

TARTU ÜLIKOOL  
Füüsika-keemiateaduskond  
Füüsikalise keemia instituut

HEDI HARZIA  
**PÕLEVKIVI POOLKOKSI LEOSTUSKÄITUMISE UURIMINE:  
VÄÄVLIÜHENDITE LEOSTUMINE**  
Magistritöö

Juhendaja: Ph.D. Kaja Orupõld

TARTU  
2007

<b>SISSEJUHATUS.....</b>	<b>3</b>
<b>1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....</b>	<b>4</b>
1.1. Põlevkivi.....	4
1.2. Põlevkivi poolkoks ja selle põhjustatud probleemid.....	7
1.3. Väävel põlevkivis ja poolkoksis.....	12
<b>2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....</b>	<b>17</b>
2.1. Materjal ja meetodid.....	17
2.1.1 Põlevkivi poolkoksi leostustestimine.....	17
2.1.2 Poolkoksi eluaatide keemiline analüüs.....	18
2.1.3. Tahke poolkoksi analüüs .....	19
2.2. Tulemused ja arutelu.....	20
2.2.1. Tahke poolkoksi analüüs.....	20
2.2.2. Poolkoksi leostuvuse uurimine loksutustestidega.....	21
2.2.3. Poolkoksi leostuskäitumine kolonntestides .....	24
<b>KOKKUVÕTE.....</b>	<b>27</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>28</b>
<b>KASUTATUD KIRJANDUS.....</b>	<b>29</b>

## SISSEJUHATUS

Eestis on peamiseks maavaraks põlevkivi, mida on juba üle 80 aasta kaevandatud ja töödeldud. Väga kahjulikuks elemendiks põlevkivis nii ökoloogiliselt kui ka tehnoloogilistel kaalutlustel on väävel. Väävliühendid kiirendavad tehnoloogiliste seadmete korrosiooni. Osa väävliühendeist lendub põletamisel ja saastab atmosfääri, termilisel töötlemisel lähevad nad ka vedelproduktidesse, gaasi ja poolkoksi. Kõrge väävlisisaldus on üheks peamiseks piiravaks teguriks põlevkivide kasutamisel, sest olemasolevad väävli ärastamise tehnoloogiad vedelproduktidest ei ole piisavalt efektiivsed. Väävli sisaldus erinevate leiukohtade põlevkivides võib olla väga erinev - protsendi murdosast kuni 8...10%-ni. Kukersiidis on väävli sisaldus madal – alla 2%, ja on esindatud põhiliselt sulfiididega (60...80 %), vähem sulfaatide ja orgaaniliste väävliühenditega [1].

Antud töö eesmärgiks on uurida põlevkivi poolkoksi väävlisisaldust ja analüüsida väävliühendite leostumist sellest. Teema on aktuaalne, sest mitmed väävliühendid on potentsiaalselt ohtlikud keskkonnale ning seetõttu on nendega seotud muutuste kirjeldamine oluline. Töös käsitletakse Kiviõli Keemiatööstus OÜ-s tekkiva poolkoksi leostuskäitumist erinevate leostustestidega ja saadud tulemuste alusel iseloomustatakse poolkoksi omaduste muutumise mõju väävliühendite leostumisele. Põlevkiviga generaatorprotsessis ning poolkoksiga generaatorist väljutamisel ja ladestus aja jooksul toimuvate muutuste teadmine ning nendega arvestamine võimaldab rakendada optimaalset jäätmekäitlus- ja ladestustehnoloogiat poolkoksi keskkonnaohtlikkuse vähendamiseks.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Põlevkivi

Põlevkivi on akvageense (veekeskkonna) tekkega terrigeense või karbonaatse koostisega settekivim, mis sisaldab 10...70% süngeneetilist (üheaegselt settega tekkivat) sapropeelset orgaanilist ainet (OA) [1].

Põlevkivid on maailmas laialt levinud ületades nafta tagavarusid mitmekümnekordselt [2]. Leiukohti on teada üle 600 ja enam kui 30 riigis kõikidel kontinentidel. Enamik leiukohti on koondunud suurematesse levilatesse nagu Balti, Volga, Vahemere, Green River jt [1]. Käesoleval ajal kaevandatakse põlevkivi Eestis (Aidu, Narva, Estonia ja Viru kaevanduses), Venemaal, Hiinas, Austraalias ja Saksamaal. Eestis on põlevkivi kaevandatud enam kui 80 aasta jooksul 1 miljard tonni [2, 3].

Põlevkivi üldtunnustatud klassifikatsioon puudub ja kivimi nimetused erinevad piirkonniti. Ainuüksi Eestis leidub mitmeid erinevaid põlevkivi kihte, kuid ainuke tootmisväärne põlevkivi on Kukruse lademe põlevkivi ehk kukersiitpõlevkivi. Erinevate leiukohtade põlevkivid erinevad oluliselt, ka ühe leiukoha kihtide koostis võib märgatavalt varieeruda [4]. Koostise ja kvaliteedi erinevus on tingitud põlevkivi tekke erinevustest: kliima, settebasseini sügavuse, orgaanilise ja mineraalse lähtematerjali suhtelise koostise ja terasuse ning järgnevate muutumistingimuste suurest mitmekesisusest [1]. Kukersiit on oma kvaliteedi poolest (suhteliselt kõrge kütteväärtus ja õlisaagis, omapärane õli, väike väävlisisaldus ja niiskus) üks parimaid põlevkive maailmas [4].

Kukersiit on segakivim, mis koosneb kolmest süngeneetiliselt tekkinud põhikomponendist: orgaanilisest (OA), karbonaatsest (KM) ja terrigeensest (TM) materjalist. Viimased kaks moodustavad kivimi mineraalse osa. OA sisaldus eesti kukersiitikihtides kõigub 10-65%ni, (kaevandatav tootsa kihi kaalutud keskmine OA sisaldus on stabiilselt vahemikus 30-40%), KM 20-70% ning TM 15-60% [1, 4, 5, 6]. OA settekivimites koosneb kerogeenist (polümeersetest orgaanilistest ainetest, mis ei lahustu orgaanilistest solventides) ja bituumenist (lahustub orgaanilistes lahustites). Põhilise osa moodustab kerogeen [7]. Orgaanilise, karbonaatse ning terrigeense osa koostist on toodud tabelis 1 [8] ning tabel 2 näitab kukersiidituha mikroelementide keskmist sisaldust [9].

**Tabel 1** Eesti põlevkivi orgaanilise ja mineraalse osa (liivsavi ja karbonaatne osa) keemiline koostis [8].

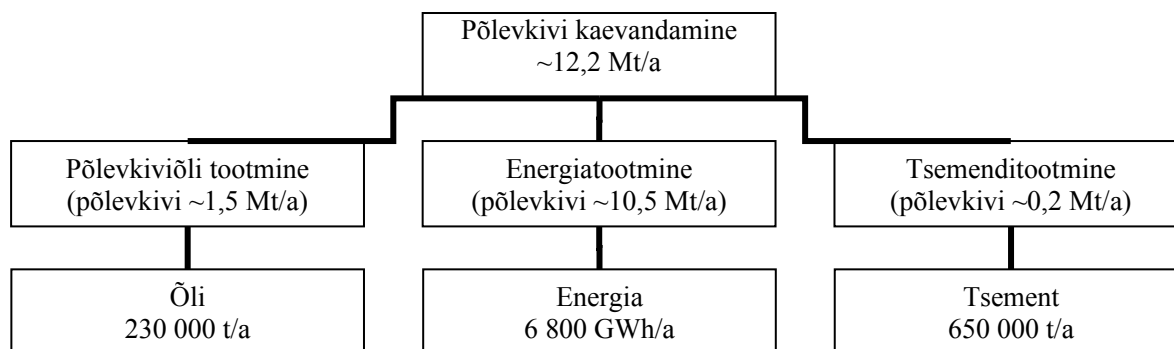
Orgaaniline osa		Liivsavi		Karbonaatne osa	
Komponent	Kogus %	Komponent	Kogus %	Komponent	Kogus %
C	76,0 - 77,5	SiO <sub>2</sub>	59,8	CaO	48,1
H	9,4 - 9,9	CaO	0,7	MgO	6,6
S	1,2 - 2,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,1	FeO	0,2
N	0,2 - 0,5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	CO <sub>2</sub>	45,1
Cl	0,5 - 11,0	TiO <sub>2</sub>	0,7		
O	9,0 - 11,0	MgO	0,4		
		Na <sub>2</sub> O	0,8		
		K <sub>2</sub> O	6,3		
		FeS <sub>2</sub>	9,3		
		SO <sub>3</sub>	0,5		
		H <sub>2</sub> O	2,6		

**Tabel 2.** Mikroelementide keskmine sisaldus kukersiidi tuhas [9]

Element	Ühik	Sisaldus
<b>As</b>	<b>mg/kg</b>	7,6
<b>Ba</b>	<b>mg/kg</b>	140
<b>Cr</b>	<b>mg/kg</b>	37,5
<b>Cu</b>	<b>mg/kg</b>	17
<b>Mo</b>	<b>mg/kg</b>	3
<b>Ni</b>	<b>mg/kg</b>	21
<b>Pb</b>	<b>mg/kg</b>	23,5
<b>Zn</b>	<b>mg/kg</b>	48,7
<b>Cd</b>	<b>mg/kg</b>	4
<b>Hg</b>	<b>mg/kg</b>	0,1
<b>Sb</b>	<b>mg/kg</b>	0,5
<b>Sr</b>	<b>mg/kg</b>	151

Põlevmaavaradest mängis maailma energeetilises bilansis möödunud sajandi esimesel poolel tähtsamat rolli kivisüsi, teisel poolel nafta ja maagaas. Tulevikus naftavarude kahanedes tuleb vedelkütuse tootmiseks kasutusele võtta üha rohkem alternatiivseid allikaid, sh. looduslik bituumen (raske nafta, malta, asfalt) ja põlevkivi. Kuna teadaolevates bituumeni ja põlevkivi leiukohtades ületab sellest saadav „tehisnafta” ressurs mitmeid kordi loodusliku nafta ressursi, on ka huvi nende vastu viimasel ajal tõusnud [1].

Eesti põlevkivi tööstuse materjali liikumine 2003. aastal avaldatu näitel on toodud joonisel 1 [10].



