

NEAPDOROTŲ DUGNO PELENŲ IR ŠLAKO CHARAKTERISTIKŲ PRIKLAUSOMYBĖ NUO FRAKČINĖS SUDĖTIES

Jurgita SENIŪNAITĖ¹, Saulius VASAREVIČIUS²

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva

El. paštas: ¹jurgita.seniunaite@vgtu.lt; ²saulius.vasarevicius@vgtu.lt;

Santrauka. Atliekų deginimo procese susidaro du pagrindiniai atliekų srautai: lakieji pelenai bei dugno pelenai ir šlakas. Pastarųjų sudėtyje yra gausu įvairių oksidų, tirpiųjų druskų ir metalų. Cheminės medžiagos dugno pelenų ir šlako frakcinėje sudėtyje pasiskirsto netolygiai. Šiame darbe tiriama sunkiųjų metalų (Pb, Cd) kiekio priklausomybė nuo dugno pelenų ir šlako frakcinės sudėties. Tyrimai atlikti naudojant penkių skirtingų frakcijų (0–2 mm; 2–5,6 mm; 5,6–11,2 mm; 11,2–22,4 mm; 22,4–40 mm) neapdorotų dugno pelenų ir šlako mėginius. Atlikus vienpakopio išplovimo tyrimus, naudojant distiliuotą vandenį kaip tirpiklį, nustatyta, kad daugiausiai švino (Pb) (0,141–0,146 mg/l) išsiplauna iš mažiausių (0–2 mm, 2–5,6 mm) dugno pelenų ir šlako frakcijų dalelių. Švino koncentracijos šių frakcijų eliuatuose atitinkamai 2,83 ir 2,91 karto viršijo ribinę išsiplovimo vertę. Didžiausia kadmio koncentracija (4,214 µg/l) nustatyta 0–2 mm frakcijos dugno pelenų ir šlako eliuate, koncentracija 1,40 karto viršijo ribinę išsiplovimo vertę.

Reikšminiai žodžiai: dugno pelenai ir šlakas, sunkieji metalai, švinas (Pb), kadmio (Cd), frakcija.

Įvadas

Gerėjanti šalių ekonominė situacija ir didėjantis vartojimas lemia sparčiai didėjančius susidarančių atliekų kiekius. Todėl vis daugiau dėmesio yra skiriama atliekų perdirbimo ir panaudojimo technologijoms vystyti. Atliekų deginimas išgaunant energiją yra plačiai pasaulyje taikomas atliekų tvarkymo metodas. Pagrindiniai du šios technologijos privalumai – atliekų tūrio ir masės sumažėjimas bei energijos išgavimas (Wan *et al.* 2006; Yao *et al.* 2013).

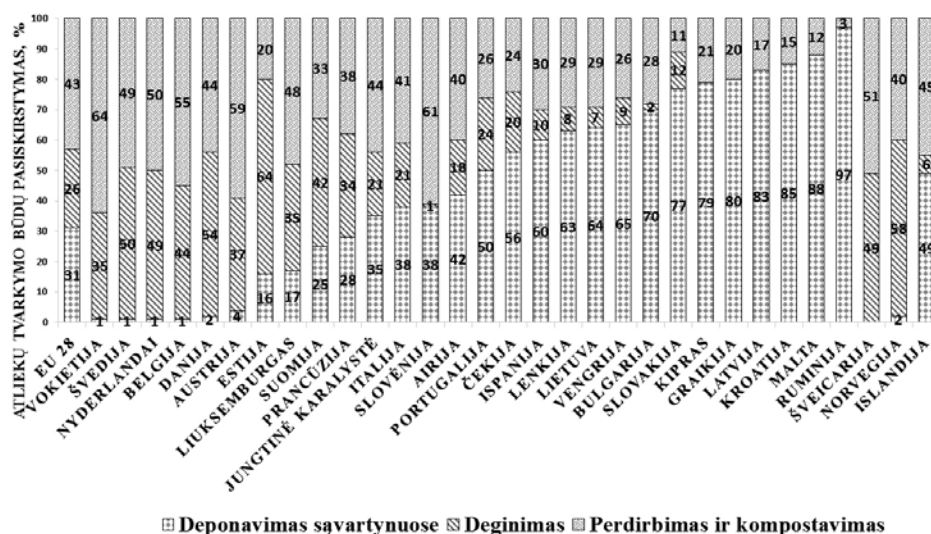
2014 m. 28 Europos Sąjungos šalyse veikė 483 atliekų deginimo įrenginiai (neįskaitant pavojingųjų atliekų terminio apdorojimo įrenginių) (Waste-to-Energy in Europe... 2015). 2013 m. 28 ES šalyse susidarė 243,262 mln. t komunalinių atliekų, iš jų 26 % (61,63 mln. t) buvo sudegintos. 1 pav. pateiktas procentinis atliekų tvarkymo būdų pasiskirstymas 28 ES šalyse, Šveicarijoje, Norvegijoje ir Islandijoje. Ekonomiškai išsivysčiusiose šalyse didžioji dalis atliekų yra perdirbama, kompostuojama arba deginama. Vidutiniškai ES šalyse į sąvartynus patenka tik 31 % komunalinių atliekų. Trijose ES šalyse (Švedijoje, Danijoje ir Estijoje) yra sudeginama daugiau nei pusė (50–64 %) komunalinių atliekų, tačiau šešiose (Kipre, Graikijoje, Latvijoje, Kroatijoje, Maltoje ir Rumunijoje) – ši atliekų terminio apdorojimo technologija yra netaikoma. Minėtose šalyse didžioji dalis (>75 %) atliekų deponuojama

sąvartynuose ir tik mažiau nei 25 % atliekų kompostuojama ar kitaip perdirbama.

