ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΑΚΑΣ ΧΑΡΙΔΗΜΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ κ. Ε. ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΧΑΝΙΑ, 2004

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα κυριότερα στερεά απόβλητα ενός διυλιστηρίου με εκτεταμένη αναφορά στις πηγές και τα χαρακτηριστικά των σημαντικότερων αποβλήτων που είναι η ελαιώδης λάσπη, η μολυβδούχος ελαιώδης λάσπη , η μη ελαιώδης λάσπη και τα πισσούχα υπολείμματα. Εξ αυτών, επιλέχτηκε η ελαιώδης λάσπη ως πιο κατάλληλο απόβλητο για ηλεκτροκινητική επεξεργασία. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα επεξεργασίας ελαιώδης λάσπης, αποβλήτων διυλιστηρίων με τη χρήση της μεθόδου ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Η ελαιώδης λάσπη χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο στερεό απόβλητο των διυλιστηρίων, λόγω της περιεκτικότητάς της σε βαρέα μέταλλα και οργανικά. Τα πειράματα ήταν καινοτόμα λόγω της εφαρμογής ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας απ' ευθείας στο απόβλητο και όχι σε ρυπασμένου έδαφος από αυτό. Τα πειράματα έγιναν σε κελιά PVC για ηλεκτροκινητική επεξεργασία και χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο καθόδου, τιτάνιο και ως ηλεκτρόδιο ανόδου, τιτάνιο επικαλυμμένο με πλατίνα. Εξετάστηκε η απομάκρυνση Ni, Cd, V και TPH από την ελαιώδη λάσπη, χρησιμοποιώντας διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα ανόδου και καθόδου, όπως H_2SO_4, NaOH, H_2O και διάλυμα απορρυπαντικού SDS, καθώς εξετάστηκε και η προσθήκη απορρυπαντικού SDS στο απόβλητο. Η εφαρμοσμένη τάση παρέμεινε σταθερή στα 38 V και μελετήθηκε η μεταβολή του pH, του Redox και της έντασης του ρεύματος για τις δέκα μέρες εφαρμογής της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας στο απόβλητο.

ABSTRACT

In the present work are presented the mainly solid wastes of refineries with extensive report in the sources and the characteristics of the primal solid wastes that are: oily sludge, plumbiferous oily sludge, non oily sludge and the coal tar remains. From these, was selected the oily sludge as more suitable waste for electrokinetics treatment. In this work were realised six experiments of treatment of oily sludge from petroleum refinery's wastes with the use of method of electrokinetic treatment. The oily sludge is characterized as hazardous solid waste of petroleum refineries, because of the conciseness in heavy metals and organics. The experiments were innovators because the electrokinetic treatment was applied through the waste and no to polluted soil. The experiments became in electrokinetic cells made from PVC treatment and were used titanic as electrode for kathode, and titanic covered with platinum as electrode for anode. In this work was examined the removal of Ni, Cd, V and TPH from the oily sludge, using differently electrolytic solutions for anode and kathode, as H_2SO_4, NaOH, H_2O and SDS surfactant solution. It was also examined, the addition of SDS surfactant in the oily sludge. The applied voltage remained constant on 38 V and was studied the transition of pH, Redox and the intensity of current for the ten days operation of electrokinetic treatment at the waste.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Επιστημονικός υπεύθυνος του ερευνητικού έργου ήταν ο Καθηγητής κ. Ευάγγελος Γιδαράκος, τον οποίο ευχαριστώ για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά του.

Ευχαριστώ επίσης, τον Διδακτορικό φοιτητή Απόστολο Γιαννή τόσο για τις συμβουλές και τις γνώσεις του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων της ηλεκτροκινητικής, όσο και για την πολύτιμη συνεργασία μας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη φοιτήτρια μεταπτυχιακού Γεωργία Κανελοπούλου από το εργαστήριο του κ. Πασαδάκη, για τη βοήθειά της στις μετρήσεις των TPH, τις Marta Ruiz και Margarita Karasanova από το εργαστήριο του κ. Καλογεράκη, για την βοήθειά τους στις εκχυλίσεις με CCl_4 και τον διδακτορικό φοιτητή Παύλο Κουλουριδάκη από το εργαστήριο του κ. Καλίθρακα, για τη βοήθεια του στις μετρήσεις με ακτίνες-Χ.

Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και Καθηγητή κ. Νικόλαο Νικολαίδη, για το χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

2.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

2.5 ΔΙΥΛΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

2.6 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.7 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ

2.7.1 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.7.1.1 ΜΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥΧΟΣ ΕΛΑΙΩΔΗΣ ΛΑΣΠΗ

2.7.1.1.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΙ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ

2.7.1.1.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΙ ΚΑΝΑΛΙΩΝ ΕΛΑΙΟΔΙΑΧΩΡΙΣΤΗ

2.7.1.1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ

2.7.1.2 ΜΟΛΥΒΔΟΥΧΟΣ ΕΛΑΙΩΔΗΣ ΛΑΣΠΗ

2.7.1.3 ΜΗ ΕΛΑΙΩΔΗΣ ΛΑΣΠΗ

2.7.1.4 ΠΙΣΣΟΥΧΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ

2.7.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΛΗΨΗΣ ΑΠΟΦΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.7.3 ΓΕΝΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

2.8 ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΡΥΠΟΙ ΣΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ

2.8.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.8.2 ΟΛΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (TPH – Total Petroleum Hydrocarbons)

3. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ

3.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ – ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ Ε.Ε.

3.4 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

3.5 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ

3.5.1 ΠΑΧΥΝΣΗ ΜΕ ΒΑΡΥΤΗΤΑ

3.5.2 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ

3.5.3 ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (LANDFILLING)

3.5.4 ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΧΩΜΑΤΟΣ (LANDFARMING)

3.5.4.1 ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

3.5.4.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΓΙΑ ΔΙΑΦΥΓΗ ΡΥΠΩΝ (MONITORING SYSTEM)

3.5.4.3 ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ (BIO-AUGMENTATION)

3.5.4.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ LANDFARMING

3.5.5 ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ

3.5.6 ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΙΣΗ

3.5.7 ΛΙΩΣΙΜΟ – ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ ΥΠΟ ΠΙΕΣΗ

3.5.8 ΗΛΙΑΚΟΙ ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ ΛΑΣΠΗΣ

3.5.9 ΠΥΡΟΛΥΣΗ

3.5.10 ΔΙΑΘΕΣΗ

3.5.10.1 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΑΝ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟ ΠΡΟΪΟΝ

3.5.10.2 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΧΥΤΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

3.5.10.3 ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ/ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

3.5.10.4 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΧΥΤΑ ΣΤΗΝ ΕΕ

3.5.10.5 ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ/ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΣΤΗΝ ΕΕ

4. ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

4.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΡΥΠΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ

4.2.1 ΔΙΑΧΥΣΗ

4.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ

4.2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΩΣΜΩΣΗ

4.2.4 ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗ

4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΑ

ΜΕ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

4.4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΟ

4.4.2 ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ

4.4.2.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΩΝ

4.4.2.2 ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

5.1.1 ΚΕΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

5.1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΟΔΟΥ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΟΥ

5.1.3 ΤΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

5.2 ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

5.2.1 ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ (Πείραμα 1 & Πείραμα 2)

5.2.2 ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ (Πείραμα 3 & Πείραμα 4)

5.2.3 ΤΡΙΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ (Πείραμα 5 & Πείραμα 6)

5.2.4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ

5.2.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

5.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΧΩΝΕΨΗΣ ΕΛΑΙΩΔΗΣ ΛΑΣΠΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

5.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

5.4.1 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ AAS

5.4.1.1 ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

5.4.1.2 ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

5.4.1.3 ΜΟΝΟΧΡΩΜΑΤΟΡΕΣ

5.4.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

5.4.2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

5.4.2.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRF)

5.5.1 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

5.5.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

5.5.3 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

5.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ TPH (Total Petroleum Hydrocarbons)

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 ΠΡΩΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

6.2 ΔΕΥΤΕΡΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

6.3 ΤΡΙΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

6.4 ΤΕΤΑΡΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

6.5 ΠΕΜΠΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

6.6 ΕΚΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

6.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

6.8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ TPH

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

9.1 ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΟΥ PH

9.2 ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΟΥ REDOX

9.3 ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

9.4 ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ TPH

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2-1 **Περιεκτικότητα στοιχείων του πετρελαίου % κατά βάρος**

Πίνακας 2-2 **Χαρακτηριστικά της ελαιώδους λάσπης, πριν και μετά την απελαίωση/αφυδάτωσή της σε φυγοκεντρικό διαχωριστή**

Πίνακας 2-3 **Τα σημαντικότερα στερεά απόβλητα των διυλιστηρίων και οι πηγές προέλευσής τους**

Πίνακας 2.4 **Τεχνικές διαχείρισης αποβλήτων**

Πίνακας 3-1 **Παραγωγή ελαιώδους λάσπης Ευρωπαϊκών διυλιστηρίων**

Πίνακας 3-2 **Παραγωγή ελαιώδους λάσπης ανά εκατομμύριο τόνους αργού που διυλίστηκε**

Πίνακας 3-3 **Τυπικές συστάσεις ελαιώδους λάσπης διυλιστηρίων**

Πίνακας 4-1 **Ουσιώδεις σχέσεις μεταξύ των σημαντικών ροών μάζας και της διαφοράς δυναμικού σε εδάφη υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου**

Πίνακας 5-1 **Περιγραφή και φυσικοχημικές ιδιότητες ελαιώδης λάσπης**

Πίνακας 5-2 **Πειραματικές συνθήκες κάθε πειράματος**

Πίνακας 6-1 **Συγκέντρωση Ni όπως αυτή μετρήθηκε στο απόβλητο και τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα για κάθε πείραμα**

Πίνακας 6-2 **Ποσότητες Ni στο απόβλητο και ποσοστά απομάκρυνσης του Ni**

Πίνακας 6-3 **Απομάκρυνση ΤΡΗ από την ελαιώδη λάσπη**

Πίνακας 9-1 **Μετρήσεις του pH για το πρώτο πείραμα**

Πίνακας 9-2 **Μετρήσεις του pH για το δεύτερο πείραμα**

Πίνακας 9-3 **Μετρήσεις του pH για το τρίτο πείραμα**

Πίνακας 9-4 **Μετρήσεις του pH για τοτέτερτο πείραμα**

Πίνακας 9-5 **Μετρήσεις του pH για το πέμπτο πείραμα**

Πίνακας 9-6 **Μετρήσεις του pH για το έκτο πείραμα**

Πίνακας 9-7 **Μετρήσεις του Redox για το πρώτο πείραμα**

Πίνακας 9-8 **Μετρήσεις του Redox για το δεύτερο πείραμα**

Πίνακας 9-9 **Μετρήσεις του Redox για το τρίτο πείραμα**

Πίνακας 9-10 **Μετρήσεις του Redox για το τέταρτο πείραμα**

Πίνακας 9-11 **Μετρήσεις του Redox για το πέμπτο πείραμα**

Πίνακας 9-12 **Μετρήσεις του Redox για το έκτο πείραμα**

Πίνακας 9-13 **Μετρήσεις της Έντασης του Ρεύματος για το πρώτο πείραμα**

Πίνακας 9-14 **Μετρήσεις της Έντασης του Ρεύματος για το δεύτερο πείραμα**

Πίνακας 9-15 **Μετρήσεις της Έντασης του Ρεύματος για το τρίτο πείραμα**

Πίνακας 9-16 **Μετρήσεις της Έντασης του Ρεύματος για το τέταρτο πείραμα**

Πίνακας 9-17 **Μετρήσεις της Έντασης του Ρεύματος για το πέμπτο πείραμα**

Πίνακας 9-18 **Μετρήσεις της Έντασης του Ρεύματος για το έκτο πείραμα**

Πίνακας 9-19 **Συγκεντρώσεις των ΤΡΗ που μετρήθηκαν στην ελαιώδη λάσπη**

Πίνακας 9- 20 Συγκεντρώσεις Ni που μετρήθηκαν στην ελαιώδη λάσπη και στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα

Πίνακας 9- 21 Συγκεντρώσεις Cd που μετρήθηκαν στην ελαιώδη λάσπη και στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα

Πίνακας 9- 22 Συγκεντρώσεις V που μετρήθηκαν στην ελαιώδη λάσπη και στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2-1 **Διαδικασία διύλισης αργού πετρελαίου**

Σχήμα 2-2 **Φωτογραφία δεξαμενών πετρελαίου των διυλιστηρίων Ασπροπύργου**

Σχήμα 2-3 **Απλή διάταξη φυγοκεντρικού διαχωριστή**

Σχήμα 2-4 **Εξωτερική άποψη της τάφρου ελαιώδους λάσπης στα διυλιστήρια ` Ασπροπύργου**

Σχήμα 2-5 **Φωτογραφία εσωτερικά της τάφρου όπου διακρίνεται η ελαιώδης λάσπη**

Σχήμα 2-6 **Διάγραμμα ροής λήψης απόφασης για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων**

Σχήμα 3-1 **Παράδειγμα μονάδας επίπλευσης με διαλυμένο αέρα DAF (Dissolved Air Flotation)**

Σχήμα 3-2 **Παράδειγμα συστήματος επίπλευσης με μηχανικό διασκορπισμό αέρα IAF (Induced Air Flotation)**

Σχήμα 3-3 **Μονάδα βιολογικής επεξεργασίας διυλιστηρίου**

Σχήμα 3-4 **Άποψη δεξαμενών στα διυλιστήρια Ασπροπύργου**

Σχήμα 3-5 **Διάταξη λειτουργίας του διαχωριστή βαρύτητας τύπου API**

Σχήμα 3-6 **Άποψη ελαιώδους λάσπης**

Σχήμα 3-7 **Φιλτροπρέσσες σε παράλληλη διάταξη**

Σχήμα 3-8 **Τυπική διάταξη υδροκυκλώνα**

Σχήμα 3-9 **Υγειονομική απόθεση αποξηραμένης ελαιώδους λάσπης**

Σχήμα 3-10 **Φωτογραφία από μονάδα Landfarming της Motor Oil Hellas**

Σχήμα 3-11 **Τυπικός αποτεφρωτής περιστροφικού κλιβάνου**

Σχήμα 3-12 **Συσκευή ανάδευσης σε εγκατάσταση ηλιακής ξήρανσης λάσπης**

Σχήμα 4-1 **Σύστημα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας ρυπασμένου εδάφους**

Σχήμα 4-2 **Απλή διάταξη εφαρμογής ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας στο πεδίο**

Σχήμα 4-3 **Απεικόνιση μεταφοράς ρύπων κατά την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης για την αποκατάσταση ρυπασμένου εδάφους**

Σχήμα 4-4 **Μεταφορά των φορτισμένων ειδών στο έδαφος μέσω ηλεκτομετανάστευσης (#1), ηλεκτρώσμωσης (#2) και ηλεκτοφόρεσης (#3), συνοδευόμενη με ηλεκτρολυτική παραγωγή και μεταφορά OH^- και H^+.**

Σχήμα 4-5 **(Αριστερά) Τοποθέτηση των ηλεκτροδίων απευθείας στην υγρή μάζα του εδάφους (Sah and Chen, 1998). (Δεξιά) Τοποθέτηση ηλεκτοδίων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα (Marceau et al., 1999).**

Σχήμα 4-6 **Συμπεριφορά απορρυπαντικού κατά την ηλεκτροκινητική διαδικασία**

Σχήμα 4-7 **Εξάρτηση ικανότητας καθαρισμού, βιοαποικοδόμισης και τοξικότητας των απορρυπαντικών σε σχέση με τον αριθμό ατόμων άνθρακα**

Σχήμα 5-1 **Διάταξη πειραμάτων ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας**

Σχήμα 5-2 **Κελί ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας**

Σχήμα 5-3 **Απεικόνιση μίας σειράς πειραμάτων, όπου διακρίνονται τα δύο κελιά ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας σε σειρά.**

Σχήμα 5-4 **Λάμπα κοίλης καθόδου**

Σχήμα 5-5 **Σύστημα φλόγας για ατομοποίηση του δείγματος**

Σχήμα 6-1 **Μεταβολή του pH σε σχέση με το χρόνο για το πρώτο πείραμα**

Σχήμα 6-2 **Μεταβολή του Redox σε σχέση με το χρόνο για το πρώτο πείραμα**

Σχήμα 6-3 **Μεταβολή του ρεύματος σε σχέση με το χρόνο για το πρώτο πείραμα**

Σχήμα 6-4 **Μεταβολή του pH σε σχέση με το χρόνο για το δεύτερο πείραμα**

Σχήμα 6-5 **Μεταβολή του Redox σε σχέση με το χρόνο για το δεύτερο πείραμα**

Σχήμα 6-6 **Μεταβολή του ρεύματος σε σχέση με το χρόνο για το δεύτερο πείραμα**

Σχήμα 6-7 **Μεταβολή του pH σε σχέση με το χρόνο για το τρίτο πείραμα**

Σχήμα 6-8 **Μεταβολή του Redox σε σχέση με το χρόνο για το τρίτο πείραμα**

Σχήμα 6-9 **Μεταβολή του ρεύματος σε σχέση με το χρόνο για το τρίτο πείραμα**

Σχήμα 6-10 **Μεταβολή του pH σε σχέση με το χρόνο για το τέταρτο πείραμα**

Σχήμα 6-11 **Μεταβολή του Redox σε σχέση με το χρόνο για το τέταρτο πείραμα**

Σχήμα 6-12 **Μεταβολή του ρεύματος σε σχέση με το χρόνο για το τέταρτο πείραμα**

Σχήμα 6-13 **Μεταβολή του pH σε σχέση με το χρόνο για το πέμπτο πείραμα**

Σχήμα 6-14 **Μεταβολή του Redox σε σχέση με το χρόνο για το πέμπτο πείραμα**

Σχήμα 6-15 **Μεταβολή του ρεύματος σε σχέση με το χρόνο για το πέμπτο πείραμα**

Σχήμα 6-16 **Μεταβολή του pH σε σχέση με το χρόνο για το έκτο πείραμα**

Σχήμα 6-17 **Μεταβολή του Redox σε σχέση με το χρόνο για το έκτο πείραμα**

Σχήμα 6-18 **Μεταβολή του ρεύματος σε σχέση με το χρόνο για το έκτο πείραμα**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα διυλιστήρια πετρελαίου παράγουν σημαντικές ποσότητες στερεών αποβλήτων κάθε χρόνο, εκ των οποίων τα περισσότερα χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα από τη κρατική και την Ευρωπαϊκή νομοθεσία. Ένα από τα σημαντικότερα απόβλητα των διυλιστηρίων αποτελεί η ελαιώδης λάσπη που παράγεται κατά 34.000 τόνους κάθε χρόνο από το σύνολο των Ελληνικών διυλιστηρίων και αποτελεί ένα επικίνδυνο απόβλητο για το περιβάλλον, λόγω τις περιεκτικότητάς του σε αυτό, βαρέων μετάλλων και οργανικών. Προέρχεται κυρίως από το πλύσιμο των δεξαμενών των διυλιστηρίων και από τον ελαιοδιαχωριστή της μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Για την επεξεργασία της ελαιώδης λάσπης, έχουν εφαρμοστεί βιολογικές όσο και φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας. Οι βιολογικές μέθοδοι είναι αρκετά χρονοβόρες, ενώ στις φυσικοχημικές ως επί το πλείστον, δεν γίνεται απομάκρυνση των βαρέων μέταλλων του αποβλήτου, ενώ κάποιες από αυτές έχουν υψηλό λειτουργικό κόστος.

Η ηλεκτροκινητική μέθοδος επεξεργασίας που θα εφαρμόσουμε απ' ευθείας στο συγκεκριμένο απόβλητο, είναι μια καινοτόμος μέθοδος, μιας και οι ηλεκτροκινητική διαδικασία βρίσκει εφαρμογή μόνο σε ρυπασμένα εδάφη για την απομάκρυνση κυρίων βαρέων μετάλλων αλλά και οργανικών τα τελευταία χρόνια, με τον συνδυασμό απορρυπαντικού.

Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας στην ελαιώδη λάσπη, για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Ni, Cd, V) και οργανικών (TPH), σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Εξετάστηκε η επίδραση οξέως, βάσεως και απορρυπαντικού στην απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων ρύπων από το απόβλητο προς τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από την ελληνική λέξη «πέτρα» και την λατινική «oleum» που σημαίνει «λάδι» και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό ορυκτολόγο Αγρίκολα (Agricola), ο οποίος περιέγραψε την απόληψη και την επεξεργασία του πετρελαίου σε μια πραγματεία που δημοσιεύθηκε το 1556. Η χρήση βέβαια του πετρελαίου από τον άνθρωπο υπολογίζεται σε 5000 χρόνια, τουλάχιστον.

Το πετρέλαιο σήμερα, είναι η σπουδαιότερη πηγή ενέργειας για τις περισσότερες βιομηχανικές και μη χώρες. Αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη στην βιομηχανία των πετροχημικών και έχει την μεγαλύτερη εφαρμογή στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας. Από το 1981 κατατάσσεται και η χώρα μας στις πετρελαιοπαραγωγικές χώρες.

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

2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Παρά την κοινή εμφάνιση των υγρών και των αερίων μορφών του πετρελαίου και τις έρευνες που έχουν γίνει από πολλούς επιστήμονες, παραμένουν ακόμα πολλά άλυτα προβλήματα που αφορούν στην προέλευσή του. Αναγνωρίζεται, βέβαια, ότι η αρχική πηγή του άνθρακα και του υδρογόνου βρίσκεται στα πρωτογενή υλικά της αρχέγονης Γης. Ωστόσο, είναι γενικά αποδεκτό ότι τα δυο αυτά στοιχεία πρέπει να περάσουν από μια οργανική φάση για να συνδυαστούν στα πολυποίκιλα σύνθετα μόρια που αναγνωρίζονται στους υδρογονάνθρακες των πετρελαίων.

Η περισσότερο αποδεκτή θεωρία πάντως, για το σχηματισμό του πετρελαίου και του φυσικού αερίου είναι αυτή, που θεωρεί ότι προέρχονται από το πλαγκτόν. Το πλαγκτόν δημιουργήθηκε από αμέτρητους νεκρούς μικροοργανισμούς της θάλασσας, φυτικής και ζωικής προέλευσης, που κατακάθισαν στον πυθμένα της. Εκεί λόγω έλλειψης οξυγόνου δημιούργησαν μια οργανική λάσπη, η οποία με την πάροδο εκατομμυρίων χρόνων

εγκλωβίστηκε στο εσωτερικό της γης. Με την επίδραση υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών το πλαγκτόν μετατράπηκε σε πετρέλαιο και σε φυσικό αέριο. Το πετρέλαιο μετακινήθηκε μέσα από πορώδη πετρώματα και συγκεντρώθηκε σε ορισμένες περιοχές του φλοιού της γης, δημιουργώντας τα λεγόμενα κοιτάσματα πετρελαίου. Από αυτά αντλείται με γεωτρήσεις το αργό πετρέλαιο (Γκέκας, 2002).

2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Το φυσικό πετρέλαιο (ακατέργαστο αργό) συνίσταται κυρίως από υδρογονάνθρακες μοριακού βάρους που κυμαίνονται από το ελαφρότερο μεθάνιο, μέχρι των βαριών στερεών μορίων που έχουν 80 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Περιέχει επίσης ενώσεις οξυγόνου, θείου, αζώτου και ελάχιστα ποσά μεταλλικών ενώσεων. Μεταξύ των αερίων ενώσεων που εκλύονται από τις πετρελαιοπηγές περιλαμβάνονται το άζωτο, CO_2, H_2S και ήλιο σε σημαντικές ποσότητες. Η περιεκτικότητα του πετρελαίου σε άνθρακα και υδρογόνο κυμαίνεται στα 84 και 14%, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε N, S και O του φυσικού πετρελαίου κυμαίνεται συνήθως μεταξύ των ορίων: S = 0,5 – 7%, N = 0,1 – 1% και O = 0 – 2%, αλλά η περιεκτικότητα ως προς τις αντίστοιχες θειούχες, οξυγονούχες και αζωτούχες μοριακές ενώσεις είναι πολύ μεγαλύτερη και παίζει σημαντικό ρόλο στον εξευγενισμό των προϊόντων του πετρελαίου. Ακολουθεί ο Πίνακας 2-1 που δείχνει τις διακυμάνσεις της περιεκτικότητας των στοιχείων του πετρελαίου (Κυριακόπουλος, 1977).

Πίνακας 2-1: Περιεκτικότητα στοιχείων του πετρελαίου % κατά βάρος

Στοιχεία	Περιεκτικότητα % κ.β.
άνθρακας - C	83,9 - 86,8
υδρογόνο - H	11,4 - 14,0
θείο - S	0,06 - 8,00
άζωτο - N	0,11 - 1,70
οξυγόνο - O	0,5
μέταλλα (Fe, V, Ni, κλπ)	0,03

Συγκεκριμένα στο πετρέλαιο υπάρχουν:

1. <u>Αλκάνια</u> (ή παραφίνες: C_nH_{2n+2}). Περιλαμβάνουν από το μεθάνιο CH_4 μέχρι και το n-εξηκοντάνιο n-$C_{60}H_{122}$. Οι παραφίνες, είναι ένα από τα σημαντικότερα συστατικά του ακατέργαστου πετρελαίου και βρίσκονται στα διυλισμένα προϊόντα πετρελαίου όπως η βενζίνη, η κηροζίνη, τα καύσιμα diesel, το πετρέλαιο θέρμανσης, κ.λ.π. Όσο μικρότερος

είναι ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα, τόσο πιο πτητικοί και ευδιάλυτοι στο νερό είναι οι αντίστοιχοι υδατάνθρακες.

