



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidarančių nepavojingų
atliekų deginimo liekanų sudėtis ir medžiagų išsiplovimo
tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Gytis Matišenok

Projekto autorius

Prof. Gintaras Denafas

Vadovas

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidarančių nepavojingų
atliekų deginimo liekanų sudėtis ir medžiagų išsiplovimo
tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Gytis Matišenok

Projekto autorius

Prof. Gintaras Denafas

Vadovas

Doc. Inga Stasiulaitienė

Recenzentė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Gytis Matišenok

Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidarančių nepavojingų atliekų deginimo liekanų sudėtis ir medžiagų išsiplovimo tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (–usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Gytis Matišenok

Patvirtinta elektroniniu būdu

Matišenok, Gytis. Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidarančių nepavojingų atliekų deginimo liekanų sudėtis ir medžiagų išsiplovimo tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas Prof. Gintaras Denafas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: Dugno pelenai ir šlakas, metalų išsiplovimas, aplinkos apsaugos reikalavimai.

Kaunas, 2023. 59 p.

Santrauka

Šiomis dienomis vis dar didelę atliekų tvarkymo dalį sudaro atliekų deginimas ir iš šio proceso gaunama energija. Nors atliekų deginimas nėra laikomas vienu iš prioritetų, tačiau šis būdas yra daug draugiškesnis aplinkai nei atliekų šalinimas sąvartynuose. Deginamos atliekos praranda iki 20 kartų bendro savo tūrio, o pagrindinis šalutinis produktas po deginimo yra dugno pelenai ir šlakas. Magistro baigiamajame projekte buvo tiriami Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidarančių nepavojingų atliekų deginimo liekanų dugno pelenai ir šlakas. Dėl sąlyginai neseniai atsiradusio nepavojingų atliekų deginimo, Lietuvoje nėra pakankamai atliktų tyrimų nustatant dugno pelenų ir šlako elementinę ir mineraloginę sudėtį, bei sunkiųjų metalų išsiplovimo reikšmes aplinkosaugos požiūriu. Vienas iš svarbių šio tyrimo tikslų: siekti įvertinti šių medžiagų potencialą panaudojant jas civilinėje inžinerijoje kaip statybinę medžiagą.

Šiame darbe atliktuose tyrimuose nustatyta elementinė pelenų sudėtis, ir dažniausiai pasitaikę elementai buvo: deguonis, kalcis, silicis, geležis, aliuminis, natris, anglis, kalis, ir magnis. Mažesnę elementinės sudėties dalį sudarė: titanas, siera, chloras ir fosforas. Dėl pelenų ir šlako heterogeniškumo, skirtingų granulimetrinių frakcijų elementų procentinė dalis nebuvo vienoda, bet didžiausią dalį visose frakcijose sudarė įvardinti elementai.

Įvertinus apdorotų dugno pelenų ir šlako mineraloginę sudėtį, nustatyta, kad jų sudėtyje yra tokių mineralinių modifikacijų kaip kvarcas, bario – bismuto – švino oksidas, kalio – magnio silikatas, aliuminio oksidas ir kalcio karbonatas. Vykstant sendinimo procesams, iš kitų identifikuotų mineralinių junginių tikėtinos šios modifikacijos: vyksta pusvandenio gipso reakcija su vandeniu iki dvivandenio gipso; divalentės geležies oksidacija iki trivalentės magnetite; kalcito reakcija su krituliuose esančiomis rūgštimis.

Atlikus drėgmės kiekio nustatymo tyrimus, nustatyta, kad drėgnesni pelenai ir šlakas yra smulkesniųjų granulimetrinių frakcijų, tuo tarpu santykinai mažiau drėgnos yra stambesnės mineralinės frakcijos.

Metalų išsiplovimo iš minėtų pelenų tyrimams naudotas distiliuotas vanduo ir „karališkasis vanduo“ (druskos ir azoto rūgščių mišinys). Tyrimais nustatyta, kad daugelių atveju išsiplovimo iš apdorotų pelenų ir šlako reikšmės nepriklausė nuo dalelių granulimetrinės frakcijos dalelių dydžio. Remiantis tyrimuose gautomis sunkiųjų metalų išsiplovimo distiliuotu vandeniu rezultatais, iš esmės šie pelenai galėtų būti panaudoti statybų inžinerijoje, nes išsiplovimo reikšmės buvo nežymios ir neviršijančios pelenų ir šlako tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimais nustatytą aplinkosaugos ribinių verčių.

Matīzenok, Gytis. Composition and Leachability of Materials for Unhazardous Waste Incineration Residues formed in Kaunas Cogeneration Plant. Master's Final Degree Project supervisor Prof. Gintaras Denafas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences.

Keywords: Bottom ash and slag, metal leaching, environmental protection requirements.

Kaunas, 2023. 59 pages.

Summary

Up to this day waste incineration and energy generation from it takes a big part of waste management decisions. Even though waste incineration is not considered a top priority, this waste treatment solution is much more environmentally friendly than waste disposal in landfill. In incineration waste can lose up to 20 times of its volume and the main residue after incineration are bottom ash and slag. In this Master's Final Degree Project research has been made to analyse non-hazardous waste incineration residues bottom ash and slag generated from Kaunas cogeneration plant. Because of relatively recent start of non-hazardous waste incineration, in Lithuania there is not enough research made that determine bottom ashes and slag's elemental and mineral composition in addition with heavy metal leaching values from environmental perspective. One of the main goals of this research: determine the potential of these waste residues to be used in civil engineering as a construction material.

In this project research elemental composition of bottom ash and slag were determined, most abundant elements were oxygen, calcium, silicon, iron, aluminum, sodium, carbon, potassium, and magnesium. A smaller part of elemental composition consisted of titanium, sulfur, chlorine and phosphorus. Because of bottom ash and slag heterogeneous nature, with different granulometric size fractions elemental composition was not the same, but the highest portion of all fractions consisted of the above – mentioned elements.

After determining bottom ash and slag mineralogical composition, it was found that it consists of mineralogical modifications such as: quartz, barium – bismuth – lead oxide, potassium – magnesium silicate, aluminum oxide and calcium carbonate. When aging processes take place, from other identified mineral compositions expected modifications are calcium sulfates hemihydrate's reaction with water to form gypsum; iron oxidation in magnetite; calcite reaction with acidic precipitation.

After moisture content investigation test it was determined that more moist ash and slag were from smaller granulometric fraction, while relatively less moist were larger granulometric mineral fractions.

For the before mentioned ash metal leaching research, distilled water and “royal water” (hydrochloric and nitric acid mixture) were used. In the research study it was determined, that in many cases leaching from treated ash and slag did not depend on granulometric size of the fraction. Based on the research study results using distilled water for heavy metal leaching, overall, these materials could be used in civil engineering, because the leached concentrations were not high and did not exceed ashes and slags determined handling regulations by environmental protection requirements limit values.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Mišrių komunalinių atliekų sudėtis, morfologija, sąvartynų problematika ir atliekų tvarkymo politika.....	14
1.1.1. Atliekų šalinimo sąvartynuose problematika	14
1.2. Atliekų deginimo technologija	15
1.2.1. Atliekų deginimo principas ir Kauno kogeneracinėje jėgainėje esanti atliekų deginimo technologija	15
1.2.2. Atliekų deginimas judančiame ardyne ir dugno pelenų ir šlako tvarkymas.....	15
1.2.3. Dugno pelenų ir šlako tvarkymo technologijos.....	16
1.3. Mišrių komunalinių atliekų dugno pelenų ir šlako morfologija, fizikinės savybės, cheminė ir mineraloginė sudėtis	17
1.3.1. Sudegintų mišrių komunalinių atliekų pelenų ir šlako cheminė sudėtis	19
1.3.2. Pelenų apdorojimo įtaka jų cheminei sudėčiai	20
1.3.3. Pelenų mineraloginė sudėtis	21
1.4. Po atliekų deginimo susidariusių dugno pelenų ir šlako charakteristikos poveikio aplinkai požiūriu.....	22
1.4.1. Pelenų apdorojimo būdai.....	22
1.4.2. Pelenų ir šlako panaudojimas statybinėje veikloje.....	23
1.4.3. Pelenų išsiplaukamumas.....	23
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	25
2. Tyrimų metodika	27
2.1. Tyrimų planas.....	27
2.2. Šlako ir dugno pelenų mėginių ėmimas	27
2.3. Pelenų ir šlako mineraloginės ir elementinės sudėties nustatymas	28
2.3.1. Rentgeno difrakcija (XRD)	28
2.3.2. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos–elektroninės dispersijos spektrometrijos (SEM–EDS) metodas	29
2.4. Drėgmės kiekio nustatymas dugno pelenuose.....	29
2.5. Organinės dalies nustatymas dugno pelenuose	29
2.6. Dugno pelenų imlumas drėgmei.....	30
2.7. Sunkiųjų metalų išsiplovimas iš dugno pelenų ir šlako.....	31
2.7.1. Išplovimo tyrimas distiliuotu vandeniu	31
2.7.2. Išplovimo tyrimas „karališkuoju vandeniu“	32
2.7.3. Metalų jonų išsiplovimo analizė ICP – OES metodu.....	33
2.7.4. Mėginių paruošimas tiriant metalų jonų išsiplovimą ICP – OES metodu.....	33
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	35
3.1. Pelenų ir šlako ėmimas po apdorojimo	35
3.2. Pelenų ir šlako granulimetrinių frakcijų drėgnio nustatymas	35
3.3. Dugno pelenų ir šlako organinių medžiagų kiekio tyrimas.....	36

3.4. Nepavojingų atliekų šlako ir pelenų frakcijų imlumo drėgmei nustatymo tyrimas	38
3.5. Nepavojingų atliekų šlako ir pelenų frakcijų elementinės sudėties nustatymas.....	39
3.6. Nepavojingų atliekų šlako ir pelenų frakcijų mineraloginės sudėties nustatymas	43
3.7. Pelenų ir šlako išsiplovimo tyrimai	45
3.7.1. Dugno pelenų ir šlako išplovimas distiliuotu vandeniu	45
3.7.2. Dugno pelenų ir šlako išplovimas „karališkuoju vandeniu“	50
Išvados	55
Literatūros sąrašas	56
Priedai.....	60
1 priedas. Mokslinių publikacijų sąrašas	60

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Seniūnaitė, Vasarevičius [24], Valle – Zermeno [25], Müller, Rübner [26], Li [27], Saffar – zadeh [28] skirtingų šalių komunalinių atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių dugno pelenų cheminė sudėtis	21
2 lentelė. Wang, Q. et al. [36] sunkiųjų metalų koncentracijų pasiskirstymas dugno pelenuose ir šlake pagal surinktus mokslinių straipsnių duomenis.....	24
3 lentelė. Dugno pelenų ir šlako ėminių ėmimo duomenys	35
4 lentelė. Dugno pelenų ir šlako drėgnio nustatymo rezultatai, gauti 2021 10 21 dieną	35
5 lentelė. Dugno pelenų ir šlako drėgnio nustatymo rezultatai, gauti 2023 04 17 dieną	35
6 lentelė. Pelenų ir šlako drėgmės sugertis, $\omega = 10 \%$	38
7 lentelė. Pelenų ir šlako drėgmės sugertis, $\omega = 50 \%$	38
8 lentelė. Pelenų ir šlako drėgmės sugertis, $\omega = 80 \%$	38
9 lentelė. Pelenų ir šlako drėgmės sugertis, $\omega = 100 \%$	39
10 lentelė. 2021 04 13 dienos mėginių SEM – EDS analizės būdu gauta dugno pelenų ir šlako elementinė sudėtis	39
11 lentelė. 2021 04 13 dienos mėginių SEM–EDS analizės būdu gauta dugno pelenų ir šlako elementinė sudėtis	40
12 lentelė. Mėginio ir gauto eliuato duomenys, atlikus išplovimą distiliuotu vandeniu	45
13 lentelė. Mėginio ir gauto eliuato duomenys, atlikus išplovimą „karališku vandeniu“	50

Paveikslų sąrašas

1 pav. Kauno kogeneracinės jėgainės ardyminės pakuros schema [12]	16
2 pav. Yang, Saffarzadeh, Shimaoka, Kawano [18] susidariusių dugno pelenų iš mišrių komunalinių atliekų skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotrauka	19
3 pav. Xiaomin Dou et al. [22] mikroelementų koncentracijų pasiskirstymas priklausomai nuo pasaulio regiono.....	20
4 pav. tyrimų plano principinė schema	27
5 pav. Ėminio ėmimas iš kūgio formos krūvos [37]	28
6 pav. Mėginių pH nustatymas pH metru ir jų paruošimas ICP–OES analizei	34
7 pav. Dugno pelenų ir šlako organinės medžiagų dalies ir pelenų dalies rezultatai.....	36
8 pav. Dugno pelenų ir šlako organinės medžiagų dalies ir pelenų dalies rezultatai.....	37
9 pav. Dugno pelenų ir šlako organinės medžiagų dalies ir pelenų dalies rezultatai.....	37
10 pav. Mineralinės 0–2 mm frakcijos pelenų ir šlako EDS spektras ir SEM nuotrauka.....	40
11 pav. Mineralinės 2–5 mm frakcijos pelenų ir šlako EDS spektras ir SEM nuotrauka.....	41
12 pav. Mineralinės 5–12 mm frakcijos pelenų ir šlako EDS spektras ir SEM nuotrauka.....	41
13 pav. mineralinės 12–50 mm frakcijos pelenų ir šlako EDS spektras ir SEM nuotrauka	42
14 pav. Atskirti po sijojimo išmaltų dugno pelenų ir šlako metalų fragmentai: a) 12–50 mm. granulimetrinėje frakcijoje rasta viela, b) 5–12 mm. granulimetrinėje frakcijoje rastas išlydytas metalo gabalėlis	42
15 pav. Dugno pelenų ir šlako rentgenograma (pirmų ėminių): 1) 0 – 2 mm granulimetrinės frakcijos kreivė, 2) 2 – 5 mm granulimetrinės frakcijos kreivė, 3) 5 – 12 mm granulimetrinės frakcijos kreivė, 4) 12 – 50 mm granulimetrinės frakcijos kreivė.....	44
16 pav. Kadmio (Cd), kobalto (Co), chromo (Cr), vario (Cu) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose, mg/kg (SM)	46
17 pav. Cinko (Zn), bario (Ba), seleno (Se), aliuminio (Al) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose, mg/kg (SM)	47
18 pav. Kadmio (Cd), kobalto (Co), chromo (Cr), vario (Cu) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako eluate, µg/l.....	48
19 pav. Cinko (Zn), bario (Ba), seleno (Se), aliuminio (Al) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako eluate, µg/l.....	48
20 pav. Švino (Pb), kobalto (Co), chromo (Cr), vario (Cu) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose, mg/kg (SM)	51
21 pav. Nikelio (Ni), cinko (Zn), bario (Ba), aliuminio (Al) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose, mg/kg (SM)	51
22 pav. Švino (Pb), kobalto (Co), chromo (Cr), vario (Cu) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako eluate, µg/l.....	52
23 pav. Nikelio (Ni), cinko (Zn), bario (Ba), aliuminio (Al) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako eluate, µg/l.....	52

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

MKA – mišrios komunalinės atliekos;

SEM – skenuojanti elektroskopinė mikroskopija;

XRD – rentgeno difrakcinė analizė;

ICP – indukuota plazma;

AAS – atominė–absorbcinė spektrometrija;

Kt. – kita;

Sant. – santykinis;

ICP – OES – induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektroskopija;

s. m – sausoji medžiaga;

Sav. – savivaldybė;

Sav. – savaitė;

Pav. – paveikslas;

EDS – elektroninės dispersijos spektroskopija;

Žr. – žiūrėti;

Pan. – panašiai;

T.t. – taip toliau;

R. – rajonas;

Nr. – numeris;

Sen. – seniūnija;

Band. – bandymas.

Terminai:

Heterogeniškas – morfologiškai nesudarantis vientisos bendros medžiagos, medžiaga sudaryta iš skirtingų sudėtinių dalių.

Šlakas – kietos fazės, sulipus pelenų dalis.

Išsiplovimas – cheminių medžiagų patekimas į ploviklį iš plaunamos medžiagos.

Eliuatas – išsiplovęs skystos fazės skystis.

Feromagnetinis – magnetinėmis jėgomis pritraukiamas metalas.

Dugno pelenai – po pakūros apatinė dalimi arba krosnies dugne susidarę pelenai.

Karališkasis vanduo – druskos ir azoto rūgščių mišinys.

Įvadas

Lietuvoje dugno pelenų ir šlako laikymo ir tvarkymo aplinkosaugos reikalavimai griežtėja. Kauno kogeneracinėje jėgainėje nepavojingos atliekos yra deginamos iš jų išgaunant šilumos ir elektros energiją. Pagrindinės šioje deginimo stotyje susidariusios atliekos yra dugno pelenai ir šlakas. Iš kogeneracinėje jėgainėje susidariusių sudegintų atliekų pelenai ir šlakas yra apdorojami išgaunant 4 skirtingas granulimetrines frakcijas. Pagal kitų šalių praktiką, šios apdorotos medžiagos gali būti panaudotos civilinėje ir statybų inžinerijoje, kaip sudedamoji statybinė medžiaga, pakeičianti natūralius gamtinius išteklius taip, skatinant žiedinę ekonomiką. Siekiant šio tikslo, pagal atliekų tvarkymo reikalavimus reikia įvertinti susidariusių Kauno kogeneracinės jėgainės dugno pelenų ir šlako elementinę ir mineraloginę sudėtį, atlikti metalų išsiplovimo tyrimus. Taip pat svarbu įvertinti sendinimo ir pelenų apdorojimo procesų poveikį deginimo liekanų elementinei ir mineraloginei sudėčiai ir sunkiųjų metalų išsiplovimui.

Nustatyta, kad sunkieji metalai, patekę iš sudegusių mišrių komunalinių atliekų pelenų ir šlako yra toksiški gyviems organizmams, neigiamai veikia aplinką. Jie gali patekti į natūralius vandens telkinius, ilgam laikui užteršiant bendrą ekosistemą. Dugno pelenų ir šlako sendinimas, papildomas metalų atskyrimas ir kitos šių atliekų tvarkymo technologijos sumažina toksiškų elementų pateikimo į aplinką riziką.

Šiame tiriamajame darbe, naudojant analitinius metodus, nustatytos skirtingų apdorotų mineralinių frakcijų mineraloginės ir elementinės charakteristikos. Iškaitinimo metu įvertinta organinės dalis ir drėgmė. Toliau buvo atlikti metalų išsiplovimo iš dugno pelenų ir šlako tyrimai, nustatant metalų koncentracijų eliuatuose reikšmes. Gauti rezultatai palyginti su Lietuvos Respublikos Aplinkos Ministerijos nustatytais metalų išsiplovimo ribinėmis vertėmis.

Darbo problema – nežinomi Kauno kogeneracinės jėgainės dugno pelenų ir šlako elementinės ir mineraloginės sudėties bei metalų išsiplovimai.

Darbo objektas – Kauno kogeneracinės jėgainės dugno pelenai ir šlakas.

Darbo metodai – duomenų analizė, lyginamoji tyrimų analizė, mėginių ėmimas, tyrimai naudojant analitines priemones ir remiantis nustatytais Lietuvos standartais ir aplinkosaugos reikalavimais.

Darbo tikslas – įvertinti Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidariusio šlako ir dugno pelenų antrinio panaudojimo tinkamumą cheminės sudėties ir sunkiųjų metalų išsiplovimo požiūriu.

Tyrimo hipotezės:

1. tiriamų apdorotų dugno pelenų frakcijos eliuate išsiplovusių sunkiųjų metalų koncentracijos neviršija nustatytų aplinkosaugos ribinių verčių ir yra tinkamos antriniam panaudojimui.
2. atlikus detalius Kauno deginimo stoties apdirbtų dugno pelenų elementinės ir mineraloginės sudėties tyrimus, pelenus galima priskirti nepavojingomis atliekomis.

Uždaviniai:

1. ištirti dugno pelenų ir šlako elementinę sudėtį.
2. ištirti dugno pelenų ir šlako mineraloginę sudėtį.
3. oro santykinės drėgmės poveikio dugno pelenams ir šlakui nustatymas.

4. remiantis naujais atliekų deginimo ir bendro atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių pelenų ir šlako tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimais, ištirti metalų išsiplovimą iš dugno pelenų ir šlako distiliuotu ir „karališkuoju vandeniu“.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Mišrių komunalinių atliekų sudėtis, morfologija, sąvartynų problematika ir atliekų tvarkymo politika

Mišrios komunalinės atliekos iš esmės yra heterogeninės sudėties. Pagal Europos Parlamento ir Tarybos 2008/98/ EB direktyvą atliekomis laikomos atskirai surinktos ir mišrios namų ūkių atliekos, įskaitant kartoną ir popierių, stiklą, metalus, plastiką, biologines atliekas, medieną, tekstilę, pakuotes, visas elektros ir elektroninės įrangos atliekas [1]. Taip pat baterijų ir akumuliatorių atliekas, stambiausias atliekas, įskaitant baldus ir čiužinius. Rao, Sultana, Kota [2] taip pat komunalinėms atliekoms yra priskiriamos ir iš kitų šaltinių susidariusios atliekos, jei jos savo sudėtimi bei pobūdžiu yra panašios į atliekas, kilusias iš namų ūkių. Mišrių komunalinių atliekų charakteristikos priklauso nuo atliekų pobūdžio ir šaltinio. Pagrindiniais atliekų šaltiniais yra: gyvenamieji ūkiai, komercinės paskirties įmonės, institucijos, ligoninės, fabrikai, griovimo bei statybos sektoriai, elektrinės jėgainės ir įvairios įmonės, kurios apdoroja atliekas. Dėl plačių surenkamų atliekų kilmės rūšių, atliekų kompozicija yra labai įvairi ir kintanti. Nors vykdomas atliekų rūšiavimas ir atskyrimas tobuleja, šie procesai dar nėra pilnai įgyvendinti [3].

Pažangiose šalyse sąvartynų eksploatacija yra ekonomiškai nenaudingas procesas. Joseph'as, Snellings 'as, Van den Heede, Matthys 'as, De Belie [4] teigia, kad išlaikyti aukštos kokybės ir gerai techniškai veikiančią atliekų sąvartyną yra brangu. Taip pat sąvartynams reikalingi gan dideli žemės plotai, kurie teršia požeminius vandenis cheminėmis medžiagomis. Tuo pačiu sąvartynuose atsiranda antrinės taršos grėsmė dėl vykstančių cheminių reakcijų.

1.1.1. Atliekų šalinimo sąvartynuose problematika

Khandelwal et al. [5] analizavo, jog nežiūrint į tai, kad atliekų šalinimas sąvartynuose iš aplinkosaugos požiūrio yra prasčiausias atliekų tvarkymo būdas, tačiau pasaulyje jis vis dar plačiausiai naudojamas, tvarkant buitines atliekas. Pripažįstama, jog tai yra paprasčiausias bei lengviausias atliekų tvarkymo problemos sprendimas, ir reikalauja mažiausiai pastangų bei investicijų. Malinauskaitė [6] teigia, kad pasirinkti atliekų tvarkymo būdai turi akivaizdų poveikį aplinkai bei žmonių sveikatai. Pasirinkus prastą atliekų tvarkymo būdą, tokį kaip atliekų kaupimą sąvartynuose, priklausomai nuo sąvartyno įrengimo kokybės, galima užteršti žemę ir vandenį, tuo pačiu paspartinti klimato kaitos procesus.

Sąvartynuose susidaro įvairūs pavojingi cheminiai junginiai. Naveen'as [7] et al. teigia, jog sąvartynų filtrate plačiai aptinkamos pavojingos medžiagos tokios kaip: pesticidai, sunkieji metalai, amoniakas aromatiniai ir halogeniniai junginiai, fenoliai ir kt.. Tai sudaro pavojų žmonių saugumui ir sveikatai, tiesiogiai veikia vandens gyvūniją, jų ekologines bei maisto grandines. Achankeg 'as [8] tyrė Afrikoje susidarančių MKA tvarkymą ir poveikį tvarios aplinkos atžvilgiu ir nustatė, jog sąvartynuose, kuriuose kaupiamos atliekos, susidaręs filtratas, dėl susidarančių organinių ligandų ir koloidinių junginių, gali sukelti didelį poveikį mobilizacijos ir skiedimosi procesams. Danthurebandara [9] teigia, kad atliekų sąvartynai prisideda prie 20 % bendro antropogeninio metano emisijų. Joseph 'as, Snellings 'as, Van den Heede, Matthys 'as, De Belie [4] tyrinėjo, kad šalinant atliekas sąvartynuose, neįmanoma panaudoti jose likusių naudingų išteklių. To pasekoje daugėja neigiamą poveikį aplinkai darančių veiksnių, tokių kaip naujų žaliavų eikvojimas ar naudingų iškasenų išgavimas.

1.2. Atliekų deginimo technologija

Mišrių komunalinių atliekų deginimas yra sparčiai pritaikoma atliekų tvarkymo rūšis visame pasaulyje. Deginant atliekas jos gali prarasti iki 20 kartų bendro savo tūrio. Šiuo metu Lietuvoje yra trys veikiančios mišrių komunalinių atliekų deginimo stotys, kurios randasi didžiuosiuose Lietuvos miestuose: Klaipėdoje, Kaune ir Vilniuje. Šios kogeneracinės jėgainės degindamos atliekas generuoja elektros ir šilumos energiją. Pagal atliekų tvarkymo hierarchijos principus, atliekų deginimas energijos išgavimo tikslais priklauso vienam iš žemiausių atliekų tvarkymo prioritetų, ir vis dėlto jis yra gerokai draugiškesnis aplinkai nei atliekų šalinimas sąvartynuose.

