

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

«Κατασκευή και λειτουργία συστήματος εκφύσησης εργαστηριακής κλίμακας, για την εξυγίανση υπόγειων υδάτων από πτητικούς πετρελαϊκούς ρύπους (BTEX)»



ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΓΑΡΔΕΛΗΣ

Εξεταστική Επιτροπή

Γιδαράκος Ευάγγελος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Βενιέρη Δανάη (Επικουρος Καθηγητής)

Αϊβαλιώτη Μαρία (Διδάκτωρ)

Χανιά, Οκτώβριος 2016

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Γιδαράκο Ευάγγελο, για το ενδιαφέρον αντικείμενο μελέτης που μου ανέθεσε, την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Επιπλέον, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη του Πολυτεχνείου Κρήτης, τα οποία συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση αυτού του έργου.

Οφείλω ευχαριστίες στην διδάκτωρ κ. Μαρία Αϊβαλιώτη για την βοήθειά της και την άμεση ανταπόκριση. Ευχαριστώ τον μεταπτυχιακό φοιτητή Ιωάννη Μουκαζή για την καθοριστική βοήθειά του και τις πολύπλευρες γνώσεις που μου προσέφερε, τόσο στο κατασκευαστικό κομμάτι, όσο και στα προβλήματα που αντιμετώπισα στην διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Επίσης, ευχαριστώ την κ. Ελένη Καστανάκη για την κατανόηση και τη σημαντική βοήθειά της, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των τελευταίων μηνών της προσπάθειάς μου που υπήρξαν ιδιαίτερα δύσκολοι. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτωρ κ. Φωτεινή Σημαντηράκη για την ώθηση που μου προσέφερε στο ξεκίνημα αυτής της προσπάθειας με τις γνώσεις της στο αντικείμενο. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Πολυτεχνείου και τους καθηγητές μου στη σχολή των Μηχανικών Περιβάλλοντος, για τις γνώσεις που αποκόμισα αυτά τα χρόνια. Τέλος, πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, για την υποστήριξή και την υπομονή τους όλο αυτό τον καιρό, καθώς μου δώσανε την ευκαιρία να σπουδάσω και να εξελιχθώ, και γιατί χωρίς εκείνους όλα αυτά δεν θα ήταν δυνατά.

Αλέξανδρος Γαρδέλης

Χανιά, Οκτώβριος 2016

Περίληψη

Η συγκεκριμένη μελέτη περιλαμβάνει ως πρώτο μέρος την κατασκευή μιας διάταξης εκφύσησης πειραματικών διαστάσεων. Η στήλη από πλαστικό (Plexiglas), δεν σχεδιάστηκε και δημιουργήθηκε από την αρχή, αλλά τροποποιήθηκε ήδη υπάρχουσα στήλη, με τρόπο ώστε να εξυπηρετεί όλες τις παραμέτρους της διεργασίας της απογύμνωσης των οργανικών ρύπων από το νερό. Η εκφύσηση (air stripping), αποτελεί μια φυσική διαδικασία διαχωρισμού των ρύπων από την υγρή φάση στην αέρια και ταυτόχρονα είναι και οικονομική. Οι ουσίες που προτιμώνται για επεξεργασία είναι ιδιαίτερα πτητικές έτσι ώστε να απομακρυνθούν με ευκολία. Χρησιμεύει ιδιαίτερα για μεγάλες συγκεντρώσεις καθώς παρουσιάζει μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης (99%) με μικρό κόστος.

Στο δεύτερο μέρος της μελέτης, σκοπός υπήρξε η επιτυχής απομάκρυνση 2 διαφορετικών συγκεντρώσεων οργανικών ρύπων (BTEX) από υδατικό διάλυμα και η εξέταση της απόδοσης λόγω της παρουσίας αέρα. Χρησιμοποιήθηκαν ρεαλιστικές τιμές συγκέντρωσης, που συναντώνται σε υπόγεια νερά ρυπασμένων περιοχών, 2 και 8 ppm αντίστοιχα, καθώς και 2 διαφορετικά υλικά πλήρωσης της στήλης, λεπτόκοκκο (<4mm) και χονδρόκοκκο χαλίκι (>4mm). Τα αποτελέσματα επίσης περιλάμβαναν, σύγκριση της απόδοσης απομάκρυνσης του κάθε υλικού για καθεμιά από τις 2 συγκεντρώσεις και της απόδοσης των πληρωτικών υλικών μεταξύ τους. Επιπλέον, εξετάστηκε ο επηρεασμός στην απόδοση της εκφύσησης λόγω διαφορετικής συγκέντρωσης. Το εύρος των τελικών απομακρύνσεων που παρατηρήθηκε κατά μέσο όρο ήταν από 60% έως και 99%. Η επίδραση του αέρα ήταν καθοριστική για την επίτευξη των παραπάνω απομακρύνσεων, ωστόσο υψηλές ήταν και οι απώλειες στο σύστημα χωρίς την παροχή αέρα. Τέλος, οι τελικές συγκεντρώσεις των ρύπων BTEX συγκρίθηκαν με τα επιτρεπτά όρια ρύπανσης και διαπιστώθηκε ότι το 90% των μετρήσεων ανταποκρίθηκαν με επιτυχία.

Abstract

The first part of this study includes the construction of an air stripping tower in pilot scale. The column, which is made of Plexiglas, did not designed and created from the beginning, instead, an already existing column was modified, so as to serve all the parameters of the process of stripping the organic pollutants from the water. Air stripping, is a natural process of separating the pollutants from the liquid and transferring them to the gas phase, and it is also economic. The substances which are preferred for processing are highly volatile so as to be removed easily. It serves particularly for high concentrations of pollutants, as it reaches high removal rates (99%) at low cost.

In the second part of the study, the objective was the successful removal of two different concentrations of organic BTEX contaminants from an aqueous solution and the test performance due to the presence of air. For study purpose, realistic concentrations, encountered in groundwater contaminated areas, have been used, 2ppm and 8ppm respectively, and 2 different packing materials, fine-grained gravel (<4mm) and coarse gravel (> 4mm). Results also included, comparing the efficiency removal of each material for each of the two concentrations and comparing the performance of packings. Furthermore, the effect on the performance of the air stripping under different concentrations, was examined. The range of BTEX removals was observed, on average, from 60% to 99%. The effect of the air flow was critical to achieve these removal rates, however there have been high losses of pollutants in the system, even without the air supply. In conclusion, the final concentrations of BTEX pollutants compared to the acceptable contamination levels and it was found that 90% of the measurements have responded successfully.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	3
Abstract	4
Ευρετήριο Εικόνων, Πινάκων, Διαγραμμάτων	7
1. Εισαγωγή.....	9
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	11
2.1 ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΟΙ	11
2.1.1 Βενζόλιο	11
2.1.2 Τολουόλιο	13
2.1.3 Αιθυλοβενζόλιο	15
2.1.4 Ξυλόλια	16
2.2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ.....	21
2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	22
2.3.1 Air sparging	22
2.3.2 Passive/reactive walls	23
2.3.3 Bioslurping	24
2.3.4 Ultraviolet-oxidation	24
2.3.5 Biosparging	25
2.3.6 Groundwater circulation wells	25
2.3.7 Natural attenuation	26
2.3.8 Groundwater Extraction and Aboveground Treatment (Pump and Treat)	27
2.4 AIR STRIPPING.....	28
2.4.1 Γενικά	28
2.4.2 Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά πύργου εκφύσησης.....	30
2.4.3 Παράμετροι σχεδιασμού πύργου εκφύσησης.....	31
2.4.4 Αποδοτικότητα	32
2.4.5 Αποθέσεις (Fouling).....	32
2.4.6 Πληρωτικά υλικά.....	33
2.5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΕΞΕΡΧΟΝΤΟΣ ΑΕΡΙΟΥ	34
2.5.1 Θερμικές τεχνολογίες.....	34
2.5.2 Βιοδιήθηση	34
2.5.3 Αναδυόμενες τεχνολογίες.....	35
2.5.4 Συστήματα προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα	35

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
3.1 ΕΠΙΔΙΩΞΕΙΣ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	37
3.2 ΥΛΙΚΑ.....	38
3.2.1 Κατασκευή στήλης αερισμού.....	38
3.2.2 Διαδικασία SPME.....	41
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	43
3.3.1 Κατασκευή στήλης αερισμού.....	43
3.3.2 Λειτουργία στήλης αερισμού.....	44
3.3.3 Καθαρισμός στήλης αερισμού	45
3.3.4 Μέθοδος κατασκευής καμπύλης βαθμονόμησης	46
3.3.5 Εφαρμογή πολυεστέρα	46
3.3.6 Διαχείριση αποβλήτων	48
3.3.7 Μέθοδος κατασκευής υδατικού διαλύματος	49
3.3.8 Διαδικασία διεξαγωγής του πειράματος	49
3.3.9 Μέθοδος SPME	50
3.3.10 Ανάλυση GC	51
3.3.11 Υπολογισμοί χαρακτηρισμού θεωρητικών παραμέτρων	53
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	56
4.2 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 2PPM	58
4.1.1 Λεπτόκοκκο χαλίκι.....	58
4.1.2 Χονδρόκοκκο χαλίκι	61
4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (2PPM).....	64
4.3 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (8PPM)	66
4.3.1 Λεπτόκοκκο χαλίκι (χωρίς αέρα-με αέρα)	66
4.3.2 Χονδρόκοκκο χαλίκι	69
4.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (8PPM).....	72
4.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ (2PPM-8PPM)	72
4.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΟΡΙΑ	75
4.6 ΣΤΑΘΕΡΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ.....	76
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	78
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	82

Ευρετήριο Εικόνων, Πινάκων, Διαγραμμάτων

Πίνακας 1: Συγκεντρώσεις για βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο στον αέρα και το νερό (Dr Frederic Leusch & Dr Michael Bartkow, 2010).	19
Πίνακας 2: Προβλεπόμενη ημερήσια πρόσληψη για βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια (BTEX). Όλες οι τιμές είναι σε όλα σε $\mu\text{g/d}$ (Dr Frederic Leusch & Dr Michael Bartkow, 2010).....	19
Πίνακας 3: Σύνοψη φυσικο-χημικών ιδιοτήτων των BTEX (Φωτεινή Σημαντηράκη, 2014 και Morrison, R. D, 1999).	20
Πίνακας 4: Τεχνολογίες εκφύσησης (ITRC, 2005)	29
Πίνακας 5: Διαστάσεις πύργου εκφύσησης	39
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά της αναπτυχθείσας μεθόδου για τον προσδιορισμό BTEX, σε υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων 1 έως 12,5 ppb , για κάθε συστατικό.	46
Πίνακας 7: Χρόνος έκλουσης ρύπων	52
Πίνακας 8: Δεδομένα.....	55
Πίνακας 9: Θεωρητικά αποτελέσματα υπολογισμών	57
Πίνακας 10: Πειραματικά αποτελέσματα υπολογισμών	58
Πίνακας 11: Συνθήκες πειράματος για λεπτόκοκκο χαλίκι 2 ppm	58
Πίνακας 12: Επί τοις εκατό απομάκρυνση ρύπων κατά μέσο όρο (Λεπτόκοκκο χαλίκι 2 ppm)	60
Πίνακας 13: Συνθήκες πειράματος για χονδρόκοκκο χαλίκι 2 ppm	61
Πίνακας 14: Επί τοις εκατό απομάκρυνση ρύπων κατά μέσο όρο (Χονδρόκοκκο χαλίκι 2 ppm)	63
Πίνακας 15: Συνθήκες πειράματος λεπτόκοκκου χαλικιού 8 ppm	66
Πίνακας 16: Επί τοις εκατό απομάκρυνση ρύπων κατά μέσο όρο (λεπτόκοκκο χαλίκι 8 ppm)	68
Πίνακας 17: Τελικές συγκεντρώσεις χωρίς αέρα και με αέρα για λεπτόκοκκο χαλίκι σε συγκέντρωση 8 ppm	69
Πίνακας 18: Συνθήκες πειράματος χονδρόκοκκου χαλικιού 8 ppm	69
Πίνακας 19: Επί τοις εκατό απομάκρυνση ρύπων κατά μέσο όρο (Χονδρόκοκκο χαλίκι 2 ppm)	71
Πίνακας 20: Επί τοις εκατό απομάκρυνση κατά μέσο όρο για τον κάθε ρύπο σε συγκέντρωση 2 ppm και 8 ppm αντίστοιχα, λόγω αέρα, για κάθε υλικό.	74
Πίνακας 21: Σύγκριση περιβαλλοντικών ορίων με τα αποτελέσματα της διεργασίας.	75
Διάγραμμα 1. Επί τοις εκατό απομάκρυνση του κάθε ρύπου χωρίς αέρα και με αέρα	59
Διάγραμμα 2. Επί τοις εκατό απομάκρυνση του κάθε ρύπου χωρίς αέρα και με αέρα	62
Διάγραμμα 3. Σύγκριση διαφοράς (χωρίς αέρα –αέρα) απόδοσης εκφύσησης των πληρωτικών υλικών (2 ppm)	65
Διάγραμμα 4. Ποσοστό απομάκρυνσης των BTEX σε διάστημα 40 λεπτών για τα 2 υλικά (2 ppm)	65
Διάγραμμα 5 . Επί τοις εκατό απομάκρυνση του κάθε ρύπου χωρίς αέρα και με αέρα ...	67
Διάγραμμα 6. Επί τοις εκατό απομάκρυνση του κάθε ρύπου χωρίς αέρα και με αέρα	70
Διάγραμμα 7. Σύγκριση διαφοράς (χωρίς αέρα –αέρα) απόδοσης εκφύσησης των πληρωτικών υλικών (8 ppm)	73

Διάγραμμα 8. Ποσοστό απομάκρυνσης των BTEX σε διάστημα 60 λεπτών για τα 2 υλικά (8ppm)	73
Διάγραμμα 9. Σταθερά μεταφοράς μάζας λεπτόκοκκου χαλικιού (2ppm).....	76
Διάγραμμα 10. Σταθερά μεταφοράς μάζας χονδρόκοκκου χαλικιού (2ppm)	76
Διάγραμμα 11. Σταθερά μεταφοράς μάζας λεπτόκοκκου χαλικιού (8ppm).....	77
Διάγραμμα 12. Σταθερά μεταφοράς μάζας χονδρόκοκκου χαλικιού (8ppm)	77

Εικόνα 1. Πύργος εκχύσησης	31
Εικόνα 2. Αποθέσεις σε πληρωτικό υλικό	33
Εικόνα 3. Πειραματική στήλη πληρωτικού υλικού	38
Εικόνα 4. Θιξοτροπικός πολυεστέρας	39
Εικόνα 5. Παροχόμετρο αέρα (TSI 4000 Series Mass Flowmeter).....	40
Εικόνα 6. Περισταλτική αντλία (MINIPLUS evolution).....	40
Εικόνα 7. Αέριος χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus - Shimadzu)	40
Εικόνα 8. Αριστερά λεπτόκοκκο και δεξιά χονδρόκοκκο χαλίκι.....	41
Εικόνα 9. Στήλη αερισμού	43
Εικόνα 10. Διαδικασία εφαρμογής πολυεστέρα	47
Εικόνα 11. Απόβλητα BTEX	48
Εικόνα 12. Διάταξη SPME	51
Εικόνα 13. Κορυφές των ανιχνευμένων ουσιών (GC Post run analysis).....	52

Σχήμα 1. Περιγραφή εργασιών.....	37
Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.....	45

1. Εισαγωγή

Οι επιπτώσεις της ρύπανσης που απειλεί το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία, έχει αυξήσει την ανησυχία των πολιτών αλλά και την κινητοποίηση της επιστημονικής κοινότητας, που ψάχνει λύσεις σε αυτό το πρόβλημα. Αυτές περιλαμβάνουν την καταστροφή των φυσικών πηγών, όπως το νερό, τον αέρα και το έδαφος, καθώς και τη δημιουργία και την ανάπτυξη ασθενειών όπως η νεφρική και ηπατική ανεπάρκεια, διαταραχές του αναπνευστικού συστήματος, καρδιακές παθήσεις, αλλεργίες, δερματικές παθήσεις και πολλά άλλα. Η εξέλιξη των σύνθετων βιομηχανικών κοινωνιών έχει οδηγήσει στη δημιουργία και τον πολλαπλασιασμό ενός μεγάλου αριθμού και ποικιλίας συνθετικών οργανικών χημικών ουσιών (SOCs) και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs). Η μόλυνση των υπόγειων υδάτων από τοξικούς ρύπους όπως είναι οι οργανικοί υδρογονάνθρακες βενζόλιο, τολουόλη, αιθυλοβενζόλιο και τα 3 ισομερή του ξυλόλιου, αποτελεί ένα πρόβλημα παγκόσμιας κλίμακας καθώς σε πολλές περιοχές ανά τον κόσμο, ο υπάρχων πληθυσμός βασίζεται στα υπόγεια ύδατα, ως κύρια ή και μοναδική πηγή πόσιμου νερού. Οι ενώσεις BTEX είναι από τις πιο ευρέως παραγόμενες χημικές ουσίες, με ετήσια παγκόσμια παραγωγή 8-10 εκατομμύρια τόνους για το βενζόλιο (NTP 2005), 5-10 εκατομμύρια τόνους τολουόλιο (ATSDR 2000), 5-10 εκατομμύρια τόνους αιθυλοβενζόλιου (IPCS 1996) και 10 έως 15 εκατομμύρια τόνους ξυλόλιο (IPCS 1997). Οι ενώσεις αυτές βρίσκουν το δρόμο τους στα υπόγεια νερά ως επί το πλείστον από διαρροή υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης (USTs) και μερικές φορές από διαρροές σε πηγάδια εξόρυξης, από διυλιστήρια, τερματικούς σταθμούς διανομής, ακατάλληλη διάθεση, και καταστροφική απαλλαγή κατά τη μεταφορά. Το αντίκτυπο της έκθεσης των εν λόγω ρύπων στο περιβάλλον γίνεται περισσότερο έντονο σε περιοχές που έχουν ρυπανθεί από τις εγκαταστάσεις παραγωγής πετρελαίου. Ο Εθνικός Οργανισμός Υπόγειων Υδάτων (NGWA) εκτιμά ότι περίπου το 75%, 47%, 32%, 29% και 15% του πληθυσμού στην Ευρώπη, τις ΗΠΑ, την περιοχή της Ασίας-Ειρηνικού, της Λατινικής Αμερικής και της Αυστραλίας, αντίστοιχα, εξαρτώνται από τα υπόγεια ύδατα για την παροχή του πόσιμου νερού. Στην προσπάθεια να βρεθεί μια λύση η επιστημονική κοινότητα έχει προβεί στην

δημιουργία αρκετών μεθόδων και τεχνολογιών επεξεργασίας είτε φυσικών είτε χημικών.

Η τεχνολογία της εκφύσησης, που θα εξεταστεί στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό αυτών των πτητικών οργανικών ενώσεων από το νερό. Σε γενικές γραμμές, οργανικές ενώσεις με σταθερές Henry μεγαλύτερες από $0,01 \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ θεωρείται ότι ενδείκνυνται για επεξεργασία με εκφύσηση. Μερικές ενώσεις που έχουν επιτυχώς διαχωριστεί από το νερό χρησιμοποιώντας απογύμνωση με αέρα περιλαμβάνουν BTEX, χλωροαιθάνιο, TCE, DCE, και PCE. Ακόμα, έχει διαπιστωθεί ότι οι ενώσεις BTEX έχουν παρόμοια φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα για την αξιολόγηση της δυνατότητας επεξεργασίας τους στο μολυσμένο νερό. Η τεχνολογία *air stripping* έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να απομακρύνει έως και το 99% των πτητικών ρύπων BTEX από το υπόγειο νερό. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι, το χαμηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας της, η εύκολη παρακολούθηση και η δυνατότητα επέμβασης ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση των ρύπων.

Στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκε η κατασκευή μιας στήλης εκφύσησης με υλικά χαμηλού κόστους. Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν άμεσα προσβάσιμα απλά υλικά, όπως ήδη υπάρχουσα στήλη Plexiglass από το εργαστήριο, σωλήνες PVC και βενζίνης, βίδες, σύρμα και οικοδομική κόλλα σιλικόνης, καθώς και οι συσκευές λειτουργίας της στήλης, όπως η αντλία νερού και η παροχή αέρα που υπήρχαν ως εξοπλισμός εργαστηρίου. Σκοπός υπήρξε ο χαρακτηρισμός της αποτελεσματικότητας όσον αφορά την απομάκρυνση των ρύπων και κατά πόσο συνεισέφερε σε αυτό η χρησιμοποίηση του αερισμού της στήλης. Ακόμα, ως κριτήριο αποτελεσματικότητας εξετάσθηκε και συγκρίθηκε το κάθε υλικό. Ως ρύπος, δημιουργήθηκε υδατικό διάλυμα BTEX, συγκέντρωσης 2 ppm και 8 ppm αντίστοιχα, το οποίο επιλέχθηκε σύμφωνα με πραγματικές συνθήκες πεδίου.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΟΙ

2.1.1 Βενζόλιο

Το βενζόλιο είναι ένα διαυγές, άχρωμο, πολύ εύφλεκτο και πτητικό υγρό, που ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων και αναγνωρίζεται από την οσμή του επειδή μοιάζει με αυτή της βενζίνης. Βρίσκεται σε ακατέργαστα έλαια και ως παραπροϊόν των διεργασιών διύλισης αργού πετρελαίου. Στη βιομηχανία το βενζόλιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης, ως ενδιάμεσο χημικό, καθώς και στη σύνθεση πολυάριθμων χημικών. Στον αέρα βρίσκεται λόγω των εκπομπών από την καύση άνθρακα και πετρελαίου, από τα πρατήρια καυσίμων βενζίνης και από τις εξατμίσεις των οχημάτων με κινητήρα. Επιπλέον, εντοπίζεται στην βενζίνη και σε προϊόντα όπως το συνθετικό λάστιχο, τα πλαστικά, το νylon, τα εντομοκτόνα, τα χρώματα, τις βαφές, τις ρητίνες-κόλλες, το κερί επίπλων, τα απορρυπαντικά και καλλυντικά. Τα καυσαέρια των αυτοκινήτων και οι βιομηχανικές εκπομπές ευθύνονται για το 20% τις παγκόσμιας έκθεσης σε βενζόλιο. Τέλος βρίσκεται και στον καπνό του τσιγάρου (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=40&tid=14).

Κίνδυνοι για την υγεία

Οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση ανθρώπων μέσω εισπνοής σε βενζόλιο μπορεί να προκαλέσει υπνηλία, ζάλη, πονοκεφάλους, καθώς και ερεθισμό στα μάτια, στο δέρμα και στην αναπνευστική οδό, και σε υψηλά επίπεδα, απώλεια των αισθήσεων. Χρόνια (μακροχρόνια) έκθεση σε επαγγελματικούς χώρους μπορεί να προκαλέσει διάφορες διαταραχές στο αίμα. Το βενζόλιο είναι γνωστό καρκινογόνο για τον άνθρωπο και συνδέεται με αυξημένο κίνδυνο ανάπτυξης λεμφικού και αιμοποιητικών καρκίνων, οξείας μυελογενούς λευχαιμίας, καθώς και χρόνιας λεμφοκυτταρικής λευχαιμίας. Ακόμα, έχουν αναφερθεί αρνητικές επιδράσεις στην αναπαραγωγή, για γυναίκες που εκτίθενται μέσω εισπνοής σε υψηλά επίπεδα, και

έχει παρατηρηθεί από δοκιμές σε ζώα ότι επέρχονται αρνητικές επιπτώσεις στο αναπτυσσόμενο έμβρυο. Η EPA έχει ταξινομήσει το βενζόλιο ως γνωστό καρκινογόνο για τον άνθρωπο για όλες τις οδούς έκθεσης (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/benzene>).

