

CHEMICKÝ PRŮMYSL

HODNOCENÍ POPÍLKU POMOCÍ VYLUHOVACÍHO TESTU „TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE“

JANA SEIDLEROVÁ, MARTINA NOVÁČKOVÁ
a ZDENĚK WEISS

*Ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská – Technická
univerzita Ostrava,
Tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba
jana.seidlerova@vsb.cz, martina.novackova@vsb.cz,
zdenek.weiss@vsb.cz*

Došlo 9.12.02, přepracováno 24.4.03, přijato 4.9.03.

Klíčová slova: hodnocení popílků, TCLP, vyluhovací test

Úvod

Ke zlepšení životního prostředí přispívá i hodnocení odpadů všech kategorií, zejména mají-li být ukládány na skládkách. V současné době se stále pracuje na normalizaci postupů pro stanovení charakteristik odpadů a to nejen v České republice, ale i v celoevropském měřítku. Obecně jednou z nejvýznamnějších charakteristik odpadu je vyluhovatelnost toxických složek. Kromě sledování toxických prvků a dalších parametrů ve vodných výluzích, přípravných různým postupem, se často studuje vyluhovatelnost i v jiných činidlech za účelem zjištění způsobu vazby určitého polutantu v odpadu. Nejznámější postupy jsou popsány např. v praxech¹⁻³. Přehled publikací popisujících vyluhování polutantů z popílků je např. v práci Jaroš, Hodslavská a Ditz⁴. V České republice se několik let používala pro hodnocení odpadů vyhláška MŽP č. 338/1997 Sb. jako příloha k Zákonu o odpadech č. 125/1997 Sb.⁵ Po vydání metodické příručky se postupy přípravy vodného výluhu i metody stanovení sledovaných parametrů sjednotily podle požadavků zmíněné vyhlášky. Jak ukázala práce Jaroše a Hamalové⁶, při stanovení některých parametrů se však výrazněji projevuje vliv mezilaboratorní variability. Novelizovaná vyhláška 383/2001 Sb.⁷ přinesla změny především v hodnocení organických polutantů, nikoli v metodě přípravy výluhu pro stanovení kovů.

V r. 1986 byl v USA rozpracován test pro hodnocení rizikových materiálů, který byl posléze zahrnut do metodik US EPA pod označením „Toxicity characteristic leaching procedure“, zkracováno TCLP (metoda US EPA 1311, cit.⁸). Jde o speciální proceduru, která slouží nejen k získávání vy-

luhů stabilních složek, ale také těkavých látek. Pro realizaci testu je požadována speciální tlaková nádoba označovaná ZHE (zero headspace extractor). V této nádobě je prováděno vyluhování pod tlakem. ZHE umožňuje primární separaci kapaliny od tuhé fáze, extrakci a finální filtraci extraktu bez toho, aby byla nádoba otevírána. Je-li odpad hodnocen z hlediska jiných než těkavých kontaminantů, může se k přípravě extraktu použít libovolná extrakční nádoba, u níž je volný prostor nad extraktem. Pro analýzu anorganických látek je doporučována nádoba z plastu nebo borosilikátového skla. Podle postupu uvedeného v tomto předpisu se zkoumaný vzorek materiálu extrahuje v jednom ze dvou extrakčních roztoků po dobu 24 hodin. Po 18 hodinách míchání uvedeným způsobem se směs nechá 6 hodin sedimentovat. Míchání se provádí na rotačním zařízení rychlostí 24 otáček za minutu. K přípravě extraktu se použije vzorek odpadu s velikostí částic menší než 1 cm nebo s velikostí povrchu nižší než 3,1 cm².g⁻¹. Obsahuje-li odpad kapalnou fázi, provede se před vlastní přípravou extraktu separace kapalně tlakovou filtrací. Z tuhé fáze se připraví extrakt smícháním vzorku s dvaceti násobkem sušiny tuhé fáze. U odpadů neobsahujících žádnou kapalnou fázi se rovnou přidá dvaceti násobek extrakčního činidla. Po extrakci se k filtraci netěkavých kontaminantů využívá tlakové filtrační zařízení, do kterého se vkládají filtry z borosilikátových skleněných vláken bez vazebního materiálu o efektivní velikosti pórů 0,6–0,08 μm nebo 0,7 μm (např. firmy Whatman). Nedoporučuje se použít předfiltrace. Při hodnocení mobility kovů se filtr před použitím opláchne kyselinou dusičnou o koncentraci 1mol.l⁻¹ a třikrát redestilovanou vodou.