2. Αλκένια (ναφθένια ή κυκλοαλκάνια ή κυκλοπαραφίνες: C_nH_{2n}). Το μεγαλύτερο ποσοστό της κατηγορίας αυτής αποτελείται από ενώσεις με 5-6 άτομα άνθρακα (κυκλοπεντάνιο, κυκλοεξάνιο). Επίσης υπάρχουν διάφορα δικυκλικά και πολυκυκλικά ναφθένια. Τα αλκένια, έχουν έναν διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων του άνθρακα και δύο λιγότερα άτομα υδρογόνου από τα αντίστοιχα αλκάνιά τους. Η ύπαρξη διπλού δεσμού κάνει τα αλκένια περισσότερο δραστικά από τα αλκάνια.

3. Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (C_nH_{2n-6}). Υπάρχει μεγάλη ποικιλία από τις ενώσεις αυτές, μονοκυκλικοί και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπου αποτελούν μικρό ποσοστό (2-5%) του αργού πετρελαίου. Οι αρωματικές ουσίες περιέχουν έναν ή περισσότερους δακτυλίους έξι ατόμων άνθρακα, με τους τρεις από τους άνθρακες να περιέχουν διπλούς δεσμούς.

4. Άλλες ενώσεις. Το πετρέλαιο εκτός από τους υδρογονάνθρακες περιέχει ακόμη διάφορες οξυγονούχες, αζωτούχες και θειούχες ενώσεις. Οι ενώσεις του οξυγόνου αποτελούνται από φαινόλες, φουράνια, καρβοξυλικά οξέα και εστέρες. Οι ενώσεις του αζώτου αποτελούνται από αμίνες και πορφυρίνες και συναντώνται κυρίως στα βαριά κλάσματα του πετρελαίου. Τέλος οι θειούχες ενώσεις αποτελούνται από ελεύθερο θείο, H_2S, RSR σουλφίδια, RSSR δισουλφίδια, RSH θειόλες και θειοφαίνια. Η συνολική ποσότητα του θείου, που περιέχεται στο πετρέλαιο παίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα του, ιδιαίτερα σε ό,τι αφορά τη χρησιμοποίησή του σαν καύσιμο. Κι αυτό, επειδή τα προϊόντα της καύσης του περιέχουν αυξημένες ποσότητες διοξειδίου του θείου.

2.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Το πετρέλαιο αποτελείται από μία σειρά συγγενικών, σύνθετων υδρογονανθράκων που ποικίλλουν από το ελαφρύ αέριο μεθάνιο, μέχρι τα πιο βαρέα στερεά βιτουμένια. Τα διάφορα μίγματα, που συνιστούν το υγρό ή το αργό πετρέλαιο, διαχωρίζονται με κλασματική απόσταξη σε αυξανόμενες θερμοκρασίες.

Επειδή η χημική σύσταση των πετρελαίων κυμαίνεται, οι φυσικές τους ιδιότητες, όπως το χρώμα, το βάρος και το ιξώδες, διαφέρουν επίσης σημαντικά. Τα πετρέλαια είναι συνήθως λιπαρά ή ελαιώδη στην αφή, αλλά η συνοχή τους κυμαίνεται από την λεπτόρρευστη βενζίνη ως την παχύρρευστη ιξώδη άσφαλτο. Σε μορφή λεπτών στιβάδων, τα πετρέλαια περνούν από όλους τους βαθμούς ημιδιαφάνειας μέχρι την αδιαφάνεια και ανακλούν το φως,

παρουσιάζοντας κίτρινα, πράσινα, κόκκινα και καστανά ως μαύρα χρώματα. Το αργό πετρέλαιο δεν αναμιγνύεται με το νερό και είναι ελαφρύτερο από αυτό, με αποτέλεσμα να μπορεί να επιπλέει.

Το ιξώδες του πετρελαίου καθορίζεται από το μέτρο της αντίστασης μιας ορισμένης ποσότητας στην ροή μέσα από μια σταθερή δίοδο σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες τόσο περισσότερος χρόνος απαιτείται για την ροή (Βουρνά Ά. και Α., 2000).

2.5 ΔΙΥΛΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

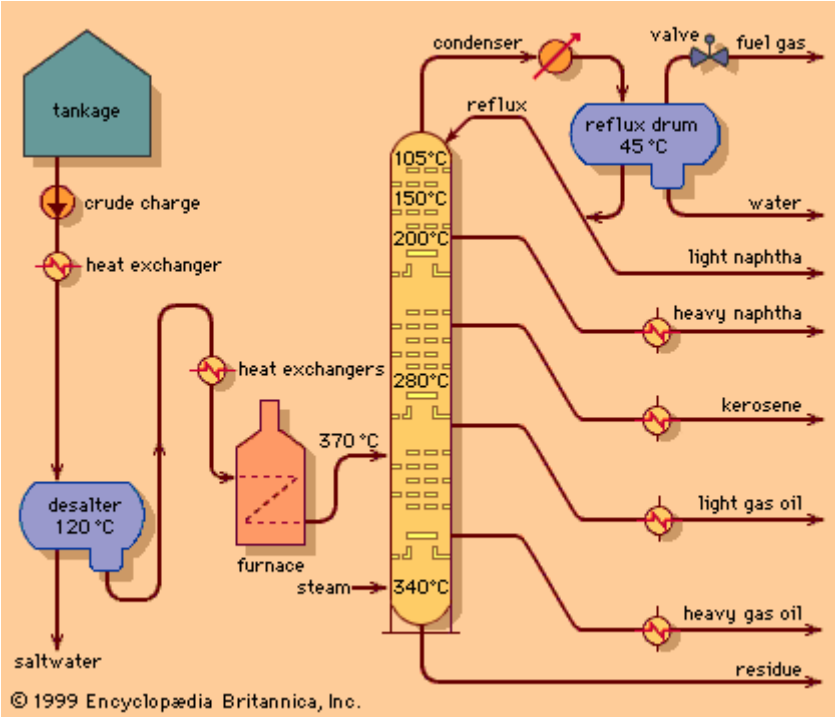
Η διύλιση είναι το σύνολο των βιομηχανικών διεργασιών και μεθόδων που εφαρμόζονται για να επιτευχθεί, η κατεργασία και ο μετασχηματισμός του αργού πετρελαίου σε «χρήσιμα» τελικά προϊόντα. Τα τελικά προϊόντα της διύλισης διακρίνονται σε ενεργειακά όπως ντίζελ, βενζίνες, καύσιμα και σε μη ενεργειακά όπως τα λιπαντικά.

Η θεμελιώδης διεργασία της διύλισης είναι η συνεχής κλασματική απόσταξη, από την οποία προκύπτει μια δεκάδα βασικών πετρελαϊκών κλασμάτων με χαρακτηριστικά που βελτιώνονται κατόπιν σε άλλες εγκαταστάσεις για τον μετασχηματισμό ή τον εξευγενισμό. Η διάσπαση του αργού πετρελαίου σε κλάσματα μπορεί να ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τις παραγωγικές απαιτήσεις. Συνοπτικά, παράγονται κατά φθίνουσα τάξη πτητικότητας τα εξής προϊόντα:

- Καύσιμα αέρια
- Κλάσμα προπανίου
- Κλάσμα βουτανίου
- Ελαφριά βενζίνη
- Βαριά βενζίνη
- Κηροζίνη
- Δύο ή περισσότερες ποιότητες ντίζελ
- Διάφορα αποστάγματα
- Ένα κατάλοιπο της εν κενό απόσταξης

Η αρχική ατμοσφαιρική απόσταξη και τα παραρτήματά της εξασφαλίζουν τον διαχωρισμό του αργού πετρελαίου σε διάφορα κλάσματα, που ταξινομούνται ανάλογα με την θερμοκρασία βρασμού των περιεχομένων υδρογονανθράκων. Έτσι, τα κλάσματα της διύλισης πυθμίζονται, ώστε να ανταποκρίνονται κατά προσέγγιση στα χαρακτηριστικά

πτητικότητας των βασικών προϊόντων που παράγει το διυλιστήριο. Πρόκειται για μια αφετηριακή διεργασία, κατά την οποία το σύνολο της προς διύλισης ποσότητας αργού, διέρχεται από τη στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-1.



Σχήμα 2-1: Διαδικασία διύλισης αργού πετρελαίου

Οι χημικές διεργασίες μετατροπής συνίστανται σε κατεργασία ορισμένων κλασμάτων με σκοπό την μεταβολή σε βάθος, της χημικής δομής των συστατικών τους. Διακρίνονται κυρίως σε διεργασίες που προκαλούν είτε διάσπαση είτε ένωση των υπό κατεργασία δομικών μονάδων υδρογονανθράκων, προς προϊόντα εντελώς διαφορετικής πτητικότητας από το αρχικό υλικό, με θερμική ή καταλυτική πυρόλυση των βαρέων κλασμάτων και σύνθεση βενζίνης από ελαφρά αέρια. Οι κατεργασίες αυτού του τύπου επιτρέπουν την προσαρμογή της παραγωγής σε ελαφρά, μεσαία και βαρέα προϊόντα προς την δομή της αγοράς.

Οι κατεργασίες καθαρισμού και ποιοτικής τελείωσης συνίστανται στην απομάκρυνση, δια φυσικού διαμερισμού ή εκλεκτικής χημικής αντίδρασης, ορισμένων συστατικών, που είναι ιδιαίτερα επιβλαβή σε επακόλουθες διεργασίες και στην τελική χρήση των έτοιμων προϊόντων. Τέτοιες κατεργασίες είναι η γλύκανση των βενζινών και κυρίως, το σύνολο των υδροκατεργασιών με τις οποίες επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των περιεχομένων στο αργό πετρέλαιο και τα πετρελαϊκά κλάσματα ξένων ατόμων (Βουρνά Ά. και Α., 2000).

2.6 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι βασικές πηγές ρύπανσης όσον αφορά το πετρέλαιο είναι τα ατυχήματα σε πετρελαιοφόρα πλοία, η ρύπανση της ατμόσφαιρας, του εδάφους και των υδάτων από την επεξεργασία του πετρελαίου στα διυλιστήρια, από τα πλαστικά προϊόντα που η φυσική τους ανακύκλωση διαρκεί δεκαετίες και από τα παράγωγα της καύσης του πετρελαίου από τα μέσα μαζικής μεταφοράς και τις βιομηχανίες.

Οι επιπτώσεις, που προκαλούνται από την έκχυση πετρελαίου στα επιφανειακά ύδατα είναι πολλές, ενώ αρκετές (κυρίως οι μακροπρόθεσμες) είναι άγνωστες. Μία από τις επιπτώσεις είναι η μείωση της διαπερατότητας του φωτός. Η μείωση αυτή είναι σημαντική φθάνοντας μέχρι και 90%. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αναστολή της φωτοσύνθεσης των υποθαλάσσιων φυτών. Επίσης εξαιτίας της ρύπανσης παρατηρείται μείωση της διαλυτότητας του οξυγόνου. Η λεπτή στοιβάδα πετρελαίου εμποδίζει τη διάχυση του οξυγόνου του αέρα στο νερό. Αυτό δημιουργεί ασφυκτικές καταστάσεις για τους υδρόβιους οργανισμούς. Επιπλέον έχουμε προσβολή των πτηνών. Αυτό γίνεται με τρεις τρόπους:

1. Με την επικάλυψη οι θερμομονωτικές ουσίες των φτερών διαλύονται στο πετρέλαιο. Έτσι, τα πτηνά κινδυνεύουν να πεθάνουν από απώλεια θερμότητας,

2. τα καλυμμένα με πετρέλαιο φτερά συγκολλούνται μεταξύ τους, μειώνεται ο όγκος των πτηνών με αποτέλεσμα αυτά να κινδυνεύουν από πνιγμό και

3. η συνήθεια των πτηνών να καθαρίζουν με το ράμφος τους τα λερωμένα φτερά τους, έχει ως αποτέλεσμα την εισαγωγή πετρελαίου στο στομάχι.

Τέλος, είναι οι τοξικές δράσεις στους ζώντες οργανισμούς. Οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου προσλαμβάνονται από ζωντανούς οργανισμούς (ασπόνδυλα, ψάρια, θηλαστικά) και μεταβολίζονται με τη βοήθεια του ενζυμικού συστήματος MFO, που εδρεύει κυρίως στο συκώτι, προς ενδιάμεσα προϊόντα που είναι τοξικά, καρκινογόνα ή μεταλλαξιογόνα.

Όσον αφορά τα υγρά απόβλητα του διυλιστηρίου, η ρύπανση του νερού εξαρτάται από την συγκέντρωση των ρυπαντικών ουσιών του νερού που αποβάλει το διυλιστήριο. Αν και οι χημικές ουσίες που αποβάλλονται από το διυλιστήριο δεν είναι από μόνες τους τοξικές, ωστόσο είναι επικίνδυνες για το περιβάλλον. Πολλές από τις ουσίες αυτές οξειδώνονται γρήγορα και καταναλώνουν όλο το οξυγόνο των υδάτων στην περιοχή που αποβάλλονται, με αποτέλεσμα να επέρχεται ο θάνατος των ζώντων οργανισμών του θαλάσσιου οικο-συστήματος από ασφυξία. Άλλο ένα πρόβλημα των υγρών αποβλήτων του διυλιστηρίου είναι η υψηλή τους θερμοκρασία. Όταν αποβάλλονται, ανεβάζουν την θερμοκρασία του ποταμιού ή της θάλασσας, προκαλώντας θερμική ρύπανση, με αποτέλεσμα το θάνατο διαφόρων

ζωικών και φυτικών οργανισμών. Η ελάττωση της θερμοκρασίας των αποβλήτων μπορεί να γίνει με πύργους ψύξης (Φώλας, 1995).

Αν και οι επιπτώσεις του πετρελαίου στην ατμόσφαιρα οφείλονται κυρίως στα οχήματα και τις βιομηχανίες, ωστόσο και τα διυλιστήρια πετρελαίου συμβάλουν και αυτά με την σειρά τους στην υποβάθμιση της ατμόσφαιρας. Αν και στις μέρες μας, η καύση ακόμη και των βαριών καυσίμων, είναι δυνατόν να γίνει τόσο τέλεια, ώστε οι καπνοδόχοι των καμινιών των διυλιστηρίων να μην παρουσιάζουν ενδείξεις ατελούς καύσεως, δηλαδή μαύρου καπνού, τα διυλιστήρια προτιμούν τη λύση της υψηλής καπνοδόχου έτσι ώστε όσο πιο ψηλά είναι η καπνοδόχος τόσο μικρότερη θα είναι η συγκέντρωση της ρυπαντικής ουσίας στη στάθμη του εδάφους. Επειδή το κόστος μιας υψηλής καπνοδόχου 150-200 m είναι υψηλό, τα διυλιστήρια εγκατέλειψαν την αρχή της μία καπνοδόχου για κάθε μονάδα και προσανατολίζονται στην αρχή της μια καπνοδόχου για όλες τις μονάδες. Σημαντική αέρια ρυπαντική ουσία είναι το υδρόθειο (H_2S) το οποίο σε ένα διυλιστήριο μπορεί να φτάσει και τους 100 tn/ημέρα. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού χρησιμοποιείται ειδική μονάδα ανακτήσεως του θείου με τη μέθοδο Claus. Δηλαδή πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$2H_2S+O \rightarrow 2H_2O+2S \quad \text{(Σχέση: 2-1)}$$

Έτσι το υδρόθειο μετατρέπεται σε νερό και θείο. Μάλιστα μεγάλο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής του θείου παράγεται με αυτό τον τρόπο από το πετρέλαιο. Σε περίπτωση όμως που η ποσότητα του παραγόμενου υδρόθειου είναι μικρή, τότε αυτή καίγεται στον πυρσό της καπνοδόχου (Φώλας, 1995).

Η τοξικότητα των διαφόρων κλασμάτων του πετρελαίου ποικίλλει και σε γενικές γραμμές ακολουθεί τη σειρά:

παραφίνες < ναφθένια < ολεφίνες < αρωματικά (Σχέση 2-2)

Οι ενώσεις της ίδιας σειράς χαμηλού μοριακού βάρους είναι πιο τοξικές από αυτές υψηλού μοριακού βάρους (π.χ. το οκτάνιο και δεκάνιο είναι ισχυρά τοξικά, ενώ το δωδεκάνιο κι οι υψηλότερες παραφίνες είναι σχεδόν μη τοξικά). Μεγαλύτερη τοξικότητα εμφανίζει επίσης το διαλυτό αρωματικό κλάσμα του πετρελαίου.

Είναι βέβαιο ότι οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου περιλαμβάνουν πολλές ουσίες επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία (αλειφατικές ενώσεις, μονοκυκλικά και πολυκυκλικά αρωματικά). Τα περισσότερα προϊόντα πετρελαίου έχουν δυσάρεστη οσμή και γεύση σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλότερες από εκείνες, που θα μπορούσαν να έχουν τοξική επίδραση στον άνθρωπο (Γκέκας, 2002).

2.7 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ

Η επεξεργασία του ακατέργαστου αργού πετρελαίου για την παραγωγή καυσίμων και πετρελαϊκών προϊόντων έχει ως αρνητικό αποτέλεσμα την παραγωγή αποβλήτων από τα διυλιστήρια. Η διάθεση των αποβλήτων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τα διυλιστήρια, και ειδικότερα στην Ελλάδα, που δεν έχουν καθοριστεί χώροι για τη διάθεση στερεών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα διυλιστήρια ακολουθούν διάφορες τεχνικές για την επεξεργασία και τη μείωση του όγκου των αποβλήτων, ώστε να υπάρχει δυνατότητα ασφαλούς διάθεσής τους εντός των εγκαταστάσεων, ή σε κατάλληλους χώρους που υποδεικνύονται από τις αρμόδιες αρχές.

Στη συγκεκριμένη εργασία θα αναφερθούμε στις διάφορες κατηγορίες αποβλήτων, όπως αυτές περιγράφονται στις διάφορες διεργασίες της διύλισης του πετρελαίου (Γιδαράκος, 2002).

2.7.1 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

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

- Μη μολυβδούχος ελαιώδης λάσπη (ή απλά ελαιώδης λάσπη)
- Μολυβδούχος ελαιώδης λάσπη
- Μη ελαιώδης λάσπη
- Πισσούχα υπολείμματα
- Ορυκτέλαια
- Καταλύτες
- Ροφητικά υλικά
- Μπαταρίες – συσσωρευτές
- Υπολείμματα αμμοβολών
- Απορρίμματα θείου
- Απορρίμματα εργαστηρίου χημείου
- Απορρίμματα συνεργείων συντήρησης – Μονάδων παραγωγής
- Υλικό «σκράπ» και μπάζα

Ακολουθεί περιγραφή των πηγών, των σημαντικότερων παραπάνω απόβλήτων.

2.7.1.1 ΜΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥΧΟΣ ΕΛΑΙΩΔΗΣ ΛΑΣΠΗ

Η μη μολυβδούχος ελαιώδης λάσπης (αναφέρεται και σαν ελαιώδης λάσπη) παράγεται από την καθίζηση στερεών υλών στον πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης πετρελαιοειδών (εξαιρούνται οι λάσπες από τις δεξαμενές αποθήκευσης μολυβδούχου βενζίνης) και στον ελαιοδιαχωριστή της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι παραπάνω λάσπες απελαιώνονται/αφυδατώνονται με σύστημα φυγοκεντρικού διαχωριστή. Ακολουθούν οι κυριότερες πηγές προέλευσης της ελαιώδης λάσπης και τα χαρακτηριστικά της.

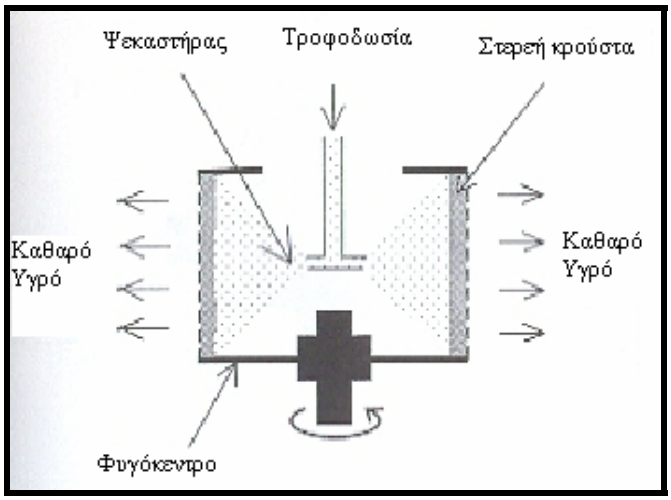
2.7.1.1.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΙ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ

Η ετήσια ποσότητα ελαιώδους λάσπης από καθαρισμούς δεξαμενών, εξαρτάται από τον αριθμό των δεξαμενών που καθαρίζονται ανά έτος, καθώς και από την ποιότητα του αργού και το είδος της κατεργασίας που υφίστανται τα προϊόντα του αργού. Σημαντικές ποσότητες ελαιώδους λάσπης παράγονται κυρίως από καθαρισμούς αργού πετρελαίου και καυσίμου.

Σχήμα 2-2: Φωτογραφία δεξαμενών πετρελαίου των διυλιστηρίων Ασπροπύργου (διακρίνεται μια μονάδα άντλησης ελαιωδών και αποκατάστασης υδροφόρου ορίζοντα του Πολυτεχνείου Κρήτης)

2.7.1.1.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΙ ΚΑΝΑΛΙΩΝ ΕΛΑΙΟΔΙΑΧΩΡΙΣΤΗ

Κατά τη λειτουργία του ελαιοδιαχωριστή συσσωρεύεται ελαιώδης λάσπη στον πυθμένα των καναλιών του. Η λάσπη αυτή προκύπτει σαν απόβλητο κατά τον καθαρισμό των καναλιών του ελαιοδιαχωριστή.



Σχήμα 2-3: Απλή διάταξη φυγοκεντρικού διαχωριστή

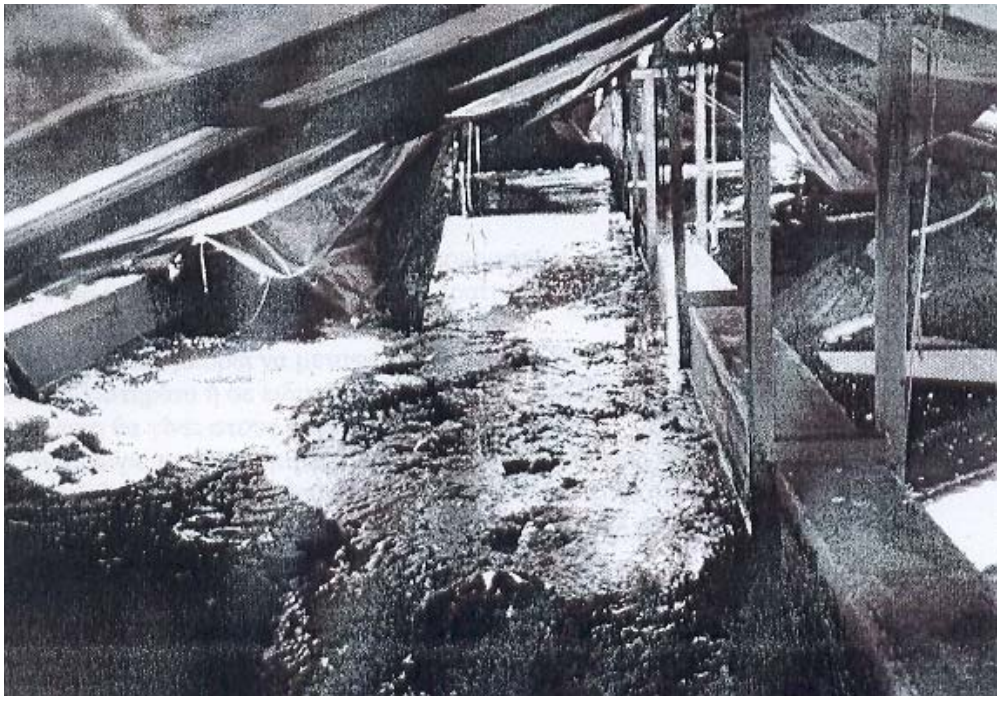
Παρακάτω, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των χαρακτηριστικών της ελαιώδους λάσπης, πριν και μετά την απελαίωση/αφυδάτωσή της σε φυγοκεντρικό διαχωριστή.