Deginant atliekų tūris sumažėja – 65–70 %, o masė net 85–90 % (Ginés *et al.* 2009; Wei *et al.* 2011; Santos *et al.* 2013). Procese susidaro du pagrindiniai atliekų srautai: pavojingi – lakieji pelenai (angl. *fly ash*) ir nepavojingi – dugno pelenai ir šlakas (angl. *bottom ash*). Dugno pelenais ir šlaku yra įvardijamos degimo kameroje degimo proceso pabaigoje iškrentančios deginimo proceso atliekos bei nedeganti liekana, susikaupusi degimo kameros dugne. Pelenus ir šlaką taip pat gali sudaryti per grotelių kiaurymes iškrentančios dalelės bei nepavojingosios garo katilo dulkės. Dugno pelenai sudaro 85 % proceso liekanų masės (vidutiniškai 16–35 % pradinės kuro masės) (Rambaldi *et al.* 2010; Yang *et al.* 2012; Schabbach *et al.* 2012; Wei *et al.* 2011).

Deginant atliekas gauti dugno pelenai ir šlakas yra daugiakomponentė sistema, kurią sudaro išsilydžiusių produktų ir nesudegusių dalelių mišinys, taip pat medžiagos, kurios deginimo procese išliko beveik nepakitusios (geležis, spalvotieji ir sunkieji metalai, stiklas, keramikos nuolaužos ir mažos statybinių atliekų dalelės) (Li *et al.* 2012).

Dugno pelenų ir šlako savybės labiausiai priklauso nuo deginamų atliekų srauto sudėties. Todėl skirtingose



1 pav. Atliekų tvarkymo būdų pasiskirstymas 28 ES šalyse, Šveicarijoje, Norvegijoje ir Islandijoje (Municipal Waste treatment... 2015)

Fig. 1. Municipal waste treatment in EU 28, Switzerland, Norway and Iceland in 2014 (Municipal Waste treatment... 2015)

šalyse susidarę dugno pelenai ir šlakas savo chemine sudėtimi skiriasi. 1 lentelėje pateiktos dugno pelenų ir šlako, susidariusių deginant komunalines atliekas skirtingose Europos šalyse, cheminės (oksidinės) sudėtys.

Atlikti tyrimai (1 lentelė) parodė, kad didžiausią dalį (33,70–55,70 %) dugno pelenuose ir šlake sudaro silicio oksidas (SiO_2). Sudėtyje taip pat aptinkama nemažai kalcio (CaO) (11,90–35,00 %), geležies (Fe_2O_3) (5,37–15,00 %) ir aliuminio (Al_2O_3) (5,80–14,10 %) oksidų. Magnio (MgO) ir kalio (K_2O) oksidų kiekis sudėtyje nedidelis (0,14–4,62 %).

1 lentelė. Pagrindinių cheminių elementų kiekis Europos šalių deginimo įrenginiuose susidariusiuose dugno pelenuose ir šlake
Table 1. Amounts of main chemical compounds in bottom ash formed in different European waste incineration plants

Oksidas	Masė, %				
	Prancūzija (Rednek <i>et al.</i> 2007)	Ispanija (del Valle-Zermeño <i>et al.</i> 2014)	Italija (Rambaldi <i>et al.</i> 2010)	Vokietija (Müller, Rübner 2006)	Švedija (Lidelöw, Lagerkvist 2007)
SiO_2	47,82	43,30	33,70	55,70	37,00
CaO	15,99	16,90	35,00	11,90	15,00
Fe_2O_3	6,23	14,10	5,37	8,80	15,00
Na_2O	6,34	7,58	2,27	1,40	0,28
Al_2O_3	8,63	5,80	13,31	14,10	13,00
MgO	2,38	2,22	4,62	2,70	0,25
K_2O	n.d.	1,11	1,66	1,20	0,14
Kiti	12,61	8,99	4,07	4,20	19,33

Pastaba. n. d. – nėra duomenų.

Be įvairių elementų oksidų (1 lentelė), dugno pelenuose ir šlake yra aptinkamas platus spektras aplinkos komponentams pavojingų sunkiųjų metalų. Sudėtyje yra dideli kiekiai cinko (903–7732 mg/kg), vario (1041–7743 mg/kg), švino (687–4552 mg/kg) ir bario (1126–3920 mg/kg). Taip pat aptinkama chromo, nikelio, alavo, stroncio, arseno. Kadmio ir kobalto koncentracijos dugno pelenuose ir šlake yra nedidelės (1–94 mg/kg) (Hyks *et al.* 2009; Rambaldi *et al.* 2010; Bayuseno, Schmahl 2010; Wei *et al.* 2011; Tang, Steenari 2016).

Atliekas deginant aukštoje (850–1100 °C) temperatūroje jose esantys sunkieji metalai dega, lydosi ir garuoja. Skirtingų metalų junginiai koncentruojasi ant skirtingo dydžio dalelių (Allegrini *et al.* 2014), todėl skirtingų frakcijų dugno pelenų ir šlako sudėtis skiriasi.

