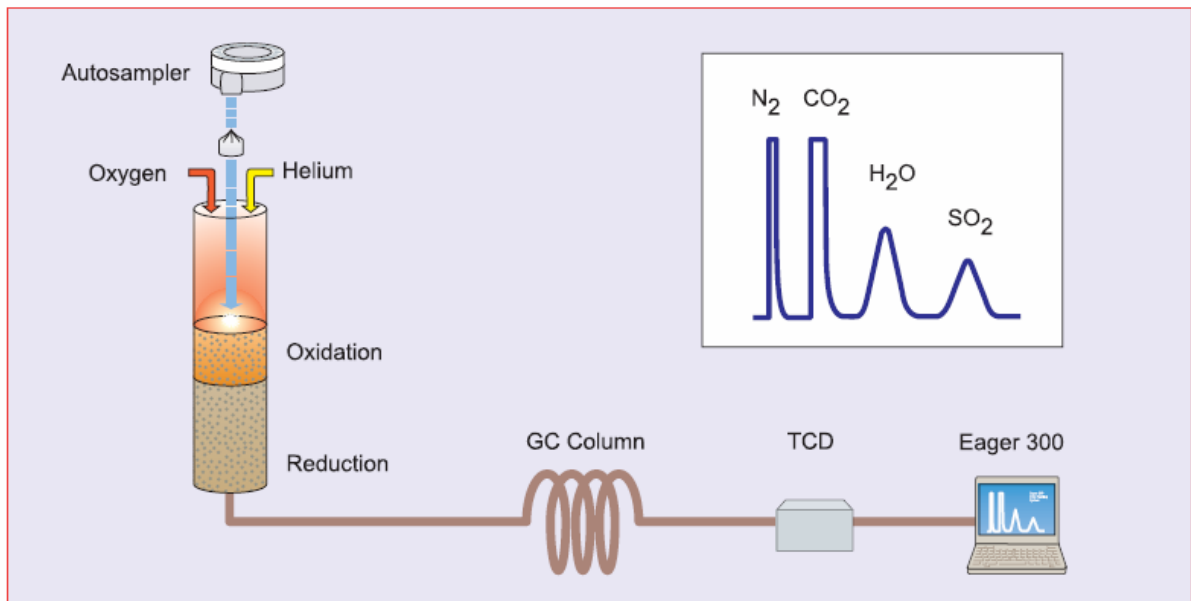


# ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ



**ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Π. ΚΟΜΙΛΗΣ**  
Λέκτορας

ΞΑΝΘΗ 2008

## ΣΤΟΧΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ

Στόχος του μαθήματος είναι η εξοικείωση των φοιτητών που επιθυμούν να ασχοληθούν με το αντικείμενο της διαχείρισης στερεών αποβλήτων με τις βασικές εργαστηριακές αναλύσεις χαρακτηρισμού τους. Το μάθημα θα αποτελείται και από διαλέξεις πριν την έναρξη των εργαστηριακών ασκήσεων, που θα εισάγουν στα ζητούμενα της εργαστηριακής άσκησης που θα ακολουθήσει, ενώ στη συνέχεια θα γίνεται παρουσίαση των βασικών αναλυτικών οργάνων που θα χρησιμοποιηθούν στην άσκηση.

**Υλικό:** Σημειώσεις διδάσκοντα. Το υλικό θα εμφανίζεται σταδιακά κατά τη διάρκεια του εξαμήνου στο eclass. Οδηγίες για κάποιες τυποποιημένες εργαστηριακές ασκήσεις θα παρέχονται και στα Αγγλικά.

**Διδάσκων:** Λέκτορας Δ. Κομίλης

**Βαθμολόγηση:** Η βαθμολόγηση θα βασιστεί στις εργαστηριακές εκθέσεις που θα παραδίδονται στο διδάσκοντα μία εβδομάδα μετά την ολοκλήρωση των εργαστηριακών ασκήσεων καθώς και σε προφορική εξέταση στο τέλος του μαθήματος. Οι εργαστηριακές εκθέσεις θα πρέπει να περιέχουν την κάτωθι δομή.

### Δομή εργαστηριακών εκθέσεων

Η εργαστηριακή έκθεση, που θα παραδίδεται μετά από κάθε εργαστήριο, θα πρέπει να έχει την παρακάτω δομή:

- a. **Εισαγωγή.** Στόχος εργαστηρίου. Βιβλιογραφική ανασκόπηση. Ποιές είναι οι συνήθεις τιμές υγρασίας συστατικών ΑΣΑ? Δείτε βιβλίο Παναγιωτακόπουλου και άρθρο Γιδαράκου (υπάρχει στο e-class). Επίσης, να βρείτε πληροφορία στο κλασικό βιβλίο “Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues” (βιβλιοθήκη) ή συλλέξετε πληροφορία από το διαδίκτυο. Ενδεικτικά keywords: moisture content municipal solid waste.
- b. **Υλικά και μέθοδοι.** Στο κεφάλαιο αυτό, θα περιγράψετε, λεπτομερώς, το χρόνο και τόπο δειγματοληψίας, τις ποσότητες των δειγμάτων που συλλέχθηκαν, τους χώρους αποθήκευσης έως την ανάλυση, πιθανή προετοιμασία πριν την ανάλυση (π.χ. τεμαχισμός εφημερίδων χειρωνακτικά σε κομμάτια μικρότερα των 3 cm) κ.λ.π. Στη συνέχεια θα πρέπει να περιγράψετε, λεπτομερώς, τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν (π.χ. μάρκα και μοντέλου αναλυτικού ζυγού, φούρνου κ.λ.π.) καθώς και τις συνθήκες μέτρησης (θερμοκρασία φούρνου). Εδώ, θα πρέπει να αναφερθεί και η μαθηματική σχέση προσδιορισμού της υγρασίας, όπως αναλύθηκε παραπάνω.
- c. **Αποτελέσματα και συζήτηση.** Παρουσίαση αποτελεσμάτων σε πινάκια ή γραφήματα. Η ίδια πληροφορία δεν πρέπει να επαναλαμβάνεται σε γράφημα και πίνακα. Τα γραφήματα είναι προτιμότερα για την παρουσίαση αποτελεσμάτων, ειδικότερα όταν παρουσιάζονται τάσεις σε σχέση με το χρόνο (χρονοσειρές). Στα πλαίσια του εργαστηρίου αυτού, θα πρέπει να κάνετε ένα γράφημα που να δείχνει τις μεταβολές της υγρασίας του κάθε συστατικού κατά τη χρονική περίοδο των 7 ημερών. Δείξτε τις τυπικές αποκλίσεις (ή τυπικά σφάλματα) για την κάθε μέτρηση ξεχωριστά. (Μπορείτε να κάνετε χρήση του Excel). Συζήτηση επί των γραφημάτων.

Πόσο γρήγορα προσεγγίζει την τελική υγρασία το κάθε συστατικό? Εξηγήστε και συζητήστε. Σε πινάκιο, θα δείξετε τη μέση τιμή υγρασίας του κάθε συστατικού, καθώς και την τυπική απόκλιση για την κάθε μέτρηση. Π.χ. Υγρασία χαρτιού:  $5\% \pm 2\%$  (όπου σαφώς σε υποσημείωση του πίνακα θα πρέπει να διευκρινίσετε ότι η τιμή μετά το  $\pm$  είναι η τυπική απόκλιση. Σύγκριση των τιμών υγρασίας με τις τιμές που βρήκατε στη βιβλιογραφία. Σε περίπτωση διαφορετικών γραφημάτων, που δείχνουν το ίδιο μέγεθος (π.χ. υγρασία), να προσέξετε ώστε οι άξονες να έχουν την ίδια κλίμακα στους δύο άξονες. Αυτό επιτρέπει τις άμεσες συγκρίσεις μεταξύ των γραφημάτων. Σε ξεχωριστό πίνακα, να υπολογίσετε τη συνολική υγρασία του κάθε μίγματος, όπως αυτά ορίστηκαν για την κάθε ομάδα παραπάνω.

- d. **Συμπεράσματα.** Βασικά συμπεράσματα, περιεκτικά, σε μικρές προτάσεις. Π.χ. Η υγρασία του χαρτιού μετά από 7 ημέρες είναι  $5\%$  υ.β. Η υγρασία αυτή σταθεροποιήθηκε στις 3 ημέρες.
- e. **Βιβλιογραφία.** Να κάνετε αναφορά σχετικής βιβλιογραφίας, εφόσον έγινε χρήση.
- f. **Παραρτήματα.** Θα παρουσιάσετε αναλυτικά τις πρωτογενείς τιμές για το κάθε δείγμα, και την κάθε επανάληψη ξεχωριστά, καθώς και τους υπολογισμούς σας.

### Περί σημαντικών ψηφίων

Κατά την επίλυση προβλημάτων, πρέπει να δίνεται έμφαση στα σημαντικά ψηφία (significant digits). Παρόλο που μπορούμε να μετρήσουμε αντικείμενα ακριβώς (ακέραιες μετρήσεις), μια μη ακέραια μέτρηση είναι πάντα μια εκτίμηση. Το τελευταίο ψηφίο σε μια μέτρηση δηλώνει τον **βαθμό ακρίβειας της μέτρησης**. Παράδειγμα, η μέτρηση  $17.63 \text{ cm}$  είναι μια εκτίμηση. Αυτό που σίγουρα ξέρουμε είναι ότι το αντικείμενο που μετρήθηκε βρίσκεται μεταξύ του  $17.625$  και  $17.635 \text{ cm}$ . Η μέτρηση  $17.63 \text{ εκ.}$  έχει 4 σημαντικά ψηφία. Αν κάποιος άλλος μετρήσει το ίδιο αντικείμενο και δηλώσει το νούμερο  $18 \text{ εκ.}$  (2 σημαντικά ψηφία) τότε αυτό σημαίνει ότι το πραγματικό μήκος βρίσκεται κάπου μεταξύ  $17.5 \text{ εκ.}$  και  $18.5 \text{ εκ.}$

Τα σημαντικά ψηφία ενός αριθμού είναι:

1. Τα ψηφία από το πρώτο μη μηδενικό ψηφίο στα αριστερά μέχρι το τελευταίο (μηδέν ή όχι) ψηφίο στα δεξιά, *αν υπάρχει δεκαδικό σημείο*.

ή

2. Τα ψηφία από το πρώτο μη μηδενικό ψηφίο στα αριστερά μέχρι το τελευταίο μη μηδενικό ψηφίο στα δεξιά, *αν δεν υπάρχει δεκαδικό σημείο*.

### Παραδείγματα:

4006:	4 Σ.Ψ.
12.270:	5 Σ.Ψ.
0.0040:	2 Σ.Ψ.
2300:	2 Σ.Ψ.
2300. :	4 Σ.Ψ.
2300.0 :	5 Σ.Ψ.
$4.00 \times 10^{-3}$ :	3 Σ.Ψ.

100 :	1 Σ.Ψ.
100.0 :	4 Σ.Ψ.
100. :	3 Σ.Ψ.
0.01:	1 Σ.Ψ.
0.010 :	2 Σ.Ψ.
0.011:	2 Σ.Ψ.
111:	3 Σ.Ψ.
11:	2 Σ.Ψ.
11.05 :	4 Σ.Ψ.
110:	2 Σ.Ψ.

## Κανόνες

### Διαίρεση – Πολλαπλασιασμός

Όταν 2 ή περισσότερα νούμερα πολλαπλασιάζονται (ή διαιρούνται), το αποτέλεσμα της πράξης πρέπει να έχει τον ίδιο αριθμό σημαντικών ψηφίων με τον λιγότερο ακριβή αριθμό (δηλ. το αποτέλεσμα της πράξης πρέπει να αντανακλά την ακρίβεια του λιγότερο ακριβή αριθμού). Π.χ. αν οι πλευρές ενός ορθογωνίου είναι 17.63 εκ. και 14.2356 εκ. , τότε το εμβαδόν είναι 251.0 τ.εκ. (και όχι 250.97363 τ.εκ.), το οποίο έχει 4 σημαντικά ψηφία. Συνεπώς, χρησιμοποιούμε τον αριθμό των σημαντικών ψηφίων της λιγότερο ακριβούς μέτρησης, και σε αυτή την περίπτωση 4. Το νούμερο γράφεται ως 251.0 (4 σημαντικά ψηφία) και όχι ως 251 (3 σημαντικά ψηφία).

### Πρόσθεση - Αφαίρεση

Στην πρόσθεση – αφαίρεση, το τελικό αποτέλεσμα έχει αριθμό δεκαδικών (ΠΡΟΣΟΧΗ: όχι σημαντικών) ίσο με εκείνο τον αριθμό, που περιλαμβάνεται στην πρόσθεση και αφαίρεση, με τα λιγότερα δεκαδικά ψηφία.

Π.χ. αν προσθέσουμε  $17 + 2.35 + 1.346 + 0.0721$ , το άθροισμα είναι 21 και όχι 20.768, αφού το 17 δεν έχει δεκαδικά ψηφία. Αν η μέτρηση ήταν 17.0 (αντί για 17) τότε το αποτέλεσμα θα εκφραζόταν ως 20.8 και όχι 21. Όμοιας,  $0,0072 + 12,02 + 4,0078 + 25,9 + 4886 = 4928$  - και όχι 4927,9 – διότι το 4886 δεν έχει δεκαδικά ψηφία.

### Άλλες πράξεις

Όταν χρησιμοποιούμε πράξεις λογαριθμικές ( $\log()$  ή  $\exp()$  ) τότε η αναφορά του αποτελέσματος δεν είναι ξεκάθαρη. Για αυτή την τάξη χρησιμοποιήστε τους κανόνες του πολλαπλασιασμού / διαίρεσης.

Όταν χρησιμοποιούμε πάνω από μία πράξη στον ίδιο υπολογισμό, τότε κάντε όλες τις πράξεις και μετά αποφασίστε τα σημαντικά ψηφία.

Π.χ.  $(12.304 - 3.2) / 5.36 = 9.104 / 5.36 = 1.698507463 = 1.7$

### Εξάιρεση

Μερικές σταθερές μετατροπής μονάδων θεωρούνται ότι έχουν άπειρο αριθμό σημαντικών ψηφίων (π.χ. 1000 μg/mg) . Για άλλες σταθερές θεωρούμε ότι έχουν αριθμό σημαντικών ψηφίων ίσων με την μορφή που αναφέρονται (π.χ. 3.785 lt / gal έχει 4 Σ.Ψ.).

Έχει διατυπωθεί ότι ο μέσος όρος τιμών πρέπει να υπολογίζεται με τουλάχιστον ένα επιπλέον σημαντικό ψηφίο από αυτό των αρχικών δεδομένων. Η τυπική απόκλιση πρέπει να υπολογίζεται με τουλάχιστον 3 ΣΨ. Καλό είναι η τυπική απόκλιση να μην έχει πολλά λιγότερα σημαντικά ψηφία από την μέση τιμή. Παραδειγματικά, είναι ορθότερο να γράψουμε  $1480 \text{ mg/L} \pm 50 \text{ mg/L}$  και όχι  $1479 \text{ mg/L} \pm 50 \text{ mg/L}$ .

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ 1-Α**

*Προσδιορισμός υγρασίας αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ)*

**Στόχος εργαστηρίου**

Προσδιορισμός υγρασίας επιλεγμένων συστατικών στερεών αποβλήτων και υπολογισμός υγρασίας μίγματος αποτελούμενου από τα παραπάνω συστατικά σε συγκεκριμένες αναλογίες.

**Θεωρητικό υπόβαθρο και βασικοί όροι**

**Υγρασία (περιεκτικότητα σε νερό):** Η υγρασία (ή το νερό) στερεού αποβλήτου ή γενικότερα στερεού υλικού, που εξατμίζεται στους  $70^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  (% g/g), μέχρι να γίνει σταθεροποίηση του βάρους. Εκφράζεται σε ποσοστό επί υγρού βάρους (% υ.β.). Θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $75^{\circ}\text{C}$  δεν συνιστώνται για τη μέτρηση υγρασίας, διότι σε αυτές μπορεί να υπάρχει και διαφυγή πτητικών ενώσεων (πλην της υγρασίας), όπως  $\text{CO}_2$  ή οργανικών πτητικών ενώσεων. Στερεά υλικά που δεν περιέχουν σημαντικό ποσοστό ημι-πτητικών ενώσεων, αναμένεται να έχουν ίδιες τιμές υγρασίας τόσο στους  $70\pm 5^{\circ}\text{C}$ , όσο και στους  $103-105^{\circ}\text{C}$ . Παραδειγματικά, συνίσταται η τελευταία θερμοκρασία για τη μέτρηση υγρασίας σε εδάφη και βιοστερεά (ιλύς), κάτι που σημαντικά μειώνει το χρόνο μέτρησης (τουλάχιστον 3 ώρες). Η μέτρηση της υγρασίας στους  $70\pm 5^{\circ}\text{C}$ , έως σταθερό βάρος, μπορεί να διαρκέσει από τουλάχιστον 24 hr έως και μερικές ημέρες.

**Συνολικά στερεά (ΣΣ) ή ξηρό βάρος (ξ.β.):** Το στερεό κλάσμα ενός στερεού αποβλήτου, ή άλλου υποστρώματος που δεν εξατμίζεται στους  $70^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  και το οποίο αποτελείται από τα ανόργανα (ή σταθεροποιημένα) στερεά και τα εξαερώσιμα στερεά (ή πτητικά ή οργανικά στερεά). Τα εξαερώσιμα (ή οργανικά) στερεά αποτελούνται από τα βιοδιασπάσιμα και τα μη βιοδιασπάσιμα οργανικά στερεά. Τα οργανικά και/ή ανόργανα στερεά εκφράζονται σε μονάδες g/g. Το ξηρό βάρος ή συνολικά στερεά εκφράζονται, ομοίως, σε ποσοστό επί υγρού βάρους.

Με βάση τα παραπάνω, προφανώς ισχύει ότι:

$$\text{Ξηρό βάρος (\%)} = 1 - \text{Υγρασία (\%)}.$$

**Είδη αποβλήτων**

Θα χρησιμοποιηθούν 3 είδη συστατικών αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ), που αποτελούν και το κυριότερο οργανικό κλάσμα των ΑΣΑ (ΟΑΣΑ). Αυτά είναι τα:

1. Υπολείμματα χαρτιού (ΥΧ),
2. Υπολείμματα κήπου (ΥΚ),
3. Υπολείμματα φαγητών (ΥΦ).

### Δειγματοληψία

Τα ΥΧ θα αποτελούνται από ένα μίγμα εφημερίδων, περιοδικών, χαρτιού γραφείου και χαρτιού κουζίνας, που θα συλλεχθούν από οικίες των φοιτητών. Το κάθε είδος χαρτιού θα συμμετέχει περίπου στο ίδιο βάρος στο μίγμα των υπολειμμάτων χαρτιού. Τα ΥΦ θα προέρχονται από ένα σύνθετο δείγμα (composite sample) που θα συλλεχθεί από τη φοιτητική λέσχη κατά τη διάρκεια μίας εβδομάδας. Τα ΥΚ θα αποτελούνται από μίγμα φύλλων & κλαδιών από χώρους πρασίνου στην περιοχή της Ξάνθης. Τα συνολικά δείγματα πρέπει να είναι τουλάχιστον 1 κιλού το καθένα. Τα δείγματα θα πρέπει να αποθηκευτούν σε κλειστές πλαστικές σακούλες και (ιδανικά) σε θερμοκρασία 4 °C, έως την ανάλυση, ώστε να περιοριστεί η (σημαντική) μεταβολή της υγρασίας κατά την αποθήκευση μέχρι και την ανάλυση.