Τύχη στο περιβάλλον

-Αν το βενζόλιο απελευθερωθεί στον αέρα, η πίεση ατμών (94,8 mm Hg) στους 25°C, υποδεικνύει ότι θα υπάρχει μόνο ως ατμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ατμοσφαιρικό βενζόλιο θα υποβαθμιστεί στην ατμόσφαιρα αφού αντιδράσει με φωτοχημικά παραχθέντες ρίζες υδροξυλίου. Ο χρόνος ημιζωής για αυτή την αντίδραση στον αέρα υπολογίζεται να είναι 13 ημέρες. Το ατμοσφαιρικό βενζόλιο επίσης αποικοδομείται από ρίζες όζοντος και νιτρικού, που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, αλλά σε τόσο χαμηλές τιμές ώστε να μην θεωρούνται σημαντικές. Ένας χρόνος ημιζωής 16,9 ημερών, αναφέρθηκε για φωτόλυση βενζολίου διαλυμένο σε απιονισμένο νερό κορεσμένο με αέρα, ο οποίος είχε εκτεθεί στο ηλιακό φως. Δεδομένου ότι το βενζόλιο είναι πολύ ευδιάλυτο στο νερό, μπορεί να αφαιρεθεί από την ατμόσφαιρα με τη βροχή.

-Αν απελευθερωθεί στο έδαφος, το βενζόλιο αναμένεται να έχει υψηλή κινητικότητα που βασίζεται στην τιμή του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα-νερού ($K_{oc} = 85$). Η εξάτμιση του από τις υγρές επιφάνειες του εδάφους βασίζεται στη σταθερά του νόμου του Henry. Το βενζόλιο μπορεί να εξαερωθεί από ξηρές επιφάνειες εδάφους με βάση την πίεση των ατμών του. Διαδικασία βιοαποικοδόμησης 20 ppm βενζολίου, πέτυχε 24% υποβάθμιση σε 1 εβδομάδα, 44% σε 5 εβδομάδες και 47% σε 10 εβδομάδες, υποδεικνύοντας ότι μπορεί να είναι μια σημαντική διαδικασία περιβαλλοντικής πορείας στο έδαφος.

-Εάν απελευθερωθεί στο νερό, και με βάση τον K_{oc} , δεν αναμένεται να απορροφηθεί στα ιζήματα και τα αιωρούμενα στερεά. Η πτητικότητα από τις επιφάνειες του νερού βασίζεται στη σταθερά του νόμου του Henry. Εκτιμώμενη πτητικότητα ημιζωής για ένα μοντέλο ποταμιού και λίμνης είναι 2,7 ώρες και 3,5 ημέρες, αντίστοιχα (PubChem).

2.1.2 Τολουόλιο

Το τολουόλιο είναι ένα διαυγές άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική αρωματική οσμή, λιγότερο πυκνό από το νερό και αδιάλυτο σε αυτό, έτσι ώστε θα παρατηρηθεί να επιπλέει, ενώ οι ατμοί του είναι βαρύτεροι από τον αέρα. Χρησιμοποιείται στην αεροπορία και στα καύσιμα αυτοκινήτων, ως διαλύτης για τη δημιουργία βενζίνης, καθώς και για τη δημιουργία άλλων χημικών ουσιών. Η μεγαλύτερη απελευθέρωση τολουόλης στο περιβάλλον σχετίζεται με την παραγωγή, τη μεταφορά και τη χρήση βενζίνης, η οποία περιέχει 5-8 % τολουόλη. Επίσης, η τολουόλη αποτελεί και ένα κοινό εσωτερικό ρύπο, αφού περιέχεται σε ευρέως χρησιμοποιούμενα οικιακά προϊόντα όπως οι μπογιές, οι κόλλες, τα βερνίκια νυχιών, αλλά και από τον καπνό του τσιγάρου. Ακόμη έχει εντοπισθεί περιστασιακά σε προμήθειες πόσιμου νερού αλλά σε λίγες περιπτώσεις, καθώς οι συγκεντρώσεις είναι σχετικά χαμηλές, όμως μπορεί να αυξηθούν κατά πολύ κοντά σε τοποθεσίες βιομηχανικής ρύπανσης. Επίπεδα τολουόλιου έχουν μετρηθεί σε αγροτικές, αστικές περιοχές και αέρα, στους εσωτερικούς χώρους, κατά μέσο όρο 1.3, 10.8, και 31.5 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο ($\mu\text{g} / \text{m}^3$), αντίστοιχα (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=161&tid=).

❖ Κίνδυνοι για την υγεία

Η έκθεση σε τολουόλιο μπορεί να προκύψει από την αναπνοή στο χώρο του ευρύτερου περιβάλλοντος ή του εσωτερικού αέρα. Κύριο όργανο-στόχος είναι το κεντρικό νευρικό σύστημα (ΚΝΣ) , τόσο στον άνθρωπο όσο και στα ζώα, και αφορά οξεία (βραχυπρόθεσμη) και χρόνια (μακροπρόθεσμη) έκθεση αντίστοιχα. Συνήθως τα συμπτώματα περιλαμβάνουν κόπωση, υπνηλία, πονοκεφάλους και ναυτία. Η χρόνια έκθεση, κυρίως κατά την εισπνοή των ανθρώπων σε τολουόλιο, προκαλεί επίσης ερεθισμό του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος και των οφθαλμών, πονόλαιμο, ζάλη και κεφαλαλγία. Μελέτες σε ανθρώπους έχουν αναφέρει επίσης επιδράσεις στην ανάπτυξη, ελλείμματα προσοχής, μικρές ανωμαλίες στα άκρα και την κρανιοπροσωπική περιοχή, καθώς και στα παιδιά των εγκύων γυναικών που εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα τολουόλιου ή μικτούς διαλύτες με εισπνοή. Η ΕΡΑ κατέληξε στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες για την

εκτίμηση της ενδεχόμενης καρκινογόνου δράσης του τολουολίου (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/toluene>).

❖ Τύχη στο περιβάλλον

-Αν απελευθερωθεί στον αέρα, με πίεση ατμών 28,4 mm Hg στους 25 °C, το τολουόλιο θα υπάρχει μόνο ως ατμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ατμοσφαιρικό τολουόλιο υποβαθμίζεται στην ατμόσφαιρα αφού αντιδράσει με φωτοχημικά παραχθέντες ρίζες υδροξυλίου. Ο χρόνος ημιζωής για αυτή την αντίδραση στον αέρα υπολογίζεται σε 3 ημέρες. Το τολουόλιο μπορεί επίσης να αποδομηθεί στην ατμόσφαιρα ύστερα από αντίδραση με ρίζες νιτρικού και μόρια όζοντος, αλλά αυτές οι αντιδράσεις είναι πολύ αργές για να είναι σημαντικές για το περιβάλλον.

-Αν κυκλοφορήσει στο έδαφος, αναμένεται να έχει υψηλή έως μέτρια κινητικότητα βασισμένο σε τιμές K_{oc} μεταξύ 37 και 178. Η πτητικότητα από υγρές επιφάνειες εδάφους εξαρτάται από τη σταθερά Henry. Ακόμη, δύναται να εξαερωθεί από ξηρές επιφάνειες εδάφους με βάση την πίεση των ατμών του. Βιοαποικοδόμηση αναμένεται να συμβεί ταχέως σε επιφάνειες του εδάφους, με χρόνο ημιζωής από αρκετές ώρες έως 71 ημέρες.

-Εάν απελευθερωθεί στο νερό, δεν αναμένεται να απορροφηθεί στα αιωρούμενα στερεά και ιζήματα καθώς μετράται σε ιζήματα λίμνης το K_{oc} σε ποσότητα 166. Βιοαποικοδόμηση αναμένεται να συμβεί γρήγορα στο νερό, με αναφερόμενες ημιζωές 4 και 56 ημέρες σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες, αντίστοιχα. Η πτητικότητα του από τις επιφάνειες του νερού βασίζεται στη σταθερά του νόμου του Henry. Εκτιμώμενη πτητικότητα ημιζωής για ένα μοντέλο ποταμιού και λίμνης είναι 1 ώρα και 4 ημέρες, αντίστοιχα (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/toluene#section=Ecological-Information).

2.1.3 Αιθυλοβενζόλιο

Το Αιθυλοβενζόλιο είναι ένα άχρωμο, εύφλεκτο υγρό που μυρίζει σαν τη βενζίνη. Είναι λιγότερο πυκνό από το νερό και αδιάλυτο σε αυτό, καθώς και οι ατμοί του είναι βαρύτεροι από τον αέρα. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή στυρολίου. Το αιθύλιο βρίσκεται παντού στον αέρα, κυρίως λόγω των βιομηχανικών εκπομπών και των καυσαερίων των αυτοκινήτων, καθώς η βενζίνη περιέχει 1-2% αιθύλιο. Σε εσωτερικούς χώρους το αιθύλιο εντοπίζεται ως αποτέλεσμα της χρήσης καταναλωτικών προϊόντων, όπως παρασιτοκτόνα, φωτοτυπικά υγρής διαδικασίας, διαλύτες, κόλλα χαλί, χρώματα, βερνίκια, προϊόντα αυτοκινητοβιομηχανίας, κόλλες, και προϊόντα κατεργασίας υφάσματος και δέρματος. Πιο σπάνια βρίσκεται και στο πόσιμο νερό. Τα επίπεδα του αιθυλοβενζολίου σε μη ρυπασμένα νερά είναι γενικά μικρότερα του 0,1 ppb (www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=383&tid=66). Πολύ μεγάλες τιμές μετρούνται σε περιοχές απόθεσης απορριμμάτων, διαρροής καυσίμου και βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Επίσης, χρησιμοποιείται ως συστατικό ασφάλτου και νάφθας, και βρίσκεται ακόμα σε μεταποιημένα προϊόντα, όπως τα μελάνια, τα φυτοφάρμακα, και τα χρώματα (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylbenzene#section=Top>).

❖ Κίνδυνοι για την υγεία

Οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση σε αιθυλοβενζόλιο σε ανθρώπους, οδηγεί σε αναπνευστικές επιδράσεις, όπως ερεθισμό του λαιμού και συστολή του στήθους, ερεθισμό των ματιών, και νευρολογικές επιπτώσεις, όπως ζάλη. Μελέτες έχουν αναφέρει επιδράσεις στο αίμα, το συκώτι, τα νεφρά λόγω χρόνια έκθεσης μέσω εισπνοής σε αιθυλοβενζόλιο. Για καρκινογόνες επιπτώσεις του αιθυλοβενζολίου στον άνθρωπο δεν υπάρχουν πολλές και διαθέσιμες πληροφορίες. Η ΕΡΑ έχει ταξινομήσει το αιθυλοβενζόλιο ως ομάδα Δ, δηλαδή δεν το θεωρεί υπαίτιο ως προς την ανθρώπινη καρκινογένεση (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylbenzene#section=Top).

❖ Τύχη στο περιβάλλον

-Αν απελευθερωθεί στον αέρα, η πίεση ατμών 9.6 mm Hg στους 25 βαθμούς C, υποδηλώνει ότι το αιθυλοβενζόλιο θα υπάρχει μόνο ως ατμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρόμοια με τα παραπάνω στοιχεία, στην ατμόσφαιρα υποβαθμίζεται αφού αντιδράσει με ρίζες υδροξυλίου. Ο χρόνος ημιζωής για αυτή την αντίδραση στον αέρα υπολογίζεται να είναι 55 ώρες.

-Αν απελευθερωθεί στο έδαφος, αναμένεται να έχει μέτρια κινητικότητα με βάση μια εκτιμώμενη K_{oc} των 520. Η εξάτμιση από υγρές επιφάνειες του εδάφους βασίζεται στη σταθερά του νόμου του Henry. Επιπλέον μπορεί να εξαερωθεί από ξηρές επιφάνειες εδάφους με βάση την πίεση των ατμών. Βιοαποικοδόμηση στο έδαφος πραγματοποιείται μέσω διαδικασιών μείωσης με νιτρικό οξύ.

-Αν απελευθερωθεί στο νερό, μπορεί να προσροφηθεί από αιωρούμενα στερεά και ιζήματα με βάση την εκτιμώμενη K_{oc} . Η βιοαποικοδόμηση σε μολυσμένο με βενζίνη υδροφόρο ορίζοντα, κυμαίνεται από 10 έως 16 ημέρες υπό αερόβιες συνθήκες. Ενδεικτικά, αιθυλοβενζόλιο αποδομήθηκε σε 8 ημέρες σε υπόγεια ύδατα και 10 ημέρες σε θαλασσινό νερό ως συστατικό πετρελαίου εσωτερικής καύσης. Η πτητικότητα από τις επιφάνειες του νερού αναμένεται να επηρεάζεται από τη σταθερά του νόμου Henry. Η εκτιμώμενη πτητικότητα ημιζωής για ένα μοντέλο ποταμίου και λίμνης είναι 1.1 και 99 ώρες, αντίστοιχα (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylbenzene#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary).

2.1.4 Ξυλόλια

Το ξυλόλιο συνήθως περιέχει περίπου 40-65% m-ξυλόλιο και έως 20% καθενός από τα ο-ξυλόλιο και p-ξυλόλιο, αντίστοιχα, και αιθυλοβενζόλιο. Το ορθο-ξυλόλιο είναι η μοναδική φυσική μορφή ξυλολίου στο περιβάλλον, ενώ οι άλλες 2 μορφές είναι τεχνητές. Τα ξυλόλια απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως διάχυτες εκπομπές από βιομηχανικές πηγές, από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, αφού περιέχονται 7-10% στη βενζίνη, καθώς και λόγω της πτητικότητάς τους από τη χρήση τους ως

διαλύτη. Υψηλότερα επίπεδα από 0,23 ppb έχουν μετρηθεί σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις τα επίπεδα συγκέντρωσής τους σε εσωτερικούς χώρους ξεπερνάνε εκείνα των εξωτερικών, ειδικά στα κτίρια λόγω του ανεπαρκή εξαερισμού. Τα ξυλόλια απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως διάχυτες εκπομπές, από βιομηχανικές πηγές, από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, καθώς και λόγω της πτητικότητάς τους από τη χρήση τους ως διαλύτη (<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=296&tid=53>).

❖ Κίνδυνοι για την υγεία

Οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση εισπνοής σε μικτά ξυλόλια σε ανθρώπους οδηγεί σε ερεθισμό των ματιών, της μύτης και του λαιμού, γαστρεντερικές επιπτώσεις, και νευρολογικές επιπτώσεις. Χρόνια (μακροπρόθεσμη) έκθεση μέσω της εισπνοής του ανθρώπου σε μικτό ξυλόλιο, προκαλεί πρόβλημα κυρίως στο κεντρικό νευρικό σύστημα (ΚΝΣ), όπως πονοκέφαλο, ζάλη, κόπωση, ρίγη, και έλλειψη συντονισμού. Οι μείζονες κίνδυνοι που ανέκυψαν κατά τη χρήση και το χειρισμό των ξυλολίων, προέρχονται από τοξικολογικές ιδιότητες και από την ευφλεκτότητά τους. Είναι τοξικά σε όλους τους τρόπους έκθεσης (δηλαδή, διά του δέρματος, της κατάποσης και της εισπνοής). Μπορούν ακόμα να προκαλέσουν ερεθισμό του δέρματος, ηπατική δυσλειτουργία, πνευμονικό οίδημα, κώμα και σε εξαιρετικές περιπτώσεις και θάνατο. Επίσης έχουν αναφερθεί αναπνευστικές και καρδιαγγειακές επιδράσεις. Η ΕΡΑ έχει ταξινομήσει τα μικτά ξυλόλια ως ομάδα Δ, δεν μπορούν δηλαδή να θεωρηθούν υπαίτια ως προς την ανθρώπινη καρκινογένεση (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6850715#section=Human-Toxicity-Excerpts>).

❖ Τύχη στο περιβάλλον

-Αν απελευθερωθούν στον αέρα, οι πιέσεις ατμών των ανεξαρτήτων ισομερών κυμαίνονται από 6,61 έως 8,80 mm Hg στους 25 °C και δείχνουν ότι τα ξυλόλια θα υπάρχουν μόνο στη φάση ατμού στην ατμόσφαιρα. Τα αέρια ξυλόλια θα υποβαθμιστούν στην ατμόσφαιρα, αντιδρώντας με φωτοχημικά παραχθέντες ρίζες υδροξυλίου, ενώ οι ημιζωή για αυτή την αντίδραση στον αέρα υπολογίζεται να είναι 16-28 ώρες.

-Αν απελευθερωθούν στο έδαφος, τα ξυλόλια αναμένεται να έχουν από πολύ υψηλή έως μέτρια κινητικότητα, που βασίζεται σε τιμές K_{oc} που κυμαίνονται από 39-365 για τα μεμονωμένα ισομερή. Ξυλόλια μπορεί να εξαερωθούν από ξηρές επιφάνειες εδάφους με βάση το εύρος των τιμών και την τάση ατμών. Χρόνοι ημιζωής για πλήρη υποβάθμιση των ξυολίων σε αερόβια εδάφη και ιζήματα κυμαίνονται από 5 έως 115 ημέρες. Ωστόσο, η βιοαποικοδόμηση ξυολίων μπορεί να προχωρήσει πιο αργά κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

-Αν απελευθερωθούν στο νερό, τα ξυλόλια δεν αναμένεται να απορροφηθούν στα αιωρούμενα στερεά και ιζήματα σύμφωνα με το φάσμα των τιμών K_{oc}. Σε γενικές γραμμές, έχει βρεθεί ότι τα ξυλόλια βιοαποικοδομούνται σε δείγματα υπόγειων υδάτων υπό αερόβιες συνθήκες και μπορεί να αποικοδομούνται υπό αναερόβιες απονιτροποιητικές συνθήκες. Εκτιμώμενη πτητικότητα ημιζωής για ένα μοντέλο ποταμίου και λίμνης είναι 3 ώρες και 4 ημέρες αντίστοιχα (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6850715#section=Ecological-Information>).

Πίνακας 1: Συγκεντρώσεις για βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο στον αέρα και το νερό (*Dr Frederic Leusch & Dr Michael Bartkow, 2010*).

Αέρας (μg/m)				
Απομακρυσμένες αγροτικές περιοχές	0.2 - 16	0.5 - 260	0.2 - 1.6	<0.1 - 3
Βιομηχανικό κέντρο με μεγάλη κυκλοφορία	έως 349	έως 1310	έως 360	έως 775
Νερό (ppb ή μg/L)				
Επιφανειακό νερό	<0.1-2.1	<1 - 15	<0.1 - 1.8	<0.1-1.2
Μολυσμένο επιφανειακό νερό	έως 100	NA*	έως 15	έως 32
Υπόγειο νερό	<0.1-1.8	<1 - 100	<0.1 - 1.1	<0.1-0.5
Μολυσμένο υπόγειο νερό	έως 330	έως 3500	έως 2000	έως 1340
Πόσιμο νερό	<0.1 - 5	<1 - 27	<1 - 10	<0.1-12


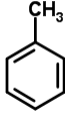
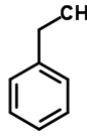
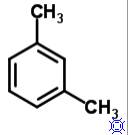
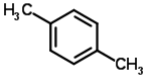
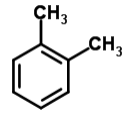
-*NA : δεν ισχύει

Πίνακας 2: Προβλεπόμενη ημερήσια πρόσληψη για βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια (BTEX). Όλες οι τιμές είναι σε όλα σε μg/d (*Dr Frederic Leusch & Dr Michael Bartkow, 2010*).

Εισπνοή	90 -1300	2 -12000	2-3,600	70-2000
Κάπνισμα	1800	2000	40a	έως 190
Φαγητό	έως 250	έως 64	NA	NA
Πόσιμο νερό	έως 10 ^b	έως 43	έως 20 ^b	έως 24 ^b

-*NA : δεν ισχύει

Πίνακας 3: Σύνοψη φυσικο-χημικών ιδιοτήτων των BTEX (Φωτεινή Σημαντηράκη, 2014 και Morrison, R. D, 1999).