Dugno pelenų ir šlako frakcionavimas svarbus norint juos pakartotinai naudoti civilinėje inžinerijoje. Pavyzdžiui, stambios frakcijos dugno pelenai ir šlakas gali būti naudojami kaip užpildas kelių tiesyboje, smulkios – cemento gamyboje (Yao *et al.* 2013). Tačiau atliekų deginimo dugno pelenams ir šlakui kontaktuojant su aplinkos krituliais susidaro tirpiosiomis druskomis ir sunkiaisiais metalais užterštas filtratas, kuris patekęs į aplinką gali sukelti neigiamą poveikį visiems aplinkos komponentams, ypač pakenkti gruntinio ir paviršinio vandens bei dirvožemio kokybei (Bouvet *et al.* 2007).

Tyrimais siekiama nustatyti sunkiųjų metalų pasiskirstymą ir jų išsiplovimą iš neapdorotų dugno pelenų bei šlako.

Tyrimo tikslas – nustatyti sunkiųjų metalų (Pb, Cd) koncentracijas 5 skirtingų neapdorotų dugno pelenų ir šlako

frakcijų (0–2 mm; 2–5,6 mm; 5,6–11,2 mm; 11,2–22,4 mm; 22,4–40 mm) eliuatuose, atliekant maksimalaus vienpakopio išplovimo ir nuoseklaus išplovimo procedūras.

Metodika

Deginant atliekas susidariusių dugno pelenų ir šlako mėginiai buvo imami iš UAB *Fortum Heat Lietuva* termofikacinės jėgainės, kurioje kaip kuras yra deginamos po rūšiavimo likusios atliekos. Deginamą kurą vidutiniškai sudaro: biologiškai skaidžios atliekos – 0,35 %; mediena – 22,39 %; popieriaus atliekos – 9,83 %; tekstilės atliekos – 6,72 %; oda ir guma – 2,01 %; inertinės medžiagos – 40,47 %, plastikas – 17,45 %; metalai – 0,78 %. Dugno pelenų ir šlako mėginiai (po dalinės metalų separacijos, naudojant elektromagnetą) imami iš dugno pelenų saugojimo patalpos (2 pav.).

Dugno pelenų ir šlako mėginiai džiovinami ne mažiau nei 24 val. džiovinimo spintoje, kurioje nuolat palaikoma 105 °C temperatūra (Tang *et al.* 2015; Chaspoul *et al.* 2008).

Dugno pelenų ir šlako granulimetrinė sudėtis nustatoma remiantis LST EN 933–2:2001 ir LST EN 933–1:2012 standartų nurodymais. Granulimetrinei sudėčiai nustatyti sausi dugno pelenai ir šlakas siojami per 2 mm, 5,6 mm, 11,2 mm, 24,4 mm ir 40 mm dydžio akučių sietus. Norint palengvinti frakcijų atskyrimą naudojamas *Retsch AS 200* modelio vibracinis sietų kratytuvas (3 pav.). Ant įrenginio



2 pav. Komunalinių atliekų deginimo termofikacinės jėgainės (UAB *Fortum Heat Lietuva*) dugno pelenų saugojimo patalpa

Fig. 2. Bottom ash storage area in municipal solid waste incineration plant (JSC “Fortum Heat Lietuva”)



3 pav. *Retsch AS 200* modelio vibracinis sietų kratytuvas (Medical Expo 2017)

Fig. 3. “Retsch AS 200” vibratory sieve shaker (Medical Expo 2017)

dedami tarpusavyje sujungti minėtų akučių dydžio sietai ir jų dugnas.

Dugno pelenų ir šlako dalelių dydžio pasiskirstymas vaizuojamas procentiniu ir suminiu dalelių kiekio pasiskirstymu frakcijose (del Valle-Zermeño *et al.* 2013).

Atliekų deginimo dugno pelenų ir šlako eliuatas paruošiamas pagal LST EN 14257–2:2003 standarte nurodytą metodiką.

Eliuatai gali būti naudojamos ne didesnės nei 4 mm dydžio dalelės (jos bandinyje turi sudaryti ≥ 95 %), jei didesnio nei 4 mm dydžio dalelės sudaro daugiau nei 5 % mėginio, mėginys smulkinamas naudojant žiauninį smulkintuvą ir dar kartą siojamas per 4 mm akučių dydžio sietą.

Dviejų metalų (Pb, Cd) kiekis skirtingų frakcijų dugno pelenų ir šlako eliuato mėginiuose nustatytas taikant atominės adsorbcijos spektrinės analizės metodą, naudojant spektrometrą *Buck Scientific 2010 VGP* su oro ir acetileno liepsna, remiantis standartizuotomis metodikomis (ISO 15586:2003).

pH vertės išmatuotos *Metrel Toledo* firmos pH-metru su stiklo elektrodu (4 pav.).