V této práci je provedeno srovnání vylouženého množství vybraných polutantů z elektrárenských popílků vzniklých spalováním různého uhlí v klasických roštových kotlích v prostředí vody a extrakčních činidel podle vyluhovací procedury TCLP.

Experimentální část

Použité materiály

K experimentálním pracem bylo použito 6 vzorků popílků. Jde o průměrné roční sesypy vzorků popílků z elektráren, které spalují různé typy uhlí. Vzorek č. 1 je popílek vznikající při spalování lignitu v elektrárně Hodonín, vzorky č. 2 až 4 jsou popílků z elektráren spalujících různé druhy hnědého uhlí (vzorek č. 2 pochází z elektrárny Mělník spalující směs hnědého uhlí, vzorek č. 3 z elektrárny Chvalatice spalující hnědé uhlí z Mosteckého revíru, vzorek č. 4 z elektrárny Tisová spalující hnědé uhlí ze Sokolovského revíru s vyšším obsahem titanu a berylia), vzorky č. 5 a 6 pocházejí z elektráren spalujících černé uhlí (vzorek č. 5 pochází z elektrárny Poříčí spalující černé uhlí z kladenského revíru a z Polska, vzorek č. 6 z elektrárny Dětmorovice spalující černé uhlí z OKD a Polska).

Tabulka I

Chemické složení vzorků popílků

Analyt	Jednotka	Koncentrace analytu ve vzorku popílku č.					
		1	2	3	4	5	6
Ca	hm. %	7,48	1,62	1,83	2,36	1,36	2,57
Na	hm. %	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Mg	hm. %	1,87	0,54	0,61	0,55	0,74	1,18
Al	hm. %	12,1	15,9	15,0	14,6	14,0	14,2
Si	hm. %	22,1	23,8	24,9	20,9	23,9	24,5
P	hm. %	0,05	0,08	0,06	0,13	0,06	0,19
S	hm. %	1,15	0,38	0,38	0,48	0,26	0,26
K	hm. %	0,95	1,22	1,32	0,83	2,11	2,54
Ti	hm. %	0,44	1,47	1,04	5,09	0,56	0,67
Fe	hm. %	5,47	5,48	6,05	5,18	4,04	5,49
Mn	hm. %	0,05	0,04	0,04	0,08	0,06	0,09
Cl	mg.kg ⁻¹	107	28,8	167	54,3	187	86,1
V	mg.kg ⁻¹	253	354	347	431	194	238
Cr	mg.kg ⁻¹	209	175	175	273	128	224
Co	mg.kg ⁻¹	<25	<25	<27	<28	24,2	28,7
Ni	mg.kg ⁻¹	131	121	124	117	88,1	121
Cu	mg.kg ⁻¹	132	129	108	193	107	136
Zn	mg.kg ⁻¹	150	225	209	163	327	184
Cd	mg.kg ⁻¹	<0,1	1,4	1,2	1,0	2,5	1,4
Ba	mg.kg ⁻¹	900	730	794	1220	743	1140
Pb	mg.kg ⁻¹	31,0	50,0	44,0	94,0	210	92,6

Všechna uhlí byla spalována klasickým granulačním postupem a popílek byl odebírán z elektrofiltrů. Chemické složení, které bylo stanoveno rentgenovou fluorescenční analýzou (přístroj Spectro X-Lab), je uvedeno v tabulce I. Vlhkost stanovená gravimetricky byla u všech vzorků nižší než 0,5 %.

K přípravě extraktů podle výše uvedené metodiky byly připraveny dva typy extrakčních roztoků. Extrakční roztok I (pH $4,93 \pm 0,05$) byl připraven rozpuštěním 5,7 ml bezvodé kyseliny octové v 500 ml demineralizované vody a přidáním 64,3 ml hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol.l^{-1} . Získaná směs se naředila demineralizovanou vodou na objem 1 litr. Extrakční roztok II (pH $2,88 \pm 0,05$) byl připraven rozpuštěním 5,7 ml bezvodé kyseliny octové v litru demineralizované vody. K přípravě vodných výluhů a extrakčních roztoků byla použita demineralizovaná voda a chemikálie čistoty p. a.

