

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Füüsikalise keemia instituut

MARGIT LAJA
**PÕLEVKIVITUHK, OMADUSED JA KÄITUMINE
VESIKESKKONNAS**

Magistritöö kolloid- ja keskkonnakeemiast

Juhendajad: kolloid- ja keskkonnakeemia lektor, MSc KARIN HELLAT
KBFI keskkonnakeemia grupi juht, Prof. Dr. UUVE KIRSO

Tartu 2005

SISUKORD

Töös kasutatavad lühendid	3
Sissejuhatus	4
1. Kirjanduslik ülevaade	6
1.1. Põlevkivi kui fossiilne kütus, leiukohad ja varud	6
1.2. Põlevkivi kasutamine ja sellega seonduvad probleemid	7
1.3. Põlevkivi energeetikas kasutatavad tehnoloogiad	8
1.3.1. Tolmpõletamine	8
1.3.2. Keevkihtpõletamine	9
1.4. Tahkete jäätmete üldiseloostus	10
1.4.1. Tekkinud tuha kogused, kasutamine ja ladustamine	10
1.4.2. Mineraloogiline ja keemiline koostis	11
1.4.3. Orgaaniline osa, PAH-ide lühiiseloostus	13
1.4.4. Saasteained keskkonnas, mobiilsus, leostustestid	16
1.5. Kokkuvõtte, uurimisülesande püstitus	17
2. Eksperimentaalne osa	19
2.1. Kasutatud laboritehnika, materjalid ja reaktiivid	19
2.2. Tuhaproovide iseloostus	20
2.3. Keemiliste analüüside meetodika	20
2.3.1. Proovide ettevalmistus ja eeltöötus	20
2.3.2. Tuha leostamine	21
2.3.3. Instrumentaalanalüüs ja andmetöötus	21
3. Orgaanilised saasteained tuhas ja vesiekstraktsioonil	22
3.1. Lähteproovid	22
3.2. Vesileosed	23
4. Järeldused ja ettepanekud	29
Kokkuvõtte	30
Kasutatud kirjandus	31
Lisa	34
Summary	43

TÖÖS KASUTATAVAD LÜHENDID

PAH - polütsükliilised aromaatsed ühendid (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

PF - tolm põletamise tehnoloogia (*Pulverized Fuel*)

FBC - keevkihttehnoloogia (*Fluidized Bed Combustion*)

US EPA - *US Environmental Protection Agency*

L/S – vedelfaasi ja tahkefaasi suhe (*Liquid to Solid ratio*)

HPLC – vedelikkromatograafia (*High Performance Liquid Chromatography*)

NIST SRM - *National Institute of Standards & Technology, Standard Reference Material*

SISSEJUHATUS

Põlevkivi on pikemat aega peetud kohaliku tähtsusega kütuseks, mille transport tootmiskohast suurema vahemaa peale ei ole õigustatud. Viimastel aastatel maailmas süvenev naftavarude kahanemise oht on sundinud erilist tähelepanu pöörama nafta võimalike asendajate kasutuselevõtmisele.

Eestis kasutatakse põlevkivi elektrienergia saamiseks selle termilisel töötlemisel. Põhiliseks kasutatavaks tehnoloogiaks oli siiani tolmpõletus, hiljuti paigaldati elektrijaamadesse ka uus tsirkuleerival keevkihttehnoloogial põhinev süsteem.

Tulenevalt suhteliselt madalast orgaanilise aine sisaldusest põlevkivis (30-40%), on tekkivate jäätmete kogus väga suur. Eesti elektrijaamades on hinnanguliselt tekkinud ca 250 miljonit tonni tuhka. Valdav osa tuhast on seni hüdroärastusega pumbatud Balti ja Eesti elektrijaama tuhaväljadele kogupinnaga ~20 km² tuhaladestiste kõrgusega üle 40-45 meetri. Ladestatud tuhk võib olla keskkonnaprobleemide allikaks nii kohalikul kui ka regionaalsel tasandil. Põlevkivi lendtuhk on kompleksne segu, mis koosneb eri suuruse, kuju ja värvusega osakestest ning sisaldab erinevaid toksilisi ja kantserogeenseid ühendeid, sealhulgas keemiliselt väga püsivaid mitmetuumalisi polüaromaatseid süsivesinikke.

Eesti elektrijaamade poolt tuhamägedele ladestatud tuhka on uuritud aastaid, kuid tuhas sisalduvate orgaaniliste saasteainete kohta napib andmeid.

Antud töö eesmärgiks on uurida tolmpõletamis- ja keevkihttehnoloogiast pärineva põlevkivituha ja tema vesiekstrakti (leovee) üldisi omadusi, nendes sisalduvaid orgaanilisi saasteaineid – polütsükilisi aroomaatseid ühendeid (PAH) ning nende ühendite võimalikku sattumist aineringlusesse.

Töö autor tänab oma juhendajat Karin Hellatit võimaldamise eest teha uurimus tema grupis. Käesoleva magistritöö valmimise eest avaldab autor suurimat tänu Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) poolsele juhendajale Prof. Uuve Kirsole ning kogu KBFI keskkonnakeemia uurimisgrupile. Samuti soovib autor tänada Dr. Jutta Lintelmanni ja Dariusz Antkowiaki, MSc nõu ja abi eest keemiliste analüüside

läbiviimisel GSF Ökoloogilise Keemia Instituudis (München, Saksamaa) ning AS Narva Elektriijaama spetsialiste representatiivsete tuhaproovide eest.

1. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE

1.1. Põlevkivi kui fossiilne kütus, leiukohad ja varud

Põlevkivi on settekivim, mis tekkis kauges minevikus veekogudes, kui taimede ja loomade elutegevuse tagajärjel segunes orgaaniline aine mineraalsega.

Põlevkivi leidub kõikidel kontinentidel, kuid eri hulgal ja eri leiukohtade tihedusega. Maailmas teatakse umbes 600 põlevkivide leiukohta, kuid paljude põlevkivide kasutamine ei ole otstarbekas (Aarna, 1989). Suurimad teadaolevad põlevkivivarud paiknevad Ameerika Ühendriikide territooriumil, Brasiilias, Hiina Rahvavabariigis ning Austraalias. Balti põlevkivimaardla (umbes 50 000 km²) asub Eesti kirde ja Venemaa loodeosas (Raukas, 1997). Viimase aja hinnangute kohaselt ulatuvad põlevkivide varud maailmas umbes $1,3 (\pm 0,1) \times 10^{13}$ tonnini (Russell, 1990) ning Eestis üle 7×10^9 tonni. On hinnatud, et teadaolevad põlevkivivarud sisaldavad endas üle $2,7 \times 10^{14}$ tonni õli, mis tähendab tohutut energiapotentsiaali. Seoses nafta hinna tõusuga on põlevkivikütteõli tähtsus oluliselt tõusnud.

Maailma põlevkivivarude hindamisel on peamiseks raskuseks see, et paljud maardlad (leiukohad) pole vajalikul määral geoloogiliselt läbi uuritud või olemasolevad andmed pole kättesaadavad.

Tabel 1

Erinevates riikides leiduvate põlevkivide võrdlus (Aarna, 1989)

Riik	Kütteväärtus, MJ/kg	Õlisaagis, %
Eesti	12,5	20
Austraalia	18,8	30
Rootsi	8,9	4,7-7,6
Brasiilia	4,2-10,4	7,4
Saksamaa	3,8-3,9	4-6,5
Hispaania	1,2	13-17
Austria	8,4	1-30

Põlevkivivarude hindamisel lähtutakse naftaekvivalendist, st tehisnafta ehk põlevkiviõli kogusest, mida saab toota ühest või teisest põlevkivist, mitte aga formaalsetest

kogustest, kuna kvaliteet (orgaanilise aine sisaldus) on erinev.

Maailma põlevkivid jagatakse õlisaagise järgi rikasteks – õlisaagis 10-20%, vaesteks – õlisaagis alla 10%, vt Tabel 1.

1.2. Põlevkivi kasutamine ja sellega seonduvad probleemid

Üheks suuremaks fossiilse kütuse tarbijaks ja ühes sellega ka saasteainete emiteerijaks kogu maailmas, kaasa arvatud Eesti, on soojuselektrijaamad (Pets, 1997). Põhilised põlevkivi (kukersiidi) tarbijad Eestis on kaks elektrijaama – Balti Elektrijaam (võimsusega 1390 MW) ja Eesti Elektrijaam (võimsusega 1610 MW). Koos mõningate väiksemate kohalike elektrijaamadega kasutatakse 80% kaevandatavast põlevkivist elektri tootmiseks, kusjuures toorõli tootmiseks kulub märksa vähem, 15%.

Põlevkivi kõrge mineraalne sisalduse tõttu (40-50%) tekib selle töötlemisel suur kogus heitmeid. Põlevkivi tuhamäed moodustavad elektrijaamade ümbruses massiivse platoo. Platoo kõrgus kasvab, kuna seda kasutatakse pidevalt sedimentatsioonitiigina tekkiva boilerituha jaoks. Enamus tekkivatest heitmetest juhitaksegi torujuhtmega settetiiki. Keskkonna saastamise suhtes on konkurentsituult kõige olulisemad põlevkivil baseeruvad elektrijaamad ja kogu põlevkivikeemiatööstus.

Tuhaväljade keskkonnaohtlikkuse peamiseks põhjustajaks on elektrijaamade tuhaarastussüsteemis tuha transpordiks kasutatav kõrgleeliline vesi. Tegemist on ringleva veega, mille koostis on kujunenud vee korduval kokkupuutel tuhaga; vee kõrge pH (12-13) on just see, mis määrab tuhaväljavee keskkonnaohtlikkuse. Ohtlikkuse tingib asjaolu, et kuigi tuhaarastussüsteemis kasutatakse vesi, nagu eespool juba öeldud, tsirkuleerib ja normaalses olukorras süsteemist ei välju, on siiski võimalus, et avariiolukorras võib ta kõikidele abinõudele vaatamata loodusesse sattuda ja suurte koguste puhul põhjustada ka suuri keskkonnakahjustusi (Prikk, 2004).

Pikemaajalise, tsirkuleeriva vee korduva kokkupuutumise korral värske tuhaga, nagu see põlevkivielektri jaamades tuhaärrastusel toimub, muutub ka vees lahustunud soolade koostis. See on tingitud asjaolust, et peale $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sisaldab põlevkivituhk veel teisigi vees lahustuvaid soolasid (K_2SO_4 , KCl , CaSO_4 jt.), mistõttu tuhaväljavee ioonkoostis ei vasta mitte nimetatud soolade suhtelisele sisaldusele põlevkivituhas, vaid keemilise tasakaalu tingimustele olukorras, kus soolalahus (tuhaväljavesi) on pidevas kontaktis tuhaga. Märkimisväärne on siin eelkõige just kaaliumiühendite sisalduse suur tõus tuhaväljavees (Prikk, 2004).