**Joonis 1.** Materjali liikumine eesti põlevkivitööstuses [10].

Kukersiidist saadav õli erineb oma koostise poolest naftast olles paljude ühendite segu: alkaanid, alkeenid, aromaatsed süsivesinikud (~35%), karboksüülhapped (~25%), hapnikuühendid (~35%), väevliühendid (~5%). Hapnikuühenditest on peaaegu pooled fenoolid. Põlevkiviõli keskmine elementkoostis on toodud tabelis 3. Õli koostis võib erineda mõnevõrra olenevalt utteagregaadist, temperatuurirežiimist, põlevkivi kvaliteedist [4].

**Tabel 3.** Põlevkiviõli keskmine protsentuaalne elementkoostis [11, 12].

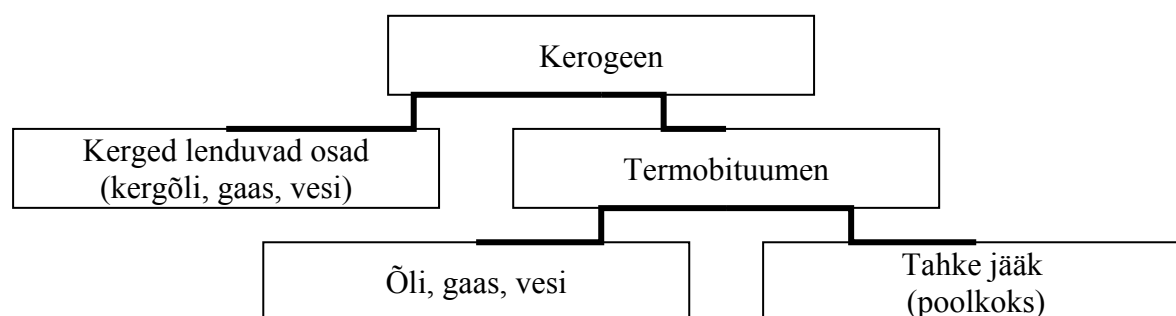
Element	Kogus %
C	81,7
H	10,5
O	6,8
N	0,3
S	0,7

I

Põlevkivi kaevandamise ja töötusega kaasnevad ka erinevad keskkonnaprobleemid, mis avaldavad mõju maastikule, lito-, hüdro- ja atmosfäärile ning elanike tervisele [4]. Mõju maastikule väljendub kaevandus- ja/või jäätmete ladestuskoha saastumisega, maastiku muutumisega (avamaakaevandused, nn tehismäed). Atmosfääri mõjutavad erinevate osakeste, SO<sub>2</sub> ning NO<sub>x</sub> emissioonid. Keskkonnaohtlikud võib olla ka protsessi-, leostus- ja nõrgvesi prügilatest [10].

## 1.2. Põlevkivi poolkoks ja selle põhjustatud probleemid

Põlevkivi termiliseks töötlemiseks on Eestis kasutatud erinevaid uttesüsteeme, millest kõige efektiivsemaks ja töövõimelisemaks tükipõlevkivi utteagregaadiks on vertikaalne generaator- „Kiviter”, mille läbilaskevõime on 200 kuni 1000 tonni ööpäevas ning töödeldakse tükkpõlevkivi suurusega 25 – 125 mm [1, 13]. Protsess seisneb põlevkivi utmises generaatoris (püstretortides) gaasilise soojuskandja temperatuuril 800 - 900°C põikvoolus. Põlevkivi termilisel lagundamisel saadusteks on õli, vesi ja generaatorgaas ning töötlusjäägiks poolkoks [13]. Orgaanilise osa jaotumine põlevkivi utmise käigus on toodud joonisel 2 [10]. Kirjeldatud tehnoloogia kohaselt tekib 1 tonni toorkivi kohta enam kui 0,8 tonni tahket tootmisjääki- poolkoksi, mis sisaldab 25-30% vett [13].



**Joonis 2** Kukersiidi orgaanilise osa jaotumine termilisel töötlemisel (utmisel) [10].

Põlevkivi poolkoks on must teraline aluseline (pH 10-13) aine, mille koguproovist niiskust on 35-44% ja kuivainet 56-65%. Kuivaine koosneb orgaanilisest (10-15%) ja mineraalsest osast (85-90%) [1, 15]. Mineraalne osa koosneb (vähenevas järjekorras) CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> [16]. Kiviõli ja Kohtla-Järve poolkoksi keemiline koostis on toodud tabelis 4 [17].

**Tabel 4.** Kiviõli ja Kohtla-Järve poolkoksi keemiline koostis [17]

Komponent	Ühik	Kiviõli		Kohtla-Järve
		Värske poolkoks	< 20 a. poolkoks	Värske poolkoks
Ag	µg/kg	90	58	123
B	mg/kg	10	0,2	0,6
As	mg/kg	4	8	11
Cd	mg/kg	0,1	0,1	0,1
Cr	mg/kg	36	34	43
Cu	mg/kg	6	6	11

<b>Hg</b>	<b>µg/kg</b>	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<b>Mo</b>	<b>mg/kg</b>	5	4	5
<b>Ni</b>	<b>mg/kg</b>	22	21	23
<b>Pb</b>	<b>mg/kg</b>	38	42	42
<b>Se</b>	<b>µg/kg</b>	20	3	24
<b>V</b>	<b>mg/kg</b>	26	27	34
<b>Zn</b>	<b>mg/kg</b>	25	27	37

Ohtlikuks jäätteks liigitatud poolkoks põhjustab sotsiaal-esteetilisi, majanduslikke ja keskkonnaprobleeme. Esimeste hulka tuleks arvata suurte mustade tuhamägede jätkuvat kasvu. Ida-Virumaal Kohtla-Järvel ja Kiviõlis on kaks poolkoksiladestut [14]. Kohtla-Järve poolkoksiladestu ja tuhaväljaku 170 hektarile on ladestatud üle 70 mln tonni poolkoksi ning antud prügilaga külgneb tuhaväli, mille pindalaks on 65,09 ha ja jäätmeid on seal ca 10 mln tonni. Tegutseva Kiviõli poolkoksi prügila pindala on 35 ha ja sinna on ladestatud ca 15 mln tonni jäätmeid: poolkoksi 13 mln tonni ja põlevkivi koldetuhka 1,2 mln tonni [18].

Poolkoksi keskkonnaohtlikkus tuleneb eelkõige senisest ladestustehnoloogiast. Generaatorist väljuv poolkoks vastab ohtlike ainete sisalduse poolest tööstusterritooriumi pinnase kohta kehtestatud piirnormidele [19]. Kohtla-Järvel ja Kiviõlis on poolkoksi prügilatesse ladestatud ka muid põlevkiviõli tootmisega kaasnevaid jäätmeid, nagu näiteks fuussid (pigijäätmed) [20]. Pigijäätmed kallati nõlvast alla ja kaeti poolkoksiga. Fuusside ladestamise täielik lõpetamine on esmaseks eelduseks nende seniste ladestuspaikade isoleerimiseks ning pinna- ja põhjavee kvaliteedi parandamiseks tööstuspiirkonnas. Kohtla-Järvel on ladestatud lisaks veel suitsugaaside puhastamise jääke, happegudroone (tekkinud benseeni ja tolueeni tootmisel). Samuti on sinna ladestatud ka Velsicol Eesti AS ja Nitrofert AS bensoehappe ja karbamiidi ning muude keemiasaaduste tootmisel tekkinud jäätmeid [21].

Praktiliselt kogu tekkiv poolkoks ladestatakse prügilatesse. 1990ndate aastate alguses alustati komposti (Viru Ramm) valmistamise katsetusi. Viru Ramm koostisosad on poolkoks ja turvas, millele on täiendavalt lisatud sealäga ja aktiveeritud vett. Kiviõli Keemiatööstus OÜ alustas 2002. a rekultiveerimisaine tootmist, kus poolkoksi segati turbaga vahekorras 1:1. Kiviõli Keemiatööstuse OÜ-s püüti aastatel 2002-2004 taaskasutada üle 100 000 tonni poolkoksi, seda segus turbaga ladestu katmiseks. Tegelikult taaskasutamist ei toimunud ja nimetatud segu (rekultiveerimisaine) paigutati vahekihtidena poolkoksi ladestusse. Uuritud on poolkoksi edasist põletamist või koospõletamist [21]. Poolkoksi proovipõletamisi on

tehtud aastatel 2001 - 2004. Põlevkivi poolkoksi on Kunda Nordic Tsemenditehases teoreetiliselt võimalik põletada kuni 100 000 t/a. Kasutamist piirab talvel suur niiskus (veesisaldus), peamiselt siiski aga praktiline majanduslik arvestus kütteväärtuse seisukohalt. Poolkoksi energiasisaldus on nii madal, et selle põletamiseks kulub tavalisest rohkem energiarikkaid primaarkütuseid (eeskätt kivisütt või naftakoksi), seepärast ei olnud otstarbekas 2005.a enam poolkoksi kasutada [22].

Kohtla-Järvel on ülesandeks võetud poolkoksi ladestuspaiga nõuetele vastavaks viimine Euroopa Liiduga liitumislepingus märgitule (16. juuli 2009.a). Käesolevaks ajaks on juba koostatud uue prügila eelprojekt, mille kohaselt tuleb uus prügila olemasoleva ladestuspaiga laugele nõlvale ja tema põhiliseks omapäraks on muutused ladestustehnoloogias. Poolkoksi hakatakse ladestama 0,5 m paksuste kihtide kaupa, mis tihendatakse vahetult peale transporti. Poolkoksis koheselt algav mineraali – ettringiit  $[Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O]$ - teke seob poolkoksis oleva niiskuse ja vähendab olulisel määral vee filtreerumist läbi poolkoksi, mistõttu on praktiliselt välistatud sademevee imbumine ladestatud poolkoksi. Samas on uuringud näidanud, et poolkoksi ladestamisel tekkiv tsemendimineraal ettringiit ei ole püsiv – see laguneb või lahustub [21, 23].

Kohtla-Järvel näeb kava ette ka tuhamägede nõrgvete kogumissüsteemi korrastamist, et vältida nõrgvete imbumist sadevete kraavidesse ja viia miinimumini puhaste sadevete pumpamine koos nõrgvetega puhastusele [23]. Poolkoksimägedest leostub päevas 6000-7000m<sup>3</sup> vett, mis on suure ohtlike ainete sisaldusega [24]. Kirde-Eesti õlitööstuste ja jäätmemägede ümbruses on põhjavesi reostunud põlevkiviõli ja fenoolidega mitmetel ruutkilomeetritel, kohati on reostus levinud ka Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihti [20]. Kirjanduse [24] andmeil on nõrgvees leitud 300-500mg/l fenooli ja suhteliselt stabiilset 5-metüülresortsinooli ja *p*-kresooli, sulfiidioone, polüaromaatseid süsivesinikke ning teisi toksilisi komponente, mis on ümbritseva keskkonna suurimaks saasteallikaks.

