



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ Τ.Ε.



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*"ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΤΜΩΝ (VAPOR RECOVERY UNIT)"*

Σκλάβος Βασίλειος

ΧΑΝΙΑ 2020

*"Ατμοσφαιρική ρύπανση και αντιρρυπαντικές τεχνολογίες
Χρήση μονάδας ανάκτησης ατμών(vapor recovery unit)"*

Σκλάβος Βασίλειος

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αναπλ. Καθ. Ελευθερία Κατσίβελα (Επιβλέπουσα Καθηγήτρια)
Δρ. Ηλίας Κοπανάκης
MSc Λουΐζα Ραΐση

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Όμιλο Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε., Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Πετρελαίου, στον οποίο απασχολήθηκα κατά την 6-μηνη πρακτική άσκηση στην εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου, για την ευγενική παραχώρηση του πολύτιμου υλικού της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας της μονάδας ανάκτησης ατμών Vapor Recovery Unit.

Επίσης οφείλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς την επιβλέπουσα καθηγήτρια της εργασίας κα. Ελευθερία Κατσιβελα για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η συμβολή των αντιρρυπαντικών τεχνολογιών και πιο συγκεκριμένα της μεθόδου ανάκτησης ατμών (VRU – Vapor Recovery Unit), στην αντιμετώπιση της προκαλούμενης ατμοσφαιρικής ρύπανσης από εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων βιομηχανιών επεξεργασίας πετρελαίου, ενός σοβαρού και πάντα επίκαιρου προβλήματος. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, είτε πρωτογενείς είτε δευτερογενείς προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις τόσο στον άνθρωπο και στην υγεία του όσο και στο περιβάλλον, γεγονός που καθιστά αναγκαία την κινητοποίηση των αρμόδιων φορέων, ούτως ώστε οι ρυπογόνες τεχνολογίες να αντικατασταθούν ή/και να εξοπλιστούν με νέες σύγχρονες αντιρρυπαντικές τεχνολογίες. Είναι σαφές ότι η βιομηχανική ανάπτυξη συνδέεται με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας λόγω των εκπεμπόμενων ατμοσφαιρικών ρύπων. Στις επιβλαβείς εκπομπές συγκαταλέγονται και κάποιες πτητικές οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων, και για αυτό και είναι ιδιαίτερα σημαντικός ο έλεγχος τους. Η χρήση της μονάδας ανάκτησης ατμού στοχεύει σε αυτή την κατεύθυνση συμβάλλοντας όσο το δυνατόν στη προστασία του περιβάλλοντος. Η λειτουργία της μονάδας βασίζεται στη προσρόφιση των ατμών των υδρογονανθράκων σε ενεργό άνθρακα και περιγράφεται εκτενέστερα στην παρούσα εργασία.

Abstract

The present diploma thesis refers to the contribution of air pollution control technologies and more specifically to the vapor recovery method (VRU-Vapor Recovery Unit), in tackling air pollution caused by emissions of volatile organic compounds in the oil refining industry, a serious and always topical problem. Air pollutants, whether primary or secondary, have a significant impact on humans and their health, as well as the environment, which makes it necessary to mobilize the competent bodies so that polluting technologies can be replaced and / or equipped with new modern air pollution control technologies. It is clear that industrial development is linked to air pollution due to emitted air pollutants. Harmful emissions include some volatile organic compounds, including hydrocarbons, which is why it is so important to control them. The use of the vapor recovery unit aims in this direction by contributing as much as possible to the protection of the environment. The operation of the unit is based on the adsorption of hydrocarbon vapors on activated carbon which is described in more detail in the present work.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

| | |
|--|-------------------------------------|
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ | 6 |
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | 7 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 4 |
| Abstract | Error! Bookmark not defined. |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | 9 |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ | 9 |
| 1.1 Η ατμόσφαιρα της Γης | 9 |
| 1.2 Ιστορική αναδρομή | 11 |
| 1.3 Ορισμός ατμοσφαιρικής ρύπανσης | 13 |
| 1.4 Πηγές αερίων ρύπων | 13 |
| 1.5 Διασπορά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης | 15 |
| 1.6 Ατμοσφαιρικοί ρύποι | 17 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 | 18 |
| ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ | 18 |
| 2.1 Υδρογονάνθρακες | 18 |
| 2.2 Χημική σύσταση υδρογονανθράκων | 19 |
| 2.3 Καύση των υδρογονανθράκων | 20 |
| 2.4 Λειτουργία διυλιστηρίων και εκπομπή υδρογονανθράκων | 22 |
| 2.5 Περιβαλλοντική νομοθεσία | 26 |
| 2.6 Έλεγχος των εκπομπών ρύπανσης | 29 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 | 30 |
| ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ | 30 |
| 3.1 Εισαγωγή | 30 |
| 3.2 Κατηγορίες αντιρρυπαντικών τεχνολογιών στις βιομηχανίες | 30 |
| 3.3 Φίλτρα | 31 |
| 3.4 Προσρόφηση | 32 |
| 3.5 Ενεργός άνθρακας | 42 |
| 3.6 Απορρόφηση | 50 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 | 54 |
| ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ VRU | 54 |
| 4.1 Σκοπός | 55 |
| 4.2 Εισαγωγή | 55 |
| 4.3 Περιγραφή της μονάδος | 55 |
| 4.4 Περιγραφή εξοπλισμού – Ασφαλιστικών διατάξεων | 57 |
| 4.5 Αναλυτική περιγραφή λειτουργίας | 59 |
| 4.6 Εκκίνηση – τερματισμός λειτουργίας της μονάδας | 62 |
| 4.7 Τοποθέτηση εξοπλισμού και ενδεικτική προσφορά τιμών από εταιρεία του χώρου εφαρμογών ενέργειας | 67 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 | 70 |
| ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 70 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 72 |

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο «Ατμοσφαιρική ρύπανση και αντιρρυπαντικές τεχνολογίες, χρήση μονάδας ανάκτησης ατμών (Vapor Recovery Unit)» εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2019-2020, στα πλαίσια της ολοκλήρωσης του προγράμματος σπουδών Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Τ.Ε. του Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου υπό την επίβλεψη της κυρίας Ελευθερίας Κατσίβελα, Αναπληρώτριας Καθηγήτριας. Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη της συμβολής των αντιρρυπαντικών τεχνολογιών στην αντιμετώπιση της προκαλούμενης ατμοσφαιρικής ρύπανσης από εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων βιομηχανιών επεξεργασίας πετρελαίου και πιο εξειδικευμένα η παρουσίαση της μονάδας ανάκτησης ατμών (VRU - Vapor Recovery Unit), της οποίας η λειτουργία αναλύεται επεξηγηματικά.

Το πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται γενικότερα στην ατμοσφαιρική ρύπανση με μια εισαγωγή στα βασικά χαρακτηριστικά της ατμόσφαιρας, στους ατμοσφαιρικούς ρύπους και στις πηγές τους καθώς και στην διασπορά αυτών των ρύπων.

Το δεύτερο κεφάλαιο ασχολείται πιο συγκεκριμένα με τους υδρογονάνθρακες, τη χημική σύσταση, την καύση και την εκπομπή τους κατά την λειτουργία των διυλιστηρίων πετρελαίου. Επίσης γίνεται μια αναφορά στην περιβαλλοντική νομοθεσία και στον έλεγχο των εκπομπών της ρύπανσης.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις αντιρρυπαντικές τεχνολογίες και σε κάποιες κατηγορίες τους. Περιγράφεται η λειτουργία των φίλτρων και πιο λεπτομερώς των φίλτρων ενεργού άνθρακα καθώς και την διαδικασία της προσρόφησης και απορρόφησης από αυτά.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται λεπτομερώς η λειτουργία της μονάδας ανάκτησης ατμών, που είναι και το κύριο θέμα τη εργασίας, καθώς και το πως αυτή συμβάλλει στην κατακράτηση ενός μεγάλου ποσοστού υδρογονανθράκων και το αποτρέπει να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα.

Τέλος στο πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο συνοψίζονται στον επίλογο τα προβλήματα που δημιουργεί η ατμοσφαιρική ρύπανση και τα κυριότερα συμπεράσματα και λύσεις που μπορούν να συμβάλλουν για την μείωσή της.

| |
|-------------------------------|
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ |
|-------------------------------|

ZMM : Ζώνη Μεταφοράς Μάζας, (Mass Transfer Zone, MTZ)

H/C : ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

VOCs : ΠΗΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

VRU : (VAPOR RECOVERY UNIT) ΜΟΝΑΔΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΤΜΩΝ

| |
|--|
| <p style="text-align: center;">ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ</p> |
|--|

1.1 Η ατμόσφαιρα της Γης

Η ατμόσφαιρα της γης είναι ένα λεπτό αερώδες περίβλημα περίπου 150 km ή 500 δισεκατομμυρίων τόνων αέρα, το οποίο αποτελείται κυρίως από μοριακό άζωτο και οξυγόνο (Πίνακας 1.1). Η ηλικία της γήινης ατμόσφαιρας υπολογίζεται ότι είναι περίπου 4.6 δισεκατομμύρια χρόνια. Η σύσταση της ατμόσφαιρας αρχικά, διέφερε πολύ από την σημερινή και πιθανότατα θα ήταν τοξική για τα περισσότερα σημερινά έμβια όντα. Αυτή η αφιλόξενη πρώτη ατμόσφαιρα υπέστη σημαντικές αλλαγές από την δράση αρκετών χημικών, γεωλογικών και βιολογικών μηχανισμών. Μέσα από μια πολύπλοκη εξελικτική πορεία διαμορφώθηκε πριν από μισό δισεκατομμύριο χρόνια περίπου μια ατμόσφαιρα της οποίας η σύσταση δεν διέφερε πολύ από την σημερινή.[14]

Έχουν παρουσιασθεί σημαντικές διαφοροποιήσεις στην σύσταση, κυρίως μετά την βιομηχανική επανάσταση, στις συγκεντρώσεις κάποιων αερίων που έχουν μικρή συμμετοχή στην σύσταση της ατμόσφαιρας. Η σημερινή σύσταση της καθαρής ατμόσφαιρας φαίνεται στον Πίνακα 1.1. Η χρήση της έννοιας «καθαρή ατμόσφαιρα» στον πίνακα είναι ιδεατή λόγω του γεγονότος ότι όταν αναπτύχθηκαν οι τεχνολογίες για τον ακριβή προσδιορισμό της σύστασής της είχε ήδη αρχίσει η συστηματική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με ρύπους.[14]

Πίνακας 1.1: Η μέση σύσταση της καθαρής ατμόσφαιρας. [πηγή 14]

| Αμετάβλητα αέρια | | | Μεταβλητά αέρια | | |
|---------------------|----------------|--|--------------------------|------------------|--|
| Αέριο | Σύμβολο | Ποσοστό επί τους εκατό (όγκο κατ' όγκο) | Αέριο | Σύμβολο | Ποσοστό επί τους εκατό (όγκο κατ' όγκο) |
| Μοριακό άζωτο | N ₂ | 78.08 | Υδρατμοί | H ₂ O | 0-4 |
| Μοριακό οξυγόνο | O ₂ | 20.95 | Διοξείδιο του άνθρακα | CO ₂ | 0.036 |
| Αργό | Ar | 0.93 | Μεθάνιο | CH ₄ | 0.00017 |
| Νέον | Ne | 0.0018 | Υποξείδιο του αζώτου | N ₂ O | 0.00003 |
| Ήλιο | He | 0.0005 | Όζον | O ₃ | 0.000004 |
| Μοριακό Υδρογόνο | H ₂ | 0.00006 | | | |

Η ατμόσφαιρα μπορεί να χωριστεί στις εξής βασικές περιοχές:[14]

- **Τροπόσφαιρα:** Είναι το πρώτο στρώμα της ατμόσφαιρας από την επιφάνειας της Γης. Εκτείνεται από το έδαφος μέχρι το ύψος των 10-12 χιλιομέτρων. Στην τροπόσφαιρα περιέχονται τα 3/4 της μάζας του ατμοσφαιρικού αέρα και σχεδόν όλων των υδρατμών και των ατμοσφαιρικών αιωρημάτων. Επίσης εδώ λαμβάνει χώρα σε συντριπτικό ποσοστό η εκπομπή των ρύπων. Σε αυτό το στρώμα εκδηλώνονται τα περισσότερα μετεωρολογικά φαινόμενα.
- **Στρατόσφαιρα:** Είναι το δεύτερο στρώμα της ατμόσφαιρας στην επιφάνεια της Γης. Το ατμοσφαιρικό στρώμα καταλαμβάνει την περιοχή μεταξύ της τροπόπαυσης (δηλαδή του άνω ορίου της τροπόσφαιρας) και των 50 χιλιομέτρων από το έδαφος. Είναι η περιοχή όπου βρίσκεται το στρώμα του όζοντος.
- **Μεσόσφαιρα:** Η μεσόσφαιρα είναι το μεσαίο στρώμα της ατμόσφαιρας. Χαρακτηρίζεται από τη δραματική πτώση της θερμοκρασίας λόγω της αύξησης του ύψους. Επίσης, στη μεσόσφαιρα συνήθως εξαερώνονται όσοι μετεωρίτες πλησιάζουν τη Γη. Εκτείνεται από

την στρατόπαυση μέχρι τα 80 χιλιόμετρα περίπου και είναι η πιο ψυχρή περιοχή της γήινης ατμόσφαιρας.

- **Θερμόσφαιρα:** Εκτείνεται από την μεσόπαυση μέχρι τα 400 χιλιόμετρα περίπου ύψος από το έδαφος και χαρακτηρίζεται από την μεγάλη αραιώση του αέρα.

1.2 Ιστορική αναδρομή

• *Πριν από την βιομηχανική επανάσταση*

Η περιβαλλοντική ρύπανση δεν είναι φαινόμενο το οποίο συμβαίνει αποκλειστικά στην εποχή μας. Οι πρώτες φυλές αναγκάζονταν να ζουν ως νομάδες, εξαιτίας της ανάγκης τους να απομακρύνονται συχνά από την δυσσομία την οποία δημιουργούσαν τα απόβλητα των ζώων και των ανθρώπων. Με την ανακάλυψη της φωτιάς δημιουργήθηκαν προβλήματα ρύπανσης του αέρα, στις περιοχές που κατοικούσαν, με προϊόντα ατελούς καύσης.

• *Η βιομηχανική επανάσταση*

Η βιομηχανική επανάσταση, τον 19^ο αιώνα, είχε ως αποτέλεσμα την εντατική χρήση του κάρβουνου και σε μικρότερο βαθμό του πετρελαίου, για την παραγωγή ενέργειας(ατμομηχανές, πλοία, οικιακή θέρμανση) με αποτέλεσμα την επιδείνωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων από τον καπνό και την στάχτη γεγονός το οποίο ευνόησε τον σχηματισμό αιθαλομίχλης. Η βιομηχανική αιθαλομίχλη προκαλείται σχεδόν αποκλειστικά από την κατανάλωση καυσίμων υλών (Εικόνα 1.1). Τα βασικά συστατικά της *βιομηχανικής αιθαλομίχλης* είναι τα οξειδία του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια. Συνδυάζεται συνήθως με υψηλή σχετική υγρασία και συχνά ονομάζεται και *Νέφος Αιθαλομίχλης*.

Όταν ο άνθρακας αντικαταστάθηκε από το πετρέλαιο, παρόλο που μειώθηκε η καπνομίχλη, λόγω των αυξημένων αναγκών σε ενέργεια, το πρόβλημα της ρύπανσης έγινε οξύτερο καθώς και ένας άλλος τύπος ρύπανσης, η φωτοχημική, έκανε την εμφάνισή της (Εικόνα 1.2). Η ατμοσφαιρική ρύπανση σε πολλές σύγχρονες πόλεις προκαλείται από εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων, ρύποι οι οποίοι με την παρουσία του ηλιακού φωτός αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας την *φωτοχημική αιθαλομίχλη* (Εικόνα 1.3). [1 - 26]



Εικόνα 1.1 Χαρακτητική η οποία εμφανίζει ένα χυτήριο στην βιομηχανική περιοχή Saar της Γερμανίας (1876).[1]



Εικόνα 1.2 Φωτοχημική αιθαλομίχλη στο σύγχρονο Las Vegas.[1]



Εικόνα 1.3 Φωτοχημική αιθαλομίχλη ή φωτοχημικό νέφος στην Αθήνα

1.3 Ορισμός ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου ή ακτινοβολίας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα.[14]

1.4 Πηγές αερίων ρύπων

Για να εκφράσουμε τα επίπεδα ρύπανσης χρησιμοποιούμε συνήθως τρεις μονάδες συγκέντρωσης, είτε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο αέρα, είτε *μέρη ανά εκατομμύριο όγκο προς όγκο* (Parts Per Million by Volume ή απλά ppm), είτε επί τοις εκατό όγκο προς όγκο (%). Συγκέντρωση 1 μέρος ανά εκατομμύριο όγκου σημαίνει ότι μία μονάδα όγκου του ρύπου αντιστοιχεί σε κάθε 10^6 μονάδες όγκου αέρα. Παρ' όλο που συγκέντρωση ίση με 1 ppm ακούγεται μικρή, για κάποιους αερίους ρύπους υπερβαίνει κατά πολύ τις συνηθισμένες τιμές που συναντώνται στην ατμόσφαιρα. Τις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ρύπων, αλλά και των αερίων ρύπων τις μετράμε σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (μάζα προς όγκο αέρα).

Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, οι περισσότερες εκπομπές των παραγόμενων ατμοσφαιρικών ρύπων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές. Με τον όρο φυσικές πηγές αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπών αερίων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρ' όλα αυτά οι ανθρωπογενείς πηγές εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που εμφανίστηκαν.

• Φυσικές Πηγές Εκπομπής

Η γλωρίδα της γης αποτελεί την μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπής αερίων ρύπων. Τα δέντρα και τα φυτά, παρά την συμβολή τους στην μετατροπή, μέσω της φωτοσύνθεσης, του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας σε οργανική ύλη, αποτελούν τα ίδια τη μεγαλύτερη πηγή υδρογονανθράκων του πλανήτη. Οι ωκεανοί αποτελούν τη δεύτερη σημαντικότερη

πηγή «φυσικών» ρύπων. Ατμοσφαιρικά αιωρήματα δημιουργούνται ωστόσο και από την επίδραση του ανέμου στο έδαφος και τα υλικά που βρίσκονται στην επιφάνειά του.

Μια άλλη σημαντική πηγή φυσικών ρύπων είναι και η καύση της βιομάζας, δηλαδή οι εκτεταμένες πυρκαγιές που λαμβάνουν χώρα σε δάση και λιβάδια και που δεν οφείλονται στις ανθρώπινες δραστηριότητες.^[1]

• Ανθρωπογενείς Πηγές Εκπομπής

Οι κύριες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης είναι τρεις: η βιομηχανική δραστηριότητα (συμπεριλαμβανομένου και του τομέα παραγωγής ενέργειας), οι μεταφορές και η κεντρική θέρμανση. Σε μια τυπική πόλη, η βιομηχανία ευθύνεται για το 35% της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τα μέσα μεταφοράς για το 50%, ενώ οι κεντρικές θερμάνσεις για το 15%.^[πηγές από 1 έως 26]

• Βιομηχανία

Η βιομηχανία αποτελεί μια πολύ σημαντική πηγή εκπομπής ατμοσφαιρικών ρύπων, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της αποτελείται από σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται παράγουν μεγάλες ποσότητες μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου, πτητικών οργανικών ενώσεων, αιωρούμενων σωματιδίων και άλλων ρύπων σχετιζόμενων με την βιομηχανική δραστηριότητα. Επίσης, είναι η κυριότερη πηγή βαρέων μετάλλων σε ποσοστό που πλησιάζει το 100%. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι κυριότεροι εκπεμπόμενοι ρύποι από τις σημαντικότερες βιομηχανικές δραστηριότητες.

Πίνακας 1.2: Εκπεμπόμενοι ρύποι από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες).

| Ρύπος | Σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας | Δυλιστήρια Πετρελαίου | Χημικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες | Επεξεργασία μετάλλων |
|-----------------|--|-----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| Σωματίδια | ✓ | | | ✓ |
| CO | ✓ | | | |
| CO ₂ | ✓ | | | |
| SO ₂ | ✓ | ✓ | | |
| NO _x | ✓ | ✓ | | |
| VOC | ✓ | ✓ | ✓ | |
| Μόλυβδος | ✓ | | | ✓ |
| Υδράργυρος | | | ✓ | ✓ |
| Χαλκός | | | | ✓ |
| Κάδμιο | | | ✓ | ✓ |

1.5 Διασπορά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Οι ανθρωπογενείς εκπομπές ρύπων είναι υπεύθυνες για τα υψηλά επίπεδα ρύπανσης, τα οποία υπάρχουν κυρίως στις αστικές περιοχές. Παρ' όλα αυτά, στα επεισόδια ρύπανσης συμβάλουν και οι κατάλληλες μετεωρολογικές συνθήκες, οι οποίες μπορούν να περιορίσουν σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα της ατμόσφαιρας να αραιώσει τους ρύπους. Στη συνέχεια θα αναφέρουμε ονομαστικά μερικούς από τους σημαντικότερους ατμοσφαιρικούς μηχανισμούς οι οποίοι ευθύνονται για την μεταφορά, τον μετασχηματισμό και την απομάκρυνση των ρύπων που εκλύονται στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 1.1). [1 - 26]

α. Ο άνεμος

Τα καυσαέρια μεταφέρονται μακριά από την πηγή εκπομπής από τον άνεμο. Η επίδραση του ανέμου στην ρύπανση είναι διπλή. Η διεύθυνση του ανέμου καθορίζει την περιοχή προς την οποία θα κατευθυνθούν οι ρύποι και η ταχύτητα του ανέμου προσδιορίζει τον ρυθμό αραιώσεως τους. Η μεταβλητότητα της διεύθυνσης του ανέμου έχει ευεργετικές συνέπειες γιατί διασκορπίζεται η ρύπανση σε μεγαλύτερη γεωγραφική περιοχή με αποτέλεσμα οι τοπικές συγκεντρώσεις να είναι χαμηλότερες. Η ταχύτητα του ανέμου προσδιορίζει το πόσο γρήγορα θα απομακρυνθούν οι ρύποι από το σημείο εκπομπής.

