγματοποιήθηκε έψηση του καολινίτη στους 700 °C για 4 h.

Η διαδικασία παραγωγής γεωπολυμερών που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα παρακάτω:

- Παρασκευή διαλύματος NaOH (10 M).
- Ανάμιξη ποσότητας διαλύματος NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>O.
- Προσθήκη στα υγρά όλα τα στερεά με διαφορετική σύσταση σε κάθε περίπτωση (εδαφικό δείγμα μόνο ή μετακαολινίτης μόνο ή εδαφικό δείγμα μαζί με μετακαολινίτη).
- Ανάδευση μέχρι την επίτευξη της ομογενοποίησης του υλικού.
- Τοποθέτηση του ομογενοποιημένου υλικού σε κυλινδρικό καλούπι (d = 2,9 cm και h = 5 cm) (Εικόνα 4.5).



- Παραμονή δοκιμίων σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h (χρόνος επώασης) με στόχο την αποφυγή της ταχείας εξάτμισης του περιεχόμενου νερού, το οποίο συμβάλλει στην ολοκλήρωση των γεωπολυμερικών αντιδράσεων ώστε να βελτιωθεί η τελική αντοχή.
- Τοποθέτηση των δοκιμίων στον φούρνο στους 55 °C για 24 h (χρόνος έψησης).
- Ξεκαλούπωμα και διατήρηση στους 20 °C για 14 και 28 d (χρόνος γήρανσης), σε αντιστοιχία με το τσιμέντο (Εικόνα 4.6).



**Εικόνα 4.5:** Δοκίμια γεωπολυμερών σε κυλινδρικό καλούπι κατά τον χρόνο επώασης



**Εικόνα 4.6:** Δοκίμια μετά το ξεκαλούπωμα κατά τον χρόνο γήρανσης

Όλα τα δοκίμια παρασκευάστηκαν εις διπλούν ώστε να ελαχιστοποιείται το πειραματικό σφάλμα, ενώ σε κάθε περίπτωση προσδιορίστηκε η μέση τιμή των αντοχών.

Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι επιλεγόμενες συστάσεις των υγρών και στερεών υλικών για την σύνθεση των γεωπολυμερών.

Σύνθεση γεωπολυμερών					
<i>Code</i>	<i>Έδαφος</i> <i>(g)</i>	<i>Μετακαολινίτης</i> <i>(g)</i>	<i>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></i> <i>(g)</i>	<i>NaOH</i> <i>(g)</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i> <i>(g)</i>
<b>1α</b>	43,80	-	9,40	3,13	6,26
<b>1β</b>	43,80	-	9,40	3,13	6,26
<b>2</b>	-	43,80	18,80	6,26	12,52
<b>3α</b>	21,90	21,90	14,10	4,70	9,39
<b>3β</b>	21,90	21,90	14,10	4,70	9,39
<b>4α</b>	30,66	13,14	12,22	4,07	8,14
<b>4β</b>	30,66	13,14	12,22	4,07	8,14

**Πίνακας 4.2:** Αναλυτική σύσταση κυλινδρικών δοκιμίων

Για την καλύτερη κατανόηση των αριθμημένων γεωπολυμερών, ακολουθεί επεξηγηματικός Πίνακας 4.3 με στόχο την αποκωδικοποίησή τους.

1α :	70% εδαφικό δείγμα <sub>60</sub> + 30% υγρά
1β :	70% εδαφικό δείγμα <sub>250</sub> + 30% υγρά
2 :	55% μετακαολινίτης + 45% υγρά
3α :	60% στερεά (50% εδαφικό δείγμα <sub>60</sub> + 50% μετακαολινίτης) + 40% υγρά
3β :	60% στερεά (50% εδαφικό δείγμα <sub>250</sub> + 50% μετακαολινίτης) + 40% υγρά
4α :	65% στερεά (70% εδαφικό δείγμα <sub>60</sub> + 30% μετακαολινίτης) + 35% υγρά
4β :	65% στερεά (70% εδαφικό δείγμα <sub>250</sub> + 30% μετακαολινίτης) + 35% υγρά

**Πίνακας 4.3:** Επεξηγηματικός πίνακας για την σύνθεση των γεωπολυμερών

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα που εξετάστηκαν αφορούσαν μόνο στο δείγμα που είχε ξηρανθεί στους 60 °C και στο δείγμα που είχε υποστεί θερμική επεξεργασία στους 250 °C, δηλαδή την αρχική και τελική τιμή των πειραματικών δεδομένων.

Αρχικά, στο πρώτο στάδιο εξετάστηκε το ενδεχόμενο σύνθεσης δοκιμών μόνο του εδάφους με τα διαλύματα ενεργοποίησης (1α, 1β), σε περίπτωση που η πρώτη ύλη έχει κάποια χαρακτηριστικά σκλήρυνσης. Έπειτα, εξετάστηκε η σύνθεση δοκιμίου μόνο με μετακαολινίτη και τα υπόλοιπα υγρά (2), ως μέτρο σύγκρισης αργότερα στα αποτελέσματα. Τέλος και κυριότερα, εξετάστηκαν οι συστάσεις 50 % εδάφους με 50 % μετακαολινίτη καθώς επίσης και 70 % εδάφους με 30 % μετακαολινίτη όσον αφορά τα στερεά υλικά.

Τα ποσοστά ανάμιξης στερεών και υγρών για την παρασκευή των δοκιμών παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.4

code	Σύνολο Στερεών (g)	Σύνολο Υγρών (g)	Ποσοστό Στερεών %	Ποσοστό Υγρών %
<b>1α, 1β</b>	43,80	18,79	70	30
<b>2</b>	43,80	37,58	55	45
<b>3α, 3β</b>	43,80	28,19	60	40
<b>4α, 4β</b>	43,80	24,42	65	35

**Πίνακας 4.4:** Ποσοστά ανάμιξης στερεών και υγρών για την παρασκευή των δοκιμών

#### 4.3.1 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Μετά τον επιθυμητό χρόνο γήρανσης, δηλαδή 14 και 28 ημέρες, μετρήθηκε η αντοχή των δοκιμών σε μονοαξονική θλίψη (Εικόνα 4.7). Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να εκτιμηθεί η αποδοτικότητα του γεωπολυμερισμού καθώς επίσης και ο τρόπος που μπορούν να αξιοποιηθούν τα προϊόντα που παράγονται.

Οι δοκιμές αντοχής μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν επιτυχώς στο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας - Υγιεινής & Ασφάλειας στη Μεταλλευτική της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πρέσα που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτόματη σερβουδραυλική μηχανή της εταιρίας Servo plus evolution (Παράρτημα, Εικόνα 11), με ικανότητα μέγιστου φορτίου 2000 kN.

Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται στο δοκίμιο αναλύεται σε δύο συνιστώσες. Η κάθετη στην επιφάνεια της διατομής συνιστώσα ονομάζεται ορθή τάση, ενώ η συνιστώσα που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο της διατομής ονομάζεται διατμητική τάση. Κατά τη διαδικασία φόρτισης, οι αντοχές σε θλίψη μετρώνται σε KN και μετατρέπονται σε MPa μέσω της εξίσωσης:

$$1 \text{ MPa} = 1 \text{ N} / \text{mm}^2$$

Για τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας των δοκιμίων, προσδιορίστηκαν οι διαστάσεις βάσης όπως επίσης και το ύψος με παχύμετρο, προκειμένου να υπολογιστεί η μετατόπιση κατά τη μονοαξονική θλίψη.



**Εικόνα 4.7:** Δοκίμια πριν και μετά την θλίψη

#### 4.3.2 Δοκιμή TCLP

Η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε αυτή τη φορά ώστε να προσδιοριστεί η εκχυλισιμότητα των τοξικών μετάλλων που περιέχονται στα γεωπολυμερή ρυπασμένου εδάφους από πετρελαιοειδή, έτσι ώστε να εκτιμηθεί ο βαθμός σταθεροποίησής τους.

Η μέθοδος αυτή, περιλαμβάνει δύο διαλύματα εκχύλισης, τα οποία έχουν αναλυθεί λεπτομερώς στο υποκεφάλαιο 4.2.1.

Αρχικά, το γεωπολυμερές λειοτριβήθηκε και ζυγίστηκαν 2,5 g αυτού (Εικόνα 4.8). Έπειτα έγινε προσθήκη 96,5 g απιονισμένου νερού και καταγράφηκε η ένδειξη του pH. Η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε για 5 min σε υδατόλουτρο με μηχανική ανάδευση.

Καταγράφηκε εκ νέου η ένδειξη του pH στο διάλυμα και εάν αυτή ήταν μικρότερη από 5 έγινε η χρήση του 1<sup>ο</sup> διαλύματος εκχύλισης. Αντίθετα, εάν το pH ήταν μεγαλύτερο του 5 προστέθηκε στην κωνική φιάλη 3,5 mL 1N HCl και ακολούθησε πολυφοποίηση και θέρμανση του διαλύματος στους 50° C για 10 min. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου μετρήθηκε ξανά το pH. Εάν το pH ήταν μικρότερο του 5 έγινε η χρήση του 2<sup>ο</sup> διαλύματος εκχύλισης.

Αφού επιλέχθηκε το κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, σύμφωνα με το pH που είχε μετρηθεί, ακολούθησε η ανάμιξη με το γεωπολυμερές, σε όγκο 20 φορές μεγαλύτερο από το βάρος του στερεού δείγματος (2 g). Η φιάλη εξαγωγής (πλαστικό δοχείο) τοποθετήθηκε σε συσκευή ανάδευσης και περιστράφηκε με  $30 \pm 2$  rpm για  $18 \pm 2$  ώρες. Μετά από το διάστημα αυτό συλλέχθηκε με απόχυση το υπερκείμενο υγρό, διηθήθηκε με μικροδιήθηση και ακολούθησε μέτρηση της συγκέντρωσης των εκχυλισμάτων σε συσκευή ατομικής απορρόφησης. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας αποβλήτων (Κομνίτσας, 2007).



**Εικόνα 4.8:** Λειοτριβημένα γεωπολυμερή

### Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά το πέρας των πειραμάτων και παρατίθενται ο σχολιασμός τους. Τα αποτελέσματα αφορούν στον χαρακτηρισμό του υπό εξέταση δείγματος, έπειτα στην μέθοδο της θερμικής εκρόφησης και τέλος στη μέθοδο του γεωπολυμερισμού που πραγματοποιήθηκε.

#### 5.1 Αποτελέσματα για τον χαρακτηρισμό του ρυπασμένου εδάφους

##### 5.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, υπολογίστηκε η υγρασία για το εξεταζόμενο δείγμα. Εφαρμόζοντας, λοιπόν, τον

τύπο:  $\text{Υγρασία \%} = \left[ \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] * 100$ , προκύπτει ο Πίνακας 5.1

Code	$W_{in}$ (g)	$W_{out}$ (g)	$W_{in} - W_{out}$ (g)	Υγρασία %
Κάψα <sub>1</sub>	97,3880	46,2374	51,1506	52,52
Κάψα <sub>2</sub>	4,0867	1,9048	2,1819	53,39

**Πίνακας 5.1:** Αποτελέσματα προσδιορισμού υγρασίας %

Επομένως, η υγρασία εκτιμάται κατά μέσο όρο σε ποσοστό 52,95 %. Θεωρείται υψηλή τιμή και ερμηνεύεται λόγω του γεγονότος ότι το δείγμα προέρχεται από την παραθαλάσσια πλευρά του διυλιστηρίου.

##### 5.1.2 Απώλεια Πύρωσης (LOI)

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τη έψηση του δείγματος στον κλίβανο για 3 h στους 1050 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Code	W <sub>in</sub> (g)	W <sub>out</sub> (g)	W <sub>in</sub> -W <sub>out</sub> (g)	LOI %
Κάψα <sub>1</sub>	2,0248	1,3163	0,7085	34,99
Κάψα <sub>2</sub>	2,0471	1,3296	0,7175	35,04

**Πίνακας 5.2:** Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης LOI %

Επομένως, η απώλεια πύρωσης εκτιμάται κατά μέσο όρο σε ποσοστό 35 %.

### 5.1.3 Φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού – XRF

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φασματομετρίας με ακτίνες Χ φθορισμού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3 και αφορούν στις αρχικές τιμές που εκτίμησε το όργανο για ξηρό δείγμα που είχε θερμανθεί στους 1050 °C για 3 ώρες.

Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO <sub>2</sub>	36,25
SO <sub>3</sub>	2,66
K <sub>2</sub> O	1,09
CaO	54,50
TiO <sub>2</sub>	0,18
MnO	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,07
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>98,75</b>

**Πίνακας 5.3:** Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης-XRF εκτιμώμενα από το όργανο.

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι διορθωμένες τιμές (Πίνακας 5.4, Διάγραμμα 5.1), λαμβάνοντας υπόψη την τιμή του LOI % (35 %).

Για παράδειγμα, όσον αφορά στο SiO<sub>2</sub> η διόρθωση γίνεται ως εξής:

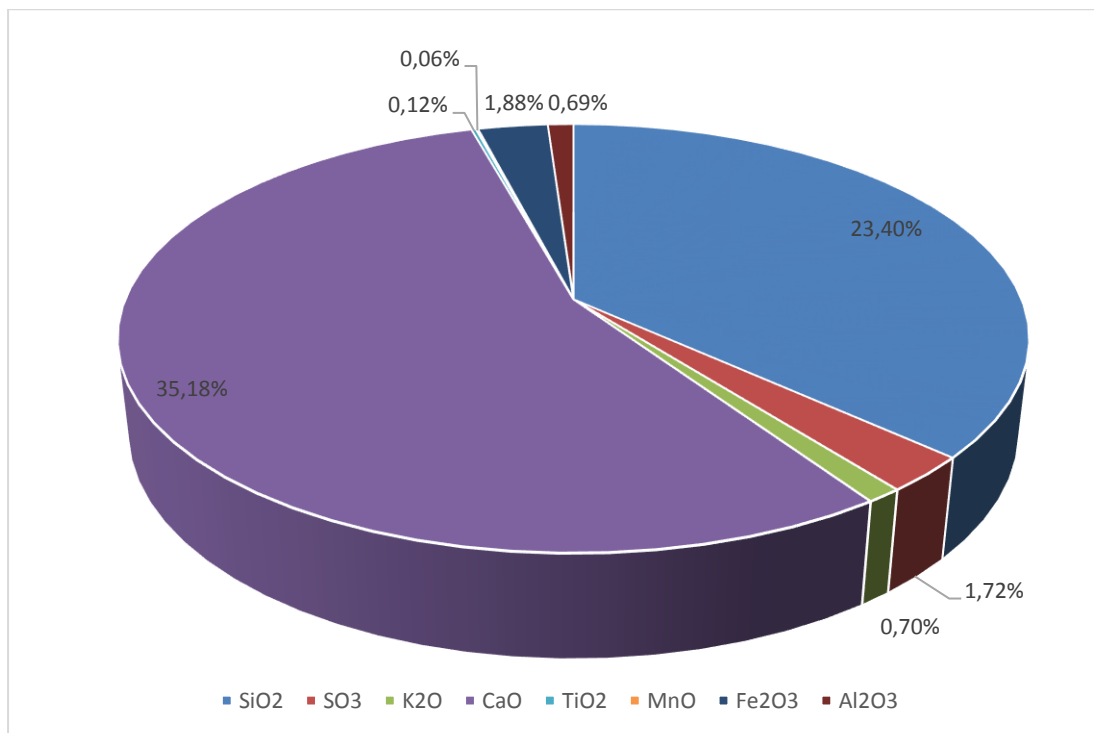
$$\text{Ποσοτική σύσταση (διορθωμένη) \%} = \frac{(\text{συνολική σύσταση \%} - \text{LOI \%}) * \text{σύσταση}_{\text{SiO}_2} \%}{\text{συνολική σύσταση \%}} =$$

$$\frac{(98,75 - 35) * 36,25}{98,75} = 23,40 \%$$



Ποιοτική σύσταση	Ποσοτική σύσταση (%)
SiO <sub>2</sub>	23,40
SO <sub>3</sub>	1,72
K <sub>2</sub> O	0,70
CaO	35,18
TiO <sub>2</sub>	0,12
MnO	0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69
<b>ΣΥΝΟΛΟ + LOI %</b>	<b>98,75</b>

**Πίνακας 5.4:** Τελικά αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης-XRF



**Διάγραμμα 5.1:** Κατανομή της (ποιοτικής και ποσοτικής) ανάλυσης – XRF του στερεού δείγματος.

Από τη χημική σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος παρατηρείται ότι αποτελείται κυρίως από CaO (35,18 %) και SiO<sub>2</sub> (23,40 %). Επίσης, υπάρχουν μικρά ποσοστά σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,88 %) και SO<sub>3</sub> (1,72 %) ενώ προσδιορίστηκαν και πολύ μικρά ποσοστά σε K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> και MnO με 0,70, 0,69, 0,12 και 0,06 %, αντίστοιχα.