1.2.1. Atliekų deginimo principas ir Kauno kogeneracinėje jėgainėje esanti atliekų deginimo technologija

Didžioji dalis neatrinktų, netinkamų panaudoti MKA – tai popieriaus ir medienos pramonės atliekos, kurios yra sudeginamos bei praradusios didžiąją dalį turėto tūrio. Deginant bet kurios rūšies kurą susidaro išlakų. Jų kiekis priklauso nuo kuro sudėties, degumo bei homogeniškumo, taip pat nuo cheminių, fizikinių ir mechaninių sąlygų vykstant degimo procesui. Patys pavojingiausi degimo proceso metu susidarantys dujiniai junginiai – tai dioksinais, fenilas, furanai, benzpirenas ir kt. Išsivysčiusiose šalyse vykdoma griežta, deginimo procesų metu, susidarančių emisijų kontrolė. Joseph'as, Snellings'as, Van den Heede, Matthys'as, De Belie [4] teigė, jog išlakas reikia tirti ir atlikti pastovų aplinkos oro monitoringą. Dėl šios priežasties buvo diegiamos pagerintos išlakų valymo technologijos bei buvo atkreiptas dėmesys sudegusių atliekų tvarkymui.

Remiantis gerąja praktika, didžioji dalis atliekų prieš deginimo procesą yra apdorojamos. Šio proceso metu išgaunant antriniam panaudojimui tinkamus metalus. Cho, Nam'as, An'as, Youn' as [10] tyrimuose nurodė, jog dugno pelenai yra didžiausias šalutinis produktas deginimo stočių procesuose. Ir tai sudaro 85 – 95 % visos bendros sudegintų atliekų masės.

Lietuvoje veikia 3 nepavojingų atliekų (iš dalies gamybinių bei buitinių) deginimo stotys: Klaipėdoje, Vilniuje bei Kaune. Kauno miesto deginimo stotis šilumos ir elektros energiją išgauna kogeneracinio proceso metu. Kauno kogeneracinėje jėgainėje, galimas sudeginti nepavojingų atliekų, kurios yra netinkamos perdirbti, tačiau turi energetinę vertę kiekis yra apie 200 tūkstančių tonų per vienerius metus [11].

1.2.2. Atliekų deginimas judančiame ardyme ir dugno pelenų ir šlako tvarkymas

Lietuvos didžiausiose atliekų deginimo stotyse, kuriose yra gaminama šilumos ir elektros energija (tarp jų ir Kaune) veikia judančio ardymo pakuros principu. Šiuo metu ši atliekų deginimo technologija yra plačiausiai naudojama Europoje. Kauno kogeneracinėje jėgainės judantį ardymą sudaro 3 sekcijos: „džiovinimo grotelių“, „degimo grotelių“ ir „sudegimo grotelių“. Džiovinimo, dujų fiksavimo procesų eigoje atliekos yra sudeginamos. Pagrindinę sudegusių atliekų dalį sudaro šlakas ir dugno pelenai. Siekiant užtikrinti kokybišką ir saugų technologinį procesą, labai svarbu tinkamai valdyti judančio ardymo greitį, ir tai priklauso nuo deginamų atliekų tipo. 1 paveikslėlyje pateikta Kauno kogeneracinės jėgainės ardymo pakūros schema [12].

Šioje stotyje dugno pelenų tvarkymas yra iki galo automatizuotas. Visos degimo atliekos kiekvienoje judančio ardymo sekcijoje proceso metu krenta į pelenų surinkimo latakus [12]. Šlakas ir dugno pelenai iš pelenų kanalo pašalinami pilnai mechanizuotais žertuvais ir pelenų transporteriu. Judančio

ardyno apatinėje dalyje pro specialiai įrengtas angas jie išbyra tiesiai ant pelenų transporterio. Surinkti pelenai yra aušinami vandeniu. Pasibaigus deginimo procesui, prieš patenkant pelenams ir šlakui į specialias saugyklas, yra sumontuotas juostinis elektromagnetinis separatorius. Šis separatorius surenka feromagnetinius metalus iš sudegusios atliekų frakcijos. Pagal nustatytus aplinkosauginius reikalavimus dugno pelenai ir šlakas perduodami utilizuoti nepavojingų atliekų tvarkytojams.



1 pav. Kauno kogeneracinės jėgainės ardyninės pakuros schema [12]

1.2.3. Dugno pelenų ir šlako tvarkymo technologijos

Po atliekų deginimo mišrių komunalinių atliekų dugno pelenai ir šlakas gali būti tvarkomi dviem būdais: šlapiuoju arba sausuoju. Šlapio būdo įrenginiai turi papildomą išplovimo etapą, kad sumažintų galutinio pelenų produkto junginių išsiplovimo koncentracijas, bet sudaro papildomas nuotekas, kurias reikia utilizuoti. Sausas dugno pelenų ir šlako apdorojimas nenaudoja vandens ir proceso metu nesusidaro jokios papildomos atliekos. Sausu būdu apdorojamų pelenų galutiniai produktai: medžiagos su skirtingomis granulimetrinėmis frakcijomis. Procesas vyksta keliais žingsniais:

1. pelenų atvėsavimo procesas;
2. pirminis juodųjų metalų atskyrimo procesas;
3. gniuždymo procesas;
4. sijojimo procesas;
5. antrinis juodųjų metalų atskyrimo procesas;
6. spalvotųjų metalų atskyrimo procesas;
7. sendinimo procesas.

Siekiant laikytis griežtėjančių aplinkosaugos reikalavimų ir užtikrinti kuo minimalesnę poveikį aplinkai, pelenų ir šlako atliekų tvarkytojai įpareigoti atlikti papildomus apdorojimo procesus.

Shen'as ir Forssberg'as [13] tyrė metalų atskyrimo procesų galimybes iš šlako ir pelenų. Mokslininkai mano, kad dažniausiai pasitaikantys magnetinio atskyrimo būdai yra šie:

- atskirai sujungtais juostiniais magnetiniais separatoriais;
- būgniniu magnetiniu separavimu;
- magnetiniu volu.

Mažesnės nei 2 mm skersmenio dugno pelenų frakcijos dažniausiai yra išvežamos į buitinius sąvartynus, nes jose yra didesnė taršių, toksiškų gyviems organizmams bei aplinkai medžiagų koncentracija. Mažesnės nei 2 mm skersmenio dalelės sudaro apie 50 % visų dugno pelenų kiekio. Granulimetrinės frakcijos yra sendinamos atvirose vietose, kad būtų užtikrinti sunkiųjų metalų imobilizavimosi ir oksidaciniai procesai. Pelenai gali būti papildomai kaitinami ir gesinami, norint imobilizuoti toksiškus aplinkai sunkiuosius metalus. Tokios tradicinės technologijos, kaip terminis apdorojimas, chloridų išgarinimas, cheminis išplovimas gali efektyviai sumažinti pelenuose esančių metalų koncentracijas. Taip pat dugno pelenai ir šlakas gali būti biologiškai išplaunami organizmų. Norint geresnio MKA dugno pelenų ir šlako apdorojimo, reikia degimo atliekas papildomai termiškai apdoroti arba plauti vandeniu. Galima pagerinti patį technologinį procesą naudojant daugiau metalų separavimo įrenginių, pakartotinai apdorojant ar sijojant pelenus. Yra svarbu tinkamai valdyti visą apdorojamų pelenų technologinį procesą. Kokybiškai apdirbtas, aplinkai nekenksmingas dugno pelenų ir šlako mineralogines frakcijas galima panaudoti statybos inžinerijos sektoriuje.

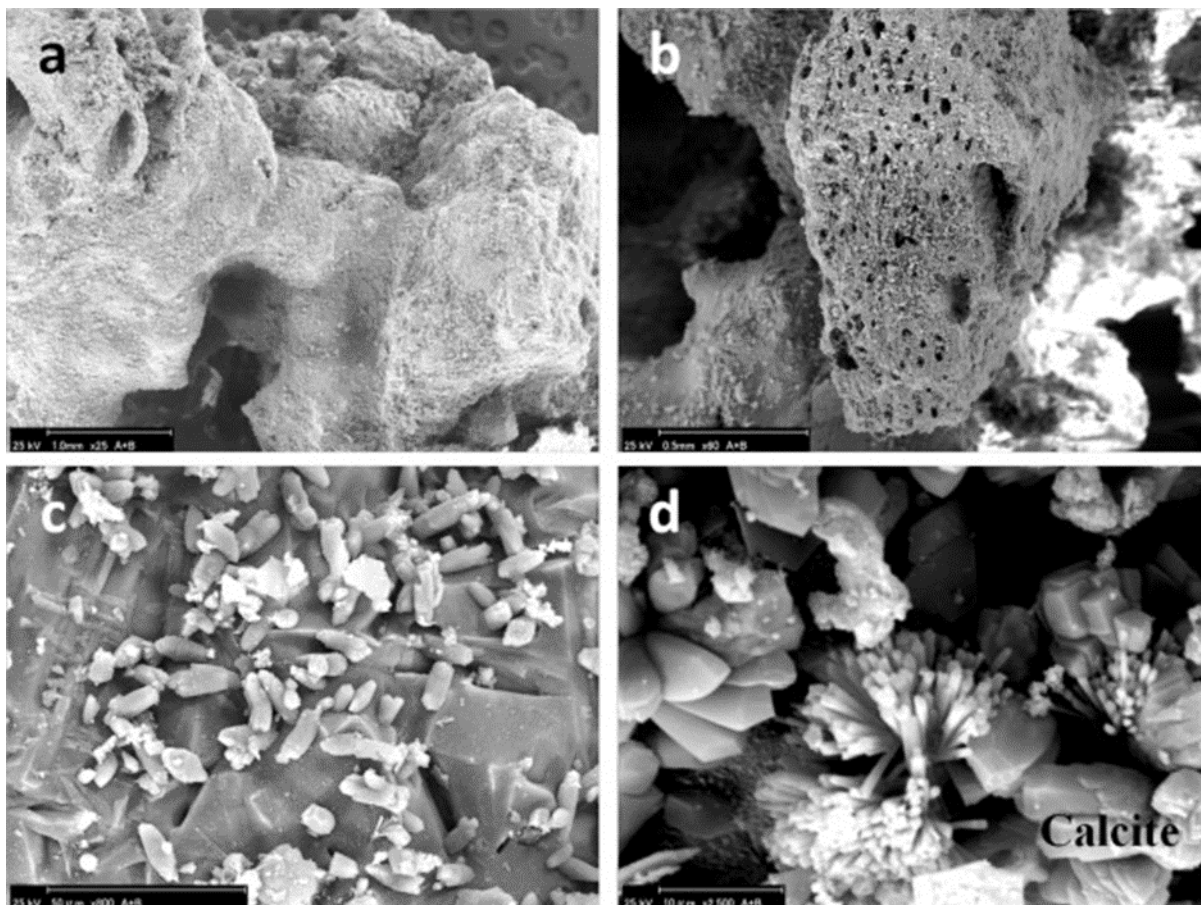
1.3. Mišrių komunalinių atliekų dugno pelenų ir šlako morfologija, fizikinės savybės, cheminė ir mineraloginė sudėtis

Deginimo stotyse susidarantys degimo produktai yra tiriami siekiant sužinoti jų poveikį aplinkai ir praktinės naudos galimybes. Cho, Nam'as, An'as, Youn'as [10] teigia, kad sudegintų MKA dugno pelenai būna ištirti ir nustatomos jų fizikinės (kristalizavimasis, drėgmės kiekis, piltinis tankis ir kt.) ir inžinerinės (dalelių dydžio pasiskirstymas, abrazyvumas, atsparumas smūgiams ir pan.) savybės. MKA dugno pelenų ir šlako cheminė sudėtis paprastai aktuali tada, kai norima palyginti minėtas medžiagas su anksčiau naudotais produktais statybų inžinerijos sektoriuje. Smėlis yra plačiai naudojamas statybų sektoriuje. Lam'as, Ip'as, Barford'as, McKay [14] analizavo sudegintų MKA pelenų cheminę sudėtį bei charakteristikas. Ir nustatė, jog dažniausiai pasitaikantis cheminis junginys dugno pelenuose yra silicio oksidas, kuris sudaro iki 49 % bendros pelenų sudėties. Cho, Nam'as, An'as, Youn'as [10] lygino natūralų smėlį ir kitus statybų sektoriuje naudojamus užpildus su sudegusių MKA dugno pelenais ir pateikė išvadą, kad pelenai yra santykinai lengva medžiaga.

Joseph'as, Snellings'as, Van den Heede, Matthys'as, De Belie [15] nustatė, jog dugno pelenų kompozicija yra gan įvairi ir labai primena aukštakrosnyse susidariusio šlako bei akmenų anglių inertinius pelenus. Keppert'as, Pavlík'as, Tydlitát'as [16] SEM analitiniu metodu tyrinėjo MKA sudegusių skirtingų pelenų morfologinę sudėtį, kai pelenai atskiriami esant skirtingoms temperatūroms. Tirdami mokslininkai padarė išvadą, kad ant katilų nusėdusios dulkės yra gan homogeniškos ir visumoje sudaro sferinės formos daleles, o tuo tarpu dugno pelenų sudėtis yra ganėtinai nehomogeniška, kuri susidaro iš įvairaus skersmenio dalelių: nesudegusios tekstilės, stiklo duženų, ir pan.

MKA dugno pelenai ir šlakas iš esmės gali būti traktuojami kaip higroskopiniai junginiai. Lynn'as, Dhir'as Obe, Ghataora [17] analizavo MKA pelenų galimybes panaudoti kaip užpildą cementui ir nustatė, jog MKA dugno pelenai turi gan didelį vandens sugerties potencialą, kuris kinta nuo 2,4 % iki 15,0 %, kai vidutinė vertė yra – 9,7 %. Joseph'as, Snellings'as, Van den Heede, Matthys'as, De Belie [15] atlikę išsamius dugno pelenų tyrimus nustatė, jog sausų dugno pelenų tankis yra nuo 0,95 iki 1,75 gramų kubiniame centimetre, bei specifinė gravitacija nuo 1 iki 2,7 santykinų vienetų. Drėgmės kiekis pelenuose labai priklauso nuo atliekamų papildomų apdorojimo procedūrų po deginimo proceso ir taip pat priklauso nuo jų sandėliavimo/laikymo sąlygų. Labai svarbu yra išlaikyti reikalingą drėgmės kiekį, kad vyktų tinkami tankinimo procesai ir nesikauptų dulkės.

Yang'as, Saffarzadeh'as, Shimaoka, Kawano [18] analizavo chloro kiekį MKA pelenuose. Naudodami skenuojančios elektroninės mikroskopinės analizės būdą atrado, jog ganėtinai didelė dalis pelenų dalelių yra netaisyklingos formos ir labai primena šlaką. Šių dalelių skersmuo kinta nuo kelių šimtų mikronų iki keleto milimetrų, tai pavaizduota 2 paveikslėlyje ir matoma „a“ dalyje. Paveikslėlio „b“ dalyje galima pamatyti didelį pelenų dalelių porėtumą, kuris susiformuoja kai iš vėstančių pelenų nepasišalina oro bei dujų dalelės. Paveikslėlio „c“ dalyje galima stebėti lazdelės formos junginius. Naudojant EDS analitinės analizės būdą buvo nustatyta, kad šiuose junginiuose yra daug sieros ir kalcio elementų. Išanalizavus cheminę kompoziciją ir kristalinę formą, mokslininkai pripažino, kad šios medžiagos gali būti anhidritas (CaSO_4) arba gipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). 2 paveikslėlio „d“ dalyje mokslininkų nustatytos kristalinės medžiagų fazės. Yang'as, Saffarzadeh'as, Shimaoka, Kawano [18] rombohedrinės formos kristalai apatinėje paveikslėlio „d“ dalies dešinėje pusėje yra kalcitai (CaCO_3), o kitos medžiagos – įvairaus tipo hidratuotos fazės. EDS analizės būdu tyrinėtojai nustatė, kad pagrindinės hidratuotų dalelių struktūrinės dalys sudarytos iš aliuminio, elementinio kalcio, silicio. Dalelėse aptikti nedideli elementiniai kiekiai magnio natrio, kalio, titano, vario, cinko, sieros, chloro ir fosforo. Tyrėjai nustatė: priklausomai nuo hidratuotų dalelių cheminės ir jų mineraloginės sudėties, mikrodalelės SEM mikroskopinės analizės metu yra vamzdinės, pluoštinės ar plonos prizmės formų.



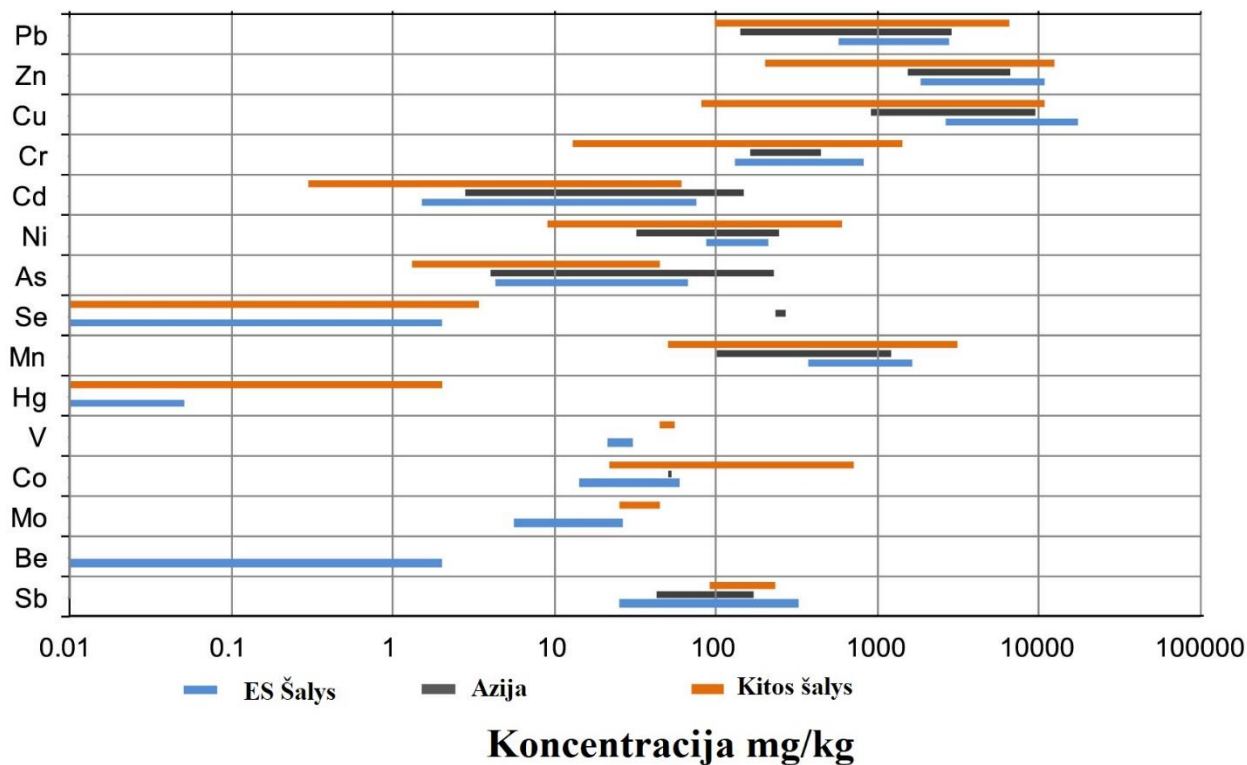
2 pav. Yang, Saffarzadeh, Shimaoka, Kawano [18] susidariusių dugno pelenų iš mišrių komunalinių atliekų skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos

1.3.1. Sudegintų mišrių komunalinių atliekų pelenų ir šlako cheminė sudėtis

MKA pelenų kaupo cheminė sudėtis priklauso nuo to, kokios sudėties atliekos yra deginamos ir kiek laiko vyksta jų sendinimo procesas. Pagrindiniai cheminiai komponentai pelenuose yra kalcio oksidas, aluminio oksidas ir silicio dioksidas. Kiek mažesnės koncentracijos junginiai irgi turi pakankamai didelį poveikį degimo produktų charakteristikoms. Atsižvelgiant į šias charakteristikas ruošiami nauji aplinkos apsaugos aktai, reikalavimai ir pateikiamos medžiagų techninės savybės. Kurda, Silva, Brito [19] tyrinėjo susidariusių junginių poveikį dugno pelenams po šarminio aktyvavimo. Nustatė, jog apdorojant MKA pakankamai aukštoje temperatūroje atliekų uždegimo procesas yra nepakankamai efektyvus.

Hyks'as ir Astrup'as [20] atliko tyrimus ir tyrinėjo deginimo operacijų, įvairių rūšių atliekų ir sendinimo proceso įtaką sudeginamų atliekų cheminei sudėčiai bei išsiplovimui. Tyrinėtojai padarė išvadą, kad keičiant tiekiamą atliekų srautą taip pat keičiasi ir susidariusių pelenų cheminė kompozicija. Joseph'as, Snellings'as, Van den Heede, Matthys'as, De Belie [4] teigė, kad sunkieji metalai, esantys MKA sudegusiuose pelenuose, pagrinde yra baris (Ba), arsenas (As), kadmio (Cd), chromas (Cr), varis (Cu), molibdenas (Mo), švinas (Pb), nikelis (Ni), alavas (Sn), stibis (Sb), cinkas (Zn), selenas (Se). Dugno pelenuose ir šlake rasta ir tauriųjų metalų pėdsakų. Thipse, Schoenitz'as, Dreizin'as [21] tyrinėjo lakiųjų junginių morfologiją ir cheminę sudėtį. Šie mokslininkai nustatė, jog sunkieji metalai dažniau kaupiasi inertiniuose pelenuose nei dugno pelenuose. Išimtis yra švinas,

varis, chromas, kurie yra mažai lakūs. Labai svarbu kruopščiai ištirti MKA pelenų cheminę ir mineraloginę sudėtį, kadangi lakieji junginiai turi didesnę potencialą būti toksiškais gyviems organizmams. Joseph'as, Snellings'as, Van den Heede, Matthys'as, De Belie [10] teigė, kad temperatūra deginimo kameroje turi reikšmingą poveikį lakių junginių pasiskirstymui skirtingose pelenų ir šlako frakcijų dydžiuose.



3 pav. Xiaomin Dou et al. [22] mikroelementų koncentracijų pasiskirstymas priklausomai nuo pasaulio regiono

1.3.2. Pelenų apdorojimo įtaka jų cheminei sudėčiai

Šlaką bei dugno pelenus pagrinde sudaro oksiduotos formos junginiai, įskaitant kalkes, aliuminio oksidą, silicio dioksidą, kalcio sulfatą, geležies oksidą. Mechanškai ir termiškai veikiant pelenus prie neintensyvių sąlygų, jų cheminė sudėtis ir poveikis kinta nežymiai. Cho, Nam'as, An'as, Youn' as [10] teigia, kad net jei MKA pelenai yra veikiami sausinimo ir sijojimo procesų, bendra cheminė jų kompozicija nesikeičia. Song'as, Kim'as, Seo [23] tyrinėjo MKA pelenų charakteristikas iš skirtingų deginimo stoties sudegusių atliekų liekanų. Atlikus pelenų XRD analizę nustatyta, kad dugno pelenai turi didelį kiekį SiO_2 ir Al_2O_3 junginių. Gauti rezultatai parodė, kad medžiagos cheminė sudėtis yra kintanti priklausomai nuo pelenų dalelių dydžio.

Kurda, Silva, Brito [19] teigia, kad cheminė pelenų sudėtis ir reaktingumas dažnai kinta. Dėl šios priežasties yra sunku palyginti medžiagos kokybės atžvilgiu, jas komercializuoti ir standartizuoti. Veiksniai, darantys įtaką medžiagos kokybės rodikliams yra: aktyvuojančio cheminio reagento sudėtis ir tipas, šarminis aktyvatorius, santykinis drėgnis, taip pat sendinimo temperatūra ir laikas. Kurda, Silva, Brito [19] nurodė, jog yra didelė tikimybė, kad didžioji dalis aliuminio esančio MKA dugno pelenuose yra gryniausioje metalų formoje. Dideli kiekiai Fe_2O_3 kiekiai, susidarę iš išmestų

feromagnetinių metalų irgi yra pakankamai dažna dugno pelenų charakteristika. Eddy sūkurinės srovės separatoriumi nepakankamai atskiriami spalvotieji metalai, todėl produktas vis dar lieka užterštas metalais. Seniūnaitė, Vasarevičius [24] tyrinėjo sudegintų MKA dugno pelenų ir šlako sendinimo procesų įtaką sunkiųjų metalų išsiplovimui. Jie atliko deginimo įrenginiuose susidarančių dugno pelenų ir šlako cheminės sudėties lyginamąją analizę skirtingose šalyse. Ši analizė pateikta 1 lentelėje. Gauti duomenys patvirtina, kad deginamų MKA srautas turi didelę įtaką galutinei dugno pelenų cheminei sudėčiai. Kurda, Silva, Brito [19] teigė, kad silicio oksidas dažniausiai sudaro pačią didžiausią pelenų komponentų dalį. Toliau cheminiai junginiai išsidėstę sekančia mažėjimo tvarka: CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, P₂O₅, SO₃, MgO ir Cl su atitinkamomis vidutinėmis reikšmėmis 34%, 28%, 8%, 7%, 5%, 3%, 3% ir 2%. Likusių komponentų mažiau nei 1,45 %. Matoma duomenų sklaida, kurią galima paaiškinti pakankamai didele kintančia mišrių buitinių atliekų sudėtimi.