Ρύποι	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	m-ξυλένιο	p-ξυλένιο	o-ξυλένιο
Χημική δομή						
Χημικός τύπος	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Μοριακό βάρος (g/mole)	78.12	92.15	106.18	106.18	106.18	106.18
Πολικότητα	Μη πολικό	Μη πολικό	Μη πολικό	Μη πολικό	Μη πολικό	Μη πολικό
Βιοαποδόμηση /ιμζωή σε υπόγειο νερό (hr) (25 °C)	Αερόβια / (240-17280)hr	Αναερόβια / Αερόβια/ (168-672) hr	Αερόβια/ (144-5472) hr	Αερόβια/ (336-8640) hr	Αερόβια / (336-8640) hr	Αερόβια / (336-8640) hr
Διαλυτότητα (mg/l) (25 °C)	1760	573	177	146-173	213	180-200
Ειδική πυκνότητα (20 °C)	0.8787	0.8669	0.8670	0.8642	0.8802	0.8610
Συντελεστής K _{ow} (20 °C)	2.13	2.69	3.15	3.20	3.13	3.15
Σταθερά Henry (25°C) KPa*m/mol	0.55	0.67	0.80	0.70	0.50	0.71
Τάση ατμών (20 °C) mm Hg	95.2	28.4	9.5	6.15	6.6	6.5
Μέγιστα επιτρεπτά όρια ρύπανσης (mg/l)	0.005	1	0.7	10	10	10

2.2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ

Η εξάτμιση είναι η κυρίαρχη διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία του *air stripping* και εκφράζει το φαινόμενο της μεταφοράς των συστατικών, που βρίσκονται στην υγρή φάση, στην αέρια φάση. Η διαδικασία αυτή, διαταράσσει την ισορροπία ανάμεσα στην υγρή και την αέρια φάση, μέσω της διοχέτευσης αέρα, γεγονός το οποίο αυξάνει τη συγκέντρωση των VOC στην αέρια φάση. Η τάση εξάτμισης ενός συγκεκριμένου ρυπαντή καθορίζεται από την τάση ατμών του και τη σταθερά του νόμου του Henry. Τα BTEX είναι χαρακτηριστικοί ρυπαντές που μπορούν να επεξεργαστούν με την διαδικασία *air stripping*, καθώς η τάση ατμών τους είναι μεγαλύτερη από 5mm και η σταθερά Henry μεγαλύτερη από 10^{-5} atm*m³/mol. Ως συντελεστής κατανομής ισορροπίας αντανakλά τη σχετική μεταβλητότητα μιας συγκεκριμένης ένωσης, και αντιπροσωπεύει μια βασική φυσική ιδιότητα σε σχέση με τη συμπεριφορά και τη μοίρα της ένωσης στο περιβάλλον, καθώς και τη δυνατότητα εφαρμογής πιθανών μεθόδων θεραπείας, όπως η εκχύση των μολυσμένων υπόγειων υδάτων (Staudinger, J., & Roberts, 2001). Η εξάτμιση εξαρτάται από διαφορετικούς νόμους, ανάλογα με το αν ο ρυπαντής είναι διαλυμένος σε οργανικό διαλύτη ή σε νερό. Ο νόμος του Raoult ισχύει στην ακόρεστη ζώνη, όταν ο ρυπαντής υπάρχει υπό τη μορφή ενός συστατικού που είναι αναμεμιγμένο με μία οργανική φάση. Αυτός ο νόμος, ο οποίος ισχύει σε συνθήκες ισορροπίας, δηλώνει ότι η μερική πίεση των ατμών ενός οποιοδήποτε ρυπαντή, πάνω από ένα μη υδατικής φάσης υγρό (NAPL), ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα του ρυπαντή στο NAPL, πολλαπλασιασμένο με την τάση ατμών του καθαρού ρυπαντή:

$$P_i = P_{vp} \cdot X_i$$

Όπου, P_i είναι η μερική πίεση του ρυπαντή i (atm), P_{vp} είναι η τάση ατμού του καθαρού συστατικού (atm) και X_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του ρυπαντή i στο μίγμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η τάση ατμών του ρυπαντή, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα ο ρυπαντής να υπάρχει στην αέρια φάση. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι ο νόμος του Raoult, σε συνδυασμό με τις συνθήκες τοπικής ισορροπίας, δεν προβλέπει ικανοποιητικά και με ακρίβεια την ποσότητα της μάζας

που αφαιρείται όταν οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές, όταν εμφανίζεται ετερογένεια στην υπόγεια ροή ή όταν υπάρχουν περιορισμοί μεταφοράς μάζας από την υδατική ή τη στερεή φάση στην αέρια. Η κατανομή των VOC στην αέρια και στην υγρή φάση καθορίζεται από το νόμο του Henry, όταν βρίσκονται διαλυμένοι στο νερό, όπως στην περίπτωση της κορεσμένης ζώνης. Ο νόμος του Henry δηλώνει ότι υπό συνθήκες ισορροπίας η μερική πίεση ενός αερίου (π.χ. πτητικού χημικού), πάνω από το νερό, είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του χημικού στην υγρή φάση:

$$P_g = Hc \cdot C_i$$

Όπου, P_g είναι η μερική πίεση του αερίου (atm), H_c είναι η σταθερά Henry (atm m³ / mol) και C_i είναι η συγκέντρωση του χημικού στην υγρή φάση (mol/ m³). Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά Henry, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα ο ρυπαντής να υπάρχει στην αέρια φάση, σε συνθήκες ισορροπίας. Παρόλα αυτά, σε συστήματα, όπου πραγματοποιείται διάχυση του αέρα, όπως στη μέθοδο *Air stripping*, δεν επικρατούν συνθήκες ισορροπίας, λόγω του ότι, με την άνοδο του αέρα στην ακόρεστη ζώνη, οι συγκεντρώσεις του ρυπαντή στην αέρια φάση μεταβάλλονται. Όσο μεγαλύτερη είναι σταθερά Henry για ένα VOC, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα από αυτόν μπορεί να δεσμευτεί από τις φυσαλίδες αέρα που κινούνται ανοδικά. Η θερμοκρασία επίσης, μπορεί να μεταβάλλει τη σταθερά Henry δεδομένου ότι η τάση ατμών εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία (Μαρία Αϊβαλιώτη, 2011).

2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

2.3.1 Air sparging

Η τεχνολογία *in situ air sparging*, χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση των πτητικών οργανικών ενώσεων που είναι διαλυμένες σε υπόγεια ύδατα, προσροφημένες στα κορεσμένα εδάφη, και παγιδευμένες στους πόρους της κορεσμένης ζώνης. Περιλαμβάνει την έγχυση ατμοσφαιρικού αέρα, υπό πίεση,

μέσα στην κορεσμένη ζώνη, για την εξαέρωση των πτητικών ουσιών από τα υπόγεια ύδατα και για την προώθηση της βιοαποικοδόμησης μέσω αυξανόμενης συγκέντρωσης υπόγειου οξυγόνου (*GWRTAC, 1996a, Biorem, 1998 and Benner et al., 2002*). Ο αέρας σχηματίζει διαύλους μέσω του μολυσμένου πλουμίου, καθώς ρέει προς τα πάνω, μέσα από την κορεσμένη ζώνη. Εξαερώνει τις μολυσματικές ουσίες στα κανάλια ροής και τα μεταφέρει στην ζώνη διηθήσεως των υδάτων, όπου είτε θα βιοδιασπαστούν ή θα αφαιρεθούν από ένα σύστημα SVE. Τρεις μηχανισμοί απομάκρυνσης της μόλυνσης συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας air sparging:

1. επί τόπου απογύμνωση των διαλυμένων πτητικών οργανικών ενώσεων
2. την αεριοποίηση των ρύπων που έχουν παγιδευτεί και απορροφηθεί κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα στο τριχοειδές περιθώριο
3. αερόβια βιοαποικοδόμηση (*Khan F. I. et al., 2004*).

2.3.2 Passive/reactive walls

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην φυσική κίνηση του νερού για να φέρει τους ρύπους προς και μέσω τη δομής ενός τοιχώματος. Καθώς τα μολυσμένα υπόγεια ύδατα διέρχονται διαμέσου του τοιχώματος, οι μολυντές είτε παγιδεύονται στο τοίχωμα ή μετατρέπονται σε αβλαβείς ουσίες που ρέουν έξω από αυτό. Η τεχνολογία των τοιχωμάτων στοχεύει κυρίως στις ομάδες ρύπων που σχετίζονται με πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs), και ανόργανους ρύπους (*USEPA, 1996d*).

Οι τρεις πιο συχνές χρήσεις αυτών των τοιχωμάτων είναι:

1. Εμπόδια ρόφησης με πρόσμιξη σφραγισμάτων, για την απομάκρυνση ρύπων από υπόγεια νερά, με φυσική αφαίρεση κατά την κατακράτησή τους στη φραγμένη επιφάνεια. Οι ζεόλιθοι και ο ενεργός άνθρακας είναι δύο παραδείγματα εμποδίων ρόφησης.

2. Εμπόδια καθίζησης που αντιδρούν με τους ρύπους των υπόγειων υδάτων, καθώς περνούν μέσα από το τοίχωμα, μετατρέποντάς τους σε ευδιάλυτες ουσίες που καθιζάνουν.
3. Εμπόδια υποβάθμισης, που με αντιδράσεις διασπούν τους ρύπους στα υπόγεια ύδατα σε αβλαβή προϊόντα. Η πλήρωση τοίχους με κόκκους σιδήρου, βοηθά να υποβαθμίσει κάποια VOCs, ενώ με ένα μείγμα από θρεπτικά στοιχεία και πηγές οξυγόνου διεγείρουν τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών που βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα (*Khan F. I. et al., 2004*).

2.3.3 Bioslurping

Είναι μια νέα τεχνολογία *in situ* αποκατάστασης, που συνδυάζει στοιχεία βιοαερισμού και ενισχυμένης άντλησης κενού, για να ανακτήσει προϊόν από τα υπόγεια ύδατα και το έδαφος με παράλληλη προώθηση της αερόβιας βιολογικής αποκατάστασης των υδρογονανθράκων. Η διαδικασία της αναρρόφησης και ανάκτησης αφαιρεί το προϊόν μαζί με κάποια υπόγεια ύδατα, η εξαγωγή με ατμό αφαιρεί υψηλής πτητικότητας ατμούς και ο βιοαερισμός ενισχύει την βιοαποικοδόμηση τόσο στη ζώνη διήθησης, όσο και στο τριχοειδές περιθώριο. Τα υγρά (προϊόν και διάλυμα υπόγειων υδάτων), απομακρύνονται με σωλήνα (*slurp*) και αποστέλλονται σε ένα διαχωριστή ελαίου / νερού, και οι ατμοί σε ένα διαχωριστή υγρού / ατμού. Επιπλέον, η εκχύλιση των ατμών μέσω του σωλήνα *slurp* προάγει τον αερισμό στην ακόρεστη ζώνη, αυξάνει την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, και ως εκ τούτου τον δείκτη αερόβιας αποδόμησης (*Khan F. I. et al., 2004*).

2.3.4 Ultraviolet-oxidation

Η οξείδωση με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) αποτελεί μία από τις πλέον σημαντικές τεχνολογίες και ως μια βιώσιμη αγωγή για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούν ένα οξειδωτικό με βάση το οξυγόνο (π.χ. όζον ή υπεροξείδιο του υδρογόνου), σε συνδυασμό με υπεριώδες φως. Σε

αυτή τη διαδικασία οι βολβοί UV τοποθετούνται σε έναν αντιδραστήρα όπου το οξειδωτικό έρχεται σε επαφή με τους ρύπους στα υπόγεια νερά (*Asante-Duah, 1996, Brillas et al., 2003 and Liang et al., 2003*).

Η UV-οξείδωση έχει δύο βασικές μορφές:

1. Συστήματα UV-υπεροξειδίου, όπου UV φώτα υψηλής έντασης καταλύουν το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τους ρύπους και τους οξειδώνουν χημικά σε λιγότερο επιβλαβείς ενώσεις. Με επαρκή οξείδωση και έκθεση στο φως, το τελικό προϊόν θα είναι νερό, διοξείδιο του άνθρακα, και το κατάλληλο ανόργανο άλας.
2. Συστήματα UV-όζον, όπου αξιοποιούνται οι ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες της υπεριώδους φωτός και του όζοντος. Υπεριώδες φως και όζον δρουν συνεργικά για την οξείδωση των ρύπων (*Khan F. I. et al., 2004*).

2.3.5 Biosparging

Στη συγκεκριμένη μέθοδο ο αέρας και τα θρεπτικά συστατικά εγχέονται στο έδαφος κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα, όπου αυτό θα ενισχύσει την αποικοδόμηση των ρύπων από φυσικούς οργανισμούς. Αυτή η *in situ* τεχνολογία χρησιμοποιεί γενικά μικροοργανισμούς που είναι γηγενείς στην περιοχή καθαρισμού. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα προϊόντα πετρελαίου διαλυμένο σε υπόγεια ύδατα, ή προσροφημένο στο έδαφος κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα και εντός του τριχοειδούς περιθωρίου. Συχνά έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με SVE, ειδικά όταν είναι παρούσες πτητικές ουσίες (*Khan F. I. et al., 2004*).

2.3.6 Groundwater circulation wells

Είναι μια νέα και αναπτυσσόμενη τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των μολυσματικών ουσιών από τα υπόγεια ύδατα και κορεσμένα εδάφη. Είναι σχετικά απλή στο σχεδιασμό και έχει χαμηλές απαιτήσεις συντήρησης. Η

διαδικασία της κυκλοφορίας των υπογείων υδάτων αφαιρεί συνεχώς πτητικές οργανικές ενώσεις από τα υπόγεια ύδατα, χωρίς να χρειαστεί αυτά να έλθουν στην επιφάνεια. Η πιο κοινή διαμόρφωση των φρεατίων ανακυκλοφορίας περιλαμβάνει την έγχυση αέρα μέσα από το εσωτερικό περίβλημα, μειώνοντας έτσι την πυκνότητα των υπογείων υδάτων, επιτρέποντάς τους να αναδυθούν. Κατά τη διαδικασία ανάδυσης, τα υπόγεια ύδατα περνάνε διαμέσου του κάτω συστήματος διαλογής και απογυμνώνονται μερικώς από πτητικές ενώσεις. Τα υπόγεια ύδατα στη συνέχεια κινούνται προς το άνω εσωτερικό περίβλημα. Τελικά κινούνται προς το εξωτερικό περίβλημα με διέλευση μέσα από το σύστημα άνω διαλογής υδάτων προς τη ζώνη διήθησης. Έτσι, στο υπέδαφος, τα απο-μολυσμένα υπόγεια ύδατα ρέουν προς το κατώτερο τμήμα του υδροφόρου ορίζοντα και αντικαθιστούν το νερό το οποίο έχει αναδυθεί λόγω της διαφοράς πυκνότητας. Αυτό δημιουργεί ένα υδραυλικό μοντέλο κυκλοφορίας, το οποίο επιτρέπει την αποκατάσταση μολυσμένων υπογείων υδάτων (Khan F. I. et al., 2004).

2.3.7 Natural attenuation

Η φυσική εξασθένηση, που είναι επίσης γνωστή ως παθητική αποκατάσταση, *in situ* βιολογική αποκατάσταση, εγγενή αποκατάσταση, βιοεξασθένηση, και εγγενή βιοαποκατάσταση, αποτελεί μια *in situ* μέθοδο επεξεργασίας που χρησιμοποιεί τις φυσικές διαδικασίες για τον περιορισμό της εξάπλωσης της μόλυνσης από χημικές διαρροές, και τη μείωση της συγκέντρωσης και ποσότητας των ρύπων σε μολυσμένες περιοχές. Οι διαδικασίες φυσικής εξασθένησης συχνά χαρακτηρίζονται ως καταστροφικές ή μη-καταστροφικές. Η καταστροφικές διεργασίες εξαλείφουν τις μολυσματικές ουσίες, ενώ οι μη-καταστροφικές διεργασίες προκαλούν μείωση (USEPA, 1996c). Φυσική εξασθένηση είναι μια προληπτική προσέγγιση που επικεντρώνεται στην επαλήθευση και την παρακολούθηση των φυσικών διεργασιών αποκατάστασης, αντί να στηρίζεται εξ ολοκλήρου σε μηχανικές διαδικασίες. Πριν προταθεί η φυσική εξασθένηση για μία περιοχή, πρέπει να συλλέγονται δείγματα από το έδαφος και τα υπόγεια ύδατα και να αναλύονται, για

να τεκμηριωθεί και να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των φυσικών διαδικασιών, για τη μείωση των συγκεντρώσεων ρύπων σε βάθος χρόνου.

Η φυσική εξασθένιση στηρίζεται στις παρακάτω διαδικασίες:

1. Αραίωση ή διασπορά, όπου συμβαίνει όταν ανακατεύονται οι ρυπαντές με το έδαφος και τα υπόγεια ύδατα με την πάροδο του χρόνου. Η παραπάνω διαδικασία όμως δεν καταστρέφει τους μολυντές (*Khan F. I. et al., 2004*).
2. Προσρόφηση, η οποία εμφανίζεται όταν οι ρύποι προσμιγνύονται ή ροφούνται σε υπόγεια σωματίδια του εδάφους. Αυτό εμποδίζει τους ρύπους από τη μετάβαση σε μια περιοχή, όπου θα μπορούσαν να αποτελέσουν απειλή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (*USEPA, 1996c*).
3. Βιοαποικοδόμηση ή βιοαποκατάσταση, είναι μια διαδικασία κατά την οποία φυσικοί μικροοργανισμοί (δηλ. ζυμομύκητες, μύκητες, ή βακτήρια) βοηθούν στην κατάρρευση ή την υποβάθμιση επικίνδυνων ουσιών σε λιγότερο τοξικές ή μη τοξικές ουσίες. Υπάρχουν τρεις διαδικασίες ενισχύσεως των μικροοργανισμών: ζύμωση, αερόβια αναπνοή, και αναερόβια αναπνοή (*Khan F. I. et al., 2004*).

2.3.8 Groundwater Extraction and Aboveground Treatment (Pump and Treat)

Τα συστήματα P&T βασίζονται στην ιδέα της εκχύλισης μολυσμένων υπόγειων υδάτων για επεξεργασία στην επιφάνεια. Το επεξεργασμένο νερό μπορεί να αντικατασταθεί και να επαναχορηγηθεί στον υδροφόρο ορίζοντα, αφού απορριφθεί σε κάποιο φυσικό φρεάτιο ή σε σύστημα αποχέτευσης ή σε ορισμένες περιπτώσεις, να αναμειχθεί με νερό βιομηχανικής ή δημόσιας παροχής νερού. Τα κύρια πλεονεκτήματα της επεξεργασίας P&T σε σχέση με τις *in situ* επεξεργασίες είναι ο έλεγχος όλης της διαδικασίας και η εμπιστοσύνη στην αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας αυτής, λόγω της ικανότητας να ελέγχει άμεσα και να τροποποιεί τις παραμέτρους επεξεργασίας (*ITRC, 2005*).

2.4 AIR STRIPPING

2.4.1 Γενικά

Είναι μια διαδικασία απομάκρυνσης πτητικών ρύπων από το νερό, παρέχοντας την επαφή μεταξύ του υγρού και του αερίου για την επεξεργασία του πόσιμου νερού, βιομηχανικών εγκαταστάσεων καθαρισμού λυμάτων και επεξεργασία των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων (*Abdullahi, Mohammed Evuti, et al., 2014*). Το μολυσμένο νερό έρχεται σε στενή επαφή με τον αέρα έτσι ώστε οι διαλυμένοι μολυντές να μεταφερθούν από την υδατική στην αέρια φάση. Οι γενικοί παράμετροι που διέπουν το σχεδιασμό των συστημάτων αυτών είναι η ροή του νερού, οι προσμείξεις που υπάρχουν, και οι συγκεντρώσεις των ρύπων. Η αποδοτικότητα επίσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία του νερού, την αναλογία αέρα/νερού, τον χρόνο επαφής μεταξύ τους, το μέγεθος των σταγονιδίων του νερού, την αποτελεσματική ανάμειξη, την επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για μεταφορά μάζας και τη σταθερά του νόμου του Henry της ένωσης που είναι προς επεξεργασία (*Huang J. C., & Zhang C., 2006*).

Αποτελείται από μια κυλινδρική στήλη, κατασκευασμένη συνήθως από αλουμίνιο ή fiberglass, που περιέχει ένα σύστημα διανομής νερού τοποθετημένο στο πάνω μέρος αυτής και ένα διανομέα αέρα στο κάτω μέρος της. Ενδιάμεσα στους διανομείς υπάρχει πληρωτικό υλικό το οποίο καταλαμβάνει σχεδόν το μεγαλύτερο μέρος της στήλης, το οποίο δημιουργεί στροβιλισμούς στη ροή του νερού, αυξάνοντας την έκθεση της επιφάνειας του στον αέρα (*Ευάγγελος Γιδαράκος, 2005*). Το ρυπασμένο νερό διανέμεται στην κορυφή της στήλης και ρέει προς τα κάτω μέσω του πληρωτικού υλικού. Ταυτόχρονα, ο αέρας εισάγεται στο κάτω μέρος της στήλης, ρέει με αντίθετη ροή προς τα πάνω και μέσω του υλικού. Το πληρωτικό υλικό παρέχει μια εκτεταμένη επιφάνεια και παρακωλύει τη ροή των δύο ρευστών, για να παρατείνει την επαφή μεταξύ τους. Καθώς το νερό έρχεται σε επαφή με τον αέρα, οι πτητικές οργανικές ενώσεις κινούνται από το νερό στον αέρα. Το νερό εγκαταλείπει τον πυθμένα της στήλης εξαντλημένο από τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Τα VOCs μεταφέρονται προς την έξοδο του αέρα στην κορυφή της στήλης με το ρεύμα αέρα (*Srinivasan, A., 2011*).

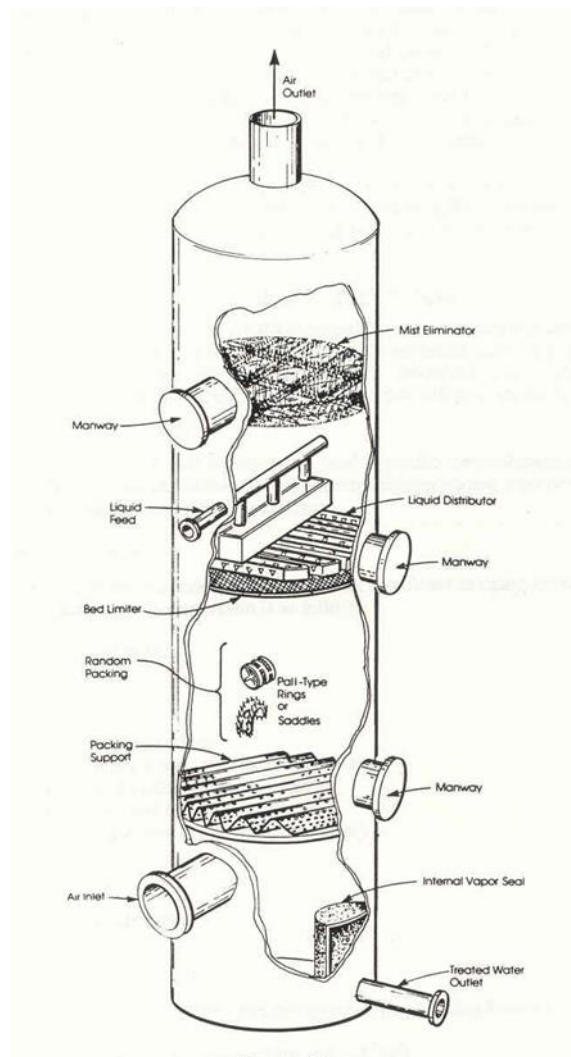
Πίνακας 4: Τεχνολογίες εκφόρτωσης (ITRC, 2005)

Τεχνολογία	Κύρια στοιχεία
Εξαερισμός πληρωτικής στήλης	<ul style="list-style-type: none"> • Νερό τροφοδοτείται μέσω του υλικού συσκευασίας μόνο με τη βαρύτητα • Αέρας εισέρχεται από τη βάση του πύργου και ρέει αντίθετα στη ροή νερού με πίεση • Διανομή νερού και του αέρα πάνω σταυρό στήλη ενόητα επιτυγχάνεται με αεριζόμενους δίσκους στόμιο, γούρνες εισροής, ή ακροφύσια ψεκασμού
Χαμηλού προφίλ εξαερισμός	<ul style="list-style-type: none"> • Το νερό εισέρχεται στην κορυφή μέσω ενός υπερχειλιστή εισόδου • Ο αέρας περνά μέσω των διατρήσεων του δίσκου αερισμού με πίεση • Ο χρόνος επαφής αυξάνεται με τον αριθμό και το μέγεθος των δίσκων, και τον ρυθμό ροής του υγρού
Διάχυση φυσαλίδων	<ul style="list-style-type: none"> • Ο αέρας απελευθερώνεται μέσα από διαχυτές φυσαλίδων από το βάθος μιας γεμάτης με νερό δεξαμενής • Ο χρόνος επαφής αυξάνεται από τη χρήση διαφραγμάτων και / ή πολλαπλών θαλάμων
Στήλη ψεκασμού	<ul style="list-style-type: none"> • Το νερό διέρχεται μέσω ενός ή περισσότερων ακροφυσίων και ψεκάζεται σε μια λεκάνη συλλογής ή ρεζερβουάρ • Υπάρχουν τρεις κατηγορίες Πύργων ψεκασμού: Ταυτόχρονος, κυκλώνας, και αντίθετης ροής
Αναρροφητική ή φυγοκεντρική απογύμνωση	<ul style="list-style-type: none"> • Μολυσμένο ή και ανακυκλωμένου νερό αντλείται μέσω στομιών μέσα σε μια αντίθετης ροής εφαιπτόμενο ρεύμα αέρα.

