



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικίνδυνων Αποβλήτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΙΣΣΩΔΟΥΣ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΑΠΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

ΕΛΕΝΗ ΓΙΑΝΝΙΚΗ



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επίκουρος καθηγητής

Μαρία Αϊβαλιώτη, Διδάκτωρ

Χανιά, 2020

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, κύριο Ευάγγελο Γιδαράκο, για την ανάθεση του θέματος, την επίβλεψη της παρούσας εργασίας, την υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθειά του.

Οφείλω να ευχαριστήσω, επίσης, τον κύριο Ιωάννη Μουκαζή για τη συνεχή καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές και την ενθάρρυνση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων μου, όπως επίσης και την κυρία Ελένη Καστανάκη που προσφέρθηκε να συμβάλει και να ασχοληθεί με τη διπλωματική μου εργασία.

Ευχαριστίες αρμόζουν και στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κύριο Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και την κυρία Μαρία Αϊβαλιώτη, Διδάκτωρ της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος για το χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους δικούς μου ανθρώπους για την αμέριστη συμπαράστασή τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διύλιση του αργού πετρελαίου είναι μια σύνθετη διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε διάφορα στάδια. Κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων επεξεργασίας, παράγονται μεγάλες ποσότητες από ελαιώδη απόβλητα. Σημαντικό μέρος των αποβλήτων αυτών αντιπροσωπεύουν τα πισσώδη υλικά. Μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις της σύγχρονης βιομηχανίας πετρελαίου είναι η φιλική προς το περιβάλλον διαχείριση αυτών των αποβλήτων.

Με τον όρο πίσσα ορίζεται οποιοδήποτε φυσικό μίγμα στερεών και ημιστερεών υδρογονανθράκων που δεν αποστάζει υπό κενό. Η σύνθεση της πίσσας περιέχει χιλιάδες διαφορετικές χημικές ενώσεις, ενώ ως υλικό εμφανίζεται μαύρο, κολλώδες και πολύ ιξώδες. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν το υλικό δύσκολο να χειριστεί. Επιπλέον, η πίσσα παρουσιάζει μια μεγάλη ποικιλία τόσο στη σύνθεση όσο και στα χαρακτηριστικά ανάλογα με τη θέση της δεξαμενής από την οποία προέρχεται.

Τα πισσώδη απόβλητα είναι προϊόν της επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των πισσώδων αποβλήτων, πρόκειται για μια ιδιαίτερα ευαίσθητη διαδικασία, διότι τα αποτελέσματα εξαρτώνται από την τεχνική δειγματοληψίας και το αναλυτικό πρωτόκολλο που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο. Δεδομένου ότι ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των πισσώδων αποβλήτων είναι μια σύνθετη διαδικασία, συνήθως προσδιορίζονται μόνο οι κύριες ιδιότητές τους.

Η πιθανή χρήση των πισσώδων/ασφαλικών υλικών και η μετατροπή τους σε εμπορεύσιμα πετρελαϊκά προϊόντα εξαρτάται τόσο από τη σύνθεσή τους όσο και από τις εφαρμοζόμενες τεχνολογίες για τον μετασχηματισμό τους. Η επιτυχής χρησιμοποίηση των αποβλήτων από τα διυλιστήρια μπορεί να μειώσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της βιομηχανίας πετρελαίου και, ως εκ τούτου, είναι επιθυμητή.

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο χαρακτηρισμός των πισσώδων αποβλήτων διυλιστηρίου. Για το σκοπό αυτό διεξήχθη μια σειρά αναλύσεων, προκειμένου να εκτιμηθεί η χημική σύνθεση των αποβλήτων, καθώς και οι κύριες φυσικές τους ιδιότητες. Η διαδικασία απαιτούσε την κλασματοποίηση των αποβλήτων πισσώδους υλικού με τη χρήση διαφόρων διαλυτών για την υλοποίηση των εκχυλίσεων, καθώς και την εκμετάλλευση της διαφορετικής προσροφητικής ικανότητας ορισμένων προσροφητικών για κάθε κλάσμα πετρελαίου. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν τα πτητικά στερεά, τα μέταλλα και διεξήχθη στοιχειακή ανάλυση. Τέλος, πραγματοποιήθηκε λεπτομερής ταξινόμηση των αποβλήτων πισσώδους υλικού σε υδρογονάνθρακες, ρητίνες, ασφατένια, καρβένια και καρβοειδή και προσδιορισμός του οργανικού περιεχομένου.

ABSTRACT

Refining crude oil is a complex process that takes place in several stages. During the different processing steps, significant amounts of oily waste are generated. One of the major challenges of the modern oil industry is the environmentally friendly management of this waste.

Bitumen is defined as any natural mixture of solid and semisolid hydrocarbons that does not distill under vacuum. The composition of bitumen contains thousands of different chemical compounds, while as a material it appears black, sticky and highly viscous. The aforementioned characteristics make the material difficult to handle. In addition, bitumen presents a wide variation in both composition and characteristics depending on the reservoir location from which it originates.

Bituminous waste is a product from the refinery processing of crude oil. Regarding the characterization of bituminous waste, it is a particularly sensitive process because the results depend on the sampling technique and the analytical protocol used in the laboratory. Since the detailed characterization of bituminous waste is a complex procedure, usually only its main properties are determined.

The potential use of bituminous materials and their conversion into marketable petroleum products depends on both their composition and the applied technologies for their transformation. Successful utilization of refinery waste material can reduce the environmental impact of the oil industry and is therefore desirable.

The aim of this study is the characterization of a bituminous refinery waste. For this purpose a group of analyzes was conducted in order to estimate the chemical composition of the waste, as well as, its main physical properties. The procedure required the fractionation of the bituminous waste using different solvents to realize the extractions, as well as the exploitation of the different adsorbing capacity of some adsorbents for each petroleum fraction. In particular volatile solids, metal concentration were determined and elemental analysis was performed. Finally, detailed fractionation of the bituminous waste in hydrocarbons, resins, asphaltenes, carbenes and carboids and determination of the organic content took place.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	2
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	3
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.1 Ιστορική αναδρομή και βασικά στοιχεία για το πετρέλαιο.....	7
1.2 Σύσταση του αργού πετρελαίου.....	8
1.3 Διύλιση πετρελαίου.....	11
1.4 Βασικά προϊόντα διύλισης πετρελαίου	12
1.5 Διεργασίες διύλισης πετρελαίου.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ.....	17
2.1 Αέρια απόβλητα.....	18
2.2 Υγρά απόβλητα	19
2.3 Στερεά απόβλητα.....	20
2.4 Διαχείριση Αποβλήτων - Επικίνδυνων Αποβλήτων.....	21
2.5 Πετρελαϊκή πίσσα	23
2.5.1 Απόβλητα πισσώδους υλικού.....	26
2.6 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων πισσώδους υλικού	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	29
3.1 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS)	30
3.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων	30
3.3 Προσδιορισμός πετρελαϊκών κλασμάτων	31
3.4 Ανάλυση GC-MS μίγματος υδρογονανθράκων	36
3.5 Στοιχειακή ανάλυση (Elemental Analysis).....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	40
4.1 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS)	40
4.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων	40
4.3 Προσδιορισμός πετρελαϊκών κλασμάτων	42
4.4 Αποτελέσματα ανάλυσης GC-MS μίγματος υδρογονανθράκων	45
4.5 Στοιχειακή ανάλυση (Elemental Analysis).....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	51
5.1 Συμπεράσματα	51
5.2 Μελλοντική έρευνα	53
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	54

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του πετρελαίου [Speight, 2008].....	8
Πίνακας 1.2: Στοιχειακή ανάλυση προϊόντων πετρελαίου	13
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα ποσοστού πτητικών στερεών VS% και τέφρας .	40
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα μετρήσεων συγκέντρωσης μετάλλων (όπου DL = Detection Limit)	41
Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση μετάλλων πίσσας [Πηγή: IsfahanBitumen].....	41
Πίνακας 4.4: Μετρήσεις μάζας αρχικού προϊόντος πετρελαίου και πετρελαϊκών κλασμάτων	42
Πίνακας 4.5: Κλασματική σύνθεση του υπό μελέτη δείγματος	42
Πίνακας 4.6: Κλασματική σύνθεση όξινης πίσσας και ασφαλικού υλικού [Kolmakon et al., 2006]	43
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα ανάλυσης GC-MS στο συμπύκνωμα υδρογονανθράκων	46
Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης	48

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής μεθοδολογίας	29
Διάγραμμα 3.2: Διάγραμμα ροής κλαματοποίησης πίσσας	33
Διάγραμμα 4.1: % Περιεκτικότητα κλασμάτων πετρελαίου	43
Διάγραμμα 4.2: Χρωματογράφημα ανάλυσης GC-MS στο συμπύκνωμα υδρογονανθράκων	45
Διάγραμμα 4.3: Αλκάνιο ευθείας αλυσίδας - Heneicosane ($C_{21}H_{44}$).....	47
Διάγραμμα 4.4: Αλκάνιο διακλαδισμένης αλυσίδας - Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl ($C_{20}H_{42}$)	47
Διάγραμμα 4.5: Πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας - Phenanthrene, 9-dodecyltetradecahydro ($C_{26}H_{48}$).....	47
Διάγραμμα 4.6: Πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας - Baccharane or 1,1,4a,8,10a,10b-Hexamethyl-8-(4-methylpentyl) octadecahydrochrysene ($C_{30}H_{54}$)	47
Διάγραμμα 4.7: Κατανομή των στοιχείων άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, θείου και οξυγόνου στο πισσώδες απόβλητο και στα συστατικά του	48

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Προϊόντα διύλισης πετρελαίου (Πηγή: ΕΛΠΕ, 2016)	13
Εικόνα 1.2: Διάγραμμα ροής βασικών διεργασιών διύλισης πετρελαίου	16
Εικόνα 2.1: Παγκόσμια χρήση και εφαρμογές πίσσας [Asphalt Institute and Eurobitume, 2011].....	24
Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση διάταξης Soxhlet (Πηγή: ResearchGate, τροποποιημένη) και πραγματική απεικόνιση κατά τη διεκπεραίωση των πειραμάτων	32
Εικόνα 3.2: (Αριστερά) Περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotary Evaporator).....	36
Εικόνα 3.3: (Δεξιά) Θερμοαντιδραστήρας με παροχή ρεύματος αζώτου (Thermoreactor with nitrogen flow)	36
Εικόνα 3.4: Αέριος χρωματογράφος - Φασματοόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης εργαστηρίου (Gas Chromatography/Mass Spectrometry - GC/MS).....	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα της σημερινής εποχής εξαιτίας του τρόπου ζωής, που συμβάλλει στην υπερκατανάλωση και στην ανάπτυξη της βιομηχανίας και κατά συνέπεια στην παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων αποβλήτων. Είναι διαπιστωμένο ότι τα απόβλητα αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης με συνεχώς αυξανόμενες αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, προκαλώντας εξάντληση πόρων και βρίσκονται πάντα στο προσκήνιο. Η «αειφόρος ανάπτυξη» σχετίζεται άμεσα με την αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων. Τα τελευταία χρόνια, η πολιτεία και, ιδιαίτερα, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), έχει θεσπίσει περισσότερους νόμους οι οποίοι διαπραγματεύονται τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την αντιμετώπιση του προβλήματος της διάθεσης των στερεών αποβλήτων είναι η μείωση και της ποσότητας, αλλά και της τοξικότητας των αποβλήτων που παράγονται. Η αδιάλειπτη και συστηματική μελέτη και έρευνα θα οδηγήσει στην εύρεση των κατάλληλων τεχνολογιών για τη διαχείριση των αποβλήτων.

Η διαχείριση των αποβλήτων είναι μια πολυδιάστατη και πολύ-επιστημονική δραστηριότητα. Εμπλέκει και συνδυάζει αρχές και κανόνες της μηχανικής, των οικονομικών, τεχνικών και κοινωνικών επιστημών, με απώτερο σκοπό την ελαχιστοποίηση των παραγόμενων αποβλήτων ενός συστήματος ή μιας δραστηριότητας και τον περιορισμό των επιπτώσεων αυτών, σε ανθρώπινο και περιβαλλοντικό επίπεδο [Sushil, 1990].

Οι σύγχρονες προεκτάσεις της άσκησης περιβαλλοντικής πολιτικής στον τομέα της διαχείρισης των αποβλήτων καθώς και η ανάγκη αποτελεσματικής προστασίας του περιβάλλοντος και ελέγχου της ρύπανσης από απόβλητα δημιουργούν νέους προσανατολισμούς και επιβάλλουν μία περισσότερο εμπεριστατωμένη αντιμετώπιση και τεκμηριωμένη ανάλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων ρύπανσης από τα απόβλητα [<http://www.ypeka.gr/>].

Το ενδιαφέρον της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχει προσανατολιστεί στα απόβλητα των διυλιστηρίων, και ειδικότερα στα πισσώδη απόβλητα αυτών. Με μια εις βάθος εκτίμηση και κατανόηση της σύνθεσής τους, γίνεται κατ' επέκταση εφικτή η επιλογή του καταλληλότερου τρόπου διαχείρισης τέτοιου είδους αποβλήτων.

1.1 Ιστορική αναδρομή και βασικά στοιχεία για το πετρέλαιο

Η λέξη «πετρέλαιο» προέρχεται από την ελληνική λέξη «πέτρα» και τη λατινική «oleum» που σημαίνει «λάδι» και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1556 από τον Γερμανό ορυκτολόγο Agricola. Το πετρέλαιο ήταν ήδη γνωστό από την αρχαιότητα, όπως αποδείχθηκε από ανασκαφές. Στη Μεσοποταμία χρησιμοποιήθηκε για να στρωθούν δρόμοι, να κατασκευασθούν τοίχοι κτιρίων και να στεγανοποιηθούν βάρκες. Στην Αίγυπτο το χρησιμοποίησαν για να καλύψουν μούμιες και τους αρμούς των ογκολίθων στις πυραμίδες και στην Κίνα ως μέσο θέρμανσης. Η βιομηχανική του παραγωγή και εκμετάλλευση όμως άρχισε τον 19ο αιώνα και ως πρώτη επιτυχημένη γεώτρηση αναφέρεται εκείνη της Πενσιλβάνια των ΗΠΑ το 1859. Πολύ γρήγορα ακολούθησε «ο πυρετός του μαύρου χρυσού». Μέχρι το 1860 λειτουργούσαν ήδη οι πρώτες εγκαταστάσεις επεξεργασίας πετρελαίου στις ΗΠΑ. Από τις διεργασίες που πραγματοποιούνται στα διυλιστήρια παράγονται τρία σημαντικά κλάσματα πετρελαίου. Το πρώτο, που φθάνει σε σημείο βρασμού, είναι η νάφθα, που αντιστοιχεί στο ελαφρύτερο κλάσμα, ακολουθεί η κηροζίνη, το βαρύ πετρέλαιο, και η πίσσα [Αντωνάτος, 2014].

Η ανακάλυψη και η εξέλιξη της επεξεργασίας του αργού πετρελαίου, από την απλή απόσταξη μέχρι τις πολύπλοκες διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σήμερα σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο, έδωσε μια νέα, σημαντική πηγή ενέργειας στην ανθρωπότητα και αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα για τον αλματώδη βιομηχανικό εκσυγχρονισμό, που παρουσιάστηκε κατά τον 20ό αιώνα με στόχο την αναβάθμιση του βιοτικού επιπέδου. Εκείνη την εποχή η παραγωγή δεν επαρκούσε για την κάλυψη των δεδομένων αναγκών κι έτσι κατέστη επιτακτική η ανάγκη ενός εναλλακτικού καυσίμου σε σχέση με τα φαλαινέλαια, που χρησιμοποιούνταν στις λάμπες φωτισμού. Η απόσταξη του αργού πετρελαίου έδωσε την κηροζίνη, που ήταν το απαιτούμενο για την εποχή εναλλακτικό καύσιμο [Στούρνας κ.ά., 2002].

Η ζήτηση πετρελαιοειδών αυξήθηκε αλματωδώς και το 1974 η συμμετοχή του πετρελαίου στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανήλθε στο 48%. Μετά τις δύο πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970, που είχαν ως αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της τιμής του, οι αναπτυσσόμενες κυρίως χώρες υιοθέτησαν διάφορα μέτρα εξοικονόμησης ενέργειας και ανέπτυξαν τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ήλιος, άνεμος, υδατοπτώσεις κ.λπ.) καθώς και ουρανίου-πλουτωνίου (πυρηνική ενέργεια), με στόχο τη μείωση της εξάρτησης της παγκόσμιας ενεργειακής αγοράς από το πετρέλαιο.

Από τα τέλη του 20ού αιώνα, όμως, η περιβαλλοντική ρύπανση που έχει δημιουργηθεί από την υπέρμετρη κατανάλωση προϊόντων πετρελαίου, έχει

οδηγήσει τα κράτη και τις επιχειρήσεις στη μείωση κατανάλωσης συμβατικών καυσίμων, με στόχο να διασωθεί το φυσικό περιβάλλον που υπόκειται σε μεγάλη δοκιμασία, όπως και η ποιότητα ζωής των πολιτών σε κάθε «γωνιά» του πλανήτη.

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

1.2 Σύσταση του αργού πετρελαίου

Το πετρέλαιο, έτσι όπως βρίσκεται στη φύση (αργό πετρέλαιο), είναι ένα πολύπλοκο μίγμα οργανικών ουσιών, κυρίως υδρογονανθράκων, ελαιώδεις, εύφλεκτο, συνήθως σκουρόχρωμο, παχύρρευστο υγρό, χαρακτηριστικής οσμής, αδιάλυτο στο νερό και ελαφρύτερο από αυτό. Η χημική σύσταση του αργού πετρελαίου και, κατ' επέκταση, οι ιδιότητές του παρουσιάζουν έντονες διαφοροποιήσεις, καθώς εξαρτώνται από την τοποθεσία που προέρχεται το κοίτασμα. Έτσι λοιπόν, μπορεί να διαφοροποιείται από άχρωμο υγρό, μέχρι μαύρο, πηκτώδες υλικό, πλούσιο σε άσφαλτο. Επίσης, το σημείο ζέσεως των διαφόρων συστατικών του πετρελαίου κυμαίνεται από -160 °C μέχρι 540 °C [Γκέκας, 2002].

Το αργό πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες με μοριακό βάρος κυμαινόμενο από το μεθάνιο μέχρι βαριά στερεά μόρια, που περιέχουν περισσότερα από 80 άτομα άνθρακα. Η σύστασή του κατά βάρος αποτελείται κατά 83-87% από άνθρακα και κατά 10-14% από υδρογόνο, ενώ βρίσκονται μικρότερες ποσότητες θείου, οξυγόνου και αζώτου. Επίσης, απαντώνται και πολύ μικρές συγκεντρώσεις (μέχρι 0,1%) μετάλλων. Σημειώνεται ότι παρά τις μικρές ποσότητες του θείου και του αζώτου, η παρουσία τους προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα με τις εκπομπές οξειδίων θείου και αζώτου.

Συστατικό	Όρια
Άνθρακας	83 - 87%
Υδρογόνο	10 - 14%
Αζωτο	0,1 - 2,0%
Οξυγόνο	0,05 - 1,5%
Θείο	0,05 - 6,0%
Μέταλλα (Ni, V, κλπ.)	< 1000 ppm

Πίνακας 1.1: Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του πετρελαίου [Speight, 2008]

Οι ιδιότητες των περιεχόμενων υδρογονανθράκων εξαρτώνται από τον αριθμό και τη διάταξη των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στα μόρια. Το απλούστερο μόριο υδρογονάνθρακα είναι το μεθάνιο με 1 άτομο άνθρακα να συνδέεται με 4 άτομα υδρογόνου. Όλες οι υπόλοιπες ενώσεις υδρογονανθράκων προέρχονται από αυτό το βασικό μόριο. Υδρογονάνθρακες που περιέχουν μέχρι 4 άτομα άνθρακα είναι αέρια, από 5-19 άτομα άνθρακα είναι υγρά και από 20 και πάνω, στερεά σε κανονικές συνθήκες [Μάρακας, 2004].