Prügila sulgemisprojekti raames tehti kuumenemiskollete uuring, mille käigus mõõdeti maksimaalseks temperatuuriks väljuvate gaaside puhul 92°C ning mägede sees 87.3°C. Vee olemasolu on kuumenemisreaktsiooniks vajalik eeltingimus ning kõrgemal vee keemistemperatuurist reaktsioon peatub. Kuumenemine tekib juhul, kui energia tootmine ületab selle tarbimise ja ärakande. Võimalikeks energiaallikateks on keemilised reaktsioonid poolkoksi anorgaanilises osas (näiteks hüdratiseerumise ja kristallisatsiooni käigus vabanev

energia), keemilised eksotermaalsed muutused poolkoksi orgaanilises osas (anaeroobsed protsessid), poolkoksi orgaanilise osa reageerimine hapnikuga, mis võib olla mikroorganismide poolt katalüüsitud või keemiline (põlemis-)protsess. Suure tõenäosusega on kuumenemist vältinud poolkoksi jahutamine ja uhtmine veega, mis iseenesest põhjustab tugevat pinna- ja põhjaveereostust, kui pole täies mahus garanteeritud uhtvee ringlus. [21].

Kuumenemisel ja mitte-kuumenemisel on erinevad mõjud keskkonnale. Kuumenemise tulemusena aurub enamuse poolkoksi infiltreeruvast veest ning kuumenenud mäemassi mõju veereostuse seisukohast on väga väike, lisaks oksüdeerub poolkoksi orgaaniline aine ning sisuliselt toimub poolkoksi ohtlikkuse vähendamine ning kahjutustamine. Samas kuumenemine eraldab gaase (veeaur, metaan, süsinikoksiid, väävelvesinik, dimetüülsulfiid) ja takistab kuhjatud materjali sulfaatse tsementeerumise teket ning vähendab juba olemasolevat tsementeeritust, halvendades geotehnilisi omadusi (eriti järskude nõlvade püsivuse seisukohalt). Kohtla-Järve ladestul teostati 2006. aastal õhuheitmete mõõtmised, mille tulemusel leiti, et ladestu vanade osade kuumenemiskolletes toimub tõenäoliselt intensiivne sulfaatide redutseerimine. Selle tagajärjel ka vesiniksulfiidi emissioon 0,214 mg/m<sup>2</sup> sekundis. Seega ligikaudse kuumenemiskollete pindala järgi (1000...1200 m<sup>2</sup>) võib aastane kogus hinnanguliselt olla ca 8 tonni. Kuumenemine võib anda tõuke põlengute tekkeks, eriti juhul, kui kuumenemine haarab lisaks poolkoksile muid mägedesse kuhjatud jäätmekivi (näiteks töötlemata põlevkivi, muud tööstusjäätmekivi) [21].

Keskkonnaministeerium tellis Eesti Keskkonnauuringute Keskuselt uuringu saamaks teada, mis komponente sisaldab poolkoks ja nende muutumist ajas ning kas tegu on ohtliku või tavajäätmega. Uuringu tulemustest selgub, et ohtlikele jäätmekividele iseloomulike omadustega on vaid värske poolkoks, kuid vanemat (umbes kümme aastat seisnud) poolkoksi võib lugeda mitteohtlikuks ehk tavajäätmeks. See tähendab seda, et vanade poolkoksijäätmekivide korrastamiskavade koostamisel peab arvestama erinevate nõlvade vanust. Poolkoksi vesileotise pH oli värskel poolkoksil ligi 12 ja umbes kümme aastat seisnud poolkoksil 10. Õlijääke sisaldab poolkoks 0,6-5 %. Uuringud näitasid ka seda, et poolkoksi mineraalosa, mille analüüsitud komponentide sisaldused on üsna tavalised Eesti savikate karbonaatkivimite jaoks, võib keskkonda pikaajaliselt eraldada soolasid, eriti vees lahustuvaid sulfiide. Tähelepanu väärib suhteliselt suur vääveli sisaldus (1.7 -2.1 %). Poolkoksi puhul pole probleemi raskmetallide ega polüaromaatsete süsivesinikega. Kirjanduse ja tehtud analüüside alusel poolkoksi mineraalosa ja selle komponentide

omadused ei tohiks üldjuhul tingida jäätmete määramist ohtlikena. Uuringus leiti, et põhjalikumalt tuleks uurida sulfiidide sisaldust (0,3-1,1 g/kg) poolkoksis ja nende võimalikke keemilisi muundumisi prügilates [15].

Ohtlike jäätmete prügilates vastuvõetavate jäätmete vastuvõtukriteeriumidega määratakse Euroopa Liidu tasandil leostuvuse piirväärtused granulaarsete jäätmete suhtes. Leostuvuse piirväärtusi, mis arvutatakse vedeliku/tahke aine suhte (L/S) 2 l/kg ja 10 l/kg juures mõõdetava aine leostuva osa koguhulgana.  $C_0$  (nõrgtesti esimene eluaat suhte L/S = 0,1 l/kg juures) väljendatakse otseselt ühikutes mg/l. Granulaarsete jäätmete hulka kuuluvad kõik jäätmed, mis ei ole monoliitsed. Liikmesriigid määravad, milliseid testimismeetodeid ja nendele vastavaid piirväärtusi tuleks kasutada. Monoliitsete jäätmete kriteeriumid tuleb kehtestada liikmesriigi tasandil, et tagada samasugune keskkonnakaitse tase, nagu on ette nähtud järgnevalt Tabelis 5 nimetatud piirväärtustega [25].

**Tabel 5.** Leostuvuse piirväärtused loksutustestides (L/S= 2 ja 10 l/kg) ning nõrgtesti esimese eluaadi kontsentratsioon  $C_0$  [25].

<i>Komponendid</i>	<i>L/S = 2 l/kg</i>	<i>L/S = 10 l/kg</i>	<i>C<sub>0</sub> (nõrgtest)</i>
	<i>mg/kg kuivainest</i>	<i>mg/kg kuivainest</i>	<i>mg/l</i>
As	6	25	3
Ba	100	300	60
Cd	3	5	1,7
Cr koguhulk	25	70	15
Cu	50	100	60
Hg	0,5	2	0,3
Mo	20	30	10
Ni	20	40	12
Pb	25	50	15
Sb	2	5	1
Se	4	7	3
Zn	90	200	60
Kloriid	17 000	25 000	15 000
Fluoriid	200	500	120
Sulfaat	25 000	50 000	17 000
DOC*	480	1 000	320

TDS**	70 000	100 000	—
-------	--------	---------	---

\* Kui jäätmed ei vasta DOCi 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 DOCi vastuvõtukriteeriumidele vastavaks, kui selle määramise tulemus ei ole suurem kui 1000 mg/kg (prEN 14429 põhinev esialgne meetod on olemas).

\*\* TDSi koguväärtusi võib teise võimalusena kasutada sulfaadi- ja kloriidiväärtuste asemel.

Lisaks leostuvuse piirväärtustele peavad ohtlikud jäätmed vastama järgmistele täiendavatele kriteeriumidele: TOC (orgaanilise süsiniku sisaldus) väärtus 6% (kui seda väärtust ei saavutata, võib pädev asutus lubada suuremat piirväärtust juhul, kui DOCi väärtus, mis saadakse suhte L/S=10 l/kg puhul materjali enda pH juures või pH väärtuse 7,5 – 8,0 juures, ei ületa 1000 mg/kg) ning ANC (happe neutraliseerimise võime), mille väärtus vajab edasist hindamist [25].

### **1.3. Väävel põlevkivis ja poolkoxsis**

Väävli sisaldus põlevkivides on väga erinev – protsendi murdosadest 8-10%-ni [1]. Kukersiidis on väävli sisaldus madal (alla 2%) ja on põhiliselt esindatud (60-80%) sulfiididega (püriit, markasiit), vähem sulfaatide (alla 6%) ja orgaaniliste ühenditena (10-30%) [4]. Sulfiidne ja orgaaniline väävel on põlevväävliid. Väävliühendid põlevkivi termilisel töötlemisel võivad lenduda ja saastada atmosfääri või sattuda vedelatesse produktidesse. Sageli jääb kõrge väävlisisaldus üheks peamiseks paljude põlevkivide kasutamist piiravaks teguriks, kuna olemasolevad väävli ärastamise tehnoloogiad ei ole piisavalt efektiivsed [4].

Maailma erinevate põlevkivide (Venemaa, Usbekistan, Ukraina, Maroko, Jordaania, Süüria ja Brasiilia) koostiste uurimise [26] käigus leiti, et nende üldväävli sisaldus varieerus suhteliselt palju, jäädes vahemikku 1,77 - 6,0%, orgaanilise väävli sisaldus oli 0,15 - 5,13%. Samas töös analüüsiti ka Eesti kukersiiti. Üldväävli koguseks kuivainest saadi 1,9%, 0,05% olid sulfaadid, 1,3% püriit ja orgaaniline väävel 0,55%. Uuritud põlevkivis oli kuivainest

33% orgaanilist materjali. Seega sulfiidse (68%), sulfaatse (3%) ja orgaanilise väävli (29%) kogused langevad kokku eelpooltoodud andmetega kukersiidi kohta.