### Προσδιορισμός υγρασίας

Προσδιορισμός της υγρασίας θα γίνει σε φούρνο θερμοκρασίας 70°C±5°C έως σταθερό βάρος. Τρεις (3) επαναλήψεις ανά δείγμα θα υλοποιηθούν ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός της ακρίβειας (επαναληπτικότητα) της μέτρησης. Μετρήσεις θα γίνουν στην 3<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 7<sup>η</sup> ημέρα από την εισαγωγή του δείγματος στο φούρνο ξήρανσης.

- Υπολογίστε το χρόνο που απαιτείται για να προσεγγιστεί το σταθερό βάρος στην κάθε μια περίπτωση και υπολογίστε τη μέση υγρασία του κάθε συστατικού.
- Υπολογίστε την υγρασία ενός μίγματος, το οποίο αποτελείται από:

	<b>Ομάδα 1</b>	<b>Ομάδα 2</b>	<b>Ομάδα 3</b>
ΥΚ	10%	20%	5%
ΥΧ	35%	25%	40%
ΥΦ	30%	20%	35%
Άλλα (με υγρασία 20% υ.β.)	25%	35%	20%

#### 1.1 Υλικά

- Φούρνος μέτρησης υγρασίας.
- Δισκία από αλουμίνιο.
- Ζυγός KERN τριών δεκαδικών ψηφίων.
- Ζυγός με ακρίβεια ± 5 g.

#### 1.2 Διαδικασία

Για τη μέτρηση της υγρασίας θα ακολουθήσετε τα παρακάτω βήματα:

1. Ζύγιση αλουμινένιου δισκίου σε ζυγό ακρίβειας τουλάχιστον 3 δεκαδικών ψηφίων με μέγιστο όριο ζύγισης τα 410 g (βάρος A). ΠΡΟΣΟΧΗ: Δεν πρέπει να τοποθετούνται στο ζυγό (KERN) αντικείμενα με βάρος > 410 g. Θα κάνετε 3 επαναλήψεις για το κάθε δείγμα, άρα θα γίνει χρήση 3 δισκίων για το κάθε δείγμα.

2. Τοποθέτηση των αποβλήτων στο δισκίο και καταγραφή του συνολικού βάρους, δηλαδή βάρος δισκίου + βάρος υγρού δείγματος (βάρος Β). Τα ΥΧ πιθανά να απαιτούν τεμαχισμό με το χέρι, ώστε να είναι δυνατή η τοποθέτησή τους στα δισκία. Ομοίως για τα ΥΚ, πιθανά κάποια κλαδιά να απαιτούν χειρωνακτικό τεμαχισμό.
3. Υπολογισμός αρχικού υγρού βάρους του μίγματος (βάρος Β - βάρος Α).
4. Τοποθέτηση δισκίου με δείγμα σε φούρνο ξήρανσης  $70\pm 5^{\circ}\text{C}$ .
5. Μετά από τακτικά χρονικά διαστήματα, αποσύρετε το δείγμα από το φούρνο και αφήστε το σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για περίπου 20-25 λεπτά, ώστε να έρθει στην παραπάνω θερμοκρασία. Ιδανικά το δείγμα πρέπει να τοποθετηθεί σε ξηριαντήριο, για το παραπάνω χρονικό διάστημα, για την αποφυγή απορρόφησης υγρασίας από τον περιβάλλοντα χώρο.
6. Ζύγιση δισκίου με «το μερικώς ή πλήρως ξηραμένο» δείγμα (βάρος Γ).
7. Υπολογισμός υγρασίας:

$$\text{Υγρασία (\% υ.β.)} = \frac{(\text{Βάρος Β} - \text{Βάρος Γ})}{(\text{Βάρος Β} - \text{Βάρος Α})}$$

Η υγρασία εκφράζεται σε % επί υγρού βάρους (υ.β.)  $\pm 0,1\%$ .

Εφόσον είναι γνωστές οι αναλογίες επιμέρους συστατικών ΑΣΑ σε ένα μίγμα, και γνωρίζοντας τις μεμονωμένες υγρασίες (% υ.β.) των συστατικών, τότε μπορεί να υπολογιστεί η αναμενόμενη υγρασία του μίγματος.

Σας δίνω το παρακάτω παράδειγμα για τον υπολογισμό υγρασίας σε μίγμα, με γνωστές τις υγρασίες των συστατικών που αποτελούν το μίγμα.

**Πίνακας 1.** Υγρασία μίγματος όπως υπολογίζεται από τις υγρασίες των μεμονωμένων συστατικών του και την αναλογία των συστατικών στο μίγμα

	Υγρασία (% υ.β. συστατικού)	Ποσοστό συστατικού στο μίγμα (% υ.β.)	Υγρασία (% υ.β. μίγματος)
ΥΦ	65%	25%	0,163
ΥΚ	35%	40%	0,140
ΥΧ	5%	35%	0,018
Μίγμα		100%	32,0%

Η υγρασία λοιπόν του παραπάνω μίγματος – με τα συγκεκριμένα ποσοστά στο μίγμα και τις συγκεκριμένες υγρασίες των επιμέρους συστατικών – είναι 32%. Τα παραπάνω προκύπτουν με πολλαπλασιασμό της τιμής της στήλης 2 με το αντίστοιχο ποσοστό της στήλης 3 και τελικώς με άθροισμα των 3 γινομένων. Π.χ.  $65\% * 25\% = 16,3\%$ ,  $35\% * 40\% = 14,0\%$  και  $5\% * 35\% = 1,8\%$ . Τελικά:  $16,3\% + 14,0\% + 1,8\% = 32,0\%$ . **Προσέξτε ότι για να υπολογιστεί το παραπάνω, οι αναλογίες των συστατικών στο μίγμα πρέπει να αθροίζονται στο 100%.**



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ 1-B***Κοκκοποίηση δειγμάτων και μέτρηση πτητικών στερεών (Loss On Ignition)***Στόχος Εργαστηρίου**

Προετοιμασία δείγματος και προσδιορισμός οργανικής ύλης (πτητικών στερεών).

**Θεωρητικό υπόβαθρο και βασικοί όροι**

Το οργανικό κλάσμα των στερεών αποβλήτων αποτελείται κυρίως από τα οργανικά μακρομόρια της κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης. Παραδειγματικά, το χαρτί του γραφείου, που είναι τυπικό συστατικό των αστικών στερεών αποβλήτων, αποτελείται κατά 95% (επί ξ.β.) από κυτταρίνη. Το χαρτί εφημερίδας αποτελείται κατά περίπου 20% (ξ.β.) από λιγνίνη. Άλλα συστατικά των στερεών αποβλήτων (π.χ. υπολείμματα φαγητών) αναμένεται να περιέχουν άλλες μορφές οργανικής ύλης, όπως πρωτεΐνες, λίπη, κεριά, διαλυτούς στο νερό υδατάνθρακες, άμυλο. Όλα τα παραπάνω ποσοτικοποιούνται συνολικά μέσω του προσδιορισμού της διαφοράς βάρους μετά από καύση του ξηραμένου υλικού σε φούρνο 550°C για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (συνήθως 2 hr).

Οργανική ύλη (organic matter)

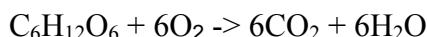
Η οργανική ύλη (Ο.Υ.) των στερεών αποβλήτων ταυτίζεται, συνήθως, με την καύσιμη ύλη, αν και ανόργανα υλικά (π.χ. αμμωνιακά) μπορούν να οξειδωθούν και να διαφύγουν κατά την καύση. Σε κάθε περίπτωση, γνώση της οργανικής ύλης είναι απαραίτητη όταν μελετάται η δυνατότητα καύσης των στερεών αποβλήτων, ως τεχνική επεξεργασίας τους. Επίσης, η οργανική ύλη συνδέεται άμεσα με το μέγεθος βιοαποδόμησης του αποβλήτου. Γενικά, αν και δεν ισχύει πάντα, όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό οργανικής ύλης σε ένα απόβλητο, τόσο υψηλότερη αναμένεται να είναι η βιοαποδομησιμότητά του. Αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα ότι όλη η οργανική ύλη είναι πλήρως βιοαποδομήσιμη. Ένα κλάσμα της οργανικής ύλης, όπως μετράται μέσω των στερεών που διαφεύγουν λόγω καύσης σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας, αναμένεται να είναι βιοαποδομήσιμο. Βάσει των παραπάνω, ο όρος οργανικής ύλη θα ταυτίζεται με τον όρο πτητικά στερεά (ΠΣ) και εξαερώσιμα στερεά (ΕΣ). Δηλαδή

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ = ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ = ΕΞΑΕΡΩΣΙΜΑ ΣΤΕΡΕΑ = ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ

Το ποσοστό της οργανικής ύλης αποτελεί ένδειξη της σταθεροποίησης ενός οργανικού υλικού. Δεν υπάρχουν τιμές κατώφλια, αλλά ένα υλικό που έχει οργανική ύλη ίση με 30% (επί ξ.β.) αναμένεται να είναι περισσότερο σταθεροποιημένο σε σχέση με υλικό που έχει οργανική ύλη 60% (επί ξ.β.). Για τη μελέτη της σταθεροποίησης, ο προτιμώμενος τρόπος είναι η ποσοτικοποίηση της μικροβιακής δραστηριότητας, μέσω της κατανάλωσης O<sub>2</sub> ή της παραγωγής CO<sub>2</sub>.

Οργανικός άνθρακας (organic carbon)

Ο οργανικός άνθρακας δεν ταυτίζεται με την οργανική ύλη, αφού αποτελεί μέρος αυτής και είναι ανάλογος προς την ποσότητα της οργανικής ύλης στο υπό εξέταση δείγμα. Παράδειγμα, αν γίνει καύση μίας ποσότητας γλυκόζης, η θεωρητική χημική σχέση λέει ότι:



Το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O φεύγουν ως αέρια παραπροϊόντα της καύσης. Ο οργανικός άνθρακας στην περίπτωση της γλυκόζης είναι το 40% του βάρους της γλυκόζης, δηλ. της οργανικής ύλης. Αυτό προκύπτει από το ότι το βάρος 1 mole γλυκόζης είναι 6X12+1X12+6X16=180 gr. Το βάρος του C, μόνο, στο γραμμομόριο της γλυκόζης είναι 6X12=72 gr. Συνεπώς, 72 / 180 = 0,4. Το ποσοστό 40% ισχύει μόνο για την γλυκόζη και δεν μπορεί να γενικευτεί για τον οργανικό άνθρακα του κάθε οργανικού μορίου. Έχει βρεθεί σε αναλύσεις διαφόρων αγροτικών προϊόντων (π.χ. φύλλα, γρασίδι, κοπριές κ.λ.π.) ότι ο οργανικός άνθρακας είναι πολύ κοντά στο 50% της οργανικής ύλης, αν και ο κανόνας αυτός δεν ισχύει πάντα.

Στον Πίνακα 1 παρατίθενται τυπικές τιμές οργανικής ύλης/πτητικών στερεών συστατικών των στερεών αποβλήτων. Οι τιμές αυτές προήλθαν από παλαιότερα πειράματα μέτρησης οργανικής ύλης (LOI) και συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Παρατηρήστε, ότι η οργανική ύλη κομποστοποιημένων οργανικών συστατικών (άρα μερικώς σταθεροποιημένων) είναι μικρότερη από την οργανική ύλη του αρχικού προϊόντος πριν την κομποστοποίηση. Το ποσοστό μείωσης της οργανικής ύλης κατά την αερόβια (ή αναερόβια) χώνευση είναι ένας από τους πολλούς δείκτες σταθεροποίησης οργανικών υλικών.

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι μερικώς σταθεροποιημένο οργανικό υλικό (κομπόστ) έχει τιμή οργανικής ύλης γύρω περίπου ίση με 72% ξ.β. Τα φύλλα, που ήταν ήδη μερικώς σταθεροποιημένα, έχουν τη χαμηλότερη τιμή, περίπου 63% ξ.β. Επίσης, ο πίνακας δείχνει ότι ο συνολικός οργανικός άνθρακας είναι περίπου το 50% της οργανικής ύλης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

**Πίνακας 1.** Τιμές πτητικών στερεών και συνολικού οργανικού άνθρακα σε επιλεγμένα συστατικά των στερεών αποβλήτων

Συστατικό	Πτητικά στερεά (% ξ.β.)	TOC (% ξ.β.)	Λόγος πτητικών στερεών / TOC
Υπολείμματα φαγητού (υ.φ.)	95,9%	49,2%	51%
Υπολείμματα φαγητού	91,7%	47,1%	51%
Υπολείμματα κήπου	73,8%	36,2%	49%
Υπολείμματα κήπου	73,9%	36,5%	49%
Μικτό χαρτί	94,8%	44,1%	47%
Μικτό χαρτί	92,5%	43,4%	47%
Μικτό χαρτί + υπολείμματα κήπου	89,7%	42,5%	47%
Μικτό χαρτί + υπολείμματα φαγητού	92,7%	43,7%	47%
Υπολ. Κήπου και υπολ. φαγητού	78,8%	39,3%	50%
Μικτό χαρτί + υ.κ. + υ.φ.	89,3%	42,4%	47%
Μίγμα αστικών στερεών αποβλήτων	87,7%	42,8%	49%
Κομπόστ από αστικά στερεά απόβλητα	71,8%	37%	52%
Υπολείμματα κήπου	79,8%	39,2%	49%
Γρασίδι	81,7%	40,6%	50%
Φύλλα	63,3%	30,1%	48%
Κλαδιά	81,7%	40,4%	49%
Χαρτί γραφείου	86,9%	39,2%	45%

Πηγή: Μερικώς βασισμένο σε Komilis and Ham, 2006

#### Διαφυγή κατά την καύση (Loss on ignition)

Όπως και στην περίπτωση της υγρασίας, δεν υπάρχει τυποποιημένη τεχνική μέτρησης των πτητικών στερεών στα στερεά απόβλητα. Σύμφωνα με το Methods of Soil Analysis (1996), η οργανική ύλη (organic matter) μπορεί να προσεγγιστεί με τη μέθοδο της διαφυγής βάρους κατά την καύση (loss on ignition ή LOI). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, συγκεκριμένο ξηρό βάρος του υλικού που μελετάμε τοποθετείται σε φούρνο 400°C για 16 ώρες (για εδάφη). Για υλικά με υψηλότερο ποσοστό οργανικής ύλης από το έδαφος (π.χ. στερεά απόβλητα, κομπόστ, λάσπη βιολογικών καθαρισμών) χρησιμοποιείται συνήθως η θερμοκρασία των 550°C για διάστημα 2 ωρών, όπως

περιγράφεται στο TMECC (2002). Στη συνέχεια γίνεται ζύγιση του βάρους του ξηρού υλικού πριν και μετά την καύση και μέσω της διαφοράς βάρους προσδιορίζεται η οργανική ύλη. Η τελευταία τεχνική θα χρησιμοποιηθεί στο παρόν εργαστήριο. Πάντως, σημειώνεται ότι έχουν χρησιμοποιηθεί θερμοκρασίες από 360°C έως και 750°C, για εδάφη με υψηλό ποσοστό ανοργάνων στερεών και για μερικά οργανικά υλικά, αντίστοιχα.

Στα πλαίσια του παρόντος εργαστηρίου, θα χρησιμοποιείται πλέον το ακρόνυμο LOI που θα ταυτίζεται με την οργανική ύλη ή τα πτητικά στερεά ή τα εξαερώσιμα στερεά, και τα οποία, όπως προαναφέρθηκε, διαφεύγουν σε συνθήκες καύσης και συγκεκριμένα σε θερμοκρασία 550°C για 2 ώρες.

Με βάση τα παραπάνω, εισάγονται οι παρακάτω ορισμοί:

*Τέφρα (ή σταθεροποιημένα στερεά):* Το ανόργανο υλικό ή ανόργανο υπόλειμμα των συνολικών στερεών που παραμένει όταν οργανικό υλικό αποτεφρωθεί στους 550°C με περίσσεια αέρα (εκφράζεται σε % επί ξηρού βάρους).

*Πτητικά στερεά (LOI):* Οι ενώσεις των συνολικών στερεών που εξαερώνονται σε CO<sub>2</sub> και άλλα αέρια (π.χ. H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) όταν κάποιο οργανικό υλικό αποτεφρωθεί στους 550°C με περίσσεια αέρα. (εκφράζεται σε % επί ξηρού βάρους). Τα πτητικά στερεά (volatile solids) αποτελούνται από βιοαποδομήσιμες και από μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ενώσεις.

*Οργανική ύλη:* Το σύνολο των στερεών σε ένα οργανικό υλικό που περιέχουν οργανικό άνθρακα στο μόριό τους. Θα ταυτίζεται με τον όρο πτητικά στερεά (LOI). Οι τεχνικές προσδιορισμού της είναι η αποτέφρωση στους 550°C (διαφυγή λόγω καύσης - LOI), οξειδωτική με διχρωμικό κάλιο, οξειδωτική με υπεροξείδιο του οξυγόνου ή άλλο οξειδωτικό υλικό.

*Οξειδώσιμος άνθρακας:* Ταυτίζεται με το συνολικό οργανικό άνθρακα (% επί ξηρού βάρους).

#### LOI στα εδάφη

Σημειώνεται ότι το LOI μετράει την οξειδωμένη οργανική ύλη. Παρόλα αυτά, και ειδικότερα στην περίπτωση των εδαφών, ανόργανα συστατικά του υποστρώματος, χαλαρό δομικά νερό και ανθρακικά συστατικά μπορούν να διαφύγουν κατά την θέρμανση. Συνεπώς, με αυτό τον τρόπο μπορεί να έχουμε υπερεκτίμηση της οργανικής ύλης. Επειδή αυτό συμβαίνει συνήθως σε θερμοκρασίες άνω των 450° C, πολλοί ερευνητές χρησιμοποιούν τη θερμοκρασία των 400°C-450°C για 8-16 ώρες κατά τη μέτρηση οργανικής ύλης σε εδάφη (Methods of Soil Analysis, 1996, Part 3, pp. 1003). Η παραπάνω θερμοκρασία χρησιμοποιείται συνήθως σε εδάφη, τα οποία έχουν χαμηλό ποσοστό οργανικής ύλης και συνεπώς μικρές μεταβολές μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά το αποτέλεσμα.

Ένας τρόπος να αντιμετωπιστεί η διαφυγή μη οργανικών στερεών είναι με τη μέτρηση του οργανικού άνθρακα (κάτι που συνήθως γίνεται με τη χρήση του στοιχειακού αναλυτή ή με χημική μέθοδο). Η οργανική ύλη, στη συνέχεια, υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τον οργανικό άνθρακα με τον κατάλληλο συντελεστή διόρθωσης (συνήθως κυμαίνεται από 1,784 έως και 2,5 π.χ.  $C \times 1,784 = \text{Οργ.ύλη}$ ) και βάσει αυτού μπορεί να υπολογιστεί στη συνέχεια η διαφορά μεταξύ LOI και οργανικής ύλης. Σε κάθε περίπτωση, η τιμή LOI συνηθίζεται να ταυτίζεται με την οργανική ύλη στα στερεά απόβλητα. Η μέτρηση του οργανικού άνθρακα είναι – ως παράμετρος - περισσότερο σαφής από την οργανική ύλη, αφού η τελευταία δεν μπορεί να εκτιμηθεί ποτέ επακριβώς λόγω των αλληλεπιδράσεων από την πτητικότητα και εξαέρωση ανόργανων συστατικών σε θερμοκρασίες άνω των 500°C.

