



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ ΑΠΟ**  
**ΠΕΤΡΕΛΑΙΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΜΕ**  
**ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ**

---

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Εκπόνηση:

Κουτσούρου Κωνσταντίνα

Επιβλέπων καθηγητής:

Ευάγγελος Γιδάρακος

Μέλη επιτροπής:

Ευάγγελος Γιδάρακος, Καθηγητής

Απόστολος Γιαννής, Επίκουρος Καθηγητής

Μαρία Αϊβαλιώτη, Διδάκτορας

## Ευχαριστίες

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

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

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, τον κύριο Ιωάννη Μουκαζή για τη καθοδήγηση και τις συμβουλές που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου. Δεν θα μπορούσα φυσικά να παραλείψω την αμέριστη συμβολή, την εμπιστοσύνη και τις πολύτιμες συμβουλές που μου χάρισε η κυρία Ελένη Καστανάκη, η οποία ενδιαφέρθηκε και ασχολήθηκε εντατικά με την διπλωματική εργασία. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω και την κυρία Ελευθερία Αντωνίου για την βοήθεια και την συμβολή της στην εργασία.

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

- Το Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης,
- Το Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.
- Το εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Ευχαριστώ ακόμη και το προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, καθώς και όλους τους

συναδέλφους που εργάζονταν σε αυτό, για την κατανόηση που υπέδειξαν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων αλλά και για την αρμονική συνύπαρξη.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την ηθική και ψυχολογική στήριξη που μου παρείχαν σε όλα τα χρόνια σπουδών στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και σε όλα πρόσωπα που μου στάθηκαν και με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και στους ανθρώπους της εργασίας μου που με βοήθησαν προσαρμόζοντας το πρόγραμμα της δουλειάς ανάλογα με τις δικές μου ανάγκες. Χωρίς την στήριξη όλων των προαναφερθέντων ατόμων δεν θα είχα καταφέρει να ολοκληρώσω την εργασία αυτή.

## Περίληψη

Η ρύπανση που προκαλείται από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα παγκοσμίως. Όσον αφορά τις βιομηχανικές πηγές ρύπανσης, βασική πηγή είναι οι δραστηριότητες που συνδέονται με ατυχήματα κατά την μεταφορά τους, οι διαρροές λόγω αστοχίας υλικών στις υπόγειες ή υπέργειες δεξαμενές αποθήκευσης κ.α. Για αυτό το λόγο έχει μελετηθεί μια ποικιλία μεθόδων εξυγίανσης και αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών από πετρελαϊκούς ρύπους.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, είχε στόχο την εύρεση ιδανικών συνθηκών για την εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με πετρελαιοειδή χρησιμοποιώντας την τεχνολογία των μικροκυμάτων. Αρχικά, έγινε χαρακτηρισμός του δείγματος ως προς τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του εδάφους καθώς και την συγκέντρωση των μετάλλων που υπάρχουν σε αυτό. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η μέθοδος θερμικής εκρόφησης με χρήση τροποποιημένου οικιακού φούρνου μικροκυμάτων. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η εφαρμοζόμενη ισχύς μικροκυμάτων, 595 και 700W , ο χρόνος εκρόφησης από 5 έως 15 min, η κοκκομετρία εδάφους (λεπτόκοκκο, χοντρόκοκκο και ολικό δείγμα), η χρήση ρύπου (δεκαεξάνιο και diesel) με σκοπό την εύρεση των καταλληλότερων συνθηκών ώστε να επιτευχθεί η μεγαλύτερη απομάκρυνση πετρελαιοειδών. Τέλος, έγινε σύγκριση με προηγούμενες εργασίες που χρησιμοποίησαν έδαφος διαφορετικής σύστασης και αξιολογήθηκε η «σύσταση εδάφους» στην απόδοση της διεργασίας θέρμανσης με μικροκύματα.

Η επεξεργασία με τα μικροκύματα κρίθηκε μετρίως αποτελεσματική για την επεξεργασία ρυπασμένου εδάφους . Συγκεκριμένα, η μέθοδος έδειξε απόδοση απομάκρυνσης 30% για το δεκαεξάνιο και 45% για το diesel στο μείγμα χρώματος. Ως σημαντικότερη λειτουργική παράμετρος για την ικανοποιητική απομάκρυνση των ρύπων κρίθηκε η σύσταση του χρώματος που χρησιμοποιείται σαν δείγμα. Εξίσου σημαντικό είναι επίσης και η γνώση του ρύπου που προσπαθούμε να απομακρύνουμε από το έδαφος. Αντιθέτως, η κοκκομετρία και οι μεταβολές στην ισχύ δεν βοήθησαν στην αύξηση της θερμοκρασίας και δεν επέφεραν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Από περιβαλλοντικής άποψης, κρίθηκε ως ιδανική ισχύς τα 595W και χρόνος 5min για το δεκαεξάνιο και 10min για το diesel.

## Abstract

The pollution caused by industrial and municipal waste is one of the most important environmental issues worldwide. The main sources of soil pollution from petroleum hydrocarbons are human activities associated with accidents during transport, leaks due to material failure in underground or aboveground storage tanks etc. For this reason, various methods of remediation and rehabilitation of contaminated soils by petroleum contaminants have been developed.

This diploma thesis was focused on finding ideal conditions for the remediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbon using microwaves. Initially, the soil sample was characterized by approximate analysis as well by the concentration of metals present in it. Then, the thermal desorption method was applied using a modified household microwave oven, at adjustable power of 595 and 700W, at selected adsorption time (from 5 to 15 min), different soil granulometry (thin, coarse, mixture), different use of hydrocarbons (Hexadecane and diesel) aiming to find the most suitable conditions in order to achieve the greatest pollutant removal.

Microwave treatment hasn't been found to be effective for contaminates soil treatment. Specifically, the method showed a removal efficiency of 30% for Hexadecane and 45% for diesel in the soil mixture. The most important functional parameter for the satisfactory removal of pollutants was the composition of the soil. Equally important is the knowledge of the hydrocarbons that we are trying to remove from the ground. In contrast, the granulometry, variations in both the applied power, didn't help to increase the temperature and did not significantly differentiate the process efficiency. From the environmental point of view, it was considered as ideal power 595W and time 5min for Hexadecane and 10min for diesel.

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Ρύπανση εδαφών .....	12
1.1. Πετρέλαιο .....	12
1.2. Πετρελαϊκή ρύποι .....	14
1.2.1 Ολικοί Πετρελαϊκοί Υδρογονάνθρακες (TPH- Total Petroleum Hydrocarbons) .....	14
1.2.1.1 Αλκάνια .....	14
1.2.1.2 Κυκλοαλκάνια.....	15
1.2.1.3 Αρωματικές ενώσεις.....	15
1.2.2 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs).....	16
1.3. Ντίζελ.....	17
1.4. Κίνηση ρύπων στο έδαφος.....	18
1.4.1 Συμμεταφορά.....	19
1.4.2 Διάχυση .....	20
1.4.3 Διασπορά .....	21
1.5. Νομοθεσία .....	21
Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών ρυπασμένων από πετρελαϊκούς ρύπους .....	22
2.1 Κατηγορίες τεχνολογιών εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών.....	23
2.1.1 Φυσικοχημικές διεργασίες .....	23
2.1.2 Βιολογικές διεργασίες.....	23
2.1.3 Θερμικές επεξεργασίες .....	24
2.1.3.1 In-situ θερμική επεξεργασία .....	24
2.1.3.2 Ex-situ θερμική επεξεργασία .....	24
2.2 Θερμική εκρόφηση .....	26
2.2.1 Μικροκύματα (MW).....	27
2.2.2 Αρχές Διείσδυσης Μικροκυμάτων και της θέρμανσης .....	28
2.2.3 Ο ρόλος του νερού και των ρύπων .....	30
2.2.4 Θέρμανση για καθαρισμό εδαφών .....	31
2.2.5 Βιωσιμότητα και μελλοντική χρήση σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.....	32
Κεφάλαιο 3: Πειραματική Διαδικασία .....	33
3.1 Χαρακτηρισμός εδάφους .....	33

3.1.1. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης μετάλλων .....	33
3.1.2. Φασματομετρία ακτινών X φθορισμού – XRF .....	34
3.2 Προετοιμασία Δείγματος .....	35
3.2.1 Μέτρηση απώλειας πύρωσης... ..	35
3.2.2 Ξήρανση .....	36
3.2.3 Κοκκομετρική Ανάλυση .....	36
3.3 Επιμόλυνση Εδάφους .....	36
3.4 Θερμική εκρόφιση .....	37
3.4.1 Προσδιορισμός TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) .....	38
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συζήτηση .....	41
4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του ρυπασμένου εδάφους .....	41
4.1.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων .....	41
4.1.2 Φασματομετρία ακτινών X φθορισμού- XRF .....	41
4.2 Θερμική εκρόφιση .....	44
4.3 Προσδιορισμός TPH.....	54
4.4 Απόδοση θερμικής εκρόφισης με μικροκύματα .....	61
4.5 Σύγκριση Αποτελεσμάτων με άλλες έρευνες .....	68
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	70
5.1 Συμπεράσματα.....	70
5.2 Προτάσεις.....	71
Βιβλιογραφία .....	72

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Κλάσματα διύλισης .....	13
Πίνακας 1.2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες PAHs ( <i>Lundstedt, S. ,2003</i> ).....	17
Πίνακας 4.1.1 Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης LOI% .....	41
Πίνακας 4.1.2 Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης μετάλλων του εδάφους σε στερεό δείγμα.....	42
Πίνακας 4.1.3 Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης XRF .....	43
Πίνακας 4.2.1 Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με δεκαεξάνιο σε ισχύ 595 W στο ολικό χρώμα .....	44
Πίνακας 4.2.2 Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Δεκαεξάνιο και diesel στο ολικό χρώμα .....	45
Πίνακας 4.2.3 Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Diesel σύμφωνα με την κοκκομετρία του εδάφους .....	47
Πίνακας 4.2.4 Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Diesel σύμφωνα με την κοκκομετρία του εδάφους σε δύο διαφορετικές ισχύς .....	48
Πίνακας 4.2.5 Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς.....	50
Πίνακας 4.2.6 Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Diesel και Δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τύπο εδάφους.....	51
Πίνακας 4.2.7 Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Diesel και Δεκαεξάνιο βασισμένη στην ίδια κοκκομετρία εδάφους και σταθερή ισχύ ακτινοβολήσης.....	52
Πίνακας 4.3.1 Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το δεκαεξάνιο .....	54
Πίνακας 4.3.2 Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το δεκαεξάνιο και το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία .....	55
Πίνακας 4.3.3 Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία και ισχύ .....	56
Πίνακας 4.3.4 Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς.....	57
Πίνακας 4.3.5 Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το Diesel και το Δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τον τύπο εδάφους .....	58

Πίνακας 4.3.6 Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το δεκαεξάνιο και το Diesel .....	59
Πίνακας 4.3.7: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το δεκαεξάνιο και το Diesel στο αρχικό δείγμα... ..	59
Πίνακας 4.4.1 Πίνακας ποσοστού TPH% για το δεκαεξάνιο .....	61
Πίνακας 4.4.2 Πίνακας ποσοστού TPH% για το δεκαεξάνιο και το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία .....	62
Πίνακας 4.4.3 Πίνακας ποσοστού TPH% για το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία και ισχύ.....	63
Πίνακας 4.4.4 Πίνακας ποσοστού TPH% για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς ....	64
Πίνακας 4.4.5 Πίνακας ποσοστού TPH% για το Diesel και το Δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τον τύπο εδάφους.....	65
Πίνακας 4.4.6 Πίνακας ποσοστού TPH% για το δεκαεξάνιο και το Diesel .....	66

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.2.1 Δομικές Σχέσεις υδρογονανθράκων (Πηγή: Potter and Simmons, 1998) .....	14
Διάγραμμα 4.2.1 Διάγραμμα απώλειας μάζας του δείγματος συναρτήσει χρόνου εκρόφησης .....	45
Διάγραμμα 4.2.2 Διάγραμμα απώλειας μάζας δείγματος συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για δεκαεξάνιο και diesel .....	46
Διάγραμμα 4.2.3 Διάγραμμα απώλειας μάζας δείγματος συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το diesel σύμφωνα με την κοκκομετρία του εδάφους .....	47
Διάγραμμα 4.2.4 Διάγραμμα μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το diesel σύμφωνα με την κοκκομετρία του εδάφους σε δύο διαφορετικές ισχύς .....	49
Διάγραμμα 4.2.5 Διάγραμμα μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς .....	50
Διάγραμμα 4.2.6 Διάγραμμα μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το diesel και το δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τύπο εδάφους .....	51
Διάγραμμα 4.2.7 Διάγραμμα μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το diesel και το δεκαεξάνιο βασισμένη στην ίδια κοκκομετρία εδάφους και σταθερή ισχύ ακτινοβολήσης... ..	52
Διάγραμμα 4.3.1 Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης με αρχικό ρύπο το δεκαεξάνιο .....	54

Διάγραμμα 4.3.2 Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για δεκαεξάνιο και diesel σε διαφορετική κοκκομετρία .....	55
Διάγραμμα 4.3.3 Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για diesel σε διαφορετική κοκκομετρία και ισχύ .....	56
Διάγραμμα 4.3.4 Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς .....	57
Διάγραμμα 4.3.5 Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για για το diesel και το δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τύπο εδάφους.....	58
Διάγραμμα 4.3.6 Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για δεκαεξάνιο και diesel στο χοντρόκοκκο έδαφος.....	59
Διάγραμμα 4.4.1 Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για το δεκαεξάνιο .....	61
Διάγραμμα 4.4.2 Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για το δεκαεξάνιο και το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία .....	62
Διάγραμμα 4.4.3 Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για diesel σε διαφορετική κοκκομετρία και ισχύ .....	63
Διάγραμμα 4.4.4 Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς .....	64
Διάγραμμα 4.4.5 Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για το diesel και το δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τύπο εδάφους .....	65
Διάγραμμα 4.4.6 Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για δεκαεξάνιο και diesel για χοντρόκοκκο έδαφος .....	66

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.2.1.1: Μορφή δεκαεξανίου .....	14
Εικόνα 1.2.1.3: Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες .....	15
Εικόνα 1.3.1: Κίνηση ρύπων στο έδαφος .....	18
Εικόνα 1.3.2: Κίνηση πετρελαϊκών ρύπων στο έδαφος .....	19
Εικόνα 3.1.2: Μέθοδος XRF .....	34
Εικόνα 3.4: 1. Τροποποιημένος φούρνος μικροκυμάτων 2.Κωνική φιάλη με μολυσμένο έδαφος 3. Συμπυκνωτής με ψύξη νερού 4.Συλλογή συμπυκνώματος .....	37
Εικόνα 3.4.1: Σχεδιαστική απεικόνιση συσκευής Soxhlet (Διαθέσιμο στο: <a href="https://slideplayer.gr/">https://slideplayer.gr/</a> ) και πραγματική απεικόνιση κατά την εκπόνηση πειραμάτων .....	40

## Εισαγωγή

Η ρύπανση που προκαλείται από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα παγκοσμίως. Ρύπανση ονομάζουμε οποιαδήποτε φυσική και χημική αλλοίωση του περιβάλλοντος, η οποία προκαλείται από φυσικούς και ανθρωπογενείς παράγοντες. Σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης των εδαφών προκαλείται από το πετρέλαιο, τα προϊόντα διύλισης, τα λιπαντικά και τους διάφορους διαλύτες που είναι προϊόντα χημικής βιομηχανίας πετρελαίου. Λόγω της ύπαρξης ποικιλίας υδρογονανθράκων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) και πτητικών αρωματικών ενώσεων στο πετρέλαιο, η ρύπανση από αυτό καθίσταται επικίνδυνη για τους χερσαίους οργανισμούς, την χλωρίδα, και τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Βασικές πηγές ρύπανσης του εδάφους από υδρογονάνθρακες πετρελαιοειδών είναι οι ανθρώπινες δραστηριότητες που συνδέονται με ατυχήματα κατά την μεταφορά τους, διαρροές λόγω αστοχίας υλικών στις υπόγειες ή υπέργειες δεξαμενές αποθήκευσης κ.α.

Οι διαρροές αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν από την παραγωγή του πετρελαίου μέχρι την αποθήκευσή και την προώθηση του. Οι ουσίες αυτές ανάλογα με την γεωμορφολογία και άλλες εξωγενείς συνθήκες ρυπαίνουν τοπικά το έδαφος, ή διασκορπίζονται σε άλλα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (υπόγεια νερά) ή εκπλύνονται σε υδάτινα συστήματα. Για να μπορέσουν να αντιμετωπιστούν οι δυσμενείς επιπτώσεις που δημιουργούνται από την ρύπανση του πετρελαίου έχουν αναπτυχθεί ανάλογες τεχνολογίες εξυγίανσης. Η πιο διαδεδομένη είναι η θερμική επεξεργασία και πιο ειδικά η θερμική εκρόφηση, η οποία αποτελεί μια φυσική διεργασία με βασικό μηχανισμό την θέρμανση του υπό επεξεργασία εδάφους. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να επιτευχθεί με συμβατικό τρόπο ή με μικροκύματα. Τα μικροκύματα έχουν το πλεονέκτημα της γρηγορότερης θέρμανσης του δείγματος και γενικά αποτελούν μία από τις πιο ανερχόμενες τεχνικές θερμικής επεξεργασίας.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη της δυνατότητας εφαρμογής της θερμικής εκρόφησης με χρήση μικροκυμάτων, τροποποιώντας έναν οικιακό φούρνο σε ένα δείγμα ρυπασμένο από πετρελαϊκούς ρύπους.

## Κεφάλαιο 1

### Ρύπανση Εδαφών

Η ρύπανση του εδάφους αναφέρεται στην μείωση της ικανότητας του εδαφικού οικοσυστήματος να επιτελέσει τις βασικές του λειτουργίες, ως αποτέλεσμα της εναπόθεσης οργανικών ή ανόργανων ουσιών. Η ρύπανση του εδάφους είναι μια ειδική περίπτωση της ευρύτερης έννοιας του όρου υποβάθμιση της ποιότητας του εδάφους και αναφέρεται στην χημική του υποβάθμιση. Οι διάφορες αυτές χημικές ουσίες που προκαλούν τη ρύπανση των εδαφών μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικούς ρύπους είτε από ανθρωπογενείς ρύπους και η είσοδός τους στο έδαφος είναι πιθανό να δημιουργήσει ρύπανση των υδάτων.

Η ύπαρξη των διαφόρων χημικών ουσιών στο έδαφος δεν συνιστά ρύπανση από μόνη της. Για να χαρακτηριστούν οι ουσίες αυτές σαν ρύποι και να προκαλέσουν ρύπανση του εδαφικού οικοσυστήματος θα πρέπει να παρεμποδίζουν μία ή περισσότερες εδαφικές λειτουργίες. (Χατάς, 2013)

#### 1.1 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο είναι ένας υγρός οργανικός ρύπος, με υγρή φάση πυκνότητας μικρότερης του νερού, σχηματίζοντας ξεχωριστή φάση πάνω από αυτό (LNAPL). Το αργό πετρέλαιο, είναι ένα πολύπλοκο μίγμα χιλιάδων διαφορετικών ενώσεων που σχηματίστηκαν κάτω από την επιφάνεια της γης από μια ποικιλία οργανικών υλικών, τα οποία υπέστησαν χημική μετατροπή υπό διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες για μεγάλα χρονικά διαστήματα ( Tissot and Welte, 1984). Κατά κύριο λόγο, περιέχει άνθρακα και υδρογόνο που σχηματίζουν μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων που ονομάζονται υδρογονάνθρακες. Επίσης, περιέχει μικρές ποσότητες S, O, N καθώς και μέταλλα όπως νικέλιο, βανάδιο και σίδηρο. Στην διεργασία διύλισης του αργού πετρελαίου τα προϊόντα εμπλουτίζονται με υδρογονάνθρακες, αφήνοντας την μεγαλύτερη ποσότητα των ανόργανων συστατικού του αργού πετρελαίου και άλλους τύπους οργανικών ενώσεων που περιέχουν S, O, N στο υπολειπόμενο υλικό. Η χημική σύσταση και οι φυσικές ιδιότητες του αργού πετρελαίου

και των προϊόντων διύλισής του , ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με την τοποθεσία της πηγής και , για προϊόντα, από την φύση της διεργασίας διύλισης. Το ντίζελ είναι από τα μεσαία κλάσματα απόσταξης αργού πετρελαίου και αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες με C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> και σημεία ζέσεως μεταξύ 250-300 °C. Οι κυριότερες ομάδες υδρογονανθράκων που περιέχονται στο ντίζελ είναι n-αλκάνια, τα υπόλοιπα είναι ισοαλκάνια, κυκλοαλκάνια και αλκυλ-υποκατεστημένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. (Χανιώτης, Ι. & Ποντικός, Μ. (2015)).

