

**ALS Laboratory Group**

ANALYTICAL CHEMISTRY & TESTING SERVICES



**ALS Czech Republic, s.r.o., Na Harfě 336/9, 190 02 Praha 9**  
**Laboratoř Česká Lípa, Bendlova 1687/7, 470 01 Česká Lípa**



**POROVNÁNÍ DVOUSTUPŇOVÉ VSÁDKOVÉ ZKOUŠKY  
VYLUHOVATELNOSTI ZRNITÝCH ODPADŮ A KALŮ PROVÁDĚNÉ  
PODLE NORMY ČSN EN 12457-3 S JEDNOSTUPŇOVOU VSÁDKOVOU  
ZKOUŠKOU VYLUHOVATELNOSTI ZRNITÝCH ODPADŮ A KALŮ  
PROVÁDĚNOU PODLE NORMY ČSN EN 12457-4.**

**Tomáš Bouda**

*Right solutions....  
....Right partner*

# Úvod

V tomto příspěvku je porovnána příprava výluhu dle **ČSN EN 12457-4** „**Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalně a pevné fáze 10 L/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)**“

s přípravou výluhu podle normy **ČSN EN 12457-3** „**Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů Část 3: Dvoustupňová vsádková zkouška při poměrech kapalně a pevné fáze 2 L/kg a 8 L/kg pro materiály s vysokým obsahem sušiny a zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)**“ .

Přípravu dvoustupňového výluhu provádíme v naší laboratoři pro potřeby našich skandinávských zákazníků. Jsou diskutovány rozdíly v přípravě obou typů výluhů, jejich přednosti a nedostatky.



# ZRNITOST ZKOUŠENÉHO VZORKU A JEHO MNOŽSTVÍ POTŘEBNÉ K CHEMICKÉ ANALÝZE

Zrnitost zkoušeného vzorku závisí na jeho navážce, se zvyšující zrnitostí by měla obecně růst s druhou a vyšší mocninou efektivní velikosti zrna.

Úpravy zkoušeného vzorku pro přípravu vodného výluhu podle norem **ČSN EN 12457-4** a **ČSN EN 12457-3** se liší jen ve výstupní velikosti částic. Podle **ČSN EN 12457-4** se výluh připravuje z materiálu, jehož velikost částí je alespoň z 95 % menší než **10 mm**. V případě normy **ČSN EN 12457-3** je požadovaná velikost částic **4 mm**. Má-li materiál zrnitost z více než 5 % větší než je požadováno, musí se nadsítná frakce nadrtit pod 10 mm resp. pod 4 mm. Postupy podle obou norem jsou obdobné, liší se jen velikost síta, kterým se testuje výsledná zrnitost materiálu.



# ÚPRAVA VZORKU PODLE OBOU NOREM

**ČSN EN 12457-3**

Požadavek na zrnitost  
z 95 % menší než **4 mm**

**ČSN EN 12457-4**

Požadavek na zrnitost  
z 95 % menší než **10 mm**

Je nadsítné frakce více než 5 %?

**ANO**

Je-li vzorek příliš vlhký,  
usuší se při max. 40 C

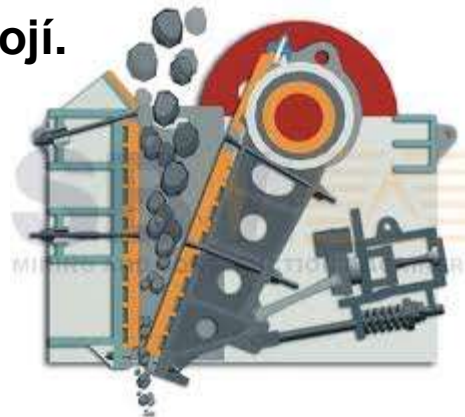
Z nadsítné frakce se odeberou  
nerozložitelné příměsi a nadrtí  
se pod 4 mm resp. pod 10 mm.

Podsítná a nadsítná frakce se spojí.

Stanoví se sušina a jde se  
na přípravu výluhu.

