

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT
GEOLOOGIA OSAKOND

Katrin Kuslap

Kroom(VI) stabiliseerimine saastunud pinnases
põlevkivituhaga

Magistritöö

Juhendajad: Martin Liira
Kalle Kirsimäe

Tartu 2013

Sisukord

Annotatsioon	3
1. Sissejuhatus	4
2. Kroom looduses ja keskkonnas	5
2.1 Kroom Eesti pinnastes	6
2.2 Kroomi sidumine	8
3. Põlevkivi ja põlevkivituhk	10
4. Materjalid ja meetodika	14
4.1 Materjalid	14
4.2 Meetodika	15
4.2.1 Kroom(VI) sidumine lahusest	15
4.2.2 Kroom(VI) stabiliseerimine pinnases	16
4.3 Analüütiline meetodika	17
5. Tulemused ja arutelu	19
5.1 Kroom(VI) sidumine lahusest	19
5.2 Kroom(VI) stabiliseerimine pinnases	21
6. Kokkuvõte ja järeldused	27
Tänuavaldused	29
Kasutatud kirjandus	30
Summary	33

Annotatsioon

Töö eesmärgiks on selgitada Eesti põlevkivituha kasutatavus kuuevalentse kroomi stabiliseerimiseks pinnases ja sidumiseks lahuses. Kroomi sidumisvõime selgitamiseks kasutati Eesti Soojuselektrijaamast pärit tsüklontuhka ja hüdratiseerunud tuhaplatooset. Uuringute tulemusena selgus, et hüdratiseerunud tuhaplatoosetel puuduvad kuuevalentset kroomi siduvad omadused, kuid tsüklontuhk sidus kroomi ning pidurdas kuuevalentse kroomi leostuvust tsüklontuhaga segatud saastunud pinnasest.

Märksõnad: kuuevalentne kroom, tsüklontuhk, platootuhk

1. Sissejuhatus

Kroom on raskmetall, mis esineb looduslikult paljudes mineraalides, kuid pinnasereostusi põhjustav kroom on enamasti tööstuslikku päritolu. Tööstuses kasutatakse kroomi erinevates valdkondades, näiteks roostevaba terase ja värvide tootmiseks. Olenevalt kasutusalaalt, kasutatakse erinevaid kroomiühendeid ja metallilist kroomi. Kroomiühendites on kroomil võimalikud kaks erinevat valentsi - kroom(III) ja kroom(VI). Kuuevalentne kroom on toksiline ja keskkonnaohtlik. Ta on looduses väga liikuv ning põhjustab vähki ja teisi terviseprobleeme. Eesti pinnastes on kroomi seal hulgas kuuevalentse kroomi keskmine sisaldus madal. Teatud piirkondades esineb siiski pinnases kõrgeenenud kroomi kontsentratsiooni. Need alad on enamasti seotud tööstuspiirkondade ja vanade Nõukogu Liidu sõjaväebaasidega, kus kroomi kontsentratsioon tihti ületab Kemikaaliseaduse poolt kehtestatud piirnorme (elutsoonis 300 ja tööstustsoonis 800 mg/l).

Kuuevalentse kroomi ja teiste raskmetallide reostust on raske pinnasest eemaldada. Seetõttu tuleb reostus neutraliseerida. Erinevate raskemetallide ohtumaks muutmiseks saab kasutada stabilisatsiooni/solidifikatsiooni (S/S) meetodit. Selle puhul ohtliku jäädet ei hävitata, vaid see proovitakse keskkonnast eemaldada või pidurdada selle ringlust keemiliste ja füüsikaliste protsessidega. Nende protsesside jaoks saab kasutada erinevaid materjale, nii tööstuslikku kui looduslikku päritolu, näiteks tsementi, savi ja erinevaid tuhaliike nagu näiteks põlevkivituhk.

Eestis on energiatööstuse põhiliseks tooraineks kohalik põlevkivi, millest peale põletamist jääb põlevkivi algmassiga võrreldes 45-48% tuhka. Põlevkivituhale on vähe teiseseid kasutusalasid, seetõttu on vaja leida uusi võimalusi selle kasulikuks kasutamiseks.

Põlevkivituha potentsiaalne kuuevalentse kroomi sidumisvõime tuleneb põlevkivituha hüdratiseerumisel tekkivast mineraalset ettringiit mis on võimeline stabiliseerima kroom(VI) oma struktuuris. Ettringiidi struktuuri on võimalik asendada sulfaatiooni asemele raskmetallide oksüanioone, milleks on ka kroom(VI) oksüanioon CrO_4^{2-} .

Varasemalt käsitles värskete, hüdratiseerumata põlevkivituhkade omadusi kuuevalentse kroomi sidujana oma lõputöös Kätlin Beilmann (2012), kes näitas, et värskelendtuhk on vesilahustes hea kroomi(VI) sidumisvõimega.

Käesoleva töö eesmärgiks on selgitada eksperimentaalselt, esiteks põlevkivituha potentsiaalne võimekus siduda kuuevalentset kroomi saastunud pinnasest ja teiseks, selgitada kas kuuevalentse kroomi sidumisvõime on säilinud ka elektrijaamade naabrusesse kuhjatud hüdratiseerunud tuhaplatoosetel.

2. Kroom looduses ja keskkonnas

Kroom on raskmetall, mis omab kolme stabiilset valentsi: kroom(0), kroom(III) ja kroom(VI). Neist kolmevalentne kroom esineb kõige sagedamini kroomi sisaldavates mineraalides. Kolmevalentset kroomi toodetakse mineraalset kromiit ($[\text{Fe},\text{Mg}]\text{Cr}_2\text{O}_4$) (Manahan, 2010). Kuuevalentne kroom enamasti looduslikult ei esine, välja arvatud mõned vähesed mineraalid, näiteks krokoiit (PbCrO_4), ning enamasti toodetakse kroom(VI) tööstuslikult. Kroom(0) on hõbehall metall, millel on kõrge sulamistemperatuur ($1903\text{ }^\circ\text{C}$ - Manahan, 2010). Seda ei esine looduses, kuid seda toodetakse tööstuslikult (ATSDR, 1998).

Kolmevalentse kroomi ühendid on enamasti vees lahustumatud, v.a. mõned erandid, näiteks nitraadid. Võrreldes kolmevalentse kroomiga on kuuevalentse kroomi ühendid vees paremini lahustuvad - kroom(VI)oksiid, -hape ja IA rühma leelismetallide soolad lahustuvad vees hästi, samas kui IIA rühma metalli soolad on vähem lahustuvad (ATSDR, 1998). Samuti on kuuevalentse kroomi oksüanioon neutraalses ja aluselises keskkonnas mobiilne (Chrysochoou et al., 2006).

Kõik kroomi kolm vormi on tööstuslikult laia kasutusega. Kroom(0) kasutatakse peamiselt terase ja teiste sulamite valmistamiseks. Kolme- ja kuuevalentset kroomi kasutatakse kroomimiseks, roostevaba terase, värvide ning pigmentide tootmiseks, naha parkimiseks ja puidu säilitamiseks (ATSDR, 1998).

Kolmevalentse kroomi puhul on arvatavasti tegemist inimestele ja loomadele vajaliku mikroelemendiga. Kehas moodustab kolmevalentne kroom aktiivse kompleksi, mida nimetatakse glükoosi tolerantsi faktoriks (inglise keeles Glucose Tolerance Factor – GTF). Arvatakse, et see kompleks võib lihtsustada insuliini koosmõju rakuga, kuid täpne mehhanism on teadmata (Anderson 1981; Evans 1989, cit. ATSDR, 1998). On olemas haruldasi juhtumeid kolmevalentse kroomi tõsisest puudulikkusest. Kergemad juhtumid võivad aga olla igapäevased. Kroomi puudulikkus võib põhjustada kaalulangust, neuroloogilisi probleeme ja diabeedilaadset konditsiooni (ATSDR, 1998).

Kuuevalentne kroom on inimesele väga ohtlik, nii sisse hingamisel kui alla neelamisel. Alla neelamisel satub kroom makku, kus on happeline keskkond ($\text{pH}\sim 2$) (Stern, 2010). Kuuevalentse kroomi stabiilsus sõltub pH-st. See pH vahemik on küll lai, kuid väga happelistes lahustes kroom redutseerub kergelt kolmevalentseks kroomiks (Connett, 1983, cit. Zhitkovich, 2005). Seetõttu redutseerubki enamus kuuevalentsest kroomist inimese maos kolmevalentseks kroomiks. Kuid siiski võib osa kuuevalentsest kroomist

inimkehasse edasi jääda tänu sellele, et see absorbeerub maoseintesse või säilib kuni mao tühjenemiseni kandudes edasi organismi (Stern, 2010).

Kuuevalentse kroomi ohtlikus tuleneb tema võimest läbida rakumembraani. Seda suudavad vähesed kolmevalentse kroomi ühendid (Zhitkovich, 2005). Kroom(VI) sisaldav oksüanioon kromaat (CrO_4^{2-}) sarnaneb struktuurilt, suuruselt ja valentsilt sulfaadi (SO_4^{2-}) ja fosfaadi (PO_4^{3-}) ionidega. Tänu sellele sarnasusele läbib kuuevalentne kroom rakumembraani läbi kanalite, mille kaudu liiguvad rakku sulfaatioonid (Alexander, 2005, cit. Salnikow et al., 2008). Raku sees kuuevalentne kroom redutseerub orgaaniliste hapete toimel kolmevalentseks kroomiks. Selle vaheproduktideks on ebastabiilsed nelja- ja viievalentne kroom, mis kiirelt redutseeruvad. Kolmevalentne kroom seob ennast DNA-ga, mis võib põhjustada tõrkeid ja mutatsioone DNA replikatsioonil või isegi raku surma (Zhitkovich, 2005).

Suuremate koguste kuuevalentse kroomi allaneelamine võib põhjustada kõhuvalu, haavandeid, krampe, neeru- ja maksakahjustusi ning isegi surma. Kuuevalentne kroom on ohtlik ka sissehingamisel ja kokkupuutel nahaga. Pikaajaline kroom(VI) sissehingamine võib põhjustada ninavaheseina haavandeid ja perforatsiooni ning teisi hingamishäireid, mõjutada südame- ja veresoonkonda, seedeelundkonda, maksa ja neere ning suurendada riski kopsuvähi tekkimiseks. Pikaajaline kokkupuude kuuevalentse kroomiga võib põhjustada allergilisi reaktsioone (astma ja nahapõletik) ning haavandeid naha peal. Samuti põhjustab kokkupuude suuremate koguste kolmevalentse kroomiga tervise probleeme (ATSDR, 1998).

