



Laboratorní práce č. 10: Stanovení TOC ve vodném výluhu odpadů

Cíl práce:

Seznámení se s analytickými metodami, které se používají při hodnocení vyluhovatelnosti odpadů.

Teoretický úvod

Obsah popela při spalování tuhých paliv závisí na druhu a složení paliva, ale i na použité technologii spalování. Orientační složení popelu z uhlí je zpravidla následující: 45-55 % SiO_2 , 15-30 % Al_2O_3 , 5-20 % Fe_2O_3 , 1-5 % CaO (u většiny českého uhlí; u zahraničního může obsah CaO dosahovat až 20 %), 1-3 % MgO , asi 1,5 % TiO_2 , 0,5 % Na_2O , 1 % K_2O , 0,5-2 % SO_3 . Podle způsobu spalování může popel obsahovat 1-10 % nedopalu, tj. nespálené organické hmoty a uhlíku. U biomasy vzniká dokonalým spálením $\approx 0,2$ % popela. Fyzikální a chemické složení popelu závisí na charakteru spalované suroviny, místě jejího původu, způsobu zpracování dřeva a technologii procesu spalování. Popel obsahuje mnoho makro i mikroelementů, potřebných pro růst rostlin, většina těchto živin je původně získána z půdy a atmosféry v průběhu růstu stromu. Popel je všeobecně zásaditý s vysokým podílem vápníku, hořčíku, fosforu, draslíku a dalších prvků. Obsah uhlíku značně kolísá podle použité technologie spalování; efektivním spalováním vzniká světle hnědý popel s minimálním obsahem uhlíku. Koncentrace těžkých kovů v popelu je obecně nízká a podobná půdám, na kterých spalovaná biomasa vyrostla.

Popílek je heterogenní materiál z částic s rozdílným chemickým složením a je v přímém vztahu ke složení původního uhlí, z něhož spálením vznikl. V případě spalování fosilních paliv je tuhý zbytek vznikající ve spalovací zóně směsí sloučenin převážně na bázi hlinitokřemičitanů se střední velikostí částic kolem 15 μm . Kondenzací v chladnějších částech však vznikají vedle částic popela i submikronové částice. S rostoucími požadavky na čistotu ovzduší je v současné době vývoj zaměřen na zvýšení odlučivosti ultrajemných částic (menších než 0,5 μm). Při posuzování emisí patří popílek do první skupiny škodlivin (podle zák. 309/91 jako tuhé znečišťující látky) společně s oxidy síry, halogeny a těžkými kovy. Zdravotně nepříznivý vliv pevných částic popílku je všeobecně znám. Pevné částice působí nepříznivě nejen svým mechanickým účinkem (silikóza, specifické fibrotické reakce, chronická bronchitida a poškození respiračních funkcí), ale právě také svými sorpčními vlastnostmi.

Výběr metodiky analýzy závisí zejména na způsobu následného nakládání s odpadem. Pro účely skladování se provádí stanovení hmotnosti, konzistence, obsahu vody sušením, stlačitelnosti, pH a pachové zkoušky. Z metod chemického rozboru je závažná analýza vodného výluhu (Vyhláška MŽP 338/1997 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady). Stanovují se zejména sírany, chloridy, těžké a toxické kovy a škodlivé organické látky. Pro identifikaci látek a určení koncentrací se provádí tzv. detailní analýza. Pro organické látky se používá plynová chromatografie (GC), kapalinová chromatografie (HPLC), hmotnostní spektrometrie (MS), nukleární magnetické rezonance (NMR). Pro anorganické látky se používá atomové absorpční spektroskopie (AAS), kapalinové chromatografie a další.

Výluhy se analyzují metodami pro analýzu vody. K výluhům v přírodě dochází převážně srážkovou vodou. Ta obsahuje převážně zředěnou kyselinu sírovou a dusičnou a v našich podmínkách někdy dosahuje hodnot pH 4-5. Proto se v některých případech na vyžádání provádějí kyselé výluhy (např. kyselinou octovou).



