

## VLIV SOLIDIFIKACE NA VYLUHOVATELNOST TĚŽKÝCH KOVŮ Z POPÍLKŮ A EKOTOXICITU VÝLUHŮ

ELIŠKA MARŠÁLKOVÁ<sup>a</sup> a JITKA MALÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> BÚ AV ČR, v.v.i., CCT, Květná 8, 603 65 Brno, <sup>b</sup> VUT  
FAST, Ústav chemie, Žižkova 17, 662 37 Brno  
eliska.marsalkova@centrum.cz, mala.j@fce.vutbr.cz

Došlo 24.5.07, přijato 27.11.07.

Klíčová slova: stabilizace/solidifikace, stopové prvky,  
těžké kovy, vyluhovatelnost, toxicita

### Úvod

Popílků vznikají při spalování tuhých paliv, zejména uhlí a tuhého komunálního odpadu. Jsou zachycovány z plynných spalin v kouřových odlučovačích. Hlavní složkou popílků jsou následující oxidy: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a MgO. Z ekotoxikologického hlediska je v popílcích významný zejména obsah stopových prvků (těžkých kovů) jako je Cr, Pb, Ba, Zn, Ag, Hg, a As (cit.<sup>1,2</sup>).

V minulosti byly popílků především ukládány jako odpad na skládkách, avšak s ohledem na velké množství každoročně vznikajících popílků se hledají stále nové možnosti jejich dalšího využití. V současné době se popílků používají ve stavebnictví jako náhrada některých složek stavebních materiálů, při zpracování odpadů solidifikací/stabilizací, pro výrobu syntetických zeolitů aj.

Ve stavebnictví se popílků používají obvykle ve směsi s dalšími materiály, jako je vápno, cement a struska. Rozmísením těchto směsí s vodou dochází k hydrataci jednotlivých složek, během níž mohou být ionty stopových prvků inkorporovány chemisorpcí, srážením, tvorbou povrchových sloučenin nebo kombinací těchto reakcí. Proces solidifikace má za následek snížení vyluhovatelnosti těchto iontů z popílků<sup>2</sup>. Možnosti využití popílků v procesu stabilizace/solidifikace jsou popsány v člancích<sup>3,4</sup>, ve kterých se zkoumají především vztahy obsahu těžkých kovů a jejich vyluhovatelnosti.

Ovlivnění ekotoxicity výluhů byla dosud věnována malá pozornost. Vyluhovatelnosti a vyhodnocení toxicity stopových prvků z popílků se věnují publikace<sup>5–7</sup>, ve kterých byly výluhy připraveny použitím TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) a toxicita sledována Microtox testem. Z těchto výzkumů vyplývá, že množství stopových prvků ve výluhu závisí na použité metodě vyluhovatelnosti (především pH). Pro vyhodnocení toxicity byly použity Microtox test, *Daphnia magna* a *Brachionus*

*calyciflorus*. Jako nejcitlivější se ukázal test na *Daphnia magna*.

Vyluhovatelnost prvků z vápenno-popílkových cihel a podmínky vyluhovatelnosti, jako např. použití modelové dešťové vody a kyselého deště je tématem prací<sup>8,9</sup>.

Tento příspěvek shrnuje výsledky experimentální studie zaměřené na ekotoxikologické hodnocení popílků vzniklých spalováním různých druhů materiálů.

Byly testovány surové popílků a popílků solidifikované cementem.

### Experimentální část

#### Materiál

Byly testovány následující druhy popílků:

- popílek z odlučovačů z fluidního spalování jihomoravského lignitu (Hodonín);
- popílek z filtrů z fluidního spalování severočeského hnědého uhlí (Komořany);
- popílek z filtrů z konvenčního vysokoteplotního spalování černého uhlí (Otrokovice);
- energetický popílek z hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve (Příbram).

Aby bylo možné zjistit vliv přísad v procesu solidifikace na složení resp. toxicitu výluhů solidifikovaných popílků, byl dále testován vzorek samotného cementu CEM I 52,5 R použitého jako solidifikační činidlo.

