

Štatistická analýza výsledkov solidifikácie popolčeka zo spaľovne komunálneho odpadu

Pavol Rybár¹, Mária Rybárová², František Šiška³ a Natália Pliešovská⁴

The statistical analysis of results of solidification of fly ash from municipal solid waste incinerator

The analysis shows, that there is no statical dependence between contents of heavy metals in fly ash on one side, and contents in leaching characteristics of heavy metals from the stabilized waste and from the waste itself on the other side.

Key words: heavy metals, chemical analysis, statistical analysis, fly ash, leaching

Úvod

Solidifikáciou popolčeka zo spaľovní komunálneho odpadu sa zaoberá viacero pracovísk doma a vo svete, o čom svedčia aj dostupné literárne pramene (Conner, 1990; Barth, 1990; Mačáková et al., 1995; Mačáková et al., 1993, Mahoney et al., 1988). Predkladaný článok sa zaoberá matematicko štatistickým spracovaním doterajších výsledkov, získaných na pracoviskách Technickej univerzity v Košiciach.

Analyzované údaje

Predmetom matematicko štatistického spracovania boli údaje o pevnosti v prostom tlaku solidifikovaných teliesok na báze popolčeka zo spaľovne komunálneho odpadu v CZO Kokšov Bakša pri Košiciach, ako aj údaje o prítomnosti jednotlivých stopových prvkov v popolčeku a vo výluhoch z popolčeka a solidifikovaných teliesok. Analyzovaných bolo sedemnást' vzoriek popolčeka, odoberaných sedemnást' dní po sebe. Z analyzovaných chemických komponentov sa stali predmetom štatistického spracovania nasledovné prvky: Ag, Cr, Cu, Mg, Cd, Fe, Ni, Sn, Zn, Pb, Mo a V.

Z odobratých vzoriek popolčeka bola urobená chemická analýza niektorých hlavných, vedľajších a stopových prvkov. Hlavné a vedľajšie prvky boli stanovené klasickými metódami mokrou cestou. Obsahy stopových prvkov boli stanovené metódou optickej emisnej spektrografie v práškových vzorkách (Pliešovská, 1994).

Následne bol popolček podrobený lúhovaniu redestilovanou vodou o vodivosti 15 až 45 μ S počas 24 hod. Výluh z popolčekov sa analyzoval taktiež metódou optickej emisnej spektrografie.

Odobraté vzorky popolčeka sa solidifikovali pomocou tzv. Sorelovho cementu (Mačáková et al., 1993) a z každej vzorky boli vyhotovené telieska podľa receptúr 1 a 2 vo forme valčekov s nasledovnými rozmermi:

Vzorka 1:	priemerná výška 85,95mm	stredný priemer 45,89mm,
Vzorka 2:	priemerná výška 90,80mm	stredný priemer 46,09mm.

Receptúra 1: vzorka sa pripravovala zo 73,4 g magnezitového úletu MgO, 100 ml nasýteného roztoku MgCl₂ zahusteného na 40 ml z výroby magnezitového slinku, 30 ml vody a 50 g popolčeka.

Receptúra 2: vzorka sa pripravovala zo 64,3 g magnezitového úletu, 100 ml MgCl₂ zahusteného na 50 ml toho istého pôvodu ako vo vzorke 1, 20 ml vody a 70 g popolčeka. Po zahutnení nasýteného roztoku MgCl₂ sa tento k úletu pridáva aj s vypadnutým MgCl₂.

¹ Katedra dobývania ložísk a geotechniky, F BERG Technickej univerzity, 043 84 Košice, Park Komenského 19

² Katedra fyziky, FEI Technickej univerzity, 042 00 Košice, Letná 9

³ Katedra úpravníctva a ochrany životného prostredia, F BERG Technickej univerzity, 043 84 Košice, Park Komenského 19

⁴ Katedra chémie, HF Technickej univerzity, 042 00 Košice, Letná 9

(Recenzenti: Prof. Ing. Stanislav Kmeť, CSc. a Doc. Ing. Erika Krakovská, CSc. Revidovaná verzia doručená 17.1.1996)

Na valčekoch boli urobené pevnostné skúšky. Okrem toho boli podrobené lúhovaniu redestilovanou vodou počas 24 hod. Chemické zloženie výluhu bolo zisťované metódou optickej emisnej spektrografie.

Výsledky a ich interpretácia

Namerané hodnoty boli spracované podľa štandardných matematicko - štatistických postupov pre zistenie základných štatistických charakteristík.

Základné štatistické charakteristiky

V tab. 1 sú uvedené hodnoty základných štatistických charakteristík - aritmetický priemer stanovenej koncentrácie $c(x_i)$, smerodajná odchýlka s_c , minimálna (c_{\min}) a maximálna (c_{\max}) nameraná hodnota a počet meraní, kde obsahy stanovovaných prvkov boli pod hranicou dôkazu použitých analytických metód.