NÁVODY PRO LABORATOŘ ENVIRONMENTÁLNÍCH RIZIK V ENERGETICE

Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů podle vyhlášky č.294/2005 Sb.

1. Vzorkování odpadů

Odběr vzorků odpadů pro hodnocení jejich vyluhovatelnosti a stanovení obsahu škodlivin v sušině dle přílohy č. 10 této vyhlášky se musí zásadně provádět tak, aby odebrané vzorky byly reprezentativní pro celé množství posuzovaného materiálu. Přitom je třeba přihlídnout k homogenitě a konzistenci vzorkovaného odpadu. Hmotnost laboratorního vzorku by měla činit alespoň 2 kg. Odběry vzorků může provádět pouze osoba, která byla k této činnosti proškolená a přezkoušena. V průběhu vzorkování musí být důsledně zajištěna jakost a řízení kvality vzorkování. O odběru vzorku musí být sepsán protokol, jehož vzor je uveden v příloze č. 3 vyhlášky č. 72000 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů. Před odběrem vzorků musí být vypracován plán odběru, jehož zásady jsou uvedeny v příloze č. 4 uvedené vyhlášky. Podrobnosti o odběru jsou uvedeny v metodickém pokynu Ministerstva životního prostředí (Vzorkování odpadu, Věstník MŽP, ročník XI, částka 5, květen 2001).

2. Předběžná úprava vzorku

Vzorky pevných odpadů není nutné drtit, je-li zrnitost 95 % hmotnosti materiálu menší než 4 mm. V žádném případě se vzorky nesmějí mlít. Pokud se vlhký vzorek před síťováním nebo drcením suší, nesmí teplota sušení překročit 40 °C. Způsob přípravy analytického vzorku musí být popsán v protokolu o zkoušce. Předběžná úprava vzorku odpadů upravených stabilizací je uvedena v příloze č. 12 k této vyhlášce.

3. Postup přípravy vodného výluhu

Vodný výluh se připraví podle následujících zásad:

- poměr voda: pevná fáze (L/S) je 10:1 l/kg (navážka pevné fáze přepočtena na sušinu při 105 °C)
- používá se láhev z inertního materiálu
- vyluhování se provádí plynulým otáčením lahve způsobem "hlava – pata" rychlostí 5-10 otáček za minutu po dobu 24 hodin $\pm$ 0,5 hodiny, při teplotě 15–25 °C
- pro oddělení kapalné a tuhé fáze se použijí:

papírové filtry se střední velikostí pórů 5 μ m pro ekotoxikologické testy membránové filtry z inertního materiálu se střední velikostí pórů 0,45 μ m pro ostatní analytické metody.

Postup přípravy vodného výluhu odpadů upravených stabilizací je uveden v příloze č. 12 k této vyhlášce.

4. Analytické metody pro rozbor vodných výluhů odpadů

Výluhy se analyzují doporučenými metodami pro analýzu vody, které jsou uvedeny v příloze č. 5. K rozborům lze použít i jiných srovnatelných metod pro daný účel validovaných. V případě rozdílných výsledků bude jako referenční použita jedna z uvedených metod.

5. Limitní hodnoty ukazatelů jednotlivých tříd vyluhovatelnosti V tabulkách č. 6.1–6.3 (příloha č. 6 této vyhlášky) jsou uvedeny limitní hodnoty ukazatelů chemických látek (škodlivin) uvolněných do vodného výluhu (10:1). Tyto hodnoty představují nejvyšší přípustné hodnoty koncentrací těchto látek ve výluzích pro třídy vyluhovatelnosti I – III.



NÁVODY PRO LABORATOŘ ENVIRONMENTÁLNÍCH RIZIK V ENERGETICE

Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti

1. Úprava vzorku a příprava vodného výluhu

Při úpravě vzorku a následné přípravě vodného výluhu se postupuje podle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Předběžná úprava vzorku odpadů upravených stabilizací je uvedena v příloze č.7. Pro filtraci výluhu určeného k ekotoxikologickým testům se použijí papírové filtry se střední velikostí póru 5µm.