Οι ιδιότητες του πετρελαίου που επηρεάζουν τη συμπεριφορά στο περιβάλλον είναι : η πυκνότητα, η πτητικότητα, το ιξώδες, το σημείο ροής και η διαλυτότητα στο νερό. Η πυκνότητα του πετρελαίου εξαρτάται από την σύσταση και σε συνήθεις θερμοκρασίες κυμαίνεται από περίπου 0,7 g/cm<sup>3</sup> για ένα ελαφρύ αργό πετρέλαιο έως τιμές λίγο μεγαλύτερες του 1 g/cm<sup>3</sup> για βαριά πισσώδη συστατικά. Σε γενικές γραμμές το αργό πετρέλαιο είναι πιο αραιό από το γλυκό και το θαλασσινό νερό. Το πετρέλαιο είναι ένα μίγμα ουσιών με διαφορετική πτητικότητα. Ένα μέτρο της πτητικότητας ενός πετρελαίου αποτελούν τα χαρακτηριστικά διύλισής του. Η διύλιση είναι μια διαδικασία κλασματικής απόσταξης κατά την οποία το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται και τα διάφορα κλάσματά του φτάνουν στο σημείο βρασμού τους, εξατμίζονται και κατόπιν ψύχονται και συμπυκνώνονται ξεχωριστά και κατ' αυτόν τον τρόπο διαχωρίζονται. Το ιξώδες του πετρελαίου αποτελεί μέτρο της αντίστασής του στη ροή και αυξάνεται, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Το σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία υπό την οποία εξακολουθεί να ρέει το πετρέλαιο. Τέλος η διαλυτότητα εξαρτάται από την σύσταση του πετρελαίου , τη θερμοκρασία, την αλατότητα και τις λοιπές ιδιότητες του νερού. (Hamam et al., 1987)

Κλάσμα πετρελαίου	Σημείο βρασμού (°C)	Αριθμός ατόμων C
Αέρια πετρελαίου	30	3-4
Ελαφριά βενζίνη	30-140	4-6
Νάφθα	120-175	7-10
Κηροζίνη	165-200	10-14
Ντίζελ	175-365	15-20
Μαζούτ, ασφαλτικό υπόλειμμα	350	≥20

Πηγή: Clark (2003).

**Πίνακας 1.1 :** Κλάσματα διύλισης

## 1.2 Πετρελαϊκοί ρύποι

Το ακατέργαστο πετρέλαιο είναι ένα κολλώδες, σκούρο, υγρό μίγμα υδρογονανθράκων μέσα στο οποίο είναι διαλυμένοι στερεοί και αέριοι υδρογονάνθρακες. Υπάρχουν περίπου διακόσιες με τριακόσιες διαφορετικές χημικές ενώσεις στο πετρέλαιο και το 75-98 % αυτών είναι υδρογονάνθρακες.

### 1.2.1 Ολικοί Πετρελαϊκοί Υδρογονάνθρακες (TPH- Total Petroleum Hydrocarbons)

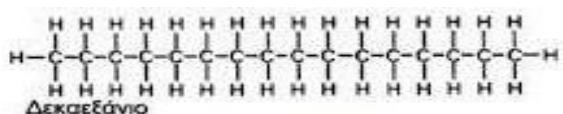
Οι κυριότερες κατηγορίες υδρογονανθράκων του πετρελαίου είναι τα αλκάνια, τα κυκλοαλκάνια και οι αρωματικές ενώσεις (PAHs).



Διάγραμμα 1.2.1: Δομικές Σχέσεις υδρογονανθράκων (Πηγή: Potter and Simmons, 1998)

#### 1.2.1.1 Αλκάνια

Αλκάνια (Παραφίνες) ονομάζονται οι υδρογονάνθρακες, των οποίων τα άτομα συνδέονται με απλούς δεσμούς μεταξύ τους. Ενώσεις που έχουν ένα μέχρι τέσσερα άτομα άνθρακα είναι αέριες, με πέντε έως δεκαέξι άτομα άνθρακα υγρές και από δεκαεπτά άτομα και πάνω είναι στερεές. Τα αλκάνια είναι σχετικά μη τοξικές ενώσεις. Όσο πιο μικρός είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα, τόσο πιο πτητικές και ευδιάλυτες είναι οι ενώσεις στο νερό. (Clark, 2003)



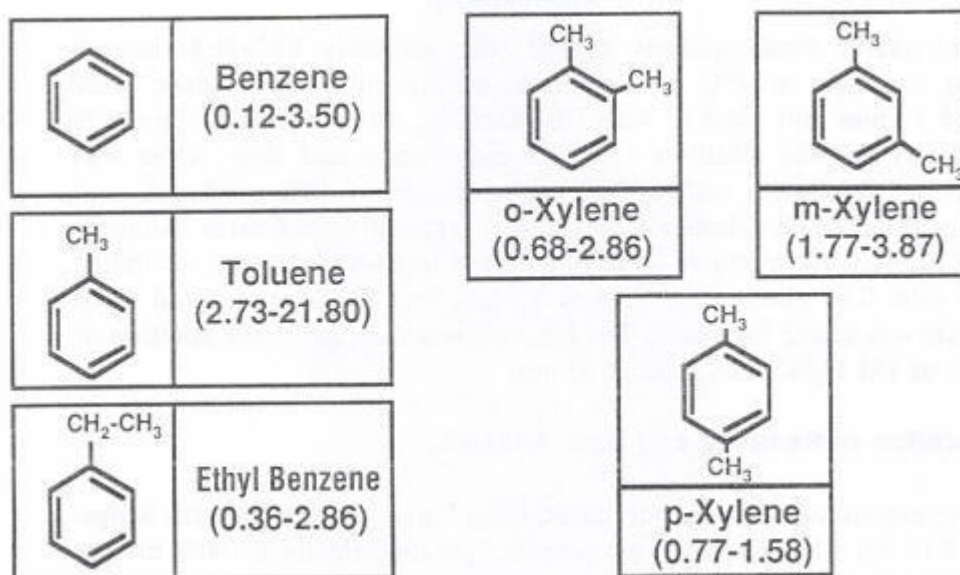
Εικόνα 1.2.1.1 : Μορφή δεκαεξανίου

### 1.2.1.2 Κυκλοαλκάνια

Τα κυκλοαλκάνια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες που στα μόριά τους εμφανίζουν κυκλικές αλυσίδες. Τα κυκλοαλκάνια 5-6 ατόμων άνθρακα αποτελούν το 30-60% του πετρελαίου. (Clark, 2003)

### 1.2.1.3 Αρωματικές ενώσεις

Είναι πτητικές ενώσεις που περιέχουν δακτύλιους βενζολίου και αποτελούν το 4-6% του πετρελαίου. Ειδικά, οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι πολύ τοξικές και επικίνδυνες ενώσεις. Μερικές από αυτές είναι το βενζόλιο, το τουόλιο, το ξυλόλιο, το ναφθαλένιο, το φθορένιο, αλλά και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί, όπως το βενζοπυρένιο, το βενζο-φλουορανθένιο, το βενζό-(g,h,i) περυλένιο κ.α. (Clark, 2003)



**Εικόνα 1.2.1.3:** Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες

### 1.2.2 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν οργανικές ενώσεις που περιέχουν μόνο υδρογόνο και άνθρακα και αποτελούνται από δύο ή παραπάνω αρωματικούς οργανικούς δακτυλίους ενωμένους μεταξύ τους. Μια τέτοια δομή αναφέρεται ως σύστημα συζυγών δακτυλίων. Οι απλούστερες χημικές ουσίες αυτού του είδους είναι το ναφθαλένιο, με δύο αρωματικούς δακτυλίους, το ανθρακένιο και το φαινανθρένιο με ενώσεις τριών δακτυλίων.

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

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

Αν και οι PAHs παρουσιάζουν χαμηλό βαθμό οξείας τοξικότητας για τους ανθρώπους, η αύξηση του μοριακού βάρους της ένωσης ή η αύξηση των αλκιωμένων πλευρικών αλυσίδων των αρωματικών πυρήνων οδηγεί σε αύξηση της οξείας τοξικότητάς τους. Το 1964 ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) εξέδωσε τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των πιο βασικών καρκινογόνων ενώσεων. Αργότερα, κατά την EPA (U.S Environmental Protection Agency) χαρακτηρίστηκαν κάποιες ενώσεις ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας σύμφωνα με την τοξικότητά τους και

συχνότητα εμφάνισης τους (Ντάντος, 2007). Στους ρύπους άμεσης προτεραιότητας περιλαμβάνονται 16 PAHs που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

	Number of rings	Molecular weight	Aqueous solubility (mg/l)	Vapor press. (Pa)	Log $K_{ow}$
Naphthalene	2	128	31	$1.0 \times 10^2$	3.37
Acenaphthylene	3	152	16	$9.0 \times 10^{-1}$	4.00
Acenaphthene	3	154	3.8	$3.0 \times 10^{-1}$	3.92
Fluorene	3	166	1.9	$9.0 \times 10^{-2}$	4.18
Phenanthrene	3	178	1.1	$2.0 \times 10^{-2}$	4.57
Anthracene	3	178	0.045	$1.0 \times 10^{-3}$	4.54
Pyrene	4	202	0.13	$6.0 \times 10^{-4}$	5.18
Fluoranthene	4	202	0.26	$1.2 \times 10^{-3}$	5.22
Benzo[a]anthracene	4	228	0.011	$2.8 \times 10^{-5}$	5.91
Chrysene	4	228	0.006	$5.7 \times 10^{-7}$	5.91
Benzo[b]fluoranthene	5	252	0.0015	-	5.80
Benzo[k]fluoranthene	5	252	0.0008	$5.2 \times 10^{-8}$	6.00
Benzo[a]pyrene	5	252	0.0038	$7.0 \times 10^{-7}$	5.91
Dibenzo[a,b]anthracene	6	278	0.0006	$3.7 \times 10^{-10}$	6.75
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	276	0.00019	-	6.50
Benzo[ghi]perylene	6	276	0.00026	$1.4 \times 10^{-8}$	6.50

**Πίνακας 1.2.2:** Φυσικοχημικές ιδιότητες PAHs ( *Lundstedt, S. ,2003*)

### 1.3 Ντίζελ

Το ντίζελ που παράγεται από πετρέλαιο αποτελείται από περίπου 75% κορεσμένους υδρογονάνθρακες (κυρίως αλκάνια συμπεριλαμβανομένων των *n*-αλκανίων, των ισο-αλκανίων και των κυκλοαλκανίων και 25% αρωματικούς υδρογονάνθρακες συμπεριλαμβανομένων των ναφθαλινίων και των αλκυλοβενζολίων). Επίσης, παρουσιάζει μικρές περιεκτικότητες σε ετεροσυστατικά, δηλαδή ενώσεις κυρίως θείου και αζώτου, οι οποίες είναι εν γένει ανεπιθύμητες. Τα συμβατικά καύσιμα ντίζελ εξατμίζονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 149 °C και 371 °C.

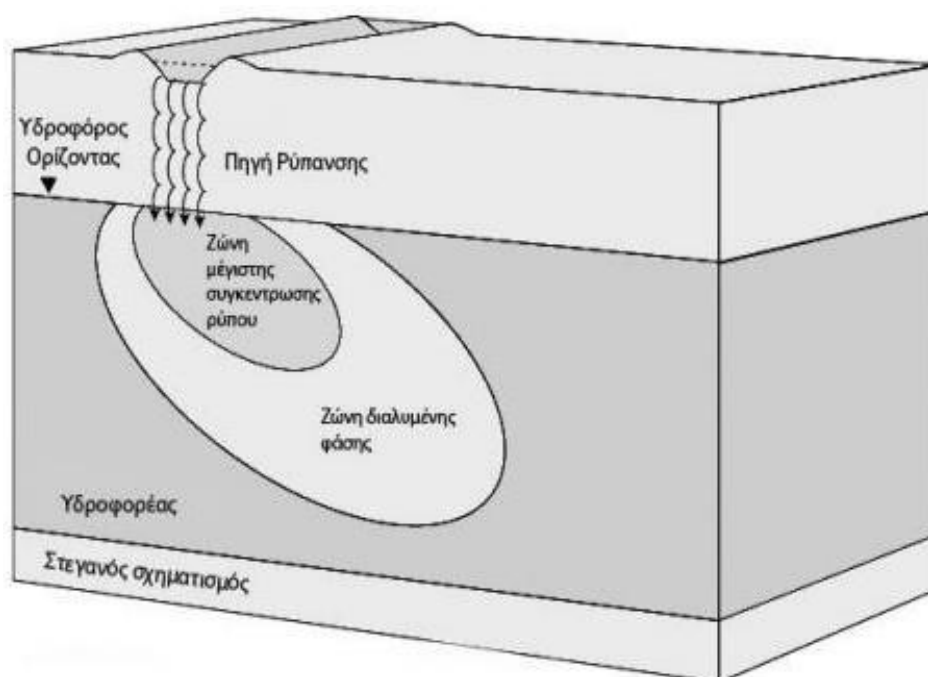
Οι ιδιότητες των καυσίμων ντίζελ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων. Το διωλιστήριο κατά την παραγωγή ενός προϊόντος ντίζελ κάνει προσεκτική επιλογή των συστατικών κλασμάτων που θα αναμιχθούν. Επειδή οι διάφοροι τύποι αργού πετρελαίου αποδίδουν προϊόντα με διαφορετικές τιμές ιδιοτήτων,

τα διυλιστήρια επεξεργάζονται μια ποικιλία αργών πετρελαίων, ώστε να παράγονται τα απαραίτητα κλάσματα. Τότε, η κατάλληλη ανάμιξή τους θα δώσουν προϊόντα με τις επιθυμητές προδιαγραφές.

(Γιαννούλη Αντωνία, 2014)

#### 1.4 Κίνηση ρύπων στο έδαφος

Το έδαφος αποτελεί το πιο γνωστό πορώδες μέσο που συναντάται στο φυσικό κόσμο. Αποτελείται από στερεά (οργανικά και ανόργανα), υγρά (νερό και υδατικά διαλύματα κυρίως ανόργανων αλάτων) και αέρια συστατικά (πχ αέρας) και είναι βιολογικώς ενεργό.

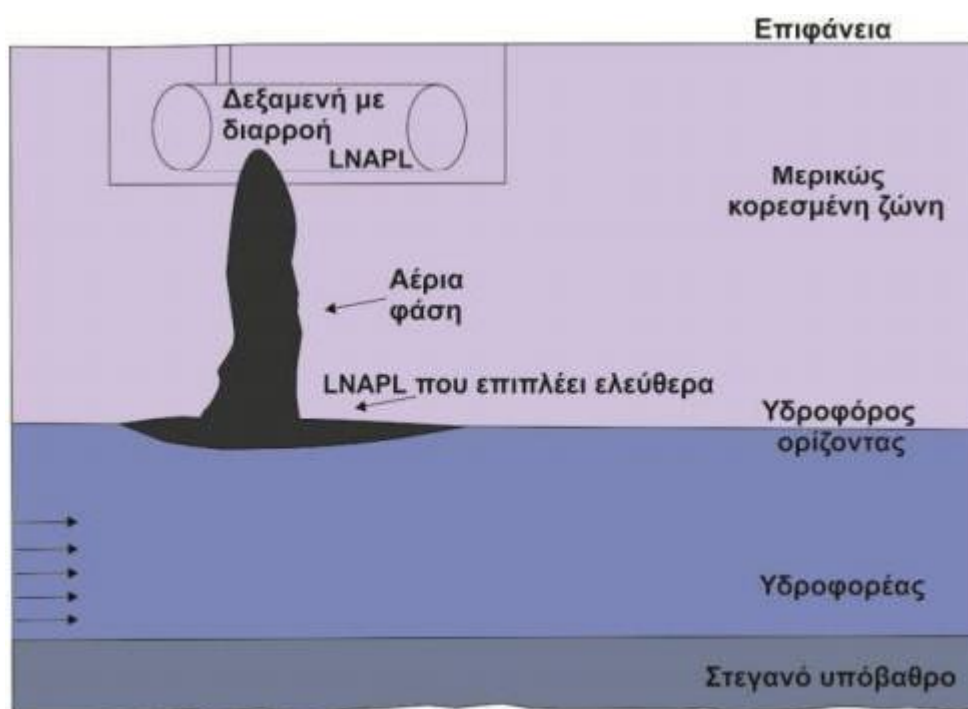


Εικόνα 1.3.1: Κίνηση ρύπων στο έδαφος

Οι ρύποι που εισέρχονται στο έδαφος κινούνται στην μερικώς κορεσμένη ζώνη και ένα μέρος τους συγκρατείται από τους εδαφικούς κόκκους. Οι διαλυμένοι ρύποι όταν φτάσουν στην κορεσμένη ζώνη παρασύρονται από την υπόγεια ροή βαρυτικά και κατεισδύουν προς τα κατάντη (Μαγκανάς, 2004). Η κίνηση των ρύπων οφείλονται στην συµµεταφορά, τη διάχυση και την διασπορά.

Οι LNAPL, όπως οι πετρελαϊκοί ρύποι, κινούνται κατακόρυφα στη μερικώς κορεσμένη ζώνη και συγκεντρώνονται στην οροφή του

υδροφόρου ορίζοντα, όπου εξαπλώνονται πλευρικά, μέχρι να επέλθει κορεσμός στο εδαφικό υλικό.



Εικόνα 1.3.2: Κίνηση πετρελαϊκών ρύπων στο έδαφος

### 1.4.1 Συμμεταφορά

Η διαδικασία κατά την οποία μεταφέρονται διαλυμένες ουσίες με την ροή των υπογείων υδάτων ονομάζεται συμμεταφορά. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί τον κυριότερο μηχανισμό μεταφοράς ρύπων στο έδαφος και στους υπόγειους υδροφορείς και εμφανίζεται σε υψηλές ταχύτητες ροής των υπογείων υδάτων. Ο ρύπος παρασύρεται από το υπόγειο νερό και ακολουθεί την κίνησή του, ανάλογα με τη διαπερατότητα του εδάφους, το τύπο και τη δομή του, το πορώδες και την περιεχόμενη υγρασία. Εάν στο έδαφος συμβαίνει μόνο συμμεταφορά, η μέση ταχύτητα του ρύπου θα είναι ίση με την μέση ταχύτητα των υπογείων υδάτων. Σε αυτή τη περίπτωση η ροή περιγράφεται από τον νόμο του Darcy:

$$v_x = \frac{K}{n_e} * \frac{dh}{dx}$$

Όπου:

$u_x$ : η οριζόντια ταχύτητα υπογείου νερού (L/T)

K: η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα (L/T)

$n_e$ : το πορώδες του υδροφορέα (αδιάστατο)

$\frac{dh}{dx}$ : η υδραυλική κλίση του υδροφορέα (αδιάστατο)

(Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

### 1.4.2 Διάχυση

Οι ρύποι μπορεί να βρεθούν σε ασυνεχείς εδαφικούς πόρους και να μην έρθουν σε επαφή με την υπόγεια ροή του νερού, έτσι θα αναγκαστούν να κινηθούν με άλλους τρόπους. Διάχυση ονομάζεται η κίνηση των ρύπων από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης και αποτελεί ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας το οποίο οφείλεται στην κίνηση Brown, δηλαδή στην κινητική ενέργεια των μορίων. Σαν αποτέλεσμα έχει την εξάπλωση του ρύπου από το σημείο εισαγωγής του σε ένα πορώδες μέσο, ακόμη και στην περίπτωση που δεν υπάρχει υπόγεια ροή.

Σε μικρές ή μηδενικές ταχύτητες ροής η διάχυση περιγράφεται από τον νόμο του Fick:

$$J_D = -D_d * \frac{dC}{dz}$$

Όπου:  $D_d$ : ο συντελεστής μοριακής διάχυσης ( $L^2/T$ )

C: η συγκέντρωση ( $M/L^3$ )

z: η κάθετη απόσταση (m)

(Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

### 1.4.3 Διασπορά

Η διασπορά αντιστοιχεί στην εξάπλωση ή την διάλυση του ρύπου στο υπόγειο νερό ως αποτέλεσμα την μοριακής διάχυσης, η οποία εμφανίζεται όταν υπάρχει μεταβολή της συγκέντρωσης στο σύστημα, όσο και της μίξης του ρύπου, εξαιτίας την αναταραχής και της ταχύτητας του υδροφορέα.

Η διασπορά οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη στερεών διαφορετικού μεγέθους μέσα στους πόρους και εξαρτάται από την στατιστική κατανομή της ταχύτητας του ρευστού. Επομένως, η κίνηση ενός ρευστού και η ταχύτητά του εξαρτάται από το μονοπάτι που ακολουθεί, το μήκος του και το μέγεθος των πόρων. Η ροή λόγω υδροδυναμικής- μηχανικής διασποράς εκφράζεται από την σχέση:

$$J_H = -D_H * \frac{dC}{dz}$$

Όπου :  $D_H$ : Ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς ( $L^2/T$ )

$C$ : Η συγκέντρωση ( $M/L^3$ )

$z$  : η κάθετη απόσταση (m)

(Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

### 1.5 Νομοθεσία

Οι βλαπτικές συνέπειες από την ρύπανση του περιβάλλοντος παίρνουν διάφορες διαστάσεις ανάλογα με το είδος, την ποσότητα και την διάρκεια παραμονής των ρύπων στο περιβάλλον. Ένας τρόπος χαρακτηρισμού των επικίνδυνων ρυπογόνων ουσιών είναι και αυτός που δίνεται από την Οδηγία 2000/60/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπου χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Στις επικίνδυνες ουσίες
- Στις ουσίες προτεραιότητας
- Και στους ρύπους

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες ανήκουν στους ρύπους.

## Κεφάλαιο 2

### Μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών ρυπασμένων από πετρελαϊκούς ρύπους

Η έντονη ρύπανση και τα επακόλουθα προβλήματα που προκύπτουν από αυτή στο υπέδαφος, σε συνδυασμό με τους μηχανισμούς μεταφοράς και μετασχηματισμού των ρύπων, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολλών αποτελεσματικών τεχνολογιών αποκατάστασης εδάφους και υπογείων υδάτων. Οι υπάρχουσες τεχνολογίες είναι αρκετά εξειδικευμένες και μπορούν να ταξινομηθούν σε ξεχωριστές κατηγορίες βάση κάποιου συγκεκριμένου κριτηρίου. Διακρίνονται σε in-situ και ex-situ ανάλογα με το αν εφαρμόζονται απευθείας στο πεδίο, χωρίς να γίνει απομάκρυνση του ρυπασμένου μέσου (εδάφους ή υπογείου νερού) ή αν περιλαμβάνει την απομάκρυνση του ρυπασμένου μέσου και την επεξεργασία του μακριά από το πεδίο σε ειδικές εγκαταστάσεις.