2.4.2 Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά πύργου εκφύσησης

Ένας πύργος εκφύσησης αέρα έχει δύο κύρια συστατικά:

1. Ένα κάθετο κυλινδρικό καλούπι, των οποίων οι διαστάσεις σε πραγματικές συνθήκες κυμαίνονται από 0,5m έως 3 m ή μεγαλύτερα σε διάμετρο, και από 1 m έως 15 m ή περισσότερο σε ύψος. Ο πύργος περιέχει ένα μεγάλο αριθμό από στοιχεία πληρώσεως (π.χ. tripacks) των οποίων οι επιφάνειες παρέχουν τη διεπαφή για τη μαζική μεταφορά των πτητικών ενώσεων από την υδατική προς την αέρια φάση. Ένα ακροφύσιο αερισμού ή διανομέας υγρού στην κορυφή του πύργου κατανέμει ομοιόμορφα το νερό που εισρέει στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού σε ένα λεπτό ψεκασμό. Το κέλυφος του πύργου είναι συνήθως κατασκευασμένο από FRP, αλουμίνιο, ή από ανοξείδωτο χάλυβα.
2. Ένας φυσητήρας που οδηγεί περιβάλλον ή θερμό αέρα από τον πυθμένα του πύργου στην κορυφή όπου οι πτητικές ενώσεις απομακρύνονται από το νερό που καλύπτει το πληρωτικό υλικό. Συνήθως ένα φίλτρο υγρασίας στην κορυφή της στήλης εμποδίζει τη διαφυγή των μεγάλων ποσοτήτων υδρατμών με το εξερχόμενο αέρα. Για τη συγκράτηση των αέριων ρύπων αρκετές φορές υπάρχει και φίλτρο ενεργού άνθρακα στην έξοδο των απαερίων. Η υδραυλική κεφαλή που είναι αναγκαία για την άντληση του εισρέοντος νερού μέχρι και διαμέσου του ακροφυσίου αερισμού μπορεί να τροφοδοτείται από ήδη αποθηκεμένου προς επεξεργασία νερό ή να το προμηθεύουν αντλίες πηγαδιών, ή μπορεί να παρέχεται πρόσθετη αντλία νερού (Huang J. C., & Shang C., 2006).



Εικόνα 1. Πύργος εκχύσησης

2.4.3 Παράμετροι σχεδιασμού πύργου εκχύσησης

1. Η αναλογία αέρα-νερού που απαιτείται για να παραχθεί μια επιθυμητή απόδοση αφαίρεσης, καθορίζεται από τη συγκέντρωση και τη δυνατότητα απομάκρυνσης της ουσίας μέσω της εκχύσησης, που υποδεικνύεται από τη σταθερά Henry. Μία αύξηση στην αναλογία αέρα-νερού θα οδηγήσει σε μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης, μέχρι ένα σημείο στο οποίο το υγρό συμπαρασύρεται από τον αέρα ροή, με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της πτώσης πίεσης του αέρα μέσα στη στήλη. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως πλημμύρα. Η αντίθετη κατάσταση εμφανίζεται όταν ο ρυθμός ροής του υγρού αυξάνεται μέχρις ότου ο πύργος αρχίζει να γεμίζει με υγρό.

Το γεγονός αυτό επίσης αναφέρεται ως πλημμύρα. Ελέγχοντας την πτώση της πίεσης του αέρα μέσα από στον πύργο εκφύσησης θα σημαντική μείωση του κόστους λειτουργίας του ανεμιστήρα.

2. Το ύψος του πύργου θα επηρεάσει επίσης την απόδοση αφαίρεσης των προσμείξεων. Μια βέλτιστη ισορροπία μεταξύ της αναλογίας αέρα-νερού και ύψος του πύργου, οδηγεί σε αποδεκτά αποτελέσματα απομάκρυνσης με συνδυασμό χαμηλού κεφαλαίου και λειτουργικού κόστους.
3. Ο επιθυμητός ρυθμός ροής του υγρού προς επεξεργασία θα καθορίσει τη διάμετρο του πύργου.
4. Το είδος του πληρωτικού υλικού θα έχει αντίκτυπο στο ρυθμό μεταφοράς μάζας, επειδή η περιοχή της επιφάνειας του υλικού παρέχει τη διεπιφανειακή περιοχή αέρα-νερού (Huang J. C., & Shang C., 2006).

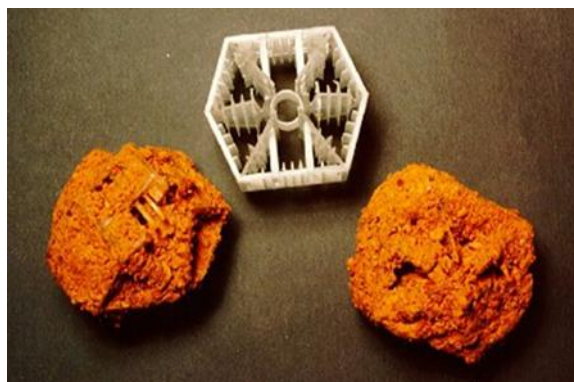
2.4.4 Αποδοτικότητα

Αποτελέσματα ερευνών έχουν υποδείξει ότι πιο οικονομική απομάκρυνση πτητικών ρύπων και πετρελαϊκών υδρογονανθράκων μέσω της διαδικασίας air stripping μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας χαμηλές ροές εισρέοντος υγρού (20 με 75 L/min), υψηλότερες αναλογίες αέρα/υγρού (225 με 900) και μέτριες θερμοκρασίες νερού (16 °C με 28 °C). Οι τεχνολογία πληρωτικών στηλών είναι ικανές να εξαλείψουν περισσότερο από το 99% των ρυπογόνων πτητικών παραγόντων (VOC). Η αύξηση του βάθους του πληρωτικού υλικού ή του αριθμού των δίσκων μπορεί να αυξήσει την απόδοση της διαδικασίας. Η αύξηση της ροής του αέρα, τόσο όσο να αποφευχθεί το φαινόμενο της πλημμύρας, μέσα από μια στήλη πληρωτικού, μπορεί να αυξήσει την αποδοτικότητα. (https://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/COEDG/dg_1110_1_3.pdf).

2.4.5 Αποθέσεις (Fouling)

Συχνά, στους πύργους εκφύσησης εναποτίθενται στερεά, όταν το ασβέστιο υπερβαίνει τα 40 mg/L, ο σίδηρος τα 0,3 mg/L, το μαγνήσιο υπερβαίνει τα 10 mg/L,

ή το μαγγάνιο υπερβαίνει το 0.05 mg/L, ή από βιολογική ανάπτυξη. Έτσι, στις στήλες εκφύσησης πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα να αφαιρείται το πληρωτικό υλικό είτε για να καθαριστεί, είτε να πλυθεί με όξινο διάλυμα. Και οι δύο διαδικασίες είναι χρονοβόρες και δαπανηρές. Έτσι λοιπόν συνιστώνται μικρές μονάδες, που μπορούν εύκολα να αποσυναρμολογούνται για να αφαιρούνται φυσικά οι βιολογικές ή οι στερεές αποθέσεις. Οι μεγαλύτερες μονάδες έχουν θύρες πρόσβασης από την πλευρά του κάθε δίσκου για τον καθαρισμό με ένα ψεκασμό νερού υψηλής πίεσης. Προ επεξεργασία του νερού πριν από την απογύμνωση είναι συχνά απαιτείται. Αθροιστικοί παράγοντες ελέγχου μπορεί να απαιτούνται για ορισμένα υγρά. (Mohamed Ali El-Behlil et al., 2012)



Εικόνα 2. Αποθέσεις σε πληρωτικό υλικό

2.4.6 Πληρωτικά υλικά

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι και μεγέθη πληρωτικών υλικών διαθέσιμοι, όπως δαχτυλίδια, σέλες, και σφαίρες που είναι και οι πλέον διαδεδομένες. Τα πληρωτικά υλικά παρέχουν μια πολύ μεγάλη επιφάνεια για μεταφορά μάζας. Είναι συνήθως κατασκευασμένα από πολυπροπυλένιο, καθώς είναι φθηνό, χημικά αδρανές, ελαφρύ και ισχυρό. Επίσης μπορεί να είναι κεραμικά ή από PVC (Huang J. C., & Shang C., 2006). Μεγαλύτερο μέγεθος πληρωτικού υλικού απαιτεί και μεγαλύτερο ποσότητα από αυτό για μια δεδομένη απόδοση απομάκρυνσης. Πληρωτικό υλικό που προσφέρει μια μεγάλη επιφάνεια για τη μεταφορά μάζας, παρουσιάζει συνήθως μεγαλύτερη αντίσταση σε αντίθετης ροής ρεύματος αέρα,

προκαλώντας υψηλότερη πτώση πίεσης του αερίου. Διάφορα υλικά επίσης, προσφέρουν καλύτερη αντίσταση σε διαβρωτική ικανότητα ή τη δημιουργία κρούστας (*Stocking A., et al.*).

2.5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΕΞΕΡΧΟΝΤΟΣ ΑΕΡΙΟΥ

2.5.1 Θερμικές τεχνολογίες

Περιλαμβάνουν θερμική οξείδωση και μηχανές εσωτερικής καύσης (ICEs). Τα θερμικά συστήματα οξείδωσης μπορούν να απομακρύνουν ένα ευρύ φάσμα απαερίων και συχνά επιλέγονται για την αξιοπιστία τους όσον αφορά την επίτευξη υψηλού ποσοστού καταστροφής πτητικών οργανικών ενώσεων. Αυτά τα συστήματα οξειδώνουν από το 95% μέχρι και το 99% του ρύπου. Στόχοι επεξεργασίας αυτών των μονάδων, είναι μη αλογονωμένα πτητικά αέρια, ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις (SVOC), και υδρογονάνθρακες καυσίμων, σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων. Συγκεκριμένες κατηγορίες ενώσεων καταστρέφονται εύκολα από τη θερμική οξείδωση, όπως αλκοόλες, αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις, εστέρες, και κετόνες. Η χρήση της θερμικής οξείδωσης περιορίζεται από το υψηλό συγκριτικά κόστος κεφαλαίου και το δυνητικά υψηλό κόστος της ενέργειας για τη θέρμανση του εισερχόμενου αερίου (*Huang J. C., & Shang C., 2006*).

2.5.2 Βιοδιήθηση

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση σχετικά αραιών συγκεντρώσεων VOC (τυπικά λιγότερο από σύνολο 1500 ppmv). Εάν διατηρούνται βέλτιστες συνθήκες, ένα σωστά σχεδιασμένο βιολογικό φίλτρο μπορεί να επιτύχει απομάκρυνση πάνω από 90% και μερικές φορές μεγαλύτερη από 95%. Οι κατηγορίες ενώσεων που είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμες από βιολογικά φίλτρα περιλαμβάνουν μονο-αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες, και κετόνες. Βιοδιήθηση είναι πιο αποτελεσματική στην

επεξεργασία των ατμών, των αλειφατικών υδρογονανθράκων πετρελαίου και αρωματικών ενώσεων, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, και ξυλόλιο. Ένας περιορισμός είναι ότι η τεχνολογία είναι ευαίσθητη σε μεταβολές των παραμέτρων λειτουργίας της, όπως η περιεκτικότητα σε υγρασία, η θερμοκρασία, το pH και τα επίπεδα των θρεπτικών ουσιών (Huang J. C., & Shang C., 2006).

2.5.3 Αναδυόμενες τεχνολογίες

Περιλαμβάνουν μη-θερμικό πλάσμα, φωτόλυση και φωτοκατάλυση, διαχωρισμό μεμβράνης, απορρόφηση του φυσικού αερίου, ατμού και τεχνολογίες συμπύκνωσης. Αυτές οι τεχνολογίες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως, ενώ λειτουργούν καλύτερα σε συμπυκνωμένη συγκέντρωση ρευμάτων αποβλήτων VOC (1 έως 3000 ppmv), σε χαμηλούς ρυθμούς ροής (Huang J. C., & Shang C., 2006).

2.5.4 Συστήματα προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα

Είναι η πιο αποτελεσματική διεργασία, από άποψη τόσο του κόστους όσο και της διαχείρισης των αποβλήτων για έργα αποκατάστασης που περιλαμβάνουν μέτριους ρυθμούς ροής. Καλά σχεδιασμένα συστήματα προσρόφησης μπορεί να επιτύχουν 95-98% απομάκρυνση ρύπου. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από 500 ppmv, η αφαίρεση μπορεί να ξεπεράσει το 98%. Ο κύριος περιορισμός αυτής της τεχνολογίας σχετίζεται με την συχνή αντικατάσταση των προσροφητικών ή την ανάκτηση όταν αντιμετωπίζονται υψηλές συγκεντρώσεις εισρέοντος αερίου. Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC) είναι η το πιο κοινό προσροφητικό που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των αερίων. Το σχετικά χαμηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου των συστημάτων απορρόφησης άνθρακα καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική για τις βραχυπρόθεσμες εφαρμογές όταν οι συγκεντρώσεις των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι αραιές. Η υψηλή υγρασία μειώνει την προσροφητική ικανότητα του GAC. Οι ζεόλιθοι και τα πολυμερή, είναι δύο άλλοι τύποι

προσροφητικών, που δεν επηρεάζονται από τα υψηλά επίπεδα υγρασίας, αλλά το κόστος τους είναι σημαντικά υψηλότερο από το κόστος του GAC (*ITRC, 2005*)

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Όπως αναφέρθηκε, οι πτητικοί οργανικοί ρύποι ΒΤΕΧ χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται μέσω πολλών διεργασιών στο περιβάλλον. Σε βιομηχανικές περιοχές έχουν εντοπιστεί σε μεγάλες και ακατάλληλες ποσότητες στο υπόγειο νερό. Αρχικός στόχος του συγκεκριμένου πειράματος, ήταν η κατασκευή μιας στήλης *air stripping* χρησιμοποιώντας προσβάσιμα και απλά, παρόλα αυτά συμβατά όσο δύναται, υλικά. Επιπλέον, εφόσον έγινε εφικτή η κατασκευή της στήλης αερισμού, ακολούθησε η εξέταση και ο προσδιορισμός απομάκρυνσης των ρύπων. Εκτιμήθηκε σε τι ποσοστό η κατασκευή ήταν αποτελεσματική στην μετατροπή των ρύπων σε αέρια μορφή, με σκοπό την εξυγίανση του μολυσμένου νερού. Ακόμα, ερευνήθηκε ποιο από τα πληρωτικά υλικά ήταν περισσότερο αποτελεσματικό. Οι ρύποι που εξετάστηκαν ήταν το βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και τα ισομερή ξυλολίου (m,p,o). Συνήθως η περιεκτικότητα αυτών των ρύπων κοντά σε ρυπασμένες περιοχές κυμαίνεται από 6 έως 10 ppm στο υπόγειο νερό. Με βάση αυτά τα δεδομένα έλαβε χώρα εξέταση 2 συγκεντρώσεων, 2 και 8 ppm, έτσι ώστε να ερευνηθεί η απόδοση της μεθόδου σε μικρές και μεγάλες συγκεντρώσεις, αντίστοιχα.



Σχήμα 1. Περιγραφή εργασιών

3.2 ΥΛΙΚΑ

3.2.1 Κατασκευή στήλης αερισμού

Για την κατασκευή της στήλης χρησιμοποιήθηκε έτοιμο καλούπι κυλινδρικής στήλης, φτιαγμένης από πλαστικό (Plexiglas). Για τη στήλη χρησιμοποιήθηκαν:

1. Τρεις βίδες, οι οποίες θα παρείχαν στήριξη σε σίτα κυκλικού σχήματος, η οποία προοριζόταν να κατακρατεί το πληρωτικό υλικό
2. Ανοξείδωτη σιδερένια σίτα που κόπηκε στις διαστάσεις τις εσωτερικής διαμέτρου της στήλης
3. Σωληνάκια διαφορετικών διαμέτρων PVC και σωληνάκια βενζίνης.
4. Σιδερένια βάνα



Εικόνα 3. Πειραματική στήλη πληρωτικού υλικού

❖ Διαστάσεις και χαρακτηριστικά στήλης αερισμού

Πίνακας 5: Διαστάσεις πύργου εκφύσησης

Εσωτερική διάμετρος	0,05 m
Ενεργό Μήκος	0,45 m
Ύψος πληρωτικού υλικού	0,20 m
Διάμετρος εισόδου-εξόδου αέρα-νερού	0,07 m
Υλικό	Plexiglas
Εσωτερική επικάλυψη	Πολυεστερική ρητίνη

❖ Πολυεστερική ρητίνη

Η συγκεκριμένη ρητίνη χρησιμοποιείται για την επένδυση και ενίσχυση του Fiberglass, κατά την κατασκευή του σκελετού των πλεούμενων, έτσι ώστε να προσφέρει χημική και μηχανική αντοχή.



Εικόνα 4. Θιξοτροπικός πολυεστέρας

❖ Συμπληρωματικές συσκευές και υλικά διαδικασίας εκφύσησης



Εικόνα 5. Παροχόμετρο αέρα (TSI 4000 Series Mass Flowmeter)



Εικόνα 6. Περισταλτική αντλία (MINIPLUS evolution)



Εικόνα 7. Αέριος χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus - Shimadzu)

❖ Πληρωτικά υλικά

Ως πληρωτικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν δύο μεγέθη του ίδιου υλικού, διαφορετικού μεγέθους. Τα χαλίκια πλύθηκαν πολύ καλά σε απιονισμένο νερό. Τα υλικά παρουσιάζονται παρακάτω.

Χονδρόκοκκο χαλίκι > 4mm

Λεπτόκοκκο χαλίκι < 4mm



Εικόνα 8. Αριστερά λεπτόκοκκο και δεξιά χονδρόκοκκο χαλίκι

3.2.2 Διαδικασία SPME

Χρησιμοποιήθηκαν:

- Μπουκαλάκια 22 ml με πλαστικό βιδωτό καπάκι και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/ σιλικόνη
- Μαγνητικός αναδευτήρας Heidolph MR Hei-Standard
- Μαγνητικές ράβδοι Spinbar (μήκους 10 mm και διαμέτρου 3 mm)
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 10 ml
- Αεροστεγείς γυάλινες μικρο-σύριγγες των 10μL και 50 μL
- Ζυγαριά ακριβείας
- Πιπέτα των 10 ml

- Ίνα 65 μm PDMS/DVB
- NaCl (3,025 gr)

❖ **Λοιπά υλικά και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν:**

- Ηλεκτρονικός υπολογιστής
- Ογκομετρική φιάλη των 500 ml
- Υπερκάθαρη μεθανόλη
- Ακετόνη
- Απιονισμένο νερό
- Θερμόμετρο
- Ποτήρια ζέσεως
- Παγοκύστες
- Πινέλο
- Υπερκάθαρο νερό

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.3.1 Κατασκευή στήλης αερισμού

Η στήλη υπέστη κάποιες τροποποιήσεις ως προς την αρχική της μορφή. Έγιναν 5 νέες τρύπες ίσης διαμέτρου. Η τρύπα στο καπάκι έγινε με σκοπό να τοποθετηθεί σωλήνας εκτόνωσης των αερίων της πειραματικής διαδικασίας, δηλαδή ο περιβαλλοντικός αέρας με την προσθήκη στη συνέχεια και πτητικών ρύπων ΒΤΕΧ, ενώ εκείνη στο κάτω πλάγιο μέρος, για να εισέρχεται η παροχή του αέρα. Οι 3 τρύπες που έγιναν περιμετρικά της στήλης, χρησίμευσαν για να τοποθετηθούν 3 βίδες στο εσωτερικό αυτής, ως βάση για τη σίτα που θα στηρίζει το πληρωτικό υλικό.



Εικόνα 9. Στήλη αερισμού

Χρησιμοποιήθηκαν σωληνάκια βενζίνης και κάποια από PVC διαφόρων διαμέτρων, τα οποία κόπηκαν στα κατάλληλα μήκη, για να καταστεί δυνατή η συνδεσμολογία τους με τη στήλη και τα ειδικά σωληνάκια της αντλίας υγρού, καθώς και της παροχής του αέρα. Επιπλέον, τοποθετήθηκε μεταλλική βάνα στην κάτω έξοδο της

στήλης, από όπου και θα εξέρχονταν το επεξεργασμένο υγρό, για να ελέγχεται ή να διακόπτεται η ροή. Τα σωληνάκια, το καπάκι, η βάνα και οι βίδες, ενώθηκαν και στεγανοποιήθηκαν με τη στήλη, με τη χρήση οικοδομικής κόλλας η οποία, χρειαζότανε περίπου 4-5 μέρες για την απόκτηση της μέγιστης κατασκευαστικής αντοχής. Επίσης, όπου αλλού υπήρχε αλλαγή διαμέτρου σωλήνας, τοποθετήθηκε μονωτική ταινία και Parafilm (ταινία σιλικόνης).

3.3.2 Λειτουργία στήλης αερισμού

Αναφορικά με τη διαδικασία της επεξεργασίας, αποφασίστηκε η μέθοδος της εξυγίανσης να γίνεται με ανακυκλοφορία του υγρού, το οποίο τοποθετήθηκε σε ειδικό γυάλινο σκεύος δύο εξόδων, στο οποίο το υγρό εξαναγκαζόταν από την αντλία να ρέει προς την είσοδο στο πάνω και πλάγιο μέρος της στήλης, και από εκεί αφού διένυε το πληρωτικό υλικό, έφτανε στην έξοδο του κάτω άκρου της στήλης. Λίγο πριν το υδατικό διάλυμα εισχωρήσει πάλι στη γυάλινη φιάλη ανακυκλοφορίας, εξαγόταν δείγμα , 1,5 ml, από γυάλινο ταφ, το οποίο είχε τρεις εξόδους, δύο για τη είσοδο και έξοδο του νερού, και ένα καπάκι επικαλυμμένο με septa, για την εξαγωγή του δείγματος με σύριγγα των 2,5 ml. Η σύριγγα καθαρίζονταν με τη σειρά, σε δείγμα υπερκάρου νερού, 2 δείγματα ακετόνης, ένα επαναχρησιμοποιημένο και ένα καθαρό, και τέλος σε μεθανόλη. Η παροχή του αέρα ρυθμιζόταν χειρωνακτικά και με τη βοήθεια της ένδειξης του ηλεκτρονικού παροχόμετρου. Η περισταλτική αντλία λειτουργούσε στα 59 rpm, που αντιστοιχεί σε ρυθμό ροής 50 ml/min. Το ρυπασμένο δείγμα προς επεξεργασία, είχε όγκο 500 ml.



Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

3.3.3 Καθαρισμός στήλης αερισμού

Ύστερα από την εκτέλεση του κάθε πειράματος ακολουθούσε καθαρισμός της στήλης με οδηγό την ίδια διαδικασία, αλλά με την αντικατάσταση του μολυσμένου υδατικού διαλύματος με καθαρό απιονισμένο νερό. Για αυτό το σκοπό επινοήθηκε μια τεχνική υπερχείλισης της στήλης με νερό, κλείνοντας τη βάνα και αυξάνοντας την παροχή του αέρα, με σκοπό τη δημιουργία πλημμύρας και τυρβώδους ροής, ώστε να καθαρίσει η στήλη από τυχόν ρύπους που είχαν απομείνει. Κύριος στόχος του καθαρισμού ήταν η προετοιμασία για το επόμενο πείραμα, για να αποφευχθεί ο επηρεασμός της συγκέντρωσης του επόμενου δείγματος. Τέλος, αφού η στήλη στραγγιζόταν από το νερό καθαρισμού, η παροχή του αέρα συνέχιζε με μια μικρή παροχή έτσι ώστε να στεγνώσει το εσωτερικό της στήλης, μέχρι τη διεξαγωγή του επόμενου πειράματος.