2. Analytické metody

Referenční analytické metody jsou uvedeny v příloze č. 12. K rozborům lze použít i jiných srovnatelných metod pro daný účel validovaných.

3. Třídy vyluhovatelnosti

Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů – koncentrací škodlivin ve vodném výluhu odpadu (v mg/l) pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1. Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti

ukazatel	Třídy vyluhovatelnosti			
	I	IIa	IIb	III
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
DOC(rozpuštěný organický uhlík)	50	80	80	100
Fenolový index	0,1			
Chloridy	80	1500	1500	2500
Fluoridy	1	30	15	50
sírany	100	3000	2000	5000
As	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	2	30	10	30
Cd	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr celkový	0,05	7	1	7
Cu	0,2	10	5	10
Hg	0,001	0,2	0,02	0,2
Ni	0,04	4	1	4
Pb	0,05	5	1	5
Sb	0,006	0,5	0,07	0,5
Se	0,01	0,7	0,05	0,7
Zn	0,4	20	5	20
Mo	0,05	3	1	3
RL (rozpuštěné látky) *	400	8000	6000	10000
pH		>6	>6	

Poznámka k tabulce č. 2.1.:

* Pokud je stanovena hodnota ukazatele RL (rozpuštěné látky), není nutné stanovit hodnoty koncentrací síranů a chloridů.

Podmínky, které musejí splňovat odpady ukládané na skládky

1. Na skládky všech skupin nesmějí být ukládány odpady uvedené v části A přílohy č.5.
2. U všech odpadů ukládaných na skládky musí být splněny podmínky mísitelnosti podle přílohy č.3.
3. Odpady upravené některým ze způsobů stabilizace uvedených v příloze č. 6 pod kódem D9, nesmějí být ukládány na skládky skupiny S-IO a S-OO3. Na skládky skupin S-OO1, S-OO2 nebo S-NO se ukládají podle třídy vyluhovatelnosti.



NÁVODY PRO LABORATOŘ ENVIRONMENTÁLNÍCH RIZIK V ENERGETICE

4. Popílký ze spaloven nebezpečných odpadů smějí být ukládány pouze po úpravě stabilizací v odděleném sektoru skládky odpadů.
5. Podmínky a kritéria pro přijetí inertního odpadu na skládku skupiny S – inertní odpad:
 - a) bez zkoušek mohou být přijímány pouze odpady uvedené v příloze č. 8 za podmínek tam stanovených
 - b) vodný výluh připravený z odpadu postupem dle ČSN EN 12457–4 (83 8005) nesmí překročit v žádném z ukazatelů nejvýše přípustné hodnoty uvedené v tabulce č. 1 pro třídu vyluhovatelnosti I
 - c) odpad nesmí obsahovat vyšší koncentrace organických škodlivin, než je uvedeno v následující tabulce č.2.

Tabulka č. 2. Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin pro odpady, které nesmějí být ukládány na skládky skupiny S – inertní odpad

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota
BTEX	mg/kg sušiny	6
Uhlovodíky C ₁₀ -C ₄₀	mg/kg sušiny	500
PAU	mg/kg sušiny	80
PCB	mg/kg sušiny	1
TOC	mg/kg sušiny	30000 ¹ (3 %)

Poznámka k tabulce č. 2.:

¹V případě zeminy může být nejvýše přípustná hodnota ukazatele TOC 3 % překročena za předpokladu, že je hodnota DOC <50 mg/l

Použité zkratky

BTEX – suma benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylenu

C₁₀ – C₄₀ – uhlovodíky obsahující 10 až 40 uhlíkových atomů v molekule

PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky (suma antracenu, benzo(a)antracenu, benzo(a)pyrenu, benzo(b)fluoranthenu, benzo(ghi)perylenu, benzo(k)fluoranthenu, fluoranthenu, fenanthrenu, chrysenu, indeno(1,2,3 - cd) pyrenu, naftalenu a pyrenu)