Διάκριση μπορεί να γίνει ακόμα για τους μηχανισμούς τους οποίους εκμεταλλεύεται κάθε τεχνολογία για την απομάκρυνση του εκάστοτε ρύπου, έτσι οι μέθοδοι διαχωρίζονται σε φυσικές, χημικές και βιοεξυγίανσης. Τέλος, μπορούν να διαχωριστούν με βάση την επίδραση που έχουν στον ρύπο, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει την πλήρη καταστροφή του, την απομάκρυνσή του από το ρυπασμένο πεδίο, τη δέσμευσή του ή απλά τον περιορισμό του.

Η επιλογή της σωστής τεχνολογίας αποκατάστασης γίνεται βάσει ορισμένων κριτηρίων όπως:

- Ο τύπος και τα χαρακτηριστικά του υφιστάμενου ρύπου
- Τα χαρακτηριστικά του προς εξυγίανση πεδίου
- Ο εκάστοτε στόχος εξυγίανσης
- Το κόστος της προτεινόμενης τεχνολογίας .

## 2.1 Κατηγορίες τεχνολογιών εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών

### 2.1.1 Φυσικοχημικές διεργασίες

Οι τεχνολογίες αποκατάστασης ταξινομούνται βάσει πολλών κριτηρίων, το σημαντικότερο εξ αυτών όμως είναι το είδος της διεργασίας που χρησιμοποιούν για την εξυγίανση των υφιστάμενων ρύπων. Οι

φυσικοχημικές διεργασίες αποτελούνται από τις εξής μεθόδους:

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

### 2.1.2 Βιολογικές διεργασίες

Στη δεύτερη κατηγορία τεχνολογιών αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών βρίσκεται η βιολογική επεξεργασία (ή βιοεξυγίανση). Στον συγκεκριμένο τρόπο εξυγίανσης γίνεται χρήση βιοτικών διαδικασιών για την αποδόμηση ή το μετασχηματισμό των ρύπων του εδάφους σε λιγότερο τοξικούς ή ακόμη και στην πλήρη αποκατάσταση της ρύπανσης.

Στην βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνεται οι εξής μέθοδοι:

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

### 2.1.3 Θερμικές επεξεργασίες

Τελευταία κατηγορία αποτελεί η θερμική επεξεργασία. Σαν βασικό στόχο έχει την καταστροφή οργανικών, κυρίως, ρύπων και την μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), υδρατμούς και ανόργανα τελικά προϊόντα. Ανάλογα με την θερμοκρασία που αναπτύσσεται, επιτυγχάνεται διαφορετικό ποσοστό καταστροφής των υφιστάμενων ρύπων και έκλυση απαερίων διαφορετικής σύστασης. Σε πολλές περιπτώσεις η θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξάτμιση των ρύπων και το φυσικό τους διαχωρισμό από το έδαφος.

Η θερμική επεξεργασία μπορεί να χωριστεί σε in-situ και ex-situ και η κάθε υποκατηγορία έχει τις δικές της τεχνολογίες εφαρμογής.

#### 2.1.3.1 In-situ θερμική επεξεργασία

Η in-situ θερμική επεξεργασία περιλαμβάνει την θέρμανση του προς εξυγίανση εδάφους είτε σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, με στόχο την τήξη του εδάφους και την καταστροφή των υφιστάμενων ρύπων, είτε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με στόχο την ενίσχυση της εξάτμισης των πτητικών ρύπων. Η θέρμανση του εδάφους μπορεί να γίνει με την χρήση ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας και εισαγωγή θερμού αέρα και/ή ατμών. (Σαμοθράκη Ευαγγελία, 2017)

#### 2.1.3.2 Ex-situ θερμική επεξεργασία

Οι βασικότερες ex-situ τεχνολογίες είναι η αποτέφρωση, η πυρόλυση και η θερμική εκρόφηση.

-Αποτέφρωση:

Η διαδικασία της αποτέφρωσης περιλαμβάνει την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών ( $870\text{--}1200^\circ\text{C}$ ) για την εξάτμιση, την αποσύνθεση και/ή την καταστροφή οργανικών ρύπων, παρουσία οξυγόνου. Χρειάζεται κατάλληλη επεξεργασία και καύση του προς επεξεργασία εδάφους σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να επιτευχθεί θερμική αποσύνθεση των οργανικών ρύπων. Οι ρύποι αυτοί μετατρέπονται κυρίως σε διοξείδιο του

άνθρακα και νερό, ενώ παράλληλα παράγονται και άλλες ενώσεις όπως οξείδια του αζώτου και του θείου, αμμωνία, υδροχλώριο, αλογονωμένα οξέα, κ.α. Τα αερίδια που παράγονται από την αποτέφρωση χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή, καθώς και ειδική επεξεργασία. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα είδη αποτεφρωτών, εκ των οποίων είναι: ο αποτεφρωτής κυκλοφορούντος κλίνης, ο αποτεφρωτής ρευστοποιημένης κλίνης, ο αποτεφρωτής υπέρυθρης καύσης και ο αποτεφρωτής περιστρεφόμενου κλιβάνου.

#### -Πυρόλυση:

Η πυρόλυση είναι μια από τις πιο διαδεδομένες θερμικές μεθόδους εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών, η οποία περιλαμβάνει την θερμική αποδόμηση οργανικών ρύπων με απουσία οξυγόνου ή άλλων αντιδρώντων αερίων. Λαμβάνει χώρα υπό πίεση και σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 430°C, ενώ τα τελικά προϊόντα της είναι καύσιμα αέρια συστατικά, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), υδρογόνο (H<sub>2</sub>) κ.α., μικρές ποσότητες υγρών και ένα στερεό υπόλειμμα που περιέχει άνθρακα και τέφρα.

#### -Θερμική εκρόφηση (thermal desorption) :

Η θερμική εκρόφηση αποτελεί μια φυσική διαδικασία χωρισμού, η οποία περιλαμβάνει θέρμανση του προς επεξεργασία εδάφους για την εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των οργανικών ρύπων, οι οποίοι στη συνέχεια οδηγούνται σε ειδικό σύστημα επεξεργασίας. Η συγκεκριμένη διεργασία παρουσιάζει αποτελεσματικότητα για εξυγίανση ρυπασμένου εδάφους από πτητικά οργανικά συστατικά, ημι-πτητικούς οργανικούς ρύπους, PAHs, PCB και κατά κύριο λόγο από πετρελαιοειδή (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

## 2.2 Θερμική εκρόφηση

Όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η θερμική εκρόφηση είναι διεργασία αποκατάστασης της ρύπανσης του εδάφους. Κατά την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου, γίνεται επιλογή κατάλληλης θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής, ώστε να επιτευχθεί η εξάτμιση και όχι η οξείδωση των οργανικών ρύπων.

Οι διαθέσιμοι τρόποι θερμικής εκρόφησης εδαφικών ρύπων είναι οι εξής:

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

Τα βασικά μέσα όπου επιτυγχάνεται η θερμική επεξεργασία είναι τα εξής:

- Τα έμμεσα ενεργοποιημένα περιστροφικά συστήματα ( Indirect fired rotary systems)
- Οι άμεσα ενεργοποιημένοι περιστροφικοί απορροφητές (Direct fired rotary desorbers)
- Τα θερμαινόμενα συστήματα (Heated screw systems)
- Ακτινοβολία μικροκυμάτων (Microwave)  
(McGowan et al. ,2002).

Η ακτινοβολία μικροκυμάτων είναι μία ανερχόμενη μέθοδος θερμικής εκρόφησης και εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών, όπου επιτυγχάνει την σχεδόν ελεγχόμενη θέρμανση χωρίς προβλήματα ρύπανσης της επιφάνειας μεταφοράς θερμότητας. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ως

πηγή ενέργειας για την ενίσχυση της ενεργειακής απόδοσης της θερμικής επεξεργασίας του ρύπου στο έδαφος. Το ποσοστό των Ολικών Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων (TPH) είναι αυτό που έχει σκοπό να ελαττωθεί με την χρήση των μικροκυμάτων στο έδαφος. (Koh et al., 2015)

### 2.2.1 Μικροκύματα (MW)

Η τεχνολογία των μικροκυμάτων στις μέρες μας είναι ένα ισχυρό εργαλείο σε πολλές ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Έχει εφαρμοστεί στην επικοινωνία, το ραδιοηλεκσκόπιο στην αστρονομία, σύστημα παρακολούθησης (ραντάρ), σύστημα εντοπισμού θέσης (GPS) αλλά και σε τεχνολογίες θέρμανσης, όπως η εξορυκτική μεταλλουργία, η επεξεργασία ξήρανσης, η επεξεργασία τσιμέντου και σκυροδέματος, η βιομηχανία τροφίμων και η επεξεργασία πετρελαίου. Η χρήση των μικροκυμάτων αρχικά εστίασε στην ανάκτηση πόρων πλούσιων σε ενέργεια όπως το βιοαέριο, το βιο-πετρέλαιο και θρεπτικών συστατικών για την επεξεργασία της ιλύος (αναερόβια χώνευση) και πιο σημαντικά για την αποκατάσταση.

Η συγκεκριμένη μέθοδος θέρμανσης έχει αρκετά πλεονεκτήματα ως προς την αποκατάσταση εδάφους και υδροφορέων, καθώς και την απομάκρυνση αρκετών αποβλήτων. Μερικά από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα συνοψίζονται παρακάτω:

- Δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλο αριθμό ρύπων και στις μήτρες χωρίς να περιορίζονται από τις φυσικές τους ικανότητες.
- Υψηλότερη ικανότητα, έναντι των συμβατικών, θερμικής αποκατάστασης και τη θέρμανση των ακτινοβολημένων υλικών πιο γρήγορα και ομοιογενώς.
- Υψηλή ευελιξία με δυνατότητα στιγμιαίας ρύθμισης της θερμοκρασίας ισχύος απόκρισης.
- Βελτιωμένη ευκολία ελέγχου κινδύνου.
- Δυνατότητες υψηλής θερμοκρασίας.
- Ικανή in-situ επεξεργασία αποβλήτων (Pietro P. Falciglia, et.al.,2018).

Βέβαια, υπάρχουν και κάποια αρνητικά στην εφαρμογή των μικροκυμάτων. Σύμφωνα με τον Nelson(1996) , η μέθοδος είναι αρκετά κοστοβόρα , εφόσον απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας για να επιτευχθεί η επιθυμητή απομάκρυνση των ρύπων. Ακόμα και τα υψηλά επίπεδα επιφανειακής υγρασίας του εδάφους καθιστούν την μέθοδο ακριβή (Lal and Reed, 1980; Rice and Putham, 1977). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει βιβλιογραφία σχετική με την πραγματική απαίτηση ενέργειας της μεθόδου για την εφαρμογή της σε πεδίο (Mavrogiamopoulos et al., 2000). Παρά την ύπαρξη των παραπάνω μειονεκτημάτων , η μέθοδος της ακτινοβολήσης με μικροκύματα είναι αρκετά ελκυστική σαν in-situ μέθοδος καθώς για την εφαρμογή συμβατικών μεθόδων συχνά απαιτούνται κοστοβόρες διεργασίες όπως οι ανασκαφές, τα έξοδα μεταφοράς και καυσίμων. (Chien, 2012).

### 2.2.2 Αρχές Διείσδυσης Μικροκυμάτων και της θέρμανσης

Τα μικροκύματα, είναι μία ζώνη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με συχνότητες από 300MHz-300GHz, δηλαδή μεταξύ υπέρυθρου και ραδιοκυμάτων, και αντιστοιχούν σε μήκη κύματος 1-100 cm. Για να μην υπάρχει κίνδυνος παρεμβολής σε συχνότητες που χρησιμοποιούνται για άλλους σκοπούς, όπως στην επικοινωνία, στην ιατρική κ.α., αλλά και για τεχνικούς λόγους, ορίστηκε η συχνότητα 2,45 GHz σε χημικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Αποτελούνται από δύο κάθετα πεδία, τα ηλεκτρικά (E) και τα μαγνητικά (B). Κατά την διάρκεια της ακτινοβολήσης, η ηλεκτρική ενέργεια απορροφάται εν μέρη από το ακτινοβολημένο μέσο και μετατρέπεται σε θερμότητα, σύμφωνα με τον νόμο Lambert και Beer, δημιουργώντας μια εκθετική μείωση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου (ε) με την απόσταση από την πηγή μικροκυμάτων. Αυτός ο μηχανισμός μετατροπής είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας θερμικής επίδρασης (thermal effect) που συνδέεται με την αρχή θέρμανσης των μικροκυμάτων. Η παρουσία ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου προκαλεί την περιστροφή των δίπολων του νερού και άλλων πολικών ουσιών που υπάρχουν στο μέσο. Οι διαμοριακές αυτές τριβές έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία θερμότητας, άρα όταν ένα μέσο διαπερνάται από ένα πεδίο μικροκυμάτων απορροφά ενέργεια με αποτέλεσμα μια γρήγορη θέρμανση.( Pietro P. Falciglia, et.al.,2018)

Η θέρμανση με μικροκύματα είναι το αντίθετο της συμβατικής θέρμανσης, όπου η θερμότητα μεταφέρεται στην επιφάνεια του υλικού (από εξωτερική πηγή θερμότητας) μέσω συναγωγής, μεταφοράς ή ακτινοβολίας και στην συνέχεια μεταφέρεται προς τις δροσερές εσωτερικές περιοχές με θερμική αγωγή. Αντίθετα, τα μικροκύματα διεισδύουν στα υλικά και έτσι παράγεται θερμότητα σε όλο τον όγκο του υλικού και όχι από μια εξωτερική πηγή.

Η μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου ( $\varepsilon_d$ ) στο μέσο εξαρτάται από το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο  $\varepsilon_o$ , τη διείσδυση στο βάθος ( $D_p$ ) και την απόσταση ( $d$ ) από την πηγή:

$$\varepsilon_d = \varepsilon_o * e^{\frac{d}{D_p}}$$

Το  $D_p$  ορίζεται ως η απόσταση από το  $d$  στην οποία η ισχύς πέφτει στο 0,37 από την τιμή του στο σημείο εκπομπής.

$$D_p = \frac{\lambda_o}{2 * \pi} * \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon''}$$

Όπου:  $\lambda_o$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

Τα υλικά που κατηγοριοποιούνται ως αγωγοί δεν μπορούν να διαπεραστούν με μικροκύματα ενώ περνούν μέσω των υλικών χαμηλής απώλειας (διάφανη). Ισχυροί απορροφητές είναι οι :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{TiO}_2$ . Καταλύτες λόγω υψηλού διηλεκτρικού χαρακτήρα είναι ο ενεργός άνθρακας (AC), το  $\text{Cu}_2\text{O}$ , το  $\text{NaOH}$ , το  $\text{MnO}_2$ , ο γραφίτης και η γλυκερόλη ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ). Η σχετική έκταση της θέρμανσης μικροκυμάτων κάθε δεδομένου υλικού μπορεί να προσδιοριστεί με έναν όρο που ονομάζεται εφαπτομένη απώλειας.

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Γενικά, τα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε υψηλής ( $\tan\delta > 0,5$ ) , μέσης ( 0,1-0,5) ή χαμηλής απορρόφησης μικροκυμάτων ( $< 0,1$ ). (Pietro P. Falciglia, et.al.,2018)

### 2.2.3 Ο ρόλος του νερού και των ρύπων

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των στοιχείων ή των ενώσεων που υπάρχουν στην ρυπασμένη μήτρα επηρεάζει σημαντικά την ικανότητα των μικροκυμάτων στην διείσδυση και τη θέρμανση. Αυτό μεταβάλλει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα της εφαρμογής απολύμανσης/αποτοξίνωσης με μικροκύματα. Το νερό (υγρασία), η φύση του ρυπαντή, το περιεχόμενο της ουσίας, καθώς και η σύνθεση της μήτρας είναι οι κύριοι παράγοντες επηρεασμού. Λόγω των διηλεκτρικών σταθερών ( $\epsilon' = 78$ ,  $\epsilon'' = 12,5$ ,  $\tan\delta = 0,16$  στους  $25^\circ\text{C}$ ) το νερό θεωρείται το καλύτερο απορροφητικό μέσο μικροκυμάτων και ως εκ τούτου το περιεχόμενό του αυξάνει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό και την ένταση της διαδικασίας θέρμανσης.

Η ακτινοβολία μικροκυμάτων των  $2,45\text{GHz}$ , οδήγησε σε βελτιωμένη θερμική εκρόφηση ρύπων και ενεργοποίηση ατμού απόσταξης. Ο ατμός αυτός είναι προσωρινός και ενεργός έως ότου εξατμιστεί πλήρως το νερό κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης. Η αρχική παρουσία του νερού μπορεί να επηρεάσει τη διηλεκτρική συμπεριφορά του μέσου και συνεπώς τη διείσδυση μικροκυμάτων και τη διαδικασία θέρμανσης για ολόκληρη επεξεργασία αποκατάστασης. Το νερό σε υψηλά επίπεδα αποτελεί βασικό παράγοντα αποκατάστασης διαδικασιών, ωστόσο μπορεί να κάνει το σύστημα πιο ενδοθερμικό.

Η παρουσία υψηλών διηλεκτρικών ρύπων επιτρέπει την επεξεργασία με ενισχυμένα μικροκύματα μέχρι και την αφαίρεσή τους. Όταν ένας ρύπος έχει διηλεκτρικές ιδιότητες πολύ υψηλότερες από αυτές τις μήτρας, έχει υψηλότερη ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας μικροκυμάτων και την μετατρέπει σε θερμότητα, έτσι οδηγεί σε ένα φαινόμενο που ονομάζεται επιλεκτική θέρμανση (selective heating). Αυτό δημιουργεί τοπικές θερμότητες, πολύ υψηλότερες από την υπάρχουσα θερμοκρασία της μήτρας, η οποία τελικά οδηγεί σε άμεση και πολύ γρήγορη εξάτμιση του ρυπαντή.

#### 2.2.4 Θέρμανση για καθαρισμό εδαφών

Από έρευνες έχει αποδειχθεί ότι για έδαφος βαριά μολυσμένο με PAHs έχει επιτευχθεί 95% απομάκρυνση υπό μέτρια επεξεργασία ενώ είναι και πιθανή η πλήρης αποκατάσταση των εδαφών αυτών κάτω από υψηλές δυνάμεις ισχύος μικροκυμάτων ή σε μεγάλα χρονικά διαστήματα παραμονής. Πιο ελαφριοί PAHs μπορούν να αφαιρεθούν έως και 100% από το έδαφος. Η απομάκρυνση είναι εφικτή για το διφαινύλιο (Bph) ή το φθορένιο (Flu), ενώ οι υπολειματικές συγκεντρώσεις μειώθηκαν σε λιγότερο από 2 mg/kg για ανθρακένιο (Ant) ή φαινανθρένιο (Phe). Υπάρχουν τέσσερις μηχανισμοί οι οποίοι μπορεί να ευθύνονται για την απομάκρυνση:

- 1) Εξάτμιση με θερμική εκρόφηση
- 2) Εκλεκτική εξάτμιση θέρμανσης
- 3) Μοριακό σπάσιμο δεσμών
- 4) Απογύμνωση λόγω διεργασιών απόσταξης με ατμό.

(Pietro P. Falciglia et al, 2018)

Σε έρευνα που έγινε από τους Falciglia et al. , αμμώδες χώμα μολύνθηκε τεχνητά με ντίζελ και ήταν ενυδατωμένο με διαφορετικές ποσότητες και περιεκτικότητες σε νερό, καθώς και θερμικώς επεξεργασμένο σε μικροκύματα ισχύος 100-1000W, έδειξε ότι η λειτουργική ισχύς επηρέασε σημαντικά την κινητική απομάκρυνσης, και το έδαφος που είχε την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υγρασία είχε σημαντική επίδραση στην θερμότητα, την διαφοροποίηση και την αποδοτικότητα των μικροκυμάτων. Τέλος, η υφή του εδάφους και οι θερμοδυναμικές και διηλεκτρικές ιδιότητες των εδαφών είχαν πολύ σημαντική επίδραση στις θερμικές/απολυμαντικές δράσεις των μικροκυμάτων.