Z výsledkov analýzy, dokumentovanej v tab.1, je možné uviesť:

- aritmetické priemery stanovovaných koncentrácií stopových prvkov vo výluhoch zo solidifikovaných teliesok dosahujú pri prvkoch Ag a Cu cca 50% zo stredných hodnôt koncentrácie týchto prvkov vo výluhoch z popolčeka,
- aritmetický priemer z troch najväčších hodnôt koncentrácie vo výluhoch zo solidifikovaných teliesok dosahuje v porovnaní s priemernou hodnotou koncentrácie z troch najväčších hodnôt vo výluhoch z popolčeka nasledovný rozptyl hodnôt vyjadrený v percentách:
Ag: od 75 do 100%, Cu: od 95 do 150%, Mn: od 1 do 2% a V: od 13 do 16%.

Nameraná vysoká koncentrácia Ag a Cu vo výluhoch zo solidifikovaných teliesok je dôsledkom aj prítomnosti týchto prvkov v Sorelovom cemente.

Uvedené výsledky naznačujú, že novovzniknuté väzby v solidifikovaných telieskach spôsobujú nižšiu rozpustnosť niektorých chemických prvkov (tu Mn a V), súčasne však Ag a Cu nemenia výrazne svoju rozpustnosť. Zrejme je teda možné rôznymi receptúrami cielene viazať do solidifikátov popolčeka tie prvky, ktoré nepriaznivo pôsobia na životné prostredie.

Korelačná analýza

Predmetom korelačnej analýzy boli sledované chemické prvky v popolčeku. Aj keď množstvo nameraných údajov (maximálne 17 meraní pre každý sledovaný prvok) nie je dostatočné pre jednoznačné závery, z doposiaľ získaných výsledkov možno usudzovať o trende rôznej intenzity závislosti medzi sledovanými premennými. Ak vyjadříme mieru tesnosti štatistickej závislosti koeficientom korelácie, potom

- najvyššie hodnoty koeficientov korelácie (medzi 0,7 až 0,9) sú medzi prvkami Cr, Mo a Ni,
- významné koeficienty korelácie od 0,5 do 0,7 sú medzi prvkami Cr, Ag, Mn, Mo, Ni a Sn,
- ostatné zistené koeficienty korelácie sú nevýznamné.

Táto štatisticky zistená korelácia môže vyplývať z podobného chemického správania sa jednotlivých prvkov pri vysokých teplotách (Cr, Mo), resp. z ich spoločného pôvodu. Z analýz obsahu hlavných komponentov (Mačáková et al., 1993) je evidentné, že popolček má zásaditý charakter s pravdepodobným výskytom minerálov ako je periklas MgO a hlavne brownmillerit $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Stopové prvky nie sú viazané do minerálov, ich výskyt v popolčeku je náhodný a pravdepodobne závisí od chemickej povahy vsádzky.

Až na vyjadrený negatívny trend medzi železom a mangánom v popolčeku a výluhom zo solidifikátu vzorky 1 (tab. 3), ostatné koeficienty korelácie medzi kovovými prvkami prítomnými vo výluhoch z popolčeka a výluhoch zo solidifikovaných vzoriek nepreukazovali žiadnu koreláciu.

Ďalej sme hľadali vzťah medzi stopovými prvkami navzájom v skladbe komunálneho odpadu. Pôvod tu uvádzaných zistených štatistických závislostí by mohol byť v nasledovných súčiastiach spaľovaného komunálneho odpadu:

- popísaný a potlačený papier obsahuje:
- Pb ako súčasť tlačiarenskej čierne,

- Cr, Cd, Zn ako komponenty pigmentov do farieb na báze zinku (Cr - žltá, Cd - oranžová),

Parameter	Pevnosť v prostom tlaku [MPa]		Striebro				Chróm			
	Vzorka 1	Vzorka 2	Popolček [mg / kg]	Výluh [mg / dm ³]		Popolček [mg / kg]	Výluh [mg / dm ³]		Vzorka 1	Vzorka 2
				z popolčeka	zo solidifikátu		z popolčeka	zo solidifikátu		
Stredná hodnota	12.98	10.65	21.64	0.036	0.017	0.017	1447.82	0.788		
Smerodajná odchýlka	4.61	3.74	13.34	0.3	0.02	0.03	535.06	0.5		
Min. nameraná hodnota	5.7	6.2	7	0.001	0.001	0.002	792	0.22	0.07	0.22
Počet meraní pod hranicou dôkazu			0	0	4	3	0	1	16	16
Maximálna hodnota	23.6	23.4	60.3	0.1	0.073	0.077	3053	2.3	0.07	0.22
Počet meraní celkom	17	17	17	8	17	17	17	8	17	17