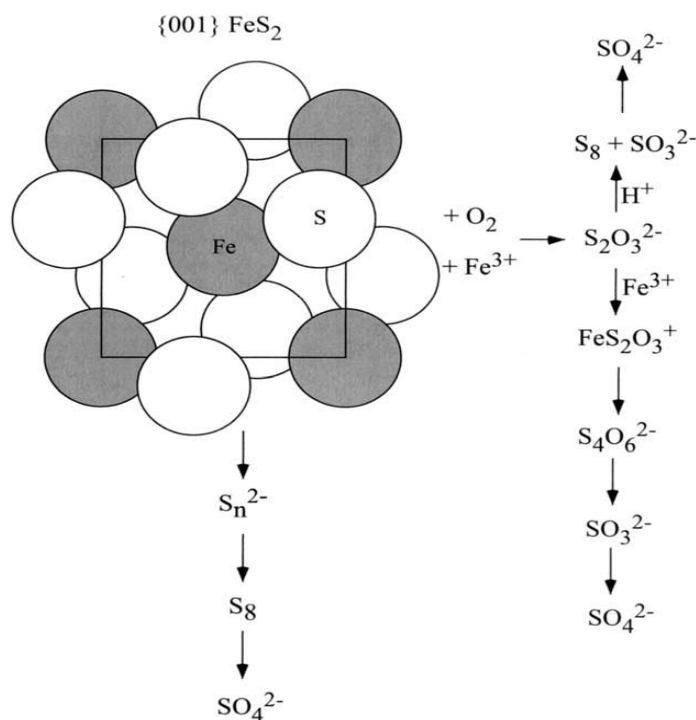
Green River põlevkivi (milles 68% püriitset, 2% sulfaatset ja 30% orgaanilist väävlit) uurides on leitud, et hinnanguliselt jaotub väävel pärast utmist kolme erineva produkti vahel järgmiselt: 0,7 osa poolkoxsis, 0,1 osa õlis ja 0,2 osa gaasis. Väävli jaotumine sõltub selle sisaldusest põlevkivis, tükkpõlevkivi suurusel ning utmise käigus lisatud gaasi olemasolust. Orgaanilise väävli osas on teadmata, kas see on pärast pürolüüsi suurema tõenäosusega gaasi, õli või tahke jäägi koostises. Samuti on teadmata palju anorgaanilisest väävlist pürolüüsil kandub üle õli koostisse [27, 28].

Põlevkivi utmisel Kiviter-protsessis toimuvad väävli erinevate vormidega samuti märgatavad muutused. Püriit-, sulfaat- ja orgaanilisele väävlile lisandub sulfiidne väävel. Mölder jt [29] andmeil jääb rohkem kui 50% põlevkivis olnud väävlist tahkesse jääki- poolkoxsi. Nende andmetel väävel poolkoxsis esineb suuremalt jaolt raudsulfiidi ja kaltsiumsulfiidina. Teistes uuringutes on aga leitud, et poolkoxsis on üldväävel jagunenud suhteliselt ühtlaselt kõigi nelja väävlivormi vahel olles 18,5%–31,3% [13].

Põlevkivis olevast väävlist enamus on püriidi koostises. Joonisel 3 on illustreeritud mõned peamised püriitse väävli oksüdeerumise teed looduses [30-35]. Peamine väävlireaktsioon põlevkivi pürolüüsil allika [27] andmeil on:

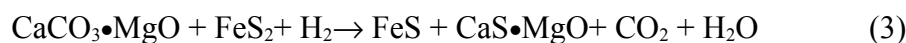
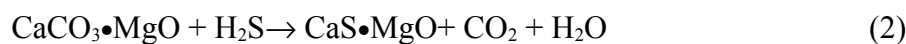


Reaktsioon (1) kulgeb madalal temperatuuril ja lubab oletada, et enamus väävlit jääb poolkoxsi koostisse [27].

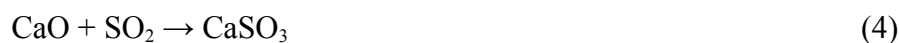


**Joonis 3.** Üldistatud diagramm püriidi oksüdeerumisest [30-35]

Kirjandusallika [36] andmeil on sulfiidide teke oluliselt seotud dolomiidi esinemisega tooraines ja osalise lagunemisega utmise käigus. Toimuvad reaktsioonid on vastavalt:



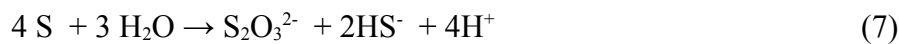
Kukersiidiga seotud uuringutes on näidatud, et sulfiidide sisaldus poolkooksis on otseselt seotud  $\text{CaO}$  tekkega  $\text{CaCO}_3$  lagunemisel [37]. Värsketes utmisjääkides esineb väävel peale raudsulfidi ka kaltsiumsulfiidina. Karbonaatide lagunemise tulemusena võib olla seotud ka  $\text{SO}_2$ , kas  $\text{CaS}$  või  $\text{CaSO}_4$ -na [28, 38]:



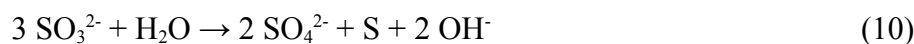
Poolkooksis olev sulfiidne väävel sattub poolkoksi generaatorist väljumisel kokku veega ja õhu kätte, tingimustesse, milles sulfiidid on suhteliselt ebapüsivad. Sulfiidide oksüdatsioon sulfaatideks vee keskkonnas võib kulgeda mitmete vaheproduktide moodustumisega [39]. Nendeks võivad kirjanduse andmeil olla polüsulfiidid, elementaarne väävel, tiosulfaat, tetratioon, sulfit [39-41]. Ühtede või teiste nimetatud ühendite tekkimise osatähtsus sõltub oluliselt teistest ionidest, keskkonna pH-st, temperatuurist jne. Mitmete uuringute

tulemusena on leitud, et just tiosulfaat võib olla aluselises keskkonnas stabiilseks vaheproduktiks sulfiidse väavli oksüdatsioonil sulfaatseks [39, 41].

Tiosulfaat võib moodustuda lahustunud sulfiidi mittetäielikul oksüdeerumisel, mis toimub ka lühiajalisel kokkupuutel hapnikuga. Uuringutest selgub ka, et tiosulfaat võib tekkida erinevate reaktsioonide tulemusena. Aluselises keskkonnas temperatuuril alla 250°C elementaarse väavli reageerimisel hüdroksiidiga tekib tiosulfaat vastavalt võrrandile (7) [42, 43] ja näiteks sulfitiooni ja elementaarväavli reageerimiselt keevas vees vastavalt võrrandile (8) [44].



Kuigi tiosulfaat võib kiiresti tekkida läbi väavli hüdrolyüüsi, sõltub selle püsivus lahuses väga palju lahuse pH-st [43, 45-47]. Tiosulfaat on stabiilne aluselistes lahustes, happelistes lahustes toimuvad järgmised reaktsioonid [48]:



Joonis 3 kohaselt peaks tiosulfaat püriidi oksüdeerimisel olema „lahkuv grupp”, mis omakorda oksüdeerub polütionaatideks või elementaarseks väavliks ja sulfitiks [30-35].

Tiosulfaadi mõõtmiskatseid poolkoksis või poolkoksi nõrgvees on vähe. Huvi tiosulfaadi kohta poolkoksis on mõjutatud asjaolust, et tiosulfaat võib olla tähtis vaheühend sulfaadi ja lahustunud sulfiidi vahel [49-51]. Mölder jt [29] on näidanud, et FeS ja CaS kokkupuutel veega ja hapnikuga oksüdeeruvad, paralleelselt toimub tiosulfaadi ja sulfaadi teke.

Poolkoksi keskkonnaohtlikkuse aruanne [15] sisaldab poolkoksiga tehtud leostustestide tulemusi. Poolkoksi proovidest määrati destilleeritud veega väljapestava soola sisaldust ning leiti, et Viru Keemia Grupp AS poolkoksis on veeslahustuvaid sulfiide 245-626 mg/kg ja Kiviõli Keemiatööstus OÜ proovides 7750-11000 mg/kg. Samas iseloomustatakse ka Viru Keemia Grupist pärit poolkoksi nõrgvett, kus 1999.aastal oli sulfaate keskmiselt 658mg/l ja 2000.aastal 522 mg/l.

Väavliühendite leostumise erinevus võib olla tingitud poolkoksi erinevatest omadustest kuid ka vastavate leostustestide tingimused mõjutavad tulemusi. Leostamisel saadavaid tulemusi

mõjutavateks teguriteks on kokkupuuteaeg, vedelik tahke suhe (L/S), pH, redokstingimused keskkonnas, proovi suurus, orgaaniliste saasteainete leostumine, jäätmete ja eluendi segamine ja temperatuur [52-54].

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1. Materjal ja meetodid

Käesolev magistritöö on üheks osaks Tartu Ülikooli Füüsikalise keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli uurimistööst põlevkivi termilise töötlemise jäätmete omaduste ja sobivate ladestamis- või käitlemistehnoloogiate selgitamisel. Uuritud poolkoksi proovid saadi Kiviõli Keemiatööstuse OÜ-st. Võrdlusena uuriti ka Kohtla-Järvelt AS Viru Keemia Grupp pärit poolkoksiproovi. Proovid (12-13 kg) võeti üksikute (erinevate) generaatorite tuhataldrikutelt või erinevate generaatorite poolkoksi seguna kogumispunkrisse viivalt transportöörilindilt. Võetud proovide (tabel 6) kirjeldamiseks määrati väävlisisaldus ja väävli erinevad vormid poolkoksis. Poolkoksi leostuskäitumise uurimiseks kasutati Eesti Vabariigi Standardiameti poolt tunnustatud loksutusteste EVS-EN 12457 („Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges“) [52-54], mis on loodud hindamaks leostumist leebetes ekstraheerimistingimustes jäätmete ladestamise või utiliseerimise korral. Lisaks teostati kolonnkatseid poolkoksi ajas leostumise uurimiseks.

**Tabel 6.** Poolkoksi proovide iseloomustus.

Proovi nr.	Proovi võtmise kuupäev	Iseloomustus
9	07.01.05	Generaator 8
10	07.01.05	Generaator 6
11	07.01.05	Generaator 7
12	07.01.05	Segu
15	02.03.05	Segu
19	21.04.05	Generaator 8
25	29.10.05	Generaator 8
27	29.10.05	Generaator 6
28	17.02.06	Generaator 8
29	17.02.06	Generaator 7
30	17.02.06	Generaator 6
31	21.02.07	Generaator 1
32	21.02.07	Generaator 2
33	21.02.07	Viru Keemia Grupp AS

#### 2.1.1 Põlevkivi poolkoksi leostustestimine

Leostustestid viidi läbi toatemperatuuril  $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Loksutustestides kasutati poolkoksikoguseid 160-700g, millele lisati eluenti (destilleeritud vesi) niipalju, et vedeliku

tahke suhe oleks vastavalt 10 l/kg või 2 l/kg kohta. Poolkoksi koos eluendiga segati pöörleva seadme abil suletud nõus 24 h. Seejärel lasti tahkel ainel settida ja eluaat filtreeriti ning jagati alaproovideks keemiliste analüüside tegemiseks. Eluaatides määrati uuritavate komponentide kontsentratsioonid (mg/l või mol/l). Arvutati ka leostunud ainete kogused proovi kuivainekoguse kohta (mg/kg). Mitme proovi korral teostati sama poolkoksiproovi loksutamist korduvalt uute vedelikuhulkade lisamisega, kus lisatud veekogus oli võrdne eelmises etapis eemaldatuga. Proov 19 korral kasutati poolkoksist eluaatide saamiseks ka kaheastmelist leostumisprotseduuri

Kolonntesti eesmärk oli iseloomustada poolkoksist leostuvaid väevliühendeid ja hinnata ajas toimuvaid muutusi. Veelahutuvate ainete eraldumist veega kokkupuutel peetakse peamiseks keskkonnale ohtlike ainete levikuviisiks erinevate jäätmete ladestamisel [55]. Katses uuriti leostumist kahest kolonnist. Ühes kolonnist olev poolkoks (3,3 kg) tihendati käsitsi, teise sisu mehaaniliselt (avaldades jõudu 10-15 kg/cm<sup>2</sup>). Kolonnidele lisati vesi ülevalt, alt koguti eluaat.