Πίνακας 2-2: Χαρακτηριστικά της ελαιώδους λάσπης, πριν και μετά την απελαίωση/αφυδάτωση της σε φυγοκεντρικό διαχωριστή

	Συγκέντρωση λάσπης %κ.β.	
	Πριν την απελαίωση/αφυδάτωση	Μετά την απελαίωση/αφυδάτωση
Νερό	85 - 95	50
Υδρογονάνθρακες	1 - 5	20
Στερεά	3 – 6	30

Επισημαίνεται ότι, ανάλογα από την προέλευση της ελαιώδους λάσπης (ελαιοδιαχωριστής, καθαρισμοί δεξαμενών), οι περιεκτικότητες σε στερεά/υδρογονάνθρακες/νερό είναι δυνατό να αποκλίνουν σημαντικά από το μέσο όρο. Τα περιεχόμενα στερεά αποτελούνται κύρια από σκουριά αλλά και στερεά από το πλύσιμο των αμμόφιλτρων (αποτελούνται από υλικό παραπλήσιο με αυτό της μη ελαιώδους λάσπης) που επιστρέφει στον ελαιοδιαχωριστή της

μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



Σχήμα 2-5: Φωτογραφία όπου διακρίνεται η ελαιώδης λάσπη

2.7.1.1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ

Η ελαιώδης λάσπη κατατάσσεται στην κατηγορία των επικινδύνων αποβλήτων, καθώς εμπίπτει στις κατηγορίες: «Λάσπες πυθμένα Δεξαμενών» και «Λάσπες διαχωριστή ελαίου-νερού», σύμφωνα με την: ΕΚΑ (Απ. 2000/532 Ε.Κ) και την ΕΚΕΑ (ΚΥΑ 69728/824).

Το συγκεκριμένο είδος αποβλήτου δεν είναι αναφλέξιμο, διαβρωτικό, ή αντιδραστικό. Έχει σκούρο καστανό-μαύρο χρώμα και έντονη οσμή. Αποτελείται κυρίως από νερό, βαριά κλάσματα υδρογονανθράκων, σκουριές και βαρέα μέταλλα.

Αν και η σύσταση της ελαιώδης λάσπης διαφέρει αρκετά από διυλιστήριο σε διυλιστήριο, καθώς και από την πηγή προέλευσής της (πλύσιμο δεξαμενών, ελαιοδιαχωριστή κ.α.), φαίνεται ότι περιέχει: φαινόλη, ξυλένιο - μικτά ισομερή, πυρένιο, τολουόλιο (C_6H_5-CH_3), αιθυλοβενζόλιο, di-n-butyl phthalate, ναφθαλίνη, νικέλιο (Ni), βάριο (Ba), φαινανθρίνη, βενζοπυρένιο, μόλυβδο (Pb), αρσενικό (Ar), χρώμιο (Cr), βανάδιο (V) και κάδμιο (Cd) (Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency, 1999)

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με το συγκεκριμένο είδος στερεού αποβλήτου των διυλιστηρίων, το οποίο και θα επεξεργαστούμε.

2.7.1.2 ΜΟΛΥΒΔΟΥΧΟΣ ΕΛΑΙΩΔΗΣ ΛΑΣΠΗ

Η μολυβδούχος ελαιώδη λάσπη παράγεται από την καθίζηση στερεών υλών στον πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης μολυβδούχου βενζίνης. Η συλλογή των μολυβδούχων λασπών γίνεται κατά τον καθαρισμό των αντίστοιχων δεξαμενών αποθήκευσης μολυβδούχου βενζίνης. Μολυβδούχος θεωρείται επίσης και η λάσπη των δεξαμενών έρματος.

Η μολυβδούχος λάσπη έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό και σε αυτή περιέχονται οξείδια σιδήρου (Fe_xO_y), (από οξείδωση του υλικού της δεξαμενής), βενζίνη (C_6H_6), καθώς και οργανικές και ανόργανες ενώσεις μολύβδου, όπως π.χ. τετραεθυλιούχος μόλυβδος ($Pb(C_2H_5)_4$ ή αλλιώς: TEL) από ρόφηση στα στερεά της λάσπης ή άλλα οργανικά άλατα του μολύβδου από αποσύνθεση του TEL ($Pb(C_2H_5)_4$) σε στερεά μορφή.

Η μολυβδούχος λάσπη κατατάσσεται στα επικίνδυνα απόβλητα, καθώς εμπίπτει στη γενική κατηγορία «Λάσπες πυθμένα Δεξαμενών», σύμφωνα με την: ΕΚΑ (Απ. 2000/532 Ε.Κ) και την ΕΚΕΑ (ΚΥΑ 69728/824).

Σημειώνεται ότι, λόγω της διακοπής παραγωγής μολυβδούχου βενζίνης τα Διυλιστήρια από το 2001, μετά τον καθαρισμό των παραπάνω ποσοτήτων μολυβδούχος λάσπης, αυτό το είδος στερεού αποβλήτου δεν υφίσταται πλέον.

2.7.1.3 ΜΗ ΕΛΑΙΩΔΗΣ ΛΑΣΠΗ

Η μη ελαιώδης λάσπη παράγεται συνήθως από τη λειτουργία μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ειδικότερα στη δεξαμενή αερισμού, από το απελαιωμένο κλάσμα των υγρών αποβλήτων του διυλιστηρίου, παράγεται βιολογική ιλύς η οποία οδηγείται για πάχυνση σε άλλη δεξαμενή. Η παραγόμενη βιολογική ιλύς δεν χαρακτηρίζεται σαν ελαιώδης.

Η μη ελαιώδης λάσπη που παράγεται από τη δεξαμενή αερισμού της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του διυλιστηρίου κατατάσσεται στις: «Λάσπες από βιολογική κατεργασία αποβλήτων βιομηχανικών υδάτων» και χαρακτηρίζεται ως μη επικίνδυνο απόβλητο, σύμφωνα με την: ΕΚΑ (Απ. 2000/532 Ε.Κ), καθώς δεν περιέχει επικίνδυνες ουσίες (π.χ. μέταλλα ή υδρογονάνθρακες).

2.7.1.4 ΠΙΣΣΟΥΧΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ

Τα πισσούχα υπολείμματα προέρχονται κυρίως από τρεις πηγές :

- Καθαρισμούς εξοπλισμού και διαρροών βαρέων κλασμάτων πετρελαίου
- Σταθμό φόρτωσης βυτιοφόρων ασφάλτου

- Δειγματοληψίες βαρέων κλασμάτων πετρελαίου

Πισσούχα υπολείμματα παράγονται κυρίως από καθαρισμούς εξοπλισμών (όπως π.χ. αντλίες) που περιέχουν βαρέα πετρελαϊκά κλάσματα (π.χ. Fuel oil, άσφαλτος) πριν την αποσυναρμολόγησή τους για επισκευές.

Πισσούχα υπολείμματα παράγονται επίσης, κατά τον καθαρισμό των δεξαμενών ασφάλτου. Παραγωγή πισσούχων υπολειμμάτων, έχουμε και κατά τη δειγματοληψία βαρέων κλασμάτων από δεξαμενές.

Τέλος, στους σταθμούς φόρτωσης ασφάλτου, παράγονται πισσούχα υπολείμματα κατά την αποστράγγιση των σωληνώσεων φόρτωσης σε ανοικτά μισοβάρελα. Όμως η ποσότητα αυτή είναι πολύ μικρή καθώς η αποστράγγιση του βραχίονα φόρτωσης γίνεται μέσα στο βυτίο κατά το τέλος της φόρτωσής του.

Τα πισσούχα υπολείμματα είναι πρακτικά, ανάμεικτο απόβλητο καθώς σε αυτά, με τη διαδικασία συλλογής και προσωρινής αποθήκευσης που εφαρμόζεται, περιλαμβάνονται βαρέα πετρελαϊκά κλάσματα μεγάλου ιξώδους, γυαλί (από απορριπτόμενες φιάλες των χημείων των διυλιστηρίων) και μέταλλα (βαρέλια ή μπετόνια), ακόμα και χώμα (ρυπασμένα μπάζα).

Το απόβλητο κατατάσσεται στα επικίνδυνα απόβλητα, λόγω της περιεκτικότητας σε αυτό πισσούχων υλικών και εμπίπτει στη κατηγορία αποβλήτων: «Άλλες Πίσσες», σύμφωνα με την: ΕΚΑ (Απ. 2000/532 Ε.Κ) και την: ΕΚΕΑ (ΚΥΑ 69728/824).

Ακολουθεί ο Πίνακας 2-3, με τα σημαντικότερα απόβλητα των διυλιστηρίων πετρελαίου για το περιβάλλον και τις πηγές προέλευσής τους. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την ελαιώδη λάσπη, όπου παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από τα διυλιστήρια πετρελαίου (34.000 τόνους/έτος, για την Ελλάδα (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999)) και κατατάσσεται στην κατηγορία των επικινδύνων αποβλήτων.

Πίνακας 2-3: Τα σημαντικότερα στερεά απόβλητα των διυλιστηρίων και οι πηγές προέλευσής τους

Κατηγορία αποβλήτου	Προέλευση
Ελαιώδης λάσπη	Καθαρισμοί Δεξαμενών
	Καθαρισμοί Καναλιών Ελαιοδιαχωριστή
Μολυβδούχα λάσπη	Δεξαμενές βενζίνης
	Δεξαμενές έρματος
Μη ελαιώδης λάσπη	Μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων
Πισσούχα υπολείμματα	Καθαρισμοί και δειγματοληψίες εξοπλισμού
	Πισσούχα μπουκάλια Χημείου
	Σπασμένα μπουκάλια Χημείου

2.7.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΛΗΨΗΣ ΑΠΟΦΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Στόχος της διαχείρισης στερεών αποβλήτων πρέπει να αποτελεί η παραγωγή με περισσότερο φιλικά περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά και η ταυτόχρονη μείωση του κόστους για τη διαχείριση των αποβλήτων. Ο παραπάνω στόχος είναι δυνατόν να επιτευχθεί με την επιλογή των βέλτιστων επιλογών για κάθε ένα από τα σημεία στο Σχήμα 2-6. Οι επιμέρους επιλογές εκτιμώνται με σκοπό τον προσδιορισμό της βέλτιστης διαχείρισης για τα απόβλητα.

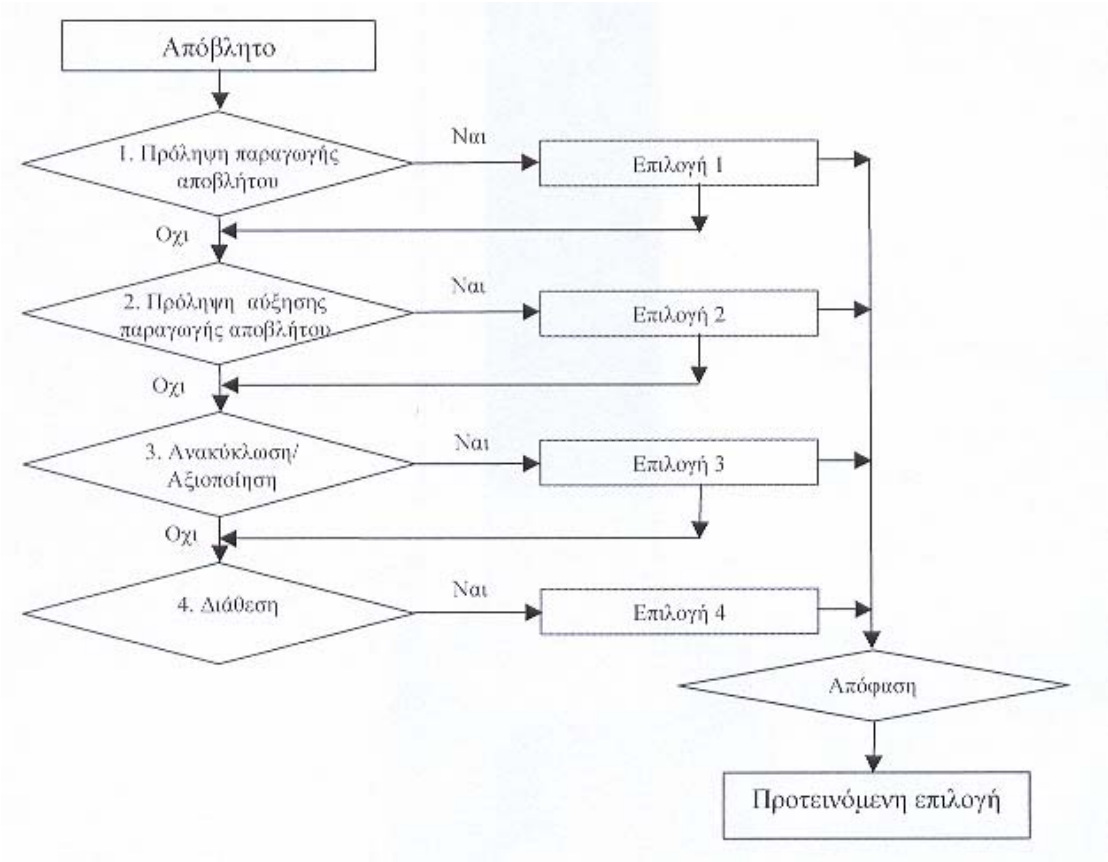
Το σημείο 1, αποτελεί την «Πρόληψη παραγωγής αποβλήτου», όπου περιλαμβάνονται διεργασίες όπου προλαμβάνουν την παραγωγή αποβλήτων λόγω μεταβολών στην παραγωγική διαδικασία ή στα ίδια τα προϊόντα. Αυτές μπορεί να είναι είτε υποκατάσταση υλικών, είτε χειρισμός προϊόντων, ή συσκευασία προϊόντων.

Το σημείο 2, αποτελεί την «Πρόληψη αύξησης παραγωγής αποβλήτου» και αφορά στην αύξηση της ποσότητας του αποβλήτου λόγω των τεχνικών συλλογής και επεξεργασίας του. Με τις διαδικασίες πρόληψης αύξησης της παραγωγής αποβλήτων γίνεται προσπάθεια ο χειρισμός των αποβλήτων να είναι παραπλήσιος με αυτόν που εφαρμόζεται για τα προϊόντα. Για την αποτελεσματική εφαρμογή των τεχνικών απαιτείται ο προσδιορισμός των ποσοτήτων των επιμέρους αποβλήτων αλλά και η σύστασή τους. Τα παραπάνω αυξάνουν την απασχόληση προσωπικού για την εφαρμογή των τεχνικών, όμως η παραπάνω αύξηση

κόστους εκτιμάται ότι επιστρέφεται μέσα από τη μείωση του κόστους διάθεσης των αποβλήτων.

Το σημείο 3, αποτελεί την «Ανακύκλωση/Αξιοποίηση», όπου περιλαμβάνονται οι μηχανικές, χημικές διεργασίες, καθώς και ο διαχωρισμός των αποβλήτων με τα χέρια.

Το σημείο 4, αποτελεί την «Διάθεση», όπου γίνεται εκτενής αναφορά στη παράγραφο 3.5.8.



Σχήμα 2-6: Διάγραμμα ροής λήψης απόφασης για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων (Γιδαράκος, 2002)

2.7.3 ΓΕΝΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται οι τεχνικές διαχείρισης που εξετάστηκαν σε σχέση με τα σημαντικότερα στερεά απόβλητα ενός διυλιστηρίου. Οι σχετικές πιθανές τεχνικές οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή για κάθε ρεύμα αποβλήτων σημειώνονται με Χ.

Στο επόμενο κεφάλαιο θα αναφερθούμε διεξοδικά, στις τεχνικές αυτές που αφορούν στην διαχείριση, συγκεκριμένα της ελαιώδης λάσπης, όπου και είναι το απόβλητο όπου επεξεργαζόμαστε.

Πίνακας 2.4: Τεχνικές διαχείρισης αποβλήτων

Κατηγορία αποβλήτου	**Ελαιώδης λάσπη**	**Μολυβδούχα λάσπη**	**Μη ελαιώδης λάσπη**	**Πισσούχα υπολείμματα**
Πρόληψη παραγωγής αποβλήτου				
Υποκατάσταση υλικών	X		X	
Χειρισμός προιόντων				
Συσκευασία προιόντων				
Πρόληψη αύξησης παραγωγής αποβλήτων κατά την διαχείρισή τους				
Διαχωρισμός στην πηγή	X	X	X	X
Επισήμαμση αποβλήτων	X	X	X	X
Συσκευασία αποβλήτων	X	X	X	X
Αποθήκευση αποβλήτων	X	X	X	X
Ανακύκλωση/Αξιοποίηση				
Διαχωρισμός με τα χέρια				X
Μηχανικές διεργασίες				
Μηχανή τεμαχισμού				X
Φυγοκεντρικές μηχανές	X		X	
Χημικές διεργασίες				
Θερμικές διρεγασίες				
Ηλιακοί ξηραντήρες λάσπης	X		X	
Εξατμιστήρας με ανάμειξη	X			X
Πυρόλυση	X		X	X
Αποτέφρωση	X		X	X
Διάθεση				
Ανακύκλωση σαν ενδιάμεσο προιόν	X			X
Διάθεση σε ΧΥΤΑ μη επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων στην Ελλάδα	X	X	X	X
Αποτέφρωση/αξιοποίηση σε τσιμεντοβιομηχανίες στην Ελλάδα	X	X	X	
Διάθεση σε ΧΥΤΑ επικίνδυνων βιομηχανικών στην Ε.Ε.				
Αποτέφρωση/πυρόλυση στην Ε.Ε.	X	X	X	X
Αξιοποίηση/ανκύκλωση	X	X	X	X

2.8 ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΡΥΠΟΙ ΣΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΩΝ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ

2.8.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

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

Παρακάτω παρουσιάζονται τα κυριότερα μέταλλα που συναντιόνται στα απόβλητα των διυλιστηρίων:

- Κάδμιο (Cd)
- Χρώμιο (Cr)
- Χαλκός (Cu)
- Υδράργυρος (Hg)
- Μόλυβδο (Pb)
- Νικέλιο (Ni)
- Βανάδιο (V)
- Βάριο (Ba)
- Αρσενικό (Ar)
- Ψευδάργυρος (Zn)

Στα πειράματα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας που κάναμε, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις τριών βαρέων μετάλλων (Cd, Va, Ni), για να μελετήσουμε την απομάκρυνσή τους από την ελαιώδη λάσπη.

2.8.2 ΟΛΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (TPH – Total Petroleum Hydrocarbons)

Οι ολικοί υδρογονάνθρακες πετρελαίου (TPH), είναι μία έκφραση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή μιας μεγάλης οικογένειας πολλών εκατοντάδων χημικών ενώσεων, που αρχικά προέρχονται από το αργό πετρέλαιο. Επειδή υπάρχει πλήθος διαφορετικών χημικών

ενώσεων στο πετρέλαιο και τα προϊόντα του, δεν είναι καθόλου πρακτική η μέτρηση κάθε μίας ένωσης ξεχωριστά. Έτσι είναι ικανοποιητική η μέτρηση απλά των ΤΡΗ.

Τα ΤΡΗ, είναι ένα μείγμα χημικών ουσιών, εκ των οποίων όλες, αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, δηλαδή υδρογονάνθρακες. Οι επιστήμονες διαχώρισαν τα ΤΡΗ σε ομάδες που δρουν όμοια στο έδαφος ή το νερό. Αυτές οι ομάδες καλούνται κλάσματα πετρελαϊκών υδρογονανθράκων. Κάθε κλάσμα περιέχει πολλές ξεχωριστές χημικές ενώσεις.

Μερικές ενώσεις που κατατάσσονται στα ΤΡΗ είναι το εξάνιο, καύσιμα αεροσκαφών, ορυκτέλαια, βενζίνη, τολουένιο, ξυλένιο, ναφθαλίνη, και φλωρένιο όπως και άλλα προϊόντα πετρελαίου και συστατικά καυσίμων. Ωστόσο, είναι πιθανόν δείγματα από ΤΡΗ να περιέχουν μόνο κάποια ή ένα μείγμα από αυτές τις χημικές ενώσεις (www.atsdr.cdc.gov/tfacts123.html).

Τα ΤΡΗ, ορίζονται ως την μετρήσιμη ποσότητα υδρογονανθράκων που έχουν σαν βάση το πετρέλαιο, σε ένα περιβαλλοντικό μέσο και η ανάλυσή τους εξαρτάται από το μέσο αυτό. Έτσι, τα ΤΡΗ από μόνα τους δεν είναι ένας άμεσος δείκτης επικινδυνότητας των ανθρώπων ή του περιβάλλοντος. Όπως προαναφέραμε υπάρχουν εκατοντάδες ξεχωριστοί υδρογονάνθρακες που έχουν σαν βάση το πετρέλαιο, έτσι κάθε προϊόν ή απόβλητο πετρελαίου, έχει το δικό του μείγμα αυτών των ουσιών. Ένας λόγος γι' αυτό είναι ότι το αργό πετρέλαιο ποικίλει στη σύνθεσή του και έτσι κάποιες από αυτές τις ποικιλίες εκφράζονται στα τελικά προϊόντα του.

Τα πετρελαϊκά προϊόντα και τα απόβλητα των διυλιστηρίων, είναι η πηγή πολλών συστατικών, αλλά δεν καθορίζουν το τι είναι τα ΤΡΗ. Βοηθούν στο να ορίσουν τους υδρογονάνθρακες αυτούς, που ενδεχομένως θα ρυπάνουν το περιβάλλον. Κάθε στοιχειώδης έκθεση αποφασίζεται από το πως το προϊόν αλλάζει με τη χρήση, από τη φύση της απελευθέρωσή του και από τη καταστροφή του περιβάλλοντος από του υδρογονάνθρακες. Όταν το απόβλητο απελευθερωθεί στο περιβάλλον, λαμβάνουν χώρα μεταβολές που επηρεάζουν σημαντικά τις ενδεχομένως συνέπειες. Φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες, μεταβάλλουν τη θέση και τη συγκέντρωση των υδρογονανθράκων σε κάθε τοποθεσία.

Οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου, κοινά χαρακτηρίζονται ως περιβαλλοντικοί ρυπαντές, αν και δεν ταξινομούνται πάντα στα επικίνδυνα απόβλητα. Λόγω των διαφορετικών τρόπων όμως, όπου τα προϊόντα αποθηκεύονται και χρησιμοποιούνται, η περιβαλλοντική ρύπανση είναι ενδεχομένως εκτεταμένη.

Στα πειράματα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας που κάναμε, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις των ΤΡΗ, για την έρευνα πιθανόν απομάκρυνσης των οργανικών ρυπαντών από την ελαιώδη λάσπη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Με τον όρο στερεά απόβλητα διυλιστηρίου, καλύπτονται τρεις βασικές κατηγορίες, οι οποίες έχουν αναλυθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο και αυτές περιλαμβάνουν:

1. Λάσπες, ελαιώδεις και μη, από την παραγωγική διαδικασία, την κατεργασία αποβλήτων και τον καθαρισμό των δεξαμενών.

2. Άλλα απόβλητα, όπως διάφορα ημίρρευστα ή στερεά (π.χ. καταλύτες).

3. Αστικά απόβλητα, μπάζα, υπολείμματα εξοπλισμού (scrap).

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η διαχείριση των στερεών αποβλήτων της πρώτης κατηγορίας και συγκεκριμένα της ελαιώδους λάσπης που χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο απόβλητο.

Βασικός στόχος κάθε παραγωγού αποβλήτων πρέπει να είναι η μείωση της ποσότητας στην πηγή. Υπάρχει όμως πάντα κάποια παραγωγή στερεών αποβλήτων και θα πρέπει να βρεθεί ο κατάλληλος τρόπος διαχείρισης και ασφαλούς, για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, διάθεσής. Η κοινοτική νομοθεσία έχει υιοθετήσει μία ολοκληρωμένη στρατηγική για την διαχείριση των στερεών αποβλήτων, που κινείται στην κατεύθυνση της πρόληψης, ανακύκλωσης, ασφαλούς διάθεσης, μεταφοράς και στην αποκατάσταση των χώρων απόθεσης. Δίνει μεγαλύτερη έμφαση στην πρόληψη και επαναχρησιμοποίηση, προτείνει αυστηρότερες προδιαγραφές για τη διάθεση και υιοθετεί την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει».

Στα ίδια πλαίσια κινείται και η ελληνική νομοθεσία στη σχετική Υπουργική Απόφαση περί μέτρων και όρων για τη διαχείριση των επικινδύνων αποβλήτων (ΦΕΚ 604/Β/187-1997). Σύμφωνα με την Υ.Α. θα πρέπει να λαμβάνονται τα αναγκαία μέτρα για την διαχείριση των επικινδύνων αποβλήτων και να επιδιώκεται η μείωση του όγκου τους, η αξιοποίησή τους, η ανάκτηση χρήσιμων υλικών, η ανακύκλωσή τους, η εξυγίανση χώρων ρυπασμένων από αυτά και η χρήση των καλύτερων διαθέσιμων τεχνολογιών που θα εξασφαλίζουν ένα υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στον τρόπο χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων σύμφωνα με την Ελληνική και Κοινοτική νομοθεσία, η οποία σε σημαντικό βαθμό καθορίζει και τον τρόπο διάθεσης. Επίσης, μία σημαντική παράμετρος είναι ο διαχωρισμός και η αποθήκευση των αποβλήτων, αφού η ανάμιξη μίας μικρής ποσότητας επικινδύνου αποβλήτου με μεγαλύτερη ποσότητα αδρανούς, μπορεί να οδηγήσει στο χαρακτηρισμό της συνολικής ποσότητας των αποβλήτων ως επικίνδυνης (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).

