**ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ pH**

**1. Σκοπός**

Σκοπός της ασκήσεως είναι ο προσδιορισμός της έκπλυσης ανόργανων συστατικών από επικίνδυνα απόβλητα, ως συνάρτηση του pH, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Στα παραγόμενα εκπλύματα μετράται το pH και οι συγκεντρώσεις των ανόργανων συστατικών. Ακολουθείται το Ευρωπαϊκό πρωτόκολλο CEN/TS 14429, η εφαρμογή του οποίου είναι γενική για τα στερεά απόβλητα, αλλά στην άσκηση αυτή επικεντρώνεται σε επικίνδυνα απόβλητα.

**2. Αρχή της μεθόδου**

Ξεχωριστές ποσότητες αποβλήτου εκπλύνονται σε σταθερή τιμή του λόγου L/S (λόγος υγρού προς στερεό σε L/kg). Το υγρό έκπλυσης είναι απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό, το οποίο περιέχει συγκεκριμένες ποσότητες οξέος ή βάσεως, ώστε να επιτευχθούν συγκεκριμένες τιμές pH στο τέλος του χρόνου έκπλυσης. Σε κάθε δοχείο, προστίθεται το υγρό έκπλυσης σε τρεις δόσεις, στην αρχή της δοκιμής. Απαιτούνται τουλάχιστον 8 τελικές τιμές pH, ώστε να καλύψουν κατ’ ελάχιστον την περιοχή 4 – 12, δηλαδή η χαμηλότερη τιμή pH θα είναι ≤4 και η μεγαλύτερη θα είναι ≥12. Οι απαιτούμενες ποσότητες οξέος και βάσεως προσδιορίζονται με βάση μία προκαταρκτική ογκομέτρηση ή από διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Οι πειραματικές δοκιμές διεξάγονται σε σταθερό χρόνο επαφής υγρού-στερεού, στο τέλος του οποίου επικρατούν συνθήκες ισορροπίας για τα περισσότερα συστατικά των μελετώμενων αποβλήτων. Οι συνθήκες ισορροπίας επαληθεύονται στο τέλος του χρόνου έκπλυσης με μέτρηση των τιμών pH. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg/L του κάθε συστατικού στο έκπλυμα για κάθε τιμή του pH ισορροπίας. Επίσης, εκφράζονται ως mg/kg (του κάθε συστατικού ανά kg ξηρού βάρους του αποβλήτου), για κάθε τιμή του pH ισορροπίας.

**3. Δειγματοληψία και προετοιμασία του δείγματος**

H απαιτούμενη ποσότητα δείγματος είναι τουλάχιστον 2 kg dw αποβλήτου. Για την λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος, η δειγματοληψία πρέπει να γίνει σύμφωνα με το πρωτόκολλο prEN 14899.

Η δοκιμή έκπλυσης πρέπει να γίνει με υλικό του οποίου το 95% κατά βάρος έχει μέγεθος <1mm. Για αυτό τον σκοπό, το υλικό πρέπει να κοσκινισθεί σε κόσκινο ονομαστικού μεγέθους βροχίδος 1mm. Εάν το κλάσμα του υλικού με μέγεθος >1mm υπερβαίνει το 5% κατά βάρος, τότε όλο αυτό το κλάσμα πρέπει να περάσει από τεμαχιστή. Τα μη τεμαχιζόμενα συστατικά (π.χ., μεταλλικά μέρη, σκραπ, πέτρες) πρέπει να διαχωρίζονται από το υπόλοιπο υλικό και να καταγράφεται το βάρος και είδος τους. Το αρχικό κλάσμα με μέγεθος <1mm και αυτό που προκύπτει από τον τεμαχισμό με μέγεθος <1mm πρέπει να αναμιγνύονται και θα αποτελούν το δείγμα της δοκιμής (Α).

Υλικά με μεγάλη υγρασία, τα οποία δεν μπορούν να κοσκινισθούν, πρέπει να ξηραίνονται μερικώς σε θερμοκρασία <40οC πριν το κοσκίνισμα ή τον τεμαχισμό τους.