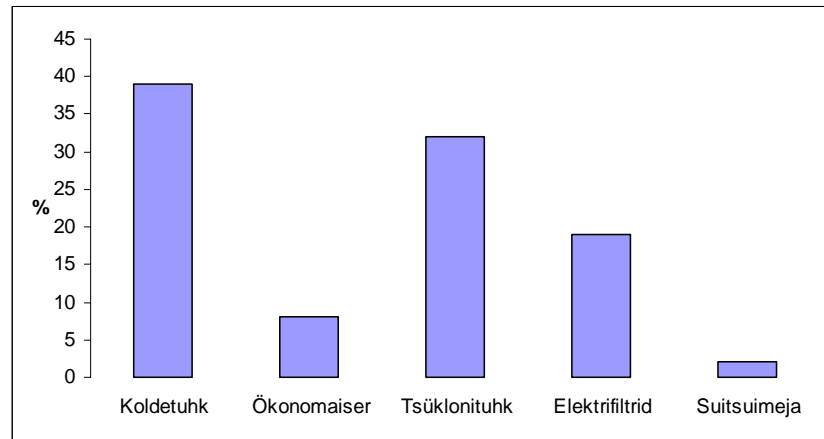
1.3. Põlevkivi energetikas kasutatavad tehnoloogiad

1.3.1. Tolmpõletamine

Tahkekütuse põletamine tolmustatud kujul – tolmpõletamine – on tänapäeval levinuim põletustehnoloogia. Tolmpõletamisel kütus eelnevalt jahvatatakse, misjärel suunatakse aereoseguna põletite kaudu koldesse. Tuhaosakesed suurusega $>4-6 \mu\text{m}$ moodustavad 80% lendtuhast ning 20% moodustavad alla $4-6 \mu\text{m}$ (Häsänen *et al.*, 1997), tolmuosakeste mediaanmõõde on $45-70 \mu\text{m}$ (Prikk, 2004). Tuhaosakeste fraktsiooniline koostis on toodud joonisel 1.

Tolmküttekoldele on põletitega varustatud ekraan-soojusvahetuspindadega ümbritsetud kamber, kus kütuse kõrgtemperatuurisel põlemisel antakse soojus põlemisgaasilt üle koldeekraanidele ning kus leiavad aset muundusprotsessid kütuse mineraalosas ja tekib tuhk. Põlemisgaas läbib kolde ja koldejärgsed küttepinnad. Tahkosakesed, mille hõljumiskiirus on väiksem kui gaasi kiirus, kanduvad koos põlemisgaasiga koldest välja, suuremad aga kas raskus- või tsentrifugaaljõu toimele langevad kolde põhja. Koos põlemisgaasiga koldest väljuvat tuhka nimetatakse lendtuhaks.

Tolmküttekoldes viibib kütus lühikest aega, mistõttu kolde soojuslik inertsus on väike. Koldest väljuva põlemisgaasi temperatuur on $1050-1250^\circ\text{C}$. Looduskeskkonna hoiu seisukohalt on tolmpõletustehnoloogia puhul suurim probleem olnud vääveldioksiidi kõrge kontsentratsioon põlemisgaasis (vaatamata lähtekütuse moolsuhte Ca/S suurele väärtusele) ning suur tahkete osakeste sisaldus heitgaasides.



Joonis 1. Tolmpõletamisel tekkiva tuha fraktsiooniline koostis

Kirjanduse kohaselt (Prikk, 2004 ja Ots, 2004) moodustuvad põlevkivi tolmpõletamisel tuhamineraalid peamiselt kõrgetel temperatuuridel (900-1400°C ja enam), kütuse mineraalosa komponendid lagunevad/ühinevad, moodustades uusi mineraale, sealhulgas sideaine omadustega klinkrimineraale. Kõik need protsessid toimuvad väheste sekundite jooksul. Neis protsessides osalevad komponendid võivad olla nii tahkes, vedelas kui ka gaasilises olekus. Lühikese viibimisaja tõttu kõrgetemperatuurises tsoonis ja gaaside ning tuhaosakeste kiirel jahtumisel piki katla gaasikäike, ei jõua kõik tuhamineraalide tekkereaktsioonid termodünaamilise tasakaaluni ning aeglasemad reaktsioonid seiskuvad. Tulemusena jääb tuhka küllaltki palju reaktsioonide käigus tekkinud nn vahepealseid ühendeid (näiteks $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) (Prikk, 2004).

1.3.2. Keevkihtpõletamine

Tsirkuleeriva keevkihi omapäraks on koldest lahkuva põlemisgaasi ja tuhaosakeste suundumine separaatorisse, kus mõõtmetelt ja massilt suuremad tuhaosakesed välja separeeritakse ja koldesse tagasi suunatakse. Luuakse tahkefaasi ringluskontuur, kus esineb tasakaal koldesse antava kütuse ja ringleva tuha vahel, mis tagatakse osakeste pideva väljumisega separaatorist ja põhjatuhana koldest.

Kirjanduse kohaselt (Prikk, 2004 ja Ots, 2004) seotakse põlevkivi keevkihtpõletamisel väävel täielikult tuhaga ja seetõttu vääveldioksiidi põlemisgaasis peaaegu ei olegi.

Seejuures puudub vajadus lisada väävli sidumiseks absorbenti ning gaasi katlavälisteks väävlist puhastamiseks. Põhjuseks on kaltsiumi ja väävli suur moolsuhe (Ca/S vahemikus 8-10) põlevkivis ja karbonaatmineraalide termilisel lagunemisel tekkiv vaba lubi, mis on aktiivne väävli siduja. See on kirjanduse (Prikk, 2004) põhjal põlevkivi keevkihtpõletamise kaalukas eelis.

Märgatavad erinevused võrreldes põlevkivi tolmpõletusel esinevate protsessidega avalduvad peamiselt kolde temperatuuris ja tuhaosakeste fraktsioonkoostises ja omadustes.

Põlevkivi põletamisel tsirkuleerivas keevkihis, kus koldetemperatuurid on tunduvalt madalamad kui tolmpõletamisel (800-850°C ja ~1400°C) ei toimu A. Prikki andmete kohaselt kütusemineraalide lagunemine nii sügavalt kui tolmpõletamisel ja ka ühinemisreaktsioonid kulgevad tunduvalt väiksema kiirusega, mistõttu aeglasemad reaktsioonid praktiliselt seiskuvad, kuigi kütuseosakeste koldes viibimise aeg on pikem. Suhteliselt madala koldetemperatuuri tõttu ei tarvitse tuhas klinkrimineraale tekkida, või nende sisaldus võib olla tunduvalt väiksem. See tähendab, et tõenäoliselt ei ole garanteeritud tuha termilise töötuse stabiilsus, mis võib oluliselt mõjutada tema kasutamise võimalusi eeskätt ehitusmaterjalide tööstuses. Samuti väheneb karbonaatide lagunemine ja vaba CaO tekkimine. Viimase sidumine tuhamineraalidesse võib olla aga väiksem. Kõik see võib mõjutada saadava tuha ja selle fraktsioonide sideaineomadusi (Prikk, 2004).

1.4. Tahkete jäätmete üldiseloostus

1.4.1. Tekkinud tuha kogused, kasutamine ja ladustamine

Ballastirikka Eesti põlevkivi madala kütteväärtuse ja kõrge tuhasisalduse tõttu tekib põletamisel elektrijaamades, olenemata põletustehnoloogiast, suurtes kogustes spetsiifiliste omadustega tuhka (ca 45% põletatud kütusest). Kivisööelektrijaamades tekkivate tahkete jäätmete kogused on ligi 5-8 korda väiksemad kui sama võimsusega põlevkivielektrijaamas (Häsänen *et al.*, 1997).

Vaid väga väikesele osale tuhast on leitud kasutusala. Põhilised tarbijad on ehitusmaterjalide valmistajad (tuhk on üks tsemendi komponente). Varasematel aastatel oli tuha arvestatav tarbija ka põllumajandussektor (happeliste muldade lupjamiseks), kuid viimasel ajal on selle sektori osakaal oluliselt vähenenud.

Tabel 2

Põlevkivitööstuses tekkivate jäätmete kogused (Toomik ja Liblik, 2000)

	Ruumala (10^6 m^3)	Mass (10^6 tonni)
Kaevandatud põlevkivi kinnistest kaevandustest	350	560
Kaevandatud põlevkivi lahtistest kaevandustest	225	360
Aheraine (lubjakivi koos põlevkivi jääkidega)	86	150
Elektrijaamade põlevkivituhk	140	230
Poolkoks	80	100
Karjäärides eemaldatud pinnakivimid	1500	80

Valdav osa tuhast on seni hüdroärastusega pumbatud Balti ja Eesti elektrijaama tuhaväljadele, mis autori A. Prikk järgi on kogupinnaga $\sim 20 \text{ km}^2$ tuhaladestiste kõrgusega üle 40-45 meetri. Tuhaväljadele on ladustatud kokku ~ 250 miljonit tonni põlevkivituhka. Tuhaväljade ja settetiikide kogupind on $18,7 \text{ km}^2$, kõrgleeliselise (pH 12-13) vee kogus neis kokku ~ 19 miljonit m^3 aastase sadevee lisandumisega ~ 11 miljonit m^3 (aurustumisega $7,4-7,9$ miljonit m^3). Keskkonnakaitse seisukohalt on hüdrotuhaarastussüsteemis probleemiks nii kõrgleeliseline ringlev vesi kui ka ladestatud tuhk (Prikk, 2004).

1.4.2. Mineraloogiline ja keemiline koostis

Põlevkivi lendtuhk on kompleksne segu eri suuruse, kuju ja värvusega osakestest ning ta sisaldab praktiliselt kõiki perioodilisuse tabeli elemente, kaasaarvatud raskemetallid (Clar, 1964). Nii on TTÜ teadlased, koostöös välismaa kolleegidega, identifitseerinud selle koostises 11 mineraalset makrokomponenti ning 45 mikroelementi (Õispuu *et al*, 1995).

Erinevate mineraalide sisaldus eesti põlevkivis varieerub vastavalt põlevkivi leiukohale. Tabelis 3 on toodud eesti põlevkivi tuhas põhiliselt sisalduvate mineraalide protsentuaalne sisaldus, sulgudesse on märgitud keskmine sisaldus.

Tabel 3

Põlevkivi tuha mineraloogiline koostis (keskmine sisaldus) (Raukas ja Teedumäe, 1997)

Keemiline ühend	Sisaldus (keskmine sisaldus), %
CaO	30-60 (41,5)
SiO ₂	20-50 (30)
Al ₂ O ₃	5-15 (9,5)
Fe ₂ O ₃	2-9 (5,5)
K ₂ O	2-6 (3,5)
SO ₃	3,0-6,5 (4,5)
MgO	1-6 (3)

Tabelist on näha, et põhiliseks mineraaliks põlevkivi tuhas on lubi (CaO), suuremal määral sisaldub ka kvartsi (SiO₂). Seega koosneb põlevkivituhk põhiosas mineraalsetest oksiididest.

Uurimuste käigus on täheldatud tehnoloogiliste tuhafraktsioonide koostiste erinevust. Näiteks tsüklonist eraldatud tuhk erineb elektrifiltritelt eraldatud tuhast. Katsetega on kindlaks tehtud, et tsüklonist eralduva tuha põhiliseks mineraaliks on anhüdriit (CaSO₄·2H₂O). Kvartsi, lubja ja MgO kontsentratsioonid olid võrreldes anhüdriidiga tunduvalt madalamad (Paat ja Traksmäe, 2002).