(Pietro P. Falciglia et al , 2013)

### 2.2.5 Βιωσιμότητα και μελλοντική χρήση σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Η χρήση της θέρμανσης με μικροκύματα έχει προταθεί για την επεξεργασία ιλύος ή ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων συμπεριλαμβανομένων των νοσοκομειακών αποβλήτων, των ελαστικών και των βιομηχανικών. Σε γενικές γραμμές, η θέρμανση με μικροκύματα είναι πολύ πλεονεκτική και φιλική με το περιβάλλον τεχνολογία σε εργαστηριακή κλίμακα για απολύμανση/αποτοξίνωση περιβαλλοντικών εφαρμογών σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης όπως η αποτέφρωση, η συμβατική πυρόλυση και η θερμική εκρόφηση. Είναι προτιμώμενη επιλογή σε σύγκριση με συμβατικές τεχνικές χημικής ή φυσικής θέρμανσης στην επεξεργασία μολυσμένων εδαφών όταν τα εδάφη είναι φυσικά ή αυξημένα τα διηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά. Όσον αφορά την απομάκρυνση των μολυσματικών ουσιών και η βιωσιμότητα της ενέργειας, οι καλύτερες επιδόσεις μπορούν να επιτευχθούν στην παρουσία υψηλά πολικών προσροφημένων ρύπων, όταν με επιλεκτική θέρμανση δημιουργούνται μηχανισμοί, συμβάλλοντας σε μια βελτιωμένη αφαίρεση ρύπων. Αυτό συμβάλλει, σαφώς, στη μη τροποποίηση των χαρακτηριστικών του εδάφους και συνεπώς επιτρέπει διαδικασίες επαναχρησιμοποίησης των εδαφών. Τα μικροκύματα είναι μια αποτελεσματική και βιώσιμη τεχνική, με ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας ( περίπου 150 kwh/ton) που αντιστοιχεί σε ένα ενεργειακό εύρος τιμών κόστους περίπου 18-27 ευρώ/ton. (Pietro P. Falciglia et al, 2018)

Τα μικροκύματα (MW) και η βιωσιμότητά τους πρόσφατα μέσω μιας ανάλυσης κύκλου ζωής (LCA) εφαρμόστηκαν για ένα έργο απολύμανσης πραγματικής κλίμακας για μολυσμένα εδάφη με υδρογονάνθρακες. Αυτά τα δεδομένα σε συνδυασμό με την πολύ υψηλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης και τον σύντομο χρόνο αποκατάστασης και σε σύγκριση με το κόστος των άλλων διαθέσιμων τεχνολογιών, καθιστούν τα μικροκυμάτων ως βιώσιμη εναλλακτική λύση. (Pietro P. Falciglia et al, 2018)

## Κεφάλαιο 3

### Πειραματική Διαδικασία

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πειραματική μέθοδος που ακολουθήθηκε, ώστε να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Αρχικά, το δείγμα χαρακτηρίστηκε ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητές του, έπειτα εφαρμόστηκε μέθοδος θερμικής εκρόφησης, ώστε να απομακρυνθούν οι οργανικοί ρύποι από το έδαφος. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε με τη χρήση τροποποιημένου φούρνου μικροκυμάτων με λειτουργία στα GHz.

#### 3.1 Χαρακτηρισμός εδάφους

##### 3.1.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων

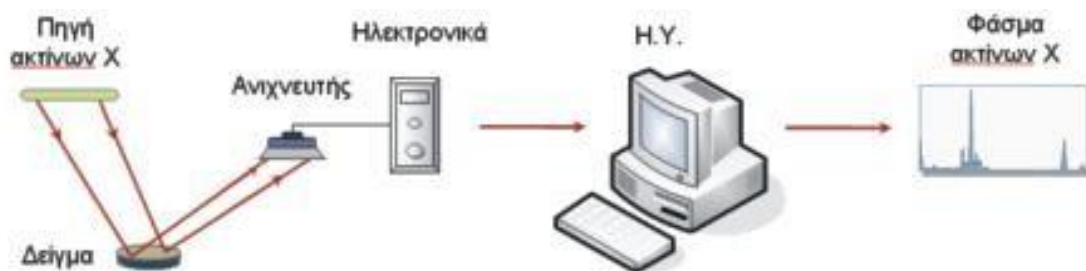
Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των κυριότερων μετάλλων στο δείγμα, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η μέθοδος, απαιτεί την μετατροπή του στερεού δείγματος σε υγρό, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων οξέων. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται όξινη χώνευση.

Η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε είναι η εξής:

Αρχικά, ζυγίστηκαν δείγματα ποσότητας περίπου 0,3g το καθένα και τοποθετήθηκαν σε φάλλον με καπάκι. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 10ml νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) σε καθένα από τα φάλλον με το αρχικό δείγμα. Τα δοχεία, σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 3 ημέρες, προκειμένου να γίνει διαλυτοποίηση των μετάλλων. Το νιτρικό οξύ έχει την ικανότητα να διαλύει τη μήτρα του χώματος και να την διαλυτοποιεί. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της όξινης χώνευσης, ακολούθησε διήθηση με φίλτρα 0,45μm, η αραίωση του δείγματος με υπερκάθαρο νερό στα 45ml ( NANOPURE ) και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ICP-MS.

### 3.1.2 Φασματομετρία ακτινών X φθορισμού – XRF

Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτινών-X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Στο φάσμα ακτινών-X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημιποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Η μέθοδος της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF), αποτελεί μια σημαντική μέθοδο ενόργανης ανάλυσης.



Εικόνα 3.1.2: Μέθοδος XRF

Η φασματοσκοπία φθορισμού προέρχεται από την εκπομπή δευτερογενών ακτινών-X κατά την ακτινοβολήση του δείγματος με πρωτογενείς ακτίνες-X. Τα άτομα του δείγματος δέχονται ακτίνες-X υψηλής ενέργειας, μεγαλύτερης από αυτή του δεσμού ηλεκτρονίων, απόρροια του οποίου καθίστανται η μετακίνηση ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στις εξωτερικές στοιβάδες. Ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων καλύπτουν στην συνέχεια τις κενές θέσεις που δημιουργούνται. Κατά την μετακίνηση αυτή των ηλεκτρονίων, γίνεται εκπομπή ακτινών-X, όπου ορίζεται ως δευτερογενή ακτινοβολία. Η υψηλή διακριτική ικανότητα και ο προσδιορισμός πολλών χημικών στοιχείων αποτελούν τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου. Θεωρητικά, μπορούν να προσδιοριστούν όλα τα στοιχεία εκτός από το

υδρογόνο και το ήλιο. Μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλαπλές μετρήσεις σε ένα αντικείμενο χωρίς να είναι χρονοβόρες, ανεξάρτητα από την εικόνα, το μέγεθος και τη σύσταση του.

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

## 3.2 Προετοιμασία Δείγματος

### 3.2.1 Μέτρηση απώλειας πύρωσης

Η μέτρηση αυτή γίνεται για την εύρεση ποσότητας υγρασίας ή τυχόν ξένων προσμίξεων που χάνονται, όταν το δείγμα φλέγεται υπό συνθήκες που έχουν οριστεί. Συγκεκριμένα, αποτελεί την επί τοις εκατό απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού του ξηρού βάρους μετά την καύση του.

Για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης, χρησιμοποιήθηκαν 5g στερεού δείγματος, που είχε ξηρανθεί στους 60°C. Η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε σε πορσελάνινη κάψα και ζυγίστηκε. Στην συνέχεια εισήλθε στον κλίβανο ο οποίος τέθηκε σε λειτουργία για 2h στους 1050°C. Τέλος, το σκεύος απομακρύνθηκε από τον φούρνο μετά το πέρας των ωρών με μακριά λαβίδα και διατηρήθηκε υπό συνθήκες έλλειψης υγρασίας, μέχρι να ζυγιστεί.

Ο υπολογισμός της απώλειας πύρωσης δίδεται από τον ακόλουθο τύπο:

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

Όπου:

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

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

### 3.2.2 Ξήρανση

Όλο το δείγμα μεταφέρθηκε στην μυλόπετρα που υπάρχει σε τμήμα των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων ώστε να σπάσουν όλα τα μεγάλα υλικά και έπειτα ξηράθηκε στους 60°C. Η ξήρανση του δείγματος έγινε με σκοπό να προστεθεί η υγρασία που κρίθηκε κατάλληλη για την συγκεκριμένη διεργασία τεχνητά. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των βιβλιογραφιών η ιδανική υγρασία κυμαίνεται από 15-35% και επιλέχθηκε το 30% .

### 3.2.3 Κοκκομετρική ανάλυση

Για να γίνει έλεγχος την απόδοσης της θερμικής εκρόφησης με την χρήση μικροκυμάτων στο δείγμα, χρησιμοποιήθηκαν τρία είδη δειγμάτων, το ολικό αρχικό δείγμα, το λεπτόκοκκο δείγμα και το χοντρόκοκκο. Για την συλλογή του χοντρόκοκκου και του λεπτόκοκκου δείγματος χρησιμοποιήθηκαν κόσκινο διαμέτρου 65mm. Έτσι, όσο από το δείγμα είχε μεγαλύτερα σωματίδια από 65mm χαρακτηρίστηκε ως χοντρόκοκκο, και το δείγμα που είχε σωματίδια μικρότερα από 65mm χαρακτηρίστηκε ως λεπτόκοκκο.

Στην αρχή τοποθετήθηκε δείγμα στο κόσκινο, το οποίο ήταν ενωμένο με ένα ταψάκι από την κάτω μεριά για να συλλέγεται το λεπτόκοκκο δείγμα και ένα καπάκι από την πάνω μεριά για να μην φεύγει το δείγμα με μορφή σκόνης. Στη συνέχεια ανακινούμε το σύστημα αυτό ώστε να περάσει το δείγμα από τις οπές του κόσκινου. Τέλος με ένα πινέλο βοηθάμε τυχόν δείγμα που έχει κολλήσει στις οπές να φύγει και ανακινούμε πάλι. Έπειτα, συλλέγουμε το δείγμα και το ζυγίζουμε.

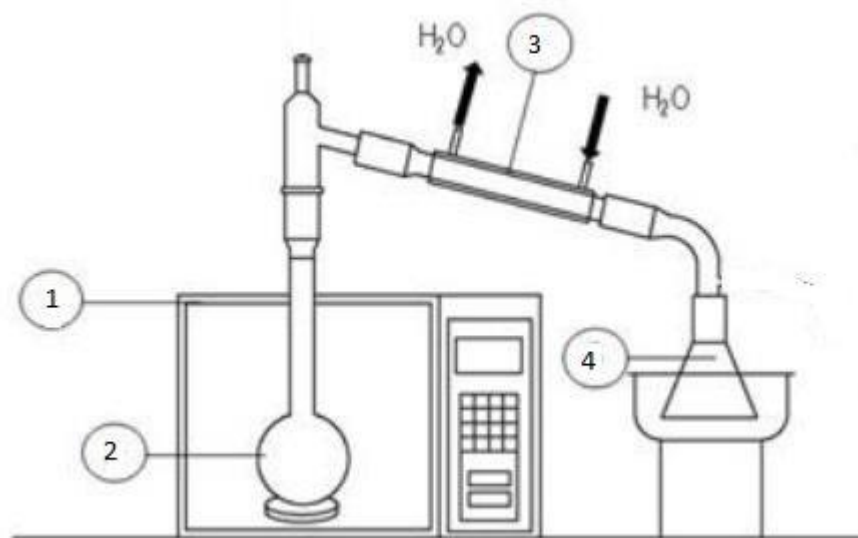
## 3.3 Επιμόλυνση Εδάφους

Για να επιτευχθεί ο σκοπός της παρούσας εργασίας επιμολύνθηκε γνωστό δείγμα χώματος με συγκεκριμένους ρύπους, με στόχο την καταγραφή των αποδόσεων απομάκρυνσης του ρύπου και των θερμοκρασιών που θα αναπτύξουν. Ως ρύποι επιλέχθηκαν το δεκαεξάνιο, το οποίο είναι το πιο δύσκολο μέρος για την απορρόπηση με μικροκύματα αφού είναι μη πολικό, και το πετρέλαιο diesel. Σαν κατάλληλος τρόπος ανάμιξης του με το δείγμα επιλέχθηκε η χρήση διαίθυλο-εθέρα. Ο διαίθυλο-εθέρας βοηθάει στην καλύτερη ανάμιξη του μίγματος και ο ρύπος κατανέμεται ομοιόμορφα στο δείγμα, καθώς επίσης, εξατμίζεται σε συνθήκες περιβάλλοντος και δεν θα επηρεάζει καθόλου την εξέλιξη και τις

μετρήσεις του πειράματος. Έτσι, σε ζυγισμένη κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 30g δείγματος, χώματος κοσκινισμένου και ξηραμένου, περιχύθηκαν 7ml δεκαεξανίου ή πετρελαίου diesel και 20ml διαίθυλο-εθέρα. Στη συνέχεια, η κωνική φιάλη σκεπάζεται κατάλληλα και τοποθετείται σε τράπεζα ανάδευσης για 1 ημέρα. Μετά το πέρας της ημέρας η φιάλη ανοίγει και γίνεται εξάτμιση του διαίθυλο-εθέρα σε συνθήκες περιβάλλοντος για 2 μέρες. Έπειτα προστίθενται 9ml νερό, ώστε να δημιουργηθεί το ποσοστό υγρασίας που επιθυμούμε, και αφήνεται για άλλες 2 μέρες να απορροφηθεί από το δείγμα σε κλειστό δοχείο.

### 3.4 Θερμική εκρόφηση

Οι δοκιμές της θερμικής εκρόφησης πραγματοποιήθηκαν με την χρήση συσκευής μικροκυμάτων ως πηγή θέρμανσης. Η βασική πειραματική διάταξη αποτελείται από έναν κατάλληλα τροποποιημένο οικιακό φούρνο μικροκυμάτων ρυθμιζόμενης ισχύος 595W και λειτουργίας για χρόνους 5, 7,5 , 10 , 12,5 και 15 λεπτών. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 3.4 :** 1. Τροποποιημένος φούρνος μικροκυμάτων 2.Κωνική φιάλη με μολυσμένο έδαφος 3. Συμπυκνωτής με ψύξη νερού 4.Συλλογή συμπυκνώματος

Η όλη διεργασία λάμβανε χώρα σε κωνική φιάλη με εσμύρισμα , στη οποία έχει εφαρμοστεί κατάλληλος προσαρμογέας ώστε να είναι εφικτή η διοχέτευση των απαερίων στον συμπυκνωτή. Για την συμπύκνωση των απαερίων, χρησιμοποιήθηκε ως ψυκτικό μέσο παροχή κρύου νερού. Η συλλογή συμπυκνώματος πραγματοποιήθηκε σε ογκομετρική φιάλη, όπου πραγματοποιήθηκε ψύξη αυτού με χρήση πάγου.

Για τα πειραματικά αποτελέσματα διεξήχθησαν δοκιμές σε διαφορετικές συνθήκες χρόνου επίδρασης και ισχύος ακτινοβολήσης. Η πειραματική διαδικασία προέβλεπε τα βήματα που παρατίθενται παρακάτω:

- Ζυγίστηκε η φιάλη που είχε μέσα το δείγμα εδάφους επιμολυσμένο και άλλη μία για την συλλογή του συμπυκνώματος.
- Τοποθετήθηκε η φιάλη που περιείχε το δείγμα στο φούρνο και ενώθηκε με την υποδοχή του συμπυκνωτή.
- Ξεκίνησε η λειτουργία του φούρνου μικροκυμάτων υπό συγκεκριμένες συνθήκες ισχύος και χρόνου κάθε φορά.
- Συλλέχθηκε ακτινοβολημένο δείγμα και τοποθετήθηκε σε ειδικό φιλτράκι για να μεταβεί στην διαδικασία της εκχύλισης με Soxhlet.

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

Η περιεκτικότητα του κάθε δείγματος σε υδρογονάνθρακες, μπόρεσε να προσδιοριστεί με εκχύλιση, η οποία πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο 3540C της EPA. Αυτή είναι μία μέθοδος εκχύλισης μη πτητικών και ημιπτητικών οργανικών συστατικών από στερεά δείγματα, και η χρήση της συσκευής Soxhlet εξασφαλίζει την αποτελεσματική επαφή του δείγματος με τον διαλύτη. Το εκχύλισμα που προκύπτει μετά από μία μέρα της διαδικασίας αυτής, αρχικά συμπυκνώνεται με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα και στην συνέχεια με θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα και ταυτόχρονη ροή αζώτου. Ο προσδιορισμός έγινε μόνο στα δείγματα που είχαν υποστεί θερμική επεξεργασία.

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

Η συσκευή Soxhlet αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Μία γυάλινη σφαιρική φιάλη των 500ml στην οποία προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη δεκαεξανίου
- Πλέγμα θερμότητας
- Εκχυλιστήρας Soxhlet
- Υποδοχέας δείγματος
- Ψυκτήρας.

Για την ολοκλήρωση της μεθόδου αυτής χρειάστηκαν ακόμα:

- Γυάλινα σφαιρίδια βρασμού
- Συσκευή εξάτμισης
- Ειδικά φιλτράκια
- Υαλοβάμβακας
- Ενεργοποιημένο Θεικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) στους  $400^\circ\text{C}$  για 4h
- Εξάνιο
- Παγάκια ή παγοκύστες
- Μικρά φιαλίδια
- Πηγή αερίου αζώτου
- Πιπέτες Pasteur.

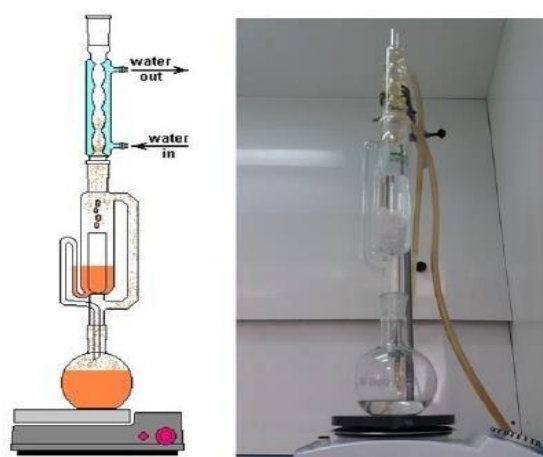
Η μεθοδολογία ήταν η εξής:

Αρχικά ζυγίστηκαν 5g δείγματος σε ειδικό φιλτράκι και προστέθηκε επαρκής ποσότητα ενεργοποιημένου θεικού νατρίου και έγινε καλή ανάμιξη του μίγματος. Στη συνέχεια, καλύφθηκε το δείγμα που ήταν τοποθετημένο στο φιλτράκι με εργαστηριακό υαλοβάμβακα και τοποθετήθηκε μέσα στον εκχυλιστήρα Soxhlet. Στην σφαιρική φιάλη των 500 ml προστέθηκαν περίπου 300 ml εξανίου και εισήχθησαν τα

σφαιρίδια βρασμού, με στόχο τον ομαλό βρασμό του μίγματος. Η φιάλη έπειτα τοποθετήθηκε στο θερμαντικό πλέγμα και προσαρμόστηκαν σε αυτή κατάλληλα ο εκχυλιστήρας και ο ψυκτήρας. Ξεκίνησε η θέρμανση του πλέγματος και παράλληλα έγινε η διοχέτευση παροχής νερού στον ψυκτήρα. Η διαδικασία της εκχύλισης με Soxhlet διήρκησε 1 μέρα.

Μετά το τέλος της διαδικασίας αυτής, αφαιρέθηκε το εκχύλισμα και μεταφέρθηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα ( rotary evaporator) της Heidolph LABOROTA 4011 digital. Ο εξατμιστήρας αυτός λειτούργησε υπό κενό (400mmHg) και σε καθορισμένες συνθήκες (60°C , 90 rpm) έως ότου να εξατμιστεί ο διαλύτης. Έπειτα το δείγμα μεταφέρθηκε με πιπέτες Pasteur σε μικρό φιαλίδιο, το οποίο είχε προζυγιστεί, και τοποθετήθηκε σε θερμική συσκευή με λειτουργία στους 65°C και εφαρμόστηκε ρεύμα αζώτου. Επίσης, έγινε ξέπλυμα της σφαιρικής φιάλης με εξάνιο, ώστε να μεταφερθεί όλη η ποσότητα του εκχυλίσματος στο μικρό φιαλίδιο. Μετά την εφαρμογή της θέρμανσης υπό ροή αζώτου το φιαλίδιο ζυγίζεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα έως ότου το βάρος του παραμείνει σχεδόν σταθερό. Τέλος, τοποθετείτε σε ξηραντήρα υπό κενό μέχρι να σταθεροποιηθεί εντελώς η μάζα του και στην συνέχεια πραγματοποιείται η ζύγισή του. Η περιεκτικότητα των TPH στο δείγμα προσδιορίστηκε κάνοντας χρήση του ακόλουθου τύπου:

$$\%TPH = (g \text{ συμπυκνώματος} / g \text{ ξηρού δείγματος}) * 100$$



**Εικόνα 3.4.1:** Σχεδιαστική απεικόνιση συσκευής Soxhlet (Πηγή: <https://slideplayer.gr/> ) και πραγματική απεικόνιση κατά την εκπόνηση πειραμάτων

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του ρυπασμένου εδάφους

##### 4.1.1 Απώλεια πύρωσης

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης συλλέχθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

Code	$W_{in}(g)$	$W_{out}(g)$	$W_{in} - W_{out}(g)$	LOI%
Μεγάλη κάψα	5,0059	4,4407	0,5652	11,29
Μικρή κάψα	5,0042	4,4348	0,5694	11,38
Ποσοστό Απώλεια Πύρωσης				<b>11,34</b>

**Πίνακας 4.1.1:** Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης LOI%

Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με την χρήση της εξίσωσης που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.2.1 και εκτιμάται κατά μέσο όρο 11,34%

##### 4.1.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης μετάλλων

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

Στοιχεία	Μέση συγκέντρωση [mg/kg]	Οριακές τιμές στο έδαφος [mg/kg] (86/278 ΕΟΚ)
<b>Na</b>	163,96	/
<b>Mg</b>	923,54±312	/
<b>Al</b>	2583,02±79,50	/
<b>K</b>	1331,34±0,19	/
<b>Ca</b>	36030±117,75	/
<b>Cr</b>	11,04±0,42	/
<b>Mn</b>	580,62±0,07	/
<b>Fe</b>	5852,29±295,50	/
<b>Ni</b>	22,40±1,45	30-75
<b>Cu</b>	35,27±0,20	50-140
<b>Zn</b>	63,96±2,62	150-300
<b>As</b>	1,47±1,30	/
<b>Cd</b>	< DL	1-3
<b>Ba</b>	55,11±0,15	/
<b>Hg</b>	< DL	1-1,5
<b>Pb</b>	23,80±0,29	50-300

**Πίνακας 4.1.2:** Αποτελέσματα μετρήσεων της συγκέντρωσης μετάλλων του εδάφους σε στερεό δείγμα

Αρχικά, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του καδμίου (Cd) και του υδραργύρου (Hg) κυμαίνονται κάτω από τα όρια ανίχνευσης του οργάνου και έτσι διαπιστώνεται ότι βρίσκονται εντός των ορίων που ορίζει η Οδηγία 86/278 ΕΟΚ. Ακόμα και η συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) είναι εντός των ορίων της ίδιας οδηγίας.

