

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

**DIPLOMSKO DELO
OVREDNOTENJE ODPADKA IZ VISOKOTLAČNEGA
VODNEGA REZALNIKA**

BINE BAN
Varstvo okolja in ekotehnologije

VELENJE, 2015

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

**DIPLOMSKO DELO
OVREDNOTENJE ODPADKA IZ VISOKOTLAČNEGA
VODNEGA REZALNIKA**

BINE BAN
Varstvo okolja in ekotehnologije

Mentor: prof. dr. Milenko Roš

VELENJE, 2015

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Priloga 2: Sklep o diplomskem delu



Številka: 726-33/2013-2

Datum in kraj: 24. 9. 2013, Velenje

Na podlagi Diplomskega reda

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študent-ka VŠVO

Bine Ban

lahko izdela diplomsko delo pri predmetu: Čiščenje odpadnih vod

Mentor-ica: prof. dr. Milenko Roš

Somentor-ica: _____ / _____

Naslov diplomskega dela v slovenskem jeziku: Ovrednotenje odpadka iz visokotlačnega vodnega rezalnika

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku: Evaluation of waste from high-pressure water jet cutter

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z Navodili za izdelavo diplomskega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat v roku 3 delovnih dni.



Dekan
doc. dr. Boštjan Pokornj

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani Bine Ban, vpisna številka 34090003, študent visokošolskega strokovnega študijskega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtor diplomskega dela z naslovom Ovrednotenje odpadka iz visokotlačnega vodnega rezalnika, ki sem ga izdelal pod mentorstvom prof. dr. Milenka Roša.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili VŠVO;
- so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili VŠVO;
- se zavedam, da je plagiatorstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatorstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na VŠVO;
- dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani VŠVO;
- sta tiskana in elektronska verzija oddanega dela identični.

Datum: 9. 11. 2015

Podpis avtorja: Bine Ban

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojemu mentorju prof. dr. Milenku Rošu za pomoč in potrpežljivost pri izdelavi mojega diplomskega dela. Rad bi se zahvalil tudi ga. Nataši Bratun in vsem zaposlenim v kemijskem laboratoriju podjetja Acroni d.o.o., ki so mi omogočili opraviti diplomsko delo.

Posebno bi se rad zahvalil tudi svoji družini, partnerici in vsem bližnjim, ki so mi stali ob strani in me podpirali pri opravljanju diplomskega dela.

IZVLEČEK

V diplomskem delu je obravnavano področje vzorčenja, analize in ocene odpadka abrazivnega rezalnika z vodnim curkom, ki ga uporabljajo v podjetju Acroni d.o.o.. Vzorčenje in analize so bile opravljene po standardnih metodah. Odpadek je namenjen odlaganju na odlagališču, zato je zanj treba izdelati oceno odpadka. Delo je sestavljeno iz teoretičnega in praktičnega dela.

V teoretičnem delu je opisana problematika nastajanja odpadkov in obravnavana rezalna naprava. Pri delu z visokotlačnim abrazivnim vodnim rezalnikom nastaja odpadna voda, ki vsebuje zmes abraziva in delcev rezanega materiala. Odpadna voda se vodi preko filtrov, kjer dobimo trdni odpadek, ki se skladišči do odvoza. V nadaljevanju delo vsebuje opis in razlago odpadkov in zakonodajo vezano na inertne odpadke in odlagališča, predstavljen je tudi pojem ocene odpadkov.

V diplomskem delu so podrobno obravnavani koraki izdelave ocene odpadka, ki vsebuje vzorčenje, pripravo vzorca, analize, statistično obdelavo rezultatov in podajanje rezultatov analize. Analize odpadkov se opravlja z izluževalnimi testi, kar pomeni da odpadek raztopimo v izluževalni raztopini in nato opravljamo analize izlužkov. Opisano je tudi delovanje optičnega emisijskega spektrofotometra z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-OES), ki je uporabljen za določanje kovin v izlužku.

V praktičnem delu so predstavljene analizne metode uporabljene za izdelavo ocene odpadka, ki je namenjen odlaganju. V nadaljevanju pa so podani statistično obdelani rezultati analiz in primerjava z mejnimi vrednostmi za inertne odpadke.

V zadnjem delu je glede na številko odpadka iz seznama odpadkov in koncentracijo parametrov določen način odlaganja. Podane so tudi možnosti za ponovno uporabo odpadka.

Iz končne ocene odpadka je ugotovljeno, da je odpadek primeren za odlaganje na odlagališču za inertne odpadke. Glede na lastnosti in vse višjo ceno odlaganja odpadkov, pa bi bilo smotrno preučiti tudi možnosti ponovne uporabe odpadka.

Ključne besede: Visokotlačni vodni rezalnik, ocena odpadka, odpadek, določitev številke odpadka, abrazivna sredstva.

ABSTRACT

The thesis contains sampling, analysis and evaluation of the waste abrasive waterjet cutting machine which is used in the company Acroni. Sampling and analysis were performed by standard methods. Waste is intended for disposal in a landfill, so it is necessary to evaluate the waste. Diploma work contains theoretical and practical work.

The theoretical part describes the problem of waste generated on present cutting device. When working with a high-pressure abrasive cutter a waste water is produced. It contains abrasive and particles of cutting material. Waste water is led through filters, to form solid waste which is stored until removal. The following work contains the description and interpretation of waste and legislation related to inert waste and landfills. Furthermore it is also presented the concept of waste assessment.

In this thesis are discussed steps of making characterisation of waste. It contains the sampling, sample preparation, analysis, statistical processing and the results of the analysis. Analysis of waste is carried out by leachate tests, which means that waste is dissolved in leachate solution and then perform analysis of leachate. It also describes the operation of the optical emission spectrophotometer with inductively coupled plasma (ICP-OES) is used to determine the metal in the eluent.

Practical part of diploma thesis presents the analytical methods used to produce characterisation of the waste, which is intended for disposal. Secondly it contains statistically treated results of the analyses and comparison with the limit values for inert waste.

In the last part it was determined mode of disposal, according to the classification of waste and concentration parameters. It also provides opportunities for the reuse of waste.

From the final evaluation it was found that the waste is suitable for disposal in a landfill for inert waste. Depending on the properties and all the higher cost of waste disposal, it would be appropriate to consider the possibility of reusing the waste.

Keywords: High-pressure water jet cutter, waste evaluation, determination of waste code, abrasives.

KAZALO VSEBINE

1. UVOD	1
1.1. PROBLEMATIKA IN TEZE	2
2. PREDSTAVITEV PODJETJA	3
2.1. Glavni mejniki in investicije jeklarne Acroni	3
2.2. Dovoljenja in certifikati podjetja	4
3. ZAKONODAJA NA PODROČJU ODPADKOV	5
3.1. Ravnanje z odpadki	6
3.2. Ocena odpadka	6
3.3. Mejne vrednosti parametrov izlužka za inertne in nenevarne odpadke	8
3.4. Določitev številke odpadkov	8
4. MATERIALI IN METODE	10
4.1. Abrazivni visokotlačni vodni rezalnik	10
4.1.1. Abrazivna sredstva	11
4.2. Vzorčenje	12
4.2.1. Odvzem reprezentativnega laboratorijskega vzorca	13
4.2.2. Vzorčenje odpadka	14
4.3. Analiza	16
4.3.1. Validacija analizne metode	16
4.3.2. Priprava vzorcev na analizo	18
4.3.3. Določitev razmerja med suhim ostankom in vsebnostjo vlage	19
4.3.4. Analiza izlužka odpadka	20
4.3.5. Izluževanje	20
4.3.6. Ločevanje faz	22
4.3.7. Naprave uporabljene za izvedbo laboratorijskih meritev	22
4.3.8. Meritve arzena, barija, kadmija, celotnega kroma, bakra, molibdena, niklja, svinca, antimona, selena in cinka z atomsko spektroskopijo	23
4.3.9. Določitev žarilne izgube	25
4.3.10. Meritve kloridov in sulfatov	25
4.3.11. Meritve sulfatov z ionoselektivno elektrodo	28
4.3.12. Določanje elektroprevodnosti	29
4.3.13. Določanje pH vrednosti	29
4.3.14. Meritev celotnih raztopljenih snovi	30
4.3.15. Meritev celotnega organskega ogljika - TOC in raztopljenega organskega ogljika – DOC	30
4.4. Napake pri delu	31
4.5. Statistična obdelava rezultatov	32
4.5.1. Diksonov test	32
4.5.2. Grubbs-Beckov test	32
5. REZULTATI	34
5.1. Določitev sušilne izgube	34
5.2. Določitev žarilne izgube	34
5.3. Meritve fluorida, sulfata in klorida	34
5.4. Meritve vsebnosti fluoridov	36
5.5. Meritev arzena, barija, kadmija, kroma, bakra, molibdena, niklja, svinca, antimona, selena in cinka	36
5.6. Meritev pH izlužkov	37
5.7. Meritve elektroprevodnosti izlužka	37
5.8. Rezultati meritve celotnih raztopljenih snovi	38
5.9. Meritve raztopljenega organskega ogljika (DOC)	38
5.10. Meritve celotnega organskega ogljika (TOC)	38
5.11. Meritve vsebnosti živega srebra	38

5.12. Primerjava izmerjenih vrednosti z mejnimi vrednostmi za inertne odpadke	39
5.13. Določitev številke odpadka iz seznama odpadkov	39
6. SKLEPI	40
7. LITERATURA IN VIRI	41

KAZALO SLIK

Slika 1: Visokotlačni vodni rezalnik Waterjet NC 2,5x2,5 m	10
Slika 2: Na sliki je prikazan dozator za abrazivno sredstvo	11
Slika 3: Filter za ločevanje abrazivnega sredstva od vode	11
Slika 4: Na sliki je prikazano abrazivno sredstvo za rezanje z vodnim rezalnikom, slikano z elektronskim mikroskopom Zeiss Supra 55 VP	12
Slika 5: Slika odpadka in prikaz načina shranjevanja odpadka v »jumbo« vreči	15
Slika 6: Reprezentativni vzorec	15
Slika 7: Določitev nasipne teže vzorca	19
Slika 8: Označen laboratorijski vzorec pripravljen za analizo	19
Slika 9: Stresalnik GFL 3040 z vstavljenimi izluževalnimi steklenicami	21
Slika 10: Spektrofotometer z induktivno sklopljeno plazmo	24
Slika 11: Umeritvena krivulja za fluorid	26
Slika 12: Umeritvena krivulja za klorid	27
Slika 13: Umeritvena krivulja za sulfat	27
Slika 14: Kromatogram standardne raztopine s koncentracijo 0,250 mg/l	28
Slika 15: Ionski kromatograf z avtomatskim vzorčevalnikom	28
Slika 16: Na sliki je prikazan analizator za določitev DOC v tekočih vzorcih (levo), in analizator za določitev TOC v trdnih vzorcih (desno)	31
Slika 17: Graf odvisnosti koncentracije fluorida, sulfata in klorida od časa meritve	35

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Mejne vrednosti za inertne odpadke in nenevarne odpadke	8
Preglednica 2: Plan vzorčenja	14
Preglednica 3: Vsebina zapisnika o vzorčenju	16
Preglednica 4: Tehnične lastnosti aparata	23
Preglednica 5: Meje zaznavanja, meje določevanja in območje določevanja	26
Preglednica 6: Rezultati sušilne izgube	34
Preglednica 7: Rezultati določitve žarilne izgube	34
Preglednica 8: Rezultati meritev fluorida, sulfata in klorida takoj, po štirih in po osmih dneh	34
Preglednica 9: Rezultati meritev vsebnosti klorida in sulfata	35
Preglednica 10: Rezultati meritev vsebnosti fluoridov z ionoselektivno elektrodo	36

Preglednica 11: Rezultati meritev s spektrofotometrom _____	36
Preglednica 12: Rezultati meritev pH izlužkov _____	37
Preglednica 13: Vrednosti meritev elektroprevodnosti izlužka _____	37
Preglednica 14: Meritve celotnih raztopljenih snovi _____	38
Preglednica 15: Meritve DOC _____	38
Preglednica 16: Meritve TOC _____	38
Preglednica 17: Primerjave parametrov izlužka z mejnimi vrednostmi za inertne odpadke _____	39

1. UVOD

V industriji se uporabljajo različne metode rezanja trdih materialov in proizvodov. Poleg tradicionalnih metod rezanja se uporabljajo tudi netradicionalne. Med najsodobnejše spada tudi abrazivno rezanje z vodnim curkom. Z novim načinom rezanja pa nastajajo tudi novi odpadki, ki jih je pred odlaganjem treba vzorčiti, analizirati in ovrednotiti.

V podjetju Acroni, za lastne potrebe po izdelavi posameznih mehanskih delov naprav in orodja uporabljajo visokotlačni vodni rezalnik z dodatkom abrazivnega sredstva za rezanje trdih materialov. Omenjena naprava proizvajalca Water Jet Sweden ima dve rezalni glavi, na njej pa lahko režejo materiale do velikosti 2,5 x 2,5 m.

Pri abrazivnem rezanju z vodnim curkom nastaja odpadek, ki je v osnovi zmes abrazivnega sredstva in različnih kovin, katere režemo z rezalnikom. Na obravnavanem rezalnem stroju nastaja do 100 ton odpadka letno.

Industrija ima s svojo dejavnostjo na okolje velik vpliv in je prav gotovo največji onesnaževalec okolja, s svojim poseganjem vanj, z izpusti v zrak in vodo, ter predvsem z odlaganjem različnih odpadkov. Z vidika varstva okolja in drugih javnih koristi, je treba odpadek prepustiti v zbiranje, oddati v predelavo oziroma odstranitev.

Namen diplomskega dela je ovrednotenje novega odpadka, ki nastaja na obravnavanem visokotlačnem rezalniku, v podjetju Acroni d.o.o.. Odpadek je namenjen odlaganju, zato je zanj treba izdelati oceno odpadka.

Odlaganje odpadkov je zadnja stopnja v verigi ravnanja z odpadki in je primerna šele, ko so za neki odpadek izkoriščene že vse možnosti obdelave. Za vsak odpadek pa je pred odlaganjem potrebno narediti oceno odpadka, na podlagi katere določimo način in kraj odlaganja.

Po Uredbi o ravnanju z odpadki (Ur. l. RS, št. 34/08) je odpadek snov ali predmet, ki ga imetnik zavrže, namerava zavreči ali mora zavreči. Odpadki se odlagajo na odlagališčih za odpadke. Odlaga pa se lahko le odpadke, ki imajo izdelano oceno njihovih za odlaganje pomembnih lastnosti.

V podjetju Acroni, so mi omogočili sodelovanje pri sestavi ocene odpadka in opravljanje praktičnega dela diplomskega dela, ki je zajemal vzorčenje, pripravo vzorcev ter analizo v laboratoriju. S svojim strokovnim znanjem so mi pomagali pri vseh korakih vzorčenja in analize odpadka.

V teoretičnem delu diplomskega dela je obravnavana problematika odpadkov in zakonodaja povezana z njimi. Opisana je tudi sestava ocene odpadka, ki jo je potrebno narediti pred odlaganjem le tega na odlagališču. Teoretični del zajema tudi opis visokotlačnega abrazivnega vodnega rezalnika, na katerem nastaja obravnavani odpadek.

V praktičnem delu diplomskega dela sem opravil vzorčenje odpadka na mestu shranjevanja po standardnih metodah. Vzorec sem pripravil za naprej določene analize z uporabo tehnik za pripravo vzorca. Tehnike priprave vzorca sem določil glede na fizikalno kemijske lastnosti odpadka. Odpadek in izlužek odpadka sem analiziral s standardnimi metodami ionske kromatografije, optično emisijsko spektrofotometrijo z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-OES), določil sem sušilno izgubo ter izmeril pH in elektroprevodnost izlužkov.

V zaključnem delu diplomskega dela pa sem dobljene rezultate analiz statistično obdelal z različnimi statističnimi tehnikami. Na podlagi dobljenih rezultatov sem odpadek ovrednotil in določil možnost shranjevanja in odlaganja le tega. Izhajal sem iz hipoteze, da odpadek

po sestavi spada med nenevarne odpadke, in ga lahko odlagamo na odlagališčih za nenevarne odpadke.

1.1. PROBLEMATIKA IN TEZE

V sodobni industriji in družbi nastajajo vse večje količine odpadkov v trdni in tekoči obliki. Odstranjevanje le teh pa povzroča vse večje prostorske in okoljevarstvene težave. Z visokimi stroški ravnanja z odpadki pa se pojavljajo tudi ekonomski problemi.

Nastajanja odpadkov ni mogoče preprečiti: lahko le zmanjšujemo njihovo proizvedeno količino z boljšimi snovnimi izrabami - ko pa nastanejo, jih lahko odstranimo, ali pa jih predelamo tako, da je mogoča njihova ponovna uporaba. Včasih se predelave poslužimo zato, da z njo dosežemo njihovo večjo primernost za nadaljnje odstranjevanje (Strle, 2015).

