

TĚŽKÉ KOVY V TUHÝCH SPALOVENSKÝCH ZBYTCÍCH

Jan Bogdálek

Příspěvek se zabývá transfery vybraných prvků, zvláště pak těžkých kovů, při spalování komunálního odpadu. Příspěvek je založen na výsledcích rozborů zbytků po spalování ve Spalovně komunálního odpadu v Brně. Uváděná data pochází z téhož provozu v roce 2009.

Klíčová slova: spalovny komunálních odpadů, těžké kovy, emise,

ÚVOD

V současné době je ve Spalovně Brno termicky využíván směsný komunální (dále SKO) i vybraný průmyslový odpad. Pro plánování a provoz závodu spalování odpadů je nutné znát látkové složení odpadů, zvláště pak pro dimenzování metod čištění spalin. Dřívější průzkumy ukázaly, že přímá měření jsou nevhodná a přístroje pro měření látkového množství jsou příliš drahé. Jako výrazně efektivní a ekonomicky výhodnější se ukázaly nepřímé analytické metody, například stanovení složení odpadu z produktů spalování. Produkty jsou po termickém zpracování více homogenní a analyticky mnohem lépe zpracovatelné, než neupravený odpad. Pro kontinuální stanovení chemického složení odpadu je tedy tato analýza výhodnější. Představa této práce je v jednoduchém a nepříliš nákladném odebírání vzorků a měření produktů spalování v krátkých i dlouhých intervalech.

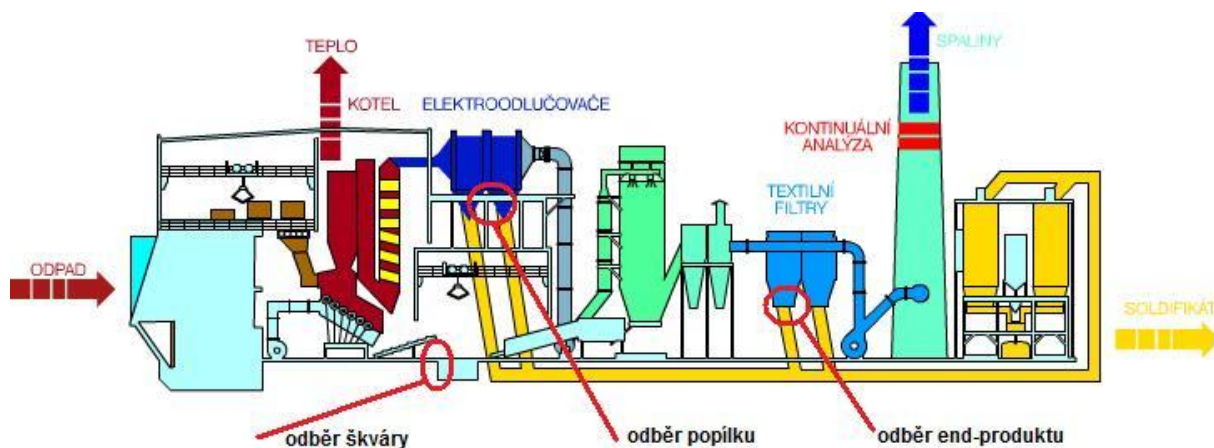
Proto se v současné době snažíme o stanovení látkových toků u vybraných prvků, především těžkých kovů a také prvků, které mají významný vliv na spalovací proces, tak abychom zpětně mohli určit obsah těchto prvků na vstupu do spalovacího procesu. Vycházíme přitom z jednoduché úvahy o rovnosti hmotnosti prvků obsažených ve zbytcích po spalování a hmotnosti prvků vstupujících (využití zákona o zachování hmoty).

SLEDOVANÉ PRVKY A ODBĚRNÁ MÍSTA

Sledovány byly tyto prvky: Antimon, Arsen, Hliník, Chrom, Kadmium, Kobalt, Mangan, Měď, Nikl, Olovo, Rtuť, Thalium, Vanad, Zinek, Železo

Důvody pro volbu těchto prvků spočívají jednak v jejich významu pro chemické reakce během spalování a také v tom, že podle "podobnosti v jejich chování" můžeme posuzovat i další látky. Na druhé straně byly výše uvedené prvky vybrány proto, že emise většiny z nich jsou předepsány různými vyhláškami a zákony a také proto, že jejich měření relativně snadné a spolehlivé. Například podle chování železa během spalovacího procesu, které je typickým prvkem litosféry, můžeme usuzovat na chování ostatních prvků litosféry, jako jsou kobalt, mangan nebo chrom. Jako litofilní označujeme ty prvky, které mají velkou afinitu ke kyslíku a solím různých kyselin, které v litosféře vznikají. Kadmium se zase při spalování chová charakteristicky pro atmosférické prvky, podobně jako antimon, zinek nebo thalium. Některé z těchto prvků nejsou ve sledovaném období do statistik a rozborů zahrnuty a budou sledovány až při předběžném a hlavním pokusu měření.

