

# SROVNÁNÍ METOD PRO VYLUHOVÁNÍ SOLIDIFIKOVANÝCH ODPADŮ

**Eliška Maršálková, Blahoslav Maršálek**

*Botanický ústav AV ČR, Květná 8, 603065 Brno, eliska.marsalkova@atlas.cz*

## SOUHRN

V této práci jsme se zaměřili na faktory, které ovlivňují výsledky testů vyluhovatelnosti a interpretaci úspěšnosti či neúspěšnosti solidifikace jako metody pro detoxikaci a technologické použití odpadů. Mezi klíčové faktory, které jsme experimentálně ověřovali patří zejména:

- hodnota pH na začátku testu i úprava pH během extrakce (udržování pH po celou dobu extrakce),
- velikost částic extrahovaného odpadu,
- poměr tuhá fáze/kapalina,
- použité extrakční činidlo, (zejména jeho polarita, molarita, iontová síla, pufrční kapacita a teplota),
- doba extrakce, počet opakovaných extrakcí, intenzita a směr třepání nebo míchání.
- purifikace extraktu, zejména použití sedimentace, filtrace, centrifugace
- složení detekčního systému ekotoxikologických biotestů, zejména výpovědní hodnota jednotlivých metod a interpretace výsledků celé baterie legislativou uváděných biotestů.

Bylo zpracováno 37 odpadů (většinou elektrárenských popílků) a experimentálně bylo ověřeno 15 metod vyluhovatelnosti (z legislativ zemí Evropy, USA a Kanady). Vzorky výluhů jednotlivých metod byly analyzovány na obsah toxických kovů (celkově 564 vzorků). Ekotoxikologické biotesty na úrovni producent/konzument/destruent byly realizovány celkově na 185 vybraných vzorcích.

Ekotoxikologické biotesty jsou spolu s chemickými analýzami hlavními pilíři ekotoxikologických detekčních systémů pro výluhy odpadů. Jejich vhodná kombinace může vylepšit, nebo zcela znehodnotit výsledek extrakčních metod. Odpovědná volba vhodné metody vyluhovatelnosti a volba vhodného detekčního systému (biotestů) patří mezi největší zdroje variability v hodnocení a interpretaci výluhu odpadů. Zde lze předpokládat také největší možnost zneužití faktorů, které ovlivní výsledek testů, protože v případě toxických odpadů jde o milionové hodnoty.

Byly navrženy základní teze optimalizované metody pro extrakci odpadů s extrémně vysokým pH (většina odpadů solidifikovaných vápnem a cementem). Metoda byla navržena na základě mé experimentální práce.

Solidifikace jako metoda detoxifikace odpadů je reálně v praxi použitelná, ale účinnost imobilizace toxických látek a detoxikace odpadů může být účinná pouze za předpokladu předchozího experimentálního ověření technologických vlastností a toxicity směsí materiálů. Bez konkrétního experimentálního ověření poměru všech použitých materiálů nelze předpokládat, že solidifikace bude úspěšná. Naopak: šablonovitě a bez experimentálního ověření použitá metodika solidifikace je většinou (ve smyslu technologickém i ve smyslu detoxikace) neúspěšná nebo neúměrně drahá.

## Hodnocení procesů S/S (stabilizace/solidifikace)

Testy vyluhovatelnosti jsou testy, které se nejčastěji používají pro vyhodnocení stabilizace/solidifikace, jakožto procesu zpracování nebezpečných odpadů.

### Testy loužitelnosti, měření vyluhovatelnosti

Pro definování podstatných vlastností forem odpadů mohou být použity laboratorní fyzikální a chemické testy. Obvykle však sledované podmínky laboratorního prostředí nejsou ekvivalentní měnícím se podmínkám v praxi. Laboratorní údaje vyluhovatelnosti mohou poměrně dobře simulovat chování forem odpadů za ideálních statických podmínek (podmínky v jednom bodě v čase) nebo v lepším případě skutečné podmínky. V současnosti mohou být testy vyluhovatelnosti využity pro porovnání účinnosti různých procesů stabilizace/solidifikace, ale nemohou být využity pro určení dlouhodobé vyluhovatelnosti odpadů.

### Standardní testy loužitelnosti

Základními testy loužitelnosti jsou testy v kolonách a sériové testy - vytřepávání. V současné době se používají v různých laboratořích různé varianty a proto je téměř nemožné porovnávat publikované výsledky těchto testů.

Můžeme rozlišit tři základní typy standardních testů (v.d. Sloot et al. 1991):

- statické testy, včetně jednotlivých technik extrakce (např. EP-tox, TCLP a DIN 38.414, a jednorázové testy rovnováhy);
- dynamické testy, včetně testů v kolonách a několikanásobné extrakční techniky nebo kaskádových testů (např. holandský standard NEN 7341);
- testy vyluhovatelnosti v nádobách (např. ANS 16.1, holandský standardní test NEN 7345).

Základní charakteristiky těchto tří typů testů jsou shrnuty v tabulce č. 1

**Tabulka č.1** Základní charakteristiky testů vyluhovatelnosti

<b>Testy vyluhovatelnosti</b>			
	Statické testy	Dynamické testy	Testy vyluhovatelnosti v nádobách
Odpadový materiál	zrnitý/ monolitický	zrnitý	monolitický
hmotnostní poměr kapalina/tuhá l.,	relativně vysoký (10-100)	zpočátku relativně nízký (přibl. 0.1)	relativně vysoký ( $\geq 5$ )
trvání	několik hodin až dní	několik dní až týdnů	několik dní až týdnů
druh vzorku	Půdní, drcený vzorek	většinou bez úpravy vzorku	monolitický vzorek

Statické testy vyluhovatelnosti jsou jednoduché a jejich reprodukovatelnost v a mezi laboratořemi je v podstatě uspokojivá. Vzhledem k tomu, že vyluhovatelnost v laboratořích probíhá za extrémních podmínek (vysoký poměr kapalina:tuhá fáze, vysoká intenzita míchání), a navíc tyto testy nedefinují redoxní stav během testu, nejsou tyto testy spolehlivé jako indikátory vyluhovatelnosti v místě ukládaných odpadů. Nicméně umožňují sledování procesu vyluhovatelnosti za vysokých poměrů kapaliny k tuhé látce. Jednoduché techniky extrahovatelnosti jsou vhodné pro simulaci krátkodobého uvolňování během transporu suspenze a ukládání do oceánů. Hlavním nedostatkem statických testů, zejména jednoduchých testů extrahovatelnosti, je jejich neadekvátnost při prověřování jestliže bylo skutečně dosaženo (pseudo) rovnováhy. (Pseudo)rovnováha je absolutní podmínkou při určování horních limitů koncentrací kontaminantů ve výluhu.