Industrijski razvoj stremi k temu, da bi bil trajnosten. Da pa bi to dosegel, mora biti poleg gospodarsko učinkovite in socialno uravnotežene družbe, izpolnjen tudi okoljevarstveni pogoj, da so emisije, odpadki, zdravstvena tveganja in drugi pritiski na okolje usklajeni z nosilno sposobnostjo okolja, raba naravnih virov pa učinkovita in usmerjena v obnovljive vire.

V pogledu odnosa povzročitelja emisij in odpadkov na korporativnem nivoju govorimo o preobratu iz čistilnega k preprečevalnemu. Glavni motiv za to pa ni bila toliko skrb za okolje, temveč vse višje cene surovin in dodatni stroški iz odgovornosti za onesnaževanje zaradi vse strožjih okoljevarstvenih predpisov (Grilc, 2002).

Z uvajanjem novih modernejših tehnologij v industriji se pojavljajo tudi novi odpadki, ki pri tej proizvodnji nastajajo. Za nove odpadke, ki jih podjetje ne potrebuje, oziroma jih ne more ponovno uporabiti in jih želi odložiti na odlagališču, mora lastnik oziroma prevzemnik odpadka pripraviti oceno odpadka. V oceni odpadka mora lastnik oziroma prevzemnik odpadka določiti tudi številko odpadka po postopku iz oddelka »Seznam odpadkov« iz priloge Odločbe 2000/532/ES, razen v primeru prepuščanja odpadka, ko mu jo mora po tem postopku dodeliti zbiralec, ki odpadek prevzame.

Namen diplomskega dela je nov odpadek, ki nastaja na rezalni napravi, ustrezno vzorčiti na mestu shranjevanja in v laboratoriju opraviti vse potrebne analize za ovrednotenje odpadka. Odpadku bom določil številko odpadka iz seznama in način odlaganja. V zaključku diplomskega dela bom preveril tudi možne načine ponovne uporabe odpadka.

Pri raziskavi bom uporabljal standardizirane metode za določanje posameznih parametrov in vzorčenje odpadka.

Pri svojem diplomskem delu bom izhajal iz naslednjih hipotez:

1. Odpadek visokotlačnega vodnega rezalnika spada med nenevarne odpadke, saj ne presega nobene od mejnih vrednosti za te vrste odpadkov.
2. Odpadek je primeren za odlaganje na odlagališču za nenevarne odpadke brez predhodne predelave.

2. PREDSTAVITEV PODJETJA

Družba Acroni spada v jeklarsko divizijo skupine SIJ - Slovenske industrije jekla. Družba Slovenske železarne Acroni d.o.o., je bila ustanovljena 23. decembra 1992, ko se je Železarna Jesenice preoblikovala v več manjših podjetij. Jeklarska dejavnost pa na tem območju obstaja že precej dlje, saj se je tu fužinarstvo razvilo že v 14. stoletju. V 19. stoletju se je ustanovilo združenje Kranjske industrijske družbe (KID), ki je zaznamovalo jeseniško železarstvo do konca druge svetovne vojne. Lambert Pantz, prvi tehnični ravnatelj KID, je leta 1872 uspel pridobiti feromangan v plavžu. To odkritje je njemu in železarni prineslo svetovni sloves. Železarna Jesenice se od leta 1960 pospešeno razvija z investicijami v nove naprave in obrate ter nove postopke. S temi inovacijami se je priključila vodilnim proizvajalcem v tej veji industrije na svetu (Medmrežje 1, <http://www.acroni.si/sl/druzba/onas/zgodovina/>, 2015).

2.1. Glavni mejniki in investicije jeklarne Acroni

Leta 1995 je Acroni pridobil Certifikat kakovosti za proizvodnjo jekla in jeklenih izdelkov. V tem letu je bila dokončana izgradnja ponovčne peči.

Modernizacija vroče valjarne se je začela leta 1996. Pri tem je bila izvedena tudi zamenjava krmiljenja potisne peči, bluminga in štekla ter večji del mehanske opreme štekla.

Ponoven vzpon podjetja se je začel v letu 1996/97 z naložbo v prvo in drugo lužilno banjo za luženje nerjavne pločevine in s tem povečanje zmogljivosti jeklarne. Leta 1999 je podjetje prvič presešlo prodajo 200.000 ton izdelkov v enem letu.

Leta 2001 je podjetje začelo uvajati sistem za ravnanje z okoljem po standardu ISO 1400 ter pridobilo certifikat ISO 9001:2000.

Leta 2002 ob deseti obletnici ustanovitve družbe je podjetje prejelo certifikat ISO 14001. V tem letu sta nastali tudi podružnici Acroni Deutschland in Acroni Italia.

V letu 2003 je družba začela z investicijo v linijo za žarjenje elektropločevin in novo vakuumsko napravo.

Ekološki projekt Zmanjšanje porabe hladilne vode se je začel v letu 2004. Istega leta pa so izvedli tudi projekt Rekonstrukcije protihrupne komore.

Leta 2005 je družba prejela priznanje kot energetsko najbolj učinkovito podjetje za prizadevanja na področju zmanjšanja porabe energije.

Ekološko naravnane investicije rekonstrukcije skladišča maziv in nevarnih snovi, vzpostavitev zaprtega sistema spiralnih vod in obdelava nevtralizacijskega mulja ter razširitev lužilnice so bile opravljene v letu 2006.

V letu 2007 so dokončali investicije:

- čistilne naprave,
- rekonstrukcijo potisne peči z izvlečno napravo,
- zamenjavo zastarele valjčne peči za toplotno obdelavo debele pločevine z moderno novo valjčno pečjo za obdelavo visokotrde, obrabo odporne pločevine,
- ureditev pokrite površine za skladišče vhodnega vložka v Jeklarni.

Leta 2009 so posodobili livne naprave, transport debele pločevine in linijo za mehanski razrez.

Poleg investicijskih vlaganj v strateško opremo, so v letu 2010 pridobili tudi Okoljevarstveno dovoljenje IPPC – dovoljenje za obratovanje naprave, ki lahko povzroča onesnaževanje okolja večjega obsega. Direktiva IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) prinaša celosten pristop k preprečevanju in nadzоровanju industrijskega onesnaževanja. Določa namreč ukrepe za preprečevanje, ali če to ni mogoče, za zmanjševanje emisij v zrak, vodo in tla pri določenih dejavnostih, vključno z ukrepi glede odpadkov, da bi dosegli visoko stopnjo varovanja okolja kot celote.

Najpomembnejše investicije v letu 2011 so bile odprema skladišča Bela, lužilna kad številka 3 s pralno sušilno linijo, novo valjarsko orodje Blooming ter wellman linija peč 3.

Leta 2012 so zaključevali najpomembnejšo investicijo zadnjih let, in sicer zamenjavo starega valjavskega orodja v vroči valjarni. Istega leta pa so razširili tudi proizvodnjo v Predelavi debele pločevine na širino 2,5 m.

Prvo ploščo debele pločevine na novem valjavskem orodju Plate Mill so zvaljali leta 2013. S to investicijo so povečali svojo proizvodnjo in izboljšali kakovost. V tem letu so zaključili tudi investicijo v peč številka 4 na liniji Wellman, s katero so povečali kapaciteto toplotne obdelave.

Leta 2014 so zagnali investiciji v novo peč za toplotno obdelavo in kogeneracijo. Prešli so tudi na nov informacijski sistem Oracle (prav tam).

2.2. Dovoljenja in certifikati podjetja

Acroni proizvaja visokokvalitetna jekla, ki jih prodajajo na najzahtevnejših tržiščih. V preteklih letih so kot potrdilo o kvalitetnem delovanju in skrbi varstva okolja pridobili tudi več mednarodnih certifikatov, akreditacij laboratorijev ter potrdil o sposobnostih proizvajalca.

Seznam sistemskih certifikatov podjetja Acroni:

- ISO 9001:2008; Sistem vodenja kakovosti so pridobili leta 1995,
- ISO 14001:2004; Sistem ravnanja z okoljem so pridobili leta 2002,
- OHSAS 18001:2007; Sistem varnosti in zdravja pri delu so pridobili leta 2005,
- ISO 50001:2011; Sistem upravljanja z energijo pa so pridobili leta 2012.

Vse štiri akreditacije je certificiral organ TÜV SÜD Management Service.

Akreditacijo laboratorijev SIST EN ISO/IEC17025 za Metode v kemijskem in mehanskem laboratoriju so pridobili leta 2004 oziroma 2010. Akreditacijo z oznako SIST EN ISO/IEC17020 za Kontrolni organ tipa C pa so pridobili leta 2012. Omenjeni akreditaciji je odobril akreditacijski organ Slovenska akreditacija.

Poleg omenjenih sistemskih certifikatov in akreditacij, pa je podjetje pridobilo tudi več potrdil o sposobnostih proizvajalca, ki so jih certificirali različni certifikacijski organi (Medmrežje 2, <http://www.acroni.si/sl/druzba/certifikati/akreditacijske-listine/>, 2015).

3. ZAKONODAJA NA PODROČJU ODPADKOV

Odpadek je vsaka snov oziroma predmet v tekočem, plinastem ali trdnem agregatnem stanju neznanega lastnika ali ki ga proizvajalec, lastnik ali imetnik ne more ali ne želi uporabiti sam, ga ne potrebuje, ga moti oziroma mu škodi ali ga je zaradi interesov varstva okolja oziroma drugega javnega interesa treba obdelati, predelati ali odložiti, kot je predpisano (Zakon o varstvu okolja, 2006).

V skladu z Zakonom o varstvu okolja je odpadek določena snov ali predmet, ki ga njegov povzročitelj ali druga oseba, ki ima snov ali odpadek v posesti, zavrže, namerava ali mora zavržeti. Posamezna vrsta odpadka je opredeljena s šest-mestno številko odpadka. Seznam z razvrstitvijo odpadkov je objavljen v Direktivi 2008/98/ES Evropskega sveta in parlamenta v prilogi točke 7. Za nevarne odpadke, ki so v seznamu odpadkov označeni z zvezdico ob številki odpadka, velja, da imajo eno ali več nevarnih lastnosti, kot jih opredeljuje krovni predpis o ravnanju z odpadki. Kot nenevarni odpadki se v skladu z zakonodajo obravnavajo vsi odpadki, ki niso uvrščeni med nevarne odpadke. Inertni odpadki, kot jih opredeljuje predpis o odlaganju odpadkov, pa so tisti odpadki, ki se fizikalno, kemično ali biološko bistveno ne spreminjajo, ne razpadajo, niso gorljivi in ne biorazgradljivi in tudi drugače kemijsko ali fizikalno ne reagirajo, niso škodljivi zdravju ter tudi ne vplivajo na druge snovi ob stiku z njimi na tak način, ki bi lahko povečal obremenjenost okolja (Urlich Supovec, 2010).

Inertni odpadek je odpadek, ki se fizikalno, kemično ali biološko bistveno ne spreminja, ne razpade, ne zgori ali kako drugače kemijsko ali fizikalno ne reagira, se biološko ne razgradi in ne vpliva škodljivo na druge snovi ob stiku z njimi na način, ki bi lahko povzročil onesnaženje okolja ali škodoval zdravju; skupno izluževanje in vsebnost onesnaževal v inertnem odpadku in ekotoksičnost izcedne vode morajo biti zanemarljivi in zlasti ne smejo ogroziti kakovosti površinske ali podzemne vode (Uredba o odlagališčih odpadkov, 2014).

Odlagališče je naprava za odstranjevanje odpadkov z odlaganjem odpadkov na ali v tla (podzemno), vključno z inertnim odlagališčem, kjer povzročitelj odpadkov odlaga svoje odpadke na kraju njihovega nastanka, in odlagališčem, ki se stalno, to je več kot eno leto, uporablja za začasno skladiščenje odpadkov (Uredba o odlagališčih odpadkov, 2014).

Odlaganje - postopek odstranjevanja odpadkov - je primerno kot končna oskrba le za tiste odpadke, ki jih ni mogoče predelati ali kako drugače koristno izrabiti. Različne vrste odpadkov se odlagajo na zanje primerne vrste odlagališč. V skladu s predpisom o odlaganju se odlagališča opredelijo kot: odlagališča za nevarne, odlagališča za nenevarne in odlagališča za inertne odpadke (Urlich Supovec, 2010).

Vrste odlagališč opredeljene v 4. členu Uredbe o odlagališčih odpadkov, objavljene v Uradnem listu št. 10/2014:

- odlagališče za nevarne odpadke,
- odlagališče za nenevarne odpadke in
- odlagališče za inertne odpadke.

Pod odlagališča za nenevarne odpadke se šteje tudi odlagališče komunalnih odpadkov, ki je objekt infrastrukture lokalnega pomena v skladu z zakonom, ki ureja varstvo okolja, in je namenjeno za odlaganje ostankov predelave ali odstranjevanja komunalnih odpadkov (Uredba o odlagališčih odpadkov, 2014 <https://www.uradni-list.si/1/content?id=104808>).

Kot odlagališče odpadkov se tako šteje naprava ali več naprav za odlaganje odpadkov na površino tal ali pod njo. Za odlagališče se šteje tudi naprava ali del naprave, kjer povzročitelj odpadkov skladišči svoje odpadke na kraju njihovega nastanka več kakor tri leta pred oddajo v nadaljnjo predelavo po postopku predelave v skladu s predpisom, ki ureja ravnanje

z odpadki. Prav tako je odlagališče tudi naprava ali del naprav, kjer se odpadki skladiščijo več kot eno leto pred oddajo v nadaljnje ravnanje po postopkih odstranjevanja v skladu s predpisom, ki ureja ravnanje z odpadki (Urlich Supovec, 2010).

Na odlagališče za nenevarne odpadke je dovoljeno odlaganje komunalnih odpadkov, oz. mehansko-biološko obdelanih komunalnih odpadkov, nenevarnih odpadkov in obdelanih nenevarnih odpadkov z visoko vrednostjo biološko razgradljivih snovi ter stabilnih in nereaktivnih nevarnih odpadkov, katerih onesnaženost ne sme presegati mejne vrednosti parametrov onesnaženosti iz predpisa o odlaganju odpadkov. Na odlagališče za nevarne in na odlagališča za inertne odpadke je dovoljeno odlaganje le tistih odpadkov, katerih mejne vrednosti ne presegajo vrednosti parametrov iz predpisa o odlaganju odpadkov za nevarne oz. za inertne odpadke (Urlich Supovec, 2010).

3.1. Ravnanje z odpadki

Osnovni predpis, ki ureja področje odpadkov, je Uredba o odpadkih (Uradni list RS št. 37/2015 in 54/2015).

Ravnanje z odpadki zajema zbiranje, prevažanje, predelavo in odstranjevanje odpadkov, vključno s kontrolo tega ravnanja in okoljevarstvenimi ukrepi po zaključku delovanja objekta ali naprave za predelavo in odstranjevanje odpadkov. Glede na posamezne kategorije ravnanja z odpadki Uredba o odpadkih obravnava oziroma ločuje povzročitelje, imetnike, zbiralce, prevoznike, posrednike, predelovalce in obveznosti.

Uredba o odpadkih vsebuje tudi načrt gospodarjenja z odpadki in pa hierarhijo ravnanja pri nastajanju in ravnanju z odpadki. Kot prednostni vrstni red pri nastajanju in ravnanju z odpadki se upošteva sledeča hierarhija:

1. preprečevanje odpadkov,
2. priprava za ponovno uporabo,
3. recikliranje,
4. drugi postopki obdelave (npr. energetska predelava) in
5. odstranjevanje.

V Uredbi o odpadkih je opisano tudi ravnanje z odpadki, ki mora biti tako, da z njim ni ogroženo človekovo zdravje in se ne škodi okolju. Načrtovanje, proizvodnja, distribucija, potrošnja in uporaba proizvodov pa morajo biti taki, da pripomorejo k preprečevanju nastajanja odpadkov ter povečanju možnosti za pripravo za ponovno uporabo in recikliranje odpadkov, ki nastanejo iz teh proizvodov (Uredba o odpadkih, 2015).

3.2. Ocena odpadka

Pred pripravo ocene odpadka, mora povzročitelj odpadka odpadku dodeliti številko odpadka po postopku iz oddelka »seznam odpadkov« iz priloge Odločbe 2000/532/ES, razen pri prepuščanju odpadka, ko mu jo mora po tem postopku dodeliti zbiralec, ki odpadek prevzame (Uredba o odpadkih, 2015).

Odlaganje odpadkov na odlagališču je dovoljeno le, če je izdelana ocena njihovih, za odlaganje pomembnih lastnosti, v skladu s predpisom, ki ureja oceno odpadkov.

Izdelavo ocene odpadkov mora zagotoviti imetnik odpadkov, ki oddaja odpadek v odlaganje, za mešane komunalne odpadke pa zagotovi izdelavo ocene odpadkov izvajalec občinske gospodarske javne službe obdelave mešanih komunalnih odpadkov, ki je predal obdelane mešane komunalne odpadke v odlaganje (Uredba o odlagališčih odpadkov, 2014).