**NE**

Stanoví se sušina a jde se  
na přípravu výluhu



# PŘÍPRAVA VÝLUHU PODLE OBOU NOREM

## ČSN EN 12457-3

Stanovení sušiny, musí být DR > 33.3 %

1. stupeň L/S = 2 L/kg, 6 hod, 5-10 rpm

$M_D = 175$  5 g, přidá se  $L_2 = M_D \cdot (3 - 100/DR)$   
vody

## ČSN EN 12457-4

Stanovení sušiny, musí být DR > 10.0 %

Jednostupňové vyluhování L/S= 10 kg/L

24 hod, 5-10 rpm,  $L_{10} = M_D \cdot (11 - 100/DR)$ ,  
 $M_D$  dle požadovaného objemu eluátu

15min usazování, separace eluátu filtrací přes filtr 0.45  $\mu$ m

Objem eluátu  $VE_1$ , typicky je 175 – 225 mL.

Filtrace většinou nestačí a použije se nejprve centrifugace a někdy též předfiltrace.

2. stupeň L/S = 8 L/kg, 18 hod, 5-10 rpm

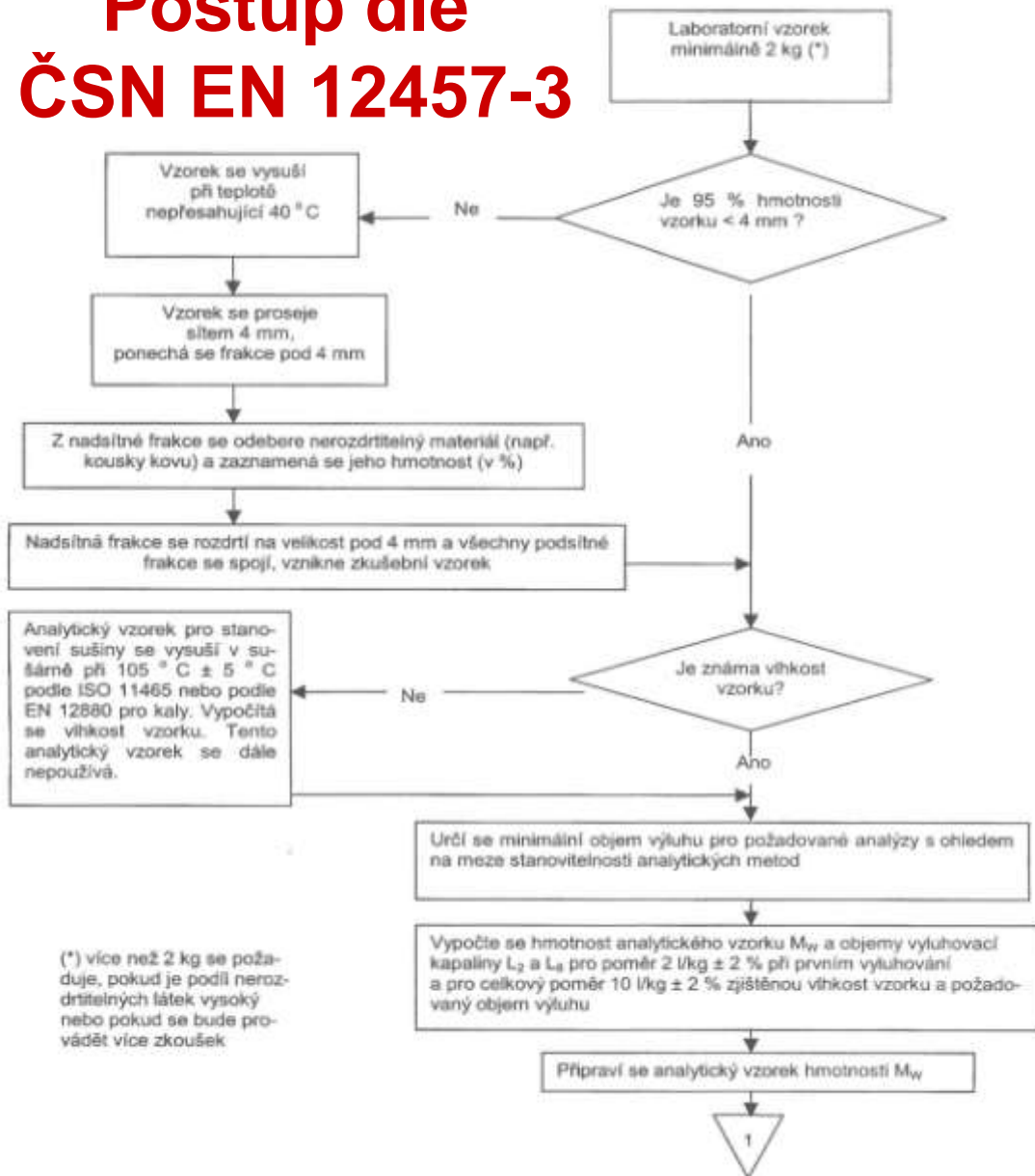
Ke zbytku vzorku i s filtry se přidá  $L_8 = 1400$  mL  
vody, další postup separace kapalných fází  
je podobný a i když je obsah vodné fáze  
větší, centrifugace a předfiltrace je obvykle  
též nutná.