#### Metody

1. Solidifikace zde byla využita jako metoda detoxikace, jde v podstatě o převedení kovů do co nejméně rozpustné formy, aby se zabránilo jejich opětovnému vstupu do prostředí. Zkušební tělesa byla připravena podle ČSN EN 196-1 *Výroba zkušebních těles pro zkoušky pevnosti*<sup>10</sup> (1 díl cementu, 3 díly standardního písku a 1/2 dílu vody). Pro solidifikaci popílků bylo 50 % cementu nahrazeno popílkem (tj. 1/2 dílu cementu, 1/2 dílu popílků, 3 díly standardního písku a 1/2 dílu vody).
2. Příprava vodného výluhu. Testy vyluhovatelnosti se nejčastěji používají pro vyhodnocení procesu solidifikace jakožto procesu zpracování nebezpečných odpadů. Popílků byly vyluhovány podle *Vyhlášky 338/1997 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady*<sup>12</sup>. Tato vyhláška předepisuje vyluhování destilovanou vodou v hmotnostním poměru tuhá fáze: kapalina w/w = 1/10 po dobu 24 h.
3. Testy toxicity. Toxicita vzorků byla hodnocena na základě výsledků baterie mikrobiotestů, do které byly zařazeny organismy všech trofických úrovní: destruenti (bakterie), producenti (řasy) a konzumenti (korýši):
  - test na bakteriích – Microtox: test je založen na sledování bioluminiscence prokaryotického organismu *Vibrio fischeri*.

- test na korýších – Thamnotoxkit: 24hodinový test prováděný na testovacích destičkách používá larvy instar II-III nižšího korýše *Thamnocephalus platyurus* vylíhlé z klidových stadií<sup>12</sup>.
- test inhibice růstu řas *Pseudokirchneriella subcapitata*: dle ČSN EN ISO 8692 – 72hodinový test s kultivací řas v 5cm kyvetách a fotometrickým vyhodnocováním.

Výsledky testů byly zpracovány regresní analýzou. U každého testu byla stanovena efektivní (EC) a letální (LC) koncentrace (%), která byla přepočítána na jednotky toxicity (TU) podle vzorce  $TU=100/E(L)C50$  (cit.<sup>13</sup>). Jednotka toxicity je bezrozměrné číslo, jehož hodnotám jsou přiřazovány intervaly, které znázorňují stupeň škodlivosti pro životní prostředí. Hodnoty  $TU < 1$  nelze numericky vyjádřit. V grafickém zpracování výsledků byly zobrazeny jako  $TU=0,5$ .

4. Chemický rozbor. Stanovení obsahu vybraných toxických prvků bylo provedeno pomocí AAS, příp. ICP. Výsledky byly hodnoceny podle *Vyhlašky 338/1997 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady*<sup>12</sup>.

## Výsledky a diskuse

### Cement

Zkouškami prováděnými se samotným cementem bylo zjištěno, že koncentrace sledovaných stopových prvků jsou ve výluhu ze solidifikovaného materiálu v koncentracích vyhovujících třídě vyluhovatelnosti I, s výjimkou olova, jehož koncentrace byla mírně zvýšená ( $0,191 \text{ mg l}^{-1}$ ). Výluh byl mírně toxický pro korýše (TU 1,2), netoxický pro bakterie a řasy.

### Popílky

Ve výluzích surových popílků byla většina stopových prvků nalezena v koncentracích odpovídajících třídě vyluhovatelnosti I. Hlavními polutanty, vyskytujícími se v nadlimitních koncentracích, byly:

- u popílku ze spalování lignitu kadmium ( $0,064 \text{ mg l}^{-1}$ );
- u popílku ze spalování hnědého uhlí kadmium ( $0,56 \text{ mg l}^{-1}$ ) a selen ( $0,141 \text{ mg l}^{-1}$ );
- u popílku ze spalování černého uhlí arsen ( $1,40 \text{ mg l}^{-1}$ );
- u popílku ze spalování hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve byly nalezeny pouze nepatrně zvýšené koncentrace olova, manganu a selenu.

U výluhů surových popílků ze spalování uhlí byly výsledky testů toxicity v souladu s obsahem stopových prvků. Všechny výluhy byly mírně toxické až toxické. Toxicita výluhů popílků ze spalování lignitu a hnědého uhlí byla srovnatelná, toxicita výluhů popílků ze spalování černého uhlí byla nižší. Citlivě reagovali korýši a řasy.

Výluh surového popílku ze spalování hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve byl velmi toxický, a to zejména pro řasy (TU = 18,3), což zdnalivě neodpovídá chemickému rozboru. Ten však byl zaměřen pouze na vybrané stopové prvky, zatímco popílek pravděpodobně obsahoval i další toxické látky.

Jak je patrné z tabulky I, solidifikací se koncentrace sledovaných polutantů ve výluzích všech vzorků popílků významně snížila.

