

NOVÉ EVROPSKÉ STANDARDY METOD VYLUVATELNOSTI NEW EUROPEAN STANDARDS OF METHODS OF LEACHING CAPACITY

JAN GEMRICH

Evropská legislativa v současné době zavádí nové evropské standardy metod vyluhovatelnosti. Tato legislativa napomůže pro hodnocení ekologické stability odpadů (opak stavebních materiálů a výrobků) a zároveň zjednoduší metodu přípravy výluhu. Zatímco odpad je

většinou heterogenní materiál s proměnnou skladbou a neznámým původem, výrobek je vždy homogenní materiál se známou skladbou a výrobní kontrolou.

Článek popisuje provádění zkoušky výluhu z výrobku v nádobě, volbu nádoby pro vyluhování, způsob umístění vzorku v nádobě, volbu nástroje k míchání, volbu loužičího media, dobu trvání procedury a počet kroků vyluhování, vč. reprodukovatelnosti výsledků.

European legislation is currently being introduced for new European standards of leaching capacity methods. This legislation will help assess the ecological stability of wastes as opposed to building materials and products. Also, it will bring a justified simplification of methods of preparation of leach. While waste is commonly a heterogeneous material with a variable composition and of unknown origin, a product is always a homogeneous material with a known composition and production control.

This article describes a test of leach of a product in a vessel, selection of the vessel for leaching, method of placing the sample in the vessel, selection of the mixer shaft, leaching medium, duration of the procedure, and the number of steps of leaching, including reproducibility of the results.

V evropských výzkumných laboratořích, později i ve stavební praxi a konečně i normalizačních organizacích v Evropě existovaly dosti rozdílné pokusy zkoumat ekologickou kompatibilitu materiálů, které jsou na jedné straně považovány za odpady a které je nutno likvidovat, a na druhé straně materiálů, které jsou jednoznačně produkty a stavebními výrobky.

Pro posouzení ekologické kompatibility odpadových materiálů, které jsou obvykle heterogenními materiály s proměnnou skladbou a neznámým původem, je nutný rozsáhlý průzkum sestávající ze zkoušek dlouhodobých charakteristik a verifikačních zkoušek na místě.

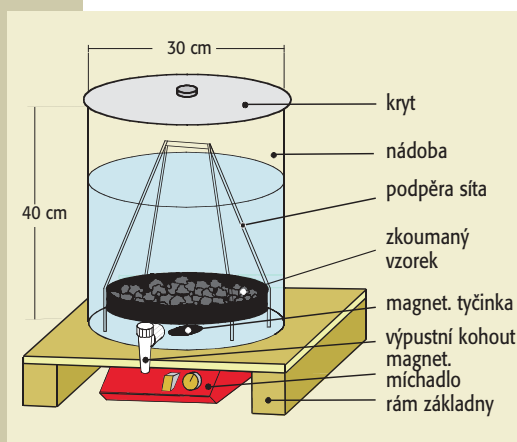
Pro materiály, které jsou dobře známe a úspěšně se používají po mnoho let na stavbách jako je kamenivo, cement,

beton aj., není takový rozsáhlý výzkum týkající se ekologické kompatibility nutný. Tyto materiály se před zavedením do užívání podrobovaly důkladným zkouškám vhodnosti v laboratořích i v reálných podmínkách. Dlouhodobé zkušenosti ukázaly, že tyto materiály životní prostředí nezatěžují.

Aby se zajistilo, že tyto materiály vyhoví certifikovaným nebo deklarovaným charakteristikám, využívá se výrobní kontroly. Systém výrobní kontroly se zakládá na systému testování vstupních surovin a výstupního produktu a navíc pravidelnými kontrolami ze strany třetích osob. Jelikož je výroba cementu průběžným procesem, je třeba, aby zkoušky používané pro výrobní kontrolu byly jednoduché a rychlé, aby dávaly výsledky v co nejkratší době. Kromě toho je třeba, aby zkoušky dávaly výsledky s dobrou reprodukovatelností. Pouze tímto způsobem je možné dosáhnout rychlého a spolehlivého rozhodování, zda výrobek vyhověl či nikoli. Tyto provozní zkoušky je potom možno doplnit v dlouhodobém horizontu zkouškami podrobnějšími.

