

Ing. Jana Zuberová, Ing. Dagmar Sirotková

Přínosy nových výluhových testů monolitických odpadů

Monolitické odpady (MO) - charakteristika

- vznikají fyzikálně-chemickou úpravou NO (např. stabilizací nebezpečných odpadů ze spalování průmyslového a komunálního odpadu, nejčastěji cementem)
- vlastnosti: fyzikálně-chemická homogenita a stabilita, výskyt ve velkých, pevných a soudržných blocích nebo kusech materiálu, trvale omezená vyluhovatelnost kontaminujících látek
- v právních předpisech dosud nejsou definovány, termín stabilizované odpady

Speciální výluhové testy MO

- hodnocení vyluhovatelnosti škodlivých látek z MO před přijetím na skládku,
- jednotné evropské technické specifikace:
 - prCEN/TS 15862: Charakterizace odpadů - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti - Jednostupňová vsádková zkouška vyluhovatelnosti pro monolitické odpady při stanoveném poměru kapalně fáze k ploše povrchu (L/A) pro zkoušené podíly vzorku se stanovenými minimálními rozměry
 - prCEN/TS 15863: Charakterizace odpadů - Základní charakterizační zkouška chování při vyluhování - Dynamická zkouška vyluhování monolitických materiálů s pravidelně se opakující obnovou výluhu za stanovených zkušebních podmínek
 - prCEN/TS 15864: Charakterizace odpadů - Základní charakterizační zkouška chování při vyluhování - Dynamická zkouška vyluhování monolitických materiálů s neustálou obnovou výluhu za stanovených zkušebních podmínek

Kritéria pro přijímání MO na skládky

- Rozhodnutí Rady 2003/33/ES, kterým se stanoví kritéria a postupy pro přijímání odpadů na skládky, kritéria pro zrnité odpady, pro MO nejsou stanovena
- jejich stanovení je v kompetenci členských států EU
- většina členských států (včetně ČR) nemá stanovena ani kritéria, ani zavedeny odpovídající výluhové testy MO
- monolitické odpady se zkouší a hodnotí podle postupů určených pro zrnité odpady

Provedení výluhových testů MO

- prCEN/TS 15862 je jednostupňová zkouška se stanoveným poměrem objemu vyluhovací kapaliny ku ploše povrchu zkušebního vzorku L/A $12 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. Vyluhování zkušebního vzorku MO geometrického tvaru v demi vodě probíhá po dobu 24 hodin za stálého míchání
- prCEN/TS 15863 určuje uvolňování kontaminujících látek z MO jako funkci času. Stanovený poměr objemu vyluhovací kapaliny ku ploše povrchu zkušebního vzorku L/A je $8 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. Demi voda obnovována v předem stanovených časových intervalech (krocích) po dobu 36/64 dní a tím je získáno 8/9 frakcí výluhů
- zkušební vzorky MO geometrického tvaru o minimálních rozměrech 4 cm ve všech směrech