4 pav. pH-metras *Metrel Toledo* su stiklo elektrodu
Fig. 4. pH-metter “Metrel Toledo” with glass electrode

Sunkiųjų metalų (Pb, Cd) pasiskirstymas dviejų skirtingų frakcijų (0–2 mm; 2–6 mm) neapdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose nustatomas pagal nuoseklaus vienpakopio išplovimo procedūrą (angl. *Sequential extraction procedure*) (Tessier *et al.* 1979; Yao *et al.* 2010; Yao *et al.* 2012;). Tyrimo metu nustatomos tokios sunkiųjų metalų (Pb, Cd) rūšys dugno pelenuose:

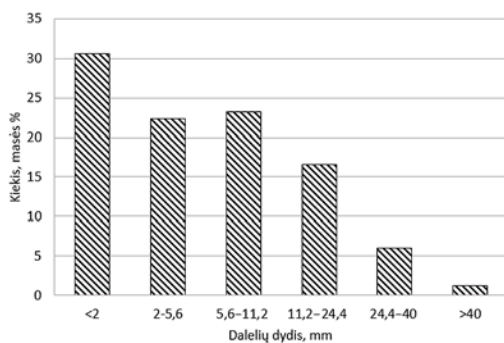
- pakeičiamas (angl. *exchangeable*). 6,0 g dugno pelenų ir šlako sumaišomi su 48 ml 1 mol (pH 7,0) magnio chlorido tirpalo (MgCl₂) ir mišinys kratomas 1 val. kambario temperatūroje;
- susijungęs su karbonatais (angl. *bound to carbonate*). Po pakeitimo reakcijos likusios nuosėdos (dugno pelenai ir šlakas) sumaišomos su 48 ml 1 mol (pH 5) natrio acetato (CH₃COOH), mišinys kratomas 5 val. kambario temperatūroje;
- susijungęs su Fe-Mn oksidais (angl. *bound to Fe-Mn oxides*). Po prieš tai aprašytos procedūros likę dugno pelenai ir šlakas sumaišomi su 60 ml 0,4 mol hidroksilamino chlorido (NH₂OH·HCl) tirpalu, kuriame 25 % tūrio sudaro natrio acetato (CH₃COOH) tirpalas. Mišinys 96±1 °C temperatūroje kaitinamas 5 val. retkarčiais išmaišant;
- stabilus (susijungusi su organine medžiaga ir likutinė frakcija) (angl. *stable fraction*). Ši metalo dalis apskaičiuojama iš pradinio metalo kiekio (nustatyto mineralizuotame mėginyje) atimant pakeičiamų, susijungusio su karbonatais ir susijungusio su Fe-Mn oksidais metalų kiekius.

Metalų koncentracijos tirpaluose nustatomos AAS metodu.

Gauti duomenys susisteminti ir įvertinti statistiniais metodais. Pagal 1 formulę apskaičiuotas atskirų matavimų aritmetinis vidurkis (Seniūnaitė, Vasarevičius 2016):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (1)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – atskiro matavimo rezultatas.



5 pav. Dugno pelenų ir šlako dalelių procentinis pasiskirstymas, masės % (a); suminis dugno pelenų ir šlako dalelių kiekio mėginyje pasiskirstymas, masės % (b)

Fig. 5. a) The percentage distribution of bottom ash particles, wt %; b) Total distribution of bottom ash particles in sample, wt %

Nustačius aritmetinį vidurkį, apskaičiuojama dispersija (s^2):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}, \quad (2)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – atskiro matavimo rezultatas; \bar{x} – aritmetinis vidurkis.

Pagal 3 formulę randamas kvadratinis nuokrypis:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (3)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – atskiro matavimo rezultatas; \bar{x} – aritmetinis vidurkis.

Norint patikrinti rezultatų patikimumą, apskaičiuojamas variacijos koeficientas:

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

čia s – vidutinis kvadratinis nuokrypis; \bar{x} – aritmetinis vidurkis.

Kai gautoji variacijos koeficiento reikšmė mažesnė nei 5 %, laikoma, kad rezultatų sklaida nedidelė, o rezultatai patikimi.

Apskaičiuojamos atsitiktinės matavimo rezultatų, taip pat santykinė atsitiktinė ir sisteminė paklaidos. Bendroji matavimo rezultato santykinė paklaida δ_b randama pagal 5 formulę:

$$\delta_b = \sqrt{\delta_{ats}^2 + \delta^2}, \%, \quad (5)$$

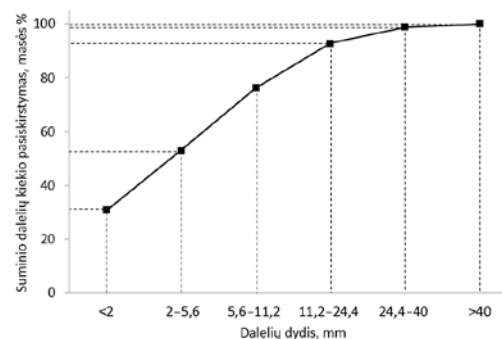
čia δ_{ats} – santykinė atsitiktinė paklaida, δ – santykinė sisteminė paklaida.

Rezultatų santykinės paklaidos buvo mažesnės negu 5 %, todėl galima teigti, kad rezultatai yra patikimi.