Επίσης, παρατηρείται ότι όλες οι συγκεντρώσεις των στοιχείων παρουσιάζονται μειωμένες και εντός των οριακών τιμών που ορίζει η Οδηγία για την επιτρεπτή συγκέντρωση των μετάλλων στο έδαφος. Ακόμα, η υψηλή συγκέντρωση σιδήρου (Fe), ασβεστίου (Ca) και μαγανίου (Mg) στο υπό επεξεργασία δείγμα υποδηλώνει την εμφάνιση διαφόρων ορυκτολογικών ενώσεων που τα εμπεριέχουν.

#### 4.1.3 Φασματομετρία ακτινών X φθορισμού – XRF

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

Ποιοτική Σύσταση	Ποσοτική Σύσταση(%)
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	1,66
<i>MgO</i>	0,49
<i>K<sub>2</sub>O</i>	1,11
<i>CaO</i>	3,69
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,63
<i>MnO</i>	0,06
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	6,24
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	7,19
<i>SiO<sub>2</sub></i>	56,58
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,20
<i>SO<sub>3</sub></i>	0
<i>Total</i>	87,89

Πίνακας 4.1.3: Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης XRF

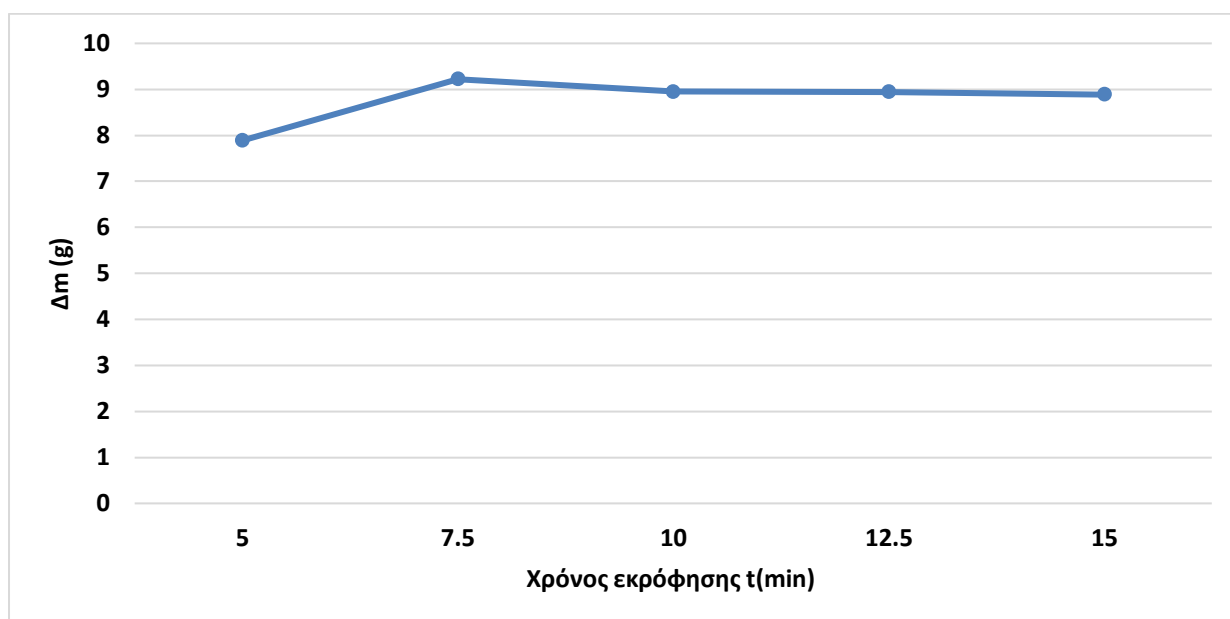
Από την χημική σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος, παρατηρείται ότι αποτελείται κυρίως από  $SiO_2$  (56,58%),  $Al_2O_3$  (7,19%) ,  $Fe_2O_3$  (6,24%) και  $CaO$  (3,69%). Επίσης, παρατηρήθηκαν μικρό ποσοστά  $Na_2O$  (1,66%) ,  $K_2O$  (1,11%),  $TiO_2$  (0,63%),  $MgO$  (0,49%) και  $P_2O_5$  (0,20%). Τέλος, προσδιορίστηκαν και πολύ μικρά ποσοστά σε  $MnO$  (0,06%) και  $SO_3$  (0%). Η μεγάλη παρουσία πυριτίου δεν θα βοηθήσει ιδιαίτερα στην απορρόφηση των μικροκυμάτων, συνεπώς και την αύξηση της θερμοκρασίας, παρόλα αυτά υπάρχει μία μικρή ποσότητα σιδήρου αλλά και οξειδίων μαγγανίου και χαλκού όπου βοηθούν στην απορρόφηση των μικροκυμάτων.

## 4.2 Θερμική Εκρόφηση

Ακολούθησε η διεξαγωγή δοκιμών στη διάταξη που κατασκευάστηκε τροποποιώντας οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, προκειμένου να επιτευχθεί η θερμική εκρόφηση του ρυπασμένου εδάφους. Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών.

595 W	t(min)	T(°C)	$m_{\text{δείγματος}}(g)$	$\Delta m(g)$	$\Delta m_{\text{συμπυκνώματος}}(g)$
Δεκαεξάνιο	5	103	30,0309	7,8890	4,6253
Δεκαεξάνιο	7,5	103	29,214	9,2199	5,6804
Δεκαεξάνιο	10	101,5	30,0193	8,9533	5,5229
Δεκαεξάνιο	12,5	103	30,0515	8,9455	6,6197
Δεκαεξάνιο	15	118	30,0504	8,8858	6,8191

**Πίνακας 4.2.1:** Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με δεκαεξάνιο σε ισχύ 595 W στο ολικό χώμα.

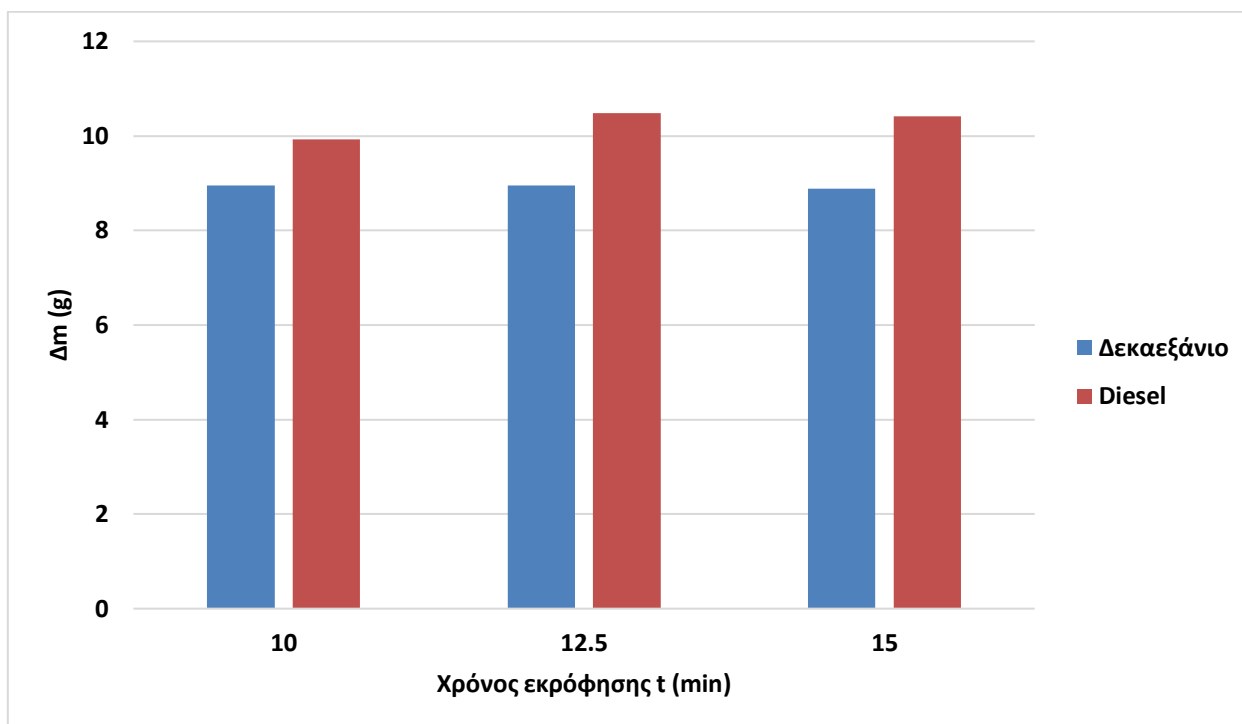


**Διαγραμμα 4.2.1 :** Διάγραμμα απώλειας μάζας του δείγματος συναρτήσει χρόνου εκρόφησης

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, όπως προέκυψαν από τα πειράματα, παρατηρήθηκε ότι για χρόνο 5 λεπτών υπάρχει μία μικρή διαφορά μάζας της τάξης των 7,9 g ,ενώ στα 10, 12,5 και 15 λεπτά παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά του δείγματος ως προς την απώλεια μάζας αλλά και στην ποσοτική συλλογή του συμπυκνώματος. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι η απώλεια μάζας αυξάνεται έως τα πρώτα 7,5 λεπτά και μετά φτάνει σε ένα πλάτο.

595W	t(min)	T(°C)	$m_{\text{δείγματος}}(g)$	Δm (g)	Δm <sub>συμπυκνώματος</sub> (g)
Δεκαεξάνιο	10	101,5	30,0193	8,9533	5,5229
Δεκαεξάνιο	12,5	103	30,0515	8,9455	6,6197
Δεκαεξάνιο	15	118	30,0504	8,8858	6,8191
Diesel	10	101	30,0591	9,9215	7,8586
Diesel	12.5	104	30,0373	10,478	8,7041
Diesel	15	123	30,0376	10,42	7,8149

**Πίνακας 4.2.2 :** Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Δεκαεξάνιο και diesel στο ολικό χώμα

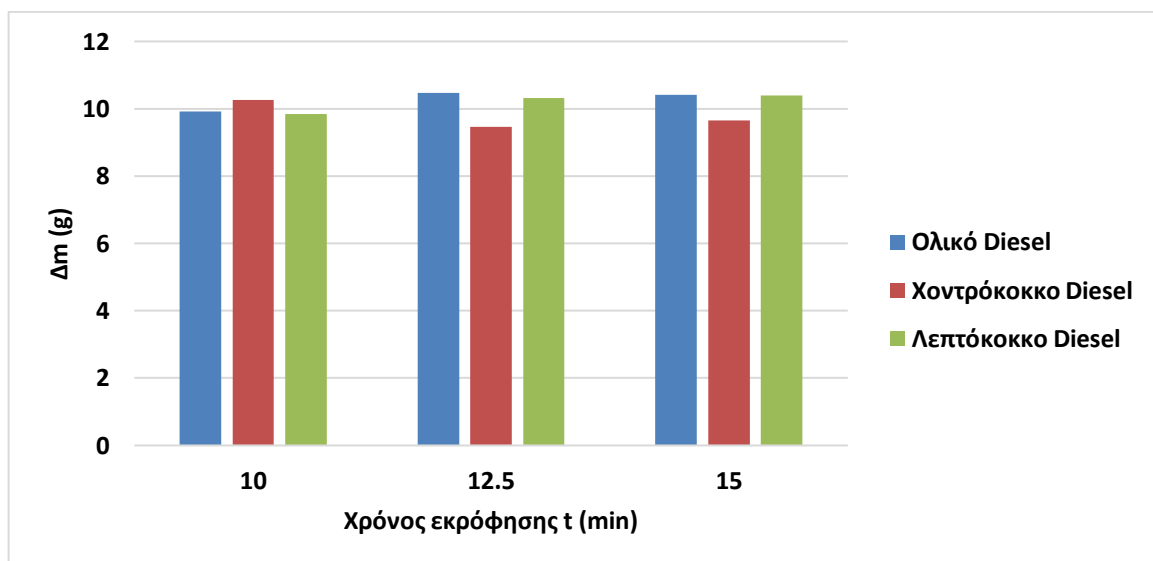


**Διάγραμμα 4.2.2 :** Διάγραμμα απώλειας μάζας δείγματος συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για δεκαεξάνιο και diesel

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι δείγματα που ακτινοβολήθηκαν από 10 λεπτά και πάνω, με την χρήση diesel ως ρύπο υπάρχει μεγαλύτερη απώλεια μάζας από ότι με την ακτινοβολήση των δειγμάτων με το δεκαεξάνιο. Ένας λόγος που μπορεί να οφείλεται αυτή η διαφορά μάζας της τάξης του 1,5 g , είναι ότι το δεκαεξάνιο σαν πιο καθαρή ουσία από το diesel είναι μη πολικό και δεν μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα από την μήτρα του εδάφους. Από την άλλη μεριά, το diesel είναι ένα μίγμα ουσιών μη πολικών αλλά και πολικών που απομακρύνονται πιο εύκολα.

595W	t(min)	T(°C)	$m_{\text{δείγματος}}(g)$	$\Delta m(g)$	$\Delta m_{\text{συμπυκνώματος}}(g)$
Ολικό Diesel	10	101	30,0591	9,9215	7,8586
Ολικό Diesel	12,5	104	30,0373	10,478	8,7041
Ολικό Diesel	15	123	30,0376	10,420	7,8149
Χοντρόκοκκο Diesel	10	141	30,0620	10,2545	8,5122
Χοντρόκοκκο Diesel	12,5	113	30,0411	9,4643	4,4748
Χοντρόκοκκο Diesel	15	132	30,0325	9,6449	7,3963
Λεπτόκοκκο Diesel	10	94	30,0455	9,8525	7,8977
Λεπτόκοκκο Diesel	12,5	122	30,0155	10,3179	7,6525
Λεπτόκοκκο Diesel	15	125	30,0209	10,3888	8,634

**Πίνακας 4.2.3 :** Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Diesel σύμφωνα με την κοκκομετρία του εδάφους

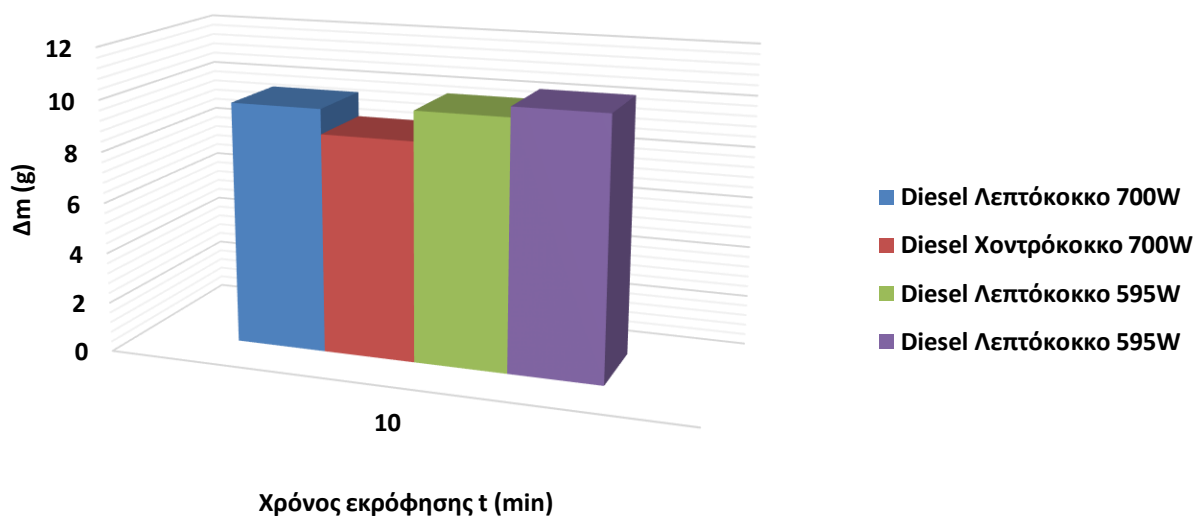


**Διαγραμμα 4.2.3 :** Διάγραμμα απώλειας μάζας δείγματος συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το diesel σύμφωνα με την κοκκομετρία του εδάφους

Βλέποντας τον παραπάνω πίνακα και με την βοήθεια του διαγράμματος διακρίνεται ότι η χρήση του ολικού χώματος επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στην θερμική εκρόφηση από ότι αν διαχωριστεί η κοκκομετρία του εδάφους. Αναλυτικότερα, φαίνεται ότι το λεπτόκοκκο μέρος του χώματος (<65mm) έχει πολύ κοντινές ιδιότητες με το ολικό χώμα, καθώς υπάρχει μια διαφορά μάζας της τάξης του 0.1g (μέγιστη). Το χοντρόκοκκο μέρος του χώματος από την άλλη, δείχνει να έχει διαφορετικά αποτελέσματα καθώς η μέγιστη απώλεια είναι στα 10 λεπτά και μετά μειώνεται σε μεγάλο βαθμό (της τάξης του 0.8g). Το γεγονός ότι τα αμμώδη-λεπτόκοκκα εδάφη είναι πιο διαπερατά από τα μικροκύματα και έχουν μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου έχει επαληθευθεί και από άλλες έρευνες. ( Pierto P. Falciglia et al, 2018 ; Pierto P. Falciglia et al, 2016).

ΙΣΧΥΣ (W)	t(min)	T( ° C)	$m_{\text{δείγματος}}(g)$	$\Delta m(g)$	$\Delta m_{\text{συμπυκνώματος}}(g)$
<b>700-Diesel λεπτόκοκκο</b>	10	108	30,0389	9,6613	
<b>700-Diesel χοντρόκοκκο</b>	10	103	30,0124	8,69	7,8307
<b>595-Diesel λεπτόκοκκο</b>	10	94	30,0455	9,8525	7,8977
<b>595-Diesel χοντρόκοκκο</b>	10	141	30,0620	10,2545	8,5122

**Πίνακας 4.2.4 :** Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Diesel σύμφωνα με την κοκκομετρία του εδάφους σε δύο διαφορετικές ισχύς.

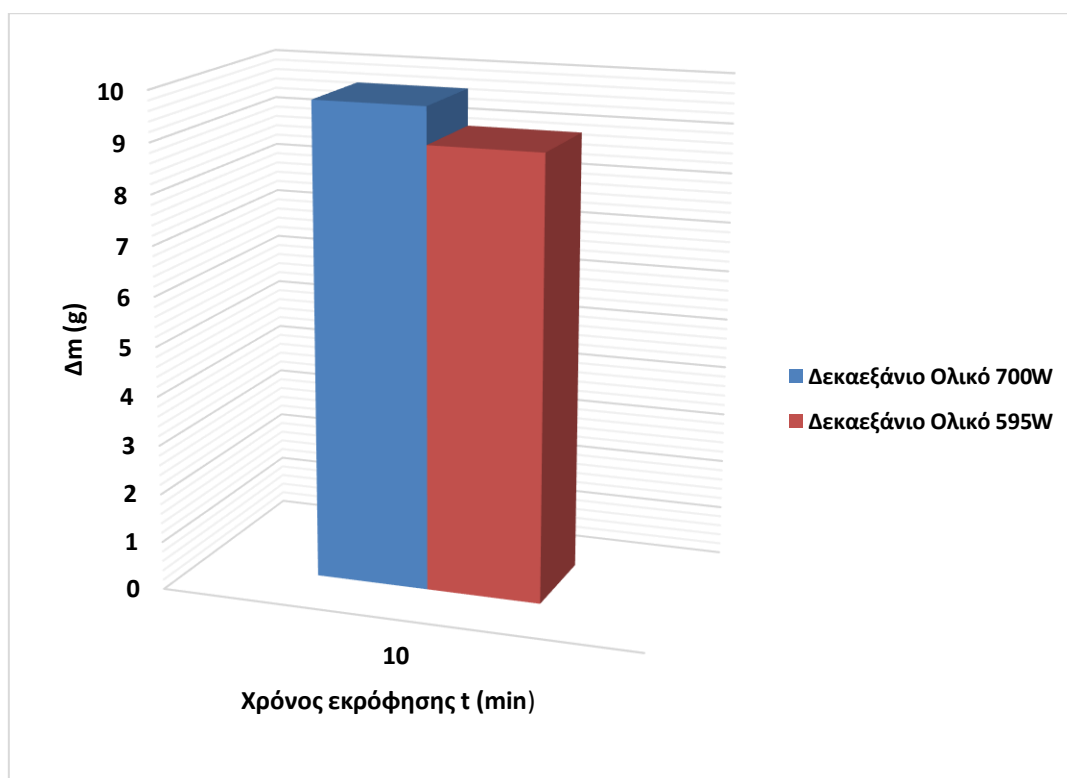


**Διαγραμμα 4.2.4 :** Διάγραμμα μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το diesel σύμφωνα με την κοκκομετρία του εδάφους σε δύο διαφορετικές ισχύς.