Μικρά δείγματα (περίπου 50g) θα λαμβάνονται από το δείγμα της δοκιμής (Α) και θα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της υγρασίας και του ξηρού υπολείμματος. Για τον σκοπό αυτό, τα δείγματα θα θερμαίνονται σε θερμοκρασία 105±5οC, μέχρι σταθερού βάρους, σύμφωνα με το πρωτόκολλο prEN 14346. Το ξηρό υπόλειμμα υπολογίζεται από την σχέση:

 $ΞΥ=\left(100\right)\left(\frac{M\_{τ}}{M\_{α}}\right)$

Όπου: *ΞΥ* = ξηρό υπόλειμμα (%)

 *Mα* = αρχική μάζα, πριν την ξήρανση (g)

 *Mτ* = τελική μάζα, μετά την ξήρανση (g)

Η % υγρασία επί υγρού βάρους (*Υ*) υπολογίζεται από την σχέση:

 $Υ=100-ΞΥ=\left(100\right)\left(1-\frac{M\_{τ}}{M\_{α}}\right)$

Απαιτούνται τουλάχιστον 8 δείγματα για τουλάχιστον 8 διαφορετικές τιμές pH. Τα δείγματα αυτά έχουν περίπου την ίδια γνωστή ποσότητα του ξηρού υλικού (*Μd* = 60g). Η ποσότητα του υγρού δείγματος που πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε κάθε δοκιμή υπολογίζεται από την εξίσωση:

 $M\_{w}=\left(100\right)\left(\frac{M\_{d}}{ΞΥ}\right)$

Όπου: *Μw*= μάζα υγρού δείγματος που πρέπει να χρησιμοποιηθεί (g)

 *Μd* = αντίστοιχη μάζα του ξηρού δείγματος (g)

**4. Πειραματική διαδικασία**

**4.1 Χρόνος επαφής**

Υπάρχουν 3 διαφορετικές χρονικές περίοδοι:

* Περίοδος Α (προσθήκη οξέος/βάσεως): Από to έως to+4 h για προσθήκη οξέος και βάσεως σε 3 δόσεις.
* Περίοδος Β (εξισορρόπηση): Από to+4 έως to+44 h για εξισορρόπηση.
* Περίοδος Γ (επαλήθευση): Από to+44 έως to+48 h για επαλήθευση της αποκατάστασης της ισορροπίας.

Στο τέλος κάθε περιόδου γίνεται μέτρηση του pH. Το άθροισμα των χρονικών περιόδων Α+Β+Γ=48 h.

**4.2 Περιοχή του pH**

Απαιτούνται τουλάχιστον 8 τελικές τιμές pH, ώστε να καλύψουν κατ’ ελάχιστον την περιοχή 4 – 12, δηλαδή η χαμηλότερη τιμή pH θα είναι ≤4 και η μεγαλύτερη θα είναι ≥12. Στις τιμές αυτές συμπεριλαμβάνεται και η τιμή του φυσικού pH, δηλαδή αυτή που μετράται χωρίς προσθήκη οξέος και βάσεως. Η μέγιστη διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών τιμών pH δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 1,5 μονάδες.

**4.3 Υγρό έκπλυσης**

Υπολογίζονται οι ποσότητες οξέος (*VA*) και βάσεως (*VB*) σε mL, που πρέπει να προστεθούν σε κάθε φιάλη, για έχουμε την επιθυμητή τιμή pH. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται δεδομένα από προκαταρκτικό πείραμα ή οι ποσότητες θα σας δοθούν από τον επιβλέποντα της άσκησης. Ο απαιτούμενος όγκος του υγρού (νερό + οξύ ή βάση) για να επιτευχθεί *L/S*=10±0,2 L/kg υπολογίζεται από την σχέση:

 $V=\left(10\right)\left(M\_{d}\right)$

Όπου: *V* = συνολικός όγκος υγρού που πρέπει να υπάρχει στη φιάλη έκπλυσης (mL)

Είναι προφανές ότι το *L* αντιστοιχεί στο *V* και το *S* στο *Md.* Όμως, επειδή στο δείγμα υπάρχει υγρασία, ο πραγματικός όγκος υγρού που πρέπει να προστεθεί υπολογίζεται από την σχέση:

 $V\_{L}=V-\left(\frac{Υ}{100}\right)M\_{w}$

Όπου: *VL* = πραγματικός όγκος υγρού που πρέπει να προστεθεί (mL)

Η ποσότητα του απιονισμένου νερού που απαιτείται σε κάθε φιάλη υπολογίζεται από τις σχέσεις:

 $V\_{απιονισμένο}=V\_{L}-V\_{A}$ και

 $V\_{απιονισμένο}=V\_{L}-V\_{Β}$

**4.4 Διαδικασία έκπλυσης**

Το πείραμα πρέπει να διεξαχθεί σε θερμοκρασία 20±5οC. Θα χρησιμοποιηθούν φιάλες χωρητικότητας 1000 mL και η μάζα δείγματος σε κάθε φιάλη θα είναι 60g dw. Οι φιάλες αυτές θα αποτελούν τους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και πρέπει να έχουν καθαρισθεί πριν από κάθε πείραμα. Ο καθαρισμός γίνεται με πλήρωση κάθε φιάλης με 1Μ νιτρικό οξύ, το οποίο παραμένει στην φιάλη τουλάχιστον 24 h και κατόπιν ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Η διαδικασία έχει ως εξής:

1. Τοποθετούμε την υπολογισθείσα ποσότητα αποβλήτου (*Mw*) σε κάθε φιάλη.
2. Προσθέτουμε το υγρό έκπλυσης σε 3 δόσεις, δηλαδή τον όγκο *VL*/3 σε χρόνους to, to+30 min και to+2 h.
3. Το υγρό έκπλυσης περιέχει την υπολογισθείσα ποσότητα οξέος και βάσεως, για να πετύχουμε την επιθυμητή περιοχή του pH. Σε μία από τις φιάλες, το υγρό έκπλυσης θα περιέχει μόνον απιονισμένο νερό και αυτή θα αναφέρεται στο φυσικό pH του αποβλήτου.
4. Κλείνουμε την φιάλη και την τοποθετούμε σε τράπεζα ανάδευσης για χρόνο μέχρι πριν από κάθε προσθήκη του υγρού έκπλυσης. Μετρούμε και γράφουμε την τιμή του pH πριν την δεύτερη και τρίτη προσθήκη υγρού έκπλυσης.
5. Συνεχίζουμε την ανάδευση μετά τις 2 h μέχρι t=to+48 h.
6. Μετρούμε και γράφουμε την τιμή του pH σε χρόνους to+4 h, to+44h και to+48 h. Για την μέτρηση του pH, σταματούμε την ανάδευση και περιμένουμε για 5 min, πριν εμβαπτίσουμε το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου στην φιάλη με το αιώρημα.
7. Μετά την μέτρηση του pH, ξεπλένουμε καλά το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό και το στεγνώνουμε με απορροφητικό χαρτί.
8. Η διαφορά των τιμών pH στους χρόνους to+44 h και to+48 h δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 0,3 μονάδες, που είναι το κριτήριο ισορροπίας. Εάν η συνθήκη αυτή δεν πληρούται για περισσότερες από 3 φιάλες από τις 8 κατ’ ελάχιστον, αυτό σημαίνει ότι η δοκιμή αυτή δεν είναι κατάλληλη για το υλικό αυτό.
9. Αφήνουμε τις φιάλες σε ηρεμία για 15±5 min.
10. Ξεπλένουμε το μέρος της συσκευής διήθησης, που έρχεται σε επαφή με το έκπλυμα, με νιτρικό οξύ και ξεπλένουμε με υπερκαθαρό νερό πριν από κάθε χρήση.
11. Διηθούμε το αιώρημα κάθε φιάλης με φίλτρο μεμβράνης μεγέθους πόρων 0,45μm, χρησιμοποιώντας την καθαρή συσκευή διήθησης.
12. Οξινίζουμε το διήθημα με νιτρικό οξύ σε pH<2, το αποθηκεύουμε σε καθαρή φιάλη και το χρησιμοποιούμε για την χημική ανάλυση του εκπλύματος.