Iz tega izhaja, da če imetnik odpadka ocene ne zagotovi in je predloži upravljalcu odlagališča, upravljalec ni dolžan sprejeti odpadkov, predvidenih za odlaganje.

Ocena odpadkov vsebuje:

- oznako, naziv ter opis odpadkov in njihovih lastnosti,
- oceno dopustnosti odložitve odpadkov na odlagališču glede na to, katere odpadke je dopustno in katere nedopustno odlagati,
- oceno pričakovanih posledic zaradi lastnosti odloženih odpadkov, s poudarkom na vplivu na stabilnost telesa odlagališča, kadar gre za muljaste, pastozne ali drobnozrnate odpadke,
- opis predhodne ali dodatne potrebne obdelave odpadkov ali utemeljitev opustitve njihove predhodne obdelave in
- ugotovitve v zvezi z nevarnimi lastnostmi odpadkov.

Ocena odpadka pa ni izdelana na poljuben način ampak mora biti izdelana v posebni obliki, in sicer mora vsebovati obrazce določene z zakonom. Poznamo obrazce A, B, C, D in E. Pri tem pa je potrebno posebej navesti primere, ko so odpadki zaradi izvora ali kraja nastanka netipično onesnaženi z nevarnimi snovmi.

Oceno odpadkov, vključno z vzorčenjem odpadkov, lahko izdela samo oseba, ki ima pooblastilo za izvajanje obratovalnega monitoringa v skladu z zakonom, ki ureja varstvo okolja (Uredba o odlagališčih odpadkov, 2014).

Teste za oceno vpliva odpadnih materialov na okolje v splošnem delimo v 3 kategorije:

1. Osnovni karakterizacijski testi

Namenjeni so zbiranju informacij o obnašanju in karakterističnih izlužilnih značilnostih odpadnih materialov v krajšem časovnem obdobju. Zajemajo parametre kot so razmerje trdna/tekoča faza, sestavo odpadkov, kontrolne faktorje, ki vplivajo na stopnjo izluževanja (pH, redox potencial...) in fizikalne parametre.

2. Primerjalni testi

Testi za določitev oziroma primerjavo koncentracij posameznih parametrov izluženega dela odpadnih materialov z specifičnimi vrednostmi. Testi temeljijo na ključnih spremembah odpadnih materialov pri izluževanju, ki jih identificiramo na osnovi specifičnih testov (testne meritve koncentracij posameznih parametrov v izlužkih).

3. Terenski testi

Testi izvedeni na mestu odlaganja odpadnih materialov. Testi predstavljajo rutinsko metodo, s katero preverjamo, skladnost obnašanja in potrditev istovetnosti odpadnih materialov z materiali (odpadki) na katerih so bili izvedeni testi (SIST EN 12457-4).

3.3. Mejne vrednosti parametrov izlužka za inertne in nenevarne odpadke

Vrednosti parametrov izlužka inertnih oziroma nenevarnih odpadkov pri $L / S = 10$ l/kg ne smejo presegati naslednjih mejnih vrednosti parametrov izlužka:

Preglednica 1: Mejne vrednosti za inertne odpadke in nenevarne odpadke

Parameter	Izražen kot	Enota	Mejna vrednost parametra izlužka za inertne odpadke $L / S = 10$ l/kg	Mejna vrednost parametra izlužka za nenevarne odpadke $L / S = 10$ l/kg
Arzen	As	mg/kg s.s.	0,5	2
Barij	Ba	mg/kg s.s.	20	100
Kadmij	Cd	mg/kg s.s.	0,04	1
Celotni krom	Cr	mg/kg s.s.	0,5	10
Baker	Cu	mg/kg s.s.	2	50
Živo srebro	Hg	mg/kg s.s.	0,01	0,2
Molibden	Mo	mg/kg s.s.	0,5	10
Nikelj	Ni	mg/kg s.s.	0,4	10
Svinec	Pb	mg/kg s.s.	0,5	10
Antimon	Sb	mg/kg s.s.	0,06	0,7
Selen	Se	mg/kg s.s.	0,1	0,5
Cink	Zn	mg/kg s.s.	4	50
Kloridi	Cl	mg/kg s.s.	800	15000
Fluoridi	F	mg/kg s.s.	10	150
Sulfati	SO ₄	mg/kg s.s.	1000*	20000
Raztopljeni organski ogljik – DOC**	C	mg/kg s.s.	500	800
Celotne raztopljene snovi ***	-	mg/kg s.s.	4000	60000

* Odpadki ustrezajo zahtevam za inertne odpadke, če izmerjena vrednost sulfatov v izlužku ne presega 6000 mg/kg suhe snovi.

** če izmerjena vrednost parametra izlužka presega mejno vrednost parametra izlužka iz tabele pri lastni pH vrednosti izlužka, se lahko opravi analiza pri pH vrednosti med 7,5 in 8,0, pri čemer je treba uporabiti merilno metodo iz standarda SIST-TS CEN/TS 14429 ali drugo, tej enakovredno.

*** Vsebnost celotnih raztopljenih snovi se lahko uporablja namesto vsebnosti sulfatov in kloridov (Ur. l. RS , št. 10/2014: PRILOGA 2).

Koncentracije določenih parametrov v odpadkih so podane v obliki razmerja med trdno in tekočo fazo $S / L = 1$ kg / 10 l.

3.4. Določitev številke odpadkov

Direktiva 2008/98/ES Evropskega sveta in parlamenta v prilogi točke 7 vsebuje seznam odpadkov, po katerem odpadku določimo šestmestno številko odpadka. Ta je sestavljena iz ustrezne dvomestne številke skupine ter štirimestne številke podskupine.

Skupine odpadkov v seznamu odpadkov, določene v direktivi 2008/98/ES:

- 01 Odpadki iz iskanja, rudarjenja, dejavnosti kamnolomov, fizikalne in kemične obdelave mineralnih surovin.
- 02 Odpadki iz kmetijstva, vrtnarstva, ribogojstva, gozdarstva, lova in ribištva ter priprave in predelave hrane.

- 03 Odpadki iz predelave lesa ter proizvodnje plošč in pohištva, vlaknin, papirja ter kartona in lepenke.
 - 04 Odpadki iz industrije usnja, krzna in tekstila.
 - 05 Odpadki iz predelave nafte, čiščenja zemeljskega plina in pirolize premoga.
 - 06 Odpadki iz anorganskih kemijskih procesov.
 - 07 Odpadki iz organskih kemijskih procesov.
 - 08 Odpadki iz proizvodnje, priprave, dobave in uporabe (PPDU) sredstev za površinsko zaščito (barve, laki in emajli), lepil, tesnilnih mas in tiskarskih barv.
 - 09 Odpadki iz fotografske industrije.
 - 10 Odpadki iz termičnih postopkov.
 - 11 Odpadki iz kemične površinske obdelave in površinske zaščite kovin in drugih materialov; hidrometalurgija barvnih kovin.
 - 12 Odpadki iz oblikovanja ter fizikalne in mehanske površinske obdelave kovin in plastike.
 - 13 Odpadki olj in odpadki tekočih goriv (razen jedilnih olj, 05 in 12).
 - 14 Odpadna organska topila, hladilna sredstva in potisni plini (razen 07 in 08).
 - 15 Odpadna embalaža; absorbenti, čistilne krpe, filtrirna sredstva in zaščitna oblačila, ki niso navedeni drugje.
 - 16 Odpadki, ki niso navedeni drugje na seznamu.
 - 17 Gradbeni odpadki in odpadki iz rušenja objektov (vključno z zemeljskimi izkopi z onesnaženih območij).
 - 18 Odpadki iz zdravstva ali veterinarstva in/ali z njima povezanih raziskav (razen odpadkov iz kuhinj in restavracij, ki ne izvirajo iz neposredne zdravstvene ali veterinarske oskrbe)
 - 19 Odpadki iz naprav za ravnanje z odpadki, čistilnih naprav zunaj kraja nastanka ter iz priprave pitne vode in vode za industrijsko rabo.
 - 20 Komunalni odpadki (odpadki iz gospodinjstev in podobni odpadki iz trgovine, industrije in ustanov), vključno z ločeno zbranimi frakcijami.
- (DIREKTIVA 2008/98/ES: Priloga iz člena 7)

4. MATERIALI IN METODE

4.1. Abrazivni visokotlačni vodni rezalnik

Rezanje z visokotlačnim rezalnikom je ena izmed najsodobnejših metod rezanja. Visokotlačni vodni rezalniki so namenjeni razrezu različnih materialov. Pri rezanju se uporablja tehnologija rezanja s čistim vodnim curkom za mehkejše materiale ali z vodnim curkom z dodanim abrazivnim sredstvom za rezanje trših materialov. Rezalnik je sestavljen iz linearnih osi za XYZ pomike, ki vodijo rezalno glavo, kadi za vodo z rešetko za nameščanje materiala, visokotlačne črpalke, sistema za dovajanje in doziranje abraziva, rezalne glave in CNC krmilja. CNC krmilje omogoča popoln nadzor nad vsemi parametri rezanja (Medmrežje 3, http://www.avp.si/modules/simplemod/uploads/files/08_d_rezalnik_water_jet_2.pdf, 2015).

Princip delovanja rezalnika je preprost; vodo in abrazivno sredstvo pod visokim tlakom vodimo skozi majhno šobo. Tlak vode se v komori pred šobo spremeni v kinetično energijo in izstopa iz nje kot tanek curek s hitrostjo do 900 m/s. Za rezanje najtrših snovi naprava porabi do približno 500 g/min abrazivnega sredstva. Rezanje le z uporabo vode je primerno za rezanje mehkejših snovi kot so hrana, guma, plastika in les. V primeru, da želimo z visokotlačnim rezalnikom rezati trše snovi, pa moramo curku vode dodajati visoko abrazivne delce (Öjmertz, 2006).

V podjetju Acroni, na obravnavani rezalni napravi režejo predvsem jeklo in njegove zlitine za potrebe podjetja. Z napravo izdelujejo rezervne dele in orodje za popravilo naprav v proizvodnji.

Tehnične lastnosti naprave:

Proizvajalec: Water Jet Sweden

Ime naprave: Waterjet NC 2,5x2,5

Velikost rezalne površine: 2,5 x 2,5 m

Število rezalnih glav: 2

Moč rezanja: 2 kompresorja z do 4500 bar pritiska

Poraba peska: 350 g/min



Slika 1: Visokotlačni vodni rezalnik Waterjet NC 2,5x2,5 m (Vir: Avtor, 2015)



Slika 2: Na sliki je prikazan dozator za abrazivno sredstvo (Vir: Avtor, 2015)



Slika 3: Filter za ločevanje abrazivnega sredstva od vode (Vir: Avtor, 2015)

4.1.1. Abrazivna sredstva

Kot abrazivna sredstva za rezanje z visokotlačnim vodnim rezalnikom se uporabljajo različne snovi z visoko trdoto in primerno ostrimi robovi. Abrazivna sredstva se ločijo po sestavi, trdoti, obliki in velikosti delcev. Izbiramo jih na podlagi materiala katerega želimo rezati. Najpogosteje se za rezanje uporabljajo granatni peski, s katerimi lahko režemo tudi večino najtrših snovi.

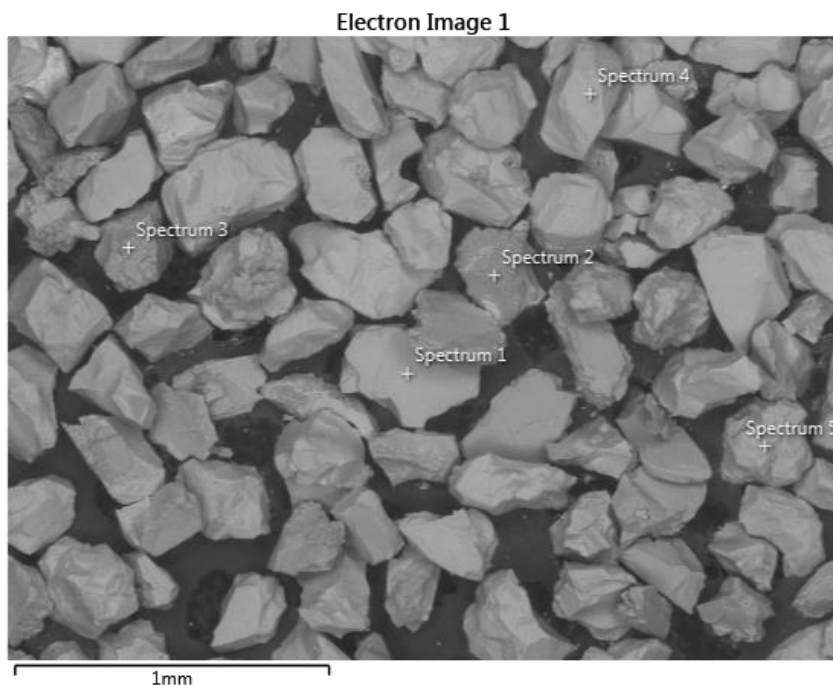
Granatni peski ali granati so skupina silikatnih mineralov s splošno formulo $X_3 Y_2 [SiO_4]_3$. Zgrajeni so iz silicijevi tetraedrov SiO_4 in aluminijevih oktaedrov AlO_6 . Po kemični sestavi so običajno razvrščeni v šest skupin: pirop, almandin, spesartin, grosular, andradit in uvarovit oziroma v aluminijevo in kalcijevo skupino.

Spadajo med otočne silikate s splošno formulo $X_3 Y_2 [SiO_4]_3$. X so najpogosteje dvovalentni kationi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} in Mn^{2+} , Y pa trovalentni kationi Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} in V^{3+} , ki skupaj z anioni $[SiO_4]^{4-}$ tvorijo oktaedrično in tetraedrično kristalno strukturo. Kristalizirajo v kubičnem kristalnem sistemu, se pravi da so vse tri kristalografske osi enako dolge in med seboj pravokotne. Granati se ne koljejo in se pod pritiskom ali udarcem razletijo na delce nepravilnih oblik.

Granati imajo zaradi zelo različne kemične sestave različno močne notranje vezi. Njihova trdota zato niha med 6,5 in 7,5. Trše vrste, na primer almandin, so dovolj trde, da se uporabljajo kot abrazivi. Granat je relativno inerten in ne reagira s snovmi, ki jih režemo (Fuller, 1997).

Za rezanje v vodni suspenziji se uporabljajo drobljeni granati, saj imajo najbolj ostre robove in so zaradi tega najprimernejši. Nastajajo z drobljenjem in mletjem kristalov, ki jih nato čistijo s prepihanjem z zrakom, magnetno separacijo, sejanjem in, če je potrebno, s pranjem.

Na obravnavani rezalni napravi se uporablja pesek velikosti 60 mesh. Kar po standardih pomeni povprečno velikost delcev 0,250 mm. Odstopanja velikosti delcev in sestava abrazivnih sredstev pa sta odvisna od proizvajalca.



Slika 4: Na sliki je prikazano abrazivno sredstvo za rezanje z vodnim rezalnikom, slikano z elektronskim mikroskopom Zeiss Supra 55 VP (Vir: Avtor,2015)

4.2. Vzorčenje

Vzorčenje je del analize, ki je specifičen za vsak tip vzorca, enako kot je analizna metoda specifična za določen tip spojine.

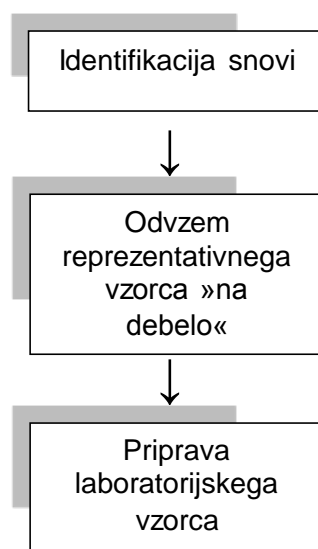
Vzorec, ki je namenjen laboratorijski analizi, predstavlja ponavadi le majhen del mnogo večjega prvotnega vzorca ali materiala, o katerem želimo izvedeti določene podatke. Sestava laboratorijskega vzorca se mora zato čim bolj skladati s povprečjem sestave prvotnega vzorca. Pripravo reprezentativnega dela prvotnega vzorca v analizni kemiji imenujemo vzorčenje (Bavcon Kralj, 2009).

Vzorčenje kompleksnih prvotnih vzorcev predstavlja glavni vir napak v smislu točnosti analize. Napake se pojavljajo predvsem pri vzorčenju velikih sistemov. Večino sistematskih in naključnih napak pri analitskem delu lahko pripišemo instrumentu, metodi in osebam. Sistematskim napakam se izognemo z umerjanjem inštrumenta s standardi, z uporabo referenčnih materialov in laboratorijskimi izkušnjami. Naključne napake, ki se kažejo v točnosti podatkov, pa odkrivamo s kontrolo spremenljivk, ki lahko vplivajo na meritev (prav tam).