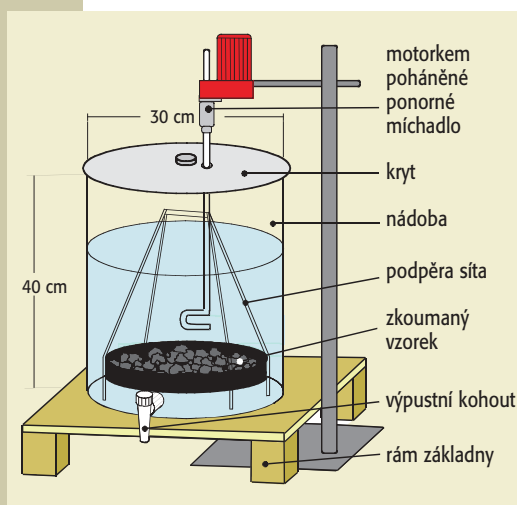
Ekologická kompatibilita stavebních výrobků se obvykle posuzuje na základě vyluhovatelnosti. Je známo, že procesy loužení jsou velmi složité a závisejí na mnoha různých fyzikálních a chemických interakcích. Prováděná zjednodušení proto musí mít v každém kroku své opodstatnění tak, aby rychlé a jednoduché zkoušky vyluhování uspokojivým způsobem simulovaly možné praktické podmínky.

Při přípravě výluhu z odpadu se materiál o hmotnosti 100 g se vloží do nádoby se širokým hrdlem a objemem 2 l a po 24 hodin se převaluje v destilované vodě o desetinásobku jeho hmotnosti. Během zkoušky je materiál trvale v pohybu, ale je třeba zabránit dalšímu drcení. Tato původně německá zkouška byla nyní zahrnuta do evropské normy. Pracovní skupina WG2 v rámci CEN/TC 292 „Charakterizace odpadů“ vypracovala návrh normy pro zkoušky shodnosti pro vyluhování běžných odpadových materiálů a kalů. Mezi evropským návrhem normy a německým postupem DEV-S4 v normě DIN 38414, Part 4



Obr. 1 Přístroj pro vyluhování v nádobě s magnetickým míchadlem

Fig. 1 Equipment for leaching in a vessel with the magnetic mixer shaft



Obr. 2 Přístroj pro vyluhování v nádobě s ponorným míchadlem poháněným motorkem

Fig. 2 Equipment for leaching in a vessel with the submersible engine-driven mixer shaft

jsou jen malé rozdíly; např. rozměry láhve je třeba volit takové, aby horní prostor byl minimální.

Jak zpracování před zkouškou, tak trvalý pohyb materiálu během procedury může dávat výsledky s lepší reprodukovatelností. Proto mohou být tato opatření odůvodněná pro výzkum heterogenních materiálů jako odpady s proměnnou skladbou a neznámým původem. Na druhé straně povedou taková opatření ke změně původní struktury materiálu. V důsledku pohybu materiálu během vyluhování může docházet k určité abrazi, kterou se zvětší vyluhovaný povrch částic. Kromě toho určitá opatření zaměřená na změnu vnějšího povrchu částic, např. zvětrávání, se touto mechanickou činností anulují. V důsledku toho se vyluhovatelnost zvýší.

Tato technika pro odpady je však z výše uvedených důvodů pouze omezeně vhodná pro zkoumání jiných stavebních hmot a materiálů.

Zkouška vyluhování v nádobě byla vyvíjena v Německu a v Holandsku a splňuje všechny tyto požadavky. Proto jako první byla převzata do návrhu normy ve skupině CEN/TC 154. V souladu s touto normou by měla původní struktura zkoumaného materiálu zůstat nejvyšší možnou měrou nedotčená. Materiály, které se mají zkoumat, je třeba loužit v množství do 2 500 g v jejich původní velikosti. Tento modifikovaný postup je nyní vhodnější pro zkoumání hrubě drcených materiálů, ale má stále určité nevýhody. Největší nevýhodou je abrazie, ke které může docházet při pohybu materiálu během procedury. Čím větší jsou částice zkoumaného materiálu, tím je tento efekt výraznější. Vyvinutá zkouška v nádobě spočívá v tom, že není nutné míchat celou nádobou. Pouze vyluhovací roztok trvale cirkuluje kolem materiálu, čímž umožňuje intenzivní vyluhování během krátké doby zkoumání. To zabraňuje silnému mechanickému namáhání materiálu. Zkouška v nádobě splňuje všechny požadavky, které jsou kladeny na zkoušky vyluhovatelnosti vhodné pro výrobní kontrolu. Zkouška v nádobě byla nyní upravena komisí CEN/TC 154 pro návrh evropské normy.