Need erinevused tulenevad kasutatud tehnoloogiast. Nimelt juhitakse tolmpõletamisel põlevkivi põletuskambrisse peenestatud kujul. Põlemise käigus osa keemilistest elementidest aurustub täielikult (näiteks Hg), osa peaaegu täielikult (näiteks Cl, Br, I, S), mõned elemendid aurustuvad osaliselt (näiteks As, Se) ning mõned ei aurustu üldse (näiteks Ca, Mg, Mn). Kuna eesti põlevkivi on rikas kaltsiumkarbonaadi (CaCO₃) poolest, siis enamuse SO₂-st ja teistest happelistest ühenditest neutraliseeritakse CaO poolt (CaCO₃ lagunemisprodukt kõrge temperatuuril) (Häsänen *et al.*, 1997).

Uurimuste käigus saadud tulemused põlevkivi tuhas sisalduvate põhilisemate keemiliste elementide kohta on toodud alljärgnevalt.

Põhiliseks tuha keemilise koostise osaks on Ca, mille kontsentratsioon kõikus piirides 14,2–44,5%, järgnesid Al kõikumispiiridega 1,35-5,49%, Fe 1,63-3,22%, K 0,85-8,78%, S 1,08-5,84%, Mg 1,35-3,56%. Toksiliste raskemetallide sisaldus tuhas on: Pb 13,4-383 ppm, Cr 15,5-58,6 ppm, Cu 5,6-17,9 ppm, Cd 0,19-3,5 ppm (Häsänen *et al.*, 1997).

1.4.3. Orgaaniline osa, PAH-ide lühiiseloostus

Lisaks eelpool toodud mineraalidele ja keemilisele koostisele sisaldab põlevkivituhk erinevaid toksilisi ja kantserogeenseid orgaanilisi ühendeid, sealhulgas PAH-e (Tanner *et al.*, 1994; Öispuu ja Rootamm, 1994; Paalme *et al.* 1990; Kirso *et al.*, 1990). Viimased on keemiliselt väga püsivad ühendid. Mineraalsed oksiidid on tavaliselt küllaltki disperseeritud ning seetõttu omavad suurt pinda ja on keemiliselt piisavalt aktiivsed, et interakteeruda erinevate funktsionaalrühmadega. Nad võivad käituda orgaaniliste ühendite, eriti hüdrofoobsete saasteainete, nagu seda on PAH, suhtes adsorbendina (Huang ja Schnitzer, 1986; Ross *et al.*, 1994; Hegeman *et al.*, 1995; Allen-King *et al.*, 1995).

PAH-id on laialdaselt levinud ohtlikud saasteained, mis tekivad fossiilsete kütuste (kivisüsi, põlevkivi, nafta jpt) ja puidu põlemisprotsesside käigus, kuid ka keemiatööstuses, metallurgiatööstuses jt. Looduslikest protsessidest võib mainida metsatulekahjusid ja maapõue vulkaanilist aktiivsust.

Enamus keskkonnas olevaid PAH-e pärineb orgaanilise aine mittetäielikust põlemisest kõrgel temperatuuril pürolüütilistel tingimustel. Neil tingimustel tekivad PAH-id kahe erineva protsessi, pürolüüsi ja pürosünteesi tulemusena. Temperatuuril 400-500°C lagunevad orgaanilised ühendid osaliselt väiksemateks ja ebastabiilsemateks tükideks, põhiliselt vabadeks radikaalideks (pürolüüs). Need fragmendid rekombineeruvad suuremateks termodünaamiliselt stabiilsemateks ühenditeks, eelistatult polütsükliilisteks

















aromaatseteks süsivesinikeks ja heterotsükliteks. Seejuures on vajalik redutseeriv keskkond ehk põlemine hapnikuvaeguses (Stern, 1968).

Keemiliselt on PAH-id orgaanilised ühendid, mis koosnevad kondenseerunud süsinikutsüklitest, millest vähemalt kaks on aromaatses struktuuriga, kusjuures kõrvuti asetseval tsüklil peab olema vähemalt kaks ühist süsinikuaatomit. Heterotsüklilistes PAH-ides võib üks tuumasüsinik olla asendatud mõne teise aatomiga nagu N, O või S. Mitmesuguseid meetodeid rakendades on tehtud kindlaks paljude PAH-ide toksiline, kantserogeenne, mutageenne ja teratogeenne mõju (Raha *et al.*, 1997).

PAH-id on mittepolaarsed, hüdrofoobsed ühendid, mis ei ioniseeru. Selle tõttu on nad vees väga vähe lahustuvad. Oluliseks näitajaks hüdrofoobsuse ning siit tulenevalt ka keskkonnamõju ning orgaaniliste keemiliste ühendite liikuvuse hindamisel on nende jaotumine solvendi ja vee keskkonna vahel, mida tähistatakse oktanool/vesi jaotuskoefitsiendiga K_{ow} (Tabel 4). On selge, et kergemad PAH-id on mobiilsemad ning bioloogiliselt enam kättesaadavad kui suurema molekulmassiga ühendid, st näiteks kolme tuumaga PAH-id on vees rohkem lahustuvad kui viietuumalised (Tabel 4). Vesikeskkonnas esinevad PAH-id põhiliselt adsorbeerununa põhjasetetes, tahketel osakestel või humiinainetel (Näf *et al.*, 1987). Samuti lahustuvad nad vesikeskkonnas leiduvas hüdrofoobses või õlitaolises lisandis.

Tabel 4

USA EPA poolt määratletud 16 prioriteetse PAH-i omadused (Mackay *et al.*, 1992)

PAH <i>Empiirilise valem</i>	Lühend	Struktuur- valem	Molaarmass, Dalton	Lahustuvus vees, mg/l	log K_{ow}
Naftaleen $C_{10}H_8$	NA		128	31	3,37
Atsenaftüleen $C_{12}H_8$	ACL		152	16	4,00
Atsenafteen $C_{12}H_{10}$	AC		154	3,8	3,92
Fluoreen $C_{13}H_{10}$	FL		166	1,9	4,18
Fenantreen $C_{14}H_{10}$	PHE		178	1,1	4,57
Antratseen $C_{14}H_{10}$	AN		178	0,045	4,54
Püreen $C_{16}H_{10}$	PY		202	0,13	5,18
Fluoranteen $C_{16}H_{10}$	FA		202	0,26	5,22
Bens[a]- antratseen $C_{18}H_{12}$	BaA		228	0,011	5,91
Krüseen $C_{18}H_{12}$	CHR		228	0,006	5,91
Benso[b]- fluoranteen $C_{20}H_{12}$	BbF		252	0,0015	5,80
Benso[k]- fluoranteen $C_{20}H_{12}$	BkF		252	0,0008	6,00
Benso[a]püreen $C_{20}H_{12}$	BaP		252	0,0038	5,91
Dibens[a,h]- antratseen $C_{22}H_{14}$	DBahA		278	0,0006	6,75
Indeno[1,2,3- cd]püreen $C_{22}H_{12}$	IP		276	0,00019	6,50
Benso[ghi]- perüleen $C_{22}H_{12}$	BghiP		276	0,00026	6,50

1.4.4. Saasteained keskkonnas, mobiilsus, leostustestid

Saasteainete mõju keskkonnale avaldub vaid siis, kui nad on piisavalt mobiilsed ja bioloogiliselt kättesaadavad. Seetõttu saab mõju keskkonnale adekvaatselt hinnata vaid läbi aine ülekande tahkest faasist vesifaasi, mis on tugevalt mõjutatud faaside omavahelisest tasakaalust. Keskkonnamõju saab hinnata kasutades suhteliselt lihtsat vesiekstraktsiooni, faaside eraldamist ning keemilist analüüsi. Keskkonnakeemias on vesiekstraktsiooni asemel rohkem kasutusel mõiste *leostamine*.

Viimastel aastatel on aina enam räägitud jäätmete taaskasutamisest. Seoses sellega on teadlaste hulgas tekkinud ka diskussioon kasutatavate leostustestide üle. Jäätmete ümbertöötlemise ja taaskasutamise poliitika vajab paremat ülevaadet sellest, et keskkonda ei satuks soovimatuid saasteaineid.

Saasteainete eraldumine jäätmetest on mõjutatud paljudest füüsikalistest (osakeste suurus, temperatuur, poorsus jt) ning keemilistest (pH, sorptsiooni omadused, reaktsiooni kineetika, kompleksimoodustajad jt) parameetritest (van der Sloot, 1996).

Materjali käitumise iseloomustamiseks vesikeskkonnas on kasutusel mitmeid erinevaid leostusteste. Oluline on teha vahet testidel, mis on kasutusel kas regulatiivsetel, keskkonnamõjuhindamise või teaduslikel eesmärkidel. Regulatiivsetel eesmärkidel kasutatavate testide põhieesmärgiks on tagada keskkonnaohutus ning inimese tervis ja heaolu (õhu-, vee-, pinnase kvaliteet), mis vajab nii lühi- kui pikaajalisi hinnanguid. Keskkonnamõjuhindamise leostustestid juhivad enam tähelepanu jäätmepinnase interaktsioonidele, pikaajalistele muutustele jäätmekoostises tema utiliseerimisel/ladustamisel ning ladustamiskoha iseärasustele. Teaduslikel eesmärkidel rakendatavad testid pühenduvad detailsemalt leostusprotsessi kulgemise uurimisele kindlatel kontrollitud tingimustel, mis ei pruugi esineda looduses, kuid annavad ülevaate sellest, kuidas teatud parameetrid mõjutavad protsessi (van der Sloot, 1996).

Van der Sloot'i erinevate leostustestide klassifikatsioon on toodud tabelis 5.

Teadaolevalt mõjutavad leostamist mitmed erinevad faktorid, nagu näiteks vedela ja tahke faasi suhe (L/S), vedelfaasi tüüp, pH, ekstraheerimise aeg, segamise intensiivsus, ekstraktsioonide arv jt näitajad.

Tabel 5

Leostustestide klassifikatsioon (van der Sloot, 1996)

Vaatepunkt	Põhiaspekt	Kautatavad leostustestid
Tehniline	1) Tasakaaluoleku saavutamine	a) <i>Batch</i> -tüüpi ning kindla kontrollitud pH-ga leostustestid
	2) Dünaamika (sõltuvus ajast)	b) nn difusioonitestid monoliitsetele materjalidele, kolonn-leostustestid granulaarsetele materjalidele
Praktiline	1) Mõistmaks leostusprotsessi kulgemist (<i>leaching behavior</i>)	a) Stabiilse pH-ga, nõ mobiilsus- (<i>availability</i>) ja kolonnitestid ning proovi mahu vähenemisega testid
	2) Otsene võrdlus regulatsioonidega (<i>compliance tests</i>)	b) EP-TOX, TCLP, DIN 38414 S4, prEN 12457
	3) Määramine proovivõtukohtal (<i>on-site verification</i>)	c) Lihtsad protseduurid, näiteks pH-määramine jt.

