



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΜΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΑΣΤΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ – ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Εργαστήριο 2^ο

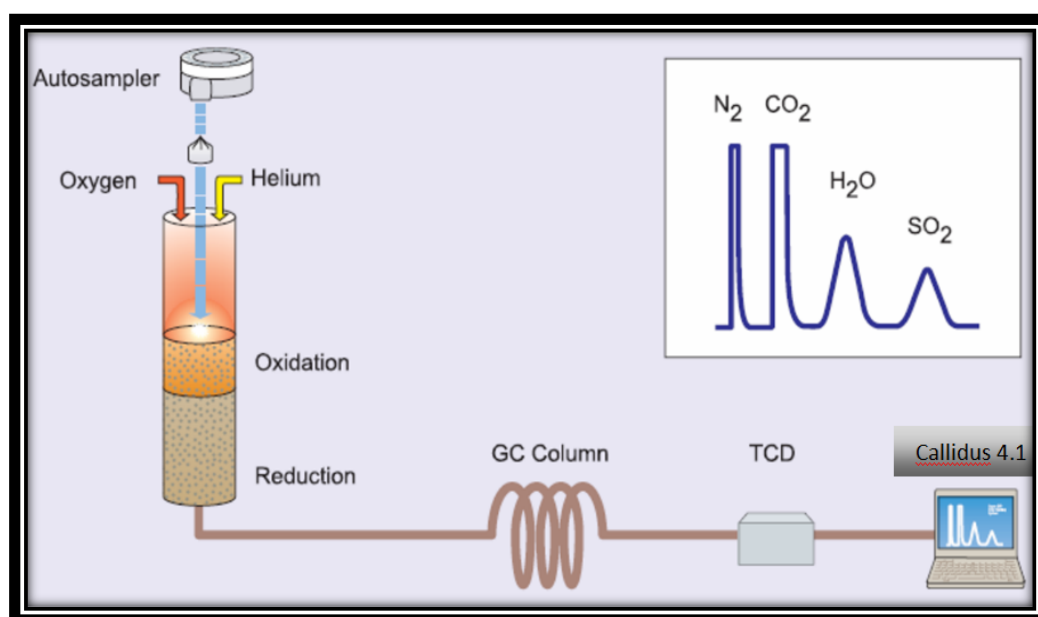
<<Στοιχειακή Ανάλυση Στερεών Απορριμμάτων >>

Ομάδα 21

Παντής Άγγελος 2018050055

Κυριακή Θεοχάρη 2018050043

Δερματάς Ιωάννης 2018050086



1. *Η μέτρηση στον στοιχειακό αναλυτή βασίζεται στην αστραπιαία καύση. Ποια είναι τα επιμέρους στάδια της λειτουργίας του οργάνου; Βάλτε στην σωστή σειρά τα επιμέρους στάδια για να γίνει μια μέτρηση. (Διαχωρισμός/ Μέτρηση/Οξειδωση-καύση/ Εισαγωγή δείγματος/ Καταγραφή/ Αναγωγή).*

Απάντηση

Σε πρώτο χρόνο, το στερεό δείγμα εισέρχεται στον φούρνο του στοιχειακού αναλυτή μαζί με μια σταθερή ροή He (φέρων αέριο). Η στήλη καύσης αποτελείται από δύο τμήματα , το οξειδωτικό (CuO) και το αναγωγικό (Cu). Στο πρώτο τμήμα το δείγμα οξειδώνεται πλήρως σε CO₂ , H₂O, NO_x και SO₃. Περνώντας στην αναγωγική ζώνη, τα δυο τελευταία αέρια ανάγονται αντίστοιχα σε N₂ και SO₂. Έτσι, το μίγμα αερίων που εξέρχεται από τη στήλη και εισέρχεται στη στήλη χρωματογραφίας αποτελείται από CO₂, H₂O, N₂ και SO₂.

Στη χρωματογραφική στήλη γίνεται διαχωρισμός, ενώ μέσω ενός αναλυτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) στην έξοδο της στήλης, τα αέρια ανιχνεύονται και ποσοτικοποιούνται. Συγκεκριμένα, ο TCD παράγει ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της ποσότητας αερίου που αναλύεται, το οποίο εμφανίζεται από το λογισμικό ανάλυσης ως μια κορυφή που αντιστοιχεί στο κάθε στοιχείο. Το εμβαδόν κάθε κορυφής είναι ενδεικτικό της ποσότητας του αντίστοιχου αερίου.