1 lentelė. Seniūnaitė, Vasarevičius [24], Valle – Zermeño [25], Müller, Rübner [26], Li [27], Saffar – zadeh [28] skirtingų šalių komunalinių atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių dugno pelenų cheminė sudėtis

Oksidas	Masės dalis MKA dugno pelenų sudėtyje, %			
	Ispanija	Vokietija	Kinija	JAV
SiO ₂	43,30	55,70	59,59	23,64
CaO	16,90	11,90	7,58	23,82
Fe ₂ O ₃	14,10	8,80	5,50	17,05
Na ₂ O ₃	7,58	1,40	1,32	1,70
Al ₂ O ₃	5,80	14,10	18,61	14,25
MgO	2,22	2,70	1,32	1,85
K ₂ O	1,11	1,20	2,29	0,42

1.3.3. Pelenų mineraloginė sudėtis

Qiao Tyrer’as Poon’as Cheeseman’ as [29] tyrinėjo atliekų deginimo stotyje susidariusių dugno pelenų savybes ir pateikė išvadą, kad atliekų dugno pelenai yra heterogeninis mišinys, kuris susidaro iš keramikinių junginių – plytų, akmenų, stiklo, juodųjų ir spalvotojų metalų, nedegių neorganinių junginių. Didelė dalis dugno pelenų ir šlako įvykus apdorojimo procesams sudaryti iš mineraloginės dalies, nes po degimo feromagnetiniai metalai iš bendro atliekų kiekio yra atskiriami.

Degintų MKA dugno pelenų ir šlako tyrimuose dažniausiai atpažįstami junginiai yra oksidai. Mišrių buitinių atliekų sudėtyje visumoje galima tikėtis didelio kiekio silicio oksido mineralinių junginių. Šie junginiai nebūtinai amorfinės būsenos. Medžiagos, kurios turi silicio junginių, dažniausiai būna iš stiklo duženų (stiklinių indų), smėlio, cemento produktų, keramikinių produktų ir pan. Giro–Paloma et al. [30] tyrinėjo MKA dugno pelenų geopolimerus ir nustatė, jog MKA dugno pelenai gali būti apibūdinami, kaip silicio pagrindu paruošti milteliai, dėl jų sudedamoje dalyje esančio didelio kiekio silicio oksido, kuris susidaro iš išmetamo kalkinio sodos silicio stiklo. Kurda, Silva, Brito [19] nustatė, kad didelis kalcio oksido kiekis yra dugno pelenų kompozicijose, ir šis junginys galimai susidaro iš netinkamai utilizuojamų statybinių atliekų, kurių pagrindą sudaro cementinės medžiagos. Cho, Nam’as, An’as, Youn [10] išanalizavo įvairius spektroskopinės analizės tyrimus ir nustatė, kad pagrindiniai dugno pelenų junginiai, kurie sudaro didesnę nei 10% bendros dugno pelenų ir šlako masės yra SiO₂, CaO, Fe₂O₃ ir Al₂O₃. Taip pat nustatė, kad Na₂O, K₂O, MgO, ir TiO₂ dugno pelenuose sudaro mažesnes koncentracijas.

Qiao, Tyrer'as Poon'as Cheeseman' as [29] atlikdami tyrinėjimus nustatė, kad sumaltų mažesnio nei 14 mm diametro dugno pelenų frakcijoje esminiai sudegintos MKA dalies kristalinės fazės junginiai dugno pelenuose yra kvarcas ir kalcio karbonatas, ir nedidelis kiekis geležies oksido. Papildomai juos apdorojus termiškai, gautos naujos kristalinės struktūros fazės: gehlenitas ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), volastanitas (CaSiO_3) ir maenitas ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Tyrėjai teigė, kad labai smulkūs junginiai terminio apdorojimo metu aglomeruojasi ir taip formuojasi nauji mineraliniai ir stikliškos kompozicijos junginiai.

Minerologijos mokslas sudaro galimybę gauti duomenis apie metalų santykinį stabilumą. Piantone, Bodénan'as, Chatelet–Snidaro [31] analizavo sudegintų MKA dugno pelenų mineraloginius pokyčius laike. Šie mokslininkai nustatė, kad šlako ir dugno pelenų sendinimas sukelia svarbius mineraloginės pelenų sudėties pokyčius, įskaitant mineralų formavimąsi tokių, kaip: kvarcas, kalcitai, sulfatai ir estringitas. Sulfatų mineralai ir sunkiųjų metalų oksidai pakankamai jautrūs aplinkos įtakai ir gali tik dalinai sulaikyti sunkiuosius metalus. Karbonizacijos procesų metu naujai susidarę silikatų mineralai, kai stiklo ir silikatų medžiagos pradeda irti, gali sulaikyti sunkiuosius metalus.

Apibendrinus nustatyta, kad mineraloginė dugno pelenų ir šlako sudėtis turi didelę įtaką medžiagos cheminėms ir išsiplovimo savybėms. Vykstant sendinimo procesui, dugno pelenų mineraloginė sudėtis keičiasi dėl vykstančių cheminių ir mineralinių transformacijų. Vykstant sendinimui gali vykti hidrolizė, hidratacija, karbonizacija, tirpimas, kompleksadarių junginių susidarymas su organiniais ar neorganiniais junginiais, sorbcija, jonų mainai ir kt. Dėl mineralinės struktūros pokyčių, keičiasi ir dugno pelenų savybės, bendra rūgščių neutralizacija ir pH, išsiplovimo charakteristikos.

1.4. Po atliekų deginimo susidariusių dugno pelenų ir šlako charakteristikos poveikio aplinkai požiūriu

Po deginimo stoties susidarę dugno pelenai ir šlakas turi būti papildomai apdorojami, kad būtų sumažintas neigiamas poveikis aplinkai. Metalų magnetiniais separatoriais iš pelenų srauto yra ištraukiami feromagnetiniai metalai, o Eddy srovės separatoriumi spalvotieji metalai, kurių didžioji dalis aliuminio junginiai. Šiuo metu šalyse vis dar nėra tiksliai sutariama, kaip vykdyti ir reguliuoti MKA dugno pelenų ir šlako užterštumo ir poveikio aplinkai vertinimą. Paprasčiausias būdas atliekant išsiplovusių komponentų analizę yra nustatant junginių išsiplovimo koncentracijas ir jas palyginant su nustatytomis aplinkosaugos ribinėmis vertėmis. Kita vertus, šis vertinimo modelis gali pervertinti vieno individualaus elemento riziką užteršiant aplinką, o kitu atveju sinergetinis kelių junginių buvimas vienaalytėje aplinkoje gali būti toksiškesnis ir pavojingas aplinkai, dėl potencialiai vykstančių reakcijų laike.

1.4.1. Pelenų apdorojimo būdai

Pasirinkta deginimo temperatūra turi įtakos susidariusių sunkiųjų metalų koncentracijoms šlake ir dugno pelenuose. Belevi ir Langmeier' as [32] teigė, kad esant 700 °C apie 70 % cinko persikelia į dujinę fazę ir apie 80 %, kai temperatūra yra tarp 800 – 900 °C. 83 % stibio transformuojasi į dujinę fazę esant 500 °C ir apie 65% 700 °C, o esant 900 °C tik 25%. Apie 67% kadmio išgarinama esant 700 °C temperatūrai, kurio 86% transformuojasi į dujinę būseną esant 900 °C. Inkaew'as, Saffarzadeh'as, Shimaoka [18] nurodo, kad po dugno pelenų gesinimo, susiformavę produktai turi didesnę kiekį chloro junginių. Belevi ir Langmeier' as [32] tyrinėjo elementinius pokyčius MKA deginimo stotyse ir nustatė, kad chloridų buvimas sudaro sąlygas pagerinti metalų išgarinimo procesą.

Dugno pelenų karbonizacija modifikuoja pelenų mineraloginę sudėtį ir veikia išsiplovimo mechanizmą. Karbonizacija gali vykti natūraliai vykstant sendinimo procesams ir atliekant priverstinę karbonizaciją. Taip pat atliekant papildomus karbonizacijos procesus, vykdoma sunkiųjų metalų išsiplovimo į aplinką kontrolė. Pagrindinis karbonizacijos efektas dugno pelenams ir šlakui yra pH vertės sumažinimas nuo pradinės šarminės bazės. Tipinis šviežių dugno pelenų šarmingumas 10,5 – 11,5 pH sumažinimas iki 8,3 pH reikšmės, veikiant kalcito pokyčiams. Taipogi moksliniai tyrimai nustatė, kad bendros organinės anglies kiekiai dugno pelenuose ir eliuote sumažėjo nuo 70 % ir 40 %, o po aktyviosios karbonizacijos sumažėjo dar 55% ir 25% [33].

1.4.2. Pelenų ir šlako panaudojimas statybinėje veikloje

Apdoroti dugno pelenai ir šlakas gali būti kaip alternatyva statybų sektoriuje vietoj dabar plačiai naudojamų mineralinių medžiagų, tokių kaip smėlis, žvyras, skalda.

Cho, Nam'as, An'as, Youn' as [10] teigė, kad standartizuotų atliekų tvarkymo reikalavimų rengimas kartu analizuojant atliekų sudėtį, remiantis specialiomis metodinėmis priemonėmis, didina tikimybę, jog sudegintų MKA pelenai bus panaudojami tolimesnei veiklai, kaip antrinė žaliava. Yra atliktų tyrimų naudojant mišrių buitinių atliekų dugno pelenus dalinai pakeičiant cementą, kaip vieną pagrindinių sudedamųjų dalių betono ir cementinio skiedinio gamyboje statybų sektoriuje. Chen'as et al. [34] nurodė, kad MKA dugno pelenai ir šarminė terpe aktyvuota MKA dugno pelenų pasta tinkama kvalifikuoti kaip nekelianti pavojaus medžiaga pagal Didžiosios Britanijos sąvartyno standartinius reikalavimus. Tyrėjai nustatė išsiplovusių metalų koncentracijų mažėjimą aktyvuojant MKA pelenų pastą šarmu. Išsiplovimo koncentracijos chromui ir variui nesumažėjo. Cho, Nam'as, An'as, Youn' as [10] teigė, kad nors yra atlikta daug mokslinių tyrinėjimų su MKA sudegintais pelenais ir atrasti jų tobulinimo būdai, pelenų antrinis panaudojimas nėra plačiai paplitęs. Jungtinėse valstijose yra išgaunama daugiausia sudegintų MKA pelenų, lyginant su kitomis pasaulio šalimis, tačiau pelenų utilizavimo procesai nėra pakankamai išvystyti. Kurda, Silva, Brito [19] teigė, kad dugno pelenų naudojimas gamybai yra limituotas, nes gali kilti problemų su hidratacija – pakeitus cemento sudėtį, gerokai suprastėtų jo kokybę. Šie šalutiniai požymiai yra įvertinami atlikus medžiagos charakterizavimo procesus ir priklausomai nuo šių rezultatų, prieš jas panaudojant, nustatomi pelenų apdorojimo procesai ir mišinių naudojimo proporcijos.

Joseph'as, Snellings'as, Van den Heede, Matthys'as, De Belie [4] nustatė, kad yra atlikta pakankamai daug mokslinių tyrimų ir gauti rezultatai rodo, jog tikslinga bendradarbiauti deginimo stočių ir cemento pramonės specialistams, norint pasiekti gerai techniškai veikiančią ir optimizuotą pelenų panaudojimo procesą. Lynn'as, Dhir'as Obe, Ghataora [17] teigė, kad pagrindinis veiksnys, bloginantis dugno pelenų ir šlako, kaip statybinės medžiagos kokybę, yra per didelis kiekis aliuminio junginių. Dėl vandenilio dujų cheminiam junginiam reaguojant su šarminiu aktyvatoriumi betone susidaro poros, taip suprastėja statybinių medžiagų kokybė. Efektyvus problemos šalinimo būdas – metalinio aliuminio dalies pašalinimas Eddy srovės elektromagnetinės separacijos būdu.

1.4.3. Pelenų išsiplaunamumas

Europoje sugriežtinus oro taršos aplinkosaugos reikalavimus ir tapus privaloma įrengti aukščiausio lygio dūmų filtravimo sistemas, aplinkosaugos institucijos pradėjo dažniau atkreipti dėmesį į sudegusių MKA pelenų filtratą ir bendrus pelenų išsiplovimo rodiklius. Hyks'as ir Astrup'as [20] teigia, kad kintant MKA srauto sudėčiai ar keičiant degimo procesų parametrus, pelenų išsiplovimo

tyrimų rezultatai keičiasi minimaliai. Santos'as, Mertens'as, Salman'as, Cizer'as, Gerven' as [35] tyrinėjo MKA dugno pelenų metalų išsiplovimo ir stabilizavimo procesus. Jie nustatė, kad sunkiųjų metalų ir druskų išsiplovimo reikšmės yra svarbiausi rodikliai norint tvarkyti ir utilizuoti pelenus, nesukeliant žalos aplinkai. Wang'as, Q. et al. [36] nagrinėjo mokslinėje literatūroje pateiktų sunkiųjų metalų koncentracijas MKA šlake ir dugno pelenuose. Duomenys apie sunkiųjų metalų koncentracijas pateikti 2 lentelėje.

Deginant atliekas beveik visos jų turi sunkiųjų metalų. Atliekose esančiai organiniai daliai sudegus, taip pat gali išsiskirti sunkiųjų metalų. Taip pat viena iš cheminių reakcijų yra chloridų išsiskyrimas degant organiniams junginiams. Dugno pelenuose, lakiuose pelenuose ir šlakuose išsiskiria skirtingos sunkiųjų metalų koncentracijos. Nedegioje frakcijoje esantys sunkieji metalai nusėda dugno pelenuose. Lakieji sunkieji metalai esantys atliekų sraute gali garuoti, tarp jų gali vykti cheminės reakcijos, metalo garų kondensacija, dalelių koaguliacija, eliutracija, imobilizacija.

Po atliekų deginimo metalai kaupiasi pelenuose ir gali sukelti neigiamą poveikį aplinkai. Metalų kiekis ir sudėtis priklauso nuo daugelio faktorių: deginamų atliekų rūšies ir pasiskirstymo, deginimo būdo, kokio tipo yra deginimo įrenginiai ir t.t. Norint įvertinti dugno pelenų ir šlako galimą poveikį aplinkai reikia ištirti medžiagoje esančių metalų kiekį ir sudėtį. Sunkieji metalai gali būti skirstomi į tris grupes: lakieji metalai – Cd ir Hg, vidutiniškai lakūs, kaip kad Zn ir Pb ir nelakūs: Al, Fe, Cu, Ni ir Cr. Nustatant metalų išsiplovimo kiekius skysčio ir sausosios dalies santykis yra labai svarbus. Didėjant tirpiklio kiekiui paveikiamas metalų tirpimas, o tirpinant mineralus su didesniu skysčio ir sausos dalies santykiu greitina metalų išsiplovimą. Atliekant metalų išsiplovimo tyrimus iš dugno pelenų ir šlako, mėginiai maišomi su tirpikliu kratytuve. Galima atlikti išsiplovimo tyrimus ir kitais metodais, bet tokiu būdu gautų rezultatų ir metalų išsiplovimo ribinės vertės atitinkamai nuo metodo skiriasi.

2 lentelė. Wang, Q. et al. [36] sunkiųjų metalų koncentracijų pasiskirstymas dugno pelenuose ir šlake pagal surinktus mokslinių straipsnių duomenis

Nr.	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Co (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
1.	524±64	762±19	6±1	51±11	678±52	6846+429	37±19	5±2	607±41
2.	10 – 1000	100 – 10000	10 – 1000	10–1000	100 – 10000	100–10000	1–100	1–100	100– 10000
3.	1–100	100– 1000	1–100	10–100	100– 1000	1000– 10000	10–1000	10–100	1000– 10000
4.	20–3400	8–3200	–	7–4280	190– 25000	10–20000	0,1–190	0,3–70	74– 14000
5.	23–3170	83–2400	6–350	7–4300	190– 8240	613–7770	0,1–189	0,3–71	98– 13700
6.	1310– 1700	750– 2800	12–55	530–709	8000– 12000	4620–7000	13–22	5–27	720– 1100
7.	100–130	–	–	50–110	1500– 2700	4200–6600	–	2–11	1300– 2400
8.	91–1224	411– 1246	17–28	13–48	3–1295	304–1751	26–138	1–7	226–607

Cho, Nam'as, An'as, Youn' as [10] teigė, kad įvairiose šalyse yra sukurti arba nustatyti skirtingi akredituoti metodai, skirti nustatyti tirpiųjų druskų, pelenų ir šlako sunkiųjų metalų išsiplovimo reikšmes. Nustatytų medžiagų ir elementų išsiplovimo ribinės vertės yra kintančios, kai MKA sudegusi dalis gali būti kaupiama sąvartyne arba tiesiogiai kontaktuoti su vandens telkiniais ir grunto paviršiumi. Atkreipiamas dėmesys į tai, kad sudegintų MKA pelenuose, gautuose iš skirtingo tipo sudeginamų atliekų šaltinio, yra įvairių sudedamųjų dalių, todėl reikia atlikti pelenų filtrato cheminės sudėties identifikavimo išsamius tyrimus.

Garcia – Lodeiro, Carcelen – Taboada, Fernández'as – Jiménez'as, Palomo [30] tyrė MKA inertinių ir dugno pelenų poveikį hibridiniam cementinių produktų panaudojimui ir nustatė, kad lyginant neapdorotų MKA pelenų su apdorotais medžiagų sukietėjimo ir stabilizavimo procesais, šarminis aktyvavimas gerokai sumažina apdorotuose pelenuose esančių sunkiųjų metalų išsiplovimą. Pelenus veikiant tirpikliu, tokiu kaip vanduo, gali išsiplauti toksiški elementai, tokie kaip: Pb, Zn, Cr, Ni, Cu.

Gerokai mažiau pavojingos aplinkai – tirpios druskos, kurioms išsiplovus, filtrate padidėja tokių jonų, kaip: Na, K, Ca, Cl koncentracija. Atlikus išsiplovimo tyrimus po degimo procesų, MKA dugno pelenuose gali padidėti Cl, SO₄, Cu, Mo, Sb, ir Se išsiplovimo koncentracijos ir gali viršyti nustatytas leistinas vertes. Cho, Nam'as, An'as, Youn' as [10] tyrinėjo mokslinius darbus, susijusius su pelenų išsiplovimu, ir nustatė galimą lakiųjų, dugno pelenų ir maišytų pelenų medžiagų išsiplaunamumo mažėjimą, jei cementas ir betonas sumaišomi kartu su pelenais. Hyks'as and Astrup' as [20] teigė, kad deginimo stoties degimo kameros parametrų keitimas: oro srauto, deguonies kiekio ir temperatūroms, bei pridėjus skirtingas atliekų frakcijas prie bendro deginimui skirtų atliekų srauto, metalų išsiplovimas reikšmingai nepasikeitė.

1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Pasirinkus nepažangų atliekų tvarkymo būdą, tokį kaip atliekų kaupimą sąvartynuose, galima užteršti žemę ir vandens telkinius. Atliekų kaupimas sąvartynuose yra nepažangi ir netinkama praktika valdant atliekų srautus. Atliekų deginimo procesų metu gaminama šilumos ir elektros energija. Ši energijos išgavimo technologija yra labai dažnai naudojama Europoje ir visame pasaulyje. Siekiant laikytis griežtėjančių aplinkosaugos reikalavimų ir užtikrinti kuo minimalesnę poveikį aplinkai, pelenų ir šlako atliekų tvarkytojai įpareigoti atlikti papildomus tyrimus.

Literatūrinės analizės metu nustatyta, kad sudegintų atliekų pelenai gali būti papildomai kaitinami ir gesinami, norint įmobilizuoti toksiškus aplinkai sunkiuosius metalus. MKA sudegusių liekanų sudėtis yra ganėtinai nehomogeniška, kuri susidaro iš įvairaus skersmens dalelių: nesudegusios tekstilės, stiklo duženų, ir kt. Norint geresnio MKA dugno pelenų ir šlako apdorojimo, reikia degimo atliekas papildomai termiškai apdoroti arba plauti vandeniu. Taip pat galima pagerinti patį technologinį procesą, naudojant daugiau metalų separavimo įrenginių pakartotinai apdorojant ar sijojant pelenus. Yra svarbu tinkamai valdyti visą apdorojamų pelenų technologinį procesą. Kokybiškai apdirbtas, aplinkai nekenksmingas dugno pelenų ir šlako mineralogines frakcijas galima panaudoti statybos inžinerijos sektoriuje.

Atlikus mokslinės literatūros analizę, nustatyta, kad drėgmės kiekis pelenuose labai priklauso nuo atliekamų papildomų apdorojimo procedūrų po deginimo proceso. Pagrindiniai cheminiai komponentai pelenuose yra: kalcio oksidas, aliuminio oksidas ir silicio dioksidas. Priklausomai nuo tiekiamo atliekų srauto, susidariusių dugno pelenų ir šlako elementinė sudėtis gali dažnai keistis.

Dažniausiai pasitaikantys sunkieji metalai, sudegintų atliekų liekanose yra: baris (Ba), arsenas (As), kadmis (Cd), chromas (Cr), varis (Cu), molibdenas (Mo), švinas (Pb), nikelis (Ni), alavas (Sn), stibis (Sb), cinkas (Zn), selenas (Se).

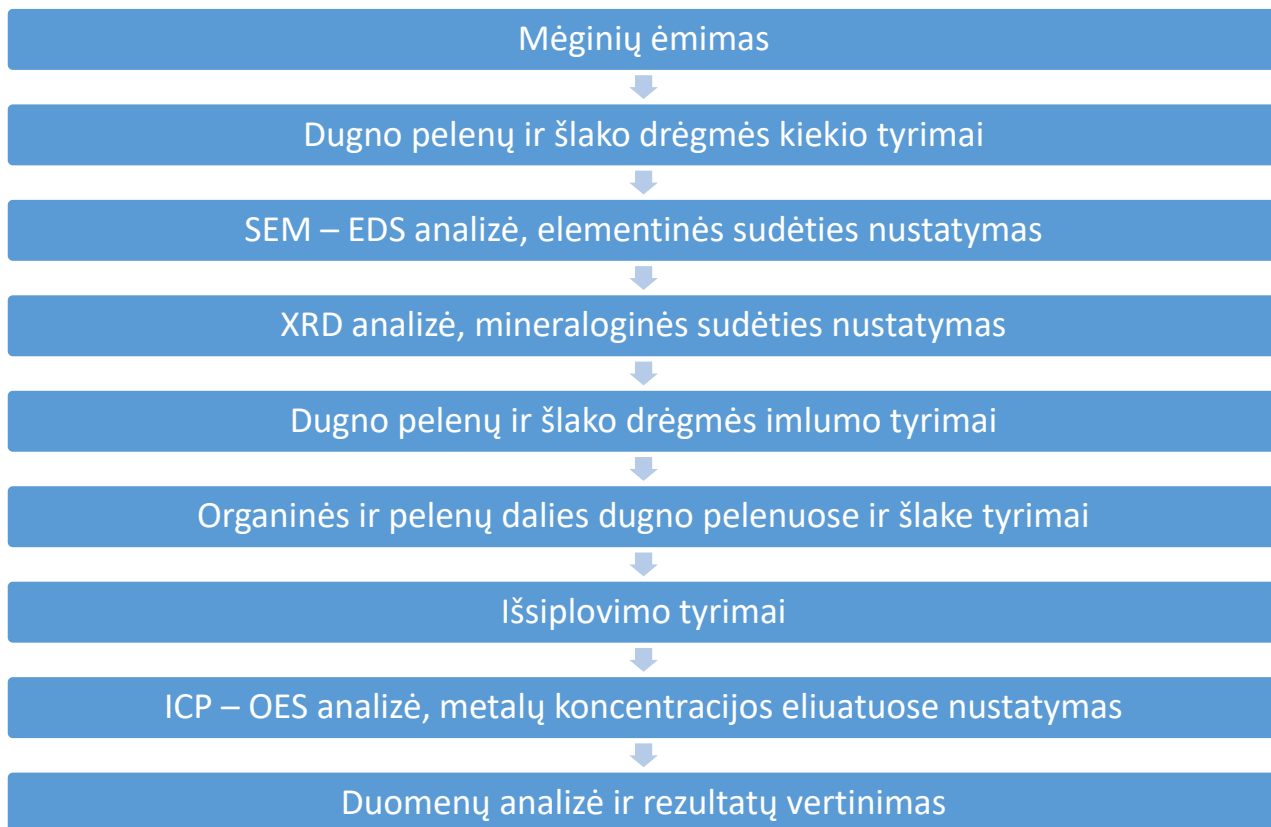
Mineraliniai junginiai dugno pelenuose ir šlake sudaro didžiąją dalį medžiagos elementinės sudėties. Tiriant po nepavojingų atliekų susidariusių dugno pelenų ir šlako mineraloginę sudėtį galima įvertinti šių medžiagų santykinį stabilumą ir potencialą imobilizuojant sunkiųjų metalų daleles. Vykstant sendinimo procesams gali pakisti pelenų išsiplovimo reikšmės. Taip pat dugno pelenams ir šlako sendinimui būdinga hidrolizė, hidratacija, karbonizacija, tirpimas, kompleksadarių junginių susidarymas su organiniais ar neorganiniais junginiais, sorbcija, jonų mainai ir kt.

Apžvelgta mokslinė literatūra, kurioje buvo atliekami tyrimai su MKA dugno pelenais ir šlaku, įvertinant jų perdirbimo galimybes. Po deginimo procesų susidariusių medžiagų išsiplovimo tyrimai yra labai svarbūs nustatant jų parametrus, norint atliekas utilizuoti neigiamai nepaveikus aplinkos. Vienas svarbiausių parametrų vertinant deginimo liekanų poveikį aplinkai, yra iš dugno pelenų ir šlako išsiplovusių metalų koncentracijos nustatymas.