POPIS ZKOUŠKY V NÁDOBĚ

Volba nádoby pro vyluhování

Zpočátku byla zvolena nádoba pravouhlého průřezu ze skla nebo polypropylenu, s vnějšími rozměry asi 400 mm (výška), 250 mm (šířka) a 300 mm (délka). Pro

vyluhování organických látek je třeba použít nádobu ze skla, zatímco pro analýzu anorganických látek je možno použít nádobu buď ze skla nebo z polypropylenu. Praktické zkušenosti ukázaly problematickost hranatého tvaru. Jemně drcený materiál, který propadnul oky sítové podložky se kupil v rozích nádoby a nebylo jasné, zda tento materiál mohl být uspokojivě vyluhován loužícím roztokem. Proto, aby se tento problém vyloučil, byly zvoleny válcové nádoby o přibližné výšce 400 mm a průměru 310 mm.

Umístění vzorku v nádobě

Záměrem bylo umístit vzorek v nádobě tak, aby mohl být zajištěn dostatečný průtok kolem něj. Proto nebyl materiál položen přímo na dno nádoby. Byla navržena podpora síta vyrobená ze skla, teflonu nebo polypropylenu. Toto síto s výškou 50 mm a velikostí oka 2 mm je třeba vyrobit z teflonu nebo podobného materiálu. Síto může mít kruhový nebo čtvercový tvar a je třeba, aby bylo ve vzdálenosti asi 20 mm od stěn a asi 50 mm ode dna nádoby. Velikost oka byla zvolena 2 mm z toho důvodu, že u většiny materiálů je třeba zabránit tomu, aby propadal sítom. Na druhé straně by velikost ok neměla být příliš malá, neboť jinak by nemohlo být zajištěno nejlepší možné vyluhování materiálu ze všech stran.

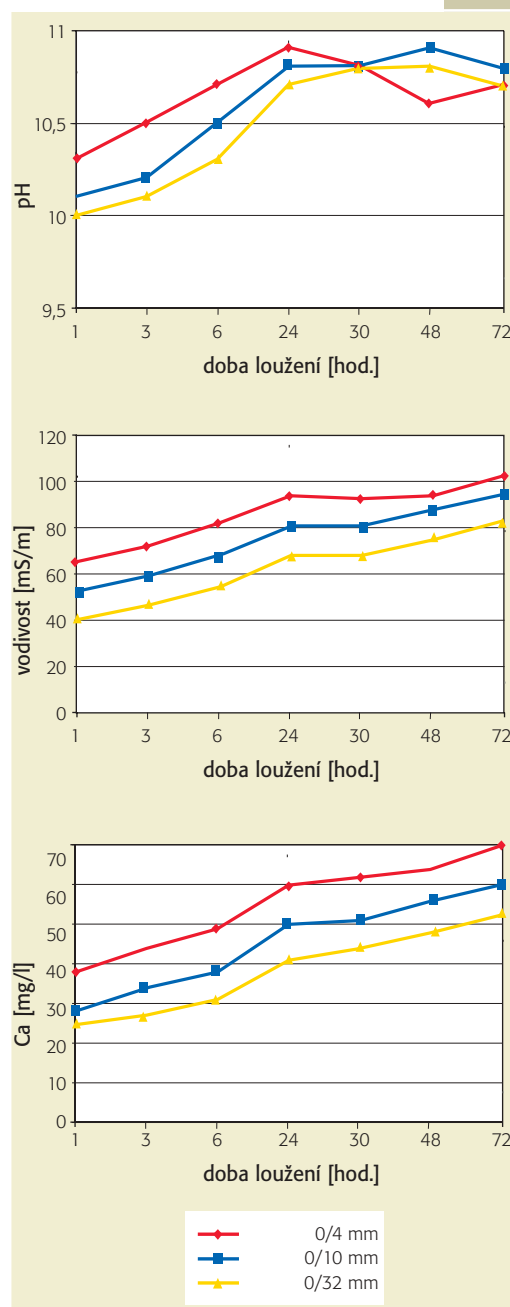
Před vložením materiálu k vyluhování na síto se podpora síta se sítom ponoří do nádoby, která je naplněna loužícím médiem. Poté se materiál rozprostírá pomalu a rovnoměrně po sítě tak, aby byl provlhlčený a aby se ze vzorku odstranilo co nejvíce vzduchu.