Συνεπώς, τα επιμέρους στάδια της μέτρησης είναι:

- α) Εισαγωγή Δείγματος
- β) Οξείδωση / Καύση
- γ) Αναγωγή
- δ) Διαχωρισμός
- ε) Μέτρηση
- στ) Καταγραφή

2. *Στη στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιείται μια χρωματογραφική στήλη απ' όπου περνούν τα αέρια προϊόντα της καύσης του δείγματος. Τα αέρια εξέρχονται της χρωματογραφικής στήλης με την σειρά: N₂, CO₂, H₂O, SO₂. Αυτό σημαίνει ότι συγκρατείται περισσότερο από τη στήλη χρωματογραφίας:*

- To N₂
- To CO₂
- To H₂O
- To SO₂

Απάντηση

Μετά τη διπλή καταλυτική μετατροπή στη στήλη καύσης, τα αέρια οδηγούνται στη στήλη χρωματογραφίας. Η αλληλεπίδραση των αερίων με το πληρωτικό υλικό της χρωματογραφικής στήλης καθορίζει τον διαχωρισμό τους. Τα αέρια που συγκρατούνται περισσότερο από το εσωτερικό της στήλης εξέρχονται σε επόμενο χρόνο από αυτά που συναντούν τη μικρότερη παρεμπόδιση. Επομένως, η σειρά εξόδου N₂, CO₂, H₂O, SO₂ υποδεικνύει ότι το SO₂ είναι αυτό που συγκρατείται περισσότερο (σωστή απάντηση η Δ.)

3. Επιλέξτε το κατάλληλο δείγμα για βιολογική επεξεργασία και αιτιολογήστε την επιλογή σας και γιατί απορρίψατε τις υπόλοιπες επιλογές.

- a. C: 65%, H: 5%, N:0%, S: 0% και O: 10%
- b. C: 40%, H: 5%, N:0%, S: 25% και O: 10%
- c. C: 40%, H: 5%, N:2%, S: 0% και O: 2%

Απάντηση

Δείγματα που προορίζονται για βιολογική επεξεργασία (π.χ. κομποστοποίηση) πρέπει να παρουσιάζουν ένα λόγο C/N μεταξύ 20/1 και 30/1. Υψηλότερες τιμές του λόγου C/N επιβραδύνουν τη βιοαποδόμηση, ενώ χαμηλότερες οδηγούν σε απώλειες θρεπτικού αζώτου. Σύμφωνα με τα παραπάνω η σωστή επιλογή είναι η c. με $C/N = 40/2 = 20/1$. Οι a. και b. απορρίπτονται εξ ορισμού, καθώς δεν περιέχουν καθόλου άζωτο.

4. Στην στοιχειακή ανάλυση η ποσοτικοποίηση του C γίνεται με βάση:

- Τον χρόνο εμφάνισης της 2ης κορυφής στο χρωματογράφημα
- Το εμβαδόν της τελευταίας κορυφής στο χρωματογράφημα.
- Το συνολικό εμβαδόν όλων των κορυφών στο χρωματογράφημα.
- Το εμβαδόν της 2ης κορυφής στο χρωματογράφημα.

Απάντηση

Η ποσοτικοποίηση κάθε αερίου γίνεται μέσω του υπολογισμού του εμβαδού κάθε κορυφής (τριγώνου) που εμφανίζεται στο χρωματογράφημα. Κάθε κορυφή εμφανίζεται από το λογισμικό ανάλυσης κατά σειρά με την οποία ανιχνεύεται το αντίστοιχο αέριο (σειρά εξόδου από τη χρωματογραφική στήλη). Για τη ποσοτικοποίηση του άνθρακα θα ληφθεί υπόψη το εμβαδόν της καμπύλης του CO₂, η οποία, σύμφωνα με τα προηγούμενα, εμφανίζεται δεύτερη.

5. Υπολογίστε τον εμπειρικό χημικό τύπο για όλα τα δείγματα (4 θεωρητικά-τιμές από eclass) για τα οποία σας δίνονται οι μετρήσεις (C,H,N,) (σύνολο 4 δείγματα).