2. Tyrimų metodika

2.1. Tyrimų planas

Supaprastinta atliktų tyrimų principinė schema pavaizduota 4 paveikslėlyje. Darbo metu atliktų tyrimų rezultatų statistiniai duomenys, grafinių lentelių ir grafikų analizė buvo atlikta su Microsoft „Excel“ programine įranga.



4 pav. tyrimų plano principinė schema

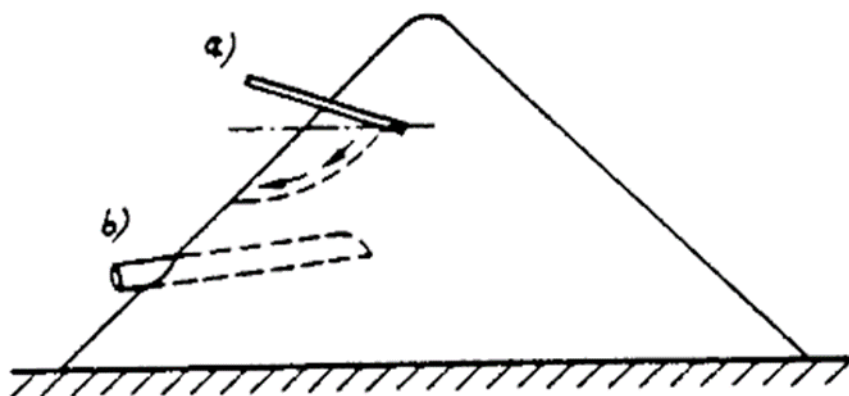
2.2. Šlako ir dugno pelenų mėginių ėmimas

Dugno pelenai ir šlako skirtingos granulimetrinių frakcijų dalių mėginiai yra imami pagal Lietuvos standarto LST EN 932–1:2001 „Užpildų pagrindinių savybių nustatymo metodai. 1 dalis. Ėminio ėmimo metodai“ [37] nustatyta tvarka. Apdorotų pelenų ir šlako ėminiai po pelenų ir šlako apdorojimo imami 6, ne mažesni kaip 0,5 kg mėginiai, tyrimams iš skirtingų to paties kaupo vietų. Ėminiai sumaišomi ir dalinami į dvi lygias dalis. Užfiksuojama: ėminio ėmimo vietą, ėminių masę, naudotą įrangą, ėmimo metodiką. Visa ėminių įranga turi atitikti standartą, ėmiklio ėmimo angos skersmuo turi būti ne mažiau kaip tris kartus didesnis už didžiausių dalelių skersmenį. Imant ėminius iš krūvų sudarytų iš skirtingų granulimetrinių frakcijų laikomasi nustatytos metodikos pagal Lietuvos standartų departamentą.

Bandymo metodika

Tris kartus imti dugno pelenų ir šlako mineralinių frakcijų mėginiai iš Kauno Lapių regioninio sąvartyno Kauno r. sav., Lapių sen., Lepšiškių k. Po pelenų ir šlako apdorojimo viso susidariusių

mineralinių granulimetrinių frakcijų (4 dydžių): 0 – 2 mm, 2 – 5 mm, 5 – 12 mm, 12 – 50 mm. Ėminiai imti pirmą kartą po įrenginių transporteriu, sekančius kartus iš to paties sandėliuojamo pelenų ir šlako kaupo vietos. Ėminiai imti laikantis Aplinkosaugos Ministerijos nustatytu mėginių ėmimo standartu. Dugno pelenai ir šlako skirtingos granulimetrinių frakcijų dalių mėginiai yra imami pagal Lietuvos standarto LST EN 932–1:2001 „Užpildų pagrindinių savybių nustatymo metodai. 1 dalis. Ėminio ėmimo metodai“ nustatyta tvarka. Imant ėminius buvo įvertintas kaupo vietoje susidarantis susisluoksniavimas. Ėminio ėmimas iš kūgio formos krūvos naudojant metalo lakštą pavaizduotas 5 paveikslėlyje [37].



5 pav. Ėminio ėmimas iš kūgio formos krūvos [37]

2.3. Pelenų ir šlako mineraloginės ir elementinės sudėties nustatymas

Ruošiant bandinius šiais analitiniais metodais pelenų ir šlako bandiniai buvo išdžiovinti 40 °C temperatūroje ir sumalami planetariniu vibraciniu diskiniu malūnu, malta 5 min., 850 sūkių per minutę greičiu. Sumalti skirtingos granulimetrinės frakcijos mineraliniai pelenai buvo persijoti per 80 µm sietą ir paruošti tyrimams.

2.3.1. Rentgeno difrakcija (XRD)

Naudojant rentgeno difrakcijos (XRD) analizės būdą, nustatoma medžiagos kristalinė sudėtis, jos defektai ir atliekama medžiagos identifikacija. Šiuo analitiniu įrankiu galima nustatyti tiriamosios medžiagos sudėties charakteristikas. Rentgeno bangų šaltinyje, volframo užpildas išspinduliuoja elektronus, kuriems suteikus įtampa susidaro elektrinis laukas. Jame elektronai įgauna pagreitį ir yra nukreipiami į tiriamąją medžiagą.

Tiriamosioje medžiagoje esantys atomai yra veikiami elektronų. Elektronai „bombarduoja“ esančios kristalinės medžiagos atominę struktūrą. Sujaudinti žemesnės orbitalės elektronai yra pašalinami iš savo atominės orbitalės. Aukštesnio energijos lygmens elektronai peršoka į žemesnę orbitalę ir taip išskiria energiją rentgeno spindulių pavidalu. Rentgeno spinduliai į kristalinę struktūrą yra nukreipiami tam tikru kampu. Bragg'so lygtimi galima apskaičiuoti atstumą tarp esančių atomų arba susidariusią naują rentgeno difrakciją iš kristalinės medžiagos gardelės.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3.1)$$

čia: λ – rentgeno spindulių bangos ilgis;

d – atstumas tarp kristalinės gardelės sluoksnių;

θ – difrakcinis kampas;

n – bangų kiekis.

2.3.2. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos–elektroninės dispersijos spektrometrijos (SEM–EDS) metodas

Elektroninės dispersinės spektroskopijos metodu skenuojančia elektronine mikroskopija tiriama medžiagų elementinė sudėtis. Aukštos elektromagnetinės radiacijos metu išstumiami elektronai iš medžiagos atomų. Specialiu analitiniu įrankiu išspinduliuota energija yra užfiksuojama ir išanalizuojama. Iš duomenų yra nustatoma kokie elementai ir kokia koncentracija yra medžiagos elementinėje sudėtyje.

2.4. Drėgmės kiekio nustatymas dugno pelenuose

Dugno pelenų ir šlako drėgmės kiekio nustatymas atliekamas pagal ISO 11465:1994 „Sausųjų medžiagų ir vandens kiekio nustatymas pagal masę“ standartą [38].

Bandymo metodika

Nustatomi visų trijų, skirtingais laikotarpiais imtų pelenų ir šlako granuliometrinių frakcijų drėgmės kiekiai. Atliekant tyrimus visoms pelenų ir šlako frakcijoms yra paruošiama po tris skirtingus bandinius. Taip pat parengiamas vienas kontrolinis bandinys prie skirtingų laboratorinių sąlygų. Pelenai laikomi džiovnyklėje, 105 °C laipsnių temperatūroje ne mažiau kaip 24 val. Iš likusios bandinių masės po džiovavimo apskaičiuojamas medžiagų drėgmės kiekis. Atliekant tyrimą ir sveriant mėginius analitinėmis svarstyklėmis buvo naudojami eksikatoriai. Vertinant rezultatus yra apskaičiuojami statistiniai vidurkiai.

Drėgmės kiekis skaičiuojamas procentais pagal formulę, aritmetinis vidurkis skaičiuojamas pagal trijų mėginių rezultatus:

$$W = \left(\frac{w_1 - w_2}{w_1} \right) \cdot 100 \% \quad (2.4.1)$$

čia: W – analizuojamo bandinio drėgmė, %;

w_1 – analizuojamo bandinio masė gramais prieš džiovinimą;

w_2 – analizuojamo bandinio masė gramais po džiovinimo.

2.5. Organinės dalies nustatymas dugno pelenuose

Dugno pelenų ir šlako organinės ir pelenų dalies tyrimai atlikti pagal LST EN 13039:2011 „Dirvožemio gerinimo medžiagos ir auginimo terpės. Organinių medžiagų ir pelenų kiekio nustatymas“ standartą [39].

Bandymo metodika

Tigliai be bandinių yra iškaitinami mufelinėje krosnyje (550 ± 25) °C laipsnių temperatūroje ir nustatomas jų svoris. Pelenų bandiniai su tigliais yra džiovinami džiovyklėje esant 105 °C laipsnių temperatūrai. Nusistovėjus bandinių masėms, mufelinėje krosnyje bandiniai deginami (450 ± 25) °C temperatūroje 6 valandas. Pelenų likučiai po deginimo yra pasveriami svarstyklėmis, organinės medžiagos ir pelenų kiekis išreiškiamas mėginio sausosios dalies masės procentais. Tarp svėrimų bandiniai yra aušinami eksikatoriuose [39].

Organinės medžiagos kiekis, išreikštas išdžiovinto mėginio masės procentais, apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$W_{om} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \% \quad (2.4.1)$$

Pelenų kiekis, išreikštas išdžiovinto mėginio masės procentais, apskaičiuojamas pagal šią lygtį:

$$W_{pelen} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \% \quad (2.4.2)$$

čia: W_{om} – organinės medžiagos kiekis sausojoje medžiagoje masės procentais;

W_{pelen} – pelenų kiekis sausojoje medžiagoje masės procentais;

m_0 – tiglio masė gramais;

m_1 – tiglio su išdžiovintu mėginiu masė gramais;

m_2 – tiglio su sudegintu mėginiu masė gramais.

2.6. Dugno pelenų imlumas drėgmei

Skirtingų granulimetrinių dugno pelenų frakcijų imlumas drėgmei nustatomas naudojant eksikatoriuose paruoštus vandens ir glicerino tirpalus.

Bandymo metodika

Paruošiamos keturios skirtingos oro santykinės drėgmės sąlygos. Vanduo su glicerinu yra sumaišomi ir paruošiami: 10 %, 50 %, 80 % ir 100 % vandens procentinę dalį sudarantys tirpalai. Trys skirtingi glicerino tirpalai ir vanduo yra įpilami į eksikatorius. Mėginių svoris prieš ir po drėkinimo matuojamas laboratorinėmis svarstyklėmis. Iš mėginių svarių skirtumo prieš ir po drėkinimo nustatomas visoms granulimetrinėms pelenų frakcijoms imlumas drėgmei prie įvairių santykinų oro drėgmių. Bandiniai eksikatoriuose laikyti bent 40 val. prieš jiems nustatant imlumą drėgmei.

Įsisavintas drėgmės kiekis, išreikštas drėkinto mėginio masės procentais, apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$\omega_{10} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \% \quad (2.6.1)$$

čia: ω_{10} – drėgmės įsisavinta prie 10 % santykinės oro drėgmės, masės procentais;

m_1 – mėginio masė prieš drėkinimą gramais;

m_2 – mėginio masė po drėkinimo gramais.

2.7. Sunkiųjų metalų išsiplovimas iš dugno pelenų ir šlako

Apdorotų pelenų mineralinių granulimetrinių frakcijų, skersmeniu: 0 – 2 mm, 2 – 5 mm, 5 – 12 mm ir 12 – 50 mm išsiplovimas atliekamas distiliuotu vandeniu ir „karališkuoju vandeniu“. Atlikus minėtus išsiplovimo tyrimus, eliuatam buvo nustatytos su specialiu laboratoriniu įrankiu Chemland „PL–700PVS“ pH reikšmės. Gautų išsiplovimo terpių metalų jonų koncentracijos buvo nustatytos induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrijos metodu (ICP–OES). Tyrimo metu buvo nustatytos pelenų ir šlako drėgmės kiekiai ir pagal juos apskaičiuotos išsiplovusių cheminių elementų koncentracijos sausosios medžiagos dalyje. Atliekant tyrimus su „karališkuoju vandeniu“ įvertinant eliuatų praskiedimo laipsnį, perskaičiuotos metalų išsiplovimo koncentracijos µg/l.

2.7.1. Išplovimo tyrimas distiliuotu vandeniu

Tyrimas atliekamas pagal Lietuvos standartą LST EN 12457–2:2003 „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)“ [40].

Bandymo metodika

Bandiniai imami ketvirčiavimo metodu. Visiems skirtingos mineralinės granulimetrinės frakcijos dugno pelenų ir šlako bandiniai yra prasijojami per 4 mm sietą. Neišsijota dalis yra smulkinama ir suskaldoma agato grūstuve ir laboratoriniu peiliuku. Neišsmulkinamos medžiagos, kaip metalų lydiniai yra užfiksuojami ir atskiriami nuo bandinių. Tyrimas atliekamas su dvejais bandymo taškais. Paruošiami bandiniai su $(9 \pm 0,5)$ g. sausos medžiagos dalies. Bandiniai įberiami į nemažesnes, nei 200 ml stiklines kolbutes ir įpilama distiliuoto vandens. Skysčio parenkama tiek, kad skysčio ir kietosios medžiagos santykis būtų $- 10 \text{ l/kg} \pm 2\%$. Užsandarintos kolbos yra maišomos maišymo įrenginyje – kratytuve (200 krat/min), maišoma $24 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$. Ekstrakcijos metu reikia pasirūpinti, kad kietosios dalelės esančios butelyje nenusėstų. Po maišymo duota dalelėms nusistovėti $15 \pm 5 \text{ min}$. Pro bepelenį $0,45 \mu\text{m}$ membraninį filtrą, gautas eliuatas yra filtruojamas. Po filtravimo išmatuojamas gauto eliuato pH ir temperatūra. Optimaliai metalų jonų koncentracijai nustatyti ICP – OES metodu reikėjo gautų eliuatų šarmines terpes parūgštinti mažos koncentracijos sieros rūgšties tirpalu. Iš dugno pelenų ir šlako išplautų dalių kiekis mg/kg apskaičiuojamas nuo pradinės medžiagos sausosios masės dalies pagal lygtį:

$$A = C \cdot [(L/M_d) + (MC/100)] \quad (2.7.1.1)$$

čia: A – išsiskyręs sudedamosios dalies kiekis, kai $L/S = 10$ (mg/kg sausosios masės);

C – tam tikros sudedamosios dalies eliuato koncentracija, mg/l;

L – panaudoto išplaunančiojo skysčio tūris, l;

MC – drėgmės kiekio santykis, išreikštas sausos masės procentais ir apskaičiuotas;

M_d – išdžiovintos tiriamosios dalies masė, $(9 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g})$.

2.7.2. Išplovimo tyrimas „karališkuoju vandeniu“

Dugno pelenų ir šlako mineralinės frakcijos išsiplovimo tyrimas atliekamas remiantis Lietuvos standartu LST EN 13650 „Dirvožemio gerinimo medžiagos ir auginimo terpės. „Karališkajame vandenyje“ tirpių elementų ekstrahavimas“ [41].

Bandymui naudojama įranga ir reagentai:

- Druskos rūgštis, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$; $\rho \approx 1,18 \text{ g/ml}$; 37 % (masės arba tūrio);
- Azoto rūgštis, $c(\text{HCl}) = 15 \text{ mol/l}$; $\rho \approx 1,18 \text{ g/ml}$; ne mažiau kaip 65 % (masės arba tūrio);
- Azoto rūgštis, $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/l}$;
- Distiliuotas vanduo;
- Smulkinimo malūnas (planetarinis malūnas);
- Sietai su 500 μm ir 2 mm akutėmis;
- Eksikatorius nemažesnės nei 2 litrų talpos;
- Ne mažesnė, nei 200 ml. kolba bandymo reakcijai;
- Piltuvėlis, kurio skersmuo 100 mm;
- 100 ml matavimo kolba;
- Bepelenis 150 mm skersmens filtravimo popierius iš celiuliozės, vidutinis akučių dydis 8 μm ;
- Agato grūstuvė;
- Peiliai, šaukštai, šepetėliai;
- Indeliai mėginiams;
- Laboratorinės svarstyklės (0,001 g tikslumo).

Bandymo metodika

Bandiniai imami ketvirčiavimo metodu. Mėginiai džiovinklėje yra džiovinami $75 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iki kol jie pradeda trupėti. Pelenai ir šlakas yra susmulkinami agato grūstuve ar peiliu iki tokio dydžio, kad medžiaga praeitu pro 2mm akučių skersmens sietą. Svarstyklėmis pasveriami apytiksliai po 5 g skirtingų granulimetrinių frakcijų dugno pelenų ir šlako. Išdžiovinti pelenai ir šlakas yra smulkinami naudojant planetarinį malūną. Susmulkti bandiniai yra sijojami pro 500 μm akučių sietą ir taip paruošiamas galutinis tiriamasis mėginys. Svarstyklėmis pasveriami galutinio tiriamojo mėginio apie 1 g (0,001 g tikslumu) bandiniai ir įdėdami į kolbą. Įlašinama nuo 0,5 iki 1 ml vandens. Maišant įpilama 30 ml druskos rūgšties ir azoto rūgšties tirpalo santykiu 1:3, jei reikalinga sumažinamas putojimas. Mėginiai paliekami 2 – 2,5 h kambario temperatūroje tam, kad įvyktų organinių junginių oksidacija. Kolbos turinys yra perpilamas į 100 ml matavimo kolbą ir praplaunamas ne mažiau tris kartus su praplovimo vandeniu kiekviena kartą dekantuoju į matavimo kolbutę. Vandeniui praskiedžiama iki matavimo kolbos žymos ir paliekama nusistovėti, kad didžiausia netirpių medžiagų dalis nusėstų. Vykdoma filtracija bepeleniu filtru. Ruošiant gautų eliatų metalų koncentracijos kiekio nustatymui ICP – OES metodu, 10 ml gauto išfiltruoto eliuato perpilama į 100 ml matavimo kolbutę, ją iki žymos užpildant distiliuotu vandeniu. Optimaliai metalų jonų koncentracijai nustatyti ICP – OES metodu, gauti bandinių eliuatai 10 kartų papildomai atskiesti distiliuotu vandeniu. Taip pat atliktas ir tuščio mėginio tyrimas, nededant į kolbą pelenų ir šlako mėginių, išsiplovusių metalų jonų reikšmes atimant nuo tirtų mėginių reikšmių.

Išsiplovusių metalų koncentracijos iš dugno pelenų ir šlako apskaičiuojamos pagal šią formulę:

$$w_{ES} = \frac{C \cdot V_E \cdot \alpha}{M_d} \quad (2.7.2.1)$$

čia: C – tam tikros sudedamosios dalies eliuato koncentracija, mg/l;

V_e – išfiltruoto eliuato tūris, l;

M_d – paruošto pagrindinio mėginio masė, kg;

α – praskiedimo laispnis (10^1).

2.7.3. Metalų jonų išsiplovimo analizė ICP – OES metodu

Taikant standarto LST EN ISO 11885:2009 „Vandens kokybė. Atrinktų elementų nustatymas optinės emisinės spektrometrijos metodu, taikant induktyviai susietą plazmą (ICP – OES)“ naudojamus principus tirtos metalų jonų: arseno, švino, kadmio, chromo, kobalto, vario, nikelio, cinko, bario, seleno ir aliuminio išsiplovimo koncentracijos [42]. Po išsiplovimo tyrimų metalų kiekiai eliuatuose buvo nustatyti naudojant indukuotos plazmos (ICP) metodą, naudojant analitinį įrankį optinės emisijos spektroskopą OPTIMA „8000“. Induktyviai susietos plazmos – optinės emisijos spektroskopijos (ICP – OES) yra analizės metodas, naudojamas konkretaus mėginio elementinei koncentracijai nustatyti. Bendrosios ICP – OES duomenų analizės principu buvo ištirti elementinių atomų skleidžiamos šviesos bangos ilgiai ir intensyvumai, bei palyginti su kalibravimo duomenimis, nustatant metalų jonų koncentraciją mėginiuose. Mėginiai buvo paruošiami darbui su induktyviai susietos plazmos optiniu spektroskopu. Įrenginyje mėginiai yra transportuojami į aukštos temperatūros plazmos generatorių, kuriame analitinio įrankio naudojamos argono dujos paverčiamos į labai aukštos temperatūros plazmines dujas, siekiančias 10000 K temperatūrą. Plazmoje mėginiai yra atomizuojami ir paverčiami į aukštos temperatūros dujinę fazę. Sužadinti jonai pereina į aukštesnį energijos lygmenį, po kurios grįžtant į pradinę savo būseną išspinduliuoja tik savo elementui būdingas šviesos bangas. Skleidžiamos šviesos bangos optinės įrangos yra išskirstomos ir nukreipiamos į detektorius. Detektoriuje išmatuojamas skleidžiamos šviesos bangų ilgis ir intensyvumas. Prieš tiriamųjų bandinių analizę, standartiniai tirpalai su žinomomis tiriamų elementų koncentracijomis yra praleidžiami pro ICP – OES analitinį įrankį. Analitiniame įrenginyje, remiantis standartų ir tiriamo elemento šviesos bangų intensyvumais yra paruošiamos kalibracinės kreivės. Laboratorijoje, kompiuterinėje programoje iš sudarytos kalibracinės kreivės buvo nustatytos tiriamų metalų jonų koncentracijos.

2.7.4. Mėginių paruošimas tiriant metalų jonų išsiplovimą ICP – OES metodu

Atliekant dugno pelenų ir šlako išsiplovimo terpių tyrimus ICP – OES analitiniu metodu, reikėjo tiriamuosius mėginius papildomai paruošti, siekiant gauti optimaliausius metalų išsiplovimo rezultatus. Dugno pelenų ir šlako mėginiams metalų išsiplovimui naudojant distiliuotą vandenį, eliuatuose pH matuokliu nustatyta susidariusi šarminė terpė. Buvo pasirinkta išsiplovusias terpes parūgštinti iki $6 \pm 0,5$ pH, nes šioje lengvai parūgštintoje terpėje tikėtinas tiksliausias visų tiriamų metalų koncentracijų nustatymas. Naudojant pipetę lašintas mažos koncentracijos 0,02 M sieros rūgšties tirpalas iki kol pH matuokliu buvo nustatyta mėginiams $6 \pm 0,5$ pH vertės.

Dugno pelenų ir šlako mėginiams metalų išsiplovimui naudojant „karališkąjį vandenį“, po filtravimo gautuose mėginiuose buvo didelė rūgščių koncentracija. Nenorint sugadinti ICP – OES analitinio įrankio, mėginiai buvo papildomai praskiesti 10 kartų. Naudojant 10 ml matavimo pipetę iš pradinio

gauto išfiltruoto eliuato buvo paimta 10 ml mėginio ir jis buvo atskiestas 100 ml matavimo kolbutėje su distiliuotu vandeniu, praplovus užsilikusius likučius matavimo pipetėje distiliuotu vandeniu.

Atitinkamai tokia pačia darbų eiga buvo atliktas tuščių kontrolinių mėginių paruošimas, kuriuose nebuvo tiriamų dugno pelenų ir šlako mėginių. Visi paruošti eliuatai buvo perpilti į plastikinius uždarus mėgintuvėlius ir sunumeruoti pagal pelenų ir šlako granulimetrinių frakcijų dydžius. Mėgintuvėliai su apdorotų dugno pelenų ir šlako eliautais buvo perduoti ištirti metalų koncentracijas mėginiuose ICP – OES analitiniu metodu.



6 pav. Mėginių pH nustatymas pH metru ir jų paruošimas ICP–OES analizei

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Pelenų ir šlako ėmimas po apdorojimo

Kauno centrinės deginimo stoties apdoroti pelenų ir šlako ėminiai imti tris kartus iš Kauno Lapių regioninio sąvartyno, adresu: Kauno r. sav., Lapių sen., Lepšiškių k. Pirmi apdoroti ėminiai imti po sausosio atliekų apdorojimo, kai tiriamos medžiagos po įrenginių buvo atsijotos, specialiais įrenginiais iš jų buvo atskirti spalvotieji ir feromagnetiniai metalai. Pirmieji ėminiai imti iš po transporterių skirtų pelenų ir šlako mineralinėms frakcijoms. 3 lentelėje pateikiama informacija apie paimtus mėginius.

3 lentelė. Dugno pelenų ir šlako ėminių ėmimo duomenys

Pelenų ir šlako granuliometrinė frakcija	0–2 mm.	2–5 mm.	5–12 mm.	12–50 mm.
Vietos koordinatės (platuma ir ilguma)	54.9981378 24.0258433	54.9981811 24.0258738	54.9982461 24.0258916	54.99.83278 24.0258.92
Ėmimo Laikas	2021 04 13 14:15; 2021 06 10 10:20; 2021 10 11 10:38	2021 04 13 14:17; 2021 06 10 10:10; 2021 10 11 10:46	2021 04 13 14:20; 2021 06 10 10:00; 2021 10 11 10:55	2021 04 13 14:24; 2021 06 10 9:30; 2021 10 11 11:00
Sendinta po apdorojimo	9 ir 26 sav.			

3.2. Pelenų ir šlako granuliometrinių frakcijų drėgnio nustatymas

Atlikus dugno pelenų ir šlako drėgnio nustatymo bandymą, gauti rezultatai pateikiami 4 lentelėje. Taip pat atliktas papildomas drėgnio nustatymas ėminiams prieš atliekant išsiplovimo tyrimus.