3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ

Για την ταξινόμηση και διαχείριση του αποβλήτου θα πρέπει να ακολουθηθεί η διαδικασία που περιγράφεται στην Ελληνική και Κοινοτική νομοθεσία. Σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 19396/1546 περί μέτρων και όρων για τη διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων (ΦΕΚ 604/Β/18-7-97), αναφέρεται ότι: «επικίνδυνο απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο, α) που περιλαμβάνεται στο παράρτημα Ι του άρθρου 20 της απόφασης, β) που κατά τη γνώμη της Επιτροπής σύμφωνα με το άρθρο 6 (παραγρ. 2β) παρουσιάζει μία από τις ιδιότητες που απαριθμούνται στο παράρτημα ΙΙ του άρθρου 20, και την οποία ο κάτοχός της απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει» .

Οι ελαιώδεις λάσπες του διυλιστηρίου αναφέρονται στην κατηγορία του παραρτήματος Ι του άρθρου 20 της παραπάνω Υ.Α. στον κωδικό 05 01 με τίτλο «Ελαιώδεις λάσπες και στερεά απόβλητα». Επιπλέον, μπορεί να διαθέτει μία από τις ιδιότητες που αναφέρονται στο παράρτημα ΙΙ του άρθρου 20. Ένα σημαντικό κριτήριο για την αποδοχή ή όχι των επεξεργασμένων στερεών αποβλήτων φαίνεται να είναι η πρόταση Οδηγίας για τη διάθεση των αποβλήτων (93C212/02), στην οποία καθορίζονται κριτήρια για το χαρακτηρισμό ενός αποβλήτου αστικού ή βιομηχανικού, ως επικίνδυνου ή αδρανούς, καθώς και τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν τα απόβλητα για την διάθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ). Το κριτήριο για το αν θα οδηγηθούν σε κατάλληλους χώρους υγειονομικής ταφής είναι τα χαρακτηριστικά του εκλούσματος (leachate). Σαν έκλουσμα (προϊόν διήθησης), ορίζεται το διάλυμα που προκύπτει από την εργαστηριακή δοκιμή προσομοίωσης της απόπλυσης. Επίσης, στο Παράρτημα ΙΙ της οδηγίας καθορίζονται τα κριτήρια και οι διαδικασίες αποδοχής του αποβλήτου σε ένα χώρο υγειονομικής ταφής. Σε ένα από αυτά καθορίζονται οριακές τιμές του εκλούσματος για το χαρακτηρισμό του αποβλήτου ως επικινδύνου ή αδρανούς (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).

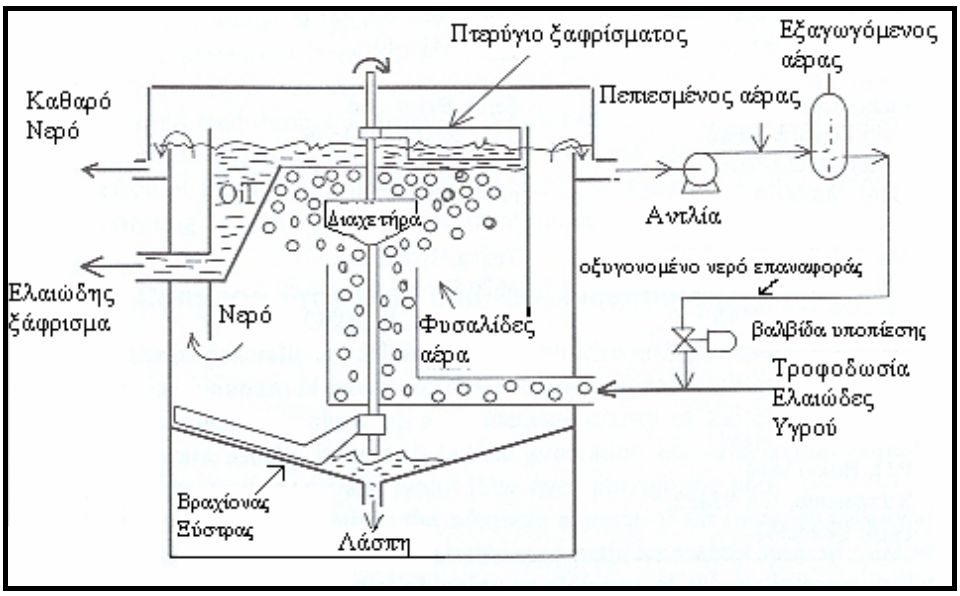
Σύμφωνα με τα κριτήρια αυτά, μπορούν να επιλεγούν κατάλληλες τεχνικές επεξεργασίας της ελαιώδους λάσπης, ώστε να καθίσταται αδρανές απόβλητο και να μπορεί να διατεθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής.

3.3 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ – ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ Ε.Ε.

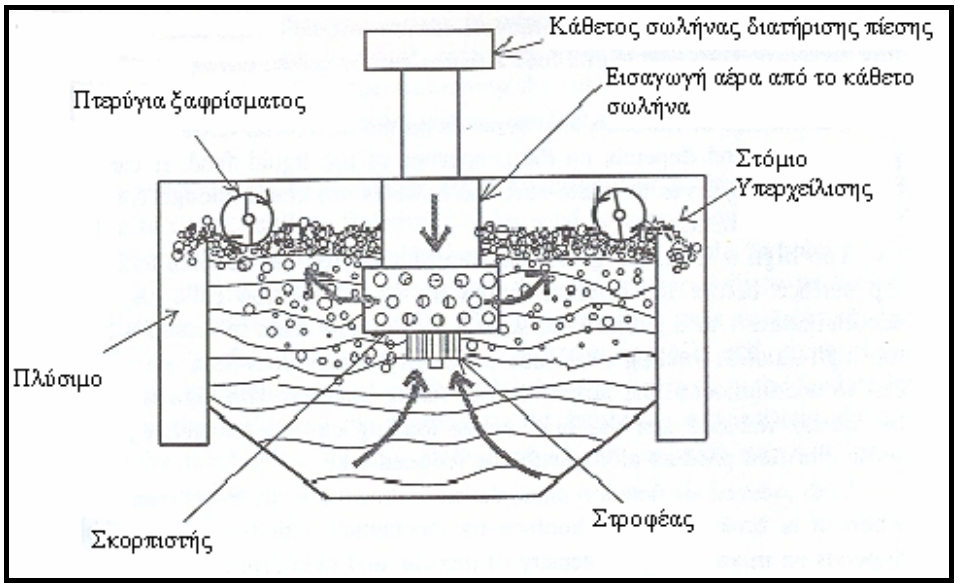
Η ελαιώδης λάσπη ενός διυλιστηρίου προέρχεται από:

- Τον αρχικό ελαιοδιαχωριστή της μονάδας κατεργασίας υγρών αποβλήτων
- Τη μονάδα επίπλευσης με διαλυμένο αέρα (DAF ή IAF) (Σχήμα 3-1 και 3-2)
- Τη μονάδα βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων (Σχήμα 3-3)

- Το καθαρισμό δεξαμενών (Σχήμα 3-4)
- Τη μονάδα αφαλάτωσης αργού



Σχήμα 3-1: Παράδειγμα μονάδας επίπλευσης με διαλυμένο αέρα DAF (Dissolved Air Flotation)



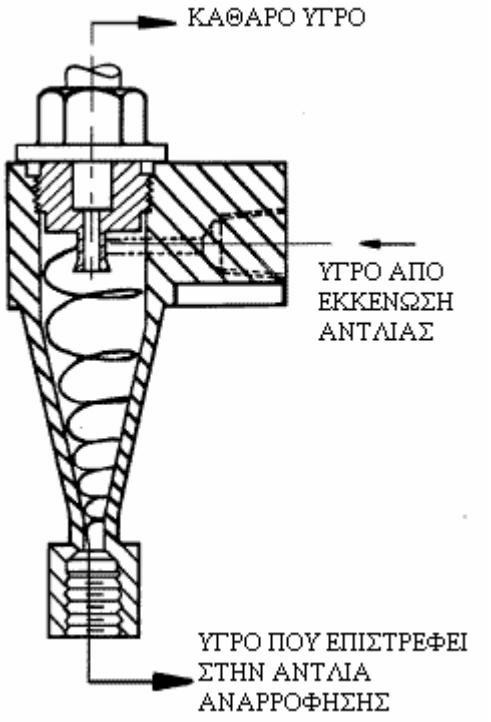
Σχήμα 3-2: Παράδειγμα συστήματος επίπλευσης με μηχανικό διασκορπισμό αέρα IAF (Induced Air Flotation)

Η μονάδα επίπλευσης, παίρνει την ονομασία της (DAF ή IAF), ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας φυσαλίδων αέρα για την επίπλευση των ελαιωδών συστατικών (ελαιώδη φάση).

Σχήμα 3-3: Μονάδα βιολογικής επεξεργασίας διυλιστηρίου

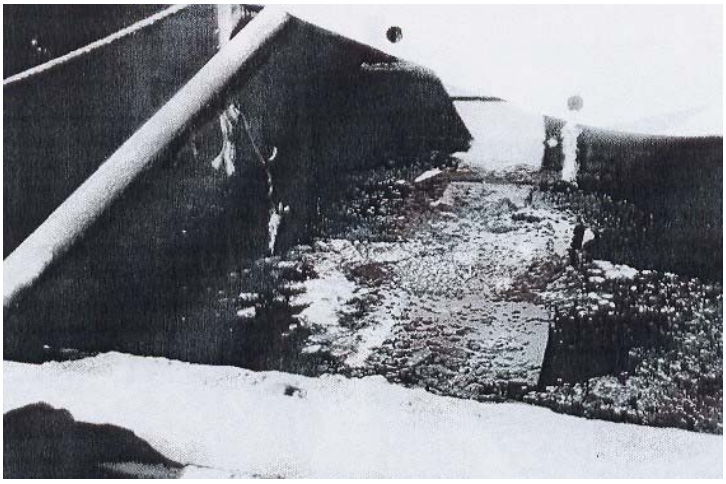
Σχήμα 3-4: Άποψη δεξαμενών στα διυλιστήρια Ασπροπύργου

Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από την αποστράγγιση των δεξαμενών, από τον αφαλατωτή αργού και από διάφορους εξοπλισμούς της παραγωγικής διαδικασίας, καθώς επίσης και τα βρόχινα νερά που αποστραγγίζουν από την περιοχή της παραγωγικής διαδικασίας, οδηγούνται συνήθως σε διαχωριστές βαρύτητας τύπου API (Σχήμα 3-5), διαχωριστές παράλληλων ή κυματοειδών πλακών. Το ελεύθερο λάδι, το οποίο διαχωρίζεται και επιπλέει στην επιφάνεια, συλλέγεται και επαναδιυλίζεται. Τα στερεά, υπό τη μορφή ελαιώδους λάσπης, κατακάθονται και απαιτείται περιοδική απομάκρυνσή τους.



Σχήμα 3-5: Διάταξη λειτουργίας του διαχωριστή βαρύτητας τύπου API

Μετά από το διαχωριστή με βαρύτητα, ακολουθεί συνήθως μία μονάδα επίπλευσης τύπου DAF ή IAF, στην οποία επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των γαλακτοματοποιημένων υδρογονανθράκων και των αιωρουμένων σωματιδίων, με τη χρήση πολυηλεκτρολυτών και λεπτών φυσαλίδων για επίπλευση των συσσωμάτων που σχηματίζονται κατά την κροκίδωση. Κατά τη διεργασία αυτή σχηματίζεται ελαιώδης λάσπη που είτε επιπλέει είτε κατακάθεται και περιοδικά συλλέγεται με κατάλληλα ξέστρα. Στην συνέχεια τα απόβλητα οδηγούνται σε μονάδα βιολογικής επεξεργασίας, όπου το υπόλοιπο οργανικό φορτίο και οι γαλακτοματοποιημένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Από τη διεργασία της βιοαποδόμισης παράγεται βιομάζα, η οποία έχει μικρή συγκέντρωση υδρογονανθράκων και απομακρύνεται περιοδικά. Η ποσότητα και τα χαρακτηριστικά της εξαρτώνται από τον τύπο την βιολογικής επεξεργασίας και τις λειτουργικές συνθήκες. Λάσπη και γαλακτώματα παράγονται και από τη μονάδα αφαλάτωσης του αργού πετρελαίου και απομακρύνονται περιοδικά. Τέλος, άλλη μία πηγή παραγωγής ελαιώδους λάσπης είναι και τα υπολείμματα που συγκεντρώνονται στον πυθμένα των δεξαμενών αποθήκευσης αργού πετρελαίου και προϊόντων αυτού. Τα χαρακτηριστικά και οι ποσότητες διαφέρουν σημαντικά από προϊόν σε προϊόν και εξαρτώνται από τον τρόπο χρήσης της δεξαμενής και την προεργασία πριν από τον καθαρισμό της. Η ελαιώδης λάσπη των δεξαμενών περιέχει συνήθως βαρείς υδρογονάνθρακες, νερό και σκουριές καθώς και βαρέα μέταλλα (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).



Σχήμα 3-6: Άποψη ελαιώδους λάσπης

Η παραγόμενη λάσπη από 89 Ευρωπαϊκά διυλιστήρια αντιπροσωπεύει το 0,19% των 527 εκατομμυρίων τόνων αργού πετρελαίου που διυλίστηκε. Στον Πίνακα 3-1 δίνονται ποσοτικά στοιχεία για τις ελαιώδεις λάσπες για τα έτη 1986 και 1993 για τα Ευρωπαϊκά διυλιστήρια.

Πίνακας 3-1: Παραγωγή ελαιώδους λάσπης Ευρωπαϊκών διυλιστηρίων (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999)

	1986	**1986 (*)**	**1993**	**Μεταβολή**
Αριθμός Διυλιστηρίων	75	-	89	-
Ελαιώδης λάσπη από API, DAF	355.000	483.000	448.000	-7%
Ελαιώδης λάσπη από βιολογική	148.000	202.000	323.000	+60%
Ελαιώδης λάσπη από αφαλατωτή	8.000	11.500	9.000	-14%
Ελαιώδης λάσπη από καθαρισμό δεξαμενών	66.000	90.000	76.000	-15 %

(*) ποσότητες ανηγμένες ως προς το αργό που διυλίστηκε το 1993

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται μία σημαντική αύξηση της παραγωγής ελαιώδους λάσπης από τις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που είναι αποτέλεσμα των αυστηρότερων προδιαγραφών που εφαρμόζονται για τα υγρά απόβλητα. Κάνοντας την αναγωγή της ποσότητας της ελαιώδους λάσπης που παράγεται ως προς το αργό που διυλίστηκε, εξάγεται ένας χρήσιμος δείκτης για την εκτίμηση της ποσότητας της λάσπης .

Η ελαιώδης λάσπη που παράγεται από τα τέσσερα Ελληνικά διυλιστήρια και τις διάφορες εγκαταστάσεις αποθήκευσης προϊόντων εκτιμάται σε 34.000 τόνους/έτος (Κάρναβος και Ραφηλίδης, 1999).

Πίνακας 3-2: Παραγωγή ελαιώδους λάσπης ανά εκατομμύριο τόνους αργού που διυλίστηκε (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999)

	1986 (σε τόνους)	**%**	**1993 (σε τόνους)**	**%**
Ελαιώδης λάσπη από API, DAF	917	61,5	850	52,4
Ελαιώδης λάσπη από βιολογική επεξεργασία	382	25,6	612	37,7
Ελαιώδης λάσπη από αφαλατωτή	21	1,4	17	1
Ελαιώδης λάσπη από καθαρισμό δεξαμενών	170	11,4	144	8,9
ΣΥΝΟΛΟ	1490	100	1623	100

3.4 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ - ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά της ελαιώδους λάσπης των διυλιστηρίων. Κυριότεροι λόγοι αυτής της διαφοροποίησης είναι η ποιότητα του αργού που διυλίζει το κάθε διυλιστήριο, ο τύπος του διυλιστηρίου (απλού τύπου, με καταλυτική πυρόλυση, με ατμοπυρόλυση κλπ), ο τύπος της μονάδας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, οι τεχνικές που εφαρμόζονται για τον καθαρισμό δεξαμενών κλπ. Στον Πίνακα 3-3, δίνονται τυπικές συστάσεις λάσπης από διάφορες διεργασίες.

Πίνακας 3-3: Τυπικές συστάσεις ελαιώδους λάσπης διυλιστηρίων

Τύπος λάσπης	Ενδεικτική παραγωγή ανά διυλιστήριο (τόνοι/έτος)	Σύσταση (% κ.β.)		
		Υδρογ/κες	Νερό	Στερεά
ΠΥΘΜΕΝΑΣ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ				
Μικρό διυλιστήριο	100-400	30-60	70-40	-
Μεγάλο διυλιστήριο	500-3000	40-60	60-40	-
ΑΦΑΛΑΤΩΤΗΣ	60-70	5-30/40	85-30/40	10-20/40
ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΗΣ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ				
Απλό διυλιστήριο	100-2500	10-20	50-80	10-30
Σύνθετο διυλιστήριο	2500-20000	10-40	60-90	5-20
ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ				
Απλό διυλιστήριο	500-2500	40	55	5
Σύνθετο διυλιστήριο	2500-20000	1-10	80-98	1-10

Για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς της ελαιώδους λάσπης έγιναν δοκιμές εκχύλισης σε δείγματα πρωτογενούς λάσπης και στην συνέχεια αναλύσεις οργανικού φορτίου και ορισμένων βαρέων μετάλλων στο έκλουσμα (leachate). Οι δοκιμές εκχύλισης έγιναν σε όξινο pH (=2) και ουδέτερο pH (=7).

Ως παράμετρος αξιολόγησης της συμπεριφοράς της λάσπης μπορεί να θεωρηθεί ο βαθμός ανάκτησης (leachability) των επί μέρους στοιχείων (μέταλλα, οργανικό φορτίο, κλπ) στο εκχύλισμα. Ως βαθμός ανάκτησης, ορίζεται το ολικό βάρος του μετρούμενου στοιχείου στο εκχύλισμα, προς το ολικό βάρους του στοιχείου στο εκχύλισμα και τη λάσπη.

Τα αποτελέσματα αναλύσεων σε εκχυλίσματα από διάφορους τύπους λάσπης έδειξαν ότι:

- το διηθημένο COD είναι 53-151 mg/l,
- οι συγκεντρώσεις μετάλλων (εκτός νατρίου) είναι συνολικά 15,5 mg/l,
- και ο βαθμός ανάκτησης είναι 20% περίπου.

Όλες οι δοκιμές εκχύλισης έγιναν με όξινο νερό, που είναι μία δυσμενής περίπτωση απόπλυσης εδάφους από όξινη βροχή. Η κινητικότητα των μετάλλων επηρεάζεται κυρίως από την υφή και την κατανομή του πορώδους στο χώρο, την περιεκτικότητα σε υδροξείδια του σιδήρου και μαγγανίου, το pH, το REDOX, το οργανικό υλικό και την ποσότητα του νερού που περνά από το υλικό. Έχει παρατηρηθεί ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του οργανικού υλικού στη λάσπη, υπάρχουν σε μεγαλύτερη αναλογία θέσεις για ανταλλαγή

κατιόντων και έτσι μεγαλύτερες ευκαιρίες για σχηματισμό οργανομεταλλικών συμπλόκων. Αυτό είναι ένας λόγος να συγκρατηθούν τα μέταλλα στην λάσπη. Παρατηρήθηκε επίσης ότι όσο μεγαλύτερο είναι το COD της λάσπης, τόσο χαμηλότερο είναι το ποσοστό των μετάλλων που ανακτώνται στο εκχύλισμα (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).

3.5 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ

Η παραγωγή στερεών αποβλήτων από τα διυλιστήρια και τις εγκαταστάσεις αποθήκευσης πετρελαιοειδών, είναι αναπόφευκτη συνέπεια της λειτουργίας τους. Η προσπάθεια των παραπάνω εγκαταστάσεων εντοπίζεται στη μείωση της παραγωγής των αποβλήτων στην πηγή τους, στην ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση, στην επεξεργασία τους και τέλος στην ασφαλή διάθεσή τους.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων αποσκοπούν σε δύο βασικούς στόχους:

- Τη μείωση της ποσότητας των αποβλήτων προς διάθεση
- Την αλλαγή των φυσικοχημικών ή βιολογικών ιδιοτήτων τους, ώστε να καθίστανται αδρανή

Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων εφαρμόζονται αρκετές τεχνικές αφυδάτωσης και απομάκρυνσης των υδρογονανθράκων, που συχνά συνδυάζονται και με την προσθήκη κατάλληλων χημικών που αυξάνουν την απόδοση των μεθόδων επεξεργασίας της ελαιώδους λάσπης.

3.5.1 ΠΑΧΥΝΣΗ ΜΕ ΒΑΡΥΤΗΤΑ

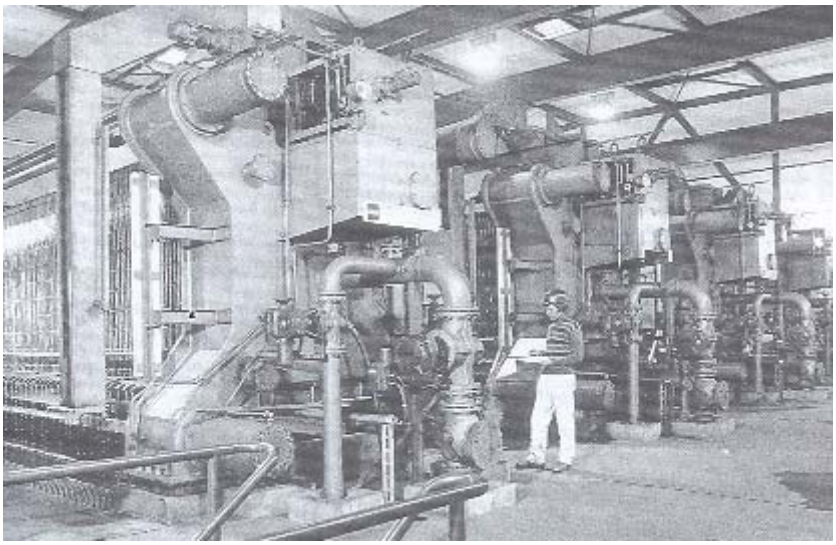
Αν και η ελαιώδης λάσπη έχει την τάση αποβολής αρκετής ποσότητας νερού με απλή καθίζηση, μπορεί να αυξηθεί η αφυδάτωσή της σε κατάλληλους παχυντές σε συνδυασμό με χρήση πολυηλεκτρολυτών. Επίσης, η θέρμανση στους 50-70°C μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη συγκέντρωση των στερεών (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).

3.5.2 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ

Η χρήση φυγόκεντρου διαχωρισμού δύο ή τριών φάσεων μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα διαχωρισμού της υγρής από τη στερεά φάση. Χρησιμοποιούνται κυρίως δύο τύποι φυγοκέντρων. Ο πρώτος, είναι δύο φάσεων, στον οποίο παράγεται ένα στερεό υπόλειμμα και ένα ρεύμα υγρών αποβλήτων (μίγμα υδρογονανθράκων και νερού). Ο άλλος τύπος είναι φυγόκεντρου διαχωρισμού τριών φάσεων, το οποίο διαχωρίζει την υγρή φάση σε

ένα ρεύμα υδρογονανθράκων και ένα νερού. Με καλή λειτουργία των φυγοκέντρων, σε συνδυασμό με πάχυνση της λάσπης πριν από την τροφοδοσία και χρήση πολυηλεκτρολυτών, μπορεί να επιτευχθεί στερεό υπόλειμμα με συγκέντρωση στερεών 20-40%. Επισημαίνεται ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας επηρεάζουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά του στερεού υπολείμματος και την απόδοση του συστήματος.

Η χρήση φιλτρόπρεσσας και γενικά συστημάτων που χρησιμοποιούν ως δύναμη διαχωρισμού την πίεση, επιτυγχάνουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σε αρκετές περιπτώσεις απαιτείται η χρήση βοηθητικών μέσων (π.χ. γη διατόμων) που έχει αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του συστήματος, την προστασία από βουλώματα του μέσου φίλτρανσης. Έχει όμως και το μειονέκτημα της αύξησης του όγκου των απορριπτόμενων στερεών.