Testy v kolonách, kaskádové testy a testy v nádobách mohou podávat kvalitativní informace pro stanovení vlivů kinetických faktorů na vyluhovatelnost, jako je splach, rozpustnost a difuzní sledování loužitelnosti. Převod těchto informací do prostředí uložist' je nicméně spoután s rozdíly podmínek v Eh/pH, které existují mezi těmito prostředími a laboratorními podmínkami, za kterých je test prováděn Jackson et al. 1984).

Následkem je například to, že aplikace těchto testů na redukovaný odpad je omezená, protože je obtížné stanovit stálý, předem určený redox potenciál. Vzhledem k časové závislosti procesu vyluhování, extrapolace výsledků těchto testů mimo délky testu je velice obtížná a může vést k neodpovídající předpovědi.

## **Extrakční testy**

Extrakční (nebo jednorázové ekstrakční) testy patří k testům loužitelnosti, které obecně zahrnují protřepávání rozmělněné nebo jemně rozmělněné formy odpadu v loužícím roztoku. Loužící roztok může být kyselý nebo neutrální, ale také se může měnit během ekstrakčního testu. Tyto testy mohou zahrnovat jedno- nebo několikanásobné extrakce. V obou případech se předpokládá, že bude dosaženo rovnováhy na a konci každé periody extrakce. Proto se ekstrakční testy obecně užívají k určení maxima, nebo nasycení, koncentrace loužitelnosti za daných podmínek testu (v.d Sloot 1994).

Dále je uveden přehled několika běžně užívaných ekstrakčních testů (tabulka 2):

- Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)
- Extraction Procedure Toxicity Test (EP Tox)
- California Waste Extraction Test (Cal WET)
- Multiple Extraction Procedure (MEP)
- Monofiled Waste Extraction Procedure (MWEP)
- Equalibrium Leach Test (ELP)
- Acid Neutralization Capacity (ANC)
- Sequential Extraction Test (SET)
- Sequential Chemical Extraction (SCE)

TCLP test užívá EPA jako základ pro vyhlášení technologie, která nejlépe vystihuje standardní postupy pro nakládání s odpady v rámci omezení programu. EP Tox a Cal WET je využíván EPA a státem California pro určení charakteru nebezpečných odpadů. Zbývajících šest zmíněných testů podává užitečné informace o maximální loužitelnosti (koncentrace) za různých podmínek a chemie a složek odpadů různých forem (Prange a Garvey 1990).

**Tabulka č. 2 Extrakční testy- srovnání vybraných parametrů**

Metoda	Loužící medium	Poměr kapalina: pevná l.	Maximální velikost částic	Počet extrakcí	Doba extrakce
TCLP	Kyselina octová (dva akceptovatelné tlumené roztoky pH=5.0, pH=3.0)	20 :1	9.5 mm	1	18 hodin
EP Tox	0.04 M kyselina octová pH=5.0	16 :1	9.5 mm	1	24 hodin
Cal WET	0.2 M natrium citrát pH=5.0	10 :1	2 mm	1	48 hodin
MEP	Stejně jako u EP Tox, pak s umělým kys. deštěm (kys. sírová:kys. dusičná 60:40wt% směsí)	20 :1	9.5 mm	9 (nebo více)	24 hodin každá extrakce
MWEP	Dest./deioniz. voda nebo jiná pro specifické zastoupení	10 : 1 (každou extrakci)	9.5 mm nebo monolit	4	18 hodin každá extrakce
ELT	Dest. voda	4 :1	150 µm	1	7 dní
ANC	HNO <sub>3</sub> roztok rostoucí síly	3 :1	150 µm	1	48 hodin každá extrakce
SET	0.04 M kyselina octová	50 :1	9.5 mm	15	24 hodin každá extrakce
SCE	Pět loužících roztoků rostoucí acidity	Různé od 16 :1 po 40 :1	150 µm	5	Různé od 2 do 24 hodin

Tabulka č. 2 shrnuje hlavní rozdíly podmínek uvedených devíti testů. Hlavní proměnnou experimentů je loužící medium, poměr kapaliny a pevné látky, velikost částic drceného vzorku odpadu a doba trvání extrakce. Loužící roztok u jednotlivých testů se pohybuje od kyselin různé síly a koncentrace po destilovanou/deionizovanou vodu. Poměr kapalina/pevná látka se pohybuje od nízkých poměrů jako je 3:1 (méně přidané kyseliny na gram odpadu) po vysoké jako je 50:1 (více kyseliny na gram odpadu). Velikost částic je v rozsahu od méně než 9.5 mm (větší částice a menší kontaktní plocha povrchu) po méně než 0.15 mm (menší částice a větší kontaktní plocha). Doba extrakce se pohybuje v rozsahu od 2 do 48 hodin, a počet extrakcí v rozsahu od 1 do 15. Je samozřejmé, že výsledky z testů musí být hodnoceny na základě porozumění rozdílnosti experimentálních podmínek.