4 lentelė. Dugno pelenų ir šlako drėgnio nustatymo rezultatai, gauti 2021 10 21 dieną

Mėginių ėmimo data	Mineralinės granuliometrinės frakcijos drėgnis, ω %.			
	0–2 mm	2–5 mm	5–12 mm	12–50 mm
2021 04 13	18,40	11,00	6,19	3,33
2021 06 10	17,32	10,60	5,89	2,86
2021 10 11	19,22	12,60	5,19	2,42

5 lentelė. Dugno pelenų ir šlako drėgnio nustatymo rezultatai, gauti 2023 04 17 dieną

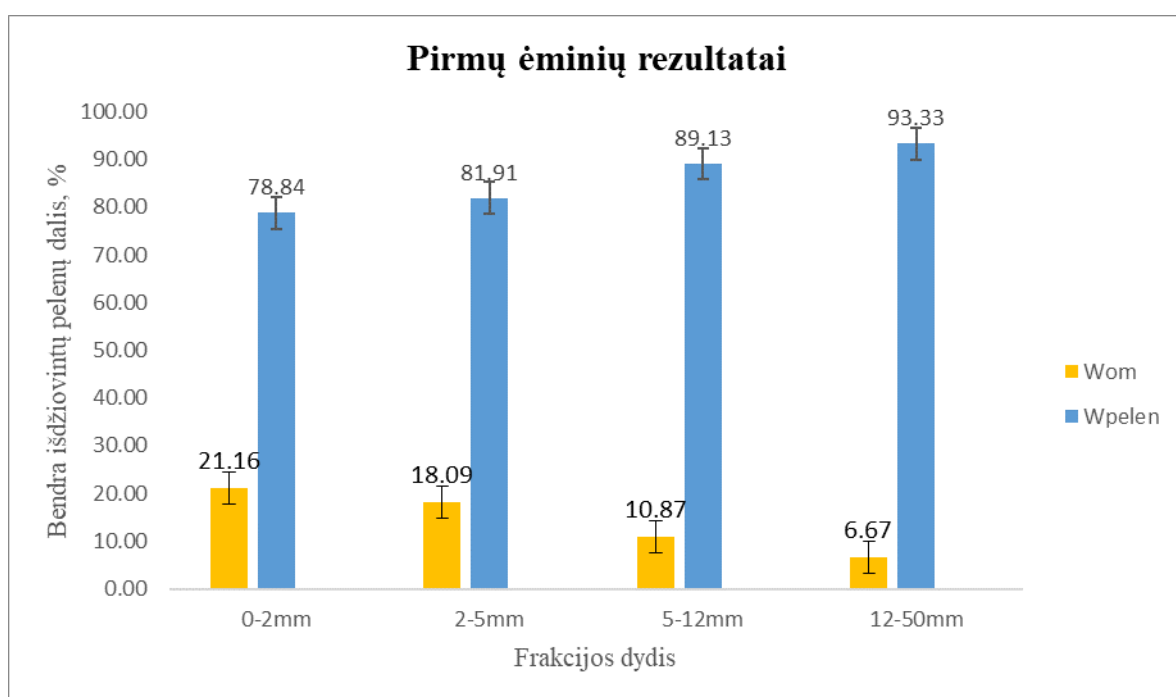
Mėginių ėmimo data	Mineralinės granuliometrinės frakcijos drėgnis, ω %.			
	0–2 mm	2–5 mm	5–12 mm	12–50 mm
2021 06 10	21,70	14,78	6,84	6,84

Pirmiau tiriant Kauno kogeneracinės jėgainės dugno pelenų ir šlako mėginius nustatyta, kad drėgnesni pelenai yra smulkesnių granuliometrinių frakcijų: 0 – 2 mm (ω = 17~19 %) ir 2 – 5 mm (ω = 11~13 %). Santykinai mažesnį drėgmės kiekį turi stambesnės mineralinės frakcijos: 5 – 12 mm (ω = 5~6 %) ir 12–50 mm (ω = 2~3 %). Reikia įvertinti tai, kad pelenų ir šlako drėgmė priklauso nuo deginamų atliekų kompozicijos, atliekų deginimo proceso technologijos ir jame naudojamo vandens (gesinant pelenus ir šlaką vandeniui). Taip pat dugno pelenų ir šlako drėgmė priklauso ir nuo kaip jos yra laikomos, kritulių, drėgmės ir kitų gamtinių sąlygų poveikio.

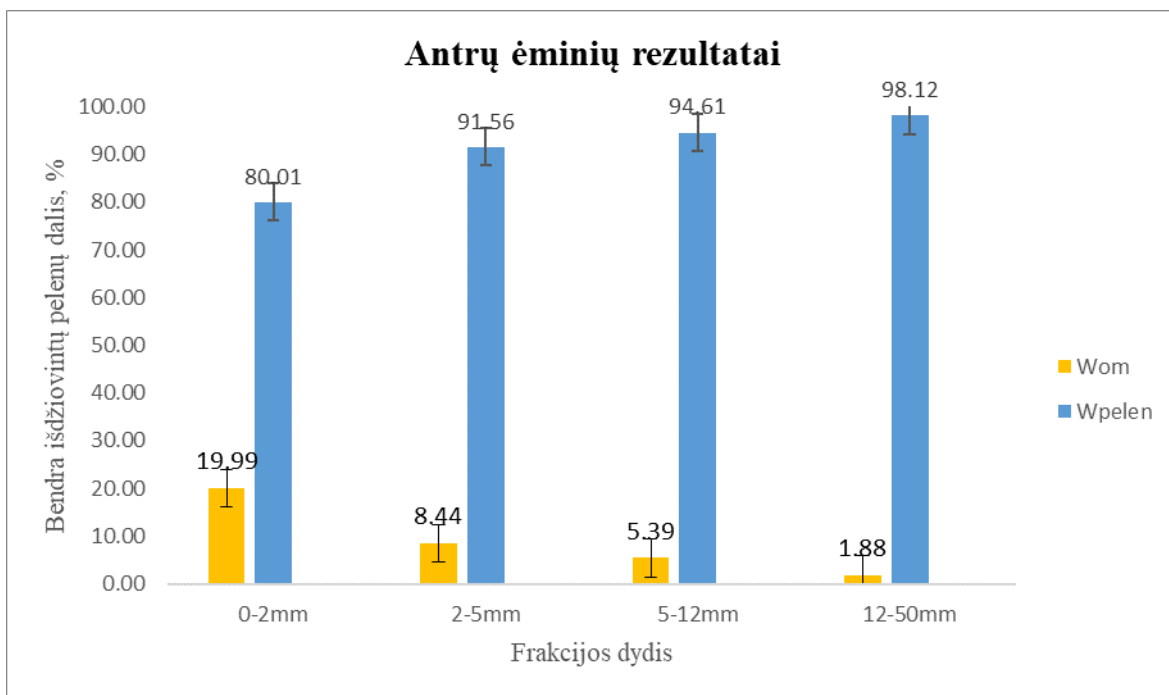
Būtinai pelenų ir šlako drėgnis užtikrinantis, kad atliekos nedulkėtų, yra 15 – 19 %. Po papildomo apdorojimo Kauno kogeneracinės jėgainės dugno pelenai šiuo metu laikomi Lapių sąvartyne skirtinguose kaupuose, atskirti pagal granulimetrinių frakcijų dydį. Norint sumažinti dulkelėjimo riziką, prieš apdorojimą seni pelenai ir šlakas yra sumaišomi su naujai atvežtais. Norint išvengti šių atliekų dulkelėjimo, esant sausiems orams reikalingas papildomas pelenų ir šlako drėkinimas, ypač atkreipiant dėmesį į tyrimuose nustatytas, mažiau drėgnas stambesnės granulimetrinės frakcijos dugno pelenų ir šlako atliekas.

3.3. Dugno pelenų ir šlako organinių medžiagų kiekio tyrimas

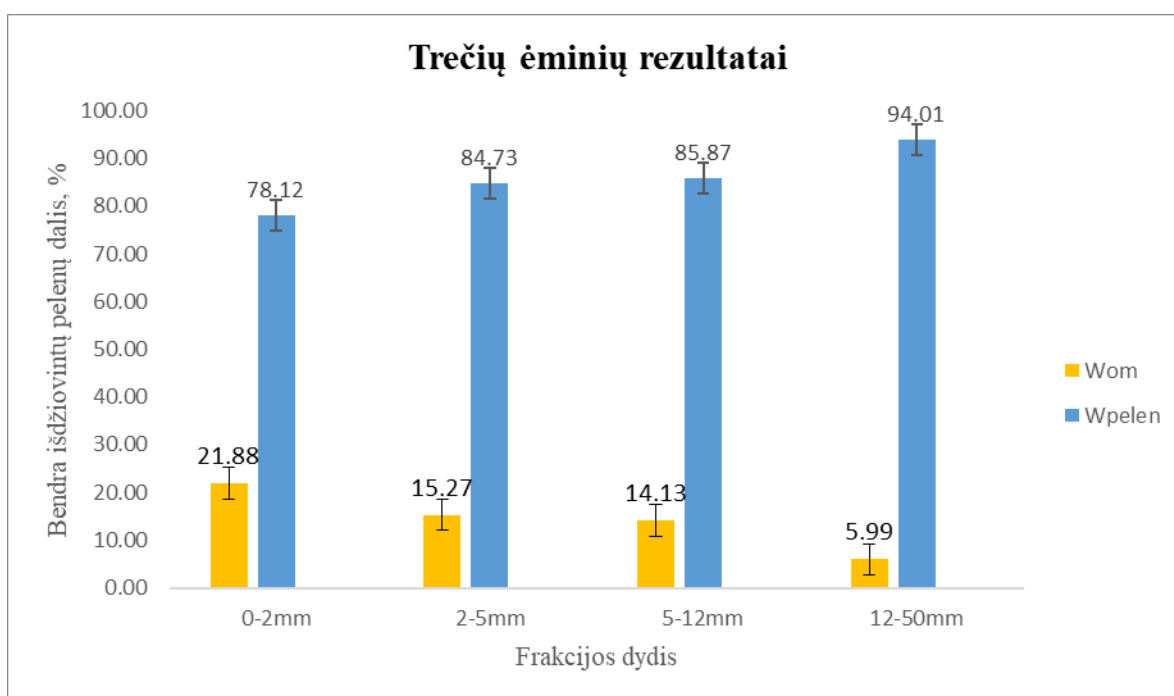
Kauno nepavojingų atliekų deginimo dugno pelenams ir šlakui buvo atlikti iškaitinimo tyrimai nustatant bandiniuose esančią likutinę organinę (Wom) ir pelenų dalį (Wpelen). Ištirti trys skirtingu laiku imtų pelenų ir šlako ėminiai. Gauti organinės ir pelenų dalies rezultatai priklausomai nuo dugno pelenų ir šlako granulimetrinės frakcijos (žr. 7–9 pav.).



7 pav. Dugno pelenų ir šlako organinės medžiagų dalies ir pelenų dalies rezultatai



8 pav. Dugno pelenų ir šlako organinės medžiagų dalies ir pelenų dalies rezultatai



9 pav. Dugno pelenų ir šlako organinės medžiagų dalies ir pelenų dalies rezultatai

Bendros organinės anglies tyrimai parodė, kad didelis organinės medžiagos kiekis yra 0 – 2 mm granulometrinėje frakcijoje (Wom ~ 22%), kas gali reikšti nepakankamą atliekų išdeginimą jėgainėje. Tuo tarpu didžiausia pelenų procentinė dalis rasta 12 – 50 mm skersmens pelenų ir šlako mėginiuose (Wpelen ~ 93 – 98 %). Tyrimuose nustatyta, kad likutinė pelenų dalis didėja, didėjant dugno pelenų ir šlako granulometrinės frakcijos dalelių skersmeniui. Remiantis „Atliekų deginimo įrenginiuose ir bendro atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių pelenų ir šlako tvarkymo reikalavimai“ [43] įsakymu, gauti rezultatai viršija nustatytus bendros organinės dalies normatyvus,

todėl panaudoti dugno pelenus ir šlaką civilinėje ir statybos inžinerijoje nebūtų galima. Tik vienintelė antro ėminio stambiausioji granulimetrinė frakcija neviršija 3 % bendrosios organinės dalies ribinės vertės. Panašiuose tyrimuose atliktuose su atliekų dugno pelenais ir šlaku iškaitinimo nuostolio ir bendros organinės dalies reikšmės rastos žemesnės [44]. Atliekant šių pelenų XRD analizę nustatant mineralinę medžiagų sudėtį, buvo rastas kalcio karbonatas. Kaitinimo metu tikėtina, kad kalcio karbonatas nesuskilo išskirdamas anglies dioksidą, nes jo skilimo temperatūra į kalcio oksidą (CaO) ir anglies dioksidą (CO₂) yra aukštesnė (750 ~ 900 °C), tuo tarpu mufelinėje kameroje tyrime naudota temperatūra bandinių iškaitinimui (450 ± 25) °C. Įvertinant riziką dėl per didelio anglies kiekio, gali kilti abejonių dėl pelenų ir šlako panaudojimo tinkamumo. Šį vertinimą gali sukomplikuoti ir karbonatų kiekis. XRD tyrimuose kiti konkretūs karbonatai nebuvo nustatyti, bet yra tikimybė, kad pelenų sudėtyje esančių karbonatų skilimo temperatūra yra artima organinės dalies išdegimo temperatūrai.

3.4. Nepavojingų atliekų šlako ir pelenų frakcijų imlumo drėgmei nustatymo tyrimas

Bandiniai eksikatoriuose laikyti nemažiau 40 val. Kai buvo nustatyta, kad bandinių masė nebekinta, nustatytas imlumas drėgmei remiantis pradinės drėkinamos medžiagos procentiniu masės pokyčiu. Pelenų ir šlako imlumas drėgmei prie įvairių santykinų oro drėgmių sąlygų pavaizduotas 6 – 9 lentelėse.

6 lentelė. Pelenų ir šlako drėgmės sugertis, $\omega = 10\%$

Drėgmės masės dalis, $\omega = 10\%$	Pelenų ir šlako granulimetrinės frakcijos dydis			
Pelenų ėminių laikas	0 – 2 mm	2 – 5 mm	5 – 12 mm	12 – 50 mm
2021 04 13	4,55	2,63	1,22	0,51
2021 10 11	-0,77	-0,46	-0,43	-0,76

7 lentelė. Pelenų ir šlako drėgmės sugertis, $\omega = 50\%$

Drėgmės masės dalis, $\omega = 50\%$	Pelenų ir šlako granulimetrinės frakcijos dydis			
Pelenų ėminių laikas	0 – 2 mm	2 – 5 mm	5 – 12 mm	12 – 50 mm
2021 06 10	-5,22	-3,81	1,08	0,19
2021 10 11	-0,20	-0,31	-0,65	-0,63

8 lentelė. Pelenų ir šlako drėgmės sugertis, $\omega = 80\%$

Drėgmės masės dalis, $\omega = 80\%$	Pelenų ir šlako granulimetrinės frakcijos dydis			
Pelenų ėminių laikas	0 – 2 mm	2 – 5 mm	5 – 12 mm	12 – 50 mm
2021 04 13	5,76	3,46	2,58	2,86
2021 06 10	3,53	2,12	1,58	0,68

9 lentelė. Pelenų ir šlako drėgmės sugertis, $\omega = 100\%$

Drėgmės masės dalis, $\omega = 100\%$	Pelenų ir šlako granulimetrinės frakcijos dydis			
Pelenų ėminių laikas	0 – 2 mm	2 – 5 mm	5 – 12 mm	12 – 50 mm
2021 04 13	3,88	2,82	2,54	1,06
2021 06 10	4,08	2,82	2,04	0,96

Apdorotų dugno pelenų ir šlako drėgmės sugerties badymų rezultatai yra ganėtinai skirtingi. Pirmo ėminio pelenų ir šlako sugertas drėgmės kiekis: nuo 1 iki 5 %, didesnę dalį drėgmės sugėrė smulkesnės granulimetrinės frakcijos. Pelenų ir šlako sugerties tyrimai prie skirtingų santykinės oro drėgmės sąlygų buvo atliekami norint pamodeliuoti šias gamtines sąlygas su atvirai laikomais po nepavojingų atliekų deginimo dugno pelenais ir šlaku. Gautų pelenų vandens sugerties tyrimuose nepastovūs rezultatai gali būti paaiškinami tuo, kad skirtinguose pelenų ir šlako mėginiuose galėjo būti nevienodi drėgmės kiekiai. Drėgnesni bandiniai prie žemesnės santykinės drėgmės prarado didesnę drėgmės kiekį, drėgmę absorbavus gliceriniui. Kita vertus, mažiau drėgni bandiniai iš drėgnesnės aplinkos drėgmę sugėrė.

3.5. Nepavojingų atliekų šlako ir pelenų frakcijų elementinės sudėties nustatymas

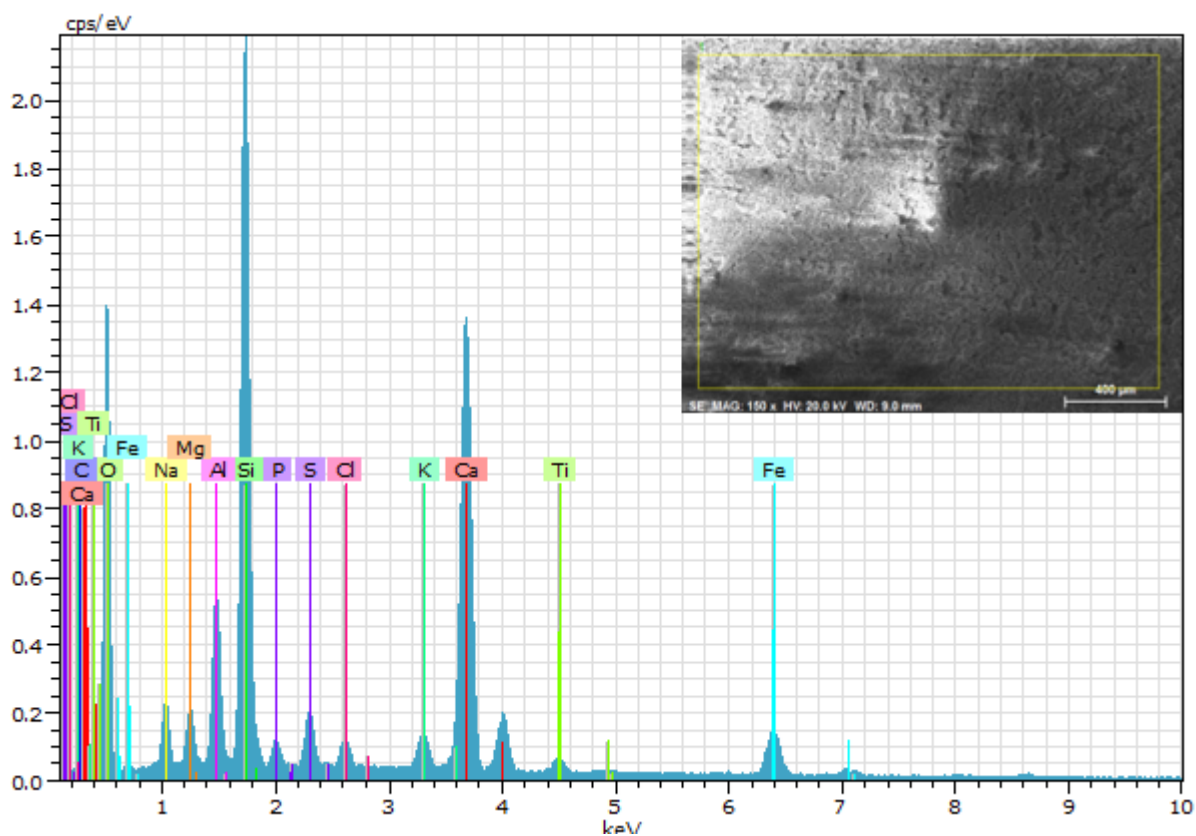
Naudojant skenuojančios elektroninės mikroskopijos–elektroninės dispersijos spektrometrijos (SEM – EDS) analitinį metodą, nustatyta pelenų ir šlako skirtingų granulimetrinių frakcijų elementinė sudėtis.

10 lentelė. 2021 04 13 dienos mėginių SEM – EDS analizės būdu gauta dugno pelenų ir šlako elementinė sudėtis

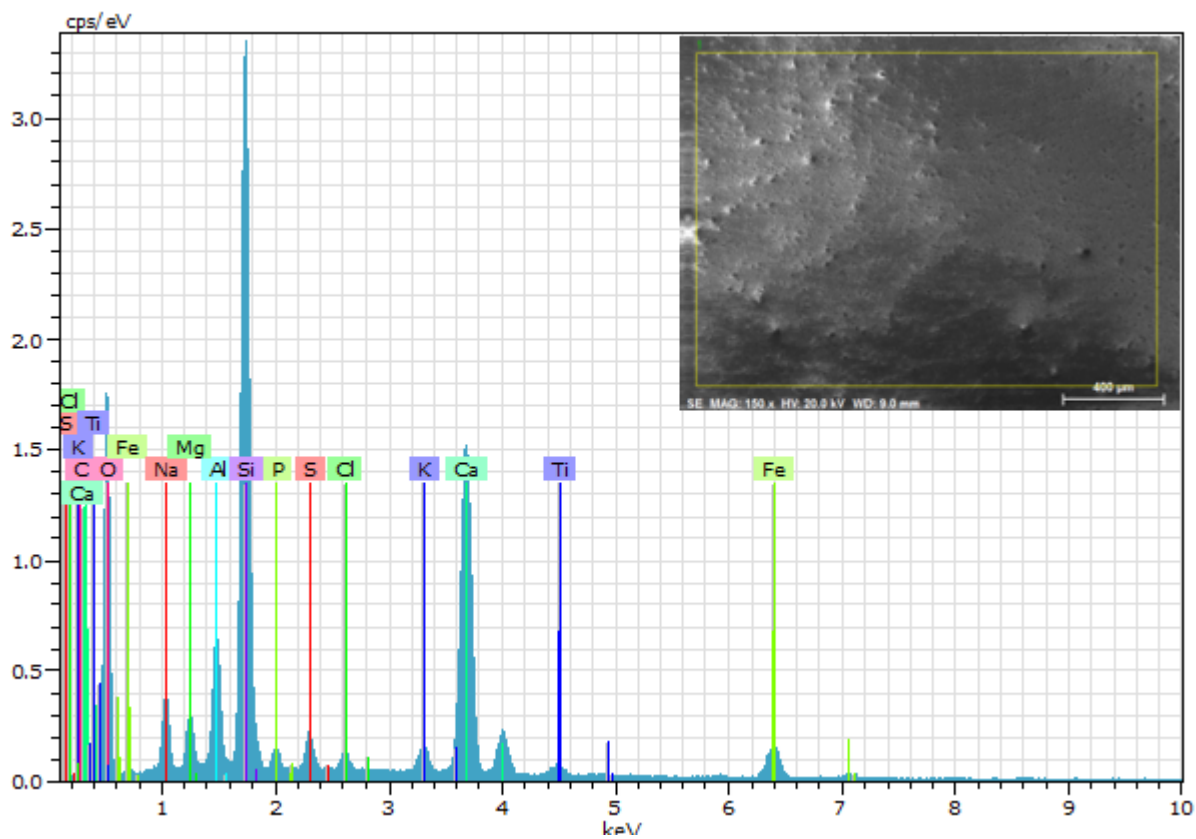
0 – 2 mm mineralinė frakcija			2 – 5 mm mineralinė frakcija		
Elementas	wt. %	at. %	Elementas	wt. %	at. %
O	45,50	59,32	O	37,90	58,78
Ca	17,30	9,42	Al	2,44	2,24
Si	12,72	9,88	Ca	16,9	10,46
C	5,81	10,55	Si	11,82	10,44
Fe	3,91	1,53	C	5,12	10,57
Al	3,70	2,99	Fe	4,17	1,85
Na	2,47	2,35	K	2,20	2,38
Mg	1,43	1,29	Mg	1,03	1,05
K	1,21	0,68	Na	1,14	0,72
S	1,28	0,87	P	0,34	0,27
P	0,55	0,39	S	0,71	0,55
Cl	0,70	0,43	Cl	0,43	0,30
Ti	0,68	0,31	Ti	0,73	0,38

11 lentelė. 2021 04 13 dienos mėginių SEM–EDS analizės būdu gauta dugno pelenų ir šlako elementinė sudėtis