Μια ταξινόμηση της σύστασης του πετρελαίου γίνεται με βάση τις τρεις βασικές ομάδες υδρογονανθράκων που συναντώνται σ' αυτό και είναι οι παραφινικοί, οι ναφθениκοί, καθώς και οι αρωματικοί [Αντωνάτος, 2014].

- Οι παραφίνες (ή αλκάνια) είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με χημικό τύπο C_nH_{2n+2} , συγκεντρώνονται κυρίως στα χαμηλού σημείου ζέσεως κλάσματα, εμφανίζονται σε ευθείες ή διακλαδισμένες αλυσίδες και η φυσική τους κατάσταση μπορεί να είναι αέρια, όπως το μεθάνιο, το αιθάνιο, το προπάνιο, το βουτάνιο και το ισοβουτάνιο ή υγρή, όπως το πεντάνιο και το εξάνιο.
- Ολεφίνες (ή αλκένια) είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με χημικό τύπο C_nH_{2n} και υπάρχουν μόνο σε μικρό βαθμό.
- Οι ναφθениκοί υδρογονάνθρακες αν και έχουν τον ίδιο χημικό τύπο με τις ολεφίνες, είναι κορεσμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες (κυκλοεξάνιο, μεθυλ-κυκλοπεντάνιο) και συγκεντρώνονται στα μέσου σημείου ζέσεως κλάσματα.
- Οι αρωματικοί είναι ακόρεστοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες με χημικό τύπο C_nH_{2n-6} , που περιέχουν τουλάχιστον ένα δακτύλιο βενζολίου, είναι ιδιαίτερα δραστικοί (βενζόλιο, ναφθαλίνη) και συναντώνται κυρίως στα βαριά κλάσματα πετρελαίου. Έχουν χαρακτηριστικό άρωμα και πολλές από αυτές τις ενώσεις έχουν χαρακτηριστεί καρκινογόνες.

Στο αργό πετρέλαιο όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, εκτός από τους υδρογονάνθρακες, εμφανίζονται επίσης σε μικρότερες ποσότητες διάφορες θειούχες, αζωτούχες και οξυγονούχες ενώσεις καθώς και άλατα και ιχνοστοιχεία μετάλλων.

- Οι θειούχες ενώσεις αποτελούνται από στοιχειακό θείο (S), υδρόθειο (H_2S), σουλφίδια (R-S-R), δισουλφίδια (R-SS-R), θειόλες (R-SH), θειοφαίνια μερκαπτάνες κλπ.. Οι ενώσεις αυτές προκαλούν διάβρωση σε σωληνώσεις και σε ολόκληρο τον εξοπλισμό του διυλιστηρίου, προσδίδουν έντονη δυσάρεστη οσμή, δηλητηριάζουν τους καταλύτες και παράγονται εκπομπές SO_x και συνεπώς πρέπει να απομακρύνονται.
- Οι ενώσεις του αζώτου συναντώνται κυρίως στα βαριά κλάσματα του πετρελαίου και αποτελούνται από αμίνες, πυριδίνη και πορφυρίνες. Πρέπει να απομακρύνονται, καθώς τα προϊόντα της καύσης τους

απελευθερώνουν αυξημένες ποσότητες NO_x, δηλητηριάζουν τους καταλύτες και σχηματίζουν ιζήματα.

- Οι οξυγονούχες ενώσεις αποτελούνται από φαινόλες, κετόνες, φουράνια, καρβοξυλικά οξέα και εστέρες και προκαλούν διάβρωση.
- Τα ιχνοστοιχεία μετάλλων (Ni, Fe, V, As) επίσης απαντώνται στο αργό πετρέλαιο και πρέπει να αφαιρούνται, για να μην επιμολύνονται οι καταλύτες.
- Τα ανόργανα άλατα πρέπει επίσης να αφαιρούνται πριν τις διεργασίες διύλισης, ώστε να αποφεύγεται η διάβρωση των εγκαταστάσεων και η μόλυνση των καταλυτών.

Τέλος, τρία βασικά κλάσματα που περιέχονται στο πετρέλαιο και ενδιαφέρουν τη συγκεκριμένη μελέτη, είναι τα εξής:

- Τα ασφαλτένια, τα οποία είναι μαύρα άμορφα στερεά που περιέχουν, πέρα από άνθρακα και υδρογόνο, ποσότητες αζώτου, θείου και οξυγόνου. Επίσης, υπάρχουν ιχνοστοιχεία όπως το νικέλιο και το βανάδιο. Τα ασφαλτένια θεωρούνται γενικά ως υψηλές πολικές αρωματικές ενώσεις, υψηλού μοριακού βάρους και αποτελούν το 5-31% της μάζας των πισσών.
- Οι ρητίνες, οι οποίες είναι πολικές αρωματικές ενώσεις, σκουρόχρωμες, στερεά ή ημιστερεά, πολύ κολλώδη κλάσματα, σχετικά υψηλού μοριακού βάρους που υπάρχουν στα μαλτένια (κορεσμένα, αρωματικά, ετεροσυστατικά) [Νταγκουνάκη, 2009]. Είναι παράγοντες διασποράς για τα ασφαλτένια και η αναλογία των ρητινών προς τα ασφαλτένια σε ένα βαθμό ρυθμίζει τη ρεολογική συμπεριφορά των πισσών. Οι ρητίνες που διαχωρίζονται από τις πίσσες έχουν μοριακά βάρη 800-2000 (κατά μέση τιμή), αλλά υπάρχει ευρεία μοριακή κατανομή. Το συστατικό αυτό αποτελεί το 15-55% της μάζας των πισσών.
- Τα καρβένια, τα οποία αφορούν ασταθείς οργανικές ενώσεις που περιέχουν ένα ηλεκτρικά ουδέτερο δισθενές άτομο άνθρακα και έχουν γενικό τύπο RR'C:.

1.3 Διύλιση πετρελαίου

Λόγω της διακύμανσης της σύστασης του αργού πετρελαίου, καθώς και των απαιτήσεων των σύγχρονων κινητήρων για εξειδικευμένα προϊόντα με καθορισμένες ιδιότητες, το αργό πετρέλαιο υποβάλλεται σε διύλιση, η οποία εκτελείται σε ειδικές εγκαταστάσεις, τα διυλιστήρια.

Με τον όρο «διύλιση του πετρελαίου» χαρακτηρίζεται το σύνολο των φυσικών και χημικών διεργασιών με τις οποίες επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε επιμέρους κλάσματα διαφορετικού μοριακού βάρους, η μετατροπή τους για παραγωγή κατάλληλων προϊόντων ανάλογα με τις ανάγκες του καταναλωτή και ο εξευγενισμός τους για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ακαθαρσιών.

Ο διαχωρισμός των ουσιών του αργού πετρελαίου βασίζεται στη φυσική διεργασία της ατμοσφαιρικής απόσταξης ανάλογα με την πτητικότητά τους (σημείο ζέσεως) σε αέρια, ελαφρά, μέσα κλάσματα και υπόλειμμα απόσταξης [Κυτταρισσίδης, 1992].

Οι διεργασίες διαχωρισμού είναι φυσικές (κλασματική απόσταξη), δηλαδή δε γίνονται χημικές αντιδράσεις και επομένως σε αυτές παραμένουν αναλλοίωτα τόσο ο χαρακτήρας των μορίων των υδρογονανθράκων και των άλλων ενώσεων, που περιέχονται στα κλάσματα του αργού πετρελαίου, όσο και οι ιδιότητές τους [Στούρνας κ.ά., 2002].

Αντίθετα, στις διεργασίες χημικής μετατροπής, οι οποίες επιτυγχάνονται με χημικές αντιδράσεις, πραγματοποιούνται διεργασίες διάσπασης, αναμόρφωσης και αναδόμησης μορίων με στόχο την παραγωγή τελικών προϊόντων με νέες, βελτιωμένες ιδιότητες. Στις διεργασίες πυρόλυσης (θερμική, καταλυτική, υδρογονοπυρόλυση) παρατηρείται αποικοδόμηση μορίων, ενώ στις διεργασίες ισομερισμού, πολυμερισμού και αλκυλίωσης παρατηρείται αναδόμησή τους.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα συστατικά του αργού πετρελαίου καλύπτουν μια πολύ μεγάλη περιοχή χημικών ενώσεων, που αρχίζουν από τον ελαφρύτερο παραφινικό υδρογονάνθρακα με ένα άτομο άνθρακα, το μεθάνιο, μέχρι πολύπλοκες ασφατικές ενώσεις. Προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε κλάσματα, είναι απαραίτητη η προθέρμανση του αργού πετρελαίου σε υψηλή θερμοκρασία, περίπου 370 °C, ώστε να σχηματιστούν δύο φάσεις διαχωρισμού, μία αέρια και μία υγρή. Αυτό σημαίνει ότι η διύλιση του πετρελαίου απαιτεί σημαντικά ποσά ενέργειας. Τα κλάσματα από την ατμοσφαιρική στήλη απόσταξης οδηγούνται σε άλλες εγκαταστάσεις για

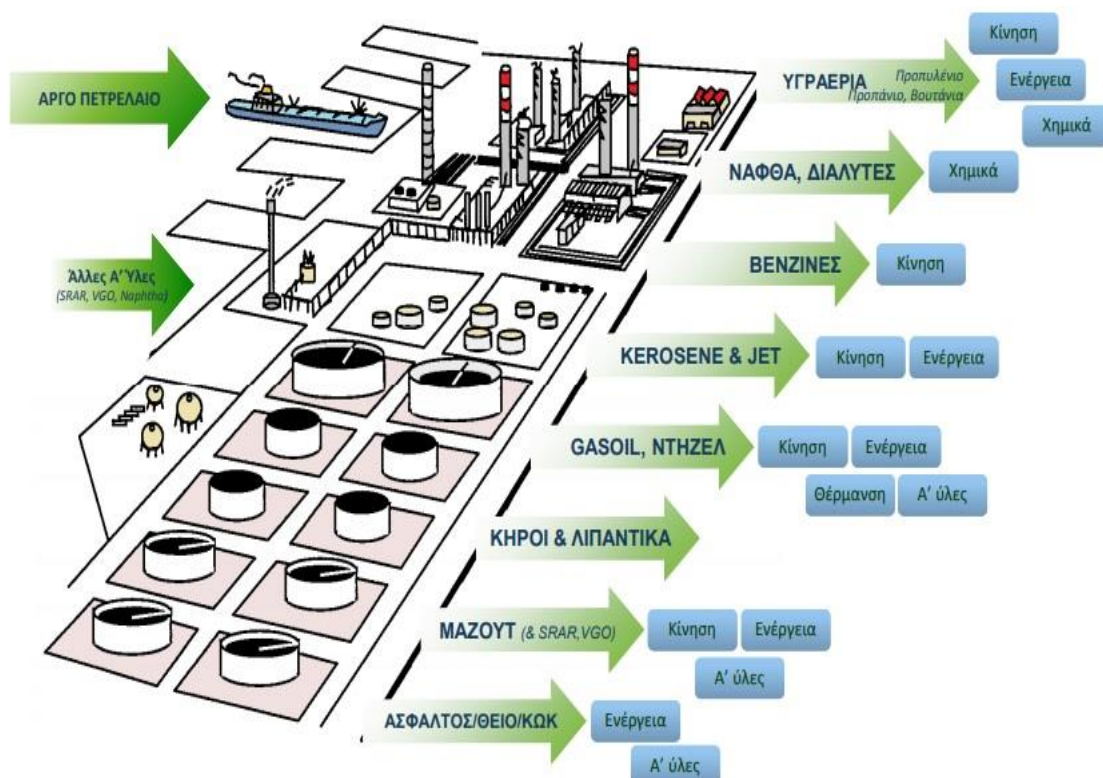
περαιτέρω επεξεργασία και βελτίωση των ιδιοτήτων τους, ώστε να αποτελέσουν εντός προδιαγραφών τυποποιημένα προϊόντα για κατανάλωση.

1.4 Βασικά προϊόντα διύλισης πετρελαίου

Τα κύρια, λοιπόν, προϊόντα ενός διυλιστηρίου σύμφωνα με τον Κυπαρισσίδη [1992] είναι:

- Αέρια-Υγραέρια: κυρίως μεθάνιο (CH_4), αιθάνιο (C_2H_6), προπάνιο (C_3H_8), βουτάνιο (C_4H_{10}) και οι αντίστοιχες ολεφίνες. Το CH_4 και το C_2H_6 χρησιμοποιούνται συχνά ως καύσιμα στο διυλιστήριο. Το C_3H_8 και το C_4H_{10} υγροποιούνται με συμπίεση και διατίθενται στην αγορά ως υγραέριο (LPG, Liquefied Petroleum Gas) για χρήση ως καύσιμο και είναι ένα ενδιάμεσο υλικό στην κατασκευή πετροχημικών (παραγωγή πλαστικών, συνθετικών ινών, συνθετικών λάστιχων και άλλων προϊόντων).
- Ελαφρά κλάσματα: (σημείο ζέσεως 40-200 °C) είναι γνωστά και ως «νάφθα» και κατόπιν επεξεργασίας δίνει ως τελικό προϊόν βενζίνη [Παπαστάθη, 2009]. Στην πράξη, η βενζίνη που διατίθεται προς πώληση, προέρχεται από ανάμιξη πολλών ρευμάτων σε τέτοια αναλογία, ώστε το μίγμα να είναι κατάλληλο ως καύσιμο για τους βενζινοκινητήρες. Σήμερα, η παραγωγή της βενζίνης αντιπροσωπεύει το 32% της παραγωγής ενός διυλιστηρίου.
- Μέσα κλάσματα: (σημείο ζέσεως 200-540 °C) χρησιμοποιούνται κυρίως για τη θέρμανση των σπιτιών αλλά και ως καύσιμα αεροπλάνων (κηροζίνη). Κηροζίνη χαμηλής ποιότητας, χρησιμοποιείται επίσης για φωτισμό και θέρμανση. Τα καύσιμα θέρμανσης αποτελούν το 15% του όγκου του αργού πετρελαίου, αν και τελευταία υπάρχει τάση μείωσής τους λόγω υποκατάστασής τους από το φυσικό αέριο ή το υγραέριο. Τα κλάσματα υψηλότερου σημείου ζέσεως (360-560 °C) χαρακτηρίζονται ως «αεριέλαιο» (gasoil) και υποβάλλονται σε καταλυτική πυρόλυση για τη διάσπασή τους σε ελαφρά κλάσματα. Από την επεξεργασία του gasoil παράγονται τα καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης (diesel) που πρέπει να έχουν τέτοια χαρακτηριστικά, ώστε να μεγιστοποιούν την απόδοση του κινητήρα. Τα προϊόντα μέσης απόσταξης αντιστοιχούν σε ποσοστό 36% (με μικρή τάση ανόδου) της συνολικής παραγωγής του αργού πετρελαίου.
- Βαριά προϊόντα: (σημείο ζέσεως >540 °C) είναι το υπόλειμμα της στήλης απόσταξης, το οποίο δεν αποστάζει και αποτελεί την πρώτη ύλη του

μαζούτ, το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σε πολλά θαλάσσια σκάφη ή υποβάλλεται σε απόσταξη υπό κενό για την παραγωγή ορυκτελαίων. Άλλα βαριά προϊόντα που παράγονται είναι η ασφαλτός, που χρησιμοποιείται για οδόστρωση και στεγανοποίηση και πρέπει να είναι αδρανής στις περισσότερες χημικές ουσίες και περιβαλλοντικές συνθήκες. Τέλος, παράγονται, επιπλέον, κηροί και λιπαντικά.



Εικόνα 1.1: Προϊόντα διύλισης πετρελαίου (Πηγή: [ΕΛΠΕ, 2016](#))

Ακολουθεί η στοιχειακή ανάλυση των προϊόντων πετρελαίου σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναζητήσεις ώστε να παρθεί μια εικόνα της σύστασής τους.

	%C	%H	%N	%S
Βενζίνη (5-12 άτομα C)	86,0	14,0		
			[Speight, 1999]	
Diesel (12-20 άτομα C)	87,40	12,10	0,10	1,39
			[Hughey et.al, 2001]	
Κηροζίνη (10-15 άτομα C)	85,98	14,04	0,50	0,20
			[Mehta et.al, 1995]	
Μαζούτ (20-40 άτομα C)	87,87	10,70	0,40	0,36
			[Yefim and Rogov, 2013]	
Πίσσα (>20 άτομα C)	80,2-84,3	9,8-10,8	0,2-1,2	0,9-6,6
	[Asphalt Institute and Eurobitume, 2015]			

Πίνακας 1.2: Στοιχειακή ανάλυση προϊόντων πετρελαίου



1.5 Διεργασίες διύλισης πετρελαίου

Από τις εγκαταστάσεις εξόρυξης το αργό πετρέλαιο μεταφέρεται στα διυλιστήρια για επεξεργασία και παραγωγή εμπορεύσιμων προϊόντων. Διακρίνονται διάφορες μονάδες επεξεργασίας κλασμάτων πετρελαίου, καθεμία εκ των οποίων έχει κάποια βασική λειτουργία, ανάλογα με τις χημικές αντιδράσεις που γίνονται σε αυτή. Στις διεργασίες αυτές με κατάλληλες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και παρουσία καταλυτών, το αργό πετρέλαιο διυλίζεται, με σκοπό να προκύψουν προϊόντα εξειδικευμένα και με συγκεκριμένες προδιαγραφές, ώστε να καλύψουν τις απαιτήσεις και την ομαλή λειτουργία των σύγχρονων κινητήρων. Απώτερος σκοπός των μονάδων μετατροπής του διυλιστηρίου είναι η βελτιστοποίηση απόδοσης παραγωγής βενζίνης και, μάλιστα, υψηλού αριθμού οκτανίων, η παραγωγή προϊόντων με χαμηλό ποσοστό θείου και η αναβάθμιση του υπολείμματος.

Συνοπτικά, η βασική διαδικασία της διύλισης αρχίζει με τη θέρμανση του αργού πετρελαίου και με απόσταξη στα διάφορα κλάσματα, διαχωρίζεται σε διαφορετικές ομάδες υδρογονανθράκων. Οι ιδιότητες των παραγόμενων αυτών προϊόντων είναι άμεσα συνδεδεμένες με τα χαρακτηριστικά του αργού πετρελαίου που διυλίζεται. Ύστερα, τα περισσότερα από τα προϊόντα της απόσταξης μετατρέπονται σε άλλα πιο χρήσιμα προϊόντα, μέσα από διεργασίες (αναμόρφωση, πυρόλυση κ.λπ.) κατά τις οποίες γίνεται αλλαγή στη δομή και το μέγεθος των μορίων των υδρογονανθράκων. Στη συνέχεια ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία των προϊόντων αυτών (επεξεργασία με υδρογόνο, γλύκανση και εκχύλιση) με σκοπό την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών (π.χ. το θείο) και τη βελτίωση της ποιότητας των τελικών προϊόντων σύμφωνα με τις ισχύουσες προδιαγραφές [Μπακανάκης κ.ά., 2010].

