



Praktické zkušenosti s aparaturou DIPER 4K[®] ke zkouškám vyluhovatelnosti odpadů perkolačním způsobem dle normy ČSN P CEN/TS 14405

Tomáš Bouda¹⁾, Petr Podhájecký²⁾

*1) ALS Czech Republic, s.r.o., Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9
Laboratoř Česká Lípa, Bendlova 1687/7, 470 01 Česká Lípa*

2) DIRAM s.r.o., Svojetická 1782/7, 100 00 Praha 10



ÚVOD – Základní normy pro přípravu výluhů



V rámci testování odpadů připravujeme nebo jsme schopni připravit v naší laboratoři výluhy podle těchto norem:

Norma	Zrnitost	Podmínky loužení a další informace
ČSN EN 12457-1	< 4 mm	L/S = 2 L/kg; jednostupňový výluh
ČSN EN 12457-2	< 4 mm	L/S = 10 L/kg; 24 h; jednostupňový výluh
ČSN EN 12457-3	< 4 mm	L/S = 2 & 8 L/kg; 6 & 18 h; dvoustup. výluh
ČSN EN 12457-4	< 10 mm	L/S = 10 L/kg; 24 h; jednostupňový výluh
ČSN P CEN/TS 14405:2004	< 4 & 10 mm	Perkolační výluh zdola nahoru; Ø kolony 5 resp. 10 cm; výška 6xØ; LS= 0.1 - 10 L/kg
NEN 7374:2004	< 4 mm	Perkolační výluh zdola nahoru; Ø kolony 5 resp. 10 cm; výška 4xØ; LS= 0.1 - 10 L/kg
DIN 19528:2011	< 32 mm	Perkolační výluh zdola nahoru; Ø kolony 5 resp. 10 cm; výška 4xØ; LS= 0.3 - 4 L/kg

Červeně probarvené výluhy jsou zakotveny v české legislativě, ostatní děláme pro zahraniční klienty, zejména ve Skandinávii.

ÚVOD – Základní normy pro přípravu výluhů



Jsme schopni připravovat výluhy i podle jiných norem, zejména podle normy EPA 1311 výluh TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) a podle normy EPA 1312 výluh SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*). A i různé krátkodobé výluhy pro stanovení různých parametrů v půdách, sedimentech, horninách.



Přípravy perkolačních výluhů dle P CEN/TS 14405



Předúprava vzorku – Příprava testovacího vzorku

Klient by měl dodat 2,5kg laboratorní vzorek pro případ, že se použije 5cm kolona, a 10kg vzorek pro 10cm kolonu. Měl by se skladovat tak, jak je obvyklé, nejlépe zmrazit nebo uchovávat při teplotě pod 4 °C, aby nedošlo k nevratným změnám odpadu.

Použití 50mm nebo 100mm kolony se řídí podle velikosti částic odpadu:

Frakce < 4 mm	Frakce > 10 mm	Kolona, která se použije (s požadovaným zmenšením velikosti částic)
> 95 %	-	50mm kolona nebo 100mm kolona (bez zmenšení velikosti částic)
80 – 95 %	< 5 %	50mm kolona (se zmenšením velikosti částic frakce > 4 mm), nebo 100mm kolona (bez zmenšení velikosti částic)
< 80 %	< 5 %	100mm kolona (bez zmenšení velikosti částic)
-	> 5 %	100mm kolona (se zmenšením velikosti částic frakce > 10 mm)