Pravilno odvzet vzorec odpadnega materiala je osnova za kvalitetno izvedeno analizo odpadka. Vzorec mora biti odvzet po navodilih za vzorčenje in uporabo pravih tehnik vzorčenja. Če vzorec ni pravilno odvzet rezultati analiz niso točni.

Pred začetkom vzorčenja moramo pripraviti plan vzorčenja. Pripravimo ga po standardu SIST EN 14899:2006 in vsebuje podatke o vključenih strankah, ciljnih kontrole, podatke o odpadku, zdravstvene in varnostne ukrepe pri ravnanju z odpadkom ter pristop in tehnike vzorčenja.

Vzorčenje poteka v treh osnovnih korakih:



1. Identifikacija snovi (populacije) iz katere naj bi vzeli vzorec;
2. Odvzem reprezentativnega vzorca »na debelo« iz te populacije – ta naj bi bil po kemijski sestavi in porazdelitvi velikosti delcev enak originalni populaciji: za homogene raztopine, tekočine in pline je lahko relativno majhen, pri razsutih trdih snoveh ali kosovnih materialih pa naj bo čim večji in naj zajema material vseh velikosti;
3. Zmanjšanje vzorca na debelo na manjši, homogeni laboratorijski vzorec. Priprava laboratorijskega vzorca je tretji korak vzorčenja. Potrebna je zlasti pri razsutih in kosovnih materialih. V pripravo štejemo mečkanje/trenje, mletje, sejanje, mešanje in delitev homogeniziranega vzorca na manjše podvzorce. Tudi pri tem postopku so mogoče napake, do katerih pride zaradi segrevanja materiala med mletjem, izgube ali adsorpcije vlage, izgube nekaterih materialov v obliki prahu ipd. (CEN/TR 15310-5:2007).

4.2.1. Odvzem reprezentativnega laboratorijskega vzorca

Reprezentivni laboratorijski vzorec se odvzame na mestu shranjevanja odpadka in mora po sestavi ustrezati sestavi odpadka.

Vzorčna mesta določimo odvisno od velikosti in značilnosti sistema, ki ga obravnavamo. Določene sisteme lahko obravnavamo površinsko (na primer vzorčenje zemlje na kmetijskih površinah) tako, da čez celotno površino narišemo mrežo in nato naključno vzorčimo po posameznih kvadrantih. Sisteme, ki pa so naloženi v kupu pa moramo obravnavati celostno, saj se sestava vzorčevane snovi na površini in v notranjosti lahko razlikuje zaradi različnih vplivov (Bavcon Kralj, 2009).

Količino odvzetega laboratorijskega vzorca določimo v planu vzorčenja, in sicer glede na analitske zahteve. Določeno količino laboratorijskega vzorca pripravimo s tehniko četrtnjenja na mestu shranjevanja odpadka. Laboratorijski vzorec je z vidika vzorčenja odpadkov končni vzorec z vidika laboratorijskega testiranja pa predstavlja osnovni vzorec.

Laboratorijski vzorec pripravljen s četrtnjenjem, mešanjem, mletjem ali s kombinacijo operacij pa predstavlja testni vzorec. Del testnega vzorca odvajamo od skupnega testnega vzorca za izvedbo posameznih testnih meritev oziroma za analizo.

Kot zadnji korak predpriprave vzorca pripravimo njegove paralelke. Z analizo več paralelek nekega vzorca zagotovimo večjo zanesljivost določitve analita. Posamične paralelke homogenega laboratorijskega vzorca določimo s tehtanjem ali odmerjanjem volumna, pri tem pa moramo paziti na izvire napak: neprimerna temperatura vzorca, zelo higroskopen ali zelo vlažen vzorec, neprimerna uporaba naprav za tehtanje in odmerjanje volumna ipd. (Prosen, 2012).

4.2.2. Vzorčenje odpadka

Vzorčenje odpadka sem izvedel na mestu shranjevanja odpadka. Pred pričetkom vzorčenja sem pripravil plan vzorčenja, ki vsebuje podatke o vključenih strankah, ciljih kontrole, podatke o odpadku, zdravstvene in varnostne ukrepe pri ravnanju z odpadkom ter pristop in tehnike vzorčenja. Vzorcju sem določil tudi analizno številko oziroma oznako vzorca.

Preglednica 2: Plan vzorčenja (Vir: Avtor, 2015)

Lastnik odpadka	Acroni, d.o.o., Cesta Borisa Kidriča 44, 4270 Jesenice
Naziv odpadka	Abrazivno sredstvo
Odpadek je	V obsegu akreditacije
Kraj nastanka odpadka	Acroni, d.o.o., visokotlačni vodni rezalnik
Shranjevanje pred odvozom	Vreče
Količina odpadka	100 t/leto
Barva odpadka	Sivo-rdeča
Vonj odpadka	Nevtralen
Velikost delcev	Granulat
Homogenost po velikosti delcev	Homogen
Nasipna teža pri 293°K	2,093 kg/dm ³
Proces nastajanja odpadka	Rezanje
Način uporabe odpadka	Skladiščenje, odlaganje
Osebnostna varovalna oprema	Zaščitna delovna obleka, zaščitna očala in rokavice. V primeru prašenja suhega materiala je potrebno nositi tudi zaščitno masko
Masa vzorčevane populacije	6000 kg
Število inkrementov	40
Masa inkrementov	2 kg
Masa terenskega vzorca	80 kg
Število četrtinjenj	3
Masa laboratorijskega vzorca	2 x 4 kg
Oznaka vzorca	V-KO_9/13
Način vzorčenja	Naključno
Vzorčevalna oprema	Plastična podlaga, lopata, jekleni križ, vedro
Opis vzorčenja	Četrtinjenje
Konzervacija in transport	2x plastična vreča 4 kg, 2x prahovka 300 ml, 2x prahovka 100 ml, transport v zaprti plastični posodi

Na mestu shranjevanja odpadka sem tla prekril s plastično podlago in na njo s čisto lopato začel dajati odpadek eno lopato vrh druge. Ko sem prestavil zadostno količino vzorca na podlago sem ga razporedil na tri kupe. Enega od treh kupov sem z lopato razporedil enakomerno visoko po površini. Na sredino razporejenega odpadka sem dal jekleni križ in ga pritisnil navzdol tako, da sem odpadek razporedil na štiri dele. Z lopato sem odstranil nasprotni dve četrtini, preostali dve pa zopet zmešal in razporedil po podlagi. Proces sem ponavljal do količine odpadka potrebnega za vzorčenje.



Slika 5: Slika odpadka in prikaz načina shranjevanja odpadka v »jumbo« vreči (Vir: Avtor, 2015)



Slika 6: Reprezentativni vzorec (Vir: Avtor, 2015)

Preglednica 3: Vsebina zapisnika o vzorčenju (Vir: Avtor, 2015)

Stanje odpadka	odpadek je trden, homogen in vlažen, sestava je praškasta in zrnata
Barva odpadka	Sivo-rdeča
Vonj	Odpadek ima šibak vonj
Reaktivnost odpadka	Odpadek je negorljiv
Topnost v vodi	Odpadek je netopen v vodi in slabo topen tudi v drugih topilih

Podatki o vzorčenju:

Datum vzorčenja	12.4.2013
Ura vzorčenja	8:30
Vzorčenje iz	Vreče
Dostopnost odpadka	Enostavna z vseh strani
Vzorčevana količina	6000 kg
Čas nastajanja odpadka	2 meseca
Vzorčevalna oprema	Sonda, lopata, vedro, ponjava
Tehnike vzorčenja	Četrтинjenje
Število četrтинjen	3
Količina laboratorijskega vzorca	2x4 kg
Število inkrementov	40
Količina inkrementa	2 kg

Vremenske razmere v času vzorčenja:

Temperatura zraka	8 °C
Relativna vlažnost zraka	94 %
Padavine	dež

Podatki o shranjevanju, konzervaciji, zaščiti in prevozu vzorca:

Embalaza	2 x plastična vreča 4 kg, 2 x prahovka 300 ml, 2 x prahovka 100 ml
Oznaka vzorca	V-KO_9/13
Zaščita med prevozom	Zaprta plastična posoda

4.3. Analiza

Analiza odpadka visokotlačnega vodnega rezalnika je bila opravljena v kemijskem laboratoriju podjetja Acroni, s standardnimi metodami, ki so predpisane za analizo izlužka odpadkov. Uporabljene so bile validirane analizne metode.

4.3.1. Validacija analizne metode

Validacija je potrditev s preiskovanjem in zagotovitv učinkovitih dokazov, da so izpolnjene posebne zahteve za predvideno uporabo. Validacija metode je postopek dokazovanja karakteristik zmogljivosti in omejitev metode ter ugotovitev vplivov, ki lahko spremenijo te karakteristike. Validacija metode je postopek preverjanja, da je metoda primerna za reševanje določenega analiznega problema (Navodilo za validacijo analizne metode, Acroni).

Predpogoj za validacijo preskusne analitske metode pri delu v laboratoriju, so validirani instrumenti, ustrezni delovni prostori in usposobljeno osebje.

Metode, ki jih mora laboratorij validirati:

- nestandardne metode,
- metode, ki jih je razvil sam,
- standardne metode, ki jih uporablja zunaj njihovega predvidenega obsega,
- razširjene in modificirane standardne metode.

Obseg validacije in revalidacije je odvisen od narave sprememb, ki smo jih pri validaciji upoštevali oziroma od okoliščin, v katerih se metoda uporablja.

Za začetek validacije analizne metode je potrebna definicija problema in izdelava delovnega načrta. Na podlagi zahtev naročnika in laboratorijske izkušnje je treba določiti analitske zahteve, izbrati metode in tehnike uporabljene za validacijo. Priporočljiva je uporaba standardnih metod (prav tam).

Sledi izvedba meritev in uporaba več statističnih metod in testov, s katerimi se ovrednoti karakteristike zmogljivosti in omejitve preskusne metode. Določi se tudi vplive, ki lahko te karakteristike spremenijo (prav tam).

Po opravljenih meritvah in statističnih izračunih za določitev posameznih parametrov validacije se pripravi poročilo o validaciji. Poročilo je sestavljeno iz naslovne strani, namena validacije, opredelitve kriterijev, opisa analitskega postopka, validacije umeritvenega postopka določanja validacijskih parametrov in iz sistema kontrole kakovosti ter zaključka (prav tam).

Pri validaciji metode, se določi naslednje parametre: selektivnost, linearnost, občutljivost, mejo zaznavanja, mejo določanja, linearnost, delovno območje, točnost, natančnost, ponovljivost in obnovljivost ter odpornost in robustnost.

Selektivnost

Selektivnost je sposobnost preizkusne metode, da razlikuje med analitom, ki ga določamo, in ostalimi substancami, prisotnimi v vzorcu. Odvisna je od principa detekcije, ki jo uporabljamo, spreminja pa se v odvisnosti od vrste komponente.

Določamo jo tako, da analiziramo različice istega vzorca. Pripravimo in analiziramo čiste raztopine prisotnih substanc in preiskovane vzorce z dodatkom nečistoč ali motečih snovi. S tem dobimo informacijo o tem ali na merjen signal analita vpliva še katera druga komponenta iz mešanice.

Linearnost

Linearnost metode je sposobnost metode, da v določenem koncentracijskem območju daje odzive, ki so sorazmerni s koncentracijo analita v vzorcu. Za določitev si pomagamo z uporabo referenčnih materialov in standardov. Postopek pa preverimo s pripravo večih umeritvenih krivulj, katerim s statističnimi testi preverimo linearnost.

Občutljivost metode

Odvisna je od ločljivosti instrumenta, ki ga uporabljamo. Definira pa jo zveza med spremembo odziva instrumenta in spremembo koncentracije merjenega vzorca. Določimo jo lahko z merjenjem vzorcev različne koncentracije do najmanjše razlike, ki jo instrument še zazna, ali pa jo določimo iz umeritvene krivulje.

Meja zaznavanja – LOD

Meja zaznavanja predstavlja najnižjo koncentracijo vzorca, ki jo z instrumentom še lahko zaznamo. Pod mejo zaznavanja je določitev koncentracije problematična, saj ne moremo z gotovostjo ločiti signala vzorca od ozadja.

Meja določanja – LOQ

Je višja od meje zaznavanja in predstavlja najnižjo koncentracijo, ki jo lahko z instrumentom točno in natančno določimo.

Delovno območje

Je območje med najnižjo in najvišjo koncentracijo analita, za katero lahko določimo točnost, natančnost in ponovljivost.

Točnost

Pove nam, kako se izmerjeni rezultat koncentracije analita v vzorcu ujema s sprejeto vrednostjo. Točnost določimo z meritvijo koncentracije certificiranega referenčnega materiala in primerjavo rezultata s sprejeto vrednostjo.

Natančnost

Je stopnja ponovljivosti meritve. Pove nam kako se meritve paralelk med seboj ujemajo oziroma koliko nihajo.

Ponovljivost in obnovljivost

Ponovljivost nam podaja natančnost rezultatov pod enakimi pogoji, obnovljivost pa je natančnost meritev pri spremenjenem enem ali več pogojev.

Robustnost in odpornost

Podajata vpliv sprememb metod in izvedb analize na natančnost in točnost rezultata. Metoda je robustna in odporna, kadar dobimo primerljive rezultate merjenega analita pri različnih spremembah pogojev metode (robustnost) oziroma pogojev izvedbe analize (odpornost).

4.3.2. Priprava vzorcev na analizo

Po vzorčenju sem odvzete vzorce odpeljal v prostor za pripravo vzorcev, kjer sem pripravil testne vzorce za potrebe analiz. Vzorce sem ob prihodu najprej stehal. Nato sem eno paralelko vzorca zaprl, deklariral in shranil za primer ponovitve ali dodatnih analiz. Odpadek sem homogeniziral z ročnim mešalom. V čisto kovinsko posodo volumna 1 dm³ sem dal vzorec in ga stehal za določitev gostote oziroma nasipne teže. Določitev sem izvedel po interni metodi podjetja Acroni, prirejeni po metodi SIST ISO 1013:1998 Coke – Determination of bulk density in a large container. Iz ostalega vzorca pa sem pripravil testne vzorce, ki sem jim določil tudi analizno številko.

Analizna številka vzorca: 4173

Nasipna teža vzorca: 2,093 kg/dm³



Slika 7: Določitev nasipne teže vzorca (Vir: Avtor, 2015)

- Za analize kovin in ostalih parametrov sem pripravil 3 paralelke po 500 g vzorca v plastične posode volumna 1 l.
- Z analizo TOC sem pripravil vzorec v veliko vijalo. Pripravil sem tri paralelke po pol vijale vzorca iz velike prahovke 300 ml.
- Za potrebe analize žarilne izgube pa sem pripravil tri paralelke vzorca v velike vijale iz plastične vreče.

Vse pripravljene testne vzorce sem opremil z analizno številko in označil analizne parametre. Tako pripravljene in označene vzorce, sem skupaj s spremnim listom predal v laboratorij. Vzorec v mali prahovki 100 ml pa sem poslal Zavodu za zdravstveno varstvo Kranj za analizo vsebnosti živega srebra.



Slika 8: Označen laboratorijski vzorec pripravljen za analizo (Vir: Avtor, 2015)

4.3.3. Določitev razmerja med suhim ostankom in vsebnostjo vlage

Analizna metoda: SIST ISO 14346:2007 Characterization of waste - Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content

Uporabljena oprema:

- Sušilnik Binder
- Analitska tehnica AG 245 Mettler

Merilno območje: ni določeno

Definicija:

Razmerje med suhim ostankom in vsebnostjo vlage nam na podlagi sušenja in gravimetrije poda podatek o količini vlage v vzorcu. Končni rezultat je podan kot sušilna izguba in vsebnost vlage v %.

Princip:

Maso suhega ostanka določimo s sušenjem dela testnega vzorca, ki mora ustrezati kriteriju velikosti delcev. Vzorec sušimo pri $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 uri v platinasti šali. Vzorec sušimo do konstantne mase. Izvedemo paralelni testni meritvi. Na podlagi razlike v masi izračunamo sušilni ostanek in vsebnost vlage po spodnji enačbi.

Izračun sušilnega ostanka (sušine) v %:

$$\text{Suhi ostanek (105 } \pm \text{ 5 }^\circ\text{C 2 uri)} = 100 \times (m_{\text{suš. vz}} / m_{\text{osn. vz}})$$

$m_{\text{suš. vz}}$ – masa sušenega vzorca (kg)

$m_{\text{osn. vz}}$ – masa osnovnega vzorca (kg)

Izračun vsebnosti vlage v vzorcu v %:

$$\text{vsebnost vlage (105 } \pm \text{ 5 }^\circ\text{C 2 uri)} = 100 \times (m_{\text{osn. vz}} - m_{\text{suš. vz}}) / m_{\text{osn. vz}}$$

4.3.4. Analiza izlužka odpadka

Standard SIST EN 12457-4 opredeljuje in določa primerjalne teste, ki podajo informacije o izluženju granuliranih odpadkov, muljev in žlinder pod pogoji, ki jih testna metoda predpisuje (RAZMERJE TEKOČI/TRDNI DEL; 10 l/kg suhe snovi). Namenjen je testiranju odpadnih materialov in žlinder z velikostjo delcev pod 10 mm (z ali brez redukcije delcev).