2.1 Kroom Eesti pinnastes

Maakoos on keskmine kroomi sisaldus 83 mg/kg (Vinogradov, 1962, cit. Petersell et al., 1997a) ja muldade keskmine kroomi sisaldus on 200 mg/kg. Üldiselt jääb Eesti muldades kroomi sisaldus vahemikku 28-62 mg/kg keskmisega 42 mg/kg. Kõige kõrgemad väärtused ületavad 190 mg/kg. Need kõrgemad väärtused esinevad enamasti üksikpunktidenä (Petersell, 1997a). Eestis kõige suuremate kroomi reostusega on Tapa, Imavere ja Rasina ümbrus, samuti reostus Sangaste ja Viru-Jaagupi läheduses (Petersell et al., 1997b). Põhjus, miks Eesti muldades on nii madal kroomi sisaldus võrreldes maailma keskmisest, on ilmselt seotud Eesti muldade lähtematerjaliks olevad liiva- ja karbonaatkivimid, mis on madala kroomi sisaldusega. Selle foonil võivad kõrgeenenud kroomi kontsentratsioonide põhjused olla seotud nii liustikuga Eestisse kantud

Fennoskandia kilbi materjaliga, milles on kõrgem kroomi sisaldus, aga ka tööstusliku reostusega (Petersell et al., 1997a).

Suur kroomi reostus on endistel Nõukogude Liidu sõjaväeobjektidel, mille põhjuseks on aastatel 1990-1994 toimunud ulatuslike metallivarguste ajal tehtud kaablite ja tehnika põletamine, mis sisaldasid palju raskemetalle. Tekkinud tuhk segunes pinnasega ja on põhjustanud mullas raskemetallide kõrgeenenud sisalduse. Näiteks Piirsalus, mis asub Läänemaa kirdeosas, saadi mullast kroomi sisalduseks 1000 mg/kg. Kuigi saastunud pinnase maht on väike, on tegu siiski ohtliku reostusega raskemetallide suure kontsentratsiooni tõttu. Ja see ala jääb veel reostatuks pikemaks ajaks kui selle reostusega midagi ette ei võeta. See on ohtlik ka kohalikule elanikkonnale kuna pole levinud teavet saastunud pinnasest. Samamoodi põletati tehnikat kõikidel suurematel sõjaväeobjektidel ja seetõttu võib eeldada, et ka neis on sarnane reostus (Petersell et al., 1997a).

Kroomi lubatud kontsentratsioonid on Eestis Keskkonnaministeeriumi poolt kehtestatud piirnormidega (Tabel 1). Eraldi on välja toodud piirnormid pinnases ja põhjavees. Mõlemal on kindlaks määratud nii sihtarv kui piirarv, pinnasel on eraldi piirarvud elutsoonis ja tööstustsoonis. Sihtarv näitab seda kontsentratsiooni, millest madalama või sama väärtuse puhul on pinnase või põhjavee seisund hea ehk on ohutu inimesele ja keskkonnale. Piirarv näitab seda kontsentratsiooni, millest suuremate väärtuste korral on pinnas või põhjavesi ohtlik inimesele ja keskkonnale ning vajalik oleks inimese poolne sekkumine. Kui kroomi või üldse ohtlike ainete kontsentratsioon jääb siht- ja piirarvu vahele, siis loetakse pinnase või põhjavee seisund rahuldavaks (<https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>, 26.03.13).

Tabel 1. Eestis kehtestatud piirnormid kroomi kontsentratsioonile pinnases ja põhjavees (<https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>, 26.03.13).

	Pinnases, mg/kg			Põhjavees, µg/l	
	Sihtarv	Piirarv elutsoonis	Piirarv tööstustsoonis	Sihtarv	Piirarv
Kroom (Cr)	100	300	800	10	200

2.2 Kroom(VI) sidumine

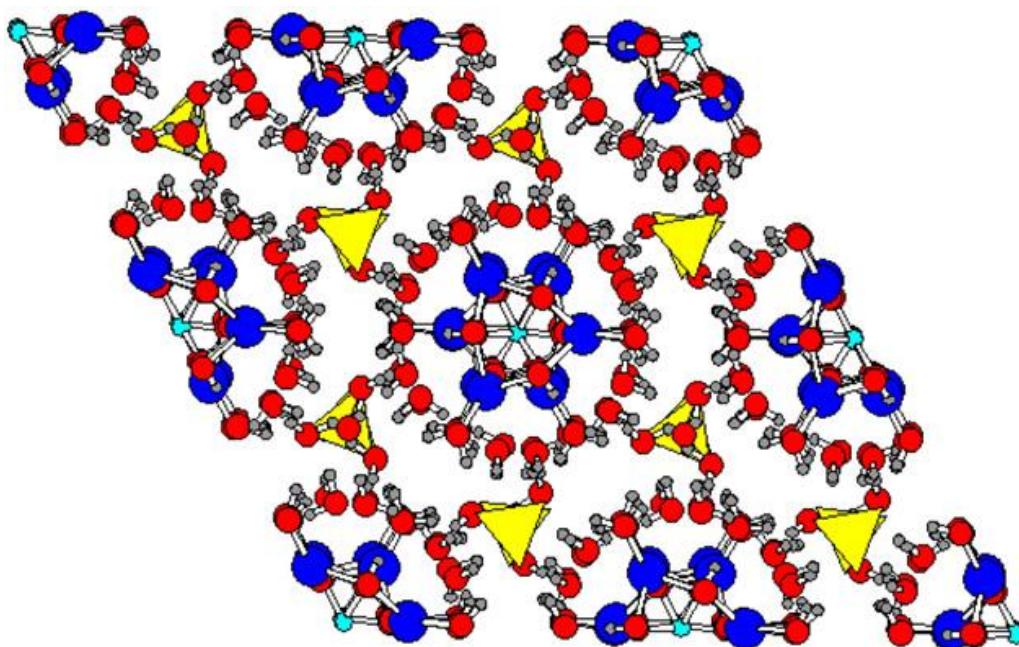
Puudulik kontroll ohtlike ainete üle ja nende ladustamine loodusesse on põhjustanud paljudes kohtades, eriti tööstuspiirkondades, ohtlikke pinnasereostusi. Peale selle, et tegu on saastusega, on raskemetallide reostust väga keeruline eemaldada või neutraliseerida võrreldes näiteks orgaaniliste reostustega, mille puhul on võimalik orgaanilised ühendid hävitada. Üks meetod raskemetallide looduses ohutumaks muutmiseks on solidifikatsiooni/stabilisatsiooni (S/S) meetod (Chrysochoou et al., 2006).

Solidifikatsioon/stabilisatsioon on tehnoloogia, mis peaks vähendama reostuse mõju keemiliste ja/või füüsikaliste protsessidega. Solidifikatsioonil puhul eraldatakse reostus keskkonnast füüsiliselt sulgedes reostus tahkise sisse. Tekkinud tahkis võib olla monoliitne plokk, savilaadne materjal, teralised mikroosakesed või mõni teine tahke materjal. Tahkestumisel võivad toimuda keemilised reaktsioonid, aga tegu võib olla ka lihtsalt mehaanilise protsessiga. Stabilisatsiooni puhul on tegu reostuse ohutumaks muutmiseks keemiliste protsesside teel. See sisaldab endas ohtlike jäätmete liikuvuse, lahustuvuse või toksilisuse vähendamist. Jäätmed ei pruugi füüsiliselt muutuda. S/S meetod on mittehävituslik protsess, mille lõpp tulemuseks on reostuse eraldamine keskkonnast (OSWER, 1999).

Solidifikatsiooni jaoks saab kasutada palju erinevaid materjale. Enamasti kasutatakse tsementi (näiteks portlandiit tsement), koldetuhka, lupja, lendtuhka, silikaate jne. (Malviya et al., 2006). Eelnevad on tööstuslikku päritolu, kuid kasutada saab ka loodusliku päritolu materjale, näiteks vulkaanilised tuhad ja savid (näiteks bentoniit). Kroom(VI) puhul saab stabilisatsiooniga kasutada erinevaid meetodikaid: kuuevalentse kroomi redutseerimine vähem mürgisemaks kolmevalentseks kroomiks, sadestada vähem lahustuva ühendina või keemiliselt sulgeda mõne teise aine sisse, näiteks sulgemine ettringiidi mineraalstruktuuri (Chrysochoou et al., 2006).

Ettringiit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) on sulfaatne mineraal heksagonaalse süngooniaga (Moore et al., 1970). Nime on ettringiit saanud Ettringeni küla järgi Saksamaal, mille lähistelt Lehmann 1874 aastal ettringiiti leidis (Bannister et al., 1936). Kujult on ettringiidi kristall nõeljas. Paralleelselt kristalli pikitelge on kristallil neli serva. Igas servas asub tulp, mis on moodustunud $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ oktaeedritest, mis on seotud Ca^{2+} kationidega. Tulpade vahel olev ruum on kanali laadne, selles asetsevad vee ja sulfaadi molekulid (Moore, 1970, cit. Chrysochoou et al., 2006). Risti pikitelge (Joonis 1), moodustuvad nõ. rombid, mille keskel asub kaks sulfaadi aniooni. Tänu sellisele kanali

struktuurile on lihtne asendada sulfaadi asemele oksüanioone, näiteks kuuevalentse kroomi oksüaniooni (CrO_4^{2-}), kuna nende suurused, struktuur ja valents on sarnased (Chrysochoou et al., 2006).



Joonis 1. Ettringiidi kristallstruktuur tasandil (0001) ehk risti pikitelge. Sinised on kaltsiumi aatomid, hele sinised on alumiiniumi aatomid, punased on hapniku aatomid, kollased on SO_4^{2-} tetraeedrid, hallid on vesiniku aatomid (Moore ja Taylor, 1970 järgi Clark et al., 2007).

Ettringiit esineb sageli tsementides, kuna need sisaldavad nii kaltsiumi kui alumiinium, mida on ettringiidi moodustumiseks vaja. Sulfaat tuleb välisest allikast või on juba tsemendis (Taylor, 1990, cit. Chrysochoou et al., 2006). Ettringiidi tekkeks on vaja ka aluselist keskkonda. Ettringiit on stabiilne kui pH on kõrgem kui 10,7. pH vahemikus 9,5-10,7 laguneb ettringiit kipsiks ja Al-hüdroksiidideks (Mynenia et al., 1998). Ettringiit on ebastabiilne ka liiga kõrgetel pH väärtustel. Ilmselt kõige kõrgemaks väärtuseks, kus ettringiit on stabiilne, on pH~12,5 (McCarthy, 1992, cit. Chrysochoou et al., 2006). Kuid stabiilsus kõrgematel pH-del sõltub ka keskkonnast ja ümbritsevatest mineraalidest.