#### 5.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο XRD

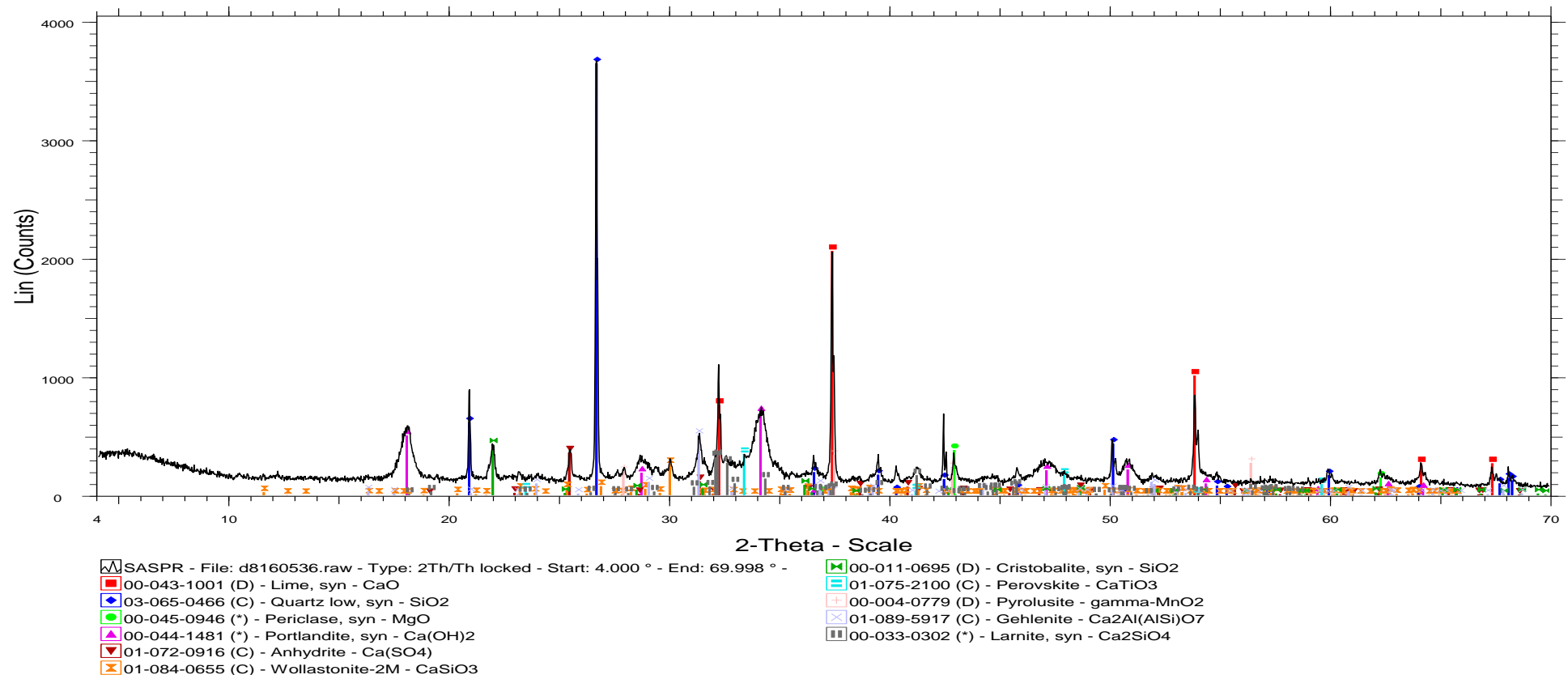
Όπως έχει προαναφερθεί η περιθλώμενη ακτινοβολία από τις κρυσταλλικές δομές του δείγματος που καταγράφεται από τον απαριθμητή του οργάνου, παρουσιάζεται σε ακτινογράφημα. Με την βοήθεια ειδικού λογισμικού προγράμματος, οι κορυφές του ακτινοδιαγράμματος αποκρυπτογραφούνται και εμφανίζονται οι κρυσταλλικές ουσίες που υπάρχουν στο δείγμα.

Το Διάγραμμα 5.2 αποτελεί το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση XRD του ξηρού δείγματος μετά από θέρμανση στους 1050 °C για 3 ώρες, ενώ στον Πίνακα 5.5 εκτιμάται το ποσοστό της περιεκτικότητας των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων.

Ορυκτολογικές φάσεις	Εκτίμηση της περιεκτικότητας (%)
Quartz [SiO <sub>2</sub> ]	26
Lime [CaO]	17
Portlandite [CaOH <sub>2</sub> ]	18
Larnite [Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ]	10
Gehlenite [Ca <sub>2</sub> Al(AlSi)O <sub>7</sub> ]	6
Periclase [MgO]	6
Anhydrite [CaSO <sub>4</sub> ]	5
Cristobalite [SiO <sub>2</sub> ]	5
Perovskite [CaTiO <sub>3</sub> ]	3
Pyrolusite [MnO <sub>2</sub> ]	2
Wollastonite [CaSiO <sub>3</sub> ]	2

**Πίνακας 5.5:** Ημιοποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας των ορυκτολογικών φάσεων

# SASPR



**Διάγραμμα 5.2:** Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD

Από το συσχετισμό της χημικής και της ορυκτολογικής αναλύσης προκύπτει ότι το υψηλό ποσοστό του  $\text{CaO}$  (35,18 %) οφείλεται κυρίως στις κρυσταλλικές φάσεις της ασβέστου ( $\text{CaO}$ ) και πορτλανδίτη, αλλά και στα σημαντικά ποσοστά γκελενίτη, ανυδρίτη, λαρνίτη, βολλαστονίτη και περοβσκήτη. Επίσης, το υψηλό ποσοστό σε  $\text{SiO}_2$  οφείλεται κυρίως στην κρυσταλλική φάση του χαλαζία (quartz) και χριστοβαλίτη και λιγότερο στον γκελενίτη, λαρνίτη και βολλαστονίτη. Το  $\text{SO}_3$  οφείλεται στη παρουσία του ανυδρίτη ενώ τέλος τα μικρά ποσοστά σε  $\text{TiO}_2$  και  $\text{MnO}$ , οφείλονται στη παρουσία των περοβσκήτη και πυρολουσίτη αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά, συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες όπου το εδάφος με πετρελαιοειδή περιείχε υψηλά ποσοστά χαλαζία, ασβετίτη και αστρίου (Zhe Lu et al., 2012).

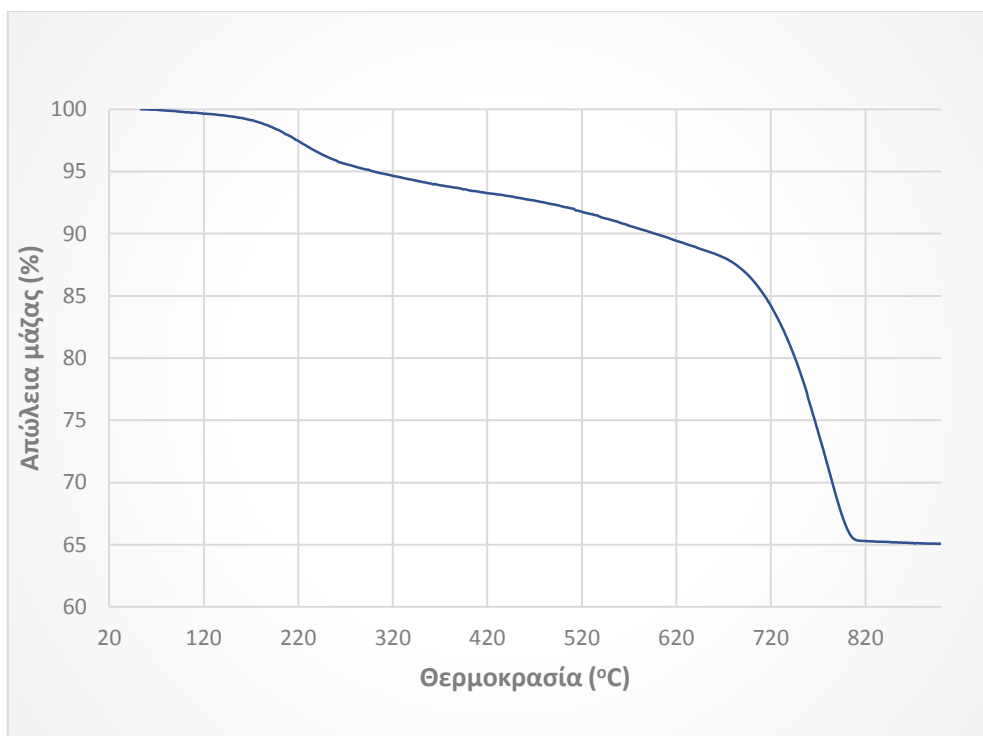
#### 5.1.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω μικρή ποσότητα του δείγματος εξετάστηκε όσον αφορά την απώλεια βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία, με την μέθοδο της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.

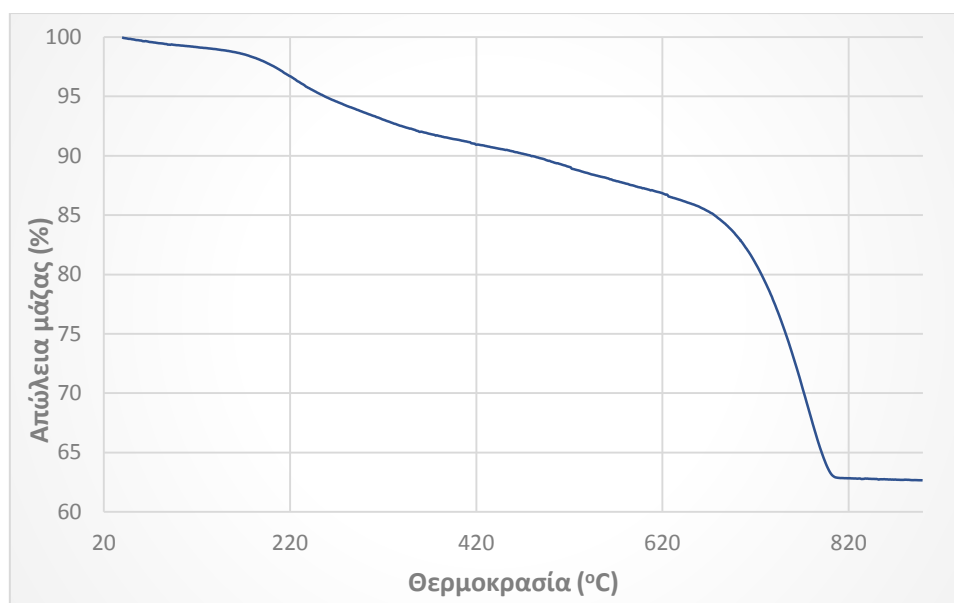
Η πρώτη παρατήρηση είναι ότι η απώλεια βάρους ολοκληρώνεται μέχρι την θερμοκρασία των  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  και το δείγμα χάνει συνολικά το 35 % της μάζας του. Τόσο στο Διάγραμμα 5.3 όσο και στο Διάγραμμα 5.4 που αφορούν σε συνθήκες πυρόλυσης και καύσης, αντίστοιχα, παρουσιάζεται μεγάλη απώλεια μάζας σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές. Η πρώτη αφορά στις θερμοκρασίες  $160\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , όπου χάνεται το 4 % της μάζας του δείγματος ενώ η δεύτερη στις θερμοκρασίες  $650\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , όπου χάνεται επιπλέον το 22 % της μάζας του. Ειδικότερα, για θερμοκρασίες μικρότερες των  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  η μεταβολή οφείλεται στην αποβολή υγρασίας (φυσικά δεσμευμένο νερό). Το εξεταζόμενο δείγμα ήταν ελαφρώς επιβαρυμένο με οργανικά ( $\text{TPH} \sim 5\%$ ), τα οποία απελευθερώνονται κατά την θέρμανσή του. Αναφορικά με την θερμική αποικοδόμηση του ανόργανου μέρους του δείγματος, στο θερμοκρασιακό διάστημα  $110\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  αποβάλλεται το νερό των ένυδρων κρυσταλλικών ενώσεων και στο διάστημα  $200\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$  αποβάλλεται το χημικά δεσμευμένο νερό των ένυδρων αργιλοπυριτικών φάσεων του ασβεστίου. Τέλος, στο θερμοκρασιακό διάστημα  $650\text{--}$

800 °C επιτυγχάνεται διάσπαση ανθρακικών ενώσεων (ασβεστίτης, πορτλανδίτη) απελευθερώνοντας CO<sub>2</sub>.

Με βάση τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες που βασίστηκαν στην εκτέλεση της μεθόδου της θερμικής εκρόφησης. Σύμφωνα με την ανάλυση TGA, η μεγάλη απώλεια μάζας που παρατηρείται στους 600-800°C οφείλεται κυρίως στη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου. Ταυτόχρονα, σκοπός της θερμικής εκρόφησης ήταν η απομάκρυνση οργανικών ρύπων που πιθανόν να έχουν υποστεί διαρροή στην περιοχή διυλιστηρίου καταλήγοντας στο έδαφος. Επομένως, κύριο μέλημα ήταν η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων, για αυτό και έγινε επιλογή της χαμηλότερης θερμοκρασιακής περιοχής, δηλαδή 60-250 °C. Το θερμοκρασιακό αυτό εύρος έχει επιλεγεί και από άλλους ερευνητές για παρόμοια δείγματα (Joong Kee Lee et al., 1998; P.P. Falciglia et al., 2010). Πέρα από το γεγονός αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι το μεγάλο ενεργειακό κόστος για τις θερμοκρασίες 600-800 °C θα ήταν ασύμφορο.