Rezultatai ir jų analizė

Granulimetrinės sudėties nustatymas

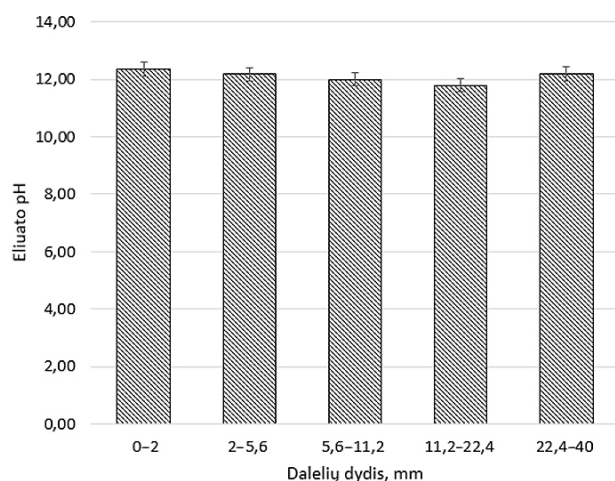
Eksperimentinių tyrimų metu nustatyta atliekų deginimo dugno pelenų ir šlako frakcinė sudėtis pateikiama 5 pav.



Didžiausią (30,65 %) dugno pelenų ir šlako dalį sudaro mažesnės nei 2 mm dalelės. 2–5,6 mm ir 5,6–11,2 mm dalėlės atitinkamai sudaro 22,29 % ir 23,26 % mėginio masės. Mažiausią dalį mėginyje (1,19 %) užima didžiausios (>40 mm) dugno pelenų ir šlako dalelės.

Vienpakopio išplovimo rezultatai

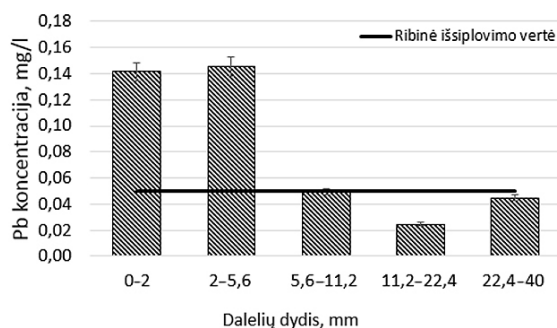
Vandenilio potencialas (pH) nustatytas skirtingos frakcijos atliekų deginimo dugno pelenų ir šlako eliuatuose, paruoštuose pagal vienpakopio išplovimo metodą (LST EN 14257–2:2003). pH mėginiuose kinta nuo 11,79 iki 12,36 (6 pav.). Mažiausia pH reikšmė (11,79) nustatyta 11,2–22,4 mm frakcijos, o didžiausia (12,36) – 0–2 mm frakcijoje eliuatuose. Visų 5 frakcijų mėginiuose pH reikšmės mažai skiriasi ir vidutiniškai yra 12,10.



6 pav. Skirtingų frakcijų dugno pelenų ir šlako eliuato pH

Fig. 6. pH values in different fractions bottom ash eluate

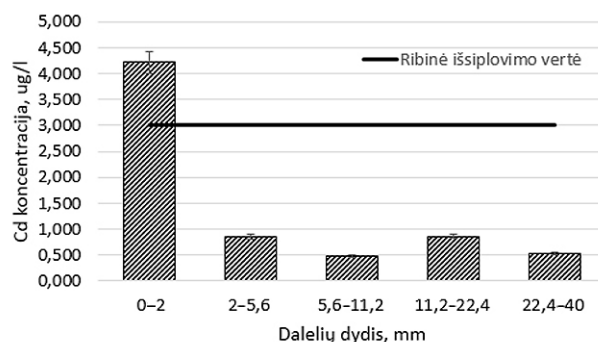
Taikant atominės adsorbcijos spektrinės analizės metodą nustatyta švino (Pb) koncentracija penkių frakcijų dugno pelenų ir šlako eliuato mėginiuose (7 pav.).



7 pav. Švino (Pb) koncentracija skirtingų frakcijų neapdorotų dugno pelenų ir šlako eliuatuose

Fig. 7. Concentration of lead (Pb) in different fractions untreated bottom ash eluate

Nustatyta, kad švino koncentracija mėginiuose yra 0,045–0,141 mg/l. Didžiausios Pb koncentracijos nustatytos 0–2 mm ir 2–5,6 mm frakcijų neapdorotų dugno pelenų ir šlako eliuatuose, jos atitinkamai buvo 0,141 mg/l ir 0,146 mg/l. Remiantis teisės aktu, reglamentuojančiu atliekų deginimo įrenginiuose ir bendro atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių pelenų ir šlako tvarkymo reikalavimus (Lietuvos Respublikos aplinkos... 2016), naudojant dugno pelenus civilinėje inžinerijoje didžiausioji švino ribinė išsiplovimo vertė yra 0,05 mg/l. 0–2 mm ir 2–5,6 mm frakcijų eliuatuose buvo nustatytos atitinkamai 2,83 ir 2,91 karto didesnis švino kiekis. Švino koncentracijos kitų trijų frakcijų (5,6–11,2 mm; 11,2–22,4 mm ir 22,4–40 mm) eliatuose sąlygiškai mažos (0,025–0,049 mg/l) ir neviršija ribinės išsiplovimo vertės. Galima daryti prielaidą, kad vykstant atliekų degimo procesams, degimo kameroje švinas koncentruojasi ant mažiausių frakcijų dugno pelenų ir šlako dalelių.