Postup je obdobný, ale vzhledem

k poměru L/S=10 kg/L je separace výluhu  
jednodušší, i když obvykle centrifugace a  
předfiltrace je nutná též!



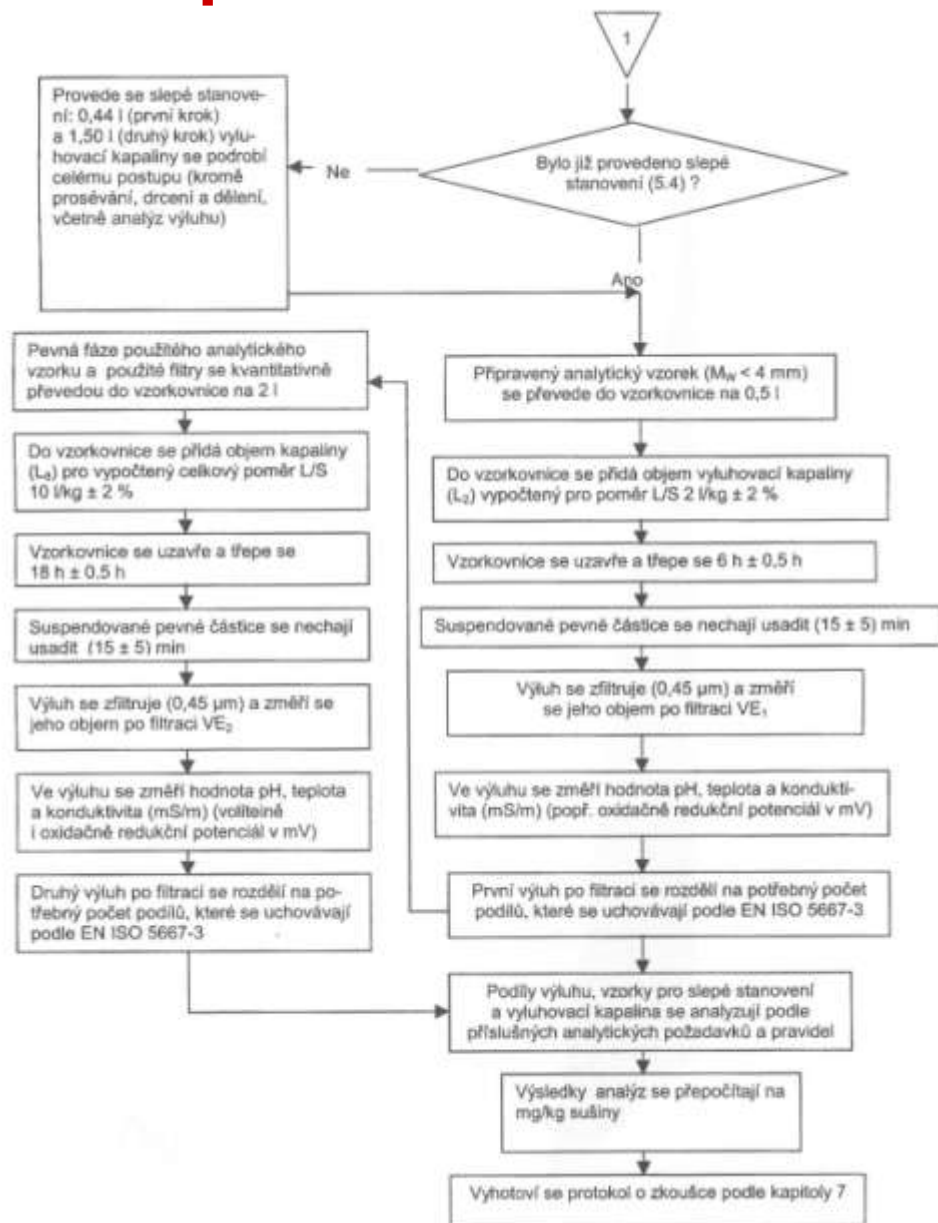
# Postup dle ČSN EN 12457-3



(\*) více než 2 kg se požaduje, pokud je podíl nerozdrtitelných látek vysoký nebo pokud se bude provádět více zkoušek