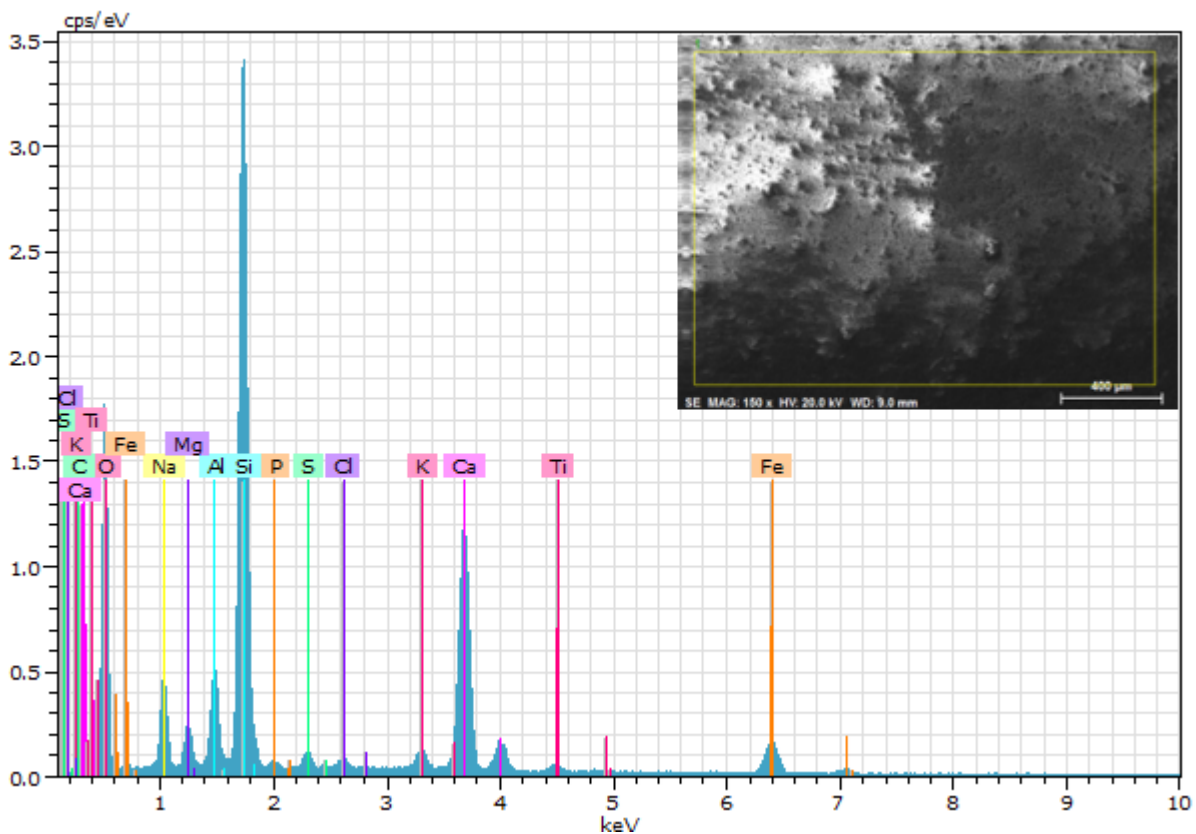
5 – 12 mm mineralinė frakcija			12 – 50 mm mineralinė frakcija		
Elementas	wt. %	at. %	Elementas	wt. %	at. %
O	44,23	59,15	O	36,38	61,06
Al	3,11	2,47	Al	2,65	2,64
Si	18,71	14,25	Si	12,23	11,69
Ca	14,48	7,73	Ca	15,91	10,66
K	4,89	4,55	C	3,01	6,73
Fe	4,28	1,64	Na	2,15	2,51
C	4,13	7,36	Fe	2,81	1,35
Mg	1,61	1,41	K	1,59	1,09
K	0,98	0,54	Mg	0,68	0,76
P	0,21	0,15	Ti	1,10	0,62
S	0,54	0,36	P	0,47	0,41
Cl	0,35	0,21	S	0,16	0,13
Ti	0,41	0,18	Cl	0,47	0,35



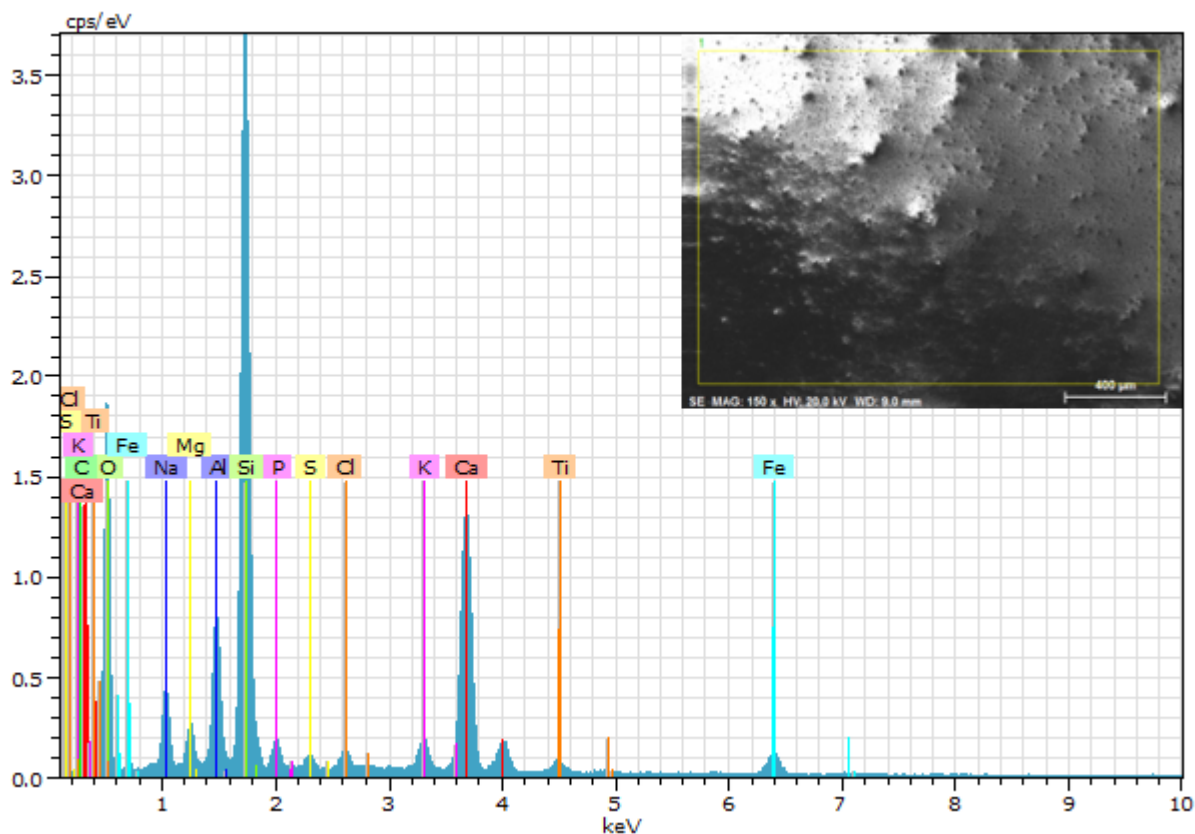
10 pav. Mineralinės 0–2 mm frakcijos pelenų ir šlako EDS spektras ir SEM nuotrauka



11 pav. Mineralinės 2–5 mm frakcijos pelenų ir šlako EDS spektras ir SEM nuotrauka

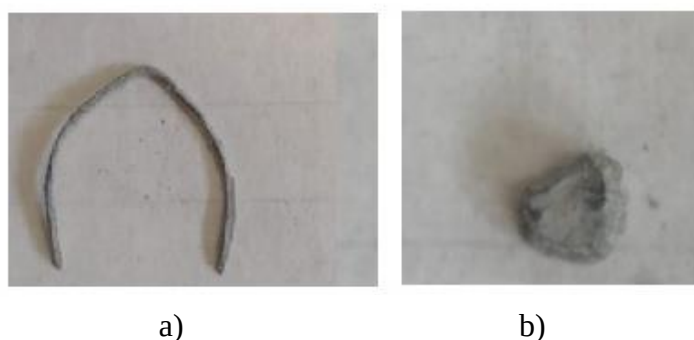


12 pav. Mineralinės 5–12 mm frakcijos pelenų ir šlako EDS spektras ir SEM nuotrauka



13 pav. mineralinės 12–50 mm frakcijos pelenų ir šlako EDS spektras ir SEM nuotrauka

Ruošiantis SEM – EDS analitiniam tyrimui, sumalus bandinius ir sijoiant per 80 µm skersmens akučių sietą, mineraliniame 12 – 50 mm pelenų ir šlako frakcijos ėminyje rasta plieninė viela, o 5 – 12 mm frakcijos ėminyje – išlydyto metalo gabalėlis. Atlikus elementinės sudėties nustatymą EDS metodu išsiaiškinta, kad metalo gabalėlis sudarytas pagrindė iš: vario (69,83 %), kobalto (5,31 %), nikelio (8,51 %), tuo tarpu rastų metalų dalis vieloje: geležies (92,46 %), mangano (1,12 %). Prieš sietą rastos metalų dalys (žr. 14 pav.).



a)

b)

14 pav. Atskirti po siojimo išmaltų dugno pelenų ir šlako metalų fragmentai: a) 12–50 mm. granulimetrinėje frakcijoje rasta viela, b) 5–12 mm. granulimetrinėje frakcijoje rastas išlydytas metalo gabalėlis

SEM – EDS tyrimų rezultatai rodo, kad pelenų elementinėje sudėtyje dažniausiai pasitaikantys elementai: deguonis, kalcis, silicis, geležis, aluminis, natris, anglis, kalis, ir magnis. Dėl pelenų ir

šlako heterogeniškumo, elementų procentinė dalis kiekvienu atveju skiriasi, bet dažniausiai didžiausią dalį sudaro išvardinti cheminiai elementai.

Po dugno pelenų ir šlako smulkinimo ir sijoimo buvo rasti metalai. Nors tirtos granulimetrinės mineralinės frakcijos jau yra išgautos po pelenų ir šlako apdorojimo, kurio metu yra atskiriami feromagnetiniai ir spalvotieji metalai, bet iš gautų metalų fragmentų galima teigti, kad nėra pilnai užtikrinamas visiškas metalinių dalelių atskyrimas. Pagal paruoštą Lietuvos Respublikos Aplinkos Apsaugos Ministerijos sudegintų nepavojingų atliekų pelenų ir šlako tvarkymo įstatymą, bendras metalų: cinko (Zn), vario (Cu), švino (Pb), bario (Ba), chromo (Cr), gyvsidabrio, (Hg), nikelio (Ni), alavo (Sn), stroncio (Sr), arseno (As), kadmio (Cd), vanadžio (V), molibdeno (Mo), mangano (Mn) ir kobalto (Co) likutis pelenų ir šlako atliekose negali sudaryti daugiau nei penkis procentus viso bendro pelenų ir šlako svorio [43]. Viršijus nurodytus reikalavimus šios atliekos negali būti panaudotos civilinėje inžinerijoje kaip statybinė medžiaga. Į tai atsižvelgus, reikia užtikrinti, kad iš po kogeneracinės jėgainės susidarę nepavojingų atliekų dugno pelenai ir šlakas būtų apdorojami su kuo aukštesniu metalų pašalinimo efektyvumu. Bendrai vertinant susmulkintų dugno pelenų ir šlako mėginių metalų elementinę sudėtį, sudėtinė metalų procentinė masės dalis neviršijo nustatytų aplinkosauginių reikalavimų.

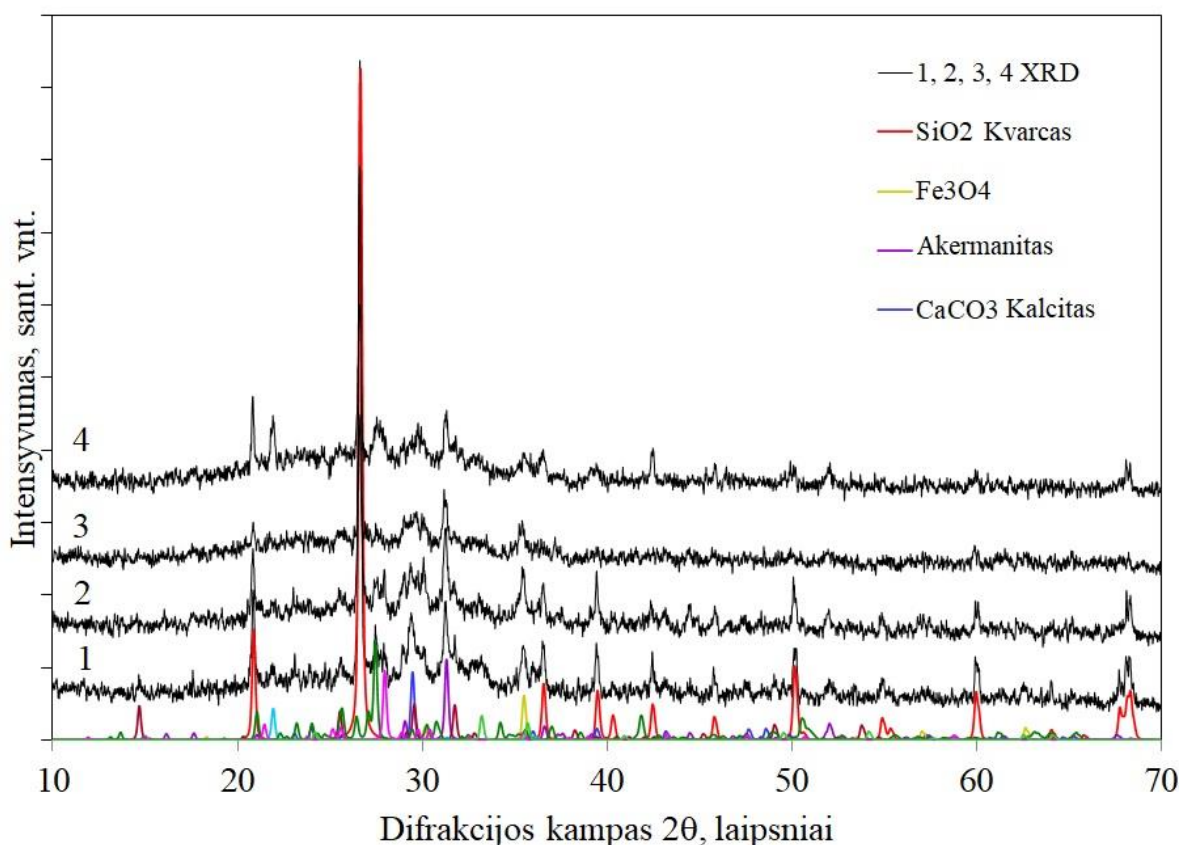
3.6. Nepavojingų atliekų šlako ir pelenų frakcijų mineraloginės sudėties nustatymas

Kauno kogeneracinės jėgainės apdorotų pelenų mineralinių frakcijų mineraloginė sudėtis tirta XRD metodu. Dugno pelenų ir šlako rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodu dažniausiai aptinkami mineraliniai junginiai: kvarcas ir magnetitas. XRD analizė būdu visose mineralinėse apdorotų pelenų ir šlako frakcijose aptikti šie mineralai:

- Lisetitas $\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$
- Mikrolinas KAl_3O_8
- Pusvandenio gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$
- Akermanitas $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$
- Magnetitas Fe_3O_4
- Kvarcas SiO_2
- Kalcitas CaCO_3
- Kristobalitas SiO_2
- Hematitas Fe_2O_3

Nustatyta, kad didesnė dalis tirtų bandinių mineralų yra amorfinės būsenos. 15 paveiksle pavaizduota Kauno kogeneracinės jėgainės apdorotų dugno pelenų ir šlako rentgenograma. Įvertinant sendinimo procesus tikėtina:

- pusvandenio gipso reakcija su vandeniu iki dvivandenio gipso,
- divalentės geležies oksidacija iki trivalentės magnetite,
- kalcito reakcija su krituliuose esančiomis rūgštimis.



15 pav. Dugno pelenų ir šlako rentgenograma (pirmų ėminių): 1) 0 – 2 mm granulimetrinės frakcijos kreivė, 2) 2 – 5 mm granulimetrinės frakcijos kreivė, 3) 5 – 12 mm granulimetrinės frakcijos kreivė, 4) 12 – 50 mm granulimetrinės frakcijos kreivė

Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidariusių dugno pelenų ir šlako rentgeno spindulių difrakcijos metodo rezultatai rodo, kad tirtų skirtingų granulimetrinių frakcijų mėginių medžiagos turėjo nemažai amorfinės fazės ir dėl to išskirti mineralinius junginius buvo sudėtinga. Iš atliktų dugno pelenų ir šlako mineralų analitinių tyrimų sunku nuspręsti, kokie junginiai yra dažniau pasikartojantys. Kristaliniai maksimumai difraktogramose nėra intensyvūs, yra sudėtinga atskirti specifinį mineralinį junginį. Dėl atliktų heterogeniškos sudėties vykstant jų deginimui susidariusių deginimo liekanų mineraloginė sudėtis dažnai būna sukomponuota iš didelio kiekio mineralų, kurie kinta sendinimo procese. Tyrimų eigoje nustatyta, kad dažniausiai ir aiškiausiai XRD rentgenogramose aptinkami yra silicio junginiai. Objektiviam pelenų ir šlako cheminės sudėties įvertinimui, reikalinga atlikti daugiau XRD analitinių tyrimų ir nustatyti pasikartojančius mineralinius junginius. Tai labai aktualu ir sunkiųjų metalų išsiplovimo požiūriu, nes tam tikri mineraliniai junginiai gali imobilizuoti, stabilizuoti ir neleisti išsiskirti jiems į aplinką.

Sunkieji metalai gali prisijungti prie mineralinių pelenų ir šlako junginių adsorbcijos metu. Tam tikri mineralai, kaip kad kalcio hidroksidas, gipsas ir geležies oksidai, esantys šlako ir pelenų sudėtyje, gali nusodinti sunkiuosius metalus ir sudaryti netirpius metalų junginius. Sendinimo proceso metu mineraluose esančios hidroksilo ir karboksilo grupės gali susijungti su metalų jonais, taip sudarydami stabilius kompleksinius junginius. Molio mineralai ir zeolitai jonų mainų metu gali savo kristalinėje gardelėje imobilizuoti sunkiuosius metalus. Tyrimo metu dėl amorfinės pelenų sudėties nepavyko

nustatyti konkrečių mineralų kiekių ar pilnai įvertinti dugno pelenų ir šlako mineralinę sudėtį. Dėl to nėra galimybės padaryti konkrečių išvadų dėl Kauno kogeneracinės jėgainės pelenų ir šlako sunkiųjų metalų sulaikymo potencialo įvertinus sunkiųjų metalų išsiplovimą iš mineralų.

3.7. Pelenų ir šlako išsiplovimo tyrimai

Norint nustatyti Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidariusių deginimo liekanų sudėtį ir savybes metalų išsiplovimo požiūriu, reikalinga atlikti sunkiųjų metalų išsiplovimo iš pelenų ir šlako tyrimus. Gautos išsiplovimo reikšmės yra vertinamos remiantis atliekų deginimo ir bendro atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių pelenų ir šlako tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimais. Išsiplovimo tyrimai iš Kauno kogeneracinėje jėgainėje sudegintų nepavojingų atliekų liekanų buvo atlikti antrai ėminio partijai, imtai 2021 06 10 dieną. Tiriami dugno pelenai ir šlakas buvo apdoroti specialios sausosios technologijos būdu. Šios po deginimo susidariusios atliekos yra sijojamos, smulkinamos, iš jų magnetiniu ir sūkurinės srovės metodais atskiriami feromagnetiniai ir spalvotieji metalai. Galutinis gaunamas produktas – keturios skirtingų granulimetrinių dydžių mineralinės frakcijos. Šių tyrimų metu, metalų jonų koncentracijos išsiplovimo terpėse buvo nustatomos induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrijos metodu (ICP – OES). Gauti rezultatai yra apskaičiuojami ir išreiškiami kaip išplautos sudedamosios medžiagos ir viso mėginio kiekio santykis, išreikštas mg/kg sausosios medžiagos. Taip pat buvo pateikti ir aptarti tyrimo metu po išsiplovimo gautuose eliuatuose susidariusių metalų jonų koncentracijos µg/l.

3.7.1. Dugno pelenų ir šlako išplovimas distiliuotu vandeniu

Prieš atliekant išsiplovimo tyrimus papildomai atliktos Kauno kogeneracinės jėgainės dugno pelenų ir šlako drėgmės kiekio ir sausos medžiagos dalies nustatymo tyrimai. Tyrimams naudotas pelenų ir šlako tirpiklis – distiliuotas vanduo. Po išsiplovimo nustatinėjant susidariusių eliatų pH, nustatyta, kad susidarė šarminė terpė. Šarminesnę terpę gauta mažesnių granulimetrinių frakcijų mėginiuose, tuo tarpu mažiau šarminė didesnės granulimetrinės frakcijos dugno pelenų ir šlako.

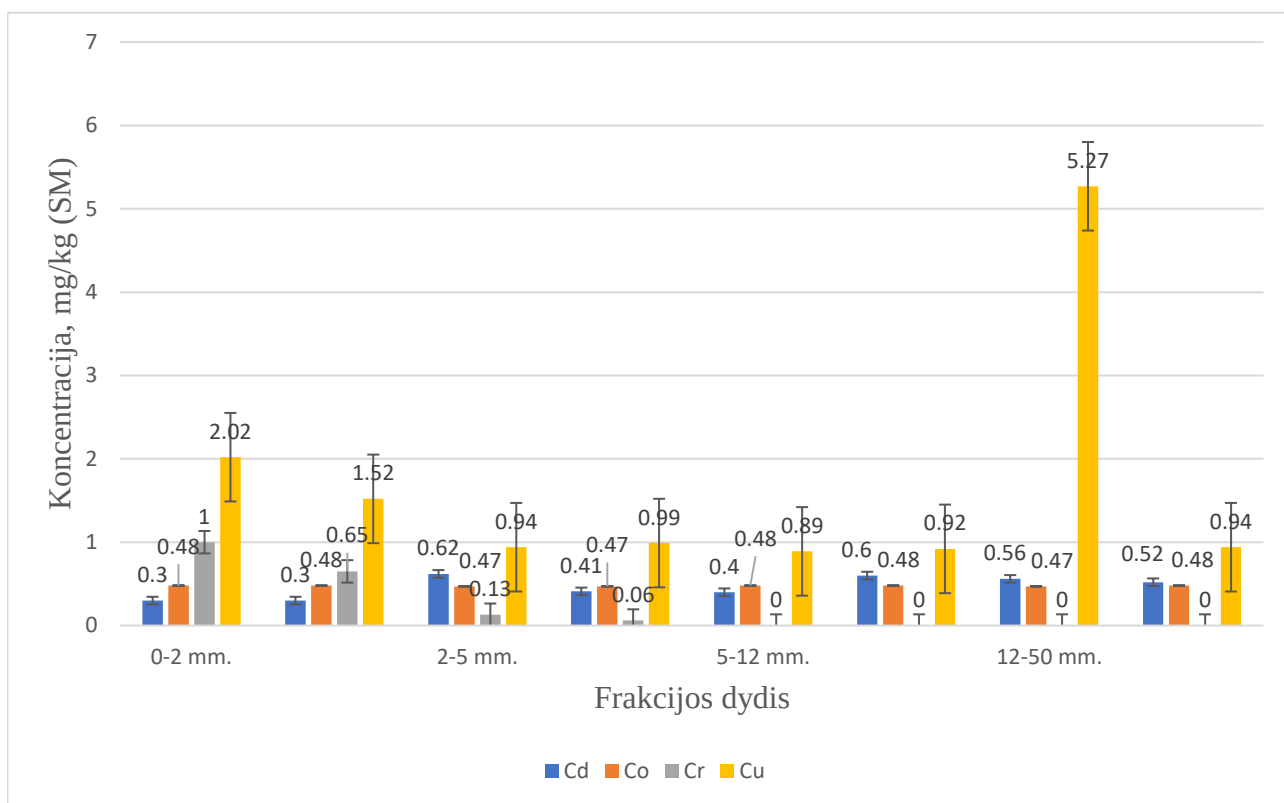
12 lentelė. Mėginio ir gauto eliuato duomenys, atlikus išplovimą distiliuotu vandeniu

Parametrai	Mat. Vnt.	0 – 2 mm pelenai	2 – 5 mm pelenai	5 – 12 mm. Pelenai	12 – 50 mm Pelenai
Sausos medžiagos dalis (DR)	%	82,21	87,13	93,60	93,61
Drėgmės kiekio dalis (MC)	%	21,70	14,80	6,84	6,84
Išplaunančiojo skysčio tūris (L)	l	0,0881	0,0887	0,0894	0,0894
Bandinio masė (Mw)	Kg	0,01095	0,01033	0,00961	0,096153
Eliuato pH	pH	11,02	10,99	9,21	9,52

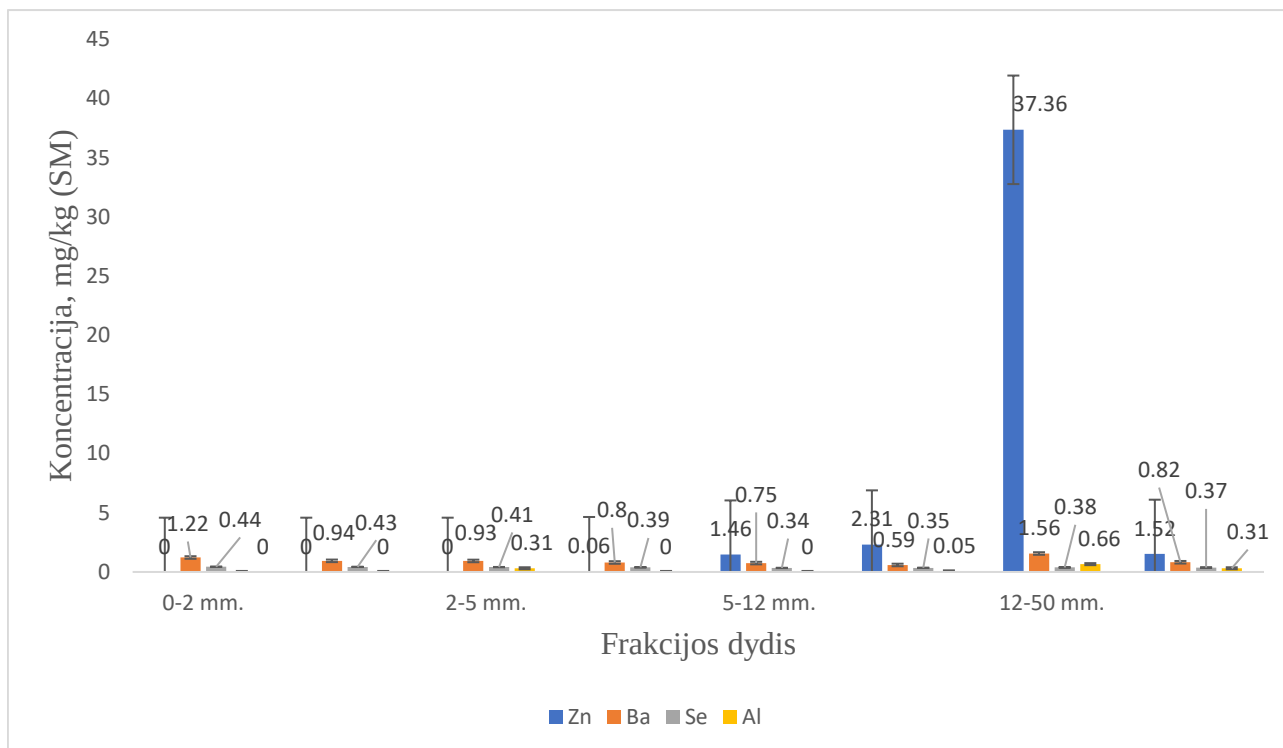
Remiantis nustatytomis mėginių drėgmės kiekio dalies, išplaunančiojo skysčio tūrio kiekiu ir gautomis išplautų metalų koncentracijomis eliuatuose apskaičiuota mėginių metalų koncentracija sausoje medžiagoje.

$$A = 0,03 \cdot [(0,0878/0,009) + (21,7/100)] = 0,3 \text{ mg/kg} \quad (3.7.1.1)$$

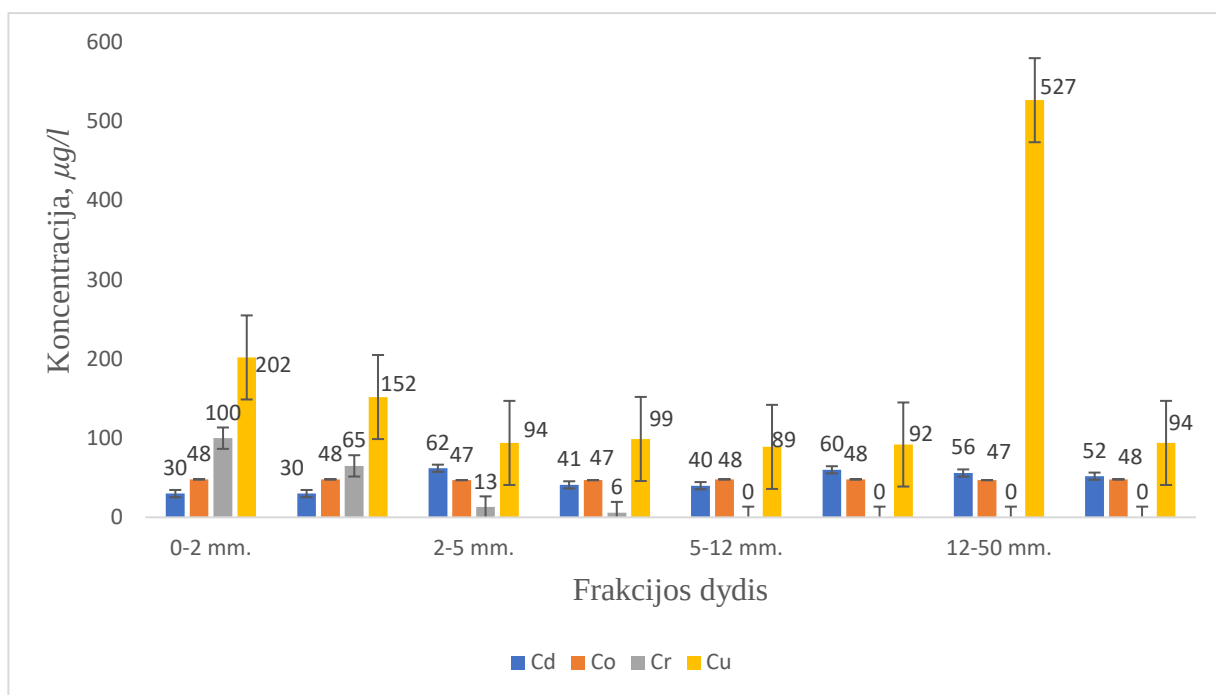
Pagal šią formulę buvo skaičiuotos likusių mėginių frakcijų metalų koncentracijos sausoje medžiagoje.