3.3.4 Μέθοδος κατασκευής καμπύλης βαθμονόμησης

Προσδιορίστηκε η γραμμική περιοχή, με χρήση πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ίσης συγκέντρωσης από όλους τους εξεταζόμενους αναλυτές, που κυμαίνονταν από 0,05 έως 12,5 ppb. Η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου (τολουόλιο-d8) διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 1 ppb σε όλα τα διαλύματα. Τελικά, προσδιορίστηκε η γραμμικότητα, το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection – LOD), το όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantification – LOQ) και η σχετική τυπική απόκλιση (Relative Standard Deviation – RSD %) για κάθε αναλυτή (Μ.Αϊβαλιώτη, 2011). Για τη διερεύνηση της γραμμικότητας της μεθόδου κατασκευάστηκαν και αναλύθηκαν υδατικά διαλύματα βαθμονόμησης, συγκεντρώσεων από 0,05 έως και 12,5 ppb. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται σε τρία εύρη συγκεντρώσεων: 0,05 – 0,75 ppb, 1 – 2,5 ppb και 2,5-12,5 ppb.

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά της αναπτυχθείσας μεθόδου για τον προσδιορισμό ΒΤΕΧ, σε υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων 1 έως 12,5 ppb, για κάθε συστατικό.

Αναλυτής	Γραμμική Περιοχή (ppb)	R ²	RSD(%) n=3	LOD (ppb)
Βενζόλιο	1 – 12,5		7,234	0,297
Τολουόλιο	1 – 12,5		7,436	0,282
Αιθυλοβενζόλιο	1 – 12,5		6,985	0,281
m-, p-ξυλόλιο	1 – 12,5		8,568	0,544
ο-ξυλόλιο	1 – 12,5		7,122	0,289

3.3.5 Εφαρμογή πολυεστέρα

Για να αποφασιστεί η τελική πειραματική διαδικασία που θα ακολουθούνταν, έγιναν πρώτα κάποιες δοκιμές, όσον αφορά τον ρυθμό παροχής του υγρού, του αέρα, το χρόνο διεξαγωγής του πειράματος και την αντιμετώπιση τυχών διαρροών. Κατόπιν αυτών των δοκιμών διαπιστώθηκαν μικρορωγμές στο εσωτερικό της κατασκευής του πλαστικού οικοδομήματος τη στήλης. Με γνώμονα το γεγονός ότι

στη βιομηχανία χρησιμοποιείται συχνά ενισχυμένο υλικό με υαλονήματα (Fiberglass) με πολυεστερική ρητίνη για την κατασκευή του εσωτερικού των στηλών αερισμού, αποφασίστηκε η επάλειψη του εσωτερικού της στήλης με θιξοτροπικό πολυεστέρα. Στόχος ήταν η κάλυψη των οποιονδήποτε κενών δημιουργήσει η διάβρωση του τοιχώματος Plexiglas από τους ρύπους, καθώς και την μελλοντική αντοχή του σε αυτούς για τα επερχόμενα πειράματα. Η ρητίνη εφαρμόστηκε σύμφωνα με τις οδηγίες χρήσης της. Χρησιμοποιήθηκε πινέλο για την επάλειψη περίπου 3 με 4 στρώσεων, με ενδιάμεσο διάστημα περίπου 30 λεπτών, μεταξύ της κάθε στρώσης. Η στήλη αφέθηκε να στεγνώσει σε ευνοϊκό περιβάλλον (20 °C) μέσα στον απαγωγό του εργαστηρίου.



Εικόνα 10. Διαδικασία εφαρμογής πολυεστέρα

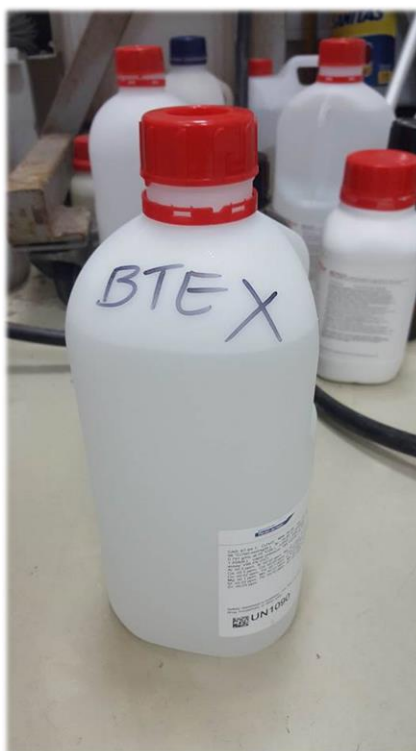
3.3.6 Διαχείριση αποβλήτων

❖ Διαχείριση αερίων ρύπων

Για τον έλεγχο των απαερίων δεν εφαρμόστηκε μεθοδευμένη πολιτική, καθώς ήταν τόσο μικρή η κλίμακα του πειράματος, που δεν αποτελούσαν κίνδυνο, και ήταν πολύ δύσκολο να συλλεχθούν, να ανιχνευτούν και στη συνέχεια να επεξεργαστούν με τα μέσα που υπήρχαν. Η απομάκρυνσή τους δε, γινόταν με σωλήνα που ήταν συνδεδεμένος με το καπάκι της στήλης, ο οποίος επεκτείνονταν στο περιβάλλον έξω από το εργαστήριο.

❖ Διαχείριση επεξεργασμένου υγρού

Έπειτα από την κάθε πειραματική διαδικασία, το επεξεργασμένο υδατικό διάλυμα τοποθετούνταν σε πλαστικά δοχεία αποβλήτων του εργαστηρίου και προωθούνταν σε εταιρία διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων.



Εικόνα 11. Απόβλητα BTEX

3.3.7 Μέθοδος κατασκευής υδατικού διαλύματος

Αντιδραστήρια της κάθε ουσίας που παρουσιάζονται παρακάτω, χρησιμοποιήθηκαν σε ορισμένες ποσότητες για την παρασκευή αποθεματικών διαλυμάτων σε μεθανόλη και τοποθετήθηκαν σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 25 ml. Τα νέα αυτά διαλύματα, που περιείχαν κάθε ένωση σε 2000ppm, μεταφέρθηκαν σε γυάλινα δοχεία των 22 ml, με πλαστικά βιδωτά καπάκια και διάφραγμα από πολυτετραφθοροαιθυλένιο/σιλικόνη, σφραγίστηκαν με ειδική μεμβράνη (Parafilm), χωρίς κενό αέρος, αποθηκεύτηκαν στους 4 °C και χρησιμοποιήθηκαν εντός χρονικού διαστήματος ενός μήνα για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων για κάθε πειραματική διαδικασία. Η παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε με την χρήση απιονισμένου νερού από σύστημα του εργαστηρίου. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για παρασκευή των αποθεματικών διαλυμάτων σε μεθανόλη είναι τα παρακάτω:

- Βενζόλιο (Riedel-de Haën, καθαρότητα: 99,7%)
- Τολουόλιο (Riedel-de Haën, καθαρότητα: 99,7%)
- Αιθυλοβενζόλιο (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- m-ξυλόλιο (Fluka, καθαρότητα 99%)
- p-ξυλόλιο (Fluka, καθαρότητα 99%)
- ο-ξυλόλιο (Fluka, καθαρότητα 99%)

3.3.8 Διαδικασία διεξαγωγής του πειράματος

Για το κάθε υλικό έγιναν 4 πειράματα, 2 για την κάθε συγκέντρωση αρχικά χωρίς αέρα, και μετά με αέρα. Τα πειράματα που έγιναν χωρίς αέρα είχαν ως σκοπό να προσδιοριστεί κατά πόσο υπήρχαν απώλειες ρύπου στους σωλήνες, στο πληρωτικό υλικό, και γενικά κατά μήκος όλης της διάταξης. Ύστερα, με την προσθήκη του αέρα λειτούργησε η επεξεργασία του νερού, έτσι ώστε να συγκριθεί με τα δεδομένα του δοκιμαστικού πειράματος και να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητά της. Αφού ετοιμαζόταν το υδατικό διάλυμα σε ογκομετρική φιάλη 1000 ml, στη συνέχεια η

μισή ποσότητα (500 ml), τοποθετούνταν προς επεξεργασία στο δοχείο ανακυκλοφορίας, που ήταν συνδεδεμένο με την αντλία και τη στήλη, ενώ το άλλο μισό φυλάσσονταν στο ψυγείο για το επόμενο πείραμα. Το δοχείο ανακυκλοφορίας σφραγιζόταν και έμπαινε σε λεκάνη με νερό και παγοκύστες, έτσι ώστε να διατηρηθεί σε μια θερμοκρασία περί των 20 °C, να περιοριστούν οι απώλειες ρύπων που μπορεί να εξατμίζονταν από το νερό, και να υπάρχουν συγκρίσιμα αποτελέσματα. Πριν ξεκινήσει η διαδικασία, μετρούνταν η θερμοκρασία του διαλύματος και λαμβανόταν ένα δείγμα 1.5 ml με σύριγγα των 2,5 ml ως αρχική συγκέντρωση. Η διαδικασία της επεξεργασίας διήρκεσε 90 λεπτά. Εξάγονταν 7 δείγματα κάθε 5, 10, 15, 25, 40, 60, και 90 λεπτά, με σύριγγα των 2,5 ml. Ο χρόνος παρακολουθούνταν με ηλεκτρονικό χρονόμετρο. Μετά το πέρας των 90 λεπτών η στήλη στραγγιζόταν και το διάλυμα κατέληγε σε δοχείο αποβλήτων. Ακολουθούσε καθαρισμός της στήλης και μετά το επόμενο πείραμα ίδιας συγκέντρωσης, αυτή τη φορά με παρουσία αέρα. Το δείγμα φυλάσσονταν σε φιαλίδια των 2 ml και τοποθετούνταν στο ψυγείο, για 4 μέρες το περισσότερο, μέχρι να μετρηθεί.

3.3.9 Μέθοδος SPME

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των οργανικών ρύπων στο υδατικό διάλυμα επιλέχθηκε η εφαρμογή της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Micro-Extraction – SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία και φασματογραφία μάζας (Gas Chromatography / Mass Spectrometry – GC/MS). Αποτελεί μια απλή και αποτελεσματική τεχνική προσρόφησης/ απορρόφησης και εκρόφησης, η οποία εξαλείφει την ανάγκη διαλυτών και συνδυάζει τη δειγματοληψία, την απομόνωση και τον εμπλουτισμό σε ένα βήμα. Η ανάλυση SPME έγινε με εμπορικά διαθέσιμα 65 μm PDMS (πολυδιμεθυλοσιλοξάνης), επικάλυψη των ινών (Supelco, Bellefonte, ΗΠΑ), η οποία ήταν διαθέσιμη στο εργαστήριο (*Μ.Αϊβαλιώτη, 2011*). Ένα δείγμα ύδατος 10 ml, τοποθετούνταν σε γυάλινο φιαλίδιο 22 ml (Supelco, Bellefonte, USA), το οποίο περιείχε 3,0025 g άλατος, εφοδιασμένο με επικαλυμμένο septa 20 mm PTFE (Supelco) και εξοπλισμένο με μαγνητική ράβδο ανάδευσης PTFE. Τα φιαλίδια με το δείγμα τοποθετούνταν στην πλάκα ανάδευσης και αναδευόταν σε 1400 rpm.

Μετά από 1 λεπτό για την διάλυση του άλατος χωρίς την ίνα και 19 λεπτά ρόφησης, στη διάρκεια της οποίας η ίνα βρισκόταν σταθεροποιημένη στον ελεύθερο αέριο χώρο πάνω από το δείγμα και το φιαλίδιο εμποτισμένο σε νερό 20 °C, εισερχόταν στη συνέχεια εντός του εγχυτήρα GC για εκρόφηση.



Εικόνα 12. Διάταξη SPME

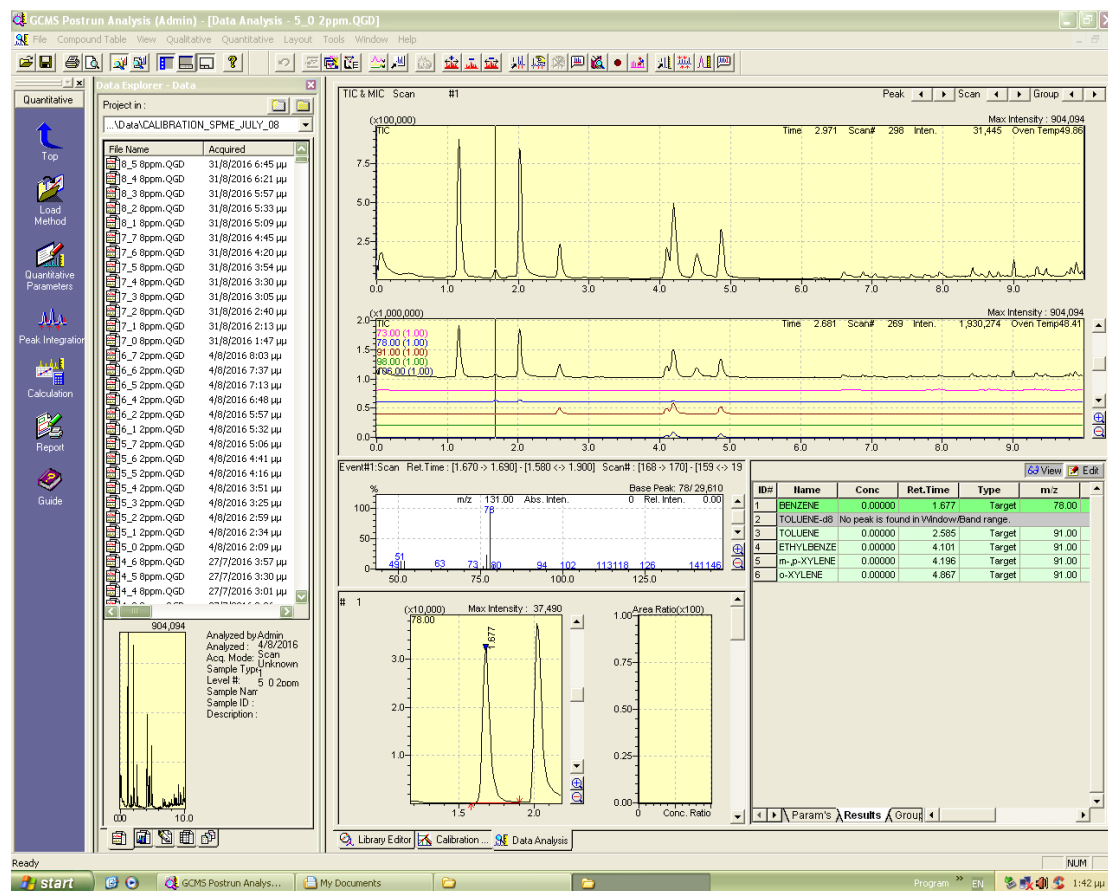
3.3.10 Ανάλυση GC

Το χρησιμοποιούμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα είχε ως εξής: αρχική θερμοκρασία 40 °C, αύξηση θερμοκρασίας κατά 5 °C/min έως τους 60 °C, διατήρηση θερμοκρασίας για 0,5 min, αύξηση θερμοκρασίας κατά 30 °C/min έως τους 270 °C και διατήρηση θερμοκρασίας για 2 min. Ο χρόνος του προγράμματος του αέριου χρωματογράφου ήταν συνολικά 14,5 min. Η θερμοκρασία της πηγής ιόντων του φασματογράφου μάζας και της «διεπιφάνειας» αέριου χρωματογράφου / φασματογράφου μάζας ήταν 200 °C και 280 °C, αντίστοιχα. Ο φασματογράφος μάζας λειτουργούσε στα 70eV σε κατάσταση EI (Electron Impact). Χρησιμοποιήθηκε σε κατάσταση πλήρους σάρωσης μεταξύ 45 και 150 m/z για την ποιοτική ανάλυση

των δειγμάτων, ενώ για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σε κατάσταση SIM (Selected Ion Monitoring). Οι συγκεντρώσεις των αναλυτών υπολογίζονταν αυτόματα από ειδικό υπολογιστικό πρόγραμμα, χρησιμοποιώντας τον λόγο των σημάτων του εσωτερικού προτύπου προς τον εκάστοτε αναλυτή (Μ.Αϊβαλιώτη, 2011).

Πίνακας 7: Χρόνος έκλουσης ρύπων

Αναλυτής	Χρόνος Έκλουσης (min)	Μοριακό Βάρος (g/mol)
Βενζόλιο	1,680	78
Τολουόλιο	2,589	92
Αιθυλοβενζόλιο	4,24	106
m-, p-ξυλόλιο	4,258	106
ο-ξυλόλιο	4,909	106



Εικόνα 13. Κορυφές των ανιχνευμένων ουσιών (GC Post run analysis)

3.3.11 Υπολογισμοί χαρακτηρισμού θεωρητικών παραμέτρων

Αρχικά, υπολογίζεται η αδιάστατη σταθερά του Νόμου του Henry (H') για το διάλυμα χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση:

$$H' = \frac{H}{R \cdot T} \quad (1)$$

όπου:

H = η σταθερά του νόμου του Henry ($\text{atm} \times \text{m}^3 / \text{mol}$)

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,2 \times 10^5 \times \text{m}^3 \times \text{atm} / \text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}$)

T = θερμοκρασία ($^\circ\text{K}$)

Επειδή ο ρύπος αιθυλοβενζόλιο έχει τη μεγαλύτερη σταθερά Henry, σημαίνει ότι είναι και πιο δύσκολη η απογύμνωσή του από το νερό. Έτσι για τους υπολογισμούς μας θεωρήσαμε τη συγκεκριμένη σταθερά Henry στους 20°C , εφόσον το πείραμα έλαβε χώρα σε αυτές τις συνθήκες ($H = 0,007 \text{atm} \times \text{m}^3 / \text{mol}$) (Wiedemeier, Todd H., et al., 1996).

Αφού υπολογίσαμε το H' , προσδιορίσαμε την ελάχιστη απαιτούμενη αναλογία νερού από την παρακάτω σχέση:

$$\left(\frac{G}{L} \right)_{\min} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot \frac{1}{H'} \quad (2)$$

Ο παράγοντας εκχύσησης είναι μια σταθερά που συχνά επιλέγεται να είναι μεταξύ 2 και 10. Στην περίπτωση αυτή επιλέχθηκε μία τιμή που χρησιμοποιήθηκε σε πιλοτική εφαρμογή και ήταν ίση με 7,5. Ο παράγοντας εκχύσησης εκφράζεται ως ο πραγματικός λόγος αέρα-νερού προς τον θεωρητικό ελάχιστο λόγο αέρα-νερού ή αλλιώς,

$$R = \frac{\left(\frac{G}{L}\right)_{operating}}{\left(\frac{G}{L}\right)_{min}} \quad (3)$$

Με τη βοήθεια της σχέσης (2) υπολογίστηκε από τη σχέση (3) η αναλογία αέρα-νερού λειτουργίας $\left(\frac{G}{L}\right)_{operating}$. Γνωρίζοντας την αναλογία αέρα-νερού λειτουργίας και έχοντας επιλέξει ένα ρυθμό ογκομετρικής φόρτισης υγρού $L = 50 \frac{ml}{min} = 0,000425 \frac{m^3}{m^2 \cdot sec}$ έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της παροχής του αέρα λύνοντας την ως προς $G_{operating}$.

Χρησιμοποιώντας τον παράγοντα εκχύσησης R και τις συγκεντρώσεις εισροής και εκροής, προσδιορίστηκε το NTU (Number of Transfer Units = ο αριθμός των μονάδων μεταφοράς που δείχνει τη δυσκολία απομάκρυνσης ενός συστατικού από το δείγμα) μέσω της σχέσης:

$$NTU = \left(\frac{R}{R-1}\right) \ln \left[\frac{\left(\frac{C_0}{C}\right) \cdot (R-1) + 1}{R} \right] \quad (4)$$

Κατόπιν ενώ ήταν γνωστό το NTU υπολογίστηκε το HTU (Height Of a Transfer Unit = η συνάρτηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας από την υγρή στην αέρια φάση) από την εξίσωση:

$$Z = (HTU) \cdot (NTU) \quad (5)$$

Όπου, Z είναι το ενεργό ύψος του πύργου εκχύσησης.

Τέλος, υπολογίστηκε ο συντελεστής μεταφοράς μάζας K_{La} από:

$$HTU = \left(\frac{L}{K_{La}}\right) \quad (6)$$

Παρακάτω παρουσιάζονται τα δεδομένα και τα αποτελέσματα στους πίνακες 5 και 6 αντίστοιχα, όπως προέκυψαν από τους υπολογισμούς, για κάθε μία από τις συγκεντρώσεις ρύπου:

Πίνακας 8: Δεδομένα

C₀(mg/l)	T(K)	H (atm × m ³ / mol)	H'	L(m³/sec)	R _{παράγοντας εκφύσησης}	R _{σταθερά αερίων} (m ³ × atm / mol ⁰ K)	Z (m)
2	293	0,0055	0,29	4,25 × 10 ⁻⁴	7,5	8,21 × 10 ⁻⁵	0,2
8							

Όπου,

Z: Ύψος πληρωτικού υλικού

H': Αδιάστατη σταθερά Henry

C₀: Αρχική συγκέντρωση

C: Τελική συγκέντρωση

L: Ροή υγρού

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Πρωταρχικό μέλημα αυτής της εργασίας, ήταν η κατασκευή, μιας αυτοσχέδιας στήλης εκφύσησης, η οποία εξετάστηκε τόσο για τα αποτελέσματά της όσο και για την λειτουργία της. Το πλάνο που υιοθετήθηκε, είχε σκοπό να επεξεργαστεί υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις σχεδόν προσομοιωμένες με αυτές που συναντώνται σε επιβαρυμένη περιοχή από οργανικούς ρύπους. Το υδατικό διάλυμα αποτελούνταν από επιμολυσμένο απιονισμένο νερό, έτσι να υπάρχει ευκολία στη σύγκριση των διαφόρων παραμέτρων (ρύποι, πληρωτικά υλικά, ροή αέρα). Η παράμετροι που εξετάστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας ήταν:

- Πληρωτικά υλικά: Λεπτόκοκκο χαλίκι -Χονδρόκοκκο χαλίκι
- Αναλογία αέρα-νερού: 163 (2 ppm)-(8 ppm)
- Ροή νερού: 50 mL/min
- Παροχή αέρα: 10L/min (2 ppm)-(8 ppm)
- Όγκος επεξεργασμένου δείγματος: 500 ml

Η μέθοδος εξετάστηκε σε 2 διαφορετικά υλικά και 2 διαφορετικές συγκεντρώσεις, 2 ppm και 8 ppm αντίστοιχα. Δεδομένης της υψηλής πτητικότητας των ρύπων, η κάθε πειραματική διαδικασία διήρκησε από 60 έως 90 λεπτά, αφού μετά από δοκιμές, αποφασίστηκε πως είναι αποδοτικό χρονικό περιθώριο, κατά το οποίο μπορεί να παρατηρηθεί η αποτελεσματική επίδραση του αέρα στην απομάκρυνση των BTEX από το υδατικό διάλυμα. Ο σχεδιασμός της διεργασίας έγινε με γνώμονα το βενζόλιο, αφού είναι ο ρύπος με τα πιο αυστηρά επιτρεπτά όρια ρύπανσης. Η θερμοκρασία μετρήθηκε στην αρχή και στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Ζητούμενο ήταν να διατηρηθεί στους 20 °C, που είναι μια μέση θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν να έχουν πρακτική εφαρμογή. Επίσης, όσο ψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο πτητικοί είναι οι ρύποι BTEX, έτσι ώστε να είναι δύσκολο να παρατηρηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Τα πειράματα διεξήχθησαν στις συνθήκες που παρουσιάζονται παρακάτω.