Συγκεκριμένα, αξίζει να αναφερθούν οι κυριότερες διεργασίες που γίνονται σε ένα διυλιστήριο πετρελαίου [Τζινάκη, 2018]:

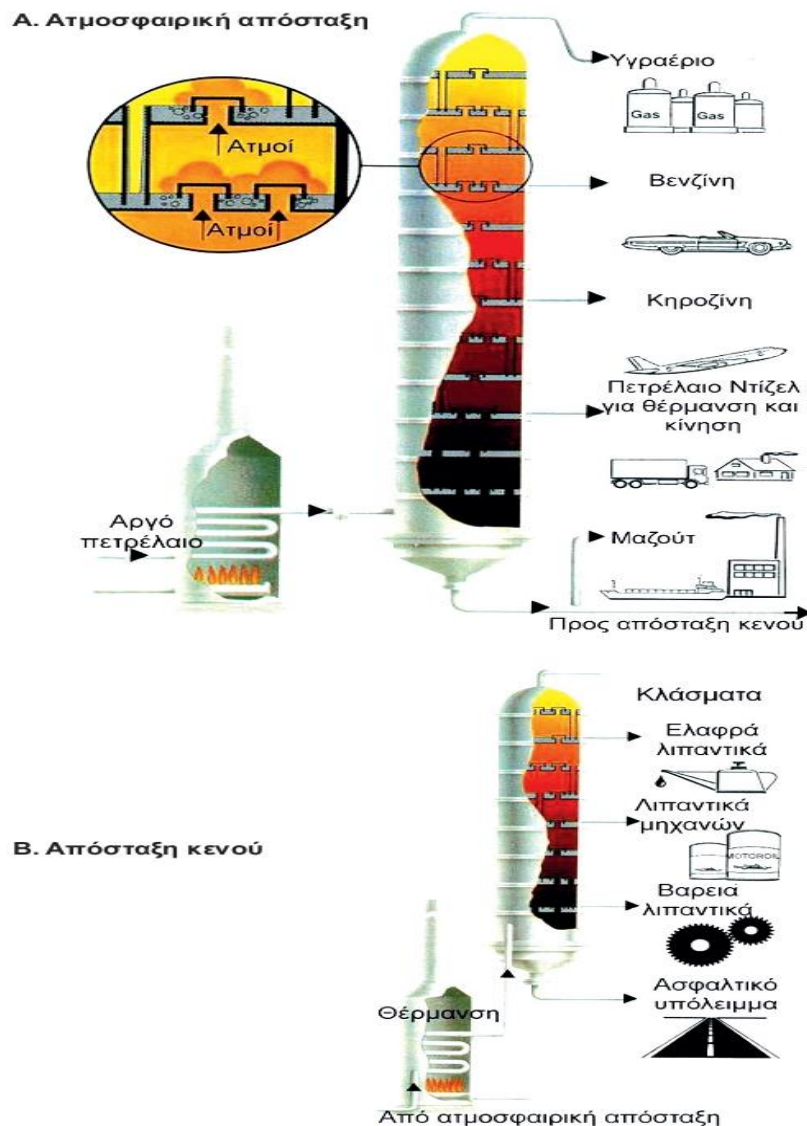
- Αφαλάτωση (desalting): είναι η κατεργασία του αργού πετρελαίου για την απομάκρυνση των διαλυμένων αλάτων που βρίσκονται διαλυμένα στο πετρέλαιο. Η αφαλάτωση πραγματοποιείται πριν από την είσοδο της στήλης της ατμοσφαιρικής απόσταξης.
- Ατμοσφαιρική απόσταξη (atmospheric distillation): είναι η απόσταξη του αργού πετρελαίου, η μέθοδος φυσικού διαχωρισμού, δηλαδή, των συστατικών του, που βασίζεται στη διαφορά πτητικότητάς τους, σε πίεση λίγο ανώτερη της ατμοσφαιρικής. Πρόκειται για θεμελιώδη διεργασία σε κάθε διυλιστήριο. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής στήλης οδηγείται στη στήλη απόσταξης κενού.
- Απόσταξη κενού (vacuum distillation): είναι η περαιτέρω απόσταξη υπό κενό των υπολειμμάτων της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού

πετρελαίου. Λαμβάνονται το απόσταγμα κενού και το υπόλειμμα κενού που περιέχουν τους πολύ βαρείς υδρογονάνθρακες ασφατικού κυρίως χαρακτήρα. Το τελευταίο αυτό προϊόν μπορεί να υποστεί περαιτέρω διάσπαση προς ελαφρύτερα προϊόντα στη μονάδα εξανθράκωσης, ενώ αν δεν κατεργαστεί θερμικά, διατίθεται ως άσφαλτος ή ως βαρύ καύσιμο.

- Ιξωδόλυση (visbreaking): είναι μία ήπια μορφή θερμικής πυρόλυσης, που στοχεύει στην αναβάθμιση του ατμοσφαιρικού υπολείμματος και αποστάγματος κενού με τη μείωση του ιξώδους για ελαφρύτερα, πιο πολύτιμα προϊόντα. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται η ποσότητα των μέσων αποσταγμάτων, που πρέπει να αναμιχθούν με τα βαρέα υπολείμματα, ώστε να παραχθεί μαζούτ, που θα πληροί τις προδιαγραφές της αγοράς. Εκτός όμως από υπόλειμμα χαμηλού ιξώδους παράγονται και μερικές ποσότητες αποσταγμάτων.
- Καταλυτική πυρόλυση (catalytic cracking): αποτελεί τη σημαντικότερη διεργασία ενός διυλιστηρίου μετά την απόσταξη. Μίγματα βαρέων κλασμάτων διασπώνται παρουσία εκλεκτικών καταλυτών (κυρίως αργιλοπυριτικών ενώσεων, φυσικών ή συνθετικών) σε ελαφρότερα προϊόντα (ολεφίνες, βενζίνη, ντίζελ κ.α.). Παράλληλα βέβαια παράγεται και πετρελαϊκός οπτάνθρακας (κωκ) που εναποτίθεται στους πόρους του καταλύτη. Η κατανομή των προϊόντων από τη διεργασία αυτή εξαρτάται από την ποιότητα τροφοδοσίας, τις ιδιότητες του καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας.
- Καταλυτική αναμόρφωση (catalytic reforming): με την καταλυτική αναμόρφωση επιτυγχάνεται η μετατροπή της νάφθας σε ενδιάμεσα προϊόντα υψηλότερων οκτανίων που χρησιμοποιούνται ως συστατικά των βενζινών. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται παρουσία εκλεκτικών καταλυτών.
- Υδρογονοεπεξεργασία (hydrotreating): είναι η επεξεργασία κλασμάτων πετρελαίου με υδρογόνο υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας και παρουσία καταλύτη, με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο, άζωτο, μέταλλα, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και ολεφίνες.
- Αλκυλίωση (alkylation): είναι η καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής, που παράγει διακλαδισμένες παραφίνες υψηλού αριθμού οκτανίου σε έντονα όξινες συνθήκες από ολεφίνες παρουσία καταλύτη θειικού οξέος ή υδροφθορικού οξέος (H_2SO_4 ή HF).
- Ισομερίωση (isomerization): είναι η καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής, που μετατρέπει τις παραφίνες ευθείας αλυσίδας σε υψηλότερου αριθμού οκτανίου διακλαδισμένες παραφίνες. Χρησιμοποιείται, κυρίως, για την αναβάθμιση της ελαφριάς νάφθας, η οποία δεν αναμορφώνεται, για ανάμειξη στη βενζίνη ή τροφοδοσία σε μονάδες αλκυλίωσης, χωρίς αλλαγή της χημικής σύστασης, με τη χρήση εκλεκτικών καταλυτών.

- Ανάκτηση θείου: η επεξεργασία του υδρόθειου που παράγεται σε διάφορες μονάδες του διυλιστηρίου με τελικό αποτέλεσμα την ανάκτηση στοιχειακού θείου, που χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία.
- Εξανθράκωση (coking): με τη διεργασία αυτή μετατρέπονται θερμικά τα πολύ βαριά υπολειμματικά προϊόντα και αναβαθμίζονται σε ελαφρύτερα και σε κωκ ως υπολειμματικό προϊόν. Είναι μία αρκετά σημαντική διεργασία ιδιαίτερα σε αγορές με περιορισμένη ζήτηση μαζούτ. Το κωκ, που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σαν καύσιμο είτε σαν ηλεκτρόδια για ηλεκτροχημικές δράσεις. Τα ελαφρά προϊόντα, που παράγονται, είναι χαμηλής ποιότητας λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε ολεφίνες που είναι ασταθείς και έχουν μεγάλη τάση για πολυμερισμό, ο οποίος αλλοιώνει την ποιότητα του καυσίμου [Παπαστάθη, 2009].

Στην Εικόνα 1.2 που ακολουθεί, παριστάνονται οι δύο θεμελιώδεις διεργασίες της διύλισης του αργού πετρελαίου, κατά τις οποίες επιτυγχάνεται ο κύριος διαχωρισμός του στα προϊόντα απόσταξης.



Εικόνα 1.2: Διάγραμμα ροής βασικών διεργασιών διύλισης πετρελαίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ

Ως απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο σε στερεά ή υγρή κατάσταση ή σε μορφή ιλύος, που περιλαμβάνεται στον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (Ε.Κ.Α.) και ο κάτοχός του το απορρίπτει ή προτίθεται να το απορρίψει ή υποχρεούται να το απορρίψει [Μαντζαβά, 2010].

Στη βιομηχανία διύλισης πετρελαίου απόβλητο αποτελεί κάθε υλικό, το οποίο απομένει ως ανεπιθύμητο παραπροϊόν των διαφόρων διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα στο διυλιστήριο και πρέπει να οδηγηθούν προς διαχείριση με περιβαλλοντικά ορθό τρόπο [Αντωνάτος, 2014]. Η διάθεση των αποβλήτων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τα διυλιστήρια, και ειδικότερα στην Ελλάδα, που δεν έχουν καθοριστεί χώροι για τη διάθεση στερεών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα διυλιστήρια ακολουθούν διάφορες τεχνικές για την επεξεργασία και τη μείωση του όγκου των αποβλήτων, ώστε να υπάρχει δυνατότητα ασφαλούς διάθεσής τους εντός των εγκαταστάσεων, ή σε κατάλληλους χώρους που υποδεικνύονται από τις αρμόδιες αρχές. Αν και τα συνολικά παραγόμενα απόβλητα αποτελούν ένα μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής ποσότητας των παραγόμενων προϊόντων, η υψηλή επικινδυνότητα που ενέχουν για το περιβάλλον καθώς και το κόστος για διαχείρισής τους, επιβάλλουν την ελαχιστοποίηση της ποσότητάς τους.

Παρ' όλα αυτά, η παραγωγή αποβλήτων αποτελεί αναπόφευκτο αποτέλεσμα της διαδικασίας διύλισης και τα παραγόμενα απόβλητα εμπίπτουν σε δύο κύριες κατηγορίες με κριτήριο την επικινδυνότητα [Dando and Martin, 2003]:

- τα μη επικίνδυνα απόβλητα (π.χ. θραύσματα μετάλλων, καταλύτες πυρόλυσης ή «οικιακά» απόβλητα)
- τα επικίνδυνα απόβλητα (π.χ. αμίαντος, όξινη πίσσα, πετρελαιοειδείς λάσπες που εμπεριέχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις μέταλλα και υδρογονάνθρακες ή πολλά υλικά μολυσμένα από πετρέλαιο).

Εν γένει το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αποβλήτων εμπίπτει στην πρώτη κατηγορία των μη επικίνδυνων, παρ' όλα αυτά όμως τα τελευταία χρόνια η αυστηροποίηση της νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος είχε ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση στο χαρακτηρισμό αρκετών αποβλήτων και τη μετατροπή τους σε επικίνδυνα.

Ο διαχωρισμός των αποβλήτων σε επικίνδυνα και μη αποτελεί σημαντικό ζήτημα καθώς η ανάμιξη μικρής ποσότητας ενός επικίνδυνου αποβλήτου με ένα αδρανές, καθιστά ολόκληρη την ποσότητα του αποβλήτου επικίνδυνη.

Με τον όρο «επικίνδυνα απόβλητα» νοούνται εκείνα που εμφανίζουν μία ή περισσότερες από τις επικίνδυνες ιδιότητες που αναφέρονται στο Παράρτημα III του κανονισμού 4042/2012, όπως έχει τροποποιηθεί με τον κανονισμό 1357/2014, οι οποίες είναι εκρηκτικές, οξειδωτικές, εύφλεκτες, ερεθιστικές, τοξικές, καρκινογόνες, διαβρωτικές, μολυσματικές, μεταλλαξιογόνες και οικοτοξικές ιδιότητες. Ως «βαρύ μέταλλο» νοείται κάθε ένωση αντιμονίου, αρσενικού, καδμίου, χρωμίου (εξασθενούς), χαλκού, μολύβδου, υδραργύρου, σεληνίου, τελλουρίου, θαλλίου και κασσιτέρου, συμπεριλαμβανομένων των μετάλλων αυτών στην μεταλλική μορφή, αφού χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνες ουσίες. Το απόβλητο είναι επικίνδυνο, μόνον εάν αυτές οι ουσίες είναι παρούσες σε συγκεντρώσεις που είναι αρκετές, ώστε το απόβλητο να εκδηλώσει μία από τις ιδιότητες που αναφέρθηκαν.

Η πρόληψη και ο περιορισμός της ρύπανσης στον κλάδο των διυλιστηρίων είναι δυνατόν να επιτευχθεί κυρίως μέσω βελτιώσεων στις παραγωγικές διαδικασίες, αύξησης του ποσοστού ανακύκλωσης των χρησιμοποιούμενων πρώτων και βοηθητικών υλών καθώς και τροποποιήσεων στις τεχνολογίες, που ήδη εφαρμόζονται. Η υιοθέτηση τεχνικών όμως από υπάρχουσες εγκαταστάσεις δεν είναι ιδιαίτερα συμφέρουσα και αποφεύγεται, κυρίως λόγω του υψηλού κόστους και της διάρκειας ζωής του εξοπλισμού των μονάδων του διυλιστηρίου, ιδιαίτερα εκείνων που ο εξοπλισμός τους είναι σε λειτουργία [Τζινάκη, 2018].

Τα απόβλητα σε ένα διυλιστήριο ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: α) αέρια, β) υγρά και γ) στερεά απόβλητα.

2.1 Αέρια απόβλητα

Οι αέριες εκπομπές ενός διυλιστηρίου είναι οι πλέον προφανείς μορφές ρύπανσης και αποτέλεσαν τον πρώτο και κύριο στόχο ελέγχου σε πολλές χώρες. Ως εκ τούτου υπάρχουν εκτενείς κανονισμοί παγκοσμίως για τον περιορισμό και τον έλεγχο των αερίων εκπομπών στη βιομηχανία διύλισης. Η ποσότητα και το είδος των αερίων εκπομπών των διυλιστηρίων ποικίλουν και εξαρτώνται από τη δυναμικότητα και το είδος του αργού πετρελαίου, τις διεργασίες διύλισης που χρησιμοποιούνται, τους ισχύοντες τοπικούς κανονισμούς για τις αέριες εκπομπές και το επίπεδο συντήρησης των εγκαταστάσεων.

Τα αέρια απόβλητα διυλιστηρίων μπορεί να προέρχονται από διεργασίες καύσης, διεργασίες αναγέννησης καταλυτών και φόρτωσης καθώς και αποθήκευσης, μονάδες αποθείωσης και καταλυτικής πυρόλυσης [Γεωργιάδου κ.ά., 2008; FWI, 2007].

Για τον έλεγχο των βιομηχανικών εγκαταστάσεων διύλισης με πολλαπλές πηγές αέριων εκπομπών, είτε θεσπίζονται κανονισμοί για τον έλεγχο της καθεμίας πηγής ρύπανσης ξεχωριστά είτε το διυλιστήριο θεωρείται ως μια ενιαία πηγή ρύπανσης με ένα συνολικό όριο για κάθε αέρια εκπομπή σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Οι αέριες εκπομπές ενός διυλιστηρίου περιλαμβάνουν τα ακόλουθα [Γεωργιάδου κ.ά., 2008; FWI, 2007]:

- Διοξείδιο του θείου και άλλες θειούχες ενώσεις
- Διοξείδιο του άνθρακα
- Οξείδια του αζώτου
- Αιωρούμενα σωματίδια
- Πτητικές οργανικές ουσίες
- Ουσίες με ενοχλητική οσμή

2.2 Υγρά απόβλητα

Στα υγρά απόβλητα διυλιστηρίων περιλαμβάνονται τα υδατικά απόβλητα μονάδων του διυλιστηρίου, όμβρια ύδατα και οι διάχυτες διαρροές υδρογονανθράκων. Πιθανές ρυπογόνες ουσίες των υγρών αποβλήτων στη βιομηχανία διύλισης είναι τα οξέα ή οι βάσεις, τα έλαια, τα σουλφίδια, η αμμωνία και τα νιτρικά, τα κυανιούχα, τα βαρέα μέταλλα, τα καθιζάνοντα και μη στερεά και άλλα [Γεωργιάδου κ.ά., 2008].

Όλα τα υδατικά απόβλητα, που παράγονται στα διυλιστήρια θα πρέπει να επεξεργάζονται σε κάποιο βαθμό πριν απορριφθούν. Για τον ποιοτικό έλεγχο των απορριπτόμενων υδατικών αποβλήτων πραγματοποιούνται μετρήσεις διαφόρων παραμέτρων όπως:

- Ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids - TSS)
- Ολικά διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids - TDS)
- Ολικός οργανικός άνθρακας Total Organic Carbon - TOC
- Ολικό άζωτο (Total Nitrogen - TN)
- Χημικά απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για την οξείδωση (Chemical Oxygen Demand - COD)
- Βιοχημικά απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand - BOD) και άλλα.

2.3 Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα παράγονται κυρίως από τις παραγωγικές διαδικασίες του διυλιστηρίου αλλά και από τις διαδικασίες συντήρησης του εξοπλισμού. Οι κυριότερες κατηγορίες στερεών αποβλήτων που μπορούν να εντοπιστούν σε ένα διυλιστήριο, είναι οι ακόλουθες:

- Μη μολυβδούχος ελαιώδης λάσπη (ή απλά ελαιώδης λάσπη)
- Μολυβδούχος ελαιώδης λάσπη
- Μη ελαιώδης λάσπη
- Πισσούχα υπολείμματα
- Ορυκτέλαια
- Καταλύτες
- Ροφητικά υλικά
- Μπαταρίες/συσσωρευτές
- Υπολείμματα αμμοβολών
- Απορρίμματα θείου
- Απορρίμματα εργαστηρίου χημείου
- Απορρίμματα συνεργείων συντήρησης/μονάδων παραγωγής
- Μπάζα

Ειδικότερα, τα πισσούχα υπολείμματα με τα οποία ασχολείται η παρούσα εργασία, παράγονται κυρίως από καθαρισμούς εξοπλισμών (π.χ. αντλίες) που περιέχουν βαρέα πετρελαϊκά κλάσματα πριν την αποσυναρμολόγησή τους για επισκευές. Επιπλέον, παράγονται κατά τον καθαρισμό των δεξαμενών ασφάλτου. Παραγωγή πισσούχων υπολειμμάτων, προκύπτει και κατά τη δειγματοληψία βαρέων κλασμάτων από δεξαμενές. Τέλος, στους σταθμούς φόρτωσης ασφάλτου, παράγονται πισσούχα υπολείμματα κατά την αποστράγγιση των σωληνώσεων φόρτωσης σε ανοικτά μισοβάρελα. Εντούτοις, η ποσότητα αυτή είναι πολύ μικρή, καθώς η αποστράγγιση του βραχίονα φόρτωσης γίνεται μέσα στο βυτίο κατά το τέλος της φόρτωσής του.

Τα πισσούχα υπολείμματα είναι πρακτικά, ανάμεικτα απόβλητα, καθώς σε αυτά, με τη διαδικασία συλλογής και προσωρινής αποθήκευσης που εφαρμόζεται, περιλαμβάνονται βαρέα πετρελαϊκά κλάσματα μεγάλου ιξώδους, γυαλί (από απορριπτόμενες φιάλες των χημείων των διυλιστηρίων) και μέταλλα, ακόμα και χώμα (ρυπασμένα μπάζα) [Μάρακας, 2004].

Τα απόβλητα αυτά κατατάσσονται στα επικίνδυνα απόβλητα, λόγω της περιεκτικότητας σε αυτά πισσούχων υλικών και εμπίπτουν στην κατηγορία αποβλήτων: «Άλλες Πίτσες – 05 01 08*», σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων-ΕΚΑ (Απ. 2000/532 Ε.Κ) και την ΕΚΕΑ (ΚΥΑ 69728/824).

Τα διυλιστήρια ακολουθούν διάφορες τεχνικές για την επεξεργασία και τη μείωση του παραγόμενου όγκου των αποβλήτων, ώστε να υπάρχει δυνατότητα ασφαλούς διάθεσής τους, καθώς αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, αφού δεν έχουν καθοριστεί ειδικοί χώροι για τη διάθεση των επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων.