Určení extrakčního roztoku

Podle metodiky TCLP se před vlastní extrakcí určí vhodný extrakční roztok, ve kterém se provede extrakce podle následujícího postupu: 5 g vzorku, u kterého byla zredukována velikost částic pod 1 mm, se přeneso do Erlen-

Tabulka II

pH extraktů při určení vhodného extrakčního činidla pro proceduru TCLP

Číslo vzorku	pH	
	po prvním stupni (vodný extrakt po 5 min)	po druhém stupni (po přidavku HCl)
1	11,2	1,8
2	5,3	1,2
3	11,4	2,3
4	6,3	1,6
5	11,7	3,8
6	7,5	1,9

mayerovy baňky o objemu 500 ml. Přidá se 96,5 ml demineralizované vody, přikryje se hodinovým sklíčkem a míchá se po dobu 5 minut magnetickým míchadlem. Po 5 minutách se změří pH. Je-li pH menší než 5,0 použije se k extrakci netěkavých složek z odpadu extrakční roztok I. Je-li pH větší než 5 přidá se ke směsi 3,5 ml roztoku kyseliny

chlorovodíkové o koncentraci 1 mol.l^{-1} . Směs se protřepe, přikryje hodinovým sklíčkem, zahřeje na teplotu $50 \text{ }^\circ\text{C}$, na které se směs udržuje 10 minut. Je-li pH tohoto roztoku po ochlazení na laboratorní teplotu nižší než 5,0, použije se extrakční roztok I, je-li pH větší než 5, použije se extrakční roztok II.

Příprava extraktů a jejich analýza

Výsledky měření pH při určování typu extrakčního činidla jsou uvedeny v tabulce II.

Z tabulky II vyplývá, že k posouzení škodlivosti všech zvolených vzorků popílků se podle metodiky TCLP připraví extrakt v extrakčním činidle I (pH $4,93 \pm 0,05$). Pro srovnání vlivu pH na vyluhování vybraných prvků z elektrárenských popílků bylo provedeno vyluhování v obou extrakčních činidlech. Z jednotlivých vzorků byly pak připraveny čtyři typy extraktů:

A) Vodný výluh připravený podle postupu uvedeného ve vyhlášce MŽP č. 338/1997 Sb. o podrobnostech s nakládání s odpady, příloha č. 4.

B) Vodný výluh připravený postupem podle TCLP. Poměr tuhé a kapalné fáze byl 1 : 20. Směs byla míchána po dobu 18 hodin otáčením o 360° rychlostí 24 otáček za minutu a 6 hodin sedimentovala. Následně byla filtrována.

C) Extrakt připravený postupem podle TCLP v extrakčním činidle I.

D) Extrakt připravený postupem podle TCLP v extrakčním činidle II.

Po ukončení doby styku kapalné a tuhé fáze byla provedena separace extraktu. Filtrace výluhu A byla provedena membránovými filtry o velikosti pórů filtry $0,40 \text{ } \mu\text{m}$ (Pragochema, s.r.o.). Extrakty B – D byly filtrovány tlakovou filtrační filtry s velikostí pórů $0,6\text{--}0,8 \text{ } \mu\text{m}$ (Millipore). Získané filtráty byly konzervovány koncentrovanou kyselinou

Tabulka III

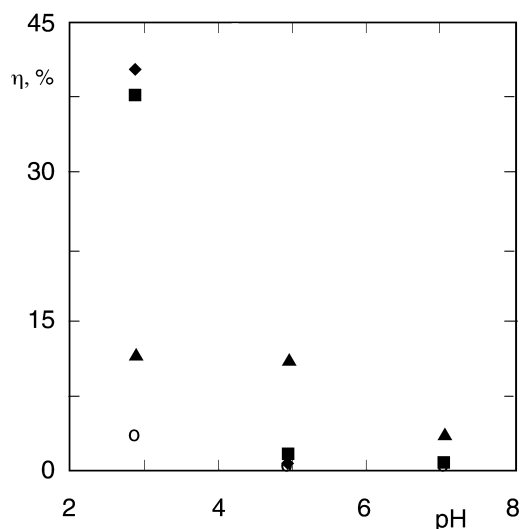
Parametry pH a konduktivita (mS.m^{-1}) vodných extraktů A a B