- Αρχικά από τις εξισώσεις του υποκεφαλαίου 3.3.11 υπολογίστηκαν θεωρητικά, για τον ρύπο βενζόλιο, για 2 συγκεντρώσεις, 2 και 8 ppm, και σύμφωνα με τα επιτρεπτά περιβαλλοντικά όρια, οι μεταβλητές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9:

Πίνακας 9: Θεωρητικά αποτελέσματα υπολογισμών

C ₀ (mg/l)	G/L _{min}	G/L _{oper}	G _{oper} (l/min)	A(m ²)	NTU	HTU(m)	K _{La} (s ⁻¹)
2	4,1	32	1,6	19,63 × 10 ⁻⁴	5,7	0,035	8,7 × 10 ⁻³
8	4,3	32,6	1,6		4,1	0,005	1,2 × 10 ⁻²

Από τα δοκιμαστικά πειράματα προέκυψαν αρκετές απώλειες όταν η διεργασία γίνονταν χωρίς αέρα. Για να υπάρχει η δυνατότητα παρατήρησης απομακρυνσης λόγω της επίδρασης του αέρα, η παροχή αυξήθηκε σε 10 L/min για τις συγκεντρώσεις 2 και 8 ppm. Δηλαδή, η αναλογία αέρα-νερού αυξήθηκε περίπου δέκα φορές περισσότερο και σύμφωνα με τον πίνακα 10, μέχρι τιμή 200. Η αναλογία της ογκομετρικής ροής του αέρα προς την ογκομετρική ροή του νερού, αναφέρεται ότι ποικίλει συνήθως για τις πτητικές οργανικές ενώσεις, σύμφωνα με παραλλαγές της σταθεράς Henry και την υδραυλική σταθερότητα της στήλης (*Jaeger Products, Inc. Houston, Texas 2008*). Η αναλογία που επιλέχθηκε καλύπτει την δυνατότητα καθενός από τους ρύπου BTEX για να απομακρυνθεί. Αναφορικά με τη θερμοκρασία που επιλέχθηκε να γίνουν τα πειράματα, υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης των BTEX, επιτυγχάνεται με απογύμνωση σε υψηλή αναλογία αέρα-νερού ακόμα και σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία περιβάλλοντος (*Abdullahi, M. E., Abu Hassan, M. A. et al., 2015*), οπότε και αποφασίστηκε μια μέση θερμοκρασία. Δεδομένου ότι η αναλογία αέρα-υγρού άλλαξε, τότε μετατραπήκαν, σύμφωνα με το υποκεφάλαιο 3.3.11 και οι υπόλοιποι παράμετροι ως εξής:

Πίνακας 10: Πειραματικά αποτελέσματα υπολογισμών

C ₀ (mg/l)	G/L _{min}	G/L _{oper}	G _{oper} (l/min)	A(m ²)	NTU	HTU(m)	K _{La} (s ⁻¹)	R
2	4,26	198,3	9,91	19,63 × 10 ⁻⁴	3,75	0,053	7,9 × 10 ⁻³	46,5
8	4,35	202,12	10,12		5,16	0,0039	1,1 × 10 ⁻²	

4.2 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 2PPM

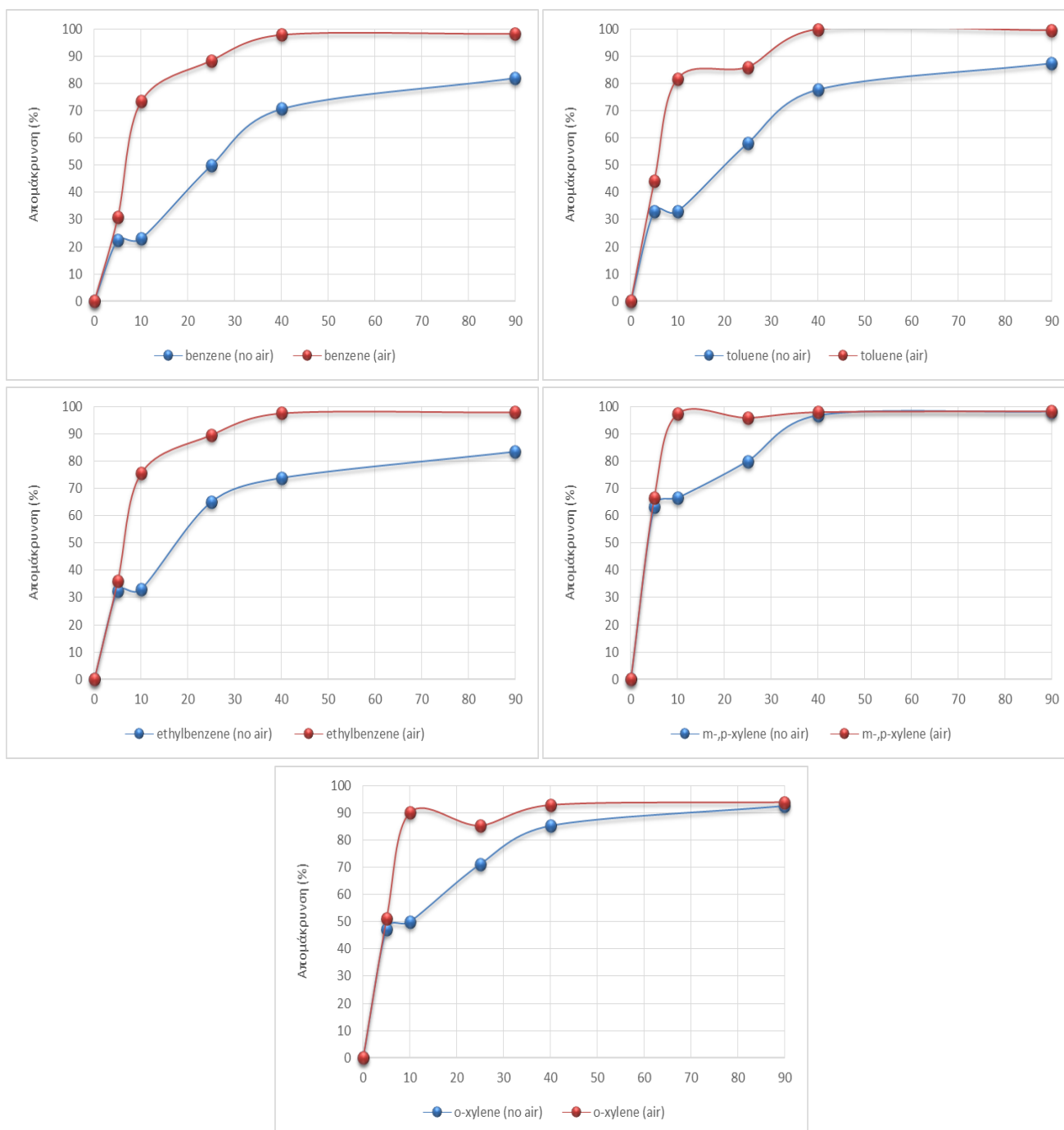
4.1.1 Λεπτόκοκκο χαλίκι

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συνθήκες εκφύσησης λεπτόκοκκου χαλικιού, με τις οποίες έγινε η επεξεργασία:

Πίνακας 11: Συνθήκες πειράματος για λεπτόκοκκο χαλίκι 2 ppm

C ₀ (mg/L)	G(L/min)	L(ml/min)	T(°C)
2	10	50	T _{αρχ} =20
			T _{τελ} =21

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 1, στην αρχή της διαδικασίας υπάρχει μεγάλη απομάκρυνση, με τη βοήθεια αλλά και χωρίς τη βοήθεια αέρα, αφού οι ρύποι είναι πολύ πτητικοί και υφίσταται μεγάλη φυσική εξάτμιση. Στη συνέχεια, παρατηρείται μεγάλη συνεισφορά της επίδρασης του αέρα στο διάστημα 5-40 λεπτών, εφόσον η απομάκρυνση από φυσική εξάτμιση σταθεροποιείται. Ύστερα, μειώνεται η διαφορά απομάκρυνσης φυσικής εξάτμισης και εκφύσησης, που όμως συνεχίζει την θετική



Διάγραμμα 1. Επί τοις εκατό απομάκρυνση του κάθε ρύπου χωρίς αέρα και με αέρα

της επίδραση. Το γεγονός αυτό οφείλεται ίσως στο ότι τα διαστήματα δειγματοληψίας επεκτάθηκαν, και έτσι ακόμα και με φυσικό τρόπο οι ρύποι αφού εξατμίστηκαν φυσικά μέσα στη στήλη και μέσω της εκφύσησης, τελικά οι απομακρύνσεις εξισορροπήθηκαν. Για το βενζόλιο παρατηρείται μεγάλη συνεισφορά της εκφύσησης, εξαιτίας ίσως της υψηλής τάσης ατμών, και το αιθυλοβενζόλιο λόγω της υψηλής τιμής της σταθεράς Henry ($0,8 \text{ Kpa} \cdot \text{m}/\text{mol}$) σε σχέση με τους υπόλοιπους ρύπους, καθώς όσο πιο μεγάλη είναι η σταθερά, τόσο πιο εύκολα δεσμεύονται ποσότητες του ρύπου από τον αέρα (Μ.Αϊβαλιώτη, 2005). Η φυσική του εξατμική ήταν μικρότερη έναντι των υπόλοιπων καθώς έχει μικρή τάση ατμών ($9,5 \text{ mmHg}$), σε σχέση με το βενζόλιο που εξατμίζεται πολύ εύκολα ($95,2 \text{ mmHg}$). Τα ξυλόλια είχαν πολύ σημαντική απομάκρυνση στην αρχή των δύο διαδικασιών, ενώ ο αέρας απομάκρυνε πιο γρήγορα τους συγκεκριμένους ρύπους στο διάστημα 5-40 λεπτών. Τέλος, παρατηρείται ότι ο αέρας συμβάλλει, έτσι ώστε η μεγάλη απομάκρυνση να γίνει σε μικρό χρονικό διάστημα, στην αρχή της διαδικασίας. Στο χρονικό διάστημα των 40 με 90 λεπτών, η απομάκρυνση έρχεται σε ισορροπία και για τις 2 διαδικασίες, εφόσον η συγκέντρωση των ρύπων είναι τόσο μικρή που από το σημείο αυτό και έπειτα, ώστε είναι δύσκολο να εξατμιστούν.

- Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέσοι όροι απομάκρυνσης του κάθε ρύπου, χωρίς αέρα και με αέρα, καθώς και η διαφορά τους.

Πίνακας 12: Επί τοις εκατό απομάκρυνση ρύπων κατά μέσο όρο (Λεπτόκοκκο χαλίκι 2ppm)

Ρύποι	Χωρίς αέρα %	Με αέρα %	Αποτελεσματικότητα μεθόδου (διαφορά) %
Βενζόλιο	41,3	64,7	23,4
Αιθυλοβενζόλιο	48,1	68,5	20,4
Τολουόλιο	48	66,1	18,1
m,p-Χυλόλιο	67,3	75,4	8,1

ο-Χυλόλιο	57,7	66,9	9,2
Σύνολο	52,5	68,3	15,8

Όπως παρατηρείται τελικά, η συνεισφορά του αέρα στην απομάκρυνση των ρύπων σε σχέση με τη φυσική εξάτμιση για τα ΒΤΕΧ, είναι της τάξης του 15,8 %. Σημαντικότερη είναι η απομάκρυνση του βενζολίου, του αιθυλοβενζολίου και του τολουόλιου.

4.1.2 Χονδρόκοκκο χαλίκι

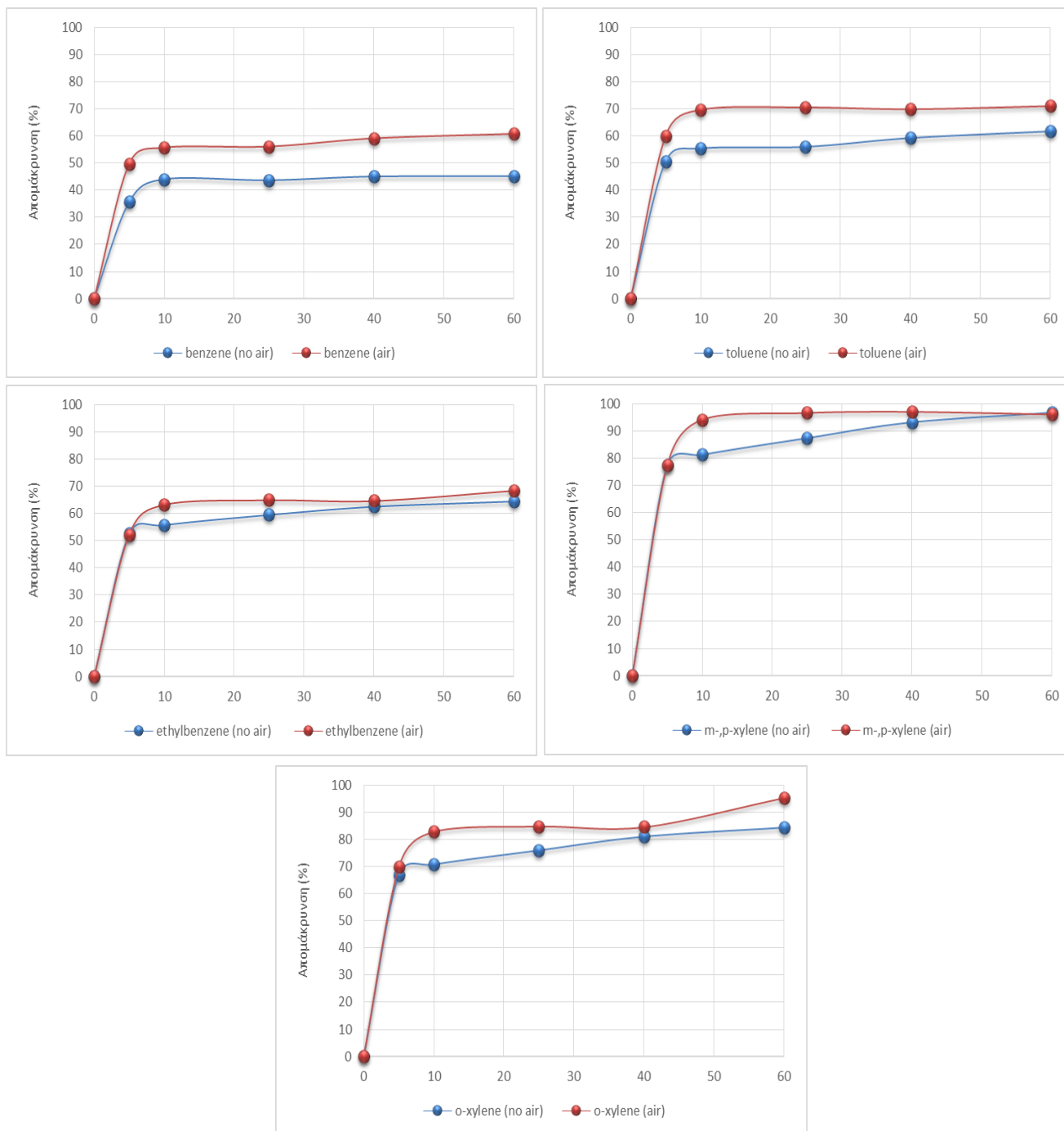
- Παρακάτω παρουσιάζονται οι συνθήκες εκφύσησης χονδρόκοκκου χαλικιού, με τις οποίες έγινε η επεξεργασία:

Πίνακας 13: Συνθήκες πειράματος για χονδρόκοκκο χαλίκι 2 ppm

C ₀ (mg/L)	G(L/min)	L(ml/min)	T(°C)
2	10	50	T _{αρχ} =17
			T _{τελ} =19

Από το Διάγραμμα 2, συμπεραίνεται ότι για το βενζόλιο και το τολουόλιο υπάρχει επίδραση του αέρα σε κάποιο βαθμό, ενώ η μέθοδος απέδωσε ομοίως για το αιθυλοβενζόλιο. Τα ξυλόλια απομακρύνθηκαν σε σημαντικό ποσοστό και στις 2 περιπτώσεις. Ίσως το αιθυλοβενζόλιο να επηρεάστηκε ελαφρά και από την θερμοκρασία, καθώς ήταν χαμηλότερη 2 βαθμούς κατά μέσο όρο, σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθήκες για το λεπτόκοκκο χαλίκι. Η θερμοκρασία σχετίζεται με τη

σταθερά Henry από τον τύπο: $\log(H) = \left(\frac{-\Delta H^0}{R \cdot T}\right) + C$. Όταν μειώνεται η



Διάγραμμα 2. Επί τοις εκατό απομάκρυνση του κάθε ρύπου χωρίς αέρα και με αέρα

θερμοκρασία, η σταθερά Henry μειώνεται, μαζί και η δυνατότητα εξάτμισης των ρύπων λόγω αέρα. (Mohammed Evuti Abdullahi et al. 2014)

- Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέσοι όροι απομάκρυνσης του κάθε ρύπου, χωρίς αέρα και με αέρα, καθώς και η διαφορά τους.

Πίνακας 14: Επί τοις εκατό απομάκρυνση ρύπων κατά μέσο όρο (Χονδρόκοκκο χαλίκι 2ppm)

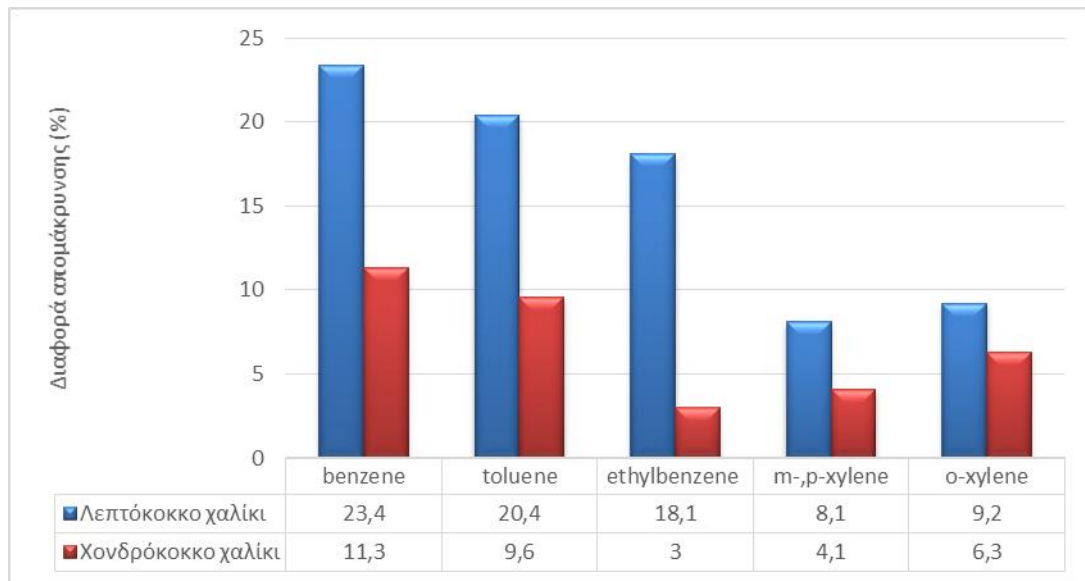
Ρύποι	Χωρίς αέρα %	Με αέρα %	Αποτελεσματικότητα μεθόδου (διαφορά) %
Βενζόλιο	35,5	46,8	11,3
Αιθυλοβενζόλιο	47,2	56,8	9,6
Τολουόλιο	49,1	52,1	3
m,p-Χυλόλιο	72,7	76,8	4,1
ο-Χυλόλιο	63,2	69,5	6,3
Σύνολο	53,5	60,4	6,9

Η διαφορά της απόδοσης των διαδικασιών χωρίς και με αέρα, δείχνει μια τιμή στο 6,9 % που σημαίνει ότι η απομάκρυνση με εκφύσηση δεν προκαλεί σημαντική διαφορά. Ακόμα, η αστοχία στην εκφύσηση των ρύπων αυτών, ίσως να συνέβη λόγω της μικρότερης επιφάνειας που προσέφερε το χονδρόκοκκο χαλίκι, και έτσι δεν δημιουργούνταν η απαραίτητη διεπιφάνεια για την αποτελεσματικότερη εξάτμισή τους.

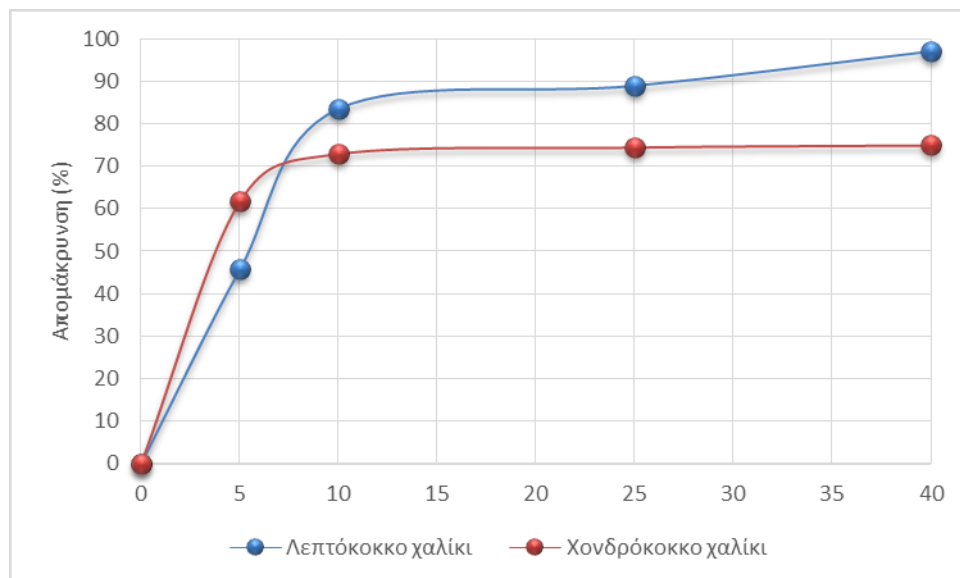
4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (2PPM)

Σκοπός είναι να συγκρίνουμε τα 2 πληρωτικά υλικά, στους ίδιους χρόνους που μας επιτρέπεται σύγκριση (0, 5, 10, 25, 40min), έτσι ώστε να διαπιστώσουμε αν και κατά πόσο κάποιο από τα 2 είναι περισσότερο αποδοτικό στην απομάκρυνση των ρύπων ΒΤΕΧ, ή κάποιου από αυτούς. Αναφέρεται ότι όσο πιο μικρό είναι σε μέγεθος ένα υλικό σε σχέση ένα ίδιο διαφορετικού μεγέθους, τότε το μικρότερο είναι πιο αποδοτικό καθώς παρέχει μεγαλύτερη επιφάνεια (*Huang, J. C., & Shang, C., 2006*). Αν εξεταστεί το Διάγραμμα 3, θα διαπιστωθεί ότι το λεπτόκοκκο χαλίκι υπερτερεί σε αποδοτικότητα από το χονδρόκοκκο, όπως αναμενόταν. Αυτή η διαφορά, προκύπτει από τη διαφορά απομάκρυνσης που έχουν μεταξύ τους, η διαδικασία χωρίς αέρα με την εκφύσηση, στο κάθε υλικό. Το αιθυλοβενζόλιο παρατηρείται ότι παρουσιάζει μεγάλη διαφορά στην απομάκρυνσή του μεταξύ των 2 υλικών. Η χρησιμοποίηση μικρότερης κλίμακας πληρωτικού υλικού, φαίνεται ότι επίδρασε θετικά στην δυνατότητα απομάκρυνσής του. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι το λεπτόκοκκο χαλίκι είναι κατά 8,9 % πιο αποδοτικό όταν στη στήλη υπάρχει ροή αέρα.