EP-TOX ja TCLP testid on põhiliselt kasutusel Ameerika Ühendriikides. Euroopas on siiani enim kasutusel olnud ekstraktsiooniprotseduuriks Saksamaa üheetapiline leostustest DIN 38414 S4. Käesoleval hetkel on väljatöötamisel uus mitmeetapiline leostusprotseduur Euroopa standard prEN 12457 (1-4) (November 1999), mis on ette nähtud kasutamiseks granulaarsete jäätmete ning (jääk)mudade keskkonna ohtlikkuse hindamiseks. Ka käesolevas töös rakendati ekstraktsiooni läbiviimisel just viimasena nimetatut.

1.5. Kokkuvõte, uurimisülesande püstitus

Energiatootmine fossiilsetest kütustest on märkimisväärne saasteainete/jäätmete allikaks, mille kogused, sõltuvalt kasutatavast kütusest ja tehnoloogiast, on erinevad. Üle 90% Eestis toodetavast elektrienergiast saadakse põlevkivi soojuselektrijaamadest, kus siiani oli kasutusel vaid tolmpõletustehnoloogia. Hiljuti võeti kasutusele ka uus keevkihttehnoloogia, mida Eesti põlevkivi töötlemisel ei ole varem rakendatud. Pakub huvi, kas erinevatest tehnoloogiast eralduvad tuhad on erinevad ning kuidas nad käituvad vesiekstraktsioonil.

Kui teiste fossiilsete kütuste tahketes jäätmetes ja ka põlevkivituhas sisalduvate mineraalsete ühendite kohta on kirjanduses antud suhteliselt hea ülevaade, siis orgaaniliste ainete sisaldust põlevkivituhas on eriti vähe uuritud ning andmeid nende kohta napib.

Käesoleva töö põhieesmärgiks on uurida, milliseid ohtlikke orgaanilisi ühendeid (PAH) põlevkivi tuhk sisaldab ning kas on võimalik nende sattumine jäätmevõimalikest loodusesse. Antud töö on osa suuremast projektist, mille eesmärgiks on hinnata nii tekkivate kui ka deponeeritud tahkete saasteainete ohtlikkust ökosüsteemidele, sealhulgas ka inimesele.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1. Kasutatud laboritehnika, materjalid ja reaktiivid

Tabel 6

Kasutatud laboritehnika, materjalide ja reaktiivid	
Laboritehnika	Reaktiivid
Rotaatoraurutaja (BÜCHI Vac V-513)	Diklorometaan, CH_2Cl_2 , Merck KGaA
Analüütiline kaal (METTLER AT261)	Atsetoon, CH_3COCH_3 , Aldrich HPLC grade
Vesivann (BYTOM LW-4)	Heksaan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, Merck KGaA
Ümarkolvid 250 ja 25 ml	Atsetonitriil, CH_3CN , Aldrich HPLC grade
Pirnijkujulised kolvid 15 ml	Silikageel 60 (0,0040-0,063 mm), Merck
Jahutajad	Naatriumsulfaat (veevaba), Na_2SO_4 , Aldrich
Soxhlet aparaat	Lämmastik (gaasiline), N_2
Kapillaarpipetid proovi kandmiseks plaadile	Deioniseeritud vesi
Veejoapump	
Filterpaber	
Ekstraktsioonihülsid	
Polüamiidmembraanfiltrid (HIMIFIL 0,45 μm)	
Korgiga klaaspudelid 1 l	
Loksuti (Wstrzasarka Uniwersalna WU-3)	
Kuivati (ZEAMIL SPT-200)	
pH/juhtivus-meeter (BENCH PC 510, Oakton Instruments)	
Mõõtsilindrid 1% täpsusega	
Nutšfilter	
Vaakumfilter (SUPELCO VISIPREP 24)	
Klaaskolonnid (8 ml)	
Viaalid (2 ml)	

2.2. Tuhaproovide iseloomustus

Töös uuritav põlevkivituhk on võetud AS Narva Elektriijaamad spetsialistide poolt samaaegselt nii Eesti Elektriijaama nn vana tolmpõletamise tehnoloogia (PF) katla kui ka uue keevkihttehnoloogia (FBC) katla erinevatest tuhakogumise sõlmedest. Hiljuti paigaldatud keevkihttehnoloogia süsteem oli tuhaproovide võtmisel seadistatud esimest nädalat nõu kommertsrežiimile. Samaaegselt oli iseloomustatud lähtepõlevkivi koostis. Töös analüüsitakse elektriijaama kolde- ja elektrifiltrite tuhka.

Laboris säilitati tuhk kuivas ning valguse eest varjatult, õhukindlalt suletud tumedates klaaspurkides.

2.3. Keemiliste analüüside meetodika

2.3.1. Proovide ettevalmistus ja eeltöötlus

Tuhas sisalduvate orgaaniliste ühendite eraldamiseks võib kasutada erinevaid meetodeid. Käesolevas töös oli selleks kasutusel maailmapraktikas üldlevinud ning rohkelt kasutatav Soxhlet ekstraktsioon. Ekstraktsioonil kasutati solventide segu atsetoon:heksaan (50:50), ekstraheerimise aeg 20 tundi (NIST SRM 1649a). Peale ekstraktsiooni säilitati kindlalt suletud lahusega kolvid külmutuskapis. 24 tunni jooksul aurutati ekstraktid (ca 150 ml) rotaatoraurutis (53°C, 400-500 mbar) koguseni ~1 ml.

Proovide eeltöötlemisel kasutati silikageeli ja naatriumsulfaadi täidisega klaaskolonne (8 ml), mis nõu tasakaalustati n-heksaaniga. Proovide fraktsioneerimisel oli kasutusel solventide segu n-heksaan/diklorometaan (1:1). Seejärel aurutati PAH-e sisaldav fraktsioon lämmastiku all kuivaks, lisati 2 ml atsetonitriili ning viidi üle vedelikkromatograafi *autosampler*'i viaalidesse.

2.3.2. Tuha leostamine

Tuhaproovide leostamine toimus vastavalt Euroopa standardile prEN 12457-2 (*European standard Draft prEN 12457, Part 2, November 1999*), mida rakendati kaheetapilise testina: tuhk (60 g) ekstraheeriti deioniseeritud veega (pH 7,4) 24 tundi, proovid filtreeriti polüamiidmembraanfiltriga poorsusega 0,45 µm, sade (jäätuhk) leostati veel kord värske veega 24 tundi ning korraldi kõik samad protseduurid nagu esimesel etapil. Standard näeb ette L/S suhte 10:1 l/kg ning leostatava materjali osakeste suuruse < 4 mm. Leostamine toimus toatemperatuuril (22°C) suletud klaaspudelites.

Analüüsi käigus mõõdeti vesiekstraktide pH ja juhtivus aparaadiga BENCH PC 510, mille elektrood oli eelnevalt kalibreeritud spetsiaalsete puhverlahustega (kalibreerimisvahemikud vastavalt 4,01–10,01 ja 100 µS–111,8 mS). Peale ekstraktide kokkuaurutamist vesivannil määrati proovides sisalduv kuivjäägi mass 105°C juures (2 tundi) ja kuivjäägis olev mineraalse aine osa 400°C juures (4 tundi) konstantse kaalu saavutamiseni.

Tuhast välja leostunud PAH-ide määramiseks ekstraheeriti tuha vesileosed 10 ml n-heksaaniga ning analüüsiti samal viisil nagu tuhas sisalduv kogu orgaanika.

2.3.3. Instrumentaalanalüüs ja andmetöötlus

Käesolevas töös kasutati proovides sisalduvate PAH-ide kvantitatiivseks määramiseks vedelikkromatograafiat. Antud töös oli kasutusel fluorestsents detektoriga vedelikkromatograaf (HPLC) HP 1100 (Hewlett–Packard, USA). Analüütiline kolonn (MZ-PAH C-18, 5 µm, 250 mm, 3 mm I.D.) pärines firmalt MZ Analysetechnik, Saksamaa. PAH-ide eraldamisel mobiilse faasina kasutatud atsetonitriili ja vee segu voolutati kiirusega 0,5 ml/min ning kolonni temperatuur oli 308 K. Gradient saadi järgnevalt: 35 minutiga muutus mobiilse faasi koostis 58% atsetonitriililt 100% atsetonitriilini, mida hoiti analüüsi lõpuni konstantsena (12 minutit).

Andmetöötluseks kasutati arvutiprogrammi G2170AA LC ChemStation (Agilent Technologies, USA).

3. ORGAANILISED SAASTEAINED TUHAS JA VESIEKSTRAKTSIOONIL

3.1. Lähteproovid

Põlevkivituhas leiduvate ohtlike ühendite (PAH) määramise tulemused on esitatud tabelis 7. Tuha ekstraktides identifitseeriti 16 US EPA prioriteetsete saasteainete nimekirja (Tabel 4) kuuluvad PAH-id (va atsenaftüleen). Keskmise PAH-ide kontsentratsioon uuritud tuhaproovides oli tolmpõletusprotsessi puhul $107,8 \pm 29,6$ $\mu\text{g/kg}$ ja keevkihtpõletusprotsessis $47,0 \pm 11,0$ $\mu\text{g/kg}$. Käesoleva töö tulemused ühtivad kirjandusandmetes (Mastral *et al.*, 1999) esitatud kivisöe keevkihttehnoloogia andmetega, kus ilmneb PAH-de emissiooni vähenemine võrreldes traditsiooniliste põletustehnoloogiatega.

Keevkihtkatlas toimuv madalatemperatuuriline põletusprotsess võrreldes tolmpõletusega, mõjutab PAH-idega toimuvaid reaktsioone, mis väljendub ühendirühma homologide jaotumises. Mõlema tehnoloogia puhul leidis kõige rohkem suurema molekulmassiga PAH-e (DBahA, BaP ja CHR). Väiksema molekulaarmassiga ühendeid leidis vähemal hulgal. Tolmpõletusprotsessi tuhas oli raskemate PAH-ide suhteline kontsentratsioon kõrgem kui keevkihttehnoloogia tuhas (Tabel 7).

Tabel 7

Individuaalsete PAH-ide keskmine sisaldus ($\mu\text{g/kg}$) elektrifiltrite tuhas PF ja FBC protsessil

PAH lühend (vt Tabel 4)	PF	FBC
NA	10,07	3,34
AC	2,58	1,63
FL	2,98	1,75
PHE	5,2	2,84
AN	4,94	2,36
FA	6,70	2,80
PY	7,66	3,23
BaA	8,44	3,66

PAH lühend (vt Tabel 4)	PF	FBC
CHR	10,71	4,50
BbF	6,10	3,78
BkF	0,00	0,00
BaP	10,51	4,59
DBahA	9,45	4,01
BghiP	11,25	4,66
IP	8,62	3,66
Koguhulk (PAH)	107,78	46,95

3.2. Vesileosed

Saasteainete levikut keskkonda mõjutavad jäätmeoidlates ja pinnases peamised järgmised faktorid – pinnase pH, (kat-)ioonvahetusvõime ning raud/alumiiniumoksiidi sisaldus. Erinevatel faktoritel on kompleksne mõju kusjuures domineerib pH, kuna viimane mõjutab kõiki peamisi keemilisi ühendeid, eriti karbonaate. Tabelis 8 esitatud andmetest on näha, et põlevkivituha esimese etapi vesileoste pH väärtused on sarnased ja väga kõrged, samal ajal kui leovete juhtivusnäitajad kõikusid suurtes piirides. Tabelis 8 toodud andmete põhjal on elektrifiltri leovee juhtivus 1,8 korda kõrgem kui koldetuha ekstraktil. Leovee juhtivusnäitajate erinevus on märgatav samuti keevkiht- ja tolmpõletusprotsessi koldetuhkade puhul (Tabel 8).