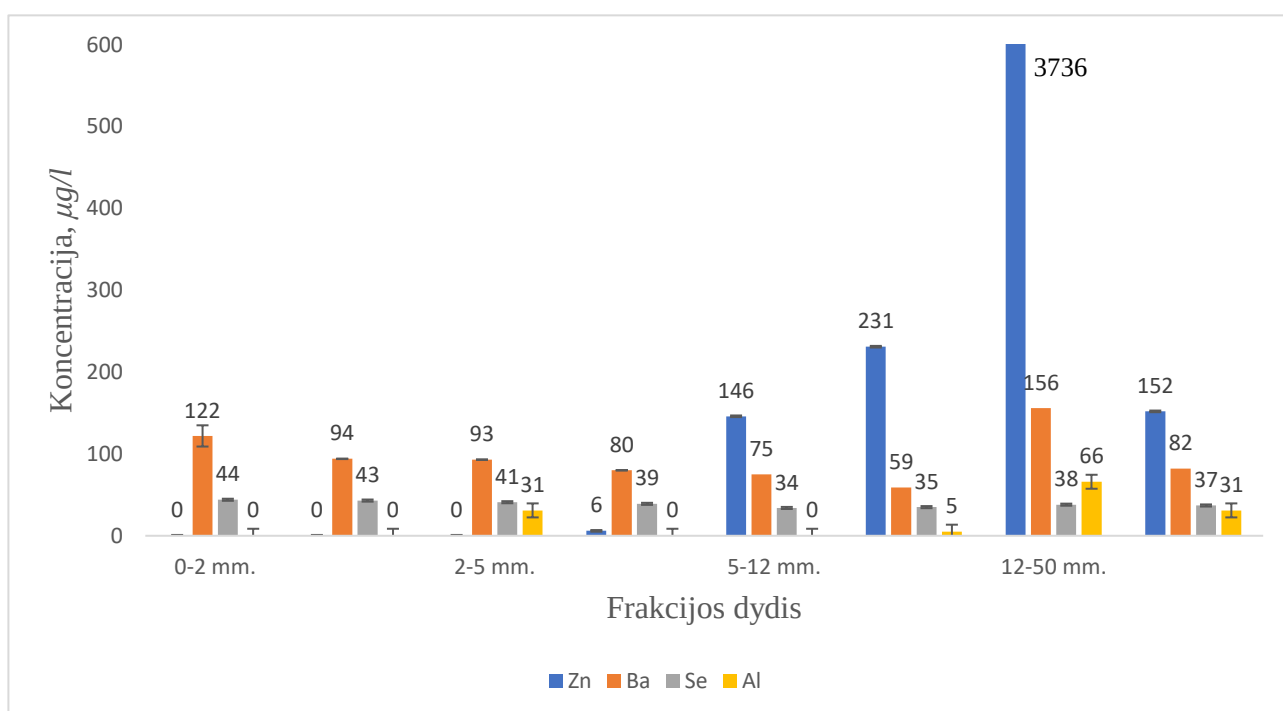
16 pav. Kadmio (Cd), kobalto (Co), chromo (Cr), vario (Cu) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose, mg/kg (SM)



17 pav. Cinko (Zn), bario (Ba), seleno (Se), aliuminio (Al) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose, mg/kg (SM)



18 pav. Kadmio (Cd), kobalto (Co), chromo (Cr), vario (Cu) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako eliuatė, µg/l



19 pav. Cinko (Zn), bario (Ba), seleno (Se), aliuminio (Al) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako eliuatė, µg/l

Iš gautų tyrimo rezultatų, metalų išsiplovimui naudojant distiliuotą vandenį, nustatyta, jog pelenų ir šlako 0 – 2 mm granulimetrinės frakcijos pirmojo mėginio išsiplovimo eliuatė rasta arseno koncentracija yra 4 µg/l. Tyrimų metu nei viename eliuatė nerasta išsiplovusio nikelio ir švino.

Atlikus laboratorinius tyrimus nustatyta išsiplovusio aliuminio koncentracija susidariusiuose eliuatuose, kurios reikšmės labai nedidelės: 31 – 66 µg/l. Pelenų ir šlako elementinės sudėties nustatyme aliuminio kiekis sudaro reikšmingą procentinę dalį nuo bendros mėginių elementinės masės dalies. Remiantis gautomis metalų išsiplovimo ir elementinės sudėties reikšmėmis galima teigti, kad didžioji dalis aliuminio junginių nebuvo išplauta naudojant distiliuotą vandenį.

Ištyrus pelenų ir šlako mėginių eliuato sudėtį 0 – 2 mm ir 2 – 5 mm granulimetrinėse frakcijose buvo rasta chromo. Išplauto chromo koncentracijos 6 – 100 µg/l. Pagal aplinkosaugos reikalavimus išsiplovusio chromo reikšmės neviršija ribinių verčių [43].

Tyrimų metu 0 – 2 mm granulimetrinėje pelenų ir šlako frakcijos eliuatuose išsiplovusio cinko nebuvo rasta. 2 – 5 mm, 5 – 12 mm ir 12 – 50 mm frakcijos išsiplovusio cinko buvo rasta 6 – 231 µg/l. Taip pat 12 – 50 mm stambiausios granulimetrinės frakcijos pirmajame mėginyje rasta didesnė – 3736 µg/l cinko koncentracija. Pagal aplinkosaugos reikalavimus, kad pelenai ir šlakas būtų galimi panaudoti statybinėje veikloje cinko išsiplovimo reikšmė negali būti viršijama 300 µg/l. Ši ribinė vertė yra viršijama daugiau negu 12 kartų. Galima daryti prielaidą, kad technologiškai nėra pakankamai efektyvus pelenų ir šlako atliekų apdorojimas ir neužtikrinamas reikalingas šio metalo išvalymo efektyvumas, kad nebūtų viršijamos numatytos ribinės vertės. Atlikus tyrimus taip pat nustatyta bario koncentracija. Didžiausia mėginio šio metalo koncentracija rasta 156 µg/l, 12 – 50 mm granulimetrinės frakcijos eliuate, tuo tarpu mažiausia koncentracija rasta išplovus 5 – 12 mm frakciją, kuri buvo 59 µg/l.

Be išsiplovusių metalų koncentracijos eliuatuose, buvo nustatytos pelenų ir šlako skirtingų granulimetrinių frakcijų sausosios medžiagos dalyje esančių metalų koncentracijos. Kadmio, kobalto, vario, seleno metalų koncentracijos svyravo nuo 0,3 mg/kg s. m iki 5,27 mg/kg s. m. Pagal pateiktus grafikus matoma, kad sunkiųjų metalų koncentracijos nėra didelės (žr. pav. 16 – 17). Nustatytos padidėjusios dugno pelenų ir šlako 12–50 mm dalelių skersmens pirmojo mėginio sunkiųjų metalų koncentracijos: vario – 5,27 mg/kg s. m ir cinko – 37,36 mg/kg s. m. Tačiau, pagal 1999/31/EB direktyvą, nustatytų sunkiųjų metalų koncentracijų ribinės vertės nėra viršijamos ir tirti dugno pelenai ir šlakas gali būti priskiriami nepavojingoms atliekoms. Panašiuose tyrimuose, kuriuose buvo nustatomos apdorotų dugno pelenų ir šlako išsiplovimo reikšmės distiliuotu vandeniu buvo gauti artimi šiam tyrimui rezultatai, kurių metu taipogi pelenų mėginiuose buvo rastos nedidelės sunkiųjų metalų koncentracijos [45].

Šis tyrimas atliktas pagal Lietuvos standartą LST EN 12457–2:2003 „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)“ [40]. Tyrimų rezultatai atskleidė, kad iš Kauno kogeneracinės jėgainės susidariusių sudegusių atliekų liekanų dugno pelenų ir šlako naudojant distiliuotą vandenį išsiplovė ir gautos eliuatuose nedidelės metalų koncentracijos. Metalai, tokie kaip: švinas ir nikelis neišsiplovė. Tuo tarpu įvairiomis reikšmėmis po išsiplovimo rastos bario, seleno, vario, aliuminio, cinko, chromo, kadmio, kobalto ir metalų koncentracijos. Naudojant šią išplovimo metodą, daugelyje šalių nustatomas išsiplovusių metalų poveikis aplinkai. Dėl rastos didesnės cinko išsiplovusios koncentracijos 12 – 50 mm granulimetrinėje pelenų ir šlako frakcijoje, reikalinga ieškoti galimybių užtikrinti geresnį metalų atskyrimą ir bendrą pelenų bei šlako išvalymo efektyvumą. Pagal tyrime gautas metalų išsiplovimo koncentracijas, negalima spręsti, kurioje granulimetrinėje pelenų ir šlako eliuatų frakcijoje išsiplautų didesnė metalų koncentracija. Verta

paminėti, kad nuo ekstarhavimo tirpiklio, pH ir taip pat skystos ir kietos medžiagos santykio kinta išplaunamų metalų koncentracijos iš dugno pelenų ir šlako [45]. Meteorologinės sąlygos ir dugno pelenų karbonizacija stabilizuoja dugno pelenus. Dėl šių procesų sumažėja sunkiųjų metalų išsiplovimo tikimybė, nes vyksta CO₂ ir vandens tarpusavio reakcijos.

3.7.2. Dugno pelenų ir šlako išplovimas „karališkuoju vandeniu“

Po pelenų ir šlako išsiplovimo tyrimų „karališkojo vandens“ tirpikliu, iš išplautų metalų koncentracijų gautų indukuotos plazmos metodu atimamos tuščiojo mėginio vertės. Rezultatai išreiškiami masės dalimis.

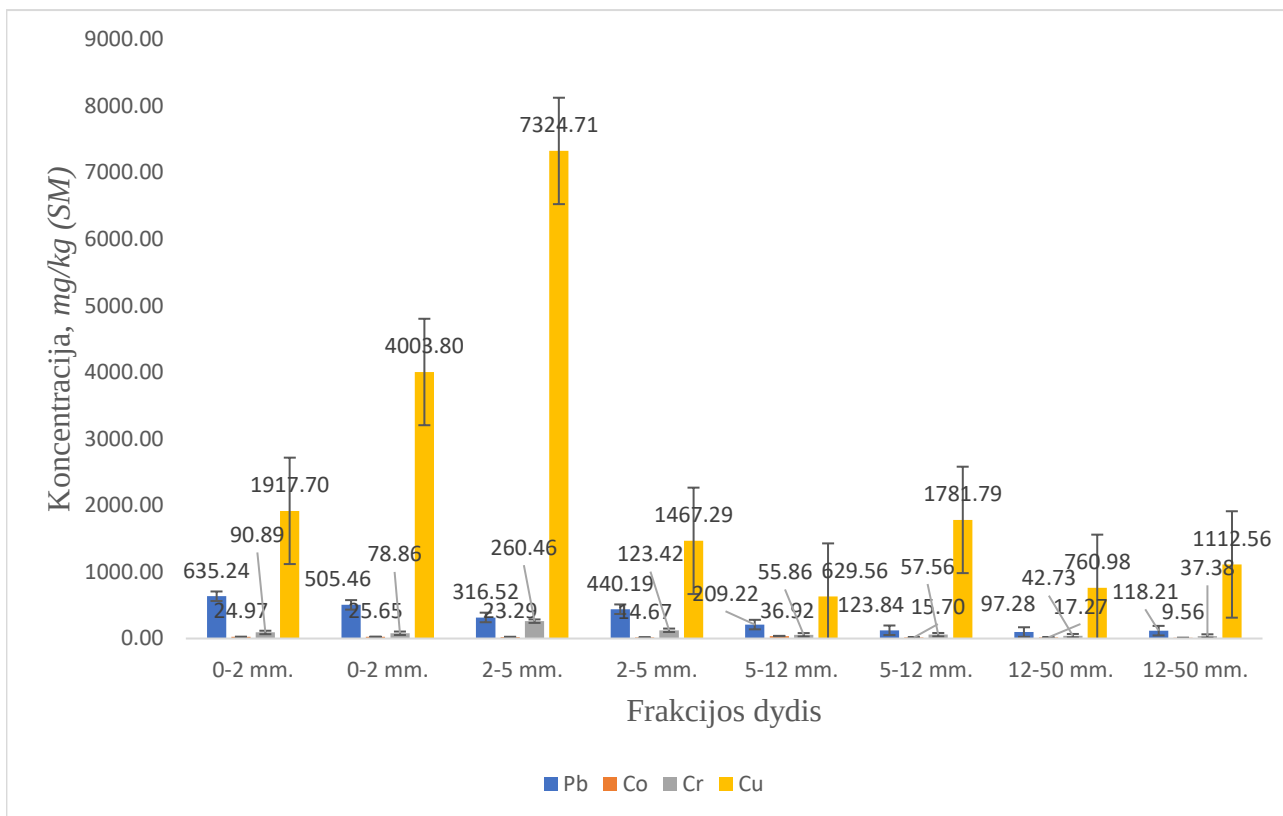
13 lentelė. Mėginio ir gauto eliuato duomenys, atlikus išplovimą „karališku vandeniu“

Parametrai	Mat. Vnt.	0 – 2 mm Pelenai		2 – 5 mm Pelenai		5 – 12 mm Pelenai		12 – 50 mm Pelenai	
		1 band.	2 band.	1 band.	2 band.	1 band.	2 band.	1 band.	2 band.
Bandinio svoris	%	1,0012	1,0525	1,1595	1,1586	1,0563	1,1466	1,0999	1,1505
Drėgmės kiekio dalis (MC)	%	21,70		14,80		6,84		6,84	
Išplaunančiojo skysčio tūris (L)	ml	30							
Sausos medžiagos dalis	%	82,21		87,13		93,6		93,61	

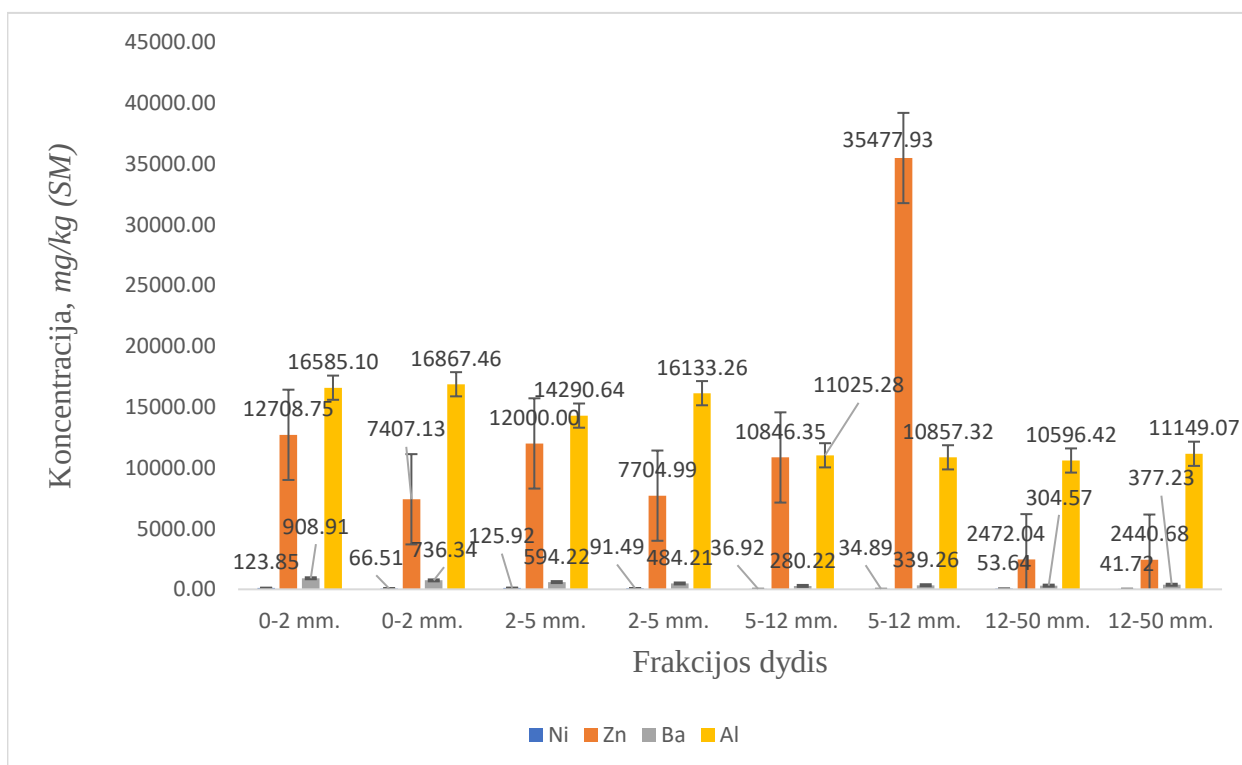
Gautos išsiplovusių metalų koncentracijos iš apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginių yra apskaičiuojamos įvertintus eliuato praskiedimo laipsnį.

$$w_{ES} = \frac{0,636 \text{ mg/l} \cdot 0,1 \text{ l} \cdot 10^1}{0,0010012 \text{ kg}} = 635,24 \text{ mg/kg} \quad (3.7.2.1)$$

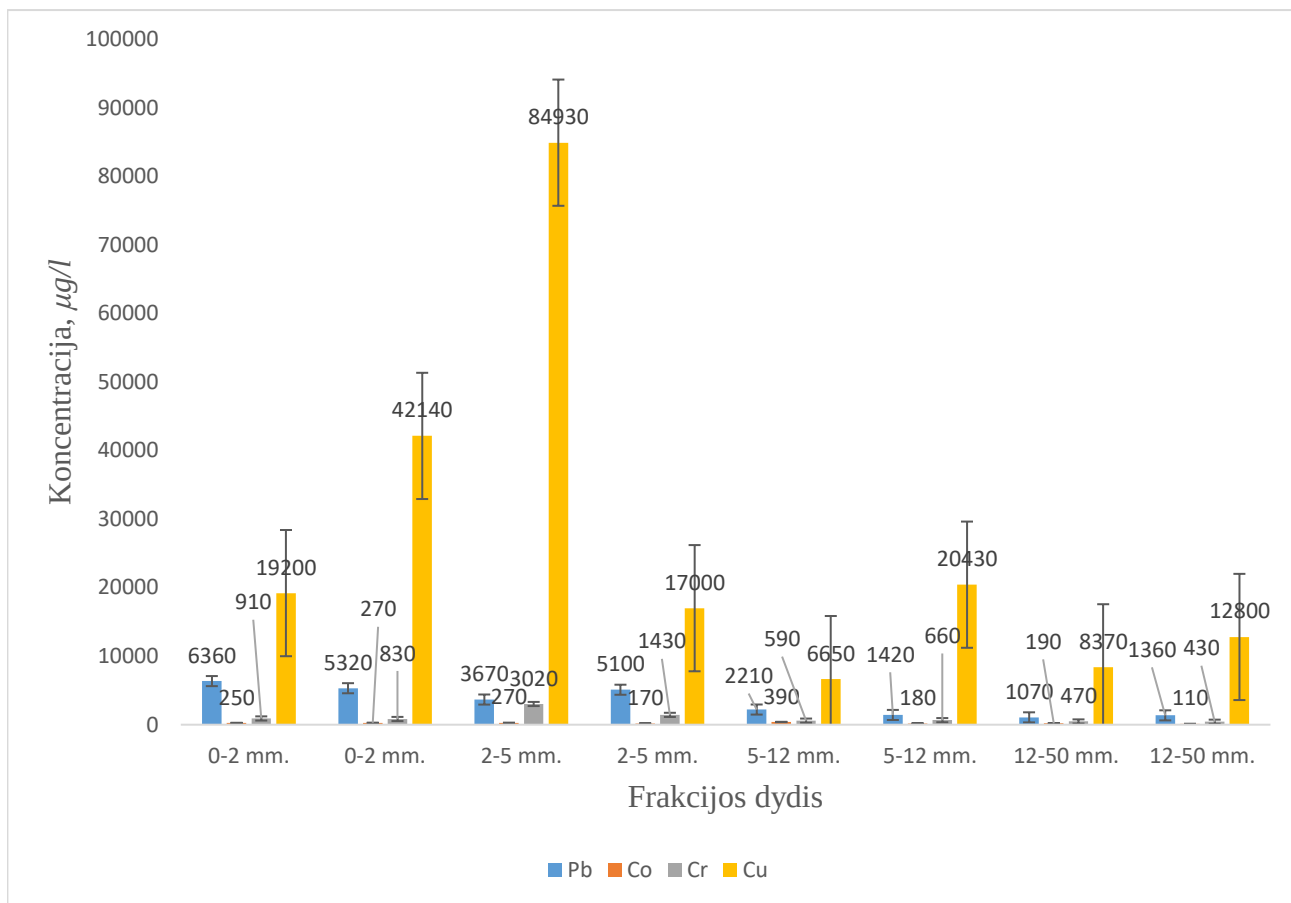
Pagal šią formulę buvo skaičiuotos likusių mėginių frakcijų metalų koncentracijos mėginiuose.