Další testy loužitelnosti:

- Materials Characterizaation Center Static Leach Test (MCC-1P)
- American Nuclear Society Leach Test (ANS-16.1)
- Dynamic Leach Test (DLT)

V ČR se hodnocení vyluhovatelnosti odpadů řídí Vyhláškou č. 338/1997 Sb.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### Použité materiály

### Popílky a struska

Pro experimenty byly použity následující druhy popílků:

Elektrárenský popílek Mělník P-626 :  
Energetický popílek Příbram (I) a Plzeň (II)  
Velmi jemně mletá vysokopecní granulovaná struska z produkce Cemos a.s. Ostrava

## **Cementy**

CEM I 42,5 R a CEM I 52,5 R:

## **Metodika experimentů**

### **Zkoušky pevnosti**

Vzhledem k tomu, že zkouška pevnosti byla zkouškou doplňkovou k prováděným experimentům, bylo vybráno pouze stanovení pevnosti v tlaku.

Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr hodnot pevnosti v tlaku, které jsou stanoveny na sadě zkušebních těles.

### **Způsob solidifikace**

Zkušební tělíska ve tvaru válečků o rozměrech 25 mm v průměru a 50 mm na výšku obohacená přídavkem kadmia byla vyrobena smícháním 200 g cementu a 86 g vody ve které bylo rozpuštěno 11,7g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tj. 4,26g Cd na 200 g cementu.

Zkušební tělíska ve tvaru válečků o rozměrech 25 mm v průměru a 50 mm na výšku obohacená přídavkem olova byla vyrobena smícháním 168g cementu, 340g popílku a 400g vody obohacené 47,95 mg  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Pro přípravu vzorků v obou případech byla použita destilovaná voda, míchání vody s cementem probíhalo po dobu 10 minut, v případě přídavku popílku (po jeho přidání) ještě dalších 15 minut. Tělíska byla ponechána tuhnout do druhého dne, pak byla uložena do vlhkého prostředí (Bažantová et al. 1995).

Zkušební tělesa ve tvaru trámečků o rozměrech 40x40x160 mm byla vyrobena jako zkušební tělesa pro zkoušky pevnosti podle ČSN EN 196 - 1 Metody zkoušení cementů. Stanovení pevnosti.

Každá záměs pro 3 zkušební tělesa obsahuje: 1díl cementu  $450 \pm 2$  g, 3 díly standardního písku  $1350 \pm 5$ g, 1/2 vody  $225 \pm 1$ g ( $v/c = 0,5$ ). Cement, písek i voda musí mít laboratorní teplotu. Pro přípravu vzorků byla použita voda destilovaná, v případě vzorků obohacených kovem byl přidán kov ve formě soli do vody, kde byl rozpuštěn a voda použita pro přípravu vzorku. Pro obohacení chromem byl použit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (koncentrace Cr:  $101,7 \text{ mg.l}^{-1}$ ), kadmíem  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (koncentrace Cd:  $101,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ), olovem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (koncentrace Pb:  $99,4 \text{ mg.l}^{-1}$ ), zinkem  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (koncentrace Zn:  $492,6 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a niklem  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (koncentrace Ni:  $1007,2 \text{ mg.l}^{-1}$ ). V případě vzorků za účelem solidifikace popílku bylo 10, 20, 30, 40 a 50 % z příslušného množství cementu nahrazeno popílkem.

K míchání záměsi byla použita míchačka, která se skládá z nádoby o objemu cca 5 l a metly z nerezavějící oceli. Každá záměs byla připravena následujícím způsobem: do nádoby se vlila voda a přidal cement, spustila se míchačka nízkou rychlostí, po 30s se plynule v průběhu následujících 30 s přisypal písek, po té se míchalo 30s s vysokou rychlostí, míchačka se na 90s zastavila (pomocí stěrky se setřela ulpělá malta na stěnách nádoby), v míchání se pak pokračovalo 60 s s vysokou rychlostí. Bezprostředně po ukončení míchání se maltou

rovnoměrně naplnily jednotlivé díly formy a ztuhnily. Forma se pak umístila do vlhkého prostoru.

Vzorky, kde byla solidifikována struska a popílek „Mělník“, byly připraveny smícháním cementu a vody ( $v/c=0,5$ ), popílku a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (1:20,  $v/p=0,36$ ), strusky a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (1:20,  $v/s=0,42$ ). Po 28 dnech uložení ve vlhkém prostředí byly vzorky rozdraceny a podrobeny testům vyluhovatelnosti.

## Metody vyluhovatelnosti

Pro vyluhování solidifikátů byly použity následující testy loužitelnosti:

1. Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů podle Vyhlášky 338/1997 Sb.  
Vodný výluh byl připraven:  
poměr tuhá fáze:voda 1:10, třepání bylo prováděno rotačně v podélné ose po dobu 24 hodin.
2. TCLP  
Pro loužení byl připraven extrakt 1 (viz. kapitola 2.7.7.), poměr tuhá fáze : kapalina 1:10, třepání bylo prováděno rotačně v podélné ose po dobu 24 hodin.
3. 24 hodinová extrakce se dvěma vyluhovacími kroky 6 a 18 hodin za stálého třepání při poměru pevná látka kapalina 1:2 a 1:8. Jako loužící roztok byla použita destilovaná voda okyselená kyselinou dusičnou na pH 3,5.
4. 24 hodinové extrakce za stálého třepání při poměru pevná látka kapalina 1:10. Jako loužící roztoky byly použity destilovaná voda okyselená kyselinou dusičnou na pH 4,5 , destilovaná voda okyselená kyselinou chlorovodíkovou na pH 4,5 a destilovaná voda okyselená kyselinou sírovou na pH 4,5.
5. 24 hodinové testy za stálého třepání při poměru pevná látka kapalina 1:10 a průběžného okyselování během extrakce. Jako loužící roztoky byly použity destilovaná voda okyselená kyselinou dusičnou na pH 4,5 , destilovaná voda okyselená kyselinou chlorovodíkovou na pH 4,5 a destilovaná voda okyselená kyselinou sírovou na pH 4,5.

## Analýza těžkých kovů

Těžké kovy byly stanoveny metodou AAS na ústavu technologie vody a prostředí VŠCHT (Popl 1979).