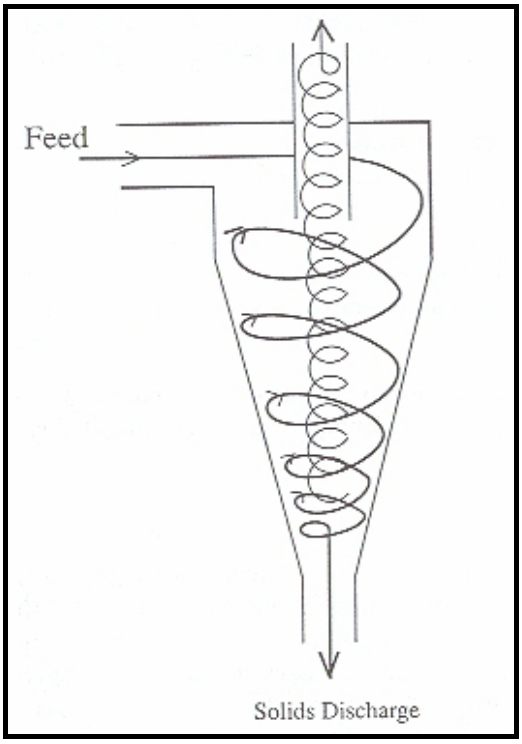


Σχήμα 3-7: Φιλτροπρέσσες σε παράλληλη διάταξη

Η προθέρμανση και η χρήση πολυηλεκτρολυτών αυξάνει την απόδοση του συστήματος. Οι ταινιοφιλτρόπρεσσες μπορούν να δώσουν ένα στερεό υπόλειμμα με 15-20 % στερεά, αλλά έχουν σημαντικό κόστος συντήρησης και εμφανίζουν συχνά προβλήματα βουλώματος του μέσου φίλτρανσης λόγω των υδρογονανθράκων, οι οποίοι αρκετές φορές φράζουν το φιλτρόπανο. Οι φιλτρόπρεσσες που χρησιμοποιούν τη μηχανική συμπίεση με κατάλληλα φιλτρόπανα, είναι δυνατό να δώσουν στερεό υπόλειμμα με 30-50% σε στερεό, αλλά παρουσιάζουν και αυτές λειτουργικά προβλήματα λόγω βουλώματος, έχουν μεγάλο κόστος συντήρησης και απαιτούν τη χρήση βοηθητικού μέσου φίλτρανσης.

Η χρήση υδροκυκλώνα έχει εφαρμοστεί τα τελευταία χρόνια με ικανοποιητικά αποτελέσματα για την επεξεργασία της ελαιώδους λάσπης. Η μονάδα αποτελείται από έναν υδροκυκλώνα στον οποίο εισέρχεται η λάσπη, αφού προθερμανθεί. Από την κορυφή του υδροκυκλώνα

εξέρχονται οι υδρογονάνθρακες, ενώ στον πυθμένα κατακάθονται τα στερεά, τα οποία μπορεί να οδηγηθούν για περαιτέρω επεξεργασία είτε σε φυγόκεντρο είτε σε σύστημα διήθησης/ξήρανσης υπό κενό. Το τελικό προϊόν από τις παραπάνω διεργασίες μπορεί να διατεθεί με διάφορους τρόπους, όπως περιγράφονται παρακάτω (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).



Σχήμα 3-8: Τυπική διάταξη υδροκυκλώνα. Στην κορυφή του υδροκυκλώνα εξέρχονται οι υδρογονάνθρακες, ενώ στον πυθμένα κατακάθονται τα στερεά.

3.5.3 ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ (LANDFILLING)

Η ταφή σε κατάλληλα σκάμματα είναι μία μέθοδος που έχει μεγάλη εφαρμογή. Το 40% περίπου των Ευρωπαϊκών διυλιστηρίων χρησιμοποιεί αυτή τη μέθοδο διάθεσης της κατεργασμένης ελαιώδους λάσπης. Αρκετά διυλιστήρια χρησιμοποιούν χώρους ταφής εντός των εγκαταστάσεών τους. Οι χώροι αυτοί έχουν κατάλληλη διαμόρφωση για την προστασία του υπόγειου υδροφορέα (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).

Σχήμα 3-9: Υγειονομική απόθεση αποξηραμένης ελαιώδους λάσπης

3.5.4 ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΡΥΠΑΣΜΕΝΟΥ ΧΩΜΑΤΟΣ (LANDFARMING)

Ένας άλλος τρόπος διάθεσης είναι η καλλιέργεια στο έδαφος, με ελεγχόμενη διάθεση, ώστε οι μικροοργανισμοί του εδάφους να αποικοδομούν το οργανικό φορτίο της λάσπης. Αρκετές φορές γίνεται χρήση κατάλληλων λιπασμάτων που επιταχύνουν τη δράση των μικροοργανισμών στην αποικοδόμηση. Ο τρόπος αυτός απαιτεί δέσμευση μεγάλων εκτάσεων γης και εγκυμονεί κινδύνους ρύπανσης των υπογείων νερών.

Η τεχνική καλλιέργειας ρυπασμένου χώματος είναι μια ex-situ τεχνική βιο-απορρύπανσης. Είναι επίσης γνωστή ως «τεχνική επεξεργασίας στερεάς φάσης» ή «τεχνική επεξεργασίας χωμάτων». Πρόκειται για μια επέκταση της μεθόδου αποκατάστασης γεωργικών εκτάσεων που χρησιμοποιείται συχνά από γεωργούς για την διάσπαση (μη τοξικών) οργανικών αποβλήτων και είναι ένα από τα απλούστερα συστήματα επεξεργασίας τοξικών και επικινδύνων στερεών αποβλήτων. Το ρυπασμένο χώμα / στερεά απόβλητα, αναμειγνύονται με καθαρό χώμα μηχανικά για να επιτευχθεί καλή οξυγόνωση και να διατηρηθούν αερόβιες συνθήκες.

3.5.4.1 ΣΧΕΔΙΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

1. Εναπόθεση μη διαπερατής μεμβράνης για προστασία του υδροφορέα από τοξικά υγρά που διακινούνται προς τα κάτω.

2. Σύστημα συλλογής όμβριων υδάτων και στραγγισμάτων και εν συνεχεία προώθηση σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ή αποθήκευσή τους για επαναχρησιμοποίηση στην μονάδα landfarming κατά την διάρκεια περιόδων ξηρασίας.

3. Κατασκευάζονται διαχωριστικά μεταξύ των περιοχών που επεξεργάζονται διαφορετικά απόβλητα εάν θέλουμε να αποφύγουμε την μεταφορά ρύπων από την μία περιοχή στην άλλη.

3.5.4.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΓΙΑ ΔΙΑΦΥΓΗ ΡΥΠΩΝ (MONITORING SYSTEM)

Στους περιβαλλοντικούς όρους λειτουργίας τέτοιων μονάδων συνήθως απαιτείται συστηματική παρακολούθηση για αέριες εκπομπές (ρύπων) και για πιθανή ρύπανση του υδροφορέα. Εάν η πτητικότητα των ρύπων είναι χαμηλή, πιθανά να μην απαιτείται η παρακολούθηση αερίων εκπομπών.

Ο κίνδυνος ρύπανσης του υδροφορέα είναι αρκετά μεγάλος λόγω πιθανής διάτρησης της μη διαπερατής μεμβράνης. Γι' αυτό συχνά απαιτείται η δημιουργία ενός ή δύο πηγαδιών παρακολούθησης (monitoring weIls) όπου μετράται η πιθανή παρουσία ρυπαντών σε διαφορετικά βάθη.

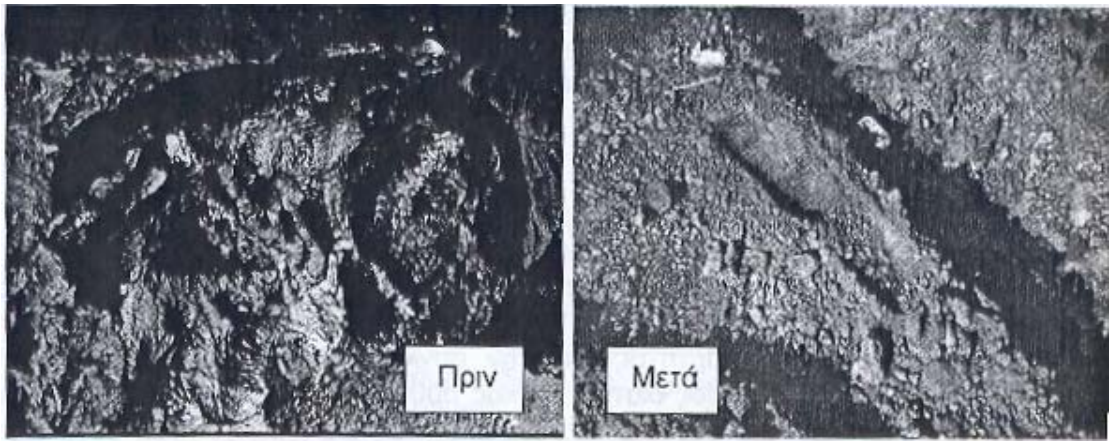
3.5.4.3 ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ (BIO-AUGMENTATION)

Πολλές φορές στην αρχή λειτουργίας (start-up phase) της μονάδας προσθέτουμε εξειδικευμένους μικροοργανισμούς (ή μείγματα - bacterial consortia) που αποδεδειγμένα εποικοδομούν τους συγκεκριμένους ρύπους.

3.5.4.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ LANDFARMING

<u>Κύρια πλεονεκτήματα:</u> Χαμηλό επενδυτικό και λειτουργικό κόστος, αποδοτικότητα στην επεξεργασία αποβλήτων ακόμα και κάτω από την παρουσία μετάλλων.

<u>Κύρια μειονεκτήματα</u>: Υψηλές απαιτήσεις γης, σχετικά χαμηλός ρυθμός επεξεργασίας και προσρόφηση υδρόφοβων ουσιών στο έδαφος με μείωση της δυνατότητας επεξεργασίας από τους μικροοργανισμούς (Καλογεράκης, 2003).



Σχήμα 3-10: Φωτογραφία από μονάδα Landfarming της Motor Oil Hellas στην Κόρινθο

3.5.5 ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ

Η αποτέφρωση είναι μία ελκυστική μέθοδος θερμικής επεξεργασίας για την διάθεση επικίνδυνων αποβλήτων, γιατί μειώνει τον όγκο τους, καταστρέφει τις επικίνδυνες ουσίες, απαιτεί μικρή έκταση για την κατασκευή της μονάδας και μετατρέπει την παραγόμενη από τα απόβλητα θερμότητα σε ενέργεια. Η εφαρμογή της θερμικής επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα σκόπιμη, όταν υπάρχουν μεγάλες ποσότητες οργανικών επικίνδυνων αποβλήτων, τα οποία μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Εκτός από πλεονεκτήματα η μέθοδος της θερμικής επεξεργασίας έχει και μειονεκτήματα, όπως το υψηλό κόστος επένδυσης και λειτουργίας, η πολυπλοκότητα της μεθόδου και οι δυνατές αρνητικές επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Γι' αυτόν άλλωστε το λόγο, η χωροθέτηση μονάδων θερμικής επεξεργασίας δεν είναι εύκολη υπόθεση, λόγω μη κοινωνικής αποδοχής της. Κύρια αιτία είναι οι εκπομπές των αερίων και ιδιαίτερα η παραγωγή διοξινών και φουρανών (Τεχνικά Χρονικά, 2000).

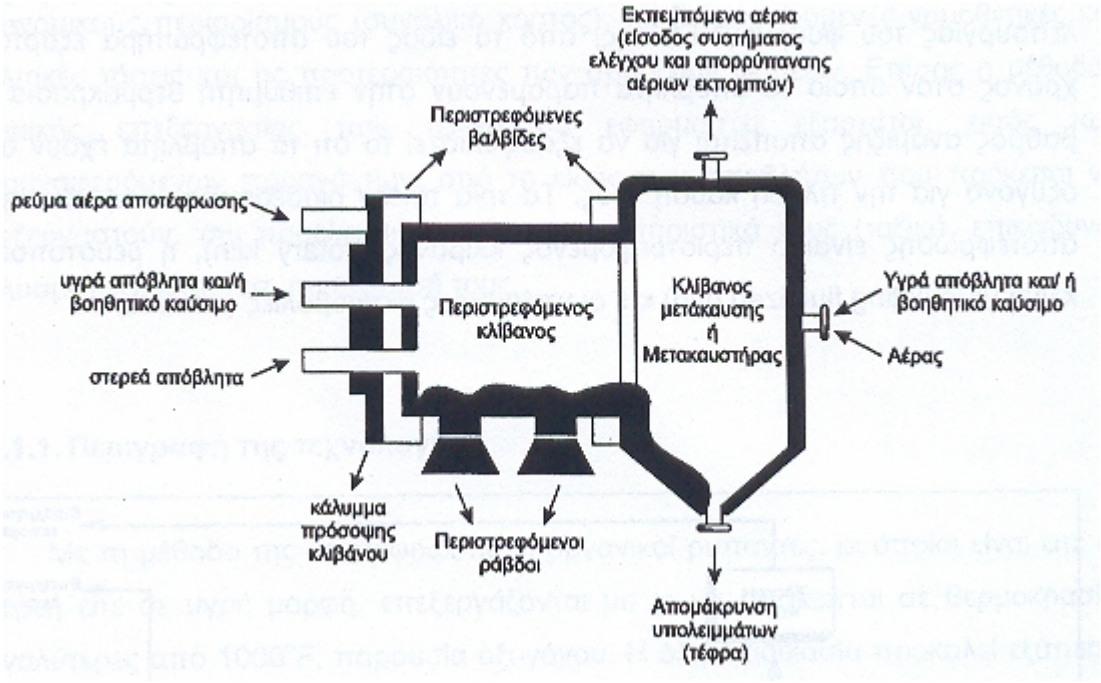
Η αποτέφρωση είναι μία τεχνική η οποία δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα με ελάχιστο υπόλειμμα προς διάθεση σε σχέση με τον αρχικό όγκο. Μπορεί να γίνει σε κατάλληλους βιομηχανικούς αποτεφρωτές αποβλήτων ή σε τσιμεντοβιομηχανία. Στην περίπτωση της αποτέφρωσης σε βιομηχανικούς αποτεφρωτές, μπορεί να γίνει και ανάκτηση θερμότητας, ανάλογα με τη συγκέντρωση των υδρογονανθράκων στο στερεό υπόλειμμα (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).

Με τη μέθοδο της αποτέφρωσης οι οργανικοί ρυπαντές, οι οποίοι είναι είτε σε στερεή είτε σε υγρή μορφή, επεξεργάζονται με το να υπόκεινται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500°C, παρουσία οξυγόνου. Η όλη διαδικασία προκαλεί εξάτμιση, καύση και καταστροφή των οργανικών συστατικών. Η αποτέφρωση μπορεί να εφαρμοστεί για την επεξεργασία των οργανικών ρυπαντών των αποβλήτων και γενικά δεν χρησιμοποιείται για την επεξεργασία ανόργανων συστατικών και μετάλλων (Γιδαράκος, 2003).

Η προετοιμασία των αποβλήτων περιλαμβάνει μεταφορά της λάσπης στο χώρο του αποτεφρωτήρα. Πολλές φορές είναι απαραίτητη η ανάμιξη έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο, ως προς το μέγεθος και την υγρασία, υλικό τροφοδοσίας ή ακόμη και να διαλυθούν κάποια ανεπιθύμητα συστατικά. Ο μηχανισμός τροφοδοσίας των αποβλήτων ο οποίος ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του αποτεφρωτήρα, εισάγει τα απόβλητα στο σύστημα καύσης. Ο μηχανισμός τροφοδοσίας καθορίζει την ανάγκη και το βαθμό προετοιμασίας των αποβλήτων και μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στο όλο σύστημα, εάν δεν σχεδιαστεί προσεκτικά. Ανάλογα με τον σχεδιασμό του αποτεφρωτήρα χρησιμοποιούνται διαφορετικοί μηχανισμοί για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στις επιθυμητές τιμές λειτουργίας του φούρνου. Επίσης, από το είδος του αποτεφρωτήρα εξαρτάται ο χρόνος στον

οποίο τα απόβλητα παραμένουν στην επιθυμητή θερμοκρασία και ο βαθμός ανάμιξης απαιτείται για να εξασφαλιστεί το ότι τα απόβλητα έχουν αρκετό οξυγόνο για την πλήρη καύση τους.

Τα τρία πλέον διαδεδομένα είδη συστημάτων αποτέφρωσης είναι ο περιστρεφόμενος κλίβανος (rotary kiln), η ρευστοποιημένη κλίνη (circulating fluidized bed) και οι υπέρυθρες ακτινοβολίες (infrared). Από αυτά, για την επεξεργασία της ελαιώδους λάσπης ενδείκνυται κυρίως ο περιστρεφόμενος κλίβανος και λιγότερο ο αποτεφρωτήρας ρευστοποιημένης κλίνης. Ο περιστρεφόμενος κλίβανος είναι ένας ελαφρά κεκλιμένος κύλινδρος, ο οποίος περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του. Τα απόβλητα εισέρχονται από το ανώτερο άκρο του περιστροφικού κυλίνδρου και περνούν μέσα στο χώρο καύσης υπό την επίδραση της βαρύτητας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-8. Σε ένα δευτερεύοντα χώρο καύσης καταστρέφονται περαιτέρω τα άκαυστα οργανικά που βρίσκονται στα απαέρια (Γιδαράκος, 2003).



Σχήμα 3-11: Τυπικός αποτεφρωτής περιστροφικού κλιβάνου

3.5.6 ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΙΣΗ

Τα τελευταία χρόνια βρίσκει εφαρμογή η τεχνική της βιοαποικοδόμισης της ελαιώδους λάσπης με τη χρήση κατάλληλων μικροοργανισμών υπό ελεγχόμενες συνθήκες, όπου το οργανικό φορτίο βιοδιασπάται. Το τελικό προϊόν είναι κατάλληλο για διάθεση σε χώρους ταφής αστικών αποβλήτων ή ακόμα και εναπόθεση στο έδαφος (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).

3.5.7 ΛΙΩΣΙΜΟ – ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΛΑΣΠΗΣ ΥΠΟ ΠΙΕΣΗ

Εξαιτίας του σχετικά χαμηλότερου ρυθμού κατανάλωσης ενέργειας σε σχέση με τις θερμικές μεθόδους επεξεργασίας όπως η αποτέφρωση, η υπό πίεση υγροποίηση εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό από τις βιομηχανίες για τον διαχωρισμό των υγρών από μια συμπαγής μάζα, με την εφαρμογή μηχανικής πίεσης.

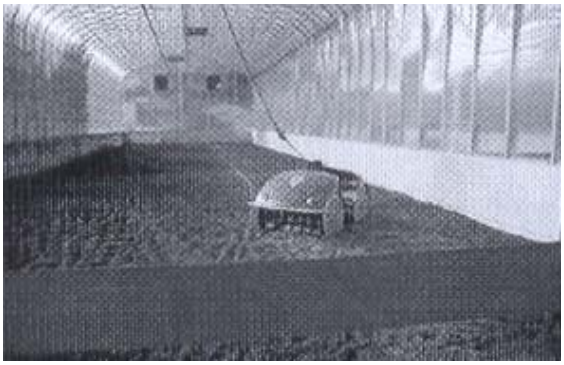
Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται μετά την διύλιση του πετρελαίου και συγκεκριμένα μετά την μονάδα επίπλευσης διαλυμένου αέρα (DAF ή IAF) από όπου και παράγεται η ελαιώδης λάσπη των διυλιστηρίων, με την εφαρμογή μηχανικής πίεσης της τάξης των 2000 psi. Παρ' όλα αυτά, η εφαρμογή μηχανικής πίεσης στη λάσπη δεν έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα από μόνη της, όσον αφορά την αφυδάτωση – απελαίωση. Έτσι γίνεται η προσθήκη κατιονικού πολυηλεκτρολύτη, εντείνοντας με αυτό τον τρόπο την υπό πίεση υγροποίηση. Από την άλλη μεριά η περαιτέρω επεξεργασία πήξης/τήξης (πάγωμα και ξανά λιώσιμο της λάσπης) μπορεί να βελτιώσει σημαντικά το βαθμό υγροποίησης της λάσπης, μειώνοντας το χρόνο εφαρμογής της πίεσης από 7000 – 8000 sec, σε λιγότερο από 50 sec. Με αυτή τη μέθοδο έχουμε μείωση του ποσού υγρασίας-ελαίου (liquor) στη χαμηλή τιμή των 0,4 kg/kg DS (Dry Substans: Ξηρής Ουσίας). Η αναλογία μεταξύ της κατανάλωσης ενέργειας και του οφέλους (απόδοση), για την συγκεκριμένη μέθοδο, είναι 3:1, (D.S. Jean and D.J. Lee, 1999).

3.5.8 ΗΛΙΑΚΟΙ ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ ΛΑΣΠΗΣ

Στόχος της διεργασίας, είναι η ξήρανση της ελαιώδης λάσπης (ή μη). Η λάσπη διανέμεται στον πυθμένα της εγκατάστασης η οποία προσομοιάζει με θερμοκήπιο. Η εγκατάσταση είναι καλό να βρίσκεται κοντά στη δεξαμενή αερισμού της μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Το νερό και τα ελαιώδη, εξατμίζονται από τον ήλιο, επιβοηθούμενα και από μια συσκευή (electric mole), που αναμειγνύει το προς ξήρανση υλικό.

Ο αέρας πρέπει να απομακρύνεται από την εγκατάσταση, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη δεξαμενή αερισμού. Εάν η εγκατάσταση δεν είναι δυνατό να βρίσκεται κοντά στη δεξαμενή αερισμού, τότε ο αέρας πρέπει να απορρυπανθεί με τη χρήση βιοφίλτρου.

Για την ελαιώδη λάσπη, αναμένεται ότι 50 % του νερού και ποσότητα υδρογονανθράκων (ελαφρά κλάσματα) μπορούν να απομακρυνθούν, επιφέροντας μείωση κατά 50% του όγκου της λάσπης. (Για βιολογική λάσπη με περιεκτικότητα σε στερεά περίπου το 22% αναμένεται μείωση της μάζας της κατά 70%.)



Σχήμα 3-12: Συσκευή ανάδευσης σε εγκατάσταση ηλιακής ξήρανσης λάσπης

Περιορισμός για τη μέθοδο είναι η ανάγκη διαχείρισης του αέρα που απομακρύνεται από την εγκατάσταση αλλά και η δέσμευση σχετικά μεγάλης επιφάνειας (περί τα 300 m^2).

3.5.9 ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Η πυρόλυση τυπικά ορίζεται ως η χημική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών, χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Στόχος της μεθόδου είναι η μετατροπή των οργανικών υλικών σε αέρια που παράγονται από την πυρόλυση αποβλήτων (λάσπης) και η σημαντική μείωση της μάζας των αποβλήτων.

Κατά τη θέρμανση των αποβλήτων σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (περίπου 500°C) απουσία αέρα, οι ρυπαντές που περιέχονται στα απόβλητα δεν αποτεφρώνονται αλλά έρχονται στην αέρια φάση λόγω εξάτμισης και αποσύνθεσης.

Τα υπολείμματα από την πυρόλυση απομακρύνονται. Τα απαέρια από το θάλαμο πυρόλυσης οδηγούνται σε μετατροπέα αερίων, όπου σε θερμοκρασία περί τους 1.000 °C και με χρόνο παραμονής έως και 2 sec, τα οργανικά περιεχόμενα των απαερίων πυρολύονται σε συστατικά με μικρά μήκη αλυσίδας. Το αέριο ψύχεται και πλένεται για την απομάκρυνση των ανόργανων ρυπαντών ενώ το νερό έκπλυσης εξουδετερώνεται. Το τελικό απαέριο πυρόλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο με θερμικό περιεχόμενο μεγαλύτερο των 4.000 kJ/Nm^3.

Σημαντικός περιορισμός για την συγκεκριμένη θερμική διεργασία, είναι το υψηλό κόστος.

Από τη έρευνα του CONCAWE (Report 1/95) για τη διαχείριση και διάθεση των αποβλήτων των ευρωπαϊκών διυλιστηρίων προκύπτει ότι το:

- 23,1% ανακυκλώνεται, επαναχρησιμοποιείται ή χρησιμοποιείται ως καύσιμο
- 23,3% οδηγείται για αποτέφρωση

- 4,9% οδηγείται για καλλιέργεια (landfarming)
- 39,9% οδηγείται για υγειονομική ταφή (landfilling)
- 8,8% διατίθεται με άλλες τεχνικές

Το μέσο κόστος επεξεργασίας εκτιμάται σε 52 €/τόνο (τιμές 1995). Ο διαχωρισμός με βαρύτητα είναι η φθηνότερη εναλλακτική με 9 €/τόνο, η βιοεπεξεργασία κοστίζει 16 €/τόνο, η φυγοκέντριση 49 €/τόνο, η φίλτρανση 51 €/τόνο, ενώ οι άλλες μέθοδοι 86 €/τόνο (Κάρναβος και Ραφαηλίδης, 1999).

3.5.8 ΔΙΑΘΕΣΗ

Η επεξεργασία και τελική διάθεση των επικίνδυνων αποβλήτων αποτελεί μια πολύπλοκη και πολύπλευρη διαδικασία, γιατί αφορά τους βασικούς τομείς του περιβάλλοντος: έδαφος, νερά και αέρα. Η τεχνολογία σε αυτόν τον τομέα έχει αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες ραγδαία και θα αναπτύσσεται όσο γίνονται αντιληπτές ολοένα και νέες επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου. Έτσι και η σχετική νομοθεσία γίνεται αυστηρότερη.