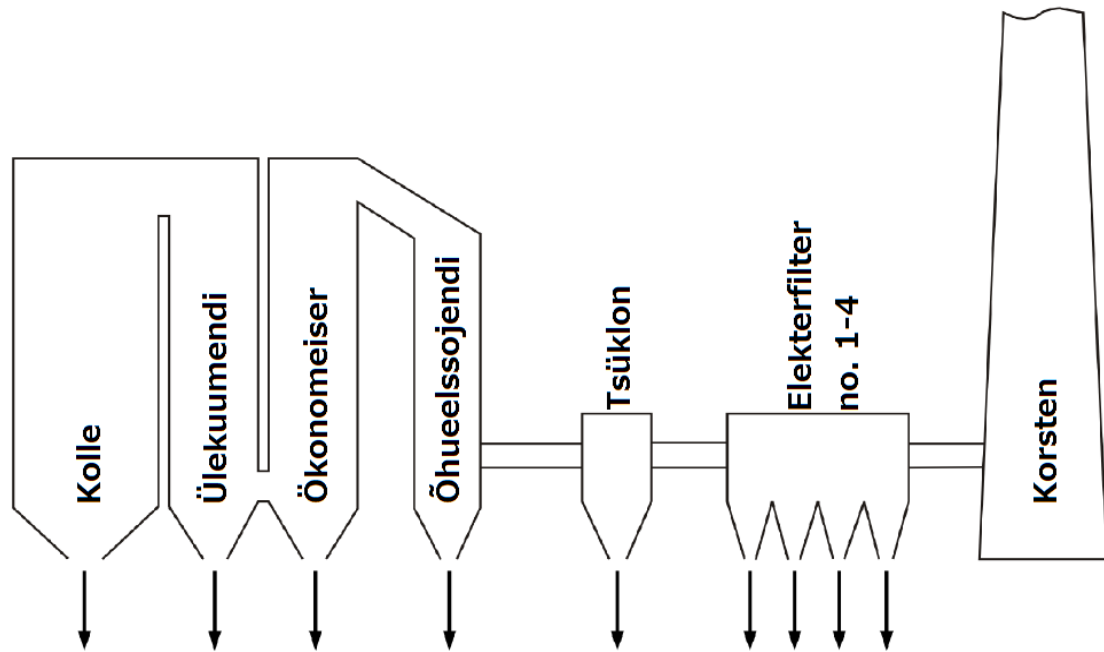
3. Põlevkivi ja põlevkivituhk

Eesti põlevkivi, kukersiit, on settekivim, mis sisaldab orgaanilist ainet kerogeeni. Orgaaniline aine on merelist päritolu ja tekkinud põhiliselt tsüanobakteri *Gloeocapsomorpha prisca* fosiilidest. Põhiline osa kukersiidist esineb Eestis Ülem-Ordoviitsiumi Kukruse lademes, kus esinevad Tapa ja Eesti leiukohtade tööstuslikud kihandid. Kukersiit esineb lubjakivi vahekihtidena ning ei koosne ainult orgaanilisest ainest, sisaldades ka mineraalset osa, milleks on karbonaatne ja terrigeenne materjal. Lisaks leidub kukersiidi sees ka muguljaid lubjakivi läätsi. Kukersiidis leiduv karbonaatne mineraal on alati kaltsiit, kuid vähesel määral võib esineda ka dolomiit. Kaltsiit moodustabki põhimassi koos terrigeense lisandiga. Orgaanilise aine sisaldus kukersiidis jääb vahemikku 10-65% ja karbonaatse materjali sisaldus vahemikku 15-70%. Karbonaatse materjali hulga suurenedes väheneb kerogeeni sisaldus (Kattai et al., 2000).

Eestis toodetakse enamusele elektrienergiast põlevkivist. Aastal 2011 toodetud elektrienergiast 84% toodeti põlevkivist. Sama aastal kaevandati Eestis 18,7 miljonit tonni põlevkivi. Põhiosa kaevandatavast põlevkivist tarbitaksegi ära soojuselektrijaamades (SEJ) (Truuts, 2012).

Põlevkivi põletustehnoloogiaid on kolm: kihtpõletus, tolmpõletus ja keevkihtpõletus. Kihtpõletustehnoloogia, mida algselt soojuselektrijaamades kasutati, tänapäeval enam ei kasutata kuna selle võimsus on liiga väike võrreldes ülejäänud kahega. Tänapäeval on enim kasutusel tolmpõletustehnoloogia. Keevkihtpõletustehnoloogia on kõige uuem ja veel arengujärgus. Aastal 2004 asendati kaks tolmpõletuskateld keevkihtkateldega Eesti ja Balti SEJ-s (Ots, 2004).

Tolmpõletuskatel on risttahukakujuline. Jahvatatud põlevkivi paisatakse küttekoldesse tolmu-õhu seguna. Tekkinud tuhk, kas kandub gaasivooluga kaasa või sadestub kolde põhja. Põhja sadestunud tuhka nimetatakse šlakiks, räbuks või põhjatuhaks. Gaasiga kaasa kanduv tuhka nimetatakse lendtuhaks ja selle moodustavad tuha osakesed, mis settivad aeglasemalt kui õhuvool neid kaasa kannab. Lendtuhk liigub edasi gaasikäikku, kus asuvad tuha väljutustsoonid (Ots, 2004). Kokku on kuus erinevat tuha väljasadenemise tsooni: kolde-, ülekuumendi-, ökonomeiseri-, eelsoojendi-, tsükloni- ja elektrifiltri tuhapüüdurid (Joonis 2) (Mõtlep, 2010a). Lendtuhka sadestatakse välja ülekuumendi pöördkambris, tsüklon- ja elektrifiltrite plokis (Ots, 2004).



Joonis 2. Tuhaväljutustsoonid Narva SEJ tolmpõletuskateldes (Otsa järgi, 2006: Mõtlep 2010a).

Enamus tuhast tekib põlevkivi põletamisel mineraalosast, vähesel määral läheb tuhka ka orgaaniline osa (Ots, 2004). Peale põlemist jääb kasutatud põlevkivi kogumassist tuhana alles 45-48% (Kattai, 2000; Ots, 2004; Kaasik et al., 2008). Põlevkivituhka tekib igal aasta suurtes kogustes ning selle seisma jäämine tuhaplatoodele on suur keskkonnarisk. 1950-datest aastates on tuhaplatoodele ladustatud üle 280 miljoni tonni põlevkivituhka. Iga aastast lisandub juurde 5-7 miljonit tonni. Tuhale pole leitud väga head otstarvet. Ainult 5% aastasest tuhaproduktioonist kasutatakse ära (Mõtlep, 2010a; Mõtlep et al., 2010b). Tuhka kasutatakse tsemendi tootmiseks (näiteks portlandiit-tsement), teetöödel ja põldude lupjamisel, et vähendada mulla happelisust (Mõtlep, 2010a).

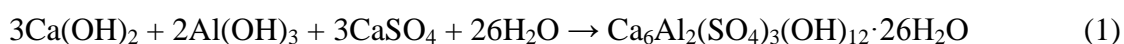
Tekkinud tuha erinevatel fraktsioonidel on erinevad osakeste suurused, keemilised koostised ning füüsikalised- ja keemilised omadused. Liikudes mööda gaasikäiku, osakeste suurused vähenevad ja väheneb suuruste varieeruvus (suureneb ühtlustusnäitaja) (Ots, 2004). Tuhkade mineraloogiline koostis sõltub põlevkivi põletamise temperatuurist (tolmpõletusel 1350-1500 °C - Ots, 2004), osakeste suurusest ja põlevkivi päritolust. Kuna kukersiit on karbonaatsete mineraalide rikas, on tekkinud tuhas vastavalt kõrge lubja sisaldus (Tabel 2). Kõrge temperatuuri tõttu toimub enamuse karbonaatsete mineraalide lagunemine ja savimineraalide sulamine. Savidest vabanevad sellega nii räni kui alumiinium (Bityukova et al., 2010). Koldetuhk sisaldab rohkem lubja kui lendtuhk, kuid

vastupidine trend kehtib SiO₂ kohta. Lendtuhk sisaldab rohkem väevliühendeid (2,5-3 korda enam koldetuhast). Lendtuhk sulfatiseerub, kuna sellel on suurem eripind ja see viibib kauem põlemisgaasis. Algsetest mineraalidest säilib lendtuhas 12-25% (Ots, 2004). Tekkinud tuhad ladustatakse koos tuhaplatoole, kus toimub selle hüdratiseerumine ning moodustuvad sekundaarsed Ca-mineraalid - portlandiit, ettringiit, hüdrokalumiit, kips, vateriit (Tabel 2) (Mõtlep, 2010a).

Tabel 2. Värske ja platoo tuha mineraloogilised koostised (Kaasik et al., 2008).

Mineraal	Hüdratiseerumata keskmine tuhk (mass%)	Tuhaplatoosette (mass%)
Kvarts (SiO ₂)	6,4	9,6
Ortoklass (KAlSi ₃ O ₈)	6,3	6,9
Savi mineraalid	3,4	3,1
Ca/Mg-silikaadid	24,1	16,6
Periklass (MgO)	3,0	2,1
Melilliit ((Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇)	10,3	5,3
Anhüdriit (CaSO ₄)	11,0	
Kustutatud lubi (CaO)	28,0	
Kaltsiit/vateriit (CaCO ₃)	4,5	28
Portlandiit (Ca(OH) ₂)	2,1	6,8
Ettringiit (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ *26H ₂ O)		15,2
Hüdrokalumiit (Ca ₂ Al(OH) ₆ [Cl _{1-x} (OH) _x]* ₃ H ₂ O)		4,1
Kips (CaSO ₄ *2(H ₂ O))		2,3

Tuhkade segu transporditakse veetorustiku süsteemi kaudu tuhaplatoole tuha-vee seguna (1:20) (Kaasik et al., 2008; Mõtlep 2010a). Transpordi jooksul ja atmosfääri tingimustes tuhaplatoole, hakkavad tekkima sekundaarsed Ca-mineraalid (portlandiit, ettringiit, hüdrokalumiit, kips, vateriit) (Tabel 2). Ettringiit, mis on oluline kuuevalentse kroomi sidumiseks moodustub tuhasettes anhüdriidi/kipsi ning hüdroksüleerunud alumosilikaatsede savide ja/või Al-Si klaaside reageerimisel (1) (Mõtlep et al., 2010b).



