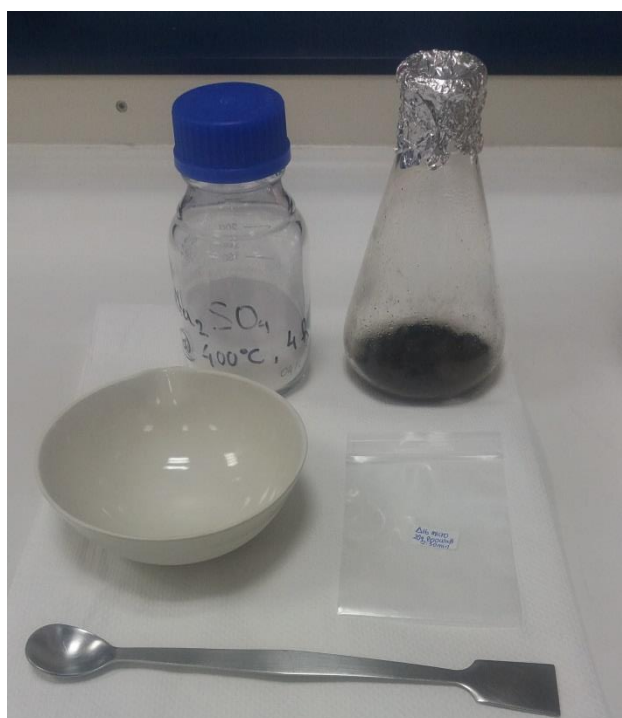




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικίνδυνων Αποβλήτων

Διπλωματική Εργασία
Εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης με χρήση μικροκυμάτων στην
επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με πετρελαιοειδή

Ευαγγελία Σαμοθράκη



Εξεταστική Επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (Καθηγητής)

Μαρία Αϊβαλιώτη (Διδάκτωρ)

Αναπληρωματικό Μέλος: Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επίκουρος Καθηγητής)

Χανιά, Σεπτέμβριος 2017

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στα πρόσωπα εκείνα που συνέβαλαν με το δικό τους μοναδικό τρόπο στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κύριο Ευάγγελο Γιδαράκο, διευθυντή του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα και να διευρύνω τις γνώσεις μου πάνω σε αυτό.

Ευχαριστίες αρμόζουν και στην εξεταστική επιτροπή, τον κύριο Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, την κυρία Μαρία Αϊβαλιώτη, Διδάκτωρ της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και τον κύριο Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, που δέχτηκαν να αξιολογήσουν τη διπλωματική μου εργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, τον κύριο Ιωάννη Μουκαζή για τη συνεχή καθοδήγηση, την υποστήριξη, τις ουσιώδεις συμβουλές και την ενθάρρυνση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου. Δεν μπορώ φυσικά να παραλείψω, την αμέριστη συμβολή και τις πολύτιμες συμβουλές που μου χάρισε η κυρία Ελένη Καστανάκη, η οποία ενδιαφέρθηκε και ασχολήθηκε εντατικά με τη διπλωματική εργασία.

Για την σημαντική παροχή εξοπλισμού, συμβουλών, γνώσεων και πληροφοριών οφείλω ακόμη να ευχαριστήσω:

- Το Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης,
- Το Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης,
- Το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος,

- Το Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος,
- Το Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και
- Το Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορύπανσης της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Ευχαριστώ ακόμη και το προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, καθώς και όλους τους συναδέλφους που εργάζονταν σε αυτό, για την κατανόηση που υπέδειξαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων αλλά και για την αρμονική συνύπαρξη.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλες τι φίλες μου, που μου στάθηκαν από το πρώτο έτος σπουδών μου μέχρι σήμερα, πίστεψαν σε εμένα και με βοήθησαν να ολοκληρώσω επάξια τις σπουδές μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ, οφείλω σε ένα μοναδικό πρόσωπο, για την αμέριστη ψυχολογική στήριξη και βοήθεια που μου παρείχε και μου παρέχει. Τέλος, φυσικά ευχαριστώ την οικογένεια μου για την ηθική και οικονομική στήριξη για αυτά τα πέντε χρόνια σπουδών στο Πολυτεχνείο Κρήτης, καθώς χωρίς την οικονομική συμβολή και την πίστη τους σε εμένα, το όνειρο αυτό δεν θα είχε ολοκληρωθεί.

Περίληψη

Η εκτεταμένη χρήση του πετρελαίου αλλά και των προϊόντων αυτού, η παρουσία διαφόρων ρύπων στο έδαφος, όπως οι ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (TPH) και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), καθίσταται ένα σύννηθες φαινόμενο στη σύγχρονη εποχή. Οι κύριες πηγές των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων, είναι τυχόν διαρροές και ατυχήματα, κατά τη μεταφορά ή/και την αποθήκευση καυσίμων και άλλων προϊόντων πετρελαίου. Για το λόγο αυτό, έχει επιτευχθεί η ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων εξυγίανσης και αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών από πετρελαϊκούς ρύπους.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκε στα πλαίσια προσπάθειας εξυγίανσης ρυπασμένου από πετρελαιοειδή εδάφους, το οποίο προήλθε από την περιοχή ενός διυλιστηρίου. Στο αρχικό στάδιο, έγινε χαρακτηρισμός του υπό μελέτη δείγματος, σχετικά με την περιεχόμενη υγρασία, τα χημικά στοιχεία, τις ορυκτολογικές του φάσεις και τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση. Επ' ακολούθως, εφαρμόστηκε η μέθοδος της θερμικής εκρόφησης με χρήση τροποποιημένου οικιακού φούρνου μικροκυμάτων, σε ρυθμιζόμενη ισχύ 450 και 800 W, αλλά και επιλεγόμενους χρόνους εκρόφησης, με σκοπό την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Τέλος, ακολούθησε ο προσδιορισμός των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων που απομακρύνθηκαν, καθώς και η ποιοτική προσέγγιση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, κάνοντας χρήση κατάλληλων μεθόδων.

Η επεξεργασία με μικροκύματα κρίθηκε αποτελεσματική, για την επεξεργασία ρυπασμένου δείγματος σε μικρούς χρόνους εκρόφησης. Συγκεκριμένα, η μέθοδος κατέδειξε απόδοση απομάκρυνσης των TPH έως και 99 %. Ως σημαντικότερη λειτουργική παράμετρος για την ικανοποιητική απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων κρίθηκε ο χρόνος επεξεργασίας. Αντιθέτως, οι μεταβολές τόσο της εφαρμοσμένης ισχύος, όσο και της ποσότητας του ρυπασμένου δείγματος που εξετάστηκαν δεν επέφεραν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Τα βαριά μοριακού βάρους (HMW) PAHs, παρουσίασαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης από την αρχή ήδη της εφαρμογής. Από περιβαλλοντικής άποψης, κρίθηκε ως ιδανική ισχύς λειτουργίας τα 450 W.

Abstract

The extended use of petroleum and its products, the exposure of different pollutants in the ground, such as the Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) and the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), become a common phenomenon in modern times. The main sources of Petroleum Hydrocarbons are any leaks and accidents, the transference or the retention of fuels and other petroleum products. Therefore, the developments in several methods of remediation of pollutant soils by petroleum have been accomplished.

This diploma thesis was developed in the context of an effort to rehabilitate oil-contaminated soil, which originated from an Industrial area. At the initial stage, the studied sample was characterized as, the moisture content, the chemical elements, the mineralogical phases and the thermogravimetric analysis. Subsequently, the thermal desorption method was applied using a modified household microwave at an adjustable power of 450 and 800 W, and selected desorption times in order to remove the contained water and organic pollutants. Finally, the determination of total petroleum hydrocarbon released as well as the qualitative approach of polycyclic aromatic hydrocarbons by using appropriate methods.

Microwave processing was judged effective to treat contaminated samples at short desorption times. Specifically, the method demonstrated a TPH removal efficiency of up to 99 %. Processing time was the most important functional parameter for satisfactory removal of petroleum pollutants. On the contrary, variations in both the applied power and the quantity of the contaminated sample tested did not bring about significant variations in the efficiency of the process. Heavy molecular weight (HMW) PAHs showed high rates of removal from the start of the application. From an environmental point of view, the ideal power output was 450 W.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	4
Abstract	5
Πίνακας περιεχομένων	6
Κατάλογος Πινάκων.....	8
Κατάλογος Διαγραμμάτων	8
Κατάλογος Εικόνων	9
Εισαγωγή.....	10
Κεφάλαιο 1 Ρύπανση εδαφών	11
1.1 Γενικά.....	11
1.1.1 Παράγοντες ρύπανσης εδαφών	11
1.2 Ρύποι από απόβλητα διυλιστηρίου	12
1.2.1 Ολικοί Πετρελαϊκοί Υδρογονάνθρακες (TPH – Total Petroleum Hydrocarbons) .	12
1.2.2 Τοξικά μέταλλα.....	14
1.2.3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)	15
Κεφάλαιο 2 Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών	17
2.1 Γενικά.....	17
2.1.1 Κατηγορίες τεχνολογιών εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών.....	17
2.1.2 Φυσικοχημικές διεργασίες.....	18
2.1.3 Βιολογική επεξεργασία	18
2.1.4 Θερμική επεξεργασία	19
2.2 Θερμική εκρόφηση.....	20
2.2.1 Μικροκύματα (MW) ως μέσο θέρμανσης.....	21
2.2.2 Θερμική εκρόφηση με μικροκύματα (MW)	24
Κεφάλαιο 3 Πειραματική Μεθοδολογία	27
3.1 Χαρακτηρισμός ρυπασμένου εδάφους.....	28
3.1.1 Προσδιορισμός Υγρασίας (Hd)	28
3.1.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS)	29
3.1.3 Απώλεια πύρωσης (LOI).....	29
3.1.4 Στοιχειακή Ανάλυση (Ultimate Analysis).....	30
3.1.5 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων.....	31
3.1.6 Φασματομετρία ακτινών X φθορισμού- XRF	32

3.1.7 Ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο XRD	33
3.1.8 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση – TGA.....	34
3.2 Θερμική εκρόφηση.....	35
3.2.1 Προσδιορισμός TPH (Total Petroleum Hydrocarbons).....	39
3.2.2 Προσδιορισμός PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons).....	41
Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα- Συζήτηση.....	43
4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του ρυπασμένου εδάφους	43
4.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας	43
4.1.2 Πτητικά Στερεά (VS).....	44
4.1.3 Απώλεια πύρωσης (LOI).....	44
4.1.4 Στοιχειακή Ανάλυση	45
4.1.5 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων	45
4.1.6 Φασματομετρία ακτινών X φθορισμού- XRF	48
4.1.7 Ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο XRD	50
4.1.8 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)	52
4.2 Θερμική εκρόφηση.....	54
4.2.1 Προσδιορισμός TPH.....	58
4.2.2 Προσδιορισμός PAHs.....	61
4.3 Απόδοση θερμικής εκρόφησης με μικροκύματα.....	66
4.3.1 Απόδοση αποτελεσμάτων θερμικής εκρόφησης	66
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	68
5.1 Συμπεράσματα.....	68
5.2 Προτάσεις.....	70
Βιβλιογραφία	71

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες PAHs (Πηγή: http://www.scielo.br)	15
Πίνακας 4. 1: Αποτελέσματα προσδιορισμού υγρασίας %	43
Πίνακας 4. 2: Αποτελέσματα ποσοστού πτητικών στερεών VS %.....	44
Πίνακας 4. 3: Αποτελέσματα απώλεια πύρωσης LOI %.....	44
Πίνακας 4. 4: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης	45
Πίνακας 4. 5: Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης μετάλλων του ρυπασμένου εδάφους σε στερεό δείγμα[Τυπική απόκλιση ($\pm SD$) αναφέρεται στις τριπλές αναλύσεις]	46
Πίνακας 4. 6: Σύγκριση συγκέντρωσης μετάλλων σε παρόμοια ρυπασμένα εδάφη	47
Πίνακας 4. 7: Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης XRF	49
Πίνακας 4. 8: Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης επεξεργασίας 10 g δείγματος.....	54
Πίνακας 4. 9: Αποτελέσματα θερμικής εκρόφησης επεξεργασίας 20 g δείγματος.....	54
Πίνακας 4. 10: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH- 10 g	58
Πίνακας 4. 11: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH - 20 g	59
Πίνακας 4. 12: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH - αρχικό δείγμα	59
Πίνακας 4. 13: Κατηγοριοποίηση των PAHs ανάλογα με το μοριακό τους βάρος	61
Πίνακας 4. 14: Πίνακας ποσοστού απομάκρυνσης TPH %.....	66

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. 1: Δομικές Σχέσεις υδρογονανθράκων (Πηγή: Potter and Simmons, 1998).....	13
Διάγραμμα 4. 1: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD	51
Διάγραμμα 4. 2: Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TGA.....	52
Διάγραμμα 4. 3 : Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης @ 10 g δείγματος	55
Διάγραμμα 4. 4: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης @ 20 g δείγματος	55
Διάγραμμα 4. 5: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης - αναγωγή σε 10 g	57
Διάγραμμα 4. 6: Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης, της ισχύος και της μάζας του δείγματος.....	59
Διάγραμμα 4. 7: Ραβδόγραμμα ποιοτικού προσδιορισμού των PAHs	62
Διάγραμμα 4. 8: Ραβδόγραμμα ποιοτικού προσδιορισμού συμπυκνώματος δειγμάτων	64
Διάγραμμα 4. 9: Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH [%]	67

Κατάλογος Εικόνων

<i>Εικόνα 2. 1: Απορρόφηση μικροκυμάτων από αγωγούς, μονωτές και απορροφητές (Πηγή: Jones et al., 2001).....</i>	<i>24</i>
<i>Εικόνα 2. 2: Απεικόνιση της ακτινοβολήσης του διπόλου στη συχνότητα των μικροκυμάτων (Πηγή: http://www.microdenshi.co.jp)</i>	<i>25</i>
<i>Εικόνα 3. 1: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης για θερμική εκρόφηση</i>	<i>36</i>
<i>Εικόνα 3. 2: Σχεδιαστική απεικόνιση συσκευής Soxhlet (Πηγή: http://slideplayer.gr) και πραγματική απεικόνιση κατά την εκπόνηση πειραμάτων.....</i>	<i>41</i>
<i>Εικόνα 3. 3: Αέριος χρωματογράφος - Φασματοόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης εργαστηρίου (Gas Chromatography/Mass Spectrometry - GC/MS)</i>	<i>42</i>

Εισαγωγή

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί βασικό πρόβλημα του 21^{ου} αιώνα. Ως ρύπανση νοείται η οποιαδήποτε φυσική και χημική αλλοίωση του περιβάλλοντος εξαιτίας φυσικών και ανθρωπογενών παραγόντων. Το έδαφος αποτελεί ένα από τα βασικά μέσα που υποβαθμίζονται λόγω της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Μια από τις κύριες αιτίες ρύπανσης του εδάφους, αποτελεί η ακούσια ή εκούσια διαρροή του πετρελαίου. Συγκεκριμένα, η χρήση μεταλλικών δεξαμενών, οι οποίες με το πέρασμα του χρόνου οξειδώνονται, για την αποθήκευση του πετρελαίου, της βενζίνης και άλλων υγρών καυσίμων αποτελεί τη βασικότερη αιτία απελευθέρωσης των πετρελαιοειδών στο έδαφος. Η παρουσία ρύπων με υψηλή τοξικότητα, όπως είναι οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία αλλά και στο περιβάλλον. Καθίσταται και κρίνεται λοιπόν αναγκαία η λήψη μέτρων για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, τόσο για την εξάλειψη των άμεσων κινδύνων που εγκυμονούν στην περιοχή του διυλιστηρίου, όσο και αυτών που μπορεί να επέλθουν μελλοντικά στο ευρύτερο περιβάλλον.

Οι διαρροές αυτές μπορεί να πραγματοποιηθούν σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας που λαμβάνουν χώρα εντός της μονάδας διύλισης, από την αποθήκευση του αργού πετρελαίου μέχρι την προώθηση των τελικών προϊόντων. Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης που επιφέρουν έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες εξυγίανσης. Έτσι, για εδάφη που έχουν ρυπανθεί με πετρελαϊκούς ρύπους, έχουν προταθεί ποικίλες μέθοδοι αποκατάστασής τους. Η πλέον διαδεδομένη καθίσταται η θερμική επεξεργασία και συγκεκριμένα η θερμική εκρόφηση, η οποία αποτελεί μια φυσική διεργασία με βασικό μηχανισμό την θέρμανση του υπό επεξεργασία εδάφους. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η αποδέσμευση των οργανικών ρύπων από το έδαφος. Η θερμική εκρόφηση μπορεί να επιτευχθεί με συμβατικό τρόπο ή με τη χρήση μικροκυμάτων. Τα μικροκύματα αποτελούν ένα ταχύτερο τρόπο θέρμανσης του δείγματος συγκριτικά με τα κοινά συμβατικά μέσα.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη της δυνατότητας εφαρμογής της θερμικής εκρόφησης, με χρήση τροποποιημένου οικιακού φούρνου, σε πραγματικό δείγμα ρυπασμένο με πετρελαιοειδή προερχόμενο από την περιοχή ενός διυλιστηρίου.

Κεφάλαιο 1

Ρύπανση εδαφών

1.1 Γενικά

Ρύπανση του εδάφους, ορίζεται η μείωση της ικανότητας του εδαφικού οικοσυστήματος να επιτελεί τις βασικές του λειτουργίες, ως αποτέλεσμα εναπόθεσης οργανικών ή ανόργανων ουσιών. Οι χημικές ουσίες που προκαλούν την ρύπανση του εδάφους είτε προέρχονται από διάφορες φυσικές διεργασίες (φυσικοί ρύποι) είτε είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών παραγόντων (ανθρωπογενείς ρύποι).

Η παρουσία χημικών ουσιών στο έδαφος δεν αποτελεί απαραίτητα πηγή ρύπανσης. Προκειμένου να θεωρηθούν οι χημικές οργανικές και ανόργανες ενώσεις ρύποι, πρέπει να παρεμποδίζουν μία ή περισσότερες εδαφικές λειτουργίες και να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις ώστε να προκαλούν φυσικές και οικολογικές διαταραχές.

1.1.1 Παράγοντες ρύπανσης εδαφών

Οι κυριότεροι παράγοντες πρόκλησης της υποβάθμισης του εδάφους είναι η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, τα στερεά απόβλητα (απορρίμματα), η όξινη βροχή, τα ραδιενεργά απόβλητα, αλλά και τα βιομηχανικά.

Τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν μια βασική πηγή ρύπανσης του εδάφους. Στα βιομηχανικά απόβλητα περιλαμβάνονται τα διάφορα υγρά και στερεά απόβλητα που παράγει η κάθε βιομηχανία σε όλα τα στάδια της παραγωγικής της διαδικασίας. Έτσι, ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας, παράγεται πληθώρα χημικών ουσιών η ανεξέλεγκτη διάθεση των οποίων μπορεί να ρυπάνει το έδαφος και το υπέδαφος, επιφέροντας σημαντικές βλάβες στο περιβάλλον.

1.2 Ρύποι από απόβλητα διυλιστηρίου

Στο χώρο ενός διυλιστηρίου η ρύπανση μπορεί να προέρχεται από πετρελαιοειδή και από μέταλλα. Οι ρύποι που συναντώνται σε χώρους διύλισης πετρελαίου, περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

1.2.1 Ολικοί Πετρελαϊκοί Υδρογονάνθρακες (TPH – Total Petroleum Hydrocarbons)

Ως πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες νοείται οποιοδήποτε μίγμα υδρογονανθράκων υπάρχει στο αργό πετρέλαιο και τα διάφορα κλάσματά του. Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, είναι ένα μίγμα χημικών ουσιών που μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο βασικές ομάδες: τους υδρογονάνθρακες που αποτελούνται μόνο από άτομα άνθρακα (C) και υδρογόνου (H), και τις ετεροενώσεις που περιέχουν επιπλέον θείο (S), άζωτο (N), οξυγόνο (O), βανάδιο (V), νικέλιο (Ni) και σίδηρο (Fe). Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να υποδιαιρεθούν σε αλειφατικούς και αρωματικούς, οι οποίοι υποδιαιρούνται ακολούθως στις υπόλοιπες ομάδες όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1.1 (Potter and Simmons, 1998). Συγκεκριμένα, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες στο πετρέλαιο μπορεί να είναι κανονικοί (π.χ. κ-αλκάνια), διακλαδισμένοι ή κυκλικοί.