Tabel 8

Erinevate põlevkivituha ekstraktide üldiseloomustus

Tuhaproov	I etapp		II etapp	
	pH	Juhtivus, $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	Juhtivus, $\mu\text{S cm}^{-1}$
FBC koldetuhk	12,74	12 290	12,69	11 540
PF koldetuhk	12,68	7 770	12,73	10 850
PF tsüklonituhk	12,72	11 890	12,76	10 870
PF elektrifilter, I väli	12,77	13 730	12,70	11 730

Tabelis 9 esitatakse kirjanduses avaldatud erinevate kivisöetuha vesiekstraktide üldiseloomustus samadel tingimustel ja L/S suhtega kui käesolevas töös. Põlevkivituha leovett iseloomustavad kõrgemad leeliselisus- ja juhtivusnäitajad (Tabel 8) kui kivisöetuha ekstrakti (Tabel 9).

Tabel 9

Mõnede kivisöe liikide põletamisel tekkivate tuha vesiekstraktide üldiseloomustus

Tuhk	Leiukoht	Põletamis- tehnoloogia	pH	Juhtivus, $\mu\text{S cm}^{-1}$
Pruunsöetuhk (elektrifilter) (Moreno <i>et al.</i> , 2004)	Kreeka	PF	12,3	5050
Leeliseline kivisöe lendtuhk (elektrifilter) (Moreno <i>et al.</i> , 2004)	Holland	PF	12,2	4900
Sub-bituminoosse kivisöe lendtuhk (elektrifilter) (Choi <i>et al.</i> , 2002)	Lõuna- Korea	AP*	12,0	1668

*AP – andmed puuduvad

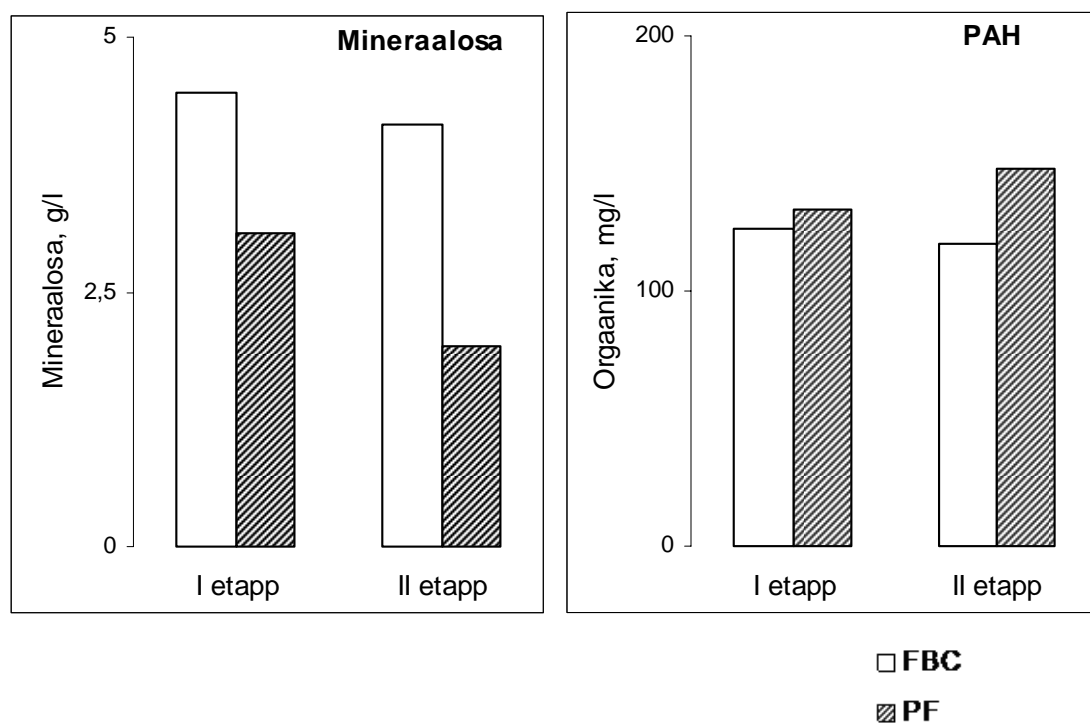
Kirjanduses (Lopes *et al.*, 2001) esitatud leeliselise kivisöe lendtuha ekstrakti pH on väiksem kui käesolevas töös määratud põlevkivi koldetuha pH väärtus. Samuti lubab kirjandusandmetes (Renton *et al.*, 1995) esitatud keevkihttehnoloogia tuha kõrge lubja ja kaltsiumkarbonaadi sisaldus oletada viimase võimet toota leeliselisi lahuseid. Querol jt demonstreerisid oma töös (Querol *et al.*, 2000), et peamine leovee leeliselisuse allikas on tuhas leiduv vaba lubi. Lisaks on ilmnenud positiivne korrelatsioon leovee leeliselisuse ning Al ja Si kontsentratsioonide vahel. Teisest küljest on mitmete ühendite, peamiselt raskmetallid, mobiilsus leeliselistes tingimustes väga väike. Kuna põlevkivituha ekstraktide pH näitajad on kõrged, võib eeldada põlevkivituhas sisalduvate raskmetallide piiratud mobiilsust (Querol *et al.*, 2000).

Pruunsöe põletamisel on elektrifiltrite lendtuha koostis sarnane põlevkivi sama protsessi elektrifiltrite tuhale: SiO_2 – 28.5%; Al_2O_3 – 17.9% and CaO - 27.3% (Moreno *et al.*, 2004). Samal ajal on pruunsöetuha elektrifiltri vesileose juhtivus 2,3 korda väiksem põlevkivi elektrifiltri tuha ekstrakti vastavast näitajast.

Põlevkivituha teise etapi leovett iseloomustab kõrge leeliselisus, pH väärtused on ligilähedased esimesele ekstraktile (Tabel 8). Kõigi testitud põlevkivituha proovide teise etapi leovee juhtivusnäitajad on lähedased, kuid väiksemad võrreldes esimese leovee samade näitajatega, välja arvatud PF koldetuhk.

Põlevkivituha vesiekstraktide iseloom on selgelt erinev kivisöetuha vastavatest vesileoste uuringutulemustest. Kirjanduses (Choi *et al.*, 2002) esitatud kivisöetuha leostusandmed näitavad selget pH ja juhtivusnäitajate langemistendentsi üksteisele järgnevatel vesitõmmistel. Põlevkivituha vesiekstraktide pH ja juhtivusnäitajad on kõrged nii esimese kui ka teise etapi leoveel (Tabel 8).

Põlevkivituha leovee füüsikalises-keemilistest omadustest määrati ka mineraal- ja orgaaniliste ainete summaarne sisaldus (Joonis 2). Erineva tehnoloogiaga katelde koldetuhast leostuva orgaanilise aine sisaldus erines enam kui kaks suurusjärku.



Joonis 2. Mineraalne ning PAH sisaldus PF ja FBC koldetuha leovees

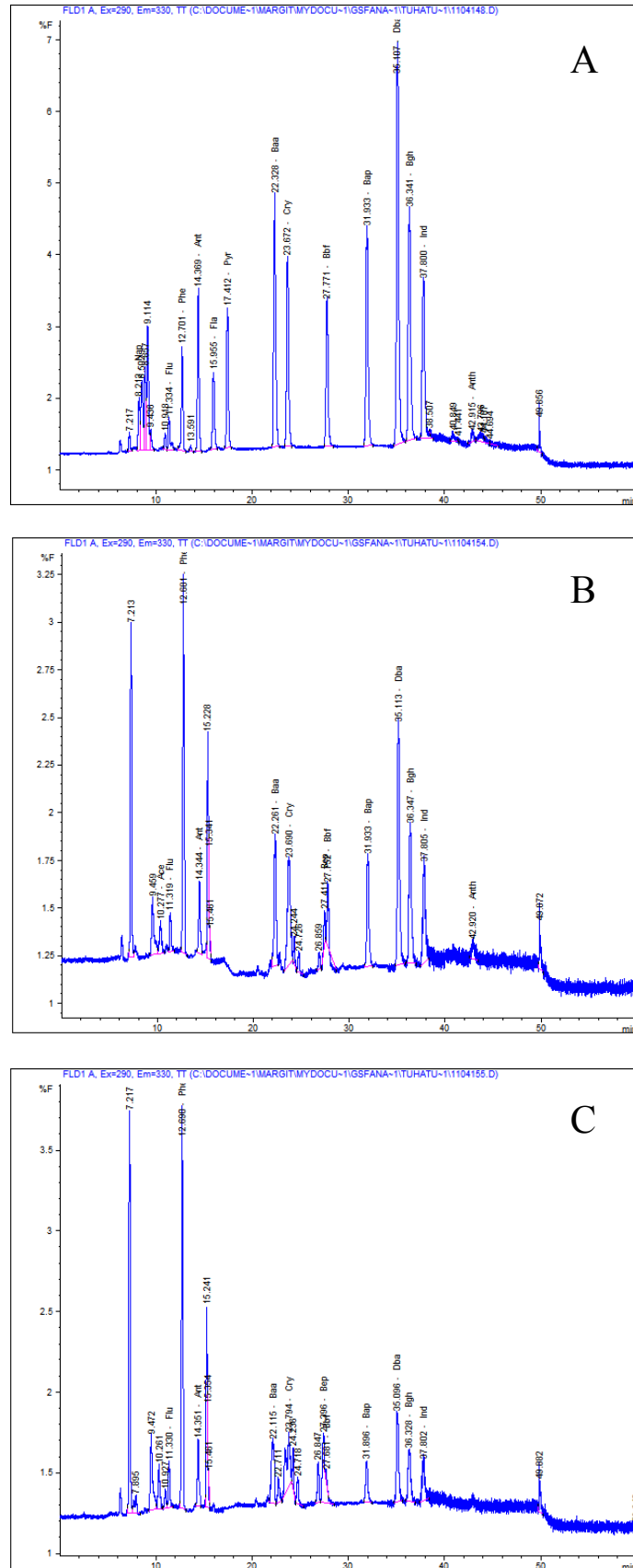
Joonisel 3 on toodud individuaalsete PAH-ide jaotumine PF tehnoloogia põlevkivituha orgaanilises ekstraktis ja vesiekstraktis esimesel ning teisel leostamisel. Oodatud tulemusele vastab see, et esimesel etapil leostuvad välja eelkõige kergemad ühendid. Ka

teisel etapil jätkub väiksema molekulmassiga ühendite väljaleostumine, suur on erinevus aga raskete PAH-ide osas, mis on tõenäoliselt tingitud ühendite erinevatest keemilistest omadustest, K_{ow} väärtusest (Tabel 4).