Tuhaplatoodel on ettringiidi sisaldus keskmiselt 15%, kuid võib ulatuda sügavamates kihtides kuni 20-30%-ni. See on tingitud pealmise 0,5 – 1 meetri paksuse kihi karboniseerumisest, mille tõttu on liiga pH madal, et ettringiit oleks stabiilne (<10,7), mille tõttu osa ettringiidist laguneb. Ettringiidi ja portlandiidi tõttu on tuhaplatoodelt filtreeruv vesi väga aluseline (Mõtsep et al., 2010b), mis saastab põhjavett ning on ohtlik keskkonnale (Savitskaja, 1997).

4. Materjalid ja metoodika

4.1 Materjalid

Eksperimentides kasutati hüdratiseerunud platootuhka ja värsket tsüklontuhka. Platootuha sette on pärit Balti SEJ tuhaplatoolt. Sete on võetud platoo pinnakihist, millelt eelnevalt on eemaldatud ülemised 20 cm. Kuna tegu oli juba nõrgalt tsementeerunud materjaliga, siis peenestati see väiksemateks osakesteks (<1 mm). Sellega saavutati suurem kokkupuute pind lahusega ja sarnasus värskete tuha osakestega.

Esimese etapina määrati platoosette kuuevalentse kroomi sidumisvõime vesilahustes. Beilmann (2012) näitas, et värskete hüdratiseerumata tuhkade kroom(VI) sidumiseefektiivsus on >90% lahustest, mille kuuevalentse kroomi kontsentratsioon on kuni 1 mg/l. Platootuhasete eksperimendi eesmärgiks oli selgitada milline on kuuevalentse kroomi sidumisvõime juba hüdratiseerunud tuhal ja kas olemasolev ettringiit on võimeline asendama struktuuri kromaatioone sulfaatioonide asemele.

Teises etapis analüüsiti kuuevalentse kroomi mobiilsust kunstlikult saastunud pinnases ning põlevkivituhha stabiliseerivat võimet kroom(VI) liikuvusele. Pinnasena kasutati mullakasvuturba segu, mille pH vesilahuses on 6. Muld oli ka lubjatud ning sisaldas vähesel määral liiva. Madala kroomi sisalduse tõttu rikastati mulda kuuevalentse kroomiga (kroomi sisaldus algses proovis oli alla 0,005 mass%). Kuna turbal on hea adsorptsioonivõime, tuli mulla üleküllastamiseks kroom(VI) lisada liias. Küllastamiseks valmistati kaaliumdikromaadi ($K_2Cr_2O_7$) lahus ja segati 180 g mulda 1 liitri 3000 mg/l Cr(VI) lahusega, millele nädala jooksul lisati veel kolm korda sama kontsentratsiooniga kuuevalentse kroomi lahust. Lõplikuks kuuevalentse kroomi kontsentratsiooniks mullas saavutati 3700 ppm.

Kroomi stabiliseerimiseks pinnasest kasutati tsüklontuhka, mis valiti põhjusel, et koldetuhha mineraloogiline koostis ning osakeste suurused on väga varieeruvad ning Beilmann (2012) näitas, et elektrifiltertuhha kuuevalentse kroomi sidumiskoeffitsient on madalam võrreldes tsüklontuhhaga. Samuti on elektrifiltrituhk, eriti selle peenfraktsioonid juba kõige enam sekundaarses kasutuses kuid tsüklontuhk ei leia mingit taaskasutust.

Kasutatud tsüklontuhk on pärit Eesti SEJ-st. Värske tsüklontuhk ei sisalda kuuevalentse kroomi sidumiseks vajalikku ettringiiti (Tabel 3), kuid selles on ettringiidi tekkeks vajalikke mineraale (anhüdriit ja mineraloogiliselt raskelt määratavad alumiiniumi sisaldavad klaasid ja savid). Eelnevalt oli teada, et tsüklontuhhaga on võimalik lahusest

kuuevalentset kroomi siduda (Beilmann, 2012), ning tsüklontuha sidumiskoeffitsent oli 93%, seega võib eeldada, et tsüklontuhk sobib kroom(VI) sidumiseks ka pinnastest.

Tabel 3. Tsüklontuha mineraloogiline koostis (Bityukova et al., 2010)

Mineraal	Sisaldus (mass%)
Kvarts (SiO_2)	6,8
Lubi (CaO)	24,6
Portlandiit (Ca(OH)_2)	8,9
Kaltsiit (CaCO_3)	4,2
Anhüdriit (CaSO_4)	9,5
Meliliit ($\text{Ca,Na}_2(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_3\text{O}_7$)	4,5
Periklass (MgO)	8
Beliit C2S ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$)	13,9
Merwiniit ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$)	6,7
Adulaar (KAlSi_3O_8)	4,3
Hematiit (Fe_2O_3)	2,2
C3S (Ca_3SiO_5)	2,7
Akermaniit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)	1,1
C4AF ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe}^{3+})_2\text{O}_5$)	2,6

4.2 Metoodika

4.2.1 Kroom(VI) sidumine lahusest

Platootuhasette Cr sidumisvõime määramiseks valmistati kroom(VI) lahus 141,5 g kaaliumdikromaadi ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) lahustamisel 1 liitri destilleeritud veega. Selle tulemusel saadi lahus kontsentratsiooniga 50 mg/l Cr(VI). Saadud lahust lahjendati veidi alla 50 korra, et saada lahus 1,3 mg/l Cr(VI). Katse läbi viimisel kasutati 50 g platootuhka ja 500 ml kontsentratsiooniga 1, 3 mg/l Cr(VI) lahust. Proov oli pealt kaetud ja seda loksutati, et tagada maksimaalne kokkupuute pind lahuse ja tuha vahel. Loksutamise sageduseks oli esimene päev 75 pööret/min. Peale 24 tunni möödumist tõsteti sagedus 200 pööret/min peale, kuna algne sagedus oli liiga väike ja tuhk settis, mistõttu lahuses polnud tuhka. Kokku võeti 7 proovi ajavahemikus 14 jaanuar - 9 veebruar.

Proovide võtmiseks kasutati süstalt ning proovi võeti 10 ml. Seejärel filtreeriti proovid 2 µm filtriga plastiktopsidesse, mis suleti korgiga ja hoiustati temperatuuril 6 °C kuni proovide analüüsimiseni.

4.2.2 Kroom(VI) stabiliseerimine pinnases

Selleks, et uurida tuha sidumise võimet pinnasest, segati kokku muld ja tsüklontuhk ning lasti neil seista. Esmalt võeti 70 g tsüklontuhka, millele lisati destilleeritud vett suhtega 10/7 ehk 49 g destilleeritud vett. Sellega tagati, et tuhk on üle oma plastsuspiiri ning seetõttu on seda lihtsam mullaga segada. Seejärel segati tuhk 50 g kuuevalentse kroomiga rikastatud mullaga. Segamise protsessi käigus lisati veel täiendav hulk destilleeritud vett (60 g) selleks, et proov oleks niiske ning looduslikele oludele lähedasem. Liira et al. (2009) järgi hakkab ettringiit tekkima umbes 4 päeva pärast. Peale 10 päeva möödumist on tekkinud ettringiidi hulk maksimaalne. Seetõttu lasti segul lasti seista 12 päeva, et kindlasti tagada ettringiidi tekkimine. Anum milles proov asus pandi proovikotti, selleks et tagada võimalikult vähene aurustumine, aga samas mitte hoida seda õhukindlates tingimustes.

Peale 12 päeva möödumist proov kuivatati ja teostati leostumiskatse, et jälgida kas kroom(VI) on mobiilne. Kui kuuevalentne kroom on seotud ettringiidi struktuuri, siis ei tohiks vee lisandumisel toimuda selle vabanemist keskkonda. Selle jaoks kasutati meetodit EN 12457-3, mis on mõeldud tahketest osakestest, mille suurus ei ületa 4 mm, koosnevate materjalide leostuvuse katsetamiseks. Katse koosneb kahest etapist ja kestab kokku 24 tundi. Leostava vedelikuna kasutatakse destilleeritud vett. Kahe etappi vahel leostusvett vahetatakse, aga proovi mitte. Esimene etapp kestab 6 tundi ja selle vedeliku/tahkise (V/T) suhe on 2/1. Teine etapp kestab 18 tundi ja selle V/T = 8/1. Katse lõpuks on võimalik arvutada suhe $V/T = 10/1$ (2). Tänu sellele on võimalik uurida mis juhtub madalama vee hulga puhul (V/T = 2/1) ja siis kui toimub suurema vee kogusega läbi uhtumine (V/T = 8/1). V/T = 10/1 leidmise abil saab ennustada kuidas proov käitub pikema aja jooksul ja kui kiired on need muudatused.

$$c_{(10:1, 2-10)} = 0.2 c_{(2:1)} + 0.8 c_{(8:1)} \quad (2)$$

Peale mõlemat etappi vesi filtreeritakse ja mõõdetakse eraldi.

Katseks võeti 90 g mulla ja tsüklontuha segu, sest see on katse läbi viimiseks vajalik minimaalne proovi kogus. Kontrollkatseks võeti 90 g mulda, mis on küllastatud sama suure koguse kuuevalentse kroomiga kui muld, mida segati tsüklontuhaga. Esimese etappi jaoks lisati destilleeritud vett 180 ml, vastavalt suhtele $V/T = 2/1$. Peale 6 tunnist seismist vesi filtreeriti ja mõlemale proovile lisati uus kogus vett, $V/T = 8/1$ ehk siis 720 ml. Proove loksutati, et tagada maksimaalne kontakt vedeliku ja tahkise vahel. Peale 18 tunni möödumist vesi filtreeriti. Alles jäänud proovid kuivatati ja neist valmistati mineraloogilise ja keemilise analüüsi jaoks preparaadid. Kuuevalentse kroomi sisalduse määramiseks analüüsiti lahuseid fotospektromeetriga.

4.3 Analüütiline meetodika

Lahusest kuuevalentse kroomi kontsentratsiooni kindlaks tegemiseks kasutati meetodit 7196A (<http://www.caslab.com/EPA-Method-7196A>, 12.04.2013). Meetod sobib kuuevalentse kroomi sisalduse määramiseks lahustest, milles kroom(VI) sisaldus jääb 0,5 ja 50 mg/l vahele. Analüüsimiseks pandi klaasist katseklaasi 9,5 ml proovi, 0,2 ml difenüülkarbasiidi lahust, 1 ml 10% H_2SO_4 ja täideti kuni 10 ml-ni destilleeritud veega. Platoonuhaga segatud 1.3 mg/l Cr(VI) lahusest võetud proovide puhul polnud piisavalt proovi hulka, seega kasutati mõõtmisel 9 ml proovi ja kontsentratsioonide arvutamisel arvestati sellega, et oli tehtud 5% lahjendus. Väävelhapet lisati selleks, et saada $pH 2 \pm 0,5$. Kõikides proovides oli pH peale väävelhappe lisamist alla 2. Saadud proove mõõdeti fotospektromeetriga Nicolet Evolution 300. Selleks pandi 4 ml proovi küvetti, mis seejärel mõõtmiseks masinasse asetati. Et saada teada kuuevalentse kroomi kontsentratsioon, valmistati kalbireerimisgraafik, mille jaoks mõõdeti sama meetodiga fotospektromeetriga kindlate kontsentratsioonidega kuuevalentse kroomi lahuseid.