# Postup dle ČSN EN 12457-3



# Problematické pasáže přípravy výluhu

ČSN EN 12457-3 je určena pro odpady anorganického původu s vysokým obsahem sušiny. V případě odpadů se sušinou nižší než 33.3 % se dle normy pokračuje krokem 2, ale není jasné, zda se louží **18 hod** resp. **24 hod**, což by byl postup jako dle **ČSN EN 12457-2**.

Norma uvádí též požadavek na to, že by se během vyluhování mělo zabránit usazování pevné fázi ve vzorkovnici, což není problém při použití rotačního třepání způsobem „hlava – pata“.

Další požadavek normy, že by se mělo **zabránit nadměrnému odírání částic** vedoucímu k významnému zmenšení jejich velikosti je spíše deklarativní. I při nejnižších možných otáčkách 5 rpm dojde v některých případech k rozpadu louženého odpadu na jednotlivá zrna.

Není-li možno **dokončit filtraci během 1 hod**, je možno před vlastní filtrací použít další postupy, zejména centrifugaci. **Prakticky je spíše výjimkou nepoužití centrifugace.**

Norma též uvádí, že se změří objem výluhu po filtraci  $VE_2$ . Tento požadavek považuji za nadbytečný ze všech hledisek a měl by se při revizi této normy vypustit (to ostatně platí i pro normu **ČSN EN 12457-4**, kdy postačuje přefiltrovat též jenom množství výluhu potřebné k provedení všech požadovaných analýz).





# Slepé stanovení

## Slepé stanovení pro ověření vyluhovacího procesu

Norma **ČSN EN 12457-3** předepisuje provádění slepých stanovení pro ověření vyluhovacího procesu. Vyluhovací voda o objemu **0,44 L** (pro první krok) a vyluhovací voda o objemu **1,50 L** (pro druhý krok) jsou podrobeny celému vyluhovacímu procesu, včetně analýz.

Tyto dva výluhy ze slepého stanovení musí splňovat minimálně následující požadavky:

*a) v každém z obou výluhů koncentrace každé sledované složky ve výluhu ze slepého stanovení musí být menší než 20 % koncentrace stanovené ve výluhu odpadu*

*b) nebo menší než 20 % limitní hodnoty pro výluh, s níž má být výsledek porovnáván. Sledované složky jsou všechny složky, které jsou stanovovány ve výluhu analyzovaného odpadu.*



# VYJADŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ DLE ČSN EN 12457-3

## Výpočty pro první krok při L/S = 2

Množství složky vyluhované ze zkoušeného materiálu vztažené na sušinu původního materiálu  $A_2$  se počítá podle vztahu

$$A_2 = C_2 \cdot [(L_2/M_D) + (MC/100)] \quad (2.1)$$

$A_2$  je množství vyluhované složky v sušině při L/S = 2 (v mg/kg sušiny);

$C_2$  koncentrace dané složky v prvním výluhu L/S = 2 (v mg/L);

$L_2$  použitý objem vyluhovací kapaliny (v L);

$M_D$  hmotnost vysušeného analytického vzorku (v kg) použitá k přípravě výluhu;

**MC** vlhkost (**M**oisture **C**ontent), vyjádřená v procentech sušiny

## Výpočty pro první krok při L/S = 2 po zjednodušení

Při prověřování vztahu (2.1) se ukázalo, že k výpočtu  $A_2$  nejsou třeba veličiny  $L_2$ ,  $M_D$  ani MC a že lze zjednodušeně psát

$$A_2 = 2 \cdot C_2 \quad (2.2)$$



# VYJADŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ DLE ČSN EN 12457-3

## Výpočty pro druhý krok při L/S = 8

Celkové množství složky vyluhované ze zkoušeného materiálu vztažené na sušinu původního materiálu  $A_{2-10}$  se počítá podle vztahu

$$A_{2-10} = C_2 \cdot (VE_1/M_D) + C_8 \cdot [(L_2 + L_8 - VE_1)/M_D + (MC/100)] \quad (3.1)$$