### 2.1.2 Poolkoksi eluaatide keemiline analüüs

Eluaatides määrati erinevaid väevliühendeid erinevate meetoditega. Esialgu kasutati sulfiidide määramiseks jodomeetrilist standardmeetodit [56] ilma sulfiidi eelneva sadestamiseta. Saadud tulemused on edaspidi tähistatud S<sup>2-</sup>-ga. Määratud suurus ei pruugi iseloomustada mitte ainult sulfiidi sisaldust proovis, vaid võtab arvesse erinevate väevlivormide esinemist, mis analüüsi käigus reageerivad joodiga. Täpsema ülevaate saamiseks väevliühendite leostumisest kasutati edaspidi S<sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ja SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> määramiseks jodomeetrilist meetodit [57], kus uuritava lahuses sulfiidioonid sadestati Zn-sulfidina ning määrati sademest, sulfit- ja tiosulfaatioonid filtraadist. SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sisalduse saamiseks arvestati tulemuse arvutamisel tiosulfaatioonide tiitrimise tulemusi. Sulfaatioonide SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sisaldust analüüsiti turbidimeetrilise meetodiga [58]. Üldväevli määramisel töödeldi proovi vesinikperoksiidiga ning uuritavas lahuses olevad väevliühendid määrati pärast BaCl<sub>2</sub> lisamist baariumsulfaadina gravimeetriliselt.

### 2.1.3. Tahke poolkoksi analüüs

Väävli sisaldus poolkoksis määrati vastavalt Eesti Standardiameti standardile EVS 664:1995 „Tahkekütused. Üldväävli ja tema sidevormide määramine” [59].

Üldväävli ( $S_{\text{üld}}$ ) sisaldus eelnevat kuivatatud ( $105^{\circ}\text{ C}$ , 24h) poolkoksi proovides määratati Eschka meetodil. Meetod põhineb analüüsitava proovi (1g, peensusastmega alla 0,2mm) kuumutamisel (2 tundi  $800\pm 25^{\circ}\text{ C}$  juures) kaltsineeritud magneesiumoksiidi ja naatriumkarbonaadi seguga. Tekkinud sulfaadid viidi lahusesse, millest soolhappelises keskkonnas sadestati baariumkloriidi lisamisel baariumsulfaadina. Baariumsulfaadi sisaldus määrati seejärel gravimeetriliselt ning selle alusel arvutati üldväävli sisaldus analüüsitavas proovis.

Sulfaatväävli ( $S_{\text{sulfaat}}$ ) sisalduse määramine põhines sulfaatväävli lahustamisel poolkoksi proovi lahjendatud soolhappes keetes. Lahustunud sulfaatioonid sadestati soolhappelisest lahusest baariumkloriidi lisamisel baariumsulfaadina, mille põhjal arvutati sulfaatväävli sisaldus analüüsitavas proovis.

Sulfiidväävli ( $S_{\text{sulfiid}}$ ) sisalduse määramiseks töödeldi analüüsitavat proovi soolhappega. Vabanenud divesiniksulfiid püüti kinni kaadmiumatsetaadi lahuse abil ning tekkinud kaadmiumsulfiid analüüsiti jodomeetriliselt tiitrimisel.

Püriitväävli ( $S_{\text{pür}}$ ) sisalduse määramiseks taandati püriitväävel sulfiidväävliks ning viimane määrati sarnaselt eelpool tooduga jodomeetriliselt.

Orgaaniliselt ( $S_{\text{orgaaniline}}$ ) seotud väävliks antud standardi järgi on vahe, mis saadi üldväävli sisaldusest sulfaat-, sulfiid- ja püriitväävli sisalduse lahutamisel

$$S_{\text{orgaaniline}} = S_{\text{üld}} - (S_{\text{pür}} + S_{\text{sulfiid}} + S_{\text{sulfaat}})$$

## 2.2. Tulemused ja arutelu

### 2.2.1. Tahke poolkoksi analüüs

Väävli summaarsed sisaldust määrati Kiviõlist pärit poolkoksi 7 erinevas proovis. Saadud tulemused varieerusid 2,1%-st 3,8%-ni. Keskmine väävlisisaldus uuritavates proovides oli 2,8%, mis ületab mõnevõrra kirjanduses [14] poolkoksi kohta toodud keskmisi väärtusi 1,7– 2,1%. Erinevus võib olla tingitud asjaolust, et Kiviõli Keemiatööstus AS ei kasuta toorainena rikastatud põlevkivi. Selle tulemusena satub protsessi rohkem püriiti, mis omakorda võib põhjustada üldväävli suuremat sisaldust Kiviõlis tekkivas poolkoxis. Lisaks üldväävli sisaldusele määrati vastavalt standardile [60] kuues erinevas poolkoxiproovis ka sulfaatse, sulfiidse, püriitse väävli ja orgaanilises aines seotud väävli sisaldus. Tulemused on toodud tabelis 7 massiprotsendina poolkoksi kuivainest.

**Tabel 7.** Väävli erinevate vormide protsentuaalne sisaldus poolkoxis

Proov	S <sub>üld</sub>	S <sub>sulfaat</sub>	S <sub>sulfiid</sub>	S <sub>pür</sub>	S <sub>orgaaniline</sub>
28	2,4	0,7	0,2	0,7	0,8
29	2,4	0,8	0,6	0,7	0,3
30	3,1	1,0	1,0	0,9	0,2
31	2,2	0,7	0,6	0,7	0,2
32	2,7	1,0	0,7	1,2	0
33	2,3	1,2	0,2	0,6	0,3

Tehtud katsete järgi on poolkoxis keskmiselt sulfaatset väävli 0,9%, sulfiidset 0,6%, püriitset 0,8% ja orgaanilist väävli 0,3 %. Üldväävlist erinevates proovides moodustab 25-52% sulfaatne, 8-32% sulfiidne, 26-44% püriitne ja 0-33% orgaaniline väävel. Proovi 33 korral jaguneb üldväävel väga erinevalt erinevate väävliühendite vahel, väiksem sulfiidse väävli sisaldus on täheldada ka proovi 28 korral. Sulfaatse ja püriitse väävli sisaldus on kõikide proovide (va proov 32 S<sub>pür</sub>) korral sarnane. Tulemuste varieeruvus võib olla tingitud poolkoxi heterogeensusest ja asjaolust et iga erineva väävli vormi määramiseks oli vaja võtta uus kogus analüüsivat proovi. Püriitse väävli määramise lõpptulemuse saamiseks tuli katsel saadud tulemusest lahutada sulfiidse väävli kogus (mis nõudis omaette katset). Orgaanilise väävli sisaldus on saadud arvutuse teel  $S_{\text{orgaaniline}} = S_{\text{üld}} - (S_{\text{pür}} + S_{\text{sulfiid}} + S_{\text{sulfaat}})$  ning võib kajastada ka selliseid väävli vorme, mis eelnevate analüüsidega määramata jäid ja olla mõjutatud teiste analüüsi mõõtmisvigadest.

## 2.2.2. Poolkoksi leostuvuse uurimine loksutustestidega

Uuritud poolkoksi proovide loksutustestide (L/S 10 l/kg) eluaatide analüüsi tulemused on toodud tabelis 8 iseloomustamaks testides saadud vesileotisi ja väljaleostuvate komponentide sisaldust nendes.

**Tabel 8.** Poolkoksi proovide loksutustesti (L/S 10l/kg) eluaatide analüüsitulemused

Parameeter	Tulemused
pH	12,0 - 12,8
Elektrijuhtivus, mS/cm	3,7 -10,2
KHT, mg/l O <sub>2</sub>	222 – 906
Fenoolftaleiinne leelisus, mmol/l	13 – 46
Üldleelisus, mmol/l	14 – 48
Üldkaredus, mmol/l	15 – 43
Ca <sup>2+</sup> , mmol/l	11 – 37
S <sup>2-</sup> *, mg/l	84 - 244
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l	20 - 611

Leostuskatsete läbiviimisel 2005.a. määrati vesileostistest väävliühenditest sulfiid- (S<sup>2-</sup>\*) ja sulfaatioonide sisaldust. Erinevatest poolkoksiproovidest 9-12 (L/S=10 l/kg, kolm järjestikust leostumist) leostus kuivaine kohta sulfiidioone (S<sup>2-</sup>\*) 4,1-5,9 g/kg ja sulfaatioone 4,8-7,8 g/kg. Uurides leostuvate hulkade protsentuaalset jaotumist erinevate leostumisetappide vahel selgus, et enamus väävliit sisaldavatest ioonidest (60-70%) leostus poolkoksist juba esimese eluaadi koostises, teises eluaadis poole vähem (26-32%) ja kolmanda leostuskorraga ainult 3-7% esimesel korral leostunud kogusest.

Prooviga 19 viidi läbi standardi EVS-EN 12457-3:2002 kaheastmeline leostustest, kumulatiivne L/S=2 ja 10 l/kg. Pärast esimest astet oli L/S 2 korral väljaleostunud S<sup>2-</sup>\* ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kogused vastavalt 0,5 g/kg ja 0,9 g/kg kuivaine kohta ning teises eluaadis (L/S= 10 l/kg) saadi materjalist kumulatiivselt väljaleostunud S<sup>2-</sup>\* 1,5 g/kg ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2,2 g/kg kuivaine kohta.