Γενικά, όσον αφορά τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους (MB) έχουν μεγαλύτερη συγγένεια στην οργανική φάση ιζημάτων και μικρή διαλυτότητα στο νερό. Η διαλυτότητα στο νερό των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το MB, με τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες να υφίστανται λιγότερο διαλυτοί από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες παρόμοιου MB (Δασενάκης, 2015).

Οι τοξικές ουσίες που απατώνται στους ολικούς πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι κυρίως οι αρωματικές ενώσεις όπως, το βενζόλιο, το τολουόλιο, το ξυλόλιο, το ναφθαλένιο, το φθορένιο, αλλά και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί, όπως το βενζοπυρένιο, το βενζο-φλουορανθένιο, το βενζό-(g,h,i)περυλένιο κ.α.

Ο όρος ολικοί υδρογονάνθρακες πετρελαίου, εκφράζει τη μετρήσιμη ποσότητα υδρογονανθράκων σε ένα υπό εξέταση δείγμα. Σύμφωνα με αυτό, οι πληροφορίες

που λαμβάνονται εξαρτώνται από το είδος της αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι προσδιορισμού εγκεκριμένες από ομοσπονδιακές υπηρεσίες και οργανισμούς, όπως η EPA και το Εθνικό Ινστιτούτο για Ασφάλεια και Υγεία στην εργασία (NIOSH).

Σημειώνεται ότι, η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων που θα προσδιοριστεί με τις παραπάνω μεθόδους, δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί αμέσως για την εκτίμηση της επικινδυνότητας στην ανθρώπινη υγεία. Η ίδια η συγκέντρωση TPH, μπορεί να αντιπροσωπεύει εντελώς διαφορετική σύσταση πετρελαιοειδούς και κατά συνέπεια διαφορετικούς κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον (Irwin et al., 1997; Marin, 2005). Έτσι, στην περίπτωση της ρύπανσης των εδαφών από πετρελαιοειδή απαιτείται η άρτια συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των TPH και του κινδύνου που πηγάζει μέσω της παρουσίας αυτών. Ο κίνδυνος αυτός, με τη σειρά του εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου εδάφους, το χρόνο και τον συγκεκριμένο πετρελαϊκό ρύπο που προκάλεσε τη ρύπανση.



Διάγραμμα 1. 1: Δομικές Σχέσεις υδρογονανθράκων (Πηγή: Potter and Simmons, 1998)

1.2.2 Τοξικά μέταλλα

Τα δυνητικά τοξικά μέταλλα ορίζονται ως τα μέταλλα ή μεταλλοειδή κατιόντα, τα οποία χαρακτηρίζονται για τη τοξικότητά τους σε περιβαλλοντικό πλαίσιο και έχουν παράλληλα βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον (Gupta et al., 2010). Στα βαρέα μέταλλα ανήκουν εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm^3 (Förstner and Wittman, 2012), ή κατά άλλους ατομικό βάρος ή σχετική ατομική μάζα μεγαλύτερη από 20, που θεωρείται η σχετική ατομική μάζα του ασβεστίου (Ca) (Mason, 2002). Τα μέταλλα αυτά εξαιτίας της αδυναμίας αποδόμησης τους και της πιθανής βιοσυσσώρευσης τους, έχουν χαρακτηριστεί ως εν δυνάμει τοξικά στοιχεία, με αναφορές να σημειώνουν ότι προκαλούν επιβλαβείς επιπτώσεις σε μικροοργανισμούς του εδάφους (Baath, 1989), στα φυτά (Yadav, 2009), στα ζώα (Raikwar et al., 2008) αλλά και στον άνθρωπο (Martin and Griswold, 2009).

Σχετικά με ένα έλεγχο περιβαλλοντικής μελέτης εξετάζονται τα εξής μέταλλα: αντιμόνιο (Sb), αργίλιο (Al), άργυρος (Ag), αρσενικό (As), βανάδιο (V), βάριο (Ba), βηρύλλιο (Be), θάλλιο (Tl), κάδμιο (Cd), κασσίτερος (Sn), κοβάλτιο (Co), λίθιο (Li), μαγγάνιο (Mn), μαγνήσιο (Mg), μολυβδαίνιο (Mo), μόλυβδος (Pb), νικέλιο (Ni), σίδηρος (Fe), σελήνιο (Se), στρόντιο (Sr), τιτάνιο (Ti), υδράργυρος (Hg), χαλκός (Cu), χρώμιο (Cr) και ψευδάργυρος (Zn) (Σακκελαριάδου, 2007). Ως κρίσιμα τοξικά μέταλλα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον χαρακτηρίζονται το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg), το μολυβδαίνιο (Mo) και το θάλλιο (Tl) (Alloway, 1995).

Στο χώρο ενός διυλιστηρίου τα τοξικά μέταλλα αποτελούν ένα από τους σημαντικότερους ανόργανους ρύπους. Τα κυριότερα μέταλλα που συναντώνται στα απόβλητα ενός διυλιστηρίου είναι τα ακόλουθα: κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, υδράργυρος, μόλυβδος, νικέλιο, βανάδιο, βάριο, αρσενικό και ψευδάργυρος. Ανάλογα με το είδος και την προέλευση των αποβλήτων του διυλιστηρίου, τα τοξικά μέταλλα παρουσιάζουν ποιοτικές και ποσοτικές διαφορές.

1.2.3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) αποτελούν οργανικές ενώσεις υδρογονανθράκων, οι οποίες περιέχουν μόνο υδρογόνο και άνθρακα και αποτελούνται από δύο ή περισσότερους αρωματικούς οργανικούς δακτυλίους ενωμένους μεταξύ τους. Μια τέτοια δομή αναφέρεται ως σύστημα συζυγών δακτυλίων (fused). Οι απλούστερες χημικές ουσίες αυτού του είδους υδρογονανθράκων είναι το ναφθαλένιο, με δύο αρωματικούς δακτύλιους, το ανθρακένιο και το φαινανθρενίο, ενώσεις τριών δακτυλίων. Υπάρχει μεγάλος αριθμός PAHs, με την ίδια βασική δομή στην οποία προσαρτώνται αλκυλομάδες και/ή άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου.

Οι PAHs είναι ενώσεις ανθρωπογενούς και σε δευτερεύουσα φάση, φυσικής προέλευσης. Αποτελούν προϊόντα ατελούς καύσης και θέρμανσης πολλών οργανικών ενώσεων (κυρίως υδρογονανθράκων) σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, συναντώνται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στα υπολείμματα απόσταξης του πετρελαίου, καθώς και στους κλιβάνους παραγωγής κωκ. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PAHs.

PAHs	formula	n. rings	Mol. Wt	Melting Point (°C)	Vap. Pressure at 25°C (mm Hg)	Solubility in water at 25°C (μg/L)
Benzo(ghi)perylene	C ₂₂ H ₁₂	6	276.4	273	1.03 · 10 ⁻¹⁰	0.26
indeno(1,2,3-cd)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	6	276.3	163.6	1 · 10 ⁻¹¹ - 1 · 10 ⁻⁶	6.2
Dibenz(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	5	278.3	262	1 · 10 ⁻¹⁰ (20°C)	0.5
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	5	252.3	179	5.6 · 10 ⁻⁹	2.3
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	5	252.3	215.7	9.59 · 10 ⁻¹¹	0.76
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	5	252.3	168.3	5.0 · 10 ⁻⁷ (20°C)	1.2
Benz(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	5	228.3	158-162	2.2 · 10 ⁻⁸ (20°C)	10
Crysene	C ₁₈ H ₁₂	4	228.3	255-256	6.3 · 10 ⁻⁷	2.8
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	4	202.1	156	2.5 · 10 ⁻⁶	77
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	4	202.3	108.8 (*)	5.0 · 10 ⁻⁶	200-260
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	3	178.2	218	1.7 · 10 ⁻⁵	700 (*)
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	3	178.2	100	6.8 · 10 ⁻⁴	1,200 (*)
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	3	166.2	116-117	3.2 · 10 ⁻⁴ (20°C)	800
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	3	154.2	95	4.47 · 10 ⁻³	1,930
Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	3	152.2	92-93	29 · 10 ⁻³ (20°C)	3,930
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	2	128.2	80.2 (*)	1.8 · 10 ⁻² (*)	30,600 (*)

Πίνακας 1. 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες PAHs (Πηγή: <http://www.scielo.br>)

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες κάθε ουσίας είναι μοναδικές και προσδιορίζουν τη φυσική τους μορφή και τη συμπεριφορά τους σε διάφορα μέσα. Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά των PAHs είναι το μοριακό βάρος, το σημείο τήξεως, το σημείο ζέσεως, η διαλυτότητα στο νερό, η τάση ατμών, η σταθερά Henry και ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού K_{ow} . Κατά γενική ομολογία, το σύνολο των PAHs παρουσιάζει υψηλά σημεία βρασμού και τήξης, μεγάλο εύρος τιμών τάσης ατμών και διαλυτότητας στο νερό και όπως προκύπτει από τις τιμές του συντελεστή K_{ow} είναι εξαιρετικά λιπόφιλοι. Επίσης, εξαιτίας της υδροφοβικής τους φύσης η παρουσία τους στο νερό είναι μικρή, ενώ παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες (Κέκες, 2012).

Τα τελευταία χρόνια στην επιστημονική κοινότητα έχει αυξηθεί ραγδαία το ενδιαφέρον επιστημονικής προσέγγισης των PAHs, γεγονός που οφείλεται στα αποτελέσματα που κατέδειξαν μελέτες που διεξήχθησαν σχετικά με τη χημική δομή και την τοξικότητα των ενώσεων αυτών. Σημειώνεται ότι αν και οι PAHs παρουσιάζουν χαμηλό βαθμό οξείας τοξικότητας για τους ανθρώπους, η αύξηση του μοριακού βάρους της ένωσης ή η αύξηση των αλκυωμένων πλευρικών αλυσίδων των αρωματικών πυρήνων οδηγεί και σε αύξηση της οξείας τοξικότητάς τους. Το 1964 ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) εξέδωσε τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των πιο βασικών καρκινογόνων ενώσεων. Δόθηκε ιδιαίτερη βαρύτητα στο φλουροανθένιο, βενζο[a]πυρένιο, βενζο[k]φλουροανθένιο, βενζο[g,h,i]περυλένιο και ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως ιδιαίτερα επικίνδυνοι ρύποι. Αργότερα, κατά την EPA (U.S. Environmental Protection Agency) χαρακτηρίστηκαν κάποιες ενώσεις ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας σύμφωνα με βάση την τοξικότητά τους και συχνότητα εμφάνισης τους (Ντάντος, 2007). Στους ρύπους άμεσης προτεραιότητας περιλαμβάνονται οι 16 PAHs που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 1.1.

Κεφάλαιο 2

Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών

2.1 Γενικά

Η ραγδαία εξέλιξη της ρύπανσης των εδαφών σε συνδυασμό με την ανάγκη μελέτης της μεταφοράς των ρύπων στο υπέδαφος και κατ' επέκταση την ελάττωση του φαινομένου, οδήγησε στην ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων εξυγίανσης του εκάστοτε ρυπασμένου εδάφους. Πληθώρα τεχνολογιών έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την αποτελεσματική αποκατάσταση του εδάφους και είναι δυνατό να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με διάφορα κριτήρια.

2.1.1 Κατηγορίες τεχνολογιών εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών

Οι ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες είναι αρκετά εξειδικευμένες, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η διάκρισή τους σε διάφορες κατηγορίες. Αρχικά, ο διαχωρισμός γίνεται βάσει του κριτηρίου επιτόπιας ή μη, εφαρμογής της τεχνολογίας. Διακρίνονται λοιπόν σε **in-situ**, εκείνες που εφαρμόζονται απευθείας στο πεδίο χωρίς την απομάκρυνση του ρυπασμένου εδάφους και σε **ex-situ**, όπου απαιτείται η μεταφορά και η επεξεργασία του εδάφους σε ειδικές εγκαταστάσεις.

Η κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών με βάση τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα για την επίτευξη της αποκατάστασης είναι η ακόλουθη:

- **φυσικές** μέθοδοι επεξεργασίας
- **χημικές** μέθοδοι επεξεργασίας και
- μέθοδοι **βιοεξυγίανσης**.

Η κατηγοριοποίηση αυτή γίνεται σύμφωνα με τους μηχανισμούς που αξιοποιούνται από κάθε τεχνολογία που μπορεί να είναι φυσικοί, χημικοί και βιοτικοί, αντίστοιχα. Μια άλλη διακριτοποίηση των διαφόρων τεχνολογιών αποκατάστασης αφορά την επίδραση τους στον ανεπιθύμητο ρύπο. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται διαχωρισμός αυτών σύμφωνα με την πλήρη **καταστροφή** του ρύπου, την **απομάκρυνσή** του από

το ρυπασμένο πεδίο, τη δέσμευσή του ή τον περιορισμό αυτού (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

Τα κριτήρια με τα οποία επιλέγεται η εφαρμογή της πιο κατάλληλης τεχνολογίας εξυγίανσης, είναι τα ακόλουθα:

- Τα χαρακτηριστικά και το είδος του υφιστάμενου ρύπου
- Τα φυσικά χαρακτηριστικά του προς επεξεργασία πεδίου (π.χ. διαπερατότητα, τύπος, κλίμα)
- Ο βασικός σκοπός της αποκατάστασης του εκάστοτε εδάφους
- Λειτουργικό κόστος και κόστος συντήρησης της τεχνολογίας

2.1.2 Φυσικοχημικές διεργασίες

Οι τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών ταξινομούνται βάσει ποικίλων κριτηρίων, με σημαντικότερο εκείνο του είδους των διεργασιών που χρησιμοποιούν για την εξυγίανση των υφιστάμενων ρύπων.

Αναλυτικότερα, υφίσταται η αρχική διάκριση σε φυσικοχημικές διεργασίες, συμπεριλαμβανόμενου των ακόλουθων βασικών μεθόδων:

- Ηλεκτροκινητική μέθοδος
- Σταθεροποίηση- Στερεοποίηση
- Εδαφική έκπλυση (Soil Flushing)
- Εδαφική πλύση (Soil Washing)
- Άντληση Εδαφικού αέρα (Soil Vapor Extraction)

2.1.3 Βιολογική επεξεργασία

Η βιολογική επεξεργασία ή βιοεξυγίανση ρυπασμένων εδαφών αποτελεί τη δεύτερη κατηγορία των τεχνολογιών αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών. Στον υφιστάμενο τρόπο εξυγίανσης γίνεται χρήση βιοτικών διαδικασιών για την αποδόμηση ή το

μετασχηματισμό των ρύπων του εδάφους σε λιγότερο τοξικούς ή ακόμη και στην πλήρη αποκατάσταση της ρύπανσης.

Η βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνει τις παρακάτω μεθόδους :

- Βιο-αερισμός (Bioventing):
- Βιο-αντιδραστήρας Slurry
- Εδαφική επεξεργασία (landtreatment)
- Κομποστοποίηση (Composting)
- Φυτό-εξυγίανση

2.1.4 Θερμική επεξεργασία

Η τελευταία κατηγορία όπου διακρίνονται οι τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών είναι εκείνη της θερμικής επεξεργασίας. Στόχος της θερμικής επεξεργασίας καθίσταται η αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από οργανικούς ρύπους, η καταστροφή αυτών και η μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και ανόργανα τελικά προϊόντα.

Η θερμική επεξεργασία περιλαμβάνει τις ακόλουθες τεχνολογίες:

– In-situ θερμική επεξεργασία:

Η τεχνολογία της in-situ θερμικής επεξεργασίας περιλαμβάνει δύο μεθόδους θέρμανσης του υφιστάμενου ρυπασμένου εδάφους. Συγκεκριμένα, θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες με στόχο την τήξη του εδάφους και την καταστροφή των ρύπων, είτε θέρμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες αποσκοπώντας στην εξάτμιση των πτητικών ρύπων. Η θέρμανση επιτυγχάνεται με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας ή εισαγωγή θερμού αέρα/ατμών. Καθίσταται αποτελεσματική μέθοδος για πτητικούς και ημι-πτητικούς ρύπους.

– Αποτέφρωση:

Με τη διεργασία της αποτέφρωσης πραγματώνεται η εξάτμιση, η αποσύνθεση και τελικά η καταστροφή των οργανικών ρύπων, μέσω της ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών. Ιδιαίτερη προσοχή εφιστάται στη δημιουργία απαερίων, τα οποία

απαιτούν ειδική επεξεργασία. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα είδη αποτεφρωτών, εκ των οποίων αναφορικά: ο αποτεφρωτής κυκλοφορούντος κλίνης, ο αποτεφρωτής ρευστοποιημένης κλίνης, ο αποτεφρωτής υπέρυθρης καύσης και ο αποτεφρωτής περιστρεφόμενου κλιβάνου.

– **Πυρόλυση:**

Η πυρόλυση αποτελεί μέθοδο θερμικής επεξεργασίας και αποσκοπεί στη χημική διάσπαση οργανικών υλικών με θέρμανση, απουσία οξυγόνου και άλλων αντιδρώντων. Η τεχνολογία αυτή καθίσταται ιδιαίτερα αποτελεσματική για πτητικά οργανικά συστατικά και ζιζανιοκτόνα. .

– **Θερμική εκρόφηση (thermal desorption):**

Η θερμική εκρόφηση αποτελεί μια φυσική διεργασία διαχωρισμού, κατά την οποία με θέρμανση του προς επεξεργασία δείγματος, επιτυγχάνεται εξάτμιση του υφιστάμενου οργανικού ρύπου και του νερού, με τελική διάθεση σε ειδικό σύστημα επεξεργασίας απερίων. Η διεργασία της θερμικής εκρόφησης παρουσιάζει αποτελεσματικότητα σε εξυγίανση ρυπασμένου εδάφους από πτητικά οργανικά συστατικά, ημι-πτητικούς οργανικούς ρύπους, PAHs, PCB και κατά κύριο λόγο από πετρελαιοειδή (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

2.2 Θερμική εκρόφηση

Η θερμική εκρόφηση, αποτελεί μια τεχνολογία θερμικής επεξεργασίας με στόχο την αποκατάσταση της ρύπανσης του εδάφους. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, γίνεται επιλογή κατάλληλης θερμοκρασίας και χρόνου, απόρροια των οποίων καθίσταται η επιτυχής εξάτμιση και όχι οξείδωση των οργανικών ρύπων.

Η θερμική εκρόφηση εδαφικών ρύπων επιτυγχάνεται με τρεις βασικούς τρόπους:

- Άμεση καύση: πραγματοποιείται απευθείας καύση στην επιφάνεια του προς επεξεργασία εδάφους, αποσκοπώντας την εκρόφηση των υπαρχόντων ρύπων όσο το δυνατό σε μεγαλύτερο βαθμό και παράλληλα την θερμική οξείδωση μέρους αυτών.

- Έμμεση καύση: ένα ιδιαίτερο θερμό ρεύμα έρχεται σε επαφή με το προς επεξεργασία έδαφος και επιτυγχάνει εκρόφηση του υφιστάμενου περιεχόμενου νερού και των ρύπων.
- Έμμεση θέρμανση: χρησιμοποιείται περιστροφικός ξηραντήρας, ο οποίος επιτυγχάνει την εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των υφιστάμενων ρύπων και στη συνέχεια ακολουθεί σύστημα επεξεργασίας απαερίων.

Τα μέσα όπου επιτυγχάνεται η θερμική εκρόφηση εδαφικών ρύπων είναι διάφορα, κάποια από τα πιο βασικά αναφέρονται κάτωθι (McGowan et al., 2002):

- Τα έμμεσα ενεργοποιημένα περιστροφικά συστήματα (Indirect fired rotary systems)
- Οι άμεσα ενεργοποιημένοι περιστροφικοί απορροφητές (Direct fired rotary desorbers)
- Τα θερμαινόμενα συστήματα (Heated screw systems)
- Ακτινοβολία μικροκυμάτων (Microwave)

Η εξυγίανση των ρυπασμένων εδαφών με χρήση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων αποτελεί μια καινοτόμο μέθοδο θερμικής εκρόφησης, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται σχεδόν ελεγχόμενη θέρμανση χωρίς προβλήματα ρύπανσης της επιφάνειας μεταφοράς θερμότητας. Αποτελεί μια τεχνική που χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας για την ενίσχυση της ενεργειακής απόδοσης της θερμικής επεξεργασίας του υφιστάμενου ρυπασμένου εδάφους. Τα μικροκύματα θερμαίνουν το έδαφος, με σκοπό να ελαττωθεί αποτελεσματικά το ποσοστό των TPH σε αυτό (Koh et al., 2015).