Na obrázku 1 je schematicky znázorněna Spalovna SAKO s vyznačením odběrných míst jednotlivých vzorků. Škvára je odebírána ze škvárového bunkru. Popílek v potrubí za elektrofiltrem a end-produkt za textilními filtry, možný je i odběr přímo v silech end-produktu či popílku, kam jsou pneumaticky dopravovány. Soldifikát je směs která vzniká smíšením popílku s end-produktem za přídavku cementu, vše v poměru zvoleném dle účelu využití soldifikátu. Linka soldifikace se nachází mimo objekt Spalovny Brno, složky jsou k lince převáženy v suchém stavu.



Obr.1 Schéma spalovny Sako Brno s vyznačením míst odběrů vzorků

ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ NA SMĚSNÝ VZOREK

Během provozu spalovny SAKO Brno jsou pravidelně odebírány vzorky tuhých zbytků po spalování, které jsou potom podrobeny laboratorní analýze. V následujících tabulkách uváděné hodnoty jsou výsledkem analýz směsných vzorků. Směsným vzorkem je myšlen takový vzorek zbytku po spalování, který vznikne smíšením více odebraných vzorků, ze kterých je potom připravena dávka pro testy v laboratoři.

Vzorkování a příprava vzorků do analytické podoby se řídí normami platnými pro jednotlivé druhy materiálů. Obecně platí, že vzorek se upraví postupným zmenšováním a kvartací až beze zbytku projde sítím o určité hraně oka. V případě tuhých zbytků došlo k vytvoření vzorků pro daný časový úsek smícháním z patřičných odebraných sáčků.

Tzv. sypný kužel vznikl smícháním obsahu sáčků označených časem odběru střídavým způsobem. Jako první byl vždy nasypán sáček ze začátku příslušného intervalu, jako druhý sáček z konce, třetí sáček ze začátku, atd. Takto vytvořený kužel byl promíchán, zhomogenizován, za pomoci magnetu zbaven nespálených kusů železa (víčka lahví, smotky drátů...) a postupným zmenšováním upraven do podoby vzorku zpracovatelného laboratoři. Vzorky byly před předáním laboratoři baleny do sáčků a označeny datem a časem odběru

Oproti původnímu plánu nebyly sledovány hmotnostní toky vstupujícího spalovaného odpadu a toky tuhých zbytků... Tyto hodnoty byly stanoveny odhadem, dle roční bilance a zkušeností pracovníků spalovny SAKO na úrovni:

Spalovaný odpad:	10 t / hod
Škvára	2,30 t / hod
Popílek	0,15 t / hod
End-produkt	0,26 t / hod
Spaliny	123 500 m ³ / hod

PŘEHLED VÝSLEDKŮ A POROVNÁNÍ

Časový plán měřicí skupiny byl rozvržen do čtyř dnů, vždy přibližně od 8 do 16 hodin. Po konzultační schůzce byly navrženy kontinuální odběry v těchto čtyřech dnech, jednou za hodinu. V době, kdy měřicí skupina měří TK ve spalinách, potom odběry v intenzivnějším intervalu 15 minut. Odběry vzorků byly, pro další statistické zpracování, rozděleny do požadovaných oblastí vlastním smíšením hodinových vzorků. Tím vzniklo za každý den měření dostatečné množství dat pro každý tuhý zbytek produktu.

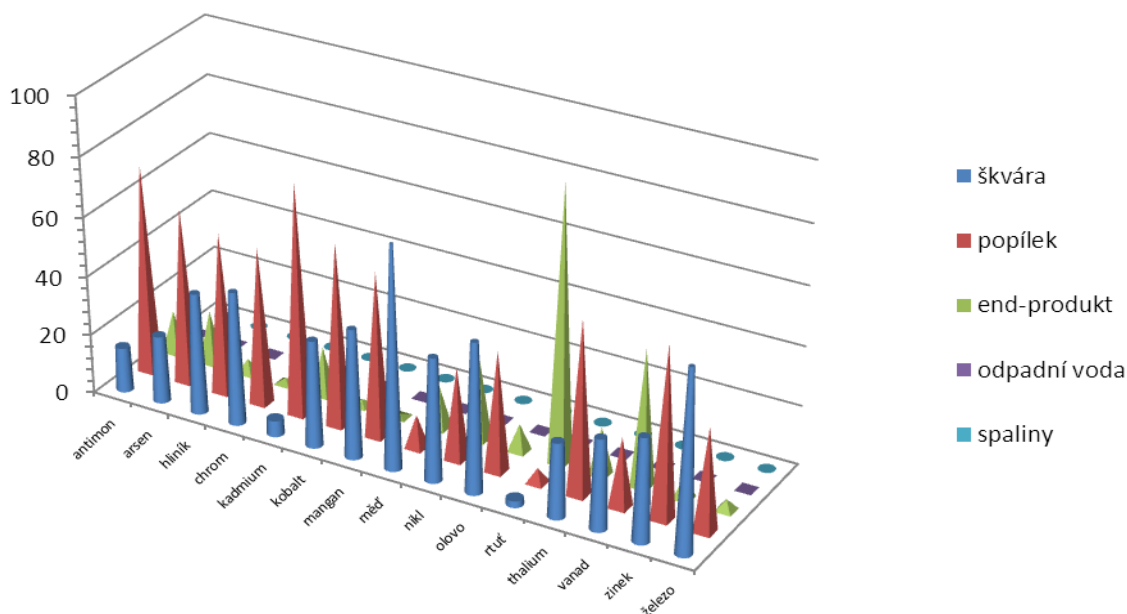
V následujících tabulkách a grafech je pak vždy uvažováno s hodnotou, která vznikla aritmetickým průměrem hodnot, zjištěných v jednotlivých analyzovaných hodinových vzorcích.