Σύμφωνα με το TMECC (2002), η μέτρηση LOI γίνεται σε θερμοκρασία 550°C για 2 ώρες, αφού έχει προηγηθεί απομάκρυνση των ανθρακικών με προσθήκη περίσσειας διαλύματος 0.05 N HCl στο δείγμα, και στη συνέχεια ξήρανση του υλικού σε 70-75°C πριν την τοποθέτησή του στο φούρνο υψηλής θερμοκρασίας.

Σημειώνεται ότι η τιμή LOI, αποτελεί – μαζί με άλλες παραμέτρους – και κριτήριο αποδοχής κοκκωδών αποβλήτων σε XYT επικινδύνων αποβλήτων. Η οριακή αυτή τιμή είναι 10%, που σημαίνει ότι αν ένα απόβλητο έχει LOI > 10% τότε πρέπει να οδηγηθεί σε XYT επικινδύνων αποβλήτων (βλέπε παράγραφο 2.4.2 απόφασης 2003/33/EK) ή να επεξεργαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε η τιμή του LOI να μειωθεί κάτω του 10% (ξ.β.). Εναλλακτικά πρέπει ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) να είναι κάτω του 6% ξ.β.

Οι τιμές οργανικής ύλης είναι χρήσιμες στο να εκτιμήσουμε επίσης τη μείωση (σε %) του ξηρού βάρους ή της ίδιας της οργανικής ύλης κατά τη διαδικασία της βιολογικής σταθεροποίησης. Αυτό γίνεται θεωρώντας σταθερή τιμή τέφρας (ash constant basis). Έστω ότι η αρχική οργανική ύλη για υπολείμματα κήπου είναι 80% ξ.β. και μετά από βιοαποδόμηση 30 ημερών, η οργανική ύλη του υπολείμματος έχει μειωθεί στο 65% ξ.β.. Η μείωση της οργανικής ύλης – αλλά και του ίδιου του ξηρού βάρους - μπορεί να υπολογιστεί θεωρώντας σταθερή τιμή τέφρας πριν και μετά τη βιοαποδόμηση, χωρίς απαραίτητα να γνωρίζουμε την ξηρή ύλη που υπήρχε στο σύστημα αρχικώς αλλά και μετά την βιοαποδόμηση. Η σχέση είναι:

$$\text{Ξηρό βάρος}_{\mu\beta} = \frac{\text{Τέφρα}}{1 - \text{LOI}_{\mu\beta}}$$

Όπου:

$\text{Ξηρό βάρος}_{\mu\beta}$ : Το ξηρό βάρος (σε μονάδες μάζας) μετά τη βιοαποδόμηση.

Τέφρα: Η ποσότητα της τέφρας στο σύστημα (σε μονάδες μάζας), η οποία είναι σταθερή πριν και μετά τη βιοαποδόμηση.

$\text{LOI}_{\mu\beta}$ : Η οργανική ύλη (σε % ξ.β.) μετά τη βιοαποδόμηση.

Δηλαδή, ας θεωρηθεί ότι για την ποσότητα που μελετάμε, η τέφρα πριν και μετά την βιοαποδόμηση είναι 1 kg (όποια τιμή και να ληφθεί, το ποσοστό μείωσης του ξηρού βάρους είναι το ίδιο). Αφού η τέφρα παραμένει σταθερή, τότε μπορούν υπολογιστούν τα ξηρά βάρη και τα πτητικά στερεά πριν και μετά την βιοαποδόμηση. Στη συνέχεια

υπολογίζεται το ποσοστό μείωσης του ξηρού βάρους και των πτητικών στερεών κατά τη διάρκεια της βιοαποδόμησης. ΠΡΟΣΟΧΗ: Η μείωση της οργανικής ύλης, λοιπόν, δεν προκύπτει από την πράξη:  $[80\%-65\%] / 80\% = 18.8\%$ . Οι σωστοί υπολογισμοί φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 2.** Υπολογισμός

	Πριν την κομποστοποίηση	Μετά την κομποστοποίηση
% οργ. ύλη	80% ξ.β.	65% ξ.β.
Τέφρα	1 kg	1 kg
Συνολ. ξηρό βάρος	$1 / [1-80\%] = 5,0 \text{ kg}$	$1 / [1-35\%] = 2,9 \text{ kg}$
Οργ. Ύλη	$5,0 \times 80\% = 4,0 \text{ kg}$	$2,9 \times 65\% = 1,9 \text{ kg}$
% μείωση ξ.β.	$[5,0 - 2,9] / 5,0 = 43\%$	
% μείωση οργ. ύλης	$[4,0 - 1,9] / 4,0 = 54\%$	

### Αναλυτικός προσδιορισμός οργανικής ύλης

Η μέτρηση των πτητικών στερεών (ή LOI) θα γίνει σε φούρνο 550°C μέσω της μέτρησης διαφορών βάρους πριν και μετά την καύση.

### Υλικά

- Φούρνος υψηλής θερμοκρασίας (μέγιστη θερμοκρασία 1100°C).
- Κεραμικές κάψες
- Ζυγός τριών δεκαδικών ψηφίων
- Ξηριαντήριο
- Λαβίδα εξαγωγής καπνών από φούρνο υψηλής θερμοκρασίας

### Διαδικασία

Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα εξής:

1. Κονιοποίηση του ξηρού υλικού σε κονιοποιητή για στερεά απόβλητα σε μέγεθος <0,5 mm. Η κονιοποίηση γίνεται με τη χρήση κονιοποιητή ή απλού blender κουζίνας. Ο στόχος είναι να μειωθεί σημαντικά το μέγεθος του υλικού και να επιτευχθεί ομογενοποίηση.
2. Αποθήκευση του κονιοποιημένου υλικού σε πλαστική σακούλα και ιδανικά εντός ξηριαντηρίου. Αν το υλικό προς κονιοποίηση δεν έχει ξηραθεί από πριν, κατά τη μέτρηση της υγρασίας, τότε απαραίτητως πρέπει να ξηραθεί, έως σταθερού βάρους, σε φούρνο 70°C±5°C πριν τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών.
3. Ζύγιση κεραμικής κάψας (βάρος Γ), η οποία έχει προηγουμένως τοποθετηθεί σε φούρνο 550°C±5°C για διάστημα τουλάχιστον 2 ωρών και έχει έρθει, στη συνέχεια, σε θερμοκρασία δωματίου εντός ξηριαντηρίου.
4. Τοποθέτηση του ξηρού δείγματος στην κάψα έως να γεμίσει η κάψα περίπου στα 3/4. Σημειώνεται ότι ένα προτεινόμενο βάρος υγρού δείγματος (πριν την ξήρανση) είναι 10 g. Μπορεί να γίνει ζύγιση μεγαλύτερου βάρους ή όγκου, ανάλογα με την ετερογένεια του υλικού, ώστε να μειωθεί το σφάλμα. Δηλ. μπορεί να γίνει χρήση δείγματος έως και 100 ml, αν η ετερογένεια του ίδιου του δείγματος είναι μεγάλη (TMECC, 05.07-A). Ζύγιση του τελικού μικτού βάρους (βάρος A<sub>1</sub>), δηλ. του βάρους της κάψας + βάρος του ξηρού δείγματος (±0,001 g).

5. Προσθήκη 0,05 N HCl, ώστε να διαφύγουν πιθανά ανθρακικά (ανόργανος άνθρακας). Προσθήκη επιπλέον οξέος μέχρι να σταματήσει το (πιθανό) άφρισμα του υλικού.
6. Τοποθέτηση της κάψας με το δείγμα σε φούρνο 75°C μέχρι να διαφύγει η υγρασία και να σταθεροποιηθεί το βάρος. Μέτρηση του μικτού βάρους (βάρος A<sub>2</sub>). Το ποσοστό των ανθρακικών (σε % ξ.β.) είναι:  $[A_1 - A_2] / [A_1 - \Gamma]$ .
7. Τοποθέτηση του δείγματος σε κρύο φούρνο υψηλής θερμοκρασίας. Στη συνέχεια σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 550°C±5°C. Έτσι αποτρέπεται η ανάφλεξη του δείγματος και η πιθανή διασπορά πυρακτωμένων σωματιδίων εντός του φούρνου που θα οδηγούσε σε λάθος αποτελέσματα.
8. Διακοπή λειτουργίας του φούρνου μετά από 2 ώρες και αφαίρεση των καψών με χρήση λαβίδας και γαντιών αμιάντου, όταν η θερμοκρασία του φούρνου μειωθεί στους περίπου 200°C.
9. Τοποθέτηση σε ξηριαντήριο και ζύγιση της κάψας με το υπόλειμμα (τέφρα ή σταθεροποιημένα στερεά) όταν η θερμοκρασία της εξισωθεί με τη θερμοκρασία δωματίου (Βάρος B).
10. Ο υπολογισμός του LOI που βρίσκεται πολύ κοντά στην οργανική ύλη (ή τα πτητικά στερεά) τελικά υπολογίζεται με την παρακάτω σχέση.

$$\text{LOI, \%} = \frac{A_2 - B}{A_1 - \Gamma}$$

όπου:

- A<sub>1</sub>: βάρος κάψας + βάρος ξηρού δείγματος πριν την καύση και πριν την προσθήκη οξέος για τη διαφυγή των ανθρακικών (gr)  
 A<sub>2</sub>: βάρος κάψας + βάρος ξηρού δείγματος πριν την καύση και μετά την προσθήκη οξέος για τη διαφυγή των ανθρακικών (gr)  
 B: βάρος κάψας + βάρος τέφρας (ξηρό υπόλειμμα μετά την καύση) σε gr  
 Γ: βάρος κάψας (gr)

Τα βήματα 5 και 6 παραλείπονται, αν αναμένεται χαμηλό ποσοστό ανθρακικών στο δείγμα, και συνεπώς το A<sub>1</sub> και A<sub>2</sub> ταυτίζονται. Το LOI εκφράζεται σε % ξ.β. (δηλαδή επί ξηρού βάρους).

### Παραδοτέα

Προσδιορίστε την οργανική ύλη για το υλικό σας και εκφράστε την επί ξηρού βάρους. Υπολογίστε τη μέση τιμή της οργανικής ύλης από τις 3 μετρήσεις σας καθώς και το συντελεστή διασποράς. Συζητήστε τα αποτελέσματα σε σχέση με τα αποτελέσματα των υπολοίπων ομάδων.

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ 2

### *Μέτρηση pH στερεών αποβλήτων*

#### **Στόχος Εργαστηρίου**

Το pH των στερεών αποβλήτων αποτελεί μία από τις βασικότερες μετρήσεις χαρακτηρισμού τους. Προφανώς, επειδή το pH μετράει την ενεργότητα (ταυτίζεται με τη συγκέντρωση στα αραιά διαλύματα) των υδρογονοκατιόντων, θα πρέπει να μετράται σε υδατικό διάλυμα που προκύπτει μετά από την επαφή υδατικού διαλύματος με το στερεό απόβλητο. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του pH και διαφοροποιούνται στο(ν):

- Λόγο μάζας στερεού με διαλύτη (π.χ. λόγοι 1:1 και 1:5 - ξηρό βάρος προς υγρό - έχουν προταθεί για εδάφη και compost, αντίστοιχα).
- Τύπο υδατικού διαλύματος (π.χ. απιονισμένο νερό, διάλυμα CaCl<sub>2</sub>, διάλυμα KCl).
- Χρόνο ανάμειξης

Στόχος του εργαστηρίου είναι να μελετηθούν (πιθανές) διαφοροποιήσεις των τιμών του pH μεταβάλλοντας κάποιες από τις παραπάνω παραμέτρους για διαφορετικά οργανικά απόβλητα.

#### **Θεωρητικό υπόβαθρο και βασικοί όροι**

Το pH μετράει την ενεργότητα των υδρογονοκατιόντων σε ένα υδατικό διάλυμα. Η ενεργότητα ταυτίζεται με τη συγκέντρωση σε αραιά διαλύματα. Κυμαίνεται από 0 έως 14. Τιμές κάτω του 7.0 υποδεικνύουν όξινα περιβάλλοντα και αντιστρόφως τιμές άνω του 7.0 υποδεικνύουν αλκαλικά περιβάλλοντα. Ως γνωστό:

$$\text{pH} = -\log \{H^+\} = -\log [H^+]$$

$$\text{Ομοίως, } \text{pOH} = -\log \{OH^-\} = -\log [OH^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

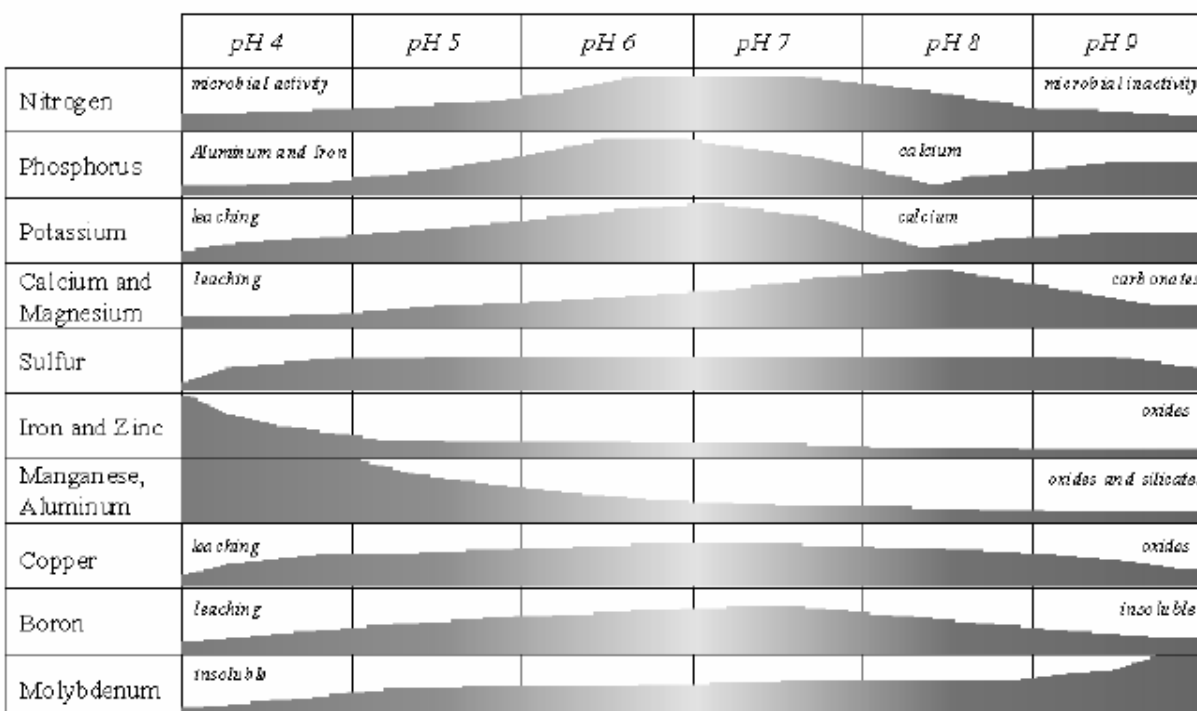
Το pH επηρεάζει την εκπλυσιμότητα διαφόρων χημικών ενώσεων από ένα υλικό. Μέταλλα, θρεπτικά συστατικά ή άλλες γενικότερα τοξικές ουσίες γίνονται περισσότερο ή λιγότερο διαθέσιμες στο περιβάλλον ανάλογα με το pH του αρχικού υλικού. Σαν συνέπεια του παραπάνω, έχουν τεθεί νομοθετικά όρια για το pH στερεών και επικινδύνων αποβλήτων. Παραδειγματικά, κομπόστ, που παράγεται από στερεά απόβλητα, βάσει του εθνικού σχεδιασμού διαχείρισης στερεών αποβλήτων (ΚΥΑ 114218/1997), πρέπει να έχει pH που να κυμαίνεται μεταξύ 6-8. Το pH αποτελεί, επίσης, κριτήριο της πορείας βιολογικής σταθεροποίησης οργανικών υλικών. Το pH μειώνεται χαρακτηριστικά σε ενδιάμεσα στάδια σταθεροποίησης, σε αναερόβια και αερόβια περιβάλλοντα, λόγω της παραγωγής οργανικών οξέων. Όξινες τιμές pH έως και 4,5 καταγράφονται σε στάδια οξυγένεσης σε αναερόβια περιβάλλοντα αποδόμησης οργανικών υλικών. Κατά την αερόβια σταθεροποίηση, το βέλτιστο pH κυμαίνεται μεταξύ 6.0 και 7.5 για τα περισσότερα βακτήρια, ενώ το βέλτιστο pH κυμαίνεται μεταξύ



5,5 και 8,0 για τους μύκητες και τους ακτινομύκητες. Τιμές pH μεγαλύτερες ή μικρότερες από τις τιμές αυτές μειώνουν σημαντικά τη βιολογική δραστηριότητα.

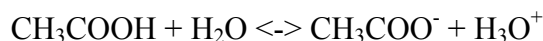
Το pH είναι επίσης δείκτης κινητικότητας μετάλλων σε οργανικά υλικά αλλά και δείκτης φυτοτοξικότητάς τους. Παραδειγματικά, υψηλές τιμές pH σε μίγματα εδάφους / compost μειώνουν την μετακίνηση του καδμίου και άλλων μετάλλων στην τροφική αλυσίδα, αφού κάνουν το κάδμιο λιγότερο διαλυτό, και άρα διαθέσιμο προς το περιβάλλον.

Η σχέση της σχετικής διαθεσιμότητας διαφόρων ενώσεων σε φυτά συναρτήσει του pH εδαφών ή κομπόστ φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (TMECC, 2002). Το πάχος της μαύρης σκίασης εντός του γραφήματος μεταβάλλεται σε σχέση με το pH και δείχνει τη σχετική διαθεσιμότητα των στοιχείων. Τα κείμενα στα αριστερά και δεξιά του γραφήματος δείχνουν τους κυρίαρχους λόγους στους οποίους οφείλεται η μειωμένη διαθεσιμότητα των στοιχείων. Παραδειγματικά, το άζωτο είναι κυρίως διαθέσιμο στα φυτά, όταν το pH των εδαφών / compost έχει τιμές μεταξύ 6 έως 8 περίπου. Η διαθεσιμότητα του φωσφόρου μειώνεται σε pH μικρότερα του 5.0 λόγω της ένωσής του με ιόντα αργιλίου και σιδήρου, που τον κάνουν λιγότερο κινητικό. Η διαλυτότητα του ασβεστίου, μαγνησίου, βορίου και χαλκού αυξάνει όσο μειώνεται το pH και συνεπώς αυτά τα στοιχεία είναι λιγότερα διαθέσιμα στα φυτά λόγω διαφυγής μέσω έκπλυσης (leaching). Σε υψηλά pH, τα στοιχεία αυτά γίνονται λιγότερα διαθέσιμα στα φυτά λόγω ακινητοποίησης με το σχηματισμό ανθρακικών και οξειδίων.