Καθοριστικό ρόλο για την επιλογή της καλύτερης μεθόδου επεξεργασίας-διάθεσης παίζουν: οι ποσότητες και η σύνθεση των επικίνδυνων αποβλήτων καθώς και το κόστος επένδυσης και λειτουργίας των αντίστοιχων μονάδων.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας και διάθεσης μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: τις μεθόδους μείωσης του όγκου των επικίνδυνων αποβλήτων και τις μεθόδους αδρανοποίησης και ασφαλούς εναπόθεσης. Η μείωση του όγκου επιτυγχάνεται με φυσικές ή χημικές μεθόδους και θερμική επεξεργασία, ενώ η αδρανοποίηση με ελεγχόμενη διάσπαση και με σταθεροποίηση.

Σημαντικό βήμα πριν την επιλογή της μεθόδου τελικής διάθεσης είναι να διερευνηθεί του κατά πόσο το απόβλητο είναι η όχι επικίνδυνο, σε ότι αφορά τη μεταφορά του, σύμφωνα με τις προβλέψεις διεθνών κανονισμών (π.χ. ADR, IMDG κλπ.). Η εταιρία παραλαβής του αποβλήτου προς τελική διάθεση πρέπει να είναι ικανή να αποδείξει την καταλληλότητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου διάθεσης. Αντίστοιχα και η μεταφορική εταιρία πρέπει να έχει εμπειρία στη μεταφορά επικίνδυνων αποβλήτων.

Το μέγεθος των σχετικών συσκευασιών, η τελική μέθοδος διάθεσης και το σχετικό κόστος διάθεσης (σε ότι αφορά διάθεση σε ΧΥΤΑ ή με αποτέφρωση στην Ε.Ε.) μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια μόνο μετά από διάθεση δειγμάτων των αποβλήτων για ανάλυση στις σχετικές εταιρείες που εφαρμόζουν τις παραπάνω μεθόδους.

3.5.8.1 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΑΝ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟ ΠΡΟΪΟΝ

Με την εφαρμογή μερικών από τις τεχνικές που περιγράφηκαν παραπάνω είναι δυνατή η αξιοποίηση δευτερογενών υλών που ανακυκλώνονται από τα απόβλητα (πίσσα, ορυκτέλαια). Γι' αυτό το λόγο, τα απόβλητα μπορεί να θεωρηθούν σαν ενδιάμεσο προϊόν που υποκαθιστούν πρώτες ύλες στις παρακάτω περιπτώσεις:

- υδρογονάνθρακες από φυγοκεντρικό διαχωρισμό ελαιωδών ή εξατμιστήρες με ανάμιξη
- πίσσα που είναι δυνατό να ανακτηθεί από πισσούχα υπολείμματα
- ορυκτέλαια (εφόσον επιτραπεί από τις αρχές)

3.5.8.2 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΧΥΤΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η υπάρχουσα κατάσταση στην Ελλάδα είναι μεταβατική καθώς δεν υπάρχουν ΧΥΤΑ, οι οποίοι να δέχονται βιομηχανικά απόβλητα (επικίνδυνα ή μη).

Η επιφανειακή ελεγχόμενη διάθεση μπορεί να είναι υπέργεια ή υπόγεια, σε επίπεδα εδάφη, σε πλαγιές ή κοιλάδες. Η αποτελεσματική μόνωση των επικινδύνων αποβλήτων από την υδρόσφαιρα και βιόσφαιρα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της περιοχής, τα μέτρα κατασκευής και τη λειτουργία της εγκατάστασης. Η λήψη απόφασης, για τη χωροθέτηση μιας ελεγχόμενης εναπόθεσης της ελαιώδους λάσπης., πρέπει να γίνει σύμφωνα με ένα σύστημα αξιολόγησης, το οποίο θα περιλαμβάνει γεωλογικά και υδρογεωλογικά κριτήρια. Οι διαδικασίες που ακολουθούνται είναι οι εξής: α) Προεπιλογή του χώρου, β) Επιλογή και γ) Πραγματογνωμοσύνη στο χώρο.

<u>ΧΥΤΑ μη επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων</u>

Προς το παρόν δεν υπάρχει ΧΥΤΑ ο οποίος να δέχεται βιομηχανικά απόβλητα. Επιπρόσθετα, δεν έχει ολοκληρωθεί το τεχνικό πλαίσιο προδιαγραφών για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων, ενώ παράλληλα δεν έχει γίνει η προσαρμογή στη Οδηγία 99/31 (Landfill Directive). Υποθέτουμε λοιπόν, ότι δεν θα είναι διαθέσιμοι ΧΥΤΑ για βιομηχανικά απόβλητα στο άμεσο μέλλον.

<u>ΧΥΤΑ επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων</u>

Θα μπορούσε να διατεθεί σε ΧΥΤΑ επικινδύνων βιομηχανικών αποβλήτων η ελαιώδης λάσπης. Για τον επακριβή προσδιορισμό της θα πρέπει να οριστικοποιηθεί το τεχνικό πλαίσιο προδιαγραφών για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων και να καθοριστούν κριτήρια αποδοχής.

3.5.8.3 ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ/ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Αποτέφρωση σε τσιμεντοβιομηχανίες είναι πιθανή για:

- Ελαιώδης λάσπη
- Μολυβδούχος ελαιώδης λάσπη
- Μη ελαιώδης λάσπη
- Καταλύτες – Ροφητικά υλικά
- Κεραμικά σφαιρίδια

Οι περιστροφικοί κλίβανοι τσιμεντοβιομηχανιών αποτελούν μια εναλλακτική λύση καύσης των επικίνδυνων αποβλήτων, γιατί αναπτύσσουν υψηλές θερμοκρασίες (> 1400 ^{o}C), και εξασφαλίζουν μεγάλο χρόνο παραμονής.

Ένα άλλο βασικό πλεονέκτημα, των κλιβάνων της τσιμεντοβιομηχανίας είναι η δυνατότητα καύσης και των αλλογονούχων οργανικών ουσιών. Βέβαια η χρήση όλων των επικίνδυνων αποβλήτων και σε μεγάλες ποσότητες δεν είναι πάντα επιτρεπτή, γιατί το Νάτριο, το Κάλιο, το Χλώριο, τα Θειικά, το Χρώμιο, ο Μόλυβδος και άλλα μέταλλα σε υψηλές ποσότητες επηρεάζουν την ποιότητα του τσιμέντου.

Οι περιστροφικοί κλίβανοι στις τσιμεντοβιομηχανίες διαφέρουν μεταξύ τους, τόσο στο σχεδιασμό όσο και στο μέγεθος. Η παραγωγή του τσιμέντου μπορεί να γίνει με την υγρή ή την ξηρά διαδικασία.

Το τσιμέντο παράγεται από ασβεστόλιθο ανακατεμένο με άμμο, σχιστόλιθο ή πηλό σε θερμοκρασίες των 1.200 °C. Στις Η.Π.Α. περίπου 1 εκατομμύριο τόνοι το χρόνο επικίνδυνων αποβλήτων, καίγονται υπό προϋποθέσεις, σε τσιμεντοβιομηχανίες (Code of Federal Regulations). Οι προϋποθέσεις αφορούν τη γνωστοποίηση της πλήρους σύνθεσης των επικίνδυνων αποβλήτων και την εφαρμογή των νομοθετικών ρυθμίσεων για την αποθήκευση, μεταφορά και διάθεσή τους. Οι σκόνες από τα φίλτρα αντιμετωπίζονται ως επικίνδυνα απόβλητα και διατίθενται σύμφωνα με τις νομοθετικές ρυθμίσεις (Τεχνικά Χρονικά, 2000).

Όπως προβλέπεται και από το σχέδιο νόμου για την εναλλακτική διαχείριση αποβλήτων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα στην τσιμεντοβιομηχανία, ως πρόσθετα πρώτων υλών ή ως δευτερογενή καύσιμα.

Η εγκατάσταση τσιμεντοβιομηχανίας που χρησιμοποιεί δευτερογενή καύσιμα για να λειτουργήσει, πρέπει να σχεδιάζεται και να εξοπλίζεται με όλα τα κατάλληλα μέτρα για την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

- Κατά τη λειτουργία της τσιμεντοβιομηχανίας, που χρησιμοποιεί επικίνδυνα απόβλητα ως

δευτερογενή καύσιμα, οι συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα (CO) στα καυσαέρια δεν πρέπει να υπερβαίνουν τις ακόλουθες οριακές τιμές εκπομπής:

α) 50 mg/m^3 αερίου καύσης ως μέση ημερήσια τιμή,

β) 150 mg/m^3 αερίου καύσης για το 95% τουλάχιστον όλων των μετρήσεων, που ορίζονται ως μέσες τιμές ανά δεκάλεπτο ή 100 mg/m^3 αερίου καύσης όλων των μετρήσεων, που ορίζονται ως μέσες τιμές ημιώρου κατά τη διάρκεια ενός οποιουδήποτε 24ώρου.

- Οι εγκαταστάσεις τσιμεντοβιομηχανίας, που χρησιμοποιούν επικίνδυνα απόβλητα ως δευτερογενή καύσιμα, σχεδιάζονται, εξοπλίζονται και λειτουργούν κατά τρόπο, ώστε να μη διαπιστώνεται στα καυσαέρια υπέρβαση τουλάχιστον των οριακών τιμών εκπομπής.

Η χρησιμοποίηση αποβλήτων ως πρόσθετων υλών και δευτερογενών καυσίμων (υγρών, στερεών και αερίων, όπου στην περίπτωση της ελαιώδους λάσπης το δευτερογενές καύσιμο είναι στερεό-υγρό), εξαρτάται από τις προδιαγραφές του τσιμέντου και από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια εκπομπής επικίνδυνων ουσιών στην ατμόσφαιρα (Τεχνικά Χρονικά, 2000).

Τα όρια αυτά καθορίζονται με:

- Την έγκριση των περιβαλλοντικών όρων,
- Την ποιότητα του προϊόντος,
- Την παραγωγική διαδικασία,
- Τις πρόσθετες επιβαρύνσεις του περιβάλλοντος,
- Την ασφάλεια των εργαζομένων και
- Τις δαπάνες με επενδύσεις κεφαλαίων και λειτουργικά έξοδα.

3.5.8.4 ΔΙΑΘΕΣΗ ΣΕ ΧΥΤΑ ΣΤΗΝ ΕΕ

Η διάθεση σε ΧΥΤΑ στην ΕΕ (πχ. Ολλανδία) είναι δυνατή, εάν η συγκέντρωση πίσσας στο απόβλητο είναι κάτω του 20%. Σημαντικό στην περίπτωση αυτή είναι το κόστος μεταφοράς. Η μέθοδος είναι δυνατό να εφαρμοστεί για την ελαιώδη λάσπη των διυλιστηρίων.

3.5.8.5 ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ/ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΣΤΗΝ ΕΕ

Σημαντικό τμήμα του κόστους τελικής διάθεσης είναι το κόστος μεταφοράς (περίπου 50% του συνολικού κόστους διάθεσης). Η μέθοδος, ίσως είναι δυνατόν να εφαρμοστεί, σε ειδικούς όμως αποτεφρωτήρες/πυρολυτικές συσκευές, για την ελαιώδη λάσπη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Όπως αναφερθήκαμε στα δύο προηγούμενα κεφάλαια, στην παρούσα εργασία, από τα απόβλητα διυλιστηρίου, θα ασχοληθούμε με την ελαιώδη λάσπη, την οποία θα επεξεργαστούμε με τη χρήση ηλεκτροκινητικής μεθόδου. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα, η ηλεκτροκινητική επεξεργασία έχει εφαρμοστεί σαν μέθοδος αποκατάστασης σε ρυπασμένα εδάφη για την απομάκρυνση κυρίως ανόργανων ρύπων, συγκεκριμένα βαρέων μετάλλων, αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις που εφαρμόζεται για την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με οργανικούς ρύπους (πετρέλαια, φαινόλες, PAHs κλπ.).

Στην περίπτωση των πειραμάτων μας θα εφαρμόσουμε ηλεκτροκινητική επεξεργασία απ' ευθείας στο απόβλητο και όχι σε έδαφος ρυπασμένο απ' αυτό. Το απόβλητο που θα επεξεργαστούμε είναι παχύρρευστο και η ονομασία του ως «ελαιώδης λάσπη» το περιγράφει ικανοποιητικά. Αυτός είναι και ο λόγος που θα χρησιμοποιήσουμε την μέθοδο απ' ευθείας στο απόβλητο μια και πλησιάζει τις ιδιότητες του ρυπασμένου εδάφους.

Επίσης, επειδή το απόβλητο χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο, λόγω του ότι περιέχει ποσότητες βαρέων μετάλλων και οργανικών, γι' αυτό το λόγο το επιλέξαμε, έτσι ώστε να μελετήσουμε την επίδραση της ηλεκτροκινητικής μεθόδου σε οργανικούς και ανόργανους ρύπους απ' ευθείας στο απόβλητο.

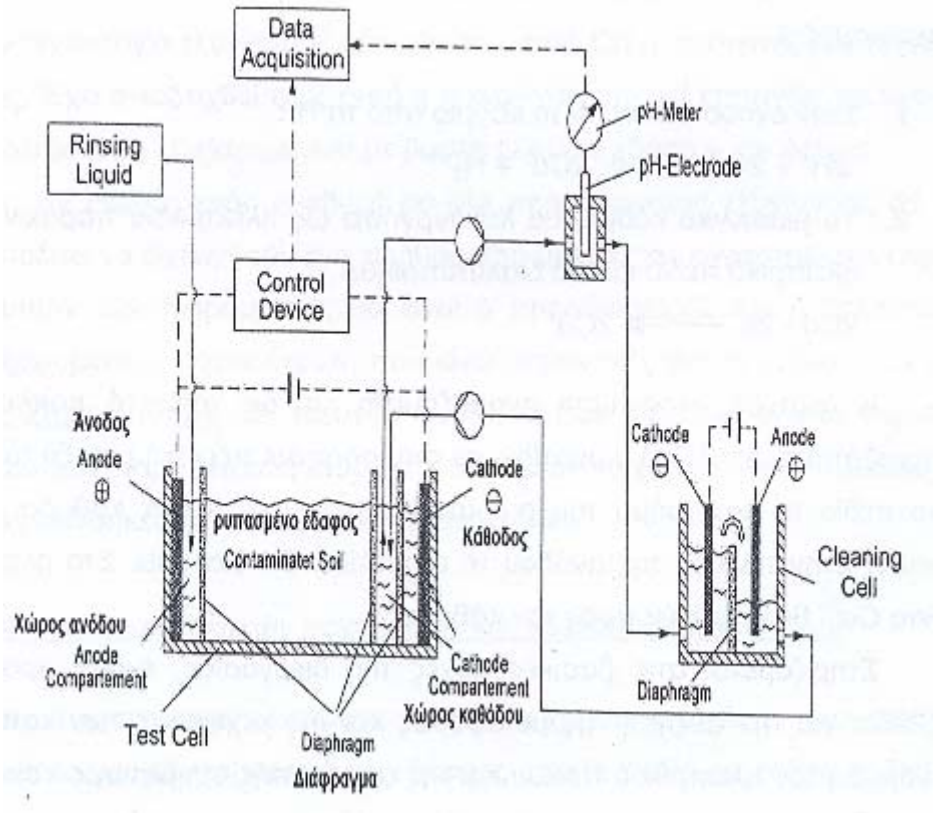
Επειδή όμως τα πειράματα που θα πραγματοποιηθούν είναι καινοτόμα και δεν γνωρίζουμε ακριβώς ποιες διαδικασίες θα λάβουν χώρα κατά την διεξαγωγή τους (επειδή δεν υπάρχει βιβλιογραφία), το θεωρητικό υπόβαθρο που θα αναφερθούμε και στο οποίο θα βασιστούμε, αφορά στην ηλεκτροκινητική επεξεργασία, σαν μέθοδο αποκατάστασης σε ρυπασμένα εδάφη. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε την ελαιώδη λάσπη σαν κορεσμένο με νερό έδαφος, μια και το συγκεκριμένο απόβλητο έχει περιεκτικότητα πάνω από 50% σε νερό, κατά βάρος.

Παρακάτω αναφέρονται οι βασικές αρχές της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας για την αποκατάσταση εδαφών και οι διεργασίες μεταφοράς ρύπων στα ρυπασμένα εδάφη όταν σε αυτά εφαρμοστεί η ηλεκτροκινητική μέθοδος επεξεργασίας.

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση των εδαφών είναι μια αναδυόμενη φυσικοχημική τεχνολογία, η οποία έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων και στοχεύει στην απομάκρυνση ρύπων από χαμηλής διαπερατότητας ρυπασμένα εδάφη κάτω από την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος.

Η ηλεκτροκινητική διεργασία του εδάφους ονομάζεται επίσης ηλεκτροκινητική αποκατάσταση (electrokinetic remediation), ηλεκτροεπανόρθωση (electroreclamation) και ηλεκτροχημική αντιρρύπανση (electrochemical decontamination). Μια τυπική διάταξη της μεθόδου, φαίνεται στο σχήμα 4-1.



Σχήμα 4-1: Σύστημα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας ρυπασμένου εδάφους

Για το πεδίο, απαιτείται συνεχές ρεύμα χαμηλού μεγέθους μεταξύ των ηλεκτροδίων, της τάξης mA/cm^2 ώστε να απομακρυνθούν οι ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος. Το χαμηλού μεγέθους συνεχές ρεύμα επιδρά με φυσικοχημικές και υδρολογικές αλλαγές στη μάζα του εδάφους, ξεκινώντας τη μεταφορά των ουσιών με συνδυασμένους μηχανισμούς. Με την ηλεκτρόλυση του νερού παράγονται υδρογονοκατιόντα στην περιοχή της ανόδου, και το όξινο μέτωπο μεταναστεύει διαμέσου του εδάφους αναγκάζοντας τις ρυπασμένες ουσίες να εκροφούνται από την επιφάνεια του εδάφους, θέτοντας έτσι την έναρξη της ηλεκτρομετανάστευσης, π.χ. την μεταφορά των ιόντων και πολικών μορίων με ηλεκτρικό δυναμικό. Το ηλεκτρικό δυναμικό επίσης συντελεί σε ηλεκτροώσμωση, π.χ. την ροή ενός ιονικού ρευστού κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροώσμωση είναι οι κύριοι μηχανισμοί της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας του εδάφους, οι οποίοι απομακρύνουν τις ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος. Η ηλεκτροκινητική

διαδικασία είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία για απομάκρυνση των ρυπαντών από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη όπως άργιλος ή ιλύς (Pamukcu and Wittle, 1994).

Η ηλεκτροκινητική διαδικασία αναπτύχθηκε για απομάκρυνση/διαχωρισμό των οργανικών και ανόργανων ρυπαντών και των ραδιονουκλεϊδίων.

Τα πλεονεκτήματα της ηλεκτροκινητικής μεθόδου είναι:

- Η δυνατότητα εφαρμογής της σε ένα μεγάλο εύρος ρυπαντικών τύπων, οργανικών και ανόργανων.
- Το μεγάλο εύρος εφαρμογής σε κάθε ειδική τοποθεσία, επειδή η επεξεργασία του εδάφους συμβαίνει μόνο μεταξύ των ηλεκτροδίων.
- Η ικανότητα επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών χωρίς να είναι απαραίτητη η εκσκαφή.
- Η ικανότητα απομάκρυνσης ρυπαντών από ετερογενή φυσικά ιζήματα.
- Η εφαρμογή τόσο σε κορεσμένα όσο και σε ακόρεστα εδάφη.
- Το χαμηλό λειτουργικό κόστος.

Εκτός όμως από τα υποσχόμενα αποτελέσματα, αυτή η μέθοδος έχει και μειονεκτήματα. Πρώτα απ' όλα, ολόκληρη η διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι εξαρτώμενη από τις όξινες συνθήκες κατά την διάρκεια της εφαρμογής της. Ωστόσο, η επίτευξη των όξινων συνθηκών είναι δύσκολη υπόθεση, όταν η ρυθμιστική ικανότητα (buffering capacity) του εδάφους είναι υψηλή. Επιπλέον, η όξυνση του εδάφους δεν είναι μια περιβαλλοντικά αποδεκτή μέθοδος και δεύτερον, η αποκατάσταση του εδάφους είναι αρκετά χρονοβόρα διαδικασία. Η συνολική διαδικασία μπορεί να διαρκεί από μερικές μέρες έως και λίγα χρόνια. Υπάρχουν και μερικοί άλλοι περιορισμοί της προτεινόμενης τεχνικής που πρέπει να ξεπεραστούν, π.χ. η διαλυτότητα των ρυπαντών και η προσρόφησή τους στο έδαφος, η χαμηλή συγκέντρωση των ενδιαφερόμενων ιόντων και η υψηλή συγκέντρωση των μη ενδιαφερόμενων ιόντων, η απαίτηση για ένα αγώγιμο ρευστό στους πόρους ώστε να κινητοποιηθούν οι ρυπογόνες ουσίες, και τέλος οι ετερογενέσεις και οι ανωμαλίες που εμφανίζονται στα πεδία, όπως οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ή οξειδίων του σιδήρου (Virkutyte *et al.*, 2001).

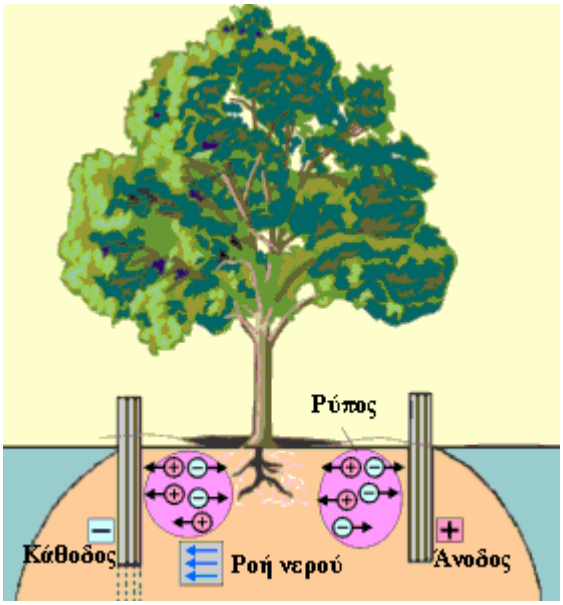
Οι ρυπαντές που επηρεάζονται από ηλεκτροκινητικές διαδικασίες είναι:

- Βαρέα μέταλλα
- Ραδιενεργά είδη (π.χ. CS137, Sr9O, COsO, ουράνιο)
- Τοξικά ανιόντα (π.χ. νιτρικά και θειικά)

- Πυκνά, μη-υδάτινης-φάσης ρευστά (π.χ. DNAPLs)
- Κυανίδια
- Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο, βενζίνη, κηροζίνη και γρασαρισμένα λάδια)
- Εκρηκτικά
- Ανάμικτοι οργανικοί/ιονικοί ρυπαντές
- Αλογονομένοι υδρογονάνθρακες
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)

Τα εδάφη στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση πρέπει να έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά (Sims, 1990):

- Χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα
- Υδατοδιαλυτούς ρυπαντές (εάν υπάρχουν κάποιοι δύσκολα διαλυτοί ρυπαντές, ίσως είναι απαραίτητο να προστεθούν αντιδραστήρια διαλυτότητας)
- Σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ιονικών υλικών στο έδαφος



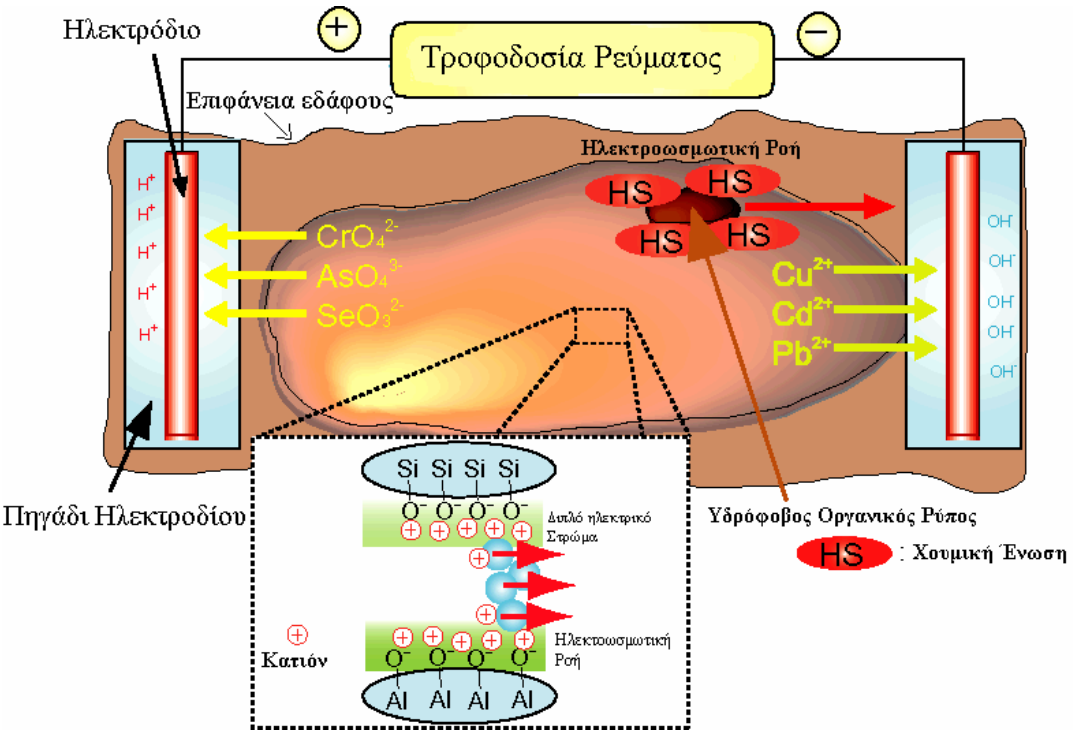
Σχήμα 4-2: Απλή διάταξη εφαρμογής ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας στο πεδίο

Όσον αφορά την ελαιώδη λάσπη, αυτή περιέχει αρκετή ποσότητα νερού, βαριά κλάσματα πετρελαίου, σκουριές και βαρέα μέταλλα. Έτσι, με την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας στο συγκεκριμένο απόβλητο, αναμένουμε να έχουμε απομάκρυνση σε βαρέα

μέταλλα και σε οργανικά, τα οποία μπορεί να είναι ανάμικτοι οργανικοί ρυπαντές (π.χ. TPH) και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs). Το γεγονός ότι η ελαιώδης λάσπη περιέχει αρκετή ποσότητα νερού (> 50 % κ.ο.) θεωρούμε ότι είναι θετικό στοιχείο για την επεξεργασία της, μια και η ηλεκτροκινητική επεξεργασία του εδάφους έχει καλύτερα αποτελέσματα όταν το έδαφος είναι κορεσμένο με νερό, όπως αναφέρεται και παρακάτω.