PCB – polychlorované bifenyly (suma kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)

DEFINICE (ISO/CEN prEN 1484-1997)

TC – Total Carbon – celkový organický a anorganický vázaný uhlík v rozpuštěné i nerozpuštěné formě ve vodě (zahrnující i elementární uhlík)

TIC – Total Inorganic Carbon – celkový anorganický vázaný uhlík v rozpuštěné i nerozpuštěné formě ve vodě sestávající z elementárního uhlíku, celkového obsahu CO₂, CO, kyseliny uhličitě a uhličitany, kyanovodíku, kyanidů a thiokyanidů (Většina přístrojů na TOC většinou registruje jako TIC pouze CO₂, H₂CO₃, hydrogenuhlíčitany a uhličitany)

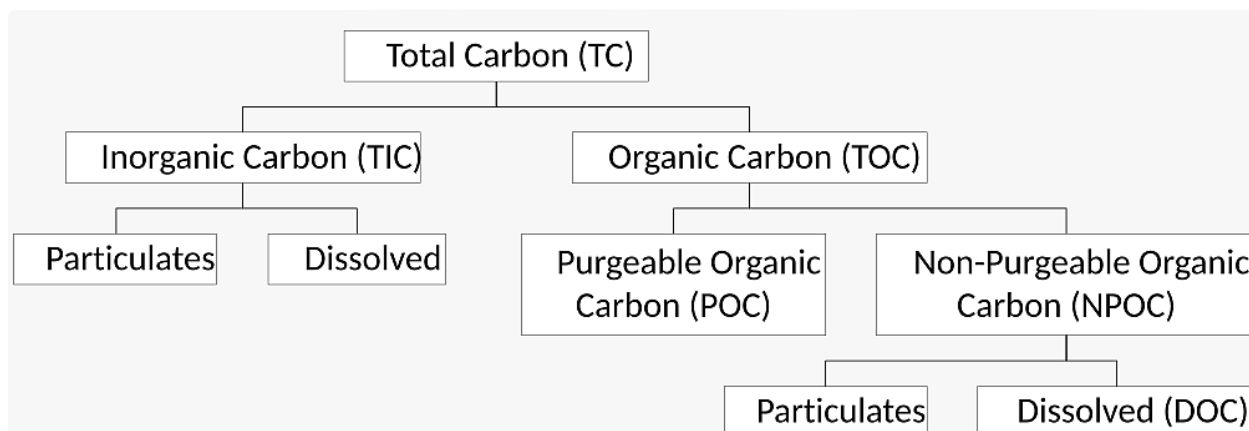
TOC – Total Organic Carbon – celkový organický vázaný uhlík v rozpuštěné i nerozpuštěné organické formě (Přístroje na TOC oxidují i kyanidy a thiokyanidy a zahrnují je takto do celkové hodnoty TOC)

DC – Dissolved Carbon – celkový organický a anorganický vázaný uhlík v rozpuštěné formě (0.45μm filtrát)

DOC – Dissolved Organic Carbon – celkový organický uhlík v rozpuštěné formě (0.45μm filtrát)

VOC, POC – Volatile Organic Carbon, Purgeable Organic Carbon – celkový těkavý, resp. odvětratelý organický uhlík

NVOC, NPOC – celkový netěkavý organický uhlík, vztahy viz Obr. 1



Obr. 1 Vztahy mezi formami uhlíku ve vzorku

VZTAHY TOC, CHSK a BSK

Analytické stanovení ve vodě přítomných organických látek jejich oxidací lze uskutečnit několika způsoby. Metody se rozdělují podle stupně oxidačního procesu. Pokud hovoříme o TOC, jedná se vždy o kompletní oxidaci, tj. veškerý organicky vázaný uhlík přejde na CO₂.