Erinevate L/S suhete kasutamise sama kaua kestvate loksutustestide võrdluse põhjal võib järeldada, et L/S=10 l/kg korral on leostunud komponentide kogus poolkoksi kuivaine kohta suurem kui L/S=2 l/kg korral. Proov 19 analüüsimisel olid näiteks sulfaatide korral leostunud kogused vastavalt 2,3 ja 0,3 g/kg.

Proovide 9 ja 11 korral uuriti erinevate komponentide väljaleostumist (L/S= 10 l/kg) ka alanenud pH-ga poolkoksi proovidest. Omavahel võrreldi proove, kus pH oli ligikaudu 12 ja 7,5 -7,9. Selgus, et poolkoksi pH alanemisel suurenevad eluaadis oluliselt sulfaatioonide kontsentratsioonid: vastavate väärtustelt 203 ja 611 mg/l väärtusteni 877 ja 1053 mg/l. Proovi 9 korral ilmnes eluaadis parameetri S<sup>2-</sup>\* suurenemine pH alanemise tulemusena (162 mg/l-lt 374mg/l-ni).

2006. ja 2007. aastal teostati Kiviõli Keemiatööstus OÜ-st pärit proovidega loksutustestid vastavalt standardile EVS-EN 12457. ja analüüsiti saadud eluaatides üldväavli ja erinevate väavliühendite (sulfiidi, sulfaadi, sulfiti ja tiosulfaadi) sisaldust. Tulemused on toodud tabelis 9.

**Tabel 9.** Loksutustestide (L/S= 10 l/kg) eluaatides määratud erinevate väavliühendite sisaldus

	<i>Ühik</i>	<b>Proov 28</b>	<b>Proov 29</b>	<b>Proov 30</b>	<b>Proov 31</b>	<b>Proov 32</b>
S <sup>2-</sup>	mg/l	39	28	26	21	56
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	258	524	434	248	248
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	77	62	58	< mp	< mp
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	130	144	231	117	65
S <sub>üld</sub>	mg/l	238	424	347	243	226

< mp- alla määramispiiri

Tabelist 9 on näha kuidas uuritud poolkoksi proovidest leostub standardiseeritud leostustestides väavlit summaarselt ja erinevate ühenditena. Tulemustest selgub, et enamus (56-75%) väavlist leostub tiosulfaatse väavlina, vähem sulfiidi (7-25%) sulfaadi (10-19%) või sulfitina (0-12%). Kui sulfiidide sisaldus jäi Keskkonnaministeeriumi tellitud uuringu [15] andmetel vahemikku 0,3 – 1,1 g/kg, siis uuritud proovide korral leostus sulfiide alla 0,6 g/kg.

Erinevate proovide testimisel leostunud kogused on toodud tabelis 10. Tabelist 10 võib näha, et loksutustestides väavlit leostus erinevates ühendites summaarselt 1,5 .kuni 11,6 g/kg.

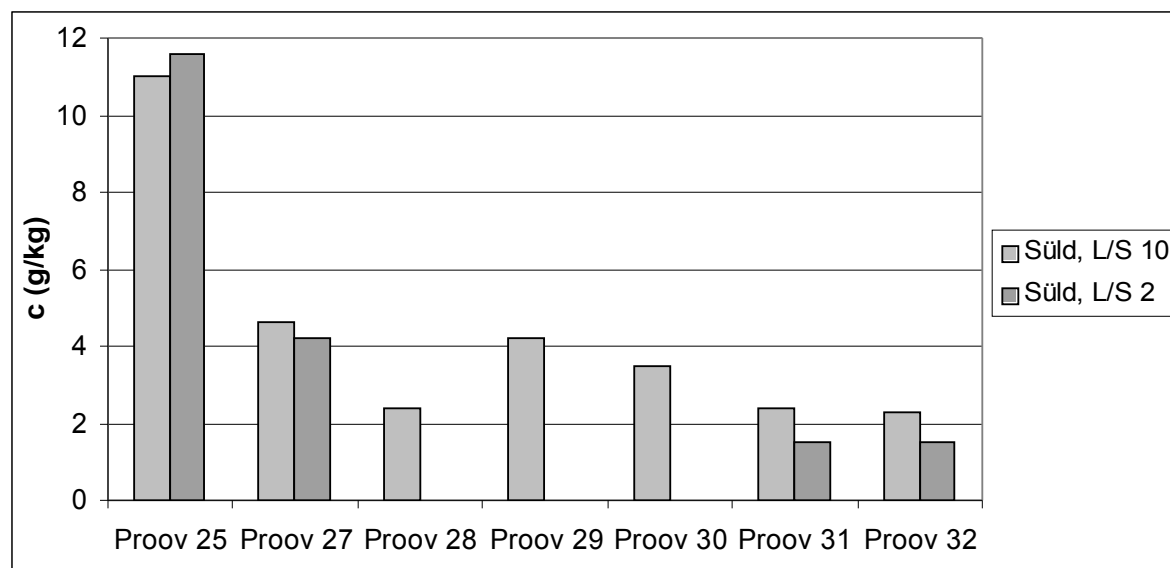
Tabelis 10 toodud tulemustest on näha sulfiti leostuvuse suur erinevus, mis võib olla tingitud proovi omapärasest või sulfiti ebapüsivusest.

**Tabel 10.** Põlevkivi poolkoksist loksutustestides leostunud väavli kogused

Komponent	Leostunud kogused		Leostunud väavli kogused	
	L/S 10 l/kg <sup>a</sup>	L/S 2 l/kg <sup>b</sup>	L/S 10 l/kg <sup>a</sup>	L/S 2 l/kg <sup>b</sup>
S <sup>2-</sup> , mg/kg	210 ... 560	508 ... 543		
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , mg/kg	2480...5240	1320... 1486	1417 ... 2994	754 ...850
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , mg/kg	0 ... 770	98 ... 508	0... 308	39 ... 200
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/kg	650 ... 2430	694... 840	217 ... 810	230 ... 280
S <sub>üld</sub> mg/kg	2260... 11000	1476 ... 11600		

a- 7 proovi; b- 2 proovi

Väavli summaarne leostumine üldväavli analüüsimise tulemusena on erinevate proovide korral ja erinevates testides toodud joonisel 4. Jooniselt on näha, et enamasti on L/S= 10 l/kg korral leostunud väavlikogused suuremad kui L/S= 2l/kg korral.



**Joonis 4.** Poolkoksist loksutustestides (L/S 10 l/kg ja L/S 2l/kg) leostunud väavlikogused

### 2.2.3. Poolkoksi leostuskäitumine kolonntestides

Katse viidi läbi kahe kolonniga paralleelselt 103 päeva jooksul. Ühes kolonnis poolkoks tihendati käsitsi ja teises mehaaniliselt. Katse eesmärk oli uurida kas väävliühendite leostumine muutub ajas ja kuidas väljendub väävli esinemisel erinevate vormidena. Saadud tulemused on toodud tabelites 11 ja 12.

**Tabel 11.** Käsitsi tihendatud kolonni eluaatide analüüsi tulemused

	Ühik	Aeg katse algusest , päevades							
		9	18	41	61	68	76	95	103
S <sup>2-</sup>	mg/l	187	322	173	164	34	49	78	161
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	8515	932	10874	11416	12484	9724	5166	4496
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	102	< mp	< mp	44	< mp	464	27	< mp
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	1787	676	633	191	168	959	1180	1319
S <sub>üld</sub>	mg/l	5893	7313	6393	6671	7567	6207	3325	3353

< mp- alla määramispiiri

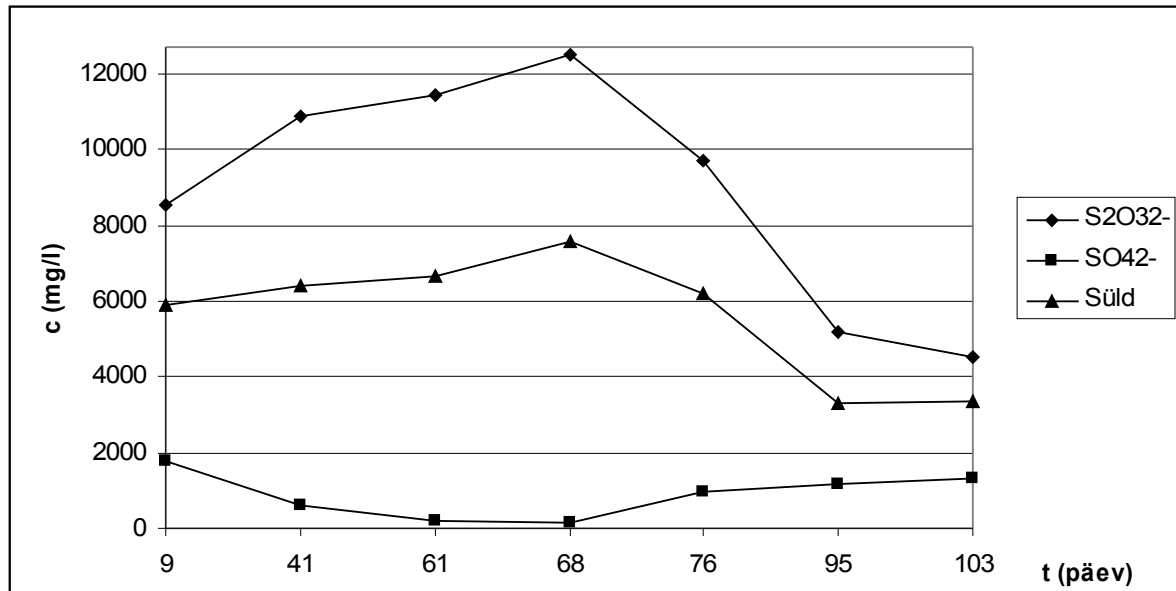
**Tabel 12.** Mehaaniliselt tihendatud kolonni eluaatide analüüsi tulemused.