Ορισμένες μετεωρολογικές συνθήκες προκαλούν ισχυρότερους ανέμους, ενώ άλλες συνδέονται με ασθενείς ανέμους. Οι κατακόρυφες, ακανόνιστες κινήσεις του αέρα που επικρατούν στο στρώμα ανάμειξης μπορούν να μεταφέρουν και να αναμείξουν τους ρύπους γρήγορα και αποτελεσματικά. Η κατακόρυφη ανάμειξη των ρύπων έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της μέσης συγκέντρωσής τους. Ο θερμός αέρας που περιέχει ρύπους, αναγκάζεται να ανέλθει όταν συναντά κάποιο τοπογραφικό εμπόδιο καθώς και λόγω της αδιαβατικής θερμοβαθμίδας. Όταν επικρατεί θερμοκρασιακή αναστροφή, η ατμόσφαιρα τείνει να καταστείλει τις ανοδικές κινήσεις του θερμού αέρα και επικρατεί ευστάθεια στην ατμόσφαιρα, ενώ όταν οι ανοδικές κινήσεις του θερμού αέρα στην τροπόσφαιρα ενισχύονται, η ατμόσφαιρα βρίσκεται σε κατάσταση αστάθειας. Ο άνεμος είναι σημαντικός και άμεσα σχετιζόμενος με τη διασπορά καθώς και με τον μηχανισμό απομάκρυνσης και αραίωσης των ατμοσφαιρικών ρύπων

β. Η διάχυση

Η διάχυση συμβάλει στην κατακόρυφη μεταφορά και τη διαπλάτυνση του θυσάνου της ρύπανσης, με τελικό αποτέλεσμα την αραίωση των εκπεμπόμενων ρύπων στην ατμόσφαιρα.

γ. Η απόθεση

Ως απόθεση ορίζεται η μεταφορά των ρύπων από την ατμόσφαιρα στο έδαφος. Διακρίνεται σε: [1 - 26]

I. *Βαρυτική καθίζηση* που ονομάζεται η πτώση λόγω βαρύτητας των μεγάλων και βαρέων σωματιδίων.

II. *Ξηρή απόθεση*, η οποία επιδρά στα μικρά αιωρούμενα σωματίδια και στους αέριους ρύπους, που κατακρατούνται από την υποκείμενη επιφάνεια, όταν έρθουν σε επαφή.

Υγρή απόθεση: α) απομάκρυνση των ρύπων οι οποίοι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα από την βροχή (*απόπλυση*) β) πρόσληψη των ρύπων από τα μικρά σταγονίδια του νέφους, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας σταγονίδια βροχής.

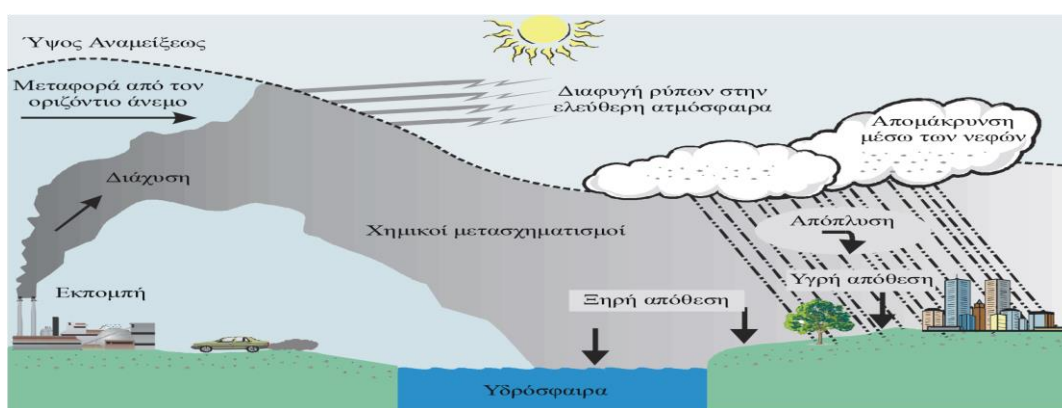
δ. Η περιβαλλοντική θερμοβαθμίδα

Η ατμοσφαιρική ευστάθεια ή αστάθεια επηρεάζει σημαντικά τη διασπορά των ατμοσφαιρικών ρύπων και μπορεί να μεταβάλλεται τόσο γεωγραφικά όσο και χρονικά. Η αστάθεια που αναπτύσσεται κοντά στο έδαφος στο οριακό στρώμα της τροπόσφαιρας,

ευνοεί τις ανοδικές κινήσεις θερμού ρυπασμένου αέρα και τις καθοδικές κινήσεις καθαρού ψυχρού αέρα. Η κατακόρυφη μεταφορά των ρύπων σε ανώτερα ύψη της τροπόσφαιρας λόγω της υπάρχουσας περιβαλλοντικής αδιαβατικής θερμοβαθμίδας (αστάθειας) έχει σαν αποτέλεσμα, οι συγκεντρώσεις τους κοντά στην επιφάνεια της γης να μειώνονται.

ε. Το ενεργό ύψος της καμινάδας

Μια από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την μείωση της τοπικής ρύπανσης είναι η αύξηση του ύψους εκπομπής των καυσαερίων.



Σχήμα 1.1 Ατμοσφαιρικοί μηχανισμοί σχετιζόμενοι με τη μεταφορά, τον μετασχηματισμό και την απομάκρυνση των ρύπων [1]

1.6 Ατμοσφαιρικοί ρύποι

Οι κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι που απασχολούν τις υπηρεσίες προστασίας του περιβάλλοντος και για τους οποίους έχουν θεσπιστεί ανώτατα επιτρεπτά όρια στην ατμόσφαιρα, είναι οι το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου, τα οξείδια του αζώτου, το τροποσφαιρικό όζον, οι πτητικές οργανικές ενώσεις (συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων), ο καπνός, τα αιωρούμενα σωματίδια, ο μόλυβδος και το βενζο[α]πυρένιο.[1 - 26]

Λόγω του ότι η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στις εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων και σε σχετιζόμενες με αυτές αντιρρυπαντικές τεχνολογίες, γίνεται στη συνέχεια πιο εκτενής αναφορά στους υδρογονάνθρακες και στις πτητικές οργανικές ενώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

2.1 Υδρογονάνθρακες

Οι υδρογονάνθρακες είναι η κύρια κατηγορία ρύπων με την οποία θα ασχοληθούμε πιο εκτενώς, αναλύοντας στο παρόν κεφάλαιο την εκπομπή της σε υψηλές συγκεντρώσεις από τα διυλιστήρια πετρελαίου καθώς και την αντιμετώπιση των υψηλών εκπομπών με βάση την περιβαλλοντική νομοθεσία και την χρήση της μονάδας ανάκτησης ατμών VRU.[1 - 26]

Οι υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν όλες τις οργανικές ενώσεις με άνθρακα και υδρογόνο, εκτός από τα οξείδια του άνθρακα, τα καρβίδια και τα ανθρακικά άλατα. Οι πτητικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs – Volatile Organic Compounds). Συμμετέχουν σε διάφορα φαινόμενα ρύπανσης, μεταξύ των οποίων και στο φωτοχημικό νέφος, όπου με τη συνδρομή των οποίων σχηματίζονται, δευτερογενώς τροποσφαιρικό όζον και πολλές διαφορετικές φωτοχημικές οξειδωτικές ενώσεις. [1 - 26]

•Φυσικές εκπομπές

Κύρια πηγή υδρογονανθράκων είναι η γλωρίδα και κυρίως τα δέντρα καθώς και βιολογικές διεργασίες από φυτά, μικροοργανισμούς και ζώα.[1 - 26]

•Ανθρωπογενείς εκπομπές

Παγκοσμίως το 15% περίπου των εκπομπών των VOCs προέρχεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ανθρωπογενών εκπομπών παράγεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων από μηχανές εσωτερικής καύσης, και από τις βιομηχανικές εκπομπές της πετροχημείας κατά τη διύλιση του πετρελαίου, κυρίως λόγω της ατελούς καύσης πτητικών καυσίμων και της χρήσης οργανικών ενώσεων ως χημικών αντιδραστηρίων αντίστοιχα.[1 - 26]

•Επιπτώσεις στην υγεία

Η πλειονότητα του πληθυσμού (~ το 75%) παρουσιάζει μετά από έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών πτητικών ενώσεων συμπτώματα όπως πονοκέφαλοι, ερεθισμοί δέρματος και ματιών, χρόνια κόπωση. Πολλές οργανικές πτητικές ενώσεις, μεταξύ άλλων οι

πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ενώσεις. Επίσης οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες έχουν επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα και προκαλούν ερεθισμούς των ματιών, της μύτης και των πνευμόνων. [πηγές από 1 έως 26]

2.2 Χημική σύσταση υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες είναι μια μεγάλη ομάδα ενώσεων οι οποίοι αποτελούνται μόνον από άτομα άνθρακα και υδρογόνου. Υπολογίζεται ότι ο αριθμός των διαφορετικών υδρογονανθράκων είναι μεγαλύτερος από 7 εκατομμύρια. Οι κύριες πηγές υδρογονανθράκων είναι το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Λόγω της ανάγκης για ουσιαστική μελέτη των ιδιοτήτων και των μεθόδων παρασκευής τους και λόγω του μεγάλου αριθμού τους, ταξινομήθηκαν σε ομάδες με βάση τη μορφή της ανθρακικής αλυσίδας και με βάση τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα μεταξύ τους. [27]

Με βάση τη μορφή της ανθρακικής αλυσίδας, η οποία είναι και ο σκελετός των υδρογονανθράκων, τους διακρίνουμε σε:

- Άκυκλους:** Είναι οι υδρογονάνθρακες, στους οποίους τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν ανοικτές αλυσίδες, οι οποίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) τα άτομα του άνθρακα είναι διατεταγμένα στη σειρά και σχηματίζουν ευθεία αλυσίδα και β) τα άτομα του άνθρακα διακλαδίζονται και σχηματίζουν διακλαδισμένη αλυσίδα.

- Κυκλικούς:** Είναι οι υδρογονάνθρακες, στους οποίους τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν δακτύλιους (κλειστές αλυσίδες).




- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες:** Είναι οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες που έχουν μια σειρά χαρακτηριστικών ιδιοτήτων που είναι γνωστές ως αρωματικός χαρακτήρας. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες διακρίνονται σε αρένια ή βενζολιοειδείς, που περιέχουν έναν ή περισσότερους εξαμελείς δακτυλίους βενζολίου, και σε μη βενζολιοειδείς που δεν έχουν κανένα. [45]


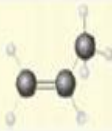
Με βάση τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα, οι υδρογονάνθρακες διακρίνονται σε: [27]

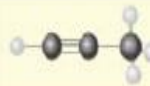
- Κορεσμένους:** Είναι οι υδρογονάνθρακες, στους οποίους όλα τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με έναν απλό δεσμό. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα αλκάνια.

•**Ακόρεστους:** Είναι οι υδρογονάνθρακες, στους οποίους δύο τουλάχιστον άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με *διπλό (αλκένια) ή με τριπλό δεσμό (αλκίνια)*.

Πίνακας 2.1 Παραδείγματα κορεσμένων και ακόρεστων πτητικών υδρογονανθράκων [27]

| Πίνακας 1: Αλκάνια | | | | |
|--------------------|-------------------------------|---|--|---------------------|
| όνομα | μοριακός τύπος | συντακτικός τύπος | προσομοίωμα | σημείο βρασμού (°C) |
| μεθάνιο | CH ₄ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |  | - 162 |
| αιθάνιο | C ₂ H ₆ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |  | - 88,5 |
| προπάνιο | C ₃ H ₈ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |  | - 42 |

| Πίνακας 2: Αλκένια | | | | |
|--------------------|-------------------------------|---|--|---------------------|
| όνομα | μοριακός τύπος | συντακτικός τύπος | προσομοίωμα | σημείο βρασμού (°C) |
| αιθένιο | C ₂ H ₄ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ |  | - 102 |
| προπένιο | C ₃ H ₆ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \quad \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ |  | - 48 |

| Πίνακας 3: Αλκίνια | | | | |
|--------------------|-------------------------------|--|--|---------------------|
| όνομα | μοριακός τύπος | συντακτικός τύπος | προσομοίωμα | σημείο βρασμού (°C) |
| αιθίνιο | C ₂ H ₂ | H-C≡C-H |  | - 75 |
| προπίνιο | C ₃ H ₄ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |  | - 23 |

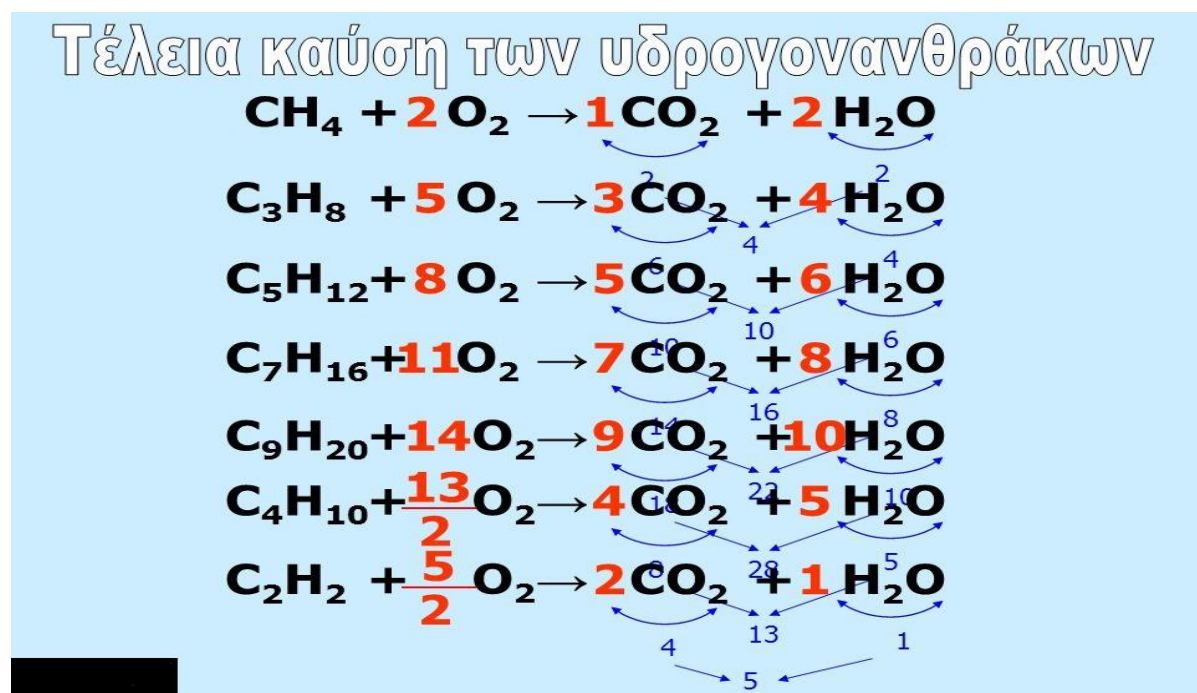
[27]

2.3 Καύση των υδρογονανθράκων

Καύση ή οξειδωση ονομάζεται η χημική αντίδραση ενός στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης με το οξυγόνο, η οποία συνοδεύεται από παραγωγή θερμότητας και παραγωγή φωτός. Είναι η πιο γνωστή χημική αντίδραση.[27]

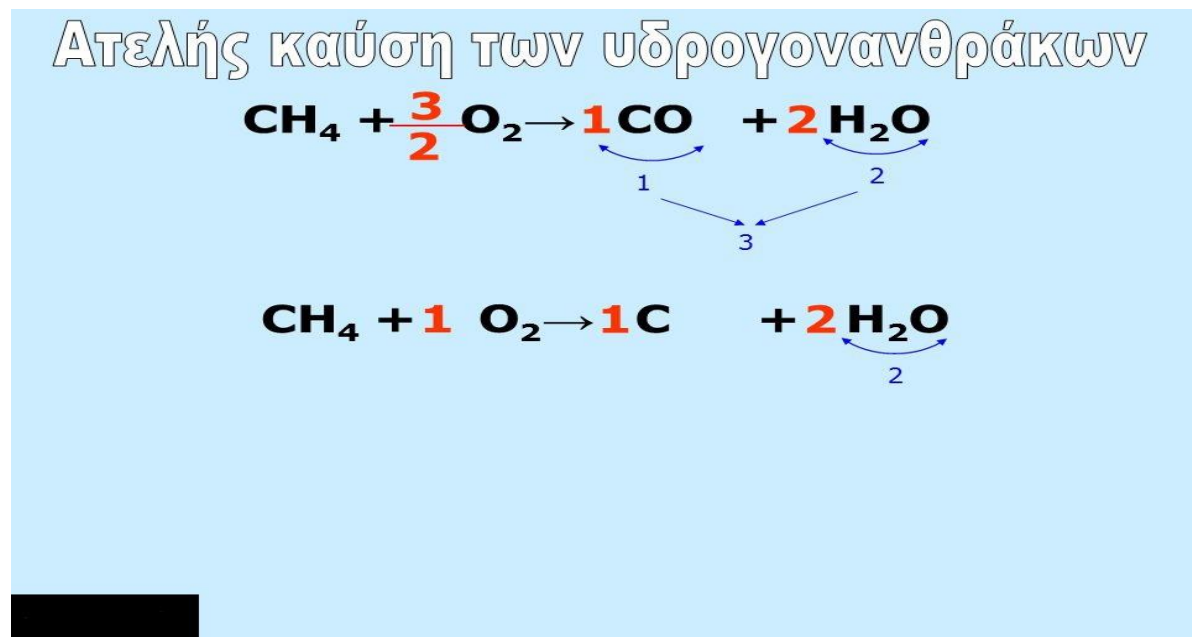
Τέλεια καύση

Όταν ο άνθρακας μετατρέπεται πλήρως σε CO₂ κατά την καύση των οργανικών ενώσεων με επαρκή ποσότητα οξυγόνου, τότε έχουμε την τέλεια καύση.[27]



Ατελής καύση

Όταν ένας υδρογονάνθρακας καίγεται (οξειδώνεται) με ανεπαρκή ποσότητα οξυγόνου, η καύση ονομάζεται ατελής. Στις ατελείς καύσεις παράγονται τα προϊόντα της ατελούς καύσης του άνθρακα, όπως μονοξείδιο του άνθρακα, αιθάλη και άλλες μερικά οξειδωμένες οργανικές ενώσεις.[27]



Η καύση είναι η πρώτη χημική αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε από τους ανθρώπους για την παραγωγή ενέργειας. Ακόμη και σήμερα καίγονται υλικά για τη θέρμανση, την κίνηση αυτοκινήτων, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κλπ. Αυτά τα υλικά ονομάζονται καύσιμα. Ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι καύσιμα που εξορύσσονται από τη γη και ονομάζονται ορυκτά καύσιμα.[27]

Στην παρούσα εργασία η οποία έχει σχέση με την ρύπανση της ατμόσφαιρας από υδρογονάνθρακες κατά την διύλιση πετρελαίου και τη χρήση της μονάδας VRU, μας ενδιαφέρει ότι το πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από κορεσμένους υδρογονάνθρακες.[27]

2.4 Λειτουργία διυλιστηρίων και εκπομπή υδρογονανθράκων

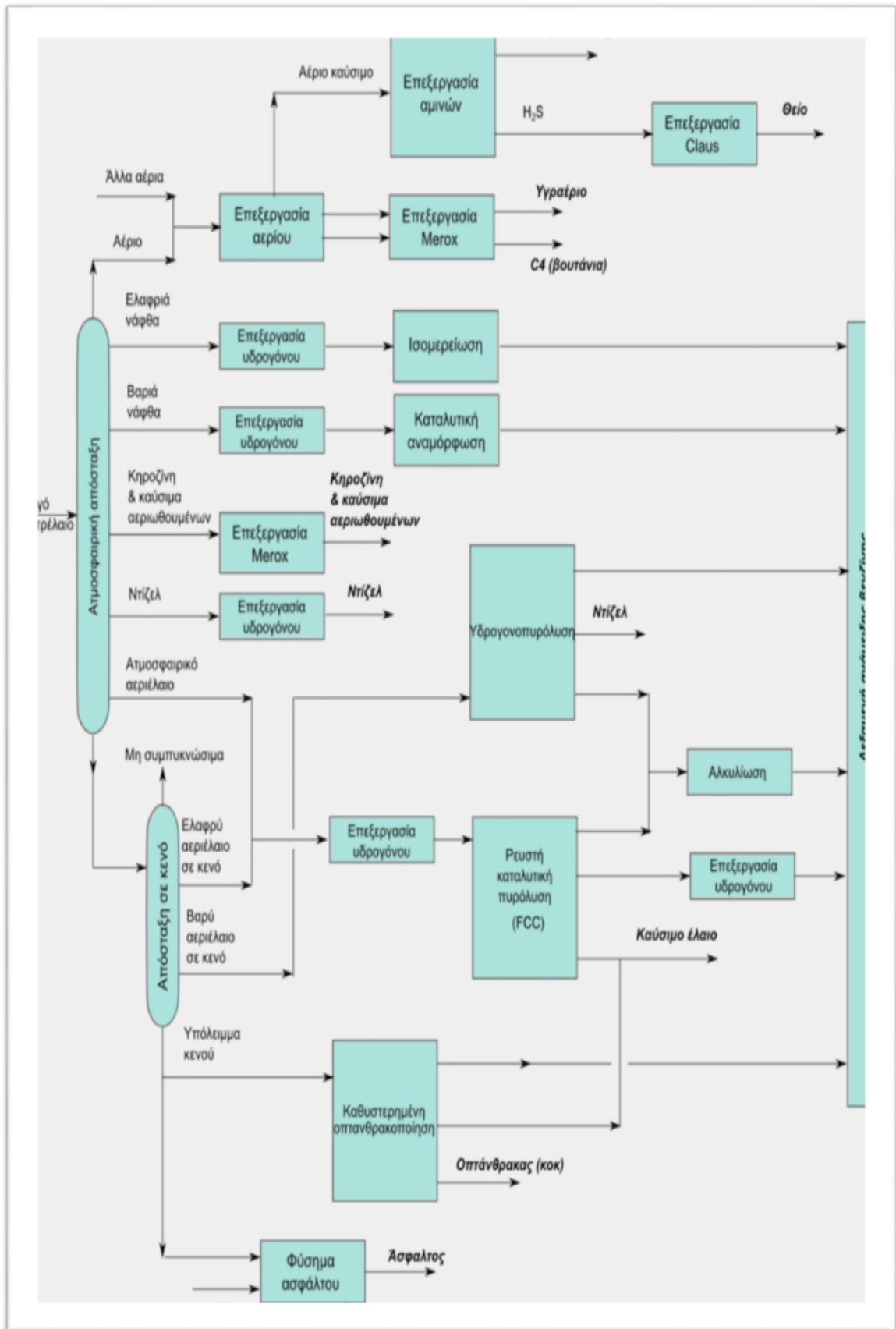
Το διυλιστήριο πετρελαίου είναι μια βαριά βιομηχανική εγκατάσταση, όπου πραγματοποιείται η επεξεργασία του αργού (ακατέργαστου) πετρελαίου και διυλίζεται σε πιο χρήσιμα προϊόντα.[28 - 44]

Η τροφοδοσία του αργού πετρελαίου υπόκειται σε επεξεργασία από μια εγκατάσταση παραγωγής πετρελαίου. Συνήθως υπάρχει μια δεξαμενή καυσίμου στο διυλιστήριο πετρελαίου ή κοντά σε αυτό όπου αποθηκεύεται το εισερχόμενο αργό πετρέλαιο καθώς και τα προϊόντα του πετρελαίου.