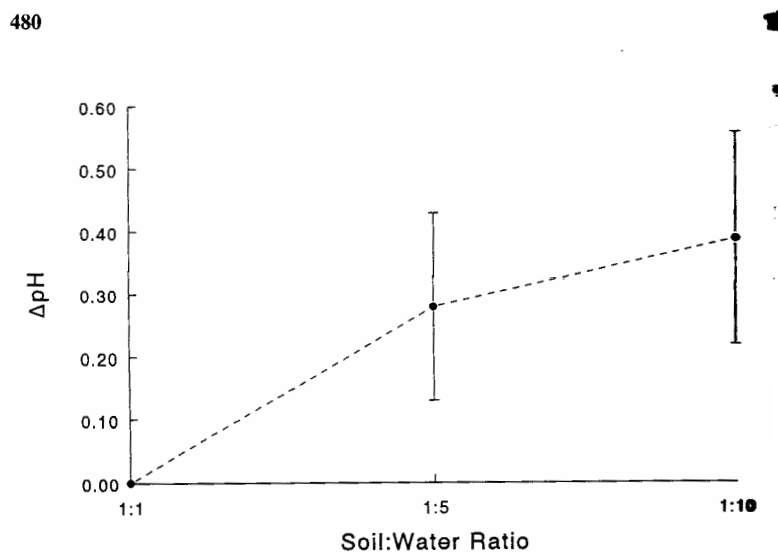
**Διάγραμμα 2.1** Σχετική διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών σε φυτά συναρτήσει του pH εδαφών ή κομπόστ (TMECC, 2002).

Κατά την επαφή του υδατικού διαλύματος με το στερεό απόβλητο, οργανικές και ανόργανες ενώσεις διαλύονται στο πρώτο. Αφού επιτευχθεί ισορροπία, τότε γίνεται μέτρηση του pH. Παραδειγματικά, σε ανώριμα κομπόστ, είναι γνωστό ότι παράγονται οργανικά οξέα, ως ενδιάμεσα προϊόντα της μικροβιολογικής αποδόμησης. Με το H<sub>2</sub>O ως διαλύτη και το οξικό οξύ ως το κυρίαρχο οξύ του σταδίου της οξυγένεσης, τότε έχουμε τη γνωστή αντίδραση:



#### Επίδραση λόγου υγρού προς στερεό στο pH

Η αύξηση του λόγου του νερού προς το στερεό απόβλητο έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του pH. Παρόλα αυτά, δεν είναι αναλογική η αύξηση του pH. Παραδειγματικά, αυξάνοντας το λόγο νερού / στερεό κατά 10 φορές, δεν θα οδηγήσει σε αύξηση του pH κατά μία μονάδα, όπως θα συνέβαινε στην περίπτωση απλού διαλύματος οξέος. Συγκεκριμένα, και με βάσει μετρήσεις σε εδάφη, η δεκαπλάσια αύξηση του λόγου νερού προς έδαφος οδηγεί σε αύξηση του pH κατά 0.4 μονάδες. Δείτε το παρακάτω σχήμα που προέρχεται από το MSA (1996, pp. 479).



Επίδραση λόγου εδάφους / νερού στο pH. Μείωση του λόγου στερεού / υγρού (δηλ. αραιώση του υδατικού διαλύματος του εδάφους) οδηγεί σε αύξηση του pH (Methods of Soil Analysis, 1996).

Στην περίπτωση των εδαφών, το παραπάνω φαινόμενο οφείλεται σε αντιδράσεις των μορφών Al που υπάρχουν στα εδάφη με το νερό (π.χ.  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \leftrightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH} + \text{H}^+$ ). Με την αραιώση του εδάφους οδηγούμαστε σε αύξηση της «διαφυγής» των H<sup>+</sup> από την επιφάνεια του εδάφους (δηλ. H<sup>+</sup> διαφεύγουν στο διάλυμα από το έδαφος) καθώς και στην υδρόλυση των διαλυμένων μορφών Al, που πιθανά να οδηγεί σε παραγωγή OH<sup>-</sup> στο διάλυμα. Και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί ρυθμίζουν (buffer) το διάλυμα και οδηγούν στο να διατηρείται η τιμή του pH σχετικά σταθερή σε ένα μεγάλο εύρος αραιώσεων των

όξινων εδαφών. Σε εδάφη με υψηλότερα pH, η υδρόλυση των αλκαλικών κατιόντων τείνει στο να διατηρείται ένα σχετικά σταθερό pH κατά τις αραιώσεις.

Στα στερεά απόβλητα, μπορεί να παρατηρηθεί το αντίστροφο με ότι παρατηρείται στο έδαφος. Δηλαδή, μείωση του λόγου στερεού / υγρού να οδηγεί σε μείωση του pH. Παραδειγματικά, στα υπολείμματα φαγητών έχει μετρηθεί μείωση του pH από περίπου 5.2 σε 4.7 όταν μετακινούμαστε από ένα λόγο αραιώσης 1:5 (στερεό / υγρό) σε λόγο 1:10, αντίστοιχα. Δηλαδή, όσο περισσότερο νερό προστίθεται, το pH γίνεται περισσότερο όξινο. Πιθανά αυτό να οφείλεται στο ότι κατά τη μεγαλύτερη ποσότητα νερού που προστίθεται στο διάλυμα, να διαλύονται τελικά μεγαλύτερες ποσότητες όξινων συστατικών που περιέχονται στο στερεό, κάτι που τελικά οδηγεί στην περαιτέρω μείωση του pH. Η ίδια παραπάνω παρατήρηση έχει γίνει και με τα υπολείμματα κήπου.

### Αναλυτικός προσδιορισμός

Οι παρακάτω τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

1. Προσθήκη ποσότητας στερεού αποβλήτου σε ποτήρι ζέσεως 250 ml, ώστε το απόβλητο να γεμίσει το μεγαλύτερο μέρος του όγκο του ποτηριού, και στη συνέχεια προσθήκη νερού μέχρι την επιφάνεια. Στη συνέχεια μέτρηση του pH με χρήση ηλεκτροδίου. Η συγκεκριμένη τεχνική δεν λαμβάνει υπόψη της τους λόγους νερού / στερεού.
2. Χρήση λόγου 1:A (ξβ:όγκος) και μέτρηση του pH στο υδατικό διάλυμα. Το 1 είναι το υγρό βάρος του υλικού σας σε g και το A, ο όγκος του διαλύματος που θα προστεθεί σε ml. Συνεπώς, για κάθε 1 g ξηρού βάρους του υλικού σας, θα προσθέσετε A ml διαλύματος. Το A μπορεί να κυμαίνεται από 1 έως και 10. Ο λόγος 1:1, παραδειγματικά, προέρχεται από μέθοδο μέτρησης pH σε εδάφη. Σε χαμηλούς λόγους μάζας – νερού, το νερό μπορεί να μην επαρκεί για κάποια υλικά (αστικά στερεά απόβλητα), λόγω της σχετικά μικρής πυκνότητας των συστατικών των αποβλήτων σε σχέση με το έδαφος και συνεπώς μη επαρκούς ποσότητας του νερού για τη δημιουργία του υδατικού διαλύματος.

### Παράδειγμα:

Έστω ότι γίνεται χρήση 50 gr (υγρών) υπολειμμάτων φαγητού (ΥΦ). Αν η υγρασία τους είναι 75% (υ.β.), τότε:

$$\text{Ξηρό βάρος: } 50 \text{ gr} * (1-75\%) = 50 \text{ gr} * 0,25 = 12,5 \text{ ξηρό βάρος ΥΦ}$$

Αν κάνω χρήση λόγου 1:10 (ξβ:ν), τότε το νερό που πρέπει να προστεθεί είναι  $12,5 * 10 = 125 \text{ ml}$ , ώστε να επιτευχθεί το υγρό διάλυμα για τη μέτρηση pH.

### **Υλικά**

- Κωνικές φιάλες 250 ml.
- pHμετρο με γυάλινο ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο θερμοκρασίας.
- Τάραχτο ή μαγνητικές πλάκες ανάμειξης με μέγιστο ρυθμό ανάμειξης 180 αναμείξεις ανά λεπτό.

- Πρότυπα διαλύματα pH 4.01 & 7.00.
- Υάλινο ή πλαστικό ραβδάκι ανάμειξης.
- Απιονισμένο νερό με ελάχιστη αγωγιμότητα 17 MΩ cm

### Διαδικασία

1. Κάνετε βαθμονόμηση του pHμέτρου με χρήση των πρότυπων διαλυμάτων, που έχουν γνωστές τιμές pH (7.00 και 4.01 στους 20 °C). Αν η θερμοκρασία του διαλύματος είναι διαφορετική από 20 °C, τότε βαθμονομήστε κάνοντας χρήση των τιμών pH του πινακίου, που αναφέρονται στις συσκευασίες των πρότυπων διαλυμάτων, και οι οποίες – προφανώς - διαφοροποιούνται ανάλογα με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία πρέπει να μετράται μέσα στο διάλυμα με το ηλεκτρόδιο θερμοκρασίας του pHμέτρου. Η κλίση που θα εξαχθεί μετά τη βαθμονόμηση θα πρέπει να είναι περίπου 0.0591 V ανά μονάδα pH.
2. Ελέγξτε τη βαθμονόμηση με μία τελική μέτρηση. Θα πρέπει η μέτρησή σας να αποκλίνει μέγιστο  $\pm 0.1$  μονάδες pH. Αλλιώς, επαναλάβετε τη βαθμονόμηση.
3. Ελέγχετε τη μέτρηση του pHμέτρου (επιβεβαίωση) κάθε 10-12 μετρήσεις με χρήση του buffer με 7.00 pH.
4. Τοποθετήστε ποσότητα υγρού βάρους του υλικού σας στην κωνική φιάλη και υπολογίστε το ξηρό βάρος από την υγρασία, που έχετε ήδη μετρήσει σε προηγούμενο εργαστήριο. Σε περίπτωση χρήσης των λόγων 1:5 και 1:10 (τεχνική 2), κάνετε χρήση ξηρών βαρών περίπου ίσων με 40 g και 20 g αντίστοιχα, έτσι ώστε να μην ξεπεράσετε τη χωρητικότητα των 250 ml της κωνικής σας φιάλης. Σε περίπτωση χρήσης άλλων λόγων, επιδιώξτε να μην ξεπερνάτε τη χωρητικότητα της φιάλης σας κάνοντας χρήση του ανάλογου ξηρού βάρους.
5. Προσθέστε την ανάλογη ποσότητα απιονισμένου νερού (ή άλλου διαλύτη).
6. Κάνετε ανάδευση είτε σε τάραχτο (δονούμενη τράπεζα) είτε με μαγνητικό αναδευτή σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης για περίπου 20 λεπτά και σε ρυθμό ανάδευσης περίπου 180 στροφές ανά λεπτό.
7. Μετά την ανάδευση, τοποθετήστε το ηλεκτρόδιο του pH στο υγρό μίγμα και περιμένετε έως να σταθεροποιηθεί η τιμή του pH. Στη συνέχεια αναμίξτε με πλαστικό ή γυάλινο ραβδάκι και παρατηρήστε αν θα αλλάξει η τιμή του pH. Σε περίπτωση που αλλάξει, αναμίξτε ξανά μέχρι τελικώς να σταθεροποιηθεί η τιμή του pH.
8. Καταγράψτε την τιμή pH στην κοντινότερη 0.1 μονάδα pH.
9. Μετά από κάθε μέτρηση, καθαρίζετε προσεκτικά το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό. Δώστε προσοχή ώστε κατά τη μέτρηση, να μην χτυπήσει με δύναμη το γυάλινο ηλεκτρόδιο στο πυθμένα της φιάλης. Η οιαδήποτε χαραγή στο γυάλινο ηλεκτρόδιο, μειώνει σημαντικά την ακρίβεια των μετρήσεων.
10. Κάθε περίπου 10 μετρήσεις, ελέγξτε τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου με ένα πρότυπο διάλυμα (π.χ. με το πρότυπο με pH 7.00).
11. Να χρησιμοποιείτε τουλάχιστον μία επανάληψη για κάθε περίπου 10 δείγματά σας, ώστε να ελέγχετε την ακρίβεια (επαναληψτικότητα) των μετρήσεών σας.

Οι διαφορετικές αναλύσεις της κάθε ομάδας αναφέρονται στη συνέχεια:

### **Ομάδα 1**

1. Μετρήστε το pH κάνοντας χρήση του λόγου 1:10 ακολουθώντας τις παραπάνω οδηγίες.
2. Μετρήστε το pH κάνοντας χρήση του λόγου 1:5 ακολουθώντας τις παραπάνω οδηγίες.

Παρουσιάστε τα αποτελέσματά σας σε ένα γράφημα όπου στον άξονα X θα έχετε τοποθετήσει τους λόγους αραιώσης και στον άξονα Y θα έχετε τοποθετήσει το καταγεγραμμένο pH.

Κάνετε χρήση 2 επαναλήψεων.

### **Ομάδα 2**

1. Μετρήστε το pH κάνοντας χρήση του λόγου 1:5 ακολουθώντας τις παραπάνω οδηγίες.
2. Μετρήστε το pH σύμφωνα την τεχνική 1 του αναλυτικού προσδιορισμού.

Παρουσιάστε τα αποτελέσματά σας σε ένα γράφημα όπου στον άξονα X θα έχετε τοποθετήσει τους λόγους αραιώσης και στον άξονα Y θα έχετε τοποθετήσει το καταγεγραμμένο pH.

Κάνετε χρήση 2 επαναλήψεων.

### **Ομάδα 3**

1. Στόχος σας είναι να μετρήσετε τη διαφοροποίηση του pH συναρτήσει διαφορετικών χρόνων ανάδευσης για το υλικό σας. Κάνετε χρήση λόγου 1:5 και χρόνους ανάδευσης 5 λεπτά και 20 λεπτά.

Δείξτε τα αποτελέσματά σας σε κατάλληλο γράφημα. Κάνετε χρήση 2 επαναλήψεων.

### **Παραδοτέα**

Προσδιορίστε το pH για το υλικό σας. Παρουσιάστε μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις. Συζητήστε τα αποτελέσματα (και) σε σχέση με τα αποτελέσματα των υπολοίπων ομάδων.

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ 3

## Στοιχειακή ανάλυση στερεών αποβλήτων

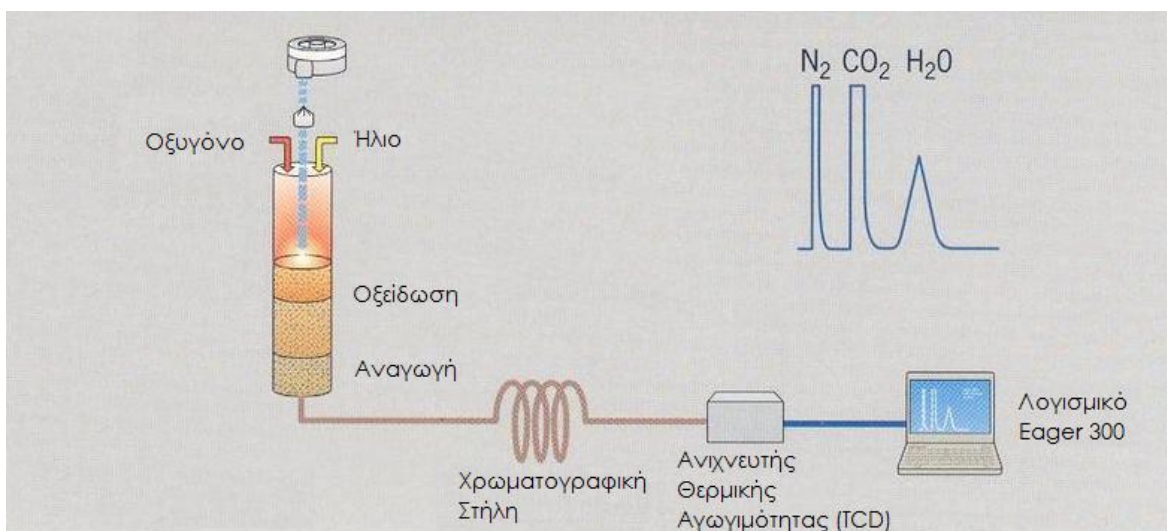
**Στόχος Εργαστηρίου**

Στόχος του εργαστηρίου είναι ο προσδιορισμός των βασικών στοιχείων των στερεών αποβλήτων, δηλ. του C, N, H και S και η εξαγωγή ενός χημικού τύπου με βάση τα παραπάνω στοιχεία.

**Θεωρητικό υπόβαθρο και βασικοί όροι**

Η στοιχειακή ανάλυση θα πραγματοποιηθεί μέσω του στοιχειακού αναλυτή EA1110 της Thermo Electron. Βασίζεται στις αρχές της καύσης του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία σε περίσσεια οξυγόνου και στη διαδοχική οξείδωση και αναγωγή των απαερίων της καύσης. Στη συνέχεια, τα αέρια εισέρχονται σε χρωματογραφική στήλη, διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται με χρήση αναλυτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Ο TCD παράγει ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα, ανάλογο της ποσότητας του στοιχείου που αναλύεται. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα εμφανίζεται από το λογισμικό ανάλυσης ως μια κορυφή που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο στοιχείο (π.χ. άνθρακας ή άζωτο). Η αντίδραση του ανιχνευτή σχεδιάζεται ως συνάρτηση του χρόνου που απαιτείται για το διαχωρισμό από τη στήλη, μετά από την εισαγωγή του δείγματος. Η αποτύπωση που προκύπτει είναι το χρωματογράφημα, μέσω του οποίου στη συνέχεια υπολογίζεται το εμβαδόν της κάθε κορυφής, άρα και η ποσοτικοποίηση του κάθε στοιχείου.

Τα δείγματα εισάγονται μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη (συνήθως διάρκεια έγχυσης οξυγόνου: 5 sec, χρόνος καθυστέρησης εισαγωγής δείγματος: 12 sec). Η διάρκεια ανάλυσης του κάθε δείγματος ήταν 500 sec. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο με ρυθμό ροής 100 mL/min, ενώ η ροή του οξυγόνου ήταν 250 mL/min. Οι αντίστοιχες πιέσεις ήταν 130 kPa για το ήλιο και 150 kPa για το οξυγόνο. Η θερμοκρασία στη στήλη και στον φούρνο παρέμενε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης, στους 65°C και στους 900°C αντίστοιχα. Ο έλεγχος του συστήματος και η καταγραφή των δεδομένων γινόταν με το λογισμικό Eager 300 (Ver. 2.3) (Σχήμα 3.3).