8 pav. Kadmio (Cd) koncentracija skirtingų frakcijų neapdorotų dugno pelenų ir šlako eliuatuose

Fig. 8. Concentration of cadmium (Cd) in different fractions untreated bottom ash eluate

Atlikus tyrimus, taip pat nustatytos kadmio (Cd) koncentracijos eliuatuose (8 pav.). Didžiausia kadmio koncentracija (4,214 $\mu\text{g/l}$) nustatyta 0–2 mm frakcijos pelenų ir šlako eliuatuose. Koncentracija 1,40 karto viršijo ribinę išsiplovimo vertę. Kituose keturiuose dugno pelenų ir šlako frakcijų eliuatuose Cd koncentracijos buvo mažesnės nei 1 $\mu\text{g/l}$.

Galima daryti išvadą, kad 0–2 mm ir 2–5,6 mm frakcijos dugno pelenai ir šlakai negali būti panaudojami civilinėje inžinerijoje be papildomo apdorojimo, pvz., metalų atskyrimo ar sendinimo.

Nuoseklus metalų išplovimo rezultatai

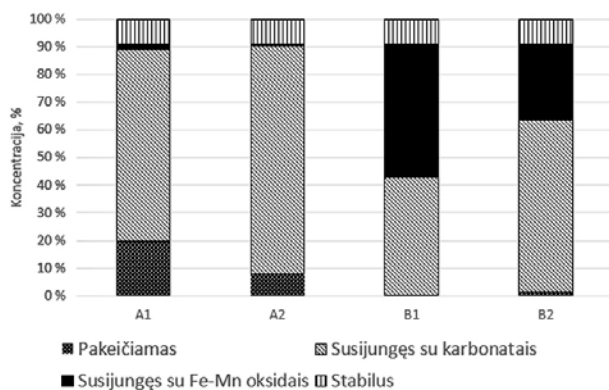
Yra gerai žinoma, kad metalo cheminė forma ir mobilizacija junginyje yra labai svarbūs parametrai, lemiantys metalo išsiplovimą (Gleyzes *et al.* 2002). Švino, kadmio koncentracijos ir jų procentinis pasiskirstymas skirtinguose dugno pelenų ir šlako junginiuose yra pavaizduotas 2 lentelėje ir 9 pav.

2 lentelė. Švino ir kadmio pasiskirstymas neapdorotų dugno pelenų ir šlako junginiuose

Table 2. The distribution of lead and cadmium in untreated bottom ash

Frakcija, mm	Koncentracija, mg/l			
	Pakeičiamas	Susijungęs su karbonatais	Susijungęs su Fe-Mn oksidais	Stabilus
Švinas (Pb)				
0–2	0,816	2,870	0,068	0,375
2–5,6	0,451	4,538	0,030	0,502
Kadmis (Cd)				
0–2	0,002	0,264	0,297	0,056
2–5,6	0,006	0,238	0,106	0,035

Iš 2 lentelėje ir 9 pav. pateiktų duomenų matyti, kad didžioji dalis švino (69,50 % ir 82,20 %) ir kadmio (42,65 % ir 61,82 %) neapdorotuose dugno pelenuose yra susijungusi su karbonatų junginiais. Veikiant dugno pelenus ir šlaką rūgštiniu tirpikliu, karbonatai pradeda tirpti, imobilizuoti metalai atsipalaiduoja ir patenka į eliatą.



9 pav. Metalų koncentracijų pasiskirstymas skirtingų frakcijų neapdorotų dugno pelenų ir šlako eliatuose: A1 – švinas, 0–2 mm frakcija; A2 – švinas, 2–5,6 mm frakcija; A3 – kadmio, 0–2 mm frakcija; A4 – kadmio, 2–5,6 mm frakcija

Fig. 9. The distribution of lead and cadmium in eluate of untreated bottom ash: A1 – lead, 0–2 mm fraction; A2 – lead, 2–5,6 mm fraction; A3 – cadmium, 0–2 mm fraction; A4 – cadmium, 2–5,6 mm fraction

Pakeičiami švino junginiai dugno pelenuose ir šlake atitinkamai sudaro 19,76 % ir 8,17 %, kadmio atitinkamai tik 0,32 % ir 1,56 %. Švino, susijungusio su Fe-Mn oksidais, kiekis neapdorotų dugno pelenų ir šlako (0–2 mm ir 2–5,6 mm frakcijos) mėginiuose mažesnis nei 2 %. Atitinkamai kadmio koncentracijos yra 0,297 mg/l ir 0,106 mg/l (47,98 % ir 27,53 %). Stabilios abiejų (Pb, Cd) metalų frakcijos, kurią sudaro susijungusi su organine medžiaga ir likutinė frakcija, kiekis mėginiuose sudaro 9,05–9,09 %.