2.4 Διαχείριση Αποβλήτων - Επικίνδυνων Αποβλήτων

Η ανεξέλεγκτη, χωρίς υποδομή και έλεγχο, διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων και η αυθαίρετη διάθεσή τους, μπορούν να προκαλέσουν ανεπανόρθωτα προβλήματα μέσω της ρύπανσης στο έδαφος, στο υπέδαφος, στο πόσιμο νερό, την χλωρίδα και πανίδα. Το κόστος της εξυγίανσης και αποκατάστασης της προκληθείσας ζημιάς, εάν αυτή είναι εφικτή, είναι πολλαπλάσιο αυτού της πρόληψης και ορθής διαχείρισης. Από τις εν λόγω δράσεις φυσικά δε μένει ανεπηρέαστη και η ζωή των ανθρώπων, καθώς η υπέρμετρη απόθεση των επικίνδυνων αποβλήτων έχει ως τελικό αποδέκτη τον ίδιο τον άνθρωπο και κατ' επέκταση την υγεία του. Συνεπώς, η ύπαρξη και ορθολογική εφαρμογή ενός κατάλληλου συστήματος διαχείρισης των αποβλήτων και δη των επικίνδυνων εξ' αυτών κρίνεται απαραίτητη, για κάθε χώρα αναπτυγμένη ή αναπτυσσόμενη [Τζινάκη, 2018].

Το πρόβλημα της υφιστάμενης κατάστασης στην Ελλάδα, όπως περιγράφεται στον Εθνικό Σχεδιασμό Διαχείρισης των Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ) σχετικά με τα επικίνδυνα απόβλητα, συνίσταται κυρίως στα εξής:

- Έλλειψη υποδομών ασφαλούς διάθεσης και επεξεργασίας των επικίνδυνων αποβλήτων
- Μακροχρόνια αποθήκευση επικίνδυνων αποβλήτων εντός χώρων διαφόρων βιομηχανικών μονάδων
- Έλλειψη αξιόπιστων και επαρκών στοιχείων στις αρμόδιες αρχές, σχετικά με την παραγωγή και διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων
- Ελλιπής εφαρμογή της ισχύουσας νομοθεσίας και ανεπάρκεια στους απαιτούμενους ελεγκτικούς μηχανισμούς
- Έλλειψη ολοκληρωμένου νομοθετικού πλαισίου (προδιαγραφών και ΕΣΔΕΑ)

Έτσι, ως τρόποι διαχείρισης, αφού πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες διεργασίες για τη μείωση των αποβλήτων στην πηγή, όπου είναι δυνατόν, προτεραιότητα έχει η επεξεργασία τους, προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθούν ή να αξιοποιηθούν με ανάκτηση, ανακύκλωση, ή οποιαδήποτε άλλη διαδικασία με στόχο την παραγωγή δευτερογενών πρώτων υλών ή ενέργειας. Στην περίπτωση που δεν είναι εφικτή η

αξιοποίησή τους, τα επικίνδυνα απόβλητα υπόκεινται σε επεξεργασία, προκειμένου να είναι ασφαλής η τελική τους διάθεση.

Πιο συγκεκριμένα, η πολιτική διαχείρισης των αποβλήτων στην ΕΕ στηρίζεται στις εξής τρεις αρχές (EUROSTAT, 2017):

- Πρόληψη αποβλήτων, υποστηρίζοντας ότι η παραγωγή τους θα πρέπει να μειωθεί, με τη χρήση καθαρότερων τεχνολογιών, οικολογικό σχεδιασμό ή χρήση οικολογικά αποδοτικότερων, από άποψη παραγωγής, διεργασιών.
- Αύξηση δραστηριοτήτων ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης, με σκοπό τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, από την αυξημένη χρήση πόρων, μείωση των αποβλήτων προς απόθεση και δημιουργία νέων πόρων (πρώτων υλών, ενέργειας, κ.λπ.) προς διάθεση.
- Βελτίωση της διαδικασίας τελικής διάθεσης-απόθεσης των αποβλήτων, αλλά και της παρακολούθησης αυτής. Όσα απόβλητα, δεν είναι δυνατό να επαναχρησιμοποιηθούν ή να ανακτηθούν, θα πρέπει να υποκείνται κατάλληλης επεξεργασίας, για τη μείωση του όγκου και της επικινδυνότητάς τους. Σε κάθε περίπτωση οι Χώροι Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ) θα πρέπει να αποτελούν μόνο έσχατη λύση.

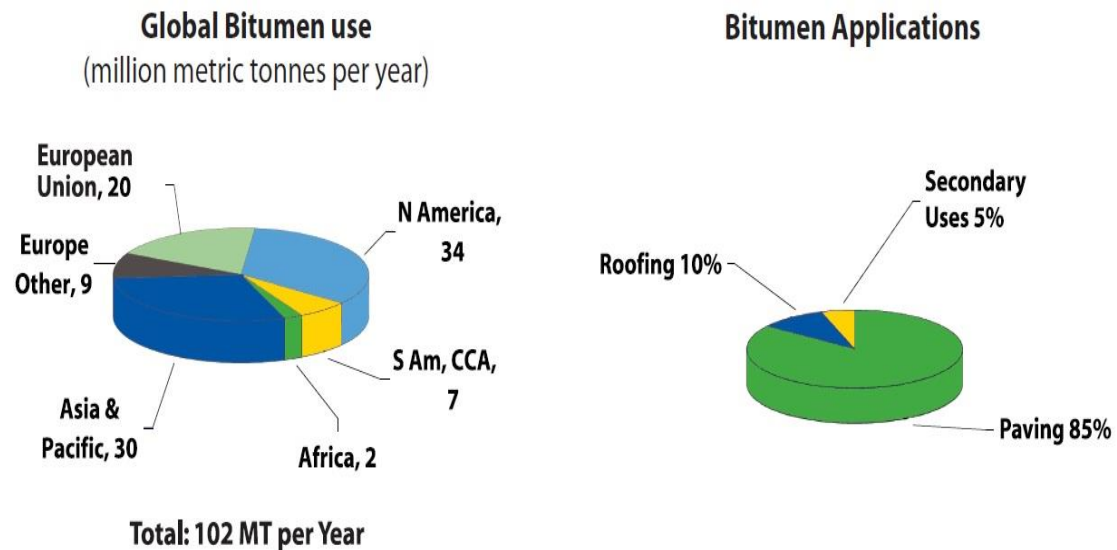
Οι αρχές αυτές συμβάλλουν στην επεξεργασία των αποβλήτων κατά τρόπο περιβαλλοντικά αποδεκτό, καθώς στηρίζονται στη μείωση της επικινδυνότητας των αποβλήτων με τη μετατροπή των εμπεριεχομένων επικίνδυνων συστατικών σε μη επικίνδυνα ή σε άλλες ουσίες οι οποίες, αν και επικίνδυνες, μπορούν να υποστούν ευκολότερα περαιτέρω επεξεργασία. Επιπλέον, τα μετατρέπουν σε μορφές τέτοιες ώστε να εμποδίζεται ή να ελαχιστοποιείται η απελευθέρωση ρύπων στο περιβάλλον, σε περίπτωση που τα απόβλητα αυτά οδηγηθούν σε τελική διάθεση και τέλος, καταστρέφουν τις οργανικές ουσίες που εμπεριέχονται στα απόβλητα με συνεπαγόμενη μείωση του όγκου τους και παράλληλη παραγωγή αερίων.

2.5 Πετρελαϊκή πίσσα

Η πίσσα (bitumen) είναι μια ουσία έχοντας ως βάση το πετρέλαιο. Πρόκειται για ένα μαύρο στερεό ή ημιστερεό θερμοπλαστικό υλικό, κολλώδες και ιδιαίτερα ιξώδες που πρέπει να θερμανθεί ή να αραιωθεί, προτού να γίνει ρευστό. Παράγεται κατά τις διεργασίες της διύλισης του αργού πετρελαίου και, συγκεκριμένα, είναι το υπόλειμμα από τη διεργασία της κλασματικής απόσταξης. Είναι το βαρύτερο μέρος, με το υψηλότερο σημείο βρασμού και με σχετικά υψηλή αναλογία υδρογονανθράκων [CONCAWE, 1992].

Η πίσσα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, καθώς ωφελεί την κοινωνία με τις υποδομές στις οποίες χρησιμοποιείται ευρέως στον κόσμο. Είναι το πρώτο προϊόν πετρελαίου που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο λόγω των αδιάβροχων και συγκολλητικών ιδιοτήτων του [Puzinauskas and Corbett, 1978]. Εφαρμόζεται, επίσης, σε πολλές κατασκευές που περιλαμβάνουν την οδοποιία, την εφαρμογή στέγης, τα προϊόντα στεγανοποίησης, το οικοδομικό υλικό κ.λπ. Εκτιμάται ότι η τρέχουσα παγκόσμια χρήση πίσσας είναι περίπου 102 εκατομμύρια τόνοι ετησίως [Asphalt Institute and Eurobitume, 2011]. Περίπου το 85% του συνόλου της παραγόμενης πίσσας αξιοποιείται ως συνδετικό υλικό σε ασφαλτο για δρόμους. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε άλλες πλακόστρωτες περιοχές, όπως αεροδρόμια, πάρκινγκ και πεζοδρόμια [Asphalt Institute and Eurobitume, 2011]. Τυπικά, η παραγωγή ασφάλτου περιλαμβάνει ανάμιξη άμμου, χαλικιού και θρυμματισμένου πετρώματος με πίσσα, η οποία ενεργεί ως συνδετικός παράγοντας. Το μίγμα ασφάλτου περιέχει περίπου 5% πίσσα. Σύμφωνα με τις απαιτήσεις της τελικής χρήσης, η ασφαλτος παράγεται, σύμφωνα με τις προδιαγραφές, είτε με διαδικασία διύλισης είτε με ανάμιξη. Άλλα υλικά, όπως πολυμερή, μπορούν να προστεθούν στην ασφαλτο, για να αλλάξουν τις ιδιότητές της σύμφωνα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Ένα επιπλέον 10% της παγκόσμιας παραγωγής πίσσας χρησιμοποιείται σε εφαρμογές στέγης, όπου οι στεγανωτικές της ιδιότητες είναι ανεκτίμητες. Το υπόλοιπο 5% της πίσσας χρησιμοποιείται –κυρίως– για στεγανωτικούς και μονωτικούς σκοπούς σε διάφορα οικοδομικά υλικά, όπως επίστρωση σωλήνων, υπόστρωμα πλακιδίων και βαφές [Redelius, 2006; Razali et al., 2016].

Στην Εικόνα 2.1 που ακολουθεί, παριστάνονται ποιοτικά οι χρήσεις της πίσσας σε παγκόσμια κλίμακα καθώς και οι τομείς στους οποίους εφαρμόζεται, σύμφωνα με στοιχεία που συλλέχθηκαν το 2007 βάσει των πιο πρόσφατων διαθέσιμων δεδομένων.



Εικόνα 2.1: Παγκόσμια χρήση και εφαρμογές πίσσας [Asphalt Institute and Eurobitume, 2011]

Στη φύση υπάρχουν υλικά με τα ίδια χαρακτηριστικά, φυσική πίσσα, που δεν απασχολούν τη συγκεκριμένη μελέτη, αφού δεν είναι προϊόντα διύλισης αργού πετρελαίου. Στη Βόρεια Αμερική, επίσης, ο όρος «πίσσα» συγχέεται με την «άσφαλτο», η οποία όπως προαναφέρθηκε, αποτελείται από ένα μίγμα άμμου, χαλικιού και θρυμματισμένου πετρώματος με πίσσα. Υπάρχουν και άλλα προϊόντα, κυρίως από την απόσταξη του άνθρακα, που ονομάζονται πίσσες, για παράδειγμα η λιθανθρακόπισσα (coal tar). Επίσης, υπάρχουν προϊόντα από την απόσταξη, διάσπαση ή αποδομή του άνθρακα ή προϊόντα ανάμιξης της πίσσας (bitumen) με αυτά τα υλικά από άνθρακα (coal tar), που επίσης ονομάζονται πίσσες. Τέλος, στην αγγλική γλώσσα υπάρχει και ο όρος «ritches» που μεταφράζεται ως «πίσσα». Για τις ανάγκες της μελέτης όμως, όταν χρησιμοποιείται ο όρος «πίσσα», εννοείται η «bitumen» όπως ορίστηκε παραπάνω.

Η όλη επιμονή στην ονοματολογία οφείλεται στο γεγονός ότι η πίσσα (bitumen), περιέχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, σε αντίθεση με τη λιθανθρακόπισσα και τις πίσσες τις προερχόμενες από τον άνθρακα.

Η πίσσα, είτε ορυκτή είτε ως παράγωγο του αργού πετρελαίου, είναι τοξική και καρκινογόνος ουσία λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε βενζόλιο.

Με βάση βιομηχανικές έρευνες, υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παραγωγή της πίσσας, όπως με διύλιση αργού πετρελαίου χρησιμοποιώντας κλασματική απόσταξη, εκχύλιση με διαλύτη, υδρογονοαποθείωση και υδρογόνωση. Η πιο

συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για τη δημιουργία πίσσας είναι η χρήση κλασματικής απόσταξης, όπου η πίσσα λαμβάνεται από το υπόλειμμα της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης υπό κενό [Gary and Tandwerk, 1975; McKetta, 1992]. Ωστόσο, με την υλοποίηση αυτής της διαδικασίας απαιτείται υψηλό κόστος και επηρεάζεται το περιβάλλον, καθώς οι αναθυμιάσεις και οι ατμοί που απελευθερώνονται στη διαδικασία απόσταξης μπορούν να προκαλέσουν ερεθισμούς της αναπνευστικής οδού σε ζώα και ανθρώπους. Επιπλέον, η πίσσα μπορεί να διαχωριστεί από τα άλλα συστατικά στο ακατέργαστο πετρελαίο (όπως νάφθα, βενζίνη και diesel) από την περαιτέρω επεξεργασία των βαρύτερων μερών στην μονάδα διαλυτικής απασφάλτωσης, η οποία χρησιμοποιεί προπάνιο ή βουτάνιο στην υπερκρίσιμη φάση, ώστε να διαλύσει τα ελαφρύτερα μόρια, τα οποία έπειτα χωρίζονται. Τέλος, η πίσσα μπορεί, επιπλέον, να παραχθεί και να μορφοποιηθεί με τη χρήση ιλύος αποβλήτων αναμιγμένη με ψίχα από καουτσούκ και ορυκτέλαιο [Razali et al., 2016].

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η παραγωγή πίσσας κατ' ευθείαν από την κενή απόσταξη δεν καλύπτει τις απαιτήσεις ποιότητας. Οι αρχές και οι βιομηχανικοί χρήστες έχουν διατυπώσει ποικίλους βαθμούς πίσσας με αυστηρές ποιοτικές προδιαγραφές, όπως η διείσδυση και το σημείο μαλθώσεως. Αυτές οι προδιαγραφές είναι δυνατόν να επιτευχθούν παρέχοντας αέρα διαμέσου της καυτής υγρής πίσσας. Με αυτόν τον τρόπο, τα ασφαλτένια της πίσσας οξειδώνονται και διαμορφώνουν μεγαλύτερες αλυσίδες ασφαλικών μορίων μέσω του μηχανισμού του πολυμερισμού και της συμπύκνωσης. Πραγματοποιείται, δηλαδή, αλλαγή της ασφαλικής φάσης της πίσσας. Η διαδικασία αυτή όμως δεν είναι πάντα επιτυχής, αφού μια πάρα πολύ χαμηλή τροφοδοσία δεν μπορεί να μετατρέψει ένα προϊόν σε ένα σκληρότερου βαθμού. Η πίσσα αποθηκεύεται και μεταφέρεται σε θερμοκρασίες περίπου 150 °C και μερικές φορές αναμιγνύεται με πετρέλαιο diesel ή κηροζίνη, για να διατηρήσει τη ρευστότητά της κατά την παράδοση [Αμπατζής, 2008].

Στα αρχαϊκά χρόνια στη Μέση Ανατολή, αποθέματα πίσσας χρησιμοποιήθηκαν για κονίαμα μεταξύ των τούβλων και των πετρών, για επιδιόρθωση σκαφών και στεγανοποίηση. Η πίσσα χρησιμοποιήθηκε, επίσης, από αρχαίους Αιγυπτίους, ώστε να βαλσαμώσουν τις μούμιες. Την ίδια περίοδο στην Άπω Ανατολή, έβραζαν αργά την πίσσα, ώστε τα πτητικότερα συστατικά να εξατμισθούν, αφήνοντας ένα υλικό μεγαλύτερου μοριακού βάρους που ήταν θερμοπλαστικό και όταν τοποθετούταν σε στρώσεις στα αντικείμενα, γινόταν αρκετά σκληρό μετά από την ψύξη. Αυτό χρησιμοποιήθηκε, για να κάλυψει αντικείμενα που είχαν ανάγκη από στεγανοποίηση. Επιπρόσθετα, θεότητες έγιναν αγάλματα με αυτόν τον τύπο υλικού στην Ιαπωνία και στην Κίνα [Αμπατζής, 2008].

2.5.1 Απόβλητα πισσώδους υλικού

Η διεργασία της διύλισης του αργού πετρελαίου είναι συνυφασμένη με την αναπόφευκτη παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων από ελαιώδη απόβλητα. Σημαντικό μέρος των αποβλήτων αυτών αντιπροσωπεύουν τα πισσώδη υλικά, η περιβαλλοντική διαχείριση των οποίων αποτελεί μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις της σύγχρονης βιομηχανίας πετρελαίου.

Τα αρχικά υλικά και οι διαδικασίες επεξεργασίας που οδηγούν στην παραγωγή πισσώδους υπολείμματος ποικίλουν. Συνεπώς, η φύση και η σύνθεση του αποβλήτου εξαρτάται τόσο από το στάδιο της διεργασίας κατά το οποίο παράγεται (στη συγκεκριμένη μελέτη το δείγμα προέρχεται από άγνωστη πηγή εντός του διυλιστήριου) όσο και από την ποιότητα της εκάστοτε πρώτης ύλης προς επεξεργασία. Ως εκ τούτου, τα στάδια κατά τα οποία προκύπτουν τέτοιου είδους απόβλητα σε ένα διυλιστήριο (βλ. 2.3 Στερεά απόβλητα) είναι τα ακόλουθα:

- Καθαρισμοί εξοπλισμών (π.χ. αντλίες) που περιέχουν βαρέα πετρελαϊκά κλάσματα
- Καθαρισμοί δεξαμενών ασφάλτου
- Δειγματοληψία βαρέων κλασμάτων από δεξαμενές
- Αποστράγγιση σωληνώσεων φόρτωσης στους σταθμούς φόρτωσης ασφάλτου
- Επαναδιύλιση των χρησιμοποιημένων λιπαντικών ελαίων
- Διύλιση κλασμάτων πετρελαίου για την απομάκρυνση ακόρεστων υδρογονανθράκων και
- Διύλιση του αργού βενζολίου [Danha et al., 2014]

Αν και η ποσότητα των παραγόμενων αποβλήτων, όπως προαναφέρθηκε, έχει μειωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, λόγω της υιοθέτησης αποδοτικότερων διεργασιών από τη βιομηχανία πετρελαίου, η ανάγκη εύρεσης αποτελεσματικότερων μεθόδων επεξεργασίας και αξιοποίησης των ποσοτήτων που εξακολουθούν να δημιουργούνται, παραμένει πάντα επίκαιρη. Παράλληλα, η αποθήκευση των αποβλήτων πισσώδους υλικού σε δεξαμενές αποτελεί μόνο προσωρινή λύση του προβλήματος. Η εκδήλωση διαρροών είναι αναπόφευκτη, γεγονός που οδηγεί σε άμεσους περιβαλλοντικούς κινδύνους, απειλώντας το έδαφος, τα υπόγεια ύδατα, τον αέρα και κατ' επέκταση την ανθρώπινη υγεία.