Standardna metoda je bila razvita predvsem za preiskave neorganskih sestavin iz odpadkov, ne obravnava pa nekaterih delnih karakteristik nepolarnih organskih sestavin in posledic mikrobioloških procesov v organskih razgradljivih odpadkih. Metoda se uporablja tudi za določitev in sestavo odpadnega materiala, ki se pri pogojih metode izlužijo v vodo. Produkt testiranja, ki ga predpisuje ta standardna metoda je izlužek, katerega fizikalne in kemijske karakteristike določimo z uporabo ustreznih standardnih metod (SIST EN 12457-4).

Osnovni mehanizem izluževalnih testov je raztapljanje vodotopnih komponent odpadnega materiala pri izluževanju v vodo, kar predstavlja potencialno nevarnost ekološke kontaminacije okolja pri odlaganju le-teh. Namen izluževalnih testov je identifikacija in kvantitativna določitev topnih sestavin odpadnih materialov (SIST EN 12457-4).

4.3.5. Izluževanje

Testnemu delu vzorca brez predhodne obdelave (dimenzija delcev pod 10 mm), sem dodal predpisano količino vode v skladu s predpisom standarda SIST EN 12457-4. Standard temelji na predpostavki, da je doseženo (ali skoraj doseženo) ravnovesje med tekočo in trdno fazo v času izluževalnega testa. Trdni ostanek sem po končanem izluževanju odstranimo s filtracijo preko filtra z dimenzijo por 0,45 μm .

Izluževalne teste sem opravljal v testnih steklenicah volumna 1 l. Doseči sem moral razmerje med izluževalno raztopino in testnim vzorcem (suhim delom) 10:1.

$$L / S = (10 \text{ l/kg } (\pm 2 \%))$$

Zatehtal sem osnovni nesušeni vzorec tako, da je njegova masa ustrezala $0,090 \pm 0,005$ kg suhega vzorca z odstopanjem $\pm 0,001$ kg. Količino zatehtanega nesušenega vzorca sem izračunal po spodnji enačbi;

Zatehta nesušenega vzorca (kg) = $100 \times 0,090$ (kg) / suhi ostanek (%)

Zatehti vzorca v testni steklenici sem na laboratorijski tehtnici dodal ustrezno količino izluževalne raztopine (vode) do 990 g, da sem dobil razmerje L / S = 10 / 1. Upoštevati je potrebno, da je vzorec nesušen in vsebuje določeno količino vode. Zato sem točno količino izluževalne raztopine določil s formulo;

Razmerje L / S = 10 / 1 = 900 / 90

$L = 0,990$ kg – (100 x 0.090 kg / suhi ostanek (%))

L - količina tekoče faze (izluževalne raztopine) (kg)

Količina izluževalne raztopine potrebne za izluževanje 0,090 kg suhega vzorca pri razmerju L / S = 10 / 1 je 0,886 kg. Masa nesušenega vzorca, z vsebnostjo vlage 13,11 % potrebnega za izluževanje je 0,104 kg.

Steklenice sem zaprl z inertnimi pokrovi in vstavil v stresalnik GFL 3040. Število obratov sem nastavlil na 10 obratov/minuto in izvajal izluževanje 24 h ± 0,5 h.



Slika 9: Stresalnik GFL 3040 z vstavljenimi izluževalnimi steklenicami (Vir: Avtor, 2015)

Slepi vzorec

0,95 volumna izluževalne tekočine vode sem prenesel v testno posodo in izvajal celotno proceduro izluževanja.

Izlužek slepe probe mora izpolnjevati naslednje zahteve:

- Koncentracija parametra, ki ga določamo v izlužku v slepi probi ne sme presegati 20 % vrednosti LOQ za posamezne testne parametre v izlužku.
- V primeru, da slepi vzorec ne ustreza temu kriteriju, je potrebno zmanjšati stopnjo kontaminacije pri izvedbi izlužilne analize. Rezultatov slepega vzorca ne odbijamo od rezultatov izlužilnih testov.

4.3.6. Ločevanje faz

Testne steklenice sem po izteku časa izluževanja pustil stati približno 15 minut, da se je sediment ločil od lužilne raztopine. Lužilno raztopino sem filtriral na vakuumskem filtrnem sistemu skozi membranske filtre z dimenzijo por 0,45 µm.

V primeru, da filtracije ni mogoče izvesti v roku 1 ure, uporabimo ustrezno metodo ločevanja trdne in tekoče faze ter postopek podrobno opišemo v testnem poročilu. Pred filtracijo ni dovoljeno dodajanje aditivov lužilni raztopini.

Čas usedanja pred filtracijo: 1 h

Čas filtracije: 1,5 h

Po filtraciji sem izmeril volumen filtriranega izlužka in izvedel meritve temperature (po metodi SIST DIN 38404-4:2000 - German standard methods for analysing of water, waste water and sludge; Physical and physical-chemical parameters (Group C); Determination of temperature (C4)) , pH vrednosti (po metodi ISO 10523:2008 Water quality – Determination of pH) in elektroprevodnosti (po metodi SIST EN 2788:1998 Water quality – Determination of electrical conductivity). Ti parametri so pomembni za oceno karakteristike izvedenih izluževalnih testov.

Izlužek sem po izvedenem izluževanju razdelil na šest vzorcev za izvedbo zahtevanih analiz in dva rezervna vzorca. Podvzorci, katerih analize nisem opravljal takoj, sem konzerviral z 2 ml HNO₃ 1:1, ustrezno označil, zaprl in shranil.

Vrednosti posameznih parametrov v izlužkih, ki jih pridobimo z izvedbo izlužnih testov se podajajo v mg/l. Končni rezultat je izražen kot količina posameznega parametra v izlužku glede na skupno maso v mg/kg suhe snovi. Izračun vsebnosti izluženega dela iz odpadnega materiala glede na suhi vzorec osnovnega materiala se opravi po spodnji enačbi.

$$A = C \times [(L / m_{\text{suš. vz}} \text{ (kg)}) + (\text{vsebnost vlage (\%)} / 100)]$$

A – količina izlužene komponente pri razmerju Tekočina (izluževalna raztopina) / Vzorec (trdna snov)

C – koncentracija posameznega parametra v izlužku (v mg/l)

L – volumen izluževalne raztopine v l

m_{suš. vz} – masa suhega dela testnega vzorca v kg

vsebnost vlage – razmerje vsebnosti vlage v % glede na suho snov

4.3.7. Naprave uporabljene za izvedbo laboratorijskih meritev

Tehnica: Analitska tehnica AG 245 Mettler

Sušilnik: Sušilnik Binder

Žarilna pečica: Aurodent tip 4206

Aparat za merjenje TOC: Analyzer multi N/C 2100 S modul HT 1300

Stresalnik: GFL 3040

pH meter: pH-meter MPC 227 Mettler z merilno elektrodo Inlab 413 (za merjenje pH) in merilno elektrodo 717 (za merjenje elektro prevodnosti)

Ionski kromatograf: IC-882 Methrom; predkolona: kolona Metrosep A SUPP 5

Spektrofotometer: ICP-OES Optima 2000 DV

4.3.8. Meritve arzena, barija, kadmija, celotnega kroma, bakra, molibdena, niklja, svinca, antimona, selena in cinka z atomsko spektroskopijo

Analizna metoda: ISO 11885:2007 - Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

Uporabljena oprema:

- Spektrofotometer ICP-OES Omega 2000 DV Perkin Elmer

Preglednica 4: Tehnične lastnosti aparata (Vir: Avtor, 2015)

Priključna napetost	200-240 V
Priključna moč	2800 W
Čistilni plin	N ₂ (99,999 %)
Plin za plazmo	Ar (99,999 %)
Pretok čistilnega plina (N ₂)	2,75 do 8,25 bar
Pretok plina za plazmo (Ar)	7,5 bar

Merilno območje:

- 0,25-1500 mg/kg s.s. (železo)
- 0,003-100 mg/kg s.s. (kadmij, svinec)
- 0,10-100 mg/kg s.s. (celotni krom, baker, molibden, nikelj, selen, cink)
- 0,05-100 mg/kg s.s. (antimon)

Definicija:

Metoda je definirana kot analitska metoda za določanje ionov kovin s spektrofotometrom z induktivno sklopljeno plazmo.

Princip:

Vzorci s pomočjo avtomatskega vzorčevalnika injiciramo v plamen argonske plazme, kjer pride do atomizacije in ionizacije ionov in atomov v vzorcu. Vzbujeni ioni pri vračanju na osnovni nivo oddajo energijo v obliki svetlobe. Spektrofotometer svetlobo s pomočjo prizem loči na posamezne valovne dolžine, ki jih usmeri na detektor, od koder signal potuje na zapisovalnik. Ta odda signal računalniku, ki nam določi koncentracijo analita v vzorcu.

Meritve sem opravljal na optičnem emisijskem spektrofotometru z induktivno sklopljeno plazmo z uporabo »cross-flow« razpršilca in avtomatskega vzorčevalnika. Meritve sem izvajal en dan po pripravi izlužkov. 150 ml izlužka sem konzerviral z 2 ml HNO₃ 1:1 in shranil pri temperaturi nižji od 4 °C. Pred začetkom meritve sem v bučko 50 ml dal 2 ml HNO₃ 1:1 in preli z izlužkom do oznake, saj mora biti vzorec kisel za merjenje. Vzorec sem dobro premešal in ga preli v vijale za potrebe merjenja na spektrofotometru.



Slika 10: Spektrofotometer z induktivno sklopljeno plazmo (Vir: Avtor, 2015)

Osnova delovanja spektrofotometra:

Vsak atom ima točno določeno število orbital (mesta, na katerih se najverjetneje nahajajo elektroni). Orbitale imajo določen energijski nivo, in tiste ki so bolj oddaljene od jedra imajo višji energijski nivo.

Pri atomski spektroskopiji atomu na osnovnem nivoju v obliki toplote dovedemo dovolj energije, da elektron preskoči na višji energijski nivo. Tako stanje imenujemo vzbujeno stanje. Elektron v vzbujenem stanju je nestabilen. Da se elektron vrne na osnovni energijski nivo, mora oddati višek energije. Odda jo v obliki elektromagnetnega valovanja (svetlobe). Pri atomski spektroskopiji merimo intenziteto te oddane svetlobe.

V primeru, da je elektronu dovedena dovolj visoka energija, se bo le ta ločil od atoma in ostal bo ion s pozitivnim nabojem. Ta proces se imenuje ionizacija. Ionizacijska energija je specifična za vsak element. Valovno dolžino elektromagnetnega valovanja podaja Planckova enačba:

$$E = h \times v = \frac{h \times c}{\lambda}$$

h – Planckova konstanta = $6,3 \times 10^{-34}$ Js

v – frekvenca elektromagnetnega valovanja (s^{-1})

c – svetlobna hitrost = 3×10^8 m/s

λ – valovna dolžina (nm)

Pri atomski spektroskopiji z induktivno sklopljeno plazmo se za ionizacijo vzorcev uporablja argonska plazma, ki je ionizirajoč električno prevoden plin. Vzorec v aerosolu pošiljamo skozi plamen argonske plazme. Plazma je plin, ki smo mu z električno tuljavo dovedli dovolj energije da ionizira. Spektroskop vsebuje tudi razpršilec, ki pravokotno na plamen plazme prši aerosol vzorca. Ko pride vzorec v stik s plazmo topilo v vzorcu izhlapi, vzorec pa ostane kot mikroskopsko majhni delci soli. Delci se uparijo v plin individualnih molekul in dalje disociirajo v atome. Proces imenujemo atomatizacija.

Atomi nato po procesu ionizacije, torej vzbujanja atomov in ionov, pri vračanju na osnovni energijski nivo oddajo večbarvno svetlobo, ki jo je treba ločiti na posamezne valovne dolžine. Za izločenje moteče svetlobe, ki pade na detektor se uporabljajo prizme, ki ločijo oddano svetlobo na zelene valovne dolžine. Svetloba nato potuje do detektorja, na katerem so slikovni elementi »piksli«. Slikovni elementi se odzivajo na fotone, ki padejo nanj tako, da proizvedejo elektrone. Proces imenujemo fotoefekt. Oddani elektroni iz detektorja potujejo do zapisovalnika, kjer se določen čas (čas integracije) nabirajo kot električni naboj.

Po končanem času integracije električni naboj iz zapisovalnika potuje v računalnik, ki podatke obdela in nam poda končni rezultat (Boss in Keneth, 1999).

4.3.9. Določitev žarilne izgube

Analizna metoda: SIST EN 12879:2001 - Characterization of sludges - Determination of the loss on ignition of dry mass

Uporabljena oprema:

- Žarilna pečica: Aurodent tip 4206
- Analizna tehtnica AG 245 Mettler

Merilno območje: Merilno območje ni določeno

Definicija:

Meritev žarilne izgube nam na podlagi žarjenja in gravimetrije poda podatek o količini organske snovi v suhem vzorcu odpadka. Končni rezultat je podan kot žarilna izguba oziroma vsebnost organske snovi v %.

Princip:

Žarilno izgubo v vzorcu določimo z žarjenjem 1,00 g suhega vzorca. Vzorec mora imeti primerno velikost delcev pod 200 μm . Vzorec v žarilni peči žarimo pri $550 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ v platinasti šali 1 h, do konstantne mase. Izvedemo paralelni testni meritvi. Na podlagi razlike v masi vzorca pred in po žarjenju določimo žarilno izgubo.

Enačba za izračun žarilne izgube:

$$\text{Žarilna izgube (\%)} = [(m_{\text{suš. vz.}} - m_{\text{žar. vz.}}) / (m_{\text{suš. vz.}} - m_{\text{pt.}}) \times 100]$$

$m_{\text{suš. vz.}}$ – masa sušenega vzorca in platinaste šale

$m_{\text{žar. vz.}}$ – masa žarjenega vzorca in platinaste šale

$m_{\text{pt.}}$ – masa platinaste šale

4.3.10. Meritve kloridov in sulfatov

Analizna metoda: SIST EN ISO 10304-1:2009 - Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate

Uporabljena oprema:

- Ionski kromatograf Methrom IC-882
- kolona: METROSEP A SUPP 5

Merilno območje: 0.25-1.50 mg/l

Definicija:

Standardna metoda ISO 10304-1 je definirana kot analitska metoda za določevanje F^+ , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , in SO_4^{2-} ionov v pitni vodi, podtalnici, površinskih tekočih vodah, izlužkih in odpadnih vodah.

Princip:

Kromatografske metode so vrsta analitskih tehnik, ki spadajo med separacijske metode in se uporabljajo v analizi kemiji za kvalitativno in kvantitativno določevanje analitov v vzorcih. Tekočinska ionska kromatografija za določanje anionov v vodi predstavlja fizikalno kemijski proces ločevanja posameznih anionov s porazdelitvijo le teh med stacionarno fazo (nosilec-anionski izmenjevalec) in mobilno fazo (eluent) na osnovi polarnosti faz. Pogoji za

ločitev faze z uporabo metode ionske kromatografije (IC) je različnost faktorjev kapacitete posameznih anionov. Učinkovitost procesa separacije kromatografskega sistema pa podaja faktor selektivnosti. Tehnika določevanja anionov z uporabo supresije, pri kateri z uporabo kationskih izmenjevalcev po ločitvi na koloni, pride do zamenjave kationov z vodikovimi ioni, omogoča določevanje nižjih koncentracij posameznih anionov s povečanjem njihove elektroprevodnosti, ki jo merimo s preciznim elektroprevodnostnim detektorjem. Uporaba supresorja pa zmanjša tudi elektroprevodnost eluenta.

Uporabnost metode:

Metoda je uporabna za določevanje anionov v pitnih vodah, površinskih vodah ter nizko in srednje onesnaženih odpadnih vodah in izlužkih odpadkov.