Išvados

1. Atlikus neapdorotų dugno pelenų ir šlako granulometrinės sudėties tyrimus nustatyta, kad didžiausią (30,65 %) dalį sudaro mažesnės nei 2 mm dalelės. 2–5,6 mm ir 5,6–11,2 mm dalėlės atitinkamai sudaro 22,29 % ir 23,26 % mėginio masės. Mažiausią dalį mėginyje (1,19 %) užima didžiausios (>40 mm) dugno pelenų ir šlako dalelės.
2. Švino (Pb) koncentracija penkių skirtingų frakcijų eliatų mėginiuose yra 0,045–0,141 mg/l. Didžiausios Pb koncentracijos nustatytos 0–2 mm ir 2–5,6 mm frakcijos neapdorotų dugno pelenų ir šlako eliatuose, jos atitinkamai buvo 0,141 ir 0,146 mg/l. Švino koncentracija šių frakcijų eluate atitinkamai 2,83 ir 2,91 karto viršijo ribinę išsiplovimo vertę. Švino koncentracijos kitų trijų frakcijų (5,6–11,2 mm; 11,2–22,4 mm ir 22,4–40 mm) eliatuose sąlygiškai mažos (0,025–0,049 mg/l) ir neviršija ribinės išsiplovimo vertės.
3. Didžiausia kadmio (Cd) koncentracija (4,214 µg/l) nustatyta 0–2 mm frakcijos pelenų ir šlako eliate. Koncentracija 1,40 karto viršijo ribinę išsiplovimo vertę. Kituose keturiuose dugno pelenų ir šlako frakcijų eliatuose Cd koncentracijos buvo mažesnės nei 1 µg/l (ribinė išsiplovimo vertė 3 µg/l).
4. Didžioji dalis neapdorotuose dugno pelenuose ir šlake (0–2 mm ir 2–5,6 mm frakcijose) esančio švino (69,50 % ir 82,20 %) ir kadmio (42,65 % ir 61,82 %) yra susijungusi su karbonatų junginiais. Pakeičiami švino junginiai atitinkamai sudaro 19,76 % ir 8,17 %, kadmio atitinkamai tik 0,32 % ir 1,56 %. Stabilios abiejų (Pb, Cd) metalų dalies kiekis mėginiuose sudaro 9,05–9,09 %.

Literatūra

- Allegrini, E.; Maresca, A.; Olsson, M. E.; Holtze, M. S.; Boldrin, A.; Astrup, T. F. 2014. Quantification of the resource recovery potential of municipal solid waste incineration bottom ashes, *Waste Management* 34: 1627–1636. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.05.003>
- Bayuseno, A. P.; Schmahl, W. W. 2010. Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash, *Waste Management* 30: 1509–1520. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.010>
- Bouvet, M.; François, D. Schwatz. 2007. Road soil retention of Pb leached from MSWI bottom ash, *Waste Management* 27: 840–849. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.003>
- Chaspoul, F. R.; Le Droguene, M. F.; Barban, G.; Rose, J. C.; Gallice, P. M. 2008. A role for adsorption in lead leachability from MSWI bottom ASH, *Waste Management* 28: 1324–1330. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.07.005>

- Del Valle-Zermeño, R.; Formosa, J.; Chimenos, J. M.; Martínez, M.; Fernández, A. I. 2013. Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material, *Waste Management* 33: 621–627. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.09.015>
- Del Valle-Zermeño, R.; Formosa, J.; Prieto, M.; Nadal, R.; Niubó, R.; Chimenos, J. M. 2014. Pilot-scale road subbase made with granular material formulated with MSWI bottom ash and stabilized APC fly ash: environmental impact assessment, *Journal of Hazardous Materials* 266: 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.020>
- Ginés, O.; Chimenos, J. M.; Vizcarroa, A.; Formosa, J.; Rosell, J. R. 2009. Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: environmental and mechanical considerations, *Journal of Hazardous Materials* 169: 643–650. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.141>
- Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21(6–7): 451–467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Hyks, J.; Astrup, T.; Christensen, T. H. 2009. Leaching from MSWI bottom ash: evaluation of non-equilibrium in column percolation experiments, *Waste Management* 29: 522–529. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.011>
- ISO 15586:2003. Vandens kokybė. Mikroelementų nustatymas atominės absorbcijos spektrometrija, naudojant grafitinę krosnį [Water quality – determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace]. 26 p.
- Yang, R.; Liao, W. P.; Wu, P. H. 2012. Basic characteristics of leachate produced by various washing processes for MSWI ashes in Taiwan, *Journal of Environmental Management* 104: 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.008>
- Yao, J.; Kong, Q.; Zhu, H.; Long, Y.; Shen, D. 2013. Content and fractionation of Cu, Zn and Cd in size fractionated municipal solid waste incineration bottom ash, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 94: 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.05.014>
- Yao, J.; Li, W. B.; Kong, Q.; Xia, F.; Shen, D. S. 2012. Effect of weathering on the mobility of zinc in municipal solid waste incinerator bottom ash, *Fuel* 93: 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.026>
- Yao, J.; Li, W. B.; Tang, M.; Fang, C. R.; Feng, H. J.; Shen, D. S. 2010. Effect of weathering treatment on the fractionation and leaching behavior of copper in municipal solid waste incinerator bottom ash, *Chemosphere* 81: 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.038>
- Li, X. G.; Lv, Y.; Ma, B. G.; Chen, Q. B.; Yin, X. B.; Jian, S. W. 2012. Utilization of municipal solid waste incineration bottom ash in blended cement, *Journal of Cleaner Production* 32: 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.03.038>
- Lidelöw, S.; Lagerkvist, A. 2007. Evaluation of leachate emissions from crushed rock and municipal solid waste incineration bottom ash used in road construction, *Waste Management* 27: 1356–1365.
- Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2016 m. lapkričio 25 d. įsakymas Nr. D1–805 „Dėl atliekų deginimo įrenginiuose ir bendro atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių pelenų ir šlako tvarkymo reikalavimų patvirtinimo“.
- LST EN 14257–2:2003. Atliekų apibūdinimas. Išplovimas. Iš grūdėtų atliekų išplautų medžiagų ir dumblo sudėties atitikties tyrimas. 2 dalis. Vienpakopis partijos (tyrinio) tyrimas, kai skysčio ir kietosios medžiagos santykis 10 l/kg ir dalelių dydis mažesnis kaip 4 mm (dydį mažinant arba nemažinant). 27 p.
- LST EN 933–2:2001. Užpildų geometrinė savybių nustatymo metodai. 2 dalis. Granulometrinės sudėties nustatymas. Analiziniai sietai, vardiniai akelių matmenys [Tests for geometrical properties of aggregates – Part 2: determination of particle size distribution – test sieves, nominal size of apertures]. 5 p.
- LST EN 933–1:2012. Bandymai užpildų geometrinėms savybėms nustatyti. 1 dalis. Granulometrinės sudėties nustatymas. Sijojimo metodas [Tests for geometrical properties of aggregates – Part 1: determination of particle size distribution – sieving method]. 18 p.
- Municipal waste treatment in 2015 [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2017 m. vasario 10 d.]. Prieiga per internetą: http://www.cewep.eu/information/data/graphs/m_1554
- Müller, U.; Rübner, K. 2006. The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component, *Cement and Concrete Research* 36: 1434–1443. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.023>
- Rambaldi, E.; Esposito, L.; Andreola, F.; Barbieri, L.; Lancellotti, I.; Vassura, I. 2010. The recycling of MSWI bottom ash in silicate based ceramic, *Ceramics International* 36: 2469–2476. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.005>
- Rednek, E.; Ducom, G.; Germain, P. 2007. Influence of waste input and combustion technology on MSWI bottom ash quality, *Waste Management* 27: 1403–1407. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.016>
- Santos, R. M.; Mertens, G.; Salman, M.; Cizer, Ö.; Gerven, T. 2013. Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching, *Journal of Environmental Management* 128: 807–821. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.033>
- Schabbach, L. M.; Bolelli, G.; Andreola, F.; Lancellotti, T.; Barbieri, L. 2012. Valorization of MSWI bottom ash through ceramic glazing process: a new technology, *Journal of Cleaner Production* 23: 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.029>
- Seniūnaitė, J.; Vasarevičius, S. 2016. Komunalinių atliekų deginimo dugno pelenų natūralaus senėjimo proceso įtaka sunkiųjų metalų iššiplovimui, iš 19-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas Lietuvos ateitis“, „Aplinkos inžinerija“, 2016 m. balandžio 7 d., Vilnius, Lietuva, 168–174 [interaktyvus], [2017 m. sausio 10 d.]. Prieiga per internetą: http://old.konferencijos.vgtu.lt/jmk.aainz.vgtu.lt/public_html/index.php/conference/2016/paper/viewFile/256/98
- Tang, P. Florea, M. V. A.; Spiesz, P.; Brouwers, H. J. H. 2015. Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants, *Construction and Building Materials* 83: 77–94. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.033>
- Tang, J.; Steenari, B. M. 2016. Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: a case study of Cu, Zn, Pb and Cd, *Waste Management* 48: 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.003>

Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* 51: 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>

Medical Expo. 2017. *Vibrating sieve shaker / pharmaceutical industry / laboratory* [interaktyvus], [žiūrėta 2017 m. vasario 5 d.] Prieiga per internetą: <http://www.medicalexpo.com/prod/retsch/product-99363-710333.html>.

Wan, X.; Wang, W.; Ye, T. M.; Guo, Y. W.; Gao, X. B. 2006. A study on the chemical and mineralogical characterization of MSWI fly ash using a sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Materials* 134: 197–201. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.048>

Waste-to-Energy in Europe in 2014 [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2017 m. vasario 10 d.]. Prieiga per internetą: http://www.cewep.eu/information/data/studies/m_1488

Wei, Y.; Shimaoka, T.; Saffarzadeh, A.; Takahashi, F. 2011. Mineralogical characterization of municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on heavy metal-bearing phases, *Journal of Hazardous Materials* 187: 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.070>

FRESH BOTTOM ASH CHARACTERISTICS DEPENDENCE ON FRACTIONAL COMPOSITION

J. Seniūnaitė, S. Vasarevičius

Abstract

Waste incineration process generates two main by-products streams: fly ash and bottom ash. Bottom ash is composed of a variety of oxides, heavy metals and salts. Chemical materials distributed unevenly in different fractions of bottom ash. This study investigates the heavy metals (Pb, Cd) content dependence of bottom ash and fraction composition. Studies were performed with five different fractions (0–2 mm; 2–5.6 mm; 5.6–11.2 mm; 11.2–22.4 mm; 22.4–40 mm) of fresh bottom ash. After a one-step leaching test (distilled water was used as a solvent), was determinate, that highest concentrations of the lead (Pb) (from 0.141 to 0.146 mg/l) are leached from the smallest (0–2 mm 2–5.6 mm) bottom ash fractions particles. Heavy metals concentration in these fractions eluates respectively was 2.83 and 2.91 times higher than the limit value of leaching. The highest concentration of cadmium (4.214 mg/l) was determinate in 0–2 mm fraction bottom ash eluate. concentration of cadmium was 1.40 times higher than the limit value of leaching. It can be concluded that 0–2 mm; 2–5.6 mm fraction bottom ash can't be used in civil engineering, without pre-treatment (eg. washing or aging).

Keywords: bottom ash, heavy metals, lead (Pb), cadmium (Cd), fraction.