Obsah kadmia se snížil u popílku ze spalování lignitu na  $0,007 \text{ mg l}^{-1}$ , u popílku ze spalování hnědého uhlí na  $0,002 \text{ mg l}^{-1}$ . Pravděpodobným mechanismem imobilizace kadmia v průběhu solidifikace je jeho srážení jako  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  a zabudování hydroxidu do vrstevnaté struktury C-S-H gelu, který je jedním z hydratačních produktů cementu<sup>2</sup>.

Obsah selenu ve výluhu popílku ze spalování hnědého uhlí se solidifikací snížil na  $0,016 \text{ mg l}^{-1}$ . Selen se v popílcích vyskytuje převážně ve formě aniontů  $\text{SeO}_3^{2-}$  a  $\text{SeO}_4^{2-}$ . Hlavním mechanismem imobilizace oxyaniontů během solidifikace cementem je substituce aniontu  $\text{SO}_4^{2-}$

Tabulka I

Obsah vybraných toxických prvků ve výluzích popílků ze spalování uhlí

Prvek	Lignit		Hnědé uhlí (Komořany)		Hnědé uhlí (Příbram)		Černé uhlí	
	surový	solidif.	surový	solidif.	surový	solidif.	surový	solidif.
Cr, $\text{mg l}^{-1}$	0,050	0,042	0,031	0,000	0,019	0,026	0,024	0,000
Cd, $\text{mg l}^{-1}$	0,064	0,007	0,560	0,002	0,000	0,000	0,000	0,012
Ni, $\text{mg l}^{-1}$	0,132	0,000	0,035	0,000	0,072	0,037	0,087	0,009
Pb, $\text{mg l}^{-1}$	0,294	0,152	0,064	0,154	0,102	0,107	0,098	0,178
Zn, $\text{mg l}^{-1}$	0,057	0,018	0,027	0,009	0,350	0,013	0,042	0,010
As, $\text{mg l}^{-1}$	0,000	0,058	0,057	0,027	0,023	0,004	1,400	0,008
Mn, $\text{mg l}^{-1}$	0,015	0,002	0,004	0,043	1,240	0,013	0,300	0,007
Se, $\text{mg l}^{-1}$	0,050	0,000	0,141	0,016	0,054	0,039	0,080	0,040
Cu, $\text{mg l}^{-1}$	0,000	0,034	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabulka II

Toxicita výluhů popílků ze spalování uhlí

Test	Lignit		Hnědé uhlí (Komořany)		Hnědé uhlí (Příbram)		Černé uhlí	
	surový	solidif.	surový	solidif.	surový	solidif.	surový	solidif.
Microtox, TU	0	1,3	0	< 1	0	2	0	0
Thamnotoxkit F, TU	1,3	1,2	1,4	0	< 1	< 1	0	< 1
Test na řasách, TU	< 1	1,5	< 1	5,1	18,3	5,4	< 1	2,3

v ettringitu, který je dalším hydratačním produktem cementu<sup>2,13,14</sup>.

Obsah arsenu ve výluhu popílku ze spalování černého uhlí se solidifikací snížil na 0,008 mg l<sup>-1</sup>. Arsen se v popílcích vyskytuje převážně jako AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> a AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a vyluhuje se více než kationty těžkých kovů. Mechanismus imobilizace arsenu je obdobný jako u selenu<sup>2,13,15,16</sup>.

Vzhledem k nízkému obsahu stopových toxických prvků ve výluzech surového popílku ze spalování hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve nebyl vliv solidifikace na chemické složení výluhů u tohoto vzorku výrazný.

Na základě chemického rozboru výluhů solidifikovaných popílků lze předpokládat, že u výluhů takto upravených popílků se toxicita snížila nebo se výrazně zredukuje. K tomu však došlo pouze u vzorku popílku hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve, kde se toxicita pro řasy snížila na TU = 5,4 (z 18,3). Výsledky testů toxicity (tab. II) pochází z 3 nezávislých opakování.

Jak je patrné z tabulky I, obsah sledovaných stopových prvků ve výluzech je poměrně nízký. Je pravděpodobné, že toxicita výluhů je ovlivněna ještě dalšími složkami, které nebyly sledovány a mohly ovlivnit i biodostupnost uvedených stopových prvků před a po solidifikaci. Jejich obsah souvisí s kvalitou energetických popílků, která je závislá na kvalitě spalovaného uhlí a na způsobu spalování. Tyto výsledky naznačují, že solidifikace jako technologie redukce toxicity je různě účinná v závislosti na typu solidifikovaného materiálu. Ukázalo se, že:

- Výluhy neupravených popílků ze spalování lignitu, hnědého a ostravského uhlí byly mírně toxické až toxické. Výluh popílku hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve byl velmi toxický pro řasy.
- Výluhy neupravených popílků ze spalování uhlí obsahovaly zvýšené koncentrace některých toxických kovů, zejména kadmia, arsenu a selenu. Ve výluhu popílku hnědého uhlí severočeské hnědouhelné pánve byly nalezeny relativně nízké koncentrace sledovaných prvků.
- V průběhu solidifikace došlo k významnému snížení vyluhovatelnosti většiny sledovaných toxických prvků.