Η πολύπλοκη χημική σύσταση του πισσώδους αποβλήτου, η οποία παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις, καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη την αξιοποίηση και διαχείρισή του. Ωστόσο, βιβλιογραφικά συναντώνται μέθοδοι που αποσκοπούν στη μείωση του όγκου του αποβλήτου, στη χρήση του για την παραγωγή/σύνθεση υλικών, στην αξιοποίηση του ενεργειακού

περιεχομένου του, καθώς και στην περιβαλλοντικά συμβατή εναπόθεσή του. Έτσι, μεταξύ των τεχνολογιών που έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία παρόμοιων αποβλήτων διακρίνονται η αποτέφρωση που αποσκοπεί στην παραγωγή ενέργειας, η πυρόλυση, η καταλυτική πυρόλυση και η χρήση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων, με τις οποίες επιτυγχάνεται τόσο η ανάκτηση υλικών όσο και ενέργειας [Kolmakov et al., 2006].

2.6 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων πισσώδους υλικού

Η θερμική επεξεργασία των αποβλήτων πισσώδους υλικού έχει δείξει ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά τη μείωση της ποσότητας και του όγκου των αποβλήτων, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει την ανάκτηση ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, η πυρόλυση έχει αποδείξει ότι είναι μια βιώσιμη εναλλακτική λύση για τη διαχείριση αποβλήτων. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον, όπου επικρατούν συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και απουσιάζει το οξυγόνο. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα. Τα απόβλητα τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα όπου θερμαίνονται και αποσυντίθενται θερμικά σχηματίζοντας το αέριο πυρόλυσης και τα υγρά καύσιμα. Στη συνέχεια, ακολουθεί ένα στάδιο όπου πραγματοποιείται η εξουδετέρωση και ο καθαρισμός των καυσαερίων. Το αέριο πυρόλυσης χρησιμοποιείται ως εναλλακτικός τύπος καυσίμου για την αύξηση της θερμοκρασίας, διασφαλίζοντας έτσι αυτονομία λειτουργίας του συστήματος. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή έχει προταθεί για την παραγωγή άλλων υλικών, περιπλέκοντας όμως σημαντικά την όλη διεργασία, με αποτέλεσμα να μη συναντώνται εφαρμογές πλήρους κλίμακας τέτοιου τύπου.

Η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί βελτιωμένη εκδοχή της παραπάνω μεθόδου επεξεργασίας. Σκοπό της διεργασίας αποτελεί η διάσπαση των βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων σε ελαφρύτερα, χρησιμοποιώντας τους ανάλογους καταλύτες και διαλύματα που επιτρέπουν τη δημιουργία πετρελαϊκών κλασμάτων με υψηλή εμπορική αξία. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η συσσώρευση τοξικών μετάλλων στους καταλύτες, μετατρέποντάς τους σε επικίνδυνα απόβλητα που χρήζουν κατάλληλης επεξεργασίας.

Μια εναλλακτική μέθοδο επεξεργασίας πετρελαϊκών αποβλήτων αποτελεί η χρήση της ακτινοβολίας των μικροκυμάτων. Η ενέργεια μικροκυμάτων μπορεί να διεισδύσει απευθείας στο υλικό μέσω μοριακής αλληλεπίδρασης με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και να παρέχει μια διαδικασία γρήγορης με βελτιωμένης αποτελεσματικότητας θέρμανση σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνικές. Η ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί, επίσης, να οδηγήσει στη διάσπαση βαρέων κλασμάτων υδρογονανθράκων, όπως οι πίσσες, σε ελαφρύτερα κλάσματα. Τα διάφορα υλικά, ανάλογα με τη διηλεκτρική σταθερά

που τα χαρακτηρίζει, παρουσιάζουν διαφορετική ανταπόκριση στα μικροκύματα. Συνεπώς, στα πισσώδη απόβλητα που αποτελούνται από μίγμα διαφορετικών υλικών μπορεί να παρατηρηθεί επιλεκτική θέρμανση. Η απόδοση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων στην επεξεργασία πισσωδών υλικών μπορεί να επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως η ισχύς και η διάρκεια των μικροκυμάτων, αλλά κυρίως από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του αποβλήτου. Ο σύντομος χρόνος θέρμανσης καθιστά την ακτινοβολία με μικροκύματα μια προσέγγιση υψηλής ενεργειακής απόδοσης, η οποία θα μπορούσε να επιδείξει αυξημένη απόδοση δημιουργίας ελαφρών αρωματικών ενώσεων με χαμηλότερη τοξικότητα σε σχέση με αυτή των υγρών προϊόντων της πυρόλυσης.

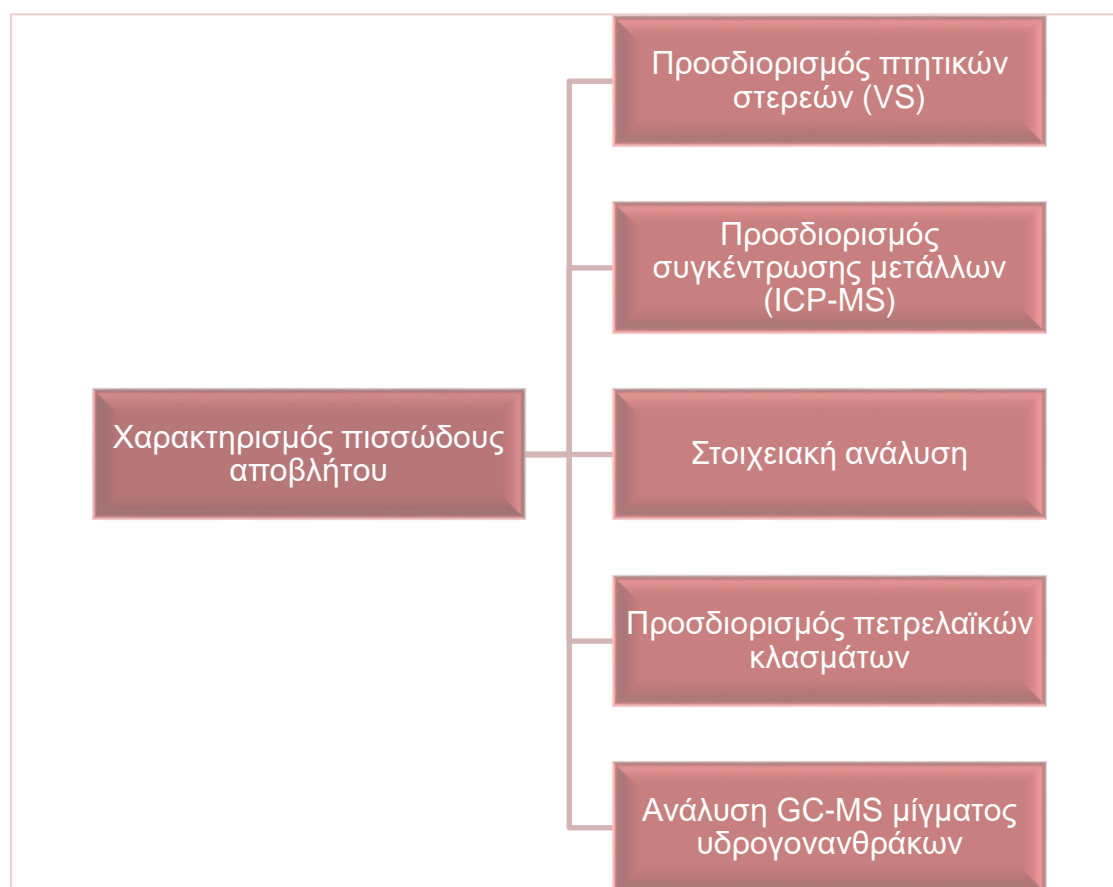
Συμπερασματικά, η ορθή διαχείριση, αξιοποίηση και χρήση τέτοιου είδους αποβλήτων διυλιστηρίου, σε οποιαδήποτε εφαρμογή, απαιτεί μία εις βάθος κατανόηση της πολύπλοκης σύνθεσής τους, η οποία παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις. Για τον λόγο αυτό, λοιπόν, σκοπό της παρούσας μελέτης αποτελεί ο χαρακτηρισμός πισσωδών αποβλήτων διυλιστηρίου, προκειμένου να εκτιμηθεί η χημική σύνθεσή τους καθώς και οι κύριες φυσικές τους ιδιότητες, και κατ' επέκταση να είναι εφικτό να επιλεγεί ο καταλληλότερος τρόπος διαχείρισής τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την εκπόνηση της εργασίας. Δεδομένου ότι ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των πισσώδων αποβλήτων είναι μια σύνθετη διαδικασία, προσδιορίζονται μόνο οι κύριες ιδιότητές τους. Αρχικά, για τον χαρακτηρισμό του πισσώδους αποβλήτου άγνωστης προέλευσης εντός διυλιστηρίου πετρελαίου προσδιορίστηκαν οι κύριες φυσικοχημικές του ιδιότητες. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των πτητικών στερεών και της συγκέντρωσης των μετάλλων, καθώς επίσης πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκαν εκχυλίσες σε συσκευή Soxhlet με σκοπό τον διαχωρισμό των προϊόντων διύλισης πετρελαίου σε υδρογονάνθρακες, ρητίνες, ασφαλτένια, καρβένια και καρβοειδή. Τέλος, επιτεύχθηκε χρωματογραφική ανάλυση GC-MS του μίγματος των υδρογονανθράκων.

Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του πισσώδους αποβλήτου παρουσιάζονται επιγραμματικά στο παρακάτω διάγραμμα ροής:



Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής μεθοδολογίας

3.1 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS)

Τα πτητικά στερεά (VS) 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.

Αρχικά, προζυγίστηκαν οι πορσελάνινες κάψες και στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα δείγματος. Ακολούθησε ζύγιση η οποία πραγματοποιήθηκε στον ζυγό ακριβείας της AND. Έστερα, τοποθετήθηκαν οι κάψες στον κλίβανο της εταιρείας Nebertherm, στους 550 °C για 3 h. Μετά το πέρας του προβλεπόμενου χρονικού διαστήματος, οι κάψες αφαιρέθηκαν με μακριά λαβίδα και διατηρήθηκαν υπό συνθήκες έλλειψης υγρασίας μέχρι τη θερμοκρασιακή ισορροπία. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η ζύγιση της κάθε κάψας.

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

$$VS\% = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \cdot 100 \quad [3.1]$$

Όπου:

W_{in} : αρχικό βάρος υγρού δείγματος σε g

W_{out} : τελικό βάρος δείγματος μετά την αποτέφρωση σε g

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός του ποσοστού της τέφρας (Ash) στο δείγμα σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$Ash\% = \frac{W_{out}}{W_{in}} \cdot 100 \quad [3.2]$$

3.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των κυριότερων μετάλλων στο δείγμα, υλοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής της φασματομετρίας μάζας μέσω επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η μέθοδος, απαιτεί τη μετατροπή του στερεού δείγματος σε υγρό, η οποία επιτυγχάνεται με τη

χρήση κατάλληλων οξέων. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται «όξινη χώνευση» [Σαμοθράκη, 2017].

Η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε ήταν η ακόλουθη:

Αρχικά, ζυγίστηκε δείγμα ποσότητας περίπου 2 g και προστέθηκαν σε αυτό 10 ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3). Στη συνέχεια, το μίγμα αυτό τοποθετήθηκε σε τράπεζα ανάδευσης για 72 h, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διαλυτοποίηση των μετάλλων. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της όξινης χώνευσης, ακολούθησε η αραίωση του δείγματος με υπερκάθαρο νερό στα 45 ml, η διήθηση με φίλτρα 0,45 μm και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ICP-MS.

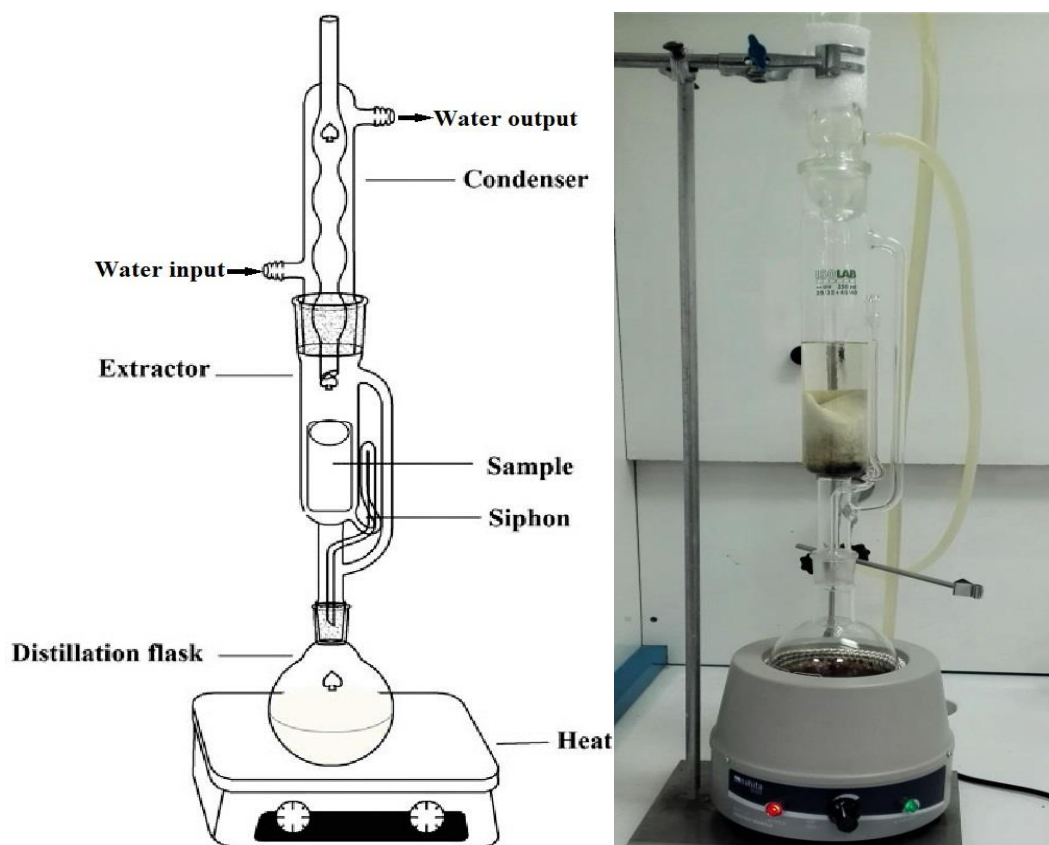
3.3 Προσδιορισμός πετρελαϊκών κλασμάτων

Η περιεκτικότητα του πισσώδους δείγματος σε πετρελαϊκά κλάσματα, προσδιορίστηκε με εκχυλίσεις, που διεξήχθησαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Kolmakov et al. στο άρθρο “Group Analysis of Acid Tars” [2006]. Η διαδικασία εκχύλισης με τη συσκευή Soxhlet, εξασφαλίζει την αποτελεσματική επαφή του δείγματος με τον διαλύτη εκχύλισης. Το εκχύλισμα που προέκυψε, συμπυκνώθηκε με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα και η περαιτέρω συμπύκνωσή του, επιτεύχθηκε με θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα και εφαρμογή ρεύματος αζώτου. Στο τέλος, προσδιορίστηκε βαρυτομετρικά η περιεκτικότητα του δείγματος στα πετρελαϊκά κλάσματα που προέκυψαν.

Τα απαραίτητα υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των πετρελαϊκών κλασμάτων αναφέρονται παρακάτω.

Η συσκευή Soxhlet (Εικόνα 3.1), η οποία απαρτίζεται από τα εξής μέρη:

- Γυάλινη σφαιρική φιάλη των 500 ml
- Εκχυλιστήρας Soxhlet
- Ψυκτήρας/Συμπυκνωτής
- Θερμαντική πλάκα



Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση διάταξης Soxhlet (Πηγή: [ResearchGate](https://www.researchgate.net/publication/312111111), τροποποιημένη) και πραγματική απεικόνιση κατά τη διεκπεραίωση των πειραμάτων

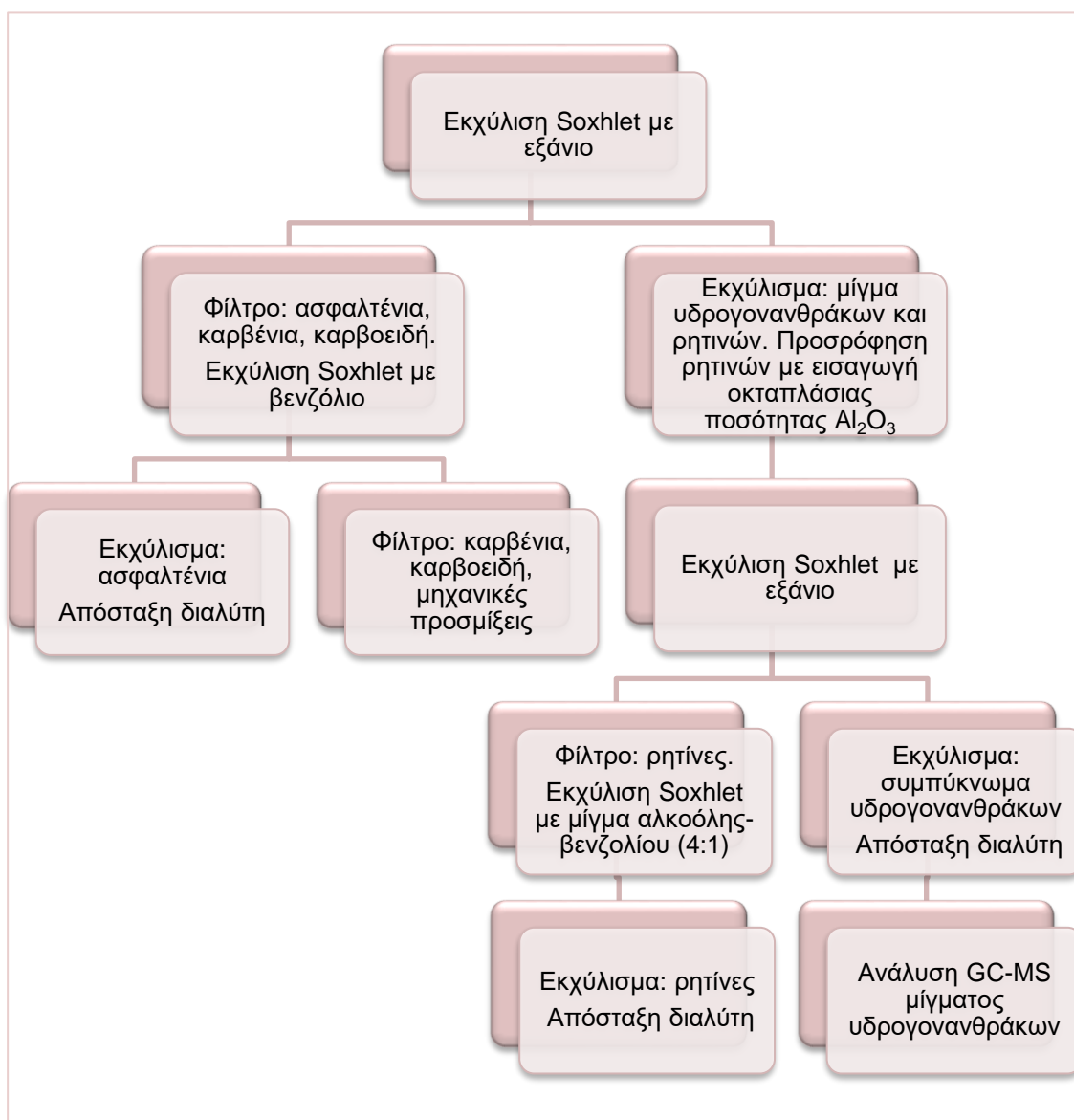
Για την ολοκλήρωση της μεθόδου εκχύλισης χρειάστηκαν επίσης τα ακόλουθα:

- Γυάλινα σφαιρίδια ζέσεως
- Ηθμοί κυτταρίνης
- Εργαστηριακός υαλοβάμβακας
- Κάψα πορσελάνης
- Πιπέτες Pasteur
- Εξάνιο (C_6H_{14}) καθαρότητας 99%
- Βενζόλιο (C_6H_6) καθαρότητας 99,7%
- Αιθανόλη (C_2H_5OH) καθαρότητας 98%
- Ακετόνη (CH_3COCH_3)
- Αλουμίνα (Al_2O_3)
- Περιστροφικός εξατμιστήρας
- Παγοκύστες
- Θερμοαντιδραστήρας
- Μικρά φιαλίδια
- Πηγή αέριου αζώτου
- Μαγνητάκια ανάδευσης

Αναλυτικότερα, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Αρχικά, το δείγμα του πισσώδους αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση, τοποθετήθηκε στον φούρνο και θερμάνθηκε στους 100-150 °C. Μετά τη μετατροπή του σε υγρό, μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως και τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα και, κατόπιν, προστέθηκε πενταπλάσια (κατά μάζα) ποσότητα αποσταγμένου νερού και μαγνητάκι ανάδευσης, ώστε να πραγματοποιηθεί καθαρισμός του δείγματος από θειικά οξέα, τα οποία καταστρέφουν την κυτταρίνη του φίλτρου εκχύλισης. Το σύστημα αναδεύτηκε για 30 min σε συνθήκες 200 °C και 100 rpm. Στη συνέχεια, το δείγμα αφέθηκε να κρυώσει ώστε να διαχωριστούν οι οργανικές από τις υδατικές φάσεις. Το κύριο μέρος του νερού αποχύθηκε και για την πλήρη απομάκρυνση της υδατικής φάσης η πίσσα θερμάνθηκε και ξηράνθηκε στους 150-180 °C [Kolmakov et al., 2006].