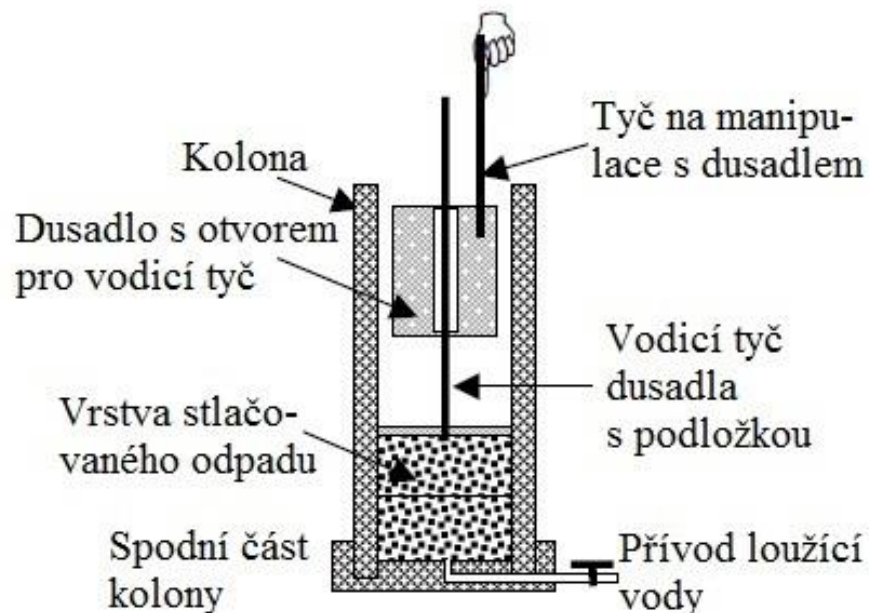
Při drcení vzorku se musí dát pozor na kontaminaci vzorku (W, Co, Cr, Ni, Mo, V atd.). Vlákňitý a plastový vzorek může být „nadcen“ jen po kryogenním ošetření. I sušení při 40 °C může vést k oxidaci nebo karbonizaci vzorku, v případě takovýchto materiálů musí být sušení prováděno v inertní atmosféře.

Testovací dávky

Z testovaného vzorku je nutné odebrat nejméně dvě testovací dávky. K naplnění celé kolony je zapotřebí množství analytického vzorku, který bude mít po stlačení objem 0.6 L (v případě použití 50mm kolony) nebo 2.4 L (v případě použití 100mm kolony). K rozdělení zkušební vzorku se použije buď štěrbinový dělič nebo kvartace.

Stanovení sušiny

Obsah sušiny ve zkušebním se stanoví obvyklým způsobem, její znalost je důležitá při určování poměru L/S.

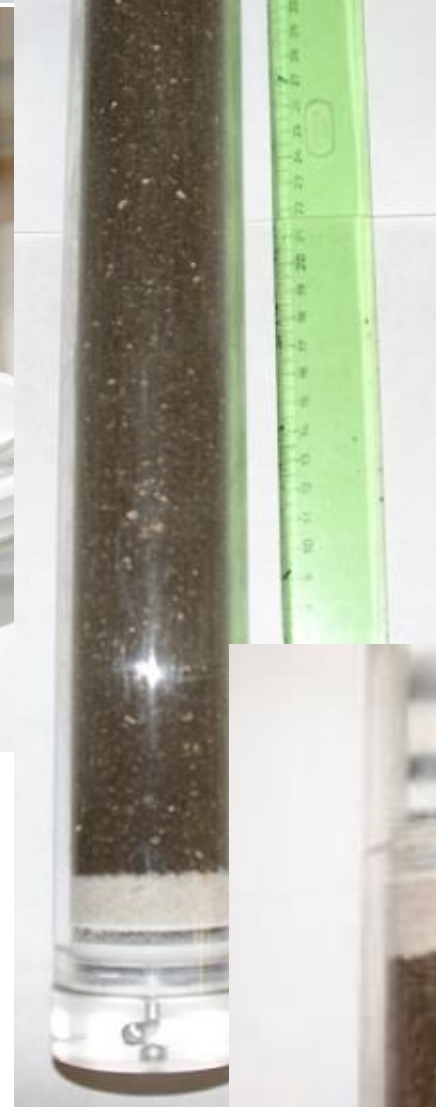


Obr. 1: Plnění a příprava kolony
(obrázek převzat z normy [5])

Příprava kolony a její naplnění – viz obrázek nahoře a následující obrázky
Teplota

Norma doporučuje provádět perkolační test při laboratorní teplotě $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