Parameter	Meď				Mangán				Kadmium
	Popolček [mg / kg]	Výluh [mg / dm ³]		Popolček [mg / kg]	Výluh [mg / dm ³]		Popolček [mg / kg]		
		z popolčeka	zo solidifikátu		z popolčeka	zo solidifikátu			
Stredná hodnota	1729.18	0.126	0.106	0.07	2407.59		0.01	0.01	
Smerodajná odchýlka	597.02	0.18	0.26	0.13	783.25		0.01	0.02	
Min. nameraná hodnota	786	0.01	0.008	0.005	1644	0.09	0.01	0.013	136
Počet meraní pod hranicou dôkazu	0	0	1	1	0	4	7	8	13
Maximálna hodnota	3039	0.8	1.08	0.66	4297	3.6	0.043	0.05	264
Počet meraní celkom	17	8	17	17	17	8	17	17	17

Parameter	Železo			Nikel			Cin		
	Popolček [mg / kg]	Výluh [mg / dm ³]		Popolček [mg / kg]	Výluh [mg / dm ³]		Popolček [mg / kg]	Výluh [mg / dm ³]	
		z popolčeka	zo solidifikátu		z popolčeka	zo solidifikátu		z popolčeka	zo solidifikátu
Stredná hodnota	69848.71	4.05	3.51	325.35			1367.94		
Smerodajná odchýlka	11945.19	4.42	3.39	222.17			636.37		
Min. nameraná hodnota	49380	2.5	2.05	141	0.28	5.66	630	0.07	0.06
Počet meraní pod hranicou dôkazu	0	6	6	0	14	16	0	16	12
Maximálna hodnota	92547	12.55	10	957	2.85	5.66	2810	0.07	1019
Počet meraní celkom	17	17	17	17	17	17	17	17	17

Parameter	Zinok		Olovo		Molybdén	
	Popolček [mg / kg]	Výluh z popolčeka [mg / dm ³]	Popolček [mg / kg]	Výluh z popolčeka [mg / dm ³]	Popolček [mg / kg]	Výluh z popolčeka [mg / dm ³]
Stredná hodnota	25716.94	48.65	8092.12	2.81	30.24	1.89
Smerodajná odchýlka	9922.84	6.45	7014.85	1.52	37.33	0.91
Min. nameraná hodnota	11280	31.5	1722	0.12	17	0.7
Počet meraní pod hranicou dôkazu	0	0	0	0	4	2
Maximálna hodnota	47667	60.4	26203	62	122	3.7
Počet meraní celkom	17	8	17	8	17	8

Tab. 1. Matematicko - štatistická analýza údajov zo vzoriek popolčeka a výluhov.

- iný možný pôvod kovových prvkov v komunálnom odpade:
 - kusy železa, plechov, drôtov obsahujú Fe, Pb, Cu, Sn,
 - Pb je súčasťou ohranného základného náteru železa pred koróziou,
 - obalové materiály obsahujú Sn, Cu, Cr, Ni, Zn ako komponenty prítomné v materiáloch, z ktorých sa vyrábajú konzervy,

- Mn, Cr, Mo sú súčasťou ušľachtilých ocelí (nože a kľúče),
- Cr, Mo, Ni sú súčasťou bižutérie, gombíkov a zipsov,
- nebezpečný odpad prítomný v komunálnom odpade:
 - fotografický papier a chemikálie obsahujú Ag, batérie a akumulátorové články obsahujú Pb, Cu je súčasť chemikálií pre ochranu rastlín proti hubám

	Striebro			Meď		
	Popolček	Výluh		Popolček	Výluh	
		z popolčeka	zo solidifikátu vzorky 1		z popolčeka	zo solidifikátu vzorky 1
Popolček	1			1		
Výluh z popolčeka	0.53	1		-0.22	1	
Výluh zo solidifikátu vzorky 1	0.51	0.62	1	0.2	-0.13	1

Tab.2: Koeficienty korelácie medzi striebrom a meďou v popolčeku a vo výluhoch z popolčeka a zo solidifikovaných vzoriek.

Koeficient korelácie		
	Výluh	
	z popolčeka	zo solidifikátu vzorka 1
Železo: popolček		-0.43
Chróm: popolček	0.09	
Mangán: popolček		-0.43
Vanád: popolček	0.03	
Zinok : popolček	-0.28	
Olovo: popolček	0.15	

Tab.3: Koeficienty korelácie medzi kovovými prvkami prítomnými vo výluhoch z popolčeka a zo solidifikovaných vzoriek.