Proovide mineraloogilise koostise leidmiseks analüüsiti neid röntgendifraktomeetria (XRD) meetodiga. Selleks valmistati neist pulberpreparaadid. Mõõtmised viidi läbi röntgendifraktomeetri Burker D8 Advance-ga. Kasutati Ni-filtreeritud CuK α kiirgust. Difraktogrammide mõõtmine toimus digitaalselt, mõõdeti sammuga 0,01 loendusajaga 1 sekund, mõõdeti vahemikus $3 - 70^\circ$ 2 θ lineaardetektoriga LynxEye. Saadud mõõtmistulemused analüüsiti programmiga SIROQUANT^(TM). Selles kasutati Rietveldi tehnikat, et kindlaks teha, mis mineraaliga on tegu ning kui suur on selle osakaal analüüsitud proovides (Ward et al., 1999). Difraktogrammid tehti kokku kolmest proovist: kroomi lahuses seisnud platoonuhast ning enne ja pärast leostamist tsüklontuha-mulla segudest.

Keemilise koostise määramiseks kasutati röntgenfluorestsents (XRF) meetodit. Proovid peenestati ja neist pressiti tabletid. Proovid mõõdeti röntgenfluorestsentsanalüsaatoriga Rigaku Primus II. Kokku mõõdeti kuus proovi.

Proovides toimunud mineralisatsiooni muutuste ja mikrostruktuuri uurimiseks analüüsiti proove skaneeriv elektronmikroskoobiga (SEM) Zeiss EVO15MA. Mis on varustatud energiadispersiivse detektoriga Oxford X-MAX, mille abil saab määrata proovide keemilist koostist. Uuringud tehti madalvaakumi tingimustes, mis ei võimalda suurendamist alla mikromeetrite. Proovid liimiti alusele kasutades kolloidhõbedat. Kokku vaadeldi SEM-ga kolme proovi: krooni lahuses seisnud platootuhk ning enne ja pärast leostamist tsüklontuha-mulla segusid.

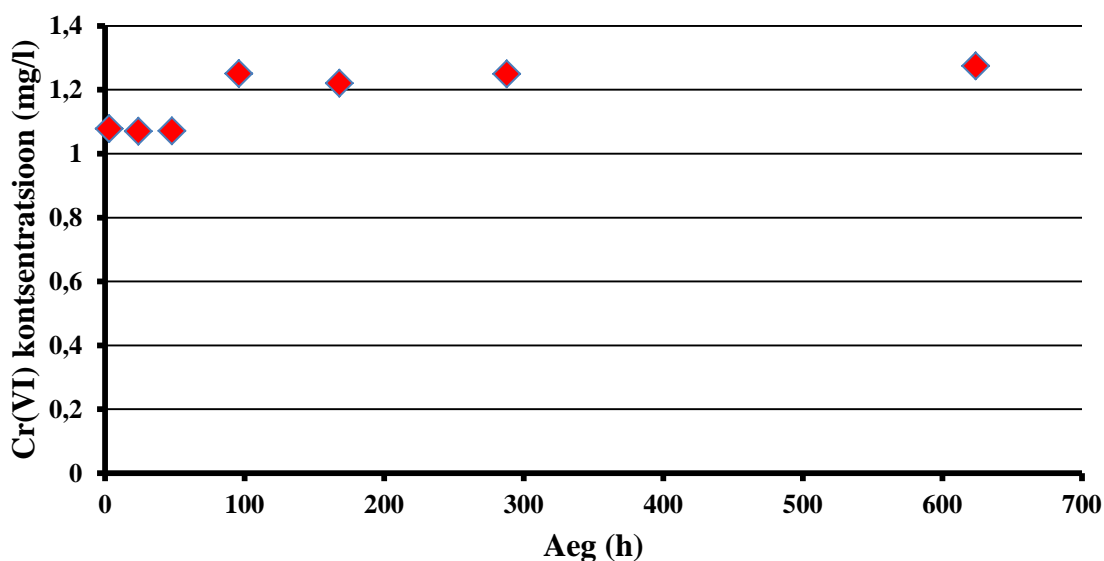
5. Tulemused ja arutelu

5.1 Kroom(VI) sidumine lahusest

Katse tulemustest selgub (Tabel 4; Joonis 3), et esimese 48 tunni jooksul on teatud määral toimunud lahuses kroomi kontsentratsiooni vähenemine. Kuid 96 tunni möödudes on kroomi kontsentratsioon tõusnud ja saavutanud peaaegu algse kontsentratsiooni. Edasise 582 tunni jooksul toimub kontsentratsiooni muutumine väga väikeses vahemikus ning katse lõpuks on kroomi kontsentratsioon lahuses peaaegu võrdne algkontsentratsiooniga. Katse lõpuks oli lahuse pH langenud algselt >11 väärtuseni 7,37.

Tabel 4. Kuuevalentse kroomi kontsentratsiooni muutus platootuhaga katses.

Kestvus (h)	3	24	48	96	168	288	624
Cr(VI) kontsentratsioon (mg/l)	1,08	1,07	1,07	1,25	1,22	1,25	1,27



Joonis 3. Kuuevalentse kroomi kontsentratsiooni muutumine ajas platootuhaga katses.

Katse esimese 48 tunni jooksul on toimunud kuuevalentse kroomi sidumine lahusest algse 1,3 mg/l juurest ~1,0 mg/l peale. Võib eeldada, et vähene kroom(VI) sidumine esimese 3 tunni jooksul toimus adsorptsioonina tuhasette mineraalosistele mida soodustas lahuse algselt kõrge pH, kuid sette - lahuse tasakaalu saavutamisel ja vastavalt pH langemisel alanes adsorptsioonivõime ning selliselt (nõrgalt) seotud kuuevalentne kroom vabanes tagasi lahusesse ning sisuliselt kuuevalentse kroomi sidumist ei toimunud.

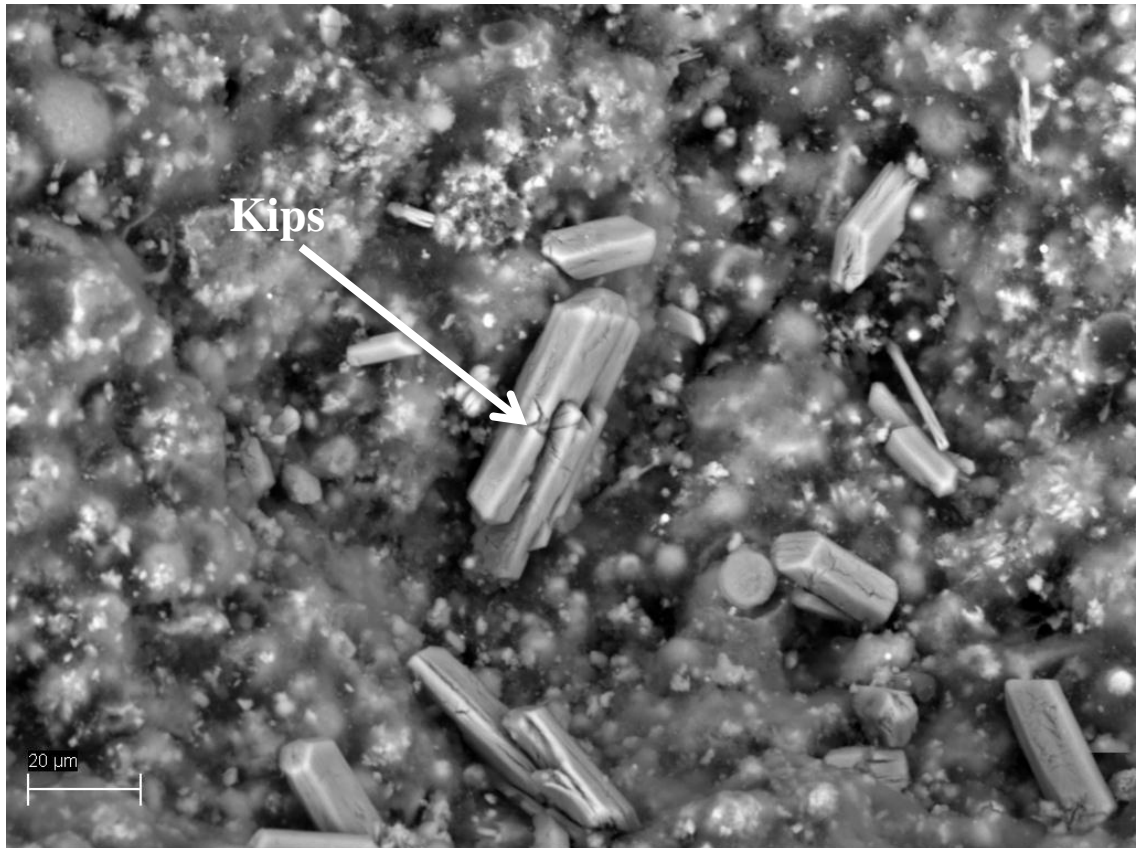
Peale katse lõppu (624 h) analüüsiti platootuhka mineraloogilise koostise määramiseks (Tabel 5). Mineraloogilisel analüüsil ei tuvastatud ettringiidi faasi. Kuid leiti kaltsiiti, kipsi, bassaniiti, vateriiti, hüdokalumiiti, mis on kõik ettringiidi lagunemisel tekkivad mineraalid. Kaltsiidi hulk on peaaegu kahekordistunud, mis viitab, et on toimunud suure mahuline platootuha karboniseerumine. Ettringiidi lahustumisel vabanenud alumiiniumist on tekkinud hüdokalumiit, vabanenud sulfaadist on tekkinud kips ja bassaniit. Kaltsiit, vateriit ja dolomiit on karboniseerumise produktid.

Tabel 5. Platootuha mineraloogiline koostis peale katset 1,3 mg/l Cr(VI) lahusega.