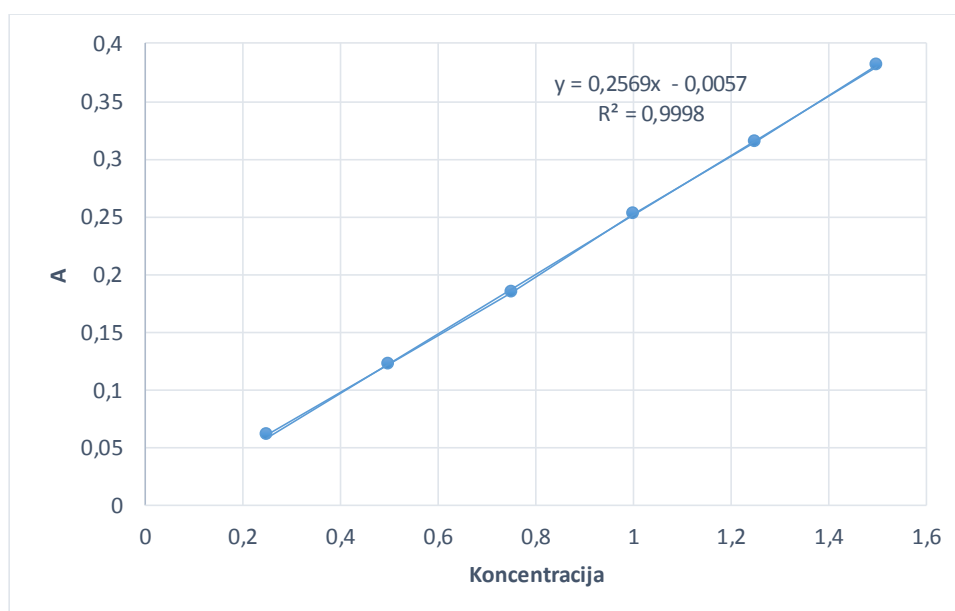
Preglednica 5: Meje zaznavanja, meje določevanja in območje določevanja (Vir: Avtor, 2015)

Parameter	LOD (teoretična) mg/l	LOQ (teoretična) mg/l	LOQ (praktična) mg/l	Delovno območje mg/l
Fluorid	0,01	0,03	0,25	0,25-1,50
Klorid	0,02	0,07	0,25	0,25-1,50
Sulfat	0,04	0,14	0,25	0,25-1,50

Meritve na ionskem kromatografu sem opravljal takoj, po štirih in po osmih dneh.

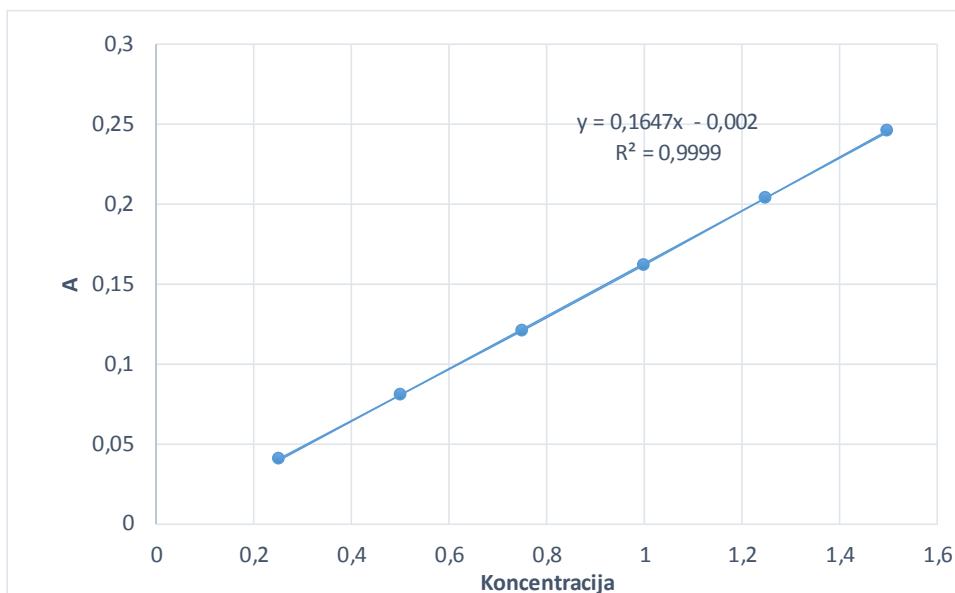
Umeritvene krivulje za fluorid, klorid in sulfat v območju od 0,250 do 1,500 mg/l:

Umeritvene krivulje so narejene s standardi v koncentracijskem območju od 0,250 do 1,500 mg/l.



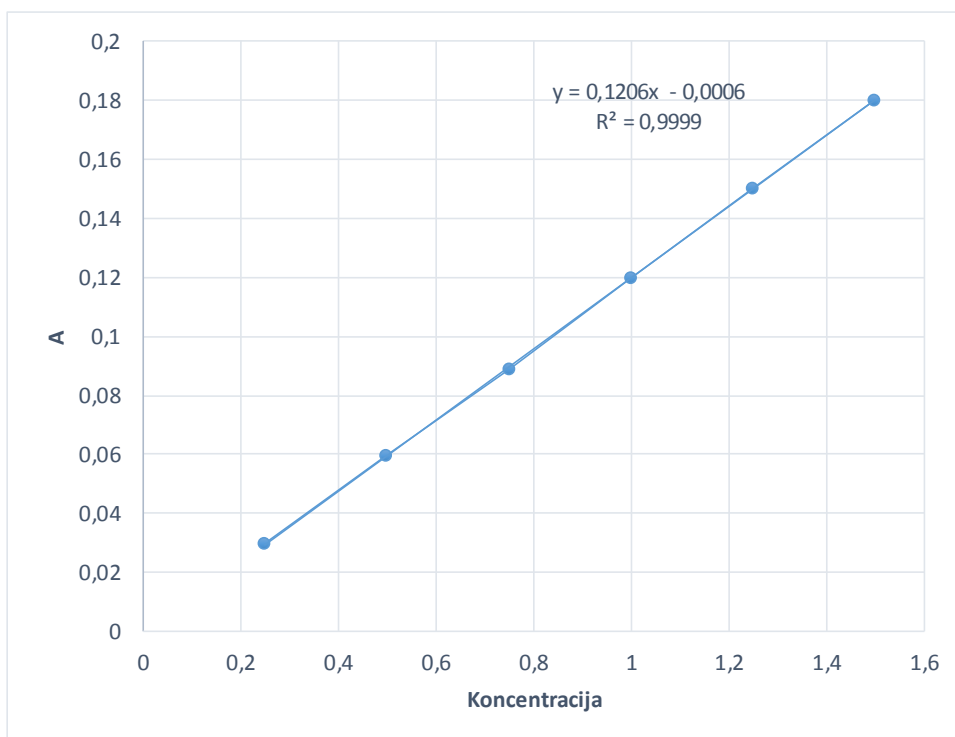
Slika 11: Umeritvena krivulja za fluorid (Vir: Avtor, 2015)

Enačba umeritvene krivulje je $y = 0,2569x - 0,0057$, z natančnostjo $R^2 = 0,9998$.



Slika 12: Umeritvena krivulja za klorid (Vir: Avtor, 2015)

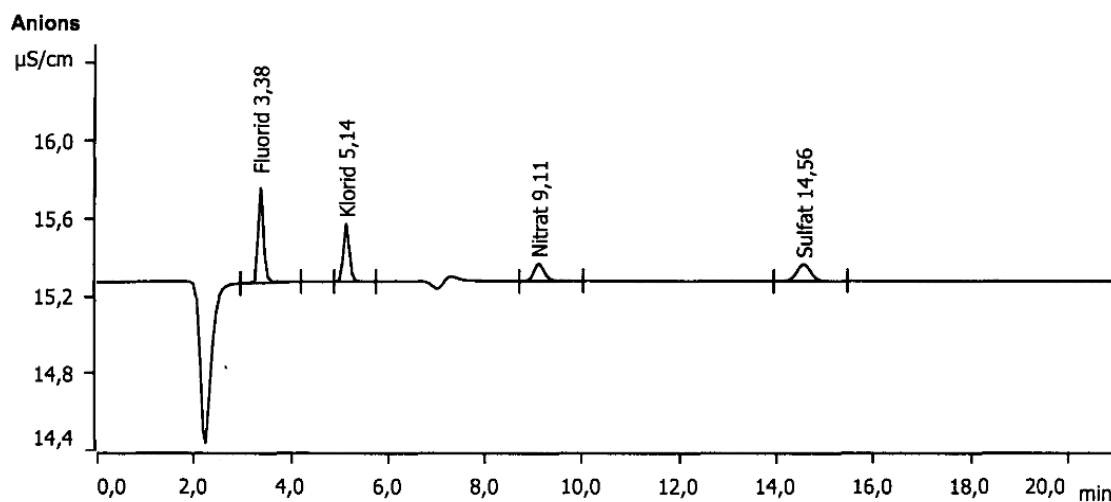
Enačba umeritvene krivulje je $y = 0,1647x - 0,002$, z natančnostjo $R^2 = 0,9999$.



Slika 13: Umeritvena krivulja za sulfat (Vir: Avtor, 2015)

Enačba umeritvene krivulje je $y = 0,1206x - 0,0006$, z natančnostjo $R^2 = 0,9999$.

Graf meritev standardne raztopine koncentracije 0.250 mg/l in določitev retencijskih časov.



Slika 14: Kromatogram standardne raztopine s koncentracijo 0,250 mg/l (Vir: Avtor, 2015)

Fluorid se izloči iz kolone z retencijskim časom 3,38 min, klorid z 5,14 min in sulfat z 14,56 min. Na sliki 10 je prikazan kromatograf posnet z ionskim kromatografom.



Slika 15: Ionski kromatograf z avtomatskim vzorčevalnikom (Vir: Avtor, 2015)

4.3.11. Meritve sulfatov z ionoselektivno elektrodo

Analizna metoda: ISO 10359-1:1992 - Water quality -- Determination of fluoride -- Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water

Uporabljena oprema:

- pH/ion meter ORION 4 STAR
- Ionoselektivna (F^-) elektroda; ORION sure flow 9609BNWP

Merilno območje: 0,20-5,00 mg/l

Definicija:

Metoda je definirana kot analizna metoda za določevanje raztopljenega fluorida v pitnih in nizko koncentriranih vodah z uporabo elektrokemijske tehnike.

Princip:

Ko pride fluoridna ionoselektivna elektroda v stik z raztopino, ki vsebuje fluoridne ione, med merilno in referenčno elektrodo nastane razlika v potencialu. Ta vrednost potencialne razlike je sorazmerna z logaritmom vrednosti aktivnosti fluoridnega iona skladno z Nernstovim potencialom. Temperatura vzorca lahko vpliva na razliko potencialov, zato mora biti ta enaka med kalibracijo in celotnim procesom merjenja. Aktivnost fluoridnih ionov je prav tako odvisna od vrednosti pH. Vzorec mora za merjenje imeti pH med 5 in 7. Za uravnavanje pH vzorca se uporabljajo posebni pufri.

4.3.12. Določanje elektroprevodnosti

Analizna metoda: SIST EN 27888:1998 - Water quality - Determination of electrical conductivity

Uporabljena oprema:

- pH-meter MPC 227 Mettler z elektrodo Inlab 717

Merilno območje: 5 μ S-20 mS/cm

Definicija:

Elektroprevodnost, je recipročna vrednost električne upornosti, ki jo merimo pri določenih pogojih. Izražamo jo v simensih na meter ali mikrosimensih na centimeter. 1 S/m = 10^4 μ S/cm.

Princip:

Elektroprevodnost je merilo prevodnosti ionov, ki so prisotni v vzorcu. Odvisna je do koncentracije ionov, narave ionov, temperature in viskoznosti raztopine. Zaradi odvisnosti elektroprevodnosti od temperature, se rezultat podaja pri temperaturi 25 °C. Za izračun točne elektroprevodnosti moramo uporabiti temperaturni korekcijski faktor.

Novejši konduktometri za merjenje elektroprevodnosti imajo vgrajeno korekcijo elektroprevodnosti zaradi različne temperature. Kljub temu je priporočljivo, da je temperatura vzorca čim bližji referenčni temperaturi, saj s tem odstranimo napake, ki izvirajo iz korekcije temperature.

Elektroprevodnost vzorcev izlužka sem meril manj kot štiri ure po končanju izluževanja.

4.3.13. Določanje pH vrednosti

Analizna metoda: SIST ISO 10532:2008 - Water quality - Determination of pH

Uporabljena oprema:

- pH-meter MPC 227 Mettler z elektrodo Inlab 413

Merilno območje: 3,00-10,0

Definicija:

Vrednost pH je definiran kot negativni dekadični logaritem oksonijevih ionov $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Princip:

Meritve pH izvajamo s pH metrom. PH meter je elektronski voltmeter z veliko notranjo upornostjo. Pred meritvami vzorcev, moramo pH meter kalibrirati z ustreznimi pufri. Naprava nam na podlagi izmerjene upornosti določi pH vrednost merjenega vzorca.

Vrednost pH v izlužku odpadka sem meril manj kot 4 ure po opravljenem izluževanju.

4.3.14. Meritev celotnih raztopljenih snovi

Analizna metoda: SIST EN 15216:2008 Characterization of waste - Determination of total dissolved solids (TDS) in water and eluates

Uporabljena oprema:

- Sušilnik Binder
- Analizna tehtnica AG 245 Mettler

Merilno območje: 10-20000 mg/kg s.s.

Definicija:

Celotne raztopljene snovi v izlužku odpadka nam podajo masno koncentracijo vseh raztopljenih trdnih snovi v izlužku.

Princip:

Določitev celotnih raztopljenih snovi v izlužku je gravimetrična analiza, ki jo izvajamo s pomočjo izparevanja in sušenja. Določeno količino izlužka prenesemo v čisto, osušeno in stehtano izparilnico. Izlužek v sušilniku izparevamo in sušimo do konstantne mase. Na koncu iz razmerja med maso ostanka in volumnom vzorca, ki smo ga uporabili za izvedbo analize izračunamo količino celotnih raztopljenih snovi v izlužku. Meritve izvajamo v paralelkah.

Meritve celotnih raztopljenih snovi sem opravljal manj kot 4 ure po pripravi izlužka.

4.3.15. Meritev celotnega organskega ogljika - TOC in raztopljenega organskega ogljika – DOC

Analizna metoda: SIST ISO 8245:2000 Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)

Uporabljena oprema: Analyzer multi N/C 2100S z modulom HT 1300

Merilno območje:

- TOC; 0,1-100 % mase s.s.
- DOC; 50-5000 mg/kg s.s.

Definicija:

Celoten organski ogljik (TOC) nam poda delež organsko vezanega ogljika v testnem vzorcu odpadka.

Raztopljeni organski ogljik (DOC) pa nam poda količino organsko vezanega ogljika, ki se je raztopil v izlužku odpadka.

Princip:

Celoten organski ogljik v trdnem testnem vzorcu merimo v keramični cevi v atmosferi kisika. Vzorce odpadka zatehtamo v keramične ladjice na analizni tehtnici in jih nakisamo, da sem izločil anorganski ogljik. Vzorec vstavimo v sežigalno komoro, kjer pri visoki temperaturi

zgori v toku zraka in prisotnosti katalizatorja. Sežigna temperatura mora biti dovolj visoka, da se ves ogljik pretvori v CO₂. Sproščeni ogljik merimo z IR detektorjem in ga izrazimo kot ogljik. Pred pričetkom meritev moramo aparaturo kalibrirati s standardom KCO₃.

Pri merjenju raztopljenega organskega ogljika je princip merjenja enak merjenju celotnega organskega ogljika, vendar se v tem primeru v sežigno komoro s pomočjo avtomatskega vzorčevalnika brizga vzorec izlužka v tekoči obliki. Vzorec pred merjenjem prav tako nakisamo, da izločimo anorganski ogljik.



Slika 16: Na sliki je prikazan analizator za določitev DOC v tekočih vzorcih (levo), in analizator za določitev TOC v trdnih vzorcih (desno) (Vir: Avtor, 2015)

4.4. Napake pri delu

Ocena odpadka je dolg in kompleksen proces, pri katerem sodeluje več oseb in veliko različnih analiznih metod. Zaradi vseh različnih pogojev, ki vplivajo na proces in izvedbo ocene odpadka, pri delu lahko prihaja do napak. Vsi postopki, tudi najbolj preprosti, ki so prisotni pri vzorčenju, pripravi in analizi odpadka so podvrženi napakam. Razlikujemo med tremi vrstami napak. Poznamo velike, naključne in sistemske napake:

- **Velike napake** po navadi hitro opazimo oziroma odkrijemo. To so napake, ki so tako resne, da nimamo druge izbire, kot da eksperiment popolnoma opustimo in začnemo znova. Primeri so lahko popolna okvara instrumenta, če pomotoma opustimo, zavržemo vzorec, če vzorčimo napačen odpadek ali pa med potekom eksperimenta odkrijemo, da je reagent, za katerega smo mislili, da je čist, močno onesnažen.
- **Naključne napake** so vedno prisotne in so posledica majhnih nekontroliranih napak, ki se jim ne moremo izogniti. Vsak del analize je vir določenih naključnih napak, te povzročijo, da posamezni rezultati padejo na obeh straneh povprečne vrednosti. Če so naključne napake majhne, je rezultat natančen.
- **Sistemske napake** povzročajo, da so vsi rezultati napačni v enakem smislu in vplivajo na točnost rezultatov. Do sistemskih napak prihaja zaradi konstantnih vzrokov, ki sistematično vplivajo na rezultate analiz. Viri teh napak so lahko metoda, instrumenti ali človek. Rezultati na katere vplivajo sistemske napake, so natančni vendar netočni.