Απάντηση

Συστατικά ΑΣΑ	% Κατά Βάρος Ξηρής Ύλης			
	Χαρτί	Πλαστικά	Ζυμώσιμα	ΔΕΥΛ
C	39,52	63,46	43,68	52,25
H	5,62	7,49	5,94	5,97
N	0,36	0,17	3,1	1,82
O	39,80	25,21	35,38	30,6

Το O υπολογίστηκε έμμεσα ως η διαφορά του αθροίσματος των στοιχείων C,N,H,S από την καύσιμη ύλη, δηλαδή το άθροισμα της πτητικής ύλης και του μόνιμου άνθρακα (τιμές λήφθηκαν από το 1^ο εργαστήριο). Συγκεκριμένα:

Καύσιμη ύλη(% ξ.β.)= Πτητική ύλη (% ξ.β.)+Μόνιμος Άνθρακας (% ξ.β.) =100% - Τέφρα(% ξ.β.)

O (% ξ.β.) = (100-Τέφρα)(% ξ.β.) – C(% ξ.β.) - H(% ξ.β.) - N(% ξ.β.) - S(% ξ.β.)

Χαρτί

O (% ξ.β.) = (100 – 14,7) – 39,52 – 5,62 – 0,36 = 39,80%

Ζυμώσιμα

O (% ξ.β.) = (100 – 11,9) – 43,68 – 5,94 – 3,1 = 35,38%

Υπολογίζεται το ποσοστό της τέφρας των πλαστικών και των ΔΞΥΛ (δεν έγινε ο υπολογισμός στο 1^ο εργαστήριο)

Πρότυπες εργαστηριακές μετρήσεις

	Απόβαρο (g)	Καθαρό βάρος (g)	Μεικτό τελικό βάρος (g)	Τέφρα (%)
Πλαστικό	45,724	1,007	45,761	3,67
ΔΥΞΛ	51,342	1,004	51,436	9,36

Τέφρα

Πλαστικά: $(45,761 - 45,724) / 1,007 = 3,67\%$

ΔΥΞΛ: $(51,436 - 51,342) / 1,004 = 9,36\%$

Έμμεσος προσδιορισμός ποσοστού O₂:

Πλαστικά

O (% ξ.β.) = $(100 - 3,67) - 63,46 - 7,49 - 0,17 = 25,21\%$

ΔΥΞΛ

O (% ξ.β.) = $(100 - 9,36) - 52,25 - 5,97 - 1,82 = 30,6\%$

Υπολογισμός χημικού εμπειρικού τύπου

Υποθέτοντας ότι το ξηρό βάρος των τεσσάρων δειγμάτων είναι 1mg, τότε η περιεκτικότητα κάθε στοιχείου στα τέσσερα δείγματα απορριμμάτων υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το συνολικό ξηρό βάρος με το αντίστοιχο ποσοστό.

	mg Στοιχείου			
Συστατικά ΑΣΑ	Χαρτί	Πλαστικά	Ζυμώσιμα	ΔΞΥΛ
C	0,3952	0,6346	0,4368	0,5225
H	0,0562	0,0749	0,0594	0,0597
N	0,0036	0,0017	0,031	0,0182
O	0,3980	0,2521	0,3538	0,306

Διαιρώντας τη ποσότητα (mg) κάθε στοιχείου με το ατομικό του βάρος, υπολογίζεται ο αριθμός γραμμομορίων του. Ar: C = 12,01 , H = 1,01 , N = 14,01 , O = 15,99 g/mol.

	mmol Στοιχείου			
Συστατικά ΑΣΑ	Χαρτί	Πλαστικά	Ζυμώσιμα	ΔΞΥΛ
C	0,03290	0,05283	0,03636	0,04350
H	0,05564	0,07415	0,05881	0,05910
N	0,00025	0,00012	0,00221	0,00129
O	0,02489	0,01576	0,02212	0,01913

Ο μοριακός τύπος των αποβλήτων (χωρίς θείο) έχει τη γενική μορφή: C_xH_yO_zN_w . Για τον προσδιορισμό των x, y, z, w του εμπειρικού τύπου, κάθε ποσότητα γραμμομορίων των στοιχείων του δείγματος διαιρείται με την ελάχιστη που εμφανίζεται. Την ελάχιστη ποσότητα

γραμμομορίων σε κάθε δείγμα την έχει το άζωτο, συνεπώς αναμένεται σε όλα τα δείγματα $w = 1$.