Tab. 1 Průměrné hodnoty obsahů jednotlivých prvků v produktech spalování v mg/kg

Průměrné hodnoty v mg / kg					
	škvára	popílek	end. pr.	odp.voda	spaliny
Antimon	47,72	226,2	45,92	0,0142	0,000126
Arsen	6,18	16,34	6,56	0,0008	0,0005601
Hliník	35768	47662	4258	0,584	0,048426
Chrom	135,6	162	6,036	0,216	0,001182
Kadmium	11,38	159,6	32,814	0,00024	0,0000798
Kobalt	13	23,5	0,78	0,0016	0,0000478
Mangan	722,6	928	15,32	0,004	0,011732
Měď	4152	529,6	684,2	0,11	0,006654
Nikl	76,66	55,52	50,6	0,005	0,0018221
Olovo	1938,6	1423,2	314,2	0,0252	0,003342
Rtuť	0,568	1,078	19,908	0,0001	0,0182544
Thalium	2,57	5,22	1,7136	0,004	0,0000051
Vanad	38,96	31,36	69,44	0,0016	0,000574
Zinek	6442,4	10496,6	1248	0,0228	0,0289004
Železo	25804	14958	1512	0,008	0,050919

Tab. 2 Průměrné hodnoty obsahů jednotlivých prvků v produktech spalování hmot. %

Průměrné hodnoty v hmot. %					
	škvára	popílek	end	odp.voda	spaliny
Antimon	15,05	70,79	14,15	0	0
Arsen	22,69	59,44	17,85	0,003	0,002
Hliník	40,72	54,4	4,87	0	0
Chrom	44,78	53,14	2	0,07	0
Kadmium	5,39	78,27	16,33	0	0
Kobalt	35,92	61,83	2,24	0,004	0
Mangan	43,43	55,66	0,91	0	0
Měď	74,72	11,14	14,12	0,002	0
Nikl	41,57	31,14	27,29	0,002	0,001
Olovo	50,39	40,48	9,13	0,001	0
Rtuť	2,24	5,01	92,66	0,001	0,089
Thalium	25,39	58,58	15,99	0,049	0
Vanad	30,65	23,5	45,85	0,001	0
Zinek	35,05	58,07	6,89	0	0
Železo	61,35	34,95	3,7	0	0



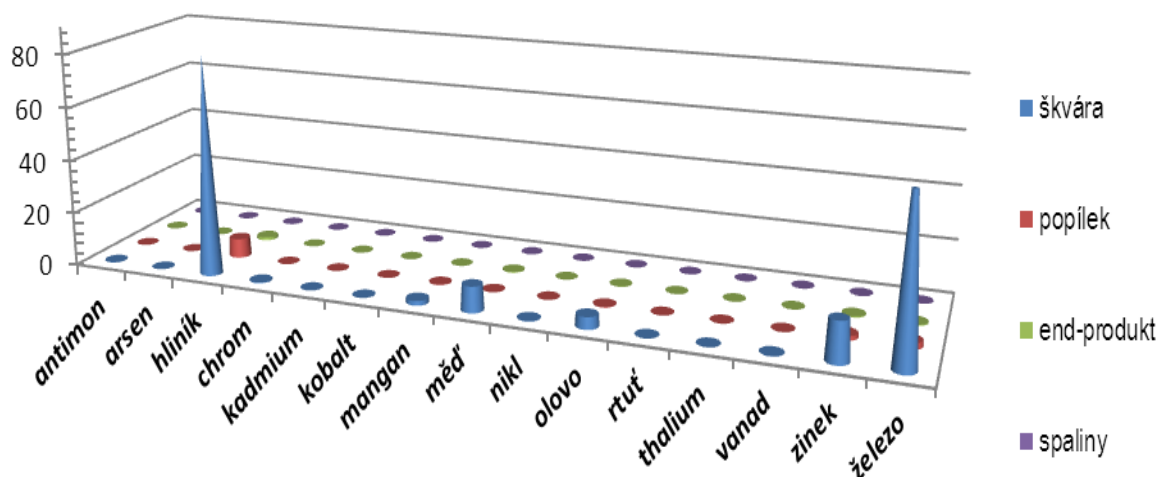
Obr.2 Grafické vyjádření transferu jednotlivých prvků do produktů spalování v hmot. %

