

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Ökoloogia ja Maateaduste instituut  
Geoloogia osakond

Mihkel Kangor

**KROOMI FRAKTSIONEERUMINE JA  
LEOSTUMINE JORDAANIA PÕLEVKIVI  
TUHAJÄÄTMETEST**

Bakalaureusetöö keskkonnatehnoloogias

Juhendaja: Päärn Paiste

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2014

## Sisukord

1. Sissejuhatus.....	2
1.1 Kroom.....	3
1.2 Põlevkivi.....	6
1.3 Jordaania põlevkivi.....	10
1.4 Apatiit.....	10
2. Materjalid ja meetodika.....	12
2.1 Keemiline ja mineraloogiline koostis.....	12
2.2 Leostuskatsed.....	13
2.3 Leekatomisatsioon Aatomabsorptsioon Spektroskoopia (FA-AAS).....	14
2.4 Induktiivsisestatud Plasma Massspektroskoopia (ICP-MS).....	15
2.5 Lahustunud heksavalentse kroomi määramine.....	15
3. Tulemused ja arutelu.....	16
3.1 Mineraalne koostis.....	16
3.2 Keemiline koostis.....	18
3.3 Heksavalentne kroom.....	20
3.4 Kogu lahustunud kroom.....	21
3.5 Elektrijuhtivus ja pH.....	23
4. Kokkuvõte.....	24
Kasutatud kirjandus.....	26
Summary.....	29
Lisa.....	30

## 1. Sissejuhatus

Põlevkivi on kõrge energiatähtsusega maavara, kui puuduvad teised valikud. Põlevkivi kõrge tuhasuse (~50%) tõttu tekib põletamisel aga suurtes kogustes tuhka. Põlevkivituhas võib leiduda palju raskmetalle ja aluselisust põhjustavaid ioone. Kuna sellisele tuhale on väheseid kasutusalasid, transporditakse seda tuhaplatoodele. Seal võib aga tuhka läbinud nõrgvee pH ulatuda 13-ni, põhjustades põhjaveele ja keskkonnale suuri kahjusid. Lisaks võib nõrgvee sisalduses leiduda ka erinevaid raskmetalle nagu kroom. Raskemetallide kõrged sisaldused ja nende leostumine muudavad ka oluliselt raskemaks materjalide edasise taaskasutuse nt. ehituses või filtersüsteemides. Eestis kaevandatava põlevkivi põletamisel tekkiv tuhk ei sisalda olulisel määral leostuvaid raskemetalle, kuid teiste põlevkivimaardlate kasutusel tekkivate jäätmete puhul võib see olla suureks probleemiks (Ots, 2004). Selleks, et hinnata jäätmete ohtlikust ja võimalikku taaskasutust on vajalik kompleksem teadmine raskemetallide fraktsioneerumisest ja vormist tuhamaterjalides. Üheks selliseks probleemseks raskemetalliks on ka kroom.

Käesoleva bakalaureuse töö eesmärgiks on selgitada kroomi fraktsioneerumist ja selle leostusomadusi Jordaania põlevkivi põletamisel tekkivates tuhajäätmetest.

## 1.1 Kroom

Kroom (Cr) on raskmetall aatomnumbriga 24. Kroomi heade omaduste tõttu kasutatakse seda paljudes tööstusharudes. Kroomi erinevad valentsolekud muudavad ta keskkonnale ja inimestele nii kasulikuks kui ka kahjulikuks ühendiks.

Kroomi esineb looduses põhiliselt kahes valentsolekus: kroom(III) ja kroom(VI). Kroom(III) on kõige enam levinud olek looduses, põhiliselt kroom(III)oksiidis. Teda leidub kõikjal – kivimites, pinnases, taimedes, loomades, kivisöes jne. Kroom(VI)-te toodetakse enamasti tööstuspiirkondades, näiteks värvi ja tindi tootmisel, fungitsiididena ja puidukaitseainete koostises. Üheks looduslikuks kroom(VI) tekke põhjuseks peetakse fluoriidiooni ja kroom(III) sisaldavate mineraalide moodustumist lahustuvaks ühendiks, mille tagajärjel võib lahustunud kroom(III) oksüdeerida kroom(VI)-ks kokkupuutel põhjavees sisalduva mangaandioksiidiga (Jakobs and Testa, 2004).