## Ekotoxikologické biotesty

Výluhy byly testovány pomocí baterie ekotoxikologických biotestů (producent, konzument, destruent).

Zástupce producentů : mikrobiotest s řasou *Raphidocelis subcapitata*

Zástupce konzumentů: biotest s *Daphnia magna* (Daphtoxkit)

mikrobiotest s *Thamnocephalus platyurus* (Thamnotoxkit)

mikrobiotest s *Brachionus calyciflorus* (Rotoxkit)

Zástupce destruentů: biotest s *E.coli* (ToxichromPad)

biotest s *Vibrio fischerii* (Microtox)

**Tabulka č. 3.** Porovnání některých metod loužitelnosti vzhledem k počtu proměnných jako je doba kontaktu, pH, třepání, poměr kapalina/tuhá fáze

Metoda	EP Tox	TCLP	DEV S4	X 31-210	TVA	NEN 7341	NEN 7343	NEN 7343	NEN 7345	EC CEN/TC 292	Vyhl. 338/1997 Sb.
<b>Parametr</b>							v koloně	sériový jednorázový	v nádobách		
<b>Velikost částic</b>	<9.5mm	<9.5mm	< 10mm	< 4 mm	jen rozpustné	<125µm	< 4mm	< 4mm	hrudky nebo 4x4x4 cm	< 4mm	< 5mm
<b>Nádoba</b>	Láhev 2,5l	Láhev 2,5l	2 1 nádoba	2 l nádoba	láhev	Kádinka 2litry	kolona Ø5x20cm	Láhev 2,5l	Nádoba 2,5l	2,5l	Láhev 2 l
<b>Loužicí roztok</b>	HAc 0.5a pH 5	HAc 0.5N pH 5	DI voda	DI voda	CO <sub>2</sub> sat.	DMV pH7 pH 4 (DMV + HNO <sub>3</sub> )	DMV pH 4(počáteční)	DMV pH 4(počáteční)	DIV	DMV	DV
<b>Množství vzorku</b>	100 g	100 g	100 g	150 g	100 – 200 g	16 g	500 - 800 g	40 g		100 ± 5g	*
<b>Kapalina :tuhá fáze</b>	20	20	10	10	10	50	0 - 10	20 - 100	5	10	10
<b>Počet kroků</b>	1	1	1 – 2	1 - 3	1 - 2	2	1 - 7	1 - 5	8	2	1
<b>Čas</b>	24 hod	18 hod	24 hod	24 hod	24 hod	3 hod na krok	21 d	5 x 23 hod	2,8,24,48,72,102,168 a 384 hod.	6 a 18 hod.	24
<b>Třepání</b>		30 rpm	cirkul.	mech. linear.		maagnetické míchání	*	rotace	statický	otáčení v podélné ose 10 ot./min.	otáčení o 180° 5-10x za min.
<b>Filtrace</b>	0.45 µm	0.6-0.8 µm skleněné vláknité	0.45 µm	0.45 µm	0.45 µm	0.45 µm	0.45 µm	0.45 µm		0.45 µm	0,7-1,3 µm skelné filtry, 0,45 µm ultrafiltry, 0,5 µm papírové filtry