	Ühik	Aeg katse algusest, päevades							
		9	18	41	61	68	76	95	103
S <sup>2-</sup>	mg/l	181	180	4	120	40	37	70	61
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	7661	10082	11526	6778	5979	3417	2491	2107
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	1458	< mp	< mp	137	< mp	86	< mp	38
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	1820	1186	840	860	1524	1840	1120	1220
S <sub>üld</sub>	mg/l	6013	7233	5020	4155	4033	2713	1720	1900

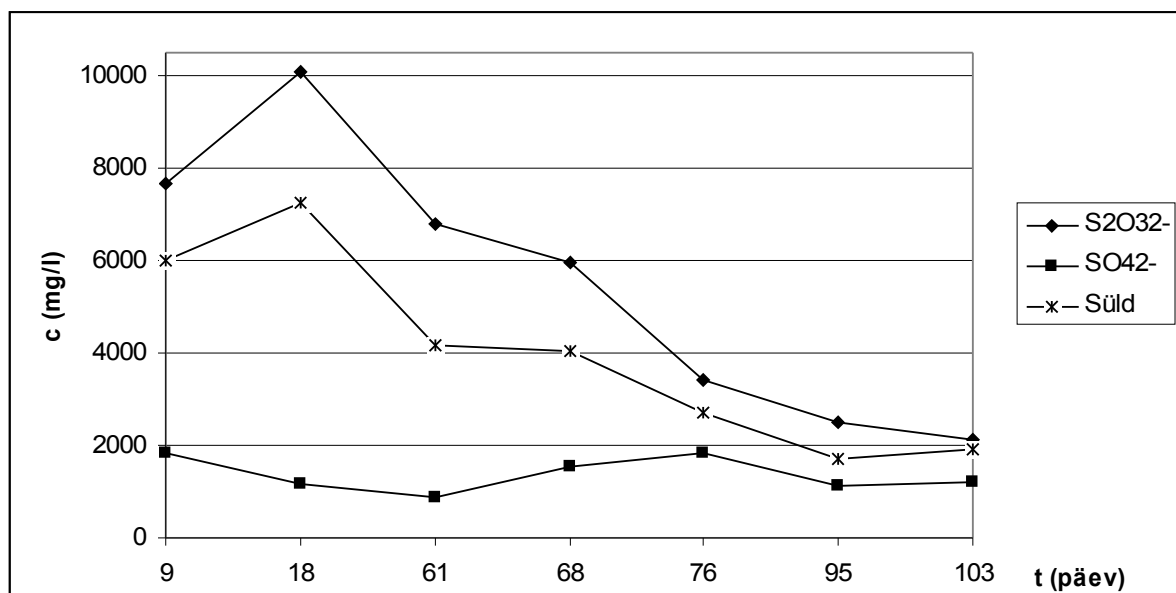
< mp- alla määramispiiri

Mõlemas kolonnis sulfiti ning sulfüüdi leostumine kulgeb sarnaselt kogu katse jooksul. Joonisel 5 toodud graafikult on näha käsitsi tihendatud kolonnist leostunud väävliühendite kontsentratsioonide muutumine ajas. Leostunud tiosulfaadi kogus suureneb umbes 70 päeva jooksul, seejärel hakkab vähenema. Samal ajal pidevalt väheneva tiosulfaadi leostumisega

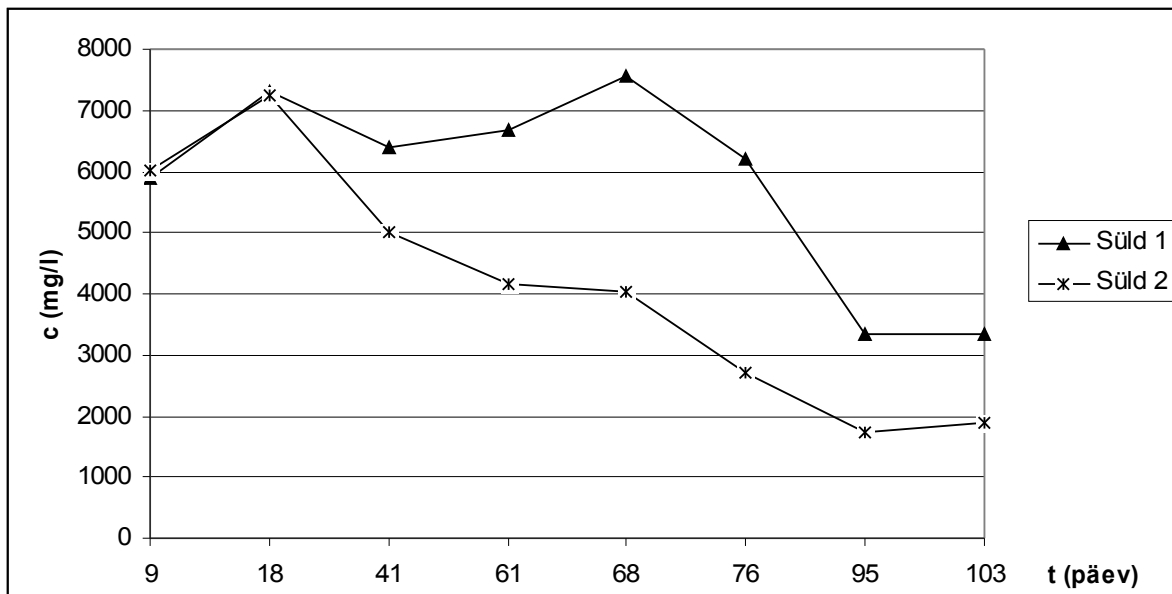
sulfaatide kontsentratsioon suureneb. Sama tendentsi on täheldada ka mehaaniliselt tihendatud kolonnist erinevate väevliühendite leostumisel (joonis 6). Uurides üldväavli leostumist poolkoksist kolonnitestis (joonis 7) näeme, et see oluliselt väheneb aja jooksul.



**Joonis 5.** Väevliühendite kontsentratsioon käsitsi tihendatud kolonni eluaatides.



**Joonis 6.** Väevliühendite kontsentratsioon mehaaniliselt tihendatud kolonni eluaatides.



**Joonis 7.** Kolonntesti eluaatide üldväävli sisalduse muutus ajas ( $S_{\text{üld 1}}$ - käsitsi tihendatud kolonn;  $S_{\text{üld 2}}$ - mehaaniliselt tihendatud kolonn).

Enamus väävlist leostub poolkoksist ka kolonnkatsesest tiosulfaadina. Protsentuaalselt leostub väävlist käsitsi tihendatud kolonni korral 1 – 5 % sulfiididena, 81 – 97 % tiosulfaatidena, 0,1 – 6 % sulfititena ja 1 – 14 % sulfaatidena. Sarnane leostumine on ka mehaaniliselt tihendatud kolonni puhul :  $S^{2-}$  1 – 4 %,  $S_2O_3^{2-}$  71 – 96 %,  $SO_3^{2-}$  0,1 – 10% ja  $SO_4^{2-}$  4 – 24 %.

## KOKKUVÕTE

Põlevkivi poolkoks on tahke jääde, mis tekib põlevkivi utmisel ja on Eesti jäätmenimistus klassifitseeritud ohtlikuks jäätmeiks. Poolkoksi on Kohtla-Järvel ja Kiviõlis olevatesse poolkoksiladestutesse ladestatud ligikaudu 100 miljonit tonni. Kuna põlevkivi utmisel rohkem kui 50% väavlist võib jääda poolkoksi koostisse, on väävel üheks uurimist väärivaks komponendiks poolkoxsis, nii tehnoloogilisel kui ka ökoloogilisel eesmärgil. Väävli erinevate esinemisvormide leostumine poolkoxsist on siiani suhteliselt vähe tähelepanu väärinud, kuid omab tegelikult erilist tähtsust, sest jäätmete taaskasutamisel või ladestamisel loetakse peamiseks keskkonnariskiks just leostumist.

Antud töö eesmärk oli anda ülevaade põlevkivi utmisel Kiviteri-protsessis tekkiva poolkoksi väävliisaldusest ja leostuskäitumisest. Töös uuritud poolkoks oli pärit Kiviõli Keemistööstuse OÜ-st. Poolkoxsis määrati üldväävli sisaldust ja analüüsi väävli jaotumist erinevate vormide vahel. Poolkoksi proovide leostuvuse uurimiseks viidi läbi loksutustestid vastavalt Eesti Vabariigi standardile EVS-EN 12457 ning ka kolonntestid. Saadud vesi-leotiste keemilised analüüsid teostati eesmärgiga uurida poolkoxsist erinevate väävliühendite väljaleostumist.

Uuritud poolkoxsiproovides moodustas väävel kuivainest 2,1...3,8%. Leostustestidest selgus, et katsetingimustes enamus väävlist leostub tiosulfaadina, vähem sulfiidi ja sulfaadina. Erinevusi leostunud väävli hulgas võis täheldada erinevaid leostusteste kasutades. Üldiselt vedelik tahke aine suhte  $L/S = 10$  l/kg korral leostus väävli summaarselt rohkem kui  $L/S = 2$  l/kg korral. Kolonntestis võis täheldada poolkoxsist väävli leostumise vähenemist ajas. Ka kolonntestis moodustas poolkoxsist leostuvast väävlist enamuse tiosulfaatne väävel.

## SUMMARY

Oil shale semicoke is a solid waste resulting from the oil shale retorting and is classified as hazardous waste in Estonia. In Eastern Estonia, Kiviõli and Kohtla-Järve, approximately 100 million tons of semicoke is stored in waste heaps. Since more than half of the sulphur in oil shale stays in the semicoke, the sulphur content in semicoke is much of importance from the technological as well as ecological point of view. The leaching of the sulphur species from the semicoke hasn't got enough attention so far, although the release of soluble constituents upon contact with water is regarded as a main potential risk to the environment during the reuse or disposal of waste.

The aim of the present study was to investigate the content on sulphur in oil shale semicoke samples from Kiviter process and to characterize their leachability. The semicoke samples studied were obtained from the Kiviõli Keemistööstuse Ltd. In solid semicoke the total sulphur content was analyzed and the distribution between different species examined. The leaching tests were performed according to the Estonian standard EVS-EN 12457 „Characterisation of waste – Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludge's“ as well as a laboratory column test was carried out.

In the analyzed samples sulphur formed 2.1...3.8% from the dry weight of semicoke. The results from leaching tests showed that sulphur from the semicoke is leached mainly as thiosulphate under a given set of conditions. The amount of sulphur leached in different tests depended on the applied liquid to solid ratio. In general at  $L/S = 10$  l/kg leached amount of sulphur was higher than that at  $L/S = 2$  l/kg. The phenomenon that most of the sulphur leaches as thiosulphate was also observed with the column tests, The results from the column tests showed the decrease in the leached amount of sulphur in time.