Mineraal	Sisaldus (mass%)
Kvarts (SiO ₂)	10,6
Ortoklass (KAlSi ₃ O ₈)	4,7
Melilliit ((Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇)	1,9
Kaltsiit (CaCO ₃)	51,2
Vateriit (CaCO ₃)	11,4
Hüdokalumiit (Ca ₂ Al(OH) ₆ [Cl _{1-x} (OH) _x]• ₃ H ₂ O)	4,6
Kips (CaSO ₄ +2(H ₂ O))	1,2
Hematiit (Fe ₂ O ₃)	2,4
Bassaniit (2CaSO ₄ •(H ₂ O))	1,9
Dolomiit (MgCO ₃)	0,9
Wolastoniit (CaSiO ₃)	5
Beliit C2S (β-Ca ₂ SiO ₄)	4

Keemilise koostise analüüs näitas kroomi sisalduseks platootuhas 0,0087 mass%, mis on samaväärne materjali algse kroomi sisaldusega ning kõrgenenud kroomi sisaldust ei täheldatud.

Peale katse lõppu analüüsiti platootuhka skaneeriva elektronmikroskoobiga (Joonis 4). Uuritud proovis ei tuvastatud ettringiidi nõeljaid kristalle. Proovi moodustas karbonaatne põhimass, milles esinesid üksikud suuremad kristallid. EDS analüüsi põhjal võib eeldada, et tegu on kipsi kristallidega.



Joonis 4. Platoonuha sekundaarelektronide kujutis peale töötlemist 1.3 mg/l Cr(VI) lahusega (624 h) (1500x suurendus).

5.2 Kroomi(VI) stabiliseerimine pinnases

Kuuevalentse kroomi stabiliseerimise uurimiseks pinnases segati kokku tsüklontuhk ja kuuevalentse kroomiga rikastatud muld, mis seisis 12 päeva. Pärast seda teostati leostumiskatse, eesmärgiga uurida tsüklontuha kuuevalentse kroomi stabiliseerimise võimet.

Tsüklontuha-mulla segust saadi esimeses leostamise etapis ($V/T = 2/1$) väärtus 30 mg/l ning teises leostusetapis ($V/T = 8/1$) 4 mg/l, mis teisendades (2) annab vedelik/tahkise (V/T) suhtel 10/1 väärtuseks 8,4 mg/l (Tabel 6). Kontrollkatses saadi $V/T = 8/1$ suhtega segust kuuevalentse kroomi kontsentratsiooniks 96 mg/l. Kontrollkatses ei õnnestunud peale 6 tunni möödumist proovi võtta, kuna muld oli kogu vee sisse imanud ja polnud võimalik kätte saada piisavalt suurt kogust leostusvett. Lugeses $V/T = 2/1$ väärtus nulliks, on võimalik hinnata minimaalset välja leostuvat kroom(VI) kontsentratsiooni $V/T = 10/1$ suhtel. Arvutades $V/T = 10/1$ (2) oleks minimaalne kroomi(VI) kontsentratsiooni väärtus 76,8 mg/l. Eeldades, et ka esimeses etapis leostus kroomi välja, oleks $V/T = 10/1$ väärtus

veelgi kõrgem. Kuigi sellisel juhul ei ole saadud tulemused rangelt võrreldavad tsüklontuha-mulla segude tulemustega, annab see siiski ettekujutluse kui suur erinevus on välja leostumises kontrollkatse ja tsüklontuha-mulla segu vahel.

Tabel 6. Leostamiskatse tulemused.

	c_(2:1) (mg/l)	c_(8:1) (mg/l)	c_(10:1) (mg/l)
Kontrollkatse	-	96	-
Tsüklontuha-mulla segu	30	4	8,4

Võrreldes kontrollkatsest saadud väärtusi tsüklontuha-mulla segu väärtustega (Tabel 6) on näha, et kontrollkatsest on toimunud suurem kuuevalentse kroomi välja leostumine. Võrreldes V/T = 10/1 suhteid on erinevus ligikaudselt 9 kordne. Kuigi kontrollkatsel on see väärtus minimaalne, tõestab see siiski, et mullast toimub suurem kuuevalentse kroomi välja leostumine, mis pikema aja jooksul väheneb väga vähe. Tsüklontuha-mulla segus väheneb välja leostuva kroomi hulk võrreldes 2/1 vedeliku/tahkise suhet 10/1-ga. See viitab, et sidumata kuuevalentne kroom, mis oli arvatavasti adsorbeerunud turba osakestele, leostus alguses välja. Ülejäänud kuuevalentne kroom on seotud kindlamalt ning ei vabane tagasi keskkonda ka pikema aja jooksul ega suuremate veekogustega läbi uhtumisel.

Tsüklontuha-mulla segust määrati enne ja pärast leostamist mineraloogiline koostis (Tabel 7). Tsüklontuha algne mineraloogiline koostis esitatud Tabelis 3.

Tabel 7. Kroomiga rikastatud tsüklontuha-mulla segu mineraalne koostis enne ja pärast leostamiskatset. tr – jäljed.

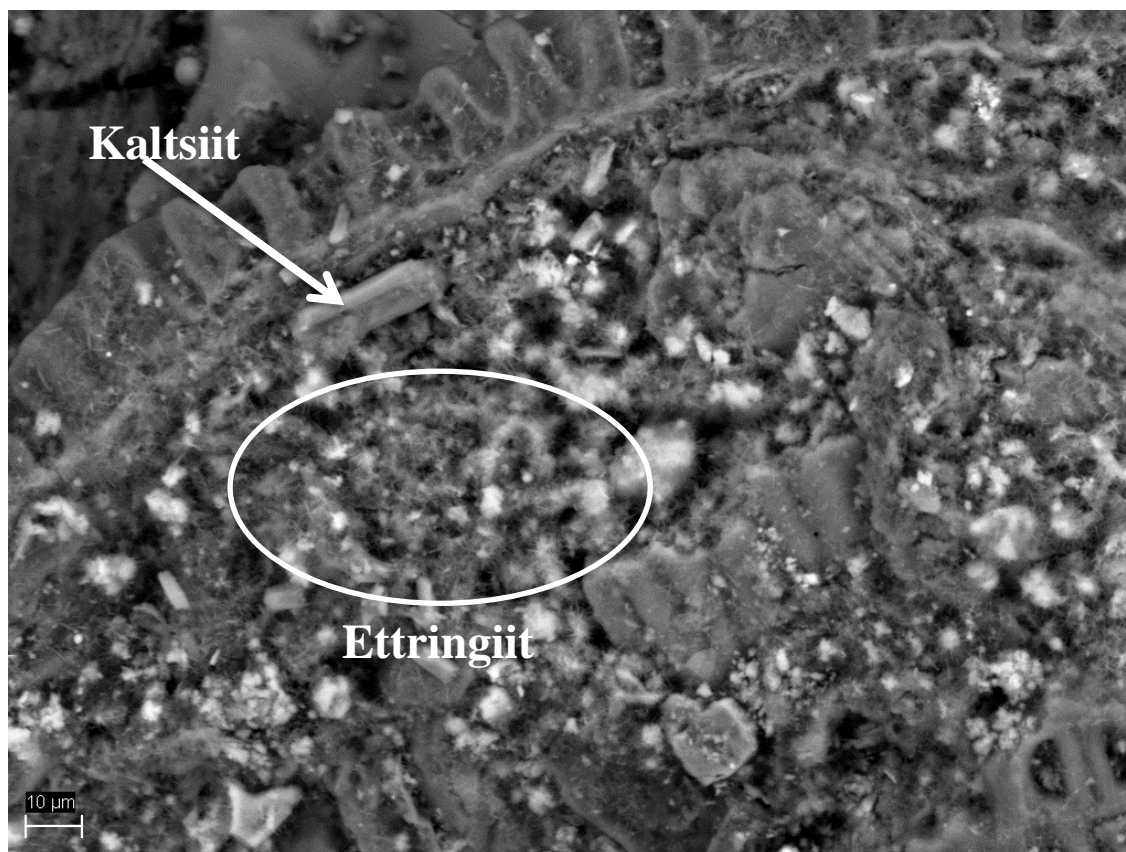
Mineraal	Sisaldus (mass%)	
	Enne leostamist	Pärast leostamist
Kvarts (SiO ₂)	10,2	4,5
Lubi (CaO)	1,6	
Portlandiit (Ca(OH) ₂)	34,1	16,4
Kaltsiit (CaCO ₃)	6,3	8
Anhüdrüit (CaSO ₄)	0,7	
Meliliit ((Ca,Na) ₂ (Mg,Al)(Si,Al) ₃ O ₇)	4,6	3,8
Periklass (MgO)	5,6	5
Beliit C2S (β-Ca ₂ SiO ₄)	19,1	22
Merwiniit (Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂)	7,5	5,8
Adulaar (KAlSi ₃ O ₈)	2,8	2,1
Dolomiit (MgCO ₃)	2	0,5
Weddeliit (Ca(C ₂ O ₄)*2H ₂ O)	2,5	4,4
Plagioklass ((Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈)	2,9	4,1
Ettringiit (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ *26(H ₂ O)		20,8
Jarsiit (K Fe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)		1,3
Wollastoniit (CaSiO ₃)	tr.	1,4

Katse käigus toimus tsüklontuha-mulla segus lubja ja anhüdrüidi sisalduse vähenemine. Lubja hüdratiseerumise tulemusel on tekkinud portlandiit. Anhüdrüidi arvelt on arvatavasti hakanud tekkima ettringiit, kuid selle mineralisatsioon on algfaasis ning seetõttu on seda raske tuvastada. Suurenenud kvartsi sisaldus võib olla tingitud mullas sisaldunud liivast. Samuti on liivast pärit arvatavasti ka plagioklass, mida muidu tuhas ei esine. Üllatavalt oli toimunud orgaanilise faasi weddeliidi mineralisatsioon. Tegu on kaltsiumi hüdratiseerunud oksalaadiga. Tavaliselt esineb see taimede kudedes, orgaanilise päritolu mineraalina setetes ja inimkehas neerukividena (Tazzoli et al., 1980), aga võib moodustuda ka veekogude põhjamudades, turbasetetes ja järvelubjasetetes. Weddelliit moodustub kaltsiidi ja orgaaniliste hapete reaktsioonil (<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/weddellite.pdf>, 10.05.2013) ja antud eksperimendi käigus toimus arvatavasti weddelliidi mineralisatsioon lubja ja/või kaltsiidi ning turbas leiduvate orgaaniliste ühendite vahel.

Leostamise jooksul on toimunud edasine tuha hüdratiseerumine. Pole säilinud enam lupja ega anhüdriiti. Samuti on vähenenud portlandiidi hulk. Tõusnud on kaltsiidi sisaldus, mis tõttu võib eeldada, et osa portlandiidist on karboniseerunud. Märgatav hulk on tekkinud ettringiiti. Võib eeldada, et on toimunud selle mineralisatsiooni kiirenemine. Kvartsi sisalduse järsu languse võib seostada materjali ebahomogeensusega, kuna mullas olid vaid üksikud liivaterad ja teises proovis ei sattunud neist ükski arvatavasti valimisse millest tehti XRD preparaati. Osa sulfaadist on seostunud rauaga ja tekkinud on jarosiit. Samuti on juurde tekkinud weddeliiti, kuna proovis on jätkuvalt kaltsiiti ja orgaanilisi ühendeid.