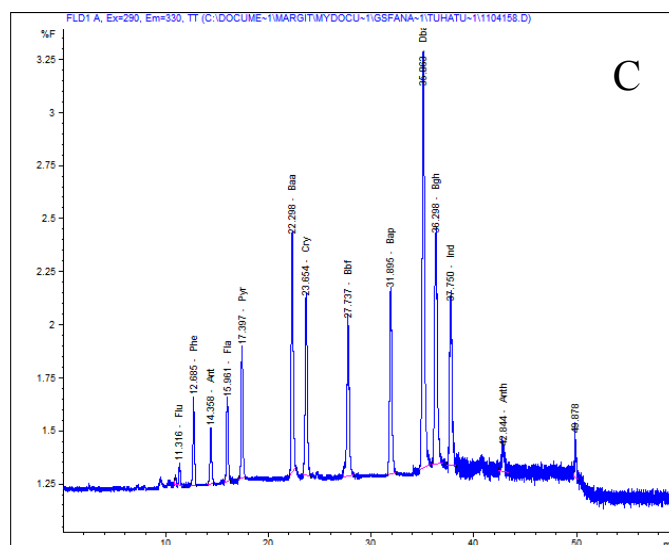
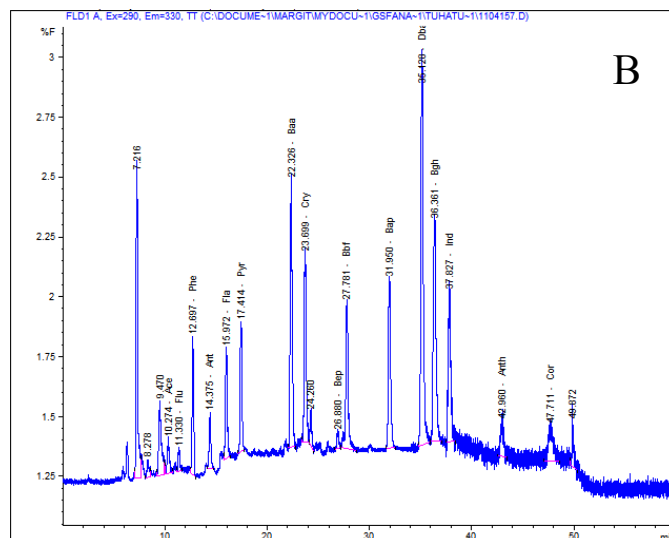
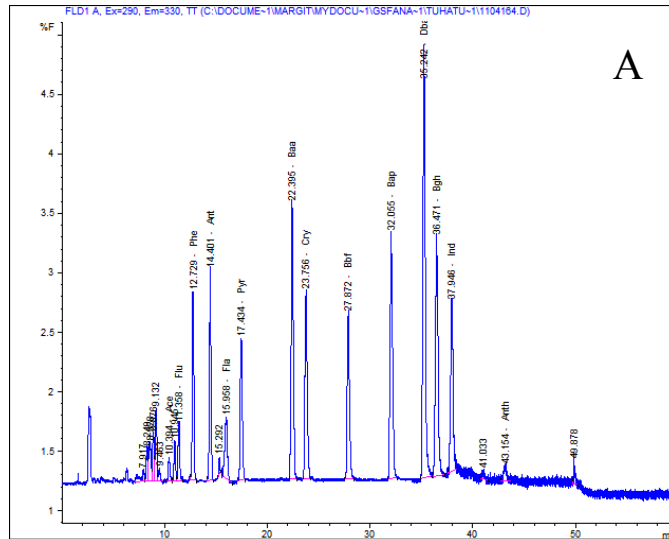
Samadel tingimustel saadud keevkihttehnoloogia põlevkivituha erinevate homologide jaotumine on toodud joonisel 4, millelt on näha, et esimesel leostusetapil eralduvad nii kergemad kui raskemad PAH-id suhteliselt võrdselt. Teise etapi leovees sisalduvatest PAH-idest moodustavad suurema osakaalu rasked ühendid.

Eelnevast selgub, et kuna K_{ow} ja lahustuvus ei muutu, on erinevate tehnoloogiate põlevkivituhkade maatriksi omadused kardinaalselt erinevad.

Samade PAH derivaatide erinevat käitumist vesiekstraktsioonil võib põhjustada kardinaalsed erinevused erinevate tehnoloogiate põlevkivituhkade mineraalsetes maatriksites.



Joonis 3. Tolmpõletustuhast eraldatud PAH ühendite kromatogramm (järjestus vastab tabelile 4), A - algtuhk, B - I leostus, C - II leostus



Joonis 4. Keevkihttuhaast eraldatud PAH ühendite kromatogramm (järjestus vastab tabelile 4), A - algtuhk, B - I leostus, C - II leostus

4. JÄRELDUSED JA ETTEPANEKUD

Põlevkivi põletamisel Narva Elektriijaamade kateldes moodustuvad PAH tüüpi ohtlikud orgaanilised ühendid, millede koguhulk oli keevkihttehnoloogial baseerual protsessil madalam, 47,0 µg/kg kui toimpõletamisprotsessil, 107,8 µg/kg. Põlevkivituha proovide analüüsil leiti kõik 16 US EPA prioriteetsset PAH-i.

Ohtlike komponentide mobiilsust looduskeskkonnas määrati tuhaproovide vesiekstraktsioonil. Tuhaproovide leovesi oli äärmiselt leeliseline ning leovee kõrge mineraalainete sisaldus ja juhtivus osutab põlevkivituha mineraalosa märkimisväärsele lahustumisele vesikeskkonnas. Erinevatest põletusprotsessidest (PF, FBC) eralduvas tuhas sisalduvate PAH-ide käitumine vesiekstraktsioonil erinevad oluliselt: kui PF protsessi puhul leostus 7,4% algtuhas sisalduvatest PAH-idest, siis FBC protsessi puhul oli sama näitaja 15,5%.

Orgaanika ja mineraalainete lahustumine põlevkivituhas vesikeskkonda on pidev protsess, st võivad looduses ringluse sattuda ning muutuda bioloogiliselt kättesaadavaks.

Ettepanek on välja selgitada tahke maatriksi mõju ohtlikele orgaanilistele ühenditele, jätkata uuringuid nimetatud ühendite keskkonda sattumise alal muutes leostamise tingimusi ja laiendades ainete ringi.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti Eesti Elektri jaama kahest erinevast tehnoloogiast, tolmpõletamine ja keevkihtpõletamine, pärinevat põlevkivituhka. Algselt tehti kindlaks ohtlike orgaaniliste ühendite (PAH) sisaldus põlevkivituhas. Põhiline tähelepanu töös oli pühendatud vee mõjul toimuvatele muutustele tuha koostises ehk erinevate ainete sisaldusele leostusvees. Leostamiseks valiti standardne Euroopa Liidu protseduur, mida rakendati kaheetapilisena.

Leovees määrati erinevad parameetrid: pH, juhtivus, mineraalse ja orgaanilise aine osa ning PAH-ide sisaldus.

Põlevkivi algtuhas identifitseeriti kõik 16 US EPA kogum prioriteetset PAH-i. Siiani kasutusel olnud tolmpõletamise tehnoloogia tuhk sisaldas märkimisväärselt suuremas koguses PAH-e kui uus keevkihttehnoloogiast pärinev tuhk.

Erinevate tuhaproovide leovee pH oli äärmiselt aluseline (ca 12,7) ning kõrge mineraalainete sisaldus ja juhtivus leovees osutab põlevkivituha mineraalosa märkimisväärsele lahustumisele vesikeskkonnas. Tulemused näitasid, et olulise osa põlevkivituha vesiekstraksis lahustunud orgaanikast moodustasid PAH-id ning sõltuvalt põletustehnoloogiast oli nende käitumine vesiekstraksioonil erinev.

Mitmeetapiline leostusprotseduur näitas, et orgaanika ja mineraalainete lahustumine põlevkivituhast vesikeskkonda on pidev protsess, mis tähendab, et kord ladustatud põlevkivituhk võib loodust saastada pikka aega.

KASUTATUD KIRJANDUS

- Aarna, A., *Põlevkivi*. Tallinn, 31-35, 1989, 117-120.
- Allen-King, R.M., Groenevelt, H., Mackay, D.M., Analytical method for the sorption of hydrophobic organic pollutants in clay-rich materials. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**, 148-153.
- Choi, S.-K., Lee, S., Song, Y.-K. & Moon, H.-S. Leaching characteristics of selected Korean fly ashes and its implications for the groundwater composition near the ash disposal mound. *Fuel*, 2002, **81**, 1083-1090.
- Clar, E., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Vol I & II*. Academic Press, London and New York, 1964
- Hegeman, W.J.M., van der Weijden, C.H., Loch, J.P.G., Sorption of benzo(a)pyrene and phenanthrene on suspended harbor sediment as a function of suspended sediment concentration and salinity: a laboratory study using the cosolvent partition coefficient. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**, 363-371.
- Huang, P.M., Schnitzer, M., Interaction of soil minerals with natural organics and microbes. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1986, 593.
- Häsänen, E., Aunela-Tapola, L., Kinnunen, V., Larjava, K., Mehtonen, A., Salmikangas, T., Leskelä, J., Loosaar, J., Emission factors and annual emissions of bulk and trace elements from oil shale fueled power plants. *The Science of the Total Environment*, 1997, **198**, 1-12.
- Kirso, U., Johannes, J., Palvadre, R., Urbas, E., Voll, M., Paalme, L., *Proc. Estonian Acad. Sci. Chemistry*, 1990, **39**(1), 18-27.
- Lopes, H., Trindade, T., Gulyurtlu, I. & Cabrita, I. Characterization of FBC ashes from co-combustion of coal with oily residues. *Fuel*, 2001, **80**, 785-793.
- Mackay, D, Shiu W.Y., Ma, K. C., *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals / Vol. 2. Polycyclic aromatic hydrocarbons*, Chelsea: Lewis Publishers, 1992, 597.
- Mastral, A. M., Callén, M. S., Murillo, R., García, T., Polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter associated to particulate matter emitted from

- atmospheric fluidized bed coal combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 18, 3177–3184.
- Moreno, N., Querol, X., Andrés, J. M., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, H., Janssen-Jurkovicová, M. & Jones, R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 2004, **xx**, 1-13.
- National Institute of Standards & Technology, Standard Reference Material 1649a, Urban Dust (NIST SRM 1649a), 2001.
- Näf, C., Colmsjö, A., Broman, D., Characterization of the PAC Profile in Settling Particulates from the Urban Waters of Stockholm. *Bull. Environ. Contam. Toxicology*, 1987, **38**, 1020-1028.
- Ots, A., *Põlevkivi põletustehnika*, Tallinn, 2004.
- Paalme, L., Voll, M., Kirso, U., Atmospheric pollution of carcinogenic benzo(a)pyrene on the coastal region of the Gulf of Finland. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chemistry*, 1990, **39**, 5-8.
- Paat, A., Traksmäa, R., Investigation of Mineral Composition of Estonian Oil-Shale Ash -Using X-ray Diffractometry. *Oil Shale*, 2002, **19**(4), 373-386.
- Pets, L., Deposition of Macro- and Microelements from Atmospheric Emission of Oil Shale Ashes in Northeastern Estonia. *Oil Shale*, 1997, **14**(2), 163-170.
- Prikk, A. Põlevkivituhk – teke, mõju keskkonnale ja kasutamine. Aruanne, Tallinna Tehnikaülikool, Tallinn, 2004.
- Querol, X., Umaña, J. C., Alastuey, A., Bertrana, C., Lopez-Soler, A. & Plana, F. Extraction of water-soluble impurities from fly ash. *Energy Sources*, 2000, **22**, 733-750.
- Raha, D., Leece, B., Muller, P., *Scientific Criteria Document for Multimedia Standards Development Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Part 1: Hazard Identification and Dose-Response Assessment*. Ontario, 1997.
- Raukas, A., Teedumäe, A., *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn, 1997, 313-372.
- Renton, J.J. & Brown III, H.E. An evaluation of fluidized bed combustor ash as a source of alkalinity to treat toxic rock materials. *Eng Geol*, 1995, **40**, 157-167.
- Ross, Ed. S.M., Wiley, J. & Sons, Toxic metals in soil-plant systems. 1994, 469.