Το αργό πετρέλαιο γενικά δεν είναι χρήσιμο σε βιομηχανικές εφαρμογές. Τα εκατοντάδες είδη διαφορετικών ενώσεων υδρογονανθράκων στο αργό πετρέλαιο διαχωρίζονται σε ένα διυλιστήριο σε συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπαντικά, καύσιμα και ως πρώτες ύλες για πετροχημικές διεργασίες που παράγουν διάφορα προϊόντα, όπως απορρυπαντικά, πλαστικά, ελαστομερή, διαλύτες κ.ά.[28 - 44]

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης χρησιμοποιούν ελαφριά υγρά καύσιμα (πετρελαϊκά προϊόντα). Για αυτόν τον λόγο ένα σύγχρονο διυλιστήριο μετατρέπει βαρείς υδρογονάνθρακες και ελαφρύτερες αέριες ενώσεις σε αυτά τα υψηλότερης αξίας καύσιμα.[28 - 44]

Η παρακάτω εικόνα είναι ένα σχηματικό διάγραμμα ροής επεξεργασίας ενός τυπικού διυλιστηρίου πετρελαίου. [3.4] Δείχνει τις ποικίλες διεργασίες μιας μονάδας χημικής εγκατάστασης και τη ροή των ενδιάμεσων ρευμάτων των προϊόντων που παράγονται μεταξύ της εισερχόμενης τροφοδοσίας αργού πετρελαίου και των τελικών προϊόντων.[28 - 44]



Σχήμα 2.1 Διάγραμμα ροής διύλισης αργού πετρελαίου [28 - 44]

[πηγές από 28 έως 44]

Κατά την επεξεργασία της διύλισης απελευθερώνονται διάφορες πτητικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα, πολλές εκ των οποίων ιδιαίτερα οσμηρές. Έτσι η παρουσία ενός διυλιστηρίου συνοδεύεται από μια έντονη οσμή. Επίσης εκτός των επιπτώσεων της ρύπανσης του αέρα, υπάρχουν ανησυχίες για τη διάθεση των υγρών αποβλήτων, καθώς και για κινδύνους βιομηχανικών ατυχημάτων, όπως η φωτιά.^[28 - 44]

Ένα μεγάλο μέρος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η οποία είναι το κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα, οφείλεται στα καυσαέρια, δηλαδή τα αέρια τα οποία εκπέμπονται κατά την καύση της βενζίνης, του πετρελαίου ή του φυσικού αερίου. Τα καυσαέρια διακρίνονται σε αδρανή (μη τοξικά) και σε τοξικά.^[27] Το βενζόλιο, ένα από τα δευτερεύοντα συστατικά της βενζίνης, είναι η πιο επικίνδυνη από τις τοξικές πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Τα πρατήρια βενζίνης, τα βυτιοφόρα που τη διανέμουν και όλες οι μηχανές εσωτερικής καύσης, οι οποίες χρησιμοποιούν την βενζίνη ως καύσιμο, είναι οι κύριες πηγές εκπομπής βενζολίου. Η ένωση του βενζολίου, μπορεί να είναι υπεύθυνη για πολλές σοβαρές χρόνιες παθήσεις, όπως καρκίνο, βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα και στην λειτουργία του ήπατος ή των νεφρών, καθώς και ανωμαλίες στην αναπαραγωγή και προβληματικές γεννήσεις.^[5]

Οι περισσότερες βιομηχανικές εγκαταστάσεις παράγουν αερολύματα που περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις. Σε αυτές τις βιομηχανίες εντάσσονται η χημική βιομηχανία, οι βιομηχανίες παραγωγής αρωμάτων, καθώς και οι βιομηχανίες εκδόσεων, οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα στις κύριες πηγές εκπομπής οργανικών ενώσεων εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας.^[46 - 55]

Οι VOCs διασπώνται σε μεγάλη ποικιλία υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα, και μπορούν να παραμείνουν για 1-2 μέρες σε αυτήν. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις θεωρούνται επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία εξαιτίας της υψηλής τοξικής και καρκινογόνου δράσης τους και παίζουν σημαντικό ρόλο σε φωτοχημικές αντιδράσεις και συμβάλλουν στην περιβαλλοντική ρύπανση.^[46 - 55]

Τα τελευταία 50 χρόνια μέσω της ανάπτυξης της τεχνολογίας έχουμε πλέον την δυνατότητα ανάπτυξης μεγάλης ποικιλίας τεχνικών και οργάνων, που με την χρήση τους είναι δυνατή η μέτρηση μεγάλου αριθμού ρύπων και χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Οι μετρήσεις των επικίνδυνων υδρογονανθράκων επιτελούνται πλέον σε συνεχή βάση γενικότερα στον κόσμο για δύο λόγους:[πηγές από 46 έως 55]

α) Οι υδρογονάνθρακες είναι πολύ τοξικά αέριαβ) Η συγκέντρωσή τους έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση του όζοντος

Η ανάλυση των υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται μέσω μιας διαδικασίας, η οποία περιλαμβάνει 3 βήματα:[πηγές από 46 έως 55]

α) Συλλογή (δειγματοληψία): Κατά την συλλογή, γίνεται η απόκτηση ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος αέρα

β) Διαχωρισμός: Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με την αναλυτική τεχνική της αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC) όπου για την ανάλυση των υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται κυρίως ανιχνευτής φλόγας ιονισμού (FID)

γ) Ποσοτικό προσδιορισμό: Μια πιο αποτελεσματική μέθοδος είναι η αναλυτική τεχνική GC-MS. Είναι η ταυτόχρονη χρησιμοποίηση της φασματοσκοπίας μάζας (mass spectroscopy, MS) σαν ανιχνευτή με την GC. Ο συνδυασμός έχει τεράστιες δυνατότητες ασφαλούς ποσοτικής ανάλυσης πολύπλοκων μιγμάτων.

2.5 Περιβαλλοντική νομοθεσία

Η ποιότητα του αέρα πρέπει να ακολουθεί τα πρότυπα ποιότητας όπως αυτά ορίζονται από τη νομοθεσία. Για αυτό απαιτείται έλεγχος στις πηγές εκπομπής ρύπων στην ατμόσφαιρα. Έτσι κρίθηκε απαραίτητο, η θέσπιση προτύπων εκπομπής (emission standards), τα οποία εκφράζουν τις ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις ρύπων στο σημείο εκπομπής. Με το Προεδρικό Διάταγμα για την προστασία του περιβάλλοντος από τη βιομηχανική ρύπανση (ΦΕΚ Α' 239/6-10-1981) καθορίστηκαν όρια εκπομπής για αρκετούς ρύπους.[πηγές από 46 έως 55]

Οι οργανικές πτητικές ενώσεις έχουν υποστεί σοβαρούς περιορισμούς. Στην Ευρώπη, για παράδειγμα τα VOCs ελέγχονται από την Ευρωπαϊκή Οδηγία 1999/13/EC για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων. Η νομοθεσία που αφορά την ρύπανση της ατμόσφαιρας, καθώς και τα μέτρα για την βελτίωση της ποιότητας του αέρα, αναφέρεται παρακάτω, και πλαισιώνεται από υπουργικές αποφάσεις και προεδρικά διατάγματα [4,5,6].[πηγές από 46 έως 55]

- Υ.Α. οικ. 10245/713/1997** (ΦΕΚ 311/Β\16.4.1997) Μέτρα και όροι για τον έλεγχο των εκπομπών πτητικών οργανικών ουσιών (VOC) που προέρχονται από την αποθήκευση βενζίνης και την διάθεση της από τις τερματικές εγκαταστάσεις στους σταθμούς διανομής καυσίμων.
- Υ.Α. οικ. 35212/3028/1998** (ΦΕΚ 1330/Β\31.12.1998) Ταξινόμηση βυτιοφόρων οχημάτων αναφορικά με την τεκμηρίωση καταλληλότητας του εξοπλισμού τους όσον αφορά τη φόρτωση από τον πυθμένα, τη συλλογή των ατμών οργανικών πτητικών ουσιών Volatile Organic Compounds - VOC και την προστασία τους από υπερπλήρωση.
- Υ.Α. Η.Π.: 11641/1942/2002** (ΦΕΚ 832/Β\2.7.2002) Μέτρα και όροι για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων (ΠΟΕ) που οφείλονται στη χρήση οργανικών διαλυτών σε ορισμένες δραστηριότητες και εγκαταστάσεις.
- Υ.Α. 50388/2704/Ε103/2003** (ΦΕΚ 1866/Β\12.12.2003) Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)».
- Υ.Α. Η.Π. 29459/1510/2005** (ΦΕΚ 992/Β\14.7.2005) Καθορισμός εθνικών ανώτατων ορίων εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2001/81/ΕΚ «σχετικά με εθνικά ανώτατα όρια εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους» του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2001.
- Υ.Α. Η.Π. 38638/2016/2005** (ΦΕΚ 1334/Β\21.9.2005) Οριακές και κατευθυντήριες τιμές για τις συγκεντρώσεις όζοντος στον ατμοσφαιρικό αέρα, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2002/3/ΕΚ «σχετικά με το όζον στον ατμοσφαιρικό αέρα» του Συμβουλίου της 12ης Φεβρουαρίου 2002 των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων.
- Π.Δ. 118/2006** (ΦΕΚ 119/Α\16.6.2006) Τροποποίηση του β.δ 465/70 «Περί όρων και προϋποθέσεων εγκαταστάσεως και λειτουργίας αντλιών καυσίμων προ πρατηρίων κειμένων εκτός των εγκεκριμένων σχεδίων πόλεων και κωμών ή εκτός κατοικημένων εν γένει περιοχών και περί κυκλοφοριακής συνδέσεως εγκαταστάσεων μετά των οδών» (Α 150) και του Π.Δ. 1224/81 «Περί όρων και προϋποθέσεων ιδρύσεως και λειτουργίας πρατηρίων υγρών καυσίμων κειμένων εντός εγκεκριμένων σχεδίων πόλεων ή κωμών ή εγκεκριμένων

σχεδίων οικισμών ή εν γένει κατοικημένων περιοχών» (Α 303), όπως τροποποιήθηκαν με το Π.Δ. 509/84 (Α 181), το Π.Δ. 143/89 «Τροποποίηση διατάξεων σχετικών με όρους και προϋποθέσεις εγκαταστάσεως και λειτουργίας αντλιών καυσίμων και κυκλοφοριακής σύνδεσης εγκαταστάσεων μετά των οδών» (Α 69), το Π.Δ. 401/93 (Α 170) και το Π.Δ. 125/92 (Α 56) «τροποποίηση και συμπλήρωση του Π.Δ. 143/89 (Α 69)» και κατάργηση διατάξεων του Π.Δ. 327/92 (Α 163).

•**Υ.Α. 437/2005/2006** (ΦΕΚ 1641/Β`/8.11.2006) Εναρμόνιση της Ελληνικής Νομοθεσίας προς την οδηγία 2004/42/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21ης Απριλίου 2004 όσον αφορά στον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων που οφείλονται στη χρήση οργανικών διαλυτών σε χρώματα διακόσμησης και βερνίκια και σε προϊόντα επαναβαφής (επισκευαστικής βαφής) αυτοκινήτων και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/13/ΕΚ.

•**Υ.Α. 38030/2127/Ε103/2008** (ΦΕΚ 1901/Β`/17.9.2008) Έγκριση Εθνικού Προγράμματος Μείωσης των Εκπομπών στην ατμόσφαιρα, ορισμένων ρύπων, σύμφωνα με το άρθρο 7 της υπ αριθμ. 29459/1510/2005 κοινής υπουργικής απόφασης «Καθορισμός εθνικών ανώτατων ορίων εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2001/81/ΕΚ «σχετικά με εθνικά ανώτατα όρια εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους» του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2001» (992/Β), όπως ισχύει.

•**Υ.Α. 287/2010/2010** (ΦΕΚ 1726/Β`/3.11.2010) Εναρμόνιση της ΚΥΑ 437/2005 (1641/Β/2006), με την οδηγία 2008/112/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008 για την τροποποίηση των οδηγιών του Συμβουλίου 76/768/ΕΟΚ, 88/37/8/ΕΟΚ, 1999/13/ΕΚ και των οδηγιών του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου 2000/53/ΕΚ, 2002/96/ΕΚ και 2004/42/ΕΚ, ώστε να προσαρμοστούν με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και μειγμάτων.

•**Π.Δ. 14/2011** (ΦΕΚ 29/Α`/2.3.2011) Αποδοχή τροποποιήσεων στα Παραρτήματα VI του Πρωτοκόλλου του 1997, το οποίο τροποποιεί την Διεθνή Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από πλοία, 1973 όπως τροποποιήθηκε από το Πρωτόκολλο του 1978 που σχετίζεται με αυτή (Αναθεωρημένα Παραρτήματα VI της Δ.Σ. MARPOL 73/78).

•**Υ.Α. Η.Π. 14122/549/Ε. 103/2011** (ΦΕΚ 488/Β`/30.3.2011) Μέτρα για τη βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2008/50/ΕΚ «για

την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη» του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής ένωσης της 21ης Μαΐου 2008».

Ευρωπαϊκή Νομοθεσία:

•**2004/42/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 21^{ης} Απριλίου 2004, για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων που οφείλονται στη χρήση οργανικών διαλυτών σε χρώματα διακόσμησης και βερνίκια και σε προϊόντα φανοποιείας αυτοκινήτων και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/13/ΕΚ (L143 30.4.2004).[πηγές από 46 έως 55]

2.6 Έλεγχος των εκπομπών ρύπανσης

Η βελτίωση της ποιότητας του αέρα μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους. Η μείωση των εκπομπών των ρύπων που προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές αλλά και η μείωση των εκπομπών στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις αποτελούν προϋπόθεση. Επίσης δράσεις όπως η αλλαγή ή βελτίωση των καυσίμων, ο έλεγχος των εκπομπών κατά το στάδιο της καύσης και ο έλεγχος των εκπομπών μετά την καύση κρίνονται απαραίτητες. Η λειτουργία της μονάδας ανάκτησης ατμών VRU, την οποία θα παρουσιάσουμε και θα αναλύσουμε σε αυτή την εργασία σε επόμενο κεφάλαιο, έχει εφαρμογή σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις και γι' αυτό θα αναφέρουμε στην παρούσα φάση κάποιες γενικές προσεγγίσεις για τον περιορισμό των βιομηχανικών εκπομπών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

3.1 Εισαγωγή

Όπως αναλύσαμε παραπάνω η ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω της παραγωγής ρύπων στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις και πιο συγκεκριμένα στα διυλιστήρια πετρελαίου, είναι αρκετά μεγάλη. Η περιβαλλοντική νομοθεσία σε ότι αφορά τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπών των ρύπων σε βιομηχανικές επεξεργασίες εξυπηρετεί στην μείωση τους όσο αυτή είναι δυνατή. Για την επίτευξη ενός τέτοιου στόχου έχουν αναπτυχθεί συγκεκριμένες διαδικασίες, γνωστές ως αντιρρυπαντικές τεχνολογίες. Οι διαδικασίες αυτές αποσκοπούν στη παγίδευση των ρύπων που περιέχονται σε διάφορες εκπομπές ώστε η απελευθέρωση τους στην ατμόσφαιρα να γίνεται σε μικρότερες ποσότητες.^[56]

3.2 Κατηγορίες αντιρρυπαντικών τεχνολογιών στις βιομηχανίες

Διαχωρισμός στερεών και υγρών ουσιών από τα καυσαέρια

Υπάρχουν 4 είδη συλλεκτών σωματιδιακών ρύπων:

•Οι μηχανικοί συλλέκτες:

α)Βαρυτικοί συλλέκτες, οι οποίοι μειώνουν την ταχύτητα αερίου για καθίζηση της σκόνης, έχουν μικρή απόδοση και μικρό κόστος.^[56]

β)Συλλέκτες εκτροπής με ανακυκλοφορία, οι οποίοι περιέχουν διαφράγματα μέσω των οποίων γίνεται η συλλογή των σωματιδίων με την βοήθεια ενός ανακυκλώμενου ρεύματος.^[56]

γ)Κυκλώνες υψηλής απόδοσης, οι οποίοι διαχωρίζουν την σκόνη από τα αέρια μέσω μιας διαδικασίας εσωτερικού και εξωτερικού στροβιλισμού.^[56]

•Εκπλυτές ή υγρά φίλτρα ή υγροί συλλέκτες, στους οποίους εφαρμόζεται η πρόσκρουση μεγάλων σωματιδίων στις σταγόνες.^[56]

•Υφασμάτινα φίλτρα ή σακκόφίλτρα, στα οποία γίνεται απομάκρυνση της σκόνης με φίλτρα ελαστικών σωληνών και καθαρισμός με πεπιεσμένο αέρα.^[56]

•Ηλεκτροστατικοί συλλέκτες ή ηλεκτροστατικά φίλτρα, όπου τα σωματίδια φορτίζονται με αρνητικό φορτίο με δυναμικό 50000 V και ο αέρας διέρχεται δια μέσου ηλεκτροδίων συλλογής που ηλεκτροστατικά έλκουν την σκόνη και την απομακρύνουν.^[56]

Διαχείριση αερίων ρύπων

Μέθοδοι:

•Μη αντιστρέψιμη μετατροπή:

α)Θερμική επανάκαυση, όπου γίνεται η καύση των αερίων που παράγονται χωρίς καταλύτη, αρχικά με τη χρήση καυσίμου και στη συνέχεια με την παραγόμενη θερμότητα.[56]

β)Καταλυτική επανάκαυση, η οποία έχει όμοιες αντιδράσεις με την θερμική επανάκαυση και η χρήση του καταλύτη περιορίζεται ($\theta < 200\text{oC}$).[56]

γ)Χημική προσρόφηση, η οποία μπορεί να απομακρύνει πολλά από τα συστατικά των καυσαερίων, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν ή να διαλυθούν σε εύκολα σε διαλύτες.[56]

δ)Βιολογική μετατροπή, όπου τα αέρια προς καθαρισμό διέρχονται από τα φίλτρα στα οποία υπάρχει μεγάλος αριθμός αποικοδομητών και οι βλαβερές ουσίες διασπώνται. Οι επιβλαβείς ουσίες μεταβολίζονται από μικροοργανισμούς και αποικοδομούνται σε αέρια λιγότερα επιβλαβή.[56]

•Ανατρέψιμες μετατροπές:

α)Φυσική προσρόφηση, κατά την οποία δεν έχουμε μεταβολή των βλαβερών ουσιών αλλά κατακράτησή τους από προσροφητικά υλικά όπως είναι ο ενεργός άνθρακας ή πολυμερή με μικρούς πόρους. Στο κεφάλαιο αυτό θα μας απασχολήσει η μέθοδος αυτή καθώς η μονάδα VRU λειτουργεί με δοχεία προσρόφησης τα οποία περιέχουν φίλτρα ενεργού άνθρακα.[56]

3.3 Φίλτρα

Φίλτρο γενικά ονομάζεται ένα σύστημα μικροσκοπικών οπών το οποίο επιτρέπει τη διέλευση μόνο σε ό,τι πληροί τα κριτήριά του, ενώ τα υπόλοιπα αποκόπτονται. Συνήθως αναφέρεται στη διήθηση, όπου ένα λεγόμενο διηθητικό φίλτρο χρησιμοποιείται για την συγκράτηση σωματιδίων με διάφορους μηχανισμούς, όπως π.χ. ανάσχεση, διάχυση και πρόσκρουση λόγω αδράνειας:[57]

Παράγοντες αποτελεσματικότητας διήθησης

Η δύναμη διήθησης του ενεργού άνθρακα εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:[58]

α)Το μέγεθος των πόρων και η κατανομή τους, τα οποία εξαρτώνται από την προέλευση του άνθρακα και τη επεξεργασία που έχει υποστεί.