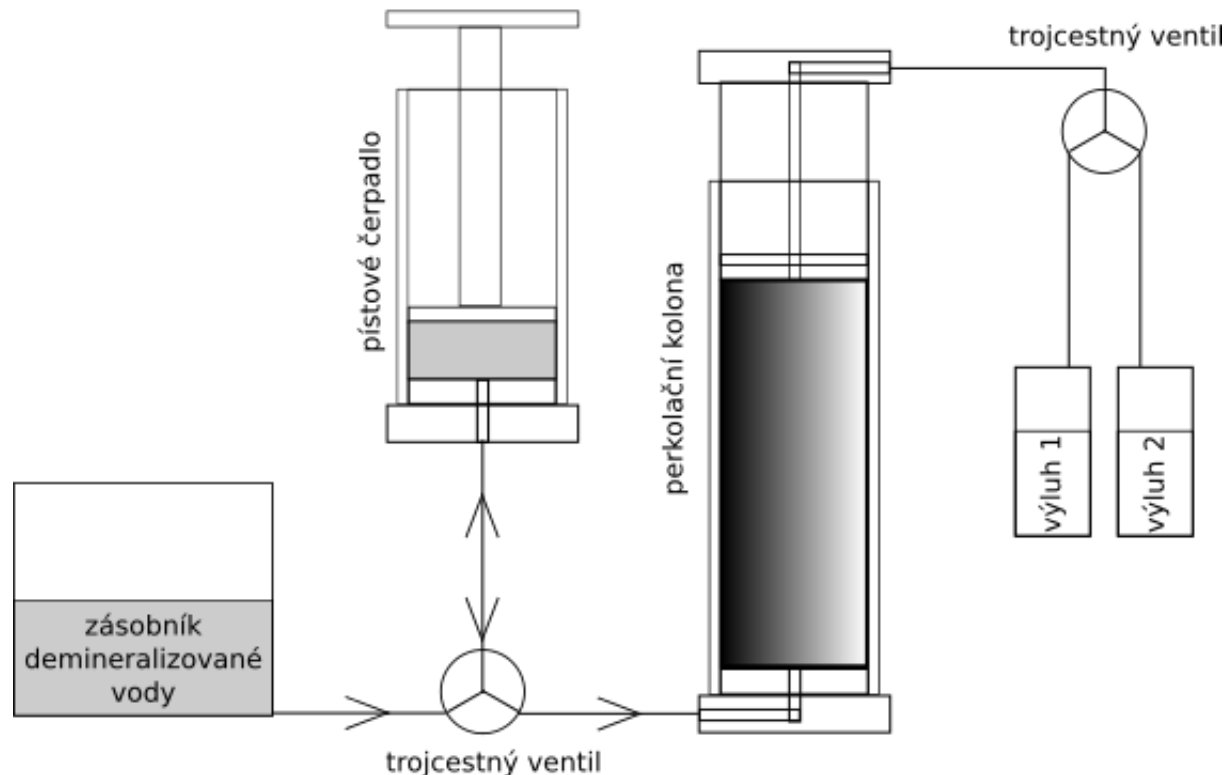
Plnění perkolační kolony - postup



Spuštění perkolačního loužení

Spuštění testu

Kolona se naplní demineralizovanou vodou obsaženou v „zásobníku vody“ za použití pístového čerpadla. Celý proces je řízen počítačem, k počátečnímu naplnění kolony vodou je možno použít vyšší průtok, až 10 mL/min, podle charakteru vzorku odpadu.



Když je materiál odpadu v koloně zcela „zaplaven“ vodou, čerpadlo se vypne a k ustavení rovnováhy systému se nechá kolona stát minimálně 3 dny.

Postup perkolačního loužení



Po uplynutí této doby se nastaví průtoková rychlost pístového čerpadla na 15 ± 2 cm/den (pro 50mm kolonu 0.20 ± 0.03 mL/min a pro 100mm kolonu 0.82 ± 0.11 mL/min) a zapnutím čerpadla se spustí perkolační test. Předem se navolí časy, ve kterých se budou odebírat jednotlivé frakce výluhů dle dole uvedené tabulky. V okamžiku, kdy má dojít k ukončení odběru „výluhu 1“ se automaticky přepne trojcestný ventil a „výluh 2“ se začne odbírat do nové vzorkovnice. Do odběru dalšího výluhu je dostatečná doba k tomu, aby se vzorkovnice s „výluhem 1“ odebrala a na její místo se vložila nová vzorkovnice. Velikosti vzorkovnic se volí podle očekávaného objemu frakce výluhu.