**Σχήμα 1: Διάγραμμα λειτουργίας του στοιχειακού αναλυτή**

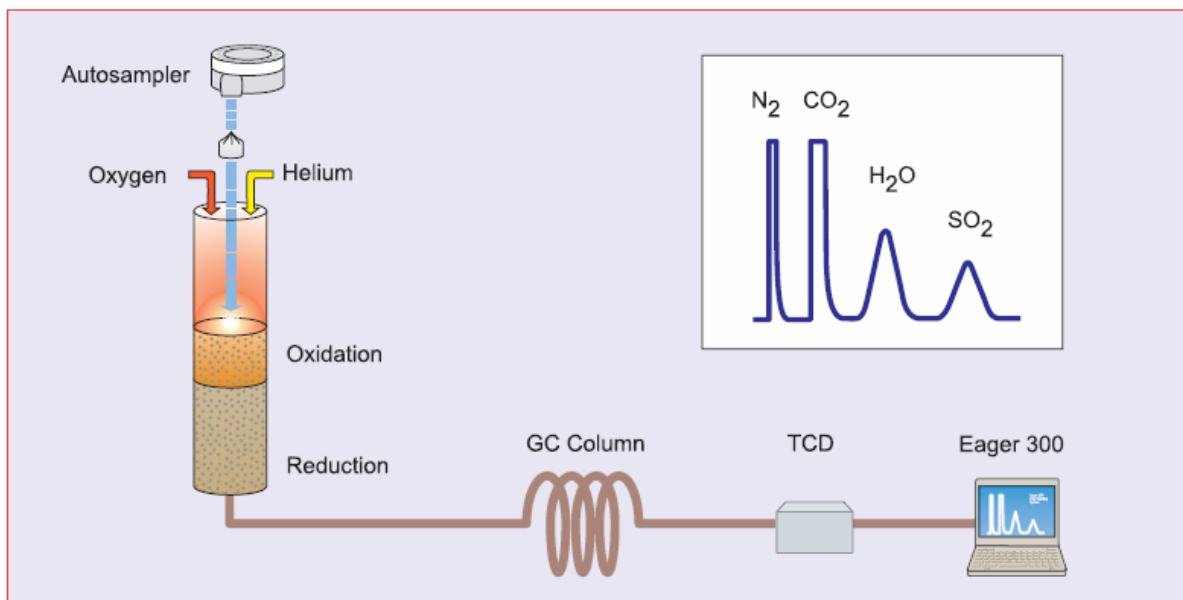
Για τη σωστή λειτουργία και ακρίβεια του στοιχειακού αναλυτή, πρέπει να γίνεται καθαρισμός της στήλης από υπολείμματα και στάχτες μετά από κάθε πλήρη σειρά 31 αναλύσεων. Η βαθμονόμηση του στοιχειακού αναλυτή γίνεται εξ' αρχής πριν από κάθε σειρά αναλύσεων, με κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης έξι ή επτά σημείων, ενώ κατά τη διάρκεια της ανάλυσης πρέπει να παρεμβάλλονται, συνήθως ανά έξι άγνωστα δείγματα, ένα από τα πρότυπα δείγματα (κυστίνη, ουρία, ΒΒΟΤ). Αν η απόκλιση από τη γνωστή τιμή του κάθε στοιχείου είναι μικρότερη από 10%, τότε η ανάλυση συνεχίζεται. Σε διαφορετική περίπτωση πρέπει να γίνει εξ' αρχής βαθμονόμηση του στοιχειακού αναλυτή και επαναλαμβάνονται οι μετρήσεις. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

#### *Ανάλυση N,C,H,S*

Τα στοιχεία C,N,H και S αναλύονται ταυτόχρονα με μία μέτρηση και με χρήση ενός δείγματος. Η αρχή λειτουργίας του στοιχειακού αναλυτή περιγράφεται με λεπτομέρεια στη συνέχεια:

1. Ο στοιχειακός αναλυτής περιέχει ένα φούρνο καύσης, ο οποίος διατηρείται κατά την ανάλυση σε θερμοκρασία 900°C. Στο φούρνο καύσης υπάρχει στήλη από χαλαζία, η οποία περιέχει 2 καταλύτες που διευκολύνουν, διαδοχικά, την οξειδωση και αναγωγή του στερεού δείγματος. Το οξειδωτικό τμήμα αποτελείται από CuO και το αναγωγικό τμήμα από Cu.
2. Το ξηραμένο δείγμα εισέρχεται στο φούρνο, ενώ μία σταθερή ροή (100 ml/min) He διαπερνάει το σύστημα. Λίγα δευτερόλεπτα πριν το δείγμα εισέρθει στο φούρνο, το φέρον αέριο εμπλουτίζεται με καθαρό οξυγόνο, ώστε να επιτευχθεί ένα δυνατό οξειδωτικό περιβάλλον για την πλήρη οξειδωση / καύση του στερεού υλικού.
3. Κατά την οξειδωση στο οξειδωτικό τμήμα του φούρνου (CuO) επιτυγχάνονται στιγμιαίες θερμοκρασίες περίπου ίσες με 1800 C. Στη θερμοκρασία αυτή, το στερεό δείγμα οξειδώνεται (oxidation) πλήρως στα αέρια CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> & SO<sub>3</sub>.
4. Στη συνέχεια, τα αέρια αυτά εισέρχονται διαμέσω της αναγωγικής ζώνης (Cu) στην οποία τα NO<sub>x</sub> ανάγονται (reduction) σε N<sub>2</sub> και το SO<sub>3</sub> ανάγεται σε SO<sub>2</sub>.
5. Τελικά, εκτός της στήλης χαλαζία, εξέρχεται το αέριο μίγμα που περιέχει τα αέρια N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O & SO<sub>2</sub>.
6. Το παραπάνω αέριο μίγμα εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη Porapak PQS, η οποία διατηρείται σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας 65 C.
7. Τα αέρια διαχωρίζονται στη χρωματογραφική στήλη (GC column) και στη συνέχεια ανιχνεύονται από ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ο οποίος είναι τοποθετημένος στην έξοδο της χρωματογραφικής στήλης. Τα αέρια εξέρχονται της χρωματογραφικής στήλης με την σειρά: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>.
8. Με τη χρήση προτύπων δειγμάτων, που έχουν γνωστή σύσταση σε N, H, S & C, βαθμονομείται το όργανο και εξάγεται γραμμική σχέση βαθμονόμησης.

Το παρακάτω σχήμα δείχνει τις αρχές λειτουργίας του αναλυτή κατά την ανάλυση των N,C,H,S.



**Σχήμα 2.** Αρχή λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή για την ανάλυση των στοιχείων N, C, H, S. Στο χρωματογράφημα εμφανίζονται 4 κορυφές, που αντιστοιχούν στα αέρια N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> μέσω των οποίων ποσοτικοποιούνται, αντίστοιχα, τα N, C, H, S.

Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίεση (kPa)	He 150 O <sub>2</sub> 150
Παροχή (ml/min)	He μέτρησης 100 He αναφοράς 100 Οξυγόνο 250
Θερμοκρασία (°C)	Αριστερά 900 Δεξιά 0 Φούρνος χρωμ. στήλης 65
Χρόνος ανάλυσης	500 sec
Χρόνος έγχυσης O <sub>2</sub>	5 sec
Χρόνος καθυστέρησης δειγμάτων	12 sec

Σε μερικές περιπτώσεις, το ξηρό δείγμα αναμιγνύεται με V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> το οποίο βοηθάει την καλύτερη οξείδωση μερικών δειγμάτων, ιδιαίτερα δειγμάτων που περιέχουν πλαστικά και οργανικών δειγμάτων με υψηλό ποσοστό σε πτητικά λιπαρά οξέα (volatile fatty acids).

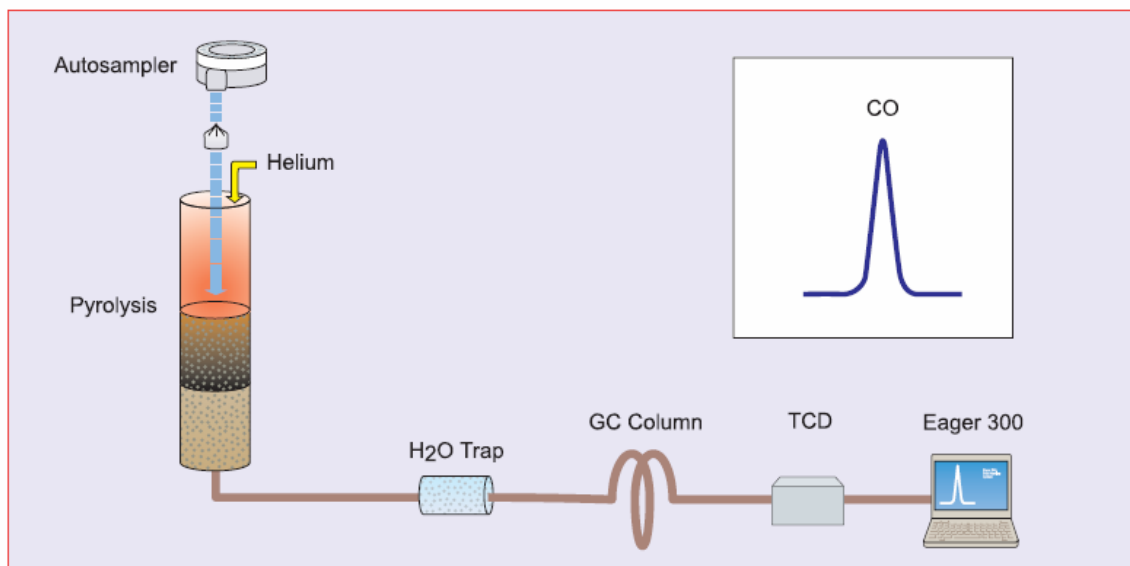
Αν και η ανάλυση O δεν θα πραγματοποιηθεί στο παρόν εργαστήριο, αναφέρονται τα παρακάτω.



### Ανάλυση Ο

Το στοιχειακό Ο αναλύεται με διαφορετικούς καταλύτες σε σχέση με τα παραπάνω 4 στοιχεία. Συγκεκριμένα, η οργανική ένωση πυρολύεται προς CO και το τελευταίο μετράται με χρήση διαφορετικής χρωματογραφικής στήλης και χρήση του TCD. Η θερμοκρασία του φούρνου διατηρείται στους 1060 °C, ενώ, προφανώς, δεν εγχύεται οξυγόνο κατά την εισαγωγή του δείγματος στο φούρνο, αφού αυτό δεν απαιτείται κατά την πυρόλυση. Σε αντίθεση με την προηγούμενη ανάλυση, το δείγμα τοποθετείται σε κάψα από άργυρο (Ag) και όχι από κασσίτερο, ενώ μία παγίδα H<sub>2</sub>O προηγείται της χρωματογραφικής στήλης, αφού στη συγκεκριμένη στήλη δεν πρέπει να εισέλθει νερό.

Η διάταξη του στοιχειακού αναλυτή για την ανάλυση οξυγόνου είναι ως εξής:



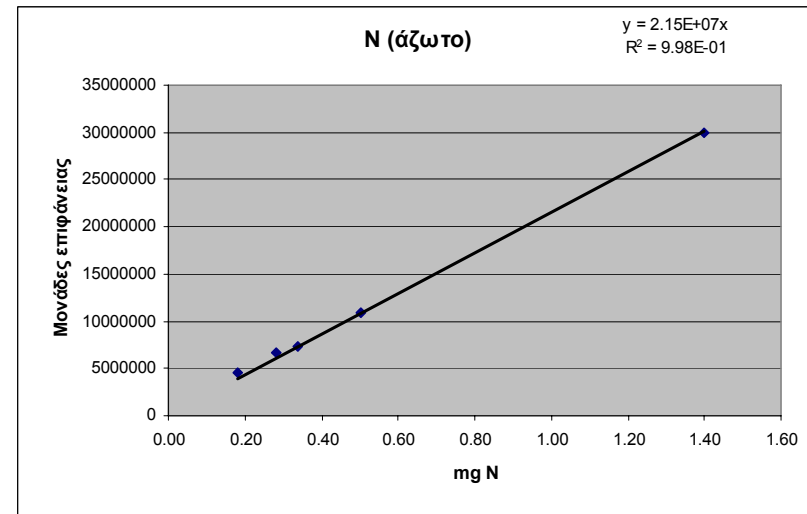
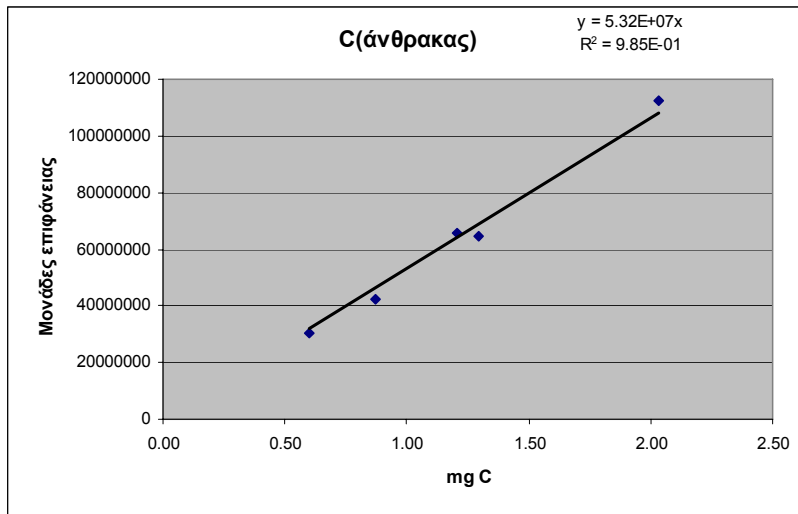
**Σχήμα 3.** Αρχή λειτουργίας στοιχειακού αναλυτή για την ανάλυση του Ο. Στο χρωματογράφημα εμφανίζεται μία κορυφή, του CO μέσω του οποίου ποσοτικοποιείται το Ο.

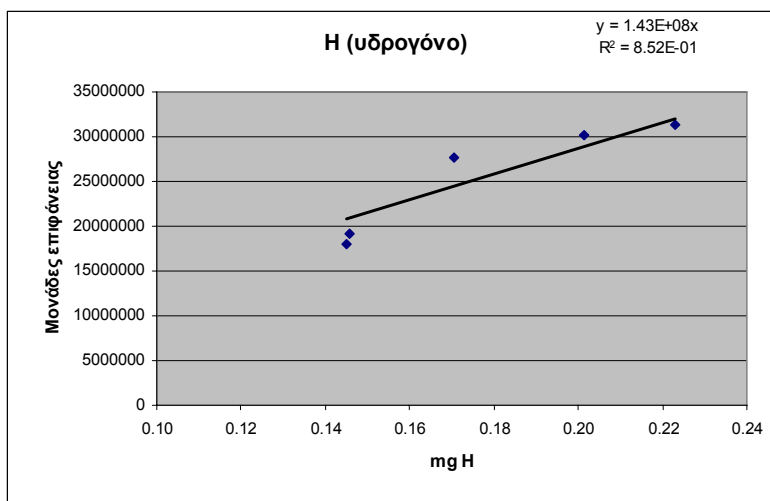
### Αρχές βαθμονόμησης

Η βαθμονόμηση βασίζεται στο ότι εισάγονται συγκεκριμένες γνωστές ποσότητες των υπό μελέτη στοιχείων C,N,H,S και το όργανο εξάγει μία συγκεκριμένη απόκριση για την κάθε ποσότητα του στοιχείου. Η απόκριση που ποσοτικοποιείται είναι η επιφάνεια του κάθε τριγώνου που αντιστοιχεί στο κάθε στοιχείο που μετράται. Παραδειγματικά, έστω ότι βαθμονομούμε το όργανο με τις ποσότητες των προτύπων που φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.

A	B	Γ	Δ	E	Z	H	Θ	I	Κ	Λ
Πρότυπο	Ξηρό βάρος προτύπου (mg)	%N	%C	%H	mg N	mg C	mg H	Επιφάνεια κορυφής N <sub>2</sub> (N)	Επιφάνεια κορυφής CO <sub>2</sub> (C)	Επιφάνεια κορυφής H <sub>2</sub> O (H)
BBOT	2.8	6.51	72.53	6.09	0.18	2.03	0.17	4604320	112284000	27631550
Κυστίνη	2.9	11.66	29.99	5.03	0.34	0.87	0.15	7363544	42275810	19120670
Μεθιονίνη	3.0	9.39	40.25	7.43	0.28	1.21	0.22	6606936	65609190	31374230
Σουλφαμίδιο	3.1	16.27	41.84	4.68	0.50	1.30	0.15	10838410	64520420	17973290
Ουρία	3.0	46.65	20.00	6.71	1.40	0.60	0.20	29910080	30654910	30101060

Οι καμπύλες (ευθείες) βαθμονόμησης των στοιχείων N,C,H, με τις αντίστοιχες γραμμικές εξισώσεις που συσχετίζουν την επιφάνεια με τη μάζα του στοιχείου, φαίνονται στη συνέχεια:





Οι παραπάνω ευθείες βαθμονόμησης είναι του τύπου:

$$y = a * x,$$

όπου  $x$  είναι η μάζα του στοιχείου και  $y$  είναι η επιφάνεια της κορυφής του στοιχείου, όπως αυτή εξάγεται στο χρωματογράφημα και  $a$  η κλίση της ευθείας, η οποία συνήθως περνάει από την αρχή των αξόνων.

Στη συνέχεια, εισάγουμε το άγνωστο δείγμα μας, ξηρού βάρους  $Z$ , στο στοιχειακό αναλυτή και υπολογίζονται οι (3) επιφάνειες των κορυφών που αντιστοιχούν στα στοιχεία  $N$ ,  $C$  &  $H$  (αν υπάρχει και  $S$  θα εξαχθεί και 4<sup>η</sup> κορυφή, άρα θα υπολογιστεί και 4<sup>η</sup> επιφάνεια). Από τις επιφάνειες, που εκφράζονται σε μονάδες επιφάνειας που δεν μας απασχολούν σε αυτή τη φάση ποιες είναι, και κάνοντας χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$x_{αγν} = y_{αγν} / a,$$

όπου  $y_{αγν}$  είναι η μετρούμενη επιφάνεια της κορυφής του στοιχείου μας,  $a$  η κλίση της ευθείας βαθμονόμησης (για γραμμικά μοντέλα), υπολογίζεται η  $x_{αγν}$ , που είναι η ζητούμενη μάζα του στοιχείου που περιέχεται στο δείγμα μας. Τελικά, η σύσταση του αγνώστου δείγματός μας στο εν λόγω στοιχείο είναι:

$$\text{Σύσταση στοιχείου στο δείγμα (\% \xi.\beta.)} = (x_{αγν} / Z) * 100$$

Όλα τα παραπάνω, γίνονται αυτόματα από το πρόγραμμα Eager 300 και συνεπώς η σύσταση των στοιχείων στο δείγμα μας δίνεται άμεσα στον πίνακα αποτελεσμάτων (σε % \xi.\beta.).

**Αναλυτικός προσδιορισμός**

Τα αποτελέσματα εξάγονται άμεσα με χρήση κατάλληλου λογισμικού (Eager 300). Για το κάθε πρότυπο ή άγνωστο δείγμα, πρέπει να γίνεται ακριβής μέτρηση του βάρους, που εισέρχεται στην κάψα από κασσίτερο με ακρίβεια 2 ή 3 σημαντικών ψηφίων. Π.χ. ζυγίστε 2,3 mg ή 2,32 mg.

Τα αποτελέσματα εξάγονται σε % επί ξηρού βάρους (δηλ. % ξ.β.). Παραδειγματικά, έστω για ένα δείγμα ότι εξάγουμε τα κάτωθι αποτελέσματα (σε % ξ.β.):

C: 23%, N: 2,1%, H: 15%

Ο εμπειρικός χημικός τύπος που μπορεί να υπολογιστεί για το συγκεκριμένο δείγμα, αγνοώντας το O και το S αλλά και πιθανά άλλα στοιχεία σε μικρότερες ποσότητες, υπολογίζεται από το πηλίκο των ποσοστών των εν λόγω στοιχείων με το μοριακό βάρος του αντίστοιχου στοιχείου. Δηλαδή:

C:  $23/12 = 1,9$   
 N:  $2,1/14 = 0,15$   
 H:  $15/1 = 15$

Στη συνέχεια, διαιρώντας με την μικρότερη τιμή, δηλ. το 0,15, έχω την παρακάτω προσεγγιστική εμπειρική σχέση (χωρίς το O) για το συγκεκριμένο δείγμα, η οποία είναι:

**Έμμεσος προσδιορισμός O**

Το O μπορεί έμμεσα να προσδιοριστεί από τη διαφορά του αθροίσματος των στοιχείων C,N,H,S από τα πτητικά στερεά (όλα σε επί % ξ.β.). Δηλαδή,

$$O (\% \xi.β.) = LOI (\% \xi.β.) - C(\% \xi.β.) - H(\% \xi.β.) - N(\% \xi.β.) - S(\% \xi.β.)$$

Γνωρίζοντας το ατομικό βάρος του O, και με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε παραπάνω.