## KASUTATUD KIRJANDUS

1. Kattai, V., *Põlevkivi – õlikivi*, Eesti geoloogiakeskus, Tallinn, 2003, 1-162
2. Eestimaa Looduse Fondi kodulehekülg *LifeCycle Analysis of the Estonian Oil Shale Industry*  
([http://www.elfond.ee/teemad/teised\\_teemad/areng/roheline\\_eesti\\_energiakava\\_2020/eesti\\_plevkivitstuse\\_elutskli\\_anals](http://www.elfond.ee/teemad/teised_teemad/areng/roheline_eesti_energiakava_2020/eesti_plevkivitstuse_elutskli_anals), viimati vaadatud 13.05.2007)
3. Eesti Põlevkivi kodulehekülg *Põlevkivi keavandamine* (<http://www.ep.ee/?id=1131>, viimati vaadatud 05/2007)
4. Kattai, V., Saadre, T., Savitski, L., *Eesti põlevkivi (geoloogia, ressurs, kaevandamistingimused)*, Tallinn, 2000, 1- 226
5. Каттай, В., Вещественный состав горючих сланцев основных месторождений Европейской части СССР, *Горючие сланцы*, **1989**, 6/2, 117 – 132
6. Kattai, V., Puura, V., *Commercial zonation of Estonia oil shale deposit*; Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil, 16-19 May 1988, Beijing, China
7. Ainsaar, L., Kirsimäe, K., *Orgaanikarikaste setete muutumine kivimeiks* ([http://lepo.it.da.ut.ee/~arps/maateadus/MT\\_jarved\\_sood.htm#ORGAANIKA](http://lepo.it.da.ut.ee/~arps/maateadus/MT_jarved_sood.htm#ORGAANIKA), viimati vaadatud 13.05.2007)
8. Arro, H., Prikk, A., Pihu, T., Calculation of composition of Estonian oil shale and its composition products on the basis of heating value, *Oil Shale*, **1998**,15, 329-340
9. Пец, Л., Ваганов, П., Кнот, И., Халдна, Ю., Швенке, Г., Шнир, К., Юга, Р., Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС; *Горючие сланцы*, **1985**, 2/4, 379 – 390
10. Soone, J., Doilov, S., Sustainable utilization of oil shale resources and comparison of contemporary technologies used for oil shale processing; *Oil Shale*, **2003**, 20, 3 Special, 311-323
11. Aarna, A., *Põlevkivi*; Tallinn, Valgus, 1989, 1-143
12. Urov, K., Sumberg, A. Characteristics of oil shales and shale-like rocks of known deposits and outcrops; *Oil Shale*, **1999**, 16, 64
13. Keskkonna Investeeringute Keskus SA, *Põlevkivi õlitööstuse parima võimaliku tehnika seni kirjeldamata osad, Projekti*, Kohtla-Järve, 2006  
(<http://tehnoloogia.ttu.ee/?id=11698>)

14. Kuusk, R., Kaljuvee, T, Vääveloksiidi emissioon põlevkivi poolkoksi põletamisel; *Keskkonnatehnika*, **2003**, 3, 22-26.
15. Keskkonnauuringute keskus, *Poolkoksi keskkonnaohtlikkuse määramine. Aruanne*, 2003 ([http://www.envir.ee/jaatmed/poolkoksi\\_uuring.pdf](http://www.envir.ee/jaatmed/poolkoksi_uuring.pdf))
16. Metsur, M., jt, Ennetavad meetmed – poolkoksiladestusalade keskkonnahinnang ja edasine tegevuskava, Tallinn, AS Maves, 2001
17. Seather, M., O., Banks, D., Kirso, U., Bityukova, L., Sorlie., J., E., The chemistry and mineralogy of waste from retorting and combustion of oil shale; Geological Society, London, Special Publications, 2004, 236, 263 – 284
18. Üts, M., Ida-Virumaa keskkonnaprobleemid ja jäätmemajandus, Ida-Virumaa keskkonnateenistus  
(<http://www.envir.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=317764/Ida-Virumaa+keskkonnaprobleemid+ja+j%E4%E4tmemajandus.pdf>)
19. Hirv, D., Poolkoksi ei ole õige liigitada ohtlike jäätmete hulka, *Keskkonnatehnika*, **2001**, 5, 28-29.
20. Jürgenson, J., Viru Keemia Grupp hakkab sulgema fusside ladestuskohta, *Keskkonnatehnika*, **2002**, 5, 28-29
21. Maves AS, *Tööstusjäätmete ja poolkoksi ladestuspaikade sulgemise ettevalmistus Kohtla-Järvel ja Kiviõlis 2003/EE/16/P/PA/012 keskkonnamõju hindamine*, Tallinn, 2007 (<http://www.envir.ee/346855>)
22. Kunda Nordic Tsement AS, Tahkete jäätmete energiakasutus tsemendiahjus, doseerimis- ja põletusuuring, Rakendusuuringu aruanne, Kunda, 2005  
(<http://www.envir.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=229158/Kunda+Nordic+Tsement%2C+rakendusuuringu.pdf>)
23. Viru Keemia Grupp AS kodulehekülg, Keskkonnategevuskava,  
(<http://www.vkg.ee/index.php?id=2122>)
24. Kuusik, R., Martins, A., Pihu,T., Pesur,A., Kaljuvee,T., Prikk,A., Trikkel,A., Arro,H., Fluidized-Bed Combustion of Oil Shale Retorting Solid Waste, *Oil Shale*, **2004**, 21, 3, 237-248
25. Nõukogu otsus, 19. detsember 2002, millega kehtestatakse jäätmete prügilatesse vastuvõtmise kriteeriumid ja kord direktiivi 1999/31/EÜ artikli 16 ja II lisa kohaselt (2003/33/EÜ)
26. Yefimov, V., Doilov, S., Pulemyotov, I., Research and experimental processing of high-sulfur oil shales, *Oil Shale*, **1995**, 12, 4, 317-340

27. Burnham, A., K., Taylor, R., W., Occurance and reactions of oil shale sulfur, *Oil shale symposium proceedings*, 15th, 1982, 299- 319
28. Burnham, A. K., *Sulfur reactions in oil shale processing*, Proceeding conference, Corrosion- Erosion- Wear of materials in Emerging Fossil Energy Systems, Berkely, CA, January 27-29, 1982, 401- 402
29. Mölder, L., Elenurm, A., Tamvelius, H., Sulphur compounds in a hydraulic ash-disposal system, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **1995**, 44, 2/3, 207-211
30. Goldhaber, M., B., Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30, *C. Am. J. Sci.*, **1983**, 283, 193-217
31. Luther, G., W., III, Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1987**, 51, 3193-3.
32. Moses, C., O., Nordstrom, D., K., Herman, J., S., Mills, A., L., Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric ion, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51, 1561-1571
33. Schippers, A., Jozsa, P., Sand., W., Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite, *Appl. Environ. Microb.*, **1996**, 62, 3424-3431
34. Nesbitt, H., W., Bancroft, G., M., Pratt, A., R., Scaint, M., J., Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces, *Am. Min.*, **1998**, 83, 1067-1076
35. Hu, B., Chemical and structural study at the interface between metal sulfides and acids; Ph.D. thesis, University of Wisconsin, 2002.
36. Howatson, J., Clark, J. A., Poulson, R.E. Inorganic sulfur species in retorted oil shale, *Seventeenth Oil Shale Symposium Proceedings*, Colorado Schools of Mines, 1984, 376-383
37. Yefimov, V., Doilov, S., Lööper, R., Soo M., On the possibility of preventing the formation of water-soluble sulfide sulfur at processing of oil shale in gas generators, *Oil Shale*, **1984**, 1, 2, 179-188
38. Kaljuvee, T., Kuusik, R., Trikkel, A., Maljukova, N., Behaviour of sulphur compounds at combustion of oil shale semicoke, *Oil Shale*, **2003**, 20, 2, 113 – 125
39. Chen, K.Y., Morris, J. C. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O<sub>2</sub>, *Environ Sci. Tehnol.*, **1972**, 6, 6, 529-537
40. Chen, K. Y., Gupta, S. K., Formation of polysulfides in aqueous solution, *Environmental Letters*, **1973**, 4, 3, 187-200
41. Nielsen, A. H., Vollersten, J., Hvitved-Jacobsen, T. Determination of kinetics and stoichiometry of chemical sulfide oxidation in wastewater of sewer networks,

42. Pryor, W., A., Mechanisms of sulfur reactions, McGraw-Hill, 1962
43. Giggenbach, W., F., Equilibria involving polysulfide ions in aqueous sulfide solutions up to 240°C, *Inorganic Chem.*, **1974**, 13, 1724-17303
44. General Chemistry Online, Thiosulfate,  
<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/compounds/thiosulfate.shtml>
45. Pryor, W., A., Kinetics of the disproportionation of sodium thiosulfate to sodium sulfide and sulfate, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4794-4797
46. Giggenbach, W., F., Kinetics of the polysulfide-thiosulfate disproportionation up to 240°C, *Inorganic Chem.*, **1974**, 13, 1731 – 1734
47. Xu, Y., Kinetics of the redox transformations of aqueous sulfur species: the role of intermediate sulfur oxyanions and mineral surfaces. Ph.D. dissertation, State University of New York of Stony Brook, 1997
48. Xu, Y., Schoonen, M. A. A., Nordstrom, D. K., Cunningham, K. M., Ball, J. W., Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: I The origin of thiosulfate in hot spring waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1998**, 62, 23/24, 3729-3743
49. Ohmoto, H., Lasaga, A., C., Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1982**, 46, 1727 – 1745
50. Uyama, F., Chiba, H., Kusakabe, M., Sakai, H., Sulfur isotope exchange reactions in the aqueous system: Thiosulfate-sulfide-sulfate at hydrothermal temperature, *Geochem. J.*, **1985**, 19, 301 – 315
51. Spirakis, C., S., The possible role of thiosulfate in the precipitation of <sup>34</sup>S-rich barite in some Mississippi Valley-type deposits; *Mineral. Deposita* 26, 60-65, 1991
52. 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.
53. 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.

54. 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.
55. NORDTEST, Nordtest Method NT ENVIR 002, Finland, 11, 1995
56. Kvaliteedijuhend 1, EKUK Virumaa filiaal Kohtla-Järve keemialabor, TJ 17 Sulfiidide määramine vees. Tiitrimetriline meetod, väljaanne 2, 2002.
57. AOAC Official Methods of Analyses 973.57, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> määramise turbidimeetriline meetod, OÜ Tartu Keskkonnauuringud.
58. Лурье, Ю., Ю., Рнбникова, А., И., Химический анализ производственных сточных вод; Москва, 1974, 81 – 95
59. Eesti Standard EVS 664:1995, Tahkekütused. Üldväävli ja tema sidevormide määramine; Eesti Standardiamet, 1995