2.2.1 Μικροκύματα (MW) ως μέσο θέρμανσης

Τα μικροκύματα αποτελούν μια εναλλακτική μέθοδο θέρμανσης έναντι των γνωστών συμβατικών μεθόδων. Από διάφορες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι η θέρμανση με χρήση της ακτινοβολίας των μικροκυμάτων αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο απομάκρυνσης πολικών, μη πολικών πτητικών και ημι-πτητικών υδρογονανθράκων (Downey and Elliott, 1990; Edelstein et al., 1994; Falciglia et al., 2013; Gomes et al., 2013; Kawala and Atamanczuk, 1998; Pereira et al., 2014;). Στη βιβλιογραφία

συναντώνται κάποιες περιορισμένες πιλοτικές εφαρμογές, που αποσκοπούν στην in-situ και την ex-situ εφαρμογή της ακτινοβολήσης των ρυπασμένων εδαφών με μικροκύματα (Barba et al., 2012; Buttress et al., 2016; Chien, 2012).

Τα μικροκύματα ως μέσο θέρμανσης δεν αποσκοπούν στη μεταφορά θερμότητας, απόρροια του οποίου καθίσταται η πρακτική αύξηση του χρόνου θέρμανσης έως και τρεις τάξεις σε σχέση με μέσα συμβατικής θέρμανσης. Συνεπώς, προσφέρουν τη δυνατότητα ελάττωσης του χρόνου επεξεργασίας, του κινδύνου ρύπανσης και του συνολικού κόστους, εξαιτίας της άμεσης αλληλεπίδρασης και συσχέτισης τους με το προς επεξεργασία έδαφος (Robinson et al., 2008).

Στη συμβατική θέρμανση, η θερμοκρασία του υλικού αυξάνεται με την εξάπλωση της θερμικής ενέργειας από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό. Αντιθέτως, στη θέρμανση με μικροκύματα, το υλικό που ακτινοβολείται, παράγει από μόνο του θερμότητα. Με τα μικροκύματα είναι εφικτή η απευθείας θέρμανση του υλικού, εξαιτίας της μηδαμινής συμβολής που παρουσιάζει ο τρόπος με τον οποίο λαμβάνει χώρα η μεταβίβαση της θερμότητας σε αυτό. Παρόλο που το μέγεθος του υλικού πρέπει να είναι μεγάλο, προκειμένου να επιτευχθεί η ακτινοβολήση των μικροκυμάτων, ακόμα και τα μικρότερα μεγέθους υλικά θερμαίνονται εσωτερικά συναρτήσει του βάθους ακτινοβολήσης των μικροκυμάτων. Συγκριτικά με κάποιο συμβατικό μέσο θέρμανσης, η ακτινοβολήση με μικροκύματα σε μικρά υλικά καθίσταται ταχύτερη (<http://www.microdenshi.co.jp>).

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου θέρμανσης με μικροκύματα ποικίλουν ως προς την αποκατάσταση αρκετών αποβλήτων, τα σημαντικότερα εκ των οποίων συνοψίζονται κάτωθι (Jones et al., 2002):

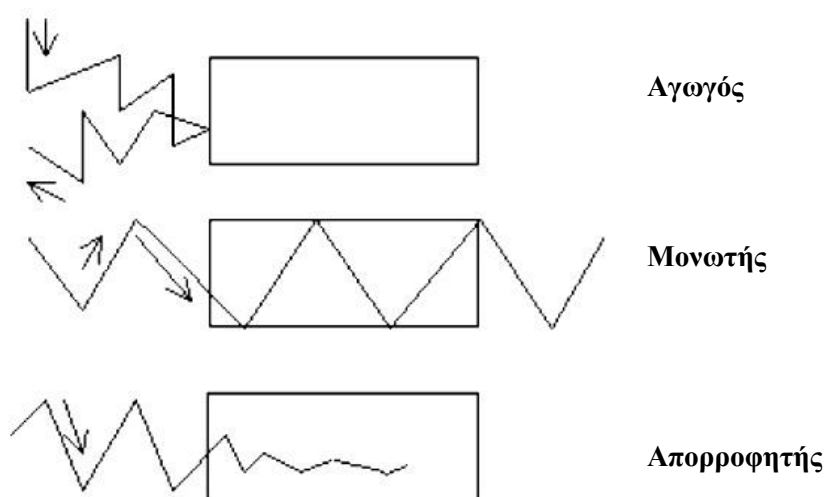
- Σημαντική μείωση του όγκου αποβλήτων
- Ταχύτητα θέρμανσης
- Δυνατότητες υψηλής θερμοκρασίας
- Επιλεκτική θέρμανση
- Ενισχυμένη χημική αντιδραστικότητα
- Ικανή in-situ επεξεργασία αποβλήτων
- Ευκολία ελέγχου
- Φορητότητα του εξοπλισμού και της διαδικασίας
- Γρήγορη και ευέλικτη διαδικασία

Εν αντιθέσει, η εφαρμογή των μικροκυμάτων ως μέσο αποκατάστασης του εδάφους, παρουσιάζει και μειονεκτήματα που αξίζει να επισημανθούν. Σύμφωνα με τον Nelson (1996), η μέθοδος αυτή είναι αρκετά κοστοβόρα, καθώς απαιτείται κατανάλωση υψηλής ποσότητας ενέργειας προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή απομάκρυνση των ρύπων. Επίσης, υψηλά ποσοστά επιφανειακής υγρασίας του εδάφους καθιστούν τη θέρμανση με χρήση μικροκυμάτων μια ακριβή μέθοδο (Lal and Reed, 1988; Rice and Putham, 1977). Επιπλέον, σημειώνεται ότι δεν υφίστανται βιβλιογραφικά αποτελέσματα για τις πραγματικές απαιτήσεις ενέργειας με σκοπό την εφαρμογή των μικροκυμάτων σε πεδίο (Mavrogianopoulos et al., 2000).

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι παρά την ύπαρξη των παραπάνω μειονεκτημάτων, η in-situ ακτινοβολήση με μικροκύματα αποτελεί μια ελκυστική μέθοδο επεξεργασίας, η οποία μπορεί να καταδειχθεί πιο συμφέρουσα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για την εφαρμογή των συμβατικών μεθόδων συχνά απαιτούνται ιδιαίτερα κοστοβόρες διεργασίες, όπως οι ανασκαφές, τα έξοδα μεταφοράς και καυσίμων κ.α. (Chien, 2012).

2.2.2 Θερμική εκρόφηση με μικροκύματα (MW)

Τα μικροκύματα καταλαμβάνουν τη ζώνη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος από 0.1 έως 100 cm, σε συχνότητες 300 MHz έως 300 GHz. Η συχνότητα λειτουργίας των οικιακών φούρνων μικροκυμάτων ανέρχεται στα 2.45 GHz. Η αρχή λειτουργίας των μικροκυμάτων είναι αρκετά περίπλοκη. Αρχικά, αξίζει να επισημανθεί ότι δεν είναι εφικτό να θερμανθούν όλα τα υλικά γρήγορα από τα μικροκύματα. Απόρροια αυτού καθίσταται η κατηγοριοποίησή τους σε αγωγούς, μονωτές και απορροφητές, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1 (Church et al., 1988; Jones et al., 2001; Sutton, 1989). Κάποιοι από τους ενεργειακούς απορροφητές είναι το οξείδιο του χαλκού (Cu_2O), το οξείδιο το μαγγανίου (MnO_2), το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), η σκόνη σιδήρου, ο γραφίτης και ο κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας.

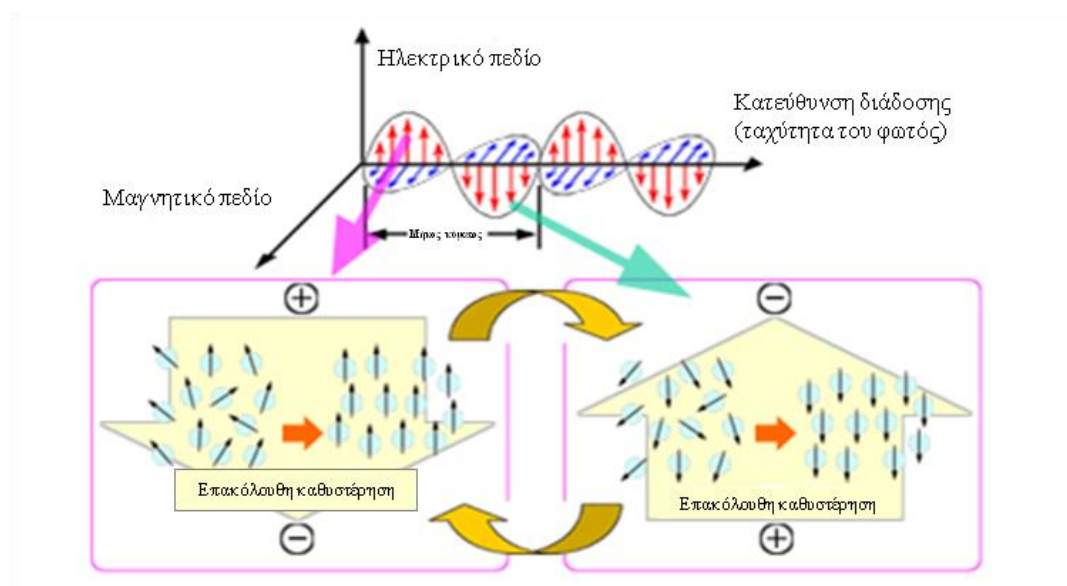


Εικόνα 2. 1: Απορρόφηση μικροκυμάτων από αγωγούς, μονωτές και απορροφητές (Πηγή: Jones et al., 2001)

Τα υλικά που απορροφούν την ακτινοβολία των μικροκυμάτων, ονομάζονται διηλεκτρικά, συνεπώς και η θέρμανση με μικροκύματα αναφέρεται ως διηλεκτρική θέρμανση (Oespchuck, 1984; Jones et al., 2001). Ένα δίπολο είναι ουσιαστικά δύο ίσα και αντίθετα φορτία, τα οποία χωρίζονται από μια πεπερασμένη απόσταση. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί, η στερεοχημεία ομοιοπολικών δεσμών σε ένα μόριο νερού, όπου παρέχεται στο μόριο του νερού μια κίνηση διπόλων. Το νερό είναι η τυπική περίπτωση ενός μη συμμετρικού μορίου. Τα δίπολα μπορεί να αποτελούν

φυσικό χαρακτηριστικό του διηλεκτρικού υλικού ή ακόμα μπορούν να προκληθούν (Kelly and Rowson, 1995).

Η προσωρινή κίνηση διπόλων, μπορεί να προκαλέσει παραμόρφωση των ηλεκτρονίων γύρω από μη πολικά μόρια ή άτομα, με παρουσία ενός εξωτερικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η κίνηση αυτή δημιουργεί τριβή μέσα στο διηλεκτρικό υλικό, με αποτέλεσμα το διασκορπισμό της ενέργειας με τη μορφή θερμότητας. Η αλληλεπίδραση των διηλεκτρικών υλικών με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των μικροκυμάτων, έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας. Η ακτινοβολία του διπόλου στη συχνότητα των μικροκυμάτων παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 2.2.



Εικόνα 2. 2: Απεικόνιση της ακτινοβολήσης του διπόλου στη συχνότητα των μικροκυμάτων (Πηγή: <http://www.microdenshi.co.jp>)

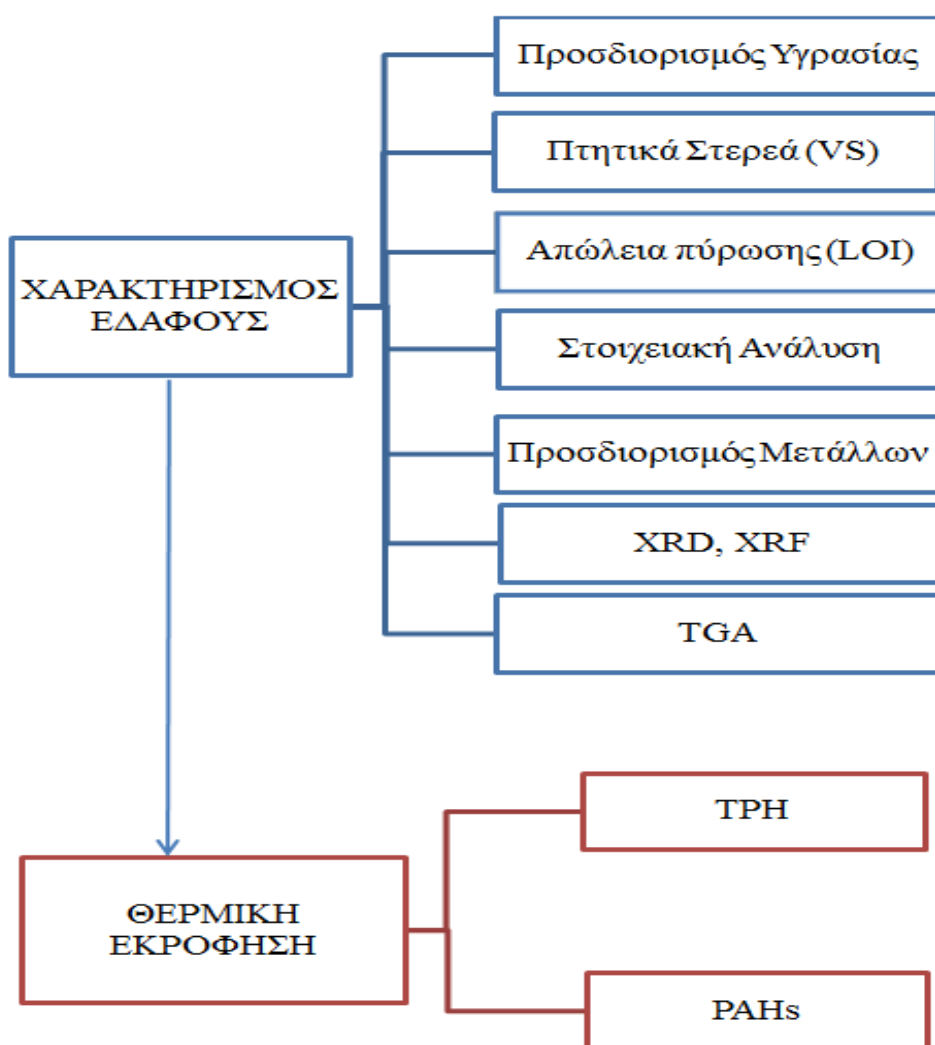
Μέσω των μικροκυμάτων επιτυγχάνεται η διαδικασία αποκατάστασης του υφιστάμενου ρυπασμένου εδάφους, εξαιτίας της εξάπλωσης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, της ενέργειας του πεδίου και της μετατροπής αυτής σε θερμότητα, προκειμένου να επιτευχθεί η θερμική εκρόφηση των ρύπων (Falciglia and Vagliasindi, 2014).

Κατά την εφαρμογή θερμικής εκρόφησης με συμβατικά μέσα, η εσωτερική κατανομή θερμοκρασίας ενός υλικού όπως το έδαφος, περιορίζεται από τη θερμική του αγωγιμότητα. Εν αντιθέσει, κατά την ακτινοβολία μικροκυμάτων, επιτυγχάνεται η περιστροφή των διπόλων του νερού, καθώς και των υπόλοιπων πολικών ουσιών που υπάρχουν στο έδαφος, χάρη στη παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η διαμοριακή τριβή που αναπτύσσεται έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θερμότητας. Επίσης, επισημαίνεται ότι τα υλικά απορροφούν τα μικροκύματα με υψηλό συντελεστή διηλεκτρικής απώλειας (απορρόφησης), με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη και γρήγορη θέρμανση. Συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους θερμικής εκρόφησης, καθίσταται αναγκαία η επισημάνση ότι η διάρκεια της θέρμανσης μειώνεται σημαντικά σε σχέση με τη θέρμανση με μικροκύματα (Falciglia and Vagliasindi, 2014).

Κεφάλαιο 3

Πειραματική Μεθοδολογία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο αυτό. Το δείγμα, που προήλθε από τον χώρο ενός διυλιστηρίου, αρχικά χαρακτηρίστηκε ως προς τις κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η μέθοδος της θερμικής εκρόφησης, με σκοπό την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από το έδαφος. Η παραπάνω μέθοδος, εφαρμόστηκε με τη χρήση τροποποιημένου οικιακού φούρνου μικροκυμάτων με λειτουργία στα 2.45 GHz.



Διάγραμμα 3. 1: Διάγραμμα ροής πειραματικής μεθοδολογίας

3.1 Χαρακτηρισμός ρυπασμένου εδάφους

Προκειμένου, να πραγματοποιηθεί ο χαρακτηρισμός του ρυπασμένου εδάφους, διεξήχθησαν οι αναλύσεις, όπως αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω:

- Προσδιορισμός υγρασίας (Hd)
- Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS)
- Απώλεια πύρωσης (LOI)
- Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων (ICP-MS)
- Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτινών X φθορισμού (XRF)
- Ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο ακτινών X περιθλασιμετρίας (XRD)
- Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

3.1.1 Προσδιορισμός Υγρασίας (Hd)

Ο προσδιορισμός της υγρασίας στο προς επεξεργασία δείγμα, έλαβε χώρα με την ακόλουθη διαδικασία: Αρχικά, προζυγίστηκε κάψα πορσελάνης στην οποία προστέθηκε ποσότητα εδαφικού δείγματος και έπειτα ζυγίστηκε ξανά. Η ζύγιση πραγματοποιήθηκε σε ζυγό της AND, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και κατώτερη τιμή μέτρησης τα 0.0001 g. Έπειτα, η κάψα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα της εταιρείας Jouan σε θερμοκρασία 60 °C, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Η κάψα παρέμεινε στο φούρνο έως ότου σταθεροποιηθεί το βάρος της. Τέλος, αφαιρέθηκε από τον ξηραντήρα και διατηρήθηκε υπό συνθήκες έλλειψης υγρασίας, μέχρι τη θερμοκρασιακή ισορροπία του δείγματος και την πραγματοποίηση της τελικής ζύγισης. Το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας του δείγματος, υπολογίστηκε με τον ακόλουθο τύπο:

$$Hd\% = \left[\frac{Win - Wout}{Win} \right] * 100 \quad [1]$$

Όπου:

Win: αρχικό βάρος δείγματος σε g

Wout: τελικό βάρος δείγματος μετά την ξήρανση σε g

3.1.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS)

Τα πτητικά στερεά είναι ενώσεις που εξαερώνονται σε CO₂ και άλλα αέρια, κατά την αποτέφρωση με περίσσεια αέρα. Αποτελούνται από βιοαποδομήσιμες και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ενώσεις και εκφράζονται σε επί τοις εκατό ποσοστό (%) ξηρού βάρους.

Για τον προσδιορισμό των VS, αρχικά προζυγίστηκαν τα πορσελάνινα χωνευτήρια, στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα εδαφικού υλικού και ακολούθησε ζύγιση. Η ζύγιση πραγματοποιήθηκε στο ζυγό ακριβείας της AND. Έπειτα, τοποθετήθηκαν τα χωνευτήρια στον κλίβανο της εταιρείας Nebertherm, στους 550 °C για 3 h. Μετά το πέρας του προβλεπόμενου χρονικού διαστήματος, τα χωνευτήρια αφαιρέθηκαν με μακριά λαβίδα και διατηρήθηκαν υπό συνθήκες έλλειψης υγρασίας μέχρι την θερμοκρασιακή ισορροπία. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η ζύγιση του κάθε χωνευτηρίου.