Volba nástroje k míchání

Aby se zabránilo nárůstu koncentrace kolem zrn a aby se zajistilo intenzivní vyluhování materiálu v rámci krátké doby zkoumání, je třeba, aby vyluhovací médium trvale cirkulovalo. Původně bylo použito magnetického míchadla s elektronicky řízenými otáčkami, které se mohlo umístit centrálně pod nádobou. Tyčka magnetického míchadla, vejcovitého tvaru, pokrytá teflonem byla umístěna na dno nádoby a magnetické míchadlo bylo nastaveno na 500 ot/min.

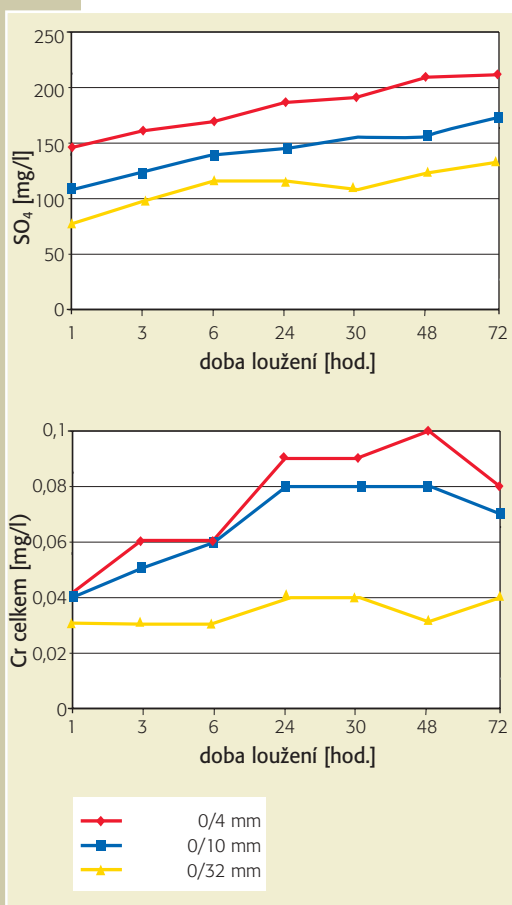
V případech, že hrozí nebezpečí u materiálu se zmy menších rozměrů jejich propadnutí oky síta a tyčka míchadla by se mohla dostat mimo pole, které ji pohání, lze použít druhé řešení.

Bylo odzkoušeno motorkem poháněné ponorné míchadlo, které se vkládá malým otvorem v krytu nádoby. Ponorné míchadlo je upevněno tak, že je těsně nad materiálem. S míchadlem v této poloze je zajištěna dobrá cirkulace loužícího média. Motorkem poháněné ponorné míchadlo je nastaveno na rychlost 500 ± 20 ot/min. Paralelní zkoušky vyluhování



Obr. 3 Parametry vyluhovatelnosti v závislosti na granulometrii materiálu (elektrárenská škvára)

Fig. 3 Leaching capacity parameters depending on the granulometric properties of the material (clinker)



Obr. 4 Parametry vyluhovatelnosti v závislosti na granulometrii materiálu (elektrárenská škvára)

Fig. 4 Leaching capacity parameters depending on the granulometric properties of the material (clinker)

s oběma různými míchadly prokázaly, že hodnoty jsou srovnatelné.

Volba loužícího média

Vystává otázka, jaký druh loužícího média pro standard vyluhování použít. Co se týče volby, existuje několik možností: Může se použít demineralizovaná voda nebo uměle mineralizovaná voda. Odborníci mají na tuto otázku rozporuplné názory. Například normalizační komise pro pitnou vodu CEN/TC 164 doporučuje pro vyluhování betonu mineralizovanou vodu nízké tvrdosti. Pro zkoumání betonu vystaveného tekoucí vodě může být použití uměle mineralizované vody nejvhodnější. Na druhé straně výzkumná studie pojednávající o „vývoji metod vyluhování pro určení ekologické kvality betonu“ ukázala, že není rozdíl mezi použitím vody nízké tvrdosti ve srovnání s demineralizovanou vodou. Někdy může být výhodné simulo-

vat co nejreálnější podmínky. Každopádně není možné uvažovat všechny situace, které se vyskytují.