4.5. Statistična obdelava rezultatov

Če želimo skupino meritev, ki smo jo izmerili pod enakimi pogoji statistično obdelati moramo najprej pogledati in ugotoviti ali katera od meritev bistveno odstopa od ostalih. Taka meritev se imenuje ubežnik. Ubežniki vplivajo na točnost in natančnost meritev, zato jih moramo pred nadaljnjo statistično obdelavo meritev izločiti. Za iskanje in potrditev ubežnikov se uporablja Diksonov ali Grubbs-beckov test (Navodilo za validacijo analizne metode, Acroni).

Izločitev neke meritve le na podlagi statistike ni vedno smotrna, zato moramo vedno pogledati, zakaj je ubežnik sploh prisoten.

4.5.1. Diksonov test

Diksonov test se pogosto uporablja za iskanje ubežnikov, saj se z njim preprosto izračuna in potrdi ubežnike. Primeren je predvsem za manjše število meritev, med 3 in 10. Test temelji na odstopanju neke meritve od ostalih. Pri Diksonovem testu primerjamo razliko med meritvijo za katero sumimo da je ubežnik in njej najbližjo meritvijo z razponom vseh meritev. Diksonov test ni uporaben v primeru ko imamo dve meritvi oddaljeni od ostalih meritev (Navodilo za validacijo analizne metode, Acroni).

Formula za izračun:

$$Q = \frac{|\text{sumljiva vrednost} - \text{najbližja vrednost}|}{(\text{največja vrednost} - \text{najmanjša vrednost})}$$

Izračunano Q vrednost (Q_{izr}) primerjamo s Q vrednostjo iz tabele (Q_{tab}) za 95 % nivo zanesljivosti. Če je $Q_{izr} > Q_{tab}$, potem meritev izločimo. Poznamo tudi tabele za 90 in 99 % nivo zanesljivosti.

4.5.2. Grubbs-Beckov test

Grubbs-Beckov test je zasnovan na izračunu odmikov od povprečja, opredeljen s standardnim odklikom. Zasnovala sta ga Grubbs in Beck. Test je primeren za iskanje enega ali več ubežnikov v skupini meritev. Dobljeno vrednost po Grubbs-Beckovem testu primerjamo s tabelirano vrednostjo in s tem določimo ali je posamezna meritev ubežnik (Navodilo za validacijo analizne metode, Acroni).

Za izračun moramo najprej izračunati povprečno vrednost meritev po formuli:

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$$

Nato izračunamo odklik posamezne vrednosti od povprečja (d_i) in standardni odklik v skupini meritev:

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Nato za vsako meritev posebej izračunamo še z vrednost z:

$$z_i = \left| \frac{d_i}{S} \right|$$

z_i - izračunana z vrednost po Grubbs-Beckovem testu

Izračunano vrednost z_{iz} primerjamo s tabelirano vrednostjo z_{tab} , ki jo odčitamo iz preglednice, za n meritev ob 95 % verjetnosti. Kadar je $z_{iz} > z_{tab}$ je meritev ubežnik.

5. REZULTATI

Rezultate meritev sem pred izračunom povprečja pregledal in poiskal ubežnike s pomočjo Grubbs-Beckovega in Diksonovega testa. Ubežnike, ki sem jih s testoma odkril, sem izločil.

5.1. Določitev sušilne izgube

Preglednica 6: Rezultati sušilne izgube (Vir: Avtor, 2015)

Vzorec	Sušilna izguba (%)
4173 I	12,88
4173 II	13,28
4173 III	12,56
4173 IV	12,82
4173 V	13,27
4173 VI	12,90
4173 VII	13,60
4173 VIII	13,60
Povprečje	13,11

Noben izmed dobljenih rezultatov ni ubežnik.

Rezultat sušilne izgube pri 105 °C je **13,11 %**, kar pomeni, da vzorec vsebuje 13,11 % vlage in 86,89 % suhe snovi.

5.2. Določitev žarilne izgube

Preglednica 7: Rezultati določitve žarilne izgube (Vir: Avtor, 2015)

Vzorec	Žarilna izguba (%)
4173 I	0,059
4173 II	0,049
4173 III	0,060
4173 IV	0,069
4173 V	0,108
4173 VI	0,077
4173 VII	0,064
4173 VIII	0,083
Povprečje	0,071

Nobena izmed dobljenih meritev ni ubežnik.

Rezultat žarilne izgube je **0,071 %**, kar pomeni da vzorec vsebuje 0,071 % organske snovi.

5.3. Meritve fluorida, sulfata in klorida

Preglednica 8: Rezultati meritev fluorida, sulfata in klorida takoj, po štirih in po osmih dneh (Vir: Avtor, 2015)

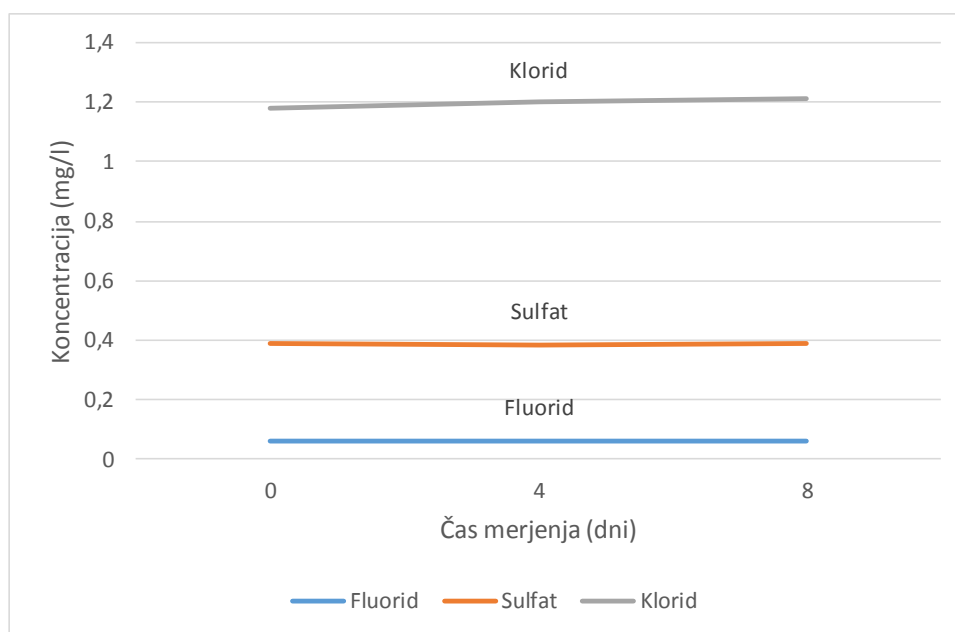
Merjena komponenta/ Čas merjenja	Takoj (mg/l)	Po 4 dneh (mg/l)	Po 8 dneh (mg/l)
Fluorid	Pod mejo detekcije	Pod mejo detekcije	Pod mejo detekcije
Sulfat	0,387	0,386	0,388
Klorid*	1,177	1,198	1,209

* Rezultat meritve pri redčenju osnovnega vzorca 1:25.

V zgornji preglednici so prikazani rezultati meritev fluoridov, sulfatov in kloridov v izlužku odpadka. Izmerjeni so bili v različnih časovnih intervalih in sicer takoj, po štirih in po osmih dneh. Meritve, ki so bile ubežnik po Grubbs-Beckovem oziroma Diksonovem testu nisem upošteval pri izračunu povprečja meritev. Preglednice vseh rezultatov meritev so v prilogi.

Zaradi visoke koncentracije kloridnih ionov v izlužku odpadka, smo izlužek za potrebe meritev klora morali redčiti v razmerju 1:25.

Koncentracija fluoridnih ionov v izlužku odpadka je bila pod mejo detekcije, zato smo za določitev fluoridnih ionov uporabili metodo meritve z ionoselektivno elektrodo.



Slika 17: Graf odvisnosti koncentracije fluorida, sulfata in klorida od časa meritve (Vir: Avtor, 2015)

V grafu je prikazana sprememba koncentracije posameznega analita v odvisnosti od časa meritve. Iz grafa je razvidno da se koncentracija s časom ni bistveno spreminjala, iz česar lahko sklepamo, da koncentracija analita v vzorcu ni odvisna od časa meritve in da je metoda ponovljiva.

Za izračun vsebnosti posameznega analita v mg/kg suhe snovi sem vzel povprečje meritev opravljenih takoj po pripravi izlužka.

Preglednica 9: Rezultati meritev vsebnosti klorida in sulfata (Vir: Avtor, 2015)

Merjena komponenta	Koncentracija mg/kg s.s.
Fluorid	Pod mejo detekcije
Sulfat	3,86
Klorid	294

Koncentracija fluoridov v izlužku je bila pod mejo detekcije za meritve na ionskem kromatografu, zato smo za meritev vsebnosti fluoridov v izlužku določili metodo z ionoselektivno elektrodo.

Koncentracija sulfatov v odpadku določena z ionsko kromatografijo je **3,86 mg/kg s.s.**

Koncentracija kloridov v odpadku določena z ionsko kromatografijo je **294 mg/kg s.s.**

5.4. Meritve vsebnosti fluoridov

Preglednica 10: Rezultati meritev vsebnosti fluoridov z ionoselektivno elektrodo (Vir: Avtor, 2015)

Vzorec	Koncentracija (mg/l)
4173 I	0.0372
4173 II	0,0359
4173 III	0,0350
4173 IV	0,0397
4173 V	0,0350
4173 VI	0,0317
4173 VII	0,0384
4173 VIII	0,0355
Povprečje	0,0359

Nobena izmed meritev vsebnosti fluoridov v vzorcu ni ubežnik.

Koncentracija fluoridov v odpadku je **0,358 mg/kg s.s.**

5.5. Meritev arzena, barija, kadmija, kroma, bakra, molibdena, niklja, svinca, antimona, selena in cinka

Preglednica 11: Rezultati meritev s spektrofotometrom (Vir: Avtor, 2015)

Merjena komponenta	Koncentracija mg/kg s.s.
Arzen	< 0,10
Barij	< 0,10
Kadmij	< 0,03
Krom	< 0,10
Baker	< 0,10
Molibden	< 0,10
Nikelj	< 0,10
Svinec	< 0,30
Antimon	< 0,05
Selen	< 0,10
Cink	< 0,10

Za določitev arzena, barija, kadmija, kroma, bakra, molibdena, niklja, svinca, antimona, selena in cinka v vzorcu smo opravili dve paralelni meritvi, vsi izmerjeni rezultati za merjene komponente pa so bili pod mejo detekcije, določene za meritve s spektrofotometrom.

5.6. Meritev pH izlužkov

Preglednica 12: Rezultati meritev pH izlužkov (Vir: Avtor, 2015)

Oznaka vzorca	Izmerjena vrednost pH
4173 I	8,77
4173 II	8,81
4173 III	8,84
4173 IV	8,89
4173 V	8,86
4173 VI	8,83
4173 VII	8,82
4173 VIII	8,86
Povprečje	8,8

Nobena izmed meritev ni ubežnik.

Povprečen pH izlužka odpadka je **8,8**.

5.7. Meritve elektroprevodnosti izlužka

Preglednica 13: Vrednosti meritev elektroprevodnosti izlužka (Vir: Avtor, 2015)

Oznaka vzorca	Izmerjena vrednost elektroprevodnosti pri 25°C ($\mu\text{S/cm}$)
4173 I	142,7
4173 II	142,5
4173 III	145,0
4173 IV	143,8
4173 V	149,8*(D)
4173 VI	143,6
4173 VII	144,3
4173 VIII	145,7
Povprečje	144

*(D) – meritev je ubežnik po Diksonovem testu

Meritev vzorca 4173 V je ubežnik, kar je bilo določeno z Diksonovim testom, zato sem meritev izločil pri izračunu povprečja.

Povprečna vrednost elektroprevodnosti izlužka odpadka je **144 $\mu\text{S/cm}$** .

5.8. Rezultati meritve celotnih raztopljenih snovi

Preglednica 14: Meritve celotnih raztopljenih snovi (Vir: Avtor, 2015)

Oznaka vzorca	Količina celotnih raztopljenih snovi (mg/kg s.s.)
4173 I	780
4173 II	800
4173 III	820
4173 IV	820
4173 V	820
4173 VI	840
4173 VII	840
4173 VIII	820
Povprečje	818

Nobena izmed meritev ni ubežnik.

Povprečna količina celotnih raztopljenih snovi v izlužku odpadka je **818 mg/kg s.s.**

5.9. Meritve raztopljenega organskega ogljika (DOC)

Preglednica 15: Meritve DOC (Vir: Avtor, 2015)

Oznaka vzorca	DOC (mg/l)
4173 I	0,493
4173 II	0,536
Povprečje	0,515

Za meritve DOC smo opravili dve meritvi, ker so bili rezultati zelo nizki in primerljivi dodatnih meritev nismo opravljali.

Povprečna količina raztopljenega organskega ogljika v izlužku odpadka je **5,14 mg/kg s.s.**

5.10. Meritve celotnega organskega ogljika (TOC)

Preglednica 16: Meritve TOC (Vir: Avtor, 2015)

Oznaka vzorca	TOC (mg/kg s.s.)
4173 I	Pod mejo detekcije
4173 II	Pod mejo detekcije

Za meritve TOC smo opravili dve meritvi, ker so bili rezultati pod mejo detekcije dodatnih meritev nismo opravljali.

Končni rezultat meritev je bil **nižji kot 0,10 % mase suhe snovi.**

5.11. Meritve vsebnosti živega srebra

Meritve vsebnosti živega srebra so opravili zaposleni Zavoda za zdravstveno varstvo Kranj in sicer v Laboratoriju za sanitarni kemijo. Analizo so opravili po metodi EPA 7473 (2007) s termično razgradnjo, amalgamacijo in določitvijo z atomsko absorpcijsko spektrometrijo. Končni rezultat meritev je bil nižji kot 0,005 mg/kg suhe snovi.

5.12. Primerjava izmerjenih vrednosti z mejnimi vrednostmi za inertne odpadke

Preglednica 17: Primerjave parametrov izlužka z mejnimi vrednostmi za inertne odpadke (Vir: Avtor, 2015)

Parameter odpadka	Izražen kot	Enota	Izmerjena vrednost parametrov odpadka	Mejne vrednosti parametrov odpadka
Sušilni ostanek	-	%	13,11	-
Žarilna izguba	-	% mase s.s.	0,07	-
Celotni organski ogljik – TOC	C	% mase s.s.	<0,10	3
Arzen	As	mg/kg s.s.	<0,10	0,5
Barij	Ba	mg/kg s.s.	<0,10	20
Kadmij	Cd	mg/kg s.s.	<0,03	0,04
Celotni krom	Cr	mg/kg s.s.	<0,10	0,5
Baker	Cu	mg/kg s.s.	<0,10	2
Živo srebro	Hg	mg/kg s.s.	<0,005	0,01
Molibden	Mo	mg/kg s.s.	<0,10	0,5
Nikelj	Ni	mg/kg s.s.	<0,10	0,4
Svinec	Pb	mg/kg s.s.	<0,30	0,5
Antimon	Sb	mg/kg s.s.	<0,05	0,06
Selen	Se	mg/kg s.s.	<0,10	0,1
Cink	Zn	mg/kg s.s.	<0,10	4
Kloridi	Cl	mg/kg s.s.	294	800
Fluoridi	F	mg/kg s.s.	<2,0	10
Sulfati	SO ₄	mg/kg s.s.	3,86	1000
Raztopljeni organski ogljik – DOC	C	mg/kg s.s.	<50	500
Celotne raztopljene snovi	-	mg/kg s.s.	818	4000
pH	-	-	8,8	-

V zgornji tabeli so predstavljene izmerjene vrednosti posameznih parametrov, dobljene z analizo izlužka odpadka visokotlačnega vodnega rezalnika. Iz tabele je razvidno, da nobena izmed izmerjenih vrednosti posameznih parametrov ne presega mejnih vrednosti za inertne odpadke, podane v Uredba o odlagališčih odpadkov, Ur. l. RS, št. 10/2014 v prilogi 2: Zahteve, ki jih morajo izpolnjevati odpadki za odložitev na odlagališču.

Iz tega izhaja, da je odpadek primeren za odlaganje na odlagališču za inertne oziroma nenevarne odpadke.

5.13. Določitev številke odpadka iz seznama odpadkov

Opadku je bila določena šestmestna številka odpadka določene v DIREKTIVA 2008/98/ES Evropskega sveta in parlamenta. Odpadku je bila določena številka odpadka 19 12 09 Minerali (npr. pesek, kamenje). Odpadek se nahaja v skupini 19 odpadki iz naprav za ravnanje z odpadki, iz čistilnih naprav ter iz priprave pitne vode in vode za industrijsko rabo, ter podskupini 12 Odpadki iz mehanske obdelave odpadkov (npr. razvrščanje, drobljenje, stiskanje, peletiranje), ki niso navedeni drugje. Nadalje je odpadek v podskupini razvrščen med minerale (npr. pesek, kamenje) pod zaporedno številko 09.