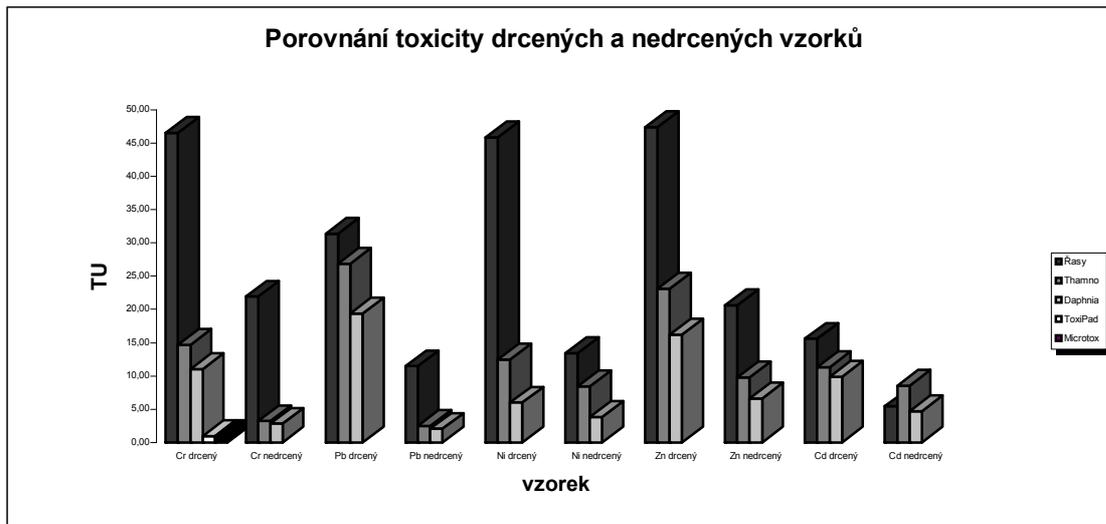
DV = destilovaná voda

DMV = demineralizovaná voda

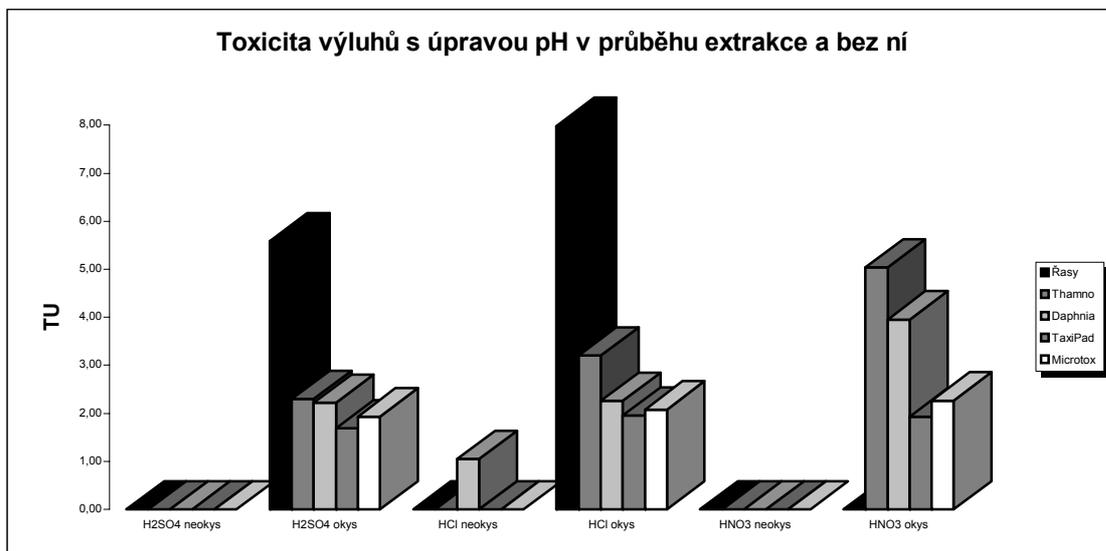
DIV = deionizovaná voda

Dále jsou uvedeny ukázky výsledků experimentů

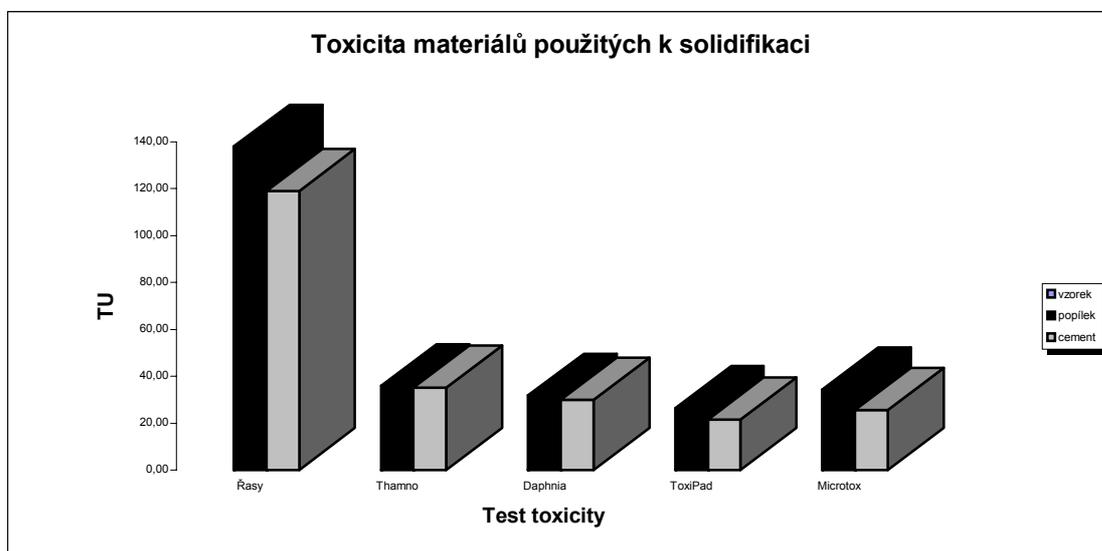
Graf č. 1



Graf č. 2



Graf č. 3





**Tabulka č. 4:** Obsah těžkých kovů ve výluzích: surové materiály (extrakce se dvěma kroky v destilované vodě okyselené kyselinou dusičnou)

	Cu mg. l <sup>-1</sup>	Cr mg. l <sup>-1</sup>	Cd mg. l <sup>-1</sup>	Zn mg. l <sup>-1</sup>	Ni mg. l <sup>-1</sup>	Pb mg. l <sup>-1</sup>
Cement 42,5 R/I	0,033	2,983	0,081	0,112	0,214	0,607
Cement 42,5 R/II	0,060	0,474	0,061	0,190	0,147	0,564
Cement 52,5 R/I	0,011	4,385	0,053	0,282	0,106	0,584
Cement 52,5 R/II	0,0	0,135	0,059	0,086	0,082	0,235
Struska/I	0,0	0,186	0,046	0,079	0,081	0,277
Struska/II	<0,01	0,015	0,024	0,074	0,060	0,340
Popílek/I	<0,01	0,0	0,036	0,174	0,315	0,467
Popílek/II	<0,01	0,058	0,022	0,321	0,044	0,148

**Tabulka č. 5:** Obsah těžkých kovů ve výluzích: solidifikované materiály (extrakce se dvěma kroky v destilované vodě okyselené kyselinou dusičnou)

	Cu mg. l <sup>-1</sup>	Cr mg. l <sup>-1</sup>	Cd mg. l <sup>-1</sup>	Zn mg. l <sup>-1</sup>	Ni mg. l <sup>-1</sup>	Pb mg. l <sup>-1</sup>
Cement 42,5 R/I	0,021	0,276	0,023	0,028	0,105	0,290
Cement 42,5 R/II	0,016	0,035	0,023	0,038	0,026	0,355
Cement 52,5 R/I	0,024	0,641	0,019	0,039	0,085	0,337
Cement 52,5 R/II	0,015	0,188	0,020	0,028	0,062	0,385
Struska/I	0,005	0,004	0,015	0,014	0,114	0,302
Struska/II	0	0,006	0,009	0,005	0,062	0,196
Popílek/I	0,035	0,043	0,002	0,041	0	0,027
Popílek/II	0,004	0,046	0	0,028	0	0,096

**Tabulka č. 6** Pevnost v tlaku solidifikovaných vzorků

Vzorek	Pevnost v tlaku (N/mm <sup>2</sup> )
solidifikovaný cement	79,0
solidifikovaný cement s přídavkem Cr	56,9
solidifikovaný cement s přídavkem Pb	56,7
solidifikovaný cement s přídavkem Zn	52,6
solidifikovaný cement s přídavkem Cd	52,8
solidifikovaný cement s přídavkem Ni	52,5
popílek Příbram P10	48,1
popílek Příbram P20	40,9
popílek Příbram P30	38,9
popílek Příbram P40	38,7
popílek Příbram P50	35,8
popílek Komořany	42,2
popílek Otrokovice	47,8
popílek Hodonín	42,5