$A_{2-10}$  je celkové množství vyluhované složky v sušině při L/S = 10 (v mg/kg sušiny);

$C_8$  koncentrace dané složky v druhém výluhu s L/S = 8 (v mg/L);

$L_8$  objem vyluhovací kapaliny použité při druhém vyluhování (v L);

$VE_1$  objem zfiltrovaného prvního výluhu (v L);

## Výpočty pro druhý krok při L/S = 8 po zjednodušení

I vztah (3.1) lze podstatně zjednodušit

$$A_{2-10} = C_2 \cdot k_{2-10} + C_8 \cdot (10 - k_{2-10}) \quad (3.2)$$

kde  $k_{2-10} = VE_1/M_D \quad (3.3)$





Results of two stage batch test analysis

Sample label:		H13036144 L/S2	H13036144 L/S2-L/S10
Lab. ID:		PR1287651001	PR1287651002
Analyses	unit	L/S 2	L/S 10
Dry matter @ 105 °C	[%]	92.6	92.6
Mass of Analytical Sample	[g]	189	189
Volume of Eluate L/S = 2	[mL]	251	--
Volume of Water added for L/S = 2	[mL]	336	--
Volume of Water added for L/S = 8	[mL]	--	1400
pH	--	11.9	11.9
Electrical Conductivity @ 25 °C	[mS/m]	447	260
Temperature	°C	23.1	24.6
Dissolved Organic Carbon	[mg/kg DW]	50.0	76
Chloride	[mg/kg DW]	192.2	11.0
Fluoride	[mg/kg DW]	<0.4	3.43
Sulphate as SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/kg DW]	13.4	101
Antimony	[mg/kg DW]	<0.002	<0.01
Arsenic	[mg/kg DW]	<0.002	0.012
Barium	[mg/kg DW]	0.300	1.07
Cadmium	[mg/kg DW]	<0.001	<0.005
Chromium	[mg/kg DW]	<0.01	<0.05
Copper	[mg/kg DW]	0.018	0.040
Lead	[mg/kg DW]	<0.002	<0.01
Mercury	[mg/kg DW]	<0.00002	<0.0001
Molybdenum	[mg/kg DW]	0.0078	0.026
Nickel	[mg/kg DW]	<0.006	<0.03
Selenium	[mg/kg DW]	<0.01	<0.05
Vanadium	[mg/kg DW]	<0.01	<0.05
Zinc	[mg/kg DW]	0.036	<0.02

Test method specification: ČSN EN 12457-3 Characterisation of waste - Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 L/kg and 8 L/kg for materials with high solid content particle size below 4 mm (without or with size reduction).

Test specification, deviations, additions to or exclusions from the test specification:

# VYJADŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ DLE ČSN EN 12457-3

Jediné potřebné vstupní hodnoty k výpočtům koncentrací  $A_2$  a  $A_{2-10}$  jsou sušina resp. podíl sušiny  $DR$ , navážka analytického vzorku k přípravě výluhu  $M_W$  a objem zfiltrovaného prvního výluhu  $VE1$  a konečně stanovené koncentrace složky v prvním  $C_2$  a ve druhém výluhu  $C_8$ . Místo  $M_W$  je možno použít  $M_D$ , tj. hmotnost sušiny analytického vzorku použité k přípravě výluhů, neboť platí jednoduchý vztah

$$M_D = M_W \cdot DR/100 \quad (3.4)$$



# VYJADŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ DLE ČSN EN 12457-4

Analýzy jednostupňového výluhu získaného vyluhovací zkouškou dle **ČSN EN 12457-4** poskytují hodnoty koncentrací jednotlivých složek výluhu, vyjádřené v mg/L nebo v µg/L. Konečné výsledky se vyjadřují jako množství vyluhované složky vztažené k celkové hmotnosti vzorku v mg/kg sušiny. Výpočty uvedené v normě lze také zjednodušit.

Množství složky vyluhované ze zkoušeného materiálu vztažené na sušinu původního materiálu **A** se podle normy počítá podle vztahu

$$A = C \cdot [(L/M_D) + (MC/100)] \quad (4.1)$$

**A** je množství vyluhované složky v sušině při  $L/S = 10$  (v mg/kg sušiny);

**C** koncentrace dané složky ve výluhu  $L/S = 10$  (v mg/L);

**L** použitý objem vyluhovací kapaliny (v L);

Vztah (4.1) lze zjednodušeně psát

$$A = 10 \cdot C \quad (4.2)$$

Na rozdíl od vztahů (2.2) a zejména (3.2) je výpočet dle (4.2) intuitivní a běžně používaný.