6. SKLEPI

V diplomski nalogi sem analiziral odpadki visokotlačnega vodnega rezalnika z dodatkom abrazivnega sredstva. Uporabljeno abrazivno sredstvo, ki se uporablja za rezanje, se po uporabi preko filtrov izloča iz vode. Abraziv po rezanju ni več primeren za rezanje z vodnim rezalnikom, zato se obravnava kot odpadki.

Pred začetkom vzorčenja je bil pripravljen plan vzorčenja in določene analizne zahteve. Vzorci odpadnega materiala so bili na mestu shranjevanja odvzeti skladno po standardu za vzorčenje odpadnih materialov. Pri odvzemu reprezentativnega vzorca smo uporabili tehnike četrtinjenja za zmanjšanje vzorca na količino določeno v planu vzorčenja. Odvzet reprezentativni vzorec smo homogenizirali in pripravili laboratorijske vzorce glede na analizne zahteve.

V laboratoriju so bile izvedene zahtevane analize opravljene na izlužku vzorca. Izlužek je bil pripravljen v razmerju $L / S = 10 \text{ l/kg}$.

Pri delu sem izhajal iz predpostavke, da odpadki spada med nenevarne odpadke in je primeren za odlaganje na odlagališču za nenevarne odpadke. Kot je bilo izmerjeno so koncentracije vseh parametrov v odpadku nižje od pričakovanih in ne presegajo mejnih vrednostih za nenevarne odpadke.

Nobeden od parametrov izlužka odpadka visokotlačnega vodnega rezalnika tudi ne presega mejnih vrednosti za inertne odpadke. Odpadki se tako uvršča med inertne odpadke in je primeren za odlaganje na odlagališču za inertne oziroma nenevarne odpadke.

Opadku je bila določena tudi številka iz seznama odpadkov 19 12 09 pod katero spadajo minerali (npr. pesek, kamenje).

Glede na nizke vrednosti vseh parametrov v izlužku odpadka in višanje cen odlaganja odpadkov menim, da bi bilo primerno razmisliti o možnosti uporabe odpadka v drugih vrstah industrije. Odpadki bi lahko bil uporaben predvsem v gradbeništvu, vendar bi bilo pred tem potrebno preučiti ali njegova fizikalna sestava in struktura ustrezata potrebam v gradbeni industriji.

Menim, da bi bilo smotrno preučiti tudi izdelke za obnovo abrazivnega sredstva, ki jih ponujajo podjetja, ki se ukvarjajo s prodajo visokotlačnih abrazivnih vodnih rezalnikov. Ker je pri ponovni uporabi odpadkov, za industrijo v večini primerov pomembnejši predvsem ekonomski in ne ekološki vidik, bi bilo potrebno preučiti stroške nakupa in uporabe take naprave. Na smotrnost nakupa in uporabe naprave za obnovo abrazivnega sredstva vplivajo izkoristek naprave, količina odpadnega abraziva, cena abraziva, poraba energije in pa tudi učinkovitost tako obnovljenega abrazivnega sredstva.

7. LITERATURA IN VIRI

Bavcon Kralj, M. (2009). Instrumentalne metode v okolju: Navodila za laboratorijske vaje. Nova Gorica, Založba univerze v Novi Gorici, str. 6-8.

Boss, C.B., Keneth, J. (1999). Concepts, Instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry: Third edition.

CEN/TR 15310-5:2007; Characterization of waste - Sampling of waste materials - Part 5: Guidance on the process of defining the sampling plan.

DIREKTIVA 2008/98/ES EVROPSKEGA SVETA IN PARLAMENTA. Priloga iz člena 7: Seznam odpadkov.

Fuller, S. (1997) [prevedel in priredil Vidrih R.]. Kamnine in minerali: Žepni priročnik. Ljubljana, Mladinska knjiga.

Grilc, V. (2002). Odpadki: problem ali priložnost?: Odpadki v industriji-Zmanjševanje na izvoru. Ljubljana, 2002, str. 17-21.

ISO 10359-1:1992 - Water quality - Determination of fluoride - Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water.

ISO 11885:2007 - Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

Medmrežje 1: <http://www.acroni.si/sl/druzba/o-nas/zgodovina/> (28.3.2015).

Medmrežje 2: <http://www.acroni.si/sl/druzba/certifikati/akreditacijske-listine/> (23.8.2015).

Medmrežje 3:
http://www.avp.si/modules/simplemod/uploads/files/08_d_rezalnik_water_jet_2_.pdf.

Navodilo za validacijo analizne metode, Delovno navodilo podjetja Acroni. Jesenice, 2008.

Öjmertz, Ch., (2006), A Guide to Waterjet Cutting, Water Jet Sweden AB.

Prosen, H., Kralj Cigić, I., Strlič, M. (2012). Praktikum iz analizne kemije: za univerzitetni študij kemije. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.

SIST EN 12457-4 Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction).

SIST EN 12879:2001 - Characterization of sludges - Determination of the loss on ignition of dry mass.

SIST EN 15216:2008 Characterization of waste - Determination of total dissolved solids (TDS) in water and eluates.

SIST EN 27888:1998 - Water quality - Determination of electrical conductivity.

SIST EN ISO 10304-1:2009 - Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.

SIST ISO 10532:2008 - Water quality - Determination of pH.

SIST ISO 11465:1996 Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method.

SIST ISO 11465:1996 Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method.

SIST ISO 8245:2000 Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).

Strle, V.: Najboljše razpoložljive tehnike za ponovno uporabo in odstranjanje odpadkov. Medmrežje: http://www.e-net-okolje.si/en/clanek_o_odpadkih_WT_Vanja_strle.pdf (15.6.2015).

Ulrich Supovec, M. (2010): Odlaganje odpadkov na odlagališčih. Medmrežje: http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=316 (3.6.2015).

Uredba o odlagališčih odpadkov. Ur. l. RS, št. 10/2014 (z dopolnitvami: Ur. l. RS 54/2015).

Uredba o odlagališčih odpadkov. Ur. l. RS, št. 10/2014: PRILOGA 2: Zahteve, ki jih morajo izpolnjevati odpadki za odložitev na odlagališču.

Uredba o odpadkih, Ur. l. RS, št. 37/2015.

Zakon o varstvu okolja. Ur. l. RS, št. 39/2006 (z dopolnitvami: Ur. l. RS 70/2008, 108/2009, 48/2012, 57/2012, 92/2013 in 56/2015).

PRILOGE:

Preglednica: z vrednosti pri 0,05 nivoju zanesljivosti za Grubbs-Beckov test (Vir: Avtor, 2015)

Število meritev (n)	Kritična vrednost z pri 0,05 nivoju zanesljivosti (Z_{tab})
3	1,155
4	1,481
5	1,715
6	1,887
7	2,020
8	2,126
9	2,215
10	2,290
11	2,355

Preglednica: Q vrednosti za 95 % nivo zanesljivosti za Diksonov test (Vir: Avtor, 2015)

Število meritev (n)	Q vrednost pri verjetnosti 95%
3	0,970
4	0,829
5	0,710
6	0,625
7	0,568
8	0,526
9	0,493
10	0,466

Preglednica: Umeritvena krivulja za fluorid (Vir: Avtor, 2015)

Ime	Koncentracija	Površina pika (A)
Standard 1	0,250	0,060508
Standard 2	0,500	0,121592
Standard 3	0,750	0,184611
Standard 4	1,000	0,252107
Standard 5	1,250	0,314640
Standard 6	1,500	0,380690

Preglednica: Umeritvena krivulja za klorid (Vir: Avtor, 2015)

Ime	Koncentracija	Površina pika (A)
Standard 1	0,250	0,040139
Standard 2	0,500	0,080269
Standard 3	0,750	0,120727
Standard 4	1,000	0,161951
Standard 5	1,250	0,203719
Standard 6	1,500	0,246031

Preglednica: Umeritvena krivulja za sulfat (Vir: Avtor, 2015)

Ime	Koncentracija (mg/l)	Površina pika (A)
Standard 1	0,250	0,029921
Standard 2	0,500	0,059450
Standard 3	0,750	0,089233
Standard 4	1,000	0,119845
Standard 5	1,250	0,150277
Standard 6	1,500	0,180265

Meritve standardnih raztopin:

Preglednica: Rezultati meritev standardne raztopine koncentracije 0.250 mg/l takoj (Vir: Avtor, 2015)

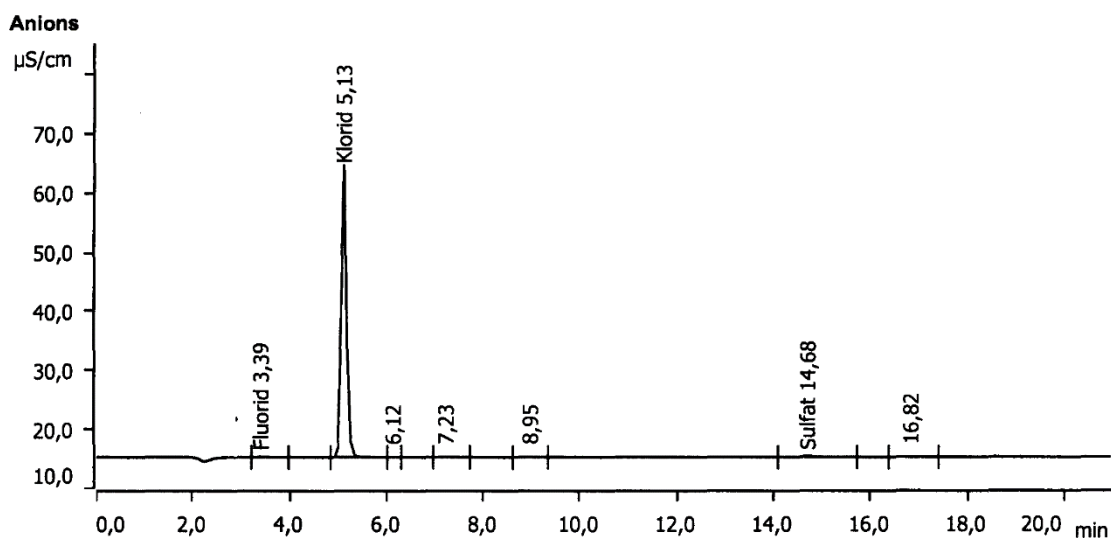
Komponenta	Retenzijski čas (min)	Višina pika ($\mu\text{S/cm}$)	Integral površine pika ($(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$)	Koncentracija (mg/l)
Fluorid	3,38	0,488	0,062708	0,249
Klorid	5,14	0,297	0,042039	0,258
Nitrat	9,11	0,091	0,023174	0,262
Sulfat	14,56	0,088	0,029735	0,248

Preglednica: Rezultati meritev standardne raztopine koncentracije 1.000 mg/l takoj (Vir: Avtor, 2015)

Komponenta	Retenzijski čas (min)	Višina pika ($\mu\text{S/cm}$)	Integral površine pika ($(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$)	Koncentracija (mg/l)
Fluorid	3,39	2,199	0,263629	1,048
Klorid	5,13	1,241	0,167495	1,028
Nitrat	8,98	0,378	0,090936	1,026
Sulfat	14,64	0,368	0,122210	1,019

Preglednica: Rezultati meritev standardne raztopine koncentracije 1,500 mg/l takoj (Vir: Avtor, 2015)

Komponenta	Retenzijski čas (min)	Višina pika ($\mu\text{S/cm}$)	Integral površine pika ($(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$)	Koncentracija (mg/l)
Fluorid	3,39	3,106	0,373756	1,486
Klorid	5,13	1,778	0,245800	1,509
Nitrat	9,00	0,548	0,133261	1,504
Sulfat	14,60	0,539	0,178885	1,491



Slika: Kromatogram meritve vzorca 4173 I takoj (Vir: Avtor, 2015)

Preglednica: Meritve vzorca 4173 I takoj (Vir: Avtor, 2015)

Komponenta	Retenzijski čas (min)	Višina pika (µS/cm)	Integral površine pika ((µS/cm) x min)	Koncentracija (mg/l)
Fluorid	3,393	0,0164	0,121	0,065
Klorid	5,125	6,2130	49,338	38,146
Sulfat	14,680	0,0466	0,139	0,389

Preglednica: Meritve izlužkov takoj brez redčitve (Vir: Avtor, 2015)

Oznaka vzorca	Merjena komponenta		
	Fluorid	Klorid	Sulfat
SKR** 0,25 ppm	0,249	0,258	0,262
SKR** 1,00 ppm	0,973	1,000	0,991
SKR** 2,50 ppm	1,486	1,509	1,491
4173 I	0,065	38,146	0,389
4173 II	0,065	38,330	0,386
4173 III	0,061	39,632	0,380
4173 IV	0,058	39,554	0,399
4173 V	0,062	40,879	0,426*** (D)
4173 VI	0,057	39,534	0,375
4173 VII	0,060	39,559	0,380
4173 VIII	0,058	41,458	0,397
Povprečje	0,061	39,637*	0,387

* - zaradi prevelike vsebnosti kloridov sem za potrebe meritev na ionskem kromatografu moral vzorce razredčiti v razmerju 1:25

** - Standardna kalibracijska raztopina (SKR)

*** - Meritev je ubežnik po Diksonovem testu

Preglednica: Meritve izlužkov takoj, redčitev 1:25 (Vir: Avtor, 2015)

	Merjena komponenta
Oznaka vzorca	Klorid
4173 R25 I	1,142
4173 R25 II	1,140
4173 R25 III	1,172
4173 R25 IV	1,174
4173 R25 V	1,202
4173 R25 VI	1,154
4173 R25 VII	1,195
4173 R25 VIII	1,238
Povprečje	1,177

Preglednica: Meritev izlužkov po štirih dneh (Vir: Avtor, 2015)

	Merjena komponenta	
Oznaka vzorca	Fluorid	Sulfat
SKR 0,25 ppm	0,245	0,247
SKR 1,00 ppm	0,989	0,993
SKR 2,50 ppm	1,492	1,492
4173 I	0,064	0,390
4173 II	0,062	0,388
4173 III	0,067	0,383
4173 IV	0,076	0,508* (GB, D)
4173 V	0,062	0,426** (D)
4173 VI	0,060	0,376
4173 VII	0,064	0,383
4173 VIII	0,057	0,398
Povprečje	0,064	0,386

* (GB, D) - Meritev je ubežnik po Grubbs-Beckovem in Diksonovem testu

** (D) - Meritev je ubežnik po Diksonovem testu

Preglednica: Meritve izlužkov po štirih dneh, redčitev 1:25 (Vir: Avtor, 2015)

	Merjena komponenta
Oznaka vzorca	Klorid
4173 R25 I	1,156
4173 R25 II	1,155
4173 R25 III	1,184
4173 R25 IV	1,178
4173 R25 V	1,207
4173 R25 VI	1,175
4173 R25 VII	1,235
4173 R25 VIII	1,291
Povprečje	1,198

Preglednica: Meritve izlužkov po osmih dneh (Vir: Avtor, 2015)

Oznaka vzorca	Merjena komponenta	
	Fluorid	Sulfat
SKR 0,25 ppm	0,242	0,250
SKR 1,00 ppm	0,990	0,994
SKR 2,50 ppm	1,495	1,491
4173 I	0,065	0,392
4173 II	0,063	0,389
4173 III	0,065	0,380
4173 IV	0,065	0,386
4173 V	0,064	0,427* (GB, D)
4173 VI	0,061	0,380
4173 VII	0,066	0,391
4173 VIII	0,061	0,401
Povprečje	0,064	0,388

* (GB, D) - Meritev je ubežnik po Grubbs-Beckovem in Diksonovem testu

Preglednica: Meritve izlužkov po osmih dneh, redčitev 1:25 (Vir: Avtor, 2015)

Oznaka vzorca	Merjena komponenta
	Klorid
4173 R25 I	1,153
4173 R25 II	1,160
4173 R25 III	1,202
4173 R25 IV	1,199
4173 R25 V	1,219
4173 R25 VI	1,182
4173 R25 VII	1,245
4173 R25 VIII	1,311
Povprečje	1,209

Preglednica: Meritve s spektrofotometrom (Vir: Avtor, 2015)

Merjena komponenta	Koncentracija (mg/l)	
	4173 VII	4173 VIII
Arzen	-0,003	-0,002
Barij	0,008	0,007
Kadmij	0,000	0,000
Krom	-0,004	-0,004
Baker	0,001	0,001
Molibden	-0,015	-0,014
Nikelj	0,000	-0,001
Svinec	0,034	0,002
Antimon	0,005	0,007
Selen	-0,009	-0,006
Cink	0,009	-0,002