**Υλικά**

- Κάψες από κασσίτερο
- Σύστημα τοποθέτησης δείγματος σε κάψα και σύστημα σφράγισης αυτής
- Αναλυτικός ζυγός 5 δεκαδικών ψηφίων
- Πρότυπες ενώσεις (κυστίνη, ουρία, BBOT, κ.α.)
- Αυτόματος δειγματολήπτης τοποθετημένος στο στοιχειακό αναλυτή
- Στοιχειακός αναλυτής EA1110 συνδεδεμένο με φιάλες He και O<sub>2</sub>.

**Διαδικασία**

1. Ζυγίστε τις ποσότητες των παρακάτω προτύπων για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση θα είναι 6 σημείων και ακολουθήστε τα παρακάτω εύρη βάρους ως οδηγό.

Πρότυπο	Εύρος βάρους (mg)
BBOT	2,6 – 2,8
BBOT	2,0 – 2,2
Κυστίνη	2,6 – 2,8
Κυστίνη	2,0 – 2,2
Ουρία	2,2 – 2,5
Ουρία	3,9 – 4,1

Οι γνωστές συστάσεις των παραπάνω προτύπων ενώσεων σε N,C,H,S είναι οι εξής:

**Πίνακας.** Σύσταση προτύπων ουσιών (σε % ξ.β.)

	N	C	H	S
BBOT	6,51	72,53	6,09	7,44
Κυστίνη	11,66	29,99	5,03	26,69
Ουρία	46,65	20,00	6,71	0,00

2. Στη συνέχεια ζυγίστε ποσότητες μεταξύ 2-3 mg για το κάθε δείγμα σας μέσα σε κάψες κασσιτέρου. Να έχετε 3 επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.
3. Τοποθετήστε τις κάψες σε σειρά στην πράσινη θήκη, ώστε να διευκολυνθεί η τοποθέτηση στη συνέχεια στον αυτόματο δειγματολήπτη. Π.χ. η θέση 1 στην πράσινη θήκη μπορεί να είναι η θέση 1 στο δειγματολήπτη.
4. Στο τέλος των αγνώστων δειγμάτων, τοποθετήστε και ένα πρότυπο γνωστού βάρους για έλεγχο της βαθμονόμησης του οργάνου (verification).
5. Φορτώστε (load method) την κατάλληλη μέθοδο.
6. Εισάγετε τα δεδομένα στο Sample Table μέσω του προγράμματος Eager 300. Σημειώστε απαραίτητα το βάρος του κάθε προτύπου και κάθε δείγματος, όπως έχετε ήδη ζυγίσει στον αναλυτικό ζυγό.
7. Ορίστε τα πρότυπα ως Std και τα άγνωστα δείγματα ως Unk.
8. Στη συνέχεια, μηδενίστε τους συντελεστές παλαιότερης βαθμονόμησης με “Reset Calibration Factors” και ορίστε τις ευθείες βαθμονόμησης (δηλ. κάνετε χρήση γραμμικής σχέσης τύπου  $y=a*x$ ), η οποία να περνάει από την αρχή των αξόνων.
9. Ξεκινήστε την ανάλυση με “Start Sequence of Samples”.
10. Τα αποτελέσματα υπολογίζονται από το Eager 300 και εκφράζονται απευθείας σε % επί ξηρού βάρους.

Σε περίπτωση, που οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του τελικού προτύπου επαλήθευσης απέχουν άνω του 10% από τη γνωστή τιμή, τότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία.

Παραδειγματικά, αν το τελευταίο δείγμα επιβεβαίωσης είναι κυστίνη και αν τα αποτελέσματα της επιβεβαίωσης είναι:

N: 12,5%, C: 28,6%, H: 4,99%

τότε οι αποκλίσεις (bias) από τις γνωστές τιμές είναι:

**Πίνακας.** Αποκλίσεις υπολογισμένες με χρήση του προτύπου κυστίνης (παράδειγμα)

Στοιχείο	Μετρημένη τιμή	Γνωστή τιμή προτύπου	Απόκλιση (bias)
N	12,5%	11,66%	$[12,5-11,66]/11,66=7,2\%$
C	28,6%	29,99%	$[28,6-29,99]/29,99=-4,6\%$
H	4,99%	5,03%	$[4,99-5,03]/5,03=-0,8\%$

Οι τιμές αποκλίσεων είναι αποδεκτές (δηλ. < του ορίου του 10% που έχουμε θέσει) για όλα τα στοιχεία και συνεπώς όλες οι τιμές των μετρήσεων είναι αποδεκτές και δεν απαιτείται επαναληπτική βαθμονόμηση και επαναληπτική μέτρηση των δειγμάτων.

### Παραδοτέα

Ισχύει για όλες οι ομάδες.

- Η κάθε ομάδα να ετοιμάσει 2 πρότυπες ενώσεις.
- Αναλύστε τα δείγματά σας (σε 3 επαναλήψεις) και παρουσιάστε μέσες τιμές και αποκλίσεις για κάθε ένα από τα 3 στοιχεία (N,C,H). Ποία είναι η ακρίβεια των μετρήσεών σας (εκφράστε την ακρίβεια ως συντελεστή διασποράς από τις επαναληπτικές μετρήσεις) και ποία η απόκλιση των μετρήσεών σας (απόκλιση από τις γνωστές τιμές των μετρήσεων)?
- Υπολογίστε τον χημικό εμπειρικό τύπο του δείγματός σας (C,H,N,O).

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ 4**

*Δοκιμή έκπλυσης στερεού αποβλήτου για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων στο έκπλυμα (χρήση δοκιμής που προτείνεται στην απόφαση 2003/33)*

**Στόχος Εργαστηρίου**

Στόχος της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι ο προσδιορισμός της εκπλυσιμότητας βαρέων μετάλλων (ή άλλων συστατικών) από στερεά απόβλητα, προκειμένου να διερευνηθεί η καταλληλότητά τους για την αποδοχή τους σε χώρο διάθεσης αποβλήτων. Τα όρια και οι παράμετροι αποδοχής, ενός στερεού αποβλήτου ή επικινδύνου στερεού αποβλήτου, καθορίζονται, για την Ελλάδα, από την απόφαση της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2003/33/EC, ενώ για τις ΗΠΑ, από την δοκιμή εκπλυσιμότητας Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP, της αμερικανικής νομοθεσίας: 40 Code of Federal Regulations, Part 261.24).

**Θεωρητικό υπόβαθρο και βασικοί όροι**

Η σημασία της εκπλυσιμότητας βαρέων μετάλλων από ένα στερεό απόβλητο έγκειται στο γεγονός της μεταφοράς μάζας του ρύπου από το στερεό απόβλητο στο εγγύς περιβάλλον. Η κατανόηση των τρόπων που απελευθερώνονται και μετακινούνται, καθώς και η τύχη τους στο περιβάλλον είναι απαραίτητα στοιχεία για την επιτυχημένη διαχείριση των στερεών ή/και επικινδύνων αποβλήτων.

Η απελευθέρωση ρύπων από επικίνδυνα απόβλητα ή ρυπασμένες περιοχές μπορεί να προέρθει με μια ή και με όλες τις φάσεις: υγρή, στερεά και αέρια. Η απελευθέρωση ρύπων μέσω των υγρών περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, την απορροή ρυπασμένων υγρών (όπως διασταλάγματα, βιομηχανικά απόβλητα), απευθείας υδατικές αποθέσεις σε επιφανειακά ύδατα, και εκπλύματα σε υπόγεια ύδατα. Αέριες εκπομπές, μπορεί να περιλαμβάνουν προϊόντα ατελούς καύσης (όπως αέρια οργανικών ενώσεων, αιωρούμενα σωματίδια και βαρέα μέταλλα). Ενώ, ρύποι που απελευθερώνονται υπό στερεά μορφή συνήθως είναι προσροφημένοι σε στερεά ή διαλυμένοι σε υγρά.

**Υλικά**

1. Στεγανά γυάλινα δοχεία με καπάκι, χωρητικότητας 1 L (mason jars).
2. Αναδευτής (rotary agitator).
3. Ποτήρι ζέσεως 1 L.
4. Ογκομετρικές φιάλες των 50 ml και 100 ml.
5. Πιπέτα μεταβαλλόμενου όγκου.
6. Σύστημα διήθησης Millipore με φίλτρα 47 mm (0.45  $\mu\text{m}$ ).
7. Συσκευή θέρμανσης.
8. Πυκνό  $\text{HNO}_3$ .
9. Διάλυμα 1:1 HCl.
10. Απιονισμένο νερό και υδροβολέας.
11. Φλογοφασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (Varian).
12. Πρότυπο υδατικό διάλυμα Zn συγκέντρωσης 996 ppm.

**Διαδικασία****1. Πείραμα δοκιμής εκπλυσιμότητας συναρτήσει του pH σε L/S = 2 mL/g (Ευρωπαϊκό test βάσει της 2003/33/EC)**

Το συγκεκριμένο πείραμα θα πραγματοποιηθεί στο φυσικό pH του αποβλήτου.

1. Πραγματοποιούμε μέτρηση υγρασίας (στους 70°C έως σταθερού βάρους) ώστε να γνωρίζουμε το ποσοστό ξηρού βάρους του αποβλήτου.
2. Ζυγίζουμε τέτοια ποσότητα υγρού αποβλήτου, που να αντιστοιχεί σε 300 g ξηρού αποβλήτου. Δηλαδή το υγρό βάρος που θα ζυγιστεί θα πρέπει να υπολογιστεί βάσει της σχέσης:  $YB = 300 \text{ g} / (1 - \%ΥΓΡΑΣΙΑ)$ .
3. Ομογενοποιούμε το υγρό απόβλητο.
4. Τοποθετούμε το υγρό απόβλητο, που ισοδυναμεί σε 300g ξηρού αποβλήτου, σε δοχείο του 1L.
5. Προσθέτουμε στο δοχείο με το απόβλητο απιονισμένο νερό σε αναλογία L/S = 2 mL/g ξηρού αποβλήτου, δηλαδή στα 300 g (ξ.β.) προσθέτουμε νερό όγκου 600 mL. (Σημείωση: εδώ θα πρέπει να έχει προηγηθεί καμπύλη τιτλοδότησης, αν θέλουμε να υλοποιήσουμε την έκπλυση σε συγκεκριμένο pH. Η καμπύλη τιτλοδότησης μας βοηθά στο να υπολογίσουμε την ποσότητα του οξέως ή βάσης που θα πρέπει να προσθέσουμε προτού γίνει η έκπλυση. Εδώ λοιπόν σημαίνει ότι, αφού προσθέτουμε μόνο υπερκάρω νερό, η έκπλυση γίνεται στο φυσικό pH).
6. Σφραγίζουμε το δοχείο και το τοποθετούμε για κατακόρυφη ανάδευση (rotor agitator) στις  $30 \pm 2 \text{ rpm}$ , για 48h.
7. Μετά το πέρας της ανάδευσης, αφήνουμε το δείγμα σε ηρεμία για 2h.
8. Διηθούμε το υπερκείμενο υγρό (έκπλυμα, leachate) υπό ελαττωμένη πίεση με σύστημα διήθησης της Millipore με φίλτρο 0.45  $\mu\text{m}$ .
9. Μετρούμε το pH στο έκπλυμα.

Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία της οξινής χώνευσης που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση βαρέων μετάλλων στο έκπλυμα. Μετρήσεις άλλων παραμέτρων (π.χ. N) γίνονται απευθείας στο έκπλυμα χωρίς να ακολουθήσει απαραίτητα η οξινή χώνευση.

**Όξινη χώνευση**

10. Μεταφέρουμε όλο ή κλάσμα του εκπλύματος σε ποτήρι ζέσεως των 1000 mL.
11. Τοποθετούμε το ποτήρι ζέσεως με το έκπλυμα σε θερμοαντική πλάκα και προσθέτουμε 3 mL πυκνό  $\text{HNO}_3$
12. Το διάλυμα που προκύπτει θερμαίνεται σε 70°C μέχρι να ελαττωθεί ο όγκος του - μέσω εξάτμισης και χωρίς να βράσει- σε λιγότερο από 5 mL. (συμπύκνωση και όξινη χώνευση)
13. Κατόπιν, αφαιρείται από τη συσκευή θέρμανσης και κατακρημνίζονται οι υγροποιημένοι ατμοί από τα τοιχώματα του ποτηριού με υπέρ-καθαρό νερό (15ml  $\text{H}_2\text{O}$ ).
14. Αφού κρνώσει το διάλυμα που έχει προκύψει, προστίθενται 5ml π. $\text{HNO}_3$  και επαναφέρεται στους 70°C, ώστε να ελαττωθεί πάλι ο όγκος του σε λιγότερο από 5 mL.



15. Μετά την ελάττωση του όγκου κατακρημνίζονται πάλι οι υγροποιημένοι ατμοί από τα τοιχώματα του ποτηριού με 15ml υπέρ-καθαρό H<sub>2</sub>O και αφού η θερμοκρασία του διαλύματος ελαττωθεί σε θερμοκρασία δωματίου προστίθενται 10ml 1:1 HCl ανά 100ml τελικού όγκου.
16. Στη συνέχεια, επανατοποθετείται το ποτήρι στη συσκευή θέρμανσης στους 150°C για 15min.
17. Έπειτα, σταματά η θέρμανση και αφήνεται το διάλυμα να κρυώσει μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου.
18. Τέλος, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη και πραγματοποιείται αραιώση μέχρι τελικού όγκου 100 mL με υπέρ-καθαρό νερό.
19. Πραγματοποιείται προσδιορισμός βαρέων μετάλλων (ή άλλων συστατικών αν επιθυμείται) με Φλογοφασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑ).

## 2. Πείραμα δοκιμής εκπλυσιμότητας συναρτήσεως του pH σε L/S = 10 mL/g (Ευρωπαϊκό tέστ βάσει της 2003/33/EC)

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι αντίστοιχη του Πειράματος 1, ξεκινώντας από αρχική ισοδύναμη μάζα ξηρού αποβλήτου τα 100 g (βήμα 4) και ανάμιξη με το εκχυλιστικό υγρό σε αναλογία εκχυλιστικού υγρού: στερεού = 10, ήτοι 1000 mL υπερκάθαρου νερού (L/S = 10 mL/g ξηρού αποβλήτου) (βήμα 5 έως 19).

## 3. Πείραμα δοκιμής εκπλυσιμότητας TCLP (Αμερικάνικη δοκιμή βάσει US EPA Method 1311)

**Φάση Α** – Προσδιορισμός pH αποβλήτου και επιλογή εκχυλιστικού υγρού

1. Ζυγίστε 5 g του υγρού αποβλήτου και τοποθετήστε τα σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL.
2. Προσθέστε 96,5 mL υπερκάθαρο νερό και αναδεύστε ισχυρά σε μαγνητικό αναδευτήρα για 5 min.
3. Μετρήστε το pH.
4. Εάν το pH < 5, χρησιμοποιείτε το εκχυλιστικό υγρό Νο. 1 και συνεχίστε στην Φάση Β.
5. Εάν το pH > 5, προσθέστε 3,5 mL 1N HCl και θερμάνετε για 10 min στους 50°C.
6. Μετά το πέρας της θέρμανσης, αφήστε το διάλυμα να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και μετρήστε το pH.
7. Εάν το pH < 5, χρησιμοποιείτε το εκχυλιστικό υγρό Νο. 1 και συνεχίστε στην Φάση Β.
8. Εάν το pH > 5, χρησιμοποιείτε το εκχυλιστικό υγρό Νο. 2 και συνεχίστε στην Φάση Β.

Εκχυλιστικό υγρό Νο. 1: Προσθέστε 5,7 mL οξικού οξέος (glacial CH<sub>3</sub>COOH) σε 500 mL υπερκάθαρου νερού, έπειτα προσθέστε 64,3 mL 1N

NaOH, και αραιώστε σε τελικό όγκο 1L. Εάν το διάλυμα είναι σωστά παρασκευασμένο, το pH του θα είναι  $4,93 \pm 0,05$ .

Εκχυλιστικό υγρό No. 2: Προσθέστε 5,7 mL οξικού οξέος (glacial CH<sub>3</sub>COOH) σε 500 mL υπερκάθαρου νερού, και αραιώστε σε τελικό όγκο 1L. Εάν το διάλυμα είναι σωστά παρασκευασμένο, το pH του θα είναι  $2,88 \pm 0,05$ .

### Φάση Β – Δοκιμή έκπλυσης και προετοιμασία του εκπλύματος για ΦΑΑ

1. Πραγματοποιούμε μέτρηση υγρασίας (στους 70°C έως σταθερού βάρους) ώστε να γνωρίζουμε το ποσοστό ξηρού βάρους του αποβλήτου.
2. Ζυγίζουμε τέτοια ποσότητα υγρού αποβλήτου, που να αντιστοιχεί σε 50 g ξηρού αποβλήτου. Δηλαδή το υγρό βάρους που θα ζυγιστεί θα πρέπει να υπολογιστεί βάσει της σχέσης:  $YB = 50 \text{ g} / (1 - \%ΥΓΡΑΣΙΑ)$ .
3. Ομογενοποιούμε το υγρό απόβλητο.
4. Τοποθετούμε το υγρό απόβλητο, που ισοδυναμεί σε 50 g ξηρού αποβλήτου, σε δοχείο του 1L.
5. Προσθέτουμε στο δοχείο με το απόβλητο, εκχυλιστικό υγρό No. 1 ή 2, ανάλογα με το αποτέλεσμα της Φάσης Α, σε αναλογία L/S = 20 mL/g ξηρού αποβλήτου.
6. Σφραγίζουμε το δοχείο και το τοποθετούμε για κατακόρυφη ανάδευση (rotor agitator) στις  $30 \pm 2$  rpm, για 18h.
7. Ανά 15 min στην 1h της ανάδευσης, ελέγχουμε την τυχόν αύξηση πίεσης στο δοχείο και εκτονώνουμε.
8. Μετά το πέρας της ανάδευσης, αφήνουμε το δείγμα σε ηρεμία για 2h.
9. Διηθούμε το υπερκείμενο υγρό (έκπλυμα, leachate) υπό ελαττωμένη πίεση με σύστημα διήθησης της Millipore από φίλτρο 0.45μm.
10. Μετρούμε το pH στο έκπλυμα.

Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία της οξινής χώνευσης που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση βαρέων μετάλλων στο έκπλυμα. Μετρήσεις άλλων παραμέτρων (π.χ. N) γίνονται απευθείας στο έκπλυμα χωρίς να ακολουθήσει απαραίτητα η όξινη χώνευση.