Tab. 2: Tabulka pro sběr frakcí výluhů (m_0 je hmotnost sušiny odpadu v koloně)

Označení výluhové frakce	Objem výluhu [L] ¹	Kumulativní poměr fází L/S [L/kg sušiny]
1	$(0.1 \pm 0.02) * m_0$	0.1 ± 0.02
2	$(0.1 \pm 0.02) * m_0$	0.2 ± 0.04
3	$(0.3 \pm 0.05) * m_0$	0.5 ± 0.08
4	$(0.5 \pm 0.1) * m_0$	1.0 ± 0.15
5	$(1.0 \pm 0.2) * m_0$	2.0 ± 0.3
6	$(3.0 \pm 0.2) * m_0$	5.0 ± 0.4
7	$(5.0 \pm 0.2) * m_0$	10.0 ± 0.1

Příprava výluhů pro chemický rozbor



Standardně se měří pH a elektrická konduktivita každé frakce výluhu, může být měřen i redox potenciál ORP co nejdříve po odběru. Pokud elektrická konduktivita frakce výluhu překročí 7500 mS/m, změří se objem výluhu a výluh se naředí tak, aby jeho konduktivita byla pod 7500 mS/m. Zředovací faktor by neměl být vyšší než 10. Pokud je použita malá 50mm kolona, může být požadované ředění první a druhé frakce výluhu tak, aby bylo dostatečné množství výluhu pro provedení všech analýz. Zředovací faktor pro tyto účely by neměl být větší než 4.

Získané frakce výluhu se filtrují přes filtr o velikosti pórů 0.45 μm , jak je obvyklé i v případě přípravy výluhů podle norem.

Slepý pokus

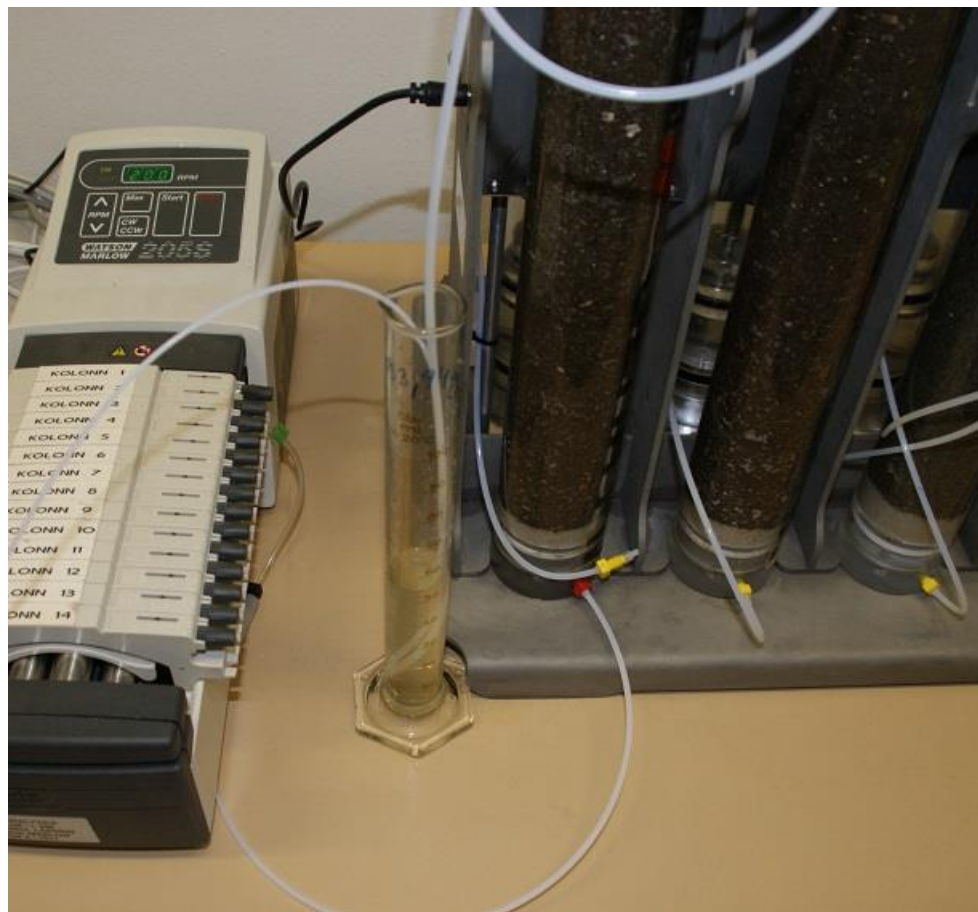
Za účelem kontroly, jak je prováděna celá procedura, se provádí slepý pokus. Celé proceduře se podrobují dva vzorky (kromě předúpravy vzorku). Prázdná kolona se opatří horní a spodní částí, připojí se hadice a spustí se čerpadlo. Po dvou dnech se vypne čerpadlo a kolona se vyprázdní přes spodní část jako „první slepý výluh“.