Číslo vzorku	pH		Konduktivita	
	A	B	A	B
1	11,2	11,5	78	96
2	5,1	6,3	94	61
3	11,7	11,8	164	175
4	6,4	7,7	96	63
5	11,5	11,6	156	143
6	7,0	7,5	125	80

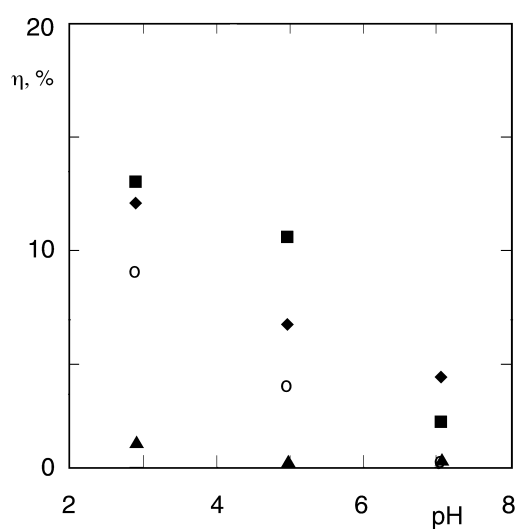
dusičnou o čistotě p.p. Každý vyluhovací test byl proveden minimálně dvakrát vedle sebe. Stanovení vybraných kovů bylo provedeno metodou atomové emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (přístroj JY 24, fy Jobin Yvon). V extraktu typu A byly stanoveny všechny prvky definované třídou vyluhovatelnosti I vyhlášky č. 338/1997 Sb. Pro další studium byly vybrány pouze Fe, Mn, Zn, Cu a V, u kterých chyba stanovení použitou technikou je menší než předpokládaná změna v důsledku rozdílného postupu přípravy extraktu. Uvedené prvky byly stanoveny v připravených extraktech i slepých vzorcích. V extraktech A a B bylo sledováno také pH a vodivost.

Výsledky a diskuse

pH a konduktivitu vodných extraktů A a B uvádí tabulka III, koncentrace sledovaných prvků v jednotlivých extraktech vzorků jsou uvedeny v tabulce IV.



Obr. 1: Vyloužený podíl sledovaných prvků z popílku po spálení lignitu (vzorek č. 1), \blacklozenge Mn, \blacksquare Zn, \blacktriangle V, \circ Cu



Obr. 2: Vyloužený podíl sledovaných prvků z popílku po spálení hnědého uhlí (vzorek č. 2), \blacklozenge Mn, \blacksquare Zn, \blacktriangle V, \circ Cu

Tabulka IV

Koncentrace sledovaných prvků v připravených extraktech popílků

Analyt	Limitní konc. tř. I	Číslo vzorku	Koncentrace analytu [$\mu\text{g.l}^{-1}$] v extraktu typu			
			A	B	C	D
Mn	1000	1	< 20	50	30	3700
		2	569	341	531	980
		3	475	275	531	1070
		4	282	178	1330	2640
		5	83	< 20	1750	2600
		6	46	< 20	198	2060
Fe	5000	1	< 20	< 20	54	34300
		2	133	< 20	383	10200
		3	119	< 20	248	11700
		4	< 20	< 20	297	16400
		5	161	< 20	< 20	291
		6	< 30	< 30	< 20	< 20
Zn	5000	1	< 20	20	43	1130
		2	150	95	473	583
		3	85	53	588	788
		4	81	23	331	399
		5	22	31	442	617
		6	29	< 20	66	288
V	200	1	210	183	563	595
		2	< 30	< 30	< 30	90
		3	< 30	< 30	< 30	118
		4	41	45	< 30	< 30
		5	246	240	214	378
		6	32	61	1080	1240
Cu	500	1	< 20	< 20	< 20	93
		2	< 20	< 20	169	401
		3	< 20	< 20	96	262
		4	< 20	< 20	88	347
		5	< 20	< 20	< 20	83
		6	< 20	< 20	< 20	167