Výsledky výluhových testů MO

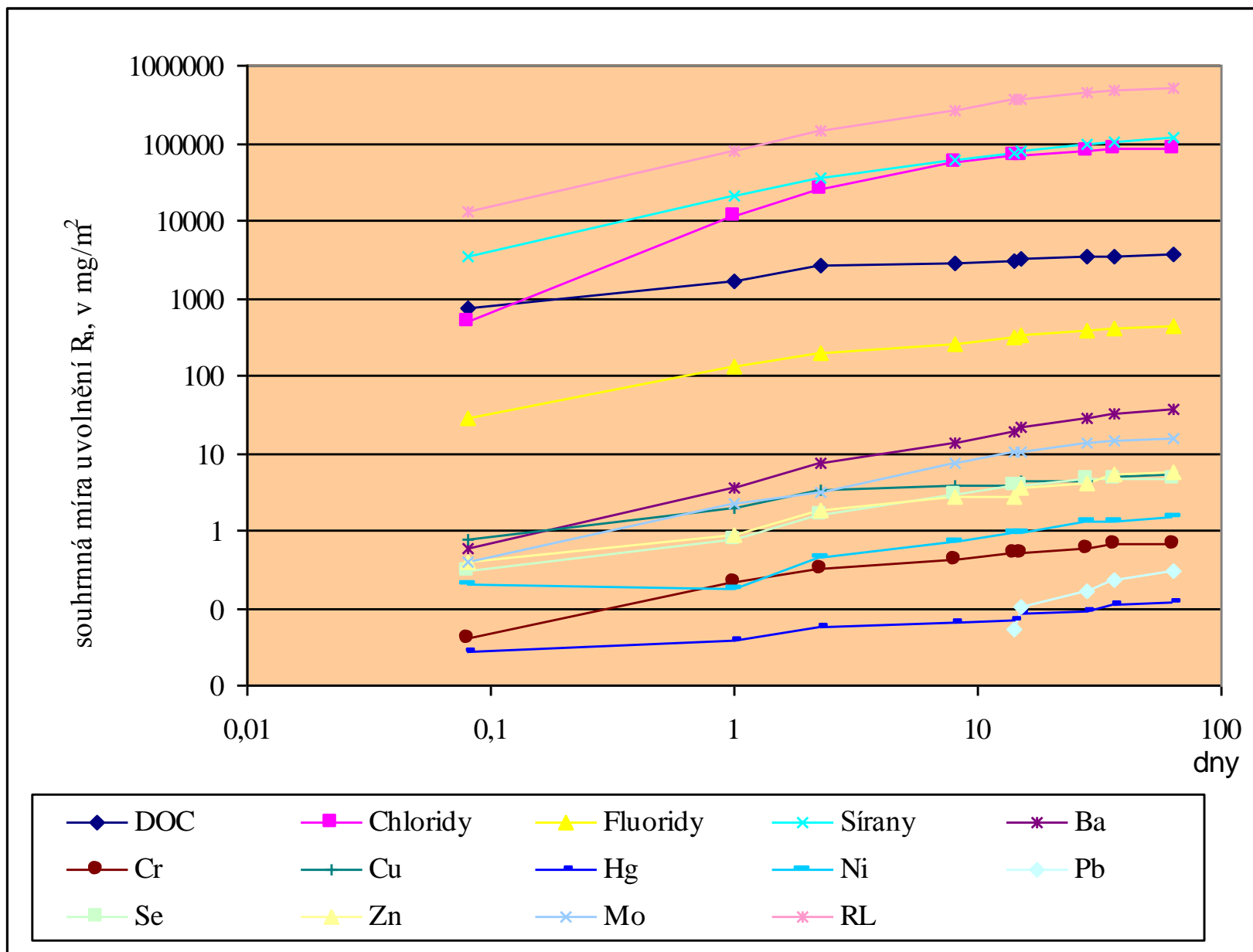
- analýza všech výluhů v rozsahu stanoveném přílohou č. 2 a referenčními metodami chemické analýzy výluhů uvedenými v příloze č. 12 vyhlášky č. 294/2005 Sb. → koncentrace jednotlivých složek ve výluzích, v mg nebo $\mu\text{g/l}$
- výpočet míry uvolnění každé složky vztažené na jednotku plochy povrchu vzorku v každém kroku a souhrnné míry uvolnění po 9. kroku, v mg/m^2
- porovnání s limitními hodnotami srovnatelných ukazatelů (např. kritéria pro přijetí MO na skládky platná v Belgii-Vlámsku, Nizozemsku a Velké Británii)
- grafické znázornění souhrnné míry uvolnění jako funkce času, identifikace mechanismu uvolňování složek (difuze, rozpouštění, vymývání, popř. jejich kombinace)

Přínosy nových výluhových testů monolitických odpadů



Kritéria		Belgie-Vlámsko		Nizozemsko		Velká Británie			
ukazatel	R ₉ v mg/m ²	limitní hodnoty	hodnocení	limitní hodnoty	hodnocení	lim.hodn. S-OO	hodnocení	lim.hodn. S-NO	hodnocení
DOC	3742	-		-		a)		a)	
Chloridy	86473	-		250000	*	10000	#	20000	#
Fluoridy	424	-		2500	*	60	#	200	#
Sírany	114352	-		250000	*	10000	#	20000	#
As	<0,08	270	*	50	*	1,3	*	20	*
Ba	37,6	-		1500	*	45	*	150	*
Cd	<0,02	11	*	5	*	0,2 (0,03) b)	*	1 (0,04) b)	*
Cr _{celk}	0,7	550	*	500	*	5	*	25	*
Cu	5,3	250	*	500	*	45	*	60	*
Hg	0,12	8	*	1	*	0,1 (0,01) b)	#	0,4 (0,01) b)	*
Ni	1,5	150	*	400	*	6	*	15	*
Pb	0,3	600	*	1000	*	6	*	20	*
Sb	<0,2	-		50	*	0,3	*	2,5	*
Se	4,5	-		60	*	0,4	#	5	*
Zn	5,6	900	*	800	*	30	*	100	*
Mo	15,9	-		900	*	7	#	20	*
RL	512675	-		-		-		-	
Bromidy		-		5000		-		-	
CN _{celk} ⁻		-		220		-		-	
CN _{uvol} ⁻		-		20		-		-	
Co		-		60		-		-	
Sn		-		50		-		-	
V		-		1500		-		-	
W		-		250		-		-	