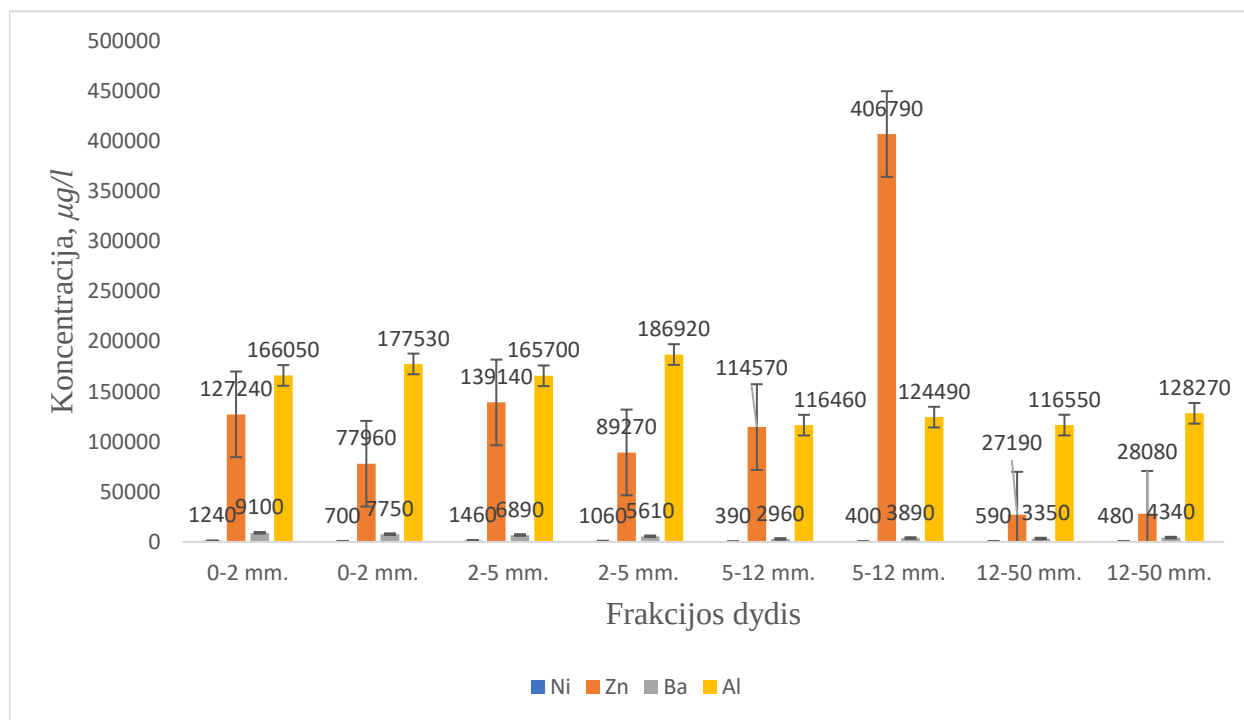
20 pav. Švino (Pb), kobalto (Co), chromo (Cr), vario (Cu) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose, mg/kg (SM)



21 pav. Nikelio (Ni), cinko (Zn), bario (Ba), aliuminio (Al) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako mėginiuose, mg/kg (SM)



22 pav. Švino (Pb), kobalto (Co), chromo (Cr), vario (Cu) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako eluate, µg/l



23 pav. Nikelio (Ni), cinko (Zn), bario (Ba), aliuminio (Al) koncentracija skirtingų frakcijų apdorotų dugno pelenų ir šlako eluate, µg/l

Pagal gautus tyrimo rezultatus iš pelenų ir šlako elementinės sudėties EDS būdu gauta, kad aliuminio koncentracija nuo bendros mėginio masės yra didžiausia iš visų likusių tiriamų metalų. Reikšminga tai, kad atlikus išsiplovimo tyrimus su „karališkuoju vandeniu“ nustatyta, kad iš visų išplautų metalų koncentracijų reikšmių didžiausia buvo aliuminio (10596 – 16867 mg/kg). Galima daryti prielaidą, jog didžiąją dalį sudegintų atliekų dugno pelenų ir šlako metalų sudėtį sudaro aliuminio junginiai. Taip pat iš visų išplautų metalų rasta daug išsiplovusio cinko (2440 – 35478 mg/kg).

Kaip ir iš gautų rezultatų atliekant tyrimus su distiliuotu vandeniu, taip pat ir išsiplovimo tyrime su „karališkuoju vandeniu“, nebuvo rasta arseno. Rezultatai rodo, kad išsiplovimo procese skirtingose frakcijose vario koncentracija yra kintanti reikšmė. Nepriklausomai nuo tirtos medžiagos granulimetrinio skersmenio dydžio, rasta tiek didesnių, tiek ir mažesnių išsiplovusių metalų koncentracijų dydžių (6650–84930 µg/l).

ICP – OES metodu iš dugno pelenų ir šlako nustatinėjant metalų koncentracijų reikšmes mėginiuose, eliuate nebuvo aptikta seleno ir kadmio. Nedideli metalų koncentracijų pokyčiai buvo rasti su kobaltu, metalo koncentracija buvo nuo 110 iki 390 µg/l. Lyginant su kitais tirtais metalais, kobalto buvo rasta mažiausiai. Taip pat palyginus su kitų išplautų metalų koncentracijomis eliuatuose nustatytos nikelio koncentracijos reikšmės buvo žemesnės (390 – 1460 µg/l).

Didžiausia išsiplovusio švino koncentracija nustatyta mažiausios granulimetrinės frakcijos pelenų ir šlako bandiniuose, kuri buvo 6360 µg/l. Atitinkamai mažiausia švino koncentracija nustatyta iš stambiausios mineralinės frakcijos, kuri buvo 1070 µg/l. Nustatytas tolygus švino koncentracijos mažėjimas, mažėjant dalelių frakcijos dydžiui.

Atlikus laboratorinius tyrimus nustatyta išsiplovusio chromo koncentracija susidariusiuose eliuatuose, kurios reikšmė buvo lygi: nuo 430 iki 3020 µg/l. Lyginant išsiplovusio chromo koncentracijas su mėginiais, tos pačios granulimetrinės frakcijos mėginių eliuatuose nustatytos labai panašios išsiplovusio chromo reikšmės.

Tiriant Kauno kogeneracinėje jėgainėje susidariusių sudegusių liekanų dugno pelenų ir šlako metalų išsiplovimo reikšmes susidurta su nepastoviomis rezultatų reikšmėmis. Didžiojoje dalyje apdorotų pelenų ir šlako mėginių išsiplovimo reikšmės nepriklausė nuo dalelių granulimetrinio frakcijos dydžio. Taip pat šios reikšmės nebuvo pakankamai panašios tarp ekstrahuotų mineralinių frakcijų mėginių, kas galėtų lemti nevisešią metalų ištirpdinimą arba mėginiuose esantį nepastovų metalų kiekį. EDS būdu nustatytų elementų palyginti su išsiplovusiais metalais nebuvo galima, nes elementinės sudėties nustatymo tyrimuose šių metalų nebuvo aptikta.

Išanalizavus atliktų tyrimų naudojant „karališkąjį vandenį“ rezultatus galima teigti, kad šiame darbe aprašytas ir tyrime naudotas pasirinktas tyrimo metodas yra nepakankamai efektyvus išsiplovusių metalų iš dugno pelenų ir šlako metalų koncentracijų nustatymui. Rekomenduotina tiriant metalų išsiplovimo reikšmes atlikti tyrimus renkantis kitas metodologijas, įvertinus tai, kad nemaža dalis šių metalų yra netirpioje būsenoje, kurių gamtinėmis sąlygomis paprastai nebūtų galima suardyti. Bet taip pat papildomai reikėtų įvertinti dugno pelenų ir šlako metalų išsiplovimo pokyčius, veikiant pelenus tirpikliais kuo artimesniais natūralioms sąlygoms. Įvertinus Lietuvos hidrometeorologijos tarnybos lietaus pH statistinius duomenis, vertinga būtų atlikti papildomus dugno pelenų ir šlako išsiplovimo tyrimus su parūgštinta terpe, taip įvertinant natūralių kritulių poveikį dugno pelenams ir šlakui.

Palyginus iššiplovimo tyrimus su „karališkuoju vandeniu“ ir distiliuotu vandeniu, iš esmės šie pelenai galėtų būti panaudoti civilinėje inžinerijoje, nes sunkiųjų metalų iššiplovimo koncentracijos naudojant distiliuotą vandenį buvo nedidelės ir neviršijančios nustatytų aplinkosaugos ribinių verčių. Iš tyrimų rezultatų galima teigti, kad tik nedidelė metalų dalis buvo tirpiųjų druskų pavidale, o didžioji metalų dalis esanti dugno pelenuose ir šlake nebuvo ekstrahuota distiliuoto vandens.

Išvados

1. Kauno kogeneracinės jėgainės dugno pelenų ir šlako elementinės sudėties tyrimų rezultatai rodo, kad dominuojantys elementai yra: deguonis, kalcis, silicis, geležis, aliuminis, natris, anglis, kalis, ir magnis.
2. Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodu nustatyta, kad Kauno kogeneracinės jėgainės apdorotuose dugno pelenuose ir šlake dažniausiai aptinkami mineraliniai junginiai yra kvarcas ir magnetitas. XRD analizės būdu taip pat rasti šie mineralai: kristobalitas, dolomitas, hematitas, kalcitas, gipsas, mikrokhlitas, akermanitas.
3. Iškaitinus pelenus didžiausia organinės anglies dalis randama 0 – 2 mm skersmens pelenų frakcijoje, o mažiausia stambiausioje 12 – 50 mm skersmens pelenų frakcijoje.
4. Drėgmės sugerties tyrimai dugno pelenų ir šlako mėginams parodė, kad šis dydis nėra pastovus. Nustatyta, kad 0 – 2 mm ir 2 – 5 mm smulkesnės granulimetrinės frakcijos deginimo liekanos sugeria didesnę vandens garų kiekį. Rekomenduotina naudoti tinkamesnę drėgmės sugerties nustatymo metodiką, tam kad būtų galima tinkamai įvertinti santykinės drėgmės poveikį dugno pelenams ir šlakui.
5. Tiriant sunkiųjų metalų išplovimą distiliuotu vandeniu iš šlako ir dugno pelenų eliuate nerastas švinas ir nikelis. Tuo tarpu nustatytos nedidelės bario, seleno, aliuminio, cinko, chromo, kadmio ir arseno koncentracijos eliuatuose. Didesnis vario ir cinko išsiplovimas būdingas 12–50 mm granulimetrinei pelenų ir šlako frakcijai, tai rodo, kad reikia tobulinti metalų atskyrimo ir bendro pelenų ir šlako panaudojimo efektyvumą. Pažymėtina, kad sunkiųjų metalų išsiplovimas nepriklauso nuo dalelių granulimetrinės frakcijos dydžio.
6. Tiriant sunkiųjų metalų išsiplovimą „karališkuoju vandeniu“ gaunamos sąlyginai didelės sunkiųjų metalų koncentracijos eliuatuose. Lyginant išplovimo rezultatus „karališkuoju“ ir distiliuotu vandeniu ir turint omeny, kad „karališkasis vanduo“ didžiąja dalimi suardo pelenų kristolografinę struktūrą, galima teigti, kad pelenuose tirpių vandenyje druskų pavidale yra tik nedidelė sunkiųjų druskų metalų dalis, kuri ir išplaunama distiliuotu vandeniu.
7. Remiantis tyrimuose gautais sunkiųjų metalų išplovimo distiliuotu vandeniu rezultatais, galima teigti, kad šie pelenai ir šlakas galėtų būti panaudoti statybų inžinerijoje, nes sunkiųjų metalų išsiplovimo reikšmės yra nežymios ir neviršija nustatytų aplinkosaugos ribinių verčių.

Literatūros sąrašas

1. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2008/98/EB dėl atliekų ir panaikinti kai kurias direktyvas. *OL L 312, 2008 11 22, p. 3–30*. Online. 2008. Vol. 9, p. 1–59. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0098>
2. RAO, M.N., SULTANA, Razia and KOTA, Sri Harsha. Municipal Solid Waste. In : *Solid and Hazardous Waste Management*. Online. Elsevier, 2017. p. 3–120. [Accessed 23 May 2021].
3. HOANG, Anh Tuan, VARBANOV, Petar Sabev, NIŽETIĆ, Sandro, SIROHI, Ranjna, PANDEY, Ashok, LUQUE, Rafael, NG, Kim Hoong and PHAM, Van Viet. Perspective review on Municipal Solid Waste-to-energy route: Characteristics, management strategy, and role in circular economy. *Journal of Cleaner Production*. 20 July 2022. Vol. 359, p. 131897. DOI 10.1016/J.JCLEPRO.2022.131897.
4. JOSEPH, Aneeta Mary, SNELLINGS, Ruben, VAN DEN HEEDE, Philip, MATTHYS, Stijn and DE BELIE, Nele. The Use of Municipal Solid Waste Incineration Ash in Various Building Materials: A Belgian Point of View. Online. DOI 10.3390/ma11010141.
5. KHANDELWAL, Harshit, DHAR, Hiya, THALLA, Arun Kumar and KUMAR, Sunil. *Application of life cycle assessment in municipal solid waste management: A worldwide critical review*. 1 February 2019. Elsevier Ltd.
6. MALINAUSKAITE, J., JOUHARA, H., CZAJCZYŃSKA, D., STANCHEV, P., KATSOU, E., ROSTKOWSKI, P., THORNE, R. J., COLÓN, J., PONSÁ, S., AL-MANSOUR, F., ANGUILANO, L., KRZYŻYŃSKA, R., LÓPEZ, I. C., A.VLASOPOULOS and SPENCER, N. Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe. *Energy*. 15 December 2017. Vol. 141, p. 2013–2044. DOI 10.1016/j.energy.2017.11.128.
7. NAVEEN, B. P., MAHAPATRA, Durga Madhab, SITHARAM, T. G., SIVAPULLAIAH, P. V. and RAMACHANDRA, T. V. *Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate*. 1 January 2017. Elsevier Ltd.
8. ACHANKEG, Eric. Sustainability in municipal solid waste management in Bamenda and Yaounde, Cameroon. *Department of Geographical and Environmental Studies*. 2004. Vol. Doctor of, no. December, p. 405.
9. MAHESHI, Danthurebandara, STEVEN, Van Passel and KAREL, Van Acker. Environmental and economic assessment of “open waste dump” mining in Sri Lanka. *Resources, Conservation and Recycling*. 28 July 2015. Vol. 102, p. 67–79. DOI 10.1016/j.resconrec.2015.07.004.
10. HOOI CHO, Byoung, HYUN NAM, Boo, AN, Jinwoo and YOUN, Heejung. materials Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Ashes as Construction Materials-A Review. Online. DOI 10.3390/ma13143143.
11. Veiklą efektyvinanti Kauno kogeneracinė jėgainė rengia naują poveikio aplinkai vertinimo programą | Kauno kogeneracinė jėgainė. Online. 29 March 2021. [Accessed 23 June 2021]. Available from: <https://kkj.lt/aktualu/naujienos/veikla-efektyvinanti-kauno-kogeneracine-jegaine-rengia-nauja-poveikio-aplinkai-vertinimo-programa/115>
12. UAB „Sweco“. *Kauno kogeneracinės jėgainės statybos ir veiklos Poveikio aplinkai vertinimas*. Kaunas, 2014.
13. SHEN, Huiting and FORSSBERG, E. An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*. 1 January 2003. Vol. 23, no. 10, p. 933–949. DOI 10.1016/S0956-053X(02)00164-2.
14. LAM, Charles H.K., IP, Alvin W.M., BARFORD, John Patrick and MCKAY, Gordon. Use of incineration MSW ash: A review. *Sustainability*. 2010. Vol. 2, no. 7, p. 1943–1968. DOI 10.3390/su2071943.
15. GASC, Antonio, B, Andrea Nardini, B, Sebastiano Salleo, FR, Tours, STEVEN, D, MOREIRA, Samuel D Sandro L.S., et al., *Photosynthetica*. Online. 2018. Vol. 2, no. 1, p. 1–13. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-76887-8%0A>

16. KEPPERT, Martin, PAVLÍK, Zbyšek, TYDLITÁT, Vratislav, VOLFOVÁ, Petra, ŠVARCOVÁ, Silvie, ŠYC, Michal and ČERNÝ, Robert. Properties of municipal solid waste incineration ashes with respect to their separation temperature. *Waste Management and Research*. 2012. Vol. 30, no. 10, p. 1041–1048. DOI 10.1177/0734242X12448513.
17. LYNN, Ciarán J., DHIR OBE, Ravindra K. and GHATAORA, Gurmeh S. Municipal incinerated bottom ash characteristics and potential for use as aggregate in concrete. *Construction and Building Materials*. 30 November 2016. Vol. 127, p. 504–517. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.132.
18. YANG, Shuo, SAFFARZADEH, Amirhomayoun, SHIMAOKA, Takayuki and KAWANO, Takashi. Existence of Cl in municipal solid waste incineration bottom ash and dechlorination effect of thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 28 February 2014. Vol. 267, p. 214–220. DOI 10.1016/j.jhazmat.2013.12.045.
19. KURDA, Rawaz, SILVA, Rui Vasco and DE BRITO, Jorge. materials Incorporation of Alkali-Activated Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash in Mortar and Concrete: A Critical Review. Online. 2020 08 03. DOI 10.3390/ma13153428.
20. HYKS, Jiri and ASTRUP, Thomas. Influence of operational conditions, waste input and ageing on contaminant leaching from waste incinerator bottom ash: A full-scale study. . DOI 10.1016/j.chemosphere.2009.06.040.
21. THIPSE, Sukrut S., SCHOENITZ, Mirko and DREIZIN, Edward L. Morphology and composition of the fly ash particles produced in incineration of municipal solid waste. *Fuel Processing Technology*. 20 March 2002. Vol. 75, no. 3, p. 173–184. DOI 10.1016/S0378-3820(02)00007-3.
22. DOU, Xiaomin, REN, Fei, NGUYEN, Minh Quan, AHAMED, Ashiq, YIN, Ke, CHAN, Wei Ping and CHANG, Victor Wei-Chung. Review of MSWI bottom ash utilization from perspectives of collective characterization, treatment and existing application. *Renewable & sustainable energy reviews*. 2017. Vol. 79, p. 24–38. DOI 10.1016/j.rser.2017.05.044.
23. SONG, Geum Ju, KIM, Ki Heon, SEO, Yong Chil and KIM, Sam Cwan. Characteristics of ashes from different locations at the MSW incinerator equipped with various air pollution control devices. *Waste Management*. 1 January 2004. Vol. 24, no. 1, p. 99–106. DOI 10.1016/S0956-053X(03)00073-4.
24. SENIŪNAITĖ, Jurgita and VASAREVIČIUS, Saulius. Neapdorotų dugno pelenų ir šlako charakteristikų priklausomybė nuo frakcinės sudėties. 2017.
25. DEL VALLE-ZERMEÑO, R., FORMOSA, J., PRIETO, M., NADAL, R., NIUBÓ, M. and CHIMENOS, J. M. 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*. 15 February 2014. Vol. 266, p. 132–140. DOI 10.1016/j.jhazmat.2013.12.020.
26. MÜLLER, Urs and RÜBNER, Katrin. The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component. *Cement and Concrete Research*. 1 August 2006. Vol. 36, no. 8, p. 1434–1443. DOI 10.1016/j.cemconres.2006.03.023.
27. LI, Dehao, MAO, Yufeng, LIU, Zhenghui, YIN, Xudong, LANG, Chunyan and LIU, Yongdi. Simultaneous removal of nitrogen, phosphorus and COD in an integrated OCO reactor. *Environmental Technology (United Kingdom)*. 2014. Vol. 35, no. 20, p. 2628–2633. DOI 10.1080/09593330.2014.914574.
28. INKAEW, Kanawut, SAFFARZADEH, Amirhomayoun and SHIMAOKA, Takayuki. Modeling the formation of the quench product in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. *Waste Management*. 1 June 2016. Vol. 52, p. 159–168. DOI 10.1016/j.wasman.2016.03.019.
29. QIAO, X. C., TYRER, M., POON, C. S. and CHEESEMAN, C. R. Characterization of alkali-activated thermally treated incinerator bottom ash. *Waste Management*. 1 January 2008. Vol. 28, no. 10, p. 1955–1962. DOI 10.1016/j.wasman.2007.09.007.
30. GARCIA-LODEIRO, I., CARCELEN-TABOADA, V., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. and

- PALOMO, A. Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator. *Construction and Building Materials*. 15 February 2016. Vol. 105, p. 218–226. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.079.
31. PIANTONE, P., BODÉNAN, F. and CHATELET-SNIDARO, L. Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: Implications for the modelling and trapping of heavy metals. *Applied Geochemistry*. 1 December 2004. Vol. 19, no. 12, p. 1891–1904. DOI 10.1016/j.apgeochem.2004.05.006.
 32. BELEVI, Hasan and LANGMEIER, Madeleine. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 2. Laboratory experiments. *Environmental Science and Technology*. 2000. Vol. 34, no. 12, p. 2507–2512. DOI 10.1021/es991079e.
 33. LIN, Wenlin Yvonne, HENG, Kim Soon, SUN, Xiaolong and WANG, Jing Yuan. Influence of moisture content and temperature on degree of carbonation and the effect on Cu and Cr leaching from incineration bottom ash. *Waste Management*. 1 September 2015. Vol. 43, p. 264–272. DOI 10.1016/J.WASMAN.2015.05.029.
 34. LI, Xiang Guo, LV, Yang, MA, Bao Guo, CHEN, Quan Bin, YIN, Xiao Bo and JIAN, Shou Wei. Utilization of municipal solid waste incineration bottom ash in blended cement. *Journal of Cleaner Production*. 1 September 2012. Vol. 32, p. 96–100. DOI 10.1016/j.jclepro.2012.03.038.
 35. SANTOS, Rafael M., MERTENS, Gilles, SALMAN, Muhammad, CIZER, Özlem and VAN GERVEN, Tom. 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*. 15 October 2013. Vol. 128, p. 807–821. DOI 10.1016/j.jenvman.2013.06.033.
 36. ZHAO, Jun, ZUO, Haibin, WANG, Yajie, WANG, Jingsong and XUE, Qingguo. Review of green and low-carbon ironmaking technology. *Ironmaking & steelmaking*. 2020. Vol. 47, no. 3, p. 296–306. DOI 10.1080/03019233.2019.1639029.
 37. *Užpildų pagrindinių savybių nustatymo metodai. 1 dalis. Ėminio ėmimo metodai*. document. 2001. 2001-12-05.; Liet... Lietuvos standartizacijos departamentas.
 38. *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method — Technical Corrigendum 1*. document. 1994. 1994-04-21. Lietuvos standartizacijos departamentas.
 39. *Dirvožemio gerinimo medžiagos ir auginimo terpės. Organinių medžiagų ir pelenų kiekio nustatymas*. document. 2012. 2012-02-20.; Liet... Lietuvos standartizacijos departamentas.
 40. *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)*. document. 2003. 2003-12-29. Lietuvos standartizacijos departamentas.
 41. *Dirvožemio gerinimo medžiagos ir auginimo terpės. Karališkajame vandenyje tirpių elementų ekstrahavimas*. document. 2006. 2006-03-24.; Liet... Lietuvos standartizacijos departamentas.
 42. *Vandens kokybė. Atrinktų elementų nustatymas optinės emisinės spektrometrijos metodu, taikant induktyviai susietą plazmą (ICP-OES) (ISO 11885:2007)*. document. 2009. 2009-09-30. Lietuvos standartizacijos departamentas.
 43. LIETUVOS RESPUBLIKOS APLINKOS MINISTERIJA. *Dėl atliekų deginimo įrenginiuose ir bendro atliekų deginimo įrenginiuose susidariusių pelenų ir šlako tvarkymo reikalavimų patvirtinimo* [interaktyvus]. 2016 m. lapkričio 25 d., Nr. D1-805. TAR, 2016-11-29, Nr. 27667 Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/22144ac0b2ec11e6a3e9de0fc8d85cd8?jfwid=wd7z8693c>
 44. LE, Ngoc Hung, RAZAKAMANANTSOA, Andry, NGUYEN, Mai Lan, PHAN, Van Tien, DAO, Phuc Lam and NGUYEN, Dang Hanh. Evaluation of physicochemical and hydromechanical properties of MSWI bottom ash for road construction. *Waste Management*. 1 October 2018. Vol. 80, p. 168–174. DOI 10.1016/J.WASMAN.2018.09.007.

45. SKRIDAILA, Kęstutis and ZAGORSKIS, Alvydas. KOMUNALINIŲ ATLIEKŲ DEGINIMO METU SUSIDARIUSIŲ DUGNO PELENŲ IŠPLOVIMO IR ELIUATO CHEMINĖS SUDETIES TYRIMAI. In : . Vilnius Gediminas Technical University, 7 April 2016. DOI 10.3846/aainz.2016.26.

Priedai

1 priedas. Mokslinių publikacijų sąrašas

Publikuotas straipsnis:

1. Matišenok Gytis; Inna Pitak; Arūnas Baltušnikas; Rita Kriūkienė; Stasė Irena Lukošūtė; Gintaras Denafas, „*Properties and recycling feasibilities of municipal solid waste incineration residues: issues for Kaunas waste incineration plant, Lithuania*“, Tarptautinės mokslinės praktinės konferencijos "Ekologija. Žmonės. Visuomenė" (2021) pranešimų medžiaga: 219-224 p., DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233491>

Sudalyvauta konferencijose:

1. Matišenok Gytis; Inna Pitak; Arūnas Baltušnikas; Rita Kriūkienė; Stasė Irena Lukošūtė; Gintaras Denafas, „*Properties and recycling feasibilities of municipal solid waste incineration residues: issues for Kaunas waste incineration plant, Lithuania*“, Open readings: XXII International Science Conference „Ecology. Human. Society“ Technical Ecology, 2021.
2. Matišenok Gytis; Denafas Gintaras, „PROPERTY AND RECYCLING FEASIBILITIES OF MUNICIPAL SOLIDWASTE INCINERATION RESIDUES: ISSUES FOR KAUNAS WASTE INCINERATION PLANT, LITHUANIA“, Lietuvos mokslo taryba, Studentų mokslinė konferencija, 2022.

Tiriamajam darbui atlikti buvo laimėtas LMT projektas „Studentų gebėjimų ugdymas vykdant mokslo (meno) tyrimus semestrų metu“, 25 kvietimas:

1. Projektas Nr. 09.3.3-LMT-K-712-25-0135, „Kauno atliekų deginimo stotyje susidariusių pelenų ir šlako sudėtis ir savybės metalų išsiplovimo požiūriu“, nuo 2021-09-01 iki 2022-03-31, projekto vadovas: Prof. Gintaras Denafas.