Srovnání sledovaných parametrů u výluhu typu A s limitními hodnotami podle vyhlášky č. 383/2001 Sb. vede k závěru, že ve všech sledovaných parametrech vzorky vyhovují třídě vyluhovatelnosti I. Těmto limitním koncentracím vyhovují i koncentrace sledovaných analytů ve výluhu typu B. Pokud se zohlední nejistota stanovení jednotlivých prvků a příspěvek celého postupu přípravy výluhu k celkovému rozptylu experimentálních dat, znamená to, že změna postupu přípravy výluhu při zachování stejného činidla

– vody – nemá na množství prvku přecházejícího do extraktu u sledovaných vzorků rozhodující vliv. Závěr potvrzují také hodnoty pH a konduktivity výluhů typu A a B. Ze srovnání výluhu připraveného podle vyhlášky 338/1997 Sb. (výluh A) a postupu TCLP s odpovídajícím extrakčním činidlem (výluh C) vyplývá, že u všech prvků a typů popílků nedošlo k výraznějšímu vyluhování v extraktu podle TCLP.

Z koncentrací sledovaných prvků v extraktu byl vypočten vyloužený podíl polutantu podle vztahu:

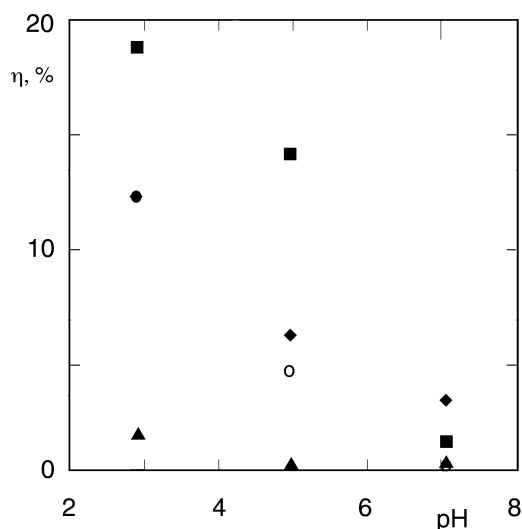
$$\eta = \frac{w_1}{w_s} [\%] \quad (1)$$

kde w_1 [hm.%] je koncentrace vylouženého polutantu do roztoku po přepočtu na tuhou fázi, w_s [hm.%] původní koncentrace polutantu v sušině vzorku. Srovnání vylouženého podílu Mn, Zn, V a Cu z jednotlivých vzorků připravených postupem popsaným v metodice TCLP (výluhy B, C a D) na pH extrakčního činidla uvádějí obr. 1 až 6. Na grafických závislostech není uveden vyloužený podíl Fe, protože se ve všech případech blíží nule. Rovněž vyluhování V ze vzorků popílků vzniklých spálením hnědého uhlí (vzorky 2-4) není výrazné u žádného z použitých extrakčních činidel. U vzorků popílků vzniklých spálením černého uhlí vyloužený podíl V dosahoval až 20 % v případě použití extrak-

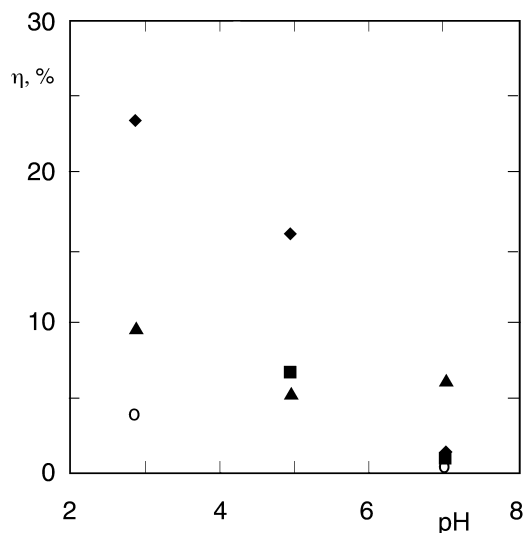
čního činidla o pH 2,88. Vyluhování zinku a manganu jednoznačně u všech typů popílků závisí na pH extrakčního činidla a vyloužený podíl výrazně vzrostl s použitím kyselějšího extrakčního činidla. Vliv pH extrakčního činidla na vyluhování mědi se výrazněji projevil jen u vzorků popílků z hnědého uhlí.