Συγκρίνοντας τις δύο διαφορετικές ισχύς που ακτινοβολήθηκαν τα δείγματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχουν αρκετές διακυμάνσεις ανάλογα με την κοκκομετρία του εδάφους. Στο λεπτόκοκκο έδαφος υπάρχει μία μικρή διακύμανση της μάζας ανάμεσα στις δύο ισχύς, της τάξης των 0,2g ενώ και οι θερμοκρασίες που μετρήθηκαν στα δείγματα είναι πολύ κοντινές. Από την άλλη στο χοντρόκοκκο έδαφος παρατηρείτε ότι υπάρχει μία διαφορά ανάμεσα στις ισχύς, της τάξης του 1,6g. Επίσης, η θερμοκρασία του δείγματος σε ισχύ 700W πήγε μέχρι τους 103 βαθμούς ενώ στα 595W έφτασε τους 141 βαθμούς. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη όλα αυτά είναι λογικό το αποτέλεσμα που φαίνεται στο διάγραμμα. Τέλος, με ρύπο το δεκαεξάνιο στο ολικό χρώμα παρατηρείτε ότι υπάρχει μεγαλύτερη απώλεια μάζας στην υψηλότερη ισχύ ακτινοβολήσης καθώς και η θερμοκρασία σχεδόν διπλασιάστηκε.

ΙΣΧΥΣ (W)	t(min)	T(°C)	$m_{\text{δείγματος}}(\text{g})$	$\Delta m(\text{g})$	$\Delta m_{\text{συμπυκνώματος}}(\text{g})$
<b>700W- Δεκαεξάνιο Ολικό</b>	10	207	30,0166	9,6934	7,9224
<b>595W- Δεκαεξάνιο Ολικό</b>	10	101,5	30,0193	8,9533	5,5229

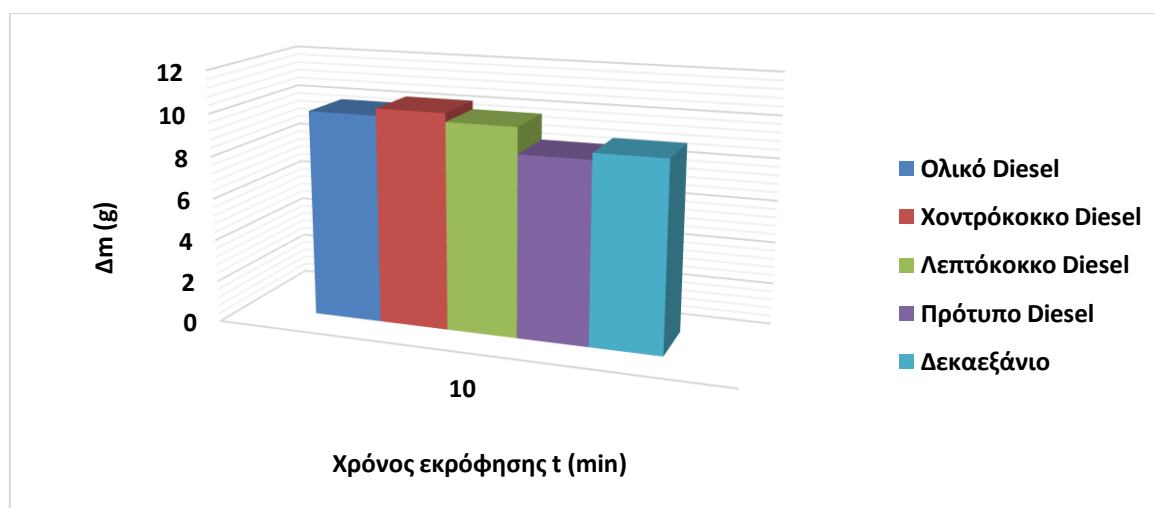
**Πίνακας 4.2.5 :** Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς.



**Διαγραμμα 4.2.5 :** Διάγραμμα μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς.

595W	t(min)	T(°C)	$m_{\text{δείγματος}} (g)$	$\Delta m (g)$	$\Delta m_{\text{συμπυκνώματος}} (g)$
<b>Ολικό diesel</b>	10	101	30,0591	9,9215	7,8586
<b>Χοντρόκοκκο diesel</b>	10	141	30,0620	10,2545	8,5122
<b>Λεπτόκοκκο diesel</b>	10	94	30,0455	9,8525	7,8977
<b>Πρότυπο diesel</b>	10	102		8,6331	4,9715
<b>Δεκαεξάνιο</b>	10	101,5	30,0193	8,9533	5,5229

**Πίνακας 4.2.6 :** Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Diesel και Δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τύπο εδάφους.

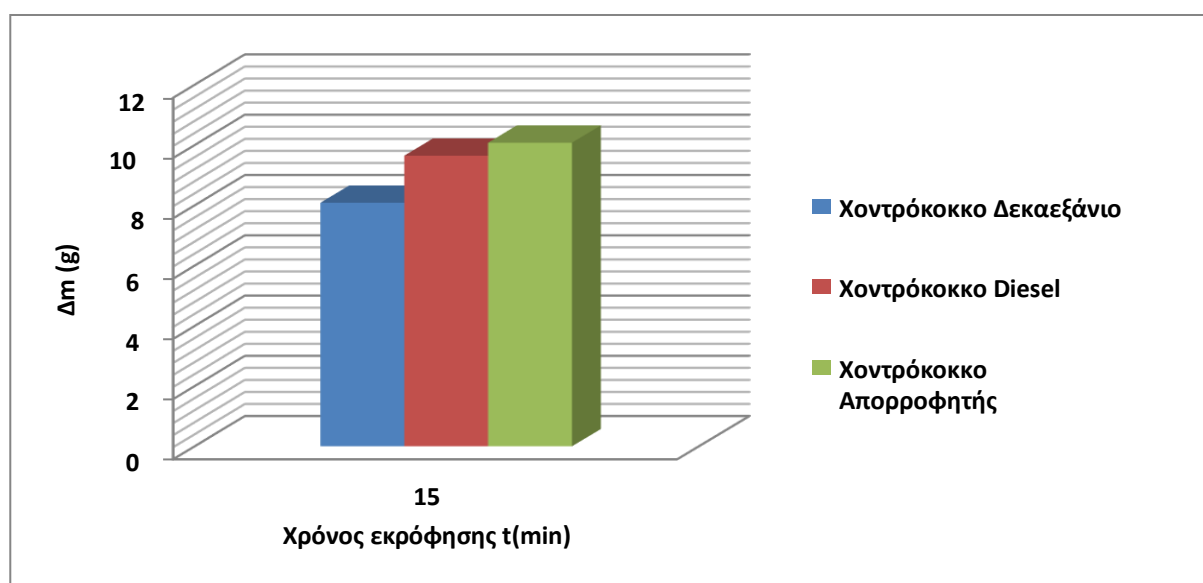


**Διαγραμμα 4.2.6:** Διάγραμμα μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το diesel και το δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τύπο εδάφους.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, φαίνεται ότι τα δείγματα ολικό, χοντρό και λεπτό diesel είναι πολύ κοντά στην απώλεια μάζας που εμφανίζουν. Το δείγμα με ρύπο το δεκαεξάνιο ακολουθεί και η μικρότερη απώλεια μάζας εμφανίστηκε στο πρότυπο χώμα το οποίο ήταν μολυσμένο με diesel. Το πρότυπο χώμα χρησιμοποιείται για την ένδειξη φυτοτοξικότητας και έχει διαφορετική σύσταση και υγρασία από το χώμα που χρησιμοποιήθηκε στα υπόλοιπα δείγματα.

595W	t(min)	T(°C)	$m_{\text{δείγματος}} (g)$	$\Delta m (g)$	$\Delta m_{\text{συμπυκνώματος}} (g)$
Χοντρόκοκκο απορροφητής diesel	15	159	30,0048	10,0764	8,73
Χοντρόκοκκο diesel	15	141	30,0376	9,6449	7,3963
Χοντρόκοκκο δεκαεξάνιο	15	131	30,0360	8,0841	6,0715

**Πίνακας 4.2.7 :** Αποτελέσματα μεθόδου θερμικής εκρόφησης με Diesel και Δεκαεξάνιο βασισμένη στην ίδια κοκκομετρία εδάφους και σταθερή ισχύ ακτινοβολήσης.



**Διαγραμμα 4.2.7 :** Διάγραμμα μάζας συναρτήσει χρόνου εκρόφησης για το diesel και το δεκαεξάνιο βασισμένη στην ίδια κοκκομετρία εδάφους και σταθερή ισχύ ακτινοβολήσης.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείτε ότι η μεγαλύτερη απώλεια μάζας εμφανίζεται με την χρήση απορροφητή και ρύπο Diesel όπου έχει καταγραφεί και η μεγαλύτερη θερμοκρασία στο δείγμα. Μετά ακολουθεί το δείγμα με ρύπο diesel και τέλος το δείγμα με το δεκαεξάνιο. Είναι αποτελέσματα τα οποία ήταν αναμενόμενο να δούμε.

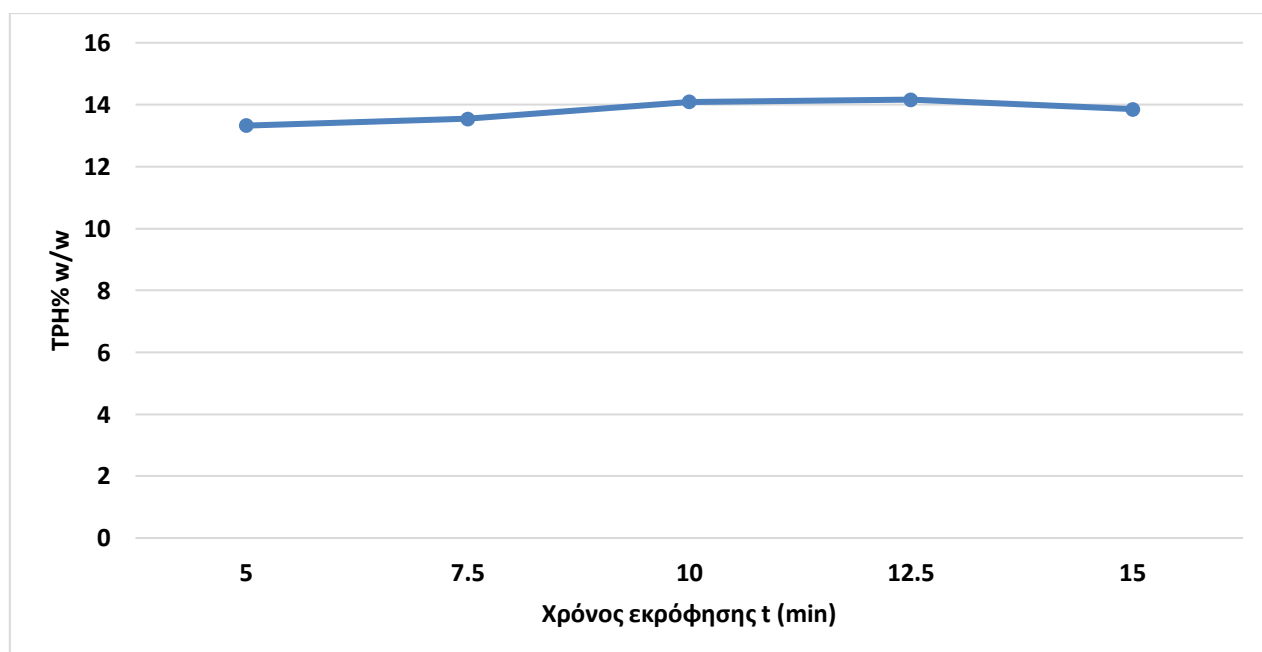
Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν η ισχύς και η κοκκομετρία δεν επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την απώλεια μάζας. Η παράμετρος που δείχνει να επηρεάζει την απώλεια μάζας είναι ο χρόνος ακτινοβολήσης. Έτσι, από οικονομικής και περιβαλλοντικής άποψης η βέλτιστη επεξεργασία του ρυπασμένου δείγματος θεωρείται αυτή στα 10min με εφαρμοσμένη ισχύ ακτινοβολήσης τα 595W.

#### 4.1 Προσδιορισμός TPH

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των ολικών υδρογονανθράκων (TPH) τόσο για τα αρχικά δείγματα όσο και τα επεξεργασμένα στις διάφορες συνθήκες παρουσιάζονται στους κάτωθι πίνακες.

595 W	t(min)	$m_{\text{δείγματος}}(g)$	TPH % w/w
Δεκαεξάνιο	5	5,0839	13,323914
Δεκαεξάνιο	7.5	5,0305	13,541397
Δεκαεξάνιο	10	5,0510	14,088565
Δεκαεξάνιο	12.5	5,0719	14,163519
Δεκαεξάνιο	15	5,0256	13,851082

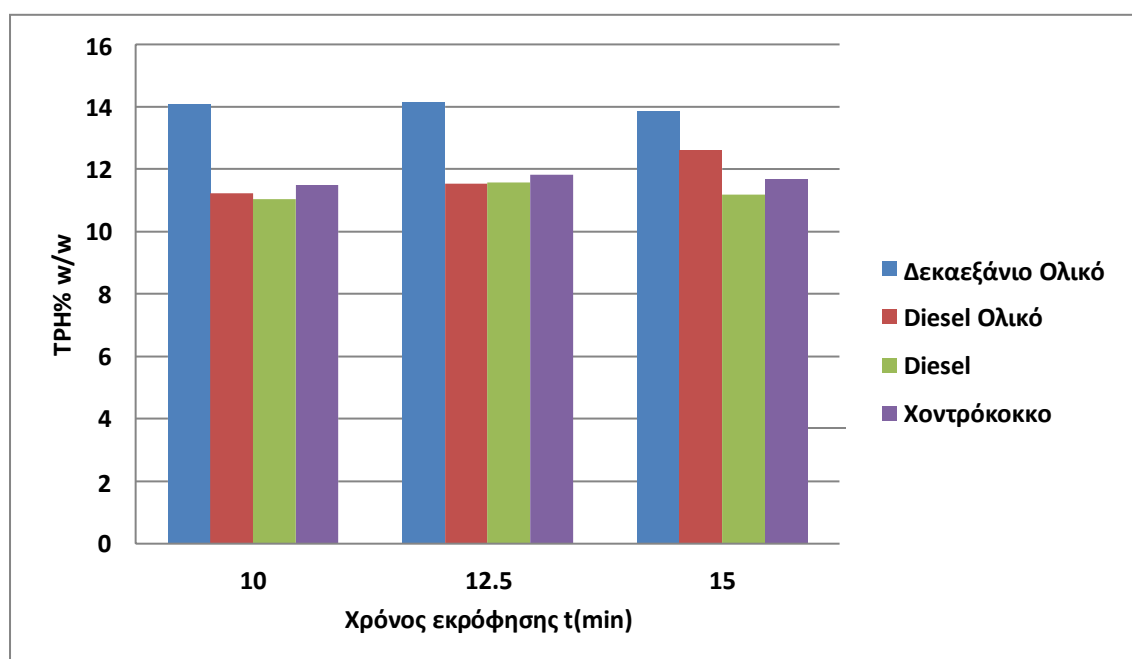
Πίνακας 4.3.1: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το δεκαεξάνιο.



Διαγραμμα 4.3.1 : Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης με αρχικό ρύπο το δεκαεξάνιο.

595W	t(min)	$m_{\text{δείγματος}}$ (g)	TPH% w/w	595W	t(min)	$m_{\text{δείγματος}}$ (g)	TPH% w/w
Δεκαεξάνιο Ολικό	10	5,0510	14,088565	Diesel Χοντρόκοκκο	10	5,0404	11,048726
Δεκαεξάνιο Ολικό	12.5	5,0719	14,163519	Diesel Χοντρόκοκκο	12,5	5,0986	11,581611
Δεκαεξάνιο Ολικό	15	5,0256	13,851082	Diesel Χοντρόκοκκο	15	5,0229	11,176822
Diesel Ολικό	10	5,0133	11,22425	Diesel Λεπτόκοκκο	10	5,0133	11,49941
Diesel Ολικό	12.5	5,0211	11,53333	Diesel Λεπτόκοκκο	12,5	5,0833	11,825
Diesel Ολικό	15	5,0618	12,59829	Diesel Λεπτόκοκκο	15	5,0289	11,68446

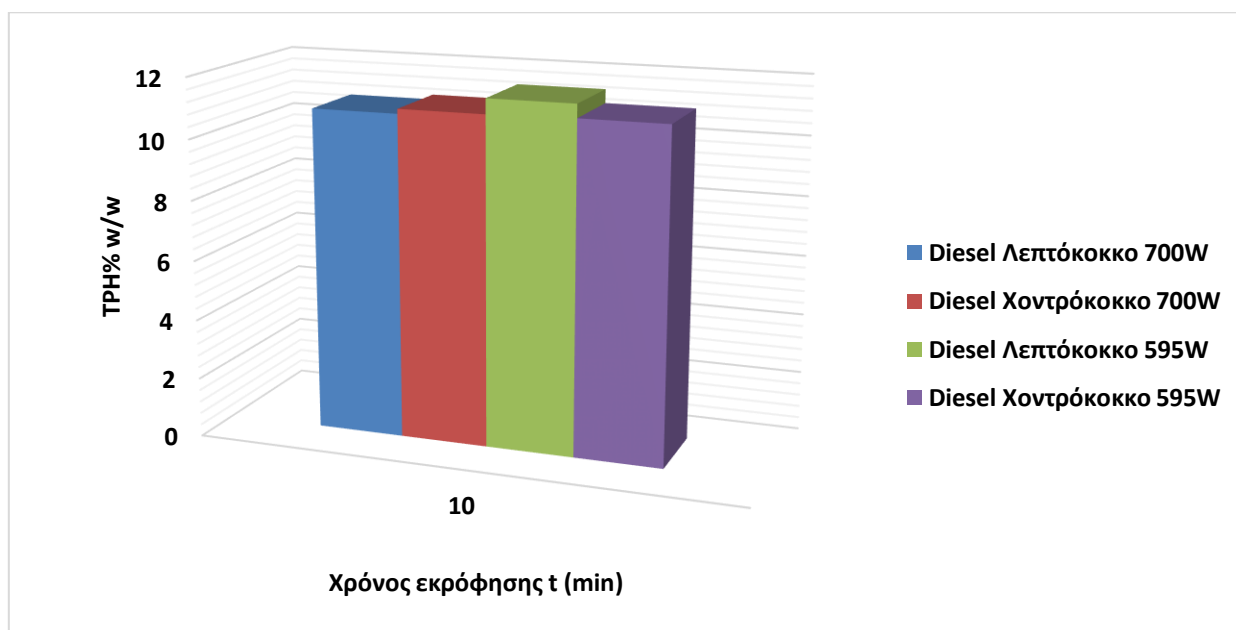
**Πίνακας 4.3.2:** Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το δεκαεξάνιο και το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία.



**Διαγραμμα 4.3.2 :** Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για δεκαεξάνιο και diesel σε διαφορετική κοκκομετρία.

ΙΣΧΥΣ (W)	t(min)	$m_{\text{δείγματος}}(g)$	TPH% w/w
<b>700-Diesel λεπτόκοκκο</b>	10	5,0137	10,83232
<b>700-Diesel χοντρόκοκκο</b>	10	5,0507	10,99254
<b>595-Diesel λεπτόκοκκο</b>	10	5,0133	11,49941
<b>595-Diesel χοντρόκοκκο</b>	10	5,0404	11,048726

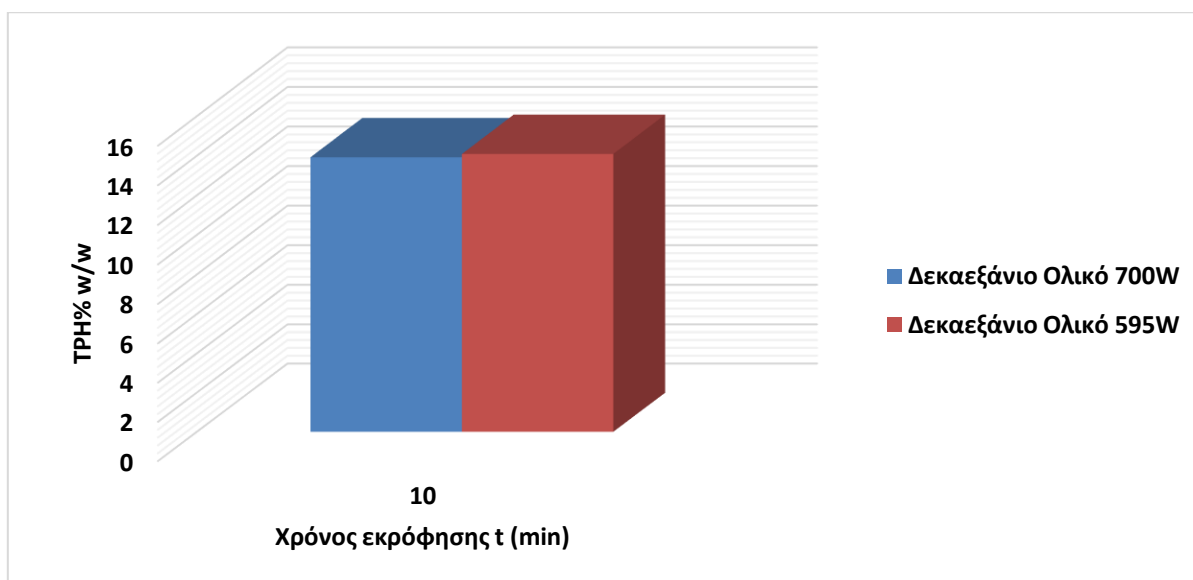
**Πίνακας 4.3.3:** Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία και ισχύ.