Poté se stejným způsobem připraví „druhý slepý výluh“. Změří se elektrická konduktivita těchto slepých výluhů. Oba výluhy se uchovají a analyzují na stejné parametry jako standardní vzorky.

Perkolačního loužení – cirkulace 1. výluhu



V případě prvního výluhu ($L/S = 0.10$) se změří pH první části výluhu (max. 15 mL) a výluh se uschová. Později se spojí tento podíl s druhým podílem výluhu k analýze. Pokud se hodnota pH v první a druhé části výluhu neliší o více než 0.5 jednotky pH, pokračuje se ve vyluhovacím testu. Pokud není dosaženo rovnovážných podmínek, odchylka obou hodnot pH > 0.5 jednotky pH, označí se tento fakt v protokole a zváží se použití cirkulační metody dosažení rovnováhy a/nebo jiné způsoby, které jsou popsány v příloze B.4 normy.



Výpočty množství složky uvolněné z odpadu



Množství každé složky uvolněné ve všech frakcích výluhů se vypočítá podle vzorce:
$$U_i = V_i * c_i / m_0$$

- i index označující frakci výluhu (1 až 7)
- U_i uvolněné množství složky v i -té frakci výluhu, vztažené na sušinu odpadu (mg/kg suš.)
- V_i objem i -té frakce výluhu (L)
- c_i koncentrace složky, obsažené v i -té frakci výluhu (mg/L)
- m_0 obsah sušiny v testované dávce odpadu v koloně (kg)

Pokud koncentrace složky v jedné nebo více frakcích je pod mezí detekce, provádějí se dva výpočty pro tuto složku v těchto frakcích. Horní mez (*Upper limit*) $U_{i,U}$ se počítá pro koncentraci c_i rovné limitu detekce. Dolní limit (*Lower limit*) $U_{i,L}$ se vypočítá položením koncentrace c_i rovné 0.000 mg/L.

Pro každou analyzovanou složku se kumulativní uvolněné množství ($\sum U_i$) počítá jako součet hodnot U_i v jednotlivých frakcích. Tam, kde je koncentrace složky v jedné nebo více frakcích pod mezí detekce, provádějí se dva výpočty k indikaci horního ($\sum U_i$)_U a spodního ($\sum U_i$)_L kumulativního limitu složky. Je to patrné z následujících ukávek výsledkového protokolu.

Ukázka protokolu perkolačního testu odpadu



Attachment No. 1 to the Certificate of Analysis of the work order PR1554321

Issue date: 9th July 2015

Page: 1 from 3

Analytical Results – Leaching test according to the standard ČSN P CEN/TS 14405 “Characterization of waste – Leaching behavior tests – Up-flow percolation test (under specified conditions)”

Laboratory ID of the analysed sample:

PR1554321/001

Clients ID of the analysed sample:

F15002468

Sample preparation:

The tested material was crushed below 4 mm and after homogenization the aliquot part was used to fill the column according to the standard ČSN P CEN/TS 14405.