Závěr

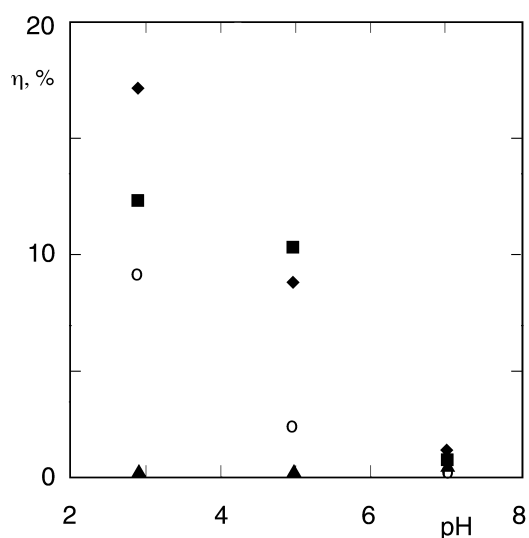
V předložené práci bylo porovnáno množství vyloužených vybraných anorganických polutantů z elektrárenských popílků zachycených na elektrofiltrech. Popílků vznikly spálením lignitu, různého hnědého a černého uhlí v elekt-



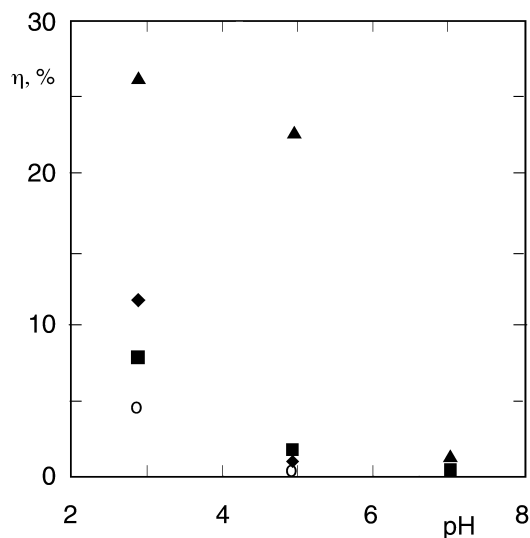
Obr. 3: Vyloužený podíl sledovaných prvků z popílku po spálení hnědého uhlí (vzorek č. 3), ◆Mn, ■Zn, ▲V, ○Cu



Obr. 5: Vyloužený podíl sledovaných prvků z popílku po spálení černého uhlí (vzorek č. 5), ◆Mn, ■Zn, ▲V, ○Cu



Obr. 4: Vyloužený podíl sledovaných prvků z popílku po spálení hnědého uhlí (vzorek č. 4), ◆Mn, ■Zn, ▲V, ○Cu



Obr. 6: Vyloužený podíl sledovaných prvků z popílku po spálení černého uhlí (vzorek č. 6), ◆Mn, ■Zn, ▲V, ○Cu

rárnách vybavených roštovým způsobem spalování. Popílkby byly louženy podle předpisu 338/1997 Sb. a metodikou popsanou v předpisu TCLP. Podle postupu předpisu TCLP byly připraveny vodné extrakty a extrakty s výchozím pH 2,88 a pH 4,93. Bylo sledováno vyluhování Fe, Mn, Zn, V a Cu. Z provedených experimentů vyplývá:

- srovnáním postupu přípravy vyluhu podle vyhlášky 383/2001 a metodiky TCLP, kdy byla použita voda jako extrakční činidlo, nebyla prokázána závislost mezi vylouženým množstvím prvku a metodou přípravy,
- aplikací vyluhovací procedury TCLP nebylo u žádného typu popílku a sledovaných prvků dosaženo výrazněšího vylouženého podílu, což svědčí o existenci stabilních sloučenin sledovaných prvků,
- množství sledovaných polutantů uvolněných do extrakčního činidla určuje typ popílku a tedy i uhelné hmoty, jehož spálením popílek vznikl.

Autoři práce děkují grantové agentuře (grant č. CEZ 279 000017) za finanční podporu.