**Διάγραμμα 5.3:** Θερμοβαρυμετρική ανάλυση σε συνθήκες πυρόλυσης



**Διάγραμμα 5.4:** Θερμοβαρυμετρική ανάλυση σε συνθήκες καύσης

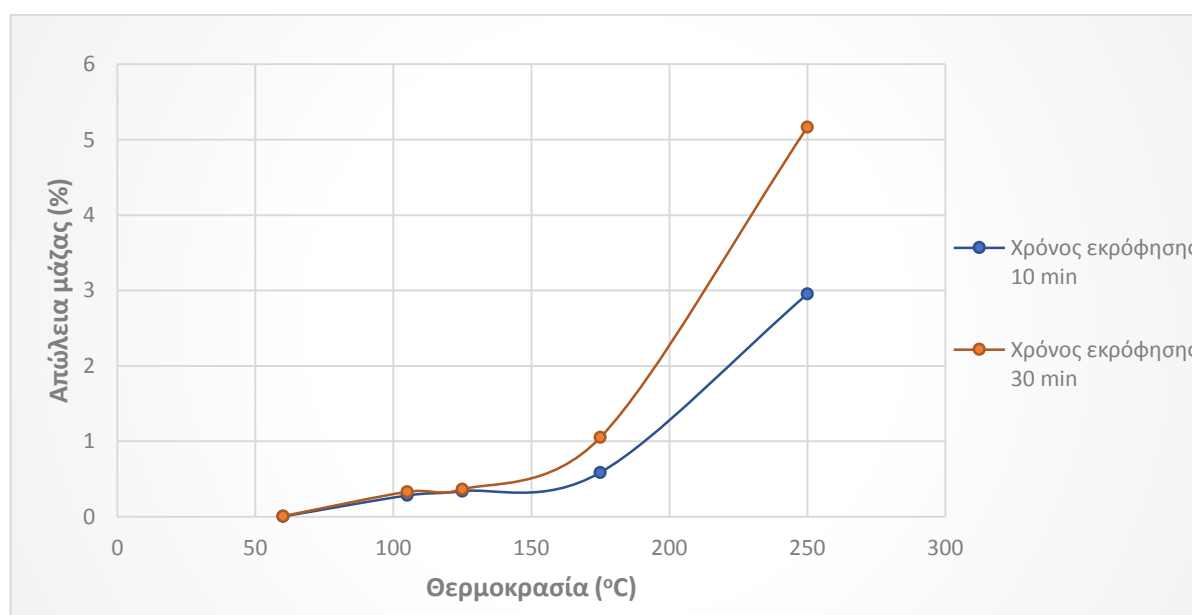
## 5.2 Αποτελέσματα από την μέθοδο της θερμικής εκρόφησης

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται τα βαρυτομετρικά αποτελέσματα από την μέθοδο της θερμικής επεξεργασίας.

Θερμική εκρόφηση						
T (°C)	t (min)	m <sub>στερεού</sub> (g)	m <sub>κάψας+στερεού</sub> πριν (g)	m <sub>κάψας+στερεού</sub> μετά (g)	Δm (g)	Απώλεια μάζας (%)
60	10	18,1361	102,8317	102,8310	0,0007	0,0039
	30	12,5341	94,2859	94,2848	0,0011	0,0088
105	10	40,1067	121,8720	121,7589	0,1131	0,2820
	30	40,1450	124,8465	124,7138	0,1327	0,3306
125	10	40,3228	122,0735	121,9369	0,1366	0,3388
	30	40,0127	124,7522	124,6068	0,1454	0,3634
175	10	40,1412	121,8943	121,6585	0,2358	0,5874
	30	40,0871	124,8351	124,4131	0,4220	1,0527
250	10	40,2403	121,9938	120,8053	1,1885	2,9535
	30	40,0870	124,8361	122,7653	2,0708	5,1658

**Πίνακας 5.6:** Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης

Επισημαίνεται, ότι η μέθοδος εξετάστηκε για τις θερμοκρασίες 60, 105, 125, 175 και 250 °C με χρόνους παραμονής του ρυπασμένου εδάφους τα 10 και 30 min, αντίστοιχα. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5, επιβεβαιώνεται για μια ακόμη φορά, συσχετίζοντάς το με την ανάλυση TGA, ότι μέχρι τους 125 °C το ποσοστό απώλειας μάζας είναι σταθερό και ελάχιστο ενώ από τους 175 – 250 °C χάνεται μεγάλο ποσοστό αυτής. Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι στις θερμοκρασίες 60, 105 και 125 °C τα αποτελέσματα για τους χρόνους παραμονής 10 και 30 min σχεδόν ταυτίζονται. Μετά τους 125 °C, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία όσον αφορά στο δείγμα παραμονής 10 min, χάνεται περίπου το 2,5 % της συνολικής του μάζας ενώ για το δείγμα παραμονής 30 min το 4,5 % της μάζας του, σχεδόν το διπλάσιο. Με βάση τα παραπάνω, η θερμοκρασία των 250 °C με χρόνο παραμονής 30 min παρουσιάζεται ως η βέλτιστη και επιλέχθηκε για τα μετέπειτα πειράματα του γεωπολυμερισμού.



**Διάγραμμα 5.5:** Βαρυμετρική ανάλυση μεθόδου θερμικής εκρόφησης για τους χρόνους 10 και 30 min

### 5.2.1 Δοκιμή TCLP

Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας αποβλήτων. Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων (mg/L) επιλεγμένων τοξικών μετάλλων σε παραγόμενα εκχυλίσματα με βάση τη δοκιμή TCLP, παρατίθενται στον Πίνακα 5.7.

Τοξικά μέταλλα	Συγκέντρωση (mg/L)
Κάδμιο (Cd)	1
Αρσενικό (As)	5
Νικέλιο (Ni)	7
Υδράργυρος (Hg)	0,2
Μόλυβδος (Pb)	5
Ψευδάργυρος (Zn)	5
Χρώμιο (Cr)	5

**Πίνακας 5.7:** Όρια συγκεντρώσεων επιλεγμένων τοξικών μετάλλων σύμφωνα με την μέθοδο TCLP (Πηγή: [www.gcisolutions.com](http://www.gcisolutions.com)).

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων (mg/L) των τοξικών μετάλλων στο εκχύλισμα που προέκυψαν από τη δοκιμή TCLP παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8.

Σημειώνεται ότι, για πρακτικούς λόγους κατά την διάρκεια των πειραμάτων τα δείγματα κωδικοποιήθηκαν ως εξής:

- **ΑΔ:** το εδαφικό δείγμα από το διυλιστήριο του Ασπροπύργου χωρίς καμία επεξεργασία
- **Δ60 :** το εδαφικό δείγμα που έχει υποστεί ξήρανση στους 60 °C για 3 ημέρες
- **Δ105/10 :** το εδαφικό δείγμα που έχει υποστεί θερμική εκρόφηση στους 105 °C για 10 min
- **Δ105/30 :** το εδαφικό δείγμα που έχει υποστεί θερμική εκρόφηση στους 105 °C για 30 min
- **Δ125/30 :** το εδαφικό δείγμα που έχει υποστεί θερμική εκρόφηση στους 125 °C για 30 min
- **Δ175/30 :** το εδαφικό δείγμα που έχει υποστεί θερμική εκρόφηση στους 175 °C για 30 min
- **Δ250/30 :** το εδαφικό δείγμα που έχει υποστεί θερμική εκρόφηση στους 250 °C για 30 min

Τοξικά μέταλλα	Μέση συγκέντρωση (mg/L)						
	<i>AΔ</i>	<i>Δ60</i>	<i>Δ105/10</i>	<i>Δ105/30</i>	<i>Δ125/30</i>	<i>Δ175/30</i>	<i>Δ250/30</i>
<i>Cr</i>	0,025	0,012	0,006	0,005	0,007	0,007	0,010
<i>Ni</i>	0,023	0,061	0,059	0,053	0,082	0,048	0,032
<i>Zn</i>	0,100	1,456	1,614	1,462	1,227	1,144	2,085
<i>As</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,008	0,002
<i>Cd</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<i>Hg</i>	0,004	0,010	0,007	0,009	0,004	0,006	0,002
<i>Pb</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

**Πίνακας 5.8:** Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων του ρυπασμένου εδάφους στο εκχύλισμα

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα περιβαλλοντικά όρια για τον προσδιορισμό της τοξικότητας του εδάφους, γίνεται η διαπίστωση ότι για όλα τα μέταλλα οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται κάτω των μεγίστων ορίων. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι μεταβάλλοντας την θερμοκρασία τα μέταλλα παραμένουν σχεδόν σταθερά, καθώς είναι γνωστό ότι κατά την θερμική εκρόφηση επιτυγχάνεται εξάτμιση των οργανικών και όχι των ανόργανων ρύπων, εκτός από τον υδράργυρο που είναι πτητικός (William L. et al., 1993).

Επίσης, στην θερμοκρασία των 105 °C, επιλέχθηκε να εξεταστεί το εκχύλισμα τόσο κατά τον χρόνο εκρόφησης των 10 min όσο και κατά τον χρόνο εκρόφησης των 30 min, όπου διαπιστώνεται ότι ταυτίζονται οι τιμές. Έτσι επιβεβαιώνεται για μία ακόμη φορά, ότι κατά την θερμική επεξεργασία αλλάζοντας τις συνθήκες χρόνου-θερμοκρασίας, δεν αναμένεται μείωση ή ιδιαίτερες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων.

Σύμφωνα με τον Robert C. Thurnau, χαμηλής θερμοκρασίας θερμική εκρόφηση έχει προταθεί ως ένας τρόπος για να διαχωριστούν τα οργανικά και ανόργανα κλάσματα στο έδαφος χωρίς να συμπαρασύρονται τα μέταλλα στην εξάτμιση (Robert C. Thurnau, 1996).



Οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων παρουσιάζονται στον ψευδάργυρο (Zn) με την σταδιακή μικρή αύξησή του. Το αρχικό δείγμα παρουσιάζεται να έχει συγκέντρωση ψευδαργύρου της τάξεως των 0,10 mg/L ενώ στο τελικό, δηλαδή το δείγμα που έχει υποστεί θερμική εκρόφηση στους 250 °C για 30 min, έχει αυξηθεί η συγκέντρωσή του στα 2,09 mg/L.

Η οργανική ύλη, ανάλογα με την φύση της, μπορεί να ακινητοποιήσει ή κινητοποιήσει τα μέταλλα. Ορισμένα μέταλλα (Cu, Ni, Pb, Zn, κ.α.) έχουν την τάση να σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις, διαλυτές ή αδιάλυτες, με την οργανική ουσία. Ο σχηματισμός των σύμπλοκων ενώσεων οφείλεται στην ένωση των μετάλλων με καρβοξυλικές ή φαινολικές ομάδες της οργανικής ουσίας.

Ο ψευδάργυρος αν και είναι πολύ κινητικός στα περισσότερα εδάφη, τα κλάσματα της αργίλου και η οργανική ουσία είναι σε θέση να τον δεσμεύσουν ισχυρά, ιδιαίτερα σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον pH. Επομένως, πιθανόν στο αρχικό δείγμα που παρουσιάζεται χαμηλότερη συγκέντρωση, ο Zn να είναι δεσμευμένος από οργανικούς ρύπους και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και εξατμίζονται, να αποκτά μεγαλύτερη κινητικότητα (Μεγαδούκα, 2011).

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ο εκχυλίσμος Zn έχει θετική συσχέτιση με την οργανική ουσία, την άργιλο και την ΙΑΚ και αρνητική συσχέτιση με τα ελεύθερα  $\text{CaCO}_3$ , το pH του εδάφους και τις κορεσμένες βάσεις (Adriano, 1986).

### **5.2.2 Όξινη χώνευση στο στερεό δείγμα**

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης (mg/kg) των στοιχείων του στερεού δείγματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) και τα χημικά στοιχεία που αναλύθηκαν ήταν τα : Al, As, Cd, Ni, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9.

Στοιχεία	Μέση συγκέντρωση (mg/kg)						
	Δ60	Δ105/30	Δ125/10	Δ125/30	Δ175/30	Δ250/30	Οριακές τιμές στο έδαφος (86/278ΕΟΚ)
<i>Al</i>	5052	5996	5668	4700	5290	6336	-
<i>Cr</i>	0,023	0,029	0,026	0,020	0,030	0,029	-
<i>Ni</i>	0,023	0,027	0,022	0,021	0,021	0,024	30-75
<i>Cu</i>	0,032	0,049	0,033	0,036	0,030	0,090	-
<i>Zn</i>	0,102	0,132	0,091	0,085	0,096	0,137	150-300
<i>As</i>	0,009	0,008	0,008	0,007	0,006	0,007	-
<i>Cd</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1-3
<i>Hg</i>	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	1-1,5
<i>Pb</i>	0,046	0,086	0,073	0,041	0,047	0,059	50-300

**Πίνακας 5.9:** Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης των μετάλλων του ρυπασμένου εδάφους στο στερεό δείγμα

Αρχικά, η συγκέντρωση του καδμίου (Cd) κυμαίνεται κάτω από τα όρια ανίχνευσης του οργάνου. Οι τιμές των υπολοίπων στοιχείων, εκτός του αργιλίου (Al), κυμαίνονται εντός των επιτρεπτών ορίων που ορίζει η Οδηγία 86/278/ΕΟΚ. Μία αντίστοιχη μελέτη, που πραγματοποιήθηκε σε κοντινή περιοχή διύλισης πετρελαίου συμφωνεί με την τάξη μεγέθους της συγκέντρωσης των μετάλλων (Α.Α Adeniyi, 2002).

Επιπλέον, το αργίλιο, συγκριτικά με τις άλλες συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων είναι πολύ πιο αυξημένο και κυμαίνεται από 4700 – 6336 mg/kg. Αυτό είναι λογικό, καθώς είναι γνωστό ότι το αργίλιο αποτελεί ένα από τα κύρια στοιχεία του εδάφους.

Οι συγκεντρώσεις στο Δ60 στα περισσότερα στοιχεία είναι χαμηλότερες από αυτές στο Δ250 με μικρές αυξομειώσεις στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Καθώς το δείγμα υπόκειται σε θερμική επεξεργασία απομακρύνονται οι οργανικοί ρύποι, μειώνεται η συνολική μάζα του ενώ η μάζα των μετάλλων δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα (εκτός του Hg που είναι πτητικός). Έτσι, προκύπτει μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσής τους στο δείγμα με ανάλογη αύξηση της θερμοκρασίας.

### 5.2.3 Στοιχειακή ανάλυση

Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζονται τα ποσοστιαία αποτελέσματα αζώτου, άνθρακα και υδρογόνου για το ξηρό δείγμα στους 60 και στους 250 °C, αντίστοιχα.

Code	% N	% C	% H
<b>Δ60</b>	0,56	12,76	0,93
<b>Δ250/30</b>	0,31	9,78	0,16

**Πίνακας 5.10:** Ποσοστιαία αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Είναι εμφανές ότι τα όλα τα ποσοστά ανά στοιχείο είναι ελαφρώς μειωμένα στο δεύτερο δείγμα, που έχει επεξεργαστεί θερμικά στους 250 °C. Το υψηλό ποσοστό C (9,78 %) στο Δ250/30 οφείλεται κατά κύριο λόγο όχι στον υπολειπόμενο άνθρακα αλλά στην διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου. Η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση του C στον στοιχειακό αναλυτή γίνεται μέσω του αερίου CO<sub>2</sub> (καύση: C + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub>). Αξίζει να σημειωθεί ότι από την χημική και ορυκτολογική ανάλυση του εδαφικού ρυπασμένου δείγματος προέκυψε μεγάλο ποσοστό ασβεστίτη, το οποίο είναι ορυκτό από καθαρό ανθρακικό ασβέστιο. Η παρουσία, λοιπόν του CaCO<sub>3</sub>, σε συνθήκες λειτουργίας του στοιχειακού αναλυτή έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπασή του σε CO<sub>2</sub>. Έτσι, αυτό ψευδώς ποσοτικοποιείται ως οργανικός άνθρακας, με αποτέλεσμα να παρατηρείται υψηλό ποσοστό % C στο Δ250/30.