Όσον αφορά στο Διάγραμμα 4, μπορεί να παρατηρηθεί ότι κατά μήκος της χρονικής διάρκειας της μεθόδου εκφύσησης, το λεπτόκοκκο χαλίκι είναι περισσότερο αποδοτικό και λειτουργεί πιο αποτελεσματικά, σε συνδυασμό με τον αέρα, από ότι το χονδρόκοκκο χαλίκι. Ενδεικτικά το λεπτόκοκκο χαλίκι απομακρύνει τελικά, κατά μέσο όρο, 97,1% των ρύπων, έναντι του χονδρόκοκκου που απομακρύνει 75% κατά μέσο όρο. Συνήθως, η διάμετρος του πληρωτικού υλικού, κυμαίνεται γύρω στο 5-7 % της διαμέτρου της στήλης, μέγεθος το οποίο προσεγγίζει το λεπτόκοκκο χαλίκι.



Διάγραμμα 3. Σύγκριση διαφοράς (χωρίς αέρα –αέρα) απόδοσης εκφύσησης των πληρωτικών υλικών (2ppm)



Διάγραμμα 4. Ποσοστό απομάκρυνσης των ΒΤΕΧ σε διάστημα 40 λεπτών για τα 2 υλικά (2ppm)

4.3 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (8PPM)

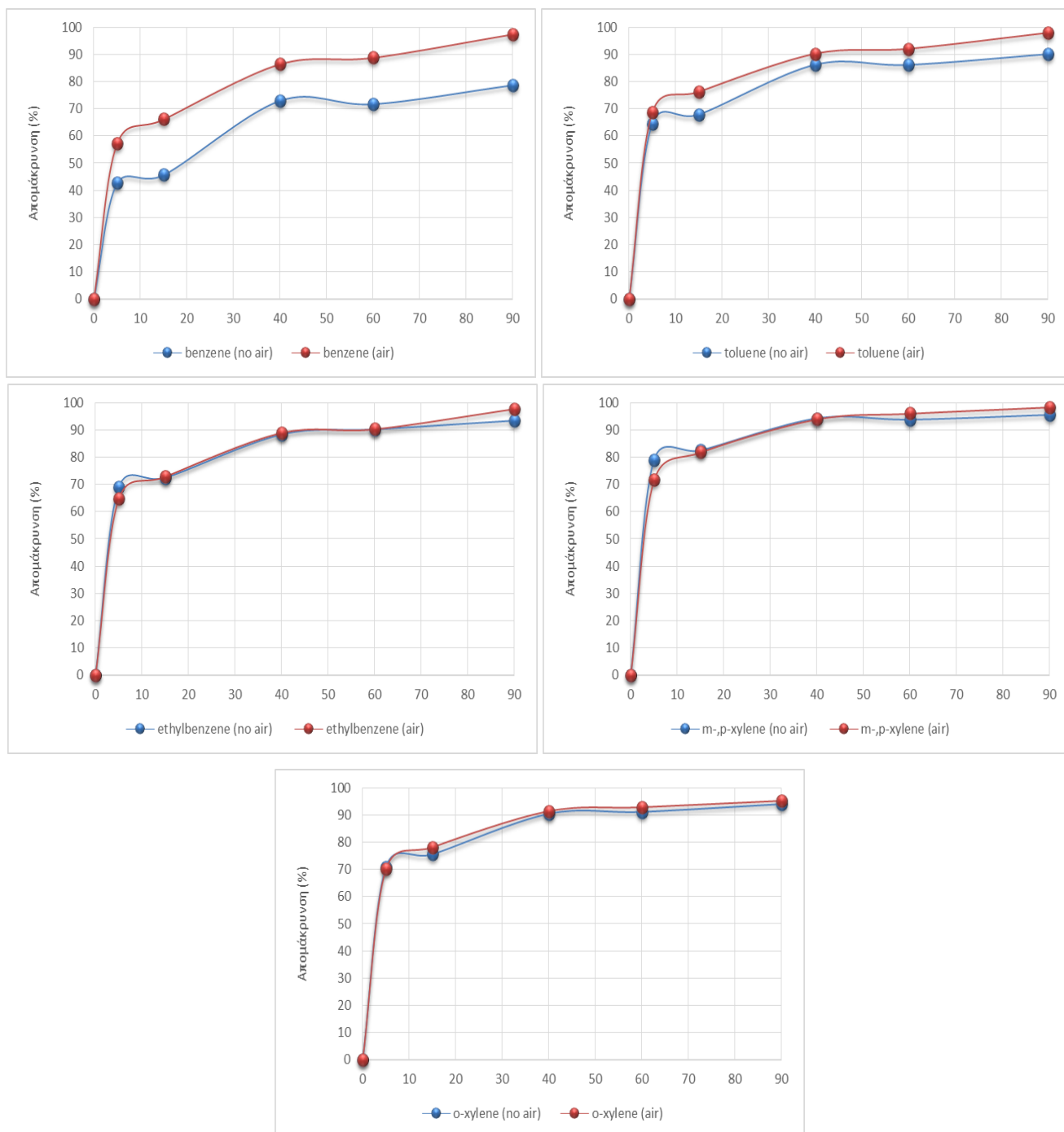
4.3.1 Λεπτόκοκκο χαλίκι (χωρίς αέρα-με αέρα)

- Παρακάτω παρουσιάζονται οι συνθήκες εκφύσησης λεπτόκοκκου χαλικιού, με τις οποίες έγινε η επεξεργασία:

Πίνακας 15: Συνθήκες πειράματος λεπτόκοκκου χαλικιού 8 ppm

C ₀ (mg/L)	G(L/min)	L(ml/min)	T(°C)
8	10	50	T _{αρχ} =20
			T _{τελ} =21

Στο Διάγραμμα 5, παρατηρείται ελάχιστη διαφορά απομάκρυνσης των ρύπων υπό την επίδραση του αέρα, εκτός του βενζολίου, που παρουσιάζει μείωση κατά την εκφύσηση. Η ανεπιτυχής απομάκρυνση των ρύπων μπορεί να οφείλεται εν μέρη και σε μια απώλεια διαρροής νερού, που υπήρχε κατά τη διάρκεια του πειράματος χωρίς αέρα, όταν κάποια από τα σωληνάκια άνοιξαν και το σύστημα έμεινε για κάποια λεπτά ανοιχτό μέχρι να επιδιορθωθεί. Η απομάκρυνση και στις 2 περιπτώσεις είναι πολύ μεγάλη, ενώ προσεγγίζει το 95% και 98 %, χωρίς αέρα και με αέρα, αντίστοιχα. Η απομάκρυνση ήταν επιτυχής, όμως υπήρχαν ταυτόχρονα σημαντικές απώλειες μέσα στη στήλη και στο σύστημα γενικότερα, και έτσι δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως επιπλέον αποδοτική η χρήση αέρα.



Διάγραμμα 5 . Επί τοις εκατό απομάκρυνση του κάθε ρύπου χωρίς αέρα και με αέρα

- Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέσοι όροι απομάκρυνσης, χωρίς αέρα και με αέρα, καθώς και ο μέσος όρος της διαφοράς τους.

Πίνακας 16: Επί τοις εκατό απομάκρυνση ρύπων κατά μέσο όρο (λεπτόκοκκο χαλίκι 8ppm)

Ρύποι	Χωρίς αέρα %	Με αέρα %	Αποτελεσματικότητα μεθόδου (διαφορά) %
Βενζόλιο	52	66,1	14,1
Αιθυλοβενζόλιο	65,8	70,9	5,1
Τολουόλιο	68,9	69,1	0,2
m,p-Χυλόλιο	74,2	73,7	0,1
ο-Χυλόλιο	70,3	71,3	1
Σύνολο	66,2	70,2	4

Η απομάκρυνση που επιτεύχθηκε με τον αέρα είναι κατά μέσο όρο 4,9 % για όλους τους ρύπους. Η επίδρασή του είναι ελάχιστη καθώς όπως προαναφέρθηκε, υπήρχαν μεγάλες απώλειες στην διαδικασία της μεθόδου χωρίς αέρα. Το βενζόλιο υποχώρησε αρκετά, αφού χωρίς αέρα είχε τελική απομάκρυνση 78,8% σε 90 λεπτά, ενώ με αέρα είχε 97,5 % απομάκρυνση για το ίδιο χρονικό διάστημα. Αν παρατηρηθούν οι τελικές συγκεντρώσεις των ρύπων, διαπιστώνεται ότι η απομάκρυνση με αέρα είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη, όσον αφορά το βενζόλιο και το τολουόλιο.

Πίνακας 17: Τελικές συγκεντρώσεις χωρίς αέρα και με αέρα για λεπτόκοκκο χαλίκι σε συγκέντρωση 8ppm

Ρύποι	Τελική συγκέντρωση χωρίς αέρα (ppm)	Τελική συγκέντρωση με αέρα (ppm)
Βενζόλιο	0,33	0,05
Αιθυλοβενζόλιο	0,12	0,02
Τολουόλιο	0,07	0,02
m,p-Χυλόλιο	0,05	0,02
ο-Χυλόλιο	0,06	0,05

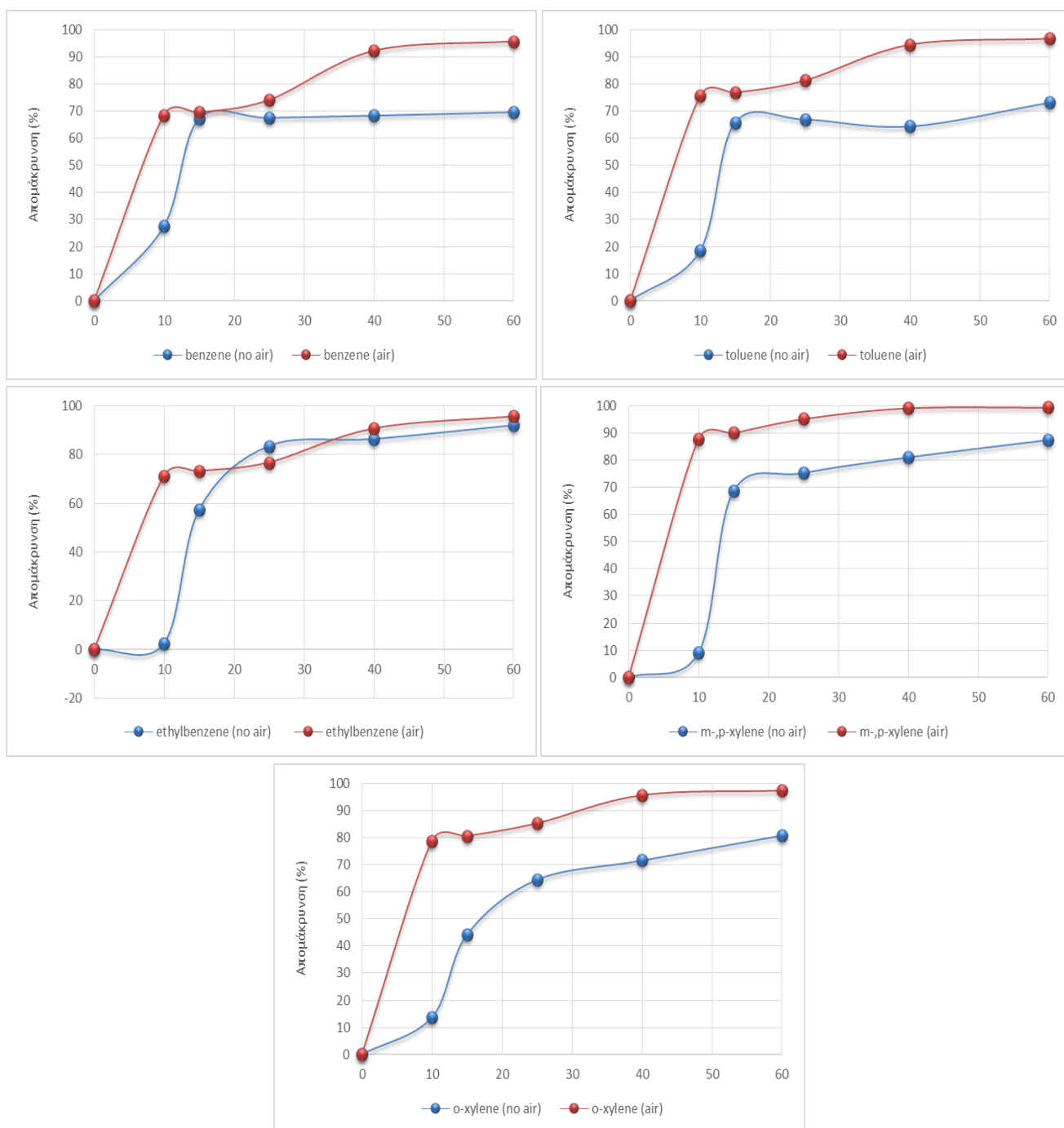
4.3.2 Χονδρόκοκκο χαλίκι

Παρακάτω παρουσιάζονται οι αρχικές και τελικές συνθήκες εκχύσησης λεπτόκοκκου χαλικιού, με τις οποίες έγινε η επεξεργασία:

Πίνακας 18: Συνθήκες πειράματος χονδρόκοκκου χαλικιού 8 ppm

C ₀ (mg/L)	G(L/min)	L(ml/min)	T(°C)
8	10	50	T _{αρχ} =20
			T _{τελ} =21

Το Διάγραμμα 6. υποδεικνύει σημαντική επίδραση του αέρα για το βενζόλιο, ενώ οι απομάκρυνση του αιθυλοβενζολίου είναι αρκετά μικρή στην αρχή για να θεωρηθεί επιτυχής, όμως προς το τέλος της διαδικασίας ο αέρας απομακρύνει με μεγάλη αποτελεσματικότητα μέρος του ρύπου. Στους λοιπούς ρύπους η φυσική εξάτμιση έχει μεγάλες αποδόσεις, αλλά η επίδραση του αέρα υπερτερεί. Επίσης, λόγω της πτητικότητας των ρύπων το μεγαλύτερο μέρος της απομάκρυνσης συμβαίνει στην αρχή της κάθε διαδικασίας και ύστερα από λίγο ο ρυθμός απομάκρυνσης σταθεροποιείται. Το αιθυλοβενζόλιο απομακρύνεται νωρίτερα λόγω αέρα, όμως τελικά μετά από 60 λεπτά η συνολική του απομάκρυνση δεν διαφέρει σημαντικά για τις 2 διαδικασίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση των ρύπων χωρίς



Διάγραμμα 6. Επί τοις εκατό απομάκρυνση του κάθε ρύπου χωρίς αέρα και με αέρα

αέρα φτάνει το 80% για τη συνολική διαδικασία στα 60 λεπτά, ενώ με αέρα προσεγγίζει το 97%.

Πίνακας 19: Επί τοις εκατό απομάκρυνση ρύπων κατά μέσο όρο (Χονδρόκοκκο χαλίκι 2ppm)

Ρύποι	Χωρίς αέρα %	Με αέρα %	Αποτελεσματικότητα μεθόδου (διαφορά) %
Βενζόλιο	50	66,6	16,6
Αιθυλοβενζόλιο	48,1	70,8	22,7
Τολουόλιο	53,5	67,8	14,3
m,p-Χυλόλιο	53,5	78,6	25,1
o-Χυλόλιο	45,8	72,9	27,1
Σύνολο	50,2	71,3	21,1

Η αποτελεσματικότητα του αέρα για το κάθε υλικό στη συγκεκριμένη περίπτωση βρίσκεται στο 17,1 %, και σύμφωνα με τον Πίνακα 12 ξεπερνάει σε απόδοση την παρόμοια διαδικασία με αρχική συγκέντρωση τα 2ppm. Το βενζόλιο, ένα από τα πιο πτητικά συστατικά των BTEX, ευνοείται από την παρουσία του αέρα, όπως αντίστοιχα και το ο-χυλόλιο που λόγω του αέρα παρουσιάζει επιπλέον 27,1 % απομάκρυνση κατά μέσο όρο.

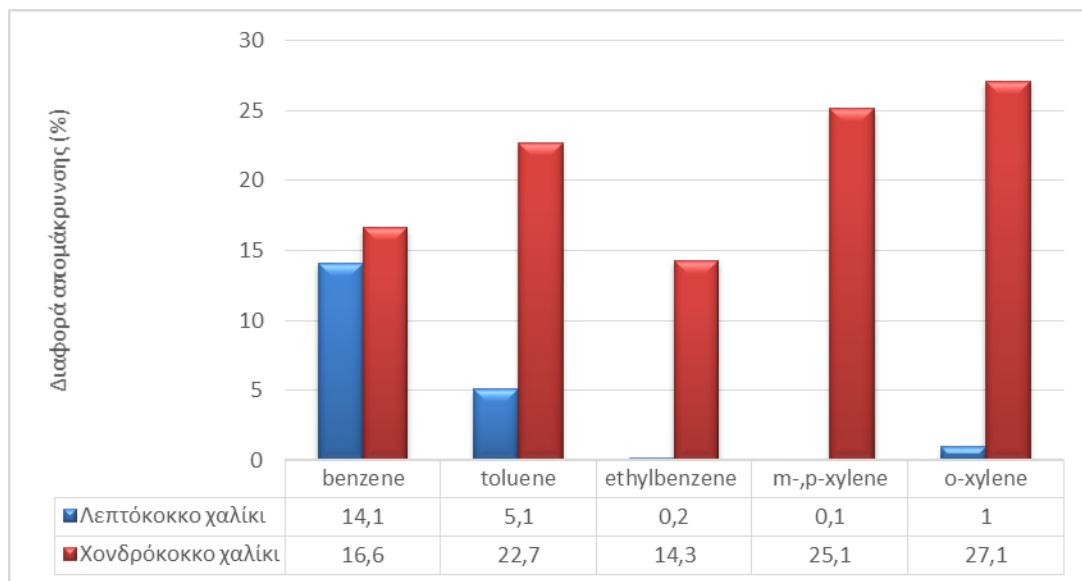
4.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (8PPM)

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 7, διακρίνεται καθαρά ότι η απόδοση λόγω αέρα για το λεπτόκοκκο χαλίκι ήταν πολύ μικρότερη του αναμενόμενου, ενώ ξεπεράστηκε κατά πολύ από το χονδρόκοκκο χαλίκι, εκτός από την περίπτωση του βενζολίου. Το βενζόλιο, επειδή είναι ιδιαίτερα πτητικό, υποβοηθήθηκε από τον αέρα και ίσως αντέδρασε καλύτερα από τους υπόλοιπους ρύπους. Η υψηλή διαφορά απόδοση λόγω του αέρα, σχετίζεται με το γεγονός ότι στην διεργασία χωρίς αέρα με λεπτόκοκκο χαλίκι, υπήρχε πολύ μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης εξαιτίας φυσικής εξάτμισης, που ακόμα και με παροχή αέρα δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην απομάκρυνση. Το χονδρόκοκκο χαλίκι υπερτερεί καθ' όλη τη χρονική διάρκεια σε συνολική απομάκρυνση έναντι του λεπτόκοκκου, όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 13, η διαφορά τους όμως είναι ισχνή, αφού ο μέσος όρος συνολικής απομάκρυνσης του λεπτόκοκκου είναι 92%, ενώ του χονδρόκοκκου είναι 96,9%.

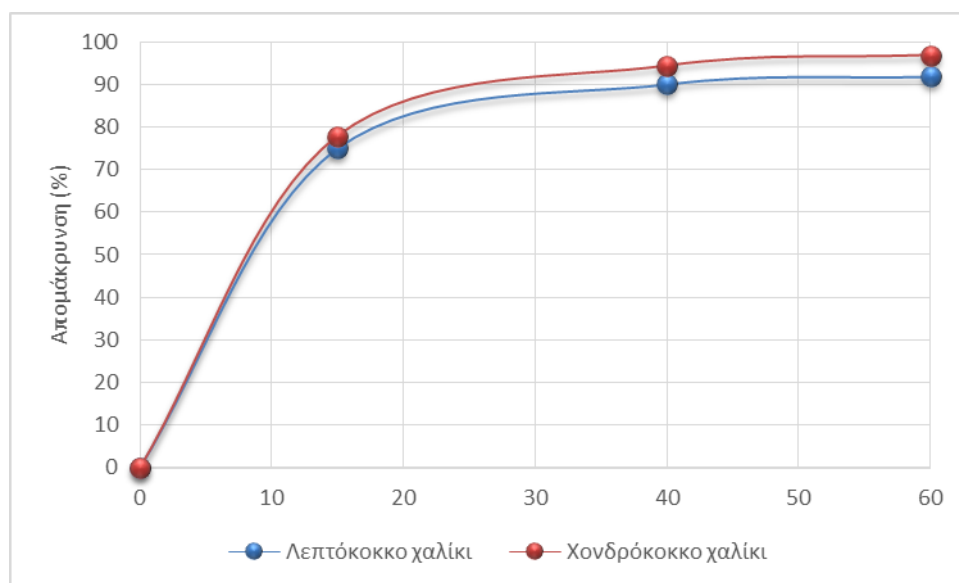
Αναφορικά με τα Διαγράμματα 1, 2, 5, 6, πρέπει να σημειωθεί ότι κάποιες αλλαγές της κλίσης που παρουσιάζονται, εκτιμάται ότι προέρχονται από ορισμένες αποκλίσεις κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, καθώς οι ρύποι είναι πολύ πτητικοί και οι ποσότητες τόσο χαμηλές, ώστε είναι εύλογο να υπάρχει ο παράγοντας του ανθρωπίνου λάθους. Επιπλέον, οι μικρές αλλαγές κλίσης είναι δυνατόν να εμφανίζονται, λόγω του ότι ορισμένοι ρύποι που προσκολλάνε στο πληρωτικό υλικό ή στα τοιχώματα της στήλης, δύναται να συμπαρασύρονται εκ νέου και να εμφανίζονται ψευδομετρήσεις.