Proto byla pro zkoušku v nádobě vybrána demineralizovaná voda. Snadno se připravuje a je v laboratořích široce dostupná. Demineralizovaná voda je zcela netlumná forma s hodnotou pH přibližně 6 až 7. Velmi rychle získá hodnotu pH vyluhovaného materiálu. To ji činí vhodnou pro vyluhování mnoha různých druhů materiálů, včetně velmi zásaditých nebo kyselých. Např. vyluhuje-li se demineralizovanou vodou pomocí této metody cement nebo beton, přesáhne pH vyluhovací hodnotu 12 během méně než 1 hodiny.

Doba trvání procedury

Předpokladem dosažení výsledků s dobrou reprodukovatelností je dosáhnout během zkušební doby stavu rovnovážného nebo téměř rovnovážného. K vyzkoušení, zda bylo dosaženo téměř rovnovážného stavu, se činily pokusy s uvážením řady parametrů s různými materiály.

Hodnota pH je u vyluhovatelnosti materiálů jedním z nejdůležitějších činitelů. Zkoušky s vysokopecní struskou, která je typickým výrobkem a nikoliv odpadem, ukázaly, že po 1 až 2 hodinách dosáhne pH přibližně hodnoty tzv. konečné pH po 72 hodinách. Po 24 hodinách se hodnota pH příliš nezmění. A podobně koncentrace ostatních složek, jako těžkých kovů a solí, se po 24 hodinách změní jen málo.

Na grafech jsou ukázány některé výsledky zkoušek. Po 24 hodinách se 75 % a ve většině případů přes 85 % složek vyloužilo. To znamená, že bylo dosaženo téměř rovnovážného stavu. To platí pro všechny tři granulometrie materiálu, použité při zkouškách, 0/4, 0/10 a 0/32 mm, takže hrubé i jemné materiály dosahují téměř rovnovážného stavu.

Počet kroků vyluhování

Nejdůležitějšími mechanismy při zkoušce vyluhování v nádobě jsou počáteční účinky vymývání a rozpustnost složek vnějších povrchů částic materiálu. Difúzní procesy, které jsou velmi pomalé, hrají jen malou roli při vyluhování materiálů, které nejsou vázané, stabilizované nebo jednoduté. Proto jedna hodnota získaná po 24 hodinách stačí k rozhodování o tom, zda materiál vyhovuje příslušným požadavkům.

Vzorkování a příprava vzorků

Vzorkování a přípravu vzorků je třeba pro-

vádět v souladu s normou prEN 932-1, popř. podle vyvíjejících se doplňků pro jednotlivé materiály. Je-li vzorek vlhký, je třeba před tím, než je možno jej rozdělít a přesívat, vysušit jej vzduchem o teplotě nižší než 40 °C na konstantní hmotnost. Obsah vody ve vzorku určeném k vyluhování se stanoví na paralelním vzorku vysoušením při 110 °C. Pro vyluhování nevázaných, nezhuťných materiálů v nádobě se zváží asi 2 kg materiálu na vzorky.

Vyluhování organických látek

Zkouška vyluhování v nádobě byla původně vyvinuta pro vyluhování anorganických složek, jako těžkých kovů a solí. Tyto složky jsou pro ekologickou kompatibilitu nejdůležitější. Vyluhování organických složek je téma, které dříve nebylo nijak uvažováno. Proces, kterým se řídí vyluhovatelnost organických sloučenin, se může podstatně lišit od procesů týkajících se anorganických sloučenin. Kromě toho mohou hrát důležitou úlohu účinky sorpce. Podle doporučení zpracovatele normy, dokud nebude zvláště k tomu vyvinuta vhodnější metoda, test vyluhování v nádobě je možno používat při určování organických parametrů.

Reprodukovatelnost výsledků

Během výzkumu byla zkoumána reprodukovatelnost výsledků získaných zkouškou vyluhování v nádobě. Za použití zkoušky vyluhování v nádobě bylo vyluhováno na 15 různých průmyslových stavebních výrobců a analyzováno mnoho anorganických a několik organických parametrů. Lze konstatovat, že reprodukovatelnost byla velmi dobrá u anorganických parametrů, zatímco u organických parametrů byl rozptyl výsledků vyšší.

ZÁVĚR

Je třeba zřetelně rozlišovat mezi odpady, které jsou obvykle heterogenními materiály s proměnnou skladbou a neznámým původem, a stavebními výrobky, které jsou dobře známé a relativně homogenní a používat metody, které věrně zobrazují reálné vlastnosti materiálu.

Ing. Jan Gemrich
Výzkumný ústav maltovin Praha, s. r. o.
Na Cikánce 2, 153 00 Praha 5
tel.: 02 5791 1775
e-mail: vumalt@cbx.cz