LITERATURA

1. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 51, 844 (1979).
2. Kirby C. S., Rimstidt D. J.: *Environ. Sci. Technol.* 27, 652 (1993).
3. Calvet R., Burgeois S., Msaky J. J.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 39, 3 (1990).

4. Jaroš P., Hodslavská J., Dirz J.: *Chem. Listy* 93, 639 (1999).
5. *Metodický pokyn pro stanovení vyluhovatelnosti odpadů*. Příloha zpravodaje MŽP ČR, č. 9, str. 1 (1998).
6. Jaroš P., Hamalová M.: *Chem. Listy* 93, 806 (1999).
7. *Příloha č. 4 k vyhlášce č. 383/2001 Sb. Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů*. Vyhláška Ministerstva životního prostředí o podrobnostech nakládání s odpady. MŽP, Praha 2001.
8. *Vyluhovací procedura TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) pro charakteristiku odpadních materiálů*. Manuál podle US EPA 1311 a materiálů firmy Millipore. CAL VŠB-TUO, Ostrava 1994.

J. Seidlerová, M. Nováčková, and Z. Weiss (*Institute of Materials Chemistry, Technical University, Ostrava*):
Assessment of Fly Ashes by TCLP Leaching Test

Leaching of iron, manganese, zinc, vanadium and copper from fly ashes from lignite, black and brown coal in power stations with grate combustion was compared. The ashes were leached according to the regulation 338/1997 by the method described in a US EPA directive, with aqueous and reagent extracts at pH 2.9 and 4.9. The performed experiments proved that the method of preparation of aqueous extracts has no influence on the amount of a leached metal. The amounts of a metal leached by the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) in dependence on pH of the extraction reagent differ for the studied metals and fly ashes types.

ZPRÁVY

BŘEZNOVÝ NORIMBERK VE ZNAMENÍ CHEMICKÝCH VELETRHŮ

Ve dnech 16. – 18.3. 2004 se konají v Norimberku významné odborné veletrhy a mezinárodní kongresy. Bude se jednat o tři dny hektického veletržního dění. Současně bude totiž probíhat mezinárodní veletrh pro mechanické procesní technologie a analytiku POWTECH 2004 spolu s mezinárodním odborným veletrhem pro vývoj, výrobu a analýzu farmaceutických, kosmetických a dietetických výrobků i produktů pro zdravou výživu TechnoPharm 2004 a mezinárodním odborným veletrhem pro tematiku zabezpečení proti explozím a bezpečnost zařízení ExploRisk 2004. Veletrh POWTECH má již po léta vedoucí postavení pro tematiku technologií sypkých, práškových a granulátových materiálů a poskytne aktuální přehled o vývoji oboru, ve kterém se výroba, zpracování a testování mikro-, submikro- a nanočástic vyznačuje krátkými inovačními cykly. Na tomto veletrhu se očekává účast více než 500 vystavovatelů. TechnoPharm je označován jako nejdůležitější evropský veletrh pro pracovníky vývoje, výroby a analytiky kosmetických a dietetických produktů. Kromě odborného veletrhu s více než 200 vystavovateli se současně koná mezinárodní kongres International

Meeting of Pharmaceutics, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology 2004. Veletrh ExploRisk nabízí výrobky a služby pro zabezpečení proti explozím a doplňuje vhodně nabídku ostatních dvou veletrhů.

Souběžně s těmito veletrhy se koná světová konference s tematikou úzce navazující na veletržní program. Kongres PARTEC 2004 je již dlouhá desetiletí světovým setkáním pro všechny, kteří se zabývají problematikou technologie částic. Jsou to nejen badatelé a experti na částice, ale především uživatelé pigmentů, moderních filtrů, multifunkčních částic, katalyzátorů, farmak či keramických a biotechnologických výrobků. Nedílnou součástí tematického spektra kongresu PARTEC jsou i nanotechnologie. Právě těmto technologiím je vymezen na kongresu značný prostor a budou obsahem hlavních přednášek, více než dvou set posterů a dalších četných odborných přednášek. Podrobnější informace o jednotlivých akcích lze nalézt na internetových stránkách www.powtech.de, www.technopharm.de, www.explorisk.de a www.partec2004.de.

Pavel Chuchvalec