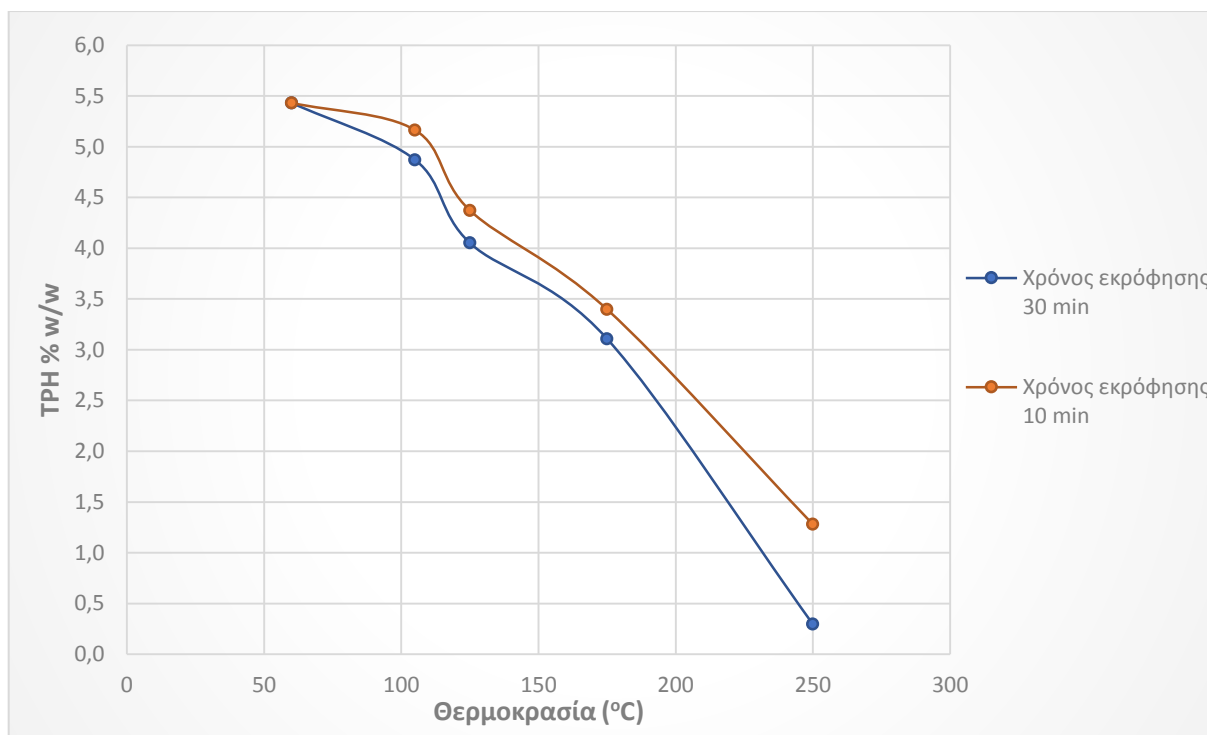
#### 5.2.4 Προσδιορισμός ΤΡΗ

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των ολικών υδρογονανθράκων (ΤΡΗ) για το εξεταζόμενο δείγμα στις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11.

Μέτρηση ΤΡΗ με συσκευή Soxhlet					
<i>Code</i>	<i>m<sub>στερεού</sub></i> <i>(g)</i>	<i>m<sub>φιάλης</sub></i> <i>πριν (g)</i>	<i>m<sub>φιάλης</sub></i> <i>μετά (g)</i>	<i>Δm</i> <i>(g)</i>	<i>ΤΡΗ %</i> <i>w/w</i>
<b>Δ60</b>	5,0184	144,5221	144,7947	0,2726	5,43
<b>Δ105/10</b>	5,0023	144,5262	144,7845	0,2583	5,16
<b>Δ105/30</b>	5,0050	144,5311	144,7749	0,2438	4,87
<b>Δ125/10</b>	5,0043	160,9267	161,1455	0,2188	4,37
<b>Δ125/30</b>	5,0057	160,8994	161,1022	0,2028	4,05
<b>Δ175/10</b>	5,0307	186,4447	186,6156	0,1709	3,40
<b>Δ175/30</b>	5,0045	186,4223	186,5778	0,1555	3,11
<b>Δ250/10</b>	5,0094	160,9299	160,9940	0,0641	1,28
<b>Δ250/30</b>	5,0055	144,5295	144,5443	0,0148	0,30

**Πίνακας 5.11:** Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό ΤΡΗ με συσκευή Soxhlet

Στο Διάγραμμα 5.6 που ακολουθεί αποτυπώνονται σχεδιαστικά τα αποτελέσματα, παρουσιάζοντας δύο καμπύλες που αφορούν στους χρόνους εκρόφησης των 10 και 30 min, αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 5.6:** Περιεκτικότητα των ΤΡΗ % w/w συναρτήσει της θερμοκρασίας και των χρόνων εκρόφησης

Με βάση τα αποτελέσματα, παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα των ολικών υδρογονανθράκων στην θερμοκρασία των 60 °C είναι αρκετά υψηλή, και καθώς θερμαίνεται το δείγμα σε σταδιακά μεγαλύτερες θερμοκρασίες επιτυγχάνεται η μείωσή της. Συγκεκριμένα, αρχικά στο Δ60 φαίνεται να περιέχονται 5,43 % w/w ΤΡΗ ενώ στο Δ250/30 έχουν ελαττωθεί αισθητά σε ποσοστό 0,3 % w/w. Πιο αποδοτικός ως προς την απομάκρυνση των ΤΡΗ, παρουσιάζεται ο χρόνος εκρόφησης των 30 min σε θερμοκρασία 250 °C.

Σύμφωνα με τον PP Falciglia (PP Falciglia et al., 2011), στις διεργασίες θερμικής εκρόφησης ο τύπος του εδάφους είναι ένας βασικός παράγοντας που θα καθορίσει σε ποια θερμοκρασία και σε πόσο χρόνο θα επιτευχθεί αποτελεσματικά η αποκατάστασή του. Από την μελέτη αυτή, προκύπτει ότι η θερμοκρασία των 175 °C σε χρόνο 18 min αρκεί για την αντιμετώπιση πετρελαϊκών ρύπων αμμώδους και πηλώδους εδάφους, ενώ μια υψηλότερη θερμοκρασία (250 °C) για 30 min είναι απαραίτητη για αργιλώδη εδάφη. Γεγονός που υποδεικνύει ότι το εδαφικό εξεταζόμενο δείγμα εμπίπτει στην 2<sup>η</sup> περίπτωση.

### 5.2.5 Προσδιορισμός PAHs

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (PAH) για το εξεταζόμενο δείγμα που υπέστη θερμική επεξεργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12. Επιπροσθέτως, στο Παράρτημα δίνονται διαγραμματικά όλα τα αποτελέσματα ξεχωριστά για το κάθε PAH στις διάφορες συνθήκες με σκοπό την καλύτερη κατανόηση.

Προκειμένου να επιτευχθεί μια πιο συγκεντρωτική και ολοκληρωμένη εικόνα, τα PAHs είναι χωρισμένα ανάλογα με το μοριακό τους βάρος σε ελαφριά, μεσαία και βαριά όπως προκύπτει και στον Πίνακα 5.13 που ακολουθεί.

<b>Ελαφριά</b>	<b>Χαμηλού Μοριακού Βάρους PAHs</b>	<b>Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene</b>
<b>Μεσαία</b>	<b>Μεσαίου Μοριακού Βάρους PAHs</b>	<b>Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Flouranthene</b>
<b>Βαριά</b>	<b>Μεγάλου Μοριακού Βάρους PAHs</b>	<b>Pyrene, Benz(a)anthracene, Chrysene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene</b>

**Πίνακας 5.13:** Κατηγοριοποίηση των PAHs ανάλογα με το μοριακό τους βάρος

Ονομασία PAH	Συγκέντρωση PAHs (mg/kg)									Ποσοστό απομάκρυνσης (%)  (250 °C/10 min)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)  (250 °C/30 min)
	Δ60	Δ105/10	Δ105/30	Δ125/10	Δ125/30	Δ175/10	Δ175/30	Δ250/10	Δ250/30		
<i>Naphthalene</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-	-
<i>Acenaphthylene</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-	-
<i>Acenaphthene</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-	-
<i>Fluorene</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-	-
<i>Phenanthrene</i>	56,24	51,95	48,57	47,42	35,22	33,72	32,53	27,35	26,87	51,36	52,23
<i>Anthracene</i>	21,05	14,53	13,80	13,74	10,34	5,24	5,07	3,56	3,57	83,09	83,02
<i>Flouranthene</i>	144,17	80,32	60,56	59,79	52,34	50,85	48,89	24,00	16,59	83,35	88,49
<i>Pyrene</i>	93,13	47,58	47,12	44,51	44,48	47,49	37,70	25,37	18,76	72,76	79,85
<i>Benz(a)anthracene</i>	20,22	16,10	15,25	14,68	14,25	14,82	14,32	8,90	0,82	55,97	95,96
<i>Chrysene</i>	61,53	34,16	34,11	30,03	29,83	29,85	29,17	25,33	2,06	58,83	96,66
<i>Benzo(b)fluoranthene</i>	48,90	17,47	15,99	15,34	15,07	15,26	15,25	8,61	0,75	82,38	98,47
<i>Benzo(k)fluoranthene</i>	26,25	8,47	8,10	7,94	7,54	7,64	7,62	7,44	0,64	71,64	97,58
<i>Benzo(a)pyrene</i>	41,85	16,78	16,71	13,61	14,81	14,91	14,79	8,44	0,86	79,82	97,95
<i>Indeno(1,2,3-cd)pyrene</i>	15,42	5,68	4,80	4,13	5,05	6,96	4,59	1,23	0,69	92,00	95,54
<i>Dibenzo(a,h)anthracene</i>	3,57	1,92	1,91	1,67	1,54	1,43	1,27	0,98	0,15	72,41	95,69
<i>Benzo(g,h,i)perylene</i>	37,46	12,13	11,10	9,53	10,79	10,02	9,36	4,64	0,96	87,62	97,44

**Πίνακας 5.12:** Οι συγκεντρώσεις των 16 PAHs για το εδαφικό ρυπασμένο δείγμα

Αθροίζοντας, τις τιμές των συγκεντρώσεων για το δείγμα των 60 °C, προκύπτει ότι σε 1 kg εδαφικού δείγματος περιέχονται 0,00057 kg PAHs. Επίσης, βάσει του προσδιορισμού των TPH διαπιστώθηκε για το ίδιο δείγμα ότι σε 100 kg ρυπασμένου εδάφους περιέχονται 5,43 kg TPH. Επομένως, στα 5,43 kg TPH μόνο τα 0,057 kg είναι PAHs, δηλαδή οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες καταλαμβάνουν μόνο το 1% των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων.

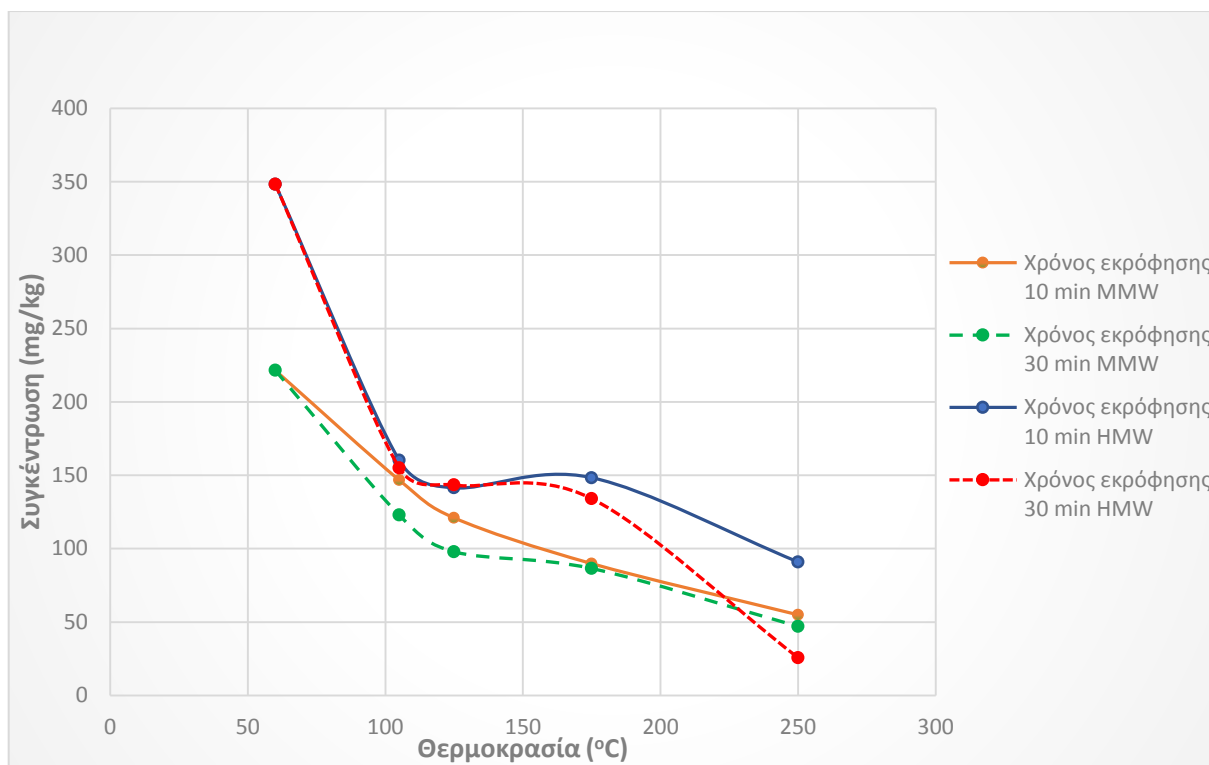
Αξιολογώντας τον παραπάνω πίνακα μπορούμε να προβούμε στα εξής συμπεράσματα:

- Τα χαμηλού μοριακού βάρους PAHs καθίστανται μη ανιχνεύσιμα από το όργανο ακόμα και στο αρχικό δείγμα (60 °C). Πιθανόν, να μην ανιχνεύτηκαν επειδή τα δείγματα έχουν υποστεί θέρμανση και τα ελαφριά PAHs είναι περισσότερο πτητικά (Naphthalene).
- Με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονται οι συγκεντρώσεις των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων ανεξάρτητα του μοριακού τους βάρους.
- Τα βαριά PAHs παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα μεσαίου μοριακού βάρους PAHs καθώς και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης στο Δ250/30.