4.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΡΥΠΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΔΑΦΩΝ

Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση σε ρυπασμένο έδαφος μέσω ηλεκτροδίων που τοποθετούνται στο έδαφος, πραγματοποιείται μετανάστευση των φορτισμένων ιόντων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσελκύονται από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο, και τα αρνητικά ιόντα κινούνται προς την θετικά φορτισμένη άνοδο. Επίσης τα μη-ιονισμένα είδη μεταφέρονται κατά μήκος λόγω της ροή νερού που προκαλείται από την ηλεκτροώσμωση. Η κατεύθυνση και η ποσότητα των μετακινούμενων ρύπων επηρεάζεται από την συγκέντρωση των ρυπαντών, τον τύπο και την δομή του εδάφους, την ευκινησία των ιόντων των ρυπαντών, όπως επίσης και την χημική αλληλεπίδραση και αγωγιμότητα του νερού των πόρων του εδάφους.



Σχήμα 4-3: Απεικόνιση μεταφοράς ρύπων κατά την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης για την αποκατάσταση ρυπασμένου εδάφους

Οι σημαντικότερες διεργασίες μεταφοράς ρυπαντών υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, δημιουργούνται εξαιτίας της ροής μάζας, μέσω της διάχυσης, ηλεκτρομετανάστευσης, ηλεκτροώσμωσης και ηλεκτροφόρησης. Οι περιβαλλοντικές μεταβλητές που επηρεάζουν την συμβολή κάθε ροής στην ολική ροή μάζας είναι: η εδαφική ορυκτολογία, η σύνθεση και η αγωγιμότητα του ρευστού των πόρων, οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ρυπαντών, το πορώδες και η κάμψη του πορώδους μέσου. Στον Πίνακα 4-1 παρουσιάζονται οι ουσιώδεις σχέσεις κάθε ροής και προσδιορίζονται οι παράμετροι που επηρεάζουν την μεταφορά των ρυπαντών (Acar and Alshawabkeh, 1993).

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία του εδάφους βασίζεται σε μηχανισμούς αλληλεπίδρασης, συμπεριλαμβανομένου της κίνησης αέριας μάζας, η οποία δημιουργείται από την ηλεκτροωσμωτική ροή και την εξωτερικά εφαρμοζόμενη υδραυλική πίεση, της διάχυσης του όξινου μετώπου προς την κάθοδο, και της μετανάστευσης των κατιόντων και ανιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια (Zelina and Rusling, 1999).

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις μεταφοράς ιόντων που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας λόγω ηλεκτρόλυσης του νερού είναι (Saichek and Reddy, 2003):

Στην άνοδο (+), οξείδωση:

$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^- \qquad E_o = -1{,}229 \quad (4\text{-}1)$$

Στην κάθοδο (-), αναγωγή:

$$4H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- + 2H_2 \qquad E_o = -0{,}828 \quad (4\text{-}2)$$

Όπου, Εο είναι ο βαθμός μείωσης του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο είναι μια μονάδα μέτρησης της τάσης των αντιδρώντων να παράγουν προϊόντα σε κανονικές συνθήκες.

Πίνακας 4-1: Ουσιώδεις σχέσεις μεταξύ των σημαντικών ροών μάζας και της διαφοράς δυναμικού σε εδάφη υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.

Ροή και συσχετιζόμενες παράμετροι	**Ουσιώδεις σχέσεις και σταθερές**
Ροή μάζας λόγω διάχυσης, J_d	$J_d = D_d^* \cdot \nabla \cdot (-c)$
Αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης, D_d^*	$D_d^* = D_d \cdot \tau \cdot n$
Μοριακή συγκέντρωση, c	
Παράγοντας κάμψης, τα	
Πορώδες, n	
Συντελεστής διάχυσης για απεριόριστο διάλυμα, D_d	
Ροή μάζας λόγω μετανάστευσης, J_m	$J_m = u_m^* \cdot c \cdot \nabla \cdot (-E)$
Αποτελεσματική ιονική κινητικότητα, u_m^*	
Ηλεκτρικό δυναμικό, E	$u_m^* = u_m \cdot \tau \cdot n = \dfrac{D_d^* \cdot z \cdot F}{R \cdot T}$
Σθένος, z	
Σταθερά Faraday, F	
Παγκόσμια σταθερά αερίων, R	
Θερμοκρασία, T	
Ροή μάζας λόγω ηλεκτροόσμωσης, J_{eo}	$J_{eo} = (c/c_w) \cdot q_{eo}$
Ροή πορώδους ρευστού λόγω ηλεκτροόσμωσης, q_{eo}	$q_{eo} = k_{eo} \cdot \nabla \cdot (-E) = k_i \cdot I$
Μοριακή συγκέντρωση νερού (≈ 1), c_w	$k_i = k_{eo}/\sigma^*$
Ηλεκτροοσμωτική διαπερατότητα, k_{eo}	
Συντελεστής μεταφοράς νερού λόγω ηλεκτροόσμωσης, k_i	$k_{eo} = \dfrac{\varepsilon \cdot \zeta}{\mu} \cdot n$
Αποτελεσματική ηλεκτρική αγωγιμότητα, σ^*	
Διαπερατότητα του μέσου, ε	$\zeta = A - B \cdot \log c_t$
Zeta δυναμικό, ζ	
Ιξώδες, μ	
Σταθερές, A, B	
Ολική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, c_t	

Οι δευτερογενείς αντιδράσεις εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις των διαθέσιμων ειδών, για παράδειγμα:

$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g)$ (4-3)

$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (4-4)

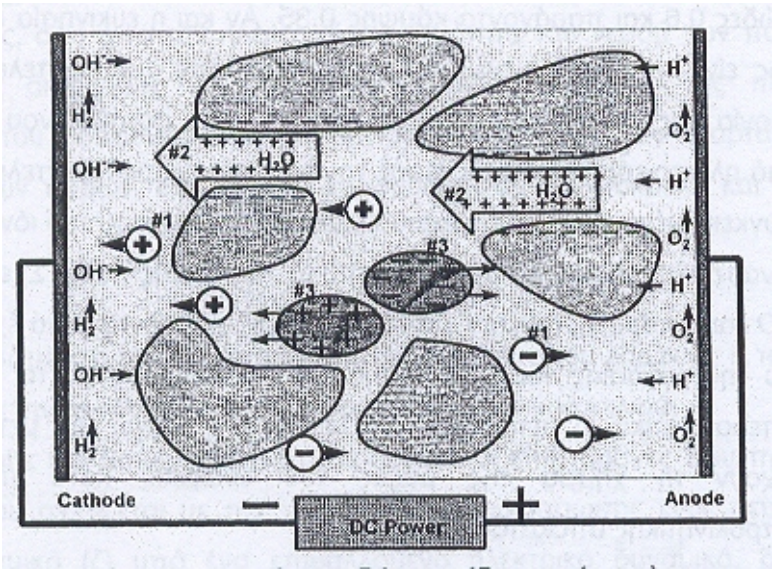
$M(OH)_n (s) + ne^- \rightarrow M + nOH^-$ (4-5)

Όπου το M αναφέρεται σε μέταλλα. Ο τύπος της ηλεκτρόλυσης που συμβαίνει στα ηλεκτρόδια εξαρτάται από την διαθεσιμότητα των χημικών ειδών και από το ηλεκτροχημικό δυναμικό των αντιδράσεων (Acar and Alshawabkeh, 1993).

Τα υδρογοκατιόντα που παράγονται στην άνοδο και τα υδροξυλιόντα που παράγονται στην

κάθοδο, δημιουργούν ένα πρωτονικό και ένα υδροξυλικό μέτωπο στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Και τα δύο μέτωπα οδεύουν στα αντίθετα ηλεκτρόδια με ηλεκτρομετανάστευση, διάχυση και κίνηση του ρευστού συμπεριλαμβανομένου της ηλεκτροωσμωτικής ροής. Όταν τα δύο μέτωπα συναντηθούν, το έδαφος μεταξύ των ηλεκτροδίων θα χωριστεί σε δύο ζώνες, στην χαμηλή και υψηλή ζώνη pH, με απότομη αναπήδηση του pH μεταξύ τους. Ένας παράγοντας που επηρεάζει την τοποθεσία αναπήδησης του pH είναι η ευκινησία των υδρογονοκατιόντων και των υδροξυλιόντων. Το υδρογονοκατιόν έχει δυο φορές υψηλότερη ευκινησία από το υδροξύλιο. Η ηλεκτροωσμωτική ροή τυπικά ευνοεί την μεταφορά προς την κάθοδο και γι' αυτό ευνοείται η προαγωγή του όξινου μετώπου. Οι συγκεντρώσεις και οι ευκινησίες των άλλων ιόντων που παρουσιάζονται στο διάλυμα επιδρούν επίσης στην τοποθεσία αναπήδησης του pH, επηρεάζοντας την διανομή του ηλεκτρικού πεδίου και σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα υδρογονοκατιόντα και τα υδροξύλια Επίσης, η ρυθμιστική ικανότητα του pH και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του φορέα και οι αλληλεπιδράσεις του διαλύματος με το έδαφος επιδρούν στην ταχύτητα προώθησης του όξινου και βασικού μετώπου και στην τοποθεσία αναπήδησης του pH (Li *et al*., 1997).

Τα κύρια φαινόμενα μεταφοράς των ρυπαντών συνοψίζονται παρακάτω, και αναπαρίστανται στο Σχήμα 4-4:



Σχήμα 4-4: Μεταφορά των φορτισμένων ειδών στο έδαφος μέσω ηλεκτομετανάστευσης (#1), ηλεκτρώσμωσης (#2) και ηλεκτοφόρεσης (#3), συνοδευόμενη με ηλεκτρολυτική παραγωγή και μεταφορά OH^- και H^+.

Η επιτυχία της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης εξαρτάται από τις εκάστοτε συνθήκες που συναντώνται στο πεδίο, συμπεριλαμβανομένου του τύπου και της ποσότητας του ρυπαντή, το είδος του εδάφους, το pH και το οργανικό περιεχόμενο (Acar and Alshawabkeh, 1993).

4.2.1 ΔΙΑΧΥΣΗ

Είναι η μεταφορά μάζας από μια περιοχή μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε μια περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης. Η ροή μάζας λόγω διάχυσης (J_d) για ένα χημικό είδος J, εκφράζεται από τον 1° νόμο του Fick:

$$J_d = D_d^* \cdot \nabla \cdot (-c) \quad (4\text{-}6)$$

Ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης (D_d^*) στο πορώδες μέσο συνδέεται με τον συντελεστή διάχυσης (D_d) άπειρης αραίωσης μέσω ενός παράγοντα που περιλαμβάνει το πορώδες του εδάφους (n), και ενός παράγοντα κάμψης (τ) που περιλαμβάνει όλους τους άλλους παράγοντες, όπως επίσης και την κάμψη της πορείας ροής (Πίνακας 4-1).

$$D_d^* = D_d \cdot \tau \cdot n \quad (4\text{-}7)$$

4.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ

Είναι η μεταφορά ιόντων και συμπλόκων ιόντων στο ηλεκτρόδιο του αντίθετου φορτίου. Όταν ηλεκτρική τάση εφαρμόζεται σε ρυπασμένο έδαφος μέσω ηλεκτροδίων που τοποθετούνται στο έδαφος, πραγματοποιείται μετανάστευση των φορτισμένων ιόντων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσελκύονται από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο, και τα αρνητικά ιόντα κινούνται προς την θετικά φορτισμένη άνοδο.

Η ροή μάζας λόγω μετανάστευσης υπολογίζεται θεωρητικά από την σχέση:

$$J_m = u_d^* \cdot c \cdot \nabla \cdot (-E) \quad (4\text{-}8)$$

Η ηλεκτρομετανάστευση παίρνει μέρος όταν ισχυρά διαλυτά ιονισμένα ανόργανα είδη, συμπεριλαμβανομένου των κατιόντων μετάλλων, ιόντων χλωρίου, νιτρικών και φωσφορικών, παρουσιάζονται στο περιβάλλον υγρών εδαφών.

Ο ρυθμός ηλεκτρομετανάστευσης, εξαρτάται από:

- Την τάση ρεύματος
- Το μέγεθος των κόκκων
- Την ευκινησία των ιόντων

- Τη συγκέντρωση των ρυπαντών
- Την ολική συγκέντρωση των ιόντων

Η απόδοση της διαδικασίας δεν εξαρτάται από την διαπερατότητα του ρευστού στο έδαφος, όσο από την ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού των πόρων και το μήκος της διαδρομής. Αμφότεροι αποτελούν συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας του εδάφους. Όσο η ηλεκτρομετανάστευση δεν εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, είναι εξίσου εφαρμόσιμη σε χοντρόκοκκα και λεπτόκοκκα εδάφη (Van Cauwenberghe, 1997).

4.2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΩΣΜΩΣΗ

Είναι η μετακίνηση της υγρασίας του εδάφους ή του υπόγειου νερού από την άνοδο στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού.

Οι Helmholtz και Smoluchowski ήταν οι πρώτοι επιστήμονες που πρότειναν μια θεωρία που σχετίζεται με την ταχύτητα ηλεκτροώσμωσης ενός ρευστού και το ζήτα δυναμικό (ζ) υπό ένα επιβαλλόμενο ηλεκτρικό δυναμικό, δίνοντας την ακόλουθη εξίσωση Helmholtz - Smoluchowski:

$$u_{\varepsilon o} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{\mu} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \chi} \quad (4\text{-}9)$$

$u_{\varepsilon o}$ = η ταχύτητα ηλεκτροώσμωσης,

ε = η διηλεκτρική σταθερά του ρευστού των πόρων,

μ = ο συντελεστή ιξώδους του ρευστού,

$\theta\varphi/\theta\chi$ = η ηλεκτρική μεταβολή

Ηλεκτροώσμωση σε κορεσμένα από νερό εδάφη είναι η μετακίνηση του νερού κάτω από την επίδραση ενός επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όταν συνεχές ρεύμα εφαρμόζεται σε πόρους γεμάτους ρευστό, τότε αυτό κινείται σε σχέση με τη σταθερή φορτισμένη στερεή επιφάνεια. Όταν η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη, το ρευστό ρέει προς την κάθοδο. Οι Acar *et al*., (1994,1996) είχαν πραγματοποιήσει ένα μεγάλο αριθμό πειραμάτων και διαπίστωσαν ότι η διαδικασία δουλεύει καλύτερα σε κορεσμένα με νερό λεπτόκοκκα εδάφη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απομάκρυνση διαλυτών ρυπαντών, ακόμα και αν δεν είναι ιονισμένοι. Τα αδιάλυτα ουδέτερα μόρια απλά οδηγούνται με την ροή.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροωσμωτική μεταφορά των ρυπαντών στο σύστημα του εδάφους είναι:

- Η ευκινησία και η διαλυτότητα των ιόντων και των φορτισμένων σωματιδίων στην

υγρασία του εδάφους.

- Η συγκέντρωση των ιόντων.
- Η διηλεκτρική σταθερά, εξαρτώμενη από την ποσότητα των οργανικών και ανόργανων σωματιδίων στο διάλυμα των πόρων.
- Η θερμοκρασία.

Η ηλεκτροωσμωτική ροή από την άνοδο στην κάθοδο προωθεί την ανάπτυξη ενός περιβάλλοντος εδάφους με χαμηλό pH. Το περιβάλλον σε χαμηλό pH εμποδίζει τους περισσότερους μεταλλικούς ρυπαντές να προσροφούνται στα επιφανειακά σωματίδια του εδάφους και ευνοεί την δημιουργία μεταλλικών παραγώγων. Έτσι, η ηλεκτροωσμωτική ροή από την άνοδο στην κάθοδο, δημιουργείται από την ύπαρξη ενός αρνητικού ζήτα δυναμικού, επιτρέποντας την απομάκρυνση των μεταλλικών ρυπαντών με την διαδικασία της ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης. Παρόλα αυτά, όταν το pH γίνεται πολύ χαμηλό, η πολικότητα του ζ-δυναμικού αλλάζει με αποτέλεσμα η αντίστροφη ηλεκτροωσμωτική ροή (από την κάθοδο στην άνοδο) να λαμβάνει χώρα

4.2.4 ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗ

Είναι η μεταφορά των φορτισμένων σωματιδίων ή κολλοειδών κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού φορτίου. Οι ρύποι συνδέονται με τα κινούμενα σωματίδια, μεταφέροντάς τα με αυτό τον τρόπο. Ισχύει και εδώ η εξίσωση Helmholtz-Smoluchowski για την οριακή ταχύτητα ηλεκτρο-φόρησης.

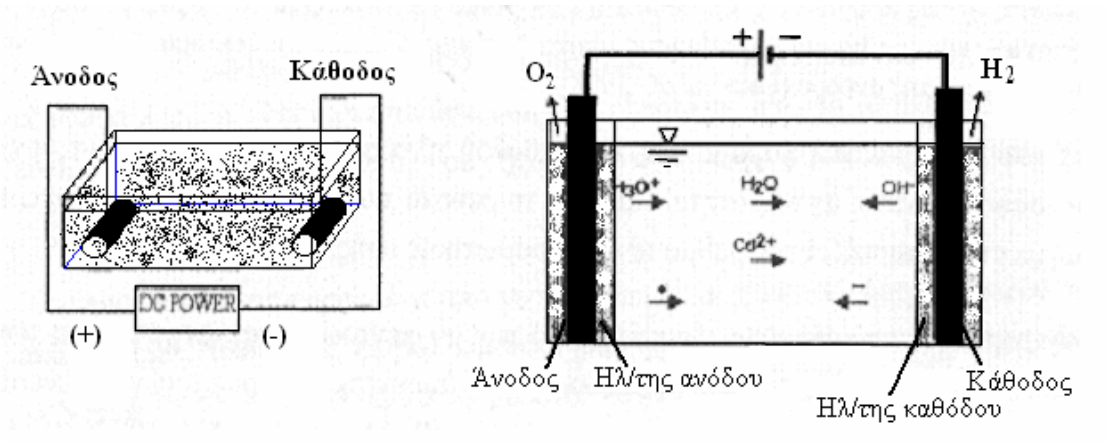
Άλλοι μηχανισμοί που επηρεάζουν την διαδικασία ηλεκτροκινητικής αποκατάστασης είναι οι αντιδράσεις προσρόφησης - εκρόφησης και κατακρήμνισης - διαλυτοποίησης. (Van Cauwenberghe, 1997).

4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Στην in-situ εφαρμογή ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας, το ρυπασμένο πεδίο και το βυθιζόμενο ηλεκτρόδιο, σχηματίζουν ένα τύπο ηλεκτρολυτικού κελιού. Συνήθως, η σχεδίαση του ηλεκτρολυτικού κελιού των εργαστηριακών πειραμάτων αποτελείται από μία ανοιχτής ροής ταχτοποίηση των ηλεκτροδίων, η οποία επιτρέπει τη διαρροή του επικείμενου υγρού μέσα στο πορώδες μέσο, με ακολουθούμενη μετακίνηση του ρυπασμένου ρευστού (Sogorka *et al*., 1998; Reddy and Chinthamreddy, 1999; Reddy *et al*., 1997, 1999; Zelina and Rushling, 1999)

Φαίνεται ότι υπάρχει μια αμφισβήτηση σύμφωνα με το που πρέπει να τοποθετηθούν τα

ηλεκτρόδια για να εξασφαλιστούν περισσότερα αξιόπιστα και αποδοτικότερα αποτελέσματα. Με την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου και έχοντας ακίνητα τα ηλεκτρόδια, δημιουργείται ηλεκτροοσμωτική ροή από την άνοδο προς την κάθοδο. Πολλοί ερευνητές πρότειναν την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων απευθείας στην υγρή μάζα του εδάφους δημιουργώντας τις πιο επιθυμητές καταστάσεις (Sims, 1990; Acar and Alshawabkeh, 1993; Reddy *et al.,* 1999; Sogorka *et al.,* 1998). Αναζητώντας βελτιώσεις των πειραμάτων, μερικοί ερευνητές δοκίμασαν να τοποθετήσουν τα ηλεκτρόδια όχι απευθείας μέσα στην υγρή μάζα του εδάφους, αλλά μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, σχετιζόμενο με το ρυπασμένο έδαφος, ή χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεμβράνες και άλλα υλικά (Van Cauwenberghe, 1997; Baraud *et al.,* 1998; Benazon, 1999). Με σκοπό να διατηρηθούν κατάλληλες συνθήκες, ένα καθαριστικό μέσο ή καθαρό νερό πρέπει να εγχέεται συνεχώς στην άνοδο. Έτσι, το ρυπασμένο ρευστό να μπορεί να μετακινηθεί προς την κάθοδο. Οι ρυπαντές στην κάθοδο μπορούν να απομακρυνθούν με ηλεκτροεναπόθεση, κατακρήμνιση ή ιοντοεναλλαγή.



Σχήμα 4-5: (Αριστερά) Τοποθέτηση των ηλεκτροδίων απευθείας στην υγρή μάζα του εδάφους (Sah and Chen, 1998). (Δεξιά) Τοποθέτηση ηλεκτροδίων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα (Marceau et al., 1999).

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αποκατάστασης πρέπει να είναι αδρανή για την ανοδική διαλυτοποίηση. Καταλληλότερα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στους ερευνητικούς σκοπούς περιλαμβάνουν γραφίτη, πλατίνα, χρυσό και άργυρο. Ωστόσο, για πιλοτικές μελέτες, είναι περισσότερο κατάλληλο να χρησιμοποιείται το πιο φτηνό, αλλά αξιόπιστο, τιτάνιο, ανοξείδωτος χάλυβας ή ακόμα πλαστικά ηλεκτρόδια.

Χρησιμοποιώντας αδρανή ηλεκτρόδια, οι αντιδράσεις του ηλεκτροδίου θα παράγουν ιόντα H^+ και αέριο οξυγόνο στην άνοδο και ιόντα OH^- και αέριο υδρογόνο στην κάθοδο, το οποίο

σημαίνει ότι εάν το pH δεν ελέγχεται, ένα όξινο μέτωπο θα διαδοθεί μέσα στους πόρους του εδάφους από την άνοδο και ένα βασικό μέτωπο θα κινηθεί έξω από την κάθοδο.

4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΑ ΜΕ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Η απομάκρυνση ρυπογόνων ουσιών από το έδαφος με ένα συνηθισμένο σύστημα άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat), συχνά περιορίζεται από τις δυσκολίες στην κινητοποίηση των ρύπων, που μπορεί να διασκορπιστούν ή να προσροφηθούν σε ένα πορώδες έδαφος χαμηλής διαπερατότητας. Μία από τις καινοτόμες τεχνολογίες που δείχνουν να υπόσχονται καλά αποτελέσματα στο πρόβλημα της in-situ απομάκρυνσης ρύπων από εδάφη χαμηλής διαπερατότητας είναι η ηλεκτροκινητική επεξεργασία (Kim and Lee, 1999).