**Διαγραμμα 4.3.3 :** Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για diesel σε διαφορετική κοκκομετρία και ισχύ.

ΙΣΧΥΣ (W)	t(min)	$m_{\text{δείγματος}} (g)$	TPH% w/w
<b>700W- Δεκαεξάνιο Ολικό</b>	10	5,0292	13,9207
<b>595W- Δεκαεξάνιο Ολικό</b>	10	5,0510	14,08857

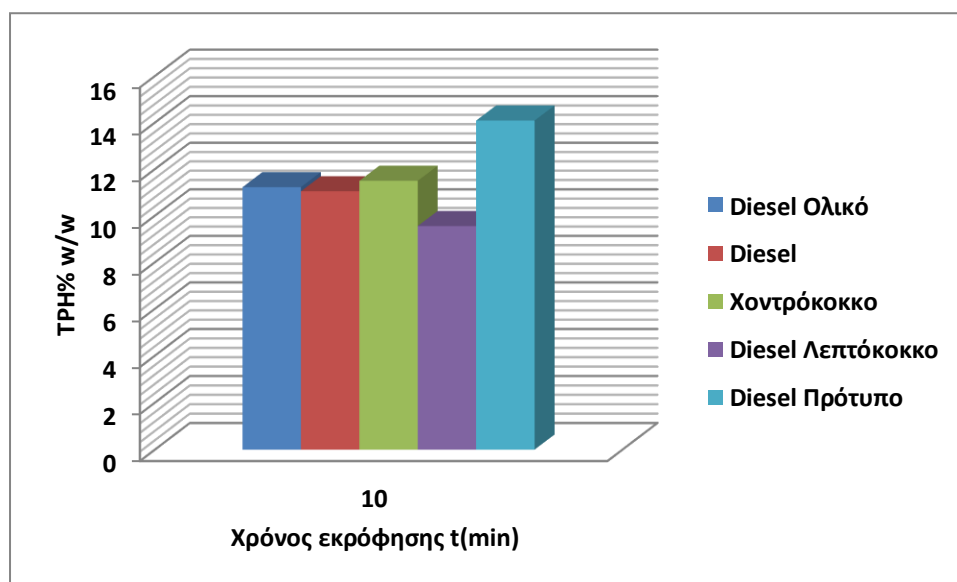
**Πίνακας 4.3.4 :** Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς.



**Διαγραμμα 4.3.4 :** Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς.

595W	t(min)	$m_{\text{δείγματος}}(g)$	TPH% w/w
Ολικό diesel	10	5,0133	11,22425
Χοντρόκοκκο diesel	10	5,0404	11,048726
Λεπτόκοκκο diesel	10	5,0133	11,49941
Πρότυπο diesel	10	5,0789	9,557188
Δεκαεξάνιο	10	5,0510	14,08857

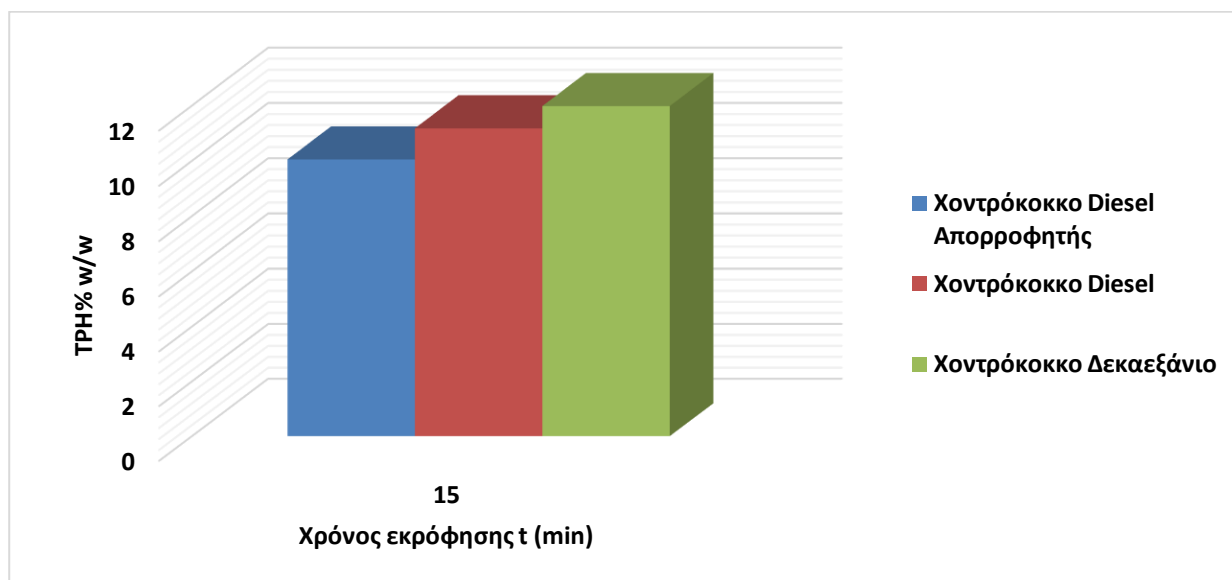
**Πίνακας 4.3.5 :** Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το Diesel και το Δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τον τύπο εδάφους.



**Διαγραμμα 4.3.5:** Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για για το diesel και το δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τύπο εδάφους.

595W	t(min)	$m_{\text{δείγματος}} (g)$	TPH% w/w
Χοντρόκοκκο απορροφητής diesel	15	5,0197	10,050401
Χοντρόκοκκο diesel	15	5,0229	11,176822
Χοντρόκοκκο δεκαεξάνιο	15	5,0041	11,982175

Πίνακας 4.3.6: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το δεκαεξάνιο και το Diesel.



Διαγραμμα 4.3.6 : Περιεκτικότητα των TPH% w/w συναρτήσει του χρόνου εκρόφησης για δεκαεξάνιο και diesel στο χοντρόκοκκο έδαφος.

595W	$m_{\text{δείγματος}} (g)$	TPH% w/w
Diesel	5,0181	13,80357
Δεκαεξάνιο	5,0400	14,59517

Πίνακας 4.3.7: Αποτελέσματα από τον προσδιορισμό TPH για το δεκαεξάνιο και το Diesel στο αρχικό δείγμα.

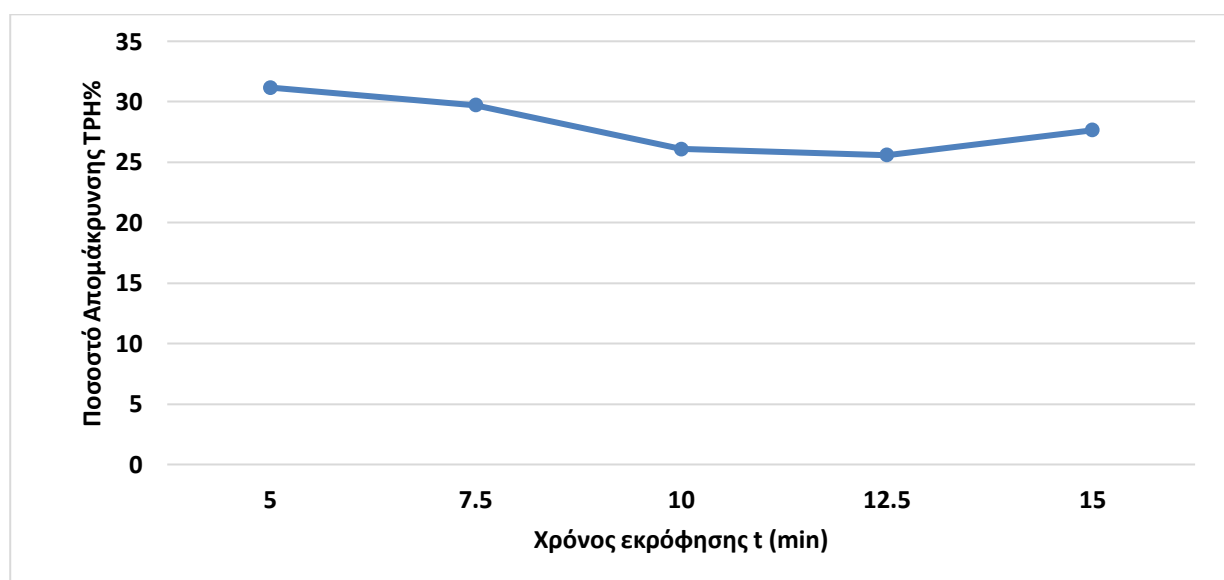
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα , παρατηρείται ότι η ισχύς ακτινοβολήσης και η κοκκομετρία του εδάφους δεν διαδραματίζουν σημαντικό παράγοντα για την μείωση της περιεκτικότητας των υδρογονανθράκων όπως φαίνεται στα διαγράμματα 4.3.2 και 4.3.3. . Τα δείγματα που περιείχαν σαν ρύπο το δεκαεξάνιο είναι αυτά τα οποία έχουν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες, ενώ το δείγμα με diesel και απορροφητή καθώς και το πρότυπο δείγμα με diesel, δείχνουν να είναι τα πιο «καθαρά» με τις χαμηλότερες περιεκτικότητες. Όσον αφορά το δεκαεξάνιο που είναι και ο πιο δύσκολος ρύπος για να απομακρυνθεί με την χρήση των μικροκυμάτων, φαίνεται ότι κυμαίνεται ανάμεσα σε συγκεκριμένα ποσοστά περιεκτικότητας υδρογονανθράκων και πιο συγκεκριμένα από 13,3% έως 14,2% ανεξάρτητα από την ώρα ακτινοβολήσης και την ισχύ.

#### 4.1 Απόδοση θερμικής εκρόφησης με μικροκύματα

Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων στο τροποποιημένο οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, προέκυψαν όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω η απώλεια μάζας του δείγματος κατά τη θερμική εκρόφηση αυτού. Μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αυτών, συγκριτικά με το αρχικό δείγμα, προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα.

595 W	t(min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης %
Δεκαεξάνιο	5	31,174
Δεκαεξάνιο	7.5	29,724
Δεκαεξάνιο	10	26,076
Δεκαεξάνιο	12.5	25,577
Δεκαεξάνιο	15	27,6559

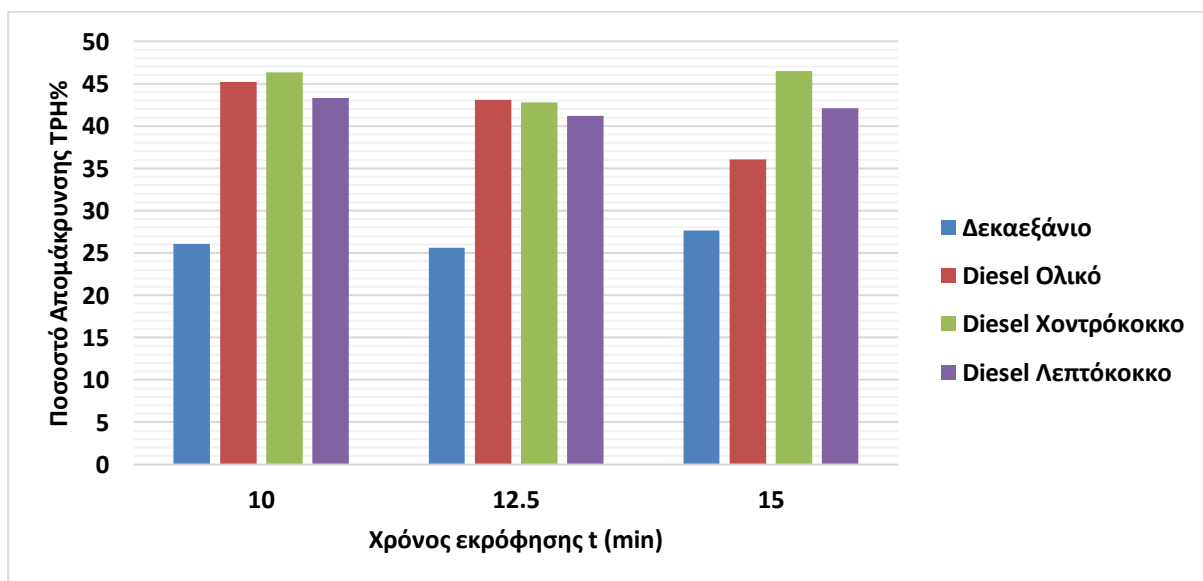
Πίνακας 4.4.1: Πίνακας ποσοστού TPH% για το δεκαεξάνιο.



Διαγραμμα 4.4.1 : Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για το δεκαεξάνιο

595W	t(min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης %	595W	t(min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης %
Δεκαεξάνιο	10	26,076	Diesel Χοντρόκοκκο	10	46,342
Δεκαεξάνιο	12.5	25,577	Diesel Χοντρόκοκκο	12,5	42,789
Δεκαεξάνιο	15	27,6559	Diesel Χοντρόκοκκο	15	46,485
Diesel Ολικό	10	45,172	Diesel Λεπτόκοκκο	10	43,337
Diesel Ολικό	12.5	43,111	Diesel Λεπτόκοκκο	12,5	41,167
Diesel Ολικό	15	36,011	Diesel Λεπτόκοκκο	15	42,104

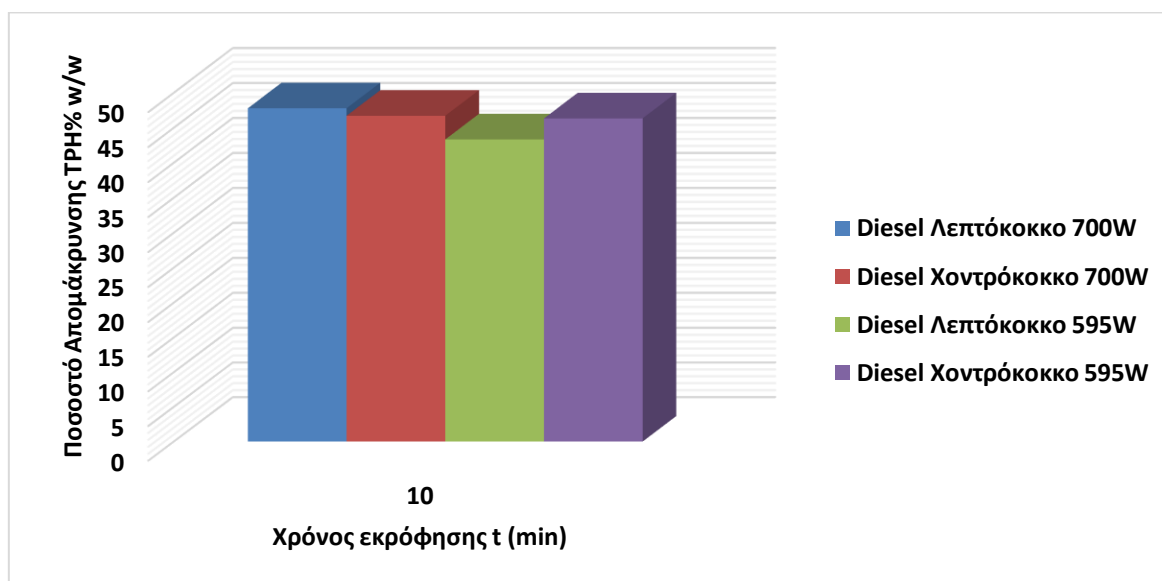
**Πίνακας 4.4.2:** Πίνακας ποσοστού ΤΡΗ% για το δεκαεξάνιο και το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία.



**Διαγραμμα 4.4.2 :** Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης ΤΡΗ % για το δεκαεξάνιο και το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία.

ΙΣΧΥΣ (W)	t(min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης %
<b>700-Diesel λεπτόκοκκο</b>	10	47,784
<b>700-Diesel χοντρόκοκκο</b>	10	46,716
<b>595-Diesel λεπτόκοκκο</b>	10	43,337
<b>595-Diesel χοντρόκοκκο</b>	10	46,342

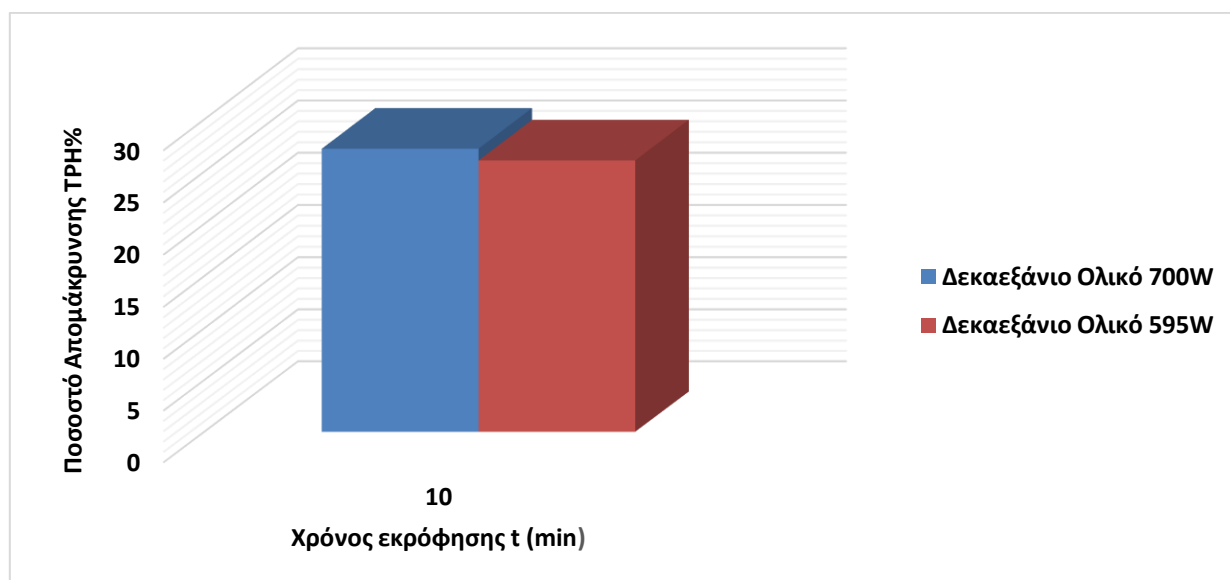
**Πίνακας 4.4.3:** Πίνακας ποσοστού TPH% για το Diesel σε διαφορετική κοκκομετρία και ισχύ.



**Διαγραμμα 4.4.3** Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για diesel σε διαφορετική κοκκομετρία και ισχύ.

ΙΣΧΥΣ (W)	t(min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης %
<b>700W- Δεκαεξάνιο Ολικό</b>	10	27,195
<b>595W- Δεκαεξάνιο Ολικό</b>	10	26,076

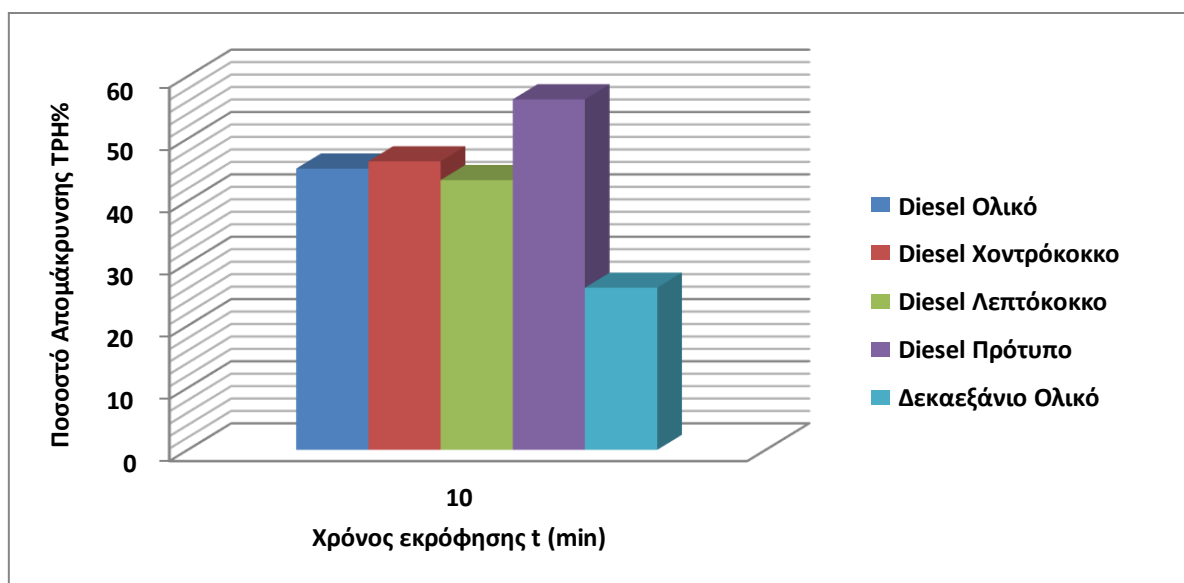
**Πίνακας 4.4.4 :** Πίνακας ποσοστού ΤΡΗ% για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς.



**Διαγραμμα 4.4.4 :** Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης ΤΡΗ % για το Δεκαεξάνιο σε δύο διαφορετικές ισχύς.