4.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ (2PPM-8PPM)

Η αρχική συγκέντρωση των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της εκφύσησης με αέρα. Αυτό συμβαίνει επειδή ο ρυθμός εξαέρωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους. Τα αποτελέσματα ερευνών δείχνουν ότι, όσο



Διάγραμμα 7. Σύγκριση διαφοράς (χωρίς αέρα –αέρα) απόδοσης εκφύσησης των πληρωτικών υλικών (8ppm)



Διάγραμμα 8. Ποσοστό απομάκρυνσης των BTEX σε διάστημα 60 λεπτών για τα 2 υλικά (8ppm)

αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των ρύπων, τόσο αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσής τους (Mohammed Evuti Abdullahi et al. 2014).

- Παρακάτω συγκρίνονται οι τιμές της απομάκρυνσης λόγω της επίδρασης του αέρα, για τα πληρωτικά υλικά και τις 2 διαφορετικές συγκεντρώσεις ρύπου που εξετάστηκαν.

Πίνακας 20: Επί τοις εκατό απομάκρυνση κατά μέσο όρο για τον κάθε ρύπο σε συγκέντρωση 2ppm και 8ppm αντίστοιχα, λόγω αέρα, για κάθε υλικό.

Ρύποι	Λεπτόκοκκο χαλίκι		Χονδρόκοκκο χαλίκι	
	2 ppm	8 ppm	2 ppm	8 ppm
Βενζόλιο	64,7	66,1	46,8	66,6
Αιθυλοβενζόλιο	68,5	70,9	56,8	70,8
Τολουόλιο	66,1	69,1	52,1	67,8
m,p-Χυλόλιο	75,4	73,7	76,8	78,6
ο-Χυλόλιο	66,9	71,3	69,5	72,9
Σύνολο	68,3	70,2	60,4	71,3

Στην πράξη από τον Πίνακα 14 επιβεβαιώνεται ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η απομάκρυνση είναι ποσοστιαία αυξημένη. Η σχεδιαστική αναλογία αέρα-νερού είναι 160 για τα 2ppm, και 240 για τα 8 ppm. Αυτό συμβαίνει καθώς η αναλογία αέρα-νερού συνδέεται με τον τύπο $\left(\frac{G}{L}\right)_{\min} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot \frac{1}{H'}$ (Ε. Γιδαράκος, 2005). Οπότε, όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση, τόσο μεγαλύτερη η αναλογία αέρα-νερού, άρα και αύξηση στην απόδοση της απομάκρυνσης σε υψηλές συγκεντρώσεις.

4.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΟΡΙΑ

Στον Πίνακα 1 έχουν αναφερθεί τα μέγιστα επιτρεπτά όρια ρύπανσης, και παρακάτω συγκρίνονται με τα όρια που προσεγγίστηκαν μέσω της εκφύσησης για λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο χαλίκι.

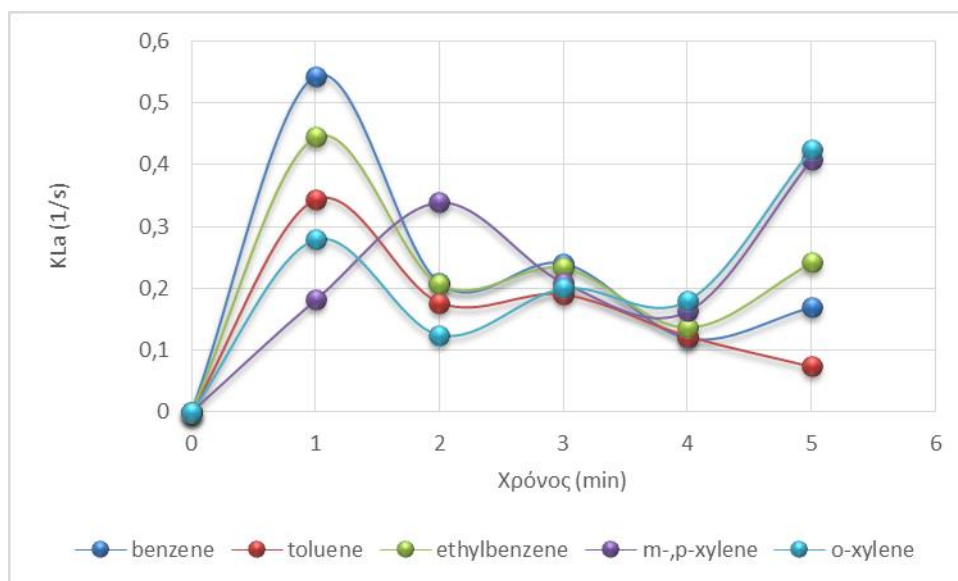
Πίνακας 21: Σύγκριση περιβαλλοντικών ορίων με τα αποτελέσματα της διεργασίας.

Ρύποι	Επιτρεπτά περιβαλλοντικά όρια (mg/L)	Λεπτόκοκκο χαλίκι(mg/L)		Χονδρόκοκκο χαλίκι(mg/L)	
		0-90 min		0-60 min	
		Τελική συγκέντρωση			
		2ppm	8 ppm	2 ppm	8 ppm
Βενζόλιο	0,05	0,007	0,04	0,20	0,06
Τολουόλιο	1	0,002	0,03	0,11	0,03
Αιθυλοβενζόλιο	0,7	0,006	0,02	0,14	0,03
m-,p-ξυλόλιο	10	0,005	0,02	0,02	0,01
ο-ξυλόλιο	10	0,019	0,05	0,03	0,02

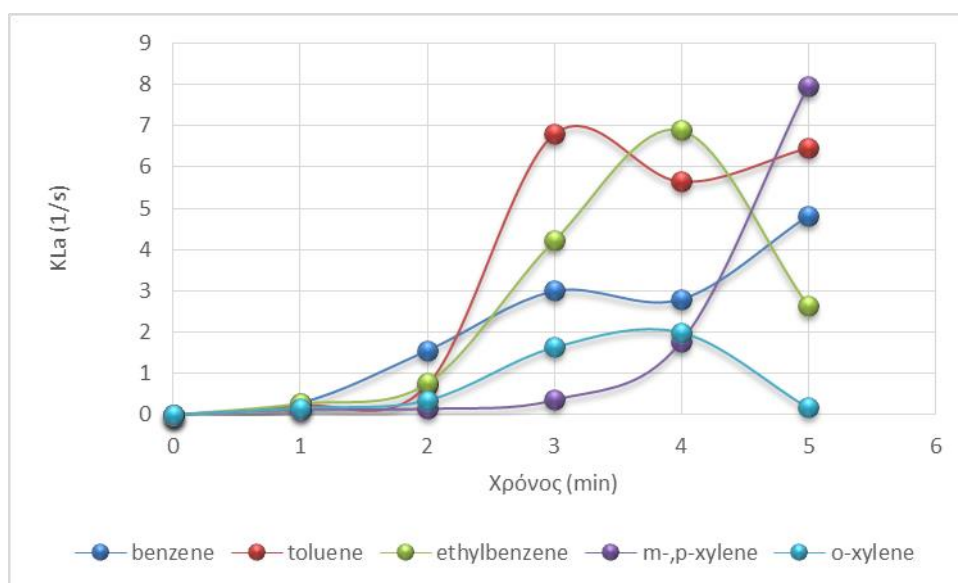
Από πλευράς απομάκρυνσης, τα αποτελέσματα των επεξεργασιών χαρακτηρίζονται επιτυχημένα καθώς στο 90% των περιπτώσεων οι συγκεντρώσεις έχουν μειωθεί κάτω από τα όρια των επιτρεπτών ορίων ρύπανσης.

4.7 ΣΤΑΘΕΡΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

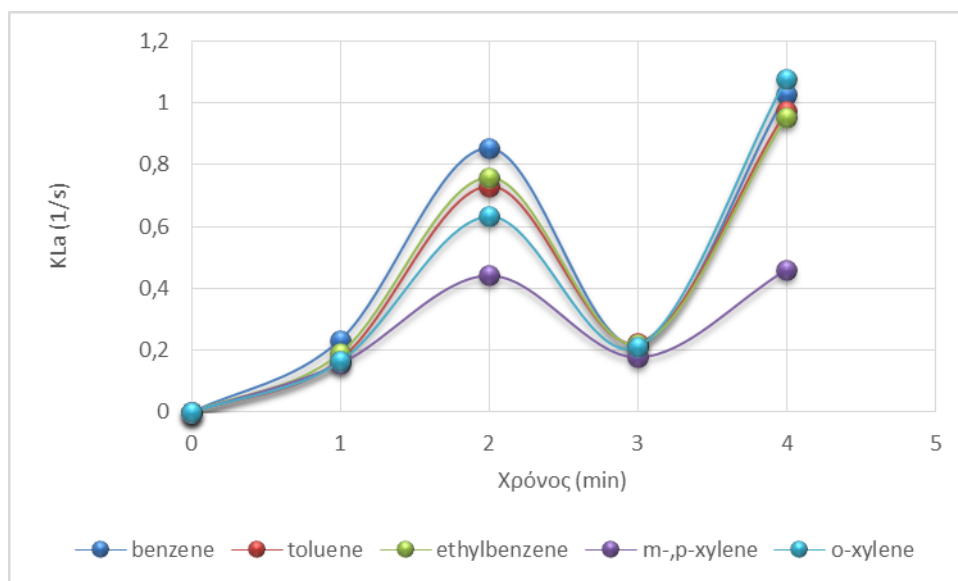
Κατά το σχεδιασμό και την εφαρμογή των συστημάτων αερισμού, είναι συχνά αναγκαίο να υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς μάζας. Μια καλύτερη πρόβλεψη της τιμής του KLa θα βοηθήσει τη βελτιστοποίηση των εγκαταστάσεων, τόσο στο κόστος, όσο και στην αποτελεσματικότητα (Painmanakul, Pisut, et al, 2009).



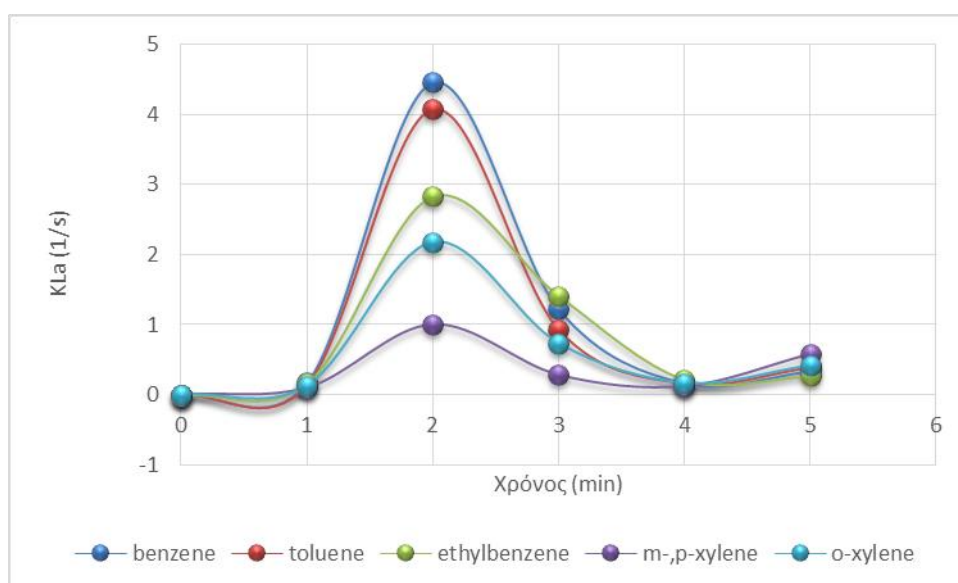
Διάγραμμα 9. Σταθερά μεταφοράς μάζας λεπτόκοκκου χαλικιού (2ppm)



Διάγραμμα 10. Σταθερά μεταφοράς μάζας χονδρόκοκκου χαλικιού (2ppm)



Διάγραμμα 11. Σταθερά μεταφοράς μάζας λεπτόκοκκου χαλκικού (8ppm)



Διάγραμμα 12. Σταθερά μεταφοράς μάζας χονδρόκοκκου χαλκικού (8ppm)

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τη μελέτη που έγινε στο πλαίσιο της εργασίας, την προσπάθεια κατασκευής ενός πειραματικού πύργου εκφύσησης, και τα αποτελέσματα που προέκυψαν, εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Αρχικά και σε σχέση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας νερού από πτητικούς ρύπους, η εκφύσηση με αέρα σε στήλη πληρωτικού υλικού μπορεί να πραγματοποιηθεί με πιο απλά μέσα και παρόλα αυτά να δώσει αποτελέσματα. Η διαφορά απόδοσης, μεταξύ των διεργασιών χωρίς αέρα και με αέρα, δεν εκπλήρωσε τις προσδοκίες, αλλά υπέδειξε τον σωστό τρόπο που οδηγεί στη βελτίωση και την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων.
- Ύστερα από μια σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι η στήλη, υπέστη ρωγμές, που προκάλεσε η διάβρωση των ρύπων BTEX. Έτσι, αποφασίστηκε ότι αν χρησιμοποιηθεί στήλη από Plexiglas για οποιαδήποτε διεργασία με BTEX, τότε το εσωτερικό τουλάχιστον της στήλης πρέπει να επενδυθεί με υλικά, τα οποία έχουν χημική αντοχή στα BTEX, όπως αρκετοί πολυεστέρες και το Teflon.
- Αναφορικά με τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε σημαντική απώλεια του ρύπου στο σύστημα, γεγονός που μπορεί να υποδείξει πιο προσεκτικό σχεδιασμό όσον αφορά τα κενά στα οποία υπάρχει αέρας μέσα στη διάταξη. Ως παράδειγμα, μπορεί να αναφερθεί το δοχείο, στο οποίο θα βρίσκεται το ρυπασμένο υδατικό διάλυμα, που πρέπει να είναι γεμάτο χωρίς να αφήνει κενά αέρα και περιθώριο εξαέρωσης των ρύπων, καθώς και σωστή ρύθμιση της ροής, ώστε να μην δημιουργούνται φυσαλίδες. Βέβαια, ορισμένο ποσοστό των ρύπων της περισσότερες φορές θα διαφεύγει, λόγω της υψηλής πτητικότητάς τους.

- Σε σχέση με το χρονικό διάστημα της κάθε πειραματικής διαδικασίας, διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο μέρος της απομάκρυνσης γινόταν στα πρώτα 30 λεπτά. Ύστερα η απομάκρυνση είχε σταθεροποιηθεί κατά κύριο λόγο, άρα η διάταξη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και σε μικρότερα χρονικά διαστήματα επεξεργασίας, με ικανοποιητικά αποτελέσματα απομάκρυνση σε λίγο χρόνο.
- Από τη σύγκριση των 2 διαφορετικών συγκεντρώσεων καθώς και από τις τελικές συγκεντρώσεις των ΒΤΕΧ στο υδατικό διάλυμα, προέκυψαν παρόμοια αποτελέσματα μεταξύ τους, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εκφύσηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία και σε ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις και να συνεισφέρει μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης σε σύντομο χρόνο. Επιπλέον, για ταχύτερα αποτελέσματα με τις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν, θα μπορούσε να αυξηθεί η αναλογία νερού-αέρα ακόμα περισσότερο, ανάλογα με το περιθώριο που υπάρχει (αντοχή στήλης, πίεση, κίνδυνος πλημμύρας).
- Παρόλες της απώλειες στο σύστημα, η εκφύσηση ώθησε την απομάκρυνση, από το 60-80 % χωρίς αέρα, σε τιμές που φτάνανε και το 98%. Με κάποια μικρή απόκλιση βέβαια, και σε σύγκριση με τα επιτρεπτά όρια ρύπανσης, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα, ότι η επεξεργασία υπήρξε επιτυχής στο 90% των τελικών συγκεντρώσεων, αφού αυτές φαίνεται να είναι κάτω από τα όρια.
- Εκτός από τις απώλειες στο σύστημα και κατά την διεργασία, οποιοδήποτε λάθος κατά την παρασκευή του διαλύματος και των μετρήσεων μπορεί να αλλοίωσε, έστω και λίγο την ακρίβεια των μετρήσεων.

- Μια επιπλέον παρατήρηση είναι ότι από την ανάλυση της συμπεριφοράς των ρύπων ξεχωριστά ως προς την απομάκρυνση, φαίνεται να υπάρχει ταύτιση στον τρόπο που συμπεριφέρονται, στο χρονικό διάστημα που εξετάστηκαν. Ακόμα, εφόσον εφαρμόστηκε η τεχνική αναδιανομής συγκεκριμένου όγκου νερού με ανακυκλοφορία, υπάρχει η δυνατότητα αύξησης της ροής του νερού αφού θα υποστεί τελικά πολλαπλές επεξεργασίες μέχρι να καθαρίσει.
- Όταν τοποθετήθηκε το λεπτόκοκκο χαλίκι, δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική αλλαγή στην πίεση εντός της στήλης, και έτσι συμπεραίνεται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια ακόμα μικρότερου μεγέθους πληρωτικό υλικό.

Προτάσεις

- ✚ Σχετικά με τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της στήλης, προτείνεται καταρχάς εσωτερική επένδυση με συμβατά, ως προς τους εξεταζόμενους ρύπους, χημικής αντοχής υλικά. Ακόμη, θα μπορούσαν να εξεταστούν διαφορετικά πληρωτικά υλικά, όπως πλαστικά ή γυάλινα, σε ποικιλία σχημάτων. Επίσης, συστήνονται και διαφορετικές διαστάσεις πύργου, για μεγαλύτερο μήκος πλήρωσης υλικού, και ίσως και πρόσθετα σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος ώστε να εξεταστεί και η παράμετρος μεταφοράς μάζας (KL_a).
- ✚ Όσον αφορά τη διαδικασία των πειραμάτων, θα μπορούσε αντί για ανακυκλοφορία να εξεταστεί και το ενδεχόμενο Batch επεξεργασίας, διαφορετικές αναλογίες αέρα-υγρού, διαφορετικές συγκεντρώσεις, πιο υψηλές, διαφορετικές θερμοκρασίες.

- ✚ Επιπλέον, θα ήταν σημαντικό να βρεθεί και ταυτόχρονος τρόπος επεξεργασίας των αερίων. Εδώ συνίσταται η τεχνολογία ενεργού άνθρακα και η μέτρηση συγκεντρώσεων αερίων πέρα από το φίλτρο, χωρίς να αποκλείονται άλλοι τρόποι επεξεργασίας, που όμως μπορεί να είναι κατά πολύ ακριβότεροι και δύσκολο να εφαρμοστούν.
- ✚ Για εκτενέστερες μελέτες, προτείνεται η χρησιμοποίηση διάφορων ειδών νερού, όπως θαλασσινό, που ίσως χρειαστεί επιμόλυνση, ή έτοιμο ρυπασμένο δείγμα από διυλιστήριο.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

- Wiedemeier, Todd H., et al. "Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in ground water." *Groundwater Monitoring & Remediation* 16.3 (1996): 186-194.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R. L., & Bjerg, P. L. (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(1), 55-91.
- Stocking, A., Eylers, P. H., Wooden, M., & Herson, T. 2.0 Air Stripping (2000).
- Staudinger, J., & Roberts, P. V. (2001). A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere*, 44(4), 561-576.
- Srinivasan, A., P. Chowdhudry, and T. Viraraghavan. "Air stripping in industrial wastewater in water and wastewater treatment technologies." (2011): 88-110.
- Sharvelle, S., McLamore, E., & Banks, M. K. (2008). Hydrodynamic characteristics in biotrickling filters as affected by packing material and hydraulic loading rate. *Journal of Environmental Engineering*, 134(5), 346-352.
- Painmanakul, P., Wachirasak, J., Jamnongwong, M., & Hebrard, G. (2009). Theoretical Prediction of Volumetric Mass Transfer Coefficient ($k_L a$) for Designing an Aeration Tank. *Engineering Journal*, 13(3), 13-28.

- Morrison, R. D. (1999). *Environmental Forensics: A Glossary of Terms*. CRC Press.
- Khan, F. I., Husain, T., & Hejazi, R. (2004). An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of environmental management*, 71(2), 95-122.
- Kavlock, Robert J., et al. "Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the US EPA-sponsored workshop." *Environmental health perspectives* 104.Suppl 4 (1996): 715.
- Johnston, C. D., et al. "Volatilisation and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater." *Journal of Contaminant Hydrology* 33.3 (1998): 377-404.
- Huang, J. C., & Shang, C. (2006). Air stripping. In *Advanced physicochemical treatment processes* (pp. 47-79). Humana Press.
- Farhadian, Mehrdad, et al. "In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review." *Bioresource Technology* 99.13 (2008): 5296-5308.
- El-Behlil, M. A., El-Gezawi Saed, M., & Sabri, A. SIMPLIFIED PACKED TOWER DESIGN CALCULATION FOR THE REMOVAL OF VOC'S FROM CONTAMINATED WATER (2012).

- Dr Frederic Leusch and Dr Michael Bartkow, 2010. A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids.
- Chakraborty, R., and J. D. Coates. "Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons." *Applied Microbiology and Biotechnology* 64.4 (2004): 437-446.
- Center, B. M. (2003). The Use of Zero-Valent Iron Injection to Remediate Groundwater: Results of a Pilot Test at the Marshall Space Flight.
- Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B., & Sinnott, S. B. (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4), 783.
- Abu-Omar, M. M., McPherson, L. D., Arias, J., & Béreau, V. M. (2000). Clean and efficient catalytic reduction of perchlorate. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(23), 4310-4313.
- Abdullahi, M. E., Hassan, A., Ariffin, M., Noor, Z. Z., & Ibrahim, R. K. R. (2014). Application of a packed column air stripper in the removal of volatile organic compounds from wastewater. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(5), 431-451.

Ελληνική βιβλιογραφία

- «Πιλοτική Εφαρμογή της Μεθόδου Air Sparging για την Εξυγίανση
- Μ.Αϊβαλιώτη, (2011). Αποκατάσταση υδάτων ρυπασμένων από BTEX και MTBE με χρήση φυσικού και τροποποιημένου διατομίτη. Σύγκριση και συνδυασμός με άλλα φυσικά προσροφητικά υλικά.
- Simantiraki, F., (2014). Εξυγίανση ρυπασμένου υπόγειου υδροφορέα από οργανικούς και ανόργανους ρύπους με εφαρμογή της τεχνολογίας των διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων.
- Γιδαράκος Ευάγγελος, Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Ζυγός, Θεσσαλονίκη, 2005.
- Μ.Αϊβαλιώτη, «Πιλοτική Εφαρμογή της Μεθόδου Air Sparging για την Εξυγίανση Υδροφορέα σε Διυλιστήριο Πετρελαίου», 2005.

Διαδίκτυο

- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=40&tid=14>
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/benzene>
- <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=161&tid=29>
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/toluene>
- pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/toluene#section=Ecological-Information
- www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=383&tid=66
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylbenzene#section=Top>
- pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylbenzene#section=Top
- [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylbenzene#section=Environmental-Fate Exposure-Summary](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethylbenzene#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary)
- <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=296&tid=53>
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6850715#section=Human-Toxicity-Excerpts>
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6850715#section=Ecological-Information>
- <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- <http://www.raschig-usa.com/>
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- https://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/COEDG/dg_1110_1_3.pdf
- https://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/COEDG/dg_1110_1_3.pdf
- <https://www3.epa.gov/>