Ο υπολογισμός του ποσοστού των VS στο αρχικό δείγμα γίνεται με τον ακόλουθο τύπο:

$$VS\% = \left[\frac{Win - Wout}{Win} \right] * 100 \quad [2]$$

Όπου:

Win: αρχικό βάρος υγρού δείγματος σε g

Wout: τελικό βάρος δείγματος μετά την αποτέφρωση σε g

3.1.3 Απώλεια πύρωσης (LOI)

Η δοκιμή απώλεια πύρωσης LOI (Loss On Ignition) έχει σχεδιαστεί για να μετρά την ποσότητα υγρασίας ή ξένες προσμίξεις που χάνονται όταν το δείγμα φλέγεται υπό τις συνθήκες που έχουν οριστεί. Συγκεκριμένα, αποτελεί την επί τοις εκατό απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού του ξηρού βάρους μετά την καύση του.

Για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης, χρησιμοποιήθηκε μικρή ποσότητα στερεού δείγματος που είχε υποστεί ξήρανση στους 60 °C. Η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και ζυγίστηκε. Στη συνέχεια, εισήλθε στον κλίβανο εταιρείας Nabertherm, ο οποίος τέθηκε σε λειτουργία για 2 h στους 1050 °C. Έπειτα από το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, αφαιρέθηκε το σκεύος με μακριά λαβίδα και διατηρήθηκε υπό συνθήκες έλλειψης υγρασίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ζύγιση της κάψας.

Ο υπολογισμός της LOI δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$LOI \% = \left[\frac{Win - Wout}{Win} \right] * 100 \quad [3]$$

Όπου:

Win: αρχικό βάρος δείγματος σε g

Wout: τελικό βάρος δείγματος μετά την ξήρανση σε g

3.1.4 Στοιχειακή Ανάλυση (Ultimate Analysis)

Ως στοιχειακή ανάλυση ορίζεται ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H), του αζώτου (N) και του θείου (S), ενώ ο προσδιορισμός του οξυγόνου (O) μπορεί να επιτευχθεί άμεσα ή έμμεσα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αυτόματου στοιχειακού αναλυτή της EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O.

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των αναλύσεων είναι η εξής:

Σε ειδικό υποδοχέα, εισάγεται ξηρή και λειοτριβημένη ποσότητα δείγματος της τάξης του χιλιοστόγραμμα και υπόκειται σε πλήρη καύση σε περίσσεια οξυγόνου. Κατά την καύση παράγονται υδρατμοί, CO₂, NO_x, N₂ και SO_x. Στη συνέχεια, τα αέρια εισέρχονται σε χρωματογραφική στήλη, διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται με χρήση αναλυτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Ανάλογα της ποσότητας που αναλύεται, ο αναλυτής παράγει ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα. Με χρήση κατάλληλου λογισμικού ανάλυσης, το σήμα αποδίδεται ως μια κορυφή που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο στοιχείο. Η αντίδραση του ανιχνευτή είναι συνάρτηση

του χρόνου που απαιτείται για το διαχωρισμό από την στήλη, αφού εισαχθεί το δείγμα. Προκύπτει λοιπόν το χρωματογράφημα, όπου υπολογίζεται το εμβαδόν της κάθε κορυφής, δηλαδή η ποσοτικοποίηση του κάθε στοιχείου. Πριν αποτυπωθεί το χρωματογράφημα, λαμβάνουν χώρα κάποιες διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και ως προς άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση. Τα αποτελέσματα υπολογίζονται επί ξηρού, έχοντας γνωστό το ποσοστό υγρασίας (Τζαμίλης και Χάβας, 2014; Λεοντάρη, 2016).

Για την εφαρμογή της στοιχειακής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά:

- Κάψες από κασσίτερο
- Αναλυτικός ζυγός ακρίβειας 5 δεκαδικών ψηφίων
- Σύστημα τοποθέτησης δείγματος σε κάψα και σφράγιση αυτής
- Πρότυπες ενώσεις (κυستίνη, BBOT, κ.α.)
- Αυτόματος δειγματολήπτης τοποθετημένος στο στοιχειακό αναλυτή
- Στοιχειακός αναλυτής συνδεδεμένος με φιάλες He και O₂

Αρχικά, ζυγίστηκαν ποσότητες δείγματος περίπου 1-2 mg και τοποθετήθηκαν σε κάψες κασσίτερου. Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν οι ποσότητες των προτύπων για την βαθμονόμηση του οργάνου. Οι κάψες τοποθετήθηκαν με σειρά στον αυτόματο δειγματολήπτη. Αφού ολοκληρώθηκε η προετοιμασία των δειγμάτων, έγινε φόρτωση του κατάλληλου προγράμματος και έγινε εισαγωγή δεδομένων στο Sample Table μέσω του προγράμματος Callidus 4.1. Ορίστηκαν τα πρότυπα δείγμα ως Std, τα άγνωστα ως sample, πατήθηκε η ένδειξη 'Start' και ξεκίνησε η ανάλυση. Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν μέσω του προγράμματος Callidus 4.1 εκφρασμένα σε επί τοις εκατό ποσοστό επί ξηρού βάρους.

3.1.5 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των κυριότερων μετάλλων στο δείγμα, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικώς συζευγμένη πλάσματος (ICP-MS). Η μέθοδος, απαιτεί την μετατροπή του στερεού δείγματος σε

υγρό, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων οξέων. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται όξινη χώνευση.

Η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε ήταν η ακόλουθη:

Αρχικά, ζυγίστηκαν δείγματα ποσότητας περίπου 0.3 g το καθένα και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία με καπάκι. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 10 ml νιτρικού οξέος (HNO_3) σε κάθε ένα από τα δοχεία με το στερεό αρχικό δείγμα. Τα δοχεία, σφραγίστηκαν προσεκτικά και τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 72 h προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διαλυτοποίηση των μετάλλων. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της όξινης χώνευσης, ακολούθησε η διήθηση με φίλτρα 0.45 μm , η αραίωση του δείγματος με υπερκάθαρο νερό και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ICP-MS.

3.1.6 Φασματομετρία ακτινών X φθορισμού- XRF

Η φασματοσκοπία εκπομπής ακτινών-X είναι μια πειραματική μέθοδος ανάλυσης, με σκοπό την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Βασίζεται στην ακτινοβολήση του δείγματος, στερεού ή υγρού, με ιονίζουσα ακτινοβολία υψηλής ενέργειας. Για να πραγματοποιηθεί η εκπομπή χαρακτηριστικών ακτινών-X, απαιτείται ο ιονισμός των εσωτερικών τροχιακών των ατόμων. Ανάλογα με την ιονίζουσα ακτινοβολία η φασματοσκοπία εκπομπής ακτινών-X διακρίνεται σε διάφορες μορφές, με την φασματομετρία ακτινών-X φθορισμού (X-Ray Fluorescence, XRF) να αποτελεί μια από αυτές (Αναγνωστόπουλος, 2013).

Η φασματομετρία ακτινών-X φθορισμού (XRF) βασίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Τα άτομα του δείγματος δέχονται ακτίνες X υψηλής ενέργειας, μεγαλύτερης από αυτή του δεσμού ηλεκτρονίων, απόρροια του οποίου καθίσταται η μετακίνηση ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στις εξωτερικές στοιβάδες. Ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων καλύπτουν στην συνέχεια τις κενές θέσεις που δημιουργούνται. Κατά την μετακίνηση αυτή των ηλεκτρονίων, γίνεται εκπομπή ακτινών-X όπου ορίζεται ως δευτερογενής ακτινοβολία (Περδικάκης και Πεντάρη, 2008).

Με την φασματομετρία ακτινών-X φθορισμού προσδιορίστηκαν τα κύρια στοιχεία του προς επεξεργασία ρυπασμένου εδάφους. Συνεπώς, για την προετοιμασία του δείγματος με σκοπό την ανάλυση της μεθόδου, κονιορτοποιήθηκαν 5 g αυτού που είχε ξηρανθεί στους 60 °C. Τέλος, έγινε χρήση αυτοματοποιημένου συστήματος φασματομετρίας ακτινών-X φθορισμού διασκορπισμένης ενέργειας, τύπου S2 RANGER-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF), της Bruker AXS.

3.1.7 Ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο XRD

Η ορυκτολογική ανάλυση και ο χαρακτηρισμός κρυσταλλικών ουσιών του προς επεξεργασία δείγματος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών-X (X-Ray Diffraction, XRD). Η ανάλυση XRD στηρίζεται στην μέτρηση της περίθλασης που θα υποστεί μια δέσμη ακτινών όταν θα διέλθει διαμέσου κρυσταλλικού υλικού. Υφίσταται γραμμική εξάρτηση του φαινομένου αυτού από την πλεγματική σταθερά (d), χαρακτηριστικό κάθε ορυκτού. Από την μέθοδο αυτή, προκύπτει διάγραμμα, το οποίο απεικονίζει τις κύριες και δευτερεύουσες ανακλάσεις των ποικίλων ορυκτών που αποτελούν το δείγμα (Μαρτσούκα, 2009).

Με την εφαρμογή της μεθόδου XRD είναι εφικτή η απευθείας μέτρηση γωνιών και εντάσεων των ανακλάσεων των ακτινών-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως (Τουρναβίτου, 2014).

Οι θέσεις και οι εντάσεις των ανακλάσεων (ή αιχμών), προσεγγίζουν την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του κρυσταλλικού υλικού, αποτελούμενου από μια ή περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις. Επισημαίνεται ότι η θέση των αιχμών στο διάγραμμα περιθλασιμετρίας εξαρτάται από τη συμμετρία του κρυσταλλικού υλικού, το μέγεθος στοιχειώδους κρυσταλλικής κυψελίδας και το μήκος κύματος των ακτινών. Εν αντιθέσει, η ένταση των ανακλάσεων καθορίζεται από την κρυσταλλική δομή του υπό μελέτη υλικού, καθώς και από την ποσότητα των κρυσταλλικών φάσεων. Παρά το γεγονός ότι η περιθλασιμετρία ακτινών-X δεν αποτελεί μέθοδο χημικής ανάλυσης, επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό της χημικής σύστασης σειρών μικτών κρυστάλλων.

Για την εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης XRD χρησιμοποιήθηκε 0.6 g του δείγματος, το οποίο αρχικά είχε υποστεί απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 2 h. Έπειτα η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε σε ειδικό πλαστικό δειγματοφορέα, όπου του ασκήθηκε πίεση για να αποκτηθεί επίπεδη επιφάνεια (Ζαχαράκη, 2009).

Η ανάλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance Bruker της AXS του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος EVA Diffract Plus.

3.1.8 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση – TGA

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση ή θερμική βαρυμετρική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis – TGA), είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης όπου επιτυγχάνεται μέτρηση της μεταβολής των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας ή ως συνάρτηση του χρόνου. Η μεταβολή αυτή, οφείλεται στην απώλεια πτητικών στερεών ή υγρασίας, εξαιτίας της διάσπασης των δεσμών ή τον σχηματισμό νέων προϊόντων. Μέσω της μεθόδου της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης είναι εφικτό να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με φυσικά φαινόμενα (εξάτμιση, απορρόφηση, εκρόφηση κ.α.) αλλά και με χημικά φαινόμενα (οξειδωση, αναγωγή, αφυδάτωση κ.α.).

Η μέθοδος της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης χρησιμοποιείται:

- Για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων κατά την θερμική καταπόνηση ενός δείγματος
- Για τη μελέτη της σταθερότητας και θερμικής διάσπασης των υλικών, εφόσον θερμαίνονται υπό κάποιες συνθήκες.

Από την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, προκύπτουν συμπεράσματα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού, σχετικά με την θερμοκρασία και το χρόνο (ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση) για την δημιουργία μιας χημικής αντίδρασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν.

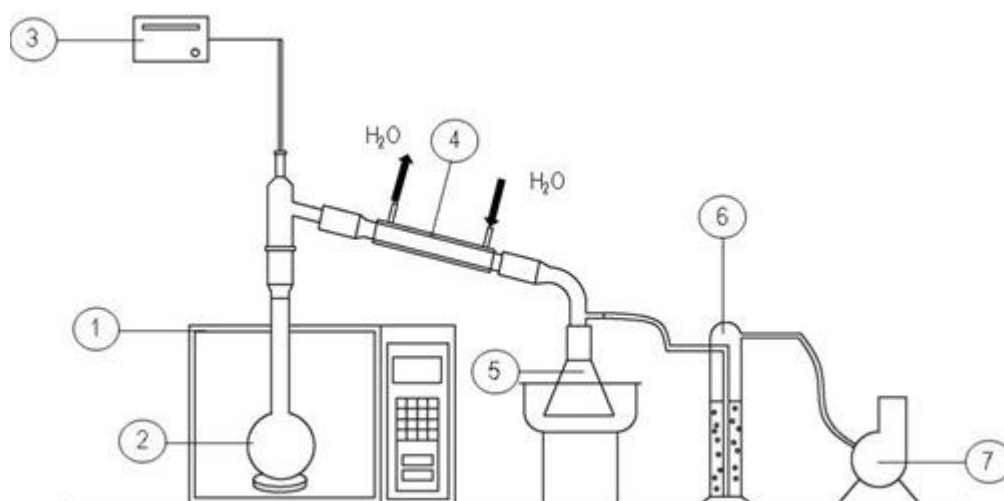
Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό TGAX της εταιρείας Perkin-Elmer, και η διαδικασία ήταν η ακόλουθη:

Σε ειδικό υποδοχέα τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα δείγματος ρυπασμένου εδάφους, το οποίο είχε υποστεί ξήρανση στους 60 °C. Ο υποδοχέας με την σειρά του, τοποθετήθηκε σε ένα ειδικά διαμορφωμένο χώρο στον οποίο υπάρχει μια πιο ευαίσθητη ζυγαριά και ακολουθεί η σταδιακή θέρμανση του δείγματος. Στη βιβλιογραφία, για εδάφη ρυπασμένα από πετρελαιοειδή, η ανάλυση TGA πραγματοποιήθηκε παρουσία οξυγόνου, σε θερμοκρασιακό εύρος 20-900 °C και ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min (Joong Kee Lee et al., 1998).

3.2 Θερμική εκρόφηση

Η διεξαγωγή των δοκιμών της θερμικής εκρόφησης (thermal desorption), πραγματοποιήθηκε με χρήση συσκευής μικροκυμάτων ως πηγή θέρμανσης. Συγκεκριμένα, κατασκευάστηκε η διάταξη της Εικόνας 3.1. Όπως παρατηρείται, η βασική πειραματική διάταξη, αποτελούταν από έναν κατάλληλα τροποποιημένο οικιακό φούρνο μικροκυμάτων ρυθμιζόμενης ισχύος και λειτουργίας στα 2.45 GHz, Samsung ME76V.

Η όλη διεργασία, λάμβανε χώρα σε αντιδραστήρα από βοριοπυριτικό γυαλί, ονομαστικού όγκου 300 ml, στον οποίο είχε εφαρμοστεί κατάλληλος προσαρμογέας, ώστε να είναι εφικτή η διοχέτευση των απαερίων στον συμπυκνωτή, καθώς και η ταυτόχρονη εισαγωγή του θερμοστοιχείου για την μέτρηση της θερμοκρασίας. Το θερμοστοιχείο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου k της Greisinger GTF1200 για την πραγματοποίηση μετρήσεων στο θερμοκρασιακό εύρος -200-1150 °C. Για τη συμπύκνωση των απαερίων, χρησιμοποιήθηκε συμπυκνωτής τύπου Liebig και ως ψυκτικό μέσο παροχή κρύου νερού. Η συλλογή του συμπυκνώματος, πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα από βοριοπυριτικό γυαλί, ονομαστικού όγκου 300 ml, όπου πραγματοποιήθηκε ψύξη αυτού με χρήση πάγου. Τα παραγόμενα αέρια, απομακρύνθηκαν διαμέσου του συμπυκνωτή, με την βοήθεια αντλίας κενού, την οποία παρέμβαλε μια παγίδα απαερίων, με διάλυμα ακετόνης-εξανίου.



1.Τροποποιημένος φούρνος μικροκυμάτων με λειτουργία στα 2.45 GHz, 2.Αντιδραστήρας, 3.Θερμοστοιχείο τύπου K, 4.Συμπυκνωτής με ψύξη νερού, 5.Συλλογή συμπυκνώματος, 6.Παγίδα n-C₆H₁₄, 7.Αντλία κενού

Εικόνα 3. 1: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης για θερμική εκρόφηση

Για τη διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου επεξεργασίας, της ισχύος ακτινοβολήσης, καθώς και της μάζας του προς επεξεργασία εδάφους στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, διεξήχθησαν δοκιμές σε διαφορετικές συνθήκες. Η πειραματική διαδικασία προέβλεπε τα βήματα που παρατίθενται ακολούθως:

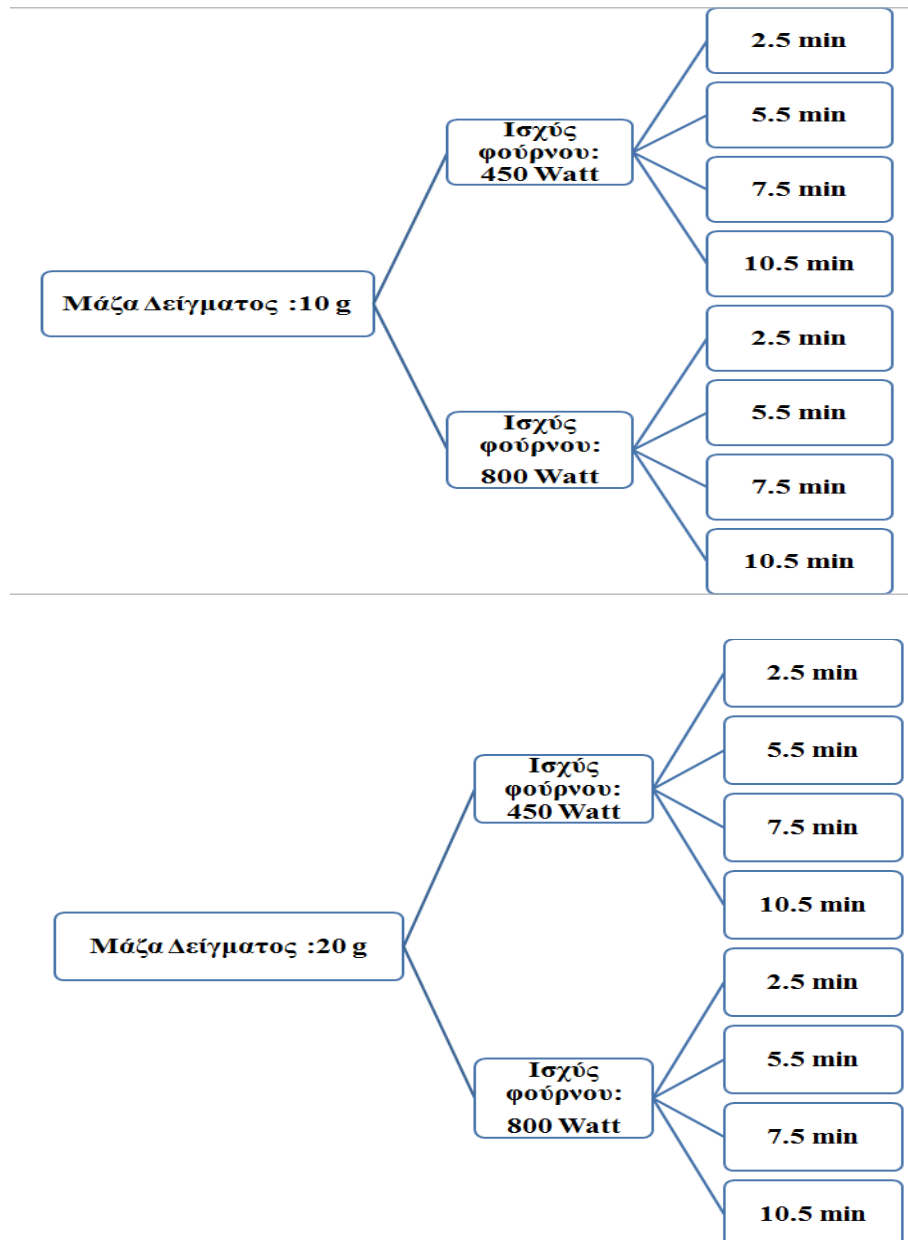
- Προζυγίστηκαν δύο κωνικές φιάλες, η μία για τη συλλογή συμπυκνώματος και η άλλη για την τοποθέτηση του προς επεξεργασία δείγματος.
- Προστέθηκε στη δεύτερη η επιθυμητή ποσότητα δείγματος ανάλογα με τη σειρά πειραμάτων (10 g ή 20 g).
- Επαναλήφθηκε ζύγιση της κωνικής φιάλης.
- Τοποθετήθηκε η φιάλη που περιείχε το δείγμα στο φούρνο και ενώθηκε με την υποδοχή του συμπυκνωτή.
- Ξεκίνησε η λειτουργία του φούρνου μικροκυμάτων υπό συγκεκριμένες συνθήκες ισχύος και χρόνου κάθε φορά.
- Πραγματοποιήθηκε ζύγιση στην κάθε κωνική φιάλη μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας και αφού είχαν έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο ακόλουθο διάγραμμα ροής περιγράφεται η πειραματική διαδικασία κατά την εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης και των επιμέρους διαδικασιών.