## DISKUSE

Statické metody vyluhovatelnosti, které jsou také nazývány základní, jsou jednoduché a většinou dobře standardizované metody. Ve srovnání s dynamickými metodami vyluhování odpadů jsou jednodušší na provedení. Jednodušší provedení však v sobě skrývá složitější způsob interpretace, protože metoda vyluhování je poněkud vzdálena reálným procesům, které probíhají v přírodě (střídání teplot, periodické srážky a především chronická – tedy dlouhodobá expozice organismů) a na skládce (interakce odpadů, nepredikovatelný efekt směsí toxických látek s vlivy synergickými, antagonistickými či aditivními, nebo například vliv gradientu pH). Přes všechny známé nevýhody statických metod vyluhování odpadů jsou tyto metody stále považovány za standardní a jsou nejpoužívanější všude ve světě. Důvody jsou především dva: jde o časově a finančně relativně nenáročnou metodu a navíc existuje mnoho výsledků které lze srovnávat a tak zlepšovat interpretaci a urychlovat rozhodování související s odpadovým hospodářstvím.

Problematika, která je z odborného hlediska stále živá, zůstává i nadále počínaje monografiemi na toto téma a konče odbornými semináři a konferencemi identická: začíná a končí u interpretace výsledků metod vyluhování a rozhodování na základě takových výsledků. Nejde v této souvislosti většinou o nic menšího než o trvale udržitelný rozvoj, regionální ekopolitiku a především finanční stránku odpadového hospodářství podniků, regionu i státu. Vědecká komunita přináší nové a nové poznatky vedoucí k lepšímu a preciznějšmu pojetí metod a testů. Lepšímu ve smyslu citlivějších metod pro detekci ekotoxických vlastností odpadů. Zde jsme však u základu protichůdných zájmů producentů odpadů a státní správy. Citlivější detekční systémy (jak na úrovni přípravy, zpracování tak i vyhodnocování vzorků) jsou většinou schopny detekovat ekotoxicitu také u vzorků, u kterých by jednodušší a zastaralejší metody zůstaly pod prahem detekce. Ve svém důsledku to vede k přeřazení odpadu do jiné kategorie, s čímž souvisí poplatek za ukládání odpadů (a také ekonomika producenta odpadů). Proto je ve světě obvyklé, že producenti odpadů spolupracují s výzkumnými a vývojovými laboratořemi na optimalizaci produkce odpadů, jejich úpravě, využití a skladování. V ČR jde spíše o jev neobvyklý, ale že jde o běžný způsob řešení praktických problémů lze vidět z programů toxikologických konferencí, odborných seminářů zaměřených na odpadové hospodářství, ale také na internetu ([www.cciw.ca](http://www.cciw.ca), [www.greensan.de](http://www.greensan.de), [www.epa.gov](http://www.epa.gov) atd.). Všechny tyto zdroje spojuje obdobný problém: jak interpretovat co nejlépe výsledky analýz a na základě nich odpovědně rozhodovat, když výsledky testů ovlivňuje tolik proměnných?

Príspevkem k zvýšení preciznosti interpretace metod vyluhovatelnosti odpadů má být i tato práce. Vzhledem k širokému spektru faktorů, které ovlivňují výsledky a interpretaci toxicity výluhů odpadů budou v dalším textu probírány a diskutovány postupně tak, jak byly tyto faktory experimentálně ověřovány.

### **Srovnatelnost výsledků při použití různých metod extrakce a porovnávání výsledků různých odpadů extrahovaných stejnou metodou.**

Původní myšlenka této části práce vycházela z představy, že budou srovnány 3 metody, které jsou standardizovány. Pro srovnávání byla vybrána česká norma (extrakční činidlo destilovaná voda), americká TCLP (US EPA) s akceptovanými tlumivými roztoky na bázi kyseliny octové a hydroxidu sodného a třetí metoda byla holandská, používající jako extrakční činidlo kyselinu dusičnou.

Již při těchto prvních výsledcích se začala potvrzovat domněnka, varující před srovnáváním výsledků různých metod. Kane (1995) poukazuje na nesrovnatelnost výsledků vyluhovatelnosti, které obdržíme užitím dvou nebo více nezávislých metod extrakce. Při podrobnějším rozboru jednotlivých metod byly identifikovány faktory, které mohou mít klíčový vliv na výsledek testů vyluhovatelnosti a jejich interpretaci.

Hodnotíme-li jako klíčový faktor množství toxických kovů, které ta která metoda extrahovala, vychází jako nejlepší metoda vyluhovatelnosti (srovnání výše jmenovaných 3 metod) americká metoda US EPA. Výhodou této metody je stabilita hodnoty pH po dobu extrakce nevýhodou je například těkavost kyseliny octové v ekotoxikologických testech. Ve srovnání s ostatními metodami má tento test kratší dobu extrakce (18 hodin) a používá větší zrnitost testovaného materiálu (9,5 mm).