#### Όξινη χώνευση

11. Μεταφέρουμε όλο ή κλάσμα του εκπλύματος σε ποτήρι ζέσεως των 1000 mL.
12. Τοποθετούμε το ποτήρι ζέσεως με το έκπλυμα σε θερμοαντική πλάκα και προσθέτουμε 3 mL πυκνό HNO<sub>3</sub>
13. Το διάλυμα που προκύπτει θερμαίνεται σε 70°C μέχρι να ελαττωθεί ο όγκος του - μέσω εξάτμισης και χωρίς να βράσει- σε λιγότερο από 5 mL. (συμπύκνωση και όξινη χώνευση)
14. Κατόπιν, αφαιρείται από τη συσκευή θέρμανσης και κατακρημνίζονται οι υγροποιημένοι ατμοί από τα τοιχώματα του ποτηριού με υπέρ-καθαρό νερό (15ml H<sub>2</sub>O).
15. Αφού κρυώσει το διάλυμα που έχει προκύψει, προστίθενται 5ml π.HNO<sub>3</sub> και επαναφέρεται στους 70°C, ώστε να ελαττωθεί πάλι ο όγκος του σε λιγότερο από 5 mL.

16. Μετά την ελάττωση του όγκου κατακρημνίζονται πάλι οι υγροποιημένοι ατμοί από τα τοιχώματα του ποτηριού με 15ml υπέρ-καθαρό H<sub>2</sub>O και αφού η θερμοκρασία του διαλύματος ελαττωθεί σε θερμοκρασία δωματίου προστίθενται 10ml 1:1 HCl ανά 100ml τελικού όγκου.
17. Στη συνέχεια, επανατοποθετείται το ποτήρι στη συσκευή θέρμανσης στους 150°C για 15min.
18. Έπειτα, σταματά η θέρμανση και αφήνεται το διάλυμα να κρυώσει μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου.
19. Τέλος, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη και πραγματοποιείται αραιώση μέχρι τελικού όγκου 100 mL με υπέρ-καθαρό νερό.
20. Πραγματοποιείται προσδιορισμός διαφόρων βαρέων μετάλλων (στο συγκεκριμένο εργαστήριο Zn) με Φλογοφασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑ).

#### Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων Zn

Θα χρησιμοποιήσετε το πρότυπο διαλύματος Zn συγκέντρωσης 996 ppm. Από το πρότυπο αυτό διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης, θα εισάγετε τις κάτωθι ποσότητες ξεχωριστά σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ή 50 ml. Στη συνέχεια, θα πληρώσετε τις ογκομετρικές φιάλες με απιονισμένο νερό έως τελικού όγκου 100 (ή 50) ml. Έτσι θα έχετε καταλήξει στις παρακάτω συγκεντρώσεις διαλυμάτων Zn.

**Πίνακας.** Παρασκευή 4 προτύπων διαλυμάτων Zn από αρχικό πρότυπο διάλυμα 996 ppm.

Όγκος (μL) που θα λάβω από το πρότυπο διάλυμα και θα εισάγω σε άδεια φιάλη των 100 ml	50,2	70,3	100,4	150,6
<b>Εναλλακτικά:</b> Όγκος (μL) που θα λάβω από το πρότυπο διάλυμα και θα εισάγω σε άδεια φιάλη των 50 ml	25,1	35,1	50,2	75,3
Τελική συγκέντρωση που θα επιτευχθεί μετά από πλήρωση των ογκομετρικών φιαλών με ΑΠ στους αντίστοιχους τελικούς όγκους (ppm)	0,5	0,7	1	1,5

Με βάση τα παραπάνω πρότυπα διαλύματα, θα κατασκευαστεί (πολυωνυμική) καμπύλη βαθμονόμησης 4 σημείων στο φλογοφασματομέτρο ατομικής απορρόφησης (ΑΑΦ). Τα εύρη συγκεντρώσεων που επιλέχθηκαν για τον Zn έχουν να κάνουν με το εύρος τιμών που μετράει η ΑΑΦ για το συγκεκριμένο βαρύ μέταλλο. Άλλα βαρέα μέταλλα έχουν διαφορετικά εύρη συγκεντρώσεων ανίχνευσης εντός των οποίων επιτυγχάνεται άρτια βαθμονόμηση από την ΑΑΦ (π.χ. ο Pb πρέπει να βρίσκεται σε εύρος συγκεντρώσεων μεταξύ περίπου 1 – 50 ppm για να μετρηθεί από την ΑΑΦ).

#### Υπολογισμός τελικής συγκέντρωσης μετάλλου στην Ευρωπαϊκή δοκιμή (έκφρασή της σε mg/kg ξ.β)

Η όξινη χώνευση (acid digestion) που γίνεται στα βήματα 10-17 του εργαστηρίου 4 έχει σα στόχο τη μετατροπή όλων των υδατοδιαλυτών μορφών των μετάλλων (άλατα μετάλλων, οξείδια κ.λ.π.) σε ιοντική μορφή. Τελικά φτιάχνουμε ένα διάλυμα γνωστού

όγκου στο οποίο μετράμε τη συγκέντρωση του μετάλλου (π.χ. σε mg/L). Πως λοιπόν τελικά καταλήγουμε στο να εκφράσουμε το τελικό αποτέλεσμα σε mg / kg (ξ.β.) του αρχικού μας υλικού, όπως απαιτείται από το Ευρωπαϊκό τεστ έκπλυσης? Ας δούμε το παρακάτω παράδειγμα:

1. Ζυγίζουμε 102 gr (υ.β.) του υλικού μας (π.χ. παλαιά ελαστικά). Αν η υγρασία που μετρήσαμε στο υλικό είναι 2% (υ.β.), τότε το αρχικό ξηρό μας βάρος είναι:

$$102 \text{ gr} * (1 - 2\%) \approx 100 \text{ gr (ξ.β.)}$$

2. Ανάλογα με τον λόγο που χρησιμοποιήσαμε (π.χ. για λόγο 10 L/S, δηλ. 10 ml/g ή 10 L/kg), προσθέτουμε στο υλικό τον ανάλογο όγκο νερού (VOL<sub>1</sub>), δηλαδή 1000 ml.
3. Μετά την έκπλυση, λαμβάνουμε το σύνολο (ή μέρος) του παραπάνω όγκου του υγρού και το μεταφέρουμε σε ποτήρι ζέσεως (το οποίο έχει πλυθεί προσεκτικά με διαλύματα οξέων) ίσου ή μεγαλύτερου όγκου για την πραγματοποίηση της όξινης χώνευσης. Είναι σημαντικό να ογκομετρήσουμε με ακρίβεια τον όγκο (σε L), που έχουμε λάβει από το έκπλυμα (VOL<sub>2</sub>), πριν προχωρήσουμε σε όξινη χώνευση. Πιθανά να έχουμε VOL<sub>1</sub>=VOL<sub>2</sub>, αλλά σίγουρα VOL<sub>1</sub> >= VOL<sub>2</sub>.
4. Μετά από την εξάτμιση, την προσθήκη οξέων και την τελική συμπύκνωση σε όγκο μικρότερο των 5 ml, μεταφέρουμε το συμπυκνωμένο διάλυμα σε φιάλη και αραιώνουμε με απιονισμένο νερό μέχρι κάποιο γνωστό όγκο κάνοντας χρήση ογκομετρικής φιάλης αντίστοιχου όγκου (π.χ. 100 ml).
5. Στη συνέχεια, και αφού έχουμε βαθμονομήσει την ΑΑΦ, μετράμε τη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα των 100 ml. Έστω ότι η συγκέντρωση του Zn στο διάλυμα των 100 ml είναι: **10.0 mg/L<sup>1</sup>**
6. Η μάζα του μετάλλου που περιέχεται στο σύνολο των π.χ. 100 ml είναι:

$$100 \text{ ml} * 10.0 \text{ mg/L} : 1000 \text{ ml/L} = 1.0 \text{ mg}$$

7. Προφανώς, η ίδια μάζα μετάλλου περιέχεται και στα αρχικά VOL<sub>2</sub> (L) που λάβαμε από το έκπλυμα, αφού ουσιαστικά κάναμε συμπύκνωση, μέσω εξάτμισης, του παραπάνω όγκου. Η συγκέντρωση λοιπόν του μετάλλου στο έκπλυμα που λάβαμε, και προφανώς και στο αρχικό έκπλυμα, είναι:

$$1.0 \text{ mg} / \text{VOL}_2$$

8. Η μάζα του μετάλλου που εκπλύθηκε από το σύνολο του υλικού είναι:

$$[1.0 \text{ mg} / \text{VOL}_2] * \text{VOL}_1$$

<sup>1</sup> Αν η συγκέντρωση που μετράται υπερβαίνει τα όρια μέτρησης της ΑΑΦ, τότε θα πρέπει να γίνει αραιώση. Η αραιώση θα βασίζεται στο νόμο C<sub>1</sub>\*V<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>\*V<sub>2</sub>. Παραδειγματικά, με αραιώση 10:1, τότε αν μετρήσω συγκέντρωση Zn C<sub>2</sub> ίση με π.χ. 1 mg/L, στο αραιωμένο διάλυμα, τότε η αρχική συγκέντρωση, πριν την αραιώση, είναι: C<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>\*10/1=10 mg/L.

9. Η παραπάνω συγκέντρωση αποτελεί κριτήριο της αμερικανικής νομοθεσίας, που κάνει χρήση του TCLP, για το αν ένα απόβλητο είναι επικίνδυνο ή όχι. Δηλαδή τα όρια στην αμερικανική νομοθεσία δίνονται σε μονάδες συγκέντρωσης της υπό εξέταση παραμέτρου στο αρχικό έκπλυμα.
10. Στο Ευρωπαϊκό τεστ θα πρέπει να υπολογιστεί η μάζα του μετάλλου που εκπλύνεται και να εκφραστεί ανά μοναδιαία μάζα του ξηρού αποβλήτου (mg/kg) στο οποίο έγινε η δοκιμή έκπλυσης.
11. Τα  $[1.0 \text{ mg} / \text{VOL}_2] * \text{VOL}_1 \text{ mg Zn}$ , δηλ. η μάζα του Zn που περιέχεται στα  $\text{VOL}_1$  ml του εκπλύματος, προήλθαν από 100 gr (ξηρών) παλαιών ελαστικών. Συνεπώς, η τελική ζητούμενη συγκέντρωση που μας ενδιαφέρει στο Ευρωπαϊκό τεστ είναι:

$$[1.0 \text{ mg} / \text{VOL}_2] * \text{VOL}_1 \text{ mg} : 0,100 \text{ kg (mg/kg ή ppm)}$$

Αυτή είναι η τελική ζητούμενη τιμή την οποία πρέπει να συγκρίνουμε με τιμές που αναφέρονται στα πινάκια της απόφασης 2003/33/EK. Βάσει αυτής της τιμής, θα αποφασίσουμε αν το απόβλητό μας θα εισέλθει σε χώρο ταφής αδρανών, επικινδύνων ή μη επικινδύνων αποβλήτων (τουλάχιστον όσον αφορά το μέταλλο Zn που μετρήσαμε). Ίδια τεστ πρέπει να γίνουν και για τα υπόλοιπα μέταλλα, καθώς και για τις άλλες παραμέτρους που αναφέρει η απόφαση 2003/33/EK.

Αν, π.χ. υποθέσουμε ότι η τελική τιμή είναι 0.53 ppm, τότε όπως φαίνεται καταρχάς (βλέπε πίνακα για αδρανή απόβλητα με λόγο 10 L/S), το απόβλητο μπορεί να εισέρθει σε χώρο **αδρανών αποβλήτων**, αφού έχει συγκέντρωση Zn < 4 mg/kg ξηράς ουσίας σε λόγο 10 L/S.

Σε περίπτωση που έστω και μία παράμετρος, μετά την έκπλυση του αποβλήτου, υπερβαίνει τα όρια που τίθενται για ΧΥΤΑ αδρανών, μη επικινδύνων ή επικινδύνων αποβλήτων, τότε το απόβλητο θα πρέπει να οδηγηθεί σε ΧΥΤΑ αδρανών, μη επικινδύνων ή επικινδύνων αποβλήτων, αντίστοιχα.

**Σημείωση:** Σε περίπτωση που είχαμε υψηλές συγκεντρώσεις Zn (εκτός των ορίων της βαθμονόμησης) στο διάλυμα των 100 ml του βήματος 5 (δηλαδή έστω οτι η συγκέντρωση είναι πολύ μεγαλύτερη του 1 mg/L, που είναι το σύνηθες ανώτατο όριο που ανιχνεύει η ΦΑΑ για τον ψευδάργυρο), θα πρέπει να κάνουμε αραιώση του διαλύματος των 100 ml. Πως γίνεται η αραιώση και πως κάνουμε τις απαραίτητες πράξεις?

Έστω οτι κάνουμε αραιώση 1:10<sup>2</sup>. Η αραιώση αυτή μπορεί να γίνει λαμβάνοντας οποιοδήποτε όγκο ν του αρχικού διαλύματος και να τον αραιώσουμε έως 10ν στο τελικό διάλυμα. Μετά την αραιώση λοιπόν, έστω οτι μετράμε συγκέντρωση του τελικού διαλύματος: 0,8 ppm Zn.

<sup>2</sup> Αραιώση 1:10 σημαίνει οτι τον 1 όγκο του αρχικού μας διαλύματος τον αραιώνουμε σε 10 τελικούς (συνολικούς) όγκους. Δηλαδή, αν λάβουμε 1 ml (ή 2 ml) του αρχικού διαλύματος θα πρέπει να καταλήξουμε σε 10 ml (ή 20 ml) τελικού διαλύματος, και άρα να προσθέσουμε 9 ml (18 ml) απιονισμένου και απεσταγμένου νερού αντίστοιχως. 1ν (αρχικός όγκος) + 9ν = 10ν (τελικός όγκος).

Τότε, βάσει της αρχής ότι  $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ , η συγκέντρωση στο πρωτογενές (πριν την αραιώση) διάλυμα είναι:

$$10 \text{ v} * 0,8 \text{ ppm Zn} : 1 \text{ v} = 8 \text{ ppm.}$$

Τα 8 ppm είναι λοιπόν η συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο αρχικό μας διάλυμα των 100 ml, πριν την αραιώση 1:10. Συνεχίζουμε λοιπόν στα βήματα 6 – 9, όπως περιγράφονται παραπάνω (θεωρώντας  $VOL_1=VOL_2=1000 \text{ ml}$ ), δηλ.:

$$100 \text{ ml} * 8 \text{ ppm} : 1000 = 0,8 \text{ mg (μάζα στα 100 ml)}$$

$$0,8 \text{ mg} : 1 \text{ L} = 0,8 \text{ mg/L (ppm) (Συγκέντρωση στο αρχικό έκπλυμα)}$$

$$0,8 \text{ mg} : 0,100 \text{ kg} = \mathbf{8 \text{ mg/kg ξ.β. ή 8 ppm (m/m).}$$

Βάσει του παραπάνω, η τελική συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι  $> 4 \text{ mg/kg}$  και  $< 50 \text{ mg/kg}$  (σε 10 L/S) και συνεπώς το απόβλητο, όσον αφορά τον ψευδάργυρο, πρέπει να οδηγηθεί σε χώρο μη επικινδύνων αποβλήτων.

### Παραδοτέα

*Ομάδα 1.* Χρήση τεστ οδηγίας 2003/33 σε λόγο 2 ml/g (ή εναλλακτικά το TCLP τεστ)

*Ομάδα 2.* Χρήση τεστ οδηγίας 2003/33 σε λόγο 2 ml/g

*Ομάδα 3.* Χρήση τεστ οδηγίας 2003/33 σε λόγο 10 ml/g

Να συγκρίνετε τα αποτελέσματά σας με τα ανώτερα όρια που θέτει η οδηγία 2003/33/EK για το συγκεκριμένο μέταλλο. Σε ποια κατηγορία ΧΥΤΑ μπορεί να διατεθεί το στερεό απόβλητο που αναλύσατε?

Παρουσιάστε τη καμπύλη βαθμονόμησης της Ατομικής Απορρόφησης Φλόγας.

Λαμβάνοντας τιμές από τις υπόλοιπες ομάδες, κάνετε σύγκριση των συγκεντρώσεων του Zn στις δοκιμές με L/S 2 και L/S 10. Σε ποια δοκιμή έχουμε μεγαλύτερη έκπλυση μετάλλου?

Να αναφέρετε αναλυτικά τα προβλήματα που πιθανά συναντήσατε στο εργαστήριο. Θα αναφέρετε τις μεθόδους και τα υλικά.

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ 5**

*Μέτρηση θερμογόνου δύναμης (ενεργειακό περιεχόμενο) συστατικών στερεών αποβλήτων*

**Στόχος Εργαστηρίου**

Στόχος του παρόντος εργαστηρίου είναι η μέτρηση του ενεργειακού περιεχομένου (ή θερμογόνου δυνάμεως ή θερμιδικής αξίας) συστατικών των στερεών αποβλήτων. Η μέτρηση θα γίνει με θερμοδόμετρο τύπου οβίδας (bomb calorimeter).

**Θεωρητικό υπόβαθρο και βασικοί όροι**

Η μέτρηση της θερμογόνου δύναμης (calorific value) στερεών υλικών βασίζεται είτε στη χρήση εργαστηριακών θερμοδομέτρων τύπου οβίδας, είτε σε θεωρητικούς υπολογισμούς που βασίζονται στη στοιχειακή ανάλυση και στη γνώση του εμπειρικού τύπου των υπό εξέταση συστατικών. Η χρήση των εργαστηριακών θερμοδομέτρων τύπου οβίδας είναι η πιο κοινή.

Το ενεργειακό περιεχόμενο ( $H_g$ ) ενός οργανικού υλικού είναι η ενέργεια που εκλύεται κατά την πλήρη και τέλεια καύση του οργανικού υλικού σε περιβάλλον περίσσειας οξυγόνου. Η ενέργεια αυτή εκφράζεται, προφανώς, σε μονάδες ενέργειας (π.χ. kJ, Btu, Kcal) ανά μοναδιαίο βάρος (kg, lb) υγρού ή ξηρού υλικού ή ανά μοναδιαίο βάρος οργανικής ύλης (πηκτικών στερεών). Ο πίνακας 1 παρουσιάζει τυπικές τιμές ενεργειακού περιεχομένου συστατικών των οικιακών αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ), οι οποίες εκφράζονται ανά μοναδιαίο βάρος (υγρού) αποβλήτου.

Είναι προφανές, ότι η γνώση του ενεργειακού περιεχομένου των στερεών αποβλήτων είναι χρήσιμη όταν η θερμική επεξεργασία (αποτέφρωση) αποτελεί εναλλακτική λύση επεξεργασίας τους.

**Πίνακας 1.** Ενεργειακό περιεχόμενο συστατικών των οικιακών αστικών στερεών αποβλήτων (εκφράζεται ανά υγρό βάρος)

Συστατικό	Ενέργεια (KJ/kg)
Υπολείμματα φαγητών	4652
Χαρτί	16747
Χαρτόνι	16282
Πλαστικά	32564
Υφάσματα	17445
Ελαστικά	23260
Δέρματα	17445
Υπολείμματα κήπων	6513
Ξύλο	18608
Διάφορα οργανικά	-
Γυαλί	140
Κονσέρβες από κασσίτερο	698
Αλουμίνιο	-
Άλλα μέταλλα	698
Στάχτες, χώματα κ.λ.π.	6978

Πηγή: Tchobanoglous et al., 1993.