Διάγραμμα 3. 2: Διάγραμμα ροής επεξεργασίας δείγματος με θερμική εκρόφηση

Αναλυτικά, με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία μελετήθηκαν οι συνθήκες όπως παρουσιάζονται παρακάτω:



Διάγραμμα 3. 3: Διάγραμμα πειραμάτων θερμικής εκρόφησης

3.2.1 Προσδιορισμός TPH (Total Petroleum Hydrocarbons)

Η περιεκτικότητα του εκάστοτε δείγματος σε TPH, προσδιορίστηκε με εκχύλιση, που διεξήχθη σύμφωνα με τη μέθοδο 3540C της EPA. Η μέθοδος αυτή, αποτελεί μια μέθοδο εκχύλισης μη-πτητικών και ημιπτητικών οργανικών συστατικών από στερεά δείγματα. Η διαδικασία εκχύλισης με συσκευή Soxhlet, εξασφαλίζει την αποτελεσματική επαφή του δείγματος με το διαλύτη εκχύλισης. Το εκχύλισμα που προκύπτει, συμπυκνώνεται με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα και η περεταίρω συμπύκνωσή του, επιτυγχάνεται με θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα και εφαρμογή ρεύματος αζώτου. Στο τέλος, είναι δυνατό να προσδιοριστεί βαρυτομετρικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε TPH. Ο προσδιορισμός έγινε τόσο στο αρχικό δείγμα, όσο και σε εκείνα που είχαν υποστεί θερμική επεξεργασία.

Τα απαραίτητα υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό TPH αναφέρονται παρακάτω.

Η συσκευή Soxhlet (Εικόνα 3.2), η οποία αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Μια γυάλινη σφαιρική φιάλη των 500 ml, στην οποία προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη
- Θερμαντική πλάκα
- Εκχυλιστήρας Soxhlet
- Υποδοχέας δείγματος
- Ψυκτήρας

Για την ολοκλήρωση της μεθόδου εκχύλισης χρειάστηκαν επίσης τα ακόλουθα:

- Γυάλινα σφαιρίδια βρασμού
- Κάψα πορσελάνης
- Πιπέτες Pasteur
- Συσκευή εξάτμισης
- Ηθμοί κυτταρίνης
- Υαλοβάμβακας
- Ενεργοποιημένο θειικό νάτριο (Na_2SO_4) στους 400 °C για 4 h

- Εξάνιο (C_6H_{14})
- Ακετόνη (CH_3COCH_3)
- Παγοκύστες
- Μικρά φιαλίδια
- Πηγή αέριου αζώτου

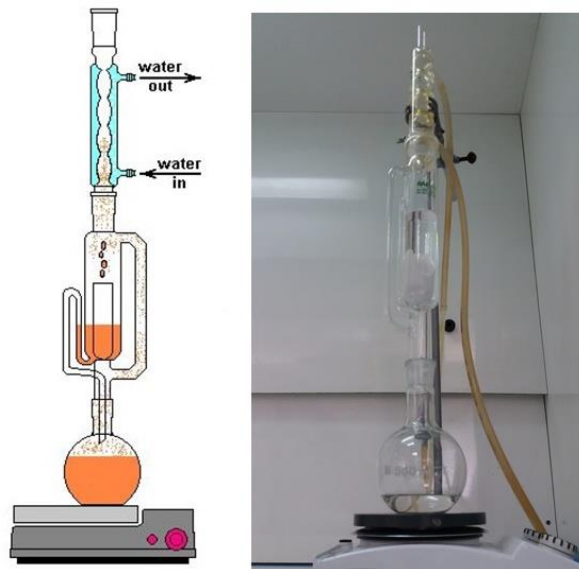
Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Αρχικά, ζυγίστηκαν 3 g δείγματος σε πορσελάνινο δοχείο και προστέθηκε επαρκής ποσότητα ενεργοποιημένου θεικού νατρίου, ώστε το μίγμα μετά από καλή ανάμιξη, να μην ‘κολλάει’ στην κάψα. Ύστερα, το μίγμα μεταφέρθηκε σε ηθμό και καλύφθηκε με εργαστηριακό υαλοβάμβακα. Στη συνέχεια, ο ηθμός τοποθετήθηκε στη συνέχεια μέσα στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Στη σφαιρική φιάλη των 500 ml προστέθηκαν 300 ml μίγματος εξανίου-ακετόνης σε αναλογία 1:1. Επιπλέον, εισήχθηκαν σφαιρίδια βρασμού, με σκοπό την εξασφάλιση ομαλού βρασμού του μίγματος. Η φιάλη με τη σειρά της τοποθετήθηκε στη θερμαντική πλάκα και προσαρμόστηκαν σε αυτή κατάλληλα ο εκχυλιστήρας και ο ψυκτήρας. Ξεκίνησε η θέρμανση της πλάκας και παράλληλα έγινε διοχέτευση παροχής νερού στον ψυκτήρα. Η διαδικασία της εκχύλισης με τη χρήση της συσκευής Soxhlet διήρκησε 24 h.

Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, αφέθηκε το εκχύλισμα να κρυώσει και κατόπιν μεταφέρθηκε η σφαιρική φιάλη στον περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator), της Heidolph, LABOROTA 4011 digital. Ο εξατμιστήρας αυτός λειτούργησε υπό κενό (400 mmHg) και σε καθορισμένες συνθήκες (40-45 °C, 90 rpm) έως ότου να εξατμιστεί ο διαλύτης μέχρι τελικού όγκου περίπου 2 ml. Έπειτα, το δείγμα μεταφέρθηκε με πιπέτες Pasteur σε μικρό προζυγισμένο φιαλίδιο, το οποίο ήταν τοποθετημένο σε θερμαντική συσκευή με λειτουργία στους 65 °C και εφαρμόστηκε ρεύμα αζώτου. Επίσης, έγινε ξέπλυμα της σφαιρικής φιάλης με διάλυμα ακετόνης-εξανίου σε αναλογία 1:1, προκειμένου να μεταφερθεί όλη η ποσότητα του εκχυλίσματος στο μικρό φιαλίδιο. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα υπό κενό έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ζύγισή του. Η περιεκτικότητα των TPH στο δείγμα προσδιορίστηκε κάνοντας χρήση του ακόλουθου τύπου:

$$\%TPH = \frac{g \text{ συμυκνώματος}}{g \text{ ξηρού δείγματος}} * 100$$

[4]



Εικόνα 3. 2: Σχεδιαστική απεικόνιση συσκευής Soxhlet (Πηγή: <http://slideplayer.gr>) και πραγματική απεικόνιση κατά την εκπόνηση πειραμάτων

3.2.2 Προσδιορισμός PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

Ο προσδιορισμός των PAHs, πραγματοποιήθηκε στο δείγμα που προκύπτει από την τελική συμπύκνωση στη θερμαντική συσκευή, κατά τον βαρυτομετρικό προσδιορισμό των TPH.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεκπεραίωση της διαδικασίας παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω:

- Σύριγγες των 10 μl
- Σύριγγες των 5 ml
- Φίλτρα διήθησης 0.45 μm
- Ποσότητα εξανίου
- Γυάλινα φυαλίδια των 2 ml και ποτήρια ζέσεως

Αρχικά, λαμβάνεται ποσότητα δείγματος, η οποία φιλτράρεται (0.45 μm) για να μην επικολλήσουν πιθανά στερεά στο μηχανήμα και προκαλέσουν βλάβη. Στη συνέχεια, ποσότητα από το φιλτραρισμένο δείγμα αραιώνεται με εξάνιο και ακολουθεί η εισαγωγή 1 μl στον υποδοχέα του αέριου χρωματογράφου.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2010 , συνδεδεμένο με ένα QP-2010 Plus φασματόμετρο μάζας του εργαστηρίου. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Agilent J & W DB-EUPAH 20m * 0.18mm * 0.14 μm , η οποία επιτρέπει την ανάλυση για τα κρίσιμα ζεύγη των PAHs. Οι συνθήκες που πραγματοποιήθηκε η χρωματογραφική ανάλυση ήταν οι ακόλουθες:

- Θερμοκρασία εκχυτήρα: 300 °C
- Θερμοκρασία στήλης αρχική: 45 °C
- Θερμοκρασία στήλης τελική: 320 °C
- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 300 °C
- Θερμοκρασία διασύνδεση GC/MS: 330 °C
- Χρόνος παραμονής: 4.5 min

Τέλος, η συλλογή των δεδομένων και των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ειδικού λογισμικού οργάνου Real Time Analysis. Η ανάλυση διεξήχθη σε λειτουργία πλήρους σάρωσης (περιοχή μάζας: 50-350 m / z) με χρόνο σάρωσης 2 σαρώσεων s^{-1} .



Εικόνα 3. 3: Αέριος χρωματογράφος - Φασματόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης εργαστηρίου (Gas Chromatography/Mass Spectrometry - GC/MS)

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα- Συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο πέρας κάθε σειράς πειραμάτων. Αναλυτικότερα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό του προς επεξεργασία δείγματος και εκείνα που προέκυψαν από την εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης με χρήση μικροκυμάτων.

4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του ρυπασμένου εδάφους

4.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας του ρυπασμένου εδάφους, ακολουθήθηκε η μεθοδολογία όπως αυτή περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο. Εφαρμόζοντας λοιπόν, τον τύπο [1], προκύπτει ο Πίνακας 4.1.

Code	W _{in} (g)	W _{out} (g)	W _{in} -W _{out} (g)	Υγρασία%
Κάψα ₁	3.6681	2.3971	1.2710	34.65
Κάψα ₂	4.9347	3.2963	1.6384	33.20
Ποσοστό Υγρασίας				33.93

Πίνακας 4. 1: Αποτελέσματα προσδιορισμού υγρασίας %

Σύμφωνα λοιπόν με τα αποτελέσματα, προκύπτει ότι κατά μέσο όρο το ποσοστό υγρασίας του υπό επεξεργασία δείγματος είναι 33.93 %. Η τιμή αυτή εκτιμάται ότι κυμαίνεται σε αποδεκτά όρια ύπαρξης ποσοστού υγρασίας για ένα ρυπασμένο δείγμα που πρόκειται να υποστεί επεξεργασία με μικροκύματα (Falciglia et al., 2011).

4.1.2 Πτητικά Στερεά (VS)

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών, παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα 4.2. Ο υπολογισμός του ποσοστού των πτητικών στερεών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της εξίσωσης [2].

Code	W _{in} (g)	W _{out} (g)	W _{in} -W _{out} (g)	VS%
Κάψα ₃	5.1948	1.8766	3.3182	63.88
Κάψα ₄	5.8523	2.0555	3.7968	64.88
Ποσοστό Πτητικών Στερεών				64.38

Πίνακας 4. 2: Αποτελέσματα ποσοστού πτητικών στερεών VS %

Συνεπώς, σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, το ποσοστό πτητικών στερεών στο δείγμα προκύπτει κατά μέσο όρο 64.38%, γεγονός που καταδεικνύει την υψηλή περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικές ενώσεις.

4.1.3 Απώλεια πύρωσης (LOI)

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης εξήχθησαν τα αποτελέσματα όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με χρήση της εξίσωσης [3].

Code	W _{in} (g)	W _{out} (g)	W _{in} -W _{out} (g)	LOI%
Κάψα _A	2.0513	1.0206	1.0307	50.25
Κάψα _B	2.0270	0.9885	1.0385	51.23
Ποσοστό Απώλειας Πύρωσης				50.74

Πίνακας 4. 3: Αποτελέσματα απώλεια πύρωσης LOI %

Συνεπώς, η απώλεια πύρωσης (LOI %) του προς επεξεργασία δείγματος εκτιμάται κατά μέσο όρο σε ποσοστό 50.74 %.

4.1.4 Στοιχειακή Ανάλυση

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το πρόγραμμα Callidus 4.1 του στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Code	%N	%C	%H	%S	%O
Δείγμα ₁	0.41	54.31	8.92	<DL	33.80
Δείγμα ₂	0.74	45.57	7.32	<DL	43.81

Πίνακας 4. 4: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Ο Πίνακας 4.4 όπως προαναφέρθηκε παρουσιάζει τα αποτελέσματα από τη στοιχειακή ανάλυση. Παρατηρείται, ότι το προς επεξεργασία δείγμα έχει αρκετά υψηλό ποσοστό άνθρακα και σχετικά υψηλό ποσοστό υδρογόνου. Γίνεται σαφές, ότι στο δείγμα υπάρχουν κάποιες ενώσεις υδρογονανθράκων και μηδαμινή ποσότητα θείου. Επίσης, το ποσοστό του αζώτου στο ρυπασμένο δείγμα είναι αρκετά χαμηλό. Έτσι, κατά μέσο όρο το δείγμα έχει 0.58 %N, 49.94 %C, 8.12 %H και 38.81%O.

4.1.5 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης σε [mg/kg] των στοιχείων του στερεού δείγματος, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) και αναλύθηκαν τα εξής χημικά στοιχεία: Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Hg, Pb. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Στοιχεία	Μέση Συγκέντρωση [mg/kg]	Οριακές τιμές στο έδαφος [mg/kg] (86/278 ΕΟΚ)
Na	43 ± 15	/
Mg	7908 ± 2217	/
Al	4387 ± 96	/
K	279 ± 27	/
Ca	41651 ± 1930	/
Cr	89 ± 4	/
Mn	632 ± 30	/
Fe	56999 ± 6559	/
Ni	151 ± 19	30 – 75
Cu	61 ± 6	50 – 140
Zn	5972 ± 171	150 – 300
As	5 ± 0.7	/
Cd	< DL	1 – 3
Ba	2140 ± 130	/
Hg	< DL	1 – 1.5
Pb	503 ± 88	50 – 300

Πίνακας 4. 5: Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης μετάλλων του ρυπασμένου εδάφους σε στερεό δείγμα [Τυπική απόκλιση ($\pm SD$) αναφέρεται στις τριπλές αναλύσεις]

Αρχικά, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του καδμίου (Cd) και του υδράργυρου (Hg) κυμαίνονται κάτω από τα όρια ανίχνευσης του οργάνου, απόρροια του οποίου διαπιστώνεται ότι βρίσκονται εντός των επιτρεπτών ορίων όπως ορίζει η Οδηγία 86/278/ΕΟΚ. Ακόμη, η μέση συγκέντρωση του χαλκού (Cu) στο δείγμα είναι 61 mg/kg, συνεπώς κυμαίνεται εντός των επιτρεπτών ορίων όπως ορίζεται από την παραπάνω Οδηγία..

Όπως είναι φανερό, η συγκέντρωση κάποιων στοιχείων παρουσιάζεται αυξημένη και εκτός των οριακών τιμών που ορίζει η Οδηγία για την επιτρεπτή συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, το νικέλιο (Ni), ο μόλυβδος (Pb), και ο ψευδάργυρος (Zn), παρουσιάζουν μέσες συγκεντρώσεις 151, 503 και 5972 mg/kg, αντίστοιχα. Όσον αφορά τον ψευδάργυρο, αποτελεί ένα εν δυνάμει τοξικό μέταλλο και οι υψηλές συγκεντρώσεις αυτού στο έδαφος δύναται να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Παρόλα αυτά, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι υψηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου αυτού, δεν είναι απαραίτητα συνδεδεμένες με κάποιου είδους ρύπανση, καθώς η προέλευση του ενδέχεται να οφείλεται σε φυσικούς παράγοντες. Επισημαίνεται ακόμη ότι οι συγκεντρώσεις του μόλυβδου και του

χαλκού, βρίσκονται εκτός των επιτρεπτών ορίων, χωρίς όμως να υπερβαίνουν σημαντικά το εύρος αυτό.

Παρατηρείται επίσης, υψηλή συγκέντρωση σιδήρου (Fe), ασβεστίου (Ca) και μαγγανίου (Mg) στο υπό επεξεργασία δείγμα, γεγονός που υποδηλώνει την εμφάνιση διαφόρων ορυκτολογικών ενώσεων που τα εμπεριέχουν. Τέλος, αξίζει να επισημανθεί ότι έχουν παρατηρηθεί σημαντικές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των διαφόρων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν σε παρόμοιο δείγμα που λήφθηκε από χώρο διυλιστηρίου κατά την εκπόνηση προηγούμενης μελέτης, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6 (Λεοντάρη, 2016)

Στοιχεία	Μέση Συγκέντρωση [mg/kg]	Μέση Συγκέντρωση [mg/kg] (Λεοντάρη, 2016)
Na	43 ± 15	/
Mg	7908 ± 2217	/
Al	4387 ± 96	5052
K	279 ± 27	/
Ca	41651 ± 1930	/
Cr	89 ± 4	0.023
Mn	632 ± 30	/
Fe	56999 ± 6559	/
Ni	151 ± 19	0.023
Cu	61 ± 6	0.032
Zn	5972 ± 171	0.102
As	5 ± 0.7	0.009
Cd	< DL	< DL
Ba	2140 ± 130	/
Hg	< DL	0.002
Pb	503 ± 88	0.046

Πίνακας 4. 6: Σύγκριση συγκέντρωσης μετάλλων σε παρόμοια ρυπασμένα εδάφη

4.1.6 Φασματομετρία ακτινών X φθορισμού- XRF

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φασματομετρίας ακτινών X φθορισμού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6 , για ξηρό δείγμα στους 60 °C.

Από τη χημική σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος, παρατηρείται ότι αποτελείται κυρίως από Fe_2O_3 (19.94%), SiO_2 (10.00%), CaO (8.43%), Al_2O_3 (2.76%) και SO_3 (2.33%). Επίσης, παρατηρήθηκαν μικρά ποσοστά TiO_2 (1.31%), ZnO (1.26%), MgO (0.93%), BaO (0.71%) και K_2O (0.53%). Τέλος, προσδιορίστηκαν και πολύ μικρά ποσοστά σε MnO , P_2O_5 , PbO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , CoO , NiO , Nd_2O_3 , CuO και SrO με 0.19, 0.14, 0.13, 0.10, 0.06, 0.06, 0.06, 0.04, 0.03 και 0.03% αντίστοιχα. Η παρουσία σιδήρου, οξειδίων του μαγγανίου και οξειδίων του χαλκού στο υπό εξέταση δείγμα, βοηθούν στην μετέπειτα απορρόφηση των μικροκυμάτων, όπως αποδείχθηκε επίσης και από άλλους ερευνητές (Huang et al., 2011; Liu et al., 2008; Liu and Yu, 2006).