General information about the experiment

A column has been used with an inner diameter:

5 cm

Dry matter content:

95.3 %

Amount of wet sample in the column:

903.2 g

Amount of dry sample in the column:

860.7 g

Height of material in the column:

31.5 cm

The experiment has been carried out at room temperature:

20 ± 5 °C

Average flow (permitted range = 10.6 – 13.9 mL/h)

12.3 mL/h

Ukázka protokolu perkolačního testu odpadu



Removal of the eluates (L/S ratio removed in the permitted range)
Measurements in the eluates:



Laboratory ID	L/S ratio	L/S ratio removed	Removal of L/S in the range	Volume of eluate removed [mL]	pH	T [°C]	EC [μS/cm]
PR1524463002	0.10	0.10	0.08 – 0.12	90	12.9	21.0	47900
PR1524463003	0.20	0.21	0.16 – 0.20	90	12.9	21.5	25000
PR1524463004	0.50	0.45	0.42 – 0.58	205	12.6	21.0	14700
PR1524463005	1.0	1.00	0.85 – 1.15	480	11.8	21.5	8070
PR1524463006	2.0	1.83	1.70 – 2.30	710	11.9	22.9	7380
PR1524463007	5.0	4.97	4.60 – 5.40	2700	11.9	22.8	6920
PR1524463008	10.0	9.96	9.90 – 10.10	4300	11.9	25.0	6430

Comments:

pH of the first 15 mL: 13.1

pH of the rest eluate L/S = 0.10: 12.9

Equilibrium achieved (the difference of pH values above is less than 0.5)

Ukázka protokolu perkolačního testu odpadu



Attachment No. 1 to the Certificate of Analysis of the work order PR1554321

Issue date: 9th July 2015

Page: 2 from 3

Concentration of pollutants [$\mu\text{g/L}$] in eluates							
L/S	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
As	7.80	<1	2.40	<1	<1	<1	<1
Ba	2350	1640	1970	1750	2420	1700	1420
Cd	0.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Cr	472.0	134.0	42.3	11.70	12.4	10.8	11.0
Co	7.12	1.94	0.850	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Cu	299	74.2	28.2	11	8.3	5.6	4.6
Hg	0.435	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.055
Mo	952	281	103	38.4	25	23.5	14.6
Ni	39.4	10.1	3.9	3.6	<3	<3	<3

Ukázka protokolu perkolačního testu odpadu



Ni	39.4	10.1	3.9	3.6	<3	<3	<3
Pb	34.8	11.6	4.7	6.9	7.3	3.3	11.6
Sb	21.40	12.1	12.80	5.10	4.1	4.4	3.9
Se	13.7	<5	<5	<5	<5	<5	<5
V	13.6	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Zn	981	192	123	132	125	116	144.0
DOC	470000	174000	80800	30100	16100	2790	8840
PHI	<20	<20	<10	<5	<5	<5	<5
TDS	12400000	6960000	3580000	2080000	1710000	1630000	1620000
Cl	14700	8160	6760	3080	2230	1650	1120
F	<4000	<2000	<1000	527	468	485	416
SO ₄	172000	67800	23900	7520	5120	3810	6620

Remarks:

DOC – Dissolved Organic Carbon

PHI – Phenol Index

TDS – Total Dissolved Solids

Ukázka protokolu perkolačního testu odpadu



Attachment No. 1 to the Certificate of Analysis of the work order PR1554321

Issue date: 9th July 2015

Page: 3 from 3



Cumulative amount leached [mg/kg DW]							
L/S	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
As	0.000816	0.000816- 0.000920	0.00139- 0.00149	0.00139- 0.00205	0.00139- 0.00287	0.00139- 0.00601	0.00139- 0.0110
Ba	0.246	0.417	0.886	1.86	3.86	9.19	16.3
Cd	0.0000638	0.0000638- 0.000116	0.0000638- 0.000235	0.0000638- 0.000514	0.0000638- 0.000926	0.0000638- 0.00249	0.0000638- 0.00499
Cr	0.0494	0.0634	0.0734	0.0800	0.0902	0.124	0.179
Co	0.000744	0.000947	0.00115	0.00115- 0.00143	0.00115- 0.00184	0.00115- 0.00341	0.00115- 0.00591
Cu	0.0313	0.0390	0.0457	0.0519	0.0587	0.0763	0.0993
Hg	0.0000455	0.0000455- 0.0000465	0.0000455- 0.0000489	0.0000455- 0.0000545	0.0000455- 0.0000627	0.0000455- 0.0000941	0.000320- 0.000369
Mo	0.100	0.129	0.153	0.175	0.195	0.269	0.342
Ni	0.00412	0.00518	0.00610	0.00811	0.00811- 0.0106	0.00811- 0.0200	0.00811- 0.0350
Pb	0.00364	0.00485	0.00597	0.00982	0.0158	0.0262	0.0841
Sb	0.00224	0.00350	0.00655	0.00940	0.0128	0.0266	0.0461