Skladba komunálneho odpadu

Ako už bolo spomenuté, analyzovaná chemická skladba popolčeka súvisí so skladbou komunálneho odpadu spaľovaného v Centre pre zneškodnenie odpadov (CZO) v Kokšov Bakši pri Košiciach.

Analýza skladby komunálneho odpadu v Košiciach bola vykonaná na Baníckej fakulte (dnes fakulta BERG) Technickej univerzity v Košiciach (Rybár, 1995). Z niektorých zaujímavých skutočností získaných počas analýzy vyberáme:

- počas piatich dní analýzy skladby komunálneho odpadu priamo v mestskej spaľovni v Košiciach bolo analyzovaných 800 kg náhodne vybraného odpadu z 90 000 kg dovezeného odpadu,

- v centre mesta bol zistený zvýšený podiel obalov (papier a sklo), čo je dôsledkom prítomnosti obchodov a obchodných spoločností v centre mesta,

- na Luníku 9, čo je sídlisko obývané prevažne rómskym obyvateľstvom, bol zistený nadmieru vysoký podiel textilu v celkovej skladbe komunálneho odpadu, čo je zrejme dôsledkom "zberu" starého textilu v kontajneroch na komunálny odpad v iných častiach mesta a jeho krátkou životnosťou u nových majiteľov,

- na sídlisku Nad jazerom je podobne ako v centre mesta zvýšený podiel obalov (papier a sklo),

- v Krásnej nad Hornádom, čo je obec patriaca do aglomerácie Košice - mesto, bol zistený nadmieru vysoký podiel prítomnosti organických látok v celkovej skladbe komunálneho odpadu, čo zrejme súvisí so záhradkárstvom a chovom domácich zvierat pri rodinných domoch.

Pri porovnaní zloženia komunálneho odpadu v centre mesta, na sídliskách a v príľahlých obciach, možno konštatovať:

papier	-	jeho podiel klesá so vzdialenosťou od centra mesta,
plasty	-	najviac na sídliskách,
kovy	-	najviac v obciach,
textil	-	najviac na sídliskách,
sklo	-	najmenej v obciach,
drevo	-	najmenej v centre,
guma	-	najmenej v centre,
koža	-	najmenej na sídliskách,
organické látky	-	najmenej v centre,
anorganické látky	-	najmenej na sídliskách,
nebezpečné látky	-	pomerne vyrovnané vo všetkých sledovaných častiach.

Záver

Na základe výsledkov uvádzaných v tejto práci je možné konštatovať, že medzi údajmi o koncentrácii stanovenými metódou AES v popolčeku a vo výluhoch, prakticky nie je žiadna významná štatistická závislosť. Ako keby na tom čo a v akom množstve bude namerané vo výluhoch malo väčší vplyv niečo iné ako chemické zloženie popolčekov. Tým niečím iným by napríklad mohli byť parametre spaľovania odpadu (teplota, čas,...), resp. charakteristiky lúhovacieho procesu, napr. pH vody a chemická väzba v popolčeku, resp. v solidifikáte.

Ukazuje sa, že na jednoznačné závery týkajúce sa využitia solidifikovaného popolčeka z pohľadu jeho toxicity a miery prítomnosti ťažkých kovových prvkov vo výluhoch po dlhších časových intervaloch je zatiaľ nedostatočný počet pokusov a údajov. V ďalšej etape výskumných prác je potrebné sa venovať predovšetkým vplyvu času na očakávané narastanie koncentrácie ťažkých kovov vo výluhoch zo solidifikátov popolčeka.

Literatúra

- Conner, J.R.: Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. *Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, p.2.*
- Barth, E.F.: Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes. *NDC, New Jersey, 1990.*
- Mačáková, S., Hepworth, T.M., Pliešovská, N., Šiška, F. & Hatala, J.: Immobilization of Heavy Metals from MSWI Fly Ash via Use of Sorel Cement. *Proc. Of the twelveth Int. Conf. On Waste Management, Philadelphia, 1995.*
- Mačáková, S., Pliešovská, N. & Šiška, F.: Stabilization of the Fly Ash by the Use of Sorel Cement. *Proc. Of the Conf. Of Waste Management, Praha, 1993.*
- Mahoney, P.F. & Mullen, J.F.: Use of Ash Products from Combustion of Shredded Solid Waste. *Proc. of the First Int. Conf. On Municipal Solid Waste Combustor Ash Utilization, Philadelphia, 1988, p.63 - 80.*
- Pliešovská, N.: Determination of the Content of Heavy Metals in Ashes from MSWI by the Application of DC-AES. *Proc. of the 12th Sem. On Atomic Spectrochemistry, Stará Lesná, 1994, p. 61.*
- Rybár, P.: Analýza skladby komunálneho odpadu pre CZO Košice. *Záverečná správa. Košice, F BERG, 1995, p.32.*