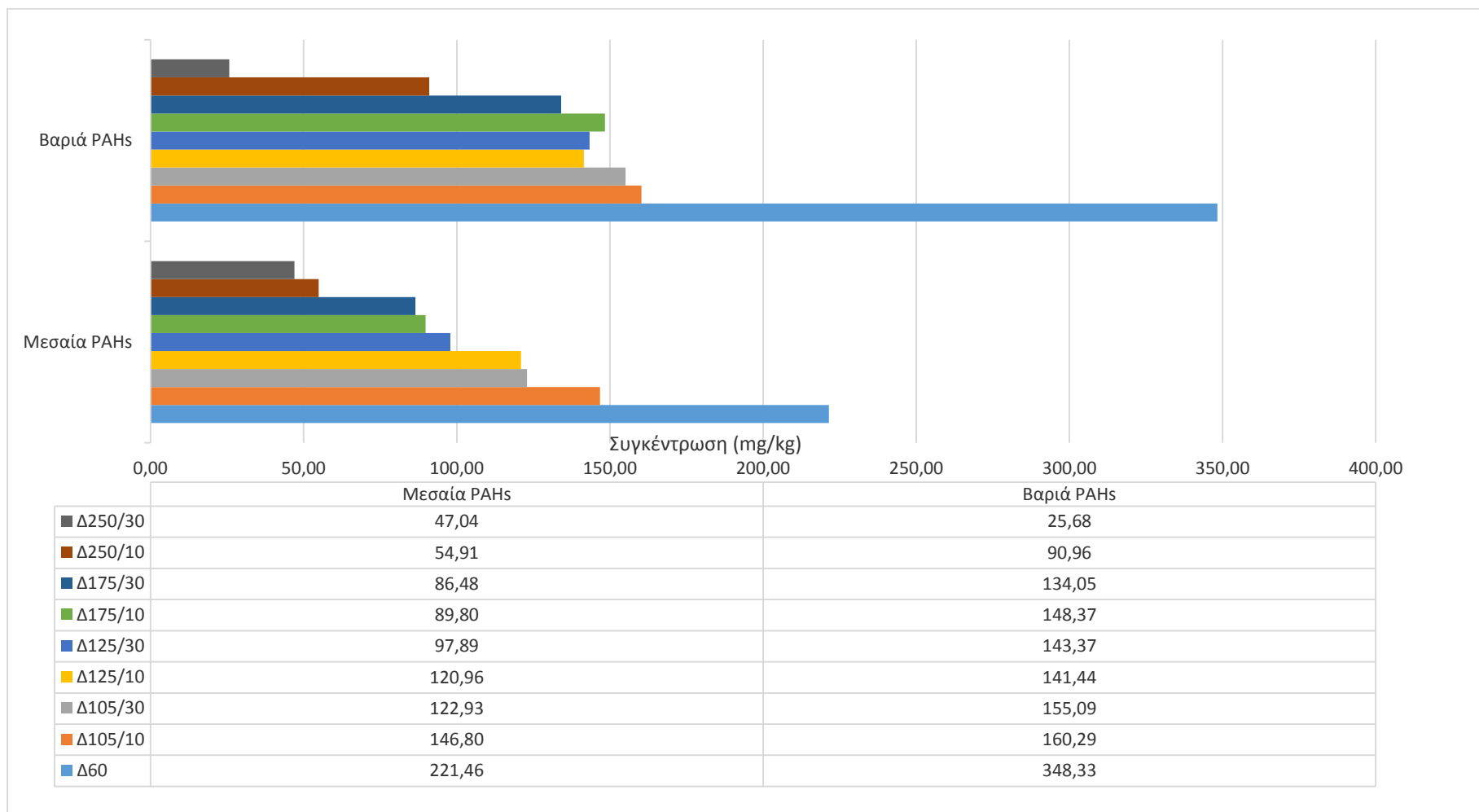
Σύμφωνα με τον Ping (Ping et al., 2007), σε γενικές γραμμές τα ελαφριά και μεσαία PAHs στο έδαφος προέρχονται από τη ρύπανση από πετρέλαιο, ενώ τα βαριά PAH προέρχονται κυρίως από την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στα Διαγράμματα 5.7 και 5.8 και 5.9 που ακολουθούν έχουν ομαδοποιηθεί και αθροιστεί οι συγκεντρώσεις των PAHs με βάση το μοριακό τους βάρος.

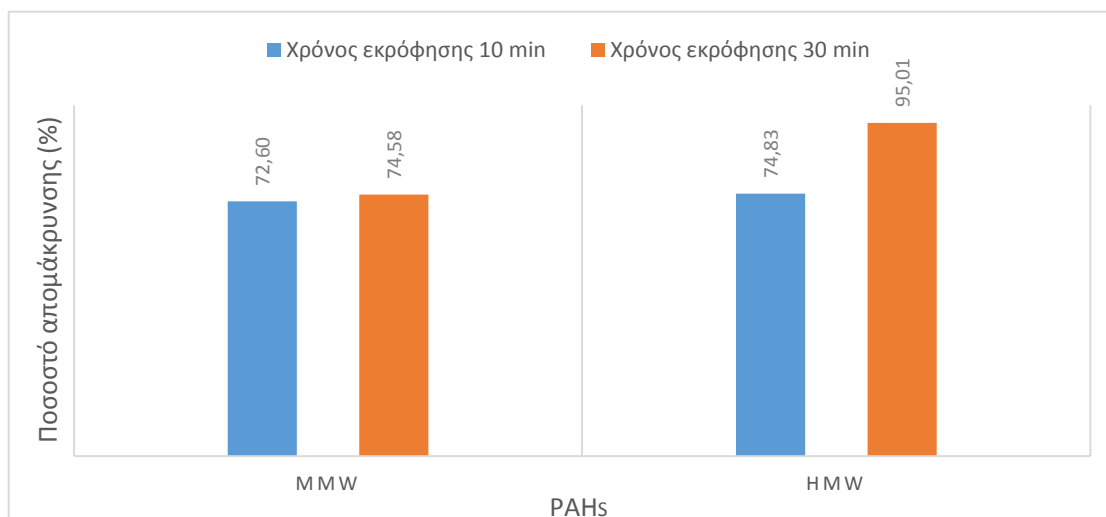




**Διάγραμμα 5.7:** Συγκέντρωση MMW και HMW PAHs συναρτήσει της θερμοκρασίας



**Διάγραμμα 5.8:** Ραβδόγραμμα με τις συνολικές συγκεντρώσεις των μεσαίων και βαρέων PAH



**Διάγραμμα 5.9:** Μέσο ποσοστό απομάκρυνσης MMW και HMW PAHs στην θερμοκρασία 250 °C σε σχέση με τον χρόνο εκρόφησης

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.7, στα βαριά PAHs (HMW) παρατηρείται σχεδόν ταύτιση στις συγκεντρώσεις τους στο έδαφος μέχρι την θερμοκρασία των 125 °C, ενώ μετά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία γίνεται αισθητή η αποτελεσματικότητα της εκρόφησης στα 30 min. Αντίθετα, στα μεσαία PAHs (MMW) παρατηρείται μεγάλη ταύτιση στις τελευταίες δύο υψηλές θερμοκρασίες (175, 250 °C). Σε κάθε περίπτωση, ο χρόνος των 30 min σε συνδυασμό με την θερμοκρασία των 250 °C επιτυγχάνει την καλύτερη απόδοση. Τέλος, βάσει των μεγίστων επιτρεπτών ορίων, που δίνονται στον Πίνακα 5.14, η συγκέντρωση των 10 εκ των 16 PAHs στο έδαφος πρέπει να είναι κάτω των 40 mg/kg. Ενώ στο αρχικό δείγμα και μέχρι τους 175 °C τα PAHs παρουσιάζονται σε συγκέντρωση πάνω από το επιτρεπτό όριο, μετά την θερμική εκρόφηση στους 250 °C επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσης και των 12 ενώσεων που ανιχνεύτηκαν.

ΜΕΓΙΣΤΑ ΑΠΟΔΕΚΤΑ ΟΡΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ ΟΛΛΑΝΔΙΑ (2000)				
Ουσία	Συγκέντρωση στο έδαφος (mg/kg ξηρού εδάφους)		Συγκέντρωση στο νερό (µg/l)	
	Νέα	Παλαιά	Νέα	Παλαιά
<b>Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)</b>				
PAH (σύνολο 10 ουσίες)	40	200		40
Ναφθαλένιο		50	70	30
Ανθρακένιο		100	5	10
Φαινανθρένιο		100	5	10
Φθωρανθένιο		100	1	5
Βενζο(α)ανθρακένιο		50	0.5	2
Χρυσένιο		50	0.2	2
Βενζο(α)πυρένιο		10	0.05	1
Βενζο(χ)περιλένιο		100	0.05	5
Βενζο(κ)φθωρανθένιο		50	0.05	2
Ινδανο(1,2,3-γδ)πυρένιο		50	0.05	2

**Πίνακας 5.14:** Μέγιστα αποδεκτά όρια ρύπανσης εδάφους για PAH στην Ολλανδία (Πηγή: <http://users.ntua.gr/>)

### 5.3 Αποτελέσματα από την σύνθεση γεωπολυμερών

Τα αποτελέσματα από την σύνθεση των γεωπολυμερών αφορούν πρώτα στις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης και μετά τη δοκιμή TCLP ώστε να εξεταστεί η εκχυλισιμότητα του σταθεροποιημένου υλικού. Σημειώνεται ότι για την σύνθεση των γεωπολυμερών επιλέχθηκε ως πρώτη ύλη η χρήση του δείγματος που είχε υποστεί θερμική επεξεργασία στους 250 °C για 30 min, καθώς παρουσίασε την βέλτιστη συμπεριφορά ως προς την απομάκρυνση των οργανικών πετρελαϊκών ρύπων.

#### 5.3.1 Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μονοαξονικής θλίψης ενδέχεται να έχουν επηρεαστεί από διάφορους άλλους δευτερογενείς παράγοντες πέρα από το μέγεθος του δοκιμίου, όπως ο ρυθμός επιβολής του φορτίου, η υγρασία ή ακόμα και το μηχάνημα στο οποίο γίνεται η δοκιμή και οι επιβαλλόμενες συνθήκες φόρτισης και παραμόρφωσης στα σημεία επιβολής του φορτίου.

Στον Πίνακα 5.15 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη για τις 14 και 28 ημέρες, αντίστοιχα. Επισυνάπτεται ξανά ο επεξηγηματικός πίνακας όπως έγινε και στην πειραματική μεθοδολογία (βλ. Κεφ. 4.3).

1α :	70% εδαφικό δείγμα <sub>60</sub> + 30% υγρά
1β :	70% εδαφικό δείγμα <sub>250</sub> + 30% υγρά
2 :	55% μετακαολινίτης + 45% υγρά
3α :	60% στερεά (50% εδαφικό δείγμα <sub>60</sub> + 50% μετακαολινίτης) + 40% υγρά
3β :	60% στερεά (50% εδαφικό δείγμα <sub>250</sub> + 50% μετακαολινίτης) + 40% υγρά
4α :	65% στερεά (70% εδαφικό δείγμα <sub>60</sub> + 30% μετακαολινίτης) + 35% υγρά
4β :	65% στερεά (70% εδαφικό δείγμα <sub>250</sub> + 30% μετακαολινίτης) + 35% υγρά

Code	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	
	14 ημέρες	28 ημέρες
<b>1α</b>	0,40	0,73
<b>1β</b>	0,34	0,68
<b>2</b>	1,45	2,26
<b>3α</b>	2,41	3,48
<b>3β</b>	2,65	4,19
<b>4α</b>	1,32	1,94
<b>4β</b>	1,27	1,91

**Πίνακας 5.15:** Αποτελέσματα της αντοχής σε θλίψη των γεωπολυμερών

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, όλα τα κυλινδρικά δοκίμια στις 28 ημέρες παρουσιάζουν αντοχή μεγαλύτερη από 0,414 MPa, που ορίζεται ως η κατώτερη τιμή αντοχής δοκιμίων αποβλήτων, όπου έχει επέλθει επιτυχώς σταθεροποίηση-στερεοποίηση (Morgan και Bostick, 1992). Επίσης, προκύπτει ότι στις 14 ημέρες, η αντοχή που αποκτάει το δοκίμιο είναι περίπου το 60 - 70 % της αντοχής των 28 ημερών.

Όσον αφορά στη πρώτη σειρά των πειραμάτων (1α, 1β), όπου χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη μόνο το ρυπασμένο από πετρελαιοειδή έδαφος, με αναλογία 70 % στερεών και 30 % υγρών, οι αντοχές ήταν πολύ μικρές. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων (2), όπου έγινε χρήση μόνο μετακαολινίτη και διαλυμάτων ενεργοποίησης, η αντοχή αυξήθηκε αλλά και πάλι ήταν μικρή. Σημειώνεται ότι οι δύο πρώτες σειρές πειραμάτων γίνανε ως συγκρίσιμα πρότυπα με τις άλλες συστάσεις. Αναφορικά με τη τρίτη σειρά πειραμάτων (3α, 3β), η οποία περιελάμβανε σύνθεση δοκιμίων με συνδυασμό ρυπασμένου εδάφους (30 %) και μετακαολινίτη (30 %), σε σχέση με όλες τις άλλες, παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη (4,2 MPa), και συγκεκριμένα αυτή επιτυγχάνεται στις 28 ημέρες για το δείγμα που έχει υποστεί θερμική εκρόφηση στους 250 °C. Τέλος, στην τέταρτη σειρά πειραμάτων (4α, 4β) με περιεκτικότητα 45 % εδάφους και 20 % μετακαολινίτη διαπιστώθηκε η μείωση των

αντοχών, λαμβάνοντας τιμές μικρότερες από αυτές του δοκιμίου που περιείχε μόνο μετακαολινίτη.

Επομένως, τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- Οι υψηλότερες αντοχές παρατηρήθηκαν για τα γεωπολυμερή με περιεκτικότητα εδάφους 30 %, καολινίτη 30 % και 40 % διαλύματα ενεργοποίησης. Δεδομένου ότι το εν λόγω ρυπασμένο εδάφους περιέχει 35 % CaO, η αύξηση της αντοχής των δοκιμών αποδόθηκε στην επακόλουθη αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του CaO στο γεωπολυμερές μίγμα.
- Το εδαφικό δείγμα περιέχει επίσης μεγάλα ποσοστά πυριτίου και σε συνδυασμό με τον μετακαολινίτη που διαθέτει ιόντα  $Al^{3+}$  επιτυγχάνεται ικανοποιητικά ο γεωπολυμερισμός στα δείγματα 3α και 3β.
- Επίσης, η αύξηση του χρόνου ωρίμανσης των δοκιμών από 14 σε 28 ημέρες είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής σε όλες τις περιπτώσεις.
- Περίσσεια νατρίου στο σύστημα προκαλεί μείωση του λόγου Si/Na, παρεμποδίζοντας το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα να μειώνεται η τελική αντοχή (Panias et al., 2007; Maragkos et al., 2009; Tzanakos et al., 2014). Επομένως, τα δοκίμια αναμένονται να αποκτήσουν μεγαλύτερες αντοχές με την χρήση διαλύματος NaOH χαμηλότερης συγκέντρωσης (< 10 M).
- Τέλος, παρά το γεγονός ότι και οι αντοχές των δοκιμών των 60 °C είναι παρόμοιες με αυτές των 250 °C, δεν μπορεί το αρχικό δείγμα να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για εφαρμογή ως δομικό υλικό καθώς περιέχει πολλά οργανικά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ποσοστό των οργανικών στο γεωπολυμερές δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,5 % (Αντωνοπούλου, 2012).