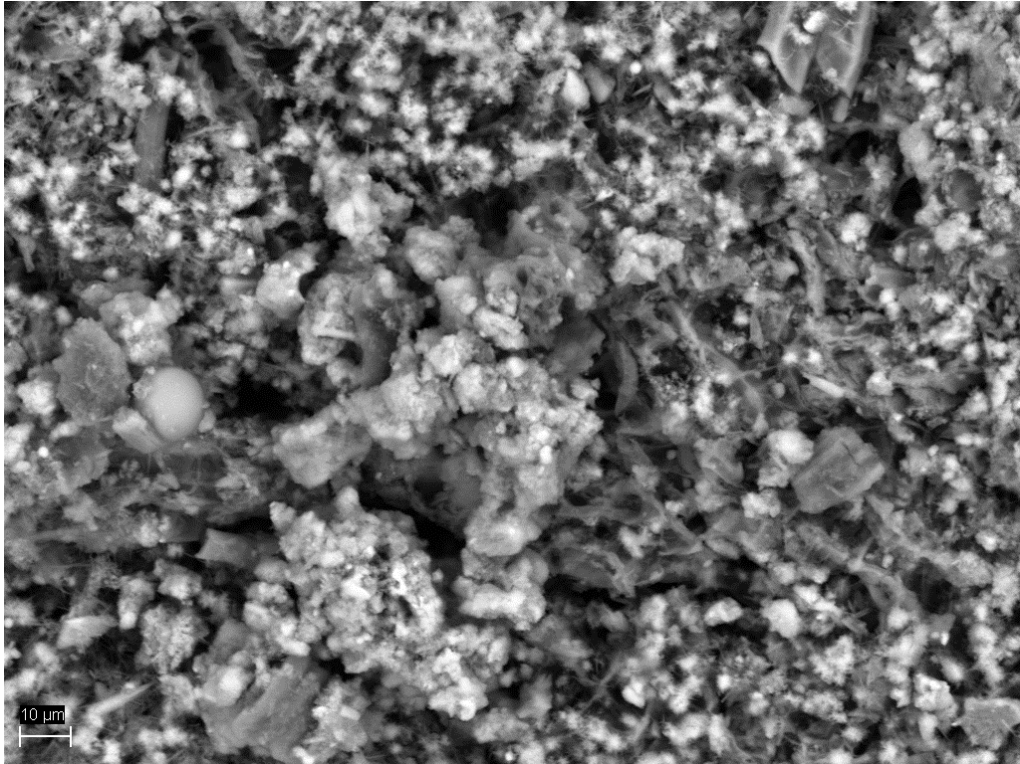
Keemilise koostise analüüsi tulemuste järgi oli enne leostamist kuuevalentse kroomiga rikastatud mullas kroomi 2 mass%. Peale leostamiskatset oli kontrollkatse mullas kroomi kontsentratsioon langenud 1.6 mass%. See näitab, et ilma tuhaga segamata mullast on kroomi välja leostunud. Kuid kui võrrelda tsüklontuha-mulla segu enne ja pärast leostamist, vastavalt 0.97 mass% ja 1.05 mass%, siis on näha et kroomi välja leostumine on olnud minimaalne. Kroomi sisalduse suurenemine peale leostamist võib olla tingitud kergemini lahustuvate elementide (näiteks naatrium, kaalium) välja leostumisest, mis tõttu suurenes kroomi osakaal proovis.

Tsüklontuha-mulla segu, nii enne kui pärast leostamist, uuriti ka skaneeriv elektronmikroskoobiga. Elektronmikroskoobi kujutistelt tuvastati enne leostamist ettringiidi nanokristalle, mis mineraloogilisel analüüsil ei olnud veel identifitseeritavad (Joonis 5). Elementide kaardistamise käigus selgus, et enamasti oli kroom ühtlaselt jaotunud. Erandina olid paar üksikut kristalli, kus võis täheldada kroomi kontsentreerumist, mis on arvatavasti põhjustatud kroomi adsorbeerumisest suuremate kristallide pinnale. Joonisel 5 olev suurem orgaaniline osake on kaetud peenema tuhaosakeste massiga. On näha ka üksikuid suuremaid kristalle, mille koostis vastab kaltsiidi koostisele.

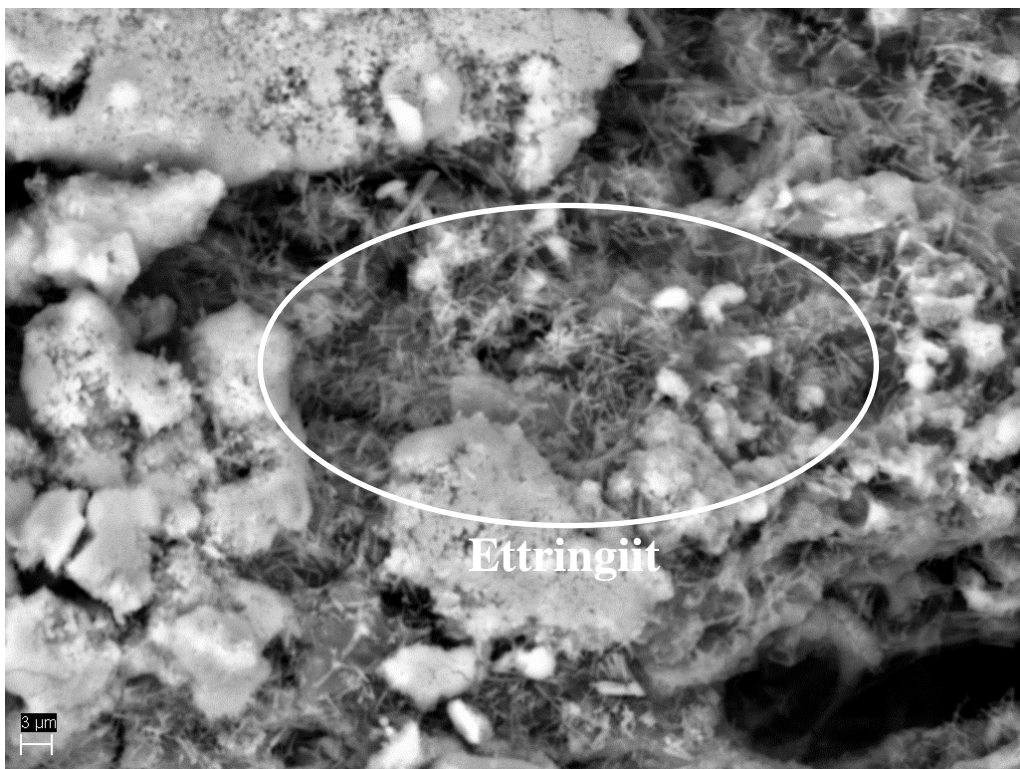


Joonis 5. Tsüklontuha-mulla segu sekundaarelektronide kujutis enne leostamist (1500x suurendus).

Elektronmikroskoobi kujutistel pärast leostamist oli samuti täheldatav kroomi ühtlane jaotumine. 1500 kordselt suurenduselt (Joonis 6) polnud selgelt tuvastatavaid ettringiidi kristalle. Kuid võis täheldada nõeljate faaside kristalliseerumist pooriruumis ülemises paremas nurgas. Suurema suurendusega (Joonis 7) on selgelt näha nõelja kujuga mõne mikromeetrised kristallid. Kuna mineraloogilisel analüüsil selgus (Tabel 7), et ettringiidi sisaldus on 20 mass%, siis võib eeldada, et tegu võiks olla kristalliseerumise alfaasis olevate ettringiidi kristallidega.



Joonis 6. Tsüklontuha-mulla segu sekundaarelektronide kujutis peale leostamist (1500x suurendus).



Joonis 7. Tsüklon-tuha mulla segu sekundaarelektronide kujutis peale leostamist (3000x suurendus).

6. Kokkuvõte ja järeldused

Kuuevalentse kroomi ja teiste raskemetallide reostused on ümbritsevale keskkonnale ohtlikud ning seetõttu otsitakse meetodeid nende neutraliseerimiseks. Kuuevalentse kroomi puhul on tegu katiooniga, mida kasutatakse erinevates tööstus valdkondades. Kuuevalentne kroom on inimesele ohtlik kantserogeenne raskemetall, mis võib põhjustada tõsiseid terviseprobleeme. Ka Eestis esineb pinnaseid, kus kroomi sisaldus ületab seaduse poolt kehtestatud piirnorme.

Beilmann (2012) näitas, et kuuevalentset kroomi sidumiseks lahusest on võimalik kasutada värskeid hüdratiseerumata tuhkasid milleks sobivad nii kolde-, tsüklon- kui ka elektrifiltrituhad. Nende tühkade hüdratiseerumisel moodustub mineraal ettringiit, mis on võimeline siduma kromatioone. Käesolevas töö üheks eesmärgiks oli selgitada kuuevalentse kroomi sidumine kasutades juba hüdratiseerunud platootuhka, milles on juba varasema hüdratiseerumise tulemusena tekkinud ettringiit. Katsest selgus, et platootuhk on küll vähesel määral võimeline lühikese aja jooksul siduma kuuevalentset kroomi, kuid pikema aja jooksul kui lahuse pH langeb vabaneb see taas lahusesse.

Katse tulemused näitavad, et juba tekkinud ettringiidis ei toimu sulfaatioonide asendumist kromaadiga ning vastavalt puudub hüdratiseerunud tuhasattel kroom(VI) sidumisvõime.

Seevastu näitas kuuevalentse kroomiga küllastatud pinnase stabiliseerimise katse tsüklontuhaga, et tuhk seob pinnases kroomi ja pidurdab selle vabanemist ka kahe etapilises leostuskatses. Võrreldes ilma tuhata tehtud kontrollkatsega oli kuuevalentse kroomi leostuvus tuhaga segatud pinnastest vähemalt 10 korda madalam.

Mulla-tuha segude mineraloogilised analüüsid näitasid katse lõpus märkimisväärse koguses kuuevalentset kroomi siduva ettringiidi tekkimist (~20 mass%). Ettringiidi moodustumine identifitseeriti ka skaneeriv elektronmikroskoopilisel analüüsil, kus tuvastati ettringiidile iseloomulikke nõeljaid kristalle, mis olid kristalliseerunud pooriruumi. Leostumiskatse tulemusi kinnitas kasutatud materjalide keemilise koostise analüüsid. Kontrollkatse mulla kroomisisalduse analüüs näitas kroomi sisalduse vähenemist ligikaudu 20-25%, samas kui tsüklontuha-mulla segus oli kroomi sisalduste muutus minimaalne.