Όσον αφορά την κλασματοποίηση της πίσσας, η διαδικασία που ακολουθήθηκε, παρουσιάζεται συνοπτικά στο διάγραμμα 3.2.



Διάγραμμα 3.2: Διάγραμμα ροής κλασματοποίησης πίσσας

Αρχικά, τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα εργαστηριακού υαλοβάμβακα στον πυθμένα του φίλτρου κυτταρίνης και, κατόπιν, προστέθηκε ένα ζυγισμένο δείγμα του υπό μελέτη προϊόντος. Πάνω από το δείγμα προστέθηκε λίγη ακόμα ποσότητα εργαστηριακού υαλοβάμβακα, ώστε να δημιουργηθεί μια κάλυψη και πραγματοποιήθηκε ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό. Το φίλτρο με το ζυγισμένο δείγμα τοποθετήθηκε στον εκχυλιστήρα της συσκευής Soxhlet.

Στη γυάλινη σφαιρική φιάλη των 500 ml της συσκευής Soxhlet προστέθηκαν 300 ml εξανίου με κατάλληλα σιφώνια και 10 σφαιρίδια ζέσεως για την εξασφάλιση ομαλού βρασμού του μίγματος. Έπειτα, η φιάλη τοποθετήθηκε στη θερμαντική πλάκα και προσαρμόστηκαν σε αυτήν –κατάλληλα– ο εκχυλιστήρας και ο ψυκτήρας. Ξεκίνησε η θέρμανση της πλάκας και παράλληλα έγινε διοχέτευση παροχής νερού στον ψυκτήρα. Οι διαλυτές σε εξάνιο ενώσεις υπερχείλιζαν στη φιάλη μέσω του σιφωνίου του εκχυλιστήρα. Η διαδικασία της εκχύλισης με τη χρήση της συσκευής Soxhlet διήρκησε, έως ότου ο διαλύτης στο σιφώνι του εκχυλιστήρα έγινε εντελώς άχρωμος. Το εκχύλισμα που συλλέχθηκε στη φιάλη ήταν μίγμα υδρογονανθράκων και ρητινών. Το αδιάλυτο μαύρο υπόλειμμα στο φίλτρο περιείχε ασφαλτένια, καρβένια, καρβοειδή και μηχανικές ακαθαρσίες. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, η φιάλη με το εκχύλισμα αφαιρέθηκε και αφέθηκε να κρυώσει. Στη συνέχεια, η διαδικασία επαναλήφθηκε μέσω του ίδιου συστήματος, αντικαθιστώντας τη φιάλη με βενζόλιο στην ίδια ποσότητα, μέχρις ότου η εκροή της εκχύλισης έγινε εντελώς άχρωμη. Η διαδικασία με βενζόλιο χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση των ασφαλτενίων.

Τα εκχυλίσματα εξανίου και βενζολίου υποβλήθηκαν σε κλασματική απόσταξη για την ανάκτηση των διαλυτών, μεταφέροντας την εκάστοτε σφαιρική φιάλη στον περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator), της Heidolph, LABOROTA 4011 digital. Ο εξατμιστήρας αυτός λειτούργησε υπό κενό (400 mmHg) και σε καθορισμένες συνθήκες (50-70 °C, 90 rpm) έως την εξάτμιση του διαλύτη και της δημιουργίας τελικού όγκου δείγματος περίπου 2 ml. Έπειτα, το δείγμα μεταφέρθηκε με πιπέτες Pasteur σε μικρό προζυγισμένο φιαλίδιο, το οποίο ήταν τοποθετημένο σε θερμοαντιδραστήρα (thermoreactor), της Merck, Spectroquant Thermoreactor TR 420, με λειτουργία στους 70 °C και παροχή ρεύματος αζώτου για την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη. Επιπλέον, έγινε ξέπλυμα της σφαιρικής φιάλης με τον αντίστοιχο συμπυκνωμένο διαλύτη, προκειμένου να μεταφερθεί όλη η ποσότητα του εκχυλίσματος στο μικρό φιαλίδιο. Τέλος, το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα υπό κενό μέχρι την σταθεροποίηση της μάζας του και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ζύγισή του. Η περιεκτικότητα του εκάστοτε πετρελαϊκού κλάσματος στο δείγμα προσδιορίστηκε ως προς τη μάζα του αρχικού δείγματος του προϊόντος πετρελαίου σύμφωνα με τον εξής τύπο:

$$\% \text{περιεκτικότητα κλάσματος} = \frac{\text{βυμπυκνώματος}}{\text{βαρχικού δείγματος}} \cdot 100 \quad [3.2]$$

Τα καρβένια και τα καρβοειδή δε διαχωρίστηκαν. Το φίλτρο στο οποίο παρέμειναν τα συστατικά αυτά μαζί με τις μηχανικές (ανόργανες) ακαθαρσίες, υποβλήθηκε σε ξήρανση. Η ποσότητά τους προσδιορίστηκε από τη διαφορά της μάζας του φίλτρου με αυτά τα συστατικά μετά την ξήρανση και του ίδιου φίλτρου πριν από το πείραμα.

Το συμπύκνωμα υδρογονανθράκων και ρητινών μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως και προστέθηκε οκταπλάσια ποσότητα (κατά μάζα σε σχέση με το αρχικό ζυγισμένο δείγμα του πισσώδους υλικού) αλουμίνας (Al_2O_3) η οποία είχε προενεργοποιηθεί στους 250-300 °C. Το μίγμα που προέκυψε, αναδεύτηκε επιμελώς και αφέθηκε για 6 h ώστε να πραγματοποιηθεί προσρόφηση στην Al_2O_3 . Μετά το πέρας των 6 h, το μίγμα μεταφέρθηκε σε φίλτρο (χωρίς να απαιτείται ζύγιση) και τοποθετήθηκε στον εκχυλιστήρα της συσκευής Soxhlet. Στη σφαιρική φιάλη προστέθηκε ποσότητα 300 ml εξανίου και σφαιρίδια ζέσεως και τέθηκε η συσκευή σε λειτουργία. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ρητίνες απορροφώνται ευκολότερα στην αλουμίνα από τους υδρογονάνθρακες κι έτσι το τμήμα υδρογονανθράκων ξεπλένεται από το απορροφητικό κατά την εκχύλιση. Η εξαγωγή των υδρογονανθράκων κατά την εκχύλιση ολοκληρώθηκε όταν το σιφώνι του εξατμιστήρα έγινε εντελώς άχρωμο. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε κλασματική απόσταξη στο εκχύλισμα των υδρογονανθράκων ακολουθώντας τις ίδιες διεργασίες, όπως περιγράφηκαν στο προηγούμενο στάδιο. Τέλος, μετά τη σταθεροποίηση της μάζας τους, προσδιορίστηκε το ποσοστό του συμπυκνώματος υδρογονανθράκων [Kolmakov et al., 2006].

Στη συνέχεια, προστέθηκε μίγμα διαλύτη αιθανόλης-βενζολίου σε αναλογία 4:1 (κατ' όγκο) με σκοπό την εκχύλιση των ρητινών από το προσροφητικό (Al_2O_3) που παρέμεινε στο φίλτρο μετά την προηγούμενη λειτουργία. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε, παρομοίως, κλασματική απόσταξη και στο τέλος, προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των ρητινών στο αναλυθέν δείγμα του πετρελαϊκού προϊόντος.

Το βενζόλιο μεμονωμένα δεν παρέχει πλήρη εκχύλιση των ρητινών από την αλουμίνα. Τα μόρια αιθανόλης έχουν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης από τα μόρια ρητίνης και επομένως, μετατοπίζουν τις ρητίνες από το προσροφητικό. Οι ρητίνες είναι πρακτικά αδιάλυτες σε καθαρή αιθανόλη. Γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται μίγμα αιθανόλης-βενζολίου, όπου οι απορροφημένες ρητίνες είναι καλά διαλυτές [Kolmakov et al., 2006].



Εικόνα 3.2: (Αριστερά) Περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotary Evaporator)

Εικόνα 3.3: (Δεξιά) Θερμοαντιδραστήρας με παροχή ρεύματος αζώτου (Thermoreactor with nitrogen flow)

3.4 Ανάλυση GC-MS μίγματος υδρογονανθράκων

Σ' αυτό το στάδιο των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των συνολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPHs) και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) στο συμπύκνωμα υδρογονανθράκων που προέκυψε κατά την κλασματοποίηση του δείγματος. Ο προσδιορισμός αυτός πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας μάζας (GC/MS).

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεκπεραίωση της μεθόδου αυτής παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω:

- Σύριγγες των 10 μ l
- Σύριγγες των 5 ml
- Φίλτρα διήθησης 0,45 μ m
- Ποσότητα εξάνιου
- Γυάλινα φιαλίδια των 2 ml
- Ποτήρια ζέσεως

Αρχικά, λήφθηκε ποσότητα δείγματος και φιλτραρίστηκε (0,45 μ m), για να μην επικολληθούν πιθανά στερεά στο μηχάνημα και προκαλέσουν βλάβη. Στη συνέχεια, ποσότητα από το φιλτραρισμένο δείγμα αραιώθηκε με εξάνιο και ακολούθησε η εισαγωγή 1 μ l 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 20 m · 0,18 mm · 0,14 μ m, 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 διασύνδεσης 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} [Σαμοθράκη, 2017].



Εικόνα 3.4: Αέριος χρωματογράφος - Φασματόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης εργαστηρίου (Gas Chromatography/Mass Spectrometry - GC/MS)

3.5 Στοιχειακή ανάλυση (Elemental 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 ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των αναλύσεων είναι η εξής:

Σε ειδικό υποδοχέα, έγινε εισαγωγή ξηρής και λειοτριβημένης ποσότητας δείγματος της τάξης του χιλιοστόγραμμου και υπόκειται σε πλήρη καύση σε περίσσεια οξυγόνου. Κατά την καύση παρήχθησαν υδρατμοί, CO₂, NO_x, N₂ και SO_x. Στη συνέχεια, τα αέρια εισήλθαν σε χρωματογραφική στήλη, διαχωρίστηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με χρήση αναλυτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Ανάλογα της ποσότητας που αναλύθηκε, ο αναλυτής παρήγαγε ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα. Με χρήση κατάλληλου λογισμικού ανάλυσης, το σήμα αποδόθηκε ως μια κορυφή που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο στοιχείο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αντίδραση του ανιχνευτή είναι συνάρτηση του χρόνου που απαιτείται για τον διαχωρισμό από τη στήλη, αφού εισαχθεί το δείγμα. Προέκυψε, λοιπόν, το χρωματογράφημα, όπου υπολογίστηκε το εμβαδόν της κάθε κορυφής, δηλαδή η ποσοτικοποίηση του κάθε στοιχείου. Πριν αποτυπωθεί το χρωματογράφημα, έγιναν κάποιες διορθώσεις ως προς τη βαρυτομετρική πίεση και ως προς άλλες παρεμβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση. Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν επί ξηρού, έχοντας γνωστό το ποσοστό υγρασίας [Τζαμίλης και Χάβας, 2004; 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 (κυστίνη, BBOT, κ.α.)
- Αυτόματος δειγματολήπτης τοποθετημένος στον 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 εισήχθησαν τα

δεδομένα στο Sample Table μέσω του προγράμματος Callidus 4.1. Ορίστηκαν τα πρότυπα δείγματα 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.

Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόστηκε για τη στοιχειακή ανάλυση του αρχικού δείγματος, καθώς και των απομονωμένων πετρελαϊκών κλασμάτων (υδρογονάνθρακες, ρητίνες και ασφαλτένια).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του πισσώδους αποβλήτου που προέκυψαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων της εργασίας, όπως αυτά περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο καθώς και ο σχολιασμός αυτών.

4.1 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS)

Για τον προσδιορισμό των VS του πισσώδους αποβλήτου ακολουθήθηκε η μεθοδολογία, όπως αυτή περιγράφηκε στο αντίστοιχο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο υπολογισμός, λοιπόν, του ποσοστού των VS και της τέφρας πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση [1] και [2] αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

	W_{in} (g)	W_{out} (g)	$W_{in} - W_{out}$ (g)	VS%	Τέφρα %
Κάψα 1	1,0235	0	1,0235	100	0
Κάψα 2	0,9665	0,0004	0,9661	99,96	0,04
				99,98	0,02

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα ποσοστού πτητικών στερεών VS% και τέφρας

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα λοιπόν, προκύπτει ότι κατά μέσο όρο το ποσοστό πτητικών στερεών στο δείγμα, ανέρχεται σε 99,98%. Η τιμή αυτή καταδεικνύει την πολύ υψηλή περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικές ενώσεις οι οποίες εξατμίζονται. Αντίστοιχες τιμές έχουν βρεθεί βιβλιογραφικά και αφορούν την πίσσα και συγκεκριμένα αντιστοιχούν σε ποσοστό τέφρας 0,04% [Bunger et al., 1975].

4.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων του δείγματος σε [mg/kg], χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας μάζας μέσω επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) και αναλύθηκαν τα εξής χημικά στοιχεία που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Στοιχεία	Μέση Συγκέντρωση (mg/kg)	Στοιχεία	Μέση Συγκέντρωση (mg/kg)
Li	1,32 ± 0,11	Zn	17,83 ± 0,09
B	<DL	As	<DL
Na	207,76 ± 25,09	Se	<DL
Mg	116,03 ± 15,40	Sr	3,24 ± 0,17
Al	226,69 ± 4,37	Y	0,09 ± 0,08
Si	112,50 ± 4,32	Mo	2,01 ± 0,05
K	278,10 ± 6,23	Cd	<DL
Ca	994,80 ± 7,40	Sn	0,47 ± 0,15
Ti	0,75 ± 0,13	Sb	0,54 ± 0,03
V	275,59 ± 0,07	Cs	<DL
Cr	0,59 ± 0,06	Ba	5,32 ± 0,09
Mn	2,40 ± 0,09	Hg	<DL
Fe	70,09 ± 3,47	Pb	1,38 ± 0,09
Ni	88,53 ± 0,07	U	0,06 ± 0,03
Cu	1,75 ± 0,15		

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα μετρήσεων συγκέντρωσης μετάλλων (όπου DL = Detection Limit)

Για την σύγκριση και κατανόηση των παραπάνω συγκεντρώσεων παρουσιάζονται τιμές μερικών μετάλλων που έχουν ανιχνευθεί σε δείγματα πίσσας από διάφορες πηγές [[IsfahanBitumen](#)].

Στοιχεία	Εύρος Συγκέντρωσης (mg/kg)
Ni	10-139
V	7-1590
Fe	5-147
Mn	0,1-3,7
Ca	1-335
Mg	1-134
Na	6-159

Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση μετάλλων πίσσας [Πηγή: [IsfahanBitumen](#)]

Αρχικά, διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις του βορίου (B), του αρσενικού (As), του σεληνίου (Se), του καδμίου (Cd), του κασίου (Cs) και του υδραργύρου (Hg) κυμαίνονται κάτω από τα όρια ανίχνευσης του οργάνου, τα περισσότερα από τα οποία αντιστοιχούν σε υψηλής τοξικότητας στοιχεία. Όπως είναι φανερό, οι συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στο δείγμα, παρουσιάζονται αρκετά αυξημένες. Πιο συγκεκριμένα, το μαγνήσιο (Mg), το αργίλιο (Al), το βανάδιο (V), ο σίδηρος

(Fe) και το νικέλιο (Ni), στοιχεία τα οποία ανήκουν στα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν μέσες συγκεντρώσεις από 70 mg/kg έως 276 mg/kg. Συσχετίζοντας, όμως, τις τιμές αυτές με τον Πίνακα 4.3, γίνεται αντιληπτό πως κυμαίνονται εντός των ορίων που αντιστοιχούν σε καθαρά δείγματα πίσσας. Υψηλή συγκέντρωση παρατηρείται στο νάτριο (Na) και το ασβέστιο (Ca) στο υπό μελέτη δείγμα, γεγονός που υποδηλώνει την εμφάνιση διαφόρων αλάτων ή ορυκτολογικών ενώσεων που τα εμπεριέχουν. Τέλος, τοξικά στοιχεία, όπως το λίθιο (Li), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το στρόντιο (Sr), το βάριο (Ba) και ο μόλυβδος (Pb) βρίσκονται σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις (0,5 έως 5 mg/kg) κι έτσι δεν επιβαρύνουν το δείγμα.

4.3 Προσδιορισμός πετρελαϊκών κλασμάτων

Οι μετρήσεις μάζας που έγιναν κατά την κλασματοποίηση του πισσώδους αποβλήτου, το οποίο προκαταρκτικά πλύθηκε με απεσταγμένο νερό για να απαλλαγεί από το μεγαλύτερο μέρος των θειικών οξέων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Περιεχόμενο κλάσμα	Μάζα (g)
Δείγμα προϊόντος πετρελαίου (αρχικό)	4,98
Συμπύκνωμα υδρογονανθράκων	2,51
Ρητίνες	2,09
Ασφαλτένια	0,5
Καρβένια, καρβοειδή, μηχανικές προσμίξεις	0,31

Πίνακας 4.4: Μετρήσεις μάζας αρχικού προϊόντος πετρελαίου και πετρελαϊκών κλασμάτων

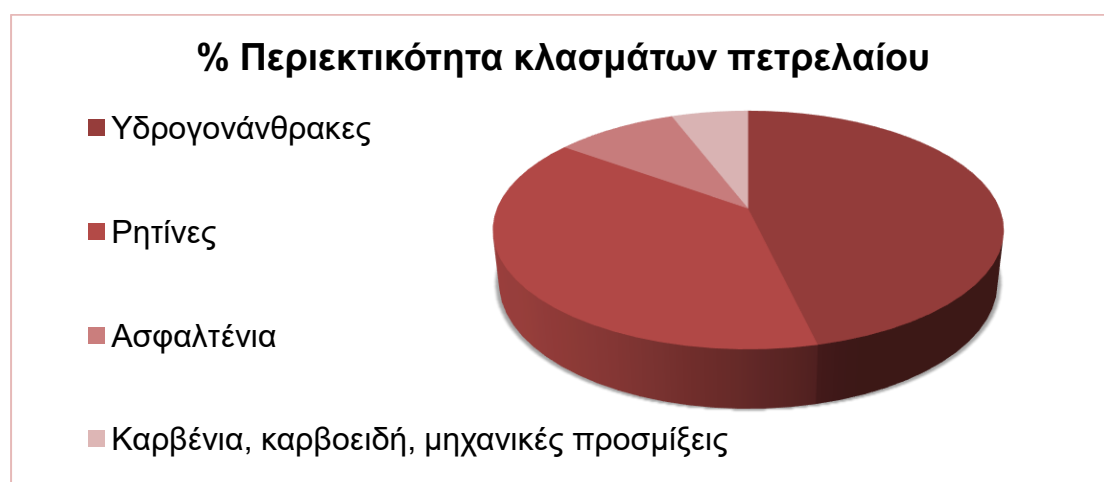
Σύμφωνα με την Εξίσωση [2] του προηγούμενου κεφαλαίου και χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις του Πίνακα 4.3, υπολογίστηκε η εκατοστιαία περιεκτικότητα του εκάστοτε κλάσματος ως προς το αρχικό δείγμα πετρελαίου. Συνεπώς, τα αποτελέσματα της κλασματοποίησης του πισσώδους αποβλήτου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Περιεχόμενο κλάσμα	Περιεκτικότητα στο δείγμα, wt%
Υδρογονάνθρακες	50,2
Ρητίνες	41,8
Ασφαλτένια	10,0
Καρβένια, καρβοειδή, μηχανικές προσμίξεις	6,2
Σύνολο	108,2

Πίνακας 4.5: Κλασματική σύνθεση του υπό μελέτη δείγματος

Γίνεται αντιληπτό πως υπάρχει μία απόκλιση της τάξης του 8% περίπου, γεγονός που αποδεικνύει τυχόν πειραματικές ανακρίβειες, καθώς και την αρκετά δύσκολη επιτυχία εξάτμισης όλου του περιεχόμενου διαλύτη από το εκάστοτε κλάσμα. Χρειάζεται να σημειωθεί πως κατά τη διεκπεραίωση των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν πολύωρες επαναλήψεις εξάτμισης στον θερμοαντιδραστήρα για καθένα από τα κλάσματα, όπως επίσης και η παραμονή των φιαλιδίων τους για πολλές ημέρες στον ξηραντήρα υπό κενό.