Γενικά, οι παράγοντες που επιδρούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό στην αντοχή των γεωπολυμερών σε θλίψη, είναι η συγκέντρωση των χρησιμοποιούμενων αλκαλίων και του διαλύματος ενεργοποίησης, η ορυκτολογία των πρώτων υλών και των προσθετικών υλικών καθώς και τα ποσοστά ανάμιξής τους, η περιεκτικότητα σε νερό, ο χρόνος ωρίμανσης, η θερμοκρασία θέρμανσης καθώς και η περίοδος θέρμανσης και γήρανσης. Για την απόκτηση υψηλών αντοχών πρέπει να σχηματιστεί gel με συγκεκριμένο λόγο Si/Al, ο οποίος εξαρτάται από το βαθμό διαλυτοποίησης

των συστατικών αυτών από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, καθώς και από τις συνθήκες σύνθεσης, ώστε να λάβει χώρα πολυσυμπύκνωση των αργιλο-πυριτικών υλικών (Ζαχαράκη Δ., 2009).

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού έχει τη δυνατότητα εφαρμογής σε ένα ευρύ φάσμα στερεών βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων αργιλοπυριτικής σύστασης, με στόχο την παραγωγή ανόργανων πολυμερών υλικών, κατάλληλων για την κατασκευή δομικών υλικών. Στην περίπτωση να εξεταστεί αν μπορεί να έχει τέτοια χρήση το μελετούμενο υλικό, θα πρέπει να γίνουν κάποιοι υπολογισμοί και η αναγωγή των αντοχών του κυλινδρικού δοκιμίου σε κυβικό για να είναι συγκρίσιμες με αυτές των διαφόρων δομικών υλικών.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Nikbin I.M. et al., 2014) θεωρείται αποδεκτή η συσχέτιση:

$$\text{Αντοχή}_{\text{κυλίνδρου}} = 0,8 * \text{Αντοχή}_{\text{κύβου}}$$

Έτσι προκύπτουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ακολούθως στον Πίνακα 5.16.

Code	Αντοχή σε θλίψη (MPa) σε κυβικό δοκίμιο	
	14 ημέρες	28 ημέρες
<b>1α</b>	0,50	0,91
<b>1β</b>	0,43	0,84
<b>2</b>	1,81	2,83
<b>3α</b>	3,01	4,35
<b>3β</b>	3,31	5,23
<b>4α</b>	1,65	2,42
<b>4β</b>	1,59	2,39

**Πίνακας 5.16:** Αντιστοιχία αντοχών κυλινδρικού δοκιμίου με κυβικού

Για να γίνει όμως σωστή σύγκριση με τα πρότυπα, θα πρέπει τα κυβικά δοκίμια να έχουν τις ίδιες διαστάσεις με αυτά (50x50x50 mm). Μετά από μετατροπή παρουσιάζεται ο τελικός Πίνακας 5.17.

Code	Αντοχή σε θλίψη (MPa) σε κυβικό δοκίμιο (5x5x5 cm)	
	14 ημέρες	28 ημέρες
1α	0,86	1,57
1β	0,73	1,46
2	3,13	4,88
3α	5,19	7,49
3β	5,71	9,02
4α	2,84	4,18
4β	2,74	4,13

**Πίνακας 5.17:** Τελικές αντοχές κυβικού δοκιμίου (50x50x50 mm)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αντοχών και αν ληφθεί υπόψιν η Εικόνα 5.1, η δυνατότητα εφαρμογής όσον αφορά τα 3α και 3β θα ήταν εφικτή για κεραμικά πλακίδια, τούβλα πρόσοψης καθώς και στοιχεία τοιχοποιίας διάτρητα. Όμως, το αρχικό δείγμα (60 °C), δηλαδή το 3α, δεν ενδείκνυται για τη χρήση πρώτης ύλης και αξιοποίηση ως δομικό υλικό καθώς περιέχει πολλά οργανικά. Το ποσοστό των οργανικών στο γεωπολυμερές δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,5 %. Επομένως, προτείνεται μόνο η χρήση του 3β (250 °C) καθώς έχει επιτευχθεί η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων και πληροί και τις προδιαγραφές των επιθυμητών αντοχών.

Δομικό υλικό	Κατηγορία	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Αναφορά
Στοιχεία τοιχοποιίας διάτρητα	SW	> 17,0	ASTM C 62-04a
	MW	> 15,2	
	NW	> 8,6	
Τούβλα πρόσοψης (facing)	ST	> 6,9	ASTM C 212-00
	SPD	> 13,8	
	SS	> 41,0	
Τούβλα υπονόμων	SM	> 26,0	ASTM C 32-04
	MS	> 17,0	
	MM	> 15,0	
Κεραμικά πλακίδια	LBX	≥ 6,8	ASTM C 34-03
	LB	≥ 4,8	
Πλάκες πεζοδρομίου	SX	> 48,3	ASTM C 902-04
	MX	> 17,2	
	NX	> 17,2	

**Εικόνα 5.1:** Απαιτήσεις αντοχής σε θλίψη συμβατικών δοκιμίων (Panias et al., 2007)



Τέλος, προτείνεται και η χρήση του για την επιφανειακή κάλυψη σωρών αποβλήτων και χώρων υγειονομικής ταφής, όπου απαιτείται καλή αντοχή με σκοπό να αποτραπεί η επαφή των αποβλήτων με το νερό της βροχής και να δημιουργηθεί ένα στέρεο και ασφαλές κάλυμμα.

### 5.3.2 Δοκιμή TCLP

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων στα παραγόμενα γεωπολυμερή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της μεθόδου TCLP, η οποία αναλύθηκε εκτενώς στο υποκεφάλαιο 4.3.2. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων, που προέκυψαν, παρατίθενται στον Πίνακα 5.18.

Τοξικά μέταλλα	Μέση συγκέντρωση (mg/L)					
	1a	1b	3a	3b	4a	4b
<i>Cr</i>	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<i>Ni</i>	0,05	0,02	0,00	<DL	0,03	<DL
<i>Zn</i>	0,32	0,17	0,15	0,09	0,33	0,29
<i>As</i>	0,11	0,19	0,01	0,03	0,05	0,03
<i>Cd</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
<i>Hg</i>	0,01	<DL	0,01	<DL	0,00	<DL
<i>Pb</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	0,05	0,05

**Πίνακας 5.18:** Αποτελέσματα αναλύσεων της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων των γεωπολυμερών στο εκχύλισμα

Είναι προφανές ότι οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων των σταθεροποιημένων γεωπολυμερών είναι χαμηλότερες από αυτές της πρώτης δοκιμής TCLP και εντάσσονται όλες στα θεσπισμένα αποδεκτά όρια με πολλές από αυτές να είναι μη ανιχνεύσιμες.

Από την παρούσα διπλωματική εργασία προκύπτουν βασικά και χρήσιμα συμπεράσματα αναφορικά με τον χαρακτηρισμό και την αξιοποίηση ρυπασμένου εδάφους από πετρελαιοειδή, το οποίο προήλθε από τη περιοχή των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου (BEA).

Αρχικά, σύμφωνα με την χημική και ορυκτολογική ανάλυση, το εξεταζόμενο δείγμα περιέχει υψηλό ποσοστό  $\text{CaO}$  (35,18 %), το οποίο οφείλεται κυρίως στις κρυσταλλικές φάσεις της ασβέστου ( $\text{CAO}$ ) και του πορτλανδίτη, καθώς και υψηλό ποσοστό  $\text{SiO}_2$  (23,40 %), λόγω της κρυσταλλικής φάσης του χαλαζία (quartz) και του χριστοβαλίτη.

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση παρουσίασε μεγάλη απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 160-270 °C και 650-800 °C. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για την εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης κυμάνθηκαν μεταξύ 60 - 250 °C με εξεταζόμενους χρόνους εκρόφησης 10 και 30 min, αντίστοιχα. Κατά τη θερμική εκρόφηση η μεγαλύτερη απώλεια μάζας παρατηρήθηκε στο δείγμα των 250 °C στα 30 min, χάνοντας έτσι το 5,2 % της συνολικής του μάζας.

Επιπλέον, τα μέταλλα ήταν ανιχνεύσιμα με συγκεντρώσεις κάτω των μεγίστων ορίων και παρατηρήθηκε ότι μεταβάλλοντας την θερμοκρασία, παραμένουν σχεδόν σταθερές εκτός από αυτήν του υδραργύρου που είναι πτητικός.

Η περιεκτικότητα των ολικών υδρογονανθράκων στην θερμοκρασία των 60 °C παρουσιάστηκε αρκετά υψηλή, και με την θερμική επεξεργασία του δείγματος σε σταδιακά μεγαλύτερες θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκε η μείωσή της. Συγκεκριμένα, αρχικά στο Δ60 περιέχονται 5,43% w/w TPH ενώ στο Δ250/30 έχουν ελαττωθεί αισθητά σε ποσοστό 0,3 % w/w. Πιο αποδοτικός ως προς την απομάκρυνση των TPH, παρουσιάζεται ο χρόνος εκρόφησης των 30 min σε θερμοκρασία 250 °C. Όσον αφορά στον προσδιορισμό των PAHs, τα χαμηλού μοριακού βάρους PAHs καθίσταται μη ανιχνεύσιμα. Επιπροσθέτως, με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονται οι συγκεντρώσεις όλων των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων ανεξάρτητα του μοριακού τους βάρους. Τα βαριά PAHs

παρουσίασαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα μεσαίου μορακού βάρους PAHs καθώς και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σε ποσοστό 95 %.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις αντοχής των γεωπολυμερών σε μονοαξονική θλίψη, προέκυψε ότι όλα τα δοκίμια παρουσίασαν αντοχή μεγαλύτερη από 0,414 MPa, τιμή η οποία καθορίζεται ως το κατώτατο όριο αντοχής θλίψης σταθεροποιημένων υλικών. Συνεπώς, κατέστη δυνατή η στερεοποίηση του ρυπασμένου εδάφους σε γεωπολυμερή κυλινδρικά δοκίμια. Πιο συγκεκριμένα, οι αντοχές στα γεωπολυμερή κυμάνθηκαν από 0,73–9,02 MPa. Οι υψηλότερες αντοχές παρατηρήθηκαν για τα γεωπολυμερή με περιεκτικότητα ρυπασμένου εδάφους 30 %, μετακαολινίτη 30 % και διαλύματα ενεργοποίησης 40 %. Με βάση τις αντοχές αυτές, καθίσταται εφικτή η δυνατότητα εφαρμογής τους ως δομικά υλικά, όπως για κεραμικά πλακίδια, τούβλα πρόσοψης καθώς και στοιχεία τοιχοποιίας.

Τέλος, τα αποτελέσματα της μεθόδου TCLP για την εκχυλισιμότητα των τοξικών μετάλλων στα γεωπολυμερή ρυπασμένου εδάφους από πετρελαιοειδή, έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων όλων των παραγόμενων γεωπολυμερών είναι χαμηλότερες από αυτές στο αρχικό δείγμα και εντάσσονται όλες στα θεσπισμένα αποδεκτά όρια.

Συμπερασματικά, επιτεύχθη η εξυγίανση του ρυπασμένου εδάφους από πετρελαϊκούς ρύπους μέσω της θερμικής εκρόφησης με βέλτιστη απόδοση την θερμοκρασία των 250 °C και χρόνο 30 min. Το εξυγιασμένο έδαφος χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την σύνθεση γεωπολυμερών, με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του ως δομικό υλικό, και σύμφωνα με τις αντοχές σε θλίψη κατέστη αξιοποιήσιμο.

Μέσω της παρούσας εργασίας μελετήθηκε για πρώτη φορά η δυνατότητα χρήσης ρυπασμένου εδάφους από πετρελαιοειδή, που έχει υποστεί θερμική εκρόφηση για την παραγωγή γεωπολυμερών. Τα αποτελέσματα κρίνονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικά για αυτό προτείνεται η περαιτέρω μελέτη του εν λόγω εγχειρήματος.

Πιο συγκεκριμένα προτείνεται:

- Η εξέταση της μεθόδου της θερμικής εκρόφησης σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 250 °C για την μελέτη της αποδοτικότητας της στην απομάκρυνση των ανόργανων ρύπων (υδρογονανθράκων πετρελαίου).
- Η μελέτη της δυνατότητας παραγωγής γεωπολυμερών με χρήση των ίδιων υλικών, αλλά σε διαφορετικές αναλογίες μετακαολινίτη-εδάφους και διαλυμάτων ενεργοποίησης αλλά και διαφορετικές συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία έψησης >55 °C), με σκοπό την εξέταση μεγαλύτερης μονοαξονικής αντοχής.
- Η επανάληψη του ίδιου πειράματος με τη χρήση όμως κυβικών μητρών των 15 cm, ώστε οι αντοχές των δοκιμίων να είναι άμεσα συγκρίσιμες με τους σύγχρονους κανονισμούς σκυροδέματος.
- Η διεξαγωγή οικονομοτεχνικής μελέτης ώστε να κριθεί συμφέρουσα ή μη η επεξεργασία του ρυπασμένου εδάφους κατά αυτόν τον τρόπο, συμπεριλαμβάνοντας κόστος υλικών, μεταφοράς πρώτης ύλης, ενέργειας, κ.α.

### Ελληνική:

- Αναγνωστόπουλος Δ. (2015). Βαρέα μέταλλα: Συμπεριφορά και τρόποι αντίδρασης από τα φυτά.
- Ανδρίτσος Ν. (2008). Ενέργεια και Περιβάλλον, Διδακτικές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Αποστολάκη Χ. (2011). Σύνθεση και έλεγχος συμβατότητας υδραυλικών κονιαμάτων με δομικά υλικά κατασκευής ιστορικών κτιρίων και μνημείων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Αντωνοπούλου Σ. (2012). Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης γεωπολυμερών ως επισκευαστικών υλικών δομικών στοιχείων, Μεταπτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Γιδαράκος Ε., Αιβαλιώτη Μ. (2005). Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπόγειων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους.
- Γκέκας Β. (2002). Τεχνολογίες επεξεργασίας τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων.
- Ζαχαράκη Δ. (2005). Βελτιστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από σκωρίες ηλεκτρικής καμίνου παραγωγής σιδηρονικελίου, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Ζαχαράκη Δ. (2009). Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κεκές Μ. (2012). Αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα, Πτυχιακή εργασία, Ακαδημία Εμπορικού Ναυτικού Μακεδονίας, Σχολή Μηχανικών.
- Κομνίτσας Κ. (2007). Τεχνολογίες προστασίας και αποκατάστασης περιβάλλοντος, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Μάρακας Χ. (2004). Στερεά απόβλητα διυλιστηρίου και ηλεκτροκινητική επεξεργασία ελαιώδους λάσπης, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Πειβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Μεγαδούκα Δ. (2011). Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένα εδάφη της περιοχής Βάρης-Κορωπίου, Μεταπτυχιακή εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Μπακανάκης Σ., Λίτσης Μ., Καϊταντίδης Μ. (2010). Πετρέλαιο: Η αυτοκρατορία του «μαύρου χρυσού» .

Ντάντος Α. (2007). Βιοεξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με πετρελαιοειδή και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες από ελεύθερους και μικροενθυλακωμένους μικροοργανισμούς, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Πασαδάκης Ν. (2014). Γεωχημεία Πετρελαίου.

Περδικάτσης Β., Πεντάρη Δ. (2008). «Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας», Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Ανόργανου και Οργανικής Πετρογραφίας, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τεκίδης Σ. (2013). Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών απο μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογία Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Τζανάκος Κ. (2012). Σταθεροποίηση-στερεοποίηση τέφρας νοσοκομειακών αποβλήτων σε γεωπολυμερή, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

### **Ξενόγλωσση:**

A.A Adeniyi, (2002). Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis

Adriano D.C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer – Verlag, New York.