V případě analytického stanovení chemické spotřeby kyslíku CHSK se v závislosti na vzorku často pouze blížíme kompletní oxidaci. V tomto případě není stanovován reakční produkt, ale reagent tj. oxidovadlo (dvojchroman draselný CHSK_{Cr} či manganistan draselný CHSK_{Mn}) zpětnou titrací. Pokud předpokládáme teoretickou oxidaci uhlíkového řetězce se stejným výtěžkem, plyne ze stechiometrie reakcí, že 3.7 CHSK_{Cr} (jako mg/l O₂) odpovídá 1 TOC (jako mg/l C). Jelikož je oxidace při stanovení CHSK často neúplná, běžnější jsou hodnoty CHSK:TOC v poměru zhruba 3:1. Další užitečná neúplná oxidace je stanovení biologické spotřeby kyslíku BSK (BOD biochemical oxygen demand), která měří schopnost mikrobiální populace využít uhlíkaté organické látky jako potravy. Hodnoty BOD jsou téměř vždy nižší než hodnoty TOC či CHSK.

ANALYZÁTOR TOC

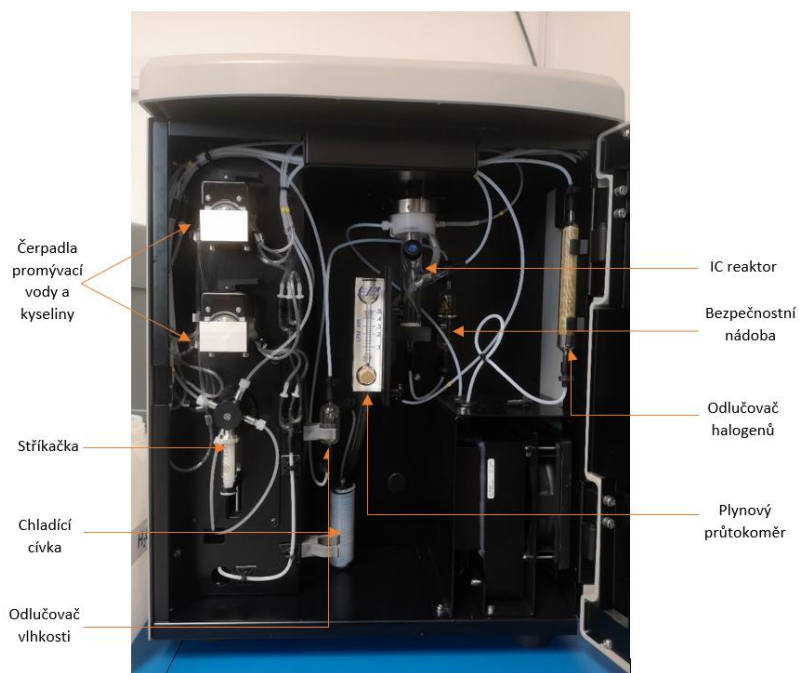
Analyzátor FORMACSHT TOC firmy Skalar umožňuje stanovení celkového organického uhlíku (TOC) v kapných vzorcích pomocí stanovení celkového uhlíku (TC) a celkového anorganického uhlíku (IC) a následného výpočtu dle rovnice $TOC = TC - IC$. Fotografie přístroje spolu s autosamplrem je na Obr. 2 a fotografie vnitřku přístroje spolu s popisem je na Obr. 3.