Vzhledem k připravovaným metodikám v EU jsme se rozhodli pro podrobnější ověření metodiky, která vychází z holandských norem, je však také široce používána v modifikované formě Německu a je v návrhu evropských norem (draft CEN, Lewin 1996). Touto metodou byly vyluhovány, analyzovány a testovány surové a solidifikované materiály. Jde o rozsáhlý soubor dat kde byly testovány výluhy z popílků ze spalování lignitu, hnědého uhlí, černého uhlí, popílků ze spalování stejného paliva v různých elektrárnách, dále byly testovány strusky, čtyři typy cementů. V takto rozsáhlých souborech je předpokládána určitá přirozená variabilita výsledků. Ve většině případů byla vysoká korelace mezi výsledky ekotoxikologických biotestů a výsledky analytického stanovení toxických kovů ( $R=0,785-0,987$ ). Cílem však bylo soustředit se na výsledky, kde byla předpokládána toxicita vyšší, nebo naopak (zejména v solidifikovaných materiálech) nižší toxicita, ale naměřená hodnota byla zcela neočekávatelná. Vzhledem k tomu, že tato serie experimentů byla prezentována na mezinárodním toxikologickém kongresu bylo v našem zájmu odstínit maximum rušivých vlivů a faktorů s cílem tyto vlivy a faktory pojmenovat a eliminovat. O tom, že to nebyla práce špatným směrem a špatnými myšlenkovými postupy svědčí i fakt, že tato práce byla vybrána do prestižních amerických SETAC Series (impact factor 2,85) (Maršálková a Malá, 1999).

Na základě výsledků této serie experimentů byly nejen vybrány vhodné materiály pro další experimenty, ale také postupně objasňovány další faktory, které ovlivňují výsledky testů vyluhovatelnosti. Jako v předchozí sérii experimentů měla každá metoda své výhody i nevýhody, tak také v této sérii experimentů bylo prokázáno, že každý materiál má svá specifika a používání stejného postupu bez kontroly takových důležitých faktorů vyluhovatelnosti jako je například hodnota pH lze dospět ke značně zkresleným výsledkům. Při tak velké sérii vzorků různých materiálů jako byla použita v tomto případě byl (v souladu s očekáváním) byl shledán velký rozptyl výsledků u určitých typů materiálů.

Obecně lze nehomogenitu a variability výsledků zařadit do několika interpretačních kategorií:

1. nevhodná příprava vzorku k extrakci (zrnitost, separace přímísenin, homogenizace, opakování apod.)
2. nevhodné extrační činidlo (polarita, molarita, iontová síla, pufrací kapacita, teplota apod.)

Důležitost správného výběru extrakčního činidla spočívá především ve schopnosti:

- udržet po celou dobu extrakce hodnotu pH na určité úrovni,
  - zajistit dostatek volné iontové kapacity pro pojmání extrahovaných sloučenin
  - zajistit dostatečný osmotický gradient pro přestup vyluhovaných sloučenin z odpadu do výluhu.
3. nevhodné experimentální uspořádání extrakčního postupu (probublávání, třepání, nebo míchání a jejich intenzita, poměr kapalné /extrakční/ a pevné /extrahované/ fáze, délka extrakce, počet a periodičita extrakcí, filtrace vzorku po extrakci, okyselování /udržování pH na určité hodnotě/ extrakčního činidla během extrakce atd.)

4. neadekvátní interpretace toxicity výluhu (analýza kovů nestandardními postupy, celá škála falešně pozitivních nebo negativních interpretací ekotoxikologických biotestů, nezkušená interpretace srovnávající nesrovnatelné apod.).

## NÁVRH ZÁKLADNÍCH TEZÍ OPTIMALIZOVANÉ EXTRAČNÍ METODY PRO ODPADY S EXTRÉMNĚ VYSOKÝM pH

1. Materiál homogenizovat (rozdrtit na velikost částic 2 mm).
2. Extrakční činidlo musí zohlednit a) alkalitu odpadu (pH během extrakce udržovat na hodnotě 4)  
b) způsob hodnocení toxicity (nevhodná je kyselina octová a dusičná - ovlivňují výsledky biotestů)
3. Poměr tuhá fáze : kapalina 1: 10
4. Extrakce probíhá v uzavřené 2 litrové nádobě
5. Kontinuální míchání otáčením lahvi v podélné ose 35 otáček za minutu, 24 hodin 20 – 25 °C.
6. V průběhu extrakce je nutné kontrolovat změnu hodnot pH, v případě vzrůstu pH nad 6 je vhodné průběžně okyselovat (1 M roztok HCl, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nebo kombinace H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> 3:2).
7. Hodnotu pH je vhodné kontrolovat v cca 5 minutových intervalech především v průběhu první hodiny extrakce.
8. Na konci extrakce zneutralizujeme extrakt na hodnotu pH 7.
9. Po ukončení extrakce oddělíme pevnou a kapalnou fázi centrifugací při 10 000 ot/min.
10. V případě hodnocení výluhů pomocí tzv. přímých (kontaktních) testů toxicity neoddelujeme pevnou a kapalnou fázi , ale testujeme je společně.

## ZÁVĚR

Potřeba odhadnout ovlivnění životního prostředí uloženými pevnými odpady vede k vypracování řady vyluhovacích metod. Výsledky z těchto testů mohou být použity ke klasifikaci materiálů nebo odpadních produktů porovnáním s odpovídajícími kontrolními kritérii. Na druhé straně se výzkumy soustředí na vývoj vhodných testů, které poskytnou indikaci stupně a rozsáhlosti mobility kontaminantu ve vztahu k ovlivnění životního prostředí výluhy z kontaminovaných materiálů.

Ze sérií experimentů, které byly provedeny vyplývá, že ne každá metoda je aplikovatelná na každý stabilizovaný odpad v každé situaci. Popisované standardní metodiky, které v mnohých případech nejsou původně určeny pro stabilizované odpady, dávají pouze částečné informace o stupni účinnosti procesu.

Tato práce je zaměřena na faktory, které ovlivňují výsledky testů vyluhovatelnosti a interpretaci úspěšnosti či neúspěšnosti solidifikace jako metody pro detoxikaci a technologické použití odpadů. Patří mezi ně zejména:

- hodnota pH na začátku testu i úprava pH během extrakce (udržování pH po celou dobu extrakce),
- velikost částic extrahovaného odpadu,
- poměr tuhá fáze/kapalina,
- použité extrakční činidlo, (zejména jeho polarita, molarita, iontová síla, pufrční kapacita a teplota),
- doba extrakce, počet opakovaných extrakcí, intenzita a směr třepání nebo míchání.