Přínosy nových výluhových testů monolitických odpadů

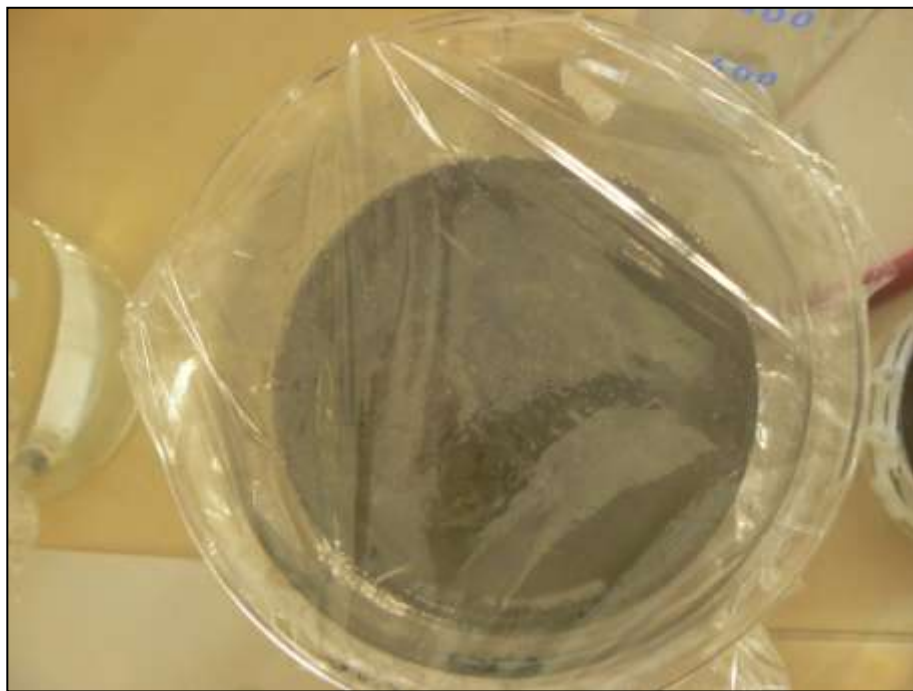


Přínosy nových výluhových testů MO a jejich výsledků k hodnocení odpadů

- lépe odrážejí skutečné situace na skládce: totožný mechanismus vyluhování a obtékání průsakové vody okolo bloku MO
- nyní se monolity zkouší a hodnotí podle postupů určených pro zrnité odpady po předchozím podrcení → rozdílný mechanismus vyluhování kontaminantů z obou druhů odpadů
- možnost získání časových závislostí množství uvolněných kontaminujících látek pro odhad dlouhodobého vyluhovacího chování MO při skládkování
- přijetí a zavedení odpovídajících speciálních výluhových testů je jedním z předpokladů pro hodnocení monolitických odpadů podle speciálních kritérií pro jejich přijímání na skládky

Problematika zavádění nových výluhových testů MO

- soudržnost vzorku MO během testu a MO při skládkování závisí na materiálu zdrojového odpadu a množství cementu, v některých zemích EU množství stabilizačního prostředku omezeno na max. 25 % hmotnosti odpadu, stanovena min. pevnost ($0,1 \text{ N/mm}^2$) a max. propustnost ($k_f < 10^{-8} \text{ m/s}$) vznikajícího monolitu



Problematika zavádění nových výluhových testů MO

- výběr vyluhovacích nádob a pomocných zařízení (podpěry, míchadla)
Použití materiálu nezpůsobujícího kontaminaci výluhů, vhodná velikost v závislosti na velikosti vzorků a množství vyluhovací kapaliny (odlišný poměr L/S), omezení volného přístupu vzduchu do nádob;
- způsob provedení slepých pokusů je stanoven stejně u obou testů: v případě 24 hodinového se provádí stejně jako test, bez vzorku, u 36/64 denního se provede také jen 24 hodinové vyluhování, krokové vyluhování po celou dobu není předepsáno;
- časová (28 dnů tuhnutí vzorku MO, 36, popř. 64 dnů testování) a finanční (8/9 analýz výluhů) náročnost provádění základního charakterizačního testu, ověřovací test je sice jen 24 hodinový, ale zatím nejsou stanovena odpovídající porovnávací kritéria;
- rozsah stanovovaných složek výluhů, ukazatele dosud zavedených kritérií pro přijímání MO na skládky se liší navzájem i od rozsahu stanoveného Rozhodnutím a vyhláškou.