β)Το μέγεθος των οργανικών μορίων, καθώς τα μεγάλα απορροφώνται καλύτερα από τα μικρά.

γ)Το pH και τη θερμοκρασία γιατί όταν αυτά μειώνονται η απορρόφηση αυξάνεται.

δ)Τη ροή της διήθησης, γιατί όσο μεγαλύτερο το χρονικό διάστημα που έρχονται σε επαφή με τον ενεργό άνθρακα οι τοξικές ουσίες τόσο καλύτερα απομακρύνονται.

Ο ενεργός άνθρακας πρέπει να αναγεννάται όταν φράζουν οι πόροι με διάφορες ουσίες.

3.4 Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι η φυσική ή χημική διεργασία μεταφοράς και συσσώρευσης μιας ουσίας από ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) στην επιφάνεια ενός στερεού. Η ουσία, η οποία προσροφάται ονομάζεται προσρόφημα, ενώ η στερεά φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής.[59]

Η προσρόφηση θα πρέπει να διαχωρίζεται από την απορρόφηση, η οποία είναι μία διεργασία αερίου – υγρού, κατά την οποία μια ουσία σε ένα αέριο μίγμα διαχωρίζεται μέσω της διάλυσής της σε έναν διαλύτη (υγρό), δηλαδή η απορρόφηση δεν είναι επιφανειακή διεργασία όπως η προσρόφηση. [59]

Εφαρμογές της προσρόφησης είναι:[59]

- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Αποχλωρίωση νερού.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου. [59]

Οι συνηθέστεροι προσροφητές είναι διάφορα οξείδια μετάλλων (π.χ. οξείδια αργιλίου και σιδήρου), ρητίνες, το έδαφος και ο ενεργός άνθρακας. Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί τον σημαντικότερο προσροφητή με εφαρμογές σε θέματα περιβαλλοντικής μηχανικής. [59]

Η προσρόφηση είναι μία διεργασία 3 βημάτων:[59]

α) Κατά το πρώτο βήμα, λαμβάνει χώρα διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού – στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας καθορίζεται τόσο από τις ιδιότητες της ουσίας, όσο και από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (π.χ. ανάδευση του ρευστού θα επιταχύνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας).

β) Κατά το δεύτερο βήμα, η ουσία προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού. Οι μηχανισμοί κατακράτησης μπορεί να είναι φυσικοί ή χημικοί. Ανάλογα με το είδος του μηχανισμού κατακράτησης, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική προσρόφηση (φυσιορόφηση) ή χημική προσρόφηση (χημειορόφηση). Εάν είναι άγνωστοι οι μηχανισμοί, τότε πολλές φορές αναφερόμαστε γενικά ως ρόφηση.

γ) Κατά το τρίτο βήμα, η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στην εσωτερική πορώδη δομή είναι ανεξάρτητος της ρευστοδυναμικής κατάστασης του ρευστού.

Ισορροπία της προσρόφησης

Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, η προσροφούμενη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική φάση και την επιφάνεια στις στερεής φάσης. Η μαθηματική σχέση κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Έχουν προταθεί πολλές τέτοιες μαθηματικές σχέσεις. Σε θέματα εφαρμογής μηχανικού περιβάλλοντος, οι σημαντικότερες είναι: [59]

Ισόθερμος Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφεται από τη σχέση:[59]

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e}$$

όπου

q_e = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/g

C_e = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/l

Q = Παράμετρος της ισόθερμου, mg/g. Παριστά τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση.

b = Παράμετρος της ισόθερμου, l/mg

Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir μπορεί να μετασχηματισθεί ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_e}{Q}$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή, $y=ax+\beta$, όπου $y = \frac{C_e}{q_e}$, $x = C_e$.

$$\alpha = \frac{1}{Q} \text{ και } \beta = \frac{1}{bQ}$$

Η εξίσωση Langmuir προέκυψε μέσω μιας σειράς υποθέσεων:

- 1.Ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης
- 2.Στην κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας)
- 3.Η θερμότητα προσρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)
- 4.Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τη θεώρηση ότι η παράμετρος b μπορεί να περιγραφεί με βάση την εξίσωση van't Hoff της θερμοδυναμικής:

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

όπου: T = Θερμοκρασία, K

ΔH^0 = Μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, cal/mol

R = Παγκόσμια σταθερά αερίων

Στις περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές ισχύει ότι $\Delta H^0 < 0$, οπότε ελάττωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης προσρόφησης, q_e .

Η εξίσωση Langmuir, όπως περιγράφηκε παραπάνω, ισχύει για την περίπτωση ενός μόνον προσροφήματος. Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα του ενός προσροφήματος, τα μόρια του κάθε ενός εξ αυτών ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης. Η εξίσωση Langmuir στην περίπτωση της ανταγωνιστικής προσρόφησης έχει τη μορφή:

$$q_{e,i} = \frac{Q_i b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j}$$

Όπου:

$q_{i,e} =$ Η συγκέντρωση της ουσίας i στη στερεή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης

$Q_i, b_i =$ Οι παράμετροι Langmuir του συστατικού i , όπως προσδιορίζονται από πειράματα προσρόφησης ενός συστατικού

C_i ή $C_j =$ Η συγκέντρωση του συστατικού i (ή j αντίστοιχα) στην υγρή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης

$n =$ Ο αριθμός των συστατικών (προσροφημάτων)

Ισόθερμος προσρόφησης BET

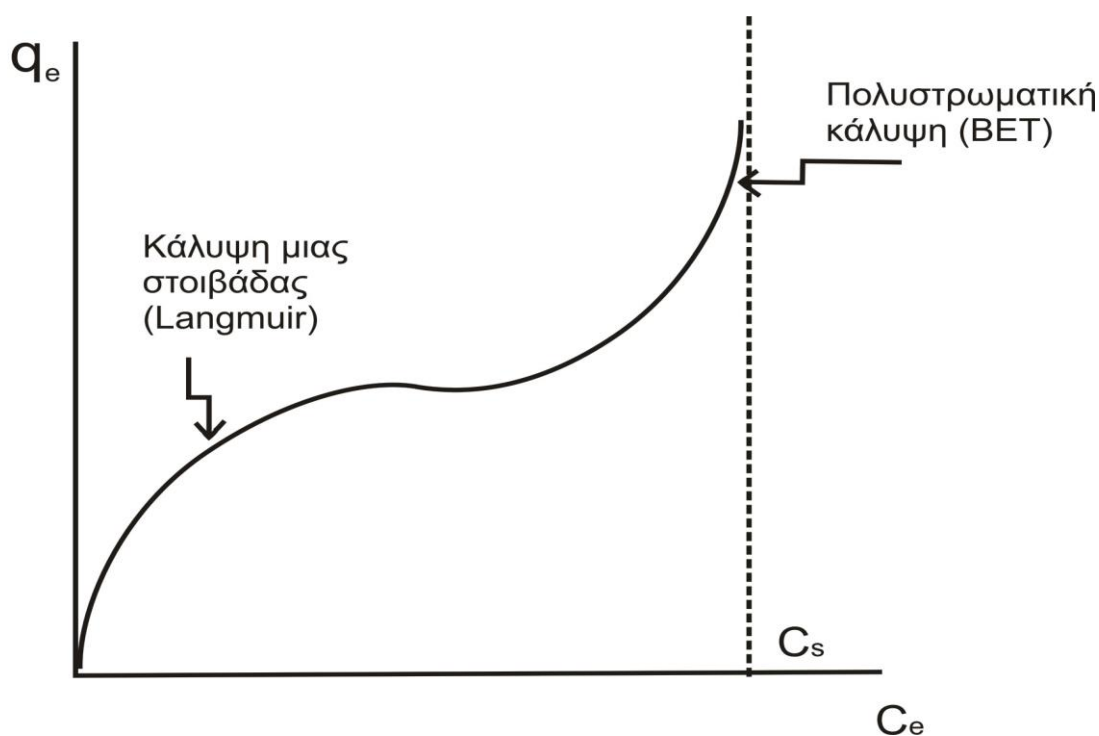
Η ισόθερμος BET (από τα αρχικά των Brunauer, Emmet και Teller) επιτρέπει την κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή σε περισσότερες από μία μοριακές στοιβάδες. Η ισόθερμος BET περιγράφεται από την εξίσωση:^[59]

$$\frac{q_e}{Q} = \frac{BC_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$$

όπου: Q και B : Σταθερές

C_s : Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος

Η γραφική παράσταση BET είναι:



Η ισόθερμος BET βρίσκει κυρίως εφαρμογή όταν το ρευστό είναι αέριο, ενώ η εφαρμογή της στο νερό είναι περιορισμένη. Η τιμή των παραμέτρων B και Q προσδιορίζεται με πειραματικά δεδομένα και με γραμμικοποίηση της εξίσωσης BET:

$$\frac{C}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ} + \frac{(B-1)}{BQ} \left(\frac{C_e}{C_s} \right)$$

Ισόθερμος Freundlich

Οι υποθέσεις, στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση Langmuir, δεν ισχύουν πάντα σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας. Έτσι έχει προταθεί η εμπειρική εξίσωση Freundlich, η οποία έχει τη μορφή:[59]

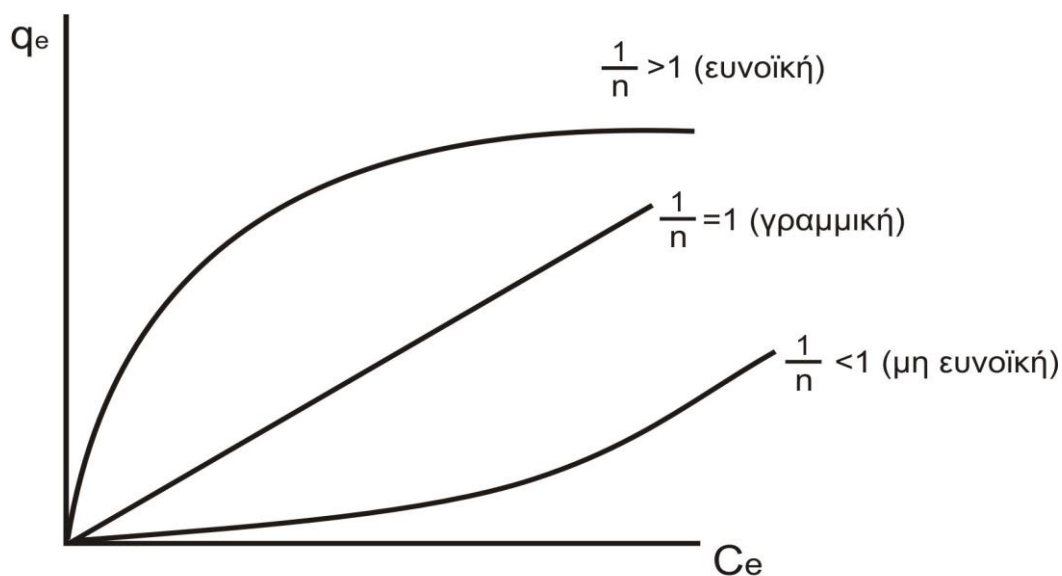
$$q_e = KC_e^{1/n}$$

όπου: q_e, C_e : Οι συγκεντρώσεις του προσροφήματος στη στερεή και την υδατική φάση, αντίστοιχα, μετά την επίτευξη της ισορροπίας

K: Παράμετρος που σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί

1/n: Αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης

Η γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικού περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφιση υδρόφοβων οργανικών ουσιών χαμηλών συγκεντρώσεων σε ενεργό άνθρακα.

Οι παράμετροι K και $1/n$ προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα και ύστερα από γραμμικοποίηση της εξίσωσης Freundlich:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: για $n=1$, η ισόθερμη ονομάζεται γραμμική.

Παραγωγή της ισόθερμης εργαστηριακά

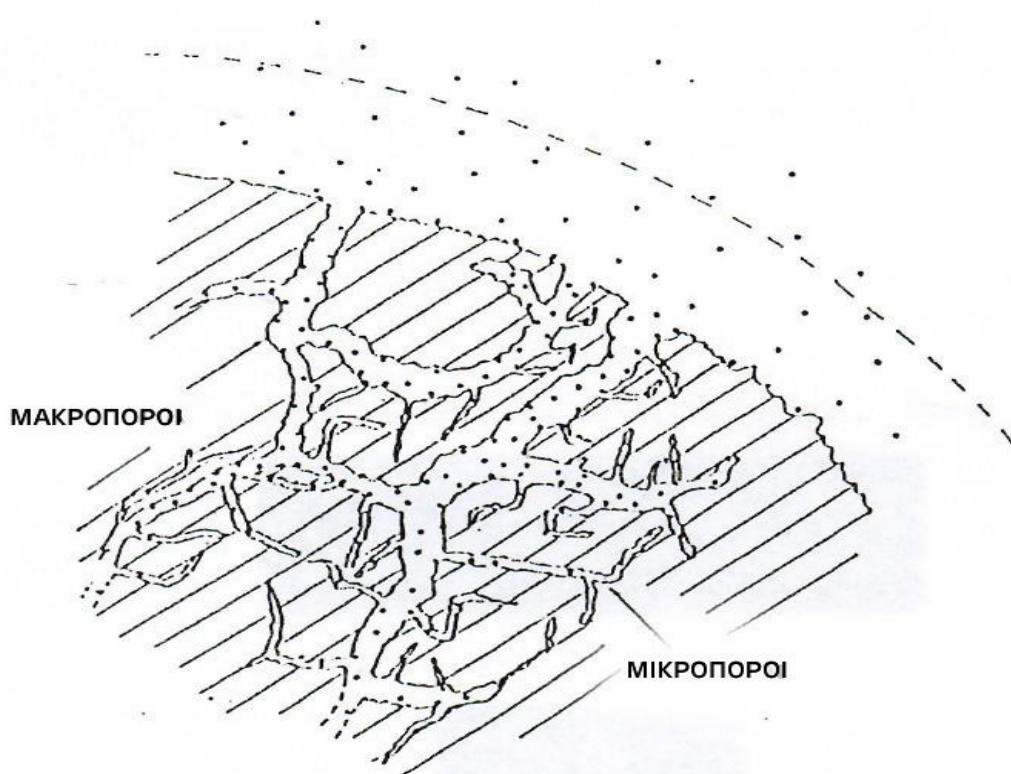
Πραγματοποιούνται τα παρακάτω βήματα:^[59]

1. Προσθέτουμε υδατικό διάλυμα με τη συγκεκριμένη ουσία που θέλουμε να προσροφήσουμε σε φιάλες συγκεκριμένου όγκου (π.χ. 200ml).

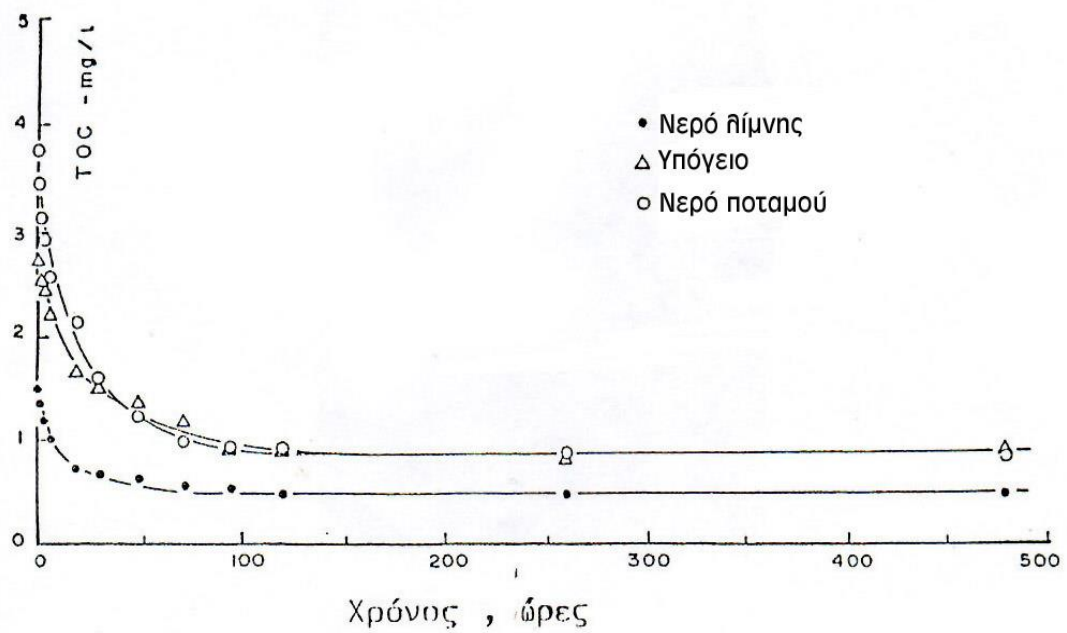
2. Ζυγίζουμε και προσθέτουμε διάφορες ποσότητες προσροφητή (π.χ. ενεργού άνθρακα).
3. Οι φιάλες τοποθετούνται σε τράπεζα δονήσεως ή σε περιστροφικό σύστημα ανάδευσης. Ο χρόνος κυμαίνεται από μερικές ώρες έως αρκετές ημέρες μέχρι να επέλθει ισορροπία.
4. Διαχωρίζονται τα σωματίδια του προσροφητή με φυγοκέντρωση ή διήθηση και μετράται η παραμένουσα συγκέντρωση της ουσίας.
5. Τέλος, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, κατασκευάζονται τα διαγράμματα Langmuir και Freundlich, όπως στα προηγούμενα παραδείγματα.

Κινητική της προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα. Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για έναν πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης. Η αργή κινητική είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του ενεργού άνθρακα (Σχήμα 3.1 και 3.3). Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του άνθρακα, και στη συνέχεια μέσα στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των κόκκων του άνθρακα, το μέγεθος των πόρων του άνθρακα, καθώς και το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μια κλίμακα ρυθμών διάχυσης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, προχωρεί αργά (Σχήμα 3.4). [59]



(Σχήμα 3.1 εσωτερική δομή ενεργού άνθρακα)[159]



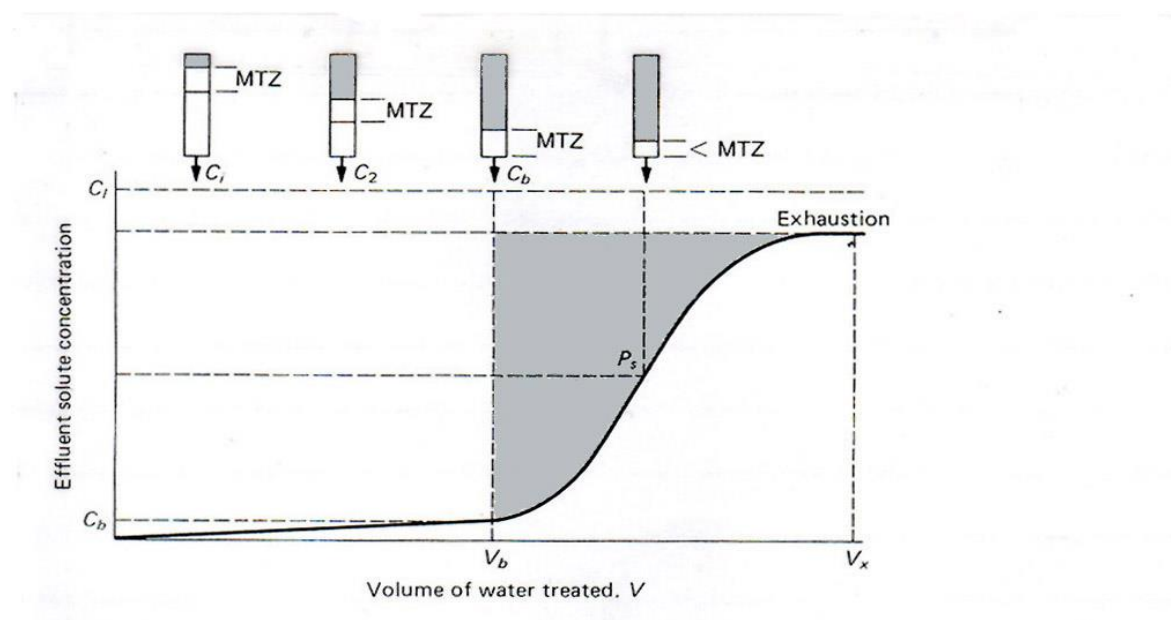
(Σχήμα 3.2 Κινητική της προσρόφησης Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) από φυσικά ύδατα σε σύστημα διαλείποντος έργου) [59]

Η τελική συγκέντρωση στο Σχήμα 3.4 (που καθορίζεται από το οριζόντιο τμήμα της καμπύλης προσρόφησης) αντιστοιχεί στη συγκέντρωση ισορροπίας C_e . [59]

Κινητική της προσρόφησης σε στήλες

Όταν διοχετεύουμε το νερό στη στήλη του ενεργού άνθρακα, αρχίζει η προσρόφηση της ουσίας στα αρχικά τμήματα της στήλης. Η εκροή της στήλης είναι απαλλαγμένη από την ουσία. Μετά τη διέλευση αρκετού χρόνου, και ενώ έχει κορεσθεί το μεγαλύτερο μέρος του ενεργού άνθρακα, αρχίζει και μεγαλώνει η συγκέντρωση εξόδου του προσροφήματος, και τέλος η συγκέντρωση εξόδου γίνεται ίση με την αρχική συγκέντρωση. Η μεταβολή της συγκέντρωσης εξόδου με το χρόνο ονομάζεται Καμπύλη Διαρροής και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3 για προσρόφηση μιας ουσίας.