Total	99.82
SrO	0.03
CuO	0.03
Nd₂O₃	0.04
NiO	0.06
CoO	0.06
V₂O₅	0.06
Cr₂O₃	0.10
PbO	0.13
P₂O₅	0.14
MnO	0.19
K₂O	0.53
BaO	0.71
MgO	0.93
ZnO	1.26
TiO₂	1.31
SO₃	2.33
Al₂O₃	2.76
CaO	8.43
SiO₂	10.00
Fe₂O₃	19.94
Ποιοτική Σύσταση	Ποσοτική Σύσταση (%)

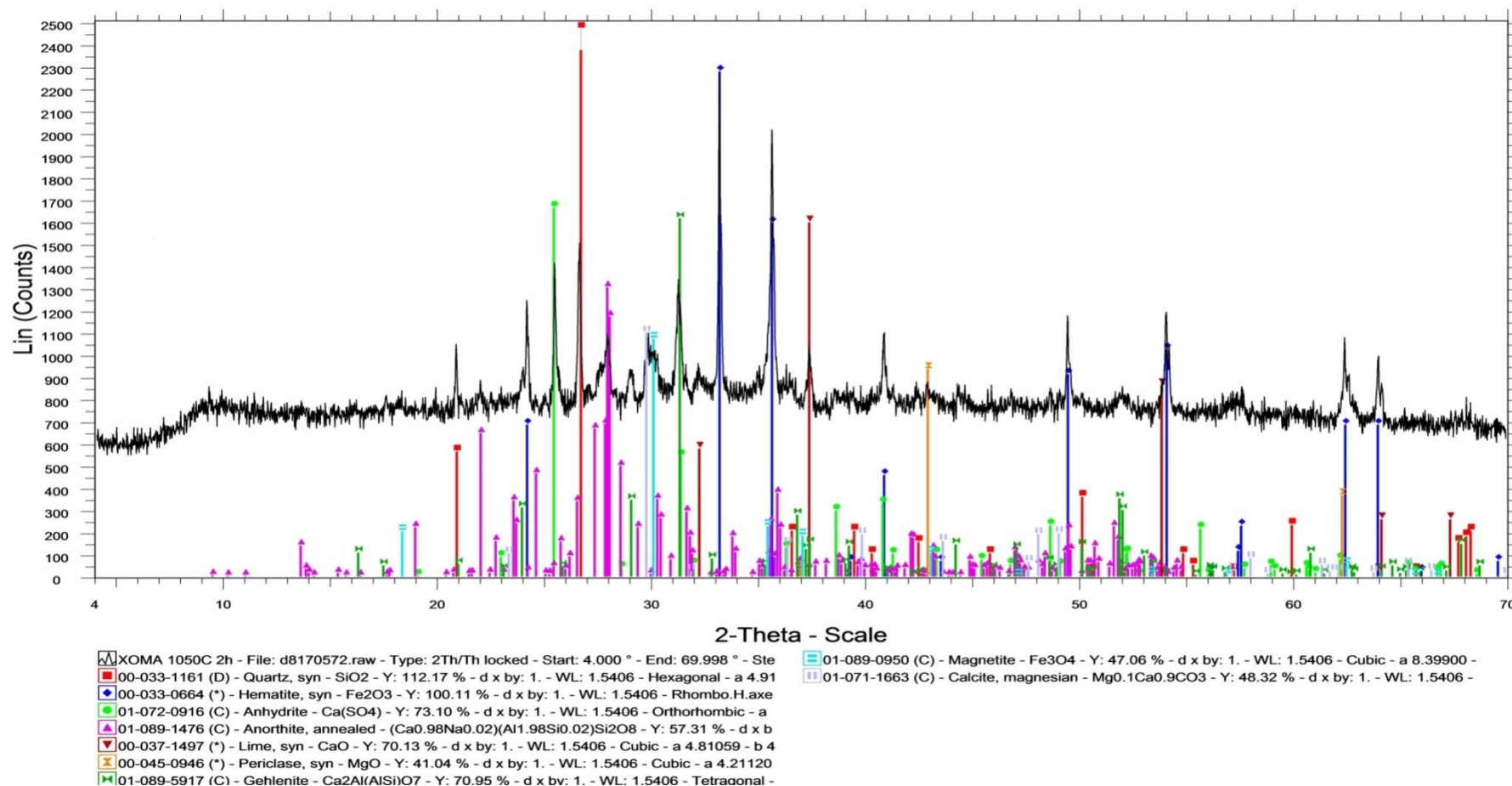
Πίνακας 4. 7: Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης XRF

4.1.7 Ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο XRD

Η περιθλώμενη ακτινοβολία από τις κρυσταλλικές δομές του δείγματος, οι οποίες καταγράφονται από τον απαριθμητή του οργάνου, αποτυπώνεται σε ακτινογράφημα. Με χρήση του προγράμματος EVA Diffract Plus, οι κορυφές του ακτινογραφήματος αποκρυπτογραφούνται και εμφανίζονται οι κρυσταλλικές ουσίες του δείγματος.

Το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την ορυκτολογική ανάλυση του ξηρού δείγματος έπειτα από θέρμανση στους 1050 °C για 2 h, αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 4.1.

XOMA 1050C 2h



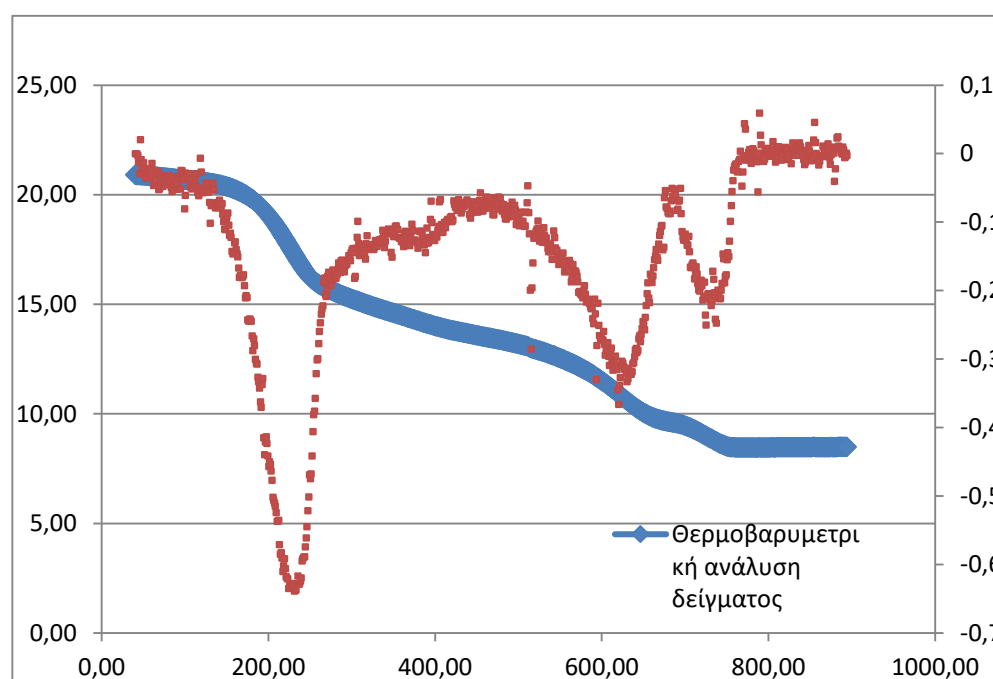
Διάγραμμα 4. 1: Ακτινοδιάγραμμα ανάλυσης XRD

Είναι φανερή η παρουσία των κρυσταλλικών φάσεων του χαλαζία (SiO_2), του αιματίτη (Fe_2O_3), του ανυδρίτη ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$), της ασβέστου (CaO), του οξειδίου του μαγνησίου (MgO), του μαγνητίτη (Fe_3O_4) και του μαγνήσιου του ασβεστίτη ($\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$), η κάθε μια εκ των οποίων αναγράφεται με ξεχωριστό συμβολισμό και διακρίνονται οι κορυφές αυτών.

Σημειώνεται ότι η παρουσία του αιματίτη (Fe_2O_3) και του μαγνητίτη (Fe_3O_4), επιβεβαιώνουν την ύπαρξη σιδήρου στο υπό επεξεργασία δείγμα, γεγονός που συμβαδίζει με τα αποτελέσματα των παραγράφων 4.1.5 και 4.1.6. Επισημαίνεται βέβαια, ότι η ορυκτολογική ανάλυση έγινε σε ποιοτικό επίπεδο, με αποτέλεσμα να μην αποδεικνύεται η υψηλή συγκέντρωση του σιδήρου στο έδαφος. Τέλος, η παρουσία οξειδίου του μαγνησίου (MgO), ανυδρίτη ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) και ασβέστου (CaO) επιβεβαιώνουν αντίστοιχα σε ποιοτική προσέγγιση την ύπαρξη ασβεστίου και μαγγανίου στο έδαφος.

4.1.8 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Το Διάγραμμα 4.2 αποτυπώνει την σχέση απώλειας μάζας και θερμοκρασίας του υπό εξέταση δείγματος, κατά τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TGA.



Διάγραμμα 4. 2: Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TGA

Αρχικά, παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας ολοκληρώνεται μέχρι τη θερμοκρασία των 800 °C περίπου, με το δείγμα να χάνει το 12.5 % του βάρους του. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα αποτυπώνονται δύο θερμοκρασιακά εύρη στα οποία σημειώνεται αυξημένη απώλεια μάζας. Πιο συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό διάστημα των 140-240 °C χάνεται το 5 % της μάζας του δείγματος και στο εύρος θερμοκρασιών 550-800 °C χάνεται επιπλέον το 7.5 % της μάζας αυτού.

Αξίζει να επισημανθεί, ότι για θερμοκρασίες μικρότερες των 110 °C η οποιαδήποτε μεταβολή αποδίδεται κυρίως στην απώλεια υγρασίας. Το εξεταζόμενο δείγμα ήταν αρκετά επιβαρυνμένο με οργανικά (TPH≈15%), τα οποία απελευθερώνονται κατά τη θέρμανσή του. Όσο αναφορά τη θερμική αποδόμηση του ανόργανου τμήματος του δείγματος, αποβάλλεται το νερό των ένυδρων κρυσταλλικών ενώσεων στο θερμοκρασιακό διάστημα 110-220 °C καθώς και στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-650 °C αποβάλλεται το χημικά δεσμευμένο νερό των ένυδρων αργιλοπυριτικών φάσεων του ασβεστίου. Τέλος, στο θερμοκρασιακό διάστημα 550-800 °C επιτυγχάνεται διάσπαση ανθρακικών ενώσεων, απελευθερώνοντας CO₂.

Σύμφωνα λοιπόν με τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, επιβεβαιώθηκαν, όπως θα αποτυπωθεί ακολούθως, οι θερμοκρασίες που προέκυψαν κατά την εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης. Η μεγάλη απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 560-800 °C, οφείλεται στη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου. Ταυτόχρονα, σκοπό της θερμικής εκρόφησης αποτέλεσε η απομάκρυνση οργανικών ρύπων, πιθανή αιτία διαρροής στην περιοχή του διυλιστηρίου. Η επιλογή του χαμηλότερου θερμοκρασιακού εύρους 60-250 °C, έχει επιλεγεί από ερευνητές για παρόμοια δείγματα. Στην παρούσα εργασία προέκυψαν ανάλογα αποτελέσματα με αυτά άλλων πειραματικών εκτελέσεων (Falciglia et al., 2011; Leea et al., 1998).

4.2 Θερμική εκρόφηση

Ακολούθησε η διεξαγωγή δοκιμών στη διάταξη που κατασκευάστηκε τροποποιώντας οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, προκειμένου να επιτευχθεί η θερμική εκρόφηση του ρυπασμένου δείγματος. Στους Πίνακες 4.7 και 4.8 που ακολουθούν, παρατίθενται τα αποτελέσματα των δοκιμών της θερμικής επεξεργασίας με μικροκύματα. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για επεξεργασία 10 g δείγματος και στον Πίνακα 4.8 τα αποτελέσματα για επεξεργασία 20 g δείγματος, εφαρμόζοντας ισχύ 450 και 800 W και χρόνους επεξεργασίας 2.5, 5.5, 7.5, 10.5 min και στις δύο περιπτώσεις.

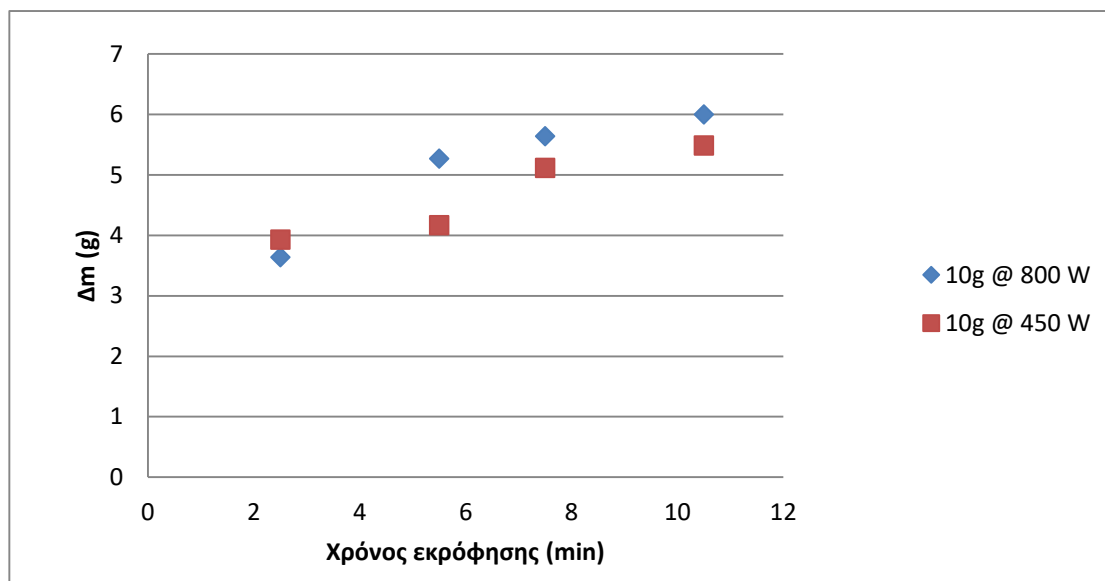
ΙΣΧΥΣ (W)	t (min)	T (° C)	m _{στερεού} (g)	Δm (g)	Δm _{συμπυκνώματος} (g)
Δ1-450/2	2.5	92	10.2911	3.9326	2.7068
Δ1-450/5	5.5	94	10.0895	4.1708	3.7421
Δ1-450/7	7.5	140	10.0790	5.1189	3.2557
Δ1-450/10	10.5	150	10.0470	5.4891	3.4711
Δ1-800/2	2.5	85	10.3015	3.6409	2.3509
Δ1-800/5	5.5	138	10.0155	5.2687	3.1986
Δ1-800/7	7.5	144	10.3682	5.6425	3.2172
Δ1-800/10	10.5	194	10.2047	5.9996	3.3658

Πίνακας 4. 8: Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης επεξεργασίας 10 g δείγματος

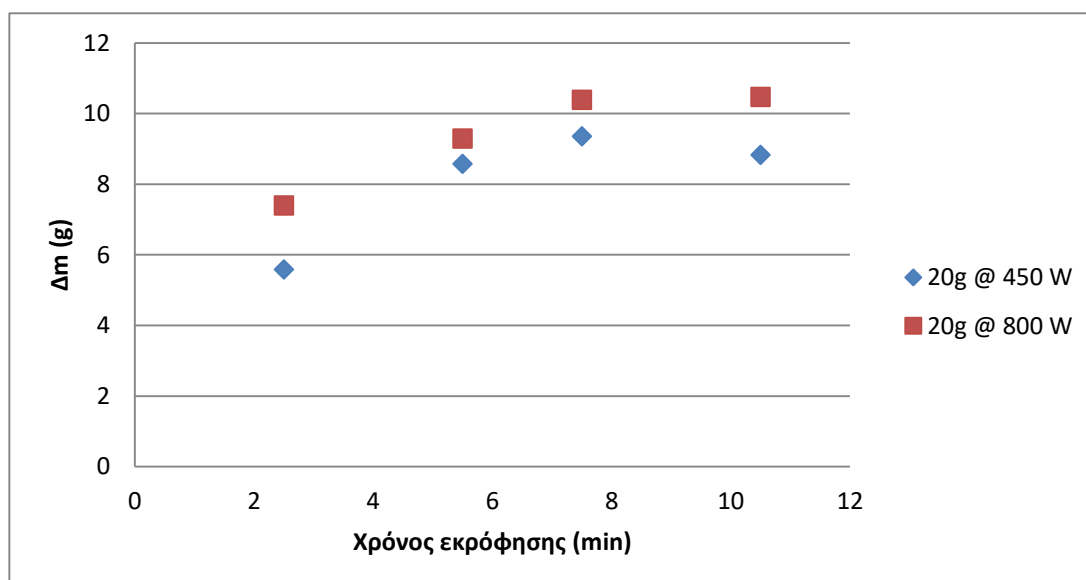
ΙΣΧΥΣ (W)	t (min)	T (° C)	m _{στερεού} (g)	Δm (g)	Δm _{συμπυκνώματος} (g)
Δ2-450/2	2.5	92	20.0717	5.5876	4.8266
Δ2-450/5	5.5	120	20.0844	8.5769	7.0858
Δ2-450/7	7.5	122	20.0829	9.3561	7.3823
Δ2-450/10	10.5	125	20.0835	8.8333	7.6166
Δ2-800/2	2.5	98	20.0599	7.3972	6.4749
Δ2-800/5	5.5	200	20.0717	9.2920	6.3516
Δ2-800/7	7.5	232	20.0159	10.3972	8.3183
Δ2-800/10	10.5	222	20.0667	10.4769	7.7577

Πίνακας 4. 9: Αποτελέσματα θερμικής εκρόφησης επεξεργασίας 20 g δείγματος

Στα Διαγράμματα 4.3 και 4.4 που ακολουθούν, εκφράζονται τα αποτελέσματα διαφοράς μάζας που προέκυψαν κατά τη θερμική εκρόφηση των δειγμάτων, συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας. Η βαρυτομετρική προσέγγιση των αποτελεσμάτων, όπως παρουσιάστηκε στους παραπάνω πίνακες, αποτυπώνεται διαγραμματικά.



Διάγραμμα 4. 3 : Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης @ 10 g δείγματος



Διάγραμμα 4. 4: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης @ 20 g δείγματος

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από τα πειράματα και όπως παρουσιάστηκαν στους παραπάνω πίνακες και τα διαγράμματα, παρατηρήθηκε ότι για την επεξεργασία 10 g ρυπασμένου δείγματος, τόσο σε ισχύ 450 W όσο και σε 800 W, τα βαρυτομετρικά αποτελέσματα είναι παρόμοια. Συγκεκριμένα, για χρόνο 2.5 περίπου λεπτά, παρατηρήθηκε διαφορά μάζας της τάξης των 3.5 g και συλλογή περίπου 3 g συμπυκνώματος κατά την εκτέλεση της θερμικής εκρόφησης. Στους χρόνους 5.5, 7.5, 10.5 min, παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά του δείγματος ως προς την απώλεια μάζας αλλά και στην ποσοτική συλλογή συμπυκνώματος. Έτσι, προκύπτει το συμπέρασμα ότι για 10 g δείγματος η βαρυτομετρική απομάκρυνση επιτυγχάνεται από τα πρώτα 7.5 min με βέλτιστη και αποτελεσματική την εφαρμογή των 450 W, καθώς δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις με το αντίστοιχο επεξεργασμένο δείγμα στα 800 W.

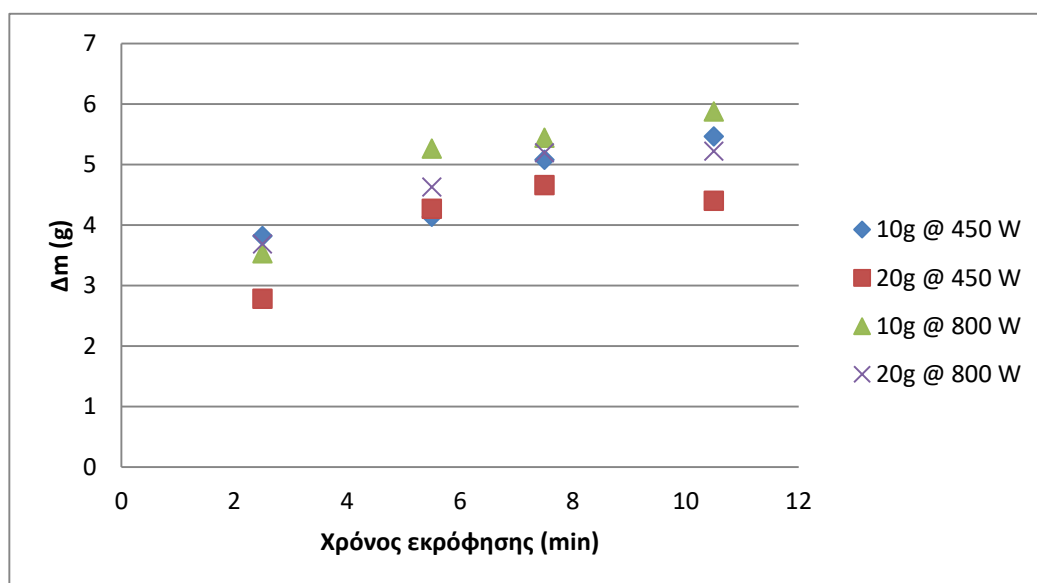
Σχετικά με την επεξεργασία 20 g ρυπασμένου δείγματος, όπως φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 4.8, στα 450 W, παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια μάζας, τάξης μεγέθους 8.5 g από τα 5.5 λεπτά. Η ποσότητα του συμπυκνώματος που συγκεντρώθηκε ανέρχεται στα 7 g. Αντίστοιχα, για ισχύς 800 W, παρατηρείται από τα 2.5 λεπτά απώλεια μάζας περίπου 7.5 g και φτάνει στα 10 g από τα 7.5 λεπτά. Η ποσότητα συμπυκνώματος που συλλέχθηκε αγγίζει μέχρι και τα 8 g περίπου.