Katse andmetest järeldub, et tsüklontuhk on võimeline pinnasest kroomi siduma. Kuna on tekkinud ettringiidi kristalle, siis võib eeldada, et on toimunud kuuevalentse kroomi sidumine ettringiidi struktuuri.

Kokkuvõtteks võib järeldada, et hüdratiseerumata põlevkivituhk on sobilik kuuevalentse kroomi reostuse neutraliseerimiseks solidifikatsiooni/stabilisatsiooni meetodil ja kuuevalentse kroomi sidumist kontrollib mineraal ettringiidi tekkimine, mis seob kristalliseerumisel kromatioone. Samas ei toimu kuuevalentse kroomi ionide sidumist juba tekkinud ettringiidi struktuuri ja seetõttu ei ole ka hüdratiseerunud platoonahal kroomi sidumisvõimet kuigi setend sisaldab 15-20% ettringiiti.

Tänuavaldused

Käesoleva töö autor soovib tänada Jaan Aruvälja keemilise ning mineraloogilise analüüside teostamise eest, Peeter Somelari röntgendifraktogrammide analüüsi eest ja Riho Mõtlepa abi eest skaneeriv elektronmikroskoobi kasutamisel.

Kasutatud kirjandus

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1998. Toxicological Profile for Chromium, Draft for Public Comment. U.S. Department of Health and Human Services, Washington, DC, 1-4, 6-7, 163, 165, 243.
- Bannister, F.A., Hey, M.H., Bernal, J.D. 1936. Ettringite from Scawt Hill, Co. Antrim. *Mineralogical Magazine*, 24 (153), 324–329.
- Beilmann, K. 2012. Kroom(VI) sidumine põlevkivituhaga. *Magistritöö. Geoloogia osakond. Tartu Ülikool.*
- Bityukova, L., Mõtlep, R., Kirsimäe, K., 2010. Composition of oil shale ashes from pulveized firing and circulating fluidized-bed boiler in Narva Thermal power plants. *Oil Shale*, 27 (4), 339-353.
- Chrysochoou, M., Dermatas, D. 2006. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 20-33.
- Clark, S.M., Colas, B., Kunz, M., Speziale, S., Monteiro, P.J.M. 2008. Effect of pressure on the crystal structure of ettringite. *Cement and Concrete Research*, 38, 19–26.
- EN 12457-3, 2002. Euroopa standardiseeritud leostamiskatse. Katse teralise materjali ja sademe leostamiseks. Kahe osaline katse, vedeliku tahkise suhe 2/1 ja 8/1, enamuse jaos tahkist sisaldavate ja alla 4 mm (koos või ilma peenestamata) olevate materjalide jaoks.
- Kaasik, A., Vohla, C., Mõtlep, R., Mander, Ü., Kirsimäe, K. 2008. Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research* 42, 1315–1323.
- Kattai, V., Saadre, T., Savitski, L. 2000. Eesti Põlevkivi. Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, 11, 58, 69-70, 72-73.
- Liira, M., Kirsimäe, K., Kuusik, R., Mõtlep, R. 2009. Transformation of calcareous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions. *Fuel*, 88, 712–718
- Malviya, R., Chaudhary, R. 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 267-276.
- Manahan, S.E. 2010. *Environmental Chemistry Ninth Edition*. CRC Press, 495.
- Moore, A.E., Taylor, H.F.W. 1970. Crystal structure of ettringite. *Acta Crystallographica*, B26, 386–393.

- Mõtlep, R., 2010a. Composition and diagenesis of oil shale industrial solid wastes. Doktoritöö. Tartu Ülikooli Kirjastus.
- Mõtlep, R., Sild, T., Puura, E., Kirsimäe, K. 2010b. Composition, diagenetic transformation and alkalinity potential of oil shale ash sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 567-573.
- Mynenia, S.C.B., Traina, S.J., Logan, T.J. 1998. Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K. *Chemical Geology*, 148 (1-2), 1-19.
- OSWER (Office of Solid Waste and Emergency Response). 1997. Solidification/Stabilization Resource Guide. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C, 7.
- Ots, A., 2004. Põlevkivi põletustehnika. Tallinna raamatutrükikoda, 16-19, 237-238, 264-269, 272.
- Petersell, V., Ressar, H., Carlsson, M., Möttus, V., Enel, M., Mardla, A., Täht, K. 1997a. Eesti mulla huumushorisoni geokeemiline atlas. Seletuskiri. Eesti Geoloogiakeskus. Rootsi Geoloogiateenistus, 24, 32-33, 68-69.
- Petersell, V., Ressar, H., Carlsson, M., Möttus, V., Enel, M., Mardla, A., Täht, K. 1997b. Eesti mulla huumushorisoni geokeemiline atlas. Kaardid. Eesti Geoloogiakeskus. Rootsi Geoloogiateenistus. Leht 1.7.
- Salnikow, K., Zhitkovich, A. 2008. Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium. *Chemical Research in Toxicology*, 21 (1), 28-44.
- Savitskaja, L. 1997. Man-made changes of groundwater quality. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toimetajad). *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers, Tallinn, 313-327.
- Stern, A.H. 2010. A quantitative assessment of the carcinogenicity of hexavalent chromium by the oral route and its relevance to human exposure. *Environmental Research*, 110, 798-807.
- Zhitkovich, A. 2005. Importance of Chromium-DNA Adducts in Mutagenicity and Toxicity of Chromium(VI). *Chemical Research in Toxicology*, 18 (3), 3-11.
- Tazzoli, V., Domeneghetti, C. 1980. The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison. *American Mineralogist*, 65, 327-334.
- Truuts, H. 2012. *Energeetika*. Põder, K., (Toimetaja). Eesti statistika aastaraamat 2012. Eesti statistika, Tallinn, 311.

Ward, C.R., Taylor, J.C., Cohen, D.R. 1999. Quantitative mineralogy of sandstones by X-ray diffractometry and normative analysis. *Journal of Sedimentary Research*, 69 (5), 1050–1062.

Interneti allikad

EPA (Environmental Protection Agency). Meetod 7196A. 1992.

<http://www.caslab.com/EPA-Method-7196A>, 12.04.2013.

Handbook of Mineralogy VOLUME III. 1997.

<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/weddellite.pdf>, 10.05.2013.

Pinnases ja põhjavees ohtlike ainete sisalduse piirnormid

<https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>, 26.03.13.

Summary

Chromium(VI) stabilization in soils using oil shale ash.

Chromium is a heavy metal, with three stable valences. From those the most dangerous is hexavalent chromium. It occurs rarely in the nature and is mostly produced industrially. It has a wide range of uses: stainless steel making, pigments and dyes, leather tanning etc. Because of its wide use, there are hexavalent chromium contaminations in soils. Hexavalent chromium is a dangerous substance, because it's carcinogenic, causing lung cancer and it also causes allergic reactions and ulcer when breathed in or by long skin contact. An option to neutralize hexavalent chromium contamination is to immobilize the contaminant. For that purpose a technique called solidification/stabilization (S/S) method is used. By means of solidification, the contaminant will be physically encapsulated in a solid material to reduce its mobility. And with stabilization it is possible to chemically lessen potential hazard.

For stabilization of hexavalent chromium a mineral called ettringite can be used. Ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) is a needle-like mineral that has a canal-like structure. Inside this "canal" are sulfate anions. Hexavalent chromium oxyanion chromate (CrO_4^{2-}) has similar size, structure and valence to a sulfate anion (SO_4^{2-}). Because of that it is possible to substitute sulfate with chromate. Ettringite exists in cements, in natural and industrial ashes, etc., where there are sources of aluminum, calcium and sulfate. These components exist in oil shale ash. In Estonia most of the ash that is produced by oil shale burning is not used anywhere and it is stored on ash plateaus, where it stays. Because of the high alkalinity of ash plateaus, they are an environmental risk. Considering, that only 5% of oil shale ash is used, it is important to find new alternative uses for it.

The purpose of this work was to research if it is possible to use oil shale ash to stabilize hexavalent chromium in contaminated soils. And the second objective was to research if plateau ash is capable of binding hexavalent chromium from solution.

Beilmann, (2012), has proved that unhydrated ashes are capable of binding hexavalent chromium from solutions. In this work it was researched if it is possible to use already hydrated ash to remove hexavalent chromium from solutions. The experiment was similar to Beilmann, (2012). The ash, that was used, came from an ash plateau, where it had been standing in atmospheric conditions and had already started to hydrate and carbonate. 50 g

of plateau ash was mixed with 500 ml of 1,3 mg/l Cr(VI) solution. It was agitated for 624 hours. Samples were taken after specific times and they were analyzed with a fotospectrometer. The outcome of this experiment showed that almost all of the hexavalent chromium stayed in the solution. Even though in the beginning, there was a small drop to 1 mg/l of Cr(VI) in the solution, in the end of the experiment, it was back to almost 1,3 mg/l of Cr(VI). That was probably caused by adsorption to ash particles. During the experiment there was also a drop in pH, which resulted in the decrease of adsorption potential. The pH drop was caused by carbonization and resulted also in ettringite minerals dissolution.

For stabilization of hexavalent chromium in soils, ash from cyclone filters was used. It was proved by Beilmann, (2012), that ash from cyclone filters binds hexavalent chromium in solutions. For this experiment cyclone ash and soil enriched with chromium(VI) were mixed together. After remaining in moist conditions for 12 days it was tested for its leachability. Also a control test was conducted using the soil enriched with hexavalent chromium. Comparing cyclone ash-soil mixture after leaching with the control test, it becomes clear, that much more hexavalent chromium leached from the soil than from cyclone ash-soil mixture. Even though some chromium is leached, most of it stays in the solid. Also X-ray diffraction analysis shows, that there has been ettringite mineralization. The Scanning electron microscope pictures of cyclone ash-soil mixture show also needle-like crystals that could be ettringite crystals.

In conclusion it is not possible to bind hexavalent chromium in already formed ettringite. Because of that, already hydrated ash plateau sediments are not suitable for binding hexavalent chromium from solutions. But it was possible to stabilize chromium(VI) in soils using cyclone ash. There was ettringite mineralization and probably hexavalent chromium was bound in its crystal structure.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina

Katrin Kuslap _____
(*autori nimi*)

(sünnikuupäev: 27.06.1989)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Kroom(VI) stabiliseerimine saastunud pinnases põlevkivituhaga,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on

Martin Liira, Kalle Kirsimäe _____,
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.2013**