Přínosy nových výluhových testů monolitických odpadů

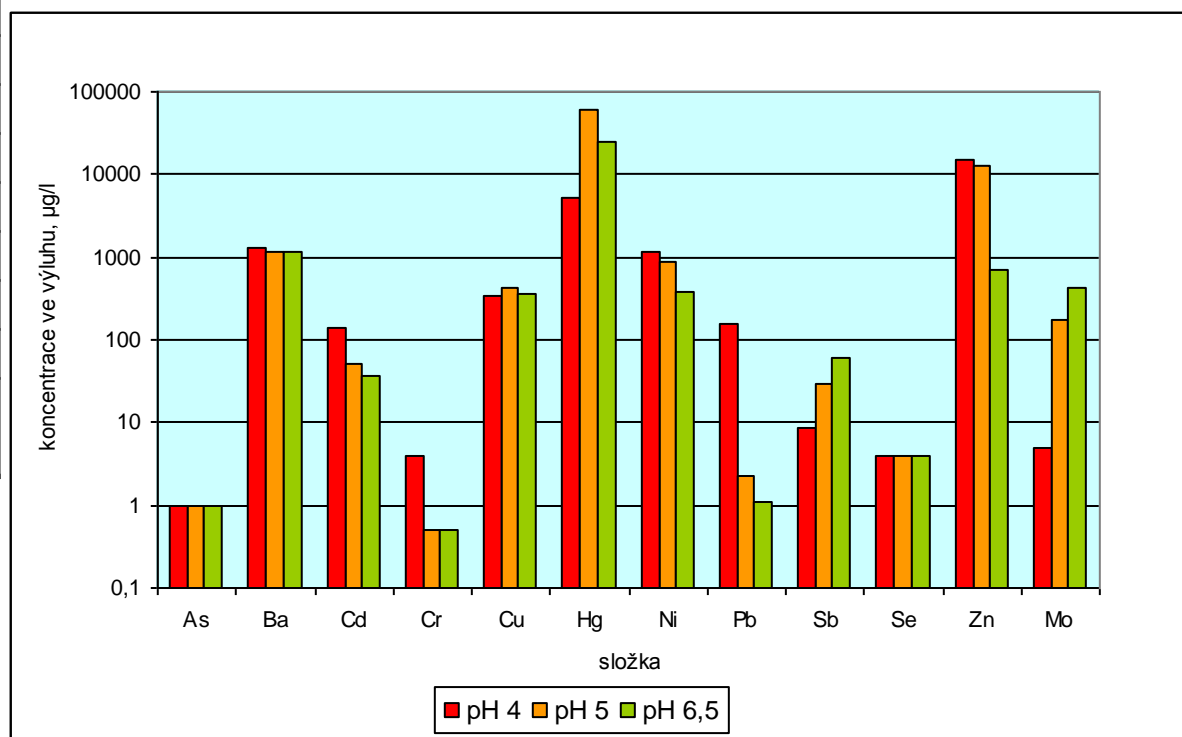
Test vlivu pH na vyluhování odpadů dle CEN/TS 14997



- pro všechny druhy odpadů, vzorky podrceny a umlety pod 1 mm; zkušební podíly o hmotnosti 60/30/15 g sušiny odpadu vyluhovány v demineralizované vodě s přídavkem HNO_3/NaOH v daném poměru vyluhovací kapaliny a pevného podílu $L/S = 10 \text{ l/kg}$
- kontinuální kontrola a úprava hodnoty pH suspenze (pH-stat test) a neustálé míchání po dobu 48 hodin
- v plném rozsahu výluhového testu požadováno nejméně 9 konečných hodnot pH v rozsahu pH 4 - pH 12 (8 hodnot pH dosažených přídavkem kyseliny/zásady a 1 hodnota vlastní pH odpadu)
- výsledky: koncentrace složek (vybrané kovy) ve výluzích, v $\mu\text{g/l}$, odlišné při různých hodnotách pH