Συνεπώς, παρατηρείται ότι τόσο στα δείγματα που ακτινοβολήθηκαν σε ισχύ 450 W όσο και σε εκείνα σε ισχύ 800 W, η απώλεια μάζας αυξάνεται μέχρι τα πρώτα 5.5 min και μετά φτάνει σχεδόν σε ένα πλάτο. Σαφώς, για να είναι συγκρίσιμα τα παραπάνω αποτελέσματα και συνεπώς ολοκληρωμένα τα συμπεράσματα, απαιτείται η αναγωγή τους στα 10 g, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Αξίζει επίσης να επισημανθεί ότι, πρόκειται για πραγματικό δείγμα, το οποίο είναι λογικό να παρουσιάζει μικρές διαφοροποιήσεις στη σύστασή του, γεγονός που αιτιολογεί τις μικρές διαφορές απώλειας μάζας μεταξύ των χρόνων που εφαρμόστηκαν και τις καθιστά ως πειραματικά σφάλματα. Επίσης, για τα 10 g ρυπασμένου δείγματος όπου επεξεργάστηκαν, η μέγιστη θερμοκρασία για τα 450 W, ήταν 150 °C και 194 °C για ισχύς 800 W. Αντίστοιχα, για τα 20 g ρυπασμένου εδάφους τα οποία τέθηκαν υπό την θερμική εκρόφηση σε ισχύς 450 W, μέγιστη θερμοκρασία ήταν οι 125 °C και για ισχύς 800 W, οι 232 °C. Τα αποτελέσματα των

θερμοκρασιών που μετρήθηκαν κατά την θερμική εκρόφηση, επιβεβαιώνουν τα θερμοκρασιακά εύρη που κατέγραψαν και άλλοι ερευνητές κατά την μελέτη παρόμοιων δειγμάτων (Falciglia et al., 2011; Leea et al., 1998).

Θεωρώντας σταθερή την ισχύ και μεταβαλλόμενη τη μάζα του δείγματος, απαιτείται αρχικά η αναγωγή των αποτελεσμάτων ως προς τα 10 g ,για να είναι εφικτή η σύγκριση αυτών.



Διάγραμμα 4. 5: Διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης - αναγωγή σε 10 g

Στο Διάγραμμα 4.5 παρατίθενται τα επεξεργασμένα αποτελέσματα, αφού ακολούθησε αναγωγή αυτών σε 10 g. Συνοπτικά λοιπόν, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά για τις δοκιμές που έγιναν τόσο στα 10 g όσο και στα 20 g στις δύο επιλεγόμενες ισχύς. Η απώλεια μάζας κατά τη θερμική εκρόφηση αυξάνεται μέχρι και το χρόνο των 5.5 λεπτών. Για τους υπόλοιπους χρόνους επεξεργασίας, παρατηρείται η δημιουργία πλάτος, άρα και η σχετική σταθεροποίηση της βαρυτομετρικής απώλειας. Βέλτιστος λοιπόν, παρουσιάζεται ο χρόνος εκρόφησης των 5.5 min και για τις δύο μάζες.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της βαρυτομετρικής προσέγγισης στις συνθήκες επεξεργασίας που εξετάστηκαν προκύπτει ότι η μάζα και η ισχύς, δεν επιφέρουν

σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την απώλεια μάζας. Αντιθέτως, η παράμετρος που επηρεάζει καθοριστικά την απώλεια μάζας είναι ο χρόνος ακτινοβολήσης.

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα και τη σύγκριση αυτών εξ ολοκλήρου, συνάγεται το συμπέρασμα ότι από οικονομικής και περιβαλλοντικής άποψης, η βέλτιστη επεξεργασία του ρυπασμένου δείγματος σε βαρυτομετρικό επίπεδο, θεωρείται αυτή στα 5.5 min με εφαρμοσμένη ισχύ ακτινοβολήσης τα 450 W.

4.2.1 Προσδιορισμός TPH

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των ολικών υδρογονανθράκων (TPH) τόσο για το αρχικό δείγμα, αλλά και για τα επεξεργασμένα στις διαφορετικές συνθήκες, παρουσιάζονται στους κάτωθι πίνακες. Στον Πίνακα 4.10 συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα δείγματα των 10 g σε ισχύ 450 και 800 W, ενώ στον Πίνακα 4.11 παρατίθενται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για επεξεργασία δείγματος 20 g. Τέλος, στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζεται ο ποσοτικός προσδιορισμός TPH για το αρχικό ξηρό και υγρό δείγμα.

Code	μσπερεού (g)	Δm (g)	TPH% w/w
Δ1-450/2	3.0101	0.3034	10.08
Δ1-450/5	3.0811	0.2247	7.29
Δ1-450/7	3.0096	0.0597	1.98
Δ1-450/10	3.0063	0.0726	2.41
Δ1-800/2	3.0128	0.1706	5.66
Δ1-800/5	3.0526	0.1232	4.02
Δ1-800/7	3.0232	0.0454	1.50
Δ1-800/10	3.0289	0.0339	1.12

Πίνακας 4. 10: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH- 10 g

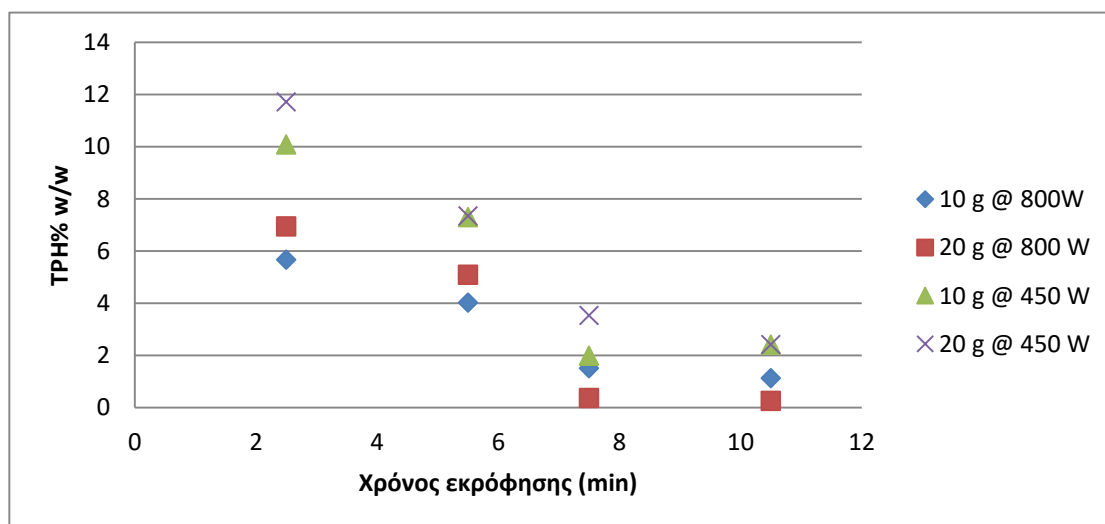
Code	m _{στερεού} (g)	Δm (g)	TPH% w/w
Δ2-450/2	3.0071	0.3523	11.72
Δ2-450/5	3.0066	0.2210	7.35
Δ2-450/7	3.0086	0.1062	3.53
Δ2-450/10	3.0038	0.0724	2.41
Δ2-800/2	3.0085	0.2088	6.94
Δ2-800/5	3.0079	0.1529	5.08
Δ2-800/7	3.0067	0.0110	0.37
Δ2-800/10	3.0028	0.0078	0.26

Πίνακας 4. 11: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH - 20 g

Code	m _{στερεού} (g)	Δm (g)	TPH% w/w
Δαρχικό/υγρό	10.8260	1.1117	10.2
Δαρχικό/ξηρό@ 60 ° C	5.0073	0.7864	15.7

Πίνακας 4. 12: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH - αρχικό δείγμα

Στο Διάγραμμα 4.6 που ακολουθεί αποτυπώνονται σχεδιαστικά τα αποτελέσματα, που αφορούν τις δοκιμές σε διαφορετική ισχύ και μάζα του προς επεξεργασία υλικού. Τα διαγράμματα αποτυπώνουν την περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει των χρόνων εκρόφησης και των παραμέτρων ισχύος και μάζας του δείγματος.



Διάγραμμα 4. 6: Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης, της ισχύος και της μάζας του δείγματος

Με βάση τα αποτελέσματα, παρατηρείται ότι ο χρόνος εκρόφησης διαδραματίζει το σημαντικότερο παράγοντα για την μείωση της περιεκτικότητας των υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι σε χρόνο των 2.5 min για κάθε μάζα που επεξεργάστηκε και στις δύο ισχύς, η περιεκτικότητα των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων είναι αρκετά υψηλή. Κατά τη θέρμανση των δειγμάτων, άρα κατά την επέκταση και κατά την αύξηση του χρόνου εκρόφησης, η περιεκτικότητα των TPH μειώνεται.

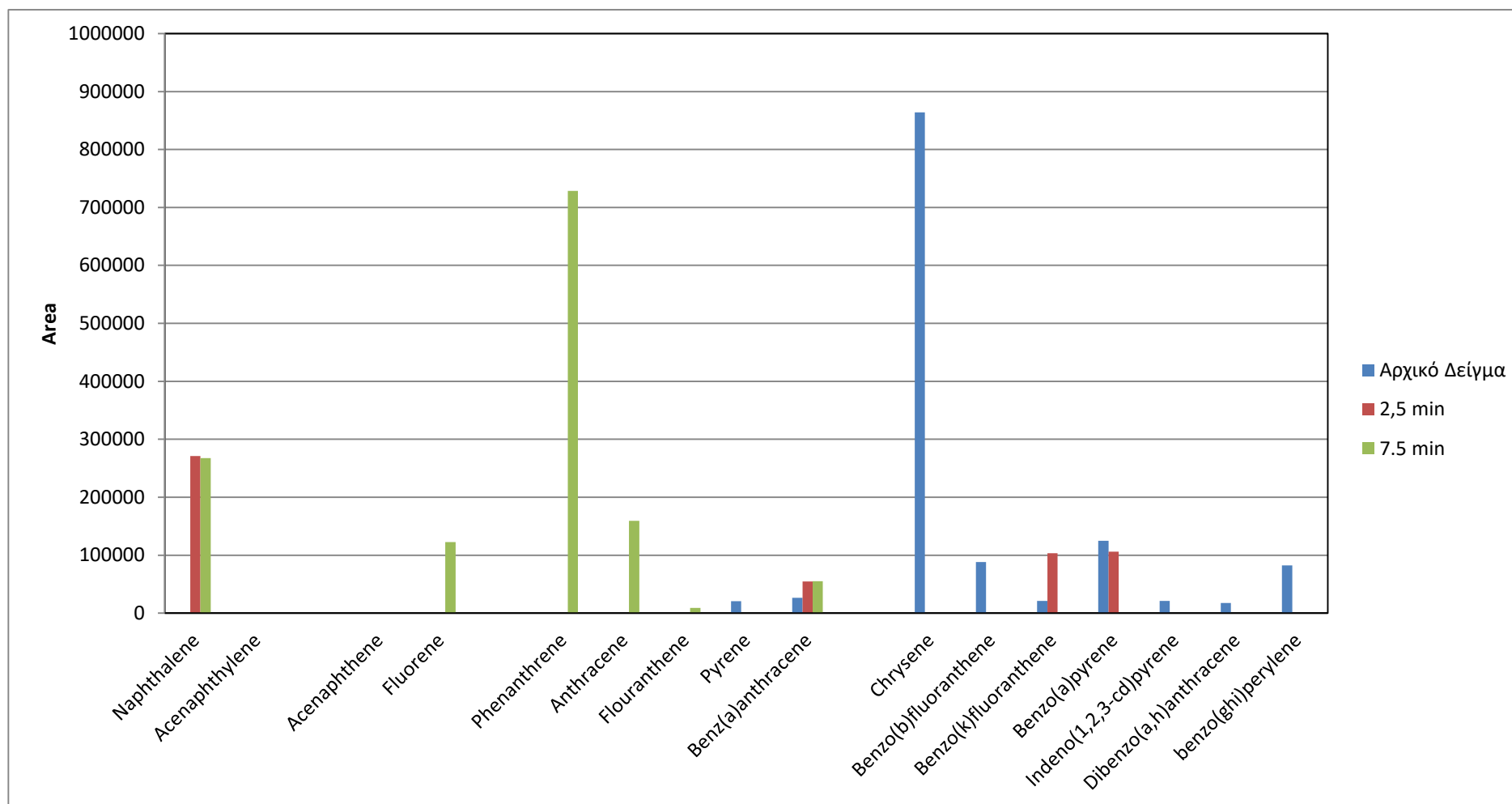
4.2.2 Προσδιορισμός PAHs

Προκειμένου να επιτευχθεί μια πιο συγκεντρωτική και ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ο Πίνακας 4.13 περιλαμβάνει την κατηγοριοποίηση αυτών ανάλογα με το μοριακό τους βάρος σε ελαφριά, μεσαία και βαριά.

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

Πίνακας 4. 13: Κατηγοριοποίηση των PAHs ανάλογα με το μοριακό τους βάρος

Κατά τον προσδιορισμό των PAHs, επιτεύχθηκε ποιοτική ανάλυση των προς επεξεργασία δειγμάτων, όπως προέκυψαν και αποτυπώθηκαν στα ακόλουθα ραβδογράμματα.



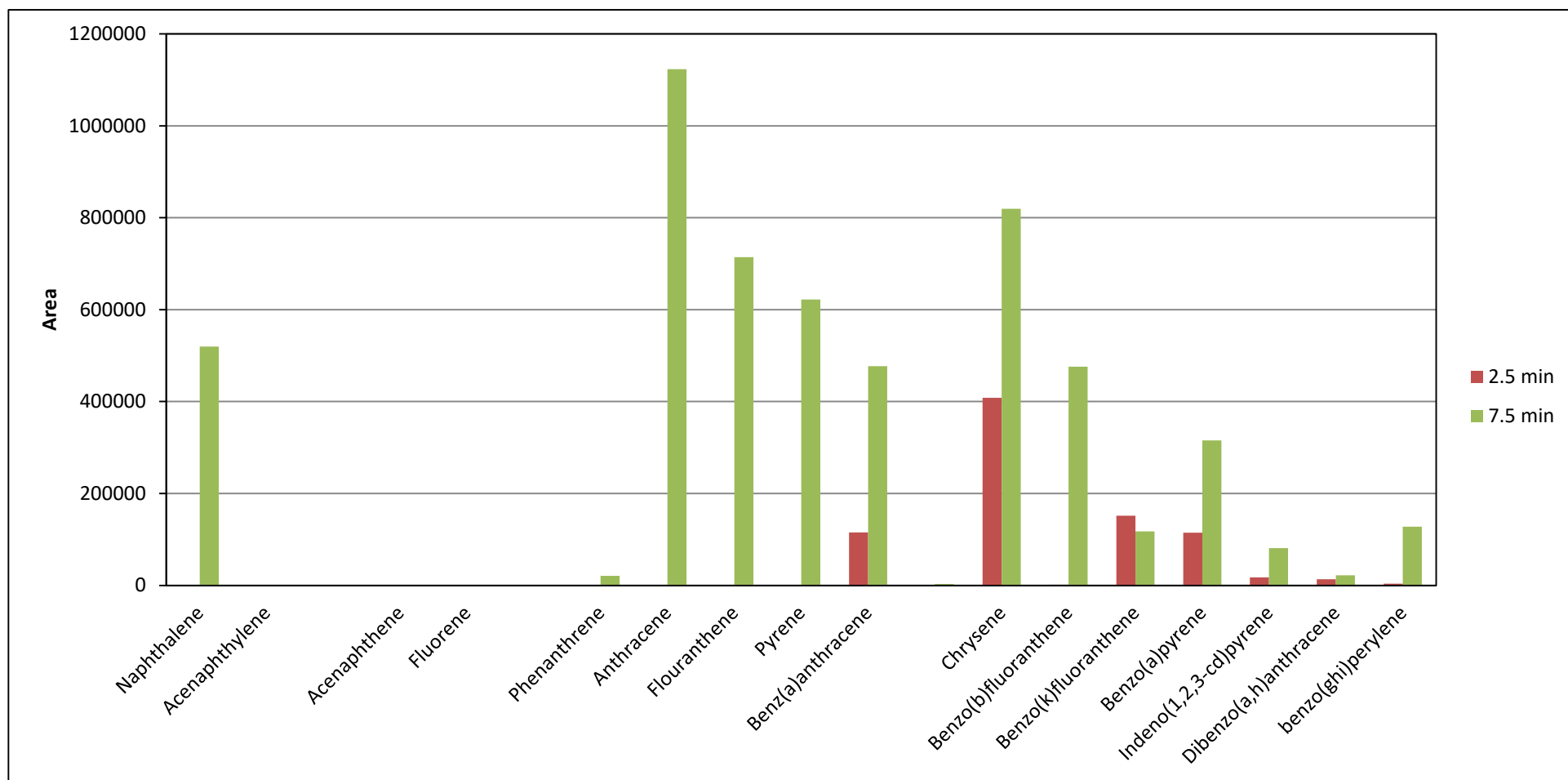
Διάγραμμα 4. 7: Ραβδόγραμμα ποιοτικού προσδιορισμού των PAHs

Στο Διάγραμμα 4.7 αποτυπώνεται ο ποιοτικός προσδιορισμός των PAHs στο αρχικό υγρό δείγμα και σε εκείνα που υπέστησαν θερμική εκρόφηση σε χρόνους 2.5 και 7.5 min αντίστοιχα. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με σκοπό την κατανόηση της επίδρασης των μικροκυμάτων ως προς την απομάκρυνση των PAHs.

Αρχικά, παρατηρείται ότι το αρχικό υγρό δείγμα είναι εμπλουτισμένο με κάποιους μεσαίου μοριακού βάρους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και κυρίως με κάποιους μεγάλου μοριακού βάρους. Κατά τη θέρμανση του δείγματος σε χρόνο εκρόφησης 2.5 min, παρατηρείται η ολική και η μερική διάσπαση των βαριών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, αλλά επίσης και η δημιουργία ναφθαλενίου (Naphthalene), ελαφριού PAH. Έπειτα, κατά τη περαιτέρω θέρμανση του δείγματος σε χρόνο 7.5 min, αποτυπώνεται η πλήρης διάσπαση των βαριών PAHs και η δημιουργία νέων ελαφριών και μεσαίων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Η συμπεριφορά αυτή του υπό επεξεργασία δείγματος, οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την καύση δημιουργούνται βαριά PAHs. Συνεπώς, κατά τη θέρμανση του δείγματος με αυξανόμενο χρόνο άρα και αυξανόμενη θερμοκρασία, επιτυγχάνεται καύση και δημιουργούνται εκ νέου PAHs. Επίσης, παρατηρήθηκε η δημιουργία ελαφριών PAHs, με αποτέλεσμα να συνάγεται το συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός των μικροκυμάτων δρα έτσι ώστε να διασπά τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και να δημιουργεί εκείνους ευθείας αλυσίδας. Κατά κύριο λόγο, οι PAHs δημιουργούνται από τη διαδικασία πυρόλυσης και την ατελή καύση (Abdel-Shafy and Mansour, 2016).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ταυτίζονται και με το έλεγχο των αντίστοιχων συμπτωμάτων που εξετάστηκαν στο GC/MS. Στο ακόλουθο Διάγραμμα 4.8, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση αυτή.