Στις συνήθειες πρακτικές εφαρμογές (π.χ. επεξεργασία πόσιμου νερού) ισχύουν συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης, οπότε η καμπύλη διαρροής ενδέχεται να αποκλίνει από μηδενικές τιμές από τα αρχικά ακόμη στάδια. [59]



Σχήμα 3.3 Καμπύλη προσρόφησης και διαρροής στήλης ενεργού άνθρακα (MTZ Ζώνη Μεταφοράς Μάζας)[59]

Η προσρόφηση κατά βάση λαμβάνει χώρα σε μία περιοχή της κλίνης, η οποία ονομάζεται Ζώνη Προσρόφησης (Adsorption Zone) ή Ζώνη Μεταφοράς Μάζας, ZMM (Mass Transfer Zone, MTZ). Κατά τα αρχικά στάδια της λειτουργίας η ZMM βρίσκεται στο πάνω μέρος της

κλίνης, και καθώς επέρχεται στο στρώμα αυτό σταδιακός κορεσμός του ενεργού άνθρακα, η ZMM μετατοπίζεται προς το κάτω μέρος της κλίνης. Όταν η ZMM πλησιάζει την έξοδο της κλίνης, τότε αρχίζει η διαρροή της ουσίας, λίγο στην αρχή και περισσότερο αργότερα, για να καταστεί τελικά η συγκέντρωσή της ίση με την αρχική συγκέντρωση, όταν έχει κορεσθεί όλος ο ενεργός άνθρακας. [59]

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το πάχος της ZMM εξαρτάται από την υδραυλική φόρτιση της κλίνης. Αν η υδραυλική φόρτιση είναι μεγάλη, αν δηλαδή η παροχή που εφαρμόζεται ανά m^2 επιφάνειας είναι υψηλή, τότε η ZMM είναι μακρύτερη, καθόσον το προσρόφημα δεν προλαβαίνει να προσροφηθεί αρκετά γρήγορα. [59]

Στην πράξη, η λειτουργία μιας στήλης ενεργού άνθρακα σταματά, όταν η συγκέντρωση εξόδου του προσροφήματος φτάσει σε μια προκαθορισμένη τιμή, C_b . Τότε, ο μόνος τρόπος να εκμεταλλευτούμε πλήρως την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα καθ' όλο το ύψος της κλίνης είναι να χρησιμοποιήσουμε δύο κλίνες σε σειρά και να τις εναλλάσσουμε καθώς εξαντλείται η προσροφητική ικανότητα του άνθρακα. Ένας άλλος τρόπος είναι η χρήση πολλαπλών κλινών εν παραλλήλω, έτσι ώστε με την ανάμιξη των εκροών να επιτυγχάνεται ο απαιτούμενος βαθμός απομάκρυνσης του προσροφήματος και ταυτόχρονα να αξιοποιείται η συνολική προσροφητική δυνατότητα του άνθρακα. [59]

Η προσροφητική δυναμικότητα του ενεργού άνθρακα, όσον αφορά σε ένα συγκεκριμένο προσρόφημα, προκύπτει από την ισόθερμο για συγκέντρωση ισορροπίας στην υδατική φάση ίση με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος. Αυτές οι συνθήκες ισορροπίας ισχύουν στο τμήμα της κλίνης που βρίσκεται υψηλότερα από τη ZMM. Σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας κλινών πλήρους κλίμακας έχει βρεθεί ότι η πραγματική προσροφητική δυναμικότητα του άνθρακα σε συνθήκες διαρροής κυμαίνεται στο 25-50% της θεωρητικής δυναμικότητας που προκύπτει από την εξίσωση της ισόθερμης. [59]

Η πλήρης μαθηματική περιγραφή της καμπύλης διαρροής απαιτεί τη χρήση σύνθετων μαθηματικών μοντέλων, τα οποία λαμβάνουν υπόψη τους τη ρευστομηχανική κατάσταση της κλίνης, καθώς και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας για το προσρόφημα. Η επίλυση των σύνθετων αυτών μαθηματικών μοντέλων είναι δύσκολη, ενώ ταυτόχρονα απαιτούνται

πειραματικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ισορροπίας και μεταφοράς μάζας. [59]

Επειδή στην πράξη η λειτουργία κάποιας κλίνης σταματά, όταν η συγκέντρωση εξόδου φθάσει σε κάποια προκαθορισμένη τιμή, C_b , ενδιαφέρει περισσότερο τον μελετητή μηχανικό η εκτίμηση του χρόνου λειτουργίας της κλίνης, ώστε η τιμή της συγκέντρωσης εξόδου να γίνει ίση με C_b . Μία σχέση που έχει προταθεί για την εκτίμηση του χρόνου αυτού είναι:[59]

$$t_b = \frac{q_b \cdot M}{Q \left[C_i - \frac{C_b}{2} \right]}$$

- Όπου:
- $t_b =$ Ο χρόνος που απαιτείται, ώστε η συγκέντρωση του προσροφήματος στην έξοδο της κλίνης να γίνει C_b , ημέρες
 - $q_b =$ Η προσροφητική δυναμικότητα του ενεργού άνθρακα, Kg προσροφήματος ανά Kg προσροφητή. Συνήθως λαμβάνεται ως το 25-50% της προσροφητικής δυνατότητας που προκύπτει από την ισόθερμο
 - $M =$ Η ποσότητα του ενεργού άνθρακα στην κλίνη, Kg
 - $Q =$ Η παροχή του νερού, m³/d
 - $C_i =$ Συγκέντρωση εισόδου του προσροφήματος, Kg/ m³
 - $C_b =$ Μέγιστη επιθυμητή συγκέντρωση διαρροής του προσροφήματος, Kg/ m³

3.5 Ενεργός άνθρακας

Ιστορία

Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα ξεκίνησε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα με σκοπό τη χρήση του στο φιλτράρισμα του νερού αλλά και για να χρησιμοποιηθεί στα εργοστάσια παραγωγής ζάχαρης. Το χρησιμοποιούσαν επίσης για τον αποχρωματισμό του νερού που απέμενε από τις βαφές υφασμάτων. Η χρήση του άνθρακα στη σύγχρονη εποχή βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία του πόσιμου νερού και των λυμάτων, καθώς και στη διήθηση επιβλαβών ρύπων

που περιέχονται σε διάφορα μέσα. Επιπλέον χρησιμοποιείται στην παραγωγή οινόπνευματώδων ποτών, στην φαρμακευτική και σε πολλές άλλες εφαρμογές.[58]

Παραγωγή ενεργού άνθρακα

Ο άνθρακας είναι 100% φυσικό προϊόν. Πρόκειται για μια μαύρη σκόνη, η οποία είναι μη τοξική, άγευστη και άοσμη. Ο κοινός άνθρακας παράγεται από κάρβουνο, ξύλο, πριονίδι, τύρφη, πυρήνες ελιάς, φλοιούς καρύδας ή ακόμα και πετρέλαιο. Ο ενεργός άνθρακας είναι παρόμοιος με τον κοινό άνθρακα, αλλά έχει υποστεί την εξής επεξεργασία: Έχει θερμανθεί σε ελεγχόμενο περιβάλλον και σε κενό αέρα και έχει αποκτήσει εξαιρετικά πορώδη επιφάνεια. Στη συνέχεια κονιορτοποιείται ώστε να φτάσει σε μορφή κόκκων και να μεγιστοποιηθεί η επιφάνεια απορρόφησης. Οι μικροσκοπικοί πόροι του αυξάνουν το εμβαδόν της επιφάνειας του άνθρακα σε μεγέθη 500-1500 m²/gr και έτσι δεσμεύει διάφορες ουσίες, είτε σε υγρή είτε σε αέρια μορφή, που έρχονται σε επαφή με αυτόν. Ένα κυβικό εκατοστό ενεργού άνθρακα έχει το ίδιο εμβαδόν με μια επιφάνεια 50.000 τετραγωνικών μέτρων. Συνεπώς έχει τη δυνατότητα να απορροφήσει ουσίες πολλαπλάσιες από το βάρος του. [58]



Σχήμα 3.3 φίλτρο ενεργού άνθρακα.



Σχήμα 3.4 Δομή ενεργού άνθρακα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όπου διακρίνονται οι μικροσκοπικοί πόροι [58]

Όπως αναφέρθηκε ο ενεργός άνθρακας είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από σχεδόν κάθε ανθρακούχο υλικό (ξύλο, πριονίδι, γεωργικά παραπροϊόντα, λιγνίτης, διάφορα είδη ορυκτών ανθράκων, διάφορα κλάσματα πετρελαίου κ.τ.λ.). Η παρασκευή του γίνεται είτε θερμικά παρουσία ήπιων οξειδωτικών μέσων (CO_2 ή ατμός) ή με την παρουσία καταλυτικών μέσων. Η πρώτη μέθοδος είναι η ευρέως εφαρμόσιμη. Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα ακολουθεί δύο στάδια: [59]

α)Στάδιο εξανθράκωσης:

Στο στάδιο αυτό η ανθρακούχος ουσία θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 900°C) σε απουσία O_2 (σε περιβάλλον αζώτου). Το πτητικό οργανικό κλάσμα εξαερούται και παραμένει το εξανθράκωμα (char), το οποίο δεν έχει πορώδη δομή. [59]

β)Στάδιο της ενεργοποίησης:

Στο στάδιο αυτό το εξανθράκωμα οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 900°C) από ήπια οξειδωτικά, όπως το CO_2 ή ο ατμός (συνηθέστερο σε βιομηχανική παραγωγή ενεργού

άνθρακα). Κατά το στάδιο αυτό αναπτύσσεται η πορώδης δομή. Κύριο χαρακτηριστικό των ενεργών ανθράκων είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία ευθύνεται για τη μεγάλη προσροφητική ικανότητά των.

Οι ιδιότητες του παραγόμενου ενεργού άνθρακα εξαρτώνται από το αρχικό υλικό, καθώς και από τις συνθήκες ενεργοποίησης. Η σημαντικότερη διάκριση σε ενεργούς άνθρακες γίνεται με βάση το μέγεθος των κόκκων. Ενεργοί άνθρακες με μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη από 1 mm χαρακτηρίζονται ως κοκκώδεις, ενώ εκείνοι με μέση διάμετρο κόκκων μικρότερη από 0.2 mm χαρακτηρίζονται ως κονιοποιημένοι. Το μέγεθος των κόκκων του ενεργού άνθρακα συνδέεται με το σχεδιασμό και τη λειτουργία των συσκευών προσρόφησης. Οι σημαντικότερες ιδιότητες μερικών από τους ενεργούς άνθρακες του εμπορίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 (για κοκκώδεις ενεργούς άνθρακες) και στον Πίνακα 3.2 (για κονιοποιημένους ενεργούς άνθρακες).

| Πίνακας 3.1 Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων μερικών εμπορικών κοκκωδών ενεργών ανθράκων ^[59] | | | | |
|---|-----------------------------|---------------------------|----------------|-------------------|
| ΙΔΙΟΤΗΤΑ | CALGON FILTRASORB 300 | ICI HYDRODARCO 3000 | AMOCO GX-31 | WITCO 517 |
| Αρχικό υλικό | Βιτουμινούχος άνθρακας | Λιγνίτης | Πετρέλαιο | Κωκ πετρελαίου |
| Ειδική επιφάνεια m ² /g | 950-1050 | 600-700 | 2200-2600 | 1050-1250 |
| Μέσο μέγεθος πόρων, Α | - | 28-33 | - | - |
| Υγρασία, % | 2 | 9 | - | 1 |

| | | | | |
|---|---------|---------|-------|-------|
| Ποσοστό ανόργανης τέφρας | - | 12-18 | 2 max | 1 max |
| Μέση διάμετρος κόκκων, mm | 0.8-0.9 | 1.5 | - | 1.34 |
| Πυκνότητα, g/cm³ | 1.3-1.4 | 1.3-1.4 | - | - |

Πίνακας 3.2 Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων μερικών εμπορικών κονιοποιημένων ενεργών
ανθράκων^[59]

| ΙΔΙΟΤΗΤΑ | ICI HYDRODARC O C | AMOCO PX-31 | WESTV ACO AQUA NUCHAR |
|---|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| Αρχικό υλικό | Λιγνίτης | Πετρέλαιο | Χαρτοπολτός |
| Ειδική επιφάνεια m²/g | 500 | 2800-2600 | 600 |
| Μέσο μέγεθος πόρων, A | 30 | 22.3 | 22.2 |
| Υγρασία, % | 5 | - | 5 |

| | | | |
|---|------|-------|-----|
| Ποσοστό ανόργανης τέφρας | 30 | 2 max | 6.5 |
| Μέση διάμετρος κόκκων, mm | 0.03 | - | - |
| Πυκνότητα, g/cm³ | 1.35 | | |

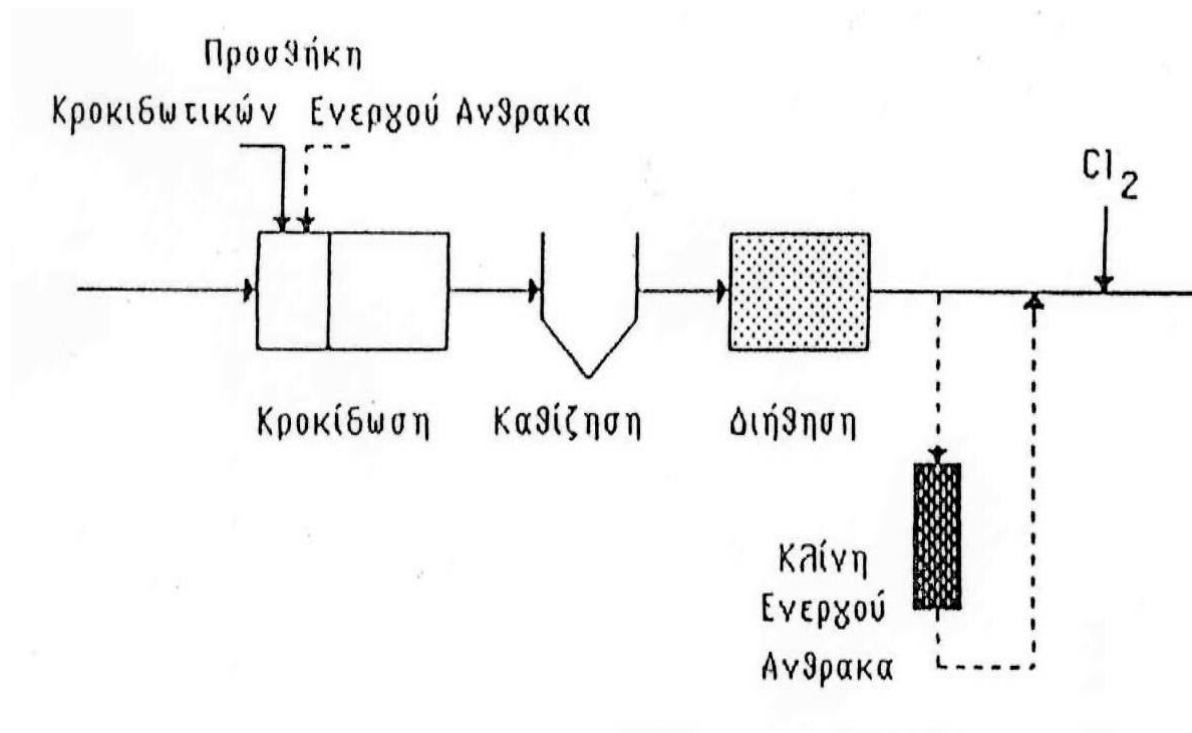
Συσκευές προσρόφησης

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, το μέγεθος των κόκκων του ενεργού άνθρακα καθορίζει το είδος του συστήματος προσρόφησης. Έτσι, κοκκώδης άνθρακας χρησιμοποιείται αποκλειστικά σε σταθερές κλίνες, ενώ για την εφαρμογή κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα. Περίπου το 90% των μονάδων κατεργασίας πόσιμου νερού που χρησιμοποιεί ενεργό άνθρακα, χρησιμοποιεί κονιοποιημένο ενεργό άνθρακα, ενώ τα τελευταία χρόνια υπάρχει η τάση για χρήση κοκκώδη ενεργού άνθρακα. Ένα τυπικό διάγραμμα φυσικο-χημικής κατεργασίας με χρήση ενεργού άνθρακα κατά την επεξεργασία πόσιμου νερού παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4. [59]

Ο κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας προστίθεται συνήθως πριν από την κροκίδωση ή πριν από τη διήθηση. Το βέλτιστο σημείο προσθήκης καθορίζεται από ένα χρόνο παραμονής για μέγιστη προσρόφηση (τουλάχιστον 1-2 λεπτά). Συνήθεις ποσότητες κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα κυμαίνονται από 3-15 mg/l για κατεργασία πόσιμου νερού, ενώ έως και μερικές εκατοντάδες ppm για κατεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. [59]

Τα διάφορα εναλλακτικά συστήματα εφαρμογής κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3, ενώ τα κριτήρια για την επιλογή του πλέον καταλλήλου συστήματος για συγκεκριμένες περιπτώσεις νερών και αποβλήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. [59]

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η εφαρμογή ενός συστήματος ενεργού άνθρακα (κονιοποιημένου ή κοκκώδη) χρησιμοποιείται ευρέως και στην παγίδευση και απομάκρυνση αερίων ρύπων, όπως στα φίλτρα καπνού των πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων, αλλά και στο σύστημα ανάκτησης ατμών σε βιομηχανικές εκπομπές, το οποίο παρουσιάζεται εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο 4... [59]



Σχήμα 3.4 Τυπικό διάγραμμα ροής μιας μονάδας φυσικομηχανικής κατεργασίας πόσιμου νερού.

[59]

| Πίνακας 3.3. Εναλλακτικά συστήματα εφαρμογής κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα[59] | | | |
|---|-----------------|---------------------|--|
| ΣΥΣΤΗΜΑ | ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΑΦΗΣ | ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ | ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΑΦΗΣ - ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ |
| Διήθηση σε άμμο | Ταχεία ανάδευση | | Φίλτρο άμμου |
| Κροκίδωση | Ταχεία ανάδευση | Καθίζηση | |

| | | | |
|---------------------------------------|-----------------|--------------|--|
| Επίπλευση | Ταχεία ανάδευση | Επίπλευση | |
| Διαυγαστήρας Επαφής | | | Διαυγαστήρας επαφής στερεών |
| Προσρόφηση πτητικών αερίων | | | Προσρόφηση αερίων από την απαερίωση |
| Καθοδικό Φίλτρο | | | Σταθερή κλίνη κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα |
| Ανοδικό Φίλτρο | | | Κλίνη ενεργού άνθρακα που έχει προσκολληθεί σε σφαιρίδια πολυστυρενίου |
| Ρευστοστερεά κλίνη | | | Ανοδική ρευστοστερεά κλίνη |
| Επιφανειακό φίλτρο | Ταχεία ανάδευση | Υπερδιήθηση | |
| Φυγοκέντρωση | Ταχεία ανάδευση | Φυγοκέντρωση | |
| Επιφανειακό φίλτρο πολλαπλών βαθμίδων | Ταχεία ανάδευση | | Αντιροή ενεργού άνθρακα σε μια σειρά συστημάτων υπερδιήθησης |

| Πίνακας 3.4. Κριτήρια για την επιλογή ενός καταλλήλου συστήματος κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα ^[59] | | |
|---|------------------------|------------------|
| ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ | ΕΠΙΘΥΜΗΤΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ | ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΚΟΣΤΟΥΣ |
| Βέλτιστος χρόνος επαφής | Ικανότητα μεταφοράς | Κεφαλαιουχικό |
| Συνθήκες ροής | Αναγέννηση του άνθρακα | Λειτουργικό |
| Καλός διαχωρισμός | | |

| | | |
|--|--|--|
| Ανταπόκριση σε απότομες μεταβολές | | |
| Προσαρμογή στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις | | |
| Λειτουργική αξιοπιστία | | |

Σχεδιασμός κλίνης ενεργού άνθρακα με βάση τη λειτουργία εργαστηριακής ή πιλοτικής κλίμακας (scale-up μέθοδος)

Επειδή δεν είναι εύκολος ο σχεδιασμός και η πρόβλεψη της λειτουργίας κλινών κοκκώδους ενεργού άνθρακα πλήρους κλίμακας, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές σχεδιασμού, οι οποίες στηρίζονται σε πειραματικές καμπύλες διαρροής σε κλίνες ενεργού άνθρακα εργαστηριακής ή πιλοτικής κλίμακας. Σύμφωνα με τη μέθοδο scale-up, η κλίνη πλήρους κλίμακας και η εργαστηριακή πιλοτική κλίνη έχουν κοινή τιμή για ορισμένες σχεδιαστικές μεταβλητές. Τέτοιες μεταβλητές είναι: [59]

- Ο Χρόνος Επαφής Κενής Κλίνης (Empty Bed Contact Time, EBCT). Είναι ο χρόνος παραμονής της κλίνης, αν ως όγκος της κλίνης θεωρηθεί ο όγκος της κλίνης (δοχείου) αγνοώντας την ύπαρξη του ενεργού άνθρακα (Μονάδες χρόνου)
- Η παροχή του νερού/υγρών αποβλήτων εκφρασμένη ως αριθμός των όγκων κλίνης (Bed Volumes) ανά μονάδα χρόνου (Μονάδες: Χρόνος⁻¹). Αριθμητικά είναι το αντίστροφο του Χρόνου Επαφής Κενής Κλίνης.