Συστατικά ΑΣΑ	mmol Στοιχείου / mmol N			
	Χαρτί	Πλαστικά	Ζυμώσιμα	ΔΞΥΛ
C	131,6	440,3	16,45	33,72
H	222,56	617,9	26,61	45,81
N	1	1	1	1
O	99,56	131,3	10,00	14,83

Εμπειρικοί τύποι δειγμάτων (χωρίς H_2O και S)

Χαρτί: $C_{131,6}H_{222,56}O_{99,56}N$

Πλαστικό: $C_{440,3}H_{617,9}O_{131,3}N$

Ζυμώσιμα: $C_{16,45}H_{26,61}O_{10}N$

ΔΥΞΛ: $C_{33,72}H_{45,81}O_{14,83}N$

6. Με βάση τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων σας να γίνει υπολογισμός του λόγου C/N για όλα τα δείγματα (4 θεωρητικά) για τα οποία σας δίνονται οι μετρήσεις. Σχολιάστε την τιμή που υπολογίσατε, δεδομένου ότι η βέλτιστη τιμή για τη σχέση C/N είναι 20/1 έως 30/1 για τα περισσότερα οργανικά απόβλητα στην περίπτωση αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας. Είναι κάποιο δείγμα κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως έχει ή πρέπει να γίνει ανάμιξη 2 δειγμάτων? Ποια δείγματα θεωρείτε εσείς περισσότερο κατάλληλα για βιολογικές διεργασίες (χαρτί/πλαστικό/ζυμώσιμα/ΔΞΥΛ);

Απάντηση

Οι εμπειρικοί τύποι που υπολογίστηκαν νωρίτερα εκφράστηκαν βάσει της ποσότητας αζώτου, όντας η μικρότερη. Συνεπώς, ο δείκτης του στοιχείου του άνθρακα αντιπροσωπεύει τον λόγο C/N. Αυτός ο λόγος προέκυψε 131,6 για το χαρτί, 440,3 για το πλαστικό, 16,45 για τα ζυμώσιμα και 33,7 για το δείγμα ΔΞΥΛ.

Σύμφωνα με τη θεωρία, ο λόγος C/N για το χαρτί και το πλαστικό είναι πολύ μεγαλύτερος από 30/1, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα. Συνεπώς, δεν προσφέρονται για βιολογική επεξεργασία. Όσον αφορά τα ζυμώσιμα και τα απόβλητα από ΔΥΞΛ, ο λόγος C/N βρέθηκε κοντά στα ζητούμενα όρια, αλλά όχι εντός,

Ο λόγος C/N στα ζυμώσιμα βρέθηκε λίγο μικρότερος από το κατώτατο όριο, ενώ στο δείγμα από ΔΥΞΛ λίγο μεγαλύτερος από το ανώτατο. Με την ανάμιξη των δύο δειγμάτων θα προκύψει ένα δείγμα με λόγο C/N εντός των επιθυμητών ορίων.

Τα φρούτα (ζυμώσιμα) και τα φυτικά υπολείμματα (ΔΥΞΛ) είναι τα πιο κοινά υλικά που προορίζονται για κομποστοποίηση. Γενικότερα, τα ζυμώσιμα και υλικά από ΔΥΞΛ (κυρίως φυτικά υπολείμματα) είναι ιδανικά για βιολογικές διεργασίες.

7. Υπολογίστε τις κατάλληλες ποσότητες από ΔΕΥΛ και Ζυμώσιμα προκειμένου να προκύψει ένα μίγμα με αναλογία C/N=25. (Οι υπολογισμοί γίνονται επί ξηρού). Ακολουθώντας μετατρέψτε τις ξηρές ποσότητες που βρήκατε σε ποσότητες με φυσική υγρασία λαμβάνοντας υπόψη την υγρασία των δειγμάτων όπως την βρήκατε στο 1 εργαστήριο. (Βοηθητικό υλικό για το ερώτημα: Ξεκινήστε με την παραδοχή έστω πχ. 1 κιλό ξηρού υλικού A που θα αναμίξω με X ποσότητα ξηρού υλικού B για να προκύψει λόγος C/N=25. Οπότε το τελικό μίγμα θα είναι 1 κιλό A+ X κιλά B (ξηρό βάρος).)

Απάντηση

Έστω 1kg από ζυμώσιμα και X kg από ΔΥΞΛ (δείγματα χωρίς υγρασία). Οι ποσότητες των C,H,N,O βρίσκονται πολλαπλασιάζοντας το ποσοστό με τη ξηρή μάζα του κάθε δείγματος. Στη συνέχεια, η μάζα του κάθε στοιχείου στα δύο δείγματα αθροίζεται και ο υπολογισμός γίνεται επί του συνόλου.