595W	t(min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης %
Ολικό diesel	10	45,172
Χοντρόκοκκο diesel	10	46,342
Λεπτόκοκκο diesel	10	43,337
Πρότυπο diesel	10	56,285
Δεκαεξάνιο	10	26,076

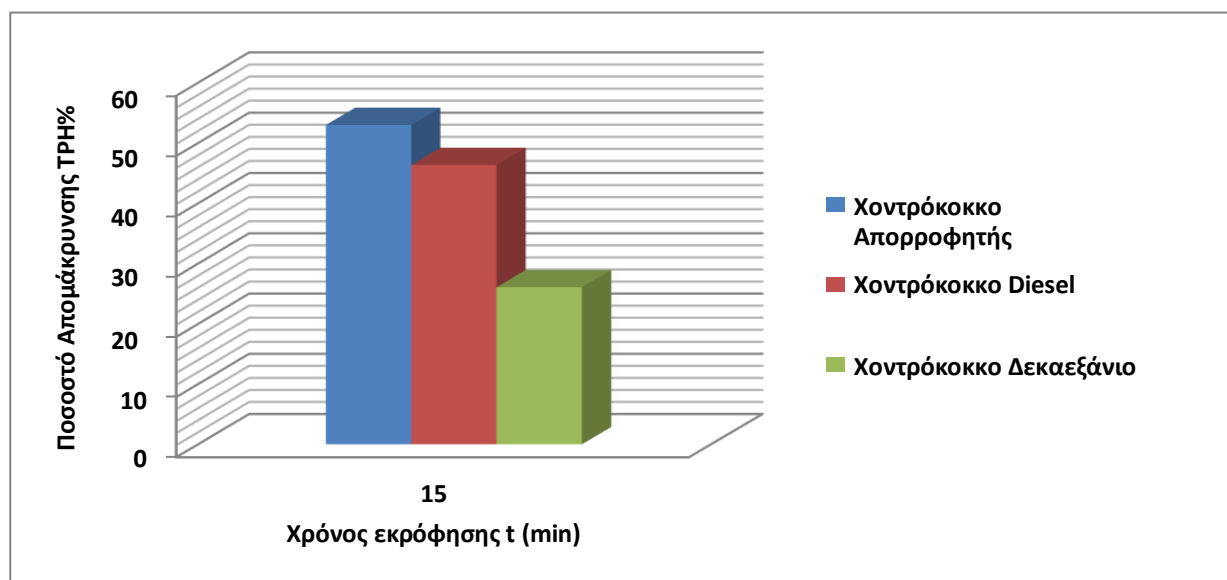
**Πίνακας 4.4.5 :** Πίνακας ποσοστού TPH% για το Diesel και το Δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τον τύπο εδάφους.



**Διαγραμμα 4.4.5:** Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για το diesel και το δεκαεξάνιο σύμφωνα με την κοκκομετρία και τύπο εδάφους.

595W	t(min)	Ποσοστό Απομάκρυνσης %
Χοντρόκοκκο απορροφητής diesel	15	52,997
Χοντρόκοκκο diesel	15	46,342
Χοντρόκοκκο δεκαεξάνιο	15	26,076

**Πίνακας 4.4.6:** Πίνακας ποσοστού TPH% για το δεκαεξάνιο και το Diesel.



**Διαγραμμα 4.4.6 :** Απεικόνιση ποσοστού απομάκρυνσης TPH % για δεκαεξάνιο και diesel για χοντρόκοκκο έδαφος.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα , παρατηρείται λοιπόν ότι ο χρόνος δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση TPH. Πιο σημαντικό παράγοντα παίζει ο ρύπος που εξετάζεται.

Για το δεκαεξάνιο όσο αυξάνεται ο χρόνος ακτινοβολήσης η απομάκρυνση έχει μία πτωτική τάση. Η μέγιστη απομάκρυνση που παρατηρήθηκε στην μέση ισχύ και σε χρόνο 5 λεπτών είναι 31,2% και στην μεγαλύτερη ισχύ σε χρόνο 10 λεπτών είναι 27,2% .

Στο Diesel η απομάκρυνση είναι σχεδόν διπλάσια από την απομάκρυνση του δεκαεξανίου. Το χοντρόκοκκο χρώμα παρατηρήθηκε να έχει ελάχιστα καλύτερη συμπεριφορά στην απομάκρυνση του ρύπου με μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης 46,5%, ενώ το λεπτόκοκκο την χειρότερη με ποσοστό 43,3% αντίστοιχα. Στην μεγαλύτερη ισχύ έχουμε ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από την μεσαία ισχύ. Το πρότυπο χρώμα που χρησιμοποιήθηκε έδωσε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης, της τάξης του 56,28% αλλά και το χοντρόκοκκο χρώμα με την χρήση απορροφητή έδωσε ποσοστό 53%.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα και υπολογισμούς, η σύσταση του χρώματος παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του ρύπου.

#### 4.5 Σύγκριση Αποτελεσμάτων με άλλες έρευνες

Τα αποτελέσματα που φαίνονται παραπάνω συγκρίνονται με αυτά της πτυχιακή εργασίας της Ευαγγελίας Σαμοθράκη.

Στην εργασία της Ε. Σαμοθράκη, υπάρχουν μετρήσεις από 10 και 20g πραγματικού δείγματος, όπου βρέθηκε απομάκρυνση πάνω από 90% στα 10 λεπτά ακτινοβολήσης σε 10 και 20g και στις δύο ισχύεις . Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε είχε 33,93% φυσική υγρασία και υπολογίστηκε εργαστηριακά μία απώλεια πύρωσης της τάξης του 50,74%. Επίσης, βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις σε σίδηρο και ψευδάργυρο με βασικές ενώσεις,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (19,94%) , $\text{SiO}_2$  (10%) ,  $\text{ZnO}$  (1,26%). Τέλος, το κύριο συμπέρασμα της παραπάνω εργασίας ήταν πως ο χρόνος ακτινοβολήσης ήταν πολύ σημαντικός και δεν χρειαζόταν να ήταν μεγάλος για να υπάρχει απομάκρυνση.

Στην παρούσα εργασία υπάρχουν μετρήσεις στα 30g καθαρού χώματος, το οποίο επιμολύνεται με δεκαεξάνιο και κάποια δείγματα με diesel κίνησης. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης βρέθηκε 30% στο δεκαεξάνιο και 45% στο diesel στην μεσαία ισχύ και 27% και 46% αντίστοιχα στην μεγαλύτερη ισχύ. Στο δείγμα δημιουργήθηκε τεχνική υγρασία 30% και υπολογίστηκε απώλεια πύρωσης 11,34%. Βρέθηκε μεγάλο ποσοστό πυριτίου  $\text{SiO}_2$  (56,58) και ο σίδηρος είχε ποσοστό  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6,24%). Αυτό που παρατηρήθηκε στην παρούσα εργασία είναι ότι η σύσταση του χώματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τα καλύτερα αποτελέσματα της απομάκρυνσης.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα και των δύο εργασιών μπορούν να βγουν μερικά πολύ σημαντικά συμπεράσματα. Η πολύ μεγάλη παρουσία  $\text{SiO}_2$  στο χώμα δεν βοηθάει την αύξηση την θερμοκρασίας, επομένως και στην απομάκρυνση του ρύπου, καθώς το πυρίτιο βρίσκεται συχνά σε πετρώματα και δεν απορροφά την θερμότητα. Αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα επεξεργάστηκε στον μύλο που υπάρχει στο τμήμα του ΜηχΟπ, με αποτέλεσμα οποιαδήποτε πέτρα υπήρχε να σπάσει και να ομογενοποιηθεί στο δείγμα. Επίσης, το δείγμα της άλλης εργασίας

ήταν σε παραθαλάσσια περιοχή, επομένως υπάρχουν στοιχεία τα οποία είναι πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας.

Στην συνέχεια, παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην απώλεια πύρωσης. Στην μία εργασία βρέθηκε 50% και στην παρούσα 11%. Αυτό μας δείχνει ότι σε συνθήκες θέρμανσης στο ένα δείγμα χάνεται περίπου το μισό βάρος και στο άλλο μόνο ένα μικρό ποσοστό. Άρα, το δείγμα της Σαμοθράκη είχε τέτοια σύσταση η οποία βοηθούσε πολύ στην απορρόφηση της θερμότητας και για αυτό παρουσιάστηκαν καλύτερα αποτελέσματα.

Ένα ακόμα πράγμα που βοήθησε στα καλύτερα αποτελέσματα της Σαμοθράκη είναι οι ρύποι που υπήρχαν στο δείγμα. Στη παρούσα εργασία το χώμα ήταν καθαρό και επιμολύνθηκε στο εργαστηριακά με δεκαεξάνιο και diesel. Το δεκαεξάνιο είναι από τις πιο δύσκολες ουσίες να απομακρυνθεί με θερμότητα καθώς είναι μη πολική, επομένως χρειάζεται μεγαλύτερες θερμοκρασίες, σε αντίθεση με το diesel που είναι μίγμα ουσιών πολικών και μη , άρα μπορεί να απομακρυνθεί ένα μέρος του λίγο πιο εύκολα. Αυτό φάνηκε και τα αποτελέσματα αφού το δεκαεξάνιο είχε απομάκρυνση κοντά στα 30% και το diesel 45%. Οι ρύποι που είχε το δείγμα της Ε. Σαμοθράκη δεν έχουν αναγνωριστεί όλοι, καθώς πρόκειται για πραγματικό δείγμα σε περιοχή διυλιστηρίου. Υπάρχει σημαντική περίπτωση να υπάρχουν αρκετοί ρύποι οι οποίοι απομακρύνονται εύκολα με την χρήση ακτινοβολήσης, και σε συνδυασμό με τις μεγάλες θερμοκρασίες που αναπτύχθηκαν το χώμα να καθάρισε κατά 90%.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

#### 5.1 Συμπεράσματα

Μετά το πέρας της παρούσας διπλωματικής εργασίας, συνάγονται χρήσιμα συμπεράσματα, όσον αφορά το χαρακτηρισμό και τη βέλτιστη συνθήκη επεξεργασίας εδάφους ρυπασμένου με πετρελαιοειδή με χρήση μικροκυμάτων με κάποια γνωστά χαρακτηριστικά του ρύπου και του εδάφους.

Βάσει του ρύπου, το δεκαεξάνιο όντας μία μη πολική ένωση φαντάζει δύσκολο να διασπαστεί και να απομακρυνθεί με την χρήση μικροκυμάτων. Σύμφωνα με τα πειράματα που διεξήχθησαν, επιτεύχθηκε απομάκρυνση περίπου 30%. Αυτή η απόδοση έγινε με μία μέση ισχύ 595W και σε χρόνο 7,5min. Σε αντίθετη πλευρά, το diesel κάτω από την ίδια ισχύ και χρόνο ακτινοβολήσης είχε μία απομάκρυνση της τάξης του 45,17%. Αυξάνοντας την ισχύ στα 700W η αλλαγή στην απόδοση απομάκρυνσης καθώς και στην διαφορά μάζας είναι μικρή.

Κοιτάζοντας την κοκκομετρία, συμπεραίνεται ότι χοντρόκοκκο έδαφος επιφέρει μία αύξηση της θερμοκρασίας αλλά το λεπτόκοκκο έδαφος έχει καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης. Ωστόσο, το έδαφος που αποτελεί μείγμα αυτών έχει παρόμοια ή και καλύτερα αποτελέσματα από τα επιμέρους.

Η μεγαλύτερη διαφορά μάζας επιτεύχθηκε με την χρήση diesel σαν ρύπο σε δείγματα με ολικό, χοντρόκοκκο και λεπτόκοκκο έδαφος, διαφορά τάξης των 10g, παρόλα αυτά η μεγαλύτερη απόδοση επήλθε στα δείγματα με ρύπο το δεκαεξάνιο και μέγιστη διαφορά μάζας 8,9g.

Συμπερασματικά, επιτεύχθηκε η εξυγίανση του ρυπασμένου εδάφους από πετρελαιοειδή μέσω θερμικής εκρόφησης με μικροκύματα. Ως βέλτιστη απόδοση κρίθηκε η εφαρμογή των 595W σε χρόνο ακτινοβολήσης 5 min για το δεκαεξάνιο με απομάκρυνση TPH 31,17% και 10min για το diesel σε ολικό χώμα με απομάκρυνση TPH 45,17%. Στο χοντρόκοκκο έδαφος καλύτερα αποτελέσματα επέφερε η μικρή ισχύς και χρόνος ακτινοβολήσης 10min με απομάκρυνσης TPH 46,34% , και το

αποτέλεσμα που είχε το λεπτόκοκκο έδαφος στον ίδιο χρόνο ήταν 43,34%

Έτσι, διαπιστώνεται ότι σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου διαδραματίζει η σύσταση του χώματος που χρησιμοποιείται ως δείγμα. Η μεταβολή της εφαρμοσμένης ισχύος και ο διαχωρισμός του εδάφους σε λεπτόκοκκο και χοντρόκοκκο δεν επηρέασαν σε σημαντικό βαθμό την αποτελεσματικότητα της διεργασίας για την αποκατάσταση ρύπανσης. Επίσης, βασικός παράγοντας για την μικρή απόδοση της μεθόδου είναι ο ρύπος που υπάρχει στο χώμα, καθώς από ότι φάνηκε ότι ρύπος (δεκαεξάνιο) δεν μπόρεσε να απομακρυνθεί καλύτερα από το μίγμα ουσιών που ήταν το diesel. Τέλος, δεν βρέθηκε κάποιο πλατό θερμοκρασιακής τιμής που αν επιτευχθεί να υπάρχει μεγαλύτερη απόδοση στην μέθοδο καθώς έχει να κάνει με την πολυπλοκότητα του ρύπου στο έδαφος.

## 5.2 Προτάσεις

Μετά την παρούσα διπλωματική εργασία η μελέτη εξυγίανσης ρυπασμένου εδάφους από πετρελαϊκούς ρύπους με χρήση μικροκυμάτων επέφερε θετικά αποτελέσματα και προτείνεται η περαιτέρω μελέτη και βελτιστοποίηση της εν λόγω μεθόδου.

Πιο αναλυτικά προτείνεται:

- Η συλλογή και επεξεργασία των απαερίων κατά την εφαρμογή της θερμικής εκρόφησης με μικροκύματα.
- Ο ποσοτικός προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων με σκοπό την αποτύπωση ολοκληρωμένης εικόνας απομάκρυνσης των PAHs.
- Η μελέτη της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης του δείγματος σε βιομηχανικό επίπεδο.
- Η ανάλυση του εδάφους μετά την ακτινοβολήση βαρέων αλλά και ελαφιών πετρελαϊκών ρύπων με στόχο την εύρεση μετατροπής κάποιας ουσίας από ελαφριά σε βαριά και το ανάποδο λόγω των μικροκυμάτων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Διεθνής:

Chien, Y. C. (2012). *Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy. Journal of hazardous materials*, 199, 457-461.

Clark R. B. (2003). *Marine Pollution, in collaboration with Frid, Ch. & Attrill, M., Oxford: Oxford University Press*

Dawei, L. I., Zhang, Y., Xie, Q. U. A. N., & Yazhi, Z. H. A. O. (2009). *Microwave thermal remediation of crude oil contaminated soil enhanced by carbon fiber. Journal of Environmental Sciences*, 21(9), 1290-1295.

Falciglia, P. P., De Guidi, G., Catalfo, A., & Vagliasindi, F. G. (2016). *Remediation of soils contaminated with PAHs and nitro-PAHs using microwave irradiation. Chemical Engineering Journal*, 296, 162-172.

Falciglia, P. P., Maddalena, R., Mancuso, G., Messina, V., & Vagliasindi, F. G. (2016). *Lab-scale investigation on remediation of diesel-contaminated aquifer using microwave energy. Journal of environmental management*, 167, 196-205.

Falciglia, P. P., Roccaro, P., Bonanno, L., De Guidi, G., Vagliasindi, F. G., & Romano, S. (2018). *A review on the microwave heating as a sustainable technique for environmental remediation/detoxification applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 95, 147-170.

Falciglia, P. P., Scandura, P., & Vagliasindi, F. G. (2017). *Modelling of in situ microwave heating of hydrocarbon-polluted soils: Influence of soil properties and operating conditions on electric field variation and temperature profiles. Journal of Geochemical Exploration*, 174, 91-99.

Falciglia, P. P., & Vagliasindi, F. G. A. (2015). *Remediation of hydrocarbon polluted soils using 2.45 GHz frequency-heating: influence of operating power and soil texture on soil temperature profiles and*

contaminant removal kinetics. *Journal of Geochemical Exploration*, 151, 66-73.

Falciglia, P. P., Urso, G., & Vagliasindi, F. G. (2013). Microwave heating remediation of soils contaminated with diesel fuel. *Journal of soils and sediments*, 13(8), 1396-1407.

Hamam, S. E. M., Hamoda, M. F., Shaban, H. I. & Kilani, A. M. (1988). Crude Oil Dissolution in Saline Water. *Water, Air and Soil Pollution*, 37, 55-64.

Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., & Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, conservation and recycling*, 34(2), 75-90.

Koh, T., D. Lee, J. Lee, S. Hwang, & J. Yoo. Oil-contaminated Soil Remediation Technology by Microwave Thermal Desorption. 6th International Conference on Environmental Science and Technology, 2015.

Lal, R., & Reed, W. B. (1980). The effect of microwave energy on germination and dormancy of wild oat seeds. *Canadian Agricultural Engineering*, 22(1), 85-88.

Lundstedt, S. (2003). Analysis of PAHs and their transformations products in contaminated soil and remedial processes (Doctoral dissertation, Kemi).

Mavrogianopoulos, G. N., Frangoudakis, A., & Pandelakis, J. (2000). Energy efficient soil disinfestation by microwaves. *Journal of agricultural engineering research*, 75(2), 149-153.

McGowan, T., Carnes, T. R., & Hulon, P. (2002). Incineration of Pesticide-Contaminated Soil on a Superfund Site, paper on the S&S Flying Services Superfund Site remediation project, Marianna, FL, presented at HazMat'91 Conference, Atlanta, GA, October, 1991 von rd. 277 Millionen€ notwendig wurden—fast die Hälfte der bislang insgesamt für Altlastenschäden bereitgestellten Landesmittel. In Das ITVA-Symposium fand nach.

*Nelson, S. O. (1996). A review and assessment of microwave energy for soil treatment to control pests. Transactions of the ASAE, 39(1), 281-289.*

*Potter, T. L., & Simmons, K. E. (1998). Composition of petroleum mixtures. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series.*

*Robinson, J. P., Kingman, S. W., Lester, E. H., & Yi, C. (2012). Microwave remediation of hydrocarbon-contaminated soils—Scale-up using batch reactors. Separation and Purification Technology, 96, 12-19.*

*Robinson, J. P., Kingman, S. W., Snape, C. E., Shang, H., Barranco, R., & Saeid, A. (2009). Separation of polyaromatic hydrocarbons from contaminated soils using microwave heating. Separation and Purification Technology, 69(3), 249-254.*

*Rice, R. P., & Putnam, A. R. (1977). Some factors which influence the toxicity of UHF energy to weed seeds. Weed Science, 25(2), 179-183.*

*Zhang, Y., Hou, D., Xiong, G., Duan, Y., Cai, C., Wang, X., ... & Liu, W. (2018). Structural equation modeling of PAHs in ambient air, dust fall, soil, and cabbage in vegetable bases of Northern China. Environmental pollution, 239, 13-20.*

### **Ελληνική:**

*Χανιώτης, Ι., & Ποντίκος, Μ. (2015). Καινοτόμες μέθοδοι απορρύπανσης εδαφών μολυσμένων από διάχυση πετρελαίου.*

*Ευάγγελος Γιδαράκος, Μαρία Αϊβαλιώτη (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους.*

## Δίκτυο:

<https://www.slideshare.net/GymnasioAssirou/ss-43592685>

<https://eclass.gunet.gr/modules/document/file.php/LABGUI125/%CE%9A%CE%95%CE%A6%CE%91%CE%9B%CE%91%CE%99%CE%9F%201%20-%20%CE%9C%CE%9F%CE%9B%CE%A5%CE%9D%CE%A3%CE%97%20%CE%95%CE%94%CE%91%CE%A6%CE%A9%CE%9D.pdf>

[https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5479/3/02\\_chapter\\_2.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5479/3/02_chapter_2.pdf)

<http://users.civil.ntua.gr/kavvadas/Books/Env%20Geotechnics/Ch-5.pdf>

<https://dias.library.tuc.gr/view/24392>

<http://artemis.library.tuc.gr/DT2009-0244/DT2009-0244.pdf>  
[file:///C:/Users/giannis/Downloads/Aivaliwti\\_Maria\\_Dip\\_2003.pdf](file:///C:/Users/giannis/Downloads/Aivaliwti_Maria_Dip_2003.pdf)

[http://old.uoi.gr/services/lab-net/net-web/XRF\\_gr.pdf](http://old.uoi.gr/services/lab-net/net-web/XRF_gr.pdf)

[file:///C:/Users/hp/Downloads/01\\_chapter\\_6%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/hp/Downloads/01_chapter_6%20(1).pdf)

<http://www.lemm.upatras.gr/index.php/el/2015-12-29-12-04-05/xrf>

[https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5479/3/02\\_chapter\\_2.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5479/3/02_chapter_2.pdf)

<http://www.scielo.br>

<http://artemis.library.tuc.gr/DT2013-0304/DT2013-0304.pdf>

[http://dspace.lib.ntua.gr:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/38813/giannoulia\\_distillation.pdf?sequence=3&isAllowed=y](http://dspace.lib.ntua.gr:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/38813/giannoulia_distillation.pdf?sequence=3&isAllowed=y)

<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1976/464/oj?locale=el>