Ambroise J., S. Maximilien and J. Pear (1994). Properties of metakaolin blended cements.

Appenroth K-J. 2010. Definition of “Heavy Metals” and their role in biological systems. In: Sherameti A, Verma A (eds) Soil heavy metals.

Bååth E., 1989: Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations.

Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, G. Kakali (2007). Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media.

Chen Q.Y., M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Yang and P. Carey (2009). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilization.

Cheng T.W. and J.P. Chiu (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag.

Cioffi R., L. Maffucci and L. Santoro (2003). Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue.

D.W. Connell : Basic Concept of Environmental Chemistry, 2005

- Davidovits J. (1984). Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process.
- Davidovits J. (1999b). Chemistry of geopolymeric systems, Terminology, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99.
- Deja J. (2002). Immobilization of  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in alkaliactivated slag binders.
- Duxson P., A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo and J.S.J. Van Deventer (2007d). Geopolymer technology: the current state of the art.
- Ikeda K. (1998). Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use.
- Komnitsas K. and D. Zaharaki (2007). Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry.
- L.F. Ping, Y.M. Luo, H.B. Zhang, Q.B. Li, L.H. Wu (2007). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China
- M. J. Irwin, J. J. Vittal and R. J. Puddephatt, Organometallics, 1997
- Malviya R. and R. Chaudhary (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization
- Maragkos I., Giannopoulou I. P., Papias D, 2009. Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, Minerals Engineering.
- Martin, S. and W. Griswold, 2009. Human Health Effect of Heavy Metals. Environ Science and Technol., Briefs for Citizens.
- Morgan I.L. and Bostick W.D, 1992, In: Gilliam T.M. & Wiles C.C., Editors," Solidification Stabilization of hazardous, radioactive and mixed waste.
- Nikbin I.M., Dehestani M., Beygi M.H.A., Rezvani M, 2014. Effects of cube size and placement direction on compressive strength of self-consolidating concrete.
- Palomo A. and M. Palacios (2003). Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes—Part II. Stabilisation of chromium and lead.
- Papias, D., Giannopoulou, I. & Perraki Th. (2007), «Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers».
- Perera D.S., M.G. Blackford, E.R. Vance, J.V. Hanna, K.S. Finnie and C.L. Nicholson (2004). Geopolymers for the immobilization of radioactive waste.

- Phair J.W. (2001). Compositional Effects and Microstructure of Fly AshBased Geopolymers, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.
- Phair J.W. and J.S.J. Van Deventer (2002). Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers.
- Potter, T.L.; Simmons, K.E. Total Petroleum Hydrocarbon Working Group Series. In Composition of Petroleum Mixtures; Association for Environmental Health and Sciences: Amherst, MA, USA, 1998.
- PP Falciglia, MG Giustra, FGA Vagliasindi (2011). Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics
- Provis J.L., G.C. Lukey and J.S.J. Van Deventer (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites?-a reexamination of existing results.
- Raikwar, P. Kumar, M. Singh, and A. Singh. (2008). Toxic effects of heavy metals in livestock health.
- Robert C. Thurnau\*. (1996). Low-temperature desorption treatment of co-contaminated soils: TCLP as an evaluation technique
- Shi C., R.L. Day, X. Wu and M. Tang (1992). Uptake of metal ions by autoclaved cement pastes, In: Proceedings of Materials Research Society.
- Singh S., Kumar M. 2006. Heavy metal load of soil, water and vegetables in peri-urban Delhi.
- Smith J.W. and D.C. Comrie (1988). Geopolymeric building materials in third world countries, In Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88.
- Swanepoel J.C. and C.A. Strydom (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material.
- T. McGowan, T., R. Carnes and P. Hulon. Incineration of Pesticide-Contaminated Soil on a Superfund Site, paper on the S&S Flying Services Superfund Site remediation project, Marianna, FL, presented at HazMat '91 Conference, Atlanta, GA, October, 1991
- Tzanakos K., Mimilidou A., Anastasiadou K., Stratakis A., Gidarakos E., 2014. Solidification/stabilization of ash from medical waste incineration into geopolymers.
- Van Deventer J.S.J., J.L. Provis, P. Duxson and G.C. Lukey (2007). Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganicwaste to useful products.
- Van Jaarsveld J.G.S. and J.S.J. Van Deventer (1999b). The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers.



Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and G.C. Lukey (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers.

Xu H. and J.S.J. Van Deventer (1999). The geopolymerisation of natural aluminosilicates, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99.

Xu H. and J.S.J. Van Deventer (2000a). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals.

Yadav SK. 2009. Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants.

Zaharaki D., K. Komnitsas and V. Perdikatsis (2006). Factors affecting synthesis of ferronickel slag based geopolymers, In Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology.

Zhe Lu, Fangang Zeng, Nandong Xue, Fasheng Lia. (2012). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site

William L. Troxler , James J. Cudahy , Richard P. Zink , James J. Yezzi Jr. & Seymour I. Rosenthal (1993) Treatment of Nonhazardous Petroleum-Contaminated Soils by Thermal Desorption Technologies.

### **Διαδίκτυο:**

<https://el.wikipedia.org>

<http://www.aweimagazine.com>

<http://library.certh.gr>

<http://gcisolutions.com>

[www.chemeng.ntua.gr](http://www.chemeng.ntua.gr)

[www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org)

[www.researchgate.net](http://www.researchgate.net)

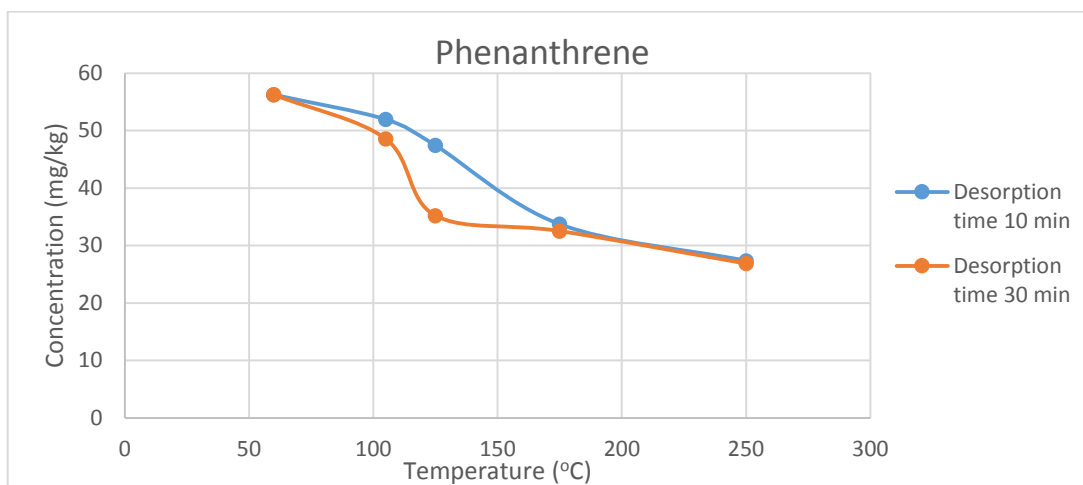
[www.epa.gov/superfund](http://www.epa.gov/superfund)

[www.foodlab.com.cy](http://www.foodlab.com.cy)

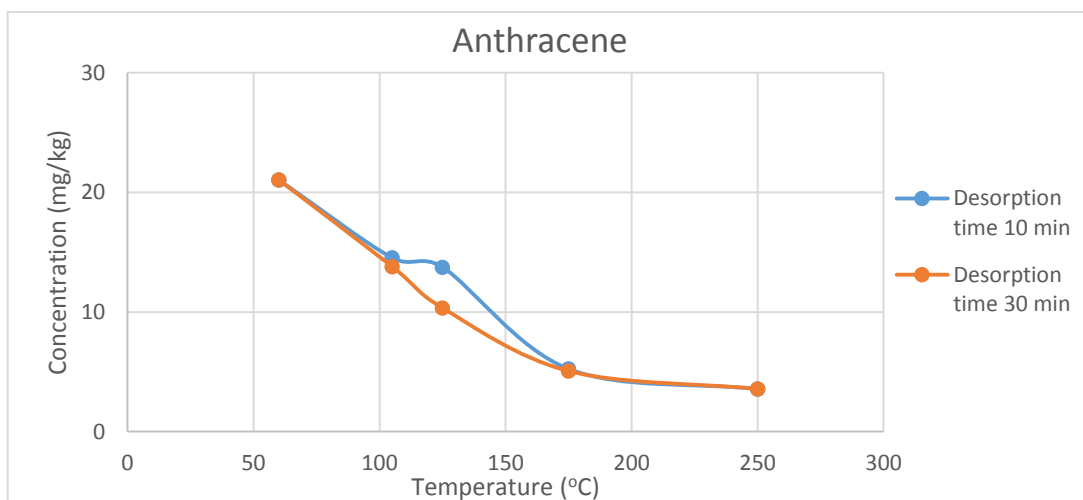
[www.helpe.gr](http://www.helpe.gr)

<http://users.ntua.gr>

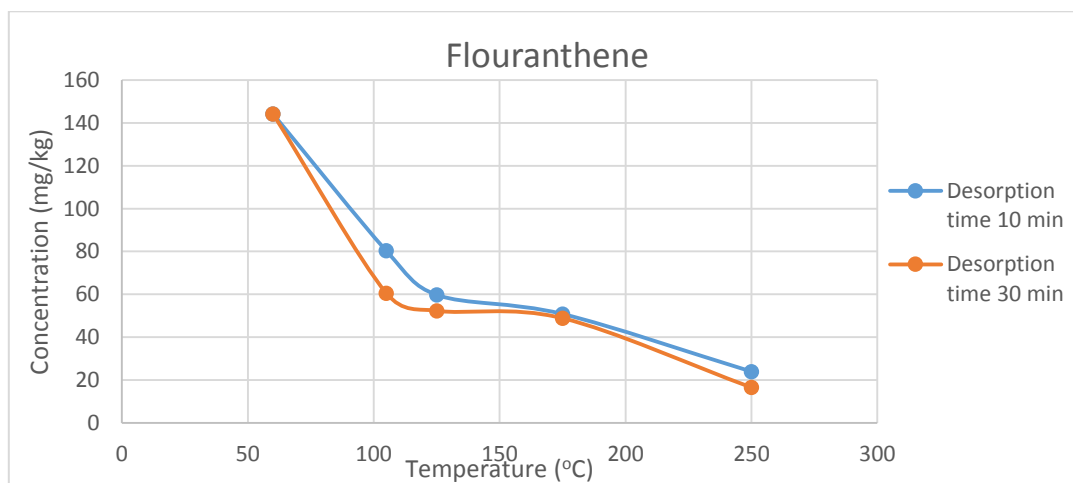
[www.ethnos.gr](http://www.ethnos.gr)



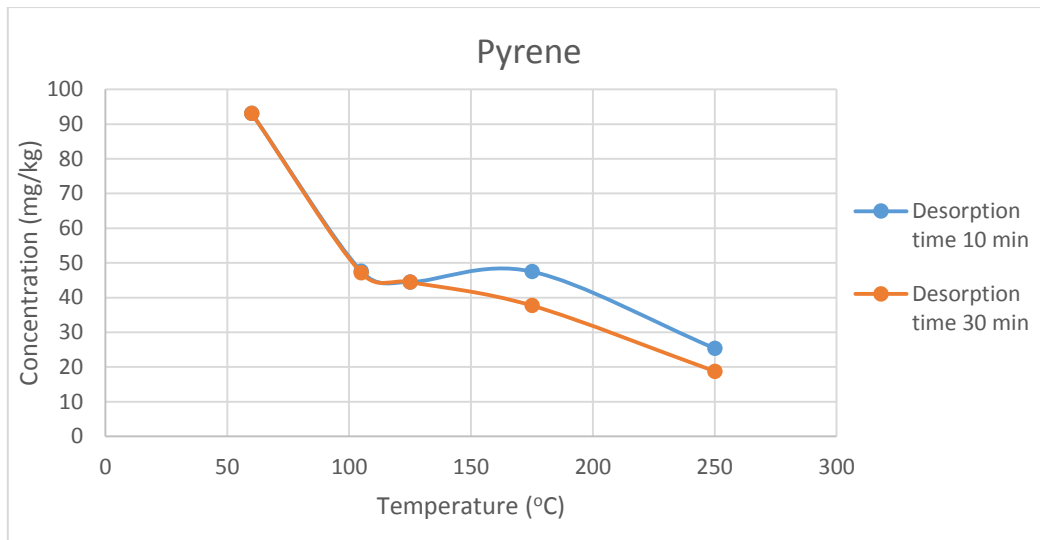
**Διάγραμμα 1:** Συγκέντρωση Phenanthrene συναρτήσει της θερμοκρασίας



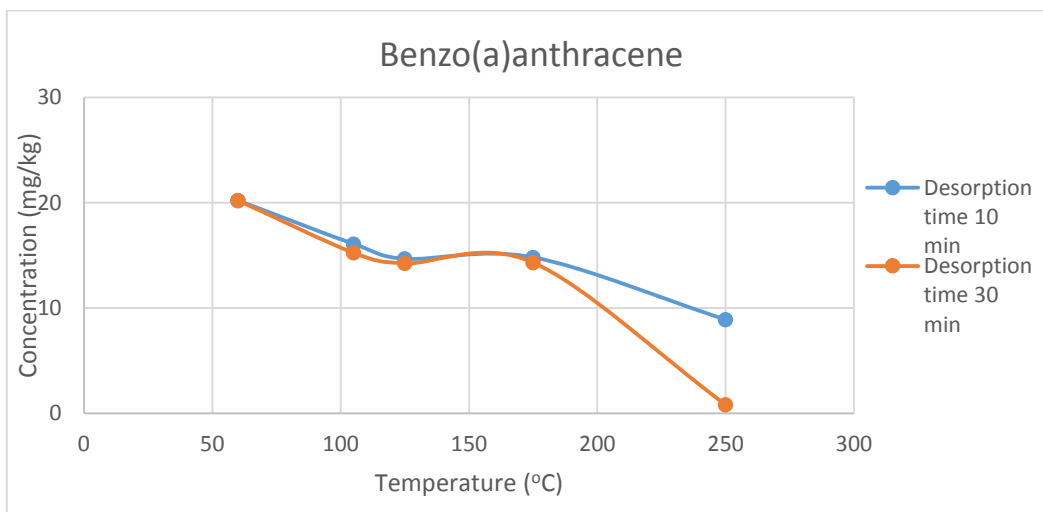
**Διάγραμμα 2:** Συγκέντρωση Anthracene συναρτήσει της θερμοκρασίας