**4.5 Έλεγχος ποιότητας των μετρήσεων**

Η πιθανή συνεισφορά των παραμέτρων που μετρούμε στο έκπλυμα πρέπει να ελεγχθεί και να προσδιορισθεί, χρησιμοποιώντας πειράματα ελέγχου (τυφλός προσδιορισμός – blank tests). Η ανωτέρω διαδικασία επαναλαμβάνεται χωρίς να χρησιμοποιήσουμε το απόβλητο. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που μετρούμε στα εκπλύματα από τα πειράματα ελέγχου δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 10% των αντιστοίχων συγκεντρώσεων στο αντίστοιχο έκπλυμα που περιέχει και το απόβλητο.

**4.6 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων**

Ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων γίνεται με την μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης. Ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Κατασκευή προτύπων καμπυλών αναφοράς, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων (standards).
2. Μέτρηση της απορρόφησης των διηθημένων και οξινισμένων εκπλυμάτων και υπολογισμός των συγκεντρώσεων σε mg/L, χρησιμοποιώντας τις πρότυπες καμπύλες αναφοράς.

**4.7 Αποτελέσματα και συζήτηση**

**4.7.1 Καμπύλη εξουδετέρωσης οξέος-βάσεως**

Η καμπύλη αυτή υπολογίζεται από τα mol οξέος ή βάσεως και την τελική τιμή pH (την αντιστοιχούσα σε χρόνο to+48 h) σε κάθε φιάλη εκπλύσεως. Ο αριθμός των mol οξέος ανά kg αποβλήτου dw υπολογίζεται από την εξίσωση:

 $^{mol}/\_{kg dw}=\frac{M\_{A}V\_{A}}{M\_{d}}$

Όπου: *ΜΑ* = μοριακότητα διαλύματος οξέος (Μ ή mol/L)

 *VA* = όγκος διαλύματος οξέος (L)

Ο αριθμός των mol βάσεως ανά kg αποβλήτου dw υπολογίζεται από την εξίσωση:

 $^{mol}/\_{kg dw}=\frac{M\_{Β}V\_{Β}}{M\_{d}}$

Όπου: *ΜΒ* = μοριακότητα διαλύματος βάσεως (Μ ή mol/L)

 *VΒ* = όγκος διαλύματος οξέος (L)

Μία ενδεικτική καμπύλη εξουδετέρωσης οξέος-βάσεως παρουσιάζεται στο κατωτέρω σχήμα:

Η συζήτηση θα περιλαμβάνει σύντομη περιγραφή της καμπύλης και εύρεση της περιοχής pH με την μεγαλύτερη αντοχή του υλικού στην μεταβολή pH, κατά την προσθήκη οξέος/βάσεως.

**4.7.2 Καμπύλη έκπλυσης ως συνάρτηση του pH**

Για κάθε βαρύ μέταλλο που προσδιορίζεται θα κατασκευασθούν τα εξής δύο είδη διαγραμμάτων:





Η συζήτηση των αποτελεσμάτων θα περιλαμβάνει τα εξής:

1. Περιγραφή της καμπύλης έκπλυσης και πως αυτή μεταβάλλεται ως συνάρτηση του pH.
2. Σύγκριση των συγκεντρώσεων στο έκπλυμα με το ολικό περιεχόμενο του κάθε μετάλλου στο αρχικό απόβλητο.
3. Σύγκριση των συγκεντρώσεων στο έκπλυμα με τα όρια της Αποφάσεως 2003/33/ΕΚ. Σε τι είδους ΧΥΤ πρέπει να διατεθεί το απόβλητο αυτό;
4. Ό,τι άλλο εσείς κρίνετε.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝΔΟΚΙΜΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Φ1 | Φ2 | Φ3 | Φ4 | Φ5 | Φ6 | Φ7 | Φ8 | Φ9 | Φ10 |
| Βάρος αποβλήτου, g ww |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Πραγματικός όγκος υγρού, *VL,* που πρέπει να προστεθεί, mL |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Όγκος διαλύματος οξέος, *VA,* mL |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Συγκέντρωση οξέος, Μ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Όγκος διαλύματος βάσεως, *VB,* mL |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Συγκέντρωση βάσεως, Μ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Όγκος απιονισμένου ύδατος, mL |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH σε t=to+4 h |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH σε t=to+44 h |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH σε t=to+48 h |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ΔpH (to+4)-(to+44) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ΔpH (to+44)-( to+48) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |