

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika - keemiateaduskond
Füüsikalise keemia instituut

Siret Kapak

PÕLEVKIVI POOLKOKSI LEOSTUSKÄITUMISE UURIMINE

Magistritöö

Juhendaja: lektor, Ph.D Kaja Orupõld

TARTU
2006

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	4
1.1 Põlevkivi termiline töötlemine.....	4
1.2 Põlevkivi poolkoks.....	5
1.2.1. Põlevkivi poolkoksi mineraalne osa.....	5
1.2.2. Põlevkivi poolkoksi orgaaniline osa.....	7
1.2.3. Põlevkivi poolkoksi keskkonnaohtlikkus.....	8
1.2.4. Põlevkivi poolkoksi ladestamine.....	9
1.2.5. Vee roll põlevkivi poolkoksi ladestamisel.....	14
1.3. Tava-, püsi- ja ohtlike jäätmete prügilad.....	17
1.3.1 Tavajäätmeprügila.....	19
1.3.2. Ohtlike jäätmete prügila.....	19
1.4. Prügilasse ladestatavate jäätmete iseloomustamine ja kontroll.....	22
1.5. Leostuvuse piirväärtused tava- ja ohtlike jäätmete prügilates.....	25
1.6. Jäätmete leostustestid.....	26
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	31
2.1. Materjalid ja meetodid.....	31
2.1.1. Põlevkivi poolkoksi proovid.....	31
2.1.2. Põlevkivi poolkoksi eluaatide valmistamine.....	33
2.1.3. Välikatsed.....	34
2.1.4 Põlevkivi poolkoksi eluaatide keemiline analüüs.....	34
2.2. Tulemused ja arutelu.....	35
2.2.1. Värske põlevkivi poolkoksi leostuvus.....	36
2.2.2 Leostustestide võrdlus.....	41
2.2.3. Töödeldud põlevkivi poolkoksi leostuvus.....	45
2.2.4. Poolkoksi prügilakõlblikkus.....	48
2.2.5. Välikatsed.....	51
KOKKUVÕTE.....	54
SUMMARY.....	56
KASUTATUD KIRJANDUS.....	58

SISSEJUHATUS

2005. aasta naftahindade tõus maailmaturul on tinginud põlevkiviõli hinna ligi kahekordse tõusu. See omakorda on esile kutsunud põlevkivi kaevandusmahtude suurenemise ning huvi uute põlevkiviõli tootvate tehaste rajamise vastu, mille tulemusena kasvavad lähitulevikus tõenäoliselt ka põlevkivi töötlemise käigus tekkivate jäätmete üldkogused.

Põlevkivitööstuse tahked jäätmed saab laias laastus jagada kolmeks: kaevandamisel tekkiv aheraine, elektriijaamade tuhk ja keemiatööstuste poolkoks. Proportsionaalselt moodustab aheraine kogu jäätmemassist ligikaudu 40%, soojuselektriijaamade tuhk 50% ja keemiatööstusjäätmed 10%. Ida-Virumaal tekkis 2004. aastal 79% Eestis tekkivatest jäätmetest (ca 14,55 mln tonni). Märkimisväärne oli selles ohtlike jäätmete osakaal - ca 98%. Põhilise ohtlike jäätmete osa moodustasid põlevkivi töötlemisel moodustuvad poolkoks, mida tekib praegu Eestis aastas ca 1 mln tonni, ning põlevkivituhk. Peamisteks poolkoksi tekitajateks on Viru Õlitööstus AS ja Kiviõli Keemiatööstuse OÜ.

Kuna Eesti Vabariigis kehtivates õigusaktides on poolkoks tunnistatud ohtlikuks jäätmeks, on jäätmetekitajal vaja poolkoksi ladestamisel täita rangemaid nõudeid. Põlevkivi poolkoksi ladestamisega seotud probleem on muutunud eriti aktuaalseks tänu Euroopa Liidu seadusandluse (eelkõige keskkonda puudutava) kohaldamisega Eesti õigusruumi. Alates 16. juulist 2009 peab Eesti hakkama täitma muuhulgas ka EL prügiladirektiivi 1999/31/EÜ nõudeid, mis määravad kindlaks prügilate ja sinna ladestatavate jäätmete omadused.

Antud töö üldiseks eesmärgiks on Kiviõli Keemiatööstuse OÜ's põlevkiviõli tootmise käigus tekkiva tahke jäägi - poolkoksi - anorgaanilise osa iseloomustamine. Kuna jäätmete taaskasutamisel või ladestamisel loetakse peamiseks keskkonnariskiks leostumist, siis on peamiseks ülesandeks poolkoksi leostumise uurimine. Teema on aktuaalne poolkoksi prügilakõlblikkuse väljaselgitamise eesmärgil. Teades poolkoksist väljaleostuvaid komponente ja nende koguseid, saab kindlaks määrata, mis nõutele peab vastama prügila poolkoksi ladestamiseks. Töös on analüüsitud erinevate leostustestidega saadud tulemusi ning püütud hinnata poolkoksi omaduste muutumise mõju leostuskäitumisele.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. PÕLEVKIVI TERMILINE TÖÖTLEMINE

Põlevkivi termilise töötlemise kaks peamist moodust on utmine ehk poolkoksistamine (põlevkivi kuumutamine kuni 500°C) ning koksistamine (kuumutamine 1000-2000°C). Koksistamise eesmärgiks on kütuse põhjalik lagundamine, mille juures esmalt tekkinud õliaurud lagunevad edasi, andes gaasi ja koksi. Utmise peaeesmärgiks on saada õli. Põlevkiviõli tootmise protsessi põhiliseks tahkeks jäätmeks on poolkoks, mida moodustub töödeldavast põlevkivist (kukersiidist) kuni 66% [1-3].

Eestis on põlevkiviõli tootmiseks kasutusel kaks põhimõtteliselt erinevat utmistehnoloogiat: Galoteri ja Kiviteri tehnoloogia. Viimati nimetatud tehnoloogiat kasutab Kiviõli Keemiatööstuse OÜ, kust pärit poolkoksi antud töös ka uuritakse.

Uuringute käigus on selgunud, et poolkoksi omadused sõltuvad suurel määral põlevkivi utmiseks kasutatavast tehnoloogiast. Näiteks Kiviteri tehnoloogia baasil töötava generaatori konstruktsioonivigade tõttu ei kuumene osa uttetsoonis liikuvast põlevkivist nõutud temperatuurini (500°C), mida on vaja põlevkivi orgaanika täielikuks lagunemiseks. Põlevkivi orgaanilise aine (kerogeeni) lagunemisel utteprotsessis temperatuuridel 380-450°C toimub intensiivne termobituumeni moodustumine, millega võib kaasneda põlevkivitükkide kokkusulamine, mis osaliselt takistab soojuskandja läbimist põlevkivikihist uttetsoonis (gaasigeneraatorites) ja põhjustab seega orgaanika sattumise poolkoksi. Edasisel termilisel lagunemisel eralduvad õliaurud ning tekivad kõrgmolekulaarsed süsinikühendid - karboidid [1, 4, 5]. Teiseks generaatori konstruktsiooni puuduseks on asjaolu, et osa põlevkivitükke võivad sattuda poolkoksi ilma uttetsooni läbimata [1].

Temperatuuril 480-520 (550) °C lõpeb kerogeeni lagunemine. Selleks ajaks on eraldunud õli, gaasid ning järele jääb jääksüsinik. Retortimise temperatuuri edasisel tõusmisel õli saagis väheneb, kuna esmalt moodustunud õli hakkab lagunema, samas kasvab uttegaaside hulk ning õli muutub aromaatseseks [1, 3, 4].

Põlevkiviõli tootmise üheks võtmeküsimuseks on tootmis- ja jäätmekäitlustehnoloogia täiustamise võimalikkus ja otstarbekus, et muuta kogu tootmisprotsess võimalikult

keskkonnasõbralikuks. Põlevkivi Instituudi arvukad uuringud on näidanud, et gaasigeneraatoriprotsessi tehnoloogia optimeerimine võimaldaks poolkoksis vähendada näiteks kantserogeensete ainete sisaldust 8-10 korda, sulfiidse väevli sisaldust ja üldorgaanilise süsiniku sisaldust 3-5 korda [1, 6].

1.2. PÕLEVKIVI POOLKOKS

Põlevkivi poolkok, mis on põlevkiviõli tootmise tahke jääkprodukt, on kujunenud üheks Eesti suurimaks keskkonnaprobleemiks. Põlevkivi poolkoksi tegelik koostis ja omadused on siiani kindlaks tegemata. Vastavalt Vabariigi Valitsuse 6. aprilli 2004. a määrusele nr 102 on põlevkivi poolkok tunnistatud ohtlikuks jäätmeks, olles nimistus jaotiskoodi 05 06 97* Nafta ja õli rafineerimisel ning fraktsioneerimisel maagaasi puhastamisel ja kivisöe ning põlevkivi utmisel tekkinud jäätmete all.

1.2.1. PÕLEVKIVI POOLKOKSI MINERAALNE OSA

Tabelis 1 on toodud Kohtla-Järve põlevkivitööstusest pärit värske ja vana poolkoksi mineraalosa koostis. Tähelepanu väärrib poolkoksi suhteliselt suur väevli sisaldus (ca 2%), mis on tüüpiline põlevkivile, ning võrreldes CaO ja MgO-ga, väike CO₂ sisaldus [1]. Tänu poolkoksi suurele veesisaldusele (ca 35%), moodustavad CaO ja MgO vastavaid hüdroksiide [1].

Tabel 1. Kohtla-Järve põlevkivitööstusest värsked poolkoksi ning poolkoksiladestust pärineva poolkoksi mineraalosa koostis [1].

	Poolkoksi mineraalosa koostis, % kuivaine kohta	
	värsked poolkoks	vana poolkoksi ladestu
CaO	28,3	28,6
SiO₂	25,0	21,2
CO₂	12,3	14,7
Al₂O₃	6,0	4,8
Fe₂O₃	4,4	3,7
MgO	3,4	4,5
K₂O	2,5	1,8
S	2,0	1,8
TiO₂	0,3	0,3
P₂O₅	0,15	0,15
Na₂O	0,08	0,05
MnO	0,05	0,05
H₂O (hüdrosiidides)	5,1	4,4
Summa	89,5	86,1

Vääveldioksiidi emissiooni põlevkivi põletamisel uurinud R. Kuusiku ja T. Kaljuvee katsetest selgus, et Kiviter-protsessis toimuvad põlevkivis leiduva väävli eri vormidega märgatavad muutused, lisandub sulfiidne väävel. Poolkoksi proovides üldväävel jaguneb peaaegu ühtlaselt kõigi nelja väävlivormi (orgaaniline, püriitne, sulfiidne, sulfaatne) vahel. Generaatorprotsessis põlevkivi lagunemise tulemusena lenduv väävel seotakse osaliselt kas CaS või CaSO₄-na. Püriidist tekib utmisprotsessis veeline raudsulfaat [1, 6].

Kuna poolkoxis sisalduv kaltsium- ja magneesium hüdrosiid, veeline raudsulfaat (FeSO₄*nH₂O) ja kaltsiumsulfid (CaS) on aktiivsed ühendid, võib nende lahustumine ja migratsioon prügilatest omada mõju lähikonna vete koostisele [1, 6].

Raskmetalle poolkoxis ülemääraselt ei ole. Arseni sisaldus ületas foonilist näitajat osades poolkoxi proovides [1].

1.2.2. PÕLEVKIVI POOLKOKSI ORGAANILINE OSA

Poolkoksi orgaanilise aine sisaldus jääb kirjanduse andmetel vahemikku 7-24 massiprotsenti [1]. Suur kõikumine on tingitud põlevkivi utmisprotsessi läbiviimisel erinevate tehnoloogiate ning orgaanilise aine analüüsil erinevate meetodikate, kasutamisest. Poolkoksi keskkonnaohtlikkuse määramise aruande kohaselt koosneb poolkoksi orgaaniline osa ca 1% madalmolekulaarsetest ühenditest (õli), ca 46% koksistunud orgaanilisest ainest ja ca 53% bitumoididest. Bitumoidid poolkoksis selle kirjandusallika järgi määratakse solventides lahustuva orgaanilise aine osana [1].

Kõrge orgaanilise aine sisaldus kõrgendab prügilates jäätmete põlemise ohtu. EL prügiladirektiivi 1999/31/EÜ alusel antud EL Komisjoni otsusega 2003/33/EÜ jäätmete prügilakõlblikkuse kohta, mille kohaselt võivad prügilatesse ladestatavad ohtlikud jäätmed sisaldada maksimaalselt vaid 6% orgaanilist süsinikku (TOC). Uuringud on näidanud, et TOC-i väärtused ei iseloomusta objektiivselt poolkoksi orgaanilise aine sisaldust, sest määramise meetodikast lähtuvalt avaldab mõju poolkoksis leiduva söe sisaldus [7].

Viru Keemia Grupi, kui ühe põlevkiviõli tootva tööstuse, on 2005-2009 keskkonnategevuskavas kavandatud meetmed, viia orgaanilise aine sisaldus poolkoksis 2008. aasta lõpuks 8%-ni. Uuringutest on selgunud, et orgaanika sisalduse vähendamiseks on vaja ümber ehitada generaatorite allosad ning ümber jaotada tagasigaasi ja õhu voogusid. Lisaks on plaanis projekteerida tahke soojuskandajaga utteseade, mis võimaldaks lisaks tehnoloogilisele põlevkivile ära kasutada ka peenpõlevkivi ja saada kõrgema kütteväärtusega gaasi ning väiksema orgaanikasisaldusega tahket jäädet [8].

Keskkonnauuringute Keskuse poolt 2003. aastal läbi viidud analüüsitulemused näitasid, et madalmolekulaarseid orgaanilisi saasteaineid (fenoolid, PAH-id, õlisaadused jm) värskes poolkoksis olulistest kontsentratsioonides ei esine.

1.2.3. PÕLVKIVI POOLKOKSI KESKKONNAOHTLIKKUS

Eestis kehtiv jäätmeliikide ja ohtlike jäätmete nimistu on koostatud vastavuses Euroopa Liidu analoogse õigusaktiga (Euroopa Liidu Komisjoni otsus 2000/532/EÜ), seda nii ülesehituse kui ka sisu poolest. Erinevused kahe nimistu vahel on tingitud eeskätt nende jäätmeliikide olemasolust, mida Euroopa Liidu liikmesriikides ei teki. Kuna põlevkivi EL-s ei kaevandata, töödelda ega kasutata energiatootmises, siis on neil tegevusaladel tekkivad jäätmeliigid lihtsalt Eesti jäätmenimistusse juurde lisatud. Põlevkivi poolkoks on liigitatud ohtlike jäätmete hulka (III ohtlikkusklassi) juba 1991.a keskkonnaministri poolt kinnitatud 'Eesti jäätmeklassifikaatoris', samuti kehtiva jäätmenimistu eelkäijas - Vabariigi Valitsuse 24.11. 1998. a määrusega nr 263 kinnitatud 'Jäätmeliikide ja ohtlike jäätmete nimistus'.

Vastavalt Eestis kehtivale jäätmeseadusele (RT I, 2004, 9, 52), loetakse ohtlikeks jäätmed, mis vähemalt ühe jäätmeseaduse § 25 lõikes 1 loetletud ohtliku omaduse tõttu võivad põhjustada reaalselt ohtu keskkonnale, inimese tervisele või varale. Seaduse nimetatud sättes on toodud ja nn H koodidega tähistatud 15 omadust, mis on aluseks jäätmete ohtlikeks tunnistamiseks. Need omadused, mõningate erinevustega, on analoogilised omadustega, mille alusel Eesti kemikaalialastes õigusaktides tunnistatakse ohtlikeks individuaalsed ained ja ainete segud ehk valmistised.

Poolkoksi keskkonnaohtlikkuse määramise aruandes [1], mis on siiani avaldatud uurimustest Keskkonnaministeeriumi poolt enim tunnustust pälvinud, viidatakse järgmistele poolkoksi ohtlikele omadustele, mis ladestamisel võivad tekitada ohtu keskkonnale:

1. Veelahustuvad soolad, millest kõige ohtlikumad on sulfiidid. Sulfiidide sisaldus jäi vahemikku 0,3 g/kg (kaks aastat vanas poolkoksi proovis) - 1,1 g/kg (värskes poolkoksi proovis) [1].
2. Üldorgaanilise süsiniku (TOC) sisalduseks poolkoxsis on 12-14 massiprotsenti ja bitumoidide sisaldus 0,6-2,1 massiprotsenti [1].

3. Värske poolkoksi vesileotise pH ca 12,5, mis on reeglina keskkonnale ja elusorganismidele normaalseks elutegevuseks ebasobiv [1].

4. Vastavalt Jäätmeseaduse § 8-le määratletakse ökotoksilised või keskkonnaohtlikud valmistised ja ained ohtlikeks (H14), kui need põhjustavad või võivad põhjustada kas kohe või aja jooksul ohtu ühele või mitmele keskkonnakomponendile.

Poolkoksi keskkonnaohtlikkuse määramise aruande koostamise raames tehtud poolkoksi vesileotiste toksikoloogilised testid näitasid, et värske poolkoksi leoveeproovid Viru Keemia Grupp AS ja Kiviõli Keemiatööstuse OÜ tehastest osutusid veekeskkonnas vee-elustikule toksilisteks (H14). Kuid kümme aastat vana poolkoks (Viru Keemia Grupp AS) enam toksiline veekeskkonnas ei olnud.

5. Kantserogeensed polüaromaatsed ühendid, mille sisaldus poolkoksis oli 2,6– 9,8 mg/kg [1].

1.2.4 PÕLEVKIVI POOLKOKSI LADESTAMINE

Eestis ei ole põlevkivi poolkoksile siiani leitud märkimisväärset taaskasutuse väljundit ning suurem osa tekkivast poolkoksist ladestatakse prügilasse. Keskkonnaministeeriumi Info- ja Tehnokeskuse aruannete kohaselt tekkis 2004. aastal põlevkivi poolkoksi ca 841 570 tonni, sellest taaskasutati vaid 63 010 tonni ning ülejäänud (ca 778 560 tonni) ladestati prügilatesse. Siiani on väikeseid poolkoksi koguseid kasutatud koostiskomponendina kütuse, komposti, täiteaine ja ehitusmaterjalide tootmisel [9, 10].

Aastakümneid on Põlevkivitööstuse jääke ladestatud erineva vanusega Kirde-Eesti prügilatesse. Praegu tegutsevatest poolkoksi ladestuspaikadest on suurimad Kiviõli ja Kohtla-Järve linna poolkoksi ladestud. Mõlemad prügilad on Eesti ohtlike jäätmete prügilate nimistus. Kiviõli poolkoksi ladestu (prügilakood 030905) käitajaks on Kiviõli Keemiatööstuse OÜ, Kohtla-Järve ladestul (prügilakood 032206) Viru Õlitööstuse AS. 2004. aastal ladestati Kiviõli poolkoksi ladestusse ca 142 900 t, Kohtla-Järve ladestusse aga ligi 642 200 tonni poolkoksi [2, 11].

Jäätmekäitluse aspektist on olulised ladestuskoha (antud juhul Ida-Virumaa) geoloogilised ja hüdrogeoloogilised tingimused, mis määravad põhjavee kaitstuse ja reostusohu. Loodusvarade kaevandamine ja kasutamine on ümbritsevale keskkonnale aastakümnete vältel avaldanud olulist negatiivset mõju. Valdav osa maakonna territooriumist on suure reostusohklikkusega. Seda tingivad mitte ainult looduslikud olud, vaid ka inimtegevuse tagajärjel toimunud suured muutused põhjaveerežiimis [10].

Viru Keemia Grupp AS'i tootmisala koos **Kohtla-Järve poolkoksi prügilaga**, kuhu ladestavad põhiliselt oma jäätmed Viru Keemia Gruppi AS'i kuuluvad ettevõtted, on üks Ida-Virumaa reostatavaid piirkondi. Kohtla-Järve poolkoksi jäätmeladestu pindala on 142 ha, millele lisandub veel käitluseks vajaminev maa-ala (selitus, ringkanal) ja sinna on ladestatud ca 73 mln tonni jäätmeid. Ladestatud kogusest moodustab poolkoks ca 100%. Poolkoksiladestul paiknevale tootmisjäätmete väljale on ladestatud ka teisi ohtlike jäätmeid: pigijäätmeid (fuusse), väävlit sisaldavad setteid, mineraalõlisid sisaldavaid jäätmeid, happetõrvasid (gudroone). Tänapäevaks on lõpetatud Kohtla-Järve poolkoksiladestule vedelate jäätmete ladestamine ja reoveesette pumpamine, et tagada jääkreostuse ohutustamine (näiteks fuussijärvede likvideerimine), taas ladestatakse sinna vaid poolkoksi [10].

Kohtla-Järve jäätmeladestu all lasuvad suhteliselt vettpidavad (saviliivmoreen ja saviliiv) ja osaliselt vettpidavad savipinnased (liivsavi). Poolkoksi lademe filtratsioonimoodul on alla 0,1 m/ööpäevas. See tähendab, et poolkoksimaed on võrreldavad saviliivmoreenist moodustunud voortega. Filtratsioonimooduli sellist suurusjärku tõestab ka jäätmemäel sajuperioodidel sulglohkudesse lompide ja tehisveekogude (settebasseinide) teke. Jäätmelademe alaosa on tõenäoliselt veelgi rohkem tihenenud ja seega veelgi halvema filtratsioonimooduliga. Seega olulise reostuskoormuse jõudmine pinnavette, läbi 50–100 meetri paksuse tihendatud jäätmelasundi ja selle all oleva pinnase, on vähetõenäoline. Reostus põhjavette jõuab ilmselt prügilat ümbritsevates kraavides ringlevast reostunud veest (kraavid lõikavad läbi suure osa kaitstavast pinnakattest) [1].

Tegutseva **Kiviõli poolkoksi prügila** pindala on 35 ha ja sinna oli 2000. aasta seisuga ladestatud ca 15 mln tonni jäätmeid. Poolkoks moodustas sellest 13 mln tonni, põlevkivi koldetuhk 1,2 mln tonni. Ohtlikest jäätmetest sisaldab Kiviõli poolkoksiprügila veel põlevkivitöötlemise pigijäätmeid ehk fuusse ja õlimahutite puhastusseteid. Praegust pinnaveekogude kvaliteeti parandaks ning õhusaastet vähendaks tõenäoliselt ka jäätmeladestu katmine [10, 12].

Vastavalt kokkuleppele Euroopa Liiduga peavad kõik praegu tegutsevad poolkoksiladestud olema suletud 2009. aastaks ning korrastatud 2013. aastaks. Prügilad tuleb sulgeda selliselt, et ladestusala pindmine kiht muutuks ohutuks ja sellest ei lähtuks täiendavat põhja- ja pinnavee ning õhu reostust [1].

Keskkonnaministri määruse nr 38 Prügila rajamise, kasutamise ja sulgemise nõuded (RTL 2004, 56, 938) järgi suletakse prügila siis, kui prügila on saavutanud projektikohase mahu, prügilaluba on tunnistanud kehtetuks või muudest õigusakti nõuetest tulenev sulgemise vajadus. Prügila sulgemine peab toimuma vastavalt sulgemiskavale, milles on arvestatud määruse asjakohaseid nõudeid võimalike kahjulike keskkonnamõjude vältimiseks [10, 13].

Tabelis 2 on toodud nõuded prügila sulgemiseks vajalike kattekihtide ja muude parameetrite osas.

Tabel 2. Tava- ja ohtlike jäätmete prügila sulgemiseks vajalike kattekihtide (ülevallt alla) ja parameetrite väärtused [10, 13].

Ohtlike jäätmete prügila	Tavajäätmete prügila
kattepinna $\geq 1,0$ m	kattepinna $\geq 1,0$ m
dreenkiht $\geq 0,5$ m	dreenkiht $\geq 0,5$ m
vettpidav mineraalkiht	vettpidav mineraalkiht
isolatsioonikiht	gaasi kogumise kiht
filtratsioonimoodul $\geq 1,0 \times 10^{-9}$ m/s	filtratsioonimoodul $\geq 1,0 \times 10^{-9}$ m/s
prügila alus ja küljed ≤ 5 m*	prügila alus ja küljed ≤ 1 m*

*Kui geoloogiline barjäär ei vasta tabelis 2 toodule, tuleb tugevdada seda tehisbarjääriga. Sel puhul peab tehisbarjääri olema vähemalt 0,5 meetri paksune. Prügila geoloogilise aluspinna kahjustumise vältimiseks prügila vajumise tõttu, peab tehisbarjääri rajamisel lähtuma geoloogilise aluspinna stabiilsusest ning jäätmelademe eeldatavast kujust ja massist [10, 13].

Kohtla-Järve ja Kiviõli prügilates poolkoksi ladestamise ning maakasutuse otstarbe muutmise eelduseks on ladestute nõuetega vastavusse viimise kava koostamine ja elluviimine [12]. Tuleb arvestada ka jätkuvalt tõusvate saastetasudega, mille tegelikuks eesmärgiks on vähendada ladestatavate jäätmete koguseid. Keskkonnatasude seaduse (RT I 2005, 67, 512) kohaselt maksab ühe tonni poolkoksi kõrvaldamine 2009 aastal 15,65 krooni (aastal 2002 oli see 4,50 krooni) [14].

Ida-Virumaa jääkreostuse likvideerimise pikaajaliseks eesmärgiks on jäätmeladestutega rikutud maastike ja reostatud alade taastamine erineva kasutusega aladeks. Karjääride alad on plaanis katta metsaga, elektri jaamade settetiigid ja Kohtla-Järve jäätmemäega piirnev rikutud maa-ala muuta märgalaks ning Kiviõli vana poolkoksikärgi ja Kukruse aherainemärgi muuta vabaajakeskusteks [10].

Üheks võimaluseks poolkoksikärgede sulgemisel on vanade poolkoksikärgede katmine taimestikuga. Tartu Molekulaarbioloogi Instituudi poolt Kohtla-Järve poolkoksikärgedel läbi viidud katsete tulemused näitasid, et poolkoksi kärgede taimestikuga katmine (füto remedatsioon) koos biodegradatiivsete mikroobide lisamisega (bioaugmentatsioon) soodustab mikroobikoosluse arvukuse, aktiivsuse ja mitmekesisuse kasvu. Spetsiifiliste metaboolsete omadustega bakteritüvede lisamine taimestikuga kaetud poolkoksile kiirendab biodegradatsiooni - õliproduktide ja fenoolide ärastamist tööstuse tahketest

jäätmetest. Tänu taimede juurestikule suureneb biodegradatiivsete omadustega bakterite arv pinnases veelgi. Taimede kasvu soodustab omakorda poolkoksi pinna katmine liiva, eriti aga turbakihiga. Kõige selle tulemusena väheneb pinnase erosioon ja langeb poolkoksi vesileotise toksilisus. Taimed vähendavad samuti saasteainete sattumist õhku [15, 16].

Eesti Keskkonnauuringute Keskuselt uuringute tulemusena selgus, et poolkoksi omadused ajas muutuvad. Ohtlike jäätmete alla liigitub vaid värske poolkoks, kuid vanemat – umbes kümme aastat seisnud – poolkoksi võib lugeda mitteohtlikuks ehk tavajäätteks. Vanade poolkoksimägede korrastamiskavade koostamisel tuleb seega arvestada muuhulgas ka erinevate nõlvade vanusega [2].

Projekti ‘Tehniline abi Tööstusjäätmete ja poolkoksi prügilate sulgemise ettevalmistamine Kohtla-Järvel ning Kiviõlis’ raames valmistatakse ette Kohtla-Järve ja Kiviõli poolkoksi- ja tuhamägede sulgemiseks ning keskkonnaohutustamiseks vajalikud investeeringuprojektid koos uuringute läbiviimisega. Projekti maksumus kokku on ca 905 000 eurot, millest ISPA katab 678 750 eurot ja Eesti riik 226 250 eurot. Töid teostab Soome firma Ramboll Finland OY. Tööde lõpetamistähtjaks on planeeritud oktoober 2006 [17].

Kohtla-Järve ja Kiviõli poolkoksi prügila sulgemise maksumus on esialgsete hinnangute alusel ligi 3 miljardit krooni. See summa võib oluliselt muutuda, kui poolkoksi prügilate uuringu raames selgitatakse välja prügilate keskkonnaohtlikkus ja sulgemise alternatiivid. Kõigi põlevkivi poolkoksi prügilate korrastamiseks seitsmeaastasel perioodil (2002-2009) kokku on ette nähtud hinnanguliselt 37 mln eurot [10].

Uus poolkoksi ladestuskoht on planeeritud Kohtla-Järve olemasoleva ladestuspaiga laugele nõlvale. Valmis on prügila eelprojekt, mis on juba kooskõlastatud ka asjaomaste asutustega. Peamiseks uuenduseks on muutused ladestustehnoloogias - poolkoksi on kavas hakatakse ladestama 0,5 m paksuste kihtidena, mida vahetult pärast prügilasse mahapanekut tihendatakse. Poolkoksisis oleva niiskus seotakse poolkoksisis ettringiidi tekkega, mis peaks väidetavalt vähendama olulisel määral vee filtreerumist läbi poolkoksi ja praktiliselt välistab sademevee imbumise ladestatud poolkoksi. Ladestusala

ümbrissetakse kraavidega, mis koguvad sadevee ja juhivad selle tuhamäe tagustesse vett pidavastesse basseinidesse, mis toimivad ühtlustina ja setitina. Toimub ka poolkoksi pH alanemine tänu poolkoksi karboniseerumisega õhus oleva CO₂ toimel [8]. Viimast fakti on tõestanud ka antud töö käigus tehtud katsed. Poolkoksi ladestuskoha planeerimisel tuleks kõiki poolkoksi mineroloogilisi ja keemilisi omadusi ära kasutada. Jäätmekäitluse seisukohast on näiteks üheks võimaluseks kasutada ära tsementeerumist ja disainida stabiilne ning keskkonnale ohutu prügila [18].

1.2.5. VEE ROLL PÕLEVKIVI POOLKOKSI LADESTAMISEL

Andmeid kirjandusest põlevkiviõli tootmise tahkete jäätmete leostumiskäitumise ja ladestutes toimuvate protsesside kohta võib leida Ameerika Ühendriikidest või Austraaliast pärit põlevkivi utmise jäätmete kohta. Erinevuste tõttu põlevkivis, kui ka pürolüüsiotsessis, ei ole tulemused otseselt ülekantavad Eesti põlevkivi poolkoksile.

Poolkoks on keskmisest poorsem keskkond, mis koosneb erineva kujuga ja suurusega osakestest, mille vahel on ruumi gaasi ning vedeliku liikumiseks. Vee ja gaaside võimalik liikumistee ja maht oleneb osakeste kujust, suurusest ja asetusest. Iga nimetatud omadus on kõrgelt spetsiifiline, kuna füüsiline struktuur on suures osas omakorda määratud eelneva ladestusviisiga. Näiteks jäätmelademe kasvades tihenevad alumised kihid. Tihenemine surub esmalt poolkoksi pooridest välja õhu, seejärel vee [4, 19-21].

Modelleerides prügilas vee liikumist, tuleb arvestades nii sademeid, infiltratsiooni, äravoolu, põhjavee olukorda, jäätmelademe geomeetriat ja poolkoksi veejuhtivust. Samuti on vajalik kindlaks määrata, kuidas asetsevad üksteise suhtes vett läbilaskvad ja vett pidavad kihid. Nõrgvee kontrolli all hoidmiseks piisab, kui vett mitte läbilaskvad kihid on vaheldumisi vett juhtivate kihtidega [22].

Veejuhtivus langeb märkimisväärselt kuivuse ja jäätmete tiheduse tõusuga. Selline suur langus näitab, et veejuhtivuse kontrollimise eesmärgil tuleks pöörata suurt tähelepanu

jäätmelademe tihedusele ning kvaliteedikontrollile [22]. Väljaleostuva vee koguse vähendamiseks on soovitatav minimeerida materjali veejuhtivust. Veejuhtivus võib poolkoksi puhul muutuda vahemikus $10^{-3} \dots 10^{-8}$ cm/sek, sõltudes poolkoksi töötlemisel kasutatava vee sisaldusest, töötlemise kestvusest ja jäätmete tihedusest. Reeves ja Turner jt viisid läbi katse, milles selgus, et kui poolkoksis on veesisaldus suurem kui 25%, ümbritseb osakesi tsementeerunud välispind (sees on mitte hüdratiseerunud osa) ning suureneb materjali (poolkoksi) poorsus. See annab poolkoksidele kergelt tsementeerunud jämedakoelise liiva tekstuuri, mis sisaldab osaliselt suurtest agregeeritud väliselt tsementeerunud osakestest, mis omakorda põhjustavad suhteliselt suure veejuhtivuse. Kui proovi tihendada ning proovile lisada sellises koguses vett, mis tagaks täieliku küllastatuse, tsementeeruks kogu mass, ei tekiks enam suuri osakesi ja materjal muutuks vett praktiliselt mitteläbilaskvaks (veejuhtivus ca 10^{-8} cm/sek). Kirjeldatud katse viidi läbi toatemperatuuril. Tulemused näitasid, et tiheduse tõstmisel 12,5 –lt 14,4 kN/ m³-ni alaneb veejuhtivus kolm suurusjärku (10^{-3} -st 10^{-6} cm/sek-ni) [22].

Reevers, Turner jt katsetes selgus, et kõige suurem veejuhtivuse mõjutaja ongi tsementeerumine. Lähtudes põlevkivi ja poolkoksi keemiast ja mineroloogiast on tsementeerumise põhjustajaks tõenäoliselt, kaltsiumsilikaat ja –aluminaat ning kaltsium- ja magneesiumkarbonaat. Veejuhtivus sõltub ka ajast ja poolkoksi päritolust - erineva päritolu poolkoksil on sama vee hulga lisamisel veejuhtivus erinev [22].

Teine veega seotud protsess poolkoksi jäätmelademes on leostumine. Leostumiseks on vajalik vedeliku vaba liikumine allapoole. Küllastumatus olukorras on poorse keskkonna ülemine kiht ümbritseva keskkonnaga vahetus kontaktis, sisaldab endas vähem niiskust, kui on keskmiselt ülejäänud materjal. Sellises keskkonnas toimuvaid voole nimetatakse küllastunud-küllastumata vooludeks [20]. Kapillaarjõu mõju kuivas tsoonis võib olla palju suurem kui niiskes tsoonis, millega kaasneb migratsioon läbi prügilademe. Suhe imamisvõime ja veesisalduse vahel sõltub osakese suurusest, soolade sisaldusest, tihedusest ja teistest poolkoksi karakteristikutest [19, 21].

Austraalias Rundle karjääris Queenslandist pärit põlevkiviga läbiviidud katsetes simuleeriti poolkoksi ladestus esinevat kapillaarvoolu asetades poolkoksi nii

aeroobsetes kui anaeroobsetes tingimustes lüsimeetrisse, mis oli disainitud vastavalt välitingimustele [23]. Tulemused näitasid, et enamik sooli leostus poolkoksist välja esimesel katsel. Mineraali maatriksis olevatest komponentidest lahustus vaid ca 2%. Samuti täheldati järgmiste mikroelementide leostumist: Li, As, Co, Zn, Se, Mo, F, V jne. Peamised komponendid, mis Rundle poolkoksist välja leostusid, olid CaCl_2 , MgCl_2 , KCl , NaCl ja sulfaadid. Peamised piiratud lahustuvusega komponendid olid Ca^{2+} ja SO_4^{2-} . Siinkohal on tähtsad CaSO_4^0 ja MgSO_4^0 ioonpaaride tasakaalud, millest sõltus oluliselt kaltsiumi, magneesiumi ja sulfaadi leostumine [23].

Leostuvust mõjutab muuhulgas sorptsioon (ioonvahetus) ja mineraalide lahustumine. Sorptsiooni mõjutavateks faktoriteks omakorda on poolkoksist tahke osa koostis, mis sõltub toorme koostisest ja töötlemistehnoloogia tingimustest, ning suspensiooni omadused (pH, ioontugevus, keemiliste komponentide tasakaal). Utmisprotsessis toimub paljude mineraalide lagunemine (nt lubjakivi, dolomiidi, püriidi jne). Samuti on olulised gaaside (H_2S , SO_x , CO_2) ja tahke aine (metalloksiidid) vahelised reaktsioonid ja silikaadi moodustumine [23].

Rundle karjäärast pärit põlevkivi poolkoksi lüsimeetri uuringutulemused, mis olid üles seatud pikaajalise leostumise imiteerimiseks aeroobsetes küllastumata tingimustes, näitasid kiiret elektrijuhtivuse langust. See omakorda on põhjustatud enamike vabade soolade lahustumisest (nt Na^+ ja Cl^-). Paljud lahustuvad komponendid (nt Na^+ , K^+ , Cl^-) leostusid erinevates kogustes, vähem lahustuvad komponendid (nt Ca^{2+} , SO_4^{2-}) jäid aga pooridesse. Katioonide puhul täheldati aeglast leostumist [23].

Termiliselt töödeldud Lurgi põlevkivi uurimise käigus selgus, et mineraalide lahustumine ja moodustumine on suurel määral põhjustatud hüdraatimisreaktsioonist. B, Ba, Cr, Fe, Mg, Mn, Si ja CO_3^{2-} kontsentratsioon eluaatides ajas üldiselt langes, samas kui K, Li, Mo, Na, Sr, Cl ja SO_4^{2-} kontsentratsioon tõusis [24].

1.3. TAVA-, PÜSI- JA OHTLIKE JÄÄTMETE PRÜGILAD

Jäätmekäitluse keskkonnamõju on otstarbekas käsitleda kahest aspektist: käesoleval ajal ladestatavate jäätmetega ja jäätmekäitlustehnoloogiaga kaasnev keskkonnamõju ning

ladestatud jäätmete keskkonnamõju. Nagu kõiki muid jäätmekäitlusviise, tuleks ka jäätmete prügilasse ladestamist nõuetekohaselt kontrollida ja korraldada, eesmärgiga vältida või vähendada võimalikku negatiivset mõju keskkonnale ning ohtu inimeste tervisele. Selle tagamiseks tuleks rakendada asjakohaseid meetmeid, mis väldiksid jäätmete hülgamist, kaadamist ja/või järeelvalveta kõrvaldamist. Prügilasse ladestatavate jäätmete koostis ning käitumisomadused ladestamisel peaksid olema teada ning kontrollitud. Võimaluse korral tuleks prügilasse ladestatavate jäätmete kogust ja nende ohtlike omadusi vähendada [25, 26].

Prügilad liigitatakse sinna ladestatavate jäätmete alusel kolmeks: püsi-, tava- ja ohtlike jäätmete prügilateks, mis omakorda võivad jaguneda alaliikideks. Tabelis 2 on vastav jaotus ära toodud [26].

Tabel 2. Prügilate liigid ja alaliigid [26].

Prügila liik	Peamised alaliigid (maa-alused ladustamisrajatised, ainujäätmeprügilad ja tahkestatud, monoliitsete* jäätmete prügilad on võimalikud igas prügila liigis).	Kood	Vastuvõtukriteeriumid
Püsijäätmeprügila	Prügilad, mis võtavad vastu püsijäätmeid.	A	Leostuvust ja orgaaniliste ainete sisaldust käsitlevad kriteeriumid on kehtestatud EL tasandil (1999/31/EÜ punkt 2.1.2). Anorgaaniliste ainete sisalduse kriteeriumid võib kehtestada liikmesriik.
Tavajäätmeprügila	Anorgaaniliste tavajäätmete prügila, kus jäätmete orgaaniliste/biolagunevate ainete sisaldus on väike ja jäätmed ei vasta 1999/31/EÜ punktis 2.2.2 ettenähtud anorgaaniliste tavajäätmete kriteeriumidele, mida võib ladestada koos stabiilsete mittereageerivate ohtlike jäätmetega.	B1a	Leostuvuse ja kogusisalduse kriteeriumid ei ole EL tasandil kehtestatud.
	Anorgaaniliste tavajäätmete prügila, kus jäätmete orgaaniliste/biolagunevate	B1b	Leostuvuse ja orgaaniliste ainete sisaldus (TOC) ja muud omadused on EL tasandil kehtestatud, need on

	ainete sisaldus on väike.		ühised granuleeritud tavajäätmetele ja stabiilsetele mittereageerivatele ohtlikele jäätmetele (1999/31/EÜ punkt 2.2). Viimati nimetatute jaoks tuleb täiendavad stabiilsuskriteeriumid kehtestada liikmesriigi tasandil. Monoliitsete jäätmete kriteeriumid tuleb kehtestada liikmesriigi tasandil.
	Orgaaniliste tavajäätmete prügila.	B2	Leostuvuse ja kogusisalduse kriteeriumid ei ole EL tasandil kehtestatud
	Segatavajäätmeprügila, kus nii jäätmete orgaaniliste/biolagunevate jäätmete kui ka orgaaniliste jäätmete sisaldus on suur.	B3	Leostuvuse ja kogusisalduse kriteeriumid ei ole EL tasandil kehtestatud
Ohtlike jäätmete prügila	Ohtlike jäätmete maapealne prügila.	C	Granuleeritud ohtlike jäätmete leostuvust ja teatavate komponentide kogusisaldust käsitlevad kriteeriumid on kehtestatud EL tasandil (1999/31/EÜ punkt 2.4). Monoliitsete jäätmete kriteeriumid tuleb kehtestada liikmesriigi tasandil. Saasteainete sisalduse täiendavad kriteeriumid võib kehtestada liikmesriigi tasandil.
	Maa-alune ladustamiskoht.	D _{HAZ}	EL tasandil kehtestatud erinõuded on loetletud A lisas.
* Monoliitsete jäätmete alaliigid on olulised ainult liikides B1, C ja D _{HAZ} ja vajaduse korral liigis A.			

Järgnevalt on iseloomustatud prügilaliike, mis võiksid olla alternatiivseteks võimalusteks poolkoksi ladestamisel.

1.3.1. TAVAJÄÄTMEPRÜGILA

Tavajäätmed on kõik jäätmed, mis ei kuulu ohtlike jäätmete hulka [27]. Tavajäätmed ladestatakse tavajäätmeprügilasse.

Tavajäätmeprügilaid on kolme liiki: anorgaaniliste jäätmete prügila, milles on vähesel määral orgaanilisi/biolagunevaid aineid (B1); orgaaniliste jäätmete prügila (B2); segatavajäätmete prügila, milles on olulisel määral nii orgaanilisi/biolagunevaid kui ka anorgaanilisi aineid (B3). Nimetatud prügilad võivad omakorda jaguneda alaliikideks. Näiteks liigi B1 prügilad võib edasi jagada prügilateks, mis ei vasta tabelis 2 toodud ettenähtud anorgaaniliste tavajäätmete kriteeriumidele ning mida võib ladustada koos stabiilsete mittereageerivate ohtlike jäätmetega (B1a) ning prügilateks, mis vastavad nendele kriteeriumidele (B1b) [27].

Mõnikord on võimalik ohtlike jäätmete töötlemisega tagada, et jäätmed oleks vastavuses stabiilsete mittereageerivate ohtlike jäätmete kriteeriumitega. Stabiilsete mittereageerivate jäätmete leostuvuskäitumine prügila konstruktsioonitingimuste või eeldatavate õnnetuste (sh jäätmetes enestes toimuvates protsessides nt biolagunemisel), pikaajaliste välistingimuste (nt vee, õhu, temperatuuri, mehaaniliste mõjutuste) või teiste jäätmete (k.a jäätmesaadused nagu näiteks nõrgvesi ja gaas) mõjul ei muutu ajas ebasoodsaks. Sellistele tingimustele vastavaid jäätmeid võib ladestada tavajäätmeprügila B1b ladestusalale, mis on ette nähtud vähesel määral orgaanilisi/biolagunevaid aineid sisaldavatele anorgaanilistele jäätmetele. Ladestatavad jäätmed võivad olla granuleeritud või tahkestatud/monoliitsed [27].

1.3.2. OHTLIKE JÄÄTMETE PRÜGILA

Ohtlikud jäätmed on jäätmed, mis vähemalt ühe Jäätmeseaduse §-s 8 nimetatud kahjuliku toime tõttu võivad olla ohtlikud tervisele, varale või keskkonnale.

Tabelis 3 esitatakse ülevaade prügiladirektiivis 1999/31/EÜ sätestatud prügi ladestamise võimalustest koos mõne näitega põhiliste prügilate alaliikide kohta. Prügiladirektiivi artikli 6 punkti a kohaselt tuleb enamikku jäätmetest enne ladestamist töödelda. Üldmõiste 'töötlemine' on suhteliselt lai ja selle määratlemine on suures osas jäetud liikmesriigi defineerida. Eeldatakse, et jäätmed ei kuulu ühtegi prügiladirektiivi 1999/31/EÜ artikli 5 lõikes 3 nimetatud liiki [26].

Jäätmete vastuvõtmisel ohtlike jäätmete prügilasse tuleks järgida järgnevat skeemi: kui ohtlikud jäätmed ei vasta B1b liiki prügilasse või tavajäätmeprügila eraldatud ladestusalale ladestamise kriteeriumidele, tuleb teha kindlaks, kas antud jäätmed vastavad ohtlike jäätmete prügilasse vastuvõtmise kriteeriumidele (liik C). Kui need kriteeriumid on täidetud, võib jäätmed paigutada ohtlike jäätmete prügilasse, vastasel korral võib jäätmed saata täiendavale töötlemisele ja seejärel kriteeriumide täitmist uuesti kontrollida [26].

Tabel 3. Prügiladirektiivi kohaste prügiladestamisvõimaluste skeem [26].

LADESTATAVAD JÄÄTMED (eeldab mingisugust töötlust)					
		Ei		Kas ohtlike jäätmete prügila kriteeriumid on täidetud?	Ei Täiendav töötlemine
Kas jäätmed on ohtlikud?	Jah	Kas mittereageerivate ohtlike jäätmete tavajäätmeprügilas- e paigutamise kriteeriumid on täidetud?		Jah	
Ei		Jah			
Kas jäätmed on püsijäätmed?	Ei	Kas tahetakse kasutada alaliigitusi?	Ei	Täiendav töötlemine	
Jah		Jah			
	Jah	Kas jäätmed on anorgaanilised, milles on vähesel määral orgaanilisi aineid?			Kas ohtlike jäätmete maa-aluse ladustamise kriteeriumid on täidetud?
		Ei		Ei	
		Kas jäätmed on peamiselt orgaanilised?			Jah
		Jah	Ei, see on orgaaniliste ja anorgaaniliste jäätmete segu.		
A	B1a ja B1b	B2	B3	C	D _{HAZ}
Püsijäätmeprügila*	Tavajäätmeprügila*: Alaliik anorgaaniliste jäätmete jaoks, milles on vähesel määral orgaanilisi biolagunevaid aineid (võib kohaldada erikriteeriume)	Tavajäätmeprügila*: Alaliik peamiselt orgaaniliste jäätmete jaoks. Võib jaotada bioreaktoriprügilaks ja eeltöödeldud orgaaniliste jäätmete prügilaks. Võib kohaldada erikriteeriume	Tavajäätmeprügila*: Alaliik püsivate segajäätmete segu jaoks, milles on olulisel määral orgaanilisi/biolagun- evaid ja anorgaanilisi jäätmeid (võib kohaldada erikriteeriume)	Ohtlike jäätmete prügila*: Jäätmed võivad olla stabiliseerimata või stabiliseeritud/tahke statud	Ohtlike jäätmete maa-aluse ladustamise koht*

* Põhimõtteliselt on võimalik ka püsijäätmete ja tavajäätmete maa-alune ladustamine.

1.4. PRÜGILASSE LADETATAVATE JÄÄTMETE ISELOOMUSTAMINE JA KONTROLL

Vastavalt Euroopa Liidu direktiivis 1999/31/EÜ sätestatule, peab jäätmete üldine iseloomustamine ja kontrollimine enne prügilasse ladestamist põhinema kolmetasandilisel hierarhial :

Tase 1: Üldiseloomustus. See tähendab jäätmete lühi- ja pikaajaliste leostuvusomaduste ja/või iseloomulike omaduste põhjalikku kindlaksmääramist standarditud analüüsimeetodite ja käitumise katsemeetodite abil.

Tase 2: Vastavuskontroll. See hõlmab perioodilist kontrollimist lihtsamate standarditud analüüsimeetodite ja käitumise katsemeetodite abil, et määrata kindlaks, kas jäätmed vastavad loatingimustele ja/või konkreetsetele kontrollkriteeriumidele. Kontrollimisel keskendutakse üldiseloomustuses määratletud põhimuutujatele ja käitumisele.

Tase 3: Kohapealne kontroll. See koosneb kiirkontrollmeetoditest, eesmärgiga kinnitada, et jäätmed on samad, millele tehti vastavuskontroll ja mida on kirjeldatud saatedokumentides. Kohapealne kontroll võib sisaldada üksnes jäätmekoorma visuaalset kontrollimist enne ja pärast prügilas mahalaadimist.

1999/31/EÜ lisa II kirjeldatakse jäätmete eri prügilaliikidesse vastuvõtmise üldpõhimõtteid, mida Eesti peab täitma hakkama 2009. aastal. Vastava korra, koos asjakohaste proovivõtumenetlustega töötab välja direktiivi 1999/31/EÜ artiklis 16 nimetatud tehniline komitee. Tehniline komitee töötab välja kriteeriumid, millele teatavad ohtlikud jäätmed peavad vastama, kui need võetakse vastu tavajäätmeprügilasse. Nende kriteeriumide puhul tuleb eelkõige arvesse võtta nende jäätmete lühiajalisi, keskmisi ja pikaajalisi leostuvusomadusi. Samuti ei tohi ladestatavad jäätmed reageerida ei omavahel ega kivimiga [26].

Jäätmeproovide võtmine võib tekitada tõsiseid probleeme seoses esinduslikkuse ja proovivõtmistehnikaga, mis on seotud paljude jäätmete erineva laadiga. Siiani poolkoksi proovide võtmisel Eestis kindel standard puudub.

Üldjuhul tuleb eelpool nimetatud informatsiooni saamiseks jäätmeid katsetada. Lisaks jäätmete leostuskäitumisele peab teada olema ka nende koostis. Üldiseloomustuseks tehtavate katsete hulka peavad alati kuuluma ka vastavuskontrolliks kasutatavad katsed [28].

Iseloomustuse sisu, nõutavate laboratoorsete katsete ulatus ning üldiseloomustuse ja vastavuskontrolli suhe sõltub sellest, kas on tegu reeglipäraselt või reeglipäratult tekkivate jäätmetega [28].

a) Jäätmed, mis samas protsessis tekivad reeglipäraselt

Need on teatavat liiki ja ühesuguse koostisega jäätmed, mis tekivad reeglipäraselt samas protsessis. Sel puhul on käitis ja jäätmeid tekitav protsess hästi teada. Kindlaks on määratud ka protsessis kasutatavad materjalid. Enamasti toimub protsess ühes käitises. Jäätmed võivad pärineda ka eri käitistest, kui seda saab pidada üheks jäätmevooks, kus jäätmetel on teatud piirides ühised omadused (nt olmejäätmete põletamisel tekkiv koldetuhk) [26].

Samas protsessis reeglipäraselt tekkivate jäätmete üldiseloomustus peab sisaldama järgmist informatsiooni [26]:

- üksikjäätmete koostise varieeruvus,
- iseloomulike omaduste ulatus ja varieeruvus,
- vajaduse korral jäätmete leostuvus (määratakse jäätmekaalutise leostustesti ja/või perkolatsioonitesti ja/või pH-sõltuvustesti abil),
- põhimuutujad, mida tuleb korrapäraselt katsetada.

Samas protsessis, kuid eri käitistes tekkivate jäätmete puhul tuleb teave esitada ka hindamise ulatuse kohta. Jäätmete iseloomulike omaduste ulatuse ja varieeruvuse näitamiseks tuleb teha piisav arv mõõtmisi. Kui samas käitises samas protsessis tekkinud jäätmete mõõtmistulemused näitavad asjakohaste piirväärtustega võrreldes

väheseid muudatusi, piisab jäätmete iseloomustamiseks tehtud mõõtmistest. Pärast nimetatud protseduure on jäätmed iseloomustatud. Juhul, kui jäätmeid tekitavas protsessis ei toimu olulisi muutusi, tuleb neile hiljem teha ainult vastavuskontroll [26].

b) Jäätmed, mis ei teki reeglipäraselt

Siia kuuluvad jäätmed ei teki reeglipäraselt samas protsessis samas käitises ega ole täielikult iseloomustatud jäätmevoo osaks. Kõiki niisuguseid jäätmepartiisid tuleb iseloomustada. Üldisel iseloomustamisel tuleb täita üldiseloomustuse põhinõuded. Vastavuskontrolli teha vaja ei ole [26].

Vastavuskontrolli eesmärgiks on korrapäraselt tekkivate jäätmevoogude kontrollimine. Kui jäätmed loetakse selles prügilaliigis üldiseloomustuse alusel vastuvõetavaks, tehakse neile seejärel vastavuskontroll, et kindlaks teha, kas need vastavad üldiseloomustuse tulemustele ja 2003/33/EÜ sätestatud vastuvõtukriteeriumidele. Vastavuskontroll tehakse vähemalt üks kord aastas [26].

Kontrollitavad asjakohased parameetrid määratakse kindlaks üldiseloomustuses. Parameetrid peavad olema seotud üldiseloomustusega st kontrollida tuleb ainult kriitilisi parameetreid (peamisi muutujaid), ning jäätmed peavad vastama kriitiliste parameetrite osas piirväärtustele. Vastavuskontrolliks kasutatakse üht või mitut põhiiseloomustamisel kasutatavatest testidest, kusjuures jäätmekaalutise leostustest on kohustuslik [26].

Igat prügilasse toimetatud jäätmekoormat kontrollitakse enne ja pärast mahalaadimist visuaalselt. Samuti kontrollitakse nõutavaid dokumente ning regulaarselt võetakse jäätmete kohaletoimetamisel proove. Prügilasse võib vastu võtta jäätmeid vaid siis, kui need on samad, mille kohta on tehtud üldiseloomustus ja vastavuskontroll ning mis on kirjeldatud saatedokumentides [26].

1.5. LEOSTUVUSE PIIRVÄÄRTUSED TAVA- JA OHTLIKE JÄÄTMETE PRÜGILATES

Tabelis 4 on toodud granuleeritud ohtlike jäätmete prügilakõlblikkuse parameetrid ladestamisel tava- ja ohtlike jäätmete prügilasse. Jäätmete leostuvuse piirväärtused arvutatakse vedelik-tahke aine suhte $L/S = 2$ l/kg ja 10 l/kg juures mõõdetava aine leostuva osa koguhulgana. C_0 (perkolatsioonitesti esimene eluaat suhte $L/S = 0,1$ l/kg juures) ühikuks on mg/l. Euroopa Liidu liikmesriigid saavad ise määrata, milliseid tabelis 4 esitatud testimismeetodeid ja nendele vastavaid piirväärtusi tuleks kasutada granuleeritud jäätmete (st kõik jäätmed, mis ei ole monoliitsed) prügilakõlblikkuse väljaselgitamiseks [26].

Tabel 4. Ohtlike jäätmete leostuvuse piirväärtused ladestamisel tava- ja ohtlike jäätmete prügilasse [28].

Komponendid	L/S = 2 l/kg (mg/kg kuivainest)		L/S = 10 l/kg (mg/kg kuivainest)		perkolatsioonitest (mg/l)	
	TJ prügila	OJ prügila	TJ prügila	OJ prügila	TJ prügila	OJ prügila
As	0,4	6	2	25	0,3	3
Ba	30	100	100	300	20	60
Cd	0,6	3	1	5	0,3	1,7
Cr koguhulk	4	25	10	70	2,5	15
Cu	25	50	50	100	30	60
Hg	0,05	0,5	0,2	2	0,03	0,3
Mo	5	20	10	30	3,5	10
Ni	5	20	10	40	3	12
Pb	5	25	10	50	3	15
Sb	0,2	2	0,7	5	0,15	1
Se	0,3	4	0,5	7	0,2	3
Zn	25	90	50	200	15	60
Kloriid	10000	17000	15000	25000	8500	15000
Fluoriid	60	200	150	500	40	120
Sulfaat	10000	25000	20000	50000	7000	17000
DOC*	380	480	800	1000	250	320
TDS**	40000	70000	60000	100000	-	-

* Kui jäätmed ei vasta DOC'i väärtustele enda pH väärtuse juures, võib neid testida $L/S = 10$ l/kg juures ja pH taseme 7,5-8,0 juures. Jäätmeid võib lugeda DOC'i vastuvõtukriteeriumidele vastavaks, kui selle määramise tulemus ei ole suurem kui 1000 mg/kg (prEN 14429 so. CEN-leostustesti metoodika, mis on mõeldud jäätmete koostisosade leostuvuse pH-sõltuvuse tuvastamiseks) [9].

** TDS'i koguväärtusi võib teise võimalusena kasutada sulfaadi- ja kloriidiväärtuse asemel.

Teatavatel asjaoludel on lubatud kuni kolm korda ületada tabelis 4 toodud parameetrite piirväärtusi. Sel puhul peab selleks loa andev pädev asutus võtma arvesse prügila ja selle ümbruse omadusi ning prügila heitmed (k.a. nõrgvesi) ning tagama, et sellega ei tekitataks riskianalüüsi kohaselt keskkonnale lisaohu [28].

Lisaks tabelis 4 toodud leostuvuse piirväärtusele on ohtlike jäätmete jaoks kehtestatud piirväärtused veel järgmistele parameetrite osas: kuumutuskadu (LOI), üldorgaaniline süsinik (TOC) ning happe neutraliseerimise võime (ANC) [28].

1.6. JÄÄTMETE LEOSTUSTESTID

Jäätmete taaskasutamisel või ladestamisel loetakse peamiseks keskkonnariskiks leostumist [9]. Leostumine on protsess, mille käigus lahustuvad komponendid tahkest materjalist (nagu kivi, muld, jäätmed) vedeliku nõrgumise või difusiooni teel. Kui materjal puutub kokku vedelikuga (sh sademed, pinnavesi, põhjavesi, materjalides olev vesi), lahustuvad tahke aine komponendid moodustades nii nõrgvee. Komponentide lahustuvuse ulatus sõltub (ladestus)koha ja materjali omadustest (keemilised, füüsikalised, bioloogilised faktorid) ning ajast [29, 30].

Jäätmetele leostustestide läbiviimise nõue EL'is on määratud direktiivi 1999/31/EÜ artikli 16 ja II lisa kohaselt, kus on sätestatud ka eelpool pikemalt käsitletud erinevate prügilaliikidesse jäätmete vastuvõtukriteeriumeid, sh testimismeetodid ja seonduvad piirväärtused. Leostustestid on loodud spetsiifilistel eesmärkidel klassifitseerimaks, kas jäätmed on ohtlikud või mitte, määramaks jäätmekäitluse efektiivsust, hindamaks jäätmetega seotud riski ning erinevate ainete potentsiaalset vabanemist spetsiifilistes ladestamise või taaskasutamise tingimustes [29, 30]. Leostumise keerukus tingib mitme lihtsustuse rakendamist selle protsessi kirjeldamisel ja kontrollimisel, mistõttu käsitletakse leostumise aspekte mitmes erinevas standardmeetodis (nt EN 12457/1-4) [9].

Eestis, kui Euroopa Liidu liikmesriigis, on kasutusel standardid heitmete iseloomustamiseks, mis põhinevad EN standarditel. Eesti standardiameti poolt heaks

kiidetud spetsiifiliselt tahkeid jäätmeid iseloomustavateks testideks kasutati antud töö juures [31]:

- CEN/TS 14405:2004 'Leostuskäitumise test – Ülesvoolu perkolatsioonitest (spetsiifilistes tingimustes)';
- EVS-EN 12457-1:2002 'Leostuvus – Granuleeritud jäätmematerjalide ja setete leostuvuse vastavustest. Osa 1: üheastmeline leostustest, L/S = 2 l/kg, osakeste suurus 4 mm (koos või ilma suuruse vähendamiseta)';
- EVS-EN 12457-2:2002 'Leostuvus – Granuleeritud jäätmematerjalide ja setete leostuvuse vastavustest. Osa 2: üheastmeline leostustest L/S = 10 l/kg, osakeste suurus 4 mm (koos või ilma suuruse vähendamiseta)';
- EVS-EN 12457-3:2002 'Leostuvus – Granuleeritud jäätmematerjalide ja setete leostuvuse vastavustest. Osa 3: üheastmeline leostustest L/S = 2 l/kg ja 8 l/kg, osakeste suurus 4 mm (koos või ilma suuruse vähendamiseta).

Enne spetsiifilise eluaadi analüüsi läbiviimist tuleks heitmeid iseloomustada vastavalt eelstandardile EVS-ENV 12920:1999 'Heitmete iseloomustamine. Eritingimuste heitmete leostumise käigu määramise metodoloogia'. Nimetatud eelstandard esitab metodoloogia leostumise käigu määramiseks eritingimustes (so. spetsiifiline kava, mis sisaldab spetsiaalset ajakorrastust), pakkudes lahendust määratletud probleemidele [32].

Jäätmete iseloomustamiseks kasutatakse kolme erinevat testimismeetodit:

1- üldiseloomustusteste tehakse informatsiooni saamiseks jäätmete iseloomulike omaduste kohta ning nende lühi- ja pikaajalise leostumiskäitumise hindamiseks. Üldtestid on näiteks nõrgumis- ehk perkolatsioonitest, pH-sõltuvustest ja kasutatavustest [9]. Käsitletakse täpsemalt vedeliku/tahke suhteid (L/S), leotise koostist, leostumist kontrollivaid tingimusi nagu pH, redokspotentsiaal, komplekseerumine, jäätmete vanus ja füüsikalised omadused [33].

Nõrgumis- ehk perkolatsioonitesti kasutatakse jäätmetest anorgaaniliste ainete leostumise iseloomustamiseks. Samuti annab test vastuse küsimustele, kui kaua võtab aega teatava komponendi leostumine [9]. Laboris tehtud nõrgumiskatse imiteerib

ligilähedaselt olukorda jäätmeladestuspaigas, kuigi vesi nõrgub tavaliselt nõrgumistesti ajal läbi jäätmete kiiremini kui prügilas [30, 34].

Nõrgumistesti puhul on fikseeritud tahke–vedelik osakaal. Tahkete jäätmete leostumise tingib vedelik, mis juhitakse ühekordselt läbi kolonnis oleva tahke jäätme. Kuna vee läbilaskmine kolonnist on pidev, tagab see kolonni veega küllastatuse. Kolonni läbinud eluaat kogutakse kokku ning standardiseeritud meetodite abil määratakse selle füüsikalised ja keemilised karakteristikud. Kolonnist väljavoolava eluendi tasakaalutingimused tehakse kindlaks pH mõõtmisega pärast tasakaalutingimuste saabumist [19]. Saadud tulemused ei ole võrreldavad üks-ühele välistingimustes saadud tulemustega (erinevus tuleneb temperatuurist, jäätmete vanusest, kontakti ajast ja tasemest) [29].

2 – vastavusteste kasutatakse otsustamiseks, kas jäätmete omadused ja käitumine vastavad teatud etalonväärtustele. Vastavustestides on tähelepanu suunatud eelnevalt üldtestidega määratud võtmemuutujatele ja käitumisomadustele. Saadud informatsiooni põhjal saab iseloomustada saasteainete liikumise kineetikat. Sellesse kategooriasse kuuluvad ühe- või kaheastmelised leostustestid [9].

3 – kontrolltete kasutatakse (vastavustestid läbinud) jäätmete samasuse operatiivtuvastuseks. Need testid ei pea tingimata olema leostustestid [9].

Saasteainete leostumist jäätmetest kontrollivad mitmed parameetrid ja välised faktorid. Olulised on nii heitme enda omadused kui ka ümbritseva keskkonna keemilised, füüsikalised ja geotehnilised omadused. Need kõik avaldavad mõju ka leostustestide tegemisel. Vastavalt EVS-EN 12457-4:2002 on vastavustesti mõjutavateks võtmefaktoriteks:

1. Kokkupuuteaeg

Vastavustest baseerub eeldusel, et tasakaal või tasakaalulähedane olek saavutatakse testitingimustes. Vajalik kokkupuuteaeg iga etapi jaoks sõltub osakeste suurusest. 24 tundi peetakse piisavaks antud tingimustes mitmete parameetrite ja erinevate jäätmete jaoks [35].

2. Vedelik tahke suhe (L/S)

EVS-EN 12457 neljas standardis kirjeldatud nelja protseduuri erinevad L/S suhted (10, 8 ja 2) viivad üldiselt erinevate tulemusteni. Seda põhjustab ühelt poolt erinev eluendi kogus, mis puutub kokku sama koguse materjaliga ja teiselt poolt erinevad leostustingimused, mis on dikteeritud jäätmee enda poolt (leotisesse lahustunud materjali komponendid) [18, 35-37]. L/S=2 test ei ole kasutatav jäätmete korral, mille veesisaldus on kõrge enne või pärast testimist. L/S=10 juures esineb selliseid piiranguid harva [35].

3. pH

Vastavustestis testi lõplikud tingimused kehtestavad jäätmee ise, milleks on tavaliselt pH. Leostumise tundlikkus väikesele pH muutusele võib olla märkimisväärne. Selline tundlikkus võib põhjustada erinevaid tulemusi. Samuti avatus atmosfääri CO₂ või suurele CO₂ tasemele laboris proovi säilitamise, käsitlemise ja/või leostustesti läbiviimise ajal, võib mõjutada testi tulemusi, sest need võivad põhjustada pH muutusi eluaadis [35].

4. Redutseerivad omadused

Testitavad materjalid võivad olla redutseerivate omadustega, mis tuleneb ilmselt eluendi madalast redokspotentsiaalst. Õige määramise jaoks on tähtis seda teada, sest erinev oksüdeerimisaste proovi käsitlemisel ja säilitamisel võib põhjustada erinevaid tulemusi [35].

5. Suuruse vähendamine

Laboratoorne ettevalmistamine võib modifitseerida heitmete omadusi ja leostumist. Suuruse vähendamine võib viia eluaadi pH erinevusteni, mis omakorda pH tundlike komponentide erinevale leostumiseni. Erinevused võivad sõltuda ka purustamisprotseduurist ja jäätmetest, mida purustatakse. Sellepärast on täpsustatud, et materjali ei tohi peeneteraliseks jahvatada ja standard limiteerib osakeste suuruse vähendamist, et säilitada jäätmee füüsikalised omadused [35].

6. Orgaaniliste saasteainete leostumine

Enamasti keskenduvad leostustestid primaarselt anorgaanilistele komponentidele ja neid kasutatakse orgaaniliste saasteainete leostumise uurimiseks ilma järgneva hinnanguta meetodi sobilikkusest. Orgaaniliste saasteainete leostumisel erinevate materjalidega kokkupuutes on võrreldes anorgaaniliste saasteainete leostumisega tegemist täiesti erinevate protsessidega [35].

7. Jäätmete ja eluendi segamine

Ebapiisav segamine võib anda ebatäpseid tulemusi. Katsete tulemuste erinevused on sageli põhjustatud loksutite erinevatest omadustest, kuna tasakaalutingimused saavutatakse eri aegadel [35].

8. Temperatuur

Ainete lahustumist mõjutab temperatuur. Jäätmeid, mis sisaldavad orgaanilist degradeeruvat materjali, võib mõjutada bioloogiliste protsessidega, mis sõltuvad samuti temperatuurist. Testid näitavad, et temperatuurivahemik $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ tagab adekvaatsed tulemused [35].

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1. MATERJALID JA MEETODID

2.1.1. PÕLEVKIVI POOLKOKSI PROOVID

Prügilate (sh poolkoksi ladestute) suurimaks potentsiaalseks keskkonnaohuks peetakse prügilademest jäätmete ja (sade)vee kokkupuute tagajärjel erinevate vees lahustuvate ainete väljauhtumist (leostumist). Seetõttu oli antud töö peaesmärk uurida poolkoksi leostuskäitumist ning lähtudes EL prügiladirektiivis sätestatust, teha kindlaks, millistele nõudmistele peab vastama prügila poolkoksi ladestamiseks.

Töös kasutatud poolkoks on pärit Kiviõli Keemiatööstuse OÜ-st. Kogutud proovide massi oli ligikaudu 12-13 kg. Katsetes uuritud poolkoksi proovid võeti kas üksikute generaatorite tuhaldrikutelt (tähistatud generaatori numbriga) või erinevate generaatorite poolkoksi seguna generaatoritest kogumispunkrisse viivalt transportöörilindilt või ladestusalalt poolkoksi koormast vahetult pärast poolkoksi sinna transportimist. Kiviõlis on kasutusel kahte tüüpi generaatoreid, Kiviteri tüüpi (generaator 8) ning modifitseeritud Kiviteri tüüpi (generaatorid 1-7), milles on temperatuur tänu lisaküttekoldele kõrgem. Töös analüüsitud poolkoksiproovide iseloomustus on toodud tabelis 5.

Võetud proovide iseloomustamiseks määrati poolkoksis kuivaine sisaldus. Selleks võeti ühtlane peenekoeline ilma suurte tükkideta proov, mida kaaluti enne ja pärast kuivatuskappi panekut. Kuivatuskapis hoiti proove 105°C juures proovi 24 tundi.

Tabel 5. Analüüsitud poolkoksi proovid ja kasutatud leostustestid

Proovi nr	Kuupäev	Proovi päritolu	Testi tähis	Selgitus
1	26.05.04	Generaatorite segu		ladestusalalt; osaproov EMÜ katseproovist
2	05.10.04	Generaatorite segu		ladestusalalt; osaproov EMÜ katseproovist
3	19.11.04	Generaatorite segu, koos koldetuhaga	L/S=10	ladestusalalt
4	08.12.04	Generaator 8	L/S=10, L/S=1,5	
5	08.12.04	Generaator 7	L/S=10, L/S=1,5	
6	08.12.04	Generaatorite segu	L/S=10, L/S=1,5	ladestusalalt; välikatsetes 1 ja 2 kasutatud
7	14.12.04	Generaatorite segu	L/S=10	ladestusalalt
8	14.12.04	Generaatorite segu	L/S=10	ladestusalalt
9	07.01.05	Generaator 8	L/S=10, L/S=1,5 L/S=10 pH↓	pH alla viidud
10	07.01.05	Generaator 7	L/S=10	
11	07.01.05	Generaator 7	L/S=10, L/S=1,5 L/S=10 pH↓	alla viidud pH
12	07.01.05	Generaatorite segu	L/S=10, L/S=1,5	transportörlindilt
13	02.03.05	Generaator 8	L/S=10, L/S=1,5	
14	02.03.05	Generaator 7	L/S=10, L/S=1,5	
15	02.03.05	Generaatorite segu	L/S=10, L/S=1,5	transportörlindilt
16	23.03.05	Generaator 8	L/S=10, L/S=1,5	
17	23.03.05	Generaator 7	L/S=10, L/S=1,5	
19	21.04.05	Generaator 8	L/S=10, L/S=1,5 perkloatsioonitest	
20	21.04.05	Generaator 7	L/S=10, L/S=1,5	
25	29.10.05	Generaator 8	L/S=10, L/S=2	
27	29.10.05	Generaator 6	L/S=10, L/S=2 perkolatsioonitest Rekarb L/S=10 Rekarb L/S=2 Õhk L/S=10	värske poolkoksi on töödeldud CO ₂ -ga poolkoks on õhu käes seisnud

2.1.2. PÕLEVKIVI POOLKOKSI ELUAATIDE VALMISTAMINE

Poolkoksi leostuskäitumise uurimiseks kasutati Eesti Standardiameti poolt heaks kiidetud leostusteste (loksutusteste) EVS-EN 12457-4:2002 [35] ja EVS-EN 12457-1:2002 [37] ning perkolatsiooni- ehk nõrgtesti CEN/TS 14405:2004 [19].

Loksutustestid viidi läbi toatemperatuuril ($20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$). Prooviks võetud poolkoksis osakeste suurust ei vähendatud (suurema läbimõõduga tükke kui 10 mm loksutustesti ei võetud). Poolkoksidele lisati eluenti (destilleeritud vett) niipalju, et saavutada vedelik-tahke aine suhteks vastav L/S väärtus $\pm 2\%$. Katsetes kasutati poolkoksi koguseid 25 g kuni 110 g kuivaine järgi. Poolkoksi koos eluendiga segati loksutil või pöörleva seadme abil suletud kolvis 24 h. Seejärel lasti tahkel ainel settida ning eluaat dekanteeriti ning filtreeriti läbi klaaskiudfiltri (Sartorius 200S). Proove säilitati suletud proovipudelites külmkapis.

Uuriti ka poolkoksi vesileotisi, mis saadi eelpool nimetatud testidele sarnaselt erinevaid vedelik-tahke aine (L/S) suhteid kasutades. Osade proovide korral kasutati ka mitmeastmelist leostamisprotseduuri, kus sama poolkoksi proovi töödeldi korduvalt uute vedelikuhulkade lisamisega analoogselt standardmeetodile EVS-EN 12457-3:2002 [36]. Loksutustestides kumulatiivselt erinevates astmetes leostunud aine koguhulgad arvutati.

Töös on võrreldud erinevalt töödeldud poolkoksi proovide leostumist. Poolkoksi pH alandamiseks on poolkoksi õhu käes seista lastud või CO₂-ga töödeldud ning seejärel on leostustestimine läbi viidud.

Ülesvoolu perkolatsioonitest [19] viidi läbi toatemperatuuril ($20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$). Kolonni, diameetriga 5,9 cm ja kõrgusega 40 cm, pandi 0,78 kg poolkoksi (kuivaine järgi). Iga välja leostunud komponendi kogus arvutati valemi 1 järgi :

$$U_i = (V_i * c_i) / (m_o) \quad (1)$$

Kus, i – eluaadi fraktsiooni järjenumbr;

U_i - väljaleostunud komponendi kogus (mg) poolkoksi kuivaine kg kohta;

V_i – eluaadi ruumala (l);

c_i – komponendi kontsentratsioon eluaadis (mg/l);

m_o – poolkoksi kuivaine mass (kg).

Poolkoksi leostustestidest saadud eluaatides ja välikatsete leovees määrati poolkoksi leostuskäitumise iseloomustamiseks järgmised parameetrid: pH, elektrijuhtivus, üld- ja fenoolftaleiinne leelisus, kaltsiumioonide sisaldus, üldkaredus, sulfiid- ja sulfaatioonide sisaldus, keemiline hapnikutarve (KHT), lahustunud tahkete ainete sisaldus (TDS), orgaaniline süsinik (TOC), anorgaaniline süsinik (TIC) ning EL prügiladirektiivis nõutud elementide sisaldused.

Leostustestide analüüsil saadud eluaadi komponentide kontsentratsioonid on mg/l. Leostuva osa koguhulk väljendatakse kogusena poolkoksi kuivaine kohta (mg/kg).

2.1.3 VÄLIKATSED

Lisaks laborikatsetele alustati 2004. aasta detsembris Kiviõlis poolkoksi ladestusalal ka välikatseid. Välikatsetes kasutati ca 1500 kg poolkoksi, mida ladestati 10 m² suurusel alal 15 cm paksuse kihina vett mitteläbilaskval geomembraanil. Antud töös uuriti kahte erinevat katseala nr 1 ja 2, kus varieeriti vee väljavoolu kõrgust, millest tulenevalt tekkis katsetes erinev veerežiim. Välikatses 1 paigaldati vee äravoolutoru poolkoksikihi alla, katseala põhja nii, et tekkis läbivooluline veerežiim. Välikatses 2 paigaldati vee äravoolutoru poolkoksi kihi pinnale ja koguti ülevoolavat vett. Katsealalt lähtuv vesi koguti maapinda kaevatud süvendisse pandud mahutitesse ja analüüsiti laboratooriumis analoogselt leostustestidest saadud eluaatidega.

2.1.4. PÕLEVKIVI POOLKOKSI JA ELUAADI KEEMILINE ANALÜÜS

Poolkoksi eluaatide analüüsid teostati järgides veeproovide analüüsiks aksepteeritud meetodeid.

Poolkoksi eluaatide **pH** määrati pH-meetriga Jenway 3345 ja **elektrijuhtivus** konduktomeetriga Jenway 4320.

Kaltisumioonide kontsentratsiooni eluaadis määrati kompleksonomeetriselt, tiitriti EDTA-ga pH 12 juures mureksiidi juuresolekul. **Üldkareduse** määramiseks kasutati samuti kompleksonomeerilist meetodit, tiitrimine toimus pH 10 juures indikaatorina erikroommusta kasutades [38].

Leeliselisus iseloomustab nende ainete sisaldust vees, mis on võimalised siduma vesinikioone. Leelisust määrati tiitrides eluaate soolhappe HCl 0,1 M lahusega. Happe hulka (mmol/l), mis kulus proovi pH muutmiseks väärtuseni 8,3, iseloomustab **fenoolftaleiinne leelisus**. Happe hulka, mis kulus proovi pH viimiseks väärtuseni 4,3, nimetatakse **üldleelisuseks** [38].

Keemiline hapnikutarve eluaatides määrati oksüdeerijat $K_2Cr_2O_7$ kasutades tiitrimetriselt [38]. Keemilise hapnikutarbe väärtus iseloomustab hapniku hulka (mg), mis kulub ühes liitris proovis leiduvate ainete keemilisel oksüdeerimisel.

Sulfaatioonide määramiseks sadestati need $BaSO_4$ -na ja viimaste kontsentratsiooni analüüsiti turbidimeetrisel meetodil [39]. **Sulfiidioonid** määrati iodomeetrisel tiitrimise meetodil [40].

Üldsüsiniku (TC) ja **anorgaanilise süsiniku** (TIC) sisaldus määrati fotomeetriselt Dr. Lange testküvetidega (LCK 381). **Orgaanilise süsiniku sisaldus** (TOC) arvutati üldsüsiniku ja anorgaanilise süsiniku sisalduste vahena.

Töös toodud andmed elementide sisalduse kohta poolkoksis ja eluaatides on määratud Tartu Keskkonnauuringute OÜ laboris induktiivse plasma spektromeetrisel (ICP-AES) meetodil.

2.2 TULEMUSED JA ARUTELU

2.2.1 VÄRSKE PÕLEVKIVI POOLKOKSI LEOSTUVUS

Erinevate komponentide sisaldus Kiviõli Keemiatööstusest pärit poolkooksis on toodud tabelis 6. Tabelist on näha, et poolkoksi kuivainest ligikaudu 25 % moodustab kaltsium. Samuti on uuritud poolkoksile iseloomulik suur väävli ja mitmete teiste elementide sisaldus. Need tulemused on üldiselt kooskõlas poolkoksi keskkonnaohtlikkuse 2003. aasta aruandes esitatud andmetega [1].

Raskmetalle poolkooksis olulisel määral ei ole, mida on väidetud ka Eesti Keskkonna Uuringute Keskuse poolt läbi viidud eelnevaid uuringuid kokkuvõtvas aruandes [1], kuid konkreetseid andmeid seal raskmetallide sisalduse kohta esitatud ei ole.

Tabel 6. Elementide sisaldus poolkoxsis (mg/kg)

Komponent	Sisaldus, mg/kg	
	Proov 27	Proov 25
Ca	250000	250000
Mg	12000	9800
Fe	25000	27000
Sr	300	-/-
K	8800	7300
S üld	28000	-/-
Ba	54	44
Cr	18	16
Cu	10	6,8
Mn	230	190
Mo	4,5	3,9
Ni	17	16
Pb	39	45
Zn	13	12
Al	16000	12000
As	10	10
Na	1100	990
Se	9	<5
Sb	<5	-/-
Hg	<0,03	-/-
Cd	<1	-/-

-/- vastavat väärtust ei määratud

< tulemus jäi alla määramispiiri

Poolkoxsi kokkupuutumisel veega leostub osa nimetatud komponentidest välja. Antud töö raames viidi läbi rida leostusteste, mille käigus uuriti Kiviõli Keemiatööstuses erinevatest generaatoritest ning erineva eelneva töötusega poolkoxsi proovide leostuskäitumist.

Tabelis 7 on toodud värske poolkoxsi proovide (sh erinevatest generaatoritest, generaatorite segud) esimese eluaadi leostuvuse vahemikud $L/S=10$ puhul. On näha, et värske poolkoxsi eluaat on väga aluseline. Kuna poolkoxs sisaldab kaltsiumoksiidi, mis on põlevkivis sisalduvate karbonaatide termilisel töötlemisel tekkinud [41, 42], võib kõrge pH põhjustajaks olla kaltsiumhüdroksiid, mis tekib kaltsiumoksiidi reageerimisel veega [1]. Eluaatide leelisuus iseloomustab nende ainete sisaldust, mis on võimelised siduma vesinikioone. Kuna mõõdetud eluaatide pH-d on kõrged, on kõrge leelisuus

eluaatides põhjustatud hüdroksiidioonidest. Samas võivad vesinikioone siduda ka erinevate nõrkade hapete anioonid.

Tabel 7. Poolkoksi proovide leostustesti (L/S=10) eluaatide analüüsitulemused

Parameeter	Mõõtühik	Mõõtetulemus
pH		12,0...13,0
Elektrijuhtivus	mS/cm	6,3...10,9
Fenoolftal.leelisus	mol/l	0,016...0,047
Üldleelisus	mol/l	0,020...0,049
KHT	mg/l	171...1640
Üldkaredus	mol/kg	0,31...0,47
Kaltsiumioonid	mol/kg	0,27...0,44
Sulfiidioonid	g/kg	0,09...0,33
Sulfaatioonid	g/kg	0,20...0,61

Kui võrrelda poolkoksi eluaadi üldkaredust ja välja leostuvate kaltsiumioonide kogust, on näha, et suures osas on karedus põhjustatud kaltsiumioonide poolt.

Orgaanilise süsiniku sisaldus poolkoksi eluaatides jäi vahemikku 59...230 mg/kg. Võrreldes KHT ja TOC väärtusi võib järeldada, et poolkoksi vesileotiste kõrged KHT väärtused ei ole põhjustatud orgaaniliste ühendite kõrgetest kontsentratsioonidest poolkoksi vesileotistes. KHT analüüsis kasutatav tugev oksüdeerija $K_2Cr_2O_7$ võib analüüsi tingimustes oksüdeerida ka anorgaanilisi ühendeid (näiteks sulfiide, Fe^{2+} ioone). Ilmselt sisaldavad poolkoksi vesileotised veel muid ioone, mida KHT analüüsi käigus oksüdeeritakse, kuid mida antud töös eraldi ei määratud.

Kuna sulfiidide analüüs teostati iodomeetrilise tiitrimisega mõjutab saadud tulemusi teiste analüüsi tingimustes oksüdeeritavate ühendite olemasolu eluaatides. Esialgsed tulemused viitavad sellele, et osades proovides leidub väevlit tiosulfaatses vormis.

Tabelis 8 on esitatud poolkoksi proovi 27 komponentide sisaldus enne ja pärast kolmeastmelisest leostustesti, summaarne L/S = 30. On näha, et poolkoksist leostub

lisaks kaltsiumioonidele olulisel määral kaaliumioone ja strontsiumioone. Oluline vähenemine toimub ka üldväävli sisalduses, mis viitab väävliühendite leostumisele.

Tabel 8. Komponentide sisaldus poolkoksis (proov 27) enne ja pärast leostamist

Komponent	Sisaldus, mg/kg	
	esialgne proov	3 korda leostatud, L/S=30
Ca	250000	220000
Mg	12000	12000
Fe	25000	28000
Sr	300	240
K	8800	5200
S üld	28000	20500

Kiviõli Keemiatööstuses on õli tootmisel kasutusel põhimõtteliselt 2 erinevat generaatortüüpi. Käesolevas töös kasutatud poolkoks on pärit erinevat tüüp generaatoritest. Erinevatest generaatoritest pärit poolkoksi võrdlemise eesmärgiks oli anda hinnang lisaküttekoldeta generaatori (Kiviteri tüüp) poolkoksi leostumiskäitumisele võrreldes teiste generaatoritega (modifitseeritud Kiviteri tüüp).

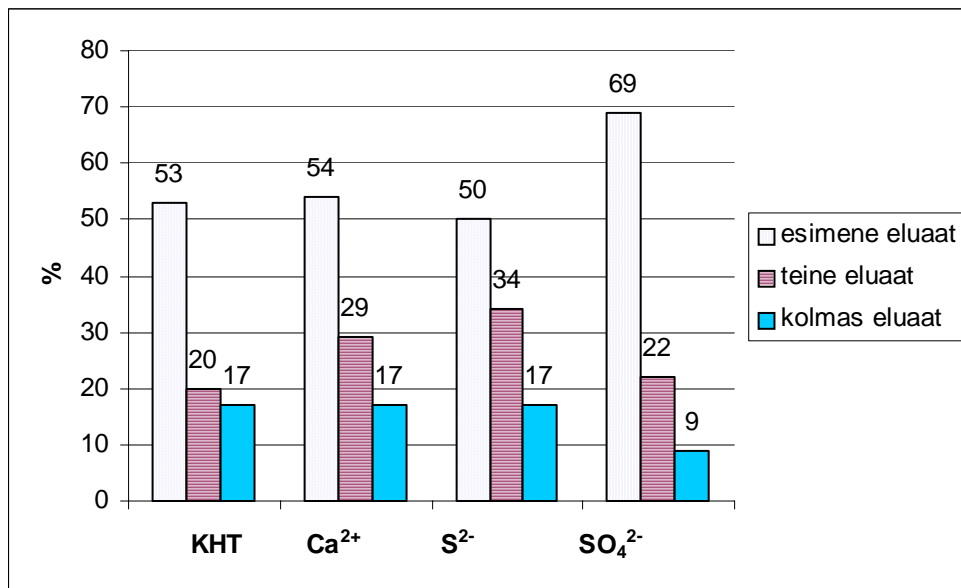
Tabelis 9 on toodud erinevate generaatorite poolkoksi proovidest välja leostuvate komponentide väärtuste vahemikud. Tabelist on näha, et Kiviteri tüüpi generaatori proovide eluaatides on suurem KHT, üldleelisus ning kaltsiumioonide sisaldus. Sulfaatide sisaldus oli samaaegselt toodud proovides suurem modifitseeritud Kiviõli tüüpi generaatorist pärit poolkoksi eluaatides. Seda võiks seletada lisaküttekolde olemasoluga, mille tulemusena suurem hulk väävlit oksüdeeritakse ja seejärel seotakse sulfaatidena.

Tabel 9. Erinevat tüüpi generaatorite poolkoksi proovide leostuvust iseloomustavad suurused

Parameeter	Mõõtühik	L/S=1,5 l/kg		L/S=10 l/kg	
		Kiviteri tüüp	Modifit. Kiviteri tüüp	Kiviteri tüüpi	Modifit. Kiviteri tüüp
pH		12,16..12,77	12,54..12,74	12,01..13,00	12,01..12,95
Elektrijuhtivus	mS/cm	3,00..11,47	8,28..13,8	6,25..9,98	6,91..10,90
KHT	g/kg	1,49..6,56	1,41..4,23	5,30..11,62	1,71..9,41
Leostunud kogused					
Üldkaredus	mol/kg	0,06..0,12	0,05..0,12	0,29..0,56	0,30..0,44
Kaltsiumioonid	mol/kg	0,02..0,11	0,05..0,10	0,27..0,41	0,27..0,40
Fenoolft. leelisus	mol/kg	0,01..0,03	0,02..0,06	0,17..0,48	0,22..0,47
Üldleelisus	mol/kg	0,03..0,19	0,02..0,07	0,18..0,53	0,27..0,49
Sulfiidioonid	g/kg	0,32..1,46	0,43..1,34	0,69..2,62	0,95..2,88
Sulfaatioonid	g/kg	0,32..0,87	1,08..1,85	2,03...5,18	2,2...7,42

Analüüsiti ka poolkoksi ladestule jõudvat poolkoksi, mis on kütteperioodil segamini koldetuhaga. Tulemused näitasid, et enamike mõõdetud parameetrite väärtused (elektrijuhtivus, üldkaredus, üld- ja fenoolftaleiin leelisus ja sulfaatioonide sisaldus), on võrreldes puhta poolkoksi eluaatidega, suuremad poolkoks-koldetuha segu eluaadis. Tuhas sisaldub kergesti lahustuvaid aineid, mis kajastub väljaleostuvate ainete kontsentratsioonide suurenemises. Lisaks tõstab aluseline tuhk ka kogu segu eluaadi pH-d.

Mitmete proovide korral teostati sama testitava materjaliga 3 järjestikust leostamist, et hinnata, kui palju võib ainet leostuda samast proovist astmelisel leostamisel ja kui suure osa moodustavad esimese korruga leostunud ainete kogused. Joonisel 1 on esitatud erinevates etappides väljaleostunud keskmised kogused protsendina summaarsest (kolme summast). Jooniselt 1 on näha, et keskmiselt leostub esimeses leotises kõikide komponentide puhul vähemalt pool summaarsest. Iga järgnevas leotises leostuvate komponentide hulk väheneb.



Joonis 1. Komponentide protsentuaalne leostumine kolmes järjestikus leotises

2.2.2. LEOSTUSTESTIDE VÕRDLUS

Kuigi enimkasutatud vedelik/tahke suhe jäätmete leostustestimisel on 10 l/kg, on meetodikaid välja töötatud erinevate L/S suhete rakendamiseks testimisel. Ka poolkoksi analüüsimisel on antud töös kasutatud leostustestides erinevaid L/S suhted.

Tabelis 10 on toodud proov 27 värskel poolkoksi (esialgne proov) ning poolkoksi L/S=10 ja L/S=2 esimese eluaadi analüüsitulemused. On näha, et poolkoksist leostub välja kõige enam Ca, Na, K ja Sr. Võrreldes erinevate vedelik-tahke suhetega analüüsitud proovidest väljaleostuvate komponentide kontsentratsioone, on näha, et osade komponentide kogused erinevate L/S suhetega testides praktiliselt kattuvad, osade puhul on aga märgatav erinevus. Poolkoksi proovidest välja leostunud koguste vahel on suuremad erinevused Ca, Ba ja Mo puhul.

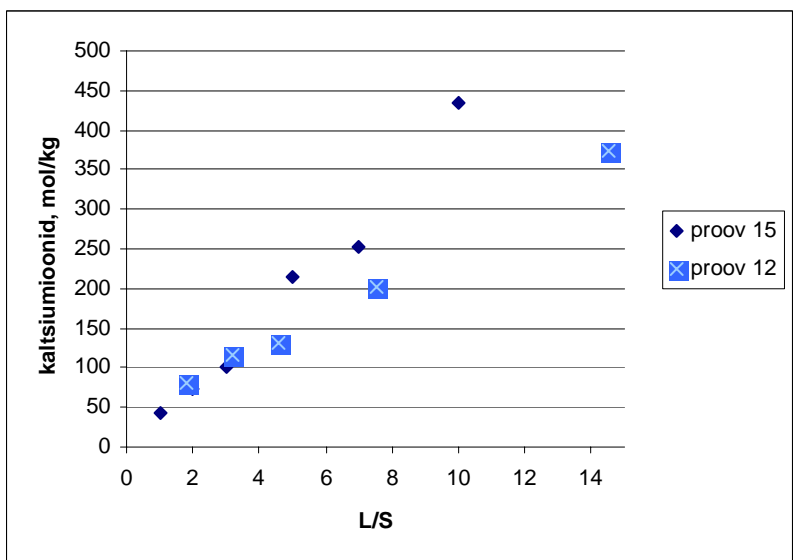
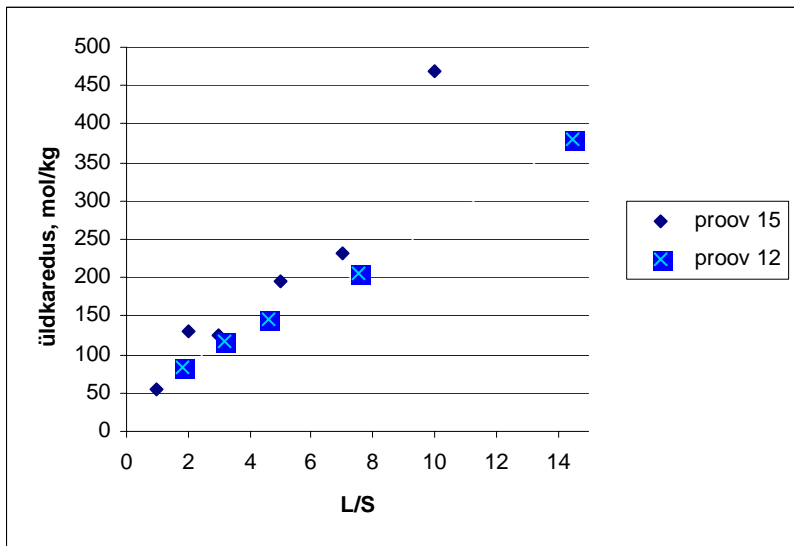
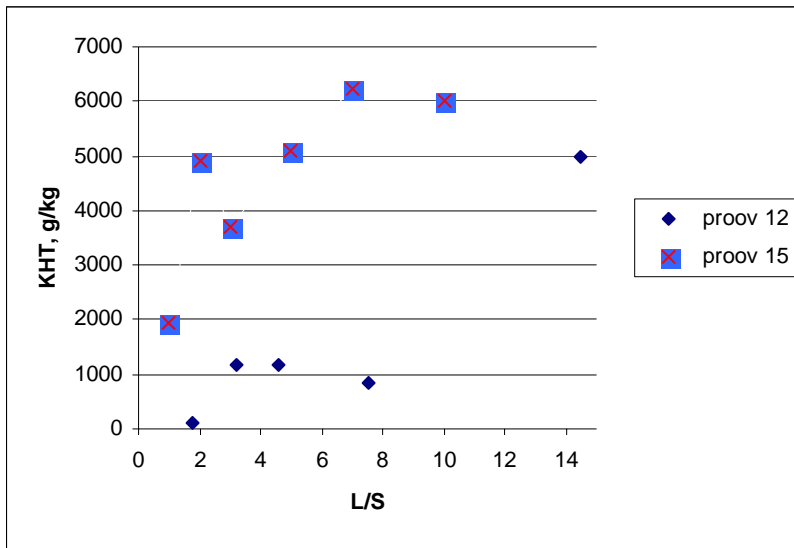
Tabel 10. Poolkoksi (proov 27) leostuvus erinevates leostustestides.

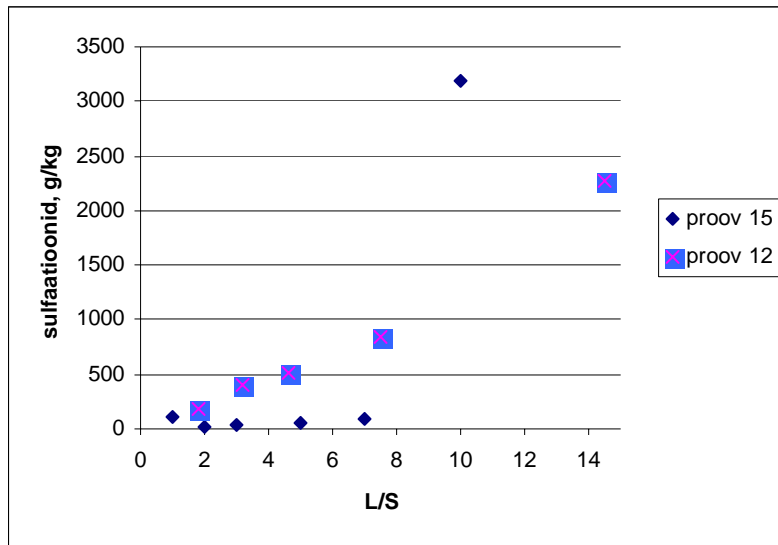
Parameeter	Mõõtühik	Esialgne proov	L/S=10	L/S=2
Ca	mg/kg	250000	9800	4400
Mg	mg/kg	12000	0,17	0,092
Fe	mg/kg	25000	<0,2	
Sr	mg/kg	300	51	
K	mg/kg	8800	1700	1880
S üld	mg/kg	28000	4600	4200
Ba	mg/kg	54	3,1	1,94
Cr	mg/kg	18	<0,2	-/-
Cu	mg/kg	10	<0,2	
Mn	mg/kg	230	<0,2	
Mo	mg/kg	4,5	0,44	0,22
Ni	mg/kg	17	<0,2	
Pb	mg/kg	39	<0,2	
Zn	mg/kg	13	<0,2	
Al	mg/kg	16000	<0,2	
As	mg/kg	10	<0,1	
Na	mg/kg	1100	230	188
Se	mg/kg	9	<1,0	
Sb	mg/kg	<5	<1,0	
TDS	mg/kg		3200	10050
pH			12,33	12,63
Elektrijuhtivus	mS/cm		7,91	12,41

< tulemus jäi alla mõõtemääramatuse

-/- vatavat väärtust ei mõõdetud

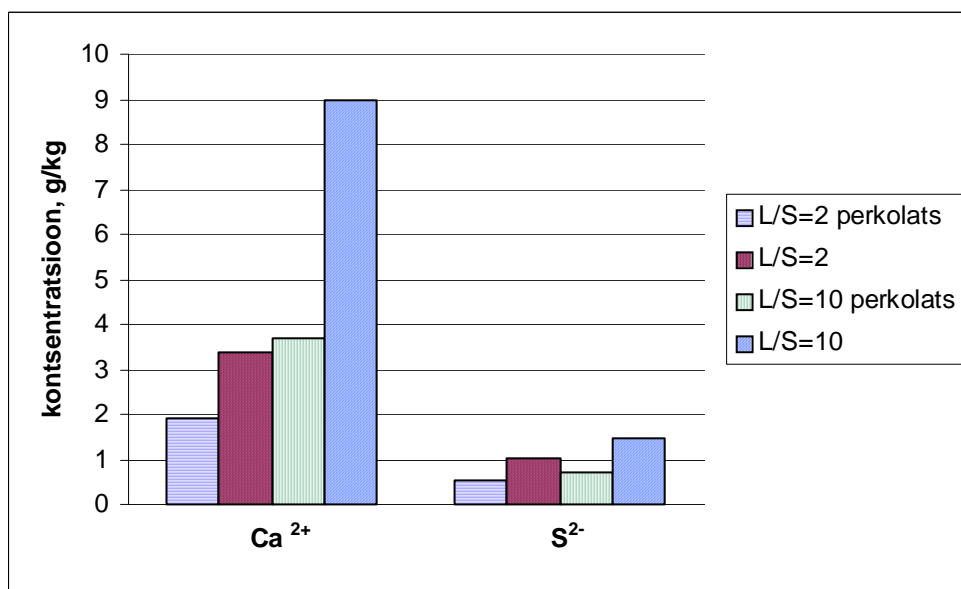
Leostustestides kasutatud erinevad L/S suhted ei mõjutanud eluaatide pH väärtust. Joonisel 2 on esitatud poolkoksist välja leostuvate komponentide kogused, sõltuvalt erinevatest vedelik-tahke suhetest. Mõõtmistulemustest on näha, et vedelik-tahke suhte suurenemisega suureneb ka leostunud aine koguhulk poolkoksi kuivaine kg kohta. See tulemus on seletatav sellega, et ainete lahustumine limiteerib leostumist.





Joonis 2. Poolkoksist leostunud ainete kogused sõltuvalt testis kasutatud L/S suhtest

Joonisel 3 on võrreldud erinevat tüüpi leostustestides erinevate L/S suhete korral leostunud kaltsium- ja sulfiidioonide koguseid. On näha, et perkolatsioonitestis leostub sama L/S suhte juures välja vähem ioone kui loksutustestis. Samuti on taas näha, et L/S suhte suurenemisega kaasneb leostuvate komponentide koguste suuremine.



Joonis 3. Poolkoksist (proov 19) erinevate suhete juures erinevates leostustestides leostunud komponentide kogused.

2.2.3 TÖÖDELDUD PÕLEVKIVI POOLKOKSI LEOSTUVUS

Kuna looduses õhuga kokkupuute tulemusena õhus leiduva CO₂ mõjul poolkoksi pH alaneb, uuriti kuidas see mõjutab erinevate ainete leostumist poolkoksist. Arvestades seda, et CO₂-ga töötlemine võib olla üheks alternatiivseks variandiks poolkoksi käitlemisel, analüüsiti loksutustestides ka selliselt töödeldud poolkoksi leostumiskäitumist.

Tabelist 11 on võrreldud on Kiviteri (proov 9) ja modifitseeritud Kiviteri (proov 11) tüüpi generaatorist pärit värske poolkoksi ja õhu käes seisnud poolkoksi eluaatide analüüsi tulemusi. On näha, et õhu käes seismise tulemusena poolkoksi eluaadi pH oluliselt alaneb õhus leiduva CO₂ mõjul. Tabelis 11 toodud tulemustest on näha, et õhuga pikemaajalise kokkupuute tulemusena suureneb eluaadi KHT ja leostuva sulfaadi koguhulk.

Tabel 11. Õhu käes seismise mõju poolkoksi (proov 9 ja 11) leostuskäitumisele.

Parameeter	Mõõtühik	Proov 9		Proov 11	
		L/S=10	L/S=10 pH↓	L/S=10	L/S=10 pH↓
KHT	mg/l	906	1560	728	816
pH		11,12	7,95	12,06	7,48
Elektrijuhtivus	mS/cm	9,98	1,26	10,19	3,63
Üldkaredus	mmol/l	37,5	36,1	31,0	24,0
Kaltsiumioonid	mg/l	1488	1114	561	549
Fenoolftal.leelisus	mmol/l	46,0	-/-	45,4	-/-
Üldleelisus	mmol/l	48,4	1,0	48,0	1,5
Sulfiidioonid	mg/l	162	374	211	130
Sulfaatioonid	mg/l	203	1053	611	877
TOC*	mg/l	<	<	<	<
TC summaarne	mg/l	<	13,75	<	7,13
TIC anorg.	mg/l	<	29,70	<	23,25

*TC-TIC=TOC

< st tulemus jäi alla määramispiiri

-/- vastavat väärtust ei mõõdetud

Tabelis 12 on toodud esimese eluaadi ja kolmel järjestikusel leostamisel summaarselt välja leostunud komponentide kontsentratsioonid erinevalt töödeldud poolkoksi korral. Omavahel on võrreldud: värsket poolkoksi (proov 27), poolkoksi, mida on enne leostustesti tegemist õhu käes seista lastud ja poolkoksi, mida on eelnevalt CO₂-ga töödeldud. Tabelis 13 on esitatud värsket poolkoksist ja CO₂ töödeldud poolkoksist välja leostuvate erinevate komponentide kogused.

pH oli langenud (12,63-lt 8,3-ni) enim eluaadis, mis saadi enne analüüsimist CO₂-ga töödeldud poolkoksist. pH vähenes ka õhu käes seismise tulemusena, mis on tõenäoliselt seletatav poolkoksi karboniseerumisega, õhus oleva CO₂ toimel tekib poolkoksist CaCO₃. Ka elektrijuhtivus, üldkaredus ja kaltsiumioonide sisaldus on madalamad CO₂-ga töödeldud poolkoksi eluaadi korral.

Üldkaredus õhu käes seista lastud poolkoksi eluaadis, võrrelduna värske poolkoksi eluaadiga, mõnevõrra tõuseb. On näha, et värske poolkoksi üldkareduse moodustavad suurel määral kaltsiumioonid, samas CO₂-ga töödeldud proovis on kaltsiumi roll vähenenud. Viimane on seletatav pH alanemise tulemusena Mg-ioonide lahustumise suurenemisega (Tabel 13). Lisaks kaltsiumile töödeldud poolkoksi puhul väheneb Ba- ja Sr -ioonide leostumine. Samas on poolkoksi CO₂-ga töötlemise tulemusena märgata lisaks Mg ka Zn, Mo, Mn ja Al leostumise suurenemisest. Ka üldväevli sisaldus oli oluliselt suurem töödeldud poolkoksi eluaadis, mis on kooskõlas Tabelites 11 ja 12 toodud andmetega, mis näitavad sulfaatioonide leostumise suurenemist õhu käes seisnud ja CO₂-ga töödeldud poolkoksist.

Tabel 12. Värske ja erinevalt töödeldud poolkoksi (proov 27) eluaatide analüüsitulemused

Parameeter	Mõõtühik	Värske		CO ₂ töödeldud		Õhu käes seisnud	
		I eluaat	Leostunud kogus mg/kg L/S=30	rekarb I eluaat	Leostunud kogus mg/kg L/S=30	õhk I eluaat	Leostunud kogus mg/kg L/S=30
pH		12,6		8,3		12,0	
Elektrijuhtivus	mS/cm	7,61		4,05		4,06	
Üldkaredus	mmol/l	26,4	369,4	29,3	376,0	19,7	215,6
Kaltsiumioonid	mg/l	978	13660	818	10288	786	10749
Sulfiidioonid	mg/l	141	-/-	111	-/-	341	-/-
Sulfaatioonid	mg/l	214	2123	1263	17063	252	3409

-/- vastavat väärtust ei mõõdetud

Tabel 13. Värskest ja CO₂-ga töödeldud poolkoksist (proov 27) väljaleostuvate komponentide kogused

Komponent	Mõõtühik	Värske	Töödeldud CO ₂
Ca	mg/kg	9800	8800
Mg	mg/kg	0,17	2000
Fe	mg/kg	<0,2	<0,02
Sr	mg/kg	51	9,3
Süld	mg/kg	1700	17000
K	mg/kg	4600	1200
Ba	mg/kg	3,1	0,26
Cr	mg/kg	<0,2	<0,02
Cu	mg/kg	<0,2	<0,02
Mn	mg/kg	<0,2	0,54
Mo	mg/kg	0,44	0,92
Ni	mg/kg	<0,2	<0,02
Pb	mg/kg	<0,2	<0,02
Zn	mg/kg	<0,2	0,42
Al	mg/kg	<0,2	0,37
As	mg/kg	<0,1	<0,1
Na	mg/kg	230	170

< st tulemus jäi alla määramispiiri

2.2.4 POOLKOKSI PRÜGILAKÕLBLIKKUS

Kuna poolkoks on ohtlik jääde, tingib see poolkoksi käitlemisele rangemate tingimuste kehtestamise. EL seaduste alusel võib teatud tingimuste täitmise korral ohtlikke jäätmehid ladestada lisaks ohtlike jäätmete ladestusalale ka tavajäätmeprügilatesse. Käesolevas töös ongi sel eesmärgil võrreldud poolkoksi analüüsitulemusi seadustes sätestatud piirväärtustega, et teha kindlaks, kuidas leostuvate ainete koguhulgad vastavad kehtestatud leostuvuse piirväärtustele nimetatud prügilate korral.

Tabelites 14-16 on võrreldud EL prügiladirektiivis 1999/31/EÜ kehtestatud leostuvuse piirväärtusi proovide 25 ja 27 analüüsitulemustega. Proov 27 oli omadustelt sarnane poolkoksi 'keskmisele' proovile, proovi 25 iseloomustas orgaanilise aine kõrge sisaldus. Tõenäoliselt põhjustas selle generaatori töörežiimi kõikumine. Tabelitest 14-16 on näha, et proovide 25 ja 27 komponentide sisaldused jääksid direktiivis kehtestatud leostustestide EVS-EN 12457-1:2002' ja EVS-EN 12457-4:2002' väärtuste suhtes lubatud piiridesse nii ohtlike- kui ka tavajäätmeprügilatesse ladestatavate jäätmete piirväärtuste suhtes. Ainuke väärtus, mis ületas tavaprügila jaoks kehtestatud leostuvuse piirväärtust oli proov 25 eluadis orgaanilise aine sisaldus.

Mõlemal proovil jäid alla määramispiiri komponentide As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn ning proov 25 puhul ka Se kogused.

Tabel 14. Leostuvuse piirväärtused (L/S=2) jäätmete ladestamisel tavajäätmete (TJ) ja ohtlike jäätmete (OJ) prügilasse võrrelduna poolkoksi (proovid 25 ja 27) vastavate väärtustega.

Komponent	Leostunud kogused, mg/kg			
	TJ lubatud piirväärtus	OJ lubatud piirväärtus	Proov 25	Proov 27
As	0,4	6	< 0,2	< 0,2
Ba	30	100	1,8	1,94
Cd	0,6	3	-/-	-/-
Cr koguhulk	4	25	< 0,04	< 0,04
Cu	25	50	< 0,04	< 0,04
Hg	0,05	0,5	-/-	-/-
Mo	5	20	0,64	0,22
Ni	5	20	< 0,04	< 0,04
Pb	5	25	< 0,04	< 0,04
Sb	0,2	2		
Se	0,3	4	< 0,2	-/-
Zn	25	90	< 0,04	< 0,04
DOC	380	480	450	-/-
TDS	40000	70000	38000	20100
kloriid	10000	17000	4600	-/-
sulfaat	10000	25000	260	-/-
fluoriid	60	200	-/-	-/-

< st tulemus jäi alla määramispiiri

-/- st antud parameetrit ei mõõdetud

Tabel 15. Leostuvuse piirväärtused (L/S=10) jäätmete ladestamisel tavajäätmete (TJ) ja ohtlike jäätmete (OJ) prügilasse võrrelduna poolkoksi (proovid 25 ja 27) vastavate väärtustega.

Komponent	Leostunud kogused, mg/kg			
	TJ lubatud piirväärtus	OJ lubatud piirväärtus	Proov 25	Proov 27
As	2	25	< 1,0	< 1,0
Ba	100	300	1,7	3,1
Cd	1	5	-/-	-/-
Cr koguhulk	10	70	< 0,20	< 0,20
Cu	50	100	< 0,20	< 0,20
Hg	0,2	2	-/-	-/-
Mo	10	30	0,8	0,44
Ni	10	40	< 0,20	< 0,20
Pb	10	50	< 0,20	< 0,20
Sb	0,7	5	-/-	< 0,5
Se	0,5	7	-/-	< 0,5
Zn	50	200	< 0,20	< 0,20
DOC	800	1000	390	40
TDS	60000	100000	47500	32000
kloriid	15000	25000	1800	2100
sulfaat	20000	50000	750	1190
fluoriid	150	500	< 5	-/-

< st tulemus jäi alla määramispiiri

-/- st antud parameetrit ei mõõdetud

Tabelis 16 on ohtlike jäätmete leostuvuse piirväärtused perkolatsioon testi esimeses eluaadis suhte L/S=0,1 juures. Antud testimismeetod on EL direktiivi kohaselt üheks võimalikuks meetodiks granuleeritud (tava- ja ohtlike) jäätmete prügilakõlblikkuse kindlaks tegemiseks. Laboris tehtud nõrgumiskatse imiteerib olukorda jäätmeladestuspaigas, kuigi vesi liigub tavaliselt nõrgumistesti ajal läbi jäätmete kiiremini kui prügilas [30, 34].

Ka antud testi puhul ei ületata proov 27 määratud komponentide sisaldused direktiivis lubatud piirväärtusi ohtlike jäätmete tavajäätmete prügilasse ladestamiseks.

Tabel 16. Leostuvuse piirväärtused perkolatsioon testi eluaadis (L/S = 0,1 l/kg juures) jäätmete ladestamisel tavajäätmete (TJ) ja ohtlike jäätmete (OJ) prügilasse võrrelduna poolkoksi vastavate väärtustega

Komponent	Co, mg/l		
	TJ lubatud piirväärtus	OJ lubatud piirväärtus	Proov 27
As	0,3	3	< 0,10
Ba	20	60	1,3
Cd	0,3	1,7	-/-
Cr koguhulk	2,5	15	< 0,02
Cu	30	60	-/-
Hg	0,03	0,3	-/-
Mo	3,5	10	0,12
Ni	3	12	< 0,02
Pb	3	15	< 0,02
Sb	0,15	1	< 0,05
Se	0,2	3	< 0,05
Zn	15	60	-/-
DOC	250	320	73
kloriid	8500	15000	-/-
sulfaat	7000	17000	150
fluoriid	250	320	-/-

< st tulemus jäi alla määramispiiri

-/- st antud parameetrit ei mõõdetud

Järelikult, kui suudetakse tagada tehnoloogilise protsessi stabiilsus, võib eelnevatele tulemustele tuginedes väita, et poolkoksi vastab oma leostusomadustelt EL prügiladirektiivis ohtlike jäätmete tavajäätmeprügilasse ladestamiseks kehtestatud nõuetele.

2.2.5. VÄLIKATSEDE

Välikatsete puhul analüüsiti erinevatest katsetest pärit poolkoksi nõrg- ja pinnavett ning erinevalt sügavuselt pärit poolkoksi kihtide vastavaid parameetreid. Analüüsitud veed on toodud 07.01.2005 (mil katses 1 oli tekkinud 150 l ja katses 2 260 liitrit vett) ning 23.01.2005.

Tabelis 17 on esitatud tulemused välikatsetest võetud poolkoksi proovide kohta. 1-3 kuu möödudes on pindmise kihi poolkoksi eluaatides määratud parameetrite väärtused

väiksemad kui põhjakihi eluaatides, mis viitab veega lahustuvate anorgaaniliste ainete väljauhtumisele. Seda kinnitab ka tekkinud nõrgvee analüüs, kus on näha leostuvate ainete suhteliselt kõrgeid kontsentratsioone (Tabel 18). Aprillis 2005 võetud proovide puhul on katses poolkoksi põhjakihi parameetrid veidi väiksemad. See võib olla seotud ilmade soojenemisel pindmisest kihist vee aurustumisega, mis omakorda põhjustab ionide liikumise tagasi pindmisse kihti koos vee liikumisega. Äramärkimist väärt on välikatsetes pH vähenemine pindmises kihis, mis aga ei toimunud kogu poolkoksi (15-cm) kihi ulatuses. Nendest katsetest järeldub, et õhus oleva CO₂ toimel on karboniseeritav vaid umbes 5-cm poolkoksi kiht.

Tabel 17. Välikatsetest erinevalt sügavuselt võetud poolkoksi proovide eluaatide (L/S=10) analüüsitulemused .

Parameeter	Mõõtühik	Katsetes kasutatud poolkoks	07.01.05 katse 1		21.04.05 katse 1		21.04.05 katse 2	
			0..5	10..15	0..5	10..15	0..5	10..15
Kiht	cm							
KHT	mg/l	549	175	540	487	396	822	761
pH		12,82	11,65	12,76	10,28	13,03	11,39	13,10
Elektri-juhtivus	mS/cm	6,24	1,32	7,81	2,54	7,81	2,79	8,03
Üld-karedus	mmol/l	19,8	4,6	28,9	16	28,8	15	-/-
Kaltsium-ioonid	mmol/l	7,5	4,5	27,8	15,4	29,2	15,5	-/-
	mg/l	1234	1603	1112	617	1170	621	-/-
Fenoolt. leelisus	mmol/l	35,2	2,5	35	0,5	0,5	37,5	35
Üld-leelisus	mmol/l	37,8	3,0	40,5	2,5	2,5	40,5	38
Sulfiid-ioonid	mg/l	53	26	87	103	95	180	165
Sulfaat-ioonid	mg/l	-/-	110	207	1049	386	184	176

-/- vastavat väärtust ei mõõdetud

Analüüsiti ka välikatsetes tekkinud nõrgvett. Tabelist 18 on toodud välikatsetes tekkinud nõrgvete erinevate komponentide kontsentratsioonid. Võrdluseks on toodud välikatses kasutatud poolkoksi (proov 6) laboratoorsed leostustesti (L/S=1,5) tulemused. Arvestades välikatsetes tekkinud nõrgvee hulka ja poolkoksi kogust, siis ligikaudsed

L/S suhted välikatsetes oleksid 07.01.05 proovi puhul ca 0,15 l/kg ja 21.01.05 proovil ca 0,35 l/kg.

Tabelist 18 on näha, et laborikatsete ja välikatsetes tekkinud leovee analüüsitulemused erinevad üksteisest. Välikatses poolkoksist väljaleostunud komponentide kontsentratsioonid on märkimisväärselt suuremad kui laboris teostatud leostustestide korral. Katsete 1 ja 2 leovete komponentide kontsentratsioonid erinevad, kuna analüüsimiseks kogutud vesi puutus kokku erineva hulga poolkoksiga – katses 1 koguti läbivoolanud vett, katses 2 pinnalt äravoolu.

Tabel 18. Välikatsete 1 ja 2 leovee ja laboratoorse leostustesti analüüsitulemused.

Parameeter	Mõõtühik	Katse 1		Katse 2		L/S=1,5
		07.01.05	21.01.05	07.01.05	21.01.05	
KHT	mg O ₂ /l	11120	10035	3710	4782	7297
pH		12,54	12,63	12,40	12,53	12,54
Elektri-juhtivus	mS/cm	27,3	22,7	12,84	15,02	12,91
üldkaredus	mmol/l	219	166	84	105	90
Kaltsium-ioonid	mmol/l	212	164	74	95	80
	mg/l	8480	6560	2960	3800	3200
Fenoolft. leelisus	mmol/l	58	51	26,5	30	12
üldleelisus	mmol/l	82	73	45	51	32
Sulfiidioonid	mg/l	2523	1922	731	1107	568
Sulfaatioonid	mg/l	853	415	830	581	430
TOC	mg/l	460	304	173	<60	<60
TC	mg/l	625	399	214	<75	<75
TIC	mg/l	165	94	41	47	<

< määramispiikonnast väljas

Labori ja välikatsete tulemused ei ole üks-ühele võrreldavad. Üheks põhjuseks, miks väli- ja laborikatsete tulemused erinevad, on erineva eluaadi kasutamine - välikatsetes on selleks erinevaid ioone sisaldav vihmavesi, testides kasutatud destilleeritud vett. Samuti vedelik-tahke suhe, mis välikatsete puhul on 0,1 l/kg.

KOKKUVÕTE

Käesolevas magistritöös uuriti Eestis ohtlikuks tunnistatud jäätmepõlevkivi poolkokiomadusi. Poolkok tekkitab põlevkivi utmisel õli tootmiseks gaasigeneraatorites. Kuna jäätmepõlevkivi taaskasutamisel või ladestamisel on peamiseks keskkonnamõjuks leostumine, oli magistritöö peamiseks ülesandeks põlevkivi poolkoki anorgaaniliste komponentide leostumise uurimine. Leostumise uurimise üheks eesmärgiks oli välja selgitada poolkoki vastavus ohtlikele jäätmepõlevkivile kehtestatud kriteeriumitele prügilatesse vastuvõtuks ja teha kindlaks millistele nõuetele peaks vastama prügilapõlevkivi ladestamiseks.

Töös kasutatud poolkok oli pärit Kiviõli Keemiatööstuse OÜ-st erinevat tüüpi generaatoritest. Poolkoki leostuskäitumise uurimiseks kasutati Eesti Standardiameti poolt tunnustatud leostustestide (loksutustestide) EVS-EN 12457-4:2002 ja EVS-EN 12457-1:2002 ning perkolatsiooniehk nõrgtesti CEN/TS 14405:2004. Töös võrreldi erinevate leostustestidega saadud tulemusi nende rakendamisel põlevkivi poolkoki leostuskäitumise analüüsimiseks.

Katsetulemused näitasid, et poolkoki eluaatidele on iseloomulik kõrge pH väärtus ja suur elektrijuhtivus, kõrge kaltsiumioonide sisaldus ja väike orgaanilise aine sisaldus. Poolkoki seismine õhu käes ja töötlemine CO₂-ga vähendas oluliselt eluaatide pH väärtust ja mitmete mõõdetud komponentide väljaleostumist poolkoksist. Märkimisväärne suurenemine toimus sulfaatioonide leostumise osas.

Antud töös leidis kinnitust fakt, et poolkoksist väljaleostuvate ainete kogus sõltub vedelik-tahke suhtest leostustestides, kusjuures L/S suhte kasvades leostunud aine kogused suurenesid. Samuti oli tulemustest näha, et mõju avaldas tulemustele põlevkiviõli tootmisprotsessi töörežiim ja selle stabiilsus, sest sellest sõltusid oluliselt poolkoki proovide omadused.

Välikatset näitasid poolkoki erinevates kihtides määratud parameetrite väärtuste vähenemist ajas, mis viitab veega lahustuvate anorgaaniliste ainete väljauhtumisele.

Seda kinnitas ka välitingimustes tekkinud leovee analüüs, kus oli näha leostuvate ainete kõrgeid kontsentratsioone. Samuti täheldati välikatsetes poolkoksi pindmise kihi rekarboniseerumist ajas, mille tulemusena poolkoksi pindmise kihi eluaatide pH oluliselt vähenes.

Tuginedes katsetulemustele leostumise uurimisel saab väita, et poolkoksi võib ladestada ka tavajäätmeprügilasse, kuna poolkoksist väljaleostuvate komponentide sisaldused jäid leostustestide, EVS-EN 12457-1:2002', EVS-EN 12457-4:2002' ja CEN/TS 14405:2004, tulemuste osas EL prügila direktiivis kehtestatud lubatud piiridesse.

SUMMARY

Oil shale semi-coke, which is the waste of oil shale retorting, is one of the major environmental problem of Estonia. It is classified as hazardous waste in Estonia. Currently it is being stored in semi-coke dumps in the North-East of Estonia, which are not in accordance with European Union requirements and must be closed in 2013.

The aim of the present study was to characterize inorganic components leaching from semi-coke, because leaching is the potential risk to the environment during the reuse or disposal of waste materials. One objective was to characterize the leaching of semi-coke in accordance to EU regulations in order to examine whether the semi-coke comply with the relevant waste acceptance criteria and determine which criteria the landfill for semi-coke must fulfill.

Oil shale semi-coke samples analyzed in the present study were obtained from Kiviõli Keemiatööstuse Ltd. The leaching tests used were based on EN-standard of European Committee of Standardization, EVS-EN 12457 'Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludge' and Standard CEN/TS 14405:2004, Characterization of waste – Leaching behavior tests – Up-flow percolation test (under specified conditions).

In present study the results from different leaching tests were compared and their utilization for semi-coke characterization was discussed.

Results showed that distinctive to semi-coke leachates were high pH (12-13) and electrical conductivity values, high content of Ca^{2+} ions and low content of organic compounds. The semi-coke treatment with CO_2 lowered amounts of leached components, except sulphate, which leached less in case of fresh semi-coke.

Based on the result of conducted test, with different L/S ratios and time frames, it can be said that the leaching of several components is controlled by solubility. It was also

noticed that the regime of technological process in oil production have significant roll for semi-coke properties and therefore also its leaching characteristics.

Based on the result of leaching tests it can be said that semi-coke meet the criteria for leaching limit values for hazardous waste acceptable in non-hazardous waste landfills.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Otsa, E., Tang, H., *Poolkoksi keskkonnaohtlikkuse määramine. Aruanne*. Eesti Keskkonnauuringute Keskus, Tallinn 2003
2. Otsa, E., Vili, S., Poolkoks kui ohtlik jääde, *Ohtlikud ained Eesti keskkonnas*, Eesti Keskkonnauuringute Keskus, 2003, 92-93
3. Rattas, M. kodulehekülj [http://lepo.it.da.ut.ee/~mrattas/] 05/2006
4. Saar, V., *Põlevkivi poolkoksi ladestamisel toimuvad muutused*, bakalaureusetöö, Tartu 2005.
5. Aarna, A. *Põlevkivi*. Tallinn, Valgus, 1989, 52-75
6. Kuusik, R., Kaljuvee, T., Vääveldioksiidi emissioon põlevkivi poolkoksi põletamisel, *Keskkonnatehnika* nr 3, 2003, 22-24
7. Heintalu, H., *Üldorgaanilise süsiniku määramine põlevkivi poolkoxis*, bakalaureusetöö, Tartu 2005
8. Viru Keemiagrupi keskkonnategevuskava, [http://www.vkg.ee/index.php?op=print&id=2122], 05/2006
9. Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., Hjelm, O., Nuutre, M., Loosaar, J., Ladestatava prügi leostustestimisalasest koostööst; *Keskkonnatehnika*, 5, 2003, 43-47)
10. *Ajakohastatud Ida- Virumaa jäätmekava*, AS Maves ja Ida –Virumaa Keskkonnateenistus, 2004
11. Keskkonnaministeeriumi Info ja Tehnokeskuse kodulehekülj, [http://www.keskkonnainfo.ee/jaatmed], 05/2006
12. *Poolkoksi ladestusalade keskkonnahinnang ja edasine tegevuskava. I etapp*. 2000, AS Maves
13. Keskkonnaministri 29. aprilli 2004. a määrus nr 38 (RTL 2004, 56, 938) Prügila rajamise, kasutamise ja sulgemise nõuded
14. Keskkonnatasude seadus (RT I 2005, 67, 512)
15. Truu, J., Talpsep, E., Vedler, E., Heinaru, E., Heinaru, A., Enhanced Biodegradation of Oil Shale Chemical Industry Solid Wastes by Phytoremediation and Bioaugmentation, *Oil Shale*, 2003, Vol.20, No. 3 SPECIAL, 421-428
16. Truu, J., Kärme, L. jt., Taimestiku ja looduslike mikroobide kooskasutamine saasteainete biodegradatsiooni võimendamiseks poolkoxis, *Kaasaegse Ökoloogia Probleemid, Eesti ökoloogia globaliseerivas maailmas*, Tartu, 2003

17. Keskkonna Investeeringute Keskuse koduleht
[http://213.180.19.90/static/body/files/186.PI_poolkoks.htm], 04/2006
18. Eesti Standard EVS-EN 12457-2:2003, Characterisation of waste – Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction), Eesti Standardikeskus, 2002
19. Eesti Standard CEN/TS 14405:2004, Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Up-flow percolation test (under specified conditions), Eesti Standardikeskus, 2004
20. Connell Luke D., Bell, Peter R. Moisture movement in spent oil shale waste dumps, FUEL, 1990, Vol 69, Septemer 1091-1094
21. Wildung, R.E., Bond, F. W., Gee, G. W., Nelson J. D., Oil Shale Solid Waste Diposal: Estimation of Embakment Physical Stability and Movement of Water Solutes; *Oil Shale the Environmantal Challenges II*, Colorado, 1982
22. Reevers, Turner jt, Modeling of Hydrologic Conditions and Solute Movement in Processed Oil Shale Waste Embankments Under Simulated Climatic Conditions, Topical Report, West Virginia, June 1992
23. Bell, P, R, F., Krol, A. A., Greenfield, P. F, Factors Controlling the Leaching of Major and Minor Constituents from Processed Rundle Oil Shale. *Wat. Res.*, 1986, 20, 6, 741-750
24. Brown, M., Brown, M. Solution Chemistry and Minerology of Spent Oil Shale Samples Subjected to Weathering Test, USA, 1991
25. *Üleriigiline jäätmekava*, Keskkonnaministeerium, Tallinn, 2002.
26. Euroopa Nõukogu prügiladirektiiv (1999/31/EÜ), 26. aprill 1999
27. Jäätmeseadus (RTI, 2004, 9, 52)
28. Euroopa Liidu Nõukogu otsus (2003/33/EÜ), millega kehtestatakse jäätmete prügilatesse vastuvõtmise kriteeriumid ja kord direktiivi 1999/31/EÜ artikli 16 ja II lisa kohaselt, 19. detsember 2002,
29. Washington State Department of Ecology, An Assessment of Laboratory Leaching Tests for Predicting the Impacts of Fill Material on Ground Water and Surface Water Quality. *A Report to the Legislature*, 12, 2003,
[<http://www.ecy.wa.gov/pubs/0309107.pdf>]

30. Harzia, H., *Tahkete jäätmete leostustestid ja nende kasutamine põlevkivi poolkoksi iseloomustamiseks*, bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, 2005
31. Eesti Standardikeskus, *Eesti standardite loetelu 01.01.2005* [http://www.evs.ee/pdf/kataloog/Kataloog_01_01_2005.pdf], 05/2006
32. EVS-ENV 12920:1999, Heitmete iseloomustamine. Eritingimuste heitmete leostumise käigu määramise metodoloogia, Eesti Standardikeskus, 1999
33. NORDTEST, Nordtest Method NT ENVIR 005, Finland, 11, 1995
34. Maastik, A., j. Kajander, Heinonen, P., Hyvärinen jt, *EnDic 2004*; Environment Institute, Helsinki, Tartu, 2004.
35. Eesti Standard EVS-EN 12457-4:2002, Characterisation of waste – Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction), Eesti Standardikeskus, 2002
36. Eesti Standard EVS-EN 12457-3:2002, Characterisation of waste – Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction), Eesti Standardikeskus, 2002
37. Eesti Standard EVS-EN 12457-1:2002, Characterisation of waste – Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction), Eesti Standardikeskus, 2002
38. *Keskkonnaanalüüsi praktikumi juhendid*, Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool, 1999
39. AOAC Official Methods of Analyses 973.57, SO_4^{2-} määramise turbidimeetriline meetod, OÜ Tartu Keskkonnauuringud
40. *Kvaliteedijuhend 1*, EKUK Virumaa filiaal Kohtla-Järve keemialabor, TJ 17 Sulfiidide määramine vees. Tiitrimetriline meetod, väljaanne 2, 2002
41. Koel, M., Bungler, J., Overview of Program on us – Estonian Science and Tehnology Cooperation on Oil Shale Research and Utilization (Strategic Importance of Oil Shale Studies for Estonian and USA), Estonian Oil Shale, 1999
42. Reddy, K. J., Gloss, S P., Wang, L Reaction of CO with alkaline solid wastes to reduce contaminant mobility. *Wat. Res.*, 1994, 28, 6, 1377-1382