## Závěr

Na základě výsledků testů toxicity a chemických rozborů výluhů neupravovaných a solidifikovaných vzorků popílků ze spalování různých druhů materiálů lze konstatovat:

- Účinnost solidifikace je rozdílná pro různé druhy popílků, proto je nutné její experimentální ověření a optimalizace poměru matrice a popílku.
- Je velmi žádoucí sledovat pH při procesu vyluhování, které v závislosti na matrici (většinou cement nebo vápennec) dosahuje hodnot přes 9, což ovlivňuje rozpustnost kovů v procesu extrakce. Na problematiku pH upozorňujeme především proto, že tento problém standardní metodiky neřeší.
- Výsledky provedených experimentů poukazují na fakt, že koncentrace toxických kovů nekorrespondují vždy s ekotoxicitou solidifikovaných materiálů. To může být dáno nejen různou kvalitou a složením popílků, ale také toxicitou vlastní solidifikační matrice, a proto by měly být před uložením solidifikovaných popílků na deponie realizovány vždy jak chemické analýzy, tak testy ekotoxicity.

*Príspevek vznikl s finanční podporou AVOZ60050516 (Struktura, funkce a evoluce biodiversity fotoautotrofních organismů a hub“ – Zadavatel: AV ČR).*

## LITERATURA

1. The Environmental Protection Agency. 40 CFR 191. *Environmental standards for the management and disposal of spent nuclear fuel, high-level and transuranic radioactive wastes: final rule*. Federal Register, 50(182), 38066-38089 (1985).
2. *Statistická ročenka životního prostředí ČR*, str. 337. MŽP ČR, ČÚ Praha 1996.
3. Poon C. S., Qiao X. C., Cheeseman C. R., Lin Z. S.: *Environ. Eng. Sci.* 23, 14 (2006).
4. Zhao Y. C., Song L. J., Li G. J.: *J. Hazard. Mater.* 95, 47 (2002).
5. Skodras G., Prokopidou M., Sakellaropoulos G. P.: *Environ. Toxicol.* 21, 317 Sp. Iss. SI (2006).
6. Tsiridis V., Samaras P., Kungolos A., Sakellaropoulos G. P.: *Environ. Toxicol.* 21, 409 Sp. Iss. SI (2006).

7. Tanriverdi M.: *Asian J. Chem.* 18, 2310 (2006).
8. Zhao Y. C., Song L. J., Li G. J.: *J. Hazard. Mater.* 95, 47 (2002).
9. Li X. D., Poon C. S., Sun H., Lo I. M. C., Kirk D. W.: *J. Hazard. Mater.* 82, 215 (2001).
10. Bažantová Z., Svoboda L., Novák J., Tobolka Z.: *Nauka o materiálech*, str. 30. Vydavatelství ČVUT, Praha 1995.
11. Gougar M. L. D., Scheetz B. E., Roy D. M.: *Waste Management* 4, 295 (1996).
12. *Vyhláška Ministerstva životního prostředí 338/1997 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady.*
13. Centeno M. D. F., Persoone G., Goyvaerts M. P.: *Environ. Toxicol. Water Quality* 10, 275 (1995).
14. Kumarathasan P., McCarthy G. J., Hassett D. J., Pflughoeft-Hassett D. F.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 178, 83 (1990).
15. Solem-Tischmack J. K., McCarthy G. J., Docktor B., Eylands K. E., Thompson J. S., Hassett D. J.: *Cem. Concr. Res.* 3, 658 (1995).
16. Rudin M. J.: *Waste Management* 4, 305 (1996).

**E. Maršálová<sup>a</sup> and J. Malá<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Institute of Botany, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno,* <sup>b</sup>*BUT FCE, Brno*): **Effect of Solidification on Leachability of Trace Metals from Ashes and Ecotoxicity of Leachates**

The aim of solidification of ashes is to reduce the bioavailability of toxic heavy metals. The review focuses on comparison of water leachability of raw ashes and ashes solidified with cement. The leachates of raw ashes were toxic due to increased concentrations of trace elements, in particular Cd, As, and Se. On solidification leachability of most of the toxic metals significantly decreased, but their ecotoxicity did not decrease to the expected extent.