# ZÁVĚRY

Jsou uvedeny zjednodušené vztahy k výpočtům koncentrací vyluhovatelnosti jednotlivých složek s ohledem na použitý typ výluhu a na použitou normu.

V České republice se v oblasti nakládání s odpady používá především **jednostupňová vsádková zkouška** dle **EN 12457-4** při poměru kapalné a pevné fáze **L/S = 10 L/kg**, s dobou **loužení 24 hod** a s případnou úpravou zrnitosti **pod 10 mm**.

Ve Skandinávii se mnohem častěji používá k charakterizaci odpadů **dvoustupňová vsádková zkouška** dle **EN 12457-3** při poměrech vodné a pevné fáze **L/S = 2 L/kg** resp. **L/S = 8 L/kg**, při době **loužení 6 hod** resp. **18 hod** a s případnou úpravou zrnitosti **pod 4 mm**. Za prakticky stejnou celkovou dobu loužení má druhý postup hlavní výhodu v tom, že umožňuje posoudit kinetiku loužení jednotlivých složek:

- Platí-li pro vyluhovatelnost složky  $A_2 \gg A_{2-10}$ , je daná složka velmi mobilní, snadno se uvolňuje do kapalné fáze a představuje nebezpečí pro kontaminaci okolí skládky, je-li testovaný odpad na skládku uložen. Takto se např. chovají rozpustné soli, jako jsou chloridy či dusičnany (v ukázkovém protokolu chloridy,  $A_2 = 192 \text{ mg/kg suš.}$  a  $A_{2-10} = 11 \text{ mg/kg suš.}$ ).



# ZÁVĚRY

- Platí-li pro vyluhovatelnost složky  $A_2 > A_{2-10}$ , je daná složka na počátku uvolněna do kapalně fáze. Později se však její koncentrace v kapalně fázi snižuje, buď v důsledku změny chemismu výluhu, nebo v důsledku adsorpce složky na povrchu pevně fáze.
- Platí-li pro vyluhovatelnost složky  $A_2 < A_{2-10}$ , uvolňuje se posuzovaná složka více při dlouhodobějším loužení. Může jít o případ, kdy v důsledku loužení dojde k rozmělnění zrna a k efektivnějšímu vyloužení složky v čase. Nebo může jít o případ, kdy dojde v čase ke změně chemismu výluhu, v důsledku čehož se některá složka může loužit efektivněji než na počátku loužení (v ukázkovém protokolu jde např. o **sírany** uvolňované pravděpodobně z  $\text{CaSO}_4$ ,  $A_2 = 13.4 \text{ mg/kg suš.}$  a  $A_{2-10} = 101 \text{ mg/kg suš.}$ , a o **Ba**,  $A_2 = 0.30 \text{ mg/kg suš.}$  a  $A_{2-10} = 1.07 \text{ mg/kg suš.}$ ).

Pokud se ve Skandinávii nepoužije dvoustupňový výluh dle **EN 12457-3**, tak se použije jednostupňová vsádková zkouška dle **EN 12457-2** s poměrem kapalně a pevně fáze **L/S = 10 L/kg**, s dobou **loužení 24 hod** a s případnou úpravou zrnitosti zkoušeného odpadu pod **4 mm**.



# ZÁVĚRY

## Poznámky:

V mezidobí po odeslání příspěvku do sborníku bylo zjištěno, že důvodem používání dvoustupňového výluhu dle **EN 12457-3** není ani tak zkoumání kinetiky loužení, ale to, že tento způsob dvoustupňového loužení lépe simuluje dříve používané zdlouhavé loužení na koloně. Při hodnocení odpadu se totiž výlučně používají hodnoty  $A_{2-10}$  a k hodnotám  $A_2$  se nijak nepřihlíží, i když se v souhlase s normou reportují na protokolech.

Příprava výluhu podle normy **EN 12457-3** je značně složitější a náročnější na čas, zejména první stupeň loužení. Norma požaduje provedení slepého stanovení s každou várkou vzorků, byť se jedná někdy jen o 1 vzorek.





***Děkuji Vám za pozornost!***

**Tomas.Bouda@ALSglobal.com**

**487 828 500, 602 144 727**