- purifikace extraktu, zejména použití sedimentace, filtrace, centrifugace
- složení detekčního systému ekotoxikologických biotestů, zejména výpovědní hodnota jednotlivých metod a interpretace výsledků celé baterie legislativou uváděných i alternativních, především kontaktních biotestů.

**V průběhu řešení této problematiky jsme dospěli k následujícím závěrům:**

1. Jedním z nejvýznamnějších faktorů při kontrole vyluhovatelnosti solidifikovaných odpadů s obsahem toxických kovů je pH . Na základě provedených experimentů, lze doporučit jako extrakční činidlo HOAc+NaOH (viz TCLP) . (vyšší pufrací kapacita než destilovaná voda)
2. Pufrací kapacita destilované vody je zcela nevyhovující a umožňuje extrahovat toxické kovy ze solidifikovaných odpadů pouze v prvních minutách extrakce (pH vzroste během prvních minut nad hodnotu 8).
3. Dle série experimentů s průběžným okyselováním, které jsem provedla, je možno doporučit jako nejvhodnější pro okyselování jednomolární roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo HCl. Problematice pH v testech vyluhovatelnosti odpadů s extrémně vysokým pH není věnována dostatečná pozornost ani v současně platné legislativě EU.
4. Dalším faktorem, který významným způsobem ovlivňuje průběh a výsledek testů vyluhovatelnosti je velikost částic. Testování nedrceného materiálu slouží spíše k určení mechanismu loužení (např. povrchové odplavení, rozpustnost, difuze). Oproti tomu testování drceného materiálu slouží k určení maximální vyluhovatelnosti kontaminantu.
5. Experimenty prováděné s opakovanou extrakcí prokázaly, že tento typ extrakce uvolňuje až řádově více toxických kovů než je extrahováno za stejnou dobu při jednorázové extrakci.
6. Metody třepání nelze přebírat šablonovitě.
7. Pro separaci kapalně a pevné fáze je v 80% metod používána filtrace přes membrány s póry 0.45 μm. Vhodnější metodou je pravděpodobně centrifugace (na filtračních membránách dochází k částečné sorpci toxikantů, což může ovlivnit výsledky testů toxicity).
8. Ekotoxikologické biotesty jsou spolu s chemickými analýzami hlavními pilíři ekotoxikologických detekčních systému pro výluhy odpadů. Jejich vhodná kombinace může vylepšit, nebo zcela znehodnotit výsledek extrakčních metod.
9. Přesností interpretace toxických vlastností odpadů (především solidifikovaných) v blízké budoucnosti přispěje větší rozšíření tzv. DSPTT (Direct Solid Phase Toxicity Tests - jsou založeny na přímém kontaktu testovacích organismů s toxickým materiálem).
10. Experimentálně bylo prokázáno, že toxické kovy nejsou obsaženy pouze v odpadech, ale jsou přítomny také v solidifikačních maticích.

11. Solidifikace jako metoda detoxifikace odpadů je reálně v praxi použitelná, ale účinnost imobilizace toxických látek a detoxikace odpadů může být účinná pouze za těchto předpokladů:
- jsou dobře známy (otestovány, nikoliv odvozeny) fyzikální, technologické, chemické a toxikologické vlastnosti odpadů i solidifikační matrice
  - existují data o technologických, fyzikálních, chemických, toxikologických parametrech jak odpadů, tak matrice
  - poměry odpadů a matrice jsou ověřeny experimentálně a výsledky testů vyluhovatelnosti a ekotoxikologických biotestů slouží pro upřesnění výpočtu maximálního množství odpadu úspěšně detoxikovatelného solidifikací
12. Pravděpodobně nikdy však nebude možné doporučit jeden univerzální test, který by byl aplikovatelný každý extrakční proces a pro každý typ extrahovaného materiálu.
13. Šablonovitě a bez experimentálního ověření použitá metodika solidifikace je většinou neúspěšná (ve smyslu technologickém i ve smyslu detoxikace) nebo neúměrně drahá a proto doporučujeme vždy experimentálně ověřit postup pro konkrétní dávku odpadů zvlášť.

#### **Použitá literatura:**

- [1] v.d. SLOOT, H.A.: Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assesment purposes. Waste Management and Research, 8, 1990, s. 215 - 228.
- [2] JACKSON, D.R.; GARRETT, B.C. and BISHOP, T.A.: Comparison of batch and column methods for assesing leachability of hazardous waste. Environ. Sci. Technol., 18, 1984, s. 668-673.
- [3] SLOOT, H.A.; HOEDE, D. and BONOUVRIE, P.: Comarison of different regualtory leaching test procedures for waste materials and construction materials. Netherlands Energy Research Foundation ECN, ECN-C-91-082, 1991, 90p.
- [4] PRANGE, N. and GARVEY, W.F.: The impact of particle size on TCLP extraction of cement-stabilized metallic waste. - In: Fiedma, D. (ed.): Waste Testing and Quality Assurance: Second Volume, ASTM STP 1062, American Society for Testing and Materials, 1990, s. 217 - 227.
- [5] BAŽANTOVÁ, Z. ; SVOBODA, L., NOVÁK, J. ; TOBOLKA, Z.: (1995), Nauka o materiálech 10 – zkušební metody. Vydavatelství ČVUT, s. 20-33.
- [6] POPL, M.: (1979), Základy instrumentální analýzy. VŠCHT Praha
- [7] KANE, J.S.: (1995), Leach Data vs Total – Whis Is Relevant for Srms. Fresenium Joutnal of Analytical Chemistry, Vol. 352, Iss. 1-2, pp. 209-213.
- [8] LEWIN, K.: (1996), Leaching tests for waste complliance and characterisation: recent practical experiences. The Science of the Total Environment, 178, s. 85-94.
- [9] MARŠÁLKOVÁ, E. ; MALÁ, J.; ROVNANÍKOVÁ, P. (1999): Testování solidifikovaných odpadů pomocí mikrobiotestu. Construmat 99 , Ostrava