Χρησιμοποιώντας τα ποσοστά του Πίνακα 4.4 δημιουργήθηκε το παρακάτω διάγραμμα πίτας που αναπαριστά σχηματικά τη σύνθεση του συνολικού δείγματος.



Διάγραμμα 4.1: % Περιεκτικότητα κλασμάτων πετρελαίου

Όπως διαπιστώνεται από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.1, τα συστατικά του αρχικού δείγματος εμπλουτίζονται σε σημαντικό βαθμό από υδρογονάνθρακες και ρητίνες. Επιπλέον, το μίγμα του προϊόντος πετρελαίου περιέχει ένα σημαντικό ποσοστό ασφαλτενίων και πολύ χαμηλότερες ποσότητες καρβενίων, καρβοειδών και μηχανικών προσμίξεων.

Παραπέπονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ίδια μεθοδολογία κατά την κλασματοποίηση του δείγματος όξινης πίσσας των Kolmakov et al. [2006], καθώς και η σύσταση ασφαλτικού υλικού που κατασκεύασαν σε μετέπειτα μελέτη τους με τη χρήση της όξινης πίσσας [2006].

Περιεχόμενο κλάσμα	Όξινη πίσσα, wt%	Ασφαλτικό υλικό, wt%
Υδρογονάνθρακες	29,78	55,73
Ρητίνες	6,29	12,46
Ασφαλτένια	37,85	16,56
Καρβένια, καρβοειδή, μηχανικές προσμίξεις	22,37	14,89

Πίνακας 4.6: Κλασματική σύνθεση όξινης πίσσας και ασφαλτικού υλικού [Kolmakov et al., 2006]

Επιπλέον, σε καθαρά δείγματα πίσσας η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες αντιστοιχεί περίπου σε 52,46%, η περιεκτικότητα σε ρητίνες 26,65% και η περιεκτικότητα σε ασφαλένια 12,65% [McNally, 2011].

Η συσχέτιση των δεδομένων της σύνθεσης αυτών των βιβλιογραφικών τιμών με αυτά του αντιπροσωπευτικού δείγματος πισσώδους αποβλήτου που λαμβάνονται με αυτή τη διαδικασία επιτρέπουν την πρόβλεψη μιας πιθανής συμπεριφοράς ενός δοκιμαστικού δείγματος κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του σε πίσσα. Επίσης, γίνεται αντιληπτό πόσο μικρή είναι η απόκλιση στις περιεκτικότητες των περιεχομένων κλασμάτων του πισσώδους αποβλήτου με τις αντίστοιχες των επεξεργασμένων ασφαλικών υλικών καθώς και των καθαρών δειγμάτων πίσσας, με αποτέλεσμα να είναι ενθαρρυντική η ικανότητα χρήσης του υπό μελέτη αποβλήτου ως ασφαλικό πρόσθετο.

Όπως έχει αποδειχθεί [Kolmakov et al., 2006], οι υδρογονάνθρακες μειώνουν τη σκληρότητα και τη θερμοκρασία μαλακώματος της ασφάλτου και αυξάνουν τη ρευστότητά της, γεγονός που αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά κριτήρια για την κατασκευή δρόμων. Μια σχετικά υψηλή αναλογία υδρογονανθράκων στο αρχικά ακατέργαστο δείγμα είναι ευεργετική για την παρασκευή συνθέσεων ασφάλτου.

Οι ρητίνες είναι ενδιάμεσες ουσίες μεταξύ υδρογονανθράκων και ασφαλενίων. Οι ιδιότητες των παρασκευασμένων ασφάλτων είναι ουσιαστικά ανεξάρτητες από την περιεκτικότητα σε ρητίνες [Gun, 1990]. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη το σχετικά υψηλό ποσοστό ρητινών στο δείγμα, η επίδρασή τους στις ιδιότητες της πίσσας και των προϊόντων της θερμικής επεξεργασίας μπορεί να αγνοηθεί.

Τα ασφαλένια είναι προϊόντα ενοποίησης ρητίνης. Εντούτοις, δεν μπορούν να θεωρηθούν ως καθαρά πολυμερείς ενώσεις, επειδή σχηματίζονται από σύνθετα μίγματα αντιδραστηρίων ικανών για διάφορους μετασχηματισμούς, συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού ουσιών υψηλής και χαμηλής μοριακής μάζας.

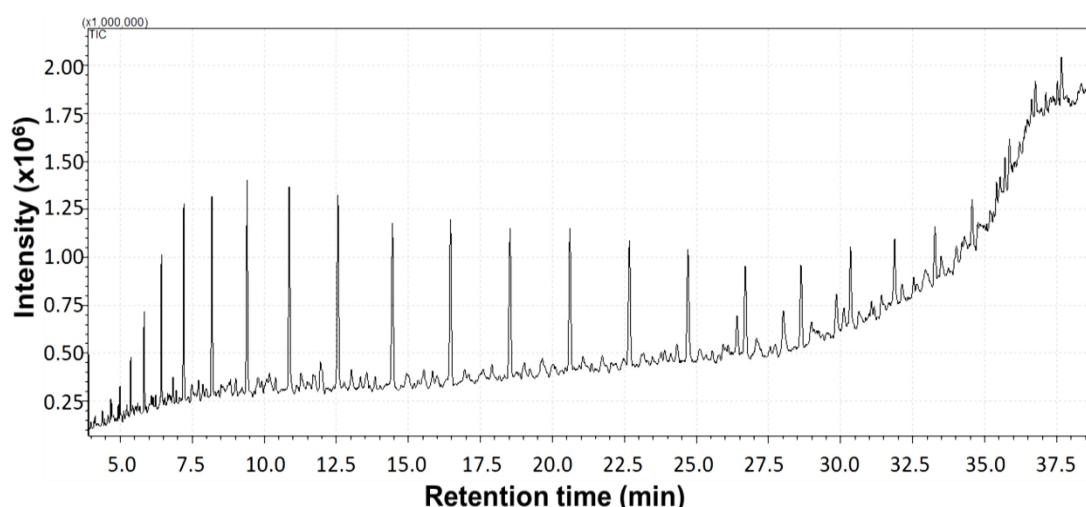
Όπως αναφέρεται από τους Kolmakov et al., το ιξώδες, η διείδυση και άλλες φυσικοχημικές παράμετροι υλικών πίσσας βρέθηκαν [Gun, 1990] να εξαρτώνται από τη σύνθεση της λειτουργικής ομάδας, δηλαδή, καθώς ο λόγος [υδρογονάνθρακες]:[ασφαλένια] μειώνεται, οι τιμές τους μειώνονται. Στην περίπτωση του αρχικού πισσώδους αποβλήτου, παρατηρείται σχετικά υψηλή αναλογία [υδρογονάνθρακες]:[ασφαλένια] = 0,5:0,1 (Πίνακας 4.4). Μια παρόμοια σύγκριση των δεδομένων σχετικά με τη συστηματική ανάλυση της ομάδας της προκύπτουσας πίσσας θα επιτρέψει την πρόβλεψη των πιθανών χαρακτηριστικών της.

Τα καρβένια, τα καρβοειδή και οι μηχανικές ακαθαρσίες σε υψηλές συγκεντρώσεις ασκούν αρνητική επίδραση στην ποιότητα του ληφθέντος προϊόντος. Ωστόσο, ένα μέρος των καρβενίων και των καρβοειδών υποβάλλονται σε μετασχηματισμό κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας της αρχικής πίσσας, ως αποτέλεσμα, η σχετική ποσότητα στο τελικό προϊόν να μειώνεται απότομα. Συνεπώς, η χαμηλή συγκέντρωσή τους στο υπό μελέτη δείγμα συνεπάγεται με μειωμένο κόστος μετεπεξεργασίας του.

Οι μηχανικές ακαθαρσίες παραμένουν αμετάβλητες στο σύστημα. Το μηδαμινό περιεχόμενό τους (Πίνακας 4.4) δεν έχει πρακτικά καμία επίδραση στο τελικό προϊόν.

4.4 Αποτελέσματα ανάλυσης GC-MS μίγματος υδρογονανθράκων

Σ' αυτό το στάδιο των πειραμάτων, όπως προαναφέρθηκε, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των TPHs και των PAHs στο συμπύκνωμα υδρογονανθράκων που προέκυψε κατά την κλασματοποίηση του δείγματος. Ο προσδιορισμός αυτός πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο GC-MS κατά την οποία εξήχθη χρωματογράφημα που απεικόνιζε γραφικά την απόκριση του ανιχνευτή ως προς τον χρόνο έκλουσης του δείγματος. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται το συνολικό χρωματογράφημα, όπως προέκυψε κατά την ανάλυση GC-MS του δείγματος, όπου κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε κάθε υδρογονάνθρακα.



Διάγραμμα 4.2: Χρωματογράφημα ανάλυσης GC-MS στο συμπύκνωμα υδρογονανθράκων

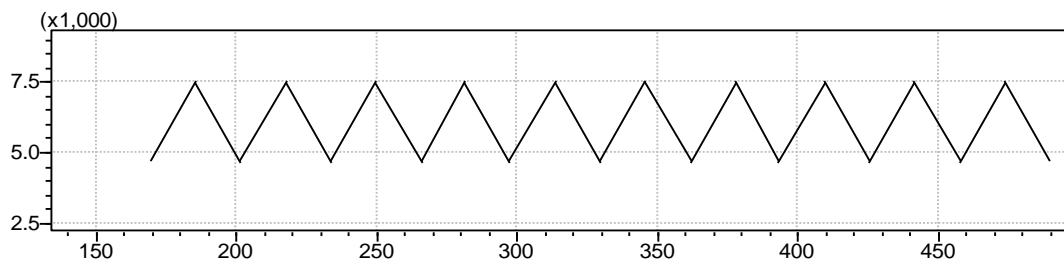
Οι υδρογονάνθρακες που ανιχνεύτηκαν, σύμφωνα με το χρωματογράφημα, παρατίθενται στον Πίνακα 4.5, ταξινομημένοι ανάλογα με τον χρόνο καταγραφής τους. Επίσης, αναγράφεται το μοριακό βάρος κάθε ένωσης.

Τύπος	Όνομα	Χρόνος καταγραφής (min)	Μοριακό Βάρος
C₁₉H₄₀	Nonadecane	4,67	268
C₂₀H₄₂	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	4,94	282
C₂₁H₄₄	Heneicosane	5,3	296
C₂₂H₄₆	Docosane	6,4	310
C₂₅H₅₂	Pentacosane	7,2	352
C₂₆H₅₄	Hexacosane	9,4	366
C₂₈H₅₈	Octacosane	12,5	394
C₂₉H₆₀	Nonacosane	14,4	408
C₃₂H₆₆	Dotriacontane	16,4	450
C₃₆H₇₄	Hexatriacontane	18,5	506
C₄₀H₈₂	Tetracontane	20,6	562
C₅₄H₁₁₀	Tetrapentacontane	22,6	758
C₂₆H₄₈	Phenanthrene, 9- dodecyltetradecahydro	27,9	360
C₃₀H₅₄	Baccharane or 1,1,4a,8,10a,10b- Hexamethyl-8-(4-methylpentyl) octadecahydrochrysene	29,8	414
C₆₀H₁₂₂	Hexacontane	36,7	842

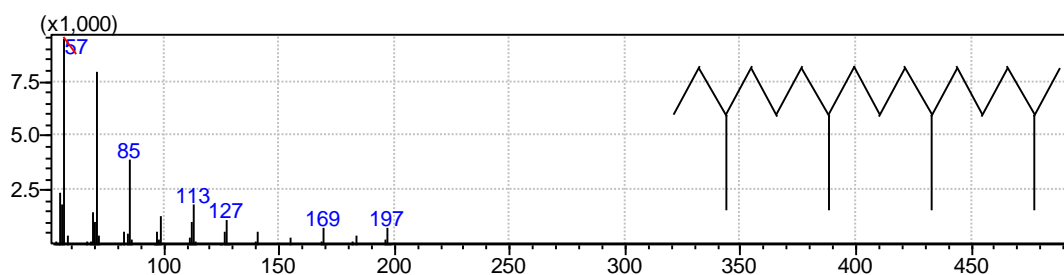
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα ανάλυσης GC-MS στο συμπύκνωμα υδρογονανθράκων

Στο μίγμα εντοπίστηκε μεγάλο ποσοστό υδρογονανθράκων ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας (αλκάνια). Ωστόσο, βρέθηκαν επίσης και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες σε πολύ λιγότερο, όμως, ποσοστό από εκείνο των αλειφατικών. Η ανάλυση GC-MS έδειξε, συγκεκριμένα, την παρουσία μόνο του C₂₆H₄₈ και C₃₀H₅₄ από PAHs με αρωματικούς δακτυλίους, οι οποίοι ανιχνεύθηκαν μετά τα 27 min. Παρόμοιες καταγραφές σημείωσε και η ανάλυση υδρογονανθράκων της Klavina [2011], όπου οι ποσότητες των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων του δείγματός της ήταν πολύ μικρότερες από αυτές των αλειφατικών.

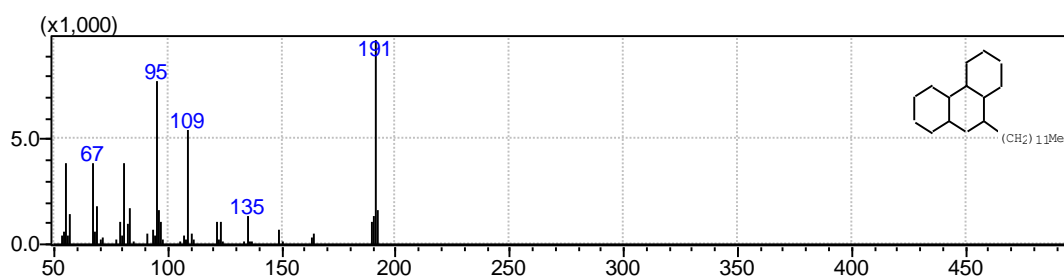
Ενδεικτικά, παρουσιάζονται οι δομές/φάσματα που αντιστοιχούν σε κάποιες κορυφές από το χρωματογράφημα.



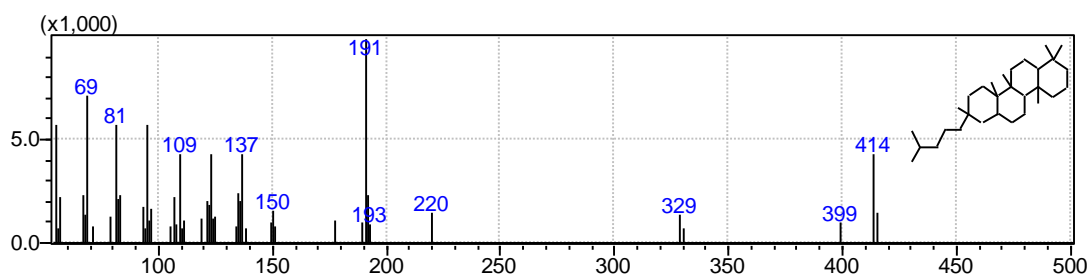
Διάγραμμα 4.3: Αλκάνιο ευθείας αλυσίδας - Heneicosane ($C_{21}H_{44}$)



Διάγραμμα 4.4: Αλκάνιο διακλαδισμένης αλυσίδας - Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl ($C_{20}H_{42}$)



Διάγραμμα 4.5: Πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας - Phenanthrene, 9-dodecyltetradecahydro ($C_{26}H_{48}$)



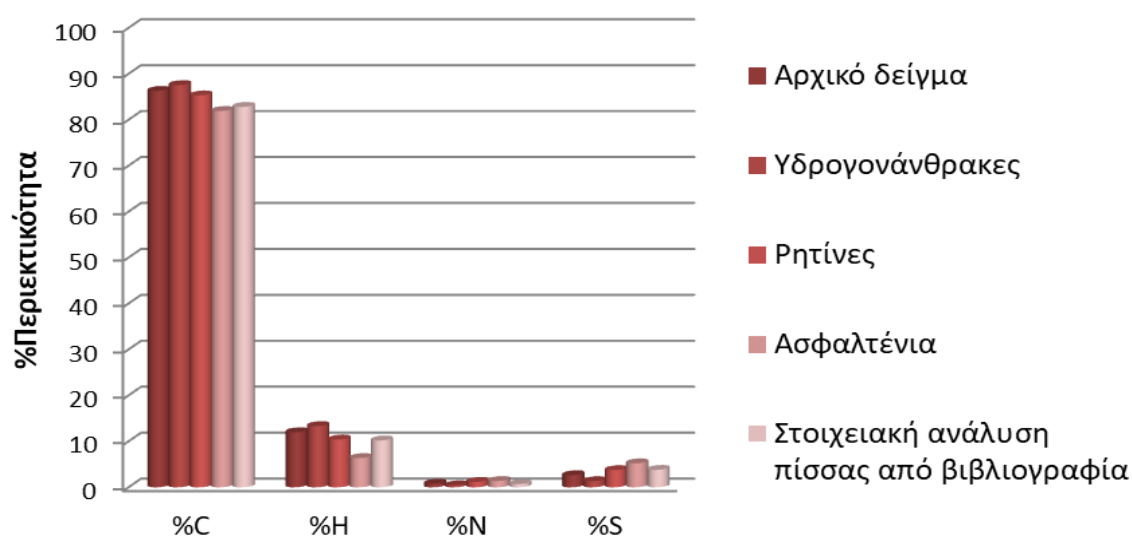
Διάγραμμα 4.6: Πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας - Baccharane or 1,1,4a,8,10a,10b-Hexamethyl-8-(4-methylpentyl) octadecahydrochrysene ($C_{30}H_{54}$)

4.5 Στοιχειακή ανάλυση (Elemental Analysis)

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το πρόγραμμα Callidus 4.1 του στοιχειακού αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O, τόσο για το αρχικό δείγμα όσο και των επιμέρους κλασμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6. Επιπλέον, παραπέμπεται ενδεικτικά η στοιχειακή ανάλυση προϊόντων πετρελαίου από βιβλιογραφικές αναζητήσεις όπως παρουσιάστηκε και στον Πίνακα 1.2 σε προηγούμενο κεφάλαιο, ώστε να πραγματοποιηθεί σύγκριση με το υπό μελέτη απόβλητο.