Naměřené hodnoty odpovídají původní představě o složení tuhých zbytků, rozdělení jednotlivých kovů do zbytků je podobné jako v předešlých měřeních ve spalovně SAKO a řádově odpovídá i jiným měřením prováděným při spalování komunálního odpadu. Odpadní vodu jako takovou v úvahách zanedbáváme pro minimální vznikající množství.

Pokud bereme v úvahu odhadovanou bilanci vzniku jednotlivých produktů, dostaneme hodinovou emisi jednotlivých těžkých kovů do všech produktů spalování.

Tab.3 Hodinové emise jednotlivých sledovaných prvků

	škvára	popílek	end-prod	spaliny	suma
	kg / hod				
Antimon	0,1098	0,03393	0,01194	0,00052	0,156141
Arsen	0,0145	0,00259	0,00169	0,00018	0,018992
Hliník	82,2664	7,1493	1,10708	0,00103	90,52381
Chrom	0,3119	0,0243	0,00157	0,00181	0,33956
Kadmium	0,0262	0,02394	0,00853	8E-07	0,058646
Kobalt	0,0299	0,00353	0,00021	0,00028	0,033912
Mangan	1,662	0,1392	0,00398	0,0001	1,805264
Měď	9,5496	0,07944	0,17789	1,2E-05	9,806944
Nikl	0,1763	0,00833	0,01316	7,4E-06	0,197809
Olovo	4,4588	0,21348	0,08169	8,9E-05	4,754041
Rtuť	0,0013	0,00016	0,00518	2E-05	0,006664
Thalium	0,0059	0,00078	0,00045	0,00282	0,009958
Vanad	0,0896	0,0047	0,01805	0,00446	0,116828
Zinek	14,8175	1,57449	0,32448	0,00748	16,72397
Železo	59,3492	2,2437	0,39312	0,00786	61,99388



Obr.3: Grafické vyjádření vypočtených hodinových emisí jednotlivých sledovaných prvků

ZÁVĚR

Zvolená strategie odběrů, jejich místa a pozdější zpracování se ukázaly jako proveditelné a lze je tedy využít i při dalších měřeních v budoucnu. Přitom ale bude nutné sledovat i ostatní důležité ukazatele, jako množství spáleného odpadu, vzniklá množství jednotlivých tuhých zbytků, spotřebu jednotlivých činidel, atd...

Při porovnání jednotlivých analyzovaných časových vzorcích mezi sebou vidíme, že hodnoty obsahů jednotlivých kovů ve všech skupinách tuhých zbytků po spalování odpadů jsou ze statistického hlediska prakticky rovnocenné. Obdobné výsledky lze vysledovat i v předchozích kontrolních měřeních prováděných na spalovně SAKO v minulých letech (viz např. stránky www.sako.cz).

A nastane nám otázka jak častou frekvencí odběru vzorků, v závislosti na jejich zpracování, tedy vlastně zvolit? Pro zákonem stanovené kontrolní měření (dvě ročně) a následnou návaznost vzorků tuhých zbytků na měření obsahu kovů ve spalinách se systém dvouhodinového vzorku s odběry po patnácti minutách ukazuje jako dostatečným řešením. A to jak z hlediska množství odebraných zbytků, tak z hlediska proveditelnosti odběrů.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vzniknul v rámci projektu MPO: č. FT – TA5 / 001 Výzkum a vývoj transferu těžkých kovů z komunálních odpadů, ve spolupráci se Spalovnou SAKO Brno

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Schachermayer E, Bauer G, Ritter E, Brunner P.; Messung der Güter – und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage; Umweltbundesamt; Wien 1995.
- [2] Nařízení vlády ČR kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadů, Sbírka zákonů – nařízení č. 354 / 2002 Sb.
- [3] Karásek R.; Diplomová práce; Brno, VUT v Brně 2003
- [4] URL: www.sako.cz
- [5] Bogdálék J.; Těžké kovy ve zbytcích po spalování odpadů; sborník Energie z biomasy XIII, Ostrava 2008; str. 6 – 10; ISBN 978 – 80 – 248 – 1829 – 0