Ukázka protokolu perkolačního testu odpadu



Se	0.00143	0.00143- 0.00196	0.00143- 0.00315	0.00143- 0.00593	0.00143- 0.0101	0.00143- 0.0257	0.00143- 0.0507
V	0.00142	0.00142- 0.00194	0.00142- 0.00314	0.00142- 0.00592	0.00142- 0.0100	0.00142- 0.0257	0.00142- 0.0507
Zn	0.103	0.123	0.152	0.226	0.329	0.693	1.41
DOC	49.1	67.3	86.6	103	117	125	170
PHI	0-0.00209	0-0.00418	0-0.00656	0-0.00935	0-0.0135	0-0.0292	0-0.0541
TDS	1297	2024	2877	4037	5447	10560	18653
Cl	1.54	2.39	4.00	5.72	7.56	12.7	18.3
F	0-0.418	0-0.627	0-0.866	0.294-1.16	0.680-1.55	2.20-3.07	4.28-5.15
SO₄	18.0	25.1	30.8	35.0	39.2	51.1	84.2

The end of result part of the attachment of the Certificate of Analysis

Remarks:

All the leaching experiments as well as the chemical analyses were performed in ALS Czech Republic, s.r.o.

When only 1 value is given in the "cumulative amount table" above it means that the analysis of this parameter in the given fraction and in all the previous fractions were greater than LoD.

If lower level in the "cumulative amount table" above is given it corresponds to the evaluation when the "less than results" of analyses of individual parameters are taken into the evaluation as zero (0.000 µg/L).

If upper level in the "cumulative amount table" above is given it corresponds to the evaluation when the "less than results" of analyses of individual parameters are taken into the evaluation as the values of the reported limit of detection (LOR).

Perkolačního loužení – detaily DIPER 4K[®]



Další normy pro provádění perkolačních výluhů



Příprava perkolačního výluhu podle holandské normy **NEN 7373:2004** se od přípravy výluhu dle zde uvedené normy **CEN/TS 14405:2004** liší v těchto bodech:

- Zrnitost odpadu pod 4 mm; při větší zrnitosti částic odpadu je vzorek nadrcen pod 4 mm.
- Výška sloupce vzorku v koloně jen 20 cm (4x vnitřní průměr); trvání testu 3 týdny, neboť maximální poměr $L/S = 4.0 \text{ L/kg}$.
- Potřebné množství vzorku 0.50 kg oproti min. 2.5 kg pro 50mm kolonu.

Tab. 3: Nejdůležitější požadavky na perkolační loužení podle německé normy **DIN 19528**

Příprava perkolačního výluhu požadovaná podle německé normy **DIN 19528**, se od postupu dle zde uvedené normy liší více, nejdůležitější požadavky jsou ve vedlejší tabulce.

Oblast působnosti	Společné testování vyluhování anorganických a organických látek. Maximální velikost zrna <u>do 32 mm</u> (když je zrnitost větší než 32 mm, je drcení možné).
Základní charakteristika (odpadu) – kompletní test	Čtyři frakce eluátu s $L/S = \underline{0.30 \pm 0.05}$; $\underline{1.0 \pm 0.2}$; $\underline{2.0 \pm 0.4}$; $\underline{4.0 \pm 0.8 \text{ L/kg}}$.
Testování splnění kritérií	Jedna frakce eluátu pro $L/S = 2.0 \text{ L/kg}$
Rozměry kolony	Vnitřní průměr 5 – 10 cm (minimálně 2x maximální průměr zrna). Výška vzorku v koloně min. 4 x průměr kolony.
Doba saturace	2 h
Kontaktní čas	5 h

System pro perkolační loužení DIPER 4K®



DĚKUJEME ZA POZORNOST!

Veškeré dotazy na provádění perkolačních výluhů směřujte na Ing. Tomáše Boudu, CSc.:

Tomas.Bouda@ALSglobal.com

+420 602 144 727

Technické problémy týkající se systému DIPER 4K® a jeho dodání směřujte na

ing. Petra Podhájeckého, CSc.:

DIRAM@DIRAM.cz

+420 603 713 834