Διάγραμμα 4. 8: Ραβδόγραμμα ποιοτικού προσδιορισμού συμπυκνώματος δειγμάτων

Στο παραπάνω διάγραμμα λοιπόν, παρατηρείται ότι στο συμπύκνωμα που προέκυψε από τη θερμική εκρόφιση του δείγματος στα 2.5 min, προσδιορίστηκαν ποιοτικά αρκετά βαριά PAHs. Όπως είχε αναφερθεί παραπάνω, το αρχικό υγρό δείγμα ήταν εμπλουτισμένο σε βαριά PAHs, τα οποία κατά τη θέρμανση σε 2.5 λεπτά συσσωρεύτηκαν κατά κόρων στο συμπύκνωμα. Όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για την περαιτέρω θέρμανση του δείγματος στα 7.5 min. Συνάγεται λοιπόν το συμπέρασμα, ότι κατά τη θέρμανση των δειγμάτων οι βαριοί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που απομακρύνθηκαν από το αρχικό υγρό δείγμα, συλλέχθηκαν στο συμπύκνωμα.

4.3 Απόδοση θερμικής εκρόφησης με μικροκύματα

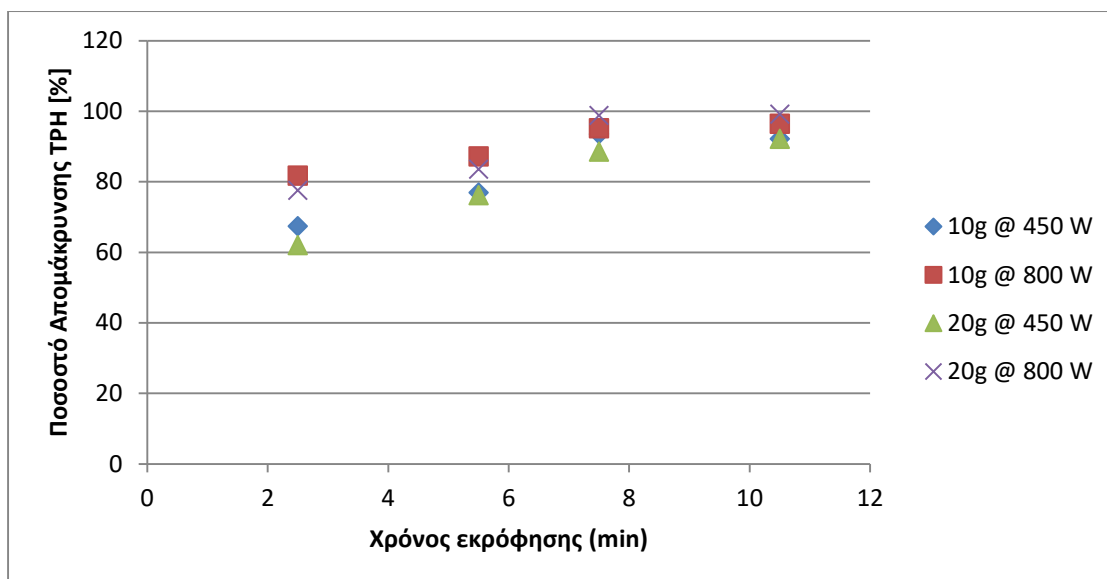
Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθεται η απόδοση των δειγμάτων που υπέστησαν θερμική εκρόφηση σε ελεγχόμενη ισχύ και επιλεγόμενους χρόνους εκρόφησης. Ακόμη, παρουσιάζεται η βέλτιστη επιλεγόμενη συνθήκη επεξεργασίας ρυπασμένου εδάφους, σε πραγματικό πεδίο.

4.3.1 Απόδοση αποτελεσμάτων θερμικής εκρόφησης

Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων στον τροποποιημένο οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, προέκυψαν όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω η απώλεια μάζας του δείγματος κατά τη θερμική εκρόφηση αυτού. Μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αυτών, συγκριτικά με το αρχικό υγρό δείγμα, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας, ο οποίος περιλαμβάνει το ποσοστό απομάκρυνσης ΤΡΗ και το σχετικό διάγραμμα.

Code	Ποσοστό Απομάκρυνσης %
Δ1-450/2	67.39
Δ1-450/5	76.95
Δ1-450/7	93.58
Δ1-450/10	92.18
Δ2-450/2	62.06
Δ2-450/5	76.19
Δ2-450/7	88.57
Δ2-450/10	92.19
Δ1-800/2	81.70
Δ1-800/5	87.22
Δ1-800/7	95.16
Δ1-800/10	96.40
Δ2-800/2	77.53
Δ2-800/5	83.54
Δ2-800/7	98.82
Δ2-800/10	99.16

Πίνακας 4. 14: Πίνακας ποσοστού απομάκρυνσης ΤΡΗ %



Διάγραμμα 4. 9: Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH [%]

Δεδομένου των αποτελεσμάτων, παρατηρείται λοιπόν ότι με την αύξηση του χρόνου εκρόφησης, το ποσοστό απομάκρυνσης των TPH αυξάνεται. Συγκεκριμένα, για εφαρμογή ισχύος 450 W τόσο σε 10 g δείγματος όσο και σε 20 g, το ποσοστό απομάκρυνσης για χρόνο εκρόφησης 2.5 min, είναι αρκετά χαμηλό 60-70%. Η απόδοση του συστήματος απομάκρυνσης αυξάνεται έως και 92%, από τα 7.5 λεπτά, και για τις δύο ποσότητες. Αντιθέτως, κατά την εφαρμογή της ισχύος των 800 W, παρατηρείται υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης από τα 2.5 min, φτάνοντας το βαθμό απομάκρυνσης σε 95-99% στα 7.5 min. Αξίζει να επισημανθεί, ότι για χρόνο εκρόφησης 10.5 min σε ισχύ 800 W, 20 g επεξεργασμένου δείγματος, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 99,16%.

Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερόμενα αποτελέσματα και υπολογισμούς, επιβεβαιώνεται ότι ο χρόνος εκρόφησης διαδραματίζει τον σημαντικότερο παράγοντα ως προς την απομάκρυνση των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα – Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Από την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, συνάγονται χρήσιμα συμπεράσματα, όσο αναφορά το χαρακτηρισμό και τη βέλτιστη συνθήκη επεξεργασίας με μικροκύματα ρυπασμένου εδάφους με πετρελαιοειδή από την περιοχή ενός διυλιστηρίου.

Αρχικά, σύμφωνα με τα μέταλλα που ανιχνεύθηκαν στο υπό μελέτη ρυπασμένο δείγμα, κάποια από αυτά κυμαίνονταν εντός των επιτρεπτών μέγιστων ορίων, άλλα ήταν μη ανιχνεύσιμα, ενώ ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος, παρουσιάστηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις, γεγονός που αιτιολογήθηκε και από την ποιοτική χημική και ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος. Συγκεκριμένα, η επιβεβαίωση πραγματοποιήθηκε από την παρουσία αιματίτη (Fe_2O_3), μαγνητίτη (Fe_3O_4), ανυδρίτη (CaSO_4) και ασβέστου (CaO).

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, παρουσίασε μεγάλη απώλεια μάζας σε δύο θερμοκρασιακά εύρη, από 140-240 °C και 550-800 °C. Κατά τη θερμική εκρόφηση, η μεγαλύτερη απώλεια μάζας παρατηρήθηκε στο δείγμα σε χρόνο εκρόφησης των 5.5 min.

Η περιεκτικότητα των υδρογονανθράκων στο αρχικό υγρό δείγμα παρουσιάστηκε αρκετά υψηλή, της τάξης 10% w/w, όπου με τη θερμική επεξεργασία του δείγματος σε σταδιακούς χρόνους εκρόφησης, πραγματοποιήθηκε η μείωσή της. Συγκεκριμένα, πιο αποδοτικός ως προς την απομάκρυνση των TPH, παρουσιάζεται ο χρόνος εκρόφησης των 7.5 min σε ισχύ 800 W. Το ποσοστό απομάκρυνσης των TPH, ανήλθε σε 99%.

Στο αρχικό δείγμα η ανίχνευση των χαμηλών μοριακού βάρους PAHs, ήταν μηδαμινή, ενώ παρατηρήθηκαν αρκετοί υψηλού μοριακού βάρους PAHs. Με την αύξηση του χρόνου εκρόφησης, μειώθηκε η παρουσία των υψηλών μοριακού βάρους PAHs, αλλά συνάμα εξαιτίας της καύσης και της επεξεργασίας με μικροκύματα,

δημιουργήθηκαν εκ νέου, ελαφριοί και μεσαίοι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Συμπερασματικά, επιτεύχθηκε η εξυγίανση του ρυπασμένου εδάφους από πετρελαιοειδή μέσω της θερμικής εκρόφησης με μικροκύματα. Ως βέλτιστη απόδοση, κρίθηκε τελικά η εφαρμογή των 450 W σε χρόνο εκρόφησης 7.5 min.

Τέλος, με την ακτινοβολήση των μικροκυμάτων σε εργαστηριακό επίπεδο, συνάχθηκαν χρήσιμα συμπεράσματα για την εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης στο πεδίο. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, διαδραματίζει ο χρόνος ακτινοβολήσης του ρυπασμένου δείγματος, όπου, όπως αποδείχθηκε μπορεί να είναι αρκετά μικρός. Η μεταβολή της προς επεξεργασία ποσότητας, καθώς και της εφαρμοσμένη ισχύος στις συνθήκες που εξετάστηκαν δεν επηρέασαν σε σημαντικό βαθμό την αποτελεσματικότητα της διεργασίας για την αποκατάσταση της ρύπανσης.

5.2 Προτάσεις

Με την παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η εξυγίανση ρυπασμένου εδάφους από πετρελαϊκούς ρύπους μέσω της θερμικής εκρόφησης με μικροκύματα. Τα αποτελέσματα κρίθηκαν αρκετά ενθαρρυντικά, με αποτέλεσμα να προτείνεται η περεταίρω μελέτη και βελτιστοποίηση του εν λόγω εγχειρήματος.

Πιο αναλυτικά προτείνεται:

- Η εξέταση της μεθόδου της θερμικής εκρόφησης σε χαμηλότερη ισχύς από τα 450 W, για τη μελέτη της μείωσης της περιεκτικότητας των ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων.
- Η συλλογή και επεξεργασία των απαερίων κατά την εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης με μικροκύματα.
- Ο ποσοτικός προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, καθώς και η εξέταση δειγμάτων σε επιπλέον χρόνους εκρόφησης, με σκοπό την αποτύπωση ολοκληρωμένης εικόνας απομάκρυνσης των PAHs.
- Η μελέτη της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης του δείγματος σε βιομηχανικό επίπεδο.

Βιβλιογραφία

Διεθνής:

- Alloway, B. J. (1995). Heavy metals in soil. Blackie Academic and Professional. London. England.
- Bååth, E. (1989). Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water, Air, and Soil Pollution*, 47(3-4), 335-379.
- Barba, A. A., Acierno, D., & d'Amore, M. (2012). Use of microwaves for in-situ removal of pollutant compounds from solid matrices. *Journal of hazardous materials*, 207, 128-135.
- Buttress, A. J., Binner, E., Yi, C., Palade, P., Robinson, J. P., & Kingman, S. W. (2016). Development and evaluation of a continuous microwave processing system for hydrocarbon removal from solids. *Chemical Engineering Journal*, 283, 215-222.
- Chien, Y. C. (2012). Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy. *Journal of hazardous materials*, 199, 457-461.
- Church, R. H., Webb, W. E., & Salsman, J. B. (1988). *Dielectric properties of low-loss minerals*. US Department of the Interior.
- Downey, D. C., & Elliott, M. G. (1990). Performance of selected in situ soil decontamination technologies: An Air Force perspective. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 9(3), 169-173.
- Edelstein, W. A., Iben, I. E. T., Mueller, O. M., Uzgiris, E. E., Philipp, H. R., & Roemer, P. B. (1994). Radiofrequency ground heating for soil remediation: science and engineering. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 13(4), 247-252.
- Falciglia, P. P., Giustra, M. G., & Vagliasindi, F. G. A. (2011). Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 392-400.
- Falciglia, P. P., Urso, G., & Vagliasindi, F. G. (2013). Microwave heating remediation of soils contaminated with diesel fuel. *Journal of soils and sediments*, 13(8), 1396-1407.
- Falciglia, P. P., & Vagliasindi, F. G. A. (2014). Remediation of hydrocarbon-contaminated soils by ex situ microwave treatment: technical, energy and economic considerations. *Environmental technology*, 35(18), 2280-2288.
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. (2012). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Science & Business Media.

- Gomes, H. I., Dias-Ferreira, C., & Ribeiro, A. B. (2013). Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. *Science of the Total Environment*, 445, 237-260.
- Gupta, L., Sunduru, N., Verma, A., Srivastava, S., Gupta, S., Goyal, N., & Chauhan, P. M. (2010). Synthesis and biological evaluation of new [1, 2, 4] triazino [5, 6-b] indol-3-ylthio-1, 3, 5-triazines and [1, 2, 4] triazino [5, 6-b] indol-3-ylthio-pyrimidines against *Leishmania donovani*. *European journal of medicinal chemistry*, 45(6), 2359-2365.
- Hill, J. M., & Marchant, T. R. (1996). Modelling microwave heating. *Applied mathematical modelling*, 20(1), 3-15.
- Huang, G. Y., Zhao, L., Dong, Y. H., & Zhang, Q. (2011). Remediation of soils contaminated with polychlorinated biphenyls by microwave-irradiated manganese dioxide. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 128-132.
- Irwin, M. J., Vittal, J. J., & Puddephatt, R. J. (1997). Luminescent gold (I) acetylides: From model compounds to polymers. *Organometallics*, 16(15), 3541-3547.
- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., & Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, conservation and recycling*, 34(2), 75-90.
- Kawala, Z., & Atamańczuk, T. (1998). Microwave-enhanced thermal decontamination of soil. *Environmental science & technology*, 32(17), 2602-2607.
- Kelly, R. M., & Rowson, N. A. (1995). Microwave reduction of oxidised ilmenite concentrates. *Minerals Engineering*, 8(11), 1427-1438.
- Koh, T., D. Lee, J. Lee, S. Hwang, & J. Yoo. Oil-contaminated Soil Remediation Technology by Microwave Thermal Desorption. 6th International Conference on Environmental Science and Technology, 2015.
- Lal, R., & Reed, W. B. (1980). The effect of microwave energy on germination and dormancy of wild oat seeds. *Canadian Agricultural Engineering*, 22(1), 85-88.
- Liu, X., & Yu, G. (2006). Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil. *Chemosphere*, 63(2), 228-235.
- Liu, X., Zhang, Q., Zhang, G., & Wang, R. (2008). Application of microwave irradiation in the removal of polychlorinated biphenyls from soil contaminated by capacitor oil. *Chemosphere*, 72(11), 1655-1658.
- Andruh, M., Tuna, F., & Cato, M. A. (2005). Focus on Organometallic Chemistry Research. *Nova*, 377.

- Martin, S., & Griswold, W. (2009). Human health effects of heavy metals. *Environ Sci Technol Brief Cit*, 15, 1-6.
- Mason, C. F. (2002). *Biology of freshwater pollution*. Pearson Education.
- Mavrogianopoulos, G. N., Frangoudakis, A., & Pandelakis, J. (2000). Energy efficient soil disinfection by microwaves. *Journal of agricultural engineering research*, 75(2), 149-153.
- McGowan, T., Carnes, T. R., & Hulton, P. (2002). Incineration of Pesticide-Contaminated Soil on a Superfund Site, paper on the S&S Flying Services Superfund Site remediation project, Marianna, FL, presented at HazMat'91 Conference, Atlanta, GA, October, 1991 von rd. 277 Millionen€ notwendig wurden—fast die Hälfte der bislang insgesamt für Altlastenschäden bereitgestellten Landesmittel. In *Das ITVA-Symposium fand nach*.
- Nelson, S. O. (1996). A review and assessment of microwave energy for soil treatment to control pests. *Transactions of the ASAE*, 39(1), 281-289.
- Osepchuk, J. M. (1984). A history of microwave heating applications. *IEEE Transactions on Microwave theory and Techniques*, 32(9), 1200-1224.
- Pereira, M. S., de Ávila Panisset, C. M., Martins, A. L., de Sá, C. H. M., de Souza Barrozo, M. A., & Ataíde, C. H. (2014). Microwave treatment of drilled cuttings contaminated by synthetic drilling fluid. *Separation and Purification Technology*, 124, 68-73.
- Potter, T. L., & Simmons, K. E. (1998). Composition of petroleum mixtures. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series.
- Raikwar, M. K., Kumar, P., Singh, M., & Singh, A. (2008). Toxic effect of heavy metals in livestock health. *Veterinary world*, 1(1), 28-30.
- Rice, R. P., & Putnam, A. R. (1977). Some factors which influence the toxicity of UHF energy to weed seeds. *Weed Science*, 25(2), 179-183.
- Robinson, J. P., Snape, C. E., Kingman, S. W., & Shang, H. (2008). Thermal desorption and pyrolysis of oil contaminated drill cuttings by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(1), 27-32.
- Sutton, W. H. (1989). Microwave processing of ceramic materials. *American Ceramic Society Bulletin*, 68(2), 376-386.
- Yadav, S. K. (2010). Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany*, 76(2), 167-179.

Ελληνική:

Αναγνωστόπουλος, Δ. «Φασματοσκοπία εκπομπής ακτινών-Χ.» Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2013.

Γιδαράκος, Ε., και Αϊβαλιώτη, Μ. «Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους.» Εκδόσεις Ζυγός Θεσσαλονίκη, 2005.

Δασενάκης, Ε. «Χημική θαλάσσια ρύπανση» 2015

Ζαχαράκη, Δ. «Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων.» Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009.

Κέκες, Μ.- Σ. «Αρωματικοί Πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα.» Πτυχιακή Εργασία, Σχολή Μηχανικών , Ακαδημία Εμπορικού Ναυτικού Μακεδονίας, 2012.

Λεοντάρη, Χ. «Εξυγίανση ρυπασμένων από πετρελαιοειδή εδαφών μέσω θερμικής εκρόφησης και γεωπολυμερισμού.» Διπλωματική εργασία, Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.

Μαρτσούκα, Φ. «Κατανομή και διεργασίες απόθεσης ιζημάτων και οργανικού άνθρακα στο νότιο τμήμα του στενού της Μυτιλήνης.» Μεταπτυχιακή διατριβή, Σχολή Περιβάλλοντος, Τμήμα Επιστημών της θάλασσας, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, 2009.

Ντάντος, Α. «Βιοεξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με πετρελαιοειδή και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες από ελεύθερους και μικροενθλακωμένους μικροοργανισμούς.» Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2007.

Οδηγία 86/278/ΕΟΚ. ΟΔΗΓΙΑ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 12ης Ιουνίου 1986 σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τη χρησιμοποίηση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία

Περδικάτης, Β., και Πεντάρη Δ. «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γεωχημείας.» Εργαστήριο Ανόργανου και Οργανικής Πετρογραφίας, Μηχανικών Ορυκτών Πόρων , Πολυτεχνείο Κρήτης, 2008.

Σακκελαριάδου, Φ. «Ωκεανογραφία.» Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη, 2007.

Τζαμίλης, Π., και Χάβας Γ. «Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αστικών απορριμάτων Περιφέρεια Κρήτης.» Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014.

Τουρναβίτου, Α. «Η ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανό-κλίμακα, για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα.»
Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο
Κρήτης, 2014.

Διαδίκτυο:

<https://en.wikipedia.org>

<https://www.inedivim.gr/images/ng.../ng-egkykpolaideia-perivalon-5-ripansi.pdf> >, τελευταία επίσκεψη: 14/07/2017

<http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/soilflus.htm>, τελευταία επίσκεψη: 09/08/2017

<https://www3.epa.gov/region1/eco/uep/tph.html>, τελευταία επίσκεψη: 11/08/2017

<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp123-c3.pdf>, τελευταία επίσκεψη: 11/08/2017

<http://iswm-tinos.uest.gr/> , τελευταία επίσκεψη: 21/8/2017

<http://www.microdenshi.co.jp> , τελευταία επίσκεψη: 4/9/2017

http://195.134.76.37/chemicals/chem_benzopyrene.htm, τελευταία επίσκεψη: 14/9/2017