3.6 Απορρόφηση

Απορρόφηση αερίων είναι ο διαχωρισμός ενός μίγματος αερίων μέσω της επαφής του με ένα υγρό, το οποίο διαλύει ένα ή περισσότερα συστατικά του μίγματος με αποτέλεσμα να το τα διαχωρίζει από το αρχικό μίγμα. Η απορρόφηση είναι ένα φαινόμενο μεταφοράς ύλης. Το διαλυμένο συστατικό ανακτάται στη συνέχεια με απόσταξη και το απορροφητικό υγρό μπορεί ενίοτε να επαναχρησιμοποιηθεί. [62]

Το μέγιστο ποσοστό της διάλυσης ενός αερίου στον υγρό διαλύτη καθορίζεται από την ισορροπία υγρού –αερίου. Η ισορροπία Αερίου-Υγρού, ή αλλιώς η διαλυτότητα ενός αερίου σε ένα υγρό εκφράζεται συνήθως σαν το βάρος του αερίου σε 100 μέρη βάρους διαλύτου για δεδομένη πίεση και θερμοκρασία ή μέσω της σταθεράς Henry (H_i) για δεδομένη θερμοκρασία, όταν το σύστημα ακολουθεί τον νόμο του Henry: [62]

$$p_i = H_i x_i$$

όπου: p_i : είναι η μερική πίεση του αερίου (i) στην αέρια φάση
 x_i : το γραμμομοριακό κλάσμα του αερίου (i) στην υγρή φάση κατά αναλογία του νόμου Raoult:

$$p_i = x_i P_i^o,$$

όπου P_i^o η τάση ατμών του καθαρού συστατικού (i) που εξετάσαμε στην απόσταξη.

Η εξίσωση Henry σε συνδυασμό με την εξίσωση Dalton

$$p_i = y_i P, \text{ (όπου } P \text{ η συνολική πίεση) δίνει}$$

$$y = \frac{p_i}{P} = \frac{H_i}{P} x_i = m x_i$$

Η εξίσωση αυτή παριστάνει μια ευθεία γραμμή με κλίση m, και αποτελεί την **γραμμή ισορροπίας** στο διάγραμμα της γραμμομοριακής παροχής του (i) στο αέριο έναντι της γραμμομοριακής παροχής του (i) στο διάλυμα ($y=f(x)$).

Για την απορρόφηση χρησιμοποιούνται πύργοι απορρόφησης με πληρωτικά υλικά, οι οποίοι περιέχουν επιλεγμένο υγρό έκπλυσης που χρησιμεύει στην εκλεκτική διάλυση του μίγματος.

Αέρια στα οποία ενδείκνυται η μέθοδος απορρόφησης:[63]

- SO₂
- H₂S
- HCl
- Cl₂
- NH₃
- NO_x
- HCs

Με συνηθέστερο διαλύτη το νερό H₂O.

Για τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ως διαλύτη την υγρή βενζίνη. [53]

Το απορροφητικό διάλυμα δεν πρέπει να είναι: [53]

- Εύφλεκτο
- Διαβρωτικό
- Τοξικό
- Ακριβό
- Χημικά ασταθές

Το υγρό έκπλυσης που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει: [53]

- Να έχει χαμηλό σημείο πήξης
- Να έχει χαμηλή τάση ατμών
- Να απαιτούνται μικρές ποσότητες

Η πλέον συνηθισμένη διάταξη που χρησιμοποιείται για την απορρόφηση αερίων είναι οι στήλες με βαθμίδες (όπως στην απόσταξη) και οι πύργοι με γέμισμα (Σχήμα 3.6). Οι πύργοι και οι στήλες αποτελούνται από μία κυλινδρική στήλη η οποία φέρει στον πυθμένα την εισαγωγή αερίου και το χώρο κατανομής.

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΥΡΓΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Η πλειοψηφία των διεργασιών απορρόφησης πραγματοποιείται σε πύργους με πληρωτικό υλικό, των οποίων ο σχεδιασμός παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Τα τρία κύρια συστατικά του σχεδιασμού της διεργασίας σε πύργο με πληρωτικό υλικό είναι: [63]

- εκτέλεση των ισοζυγίων μάζας του πύργου για να καθοριστεί ο ρυθμός ανακυκλοφορίας του υγρού
- υπολογισμός του ύψους του πληρωτικού υλικού για να έχουμε τον επιθυμητό βαθμό διαχωρισμού
- καθορισμός της διαμέτρου της στήλης ικανής να χειριστεί τις απαιτούμενες παροχές του υγρού και του αερίου. Η θεωρία της μεταφοράς μάζας αποτελεί τη βάση όλων των εξισώσεων σχεδιασμού.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ VRU**



Σχήμα 4.1 Μονάδα Ανάκτησης Ατμών (Vapor Recovery Unit – VRU) [60]

4.1 Σκοπός

Η παρούσα διαδικασία έχει ως σκοπό την περιγραφή της μονάδος ώστε να γίνει κατανοητή η λειτουργία της, καθώς και να δώσει τις απαιτούμενες απλές οδηγίες εκκίνησης-σταματήματος, έτσι ώστε σε περίπτωση ανάγκης να γίνουν γρήγορα οι απαραίτητοι χειρισμοί από το προσωπικό. [60]

4.2 Εισαγωγή

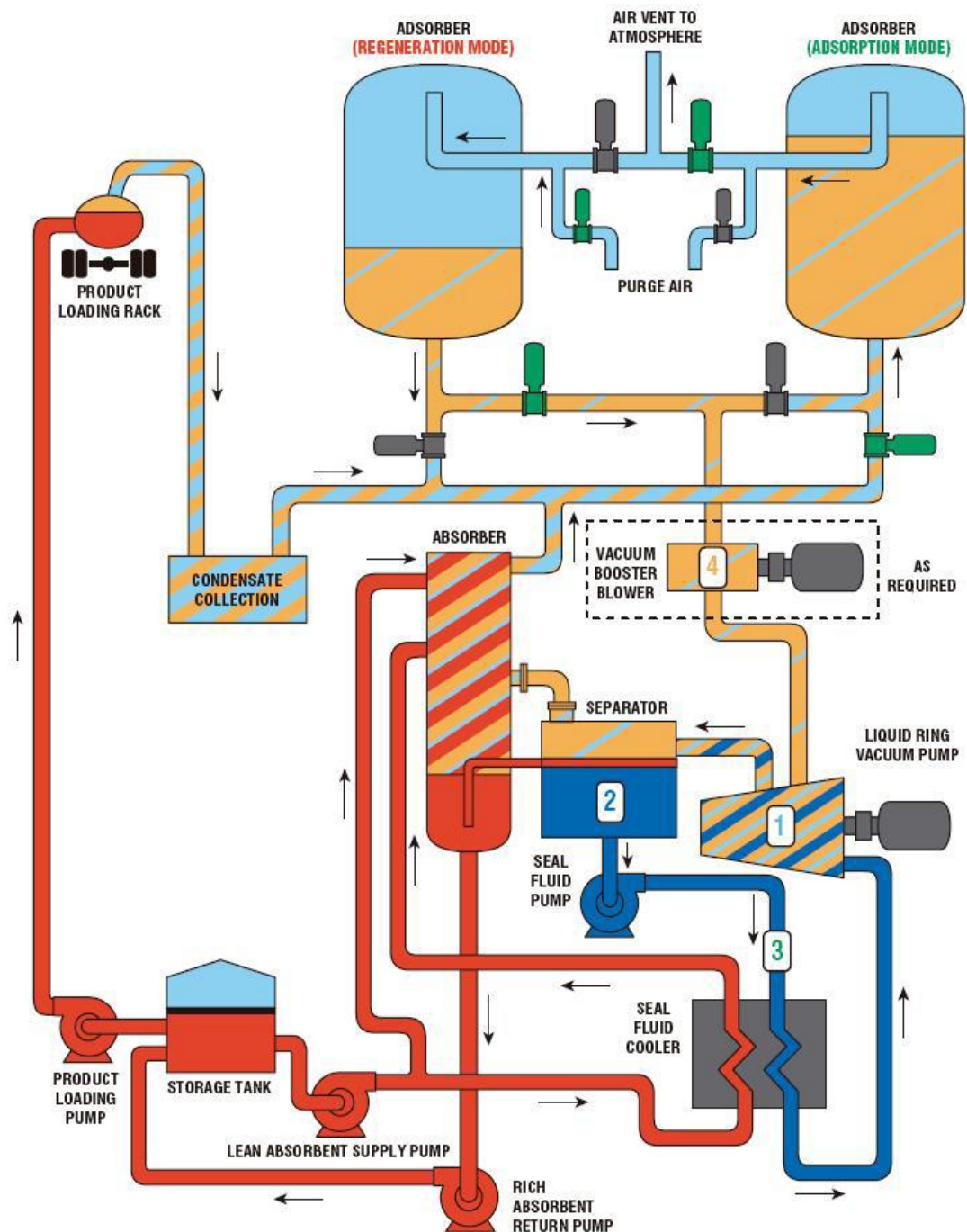
Η ανάκτηση των ατμών κατά την φόρτωση βυτιοφόρων οχημάτων έχει επιβληθεί από την Ελληνική νομοθεσία καθώς και από την Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία (94/63/ΕΚ) για τον έλεγχο των εκπομπών των πτητικών οργανικών ουσιών (VOC) που προέρχονται από αποθήκευση και διάθεση καυσίμων από τερματικές εγκαταστάσεις. [60]

4.3 Περιγραφή της μονάδος

Η μονάδα (U-8390), η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια είναι σχεδιασμένη από την εταιρία John Zink Europe της Koch International. Η λειτουργία της βασίζεται στην προσρόφηση των ατμών H/C σε ενεργό άνθρακα και στην συνέχεια στην απορρόφηση τους από κατ' αντιρροή ρεύμα βενζίνης προερχόμενο από δεξαμενή αποθήκευσης. [60]

Η μονάδα αποτελείται από 2 όμοια δοχεία ενεργού άνθρακα (προσροφητές), ένα σύστημα δημιουργίας κενού, ένα δοχείο διαχωρισμού βενζίνης-υγρού φραγής, ένα δοχείο απορρόφησης βενζίνης (απορροφητής), αντλίες για τροφοδοσία και επιστροφές βενζίνης, αντλία υγρού δακτυλίου, εναλλάκτη για την ψύξη του υγρού φραγής, ρυθμιστές και κονσόλα ελέγχου. [60]

Η γενική διάταξη της μονάδος παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



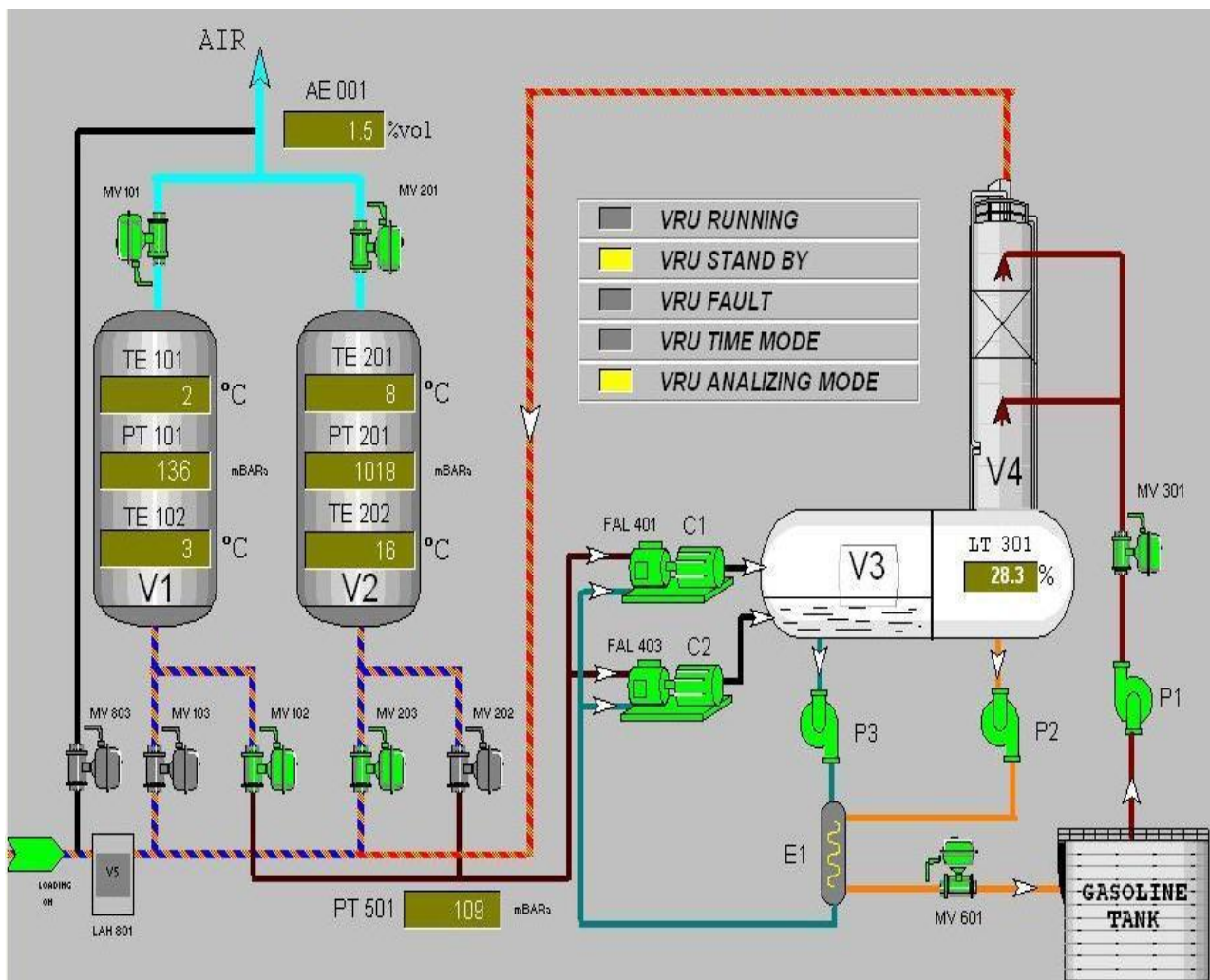
Σχήμα 4.2 Γενική διάταξη της Μονάδας Ανάκτησης Ατμών (Vapor Recovery Unit – VRU).



Οι ατμοί Η/С από τον σταθμό φόρτωσης προσροφώνται από το ένα δοχείο ενεργού άνθρακα, το οποίο είναι σε λειτουργία, ενώ το δεύτερο βρίσκεται σε λειτουργία αναγέννησης. Οι πλούσιοι σε Η/С ατμοί από το δοχείο που βρίσκεται σε αναγέννηση, διέρχονται μέσω του συστήματος κενού στον διαχωριστή και στην συνέχεια στον απορροφητή, όπου ανακτώνται και επιστρέφουν στη δεξαμενή. [60]

Η μονάδα είναι σχεδιασμένη για εκπομπή έως $150 \text{ mgr/m}^3 \text{ VOC}$ και ανακτά $\sim 21\text{t}/1000\text{lt}$ φόρτωσης. Οι εκπομπές βάση νομοθεσίας πρέπει να είναι μικρότερες των $35 \text{ gr/m}^3 \text{ VOC}$ και είναι ρυθμισμένη στα $23,28 \text{ gr/m}^3$. [60]

4.4 Περιγραφή εξοπλισμού – Ασφαλιστικών διατάξεων



Σχήμα 4.3 Διάταξη της Μονάδας Ανάκτησης Ατμών (Vapor Recovery Unit – VRU) [60]

Στη συνέχεια ακολουθεί η επεξήγηση των συντημήσεων που αφορούν τον εξοπλισμό και τις ασφαλιστικές διατάξεις της μονάδας, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 4.3 [60]

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ[60]

- V1, V2 (O-8391, O-8392) Προσροφητές - Δοχεία ενεργού άνθρακα
- V3 (O-8393) Απορροφητής
- V4 (N-8394) Διαχωριστής
- V5 (O-8395) Δοχείο συμπυκνωμάτων
- C1-C2 (J-8394, J-8395) Αντλίες κενού
- P1 (J-8391) Αντλία τροφοδοσίας βενζίνης
- P2 (J-8392) Αντλία επιστροφών βενζίνης
- P3 (J-8393) Αντλία υγρού φραγής
- E1 (M-8391) Εναλλάκτης θερμότητας υγρού φραγής-βενζίνης

ΑΣΦΑΛΙΣΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ-ΟΡΓΑΝΑ[60]

- PSV101, PSV201 Βαλβίδες εκτόνωσης για προστασία από υπερπίεση των δοχείων άνθρακα.
- LS302, LS303 Διακόπτες στάθμης για ένδειξη υψηλής ή χαμηλής στάθμης στο δοχείο διαχωρισμού V3.
- LS801 Διακόπτης στάθμης για ένδειξη υψηλής στάθμης στο δοχείο συμπυκνωμάτων V5.
- TT101, TT102, TT201, TT202 Θερμοστοιχεία συνδεδεμένα στα δοχεία προσρόφησης V1, V2 για ένδειξη υπερβολικής θερμοκρασίας στις κλίνες άνθρακα.
- FISL 401,403 Διακόπτες ροής τοποθετημένοι στη γραμμή του υγρού φραγής των αντλιών κενού για ένδειξη χαμηλής ή μηδενικής ροής υγρού.
- AE001 Αναλυτής H/C (alarm).
- MV301 Fail close motor valve βαλβίδα στην τροφοδοσία βενζίνης για αυτόματο κλείσιμο σε περίπτωση shutdown προκειμένου να αποφευχθεί πλήρωση του συστήματος με βενζίνη.

- MV601 Fail close motor valve βαλβίδα στις επιστροφές βενζίνης για αυτόματο κλείσιμο σε περίπτωση shutdown για αποφυγή πλήρωσης του συστήματος με βενζίνη από δ/ξ και για ρύθμιση της εξερχόμενης ροής.
- MV803 Fail open βάνα by pass για την έξοδο προς ατμόσφαιρα.
- Λόγω κινδύνου αύξησης της θερμοκρασίας στις 2 κλίνες άνθρακα κατά την διάρκεια των αναγεννήσεων, υπάρχει δυνατότητα εισαγωγής νερού στο κάτω μέρος και των 2 δοχείων για την αντιμετώπιση περιστατικού υπερθέρμανσης. Επίσης στο 1ο ξεκίνημα της μονάδας λόγω της τάσης του ενεργού άνθρακα για προσρόφηση H/C υπάρχει ο ίδιος κίνδυνος.

4.5 Αναλυτική περιγραφή λειτουργίας

Η λειτουργία της μονάδας, η οποία φαίνεται στο σχήμα 4.3, μπορεί να χωρισθεί σε δύο τμήματα. Α) Στο τμήμα απορρόφησης ατμών υδρογονανθράκων στις κλίνες ενεργού άνθρακα και Β) στο τμήμα ανάκτησης της κεκορεσμένης με υδρογονάνθρακες κλίνης. [60]

A. Στάδιο Απορρόφησης [60]

Οι ατμοί H/C από το σταθμό φόρτωσης οδηγούνται στο δοχείο συμπτκνωμάτων (V5). Το δοχείο αυτό είναι σημαντικό για τη λειτουργία της μονάδος διότι επιτρέπει την απομάκρυνση συμπτκνωμάτων πριν το στάδιο της προσρόφησης καθώς και την αποφυγή υπερπλήρωσης των βυτιοφόρων οχημάτων καθώς είναι μόνιμα συνδεδεμένο με το σύστημα κενού για την άμεση απομάκρυνση των υδρογονανθράκων.

Οι ατμοί H/C μαζί με αέρα μέσω του παραπάνω δοχείου εισάγονται στον πυθμένα ενός εκ των δύο δοχείων προσρόφησης (V1 ή V2) όπου προσροφάται ο κύριος όγκος H/C. Ο αέρας μέσω του δοχείου φεύγει στην ατμόσφαιρα απογυμνωμένος από την πλειονότητα H/C που περιείχε και εντός των επιτρεπόμενων ορίων εκπομπών.