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την εξυγίανση εδαφών ρυπασμένα με πετρέλαιο. Ένα κατευθυνόμενο ρεύμα χαμηλής έντασης τροφοδοτείται κατά μήκος δύο ηλεκτροδίων όπου έχουν εμβαπτιστεί κάθετα στο έδαφος εσωκλείοντας τη μάζα του ρυπασμένου εδάφους. Το ηλεκτρικό ρεύμα, που προκαλεί τα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα ηλεκτροώσμωσης και ηλεκτροφόρησης, κινητοποιεί τους ρύπους της υδάτινης φάσης, που εκροφώνται από την επιφάνεια του εδάφους, από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο (Kim and Lee, 1999). Κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, παράγονται ιόντα υδρογόνου στην άνοδο και ιόντα υδροξυλίου στην κάθοδο. Τα ιόντα μεταναστεύουν εντός του εδάφους παράγοντας μια κλίση–διαφορά στην τιμή του pH κατά μήκος του εδάφους. Η μετανάστευση των ιόντων υδρογόνου, προκαλεί την εξαγωγή των ρυπαντικών μεταλλικών ιόντων, που μετακινούνται προς την κάθοδο και μπορούν να ανακτηθούν. Οι ρύποι στην υδάτινη φάση μεταφέρονται προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, εξαρτώμενα από το φορτίο τους. Επίσης, η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος μέσω ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας, προκαλεί, όπως αναφέρθηκε, ηλεκτροωσμωτική ροή στα μόρια του νερού με κατεύθυνση προς την κάθοδο, λόγω των αλληλεπιδράσεων των δίπολων μορίων του νερού με τις επιφάνειες των σωματιδίων του εδάφους. Αυτή η ροή του νερού είναι ικανή για την μετακίνηση μορίων ρύπου, συμπεριλαμβανομένων των αφόρτιστων οργανικών ουσιών. Τα ρυπαντικά συστατικά τότε μπορούν να εξαχθούν με ένα σύστημα ανάκτησης ή να καταλήξουν σε θάλαμο που βρίσκεται στο ηλεκτρόδιο. Η προσθήκη υδατοδιαλυτών ηλεκτρολυτών, απορρυπαντικών ή οξέων στην άνοδο μπορούν να συντελέσουν στην απομάκρυνση των ρυπαντικών ουσιών από το έδαφος (Maini, *et al*., 2000).

Η ηλεκτροκινητική επεξεργασία φαίνεται να έχει σπουδαία δυναμική στην απομάκρυνση ελαφρών οργανικών ουσιών όπως οξικό οξύ, φαινόλες και BTEX. Σε σύγκριση με τις πιο συμβατικές τεχνικές αποκατάστασης, η ηλεκτροκινητική επεξεργασία είναι ασφαλής,

οικονομική και εφαρμόζεται και εκτελείται εύκολα. Οι περίπλοκες φυσικοχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε μεγάλο βαθμό κατά την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής, επιδρούν επανορθωτικά στο ρυπασμένο έδαφος. Επομένως, για να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση ρυπαντικών ουσιών – εξυγίανση, απαιτείται να έχουμε μια θεμελιώδη κατανόηση των φυσικοχημικών διαδικασιών που λαμβάνουν μέρος στην τεχνική της ηλεκτροκινητικής.

Εν τω μεταξύ, μόνο λίγες εφαρμογές της ηλεκτροκινητικής για την απομάκρυνση μεγαλύτερων και μη πολικών οργανικών ενώσεων όπως τα NAPLs, έχουν δημοσιευθεί. Η ηλεκτροώσμωση από μόνη της δεν είναι επαρκής στην αύξηση της διαλυτότητας και την κινητοποίηση τέτοιων οργανικών ενώσεων. Στις περισσότερες δοκιμές για την απομάκρυνση των NAPLs χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα απορρυπαντικά έτσι ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα και να βοηθηθεί η κινητοποίηση των ρύπων (Kim and Lee, 1999).

4.4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΟ

Η απομάκρυνση του πετρελαίου από αμμώδη εδάφη μπορεί να διεξαχθεί με την μέθοδο της ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας σε συνδυασμό με χρήση κατάλληλου ανιονικού απορρυπαντικού, όπως έχει διαπιστωθεί μέσω πειραμάτων. Το απορρυπαντικό τροφοδοτείται σε έναν από τους δύο θαλάμους των ηλεκτροδίων μέσα στο πειραματικό κελί και οδηγείται εντός του ρυπασμένου εδάφους είτε μέσω ηλεκτροκινητικής ή με την βοήθεια αντλίας.

Όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό ρεύμα στο ηλεκτρολυτικό κελί, ενώ τροφοδοτείται το απορρυπαντικό στο θάλαμο της ανόδου με αντλία, δημιουργείται ένα ρεύμα ροής υψηλότερο από αυτό της τροφοδοσίας του απορρυπαντικού προς την κατεύθυνση της καθόδου, επειδή η κατεύθυνση της ηλεκτροώσμωσης και της ροής λόγω τροφοδοσίας του απορρυπαντικού είναι ίδιες. Αντίθετα αν το απορρυπαντικό τροφοδοτηθεί στο θάλαμο της καθόδου, με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος, δημιουργείται ρεύμα ροής μικρότερης ταχύτητας από την προηγούμενη περίπτωση με την αντίθετη κατεύθυνση, επειδή η ηλεκτροώσμωση και η ροή τροφοδοσίας του απορρυπαντικού μέσω αντλίας έχουν αντίθετες κατευθύνσεις. Σε αυτή την περίπτωση ωστόσο, ο ρυθμός απομάκρυνσης και ανάκτησης του πετρελαίου ουσιαστικά αυξάνει σε αντίθεση με την περίπτωση που το απορρυπαντικό τροφοδοτηθεί από την μεριά της ανόδου.

Η κινητοποίηση του πετρελαίου μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της διαλυτότητας των συστατικών του πετρελαίου μέσω των κολλοειδών του απορρυπαντικού. Έτσι με την δημιουργία των συμπλόκων απορρυπαντικού-πετρελαίου, πραγματοποιείται μεταφορά των συμπλόκων με μεταγωγή και ηλεκτροφόρηση προς την πλευρά της ανόδου (Kim and Lee,

1999).

Για καλύτερα αποτελέσματα, η ηλεκτροκινητική επεξεργασία μπορεί να συνδυαστεί εκτός από την χρήση απορρυπαντικού και με την ουδετεροποίηση του pH του ρυπασμένου εδάφους. Αυτός ο συνδυασμός, είναι μια νέα τεχνολογία που υπόσχεται ικανοποιητικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση υδρόφοβων οργανικών ρύπων από χαμηλής διαπερατότητας εδάφη (Czurda, *et al*., 2001).

Έτσι, για την απομάκρυνση πετρελαϊκών υδρογονανθράκων από ρυπασμένα εδάφη κρίνεται απαραίτητη η χρήση απορρυπαντικού, μιας και αυξάνει την αποδοτικότητα της ηλεκτροκινητικής εξυγίανσης. Στην περίπτωση της ελαιώδους λάσπης, δεν θα επιδιώξουμε να ουδετεροποιήσουμε το pH, επειδή δεν πρόκειται για έδαφος αλλά για απόβλητο. Θα συνδυάσουμε όμως την εφαρμογή της ηλεκτροκινητικής, με προσθήκη απορρυπαντικού και θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Με το απορρυπαντικό αναμένουμε να έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση στο οργανικό φορτίο του αποβλήτου (και θα εξετάσουμε τη συμπεριφορά του στην απομάκρυνση των μετάλλων), επειδή η προσθήκη απορρυπαντικού σε ένα ελαιώδες μείγμα, (στην συγκεκριμένη περίπτωση, το απόβλητο) εντείνει την διαλυτοποιήση των ρύπων. Παρακάτω ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των απορρυπαντικών.

4.4.2 ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ

Τα απορρυπαντικά είναι απόγονοι του σαπουνιού. Τα σαπούνια παράγονται από την αντίδραση μιας βάσης, συνήθως ΝαΟΗ (υδροξείδιο του νατρίου ή καυστική σόδα) ή ΚΟΗ (υδροξείδιο του καλίου ή καυστική ποτάσα) και εστέρων, ενώσεων που υπάρχουν στα λίπη και στα έλαια. Το άλλο προϊόν της αντίδρασης αυτής είναι η γλυκερίνη ($C_3H_8O_3$). Οι ρύποι, συνήθως συνδυάζονται με λίπη και έλαια, οπότε το πλύσιμο μόνο με νερό δεν αποδίδει. Τα μόρια του σαπουνιού έχουν «διπλή προσωπικότητα», καθώς η μία τους άκρη είναι ιοντική και διαλύεται στο νερό, ενώ η άλλη βυθίζεται στα λίπη και τα διασπά σε μικρότερα σταγονίδια που διασκορπίζονται. Το έλαιο και το νερό, στο οποίο είναι διαλυμένη η άλλη άκρη του σαπουνιού, σχηματίζουν γαλάκτωμα, το οποίο απομακρύνεται με το ξέπλυμα.

Το σαπούνι σήμερα για τον καθαρισμό κυρίως των ρούχων έχει αντικατασταθεί από συνθετικά απορρυπαντικά. Οι λόγοι είναι οι εξής, που αποτελούν ταυτόχρονα και τα μειονεκτήματα του σαπουνιού:

- Σε όξινο περιβάλλον το σαπούνι δεν έχει τον απαραίτητο «διχασμό της προσωπικότητας» και δεν μπορεί να δράσει, ξεχωρίζοντας την λιπώδη βρωμιά.

- Σε «σκληρό» νερό, δηλαδή νερό που περιέχει μεγάλο αριθμό ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, το σαπούνι σχηματίζει με αυτά τα ιόντα αδιάλυτες ουσίες και καθιζάνει.
- Οι ουσίες που αποτελούν την πρώτη ύλη για την παρασκευή σαπουνιού, δηλαδή τα λίπη και τα έλαια, χρησιμεύουν σαν τροφή.

Γύρω στα 1830 αρχίζουν οι πρώτες προσπάθειες για την παρασκευή συνθετικών απορρυπαντικών που να εξαρτώνται από άλλες πρώτες ύλες. Η αλματώδης ανάπτυξη της βιομηχανίας των συνθετικών απορρυπαντικών παρατηρήθηκε κυρίως μετά το 1950, οπότε τα συνθετικά απορρυπαντικά άρχισαν να καθιερώνονται ως υποκατάστατα του σαπουνιού στον τομέα της καθαριότητας.

Τα συνθετικά απορρυπαντικά ήταν βασισμένα και αυτά στη λογική της διπλής δράσης: ο υδρόφοβος κορμός που βυθίζεται στους λεκέδες και η ιοντική «ουρά», που μένει διαλυμένη στο νερό, με τη διαφορά ότι αυτά μπορούσαν να δράσουν και σε όξινο περιβάλλον και σε «σκληρό» νερό. Μέσα σε λίγα χρόνια, φτηνά συνθετικά καθαριστικά κατασκευάστηκαν από προϊόντα του πετρελαίου. Οι πρώτες ύλες ήταν προπυλένιο (C_3H_6), βενζίνη (C_6H_6), θειικό οξύ (H_2SO_4) και μια βάση (συνήθως ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3) και οι πωλήσεις τους εκτοξεύτηκαν στα ύψη, καθώς χρησιμοποιούνταν σε ευρεία κλίμακα.

Τα απορρυπαντικά, περιέχουν και άλλες ουσίες, όπως: πολυφωσφορικά άλατα του νατρίου, που «μαλακώνουν» το νερό, δηλαδή παρασύρουν σε καθίζηση τα ιόντα του ασβεστίου και του μαγνησίου, όπως και ανθρακικό και πυριτικό νάτριο, που εξασφαλίζουν το απαραίτητο βασικό περιβάλλον για τη δράση του απορρυπαντικού. Το σαπούνι είναι τέλειο καθαριστικό σε μαλακό νερό, είναι σχετικά ατοξικό, προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές και μπορεί να διασπαστεί, χωρίς να επιβαρύνει το περιβάλλον (www.xhmikos.gr/Ioulios-Aug98.htm). Τα σοβαρότερα προβλήματα από τα σύγχρονα απορρυπαντικά προκύπτουν από τα πρόσθετα. Οι ουσίες αυτές που αποτελούν το 30 – 40 % των κοινών καθαριστικών σε σκόνη που χρησιμοποιούνται στα πλυντήρια ρούχων, προκαλούν ευτροφισμό στους αποδέκτες εξαιτίας της περιεκτικότητάς τους σε φώσφορο (Οικονομόπουλος, 2001).

4.4.2.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΩΝ

Το απορρυπαντικό είναι ένας ιδιαίτερος τύπος μοριακής δομής. Όπως αναφέρθηκε αυτό το μόριο αποτελείται από ένα υδροδιαλυτό (υδρόφιλο) και ένα αδιάλυτο (υδρόφοβο) συστατικό.

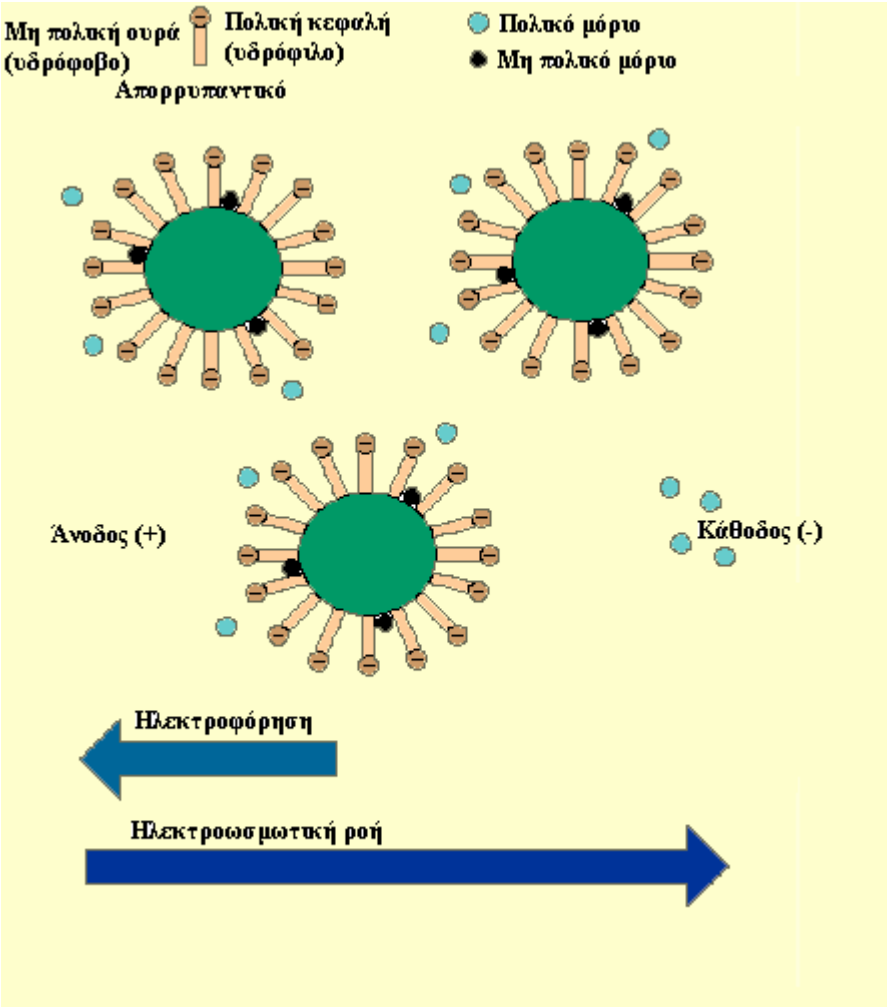
Το υδρόφοβο αποτελείται συνήθως από ένα υδρογονάνθρακα 8 έως 18 ατόμων C και μπορεί να είναι αλειφατικό, αρωματικό, ή ένα μίγμα και των δύο. Οι πηγές των υδρόφοβων είναι κανονικά φυσικά λίπη και έλαια, μέρη πετρελαίου, σχετικά μικρά συνθετικά πολυμερή, ή σχετικά υψηλού μοριακού βάρους συνθετικές αλκοόλες.

Η ταξινόμηση των απορρυπαντικών γίνεται με βάση τα ιόντα που προκύπτουν κατά τη διάλυση και τον ιονισμό του απορρυπαντικού σε νερό. Το μεγαλύτερο από τα δύο ιόντα που προκύπτουν από το μόριο του απορρυπαντικού χαρακτηρίζεται ως «ουρά» και ουσιαστικά αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του μορίου που είναι η υδρόφιλη ομάδα. Αν λοιπόν η «ουρά» είναι το ανιόν έχουμε τα ανιονικά απορρυπαντικά, ενώ αν είναι το κατιόν έχουμε αντίστοιχα τα κατιονικά. Τέλος υπάρχει και μια τρίτη κατηγορία που δεν ιονίζεται μέσα στα διαλύματά τους και είναι τα «μη ιονικά απορρυπαντικά». Τα ανιονικά υδρόφιλα είναι τα καρβοξύλια (σαπούνια), θειικά άλατα, sulphonates και φωσφορικά άλατα ($Na_2P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$). Τα κατιονικά υδρόφιλα είναι κάποιας μορφής ενός προϊόντος αμινών.

Τα μη ιονικά υδρόφιλα συνδέονται με το νερό, στο οξυγόνο του αιθέρα, μιας αλυσίδας γλυκόλης πολυαιθυλενίου. Σε κάθε περίπτωση, το υδρόφιλο τέλος του απορρυπαντικού προσελκύεται έντονα στα μόρια του νερού και η δύναμη της έλξης μεταξύ του υδρόφοβου και του νερού είναι πολλή μικρή. Κατά συνέπεια, τα μόρια του απορρυπαντικού ευθυγραμμίζονται στην επιφάνεια και εσωτερικά έτσι, ώστε το υδρόφιλο τέλος είναι προς το νερό και το υδρόφοβο τμήμα συμπιέζεται μακριά από το νερό.

Λόγω αυτής της χαρακτηριστικής συμπεριφοράς των απορρυπαντικών, να προσ-ανατολίζονται στις επιφάνειες και να διαμορφώσουν κολλοειδή σωματίδια, όλα τα απορρυπαντικά εκτελούν ορισμένες βασικές λειτουργίες. Εντούτοις, κάθε απορρυπαντικό υπερέχει σε ορισμένες λειτουργίες ενώ έχει άλλες στις οποίες είναι ανεπαρκές (www.chemistry.co.nz/surfactants.htm).

Τα κατιονικά απορρυπαντικά σπανίως επιλέγονται για επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών εξαιτίας του υψηλού βαθμού ρόφησης σε αρνητικά φορτισμένα εδάφη και της τοξικότητάς τους στο βιοτικό περιβάλλον. Τα ανιονικά απορρυπαντικά απορροφούνται λιγότερο και είναι σχετικά μη τοξικά. Απαιτούνται όμως, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανιονικών απορρυπαντικών για την απομάκρυνση ρυπαντικών ουσιών σε σχέση με τα κατιονικά και τα μη ιονικά. Τα τελευταία, συνιστώνται για την απομάκρυνση των NAPLs από τα ρυπασμένα εδάφη και για τη χαμηλή τοξικότητά τους (S. Kim and K. Lee, 2000). Τα μη ιονικά και τα ανιονικά απορρυπαντικά, προτιμώνται επειδή αυτοί οι τύποι των απορρυπαντικών προσροφώνται λιγότερο στην ανόργανη επιφάνεια και επίσης η μετανάστευση των μορίων τους θεωρείται ότι δρα παράλληλα με την ηλεκτροωσμωτική ροή (Saichek and Reddy, 2003).



Σχήμα 4-6: Συμπεριφορά απορρυπαντικού κατά την ηλεκτροκινητική διαδικασία: Η κατεύθυνση του νερού λόγω ηλεκτροωσμωτικής ροής είναι από την άνοδο στη κάθοδο, ενώ η κατεύθυνση του ρύπου που έχει πλαισιωθεί από μόρια απορρυπαντικού είναι προς την άνοδο, λόγω ηλεκτροφόρησης.

4.4.2.2 ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Απορρυπαντικά που χρησιμοποιήθηκαν με την ηλεκτροκινητική επεξεργασία σε εδάφη ρυπασμένα από υδρογονάνθρακες είναι τα: SDS (sodium dodecyl sulfate), APG (alkyl polyglucoside) και Brij30 (polyoxyethylene 4 lauryl ether), όπου εντείνανε επιτυχώς την διαλυτότητα υδρόφοβων οργανικών ρυπαντικών ουσιών.

Το ανιονικό απορρυπαντικό SDS χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα, για την απομάκρυνση πετρελαϊκών υδρογονανθράκων σε έδαφος, εντείνοντας την διαλυτότητα των ρύπων και αυξάνοντας έτσι την ηλεκτροκινητική επεξεργασία και την συνολική απομάκρυνση του ρύπου από το ρυπασμένο έδαφος (Kim and Lee, 1999).

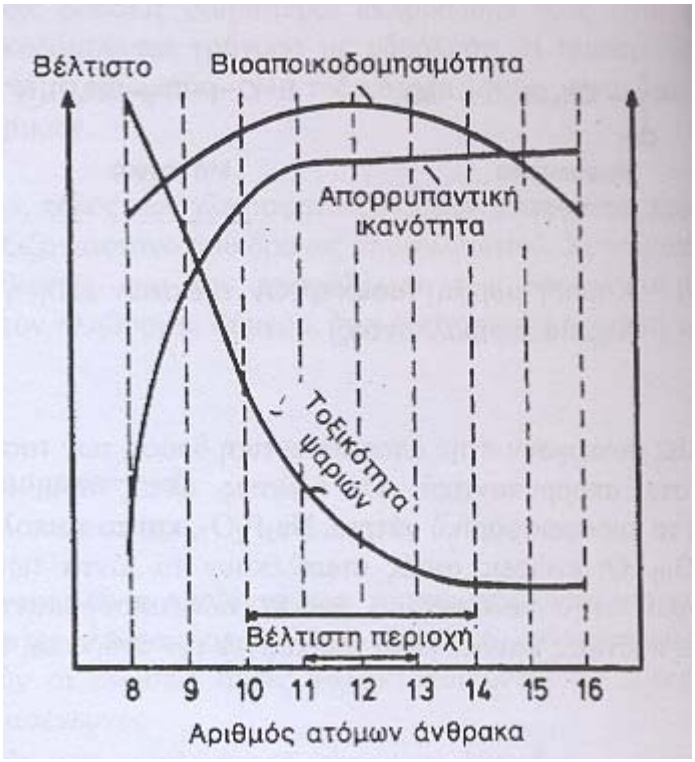
Το APG είναι ένα περιβαντολογικά συμβατό και μη τοξικό απορρυπαντικό. Όταν το APG χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα, έδειξε αποτελέσματα υψηλής ηλεκτροοσμωτικής ροής και αποδοτικής απομάκρυνσης ρύπων. Επίσης η ικανότητά του να βιοδιασπάται ήταν υψηλότερη από άλλα απορρυπαντικά γι' αυτό και χαρακτηρίζεται ως περιβαντολογικά συμβατό. Έτσι το APG μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ικανοποιητικό απορρυπαντικό για να χρησιμοποιηθεί με την ηλεκτροκινητική επεξεργασία (Czurda, Haus, Kappeler and Zorn, 2001).

Το απορρυπαντικό Brij30 είναι σχετικά καλό στην απομάκρυνση υδρόφοβων οργανικών ρυπαντικών ουσιών. Σε πειράματα ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας όμως, έδειξε ότι έχει χαμηλότερα επίπεδα διαλυτότητας και απομάκρυνσης ρύπων σε σχέση με τα δύο προηγούμενα απορρυπαντικά (Czurda, Haus, Kappeler and Zorn, 2001).

Η επίδραση της δομής απορρυπαντικών στην απομάκρυνση του πετρελαίου εξετάστηκε σε πειράματα με ρυπασμένα εδάφη, με την χρήση ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας. Το συμπέρασμα από αυτές τις μελέτες είναι ότι όσο μικρότερη απορρόφηση από το έδαφος είχαν τα απορρυπαντικά, τόσο υψηλότερη απομάκρυνση πετρελαίου έδειχναν.

Στην περίπτωσή μας επειδή η ελαιώδης λάσπη δεν έχει τις ίδιες ιδιότητες με τα εδάφη δεν γνωρίζουμε την επίδραση της δομής του απορρυπαντικού στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από το απόβλητο. Από την άλλη πλευρά όμως, επειδή το απορρυπαντικό δεν προσροφάται από τη λάσπη, αναμένεται να έχουμε σχετικά καλό βαθμό απομάκρυνσης των ρύπων από το απόβλητο. Στα πειράματά μας, χρησιμοποιήσαμε το απορρυπαντικό SDS (sodium dodecyl sulfate, $CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$) λόγω του ότι είναι ανιονικό, που σημαίνει ότι προσροφάται λιγότερο και είναι μη τοξικό και επειδή έχει δείξει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε πειράματα που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροκινητική αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με πετρέλαιο.

Παρακάτω, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-χ, τα απορρυπαντικά με αριθμό ατόμων άνθρακα από 11 – 14, είναι τα πιο φιλικά προς το περιβάλλον και με τη μεγαλύτερη απορρυπαντική ικανότητα (Οικονομόπουλος, 2001). Το απορρυπαντικό SDS, έχει δώδεκα άτομα άνθρακα, οπότε και είναι στη βέλτιστη περιοχή.



Σχήμα 4-7: Εξάρτηση ικανότητας καθαρισμού, βιοαποικοδόμισης και τοξικότητας των απορρυπαντικών σε σχέση με τον αριθμό ατόμων άνθρακα