NÁVODY PRO LABORATOŘ ENVIRONMENTÁLNÍCH RIZIK V ENERGETICE



Obr. 2. Fotografie autosampleru spolu s analyzátořem TOC

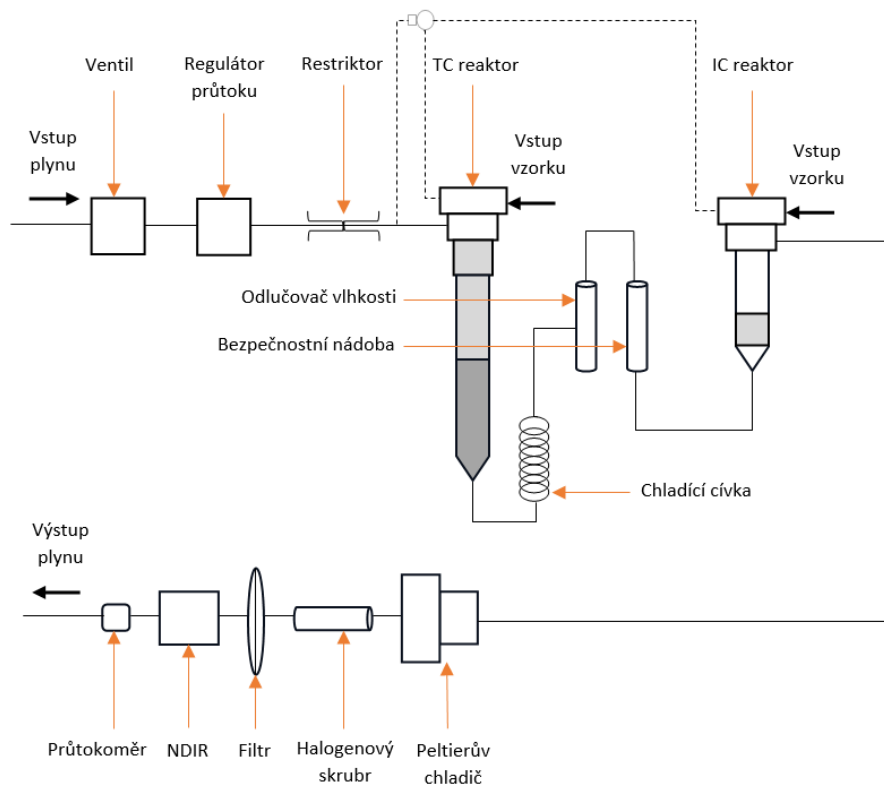


Obr. 3. Fotografie vnitřku přístroje po otevření předních dvířek s popisem viditelných částí



NÁVODY PRO LABORATOŘ ENVIRONMENTÁLNÍCH RIZIK V ENERGETICE

Pomocí analyzátoru jsou veškeré organické látky (TOC) jsou vyjádřeny nepřímo stanovením celkového obsahu uhlíku (TC) a uhlíku anorganického (IC) ve vodě. Stanovení TC je založeno na principu oxidace uhlíku ve vzorku ve vysokoteplotním TC reaktoru (750–950 °C) s katalyzátorem, kde vzniklý CO₂ je následně analyzován pomocí NDIR detektoru. Stanovení IC je založen na oxidaci uhlíku ve vzorku v nízkoteplotním IC reaktoru kyselinou fosforečnou za vzniku CO₂, který je taktéž analyzován pomocí NDIR detektoru, viz schéma na Obr. 4.



Obr. 4. Schématický diagram analyzátoru TOC

Pracovní postup

Příprava vzorku k analýze

Úprava vzorku (zrnitost <4 mm) pro hodnocení vyluhovatelnosti podle ČSN EN 12457-4

1. Připravte vodný výluh tak, aby poměr fází voda: pevná látka (L: S) byl 10: 1 l·kg⁻¹ vzorku (navážka pevné fáze přepočtena na sušinu při 105 °C) např. 100 ml/10 g vzorku.
2. Proveďte vyluhování v láhvi z interního materiálu plynulým otáčením lahve způsobem „hlava – pata“ rychlostí 5-10 otáček za minutu po dobu 0,5 hodiny při teplotě 15-25 °C.
3. Pro oddělení kapalně a tuhé fáze použijte papírové filtry se střední velikostí pórů – 5 µm.
4. Dále postupujte podle pokynů obsluhy analyzátoru TOC
5. V protokolu přehledně definujte požadované výsledky práce a uveďte formát zpracování výsledků – tabulka, graf, fotodokumentace, výpočty apod. Podle výsledných hodnot zařaďte vzorek do příslušné třídy vyluhovatelnosti, viz tabulka č. 1