Με γνώση της υγρασίας (σε % υ.β.) του κάθε συστατικού, το ενεργειακό περιεχόμενο (ΕΠ) μπορεί να εκφραστεί ανά μοναδιαίο ξηρό βάρος ή ανά μοναδιαίο βάρος οργανικής ύλης (ΟΥ), βάσει των παρακάτω σχέσεων:

$$\text{ΕΠ (\% ξ.β)} = \text{ΕΠ} / (1 - \% \text{ υγρασία})$$

$$\text{ΕΠ (\%ΟΥ)} = \text{ΕΠ} / (1 - \% \text{ υγρασία} - \% \text{ τέφρα})$$

### Αρχή λειτουργίας θερμιδομέτρου

Το θερμιδόμετρο, πολύ απλά, βασίζεται στην αρχή ότι με την καύση ενός οργανικού (καύσιμου) υλικού σε περιβάλλον περίσσειας οξυγόνου εκλύεται ενέργεια ( $H_g$ ), η οποία απορροφάται από το νερό και αυτό οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας του κατά  $\Delta T$ .

Συγκεκριμένα, στο θερμιδόμετρο προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα απιονισμένου νερού ή νερού χαμηλής συγκέντρωσης διαλυμένων στερεών (< 250 ppm). Η συνήθης ποσότητα που προστίθεται στο θερμιδόμετρο είναι 2000 g, τα οποία πρέπει να ζυγίζονται ή ογκομετρούνται με ακρίβεια. Στη συνέχεια προστίθεται συγκεκριμένη γνωστή ποσότητα του υπό εξέταση υλικού. Το ξηρό βάρος της προστιθέμενης ένωσης συνίσταται να είναι μεταξύ 0,7 g – 1,5 g. Η οβίδα πληρώνεται με καθαρό οξυγόνο σε πίεση 30 Atm και τοποθετείται μέσα σε μεταλλικό δοχείο το οποίο περιέχει τα 2 λίτρα νερού. Στη συνέχεια το μεταλλικό δοχείο με το νερό και την οβίδα προστίθεται εντός του μονωμένου θερμιδομέτρου.

Η αρχική θερμοκρασία του νερού ( $T_i$ ) καταγράφεται. Συγκεκριμένα γίνεται μέτρηση της θερμοκρασίας επί 5 λεπτά, διάστημα κατά το οποίο παρατηρείται συνήθως μικρή αυξητική τάση της θερμοκρασίας. Αυτός ο ρυθμός αύξησης καταγράφεται. Στη συνέχεια γίνεται ανάφλεξη του δείγματος και παρατηρείται απότομη αύξηση της θερμοκρασίας του νερού μέχρι μία τελική τιμή  $T_f$ . Γνωρίζοντας την ειδική θερμότητα του θερμιδομέτρου ( $W$ ), και τη μάζα του υλικού ( $m$ ), τότε η θερμογόνο δύναμη του υλικού υπολογίζεται, στην απλούστερη περίπτωση, από τη σχέση:

$$H_g = \frac{(T_f - T_i)}{m} \cdot W$$

$H_g$ : σε cal/g

$T_i, T_f$ : αρχική και τελική θερμοκρασία του νερού σε °C

$W$ : σε cal/°C

$m$ : μάζα υλικού προς εξέταση σε gr

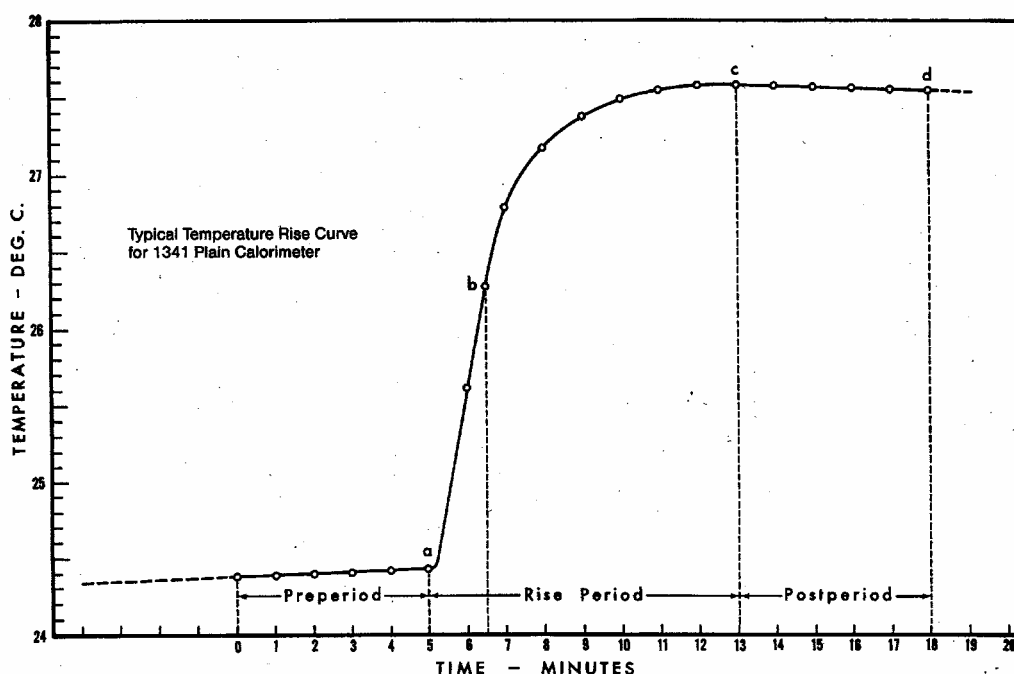
Προσέξτε: Το  $W$  είναι μία σταθερή τιμή (θερμική χωρητικότητα ή θερμοχωρητικότητα θερμιδομέτρου σε cal/°C), που χαρακτηρίζει το συγκεκριμένο θερμιδόμετρο υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες πλήρωσης με νερό, δηλ. με 2 L, και για τη συγκεκριμένη οβίδα που χρησιμοποιείται. Η τιμή αυτή, για το συγκεκριμένο θερμιδόμετρο, είναι περίπου 2410 cal/°C – 2430 cal/°C. Είναι δηλαδή, περίπου, η ενέργεια που απαιτείται για να αυξήσει η μάζα του νερού που υπάρχει στο σύστημα τη θερμοκρασία της κατά ένα °C.  
ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Αν υπήρχαν μόνο τα 2 L απιονισμένο νερό στο σύστημα, και γνωρίζοντας



οτι η θερμική χωρητικότητα ειδική θερμότητα του απιονισμένου νερού είναι 1 cal/g-°C, τότε θα αναμέναμε το W να είναι ίσο με 2000 cal/°C. Παρόλα αυτά, επειδή αυξάνεται και η θερμοκρασία της οβίδας, δηλαδή γίνεται απορρόφηση ενέργειας και από την οβίδα και από άλλα τμήματα του θερμιδομέτρου, τότε για να αυξηθεί η θερμοκρασία του συστήματος κατά ένα βαθμό Κελσίου, απαιτείται ενέργεια μεγαλύτερη των 2000 cal. Το τεστ προτυποποίησης με βενζοϊκό οξύ πρέπει να προηγείται πάντα ώστε να υπολογιστεί το W του συγκεκριμένου θερμιδομέτρου.

Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του νερού πριν την ανάφλεξη καθώς και ο ρυθμός αύξησης ή μείωσης της θερμοκρασίας μετά την προσέγγιση της τελικής θερμοκρασίας.

Ένα τυπικό προφίλ θερμοκρασίας πριν και μετά την ανάφλεξη φαίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Σχήμα 1. Τυπικό προφίλ αύξησης θερμοκρασίας από θερμιδόμετρο Parr 1341

Με βάση το παραπάνω σχήμα, η θερμογόνος δύναμη υπολογίζεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\Delta T = t_c - t_a - r_1 (b-a) - r_2 (c-b)$$

$$H_g = \frac{\Delta T \cdot W - e_1 - e_2 - e_3}{m}$$

Όπου:

- a: χρόνος ανάφλεξης  
 b: χρόνος στον οποίο η θερμοκρασία φθάνει περίπου το 60% του συνολικού  $\Delta T$   
 c: χρόνος μετά τον οποίο ο ρυθμός αλλαγής της θερμοκρασίας είναι μηδενικός  
 $t_a$ : θερμοκρασία τη στιγμή της ανάφλεξης ( $^{\circ}C$ )  
 $t_c$ : θερμοκρασία στο χρόνο c ( $^{\circ}C$ )  
 $r_1$ : ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των 5 λεπτών πριν την ανάφλεξη  
 $r_2$ : ρυθμός αύξησης ή μείωσης της θερμοκρασίας μετά τον χρόνο c  
 $c_1$ : ml αλκαλικού διαλύματος (0.0709 N  $Na_2CO_3$ ) κατά την τιτλοδότηση του όξινου διαλύματος  
 $c_2$ : ποσοστό θείου στο δείγμα  
 $c_3$ : εκατοστά καλωδίου που καταναλώθηκε κατά την ανάφλεξη  
 W: θερμοχωρητικότητα θερμιδομέτρου ( $cal/^{\circ}C$ )  
 m: μάζα δείγματος σε gr  
 $\Delta T$ : καθαρή αύξηση θερμοκρασίας ( $^{\circ}C$ )  
 $H_g$ : καθαρή θερμογόνος δύναμη ( $cal/gr$ )  
 $e_1$ : διόρθωση για τη θερμότητα σχηματισμού του νιτρικού οξέως =  $c_1$  (cal)  
 $e_2$ : διόρθωση για τη θερμότητα σχηματισμού του θειικού οξέως ( $H_2SO_4$ ) =  $13.7 * c_2 * m$   
 $e_3$ : διόρθωση για τη θερμότητα καύσης του σύρματος ανάφλεξης =  $2.3 * c_3$ , όταν χρησιμοποιείται το σύρμα από νικέλιο

#### Παράδειγμα

- a: 1:44:00  
 b: 1:45:25  
 c: 1:52:00  
 $t_a = 24.428$   
 $t_c = 27.654$   
 $r_1 = +0.010 \text{ }^{\circ}C / 5 \text{ min} = + 0.002 \text{ }^{\circ}C/min$   
 $r_2 = -0.004 \text{ }^{\circ}C / 5 \text{ min} = -0.001 \text{ }^{\circ}C/min$   
 $c_1 = 23.9 \text{ ml}$   
 $c_2 = 1.02\% \text{ S}$   
 $c_3 = 7.6 \text{ cm}$  (καλώδιο Nickel)  
 $W = 2426 \text{ cal/^{\circ}C}$  (υπολογίστηκε με τη διαδικασία της προτυποποίησης)  
 $m = 0.9936 \text{ gr}$   
 $\Delta T = 27.662 - 24.432 - 0.002 * 1.4 - (-0.001) * 6.6 = 3.234 \text{ }^{\circ}C$   
 $e_1 = 23.9 \text{ cal}$   
 $e_2 = 13.7 * 1.02 * 0.9936 = 13.9 \text{ cal}$   
 $e_3 = 2.3 * 7.6 = 17.5 \text{ cal}$

$$H_g = \frac{3.234 * 2426 - 23.9 - 13.9 - 17.5}{0.9936} = 7841 \text{ cal / gr}$$

#### **Υλικά**

1. Θερμιδόμετρο οξυγόνου τύπου οβίδας της Parr (1341)
2. Σύστημα ανάφλεξης
3. Οβίδα οξυγόνου 1108
4. Απιονισμένο νερό ή νερό βρύσης με συνολικά διαλυμένα στερεά < 250 ppm.
5. Ταμπλέτες βενζοϊκού οξέως (βάρους 1 g) για προτυποποίηση του οργάνου.

6. Φιάλη οξυγόνου καθαρότητας 99,9%
7. Χρονόμετρο

### Διαδικασία μέτρησης

1. Ετοιμάστε το δείγμα (σε μορφή σκόνης και ξηραμένο) και ζυγίστε περίπου 0.7 g – 1 g (ξηρό βάρος). Τοποθετήστε το είτε σε μορφή σκόνης ή σε μορφή ταμπλέτας στο κέντρο του μικρού δισκίου.
2. Κόψτε ακριβώς 7 cm ή 10 cm σύρματος νικελίου (ανάλογα με ποιό ηλεκτρόδιο του συστήματος ανάφλεξης θα γίνει η ανάφλεξη).
3. Τοποθετήστε το σύρμα έτσι ώστε να κάνει μία «κοιλιά» πάνω από το δείγμα. Αν το δείγμα είναι σε μορφή ταμπλέτας, τότε το σύρμα πρέπει ελαφρώς να ακουμπάει την ταμπλέτα. Αν το δείγμα είναι σε μορφή σκόνης, τότε το σύρμα θα πρέπει να απέχει λίγα χιλιοστά από το δείγμα.
4. Εισάγετε το δείγμα στην οβίδα και προσθέστε 2 ml απιονισμένο νερό.
5. Κλείστε την οβίδα και γεμίστε την με  $O_2$  έως πίεση 30 Atm (προσοχή σε αυτό το βήμα αφού η πλήρωση πρέπει να γίνεται αργά).
6. Τοποθετήστε την οβίδα στο μεταλλικό δοχείο.
7. Εισάγετε τα ηλεκτρόδια στην κορυφή της οβίδας.
8. Προσθέστε με ακρίβεια 2000 ml απιονισμένο νερό.
9. Κλείστε το καπάκι του θερμιδομέτρου και ξεκινήστε την ανάδευση.
10. Επί 5 λεπτά καταγράψτε (ανά λεπτό) τη θερμοκρασία του νερού
11. Στην έναρξη του 6<sup>ου</sup> λεπτού, πατήστε το κουμπί της ανάφλεξης και κρατήστε το πατημένο για 5 δευτερόλεπτα περίπου.
12. Μετά από 45 δευτερόλεπτα μετά την ανάφλεξη, αρχίστε την καταγραφή θερμοκρασίας. Περίπου 20 sec μετά την ανάφλεξη αναμένεται ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας.
13. Καταγράψτε τη θερμοκρασία στους παρακάτω χρόνους (από τη στιγμή της ανάφλεξης): 45 sec, 60 sec, 75 sec, 90 sec & 105 sec (δηλαδή ανά 15 δευτερόλεπτα).
14. Μετά το στάδιο της ταχείας αύξησης της θερμοκρασίας, κάνετε καταγραφή θερμοκρασίας ανά 1 λεπτό μέχρι να μην παρατηρείται μεταβολή της θερμοκρασίας για 5 λεπτά.
15. Βγάλτε το καπάκι του θερμιδομέτρου και τοποθετήστε την οβίδα σε σταθερό σημείο. Ξεβιδώστε σιγά την βαλβίδα εξαέρωσης μέχρι να αδειάσει η οβίδα.
16. Πλύντε το εσωτερικό της οβίδας με απεσταγμένο νερό και συλλέξτε όλη την ποσότητα σε ποτήρι ζέσεως,
17. Μετρήστε το μη καύσιμο τμήμα του σύρματος ανάφλεξης, ώστε να υπολογίσετε, με απλή αφαίρεση, το τμήμα που κάηκε.
18. Τίτλοδοτήστε τα ξεπλύματα της οβίδας με πρότυπο διάλυμα 0.0709  $Na_2CO_3$  κάνοντας χρήση δείκτη methyl-red ή methyl orange (εφόσον υπάρχει N στο δείγμα), που σημαίνει ότι έχει νιτρικό οξύ στο υδάτινο διάλυμα εντός του θερμιδομέτρου.
19. Υπολογίστε το S του δείγματος με στοιχειακή ανάλυση.

### Διαδικασία προτυποποίησης

Απαιτείται πρώτα ένα βήμα προτυποποίησης για την εξαγωγή του W. Αυτό γίνεται με τη χρήση πρότυπων ταμπλέτων βενζοϊκού οξέως που έχει γνωστή ειδική θερμότητα. Κατά τη διαδικασία, εισάγετε την ταμπλέτα 1 gr του βενζοϊκού οξέως. Γίνεται η διαδικασία της ανάφλεξης και δημιουργίας της καμπύλης θερμοκρασίας, όπως προαναφέρθηκε. Το W υπολογίζεται από τη σχέση:

$$W = \frac{H_{ba} \cdot m + e_1 + e_2}{\Delta T}$$

Όπου,

$H_{ba}$ : η θερμογόνος δύναμη του βενζοϊκού οξέως (6318 cal/gr).

### **Παραδοτέα**

1. Θα σας δοθεί έτοιμη η καμπύλη προτυποποίησης για να υπολογίστε το W
2. Κάνετε καύση 0.7 – 0.8 g των δειγμάτων σας (χαρτί, υπολ. κήπου, υπολ. φαγ.) και εξάγετε τη θερμογόνο δύναμη ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία. Αγνοήστε το N & S, δηλαδή αγνοήστε το βήμα της τιτλοδότησης

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

- a. Komilis, D.P., R.K.Ham, (2006). Carbon dioxide and ammonia emissions during composting of mixed paper, yard waste and food waste. *Waste Management* 26, 62-70.
- b. *Methods of Soil Analysis, Part 3* (1996). Chemical Methods. SSSA Book Series no.5, Madison, WI.
- c. Standard methods for the Examination of Water and Wastewater. 1989. *In: Clesceri, L.S., A.E.Greenberg and R.R.Trussel (Ed.)*. 17<sup>th</sup> edition, American Public Health Association, AWWA, WPCF.
- d. Tchobanoglous G., H. Theisen. and S. Vigil, 1993, *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management issues*. McGraw-Hill, Inc., New York.
- e. US Composting Council Research and Education Foundation & the United States Department of Agriculture, *Test methods for the examination of composting and compost (TMECC)*, Ed. W. Thompson (2002).

**ΓΛΩΣΣΑΡΙΟ**

Ορολογίες βασικών εργαστηριακών οργάνων και άλλων όρων.

1. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) – Δοκιμή εκπλυσιμότητας για χαρακτηρισμό τοξικότητας υλικού
2. Αναδευτήρας έκπλυσης
3. Βαθμονόμηση (calibration)
4. Βάση – υποδοχέας φίλτρου 47 mm
5. Γυάλινο δοχείο με καπάκι (mason jar)
6. Γυάλινος ξηραντήρας
7. Δονούμενη τράπεζα ή τάραχτο
8. Εξαερώσιμα (ή πτητικά) στερεά – Οργανική ύλη – Απώλεια βάρους κατά την καύση (Loss On Ignition)
9. Ζυγός ακριβείας (μέγιστη ζύγιση X g).
10. Κεραμικές κάψες (για μέτρηση πτητικών στερεών).
11. Κοκκοποιητής / Τεμαχιστής στερεών
12. Κωνική φιάλη
13. Κωνική φιάλη κενού (χρήση ως παγίδα κατά τη διήθηση με αεραντλία).
14. Μαγνητικός αναδευτήρας (με θερμαντικό σώμα)
15. Ογκομετρικό σιφώνιο (X ml)
16. Ογκομετρικός κύλινδρος (όγκου X ml)
17. Πιπέτα Παστέρ
18. Πιπέτα σταθερού ή μεταβαλλόμενου όγκου
19. Πλαστικός ξηραντήρας κενού
20. Ποτήρι ζέσεως (X ml)
21. Πουάρ
22. Προχοΐδα
23. Πώμα νεοπρενίου
24. Σιφώνιο πληρώσεως (X ml)
25. Σφικτήρας αλουμινίου
26. Τιπ (πλαστική άκρη πιπέτας μίας χρήσης)
27. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ)
28. Φιάλη πληρώσεως (X ml).
29. Φίλτρα διήθησης
30. Φούρνος (ή κλίβανος) 550°C για μέτρηση εξαερώσιμων ή πτητικών στερεών
31. Φούρνος (ή κλίβανος) 80°C ή 104°C για μέτρηση υγρασίας
32. Χωνί (γυάλινο)
33. Χωνί διήθησης (κεραμικό ή πλαστικό)