- Stern, A.C., *In: Air Pollution; Analysis, Monitoring, and Surveying*. New York: Academic Press, 1968.
- Tanner, H., Bogdanov, A., Paalme, L., (*Proceedings of NOR SAC`93*, edited by C.J. Nielsen, Lillestrom, Norway, 1994), 1994, 76-80.
- Toomik, A., Liblik, V. Põlevkivi kujundab maastikku, *Eesti Loodus*, 2000, **4**.
- Van der Sloot, H.A. Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Manag*, 1996, **16**, 65-81.
- Õispuu, L., Käär, H., Kruus, R. Mõnest võimalusest Eesti elukeskkonna tervendamiseks. *Tallinna Tehnikaülikooli Toimetised*, 1994, **739**, 86-93.
- Õispuu, L., Rootamm, R. Kahjulike ainete keskmised sisaldused põlevkivikütuses ja korstna-lendtuhas. *Tallinna Tehnikaülikooli Toimetised*, 1994, **739**, 70-85.

LISA

Artikli Laja, M., Irha, N., Urb, G., Reinik, J., Kirso, U. „**Characterization of water extracts of solid waste generated by oil shale combustion**” käsikiri avaldamiseks Eesti Teaduste Akadeemia Toimetistes

Characterization of water extracts of solid waste generated by oil shale combustion

Margit Laja^{a,b*}, Natalja Irha^a, Gary Urb^{a,b}, Janek Reinik^a, and Uuve Kirso^a

^aNational Institute of Chemical Physics and Biophysics, Akadeemia tee 23, 12618 Tallinn, Estonia

^bInstitute of Physical Chemistry, University of Tartu, Jakobi 2, 51014 Tartu, Estonia

M. Laja margit@kbfi.ee, N. Irha natalja@kbfi.ee, G. Urb urb@kbfi.ee, J. Reinik jreinik@kbfi.ee, U. Kirso uuve@kbfi.ee

Abstract. This study focuses on the behavior of oil shale combustion ash during water extraction processes. The oil shale ash samples were collected from two different combustion processes in Narva PP. The leaching tests of the ash samples were carried out in compliance with a European standard prEN 12457 – 2 (1999). The results show that both first and second water extracts are characterized by high alkalinity and conductivity and contained polycyclic aromatic hydrocarbons.

Key words: oil shale fly ash, bottom ash, leaching

INTRODUCTION

Over 85% of the energy demand in the world is met by the combustion of fossil fuels such as coal, oil and oil shale. However, use of the fossil fuels leaves its environmental footprint. The key environmental challenges facing the usage of fossil fuels are related to both mining – principally the disturbance of landscape and the local human environment, and the processing - greenhouse gases, acid rain, ground level ozone and waste disposal issues. These impacts could be both in local or global scale.

The solid wastes that are generated by the combustion of solid fuels have widely varying composition depending on the fuel and combustion technology used [1-3]. The combustion of oil shale is accompanied by large quantities of solid residues. The environmental impact of solid waste, including ash and their utilization products could be essential due to mobility of hazardous substances.

Particularly in Estonia, two large thermal power plants (PP) with total electricity output of 3000 MW are using oil shale as a fuel [2, 4]. These PP in Narva contribute 60% of stationary energy in country [5]. The current technology of processing the oil shale is the combustion of the pulverized fuel (PF). Recently there has been installed also a new fluidized bed combustion (FBC) technology. Due to high mineral content (60-95%) of the raw material [6], a big amount of ash (ca 45% of burned fuel) is generated. We should note that the mineral content of other fossil fuels, for instance brown coal, is considerably lower, e.g., 29%. The mineral part of the oil shale ash consists mainly of CaO (30-60%) and SiO₂ (20-50%), also Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, SO₃ and MgO are represented [7]. Oil shale combustion fly ash contains also to some extent ingredients such as toxic heavy metals and organic compounds [4,8]. The small (less than 1.5%) organic fraction of ash include several polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) i.e., phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benz(a)anthracene, chrysene, benzo(b)-

* Corresponding author, margit@kbfi.ee

and benzo(k)fluoranthenes, benzo(a)pyrene, etc, some of which are considered highly mutagenic and/or carcinogenic [5, 8].

Most of the ash formed in Narva PP is transported to the 40-45 m high ash fields using wet ash disposal system. There is about 250 million tons of oil shale ash deposited onto ash fields pro tempore and 15-20 million m³ of highly alkaline (pH 12-13) water in the settling ponds covering the area about 20 km² [6]. The main problem of the disposed ash is the slurry water, which carries ash from the plant to the pond. Potentially toxic elements leached from fly ash can contaminate soil, groundwater and surface water [9].

In general, the environmental impact of pollutants is related to their availability for transport and bio-uptake, rather than their total concentrations in the soil or waste material. Environmental hazard identification should therefore be made, based on the quantitative estimation of leaching of the contaminants from the solid phase into solution.

On the other hand the mass transport of a chemical substance through soil and water is strongly affected by equilibrium between solid and aqueous phases. The evaluation of potential risks and the toxicity of waste in terrestrial ecosystem require the assessment of the proportion of the total compound that is in a mobile and possibly bioavailable form. Using a relatively simple extraction procedure, separation of phases and chemical analysis of the water extract, gives the solution to the problem. The term *leaching* is commonly used for the water extraction procedure in the environmental issues. The most popular water extraction procedure in Europe has been the German one stage leach test DIN 38414 S4. Currently a new procedure, a compliance test for leaching of granular waste materials and sludges *European standard prEN 12457 Part 1-4 (November 1999)* with several extraction stages, is being developed for characterization of waste. There are a number of parameters that influence the leaching behavior. Therefore the composition of extracts is highly dependent on test conditions. The most important parameter is the value of pH, depending mostly on the matrix composition. It is well known that liquid to solid ratio (L/S) also plays an important role in the extraction process [3, 14].

The main properties of coal combustion ashes and leaching characteristics are well studied [3, 9-13]. However, the authors failed to find any data in the literature about the systematic studies of leaching and solubility tests of oil shale wastes, including ashes. At the same time it is known that the coal combustion wastes have high content of toxic trace metals [3, 10, 11, 12].

To predict the environmental impact of ash disposal systems of oil shale combustion facilities in Narva PP, it is important to know which compounds could be released to the environment in order to understand the processes involved [15]. Based on the information received in this work it is possible to characterize the hazard of waste in site-specific conditions, transport and long-term changes in the utilization/disposal conditions.

This study focuses on the behavior of ash, produced by oil shale combustion, in water extraction processes. The ash samples were collected from Narva PP.

EXPERIMENTAL

Sample collection

Ash samples were provided by Narva PP. Narva PP include Baltic and Estonian Power Plants. The samples were collected at several locations of a gas flow duct of two different processes of oil shale combustion, e.g. PF technology and recently installed FBC in Estonian PP (Table 1).

Water extraction procedure

The selected leaching test, European standard prEN 12457- Part 2 (1999), belongs to the so-called shake test, in which the maximum leachable amount is being investigated at the material's own pH-value. The test was applied as a sequential batch leaching of ash fractions with two extractions in deionized water, with liquid/solid ratio of 10 L/kg for both extractions. The fly ash (60 g) was shaken in sealed glass bottles with 600 ml of water for 24-hour period of time. The liquid and solid phase were separated by filtration through a 0.45 μm filter (HIMIFIL). The ash was quantitatively returned to the bottle, fresh deionized water was added, and the leaching/filtration procedure was repeated.

The parameters determined in each extract were pH, conductivity, and the content of total mineral and organic matter in water phase. The pH and conductivity of the water extracts of samples were measured immediately using a BENCH PC 510 pH/Conductivity Meter (Oakton Instruments, USA). The content of mineral and organic matter was determined after evaporation of the extract in water bath and drying in the vacuum drier (STP-200, Poland). Dry residue was found in 105 $^{\circ}\text{C}$ (2 hours), mineral and organic part in 400 $^{\circ}\text{C}$ (4 hours) until constant mass of residue was obtained. The overall scheme of experimental part is illustrated in Fig.1.

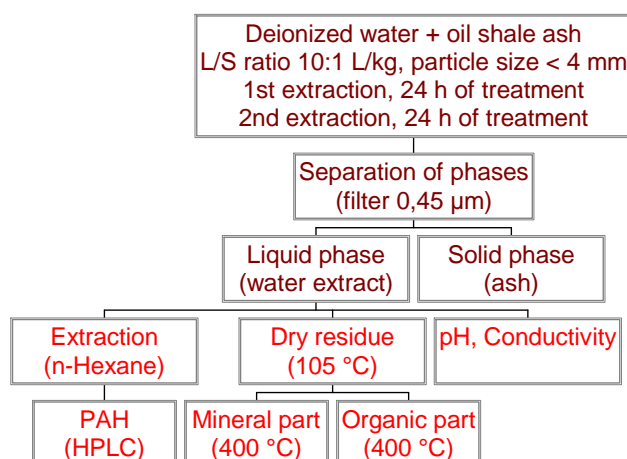


Fig. 1. Scheme of water extraction procedure

Chemical analysis

From the hazardous organic compounds, the set of US Environmental Protection Agency (EPA) priority PAH were determined by extraction of the water phase with 10 ml of n-hexane. The hexane in the samples was evaporated until the end volume under N₂ and 2 ml of acetonitrile was added. The PAH analysis were performed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) system HP 1100 (Hewlett- Packard, USA) with a fluorescence detector. The PAHs were separated inside a column MZ-PAH C-18.5 μm , 250 mm, 3 mm I.D (MZ Analysentechnik, Germany) at a column temperature of 308 K. Acetonitrile and water were used as the mobile phase with the flow rate of 0.5 ml/min. The gradient composition of the mobile phase started with 58% acetonitrile and was increased up to 100% in 35 min. This percentage was kept constant for 12 min until the end of the analysis.

All solvents used, acetone and dichloromethane (Merck, Germany), hexane and acetonitrile (Fluka, Germany), were HPLC or analytical grade.