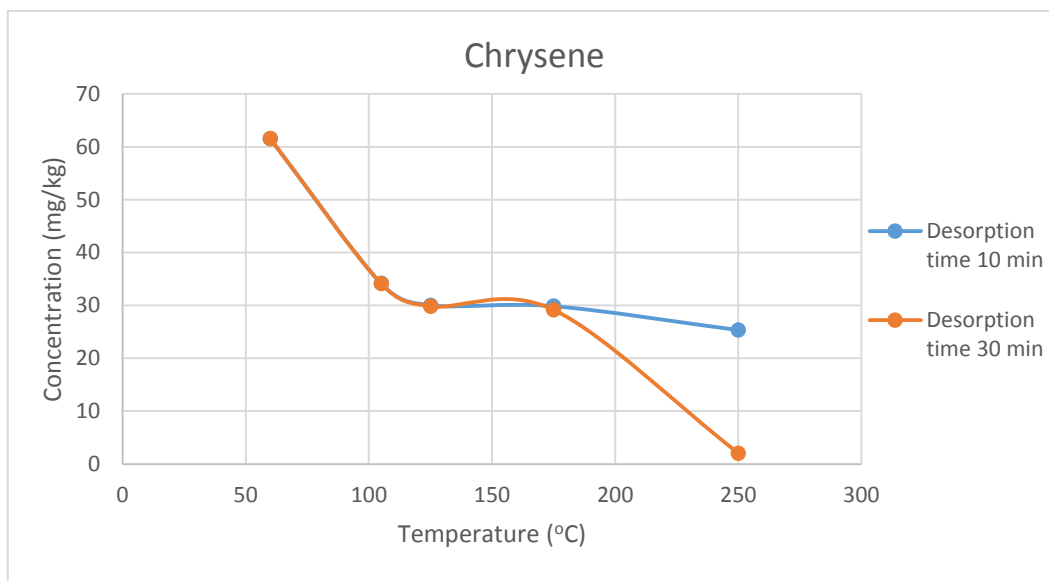
**Διάγραμμα 3:** Συγκέντρωση Flouranthene συναρτήσει της θερμοκρασίας



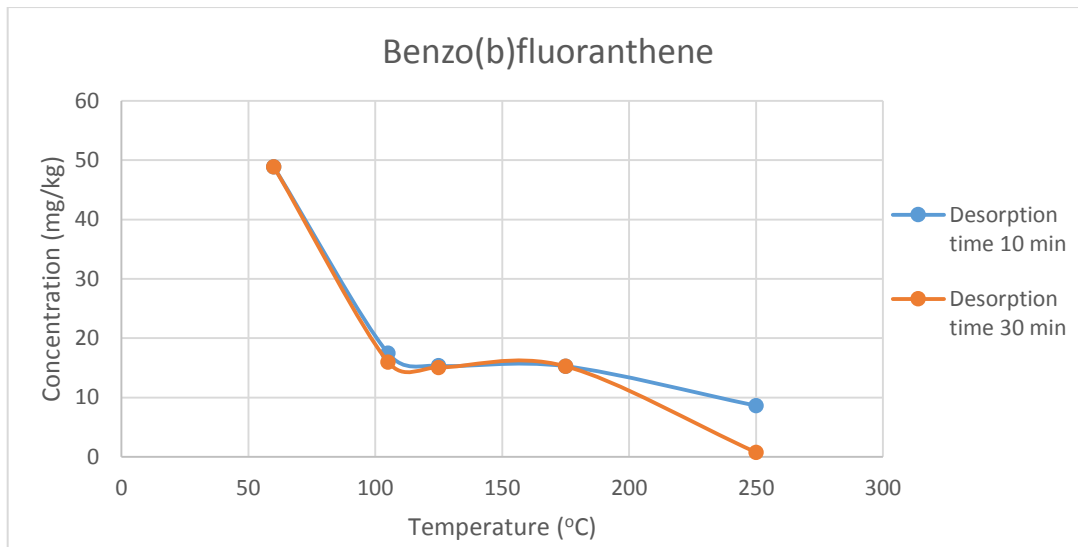
**Διάγραμμα 4:** Συγκέντρωση Pyrene συναρτήσει της θερμοκρασίας



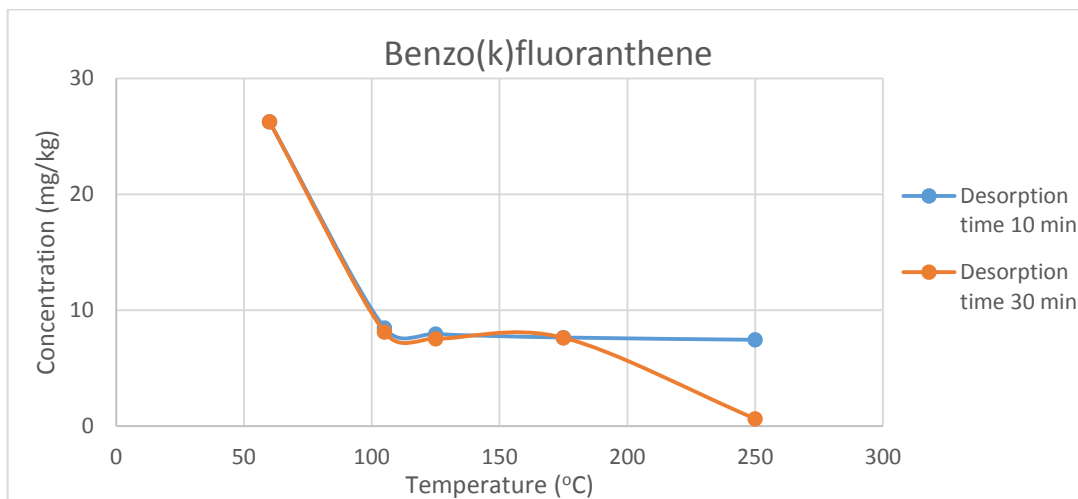
**Διάγραμμα 5:** Συγκέντρωση Benzo(a)anthracene συναρτήσει της θερμοκρασίας



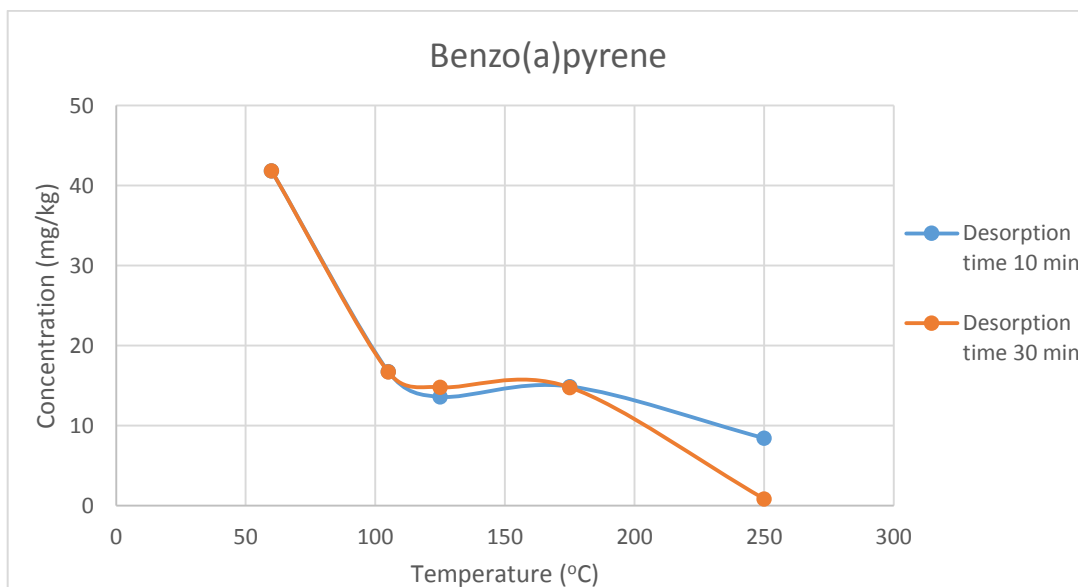
**Διάγραμμα 6:** Συγκέντρωση Chrysene συναρτήσει της θερμοκρασίας



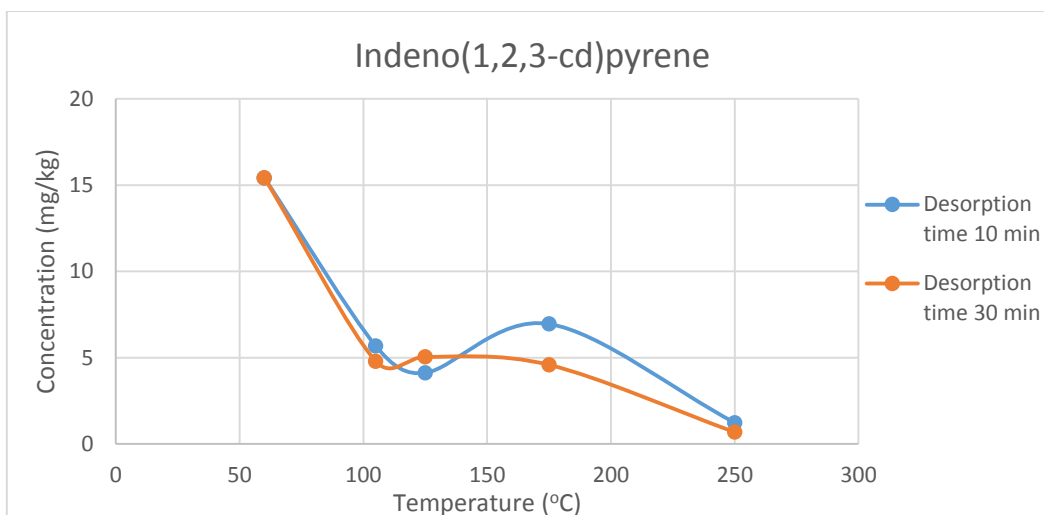
**Διάγραμμα 7:** Συγκέντρωση Benzo(b)fluoranthene συναρτήσει της θερμοκρασίας



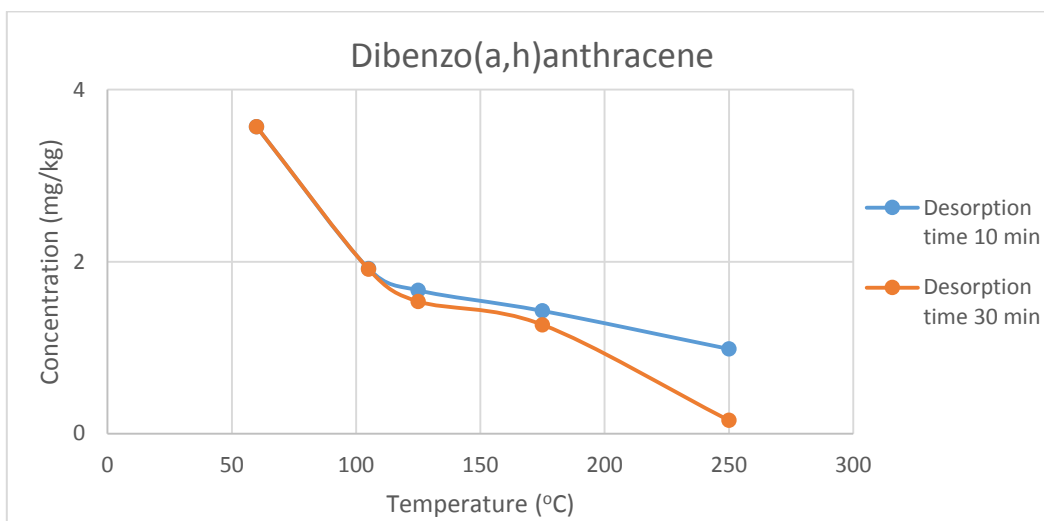
**Διάγραμμα 8:** Συγκέντρωση Benzo(k)fluoranthene συναρτήσει της θερμοκρασίας



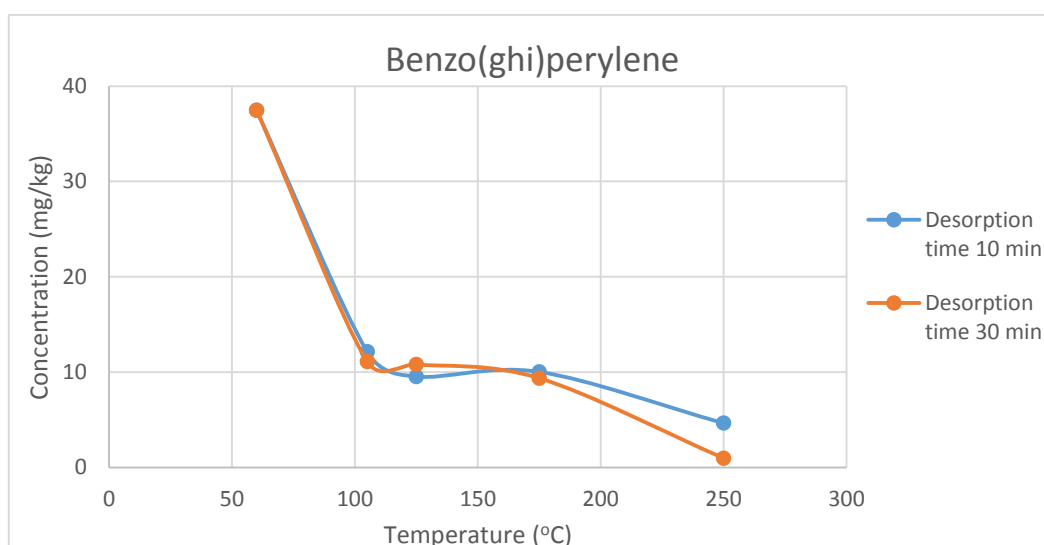
**Διάγραμμα 9:** Συγκέντρωση Benzo(a)pyrene συναρτήσει της θερμοκρασίας



**Διάγραμμα 10:** Συγκέντρωση Indeno(1,2,3-cd)pyrene συναρτήσει της θερμοκρασίας



**Διάγραμμα 11:** Συγκέντρωση Dibenzo(a,h)anthracene συναρτήσει της θερμοκρασίας



**Διάγραμμα 12:** Συγκέντρωση Benzo(ghi)perylene συναρτήσει της θερμοκρασίας



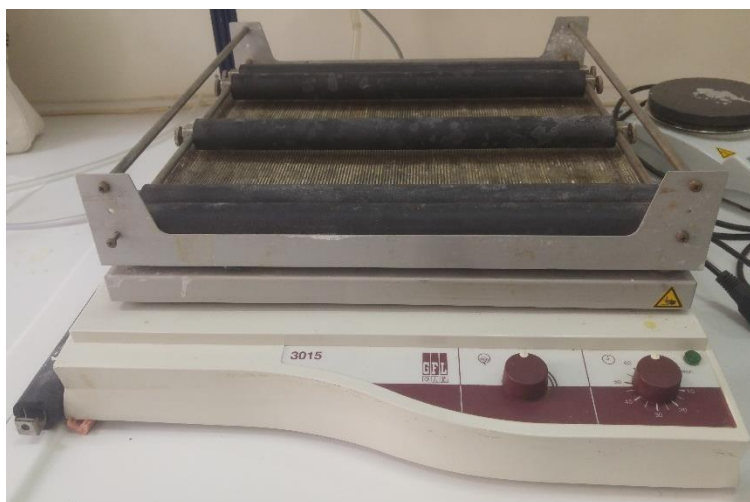
**Εικόνα 1:** Ζυγός εργαστηρίου



**Εικόνα 2:** Κλίβανος (αριστερά) και φούρνος (δεξιά) εργαστηρίου



**Εικόνα 3:** Υδατόλουτρο εργαστηρίου



**Εικόνα 4:** Συσκευή ανάμιξης εργαστηρίου



**Εικόνα 5:** Φούρνος μικροκυμάτων εργαστηρίου



**Εικόνα 6:** Συσκευή υπερήχων εργαστηρίου



**Εικόνα 7:** Φυγόκεντρος εργαστηρίου



**Εικόνα 8:** Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας εργαστηρίου



**Εικόνα 9:** Μικροσύριγγα εργαστηρίου





**Εικόνα 10:** Στοιχειακός αναλυτής εργαστηρίου



**Εικόνα 11:** Πρέσα εργαστηρίου