Τα δοχεία προσρόφησης με ενεργό άνθρακα λειτουργούν είτε μέσω αναλυτή, είτε μέσω ενός προκαθορισμένου χρονικά κύκλου. Όταν το ένα δοχείο είναι σε λειτουργία το δεύτερο είναι σε αναγέννηση. Ο κύκλος αυτός ολοκληρώνεται αυτόματα από το λογισμικό και τις αυτόματες βάνες.

Υπάρχουν 3 αυτόματες βάνες σε κάθε μια κλίνη άνθρακα (Σχήμα 4.3). Όταν η μια κλίνη είναι σε λειτουργία οι βάνες εισόδου (MV103, MV203) και οι βάνες που οδηγούν στην ατμόσφαιρα (MV101, MV201), οι οποίες συνδέονται και με τη γραμμή των ατμών από τη φόρτωση, είναι ανοιχτές. Οι βάνες της γραμμής αναγέννησης (MV102, MV202), οι οποίες συνδέονται με το σύστημα των αντλιών κενού, είναι κλειστές.

B. Στάδιο Αναγέννησης Κλινών

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να προσροφήσει ένα ορισμένο ποσοστό H/C πριν καταστεί ανενεργός. Ο σκοπός της διαδικασίας αναγέννησης είναι να αποκαταστήσει τον άνθρακα σε ένα επίπεδο όπου θα μπορεί αποτελεσματικά να προσροφά τους ατμούς H/C. Ο κύκλος αναγέννησης είναι έτσι ορισμένος χρονικά ώστε η κλίνη άνθρακα που βρίσκεται σε λειτουργία προσρόφησης να μην φτάνει στο σημείο κορεσμού της.

Η αναγέννηση του ενεργού άνθρακα είναι μια διαδικασία 2 σταδίων. Στο πρώτο στάδιο μειώνεται η συνολική πίεση δημιουργώντας κενό (80 mm H₂O) το οποίο απομακρύνει την πλειονότητα της ποσότητας H/C με τη χρήση των αντλιών κενού J-8394/J-8395 και έχοντας τις βάνες εξόδου MV101/MV201 (Σχήμα 4.3) των κλινών κλειστές.

Το δεύτερο στάδιο αφορά την εισαγωγή καθαρού αέρα στην κλίνη άνθρακα κατά το τελευταίο βήμα του κύκλου αναγέννησης. Ο αέρας εισάγεται είτε μέσω ρύθμισης του κενού, το οποίο γίνεται μέσω των ασφαλιστικών διατάξεων που υπάρχουν στο δοχείο, αφού η κλίνη άνθρακα έχει προσεγγίσει συγκεκριμένο επίπεδο κενού, είτε αφού παρέλθει ο προκαθορισμένος χρόνος του βήματος της αναγέννησης ήτοι μετά τα πρώτα 10 λεπτά του κύκλου και αφού ανοίξουν οι βάνες εκτόνωσης XV-104/XV-204.

Η εισαγωγή καθαρού αέρα στις κλίνες σε κάθε κύκλο επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία ανάκτησης των κλινών προκειμένου να διατηρηθεί η βέλτιστη απόδοση της μονάδας σε ανάκτηση H/C καθώς εισαγόμενος στο πάνω μέρος της κλίνης άνθρακα καθαρίζει το δοχείο και εξασφαλίζει ότι μόνο ελάχιστα ποσά H/C παραμένουν στο δοχείο, τα οποία και θα ελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα όταν η κλίνη είναι σε λειτουργία.

Όταν κάποιο δοχείο προσρόφησης είναι σε λειτουργία αναγέννησης, οι αντλίες κενού (C1, C2) (Σχήμα 4.3) έλκουν τους ατμούς H/C που έχουν προσροφηθεί από τον άνθρακα. Η συγκέντρωση των H/C είναι περίπου 90% κ.ο.. Οι αντλίες κενού, οι οποίες είναι τύπου φραγής υγρού δακτυλίου, απαιτούν για τη λειτουργία τους ένα υγρό φραγής όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται μονοαιθυλενογλυκόλη.

Οι πλούσιοι σε H/C ατμοί, οι οποίοι προέρχονται από την αναγέννηση των κλινών ενεργού άνθρακα και ένα μικρό μέρος αέρα από τους προσροφητές αναμιγνύονται με το υγρό φραγής στις αντλίες κενού (C1, C2) και οδηγούνται στο σύστημα διαχωρισμού – απορρόφησης (V3, V4). Ένα μικρό μέρος ατμών H/C καθώς αφήνει τις αντλίες κενού, μπορεί να συμπυκνωθεί και να επιπλέει, λόγω διαφοράς ειδικού βάρους, στην επιφάνεια του υγρού φραγής στο τμήμα διαχωρισμού του συστήματος διαχωριστή – απορροφητή. Καθώς η στάθμη των υγρών H/C αυξάνεται, τα συμπυκνώματα αυτά υπερχειλίζουν μέσω σωληνώσεως στο διαμέρισμα συλλογής υδρογονανθράκων του δοχείου V3.

Το υγρό φραγής με τη σειρά του αντλείται με την αντλία P3 μέσω ενός εναλλάκτη θερμότητας και οδηγείται πίσω στο σύστημα των αντλιών κενού. Ο εναλλάκτης απομακρύνει την θερμότητα από την συμπίεση του υγρού φραγής και την συμπύκνωση των ατμών H/C, εναλλάσσοντας θερμοκρασία με τη βενζίνη προς δεξαμενή.

Το υπόλοιπο, πλούσιο σε H/C, μέρος των ατμών μαζί με ένα μικρό ποσοστό αέρα περνά από το πάνω μέρος του διαχωριστή στον απορροφητή V4. Εκεί έρχεται σε επαφή με ένα ρεύμα βενζίνης το οποίο καταιονίζεται στο δοχείο και μέσω των δίσκων επαφής υγρού/αερίου απορροφά την πλειονότητα των H/C στο καταιονιζόμενο υγρό αφήνοντας την αέρια φάση φτωχή σε H/C. Το ρεύμα αέρα επιβαρυνόμενο με ένα μικρό ποσοστό H/C εξέρχεται από την κορυφή του απορροφητή (V4) και οδηγείται πίσω σε όποιο από τα δοχεία άνθρακα (V1, V2) (Σχήμα 4.3) βρίσκεται σε λειτουργία προσρόφησης.

Το ρεύμα βενζίνης, το οποίο και καταιονίζεται στον πύργο V4, προέρχεται από δεξαμενή και αφού αναμιχθεί με τη βενζίνη που υπερχειλίζει από την επιπλέουσα βενζίνη στο δοχείο V3, αντλείται από την αντλία τροφοδοσίας βενζίνης (P1) (Σχήμα 4.3). Το ρεύμα αυτό λαμβάνεται φρέσκο από δεξαμενή, ώστε να έχει σχετικά χαμηλή πίεση ατμών (Reid Vapor Pressure - RVP) RVP και να διευκολύνει την προσρόφηση των ελαφρών

κλασμάτων βενζίνης που περιέχονται στους ατμούς από τη φόρτωση. Οι ανακτώμενοι H/C όπου πλέον έχουν απορροφηθεί από το ρεύμα βενζίνης, που έχει εισαχθεί στο διαχωριστή, συλλέγονται στο κάτω μέρος του δοχείου. Από εκεί, μέσω ρυθμιστή στάθμης, αντλείται από την αντλία επιστροφών βενζίνης (P2) και μέσω του εναλλάκτη (E1), όπου χρησιμοποιείται για την ψύξη του υγρού φραγής, επιστρέφει πίσω σε δεξαμενή.

4.6 Εκκίνηση – τερματισμός λειτουργίας της μονάδας

Σύμφωνα με το εγχειρίδιο λειτουργίας της μονάδας VRU_[60] υπάρχουν 2 τρόποι λειτουργίας της μονάδας. Ο ένας είναι με βάση τον αναλυτή (AE0Q1) των εκπομπών (analyzer mode) και ο άλλος με βάση έναν χρονικό κύκλο 15min (time cycle). Στη λειτουργία time cycle η μονάδα είναι σε συνεχή λειτουργία με εναλλαγή των δοχείων (ένα σε προσρόφηση, ένα σε αναγέννηση) κάθε 15min ανεξαρτήτως της κατάστασης του ενεργού άνθρακα. Ο συγκεκριμένος τρόπος λειτουργίας δεν ενδείκνυται λόγω κινδύνου αύξησης της θερμοκρασίας στις 2 κλίνες ενεργού άνθρακα εξαιτίας συνεχόμενων αναγεννήσεων χωρίς ουσιαστικά να είναι απαραίτητο. Κατά συνέπεια συστήνεται η λειτουργία της μονάδας πραγματοποιείται με βάση τον αναλυτή H/C (analyzer mode).

Η επιλογή μεταξύ λειτουργίας time cycle και analyzer mode γίνεται μέσω ενός διακόπτη που βρίσκεται στον πίνακα ελέγχου (control room) της φόρτωσης βυτιοφόρων κάτω από τις οθόνες παρακολούθησης του σταθμού και έχει ρυθμιστεί (μόνιμα στην ένδειξη analyzer mode).

Στη λειτουργία analyzer mode δεν απαιτείται χειροκίνητο ξεκίνημα ή σταμάτημα της μονάδας σε καθημερινή βάση καθώς η λειτουργία της είναι πλήρως αυτόματη. Σε καθημερινή βάση μόλις σταματούν οι φορτώσεις, επομένως και η εισροή ατμών H/C, η μονάδα μένει σε θέση αναμονής (standby) και ξεκινά πάλι με τις επόμενες φορτώσεις, όπου υπάρχει ξανά εισροή ατμών και όταν δοθεί εντολή από τον αναλυτή. Στον πίνακα (panel) της μονάδας (σχήμα , το οποίο βρίσκεται επίσης στο control room της φόρτωσης βυτιοφόρων, υπάρχει διακόπτης έναρξης (start) με επιλογές χειροκίνητα – σε αναμονή - αυτόματα (man-0-auto).. Ο διακόπτης αυτός βρίσκεται μόνιμα στην θέση auto και σε συνδυασμό με την επιλογή λειτουργίας analyzer mode η μονάδα λειτουργεί αυτόματα.

Σε περίπτωση μη ορθής λειτουργίας του αναλυτή υπάρχει η δυνατότητα της επιλογής time cycle, όπου η μονάδα δουλεύει συνεχώς με εναλλαγή των κλινών άνθρακα (μια σε λειτουργία και μια σε αναγέννηση) ανά 15 min και σχεδόν μηδενικές εκπομπές. Η λειτουργία αυτή είναι προσωρινή και δεν ενδείκνυται για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω καθώς και λόγω καταπόνησης του εξοπλισμού (αντλίες) και αυξημένης κατανάλωσης ρεύματος.

Ως εναλλακτική λύση όταν τεθεί εκτός λειτουργίας, για μεγάλο χρονικό διάστημα, ο αναλυτής και καθώς η λειτουργία time cycle καταστρέφει εξοπλισμό και καταλύτη, υπάρχει δυνατότητα με επέμβαση στον πίνακα να ρυθμιστεί ο αναλυτής σε λειτουργία παράκαμψης (by pass) (ένδειξη αναλυτή 0). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται να τίθεται χειροκίνητα σε λειτουργία κάποια από τις κλίνες κατ' επιλογή και για ένα μόνο κύκλο.



Σχήμα 4.4 Πίνακας της Μονάδας Ανάκτησης Ατμών (Vapor Recovery Unit – VRU) στον πίνακα ελέγχου [60]

Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η ερμηνεία και λειτουργία των ενδεικτικών λαμπτήρων στον πίνακα της μονάδας VRU στον πίνακα ελέγχου που απεικονίζονται στο σχήμα 4.4[60]

- VRU OFF (Ενδειξη ότι η μονάδα είναι εκτός λειτουργίας)
- COMMON ALARM (Ενδειξη σφάλματος στη μονάδα-γενικό σφάλμα)
- SAFETY RELAY (Ρεύματος)
- VRU READY FOR AUTOMATIC START (Ενδειξη ότι η μονάδα είναι σε λειτουργία stand by και έτοιμη να τεθεί σε λειτουργία)
« POWER ON (Μονάδα σε λειτουργία)

Περιγραφή των διακοπών-button στο σχήμα 4.4^[60]

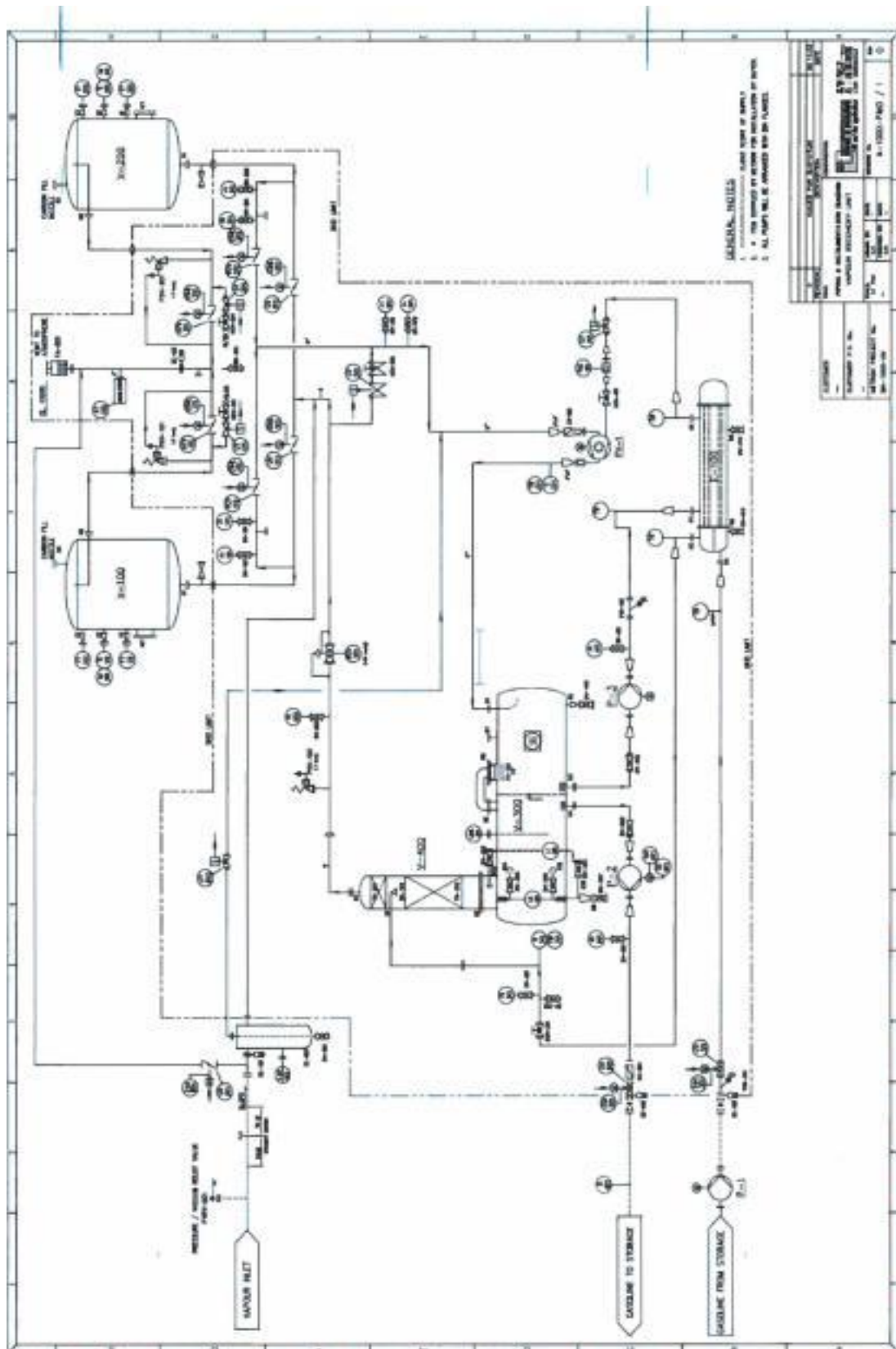
- LAMP TEST (Έλεγχος λειτουργίας των ενδεικτικών λαμπτήρων)
- RESET ALARM
- RESET SAFETY RELAY
- START MAN-O-AUTO (Τρεις θέσεις λειτουργίας χειροκίνητη-σε αναμονή stand by- αυτόματη)
- SAFETY BY PASS (Ρεύματος)

Σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή και το εγχειρίδιο ορθής λειτουργίας της μονάδας VRU απαιτείται καθημερινός έλεγχος των εξής : ^[60]

- Έλεγχος ορθής λειτουργίας αντλίας τροφοδοσίας βενζίνης (J-8391) και αντλίας επιστροφών βενζίνης (J-8392)
- Έλεγχος θερμοκρασίας γλυκόλης πριν και μετά τον εναλλάκτη θερμότητας M-8391
- Έλεγχος 3 θερμοκρασιών (άνω, μέση, κάτω) σε κάθε ένα από τα δοχεία προσρόφησης με τα TT101, TI103, TT102 και TT201, TI203, TT202 αντίστοιχα
- Έλεγχος της πίεσης στην τροφοδοσία βενζίνης (>1,5bar)
- Έλεγχος της πίεσης στις επιστροφές βενζίνης (διαφοροποιείται)
- Έλεγχος της πίεσης PI303 (άνω μέρος), PI302 (κάτω μέρος) στην διαβροχή βενζίνης στον πύργο διαχωρισμού N-8394. Οι συγκεκριμένες πιέσεις ρυθμίζονται χειροκίνητα στα 0,5bar
- Έλεγχος της πίεσης της γλυκόλης προς τις αντλίες κενού J-8394, J-8395 (~1-1,8bar)

- Έλεγχος της ροής γλυκόλης προς τις αντλίες κενού με χειροκίνητη ρύθμιση 5000 lt/hr
- Έλεγχος του αναλυτή AE001 εκπομπών H/C (<60I_E!_)
- Έλεγχος των σταθμών γλυκόλης και βενζίνης στο δοχείο 0-8393 (<50% και 40% αντίστοιχα)
- Έλεγχος των πιέσεων των δοχείων ενεργού άνθρακα 0-8391, 0-8392 (PT101, PT201) και της πίεσης των αντλιών κενού J-8394, J-8395 (PT501) κατά τη διάρκεια αναγέννησης

Όπως προαναφέρθηκε, η λειτουργία της μονάδας VRU είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και οποιοδήποτε σφάλμα σε αυτή επιφέρει την άμεση διακοπή της. Η παρακολούθηση των παραπάνω παραμέτρων έχει σκοπό τον γρήγορο εντοπισμό της βλάβης ώστε αυτή να αποκατασταθεί και η μονάδα να τεθεί ξανά σε λειτουργία.^[60]



Σχήμα 4.6 Διαγραμματικό σχέδιο της Μονάδας Ανάκτησης Ατμών (Vapor Recovery Unit – VRU) [60]

4.7 Τοποθέτηση εξοπλισμού και ενδεικτική προσφορά τιμών από εταιρεία του γόρου εφαρμογών ενέργειας

Στη συνέχεια περιγράφονται οι προδιαγραφές και το πιθανό κόστος εγκατάστασης μιας μονάδας ανάκτησης ατμών υδρογονανθράκων VRU στις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Πετρελαίου Ασπροπύργου του Ομίλου Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. κατά τη φόρτωση των Δεξαμενόπλοιων.

Οι μέσες ετήσιες διακινούμενες ποσότητες υδρογονανθράκων μέσω των πλοίων είναι:[61]

- Τύπος διακινούμενου προϊόντος: Βενζίνη 95RON/ 98RON/100 RON
- Ετήσιο Ενδεικτική μάζα
διακινούμενου Καυσίμου: 1,400,000 t/y
- Μέγιστη ροή καυσίμου: 1,600 m³/h
- Μέγιστο ποσοστό θείου στο καύσιμο: 10 ppm
- Θερμοκρασία αέριων ρύπων: 10-35 °C

Στη συνέχεια περιγράφεται η διεργασία και ο μηχανολογικός εξοπλισμός της συλλογής των ατμών από δεξαμενή βυτιοφόρων πλοίων:[61]

Σύμφωνα με την νομοθεσία που αναμένεται να εφαρμοστεί για το ανώτερο όριο Εκπομπών Αέριων Ρύπων Υδρογονανθράκων (Πτητικών Οργανικών Ενώσεων- Volatile Organic Compounds - VOC) κατά την διάρκεια φόρτωσης των δεξαμενόπλοιων για (εκτιμώμενο επίπεδο επιτρεπόμενων εκπομπών VOC 10g/ m³) χρησιμοποιείται η εκφόρτωση των ατμών της δεξαμενής του πλοίου μέσω αρθρωτού συνδετήριου αγωγού (μάνικας) που βρίσκεται επί του βραχίονα φόρτωσης (MLA), κατά την διάρκεια της διακίνησης του προϊόντος.

Εφόσον η διακίνηση μπορεί να γίνει παράλληλα και από άλλα πλοία πραγματοποιείται ταυτόχρονη σύνδεση και άλλων βραχιόνων φόρτωσης (MLA).

Οι ατμοί συλλέγονται σε ένα κύριο αγωγό και στην συνέχεια κατευθύνονται προς τη μονάδα ανάκτησης ατμών για επεξεργασία.

Οι ατμοί οδηγούνται στην μονάδα VRU με την θετική πίεση (backpressure) της δεξαμενής του πλοίου κατά την διάρκεια της φόρτωσης.

Αν η πίεση αυτή δεν είναι αρκετή το οποίο θα διαπιστωθεί ύστερα από μελέτη και μετά την τελική χωροθέτηση της μονάδας, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί φυσητήρας (blower) για την προώθηση των αέριων ρύπων προς την μονάδα.