	%C	%H	%N	%S	%H/C atomic ratio
Αρχικό δείγμα	86,29 ± 2,23	11,98 ± 1,27	0,77 ± 0,04	2,64 ± 0,33	1,67
Υδρογονάνθρακες	87,54 ± 0,16	13,32 ± 2,18	0,44 ± 0,11	1,35 ± 0,49	1,83
Ρητίνες	85,30 ± 1,20	10,41 ± 1,72	1,18 ± 0,07	3,75 ± 0,41	1,46
Ασφαλτένια	81,92 ± 1,20	6,37 ± 1,60	1,39 ± 0,08	5,22 ± 0,40	0,93
Βιβλιογραφικές τιμές					
Πίσσα	80,2 - 86,3	9,8 - 10,8	0,2 - 1,2	0,9 - 6,6	1,42 - 1,50
Βενζίνη	86,0	14,0			1,95
Κηροζίνη	85,98	14,04	0,50	0,20	1,96
Diesel	87,40	12,10	0,10	1,39	1,66
Μαζούτ	87,87	10,70	0,40	0,36	1,46

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης



Διάγραμμα 4.7: Κατανομή των στοιχείων άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, θείου και οξυγόνου στο πισσώδες απόβλητο και στα συστατικά του

Παρατηρώντας τον πίνακα των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης διαπιστώνεται πως ο άνθρακας αντιπροσωπεύει το κύριο στοιχείο σύνθεσης τόσο του αρχικού δείγματος όσο και των επιμέρους απομονωμένων κλασμάτων, ενώ το υδρογόνο ανιχνεύτηκε με χαμηλότερη συγκέντρωση. Η σημαντικά υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα υποδηλώνει ότι τέτοιου είδους απόβλητα μπορούν να επεξεργαστούν με σκοπό την παραγωγή προϊόντων με υψηλά ποσοστά άνθρακα. Επίσης, παρατηρείται πως η υψηλότερη παρουσία του αζώτου και του θείου βρίσκεται στα ασφατένια όπως αναμενόταν λόγω των σύνθετων μιγμάτων στη σύνθεσή τους και συνεπώς χρειάζεται περαιτέρω χημική ή φυσική αναβάθμιση για την μετέπειτα χρήση του [Nciri et al., 2014], ενώ στα υπόλοιπα κλάσματα ανιχνεύτηκαν σε αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα. Αξίζει να σημειωθεί πως οι περιεκτικότητες κυμαίνονται αρκετά κοντά στις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές. Λαμβάνοντας υπόψη, όμως, τον αριθμό ατόμων άνθρακα των κλασμάτων πετρελαίου γίνεται αντιληπτό πως το απόβλητο είναι πιθανόν να περιέχει ποσότητες μόνο από πίσσα και μαζούτ, καθώς από την ανάλυση GC-MS ανιχνεύτηκαν υδρογονάνθρακες με 19 έως 60 άτομα άνθρακα.

Η περιεκτικότητα σε θείο μπορεί να είναι 1-7% κατά μάζα στην πίσσα και μπορεί να αποτελείται από πολλές διαφορετικές ενώσεις θείου όπωςθειοφένια και σουλφίδια. Αν και οι αζωτούχες ενώσεις δεν είναι τόσο συνηθισμένες, σε ορισμένες πίσσες υπάρχουν ομάδες πυρρόλης, ινδόλης και καρβαζόλης [Asphalt Institute and Eurobitume, 2015].

Επιπλέον, οι Nciri et al. [2014] πραγματοποίησαν χαρακτηρισμό πισσώδων υλικών και τα αποτελέσματα που προέκυψαν ανέρχονταν σε συγκέντρωση άνθρακα 84,44%, υδρογόνου 9,19%, αζώτου 0,43% και θείου 5,69%. Τέλος, η ατομική αναλογία υδρογόνου προς άνθρακα (%H/C atomic ratio) αντιστοιχούσε σε 1,31%. Γίνεται αντιληπτό πάλι πως το υπό μελέτη υλικό προσεγγίζει τη σύνθεση της πίσσας έχοντας το ίδιο οργανικό υλικό.

Οι ρητίνες, όπως ήδη έγινε αναφορά, είναι ενδιάμεσες ουσίες μεταξύ υδρογονανθράκων και ασφατενίων. Η μετάβαση από ρητίνες σε ασφατένια συνοδεύεται από περαιτέρω αύξηση του κλάσματος των ατόμων άνθρακα σε αρωματικές δομές με αύξηση της έκτασης συμπύκνωσής τους, όπως επιβεβαιώνεται από τη μείωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο, από 10,41 σε 6,37%, και αύξηση της αναλογίας C:H από 0,68 σε 1,07.

Τέλος, από τα παραπάνω δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης έλαβε χώρα ο υπολογισμός της ατομικής αναλογίας υδρογόνου προς άνθρακα (%H/C atomic ratio). Όσο υψηλότερη είναι η αναλογία H/C της πίσσας, τόσο υψηλότερη είναι η αξία του ως πρώτη ύλη διυλιστηρίου λόγω των χαμηλότερων απαιτήσεων υδρογόνου. Τα στοιχεία που σχετίζονται με την αναλογία H/C είναι η καμπύλη απόσταξης, η βαρύτητα της πίσσας, το σημείο

ροής και το ιξώδες της πίσσας. Συνήθως, οι πίσσες με υψηλές αναλογίες H/C είναι γενικά πιο διαλυτές και εύτηκτες από εκείνες με χαμηλές αναλογίες H/C. Από την άλλη μεριά, η πετρελαϊκή πίσσα έχει τη χαμηλότερη ατομική αναλογία H/C σε σύγκριση με άλλα πισσώδη υλικά. Αυτό μπορεί να ληφθεί ως πρόσθετη ένδειξη της υψηλότερης ωριμότητας των δειγμάτων πετρελαίου καθώς ο λόγος H/C των πισσών μειώνεται με την αυξανόμενη ωριμότητα [Nciri et al., 2014].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

5.1 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, από τον χαρακτηρισμό δείγματος πισσώδους αποβλήτου, το οποίο προήλθε από άγνωστη πηγή εντός διυλιστηρίου πετρελαίου.

Κατά τη διεκπεραίωση των πειραμάτων έγιναν αντιληπτές οι δυσκολίες χειρισμού του δείγματος λόγω της πολύπλοκης σύστασής του, με αποτέλεσμα ο λεπτομερής χαρακτηρισμός του πισσώδους αποβλήτου να καθίσταται μία αρκετά σύνθετη διαδικασία. Έτσι, για τον λόγο αυτό και στο πλαίσιο του προπτυχιακού επιπέδου, προσδιορίστηκαν μόνο οι κύριες ιδιότητές του.

Αρχικά, το απόβλητο εμπίπτει στη κατηγορία αποβλήτων: «Άλλες Πίσσες – 05 01 08*», σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (ΕΚΑ) λόγω της περιεκτικότητας σε αυτό πισσούχων υλικών και ως υλικό πρόκειται για ένα μαύρο στερεό θερμοπλαστικό υλικό, χαρακτηριστικής οσμής, κολλώδες και ιδιαίτερα ιξώδες που επρέπε να θερμανθεί ή να αραιωθεί, προτού να γίνει ρευστό.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν συγκρίθηκαν με τα χαρακτηριστικά γνωστών πετρελαϊκών κλασμάτων ώστε να εκτιμηθεί από που έχει προκύψει το υπό μελέτη απόβλητο. Το συμπέρασμα είναι πως το δείγμα συγκλίνει σε όλους τους χαρακτηρισμούς με την πίσσα και ως προς τη στοιχειακή ανάλυση φαίνεται να περιέχεται και ποσότητα από μαζούτ. Τα υπόλοιπα πετρελαϊκά κλάσματα απορρίπτονται λόγω του μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα στη σύστασή τους. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις και με ασφατικά υλικά ώστε να φανούν οι προοπτικές αξιοποίησης του αποβλήτου ως ασφαλτικό πρόσθετο και τα αποτελέσματα προέκυψαν αρκετά ενθαρρυντικά.

Αναλυτικότερα, η υψηλή περιεκτικότητα πτητικών στερεών και κατ' επέκταση η μηδαμινή τέφρα στο δείγμα, συνεπάγεται με την εμφάνιση μεγάλου ποσοστού οργανικών ενώσεων, το οποίο επιβεβαιώνεται και στις περαιτέρω αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Το οργανικό κλάσμα του δείγματος που αποτελείται από κορεσμένους υδρογονάνθρακες και από μικρό ποσοστό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, καθιστούν το υπό μελέτη κλάσμα υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Πρέπει, ωστόσο, να εκτιμηθούν οι συγκεντρώσεις αυτών ανάλογα με τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς της εκάστοτε διεργασίας διαχείρισης.

Στη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων παρατηρήθηκαν υψηλές τιμές σε άνθρακα, ο οποίος αντιπροσωπεύει το κύριο στοιχείο σύνθεσης τόσο του

αρχικού δείγματος όσο και των επιμέρους απομονωμένων κλασμάτων. Οι σχετικά σημαντικές τιμές περιεκτικότητας θείου που διαπιστώθηκαν κυρίως στα ασφαλένια, πρέπει να ληφθούν υπόψιν σε περίπτωση καύσης, καθώς θα απελευθερωθούν εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO_2) στα προϊόντα καύσης.

Η υψηλή αναλογία υδρογονανθράκων στο αρχικά ακατέργαστο δείγμα είναι κατάλληλη για την παρασκευή συνθέσεων ασφάλτου καθώς αυξάνουν τη ρευστότητα, γεγονός που αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά κριτήρια για την κατασκευή δρόμων.

Στο δείγμα του πισσώδους αποβλήτου περιέχονταν νάτριο, ασβέστιο μαγνήσιο, αργίλιο και βανάδιο σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες, όμως, ταυτίζονται με τιμές μετάλλων σε δείγματα καθαρής πίσσας. Τα υπόλοιπα τοξικά βαρέα μέταλλα ανιχνεύθηκαν σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις κι έτσι δεν επιβαρύνουν το δείγμα. Η καταλληλότητα, όμως, ή μη, για τη χρήση του υλικού εξαρτάται από τα απαιτούμενα όρια κάθε πρακτικής π.χ. καύσης ή χρήσης ως ασφαλικό πρόσθετο.

Συμπερασματικά, αξίζει να σημειωθεί πως έγινε εφικτός ο διαχωρισμός του αντιπροσωπευτικού δείγματος πισσώδους αποβλήτου στα επιμέρους κλάσματα των υδρογονανθράκων, ρητινών, ασφαλενίων, καρβενίων και καρβοειδών, παρά τις μικρές αποκλίσεις στο ισοζύγιο μάζας κατά την κλασματοποίηση. Ως αποτέλεσμα έχει εξαχθεί μια ενδεικτική «εικόνα» της σύστασης του πισσώδους αποβλήτου και επιτρέπεται η πρόβλεψη μιας πιθανής συμπεριφοράς ενός δοκιμαστικού δείγματος κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του σε πίσσα, καθώς, βιβλιογραφικά, η απόκλιση στη σύστασή του με αυτή των επεξεργασμένων ασφαλικών υλικών και των δειγμάτων καθαρής πίσσας είναι πολύ μικρή. Συνεπώς, είναι ενθαρρυντική η ικανότητα χρήσης του υπό μελέτη αποβλήτου ως ασφαλικό πρόσθετο.

5.2 Μελλοντική έρευνα

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας κρίθηκαν αρκετά ενθαρρυντικά, καθώς επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός των κλασμάτων του δείγματος και ο χαρακτηρισμός των κύριων ιδιοτήτων του, με αποτέλεσμα να προτείνεται η περαιτέρω μελέτη και βελτιστοποίηση του εν λόγω εγχειρήματος.

Πιο αναλυτικά προτείνεται:

- Διερεύνηση χρήσης τού υπό μελέτη δείγματος ως πρόσθετο σε ασφαλτομίγματα, με θερμοσταθμική ανάλυση για την εκτίμηση της αντίστασης του υλικού σε οξειδωτικό περιβάλλον, της θερμικής σταθερότητάς του και της κινητικής αποσύνθεσης.
- Εκτίμηση κόστους και δυνατότητας βιομηχανικής εκχύλισης για χρήση του υλικού ως καύσιμο ή πρόσθετο σε ασφαλτομίγματα για επαναχρησιμοποίηση σε βιομηχανικό επίπεδο.
- Ποσοτική διερεύνηση υδρογονανθράκων και εκτίμηση ανάλογα με τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς της εκάστοτε διεργασίας διαχείρισης.
- Εκτενής μελέτη με αέρια χρωματογραφία για την αξιολόγηση της καταλληλότητας του πισσώδους αποβλήτου ως πρόσθετο για την παραγωγή κωκ [Diez et al., 1998].
- Δοκιμές υπό συνθήκες θερμικής πυρόλυσης για τη μετατροπή του πισσώδους αποβλήτου σε ασφαλτο σύμφωνα με τους Kolmakov et al. [2006] στο άρθρο “Thermal cracking of acid tars to asphalts as a process for utilization of refinery wastes”.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής:

Asphalt Institute Inc., European Bitumen Association-Eurobitume, The Bitumen Industry - A Global Perspective, Production, chemistry, use, specification and occupational exposure, Second Edition, IS-230, ISBN 978-1-934154-61-8, USA, 2011

Asphalt Institute Inc., European Bitumen Association-Eurobitume, The Bitumen Industry - A Global Perspective, Production, chemistry, use, specification and occupational exposure, Third Edition, IS-230, ISBN 978-1-934154-73-1, USA, 2015

Bunger J. W., Thomas K. P., Dorrence S. M., Analysis of Compound Types and Properties of Utah and Athabasca Tar Sand Bitumens. In Gordon Research Conference on Fuel Science, New Hampton, New Hampshire, 1975

CONCAWE, Bitumens and Bitumen Derivatives, no. 92/104, Brussels, 1992

Dando D.A., Martin D.E., A guide for reduction and disposal of waste from oil refineries and marketing installations, CONCAWE, Brussels, 2003

Danha, C., Chihobo, C. H., Musademba, D., Simbi, D. J., Kuipa, P. K., & Jonathan, E., Characterization and utilization of acid tar waste from crude benzol processing for environmental sustainability, Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology, pp. 16-21, 2014

Diez, M. A., Dominguez, A., Barriocanal, C., Alvarez, R., Blanco, C.G., Casal, M.D., & Canga, C.S., Gas chromatographic study for the evaluation of the suitability of bituminous waste material as an additive for coke production, Journal of Chromatography A, 823(1-2), pp. 527-536, 1998

Frolov. A.F, Aminov. A.N , Timrot. S.D., Composition and properties of acid tar and asphalt produced from acid tar, Plenum publishers, 1981

Frolov, A.F., Aminov, A.N., Veselov, A.N., Lysenko, B.G., & Timrot, S.D., Production of paving asphalt from acid tar, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 16.9, pp. 564-566, 1980

Gary J.H., H Tandwerk G.E., Petroleum Refining Technology and Economics, INC, New York, 1975

Gun R. B., Petroleum Bitumens, Khimiya, Moscow, 1990

Hoiberg A.J., Editor, Bituminous: Asphalts, Tars and Pitches, Interscience Publishers, 1964

International Agency for Research on Cancer's Monographs (IARC Monographs), Bitumens and Bitumen Emissions, and Some *N*- and *S*-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 103, ISBN 978 92 832 1326 0, ISSN 1017-1606, Lyon, France, 2011

Kolmakov G.A., Zanozina V.F., Karataev E.N., Grishin D.F., Zorin A.D., Group analysis of acid tars, Petroleum Chemistry, Vol. 46, pp. 16-21, 2006

Kolmakov G.A., Zanozina V.F., Karataev E.N., Grishin D.F., Zorin A.D., Thermal cracking of acid tars to asphalts as a process for utilization of refinery wastes. Petroleum Chemistry, 46.6, pp. 384-388, 2006

Klavina L., Mekss P., Silamikele I., Analysis of hydrocarbons in bitumens from raised bog profiles, University of Latvia, 2011

McKetta J.J., Petroleum Processing Handbook, Technology and Engineering, 1992

McNally T. (Ed.), Polymer modified bitumen: Properties and characterisation. Elsevier, Woodhead Publishing Limited, 2011

Nciri N., Song S., Kim N., Cho N., Chemical characterization of gilsonite bitumen, Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology, 5.5, 1, 2014

Puzinauskas V.P, Corbett L.W., Differences between Petroleum Asphalt, Coal- Tar Pitch and Road Tar. Research Report 78-1, Asphalt Institute, 1978

Razali M.N., Effendi M.L.H.M., Musa M., Yunus R.M., Formulation of bitumen from industrial waste, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Malaysia, 2016

Redelius P.G., The Structure of Asphaltenes in Bitumen, Road Materials and Pavement Design, Vol 7, ISSN 1468-0629, 2006

Speight, J.G. Synthetic Fuels Handbook, Properties, Process and Performance, New York: McGraw Hill, 2008

Sushil, D., Waste management: a systems perspective, Industrial Management & Data Systems, 90.5, pp. 1-67, 1990

Ελληνική:

Αμπατζής Χ., Υπολειμματικά καύσιμα, ΤΕΙ Καβάλας, Καβάλα, 2008

Αντωνάτος Γ., Τεχνολογίες Διαχείρισης Στερεών Υπολειμμάτων Πετρελαίου σε διυλιστήριο, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2014

Γεωργιάδου Ε., Δοντάς Σ., Δρίβας Σ., Ζαφειρόπουλος Π., Καραχάλιος Ε., Κομηνός Ξ., Κωνσταντοπούλου Σ., Μουρελάτου Ε., Πινότση Δ., Ραντίν Λ., Μελέτη εκτίμησης επαγγελματικού κινδύνου στον κλάδο προϊόντων διύλισης πετρελαίου. ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε, Αθήνα, 2008

Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων: υπουργείο περιβάλλοντος, ενέργειας και κλιματικής αλλαγής. Κατάλογος αποβλήτων σύμφωνα με το παράρτημα της απόφασης 2000/532/ΕΚ, όπως έχει τροποποιηθεί με τις αποφάσεις 2001/118/ΕΚ, 2001/119/ΕΚ και 2001/573/ΕΚ

Κυπαρισσίδης Κ., Ανάλυση και σχεδιασμός των ομογενών χημικών αντιδραστήρων, ΑΠΘ., Θεσσαλονίκη, 1992

Λεοντάρη, Χ., Εξυγίανση ρυπασμένων από πετρελαιοειδή εδαφών μέσω θερμικής εκρόφησης και γεωπολυμερισμού, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2016

Μαντζαβά Γ., Το θεσμικό πλαίσιο και ο εθνικός σχεδιασμός για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων, Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ), Η διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων. Παρόν και προοπτικές, ΤΕΕ, Αθήνα, 2010

Μάρακας Χαρίδημος, Στερεά απόβλητα διυλιστηρίου και ηλεκτροκινητική επεξεργασία ελαιώδους λάσπης, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2004

Μπακανάκης Σ., Λίτσης Μ., Καιταντζίδης Μ., Πετρέλαιο. Η Αυτοκρατορία του "Μαύρου Χρυσού" (Ιστορία, Τιμές, Συμφέροντα. Οι Παλιές και Νέες "Αδελφές". Η Ελληνική Περιπέτεια), ISBN13 9789603365914, 2010

Νταγκουνάκη Β., Συγκριτική αξιολόγηση ωριμότητας μητρικών σχηματισμών υδρογονανθράκων του ελληνικού χώρου, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2009

Παπαστάθη Κ., Πετρέλαιο - Διύλιση και προϊόντα, ΤΕΙ Δ. Μακεδονίας, Κοζάνη, 2009

Σαμοθράκη Ε., Εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης με χρήση μικροκυμάτων στην επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με πετρελαιοειδή, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2017

Στούρνας Ε., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002

Τζαμίλης, Π., Χάβας Γ., Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αστικών απορριμάτων Περιφέρεια Κρήτης, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2004

Τζινάκη Α.Μ., Αναλυτικός χαρακτηρισμός και εναλλακτικές χρήσεις στερεών υπολειμμάτων αποθήκευσης πετρελαίου, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2018

Foster Wheeler Italiana (FWI), Έργο εκσυγχρονισμού-αναβάθμισης διυλιστηρίου Ελευσίνας ΕΛΠΕ, 2007

Διαδίκτυο:

www.helpe.gr

www.researchgate.net

el.wikipedia.org

<http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=391&sni%5B524%5D=69>

http://www.mba.aueb.gr/files/VimaEpih/2015-2016/ELPE_Parousiasi.pdf.pdf

<http://www.isfahanbitumen.com/bitumen-blog/145-metal-components-in-bitumen,-tar-elemental-analysis.html>