Metallitööstuse jaoks toodetakse kromiidist ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) ehedat kroomi, mis on oma füüsikaliste omaduste poolest habras, küllaltki suure läikivusega, rabe, hallikas-hõbeda värvusega ja kõrge sulamistemperatuuriga ( $\sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$ ). Enamus kroomi maaki kaevandatakse Lõuna-Aafrikas, Zimbabwes, Türgis, Soomes ja Indias. Tootmismahud on umbes 14 miljonit tonni aastas. Kroomi maagist toodetakse kroomi enamasti kahel viisil: ferrokroomi (FeCr) ja eheda metallina. Redutseerides kromiiti ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) raudsiltsiidiga ( $\text{FeSi}_2$ ) saab toota madala süsiniku sisaldusega raudkroomi, mida saab koheselt kasutada roostevaba terase tootmiseks. Eheda kroomi saamiseks redutseeritakse kroom(III)oksiid alumiiniumiga või räniga. Kroom(0)-il on omadus moodustada õhuhapnikuga reageerides oma pinnale õhuke oksiidikiht, mistõttu kasutatakse teda kaitseks korrosiooni vastu ja lisandina sulamites, näiteks roostevabas terases. Kroomi ühenditel on rida häid omadusi. Omadused nagu tugevus, heledus, väike elektrijuhtivus, vastupanu tuhmumisele ja kriimustamisele muudavad ta väärtuslikuks elemendiks. Kroomi ühendeid kasutatakse veel värvitööstuses värvi pigmentina, ahjude ehitamisel, keemiatööstuses, tsemenditööstuses, autotööstuses ja tekstiilitööstuses (Jakobs and Testa, 2004).

Kolmevalentne kroom on inimestele ja loomadele kasulik mikroelement, mille puudus võib tekitada südamehaiguseid, diabeedi laadset olekut ja häireid ainevahetuses. Uuringud on näidanud, et kroom(III) koguneb inimese maksa, põrna, pehmetesse kudedesse ja luudesse. Ainult 0,4-2,5% sissevõetavast kroomist absorbeerub, ülejäänud eritatakse väljaheidetega või uriiniga. Sealjuures kõrgemad vitamiin C kontsentratsioonid inimese organismis on näidanud kroom(III) imendumise suurenemist, kuid kõrgema suhkru sisaldusega söögid on põhjustanud selle vähenemist. Kroom(III) inimeste tervist kahjustavad kontsentratsioonide piirnormid on vähe teada, kuid soovituslikuks päevaseks koguseks lastele ja täiskasvanutele peetakse 20-45 mikrogrammi (NHMRC and MoH, 2006).

Kuuevalentne kroom on toksiline raskmetall, mis on kahjulik keskkonnale ja organismidele. Võrreldes kolmevalentsekroomiga on kroom(VI) palju mürgisem. Kroom(VI) on tugev oksüdant, mistõttu on ta alati seotud haliidiga või hapniku aatomiga. Tugevat oksüdeerivust põhjustab kõrge elektronpotentsiaal, mis lihtsustab elektronide vahetust elektrondonoritega (Zhitkovich, 2005). Kõige suurem oht saada kroomi mürgistust on inimestel, kes puutuvad igapäevaselt kokku kroomi töötlemisega. Pideva kokkupuude kroom(VI)-ga põhjustab hingamisteede haiguseid nagu krooniline nohu, bronhiit ja kopsupõletik. Suurtes kogustes suu kaudu organismi sattunud kroom(VI) põhjustab kõhuvalu, oksendamist, verejookse ja seedetrakti haavandeid. Kokkupuude kroom(VI)-ga kahjustab immuunsüsteemi, viljakust, DNA-d ja nahka. Samuti on ta kantserogeense toimega (Jakobs and Testa, 2004).

Kroom(VI) ohtlikkust suurendab tema võime läbida rakumembraani. Kroom(VI)-te sisaldav kromaadi hapniku aatomite geomeetiline struktuur on sarnane sulfaadi ja fosfaadiga, mistõttu suudab ta hõlpsasti läbida anioonkanalit ning siseneda raku. Raku sees algab kroom(VI) redutseerimine stabiilsemaks kroom(III)-ks. Redutseerimisprotsessi reaktiivsed vaheained (radikaalid, kroomiga seotud valgud ja DNA) võivad aga seejärel hakata kuhjuma, põhjustades DNA mutatsioone (Zhitkovich, 2005).

Kroom(VI) võib lahuses eksisteerida hüdrokromaadina ( $\text{HCrO}_4^-$ ), kromaadina ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ja dikromaadina ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Kroomi püsivus sõltub keskkonna pH-st ja redokspotentsiaalidest. Ainult madalatel pH väärtustel ( $\text{pH} < 6$ ) redutseerub kroom(VI) kolmevalentseks kroomiks. Seetõttu ongi suukaudu manustatud kroom(VI) vähem ohtlikum mao happelise keskkonna tõttu. Neutraalsel pH-l suudavad ainult vähesed orgaanilised molekulid (näiteks glutatioon ja askorbaat) kroom(VI)-te redutseerida (Jakobs and Testa, 2004).