RESULTS AND DISCUSSION

It is well known that the pH, cation-exchange capacity, and iron/aluminum oxide contents are the most important factors, which determines the fate of pollutants in terrestrial environment [11, 16]. The effect of pH is dominating because it has the major influence on the majority of the chemical species, especially carbonate. From the data presented in Table 1 it is seen that the pH values of first water extracts of the oil shale ash studied are similar and very high, whereas the conductivity values of studied ashes changed in a large scale. In particular the conductivity of the electrostatic precipitator's (ESP) ash extract is 1.8 times higher than that of bottom ash extract. The difference is observed also in the conductivity values of both, FBC and PF bottom ash extracts (Table 1).

Table 1. General characteristics of water extracts of different oil shale combustion ashes

Ash sample	First extraction		Second extraction	
	pH	Conductivity, $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	Conductivity, $\mu\text{S cm}^{-1}$
FBC Bottom ash	12.74	12 290	12.69	11 540
PF Bottom ash	12.68	7 770	12.73	10 850
PF Cyclone ash	12.72	11 890	12.76	10 870
PF ESP*, I block	12.77	13 730	12.70	11 730

*ESP, electrostatic precipitator

Table 2 compares the data of this study to the published characteristics of water extracts of selected coal combustion ashes obtained at the same conditions and L/S ratio [10, 17]. It is clear that the oil shale ash water extracts are characterized by higher alkaline pH and conductivity values (Table 1) compared to alkaline coal fly ash extracts (Table 2).

Table 2. Characteristics of water extracts of some coal combustion ashes, data from [10, 13]

Object	Location	Combustion technology	pH	Conductivity, $\mu\text{S cm}^{-1}$
Lignite fly ash (ESP) [10]	Greece	PF	12.3	5050
Alkaline fly ash (ESP) [10]	The Netherlands	PF	12.2	4900
Sub-bituminous fly ash (ESP) [17]	South Korea	Nd	12.0	1668

Nd - No data

The pH values of water extract of alkaline coal observed by Lopes and coworkers [13] are lower than pH values obtained for oil shale bottom ash in this study. The data from the reference [18] shows that the FBC ash has a potential to produce solutions of high alkalinity due to the content of CaO and CaCO₃. Querol et al [19] demonstrated that the major phase inducing high alkalinity in the extraction experiment is free lime. Also the correlation between higher Al and Si concentration in water extract and the higher alkalinity is evident. However, a large number of elements, such as the majority of heavy metals, have a very low mobility under alkaline conditions. As the pH of oil shale ash water extracts is very alkaline, one could predict that heavy metals in oil shale ash have low mobility [19].

It is interesting to point out that the content of lignite ESP fly ash is similar to main composition of oil shale ash, including SiO₂ – 28.5%; Al₂O₃ – 17.9% and CaO - 27.3% [10]. At the same time the conductivity of water extract of lignite's ESP fly ash is 2.3 times lower than the conductivity of oil shale ESP ash extract.

The pH of the second water extracts of oil shale ash are characterized by very alkaline pH values that are close to pH of first extracts (Table 1). The conductivity values of second extracts of all ash samples studied are similar. At the same time the conductivity of water extracts of three ash samples have slightly decreased compared to the first extraction, excluding PF bottom ash. Hence, the behavior of ash samples is different depending on the technological processes applied.

By comparing the data of the sequential water extraction of oil shale ash obtained in this study to coal ash samples, it is clear that the leaching behavior is different. According to the data [17] the pH and conductivity of every next extract of coal ash is lower than in the previous extract. Whereas, water extracts of oil shale ash are characterized by high values of pH and conductivity for both, first and second, extracts (Table 1).

Table 3. Content of mineral and organic compounds (g/L) and PAH (mg/L) in water extracts samples of bottom ash

Ash sample	Mineral part	Organic part	Total PAH
First extraction			
FBC	4.45	0.202	124.1
PF	3.08	0.043	132.2
Second extraction			
FBC	4.15	0.165	118.4
PF	1.97	Nd	148.2

Nd – No data

In addition to the physico-chemical characteristics, the content of total mineral and organic ingredients in water phase was determined (Table 3). A difference more than order of magnitude of the quantity of organic compounds released was found between the two bottom ash samples.

The identification of a significant fraction of very hydrophobic PAH compounds in water phase of both extraction procedure of bottom ash samples (Table 3) was the most important finding of the study in the point of environmental impact of deposited ash.

CONCLUSION

According to the results established in this study, the following conclusions can be made:

1. The water extracts of different ash samples were very alkaline with close pH values.
2. The high conductivity values and high concentration of mineral components in water phase indicate the significant water solubility of inorganic ingredients of oil shale ash.
3. The organic components, including hazardous polycyclic aromatic hydrocarbons were also found in water extracts.
4. The continuous release of mineral and organic compounds to water phase was detected.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the project EST-02/003 according to bilateral cooperation in science and technology (WTZ) between Federal Ministry of Education and Research, Germany and Ministry of Education and Research, Estonia and Estonian Science Foundation (grant No. 5130) is gratefully acknowledged.

The authors would like to thank Narva PP for kind help and for providing the representative ash samples, Dr. Jutta Lintelmann and MSc Dariusz Antkowiak for the advice and support, Mrs. Pilvi Laas for technical assistance.

REFERENCES

1. Öpik, I.P. Ash utilization after combustion and thermal processing of Estonian (Kukersite) oil shale. *Oil Shale*, 1989, **6**, 270 – 275.
2. Saether, O.M., Sørli, J.E., Kirso, U., Bitykova, L. & Banks, D. The chemistry and mineralogy of waste from retorting and combustion of oil shale. In: Gieré, R. and Stille, P. (Ed.), *Energy, Waste, and the Environment – A Geochemical Perspective*, Geological Society, London, Special Publications, 2004, **236**, 263 – 284.
3. Swaine, D. J. Composition and utilization of fly ash. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Ed.), *Environmental aspects of trace elements in coal*. *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 1995, pp. 204 – 220.
4. Häsänen, E., Aunela-Tapola, L., Kinnunen, V., Larjava, K., Mehtonen, A., Salmikangas, T., Leskelä, J. & Loosaar, J. Emission factors and annual

- emissions of bulk and trace elements from oil shale fueled power plants. *Sci Total Environ*, 1997, **198**, 1-12.
5. Teinemaa, E. The environmental fate of the particulate matter and organic pollutants from an oil shale power plant. Doctoral Dissertation, University of Tartu, 2003.
 6. Prikk, A. *Oil shale ash – formation, environmental problems and utilization, Research Report*, Tallinn University of Technology, Tallinn, 2004.
 7. Raukas, A. & Teedumäe, A. *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers, Tallinn, 1997, 436.
 8. Teinemaa, E., Kirso, U., Strommen, M.R., Kamens, M.R. Deposition flux and atmospheric behavior of oil shale combustion aerosols. *Oil Shale*, 2003, **20**, 3S, 429-440.
 9. Praharaj, T., Powell, M. A., Hart, B. R. & Tripathy, S. Leachability of elements from sub bituminous coal fly ash from India. *Environ Int*, 2002, **27**, 609-615.
 10. Moreno, N., Querol, X., Andrés, J. M., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, H., Janssen-Jurkovicová, M. & Jones, R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 2004, **xx**, 1-13.
 11. Teixeira, E.C., Binotto, R.B., Sanchez, J.D., Migliavacca, D., Fachel, J.M.G. Environmental assessment and characterization of residues from coal processing and steel industry activities. *Fuel*. 1999, **78**, 1161-1169.
 12. Baba, A. Leaching characteristics of wastes from Kemerköy (Mugla-Turkey) power plant. *Global Nest: The Int J*, 2000, **2**, No. 1, 51-57.
 13. Lopes, H., Trindade, T., Gulyurtlu, I. & Cabrita, I. Characterization of FBC ashes from co-combustion of coal with oily residues. *Fuel*, 2001, **80**, 785-793.
 14. Van der Sloot, H.A. Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Manag*, 1996, **16**, 65-81.
 15. Hansen, Y., Notten, P. J. & Perie, J. G. The environmental impact of ash management in coal based power generation. *Appl. Geochem.*, 2002, **17**, 1131-1141.
 16. Sauve, S., Hendershot, W., Allen, H., E. Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**, 1125-1131.
 17. Choi, S.-K., Lee, S., Song, Y.-K. & Moon, H.-S. Leaching characteristics of selected Korean fly ashes and its implications for the groundwater composition near the ash disposal mound. *Fuel*, 2002, **81**, 1083-1090.
 18. Renton, J.J. & Brown III, H.E. An evaluation of fluidized bed combustor ash as a source of alkalinity to treat toxic rock materials. *Eng Geol*, 1995, **40**, 157-167.
 19. Querol, X., Umaña, J. C., Alastuey, A., Bertrana, C., Lopez-Soler, A. & Plana, F. Extraction of water-soluble impurities from fly ash. *Energy Sources*, 2000, **22**, 733-750.

Põlevkivi põletamisel tekkivate tahkete jäätmete vesiekstrakti omadused

Margit Laja, Nataja Irha, Gary Urb, Janek Reinik ja Uuve Kirso

Käesolevas töös uuriti elektritootmisel tekkiva põlevkivituha käitumist veega kokkupuutel. Selleks teostati leostuskatsed vastavalt Euroopa standardile prEN 12457-2 (1999). Tuhaproovid pärinesid AS Narva Elektri jaamad kahest erineval tehnoloogial põhinevast põletamisprotsessi katla ja tuhaarastussüsteemist. Mõlema põletusprotsessi tuha vesiekstraktid olid väga leeliselised. Kõrged juhtivuse väärtused ja mineraalosa kontsentratsioon vesiekstraktis viitavad põlevkivituhas leiduvate anorgaaniliste ühendite suurele lahustuvusele. Märkimisväärset hulka leostus põlevkivituhasst välja ka orgaanilisi ühendeid, sealhulgas ohtlikke polütsüklilisi aromaatsid süsivesinikke. Leostustesti kahe-etapiline rakendamine tõestas, et põlevkivituhasst erinevate saasteainete eraldumine vesifaasi on pidev protsess.

SUMMARY

Characterization of water extracts of solid waste generated by oil shale combustion

Impact of solid wastes from an oil shale combustion power plant (Narva, Estonia) was characterized in terms of their leaching behavior. A compliance test for leaching of granular waste materials and sludges was used for characterization of ash fractions. Ash samples were collected at gas flow duct of two different boilers; one working on pulverized fuel (PF), and the other one on recently installed fluidized bed combustion (FBC) technology. Similar behavior of ash from both systems was estimated, however, the amount of soluble mineral matter was found to be many times less in FBC process compared to PF technology. Cumulative releases of hazardous organic pollutants, e.g., polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were approximately the same for both stages of leaching. The heavy PAH, including the carcinogenic benzo[a]pyrene, were detected in the ash leachates of the first as well as the second stage of both technologies. However, the content of bioavailable part of PAH obtained for PF and FBC technology were found to be significantly different. In PF process, 7.4% of initial amount of PAH was leached from ash samples, compared to higher amount, e.g., 15.5% in FBC technology. Thus, environmental hazard could be more significant in deposition of solid waste from FBC process than that from conventional (PF) technology.