Στοιχεία	Kg στα δείγματα		Συνολικά	
	Ζυμώσιμα	ΔΕΥΛ	Kg στο μίγμα	kmol στο μίγμα
C	0,4368	0,5225×X	0,4368+0,5225×X	kgC/12,01
H	0,0594	0,0597×X	0,0594+0,0597×X	kgH/1,01
N	0,031	0,0182×X	0,031+0,0182×X	kgN/14,01
O	0,3538	0,306×X	0,3538+0,306×X	kgO/15,99

$$\text{Στο τελικό μίγμα πρέπει mol C /mol N} = 25, \text{ δηλαδή } \frac{C}{N} = \frac{\frac{0,4368+0,5225X}{12,01}}{\frac{0,031+0,0182X}{14,01}} = 25 \Rightarrow X = 1,72kg$$

Άρα σε 1kg ζυμώσιμων πρέπει να προστεθούν 1,72kg ΔΕΥΛ (ΔΕΥΛ/Ζυμώσιμα = 1,7/1).

Y%	Απόβαρο (g)	Αρχικό μεικτό βάρος (g)	Τελικό μεικτό βάρος (g)	Υγρασία (%)
ΔΥΛΞ	2,838	3,838	3,718	12
Ζυμώσιμα	2,577	3,581	2,836	74,2

Υγρασία

$$\text{Ζυμώσιμα: } (3,581 - 2,836) / (3,581 - 2,577) = 0,742 \text{ ή } 74,2\%$$

$$\text{ΔΕΥΛ: } (3,838 - 3,718) / (3,838 - 2,838) = 0,12 \text{ ή } 12\%$$

Οι ποσότητες ζυμώσιμων και ΔΕΥΛ με υγρασία 74,2% και 12% αντίστοιχα, είναι:

$$\text{Ξηρή μάζα} = \text{Ολική μάζα} - \text{Ολική μάζα} \times Y\% \rightarrow \text{Ολική} = \text{Ξηρή} / (1 - Y\%)$$

$$\text{Ζυμώσιμα: Ολική μάζα} = 1kg / (1 - 0,742) = 3,88kg$$

$$\text{ΔΕΥΛ: Ολική μάζα} = 1,72 kg / (1 - 0,12) = 1,95kg$$

$$\text{Συνολικό μίγμα με υγρασία: } 3,88+1,95 = 5,83kg$$

Σημειώνεται ότι η εμπειρικός χημικός τύπος του μίγματος με υγρασία θα αλλάξει, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε H και O.

$$\text{Συγκεκριμένα η μάζα του νερού ισούται με: } 5,83 - (1+1,72) = 3,11kg$$

Σε 18kg H₂O περιέχονται 16kg O₂ και 2kg H

Σε 3,11kg H₂O περιέχονται $16 \times 3,11/18 = 2,76$ kg O₂ και $2 \times 3,11/18 = 0,35$ kg H

Συνεπώς, τα συνολικά kg H στο δείγμα με τη υγρασία είναι : $0,0594 + 0,0597 \times 1,72 + 0,35 = 0,51$ kg , ενώ τα συνολικά kg O: $0,3538 + 0,306 \times 1,72 + 2,76 = 3,32$ kg.

Ο εμπειρικός τύπος του υγρού μίγματος ζυμώσιμων και ΔΞΥΛ μπορεί να υπολογιστεί όπως νωρίτερα:

Στοιχεία	Συνολικά		
	Kg στο μίγμα	kmol στο μίγμα	kmol / kmolN
C	$0,4368 + 0,5225 \times 1,72 = 1,34$	$1,34/12,01 = 0,11$	24,95
H	0,35	$0,35/1,01 = 0,346$	77,75
N	$0,031 + 0,0182 \times 1,72 = 0,062$	$0,062/14,01 = 4,45 \times 10^{-3}$	1
O	3,32	$3,32/15,99 = 0,21$	47,2

Άρα, ο εμπειρικός τύπος διαμορφώνεται: C₂₅H_{77,75}O_{47,2}N.

Όπως γίνεται αντιληπτό, η υγρασία του μίγματος δεν επηρεάζει τον λόγο C/N, καθώς μεταβάλλει μόνο τη ποσότητα που υδρογόνου και του οξυγόνου.