Ukázka vybraných výsledků pH-stat testu

ukazatel	MONOLIT IV			POPÍLEK 190113		
	pH 4	pH 5	pH 6,5	pH 4	pH 5	pH 7
v µg/l						
As	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ba	1270	1170	1160	129	103	130
Cd	138	51,2	37,7	552	493	221
Cr _{celk.}	4,03	<0,5	<0,5	531	9,5	<0,5
Cu	338	430	351	8030	882	30,1
Hg	5180	60800	24700	144	1240	699
Ni	1130	883	373	834	577	247
Pb	152	2,29	1,07	2110	365	0,98
Sb	8,4	29,1	59,7	82	29,5	36,9
Se	<4	<4	<4	56	65	59
Zn	14700	12400	692	21600	21600	9000
Mo	<5	173	423	12,6	35,2	129
ANC						
mol H+/kg	5,91	4,76	4,35	0,26	0,15	0



Přínosy a omezení pH-stat testu

- výsledky využitelné ke zjištění úrovně dostupnosti jednotlivých složek při různých hodnotách pH, ke stanovení odolnosti odpadu vůči působení kyseliny nebo zásady, určení trendů chemického chování odpadu a jeho modelování
- náročnost provedení, především k výzkumným účelům nebo k charakterizaci odpadu - základní popis před uložením na skládku
- provádění v plném rozsahu požadovaném specifikací (vyluhování při 9 hodnotách pH, s odchylkou max. 0,2 jednotky pH, pro jeden vzorek odpadu) by vyžadovalo laboratorní zařízení na kontinuální kontrolu pH s automatickým dávkováním kyseliny nebo zásady a s omezeným přístupem vzduchu
- při určování rozsahu provedení testu je také třeba uvažovat chemické reakce mezi odpadovým materiálem a vyluhovací kapalinou, které mohou zkreslit výsledky výluhového testu

Právní předpisy

Rozhodnutí Rady 2003/33/ES ze dne 19. prosince 2002, kterým se stanoví kritéria a postupy pro přijímání odpadů na skládky podle zásad stanovených článkem 16 a přílohou II **směrnice Rady 1999/31/ES** ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů

- stanovení kritérií pro monolitické odpady je přeneseno na jednotlivé členské státy
- požadavek, aby kritéria byla stanovena pro skládky nebezpečných odpadů a pro skládky odpadů neklasifikovaných jako nebezpečné, které přijímají nebezpečný odpad
- tato kritéria mají zajistit stejnou úroveň ochrany ŽP, jaká je dána mezními hodnotami pro zrnitý odpad

Právní předpisy

Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech

- pojem monolitický odpad ani zvláštní ustanovení týkající se MO nejsou součástí zákona
- ustanovení týkající se všeobecných povinností při nakládání s odpady
- zvláštní ustanovení pro spalování odpadů: 22, odst. (2)
Technické požadavky pro nakládání s odpady vzniklými při spalování NO ve spalovnách stanoví ministerstvo vyhláškou.
- 6 Zařazování odpadů podle kategorií: nebezpečná vlastnost H15 Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do ŽP při nebo po odstraňování; uvedeny na seznamu NO (1901..* a 1903..*)

Právní předpisy

Vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady

- 8 a 9 určují technické požadavky na nakládání s odpady vzniklými při spalování NO a nakládání se stabilizovanými odpady
- 4, odst. (7) Na skládky skupiny S-ostatní odpad lze NO ukládat pouze tehdy, když a) jsou upraveny stabilizací, která zamezí možnost jejich reakce s jinými ukládanými odpady a s prostředím skládky a jejich vodný výluh nepřekročí nejvýše přípustné hodnoty výluhové třídy II (ovšem po zrušení skládek S-OO2 už pouze na skládky S-NO)
- Příloha č. 2 Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti
- Příloha č. 7 Hodnocení odpadů upravených stabilizací před jejich uložením na skládku

Pracovní skupina pro MO – WG2-MOW

- při GŘ ŽP Evropské komise
- úkoly naplánovány na léta 2010-**2012**:
 - návrh všeobecně použitelné definice MO, s ní související technická kritéria
 - postupy pro charakterizaci MO
 - kritéria pro přijímání MO na skládky
 - mezní hodnoty složek výluhů z MO
- předseda této skupiny je O. Hjelmar z Dánska (problematika výluhových testů MO a odpady ze spalování KO)

Letošní rok by tedy měl být pro **monolitické odpady** přelomový!

Ing. Jana Zuberová, Ing. Dagmar Sirotková

Přínosy nových výluhových testů monolitických odpadů