Το σύστημα περιλαμβάνει τα παρακάτω βασικά εξαρτήματα:[61]

1. Δύο δοχεία προσρόφησης με στρώματα ενεργού άνθρακα.(V-100, V-200)
2. Στήλη απορρόφησης και διαχωρισμού (V-400, V-300)
3. Αντλία παροχής βενζίνης (P-1)
4. Αντλία επιστροφής βενζίνης (P-2)
5. Αντλία κενού (VP-1)
6. Αντλία γλυκόλης στεγανοποίησης δακτυλίου αντλίας-κενού (P-3)
7. Εναλλάκτη θερμοκρασίας μεταξύ βενζίνης και υγρού στεγανοποίησης (E-100)
8. Σύστημα ελέγχου (PLC)
9. Φυσητήρας (blower) κατεύθυνσης αέριων στην μονάδα VRU (κατόπιν μελέτης)

Η τοποθέτηση των δύο δοχείων ενεργού άνθρακα και του δοχείου απορρόφησης/διαχωρισμού πραγματοποιείται κατά μήκος του άξονα της μονάδας καταλαμβάνοντας συνολικά χώρο εμβαδού περίπου 12 x 8 m².

Το σύστημα ελέγχου (MCC και PLC) τοποθετείται σε ασφαλή περιοχή. Εκτιμώμενη κατανάλωση ισχύος 80 KW.

Η τοποθέτηση της μονάδας ανάκτησης ατμών στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις πετρελαίου πραγματοποιείται ως ακολούθως:[61]

Η μονάδα ανάκτησης ατμών βενζίνης εγκαθίσταται σε χώρο κοντά στην προβλήτα φόρτωσης.

Η απόσταση σύνδεσης της μονάδας με το πλοίο ελέγχεται ως προς την πτώση πίεσης και ως προς την πιθανότητα τοποθέτησης φυσητήρα (blower) για την όδευση των ατμών υδρογονανθράκων των δεξαμενών έως την μονάδα. Η μονάδα VRU τοποθετείται συνήθως εντός στεγανής λεκάνης διαστάσεων 13X8m² το δάπεδο της οποίας κατασκευάζεται από

οπλισμένο σκυρόδεμα και περιβάλλεται περιμετρικά από κράσπεδο ύψους 30 cm κατασκευασμένο επίσης από οπλισμένο σκυρόδεμα.

Η λεκάνη εξυδάτωσης αποσκοπεί στη συλλογή όποιας πιθανής διαρροής βενζίνης ή γλυκόλης προκληθεί σε περίπτωση βλάβης ή συντήρησης αφού η μονάδα λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα χωρίς ανάγκη εξυδάτωσης ή αποστράγγισης του καυσίμου. Τα υγρά απόβλητα θα διατίθενται στο παρακείμενο σύστημά επεξεργασίας και διάθεσης υγρών αποβλήτων της εγκατάστασης.

Η μονάδα διασυνδέεται μέσω 2 αγωγών με μία δεξαμενή βενζίνης η οποία θα τροφοδοτεί με υγρό καύσιμο την απορροφητική στήλη της μονάδας και στην οποία θα επιστρέφει το ανακτώμενο προϊόν. Η επιλογή της δεξαμενής πρέπει να γίνει με βάση την εγγύτητα με την περιοχή φόρτωσης.

Το κόστος εγκατάστασης της μονάδας υπολογίζεται στα 650.000 ευρώ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως προαναφέρθηκε, η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα σοβαρό και διαρκώς αυξανόμενο πρόβλημα εξαιτίας των επιβλαβών ρύπων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα και προέρχονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, αέριοι και σωματιδιακοί, συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα σε τέτοια ποσότητα ώστε καθίστανται απειλητικοί τόσο για την δημόσια υγεία όσο και για την ομαλή λειτουργία των οικοσυστημάτων. Υψηλή επικινδυνότητα έχουν τόσο οι πρωτογενείς που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα, όσο και οι δευτερογενείς που προκύπτουν από τις μετατροπές των πρωτογενών με τη συμβολή της ηλιακής ακτινοβολίας. Οι δευτερογενείς μάλιστα θεωρούνται πιο επικίνδυνοι για την ποιότητα ζωής των ζωντανών οργανισμών και της χλωρίδας. Η μακροχρόνια έκθεση στους ρύπους είναι εφικτό να προκαλέσει σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία, από την προσβολή του αναπνευστικού συστήματος μέχρι και το θάνατο σε πιο ακραίες περιπτώσεις. Δε θα μπορούσε να παραληφθεί η σύνδεση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με τη βιομηχανική ανάπτυξη. Πιο συγκεκριμένα η βιομηχανική ανάπτυξη στα μεγάλα αστικά κέντρα σε συνδυασμό με τον υδροκεφαλισμό των μεγάλων πόλεων από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα μέχρι σήμερα καθώς και η οικονομική πρόοδος, αύξησαν τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας με αποτέλεσμα την αύξηση των εκπομπών των ατμοσφαιρικών ρύπων. Μερικοί από αυτούς είναι τα οξείδια του αζώτου και οι πτητικές οργανικές ενώσεις που προκαλούν το φωτοχημικό νέφος, τα οξείδια του θείου και του αζώτου που δημιουργούν την όξινη βροχή όταν αντιδρούν με τους υδρατμούς των νεφών, το διοξείδιο του άνθρακα που συμμετέχει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, τα προϊόντα της καύσης των ορυκτών καυσίμων γενικότερα, το μονοξείδιο του άνθρακα, τα αιωρούμενα σωματίδια, το όζον στην τροπόσφαιρα, οι υδρογονάνθρακες και άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις, όπως και πολλοί ακόμη ρύποι.

Η ανθρώπινη έκθεση σε υδρογονάνθρακες, όπως προαναφέρθηκε, είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για την υγεία. Κύριες πηγές εκπομπής είναι το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο που είναι φυσικά αποθέματα ορυκτών αερίων ή/και υγρών μειγμάτων υδρογονανθράκων. Οι εφαρμογές των υδρογονανθράκων είναι πολλές, με πιο συνηθισμένη τη χρήση τους ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας αλλά και την παραγωγή χημικών προϊόντων. Κατά τη διαδικασία της καύσης τους απελευθερώνονται πολλές χημικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα

όπως το βενζόλιο, για αυτό το λόγο είναι αναγκαίο να χρησιμοποιούνται τεχνικές μέτρησης των επικίνδυνων υδρογονανθράκων, αλλά και αντιρρυπαντικές τεχνολογίες παγίδευσης τους.

Οι αντιρρυπαντικές τεχνολογίες, όπως προαναφέρθηκε, εφαρμόζουν μεθόδους ελέγχου και εξάλειψης, όσο είναι δυνατόν, των επιβλαβών εκπεμπόμενων ρύπων. Πρόκειται για διαδικασίες που στοχεύουν στην παγίδευση των ρύπων που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, με σκοπό την μείωση της ρύπανσης του αέρα. Τα τελευταία χρόνια έχουν θεσπιστεί νόμοι τόσο σε εθνικό όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο, προκειμένου να αναπτυχθούν και να εφαρμοστούν αντιρρυπαντικές τεχνολογίες σε όλα τα επίπεδα ούτως και να αντικατασταθούν οι ρυπογόνες τεχνολογίες.

Η παρούσα πτυχιακή εργασία επικεντρώθηκε στην παρουσίαση της εφαρμογής μιας σύγχρονης αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, της μονάδας ανάκτησης ατμών (VRU), η οποία εγκαταστάθηκε στις Εγκαταστάσεις των Ελληνικών Πετρελαίων στην Ελευσίνα με σκοπό την μείωση των εκπεμπόμενων πτητικών οργανικών ενώσεων και την ανάκτηση αυτών κατά τη φόρτωση των δεξαμενόπλοιων. Η λειτουργία της μονάδας βασίζεται στην προσρόφηση ατμών των υδρογονανθράκων σε ενεργό άνθρακα και στην συνέχεια στην απορρόφηση και ανάκτηση αυτών σε απορροφητικό διαλύτη βενζίνη. Με τη χρήση των ειδικών μεθόδων και τεχνολογιών αιχμής που περιγράφονται στο κεφάλαιο 4, επιτυγχάνεται η μείωση της εκπομπής ατμών πτητικών υδρογονανθράκων της βενζίνης στην ατμόσφαιρα, συμβάλλοντας στην προστασία του περιβάλλοντος.

Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος του προβλήματος είναι अपαρέγκλιτη η ανάγκη για εκσυγχρονισμό των υπαρχόντων υποδομών αντιρρυπαντικών τεχνολογιών, εναρμονιζόμενοι στο ευρωπαϊκό δίκαιο καθώς και η συνεχής ενημέρωση του νομοθετικού πλαισίου του περιβαλλοντικού δικαίου προς την κατεύθυνση της αειφόρου ανάπτυξης και προστασίας του περιβάλλοντος και της προστασίας της υγείας. Είναι λοιπόν ιδιαίτερης σημασίας η εφαρμογή σύγχρονων αντιρρυπαντικών τεχνολογιών, όπως η περιγραφόμενη στην παρούσα πτυχιακή εργασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

BIBLIOGRAFIA ONLINE

1.Υπουργείο εθνικής παιδείας και θρησκευμάτων διεύθυνση σπουδών δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης υποέργο ΕΠΕΑΕΚ 1.1.στ.1.γ2 ανάπτυξη εκπαιδευτικού υλικού για την περιβαλλοντική εκπαίδευση, **ατμοσφαιρική ρύπανση** [online]. Διαθέσιμο από: <http://www.env-edu.gr/Documents/%CE%91%CF%84%CE%BC%CE%BF%CF%83%CF%86%CE%B1%CE%B9%CF%81%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%A1%CF%8D%CF%80%CE%B1%CE%BD%CF%83%CE%B7%20-%20%CE%9F%CE%B4%CE%B7%CE%B3%CF%8C%CF%82%20%CE%95%CE%BA%CF%80%CE%B1%CE%B9%CE%B4%CE%B5%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD.pdf> προσβάσιμο στις 20/11/17, το οποίο περιέχει τις παρακάτω πηγές:

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

2. Ahrens C.D., (1999): Meteorology Today, Brooks/Cole.
3. Dobbins R.A. (1979): Atmospheric Motion and Air Pollution, John Wiley and Sons. 324pp.
4. Fox L. Donald, Boubel W. Richard, Turner D. Bruce and Stern C. Arthur, (1994): Fundamentals of Air Pollution. Third Edition. Academic Press, Inc. 530 pp.
5. Godish Thad, (1994): Air Quality. Second Edition. Lewis Publishers INC., Chelsea, Michigan, U.S.A.. 422pp.
6. Griffin R.G., (1994): Principles of Air Quality Management. Lewis Press.
7. Hardy R., Wright P., Gribbin J. and Kington J. (1982) The Weather book.Harrow House Limited.
8. Masters G.M., (1991): Introduction to Environmental Engineering and Science, Prentice Hall International Ed., U.S.A.
9. Seinfeld J.H. and Pandis S.N., (1998): Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. JohnWiley & Sons.
10. United Nations Environment Programme (UNEP): Urban Air Pollution in Megacities of the World. Blackwell Publishers.
11. Αγγελίδης Μ.Ο., (1993): Περιβαλλοντική Χημεία, Σημειώσεις μαθήματος, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
12. Αλεξανδροπούλου Α., (1998): Επίδραση των φαινομένων που επικρατούν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού στα επίπεδα όζοντος στην Ευρύτερη Περιοχή Αθηνών, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
13. Βασιλικιώτης Γ.Σ., (1989): Χημεία Περιβάλλοντος, εκδ. University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
14. Γεντεκάκης Ιωάννης, (1999): Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες. Εκδόσεις Τζιόλα.
15. Ζερεφός Σ. Χρήστος, (1984): Μαθήματα Φυσικής της Ατμόσφαιρας και Φυσικής του Περιβάλλοντος. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. 381 σ.
16. Μελάς Δημήτριος, (1997): Διασπορά Αερίων Ρύπων. Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, 52 σ.
17. Μουτσιόπουλος Σ. Νικόλαος, (1991): Φαινόμενα μεταφοράς στην ατμόσφαιρα. Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, 209 σ.

18. Πασχαλίδης - Φυντικάκης Σ., Πασχαλίδης Μ. και Δ. Μελάς, (1993): Επιδράσεις των ρύπων στον άνθρωπο, στα φυτά, στα ζώα και στα υλικά, Περισκόπιο της επιστήμης.
19. Πελεκάση Κ., Σκούρτος Μ., (1992): Η Ατμοσφαιρική Ρύπανση στην Ελλάδα, WWF, εκδ. Παπαζήση, Αθήνα.
20. Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., (1989): Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην περιοχή της Αθήνας-Τεχνική έκθεση, Τόμος 1: Πληροφορίες βάσης, Διεύθυνση ΕΑΡΘ, ΠΕΡΠΙΑ, Αθήνα.
21. ΕΠΕΑΕΚ Υπόεργο 1.1.στ.1.γ2 Ανάδοχος Φορέας Πανεπιστήμιο Αιγαίου ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ 47 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ
22. Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., (1989): Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην περιοχή της Αθήνας-Τεχνική έκθεση, Τόμος 2: Πηγές ρύπανσης, Διεύθυνση ΕΑΡΘ, ΠΕΡΠΙΑ, Αθήνα.
23. Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., (1989): Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην περιοχή της Αθήνας-Τεχνική έκθεση, Τόμος 3: Πρωτογενείς ρύποι, Διεύθυνση ΕΑΡΘ, ΠΕΡΠΙΑ, Αθήνα.
24. Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., (1989): Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην περιοχή της Αθήνας-Τεχνική έκθεση, Τόμος 4: Φωτοχημικοί ρύποι, Διεύθυνση ΕΑΡΘ, ΠΕΡΠΙΑ, Αθήνα.
25. Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., (1995): Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα-1994, Τμήμα ποιότητας της ατμόσφαιρας, Διεύθυνση ΕΑΡΘ, ΠΕΡΠΙΑ, Αθήνα.
26. Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., (1996): Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα-1995, Τμήμα ποιότητας της ατμόσφαιρας, Διεύθυνση ΕΑΡΘ, ΠΕΡΠΙΑ, Αθήνα.

27. <http://ebooks.edu.gr/modules/ebook/show.php/DSGYM-C102/362/2434,9314/>
προσβάσιμο στις 28/11/17

28. https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B9%CF%85%CE%BB%CE%B9%CF%83%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B9%CE%BF_%CF%80%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B5%CE%BB%CE%B1%CE%AF%CE%BF%CF%85
προσβάσιμο στις 4/12/17, το οποίο περιέχει τις παρακάτω πηγές:

29. Gary, J.H. and Handwerk, G.E. (1984). *Petroleum Refining Technology and Economics* (2nd Edition έκδοση). Marcel Dekker, Inc. ISBN 0-8247-7150-8.
30. Leffler, W.L. (1985). *Petroleum refining for the nontechnical person* (2nd Edition έκδοση). PennWell Books. ISBN 0-87814-280-0.
31. Beychok, Milton R. (1967). *Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants* (1st Edition έκδοση). John Wiley & Sons. LCCN 67019834.
32. Crude Oil Solids Removal
33. Guide to Refining from Chevron Oil's website
34. Refinery flowchart from Universal Oil Products' website
35. An example flowchart of fractions from crude oil at a refinery
36. Kister, Henry Z. (1992). *Distillation Design* (1st Edition έκδοση). McGraw-Hill. ISBN 978-0-07-034909-4.
37. By Steve Hargreaves, CNNMoney.com staff writer (2007-04-17). «Behind high gas prices: The refinery crunch». Money.cnn.com. <http://money.cnn.com/2007/04/17/news/economy/refineries/index.htm>. Ανακτήθηκε στις 2011-11-05.

38. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, a publication of NACE International.
39. R.D. Kane, Corrosion in Petroleum Refining and Petrochemical Operations, Corrosion: Environments and Industries, Vol 13C, ASM Handbook, ASM International, 2006, p 967–1014.
40. E.N. Skinner, J.F. Mason, and J.J. Moran, High Temperature Corrosion in Refinery and Petrochemical Service, Corrosion, Vol 16 (No. 12), 1960, p 593t–600t.
41. E.L. Hildebrand, Materials Selection for Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, Mater. Prot. Perform., Vol 11 (No. 7), 1972, p19–22.
42. R.D. Kane, D.C. Eden, and D.A. Eden, Innovative Solutions Integrate Corrosion Monitoring with Process Control, Mater. Perform., Feb 2005, p 36–41.
43. W.A. McGill and M.J. Weinbaum, Aluminum-Diffused Steel Lasts Longer, Oil Gas J., Vol 70, Oct 9, 1972, p 66–69.
44. «WORLD EVENTS: 1844-1856». PBS.org.
http://www.pbs.org/eakins/we_1844.htm. Ανακτήθηκε στις 2009-04-22.
«"world's first oil refinery"»
45. https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CE%AF_%CF%85%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CE%BF%CE%BD%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B5%CF%82 προσβάσιμο στις 12/12/17
46. <http://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0ahUKEwjFwon3robYAhUIJuwKHXswBbUQFgg5MAI&url=http%3A%2F%2Fdias.library.tuc.gr%2Fview%2Fmanf%2F16975&usg=AOvVaw327TpwXSBj7L92NHUQvNh> προσβάσιμο στις 15/12/17, το οποίο περιέχει τις παρακάτω πηγές:

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

47. Ευθ. Νταρακάς, «Στοιχεία Χημείας Περιβάλλοντος» Θεσ/νικη 2011
48. Π. Ζάνης «Σημειώσεις για την Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας» Θεσσαλονίκη, Ιούνιος 2008
49. Ευα. Μπακέα, Διδακτορική Διατριβή, «Προσδιορισμός των Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (ΠΟΕ) στην Ατμόσφαιρα Λεκανοπεδίου Αττικής», Αθήνα 1997
50. http://www.elinyae.gr/el/category_details.jsp?cat_id=1764
51. http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dli.nsf/dmllegislation_new_gr?openform&p=7&t=f&e=
52. http://library.tee.gr/digital/kma/kma_m1433/kma_m1433_mylonas_eu.pdf
53. Ι. Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» Κλειδάριθμος, Αθήνα 2010
54. Αικ. Δρόσου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, «Επίδραση των δομικών ενισχυτών CeO₂ και La₂O₃ στην επιφανειακή και καταλυτική συμπεριφορά μονολιθικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ κατά την διάσπαση του N₂O», Χανιά 2010
55. http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/oikotoxikologia/oiktx_K03.pdf
<http://blogs.sch.gr/sachinidi/files/2010/10/VOCs.pdf>

56. http://users.sch.gr/spangs/antirypantiki/diaxysi_rypon_atmosfera.ppt
προσβάσιμο στις 13/2/18.
57. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%AF%CE%BB%CF%84%CF%81%CE%BF>
58. <https://oliviart-gr.blogspot.gr/2013/08/carbon-activated.html>
59. https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&ved=0ahUKEwjmlba_8qLZAhWD3SwKHTW7BylQFghFMAQ&url=https%3A%2F%2Fclass.upatras.gr%2Fmodules%2Fdocument%2Ffile.php%2FCMNG2170%2F%25CE%259C%25CE%25B7%25CF%2587%25CE%25B1%25CE%25BD%25CE%25B9%25CE%25BA%25CE%25AE%2520%25CE%25A5%25CE%25B3%25CF%2581%25CF%258E%25CE%25BD%2520%25CE%2591%25CF%2580%25CE%25BF%25CE%25B2%25CE%25BB%25CE%25AE%25CF%2584%25CF%2589%25CE%25BD%2F%25CE%25A0%25CE%25A1%25CE%259F%25CE%25A3%25CE%25A1%25CE%259F%25CE%25A6%25CE%2597%25CE%25A3%25CE%2597.doc&usg=AOvVaw1O64RygD8piQxGH2BU55AR προσβάσιμο στις 25/11/18.
60. Vapour Recovery Unit System, Model No. : AA16 – 11.9.12, Operating And Maintenance Manual (αγγλικό εγχειρίδιο της VRU το οποίο μου δώθηκε από τα Ελληνικά Πετρέλαια, Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Πετρελαίου)
61. Προσφορά που έγινε από την εταιρεία Metron Energy Applications στα Ελληνικά Πετρέλαια Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Ασπροπύργου
62. <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CMNG2146/%CE%91%CE%A0%CE%9F%CE%A1%CE%A1%CE%9F%CE%A6%CE%97%CE%A3%CE%97%20%CE%91%CE%95%CE%A1%CE%99%CE%A9%CE%9D.doc> προσβάσιμο στις 22/7/2020.
63. https://eclass.chania.hmu.gr/modules/document/file.php/FP157/Texnologia_Elegxos_Aera%20Enotita%203.pdf προσβάσιμο στις 22/7/2020.
64. <https://openclass.teiwm.gr/modules/document/file.php/ENV-POL114/%CE%95%CE%BA%CF%80%CE%B1%CE%B9%CE%B4%CE%B5%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8C%20%CF%85%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CF%8C%20%CE%91%CE%BD%CF%84%CE%B9%CF%81%CF%85%CF%80%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CF%82%20%CE%A4%CE%B5%CF%87%CE%BD%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%AF%CE%B1%CF%82%20%CE%91%CE%B5%CF%81%CE%AF%CF%89%CE%BD%20%CE%A7%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD%20%CE%A1%CF%8D%CF%80%CF%89%CE%BD.pdf> προσβάσιμο στις 22/7/2020.