Keskkonnas põhjustab kuuevalentne kroom pinnase- ja veereostust ning on väga püsiv ja liikuv. Võrreldes kroom(III)-ga on kroom(VI) vees hästi lahustuv. Õhus ei ole kuuevalentne kroom püsiv, sest ta redutseerub seal kolmevalentseks kroomiks, kuid pinnases ja vees absorbeerub setetes ja kinnitub osakestele. Kroomi toksilisuse vähendamiseks kui ka selle eemaldamiseks veekeskkonnast saab kasutada keemilisi redutseerijaid. Selleks kasutatakse elektrondooneid, näiteks S, Fe(II) ja Fe(0). Kroom(VI) redutseerimiseks kasutatakse ka mikroorganisme, näiteks baktereid, seeni ja vetikaid, kuid selleks peavad keskkonnas olema ikkagi vajalikud elektrondoonorid. Pinnast saavad puhastada taimed, mis koguvad kroomi oma juurtesse (Hawley *et al.* 2004).

Lisaks on olemas ka stabilisatsiooni ja solidifikatsiooni meetodid. Solidifikatsiooniga muudetakse pinnase omadusi nii, et suureneks pinnase tugevus ja väheneks veejuhtivus. Stabilisatsiooni puhul kasutatakse lisandit, näiteks tsementi, mis seob heksavalentsekroomi, muutes ta vähelahustuvaks ja vähendab mobiilsust (Hawley *et al.* 2004). Tsementeerivate ainete sisalduses leiduv ettringiit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) sobib hästi kroomi sidumiseks. Heksavalentne kroom siseneb kergesti ettringiidi struktuuri, kus kromatioon asendab sulfaatiooni. See on võimalik nende sarnase valentsi ja ioonsuuruse tõttu. Meetodi miinuseks on vaid see, et ettringiit püsib stabiilsena vaid väga aluselises keskkonnas, pH vahemikus 11 – 13 (Chrysochoou and Dermatas, 2006).

Järgnevas tabelis (Tabel 1) on välja toodud Eesti põhjavee ja pinnase kroomi piirkontsentratsioonid. Sihtarv näitab kroomi sisaldust, millest väiksema või selle

arvuga võrdse sisaldusega pinnas ja põhjavesi on inimesele ja keskkonnale ohutu. Piirarv näitab kroomi sisaldust, millest suurema sisaldusega pinnas või põhjavesi on inimesele ja keskkonnale ohtlik. WHO on määranud heksavalentse kroomi piirsalduseks põhjavees 0.05 mg/L (WHO, 2011).

Tabel 1. Kroomi piirkontsentratsioonid Eesti pinnases ja põhjavees (Kemikaaliseadus § 12).

Pinnases, mg/kg			Põhjavees, µg/l	
Sihtarv	Piirarv elurajoonis	Piirarv tööstustsoonis	Sihtarv	Piirarv
100	300	800	10	200

## 1.2 Põlevkivi

Põlevkivi on peeneteraline settekivim, mille orgaanilise aine sisaldus on 10–65%. Eesti põlevkivi ehk kukersiit on tekkinud Ordoviitsiumi meres, mis koosneb meres elanud organismidest, savimineraalidest ja lubiainest (Ots, 2004).

Kukersiidi orgaaniline osa koosneb põhiliselt kerogeenist ja mõnest protsendist bituumenist. Orgaaniline aine on merelist päritolu ja tekkinud põhiliselt tsüanobakteri *Gloeocapsomorpha prisca* fossiilidest (Koel, 1999). Põlevkivile on iseloomulik madal C/H ja C/O suhe ja kõrge kloori sisaldus (0.75%). Põlevkivi niiskussisaldus on vahemikus 11–13% ja kütteväärtus 8–10 MJ/kg, mis on madalam kui kivisöel (keskmiselt 22.5 MJ/kg) ja gaasil (33.5 MJ/m<sup>3</sup>) (Ots, 2004).

Kukersiidi mineraalne osa sisaldab karbonaatset ja silikaatset materjali. Silikaatne materjal on seotud põlevkivi orgaanilise aineosaga ning seetõttu nimetatakse seda ka sisemiseks mineraalosaks. Karbonaatne materjal moodustab eraldi kihte ja konkretioone põlevkivi lademetes ning moodustab välimise mineraalosa. Karbonaatsete mineraalide ehk savi osa sisaldus on 20–70%, millest enamus moodustab

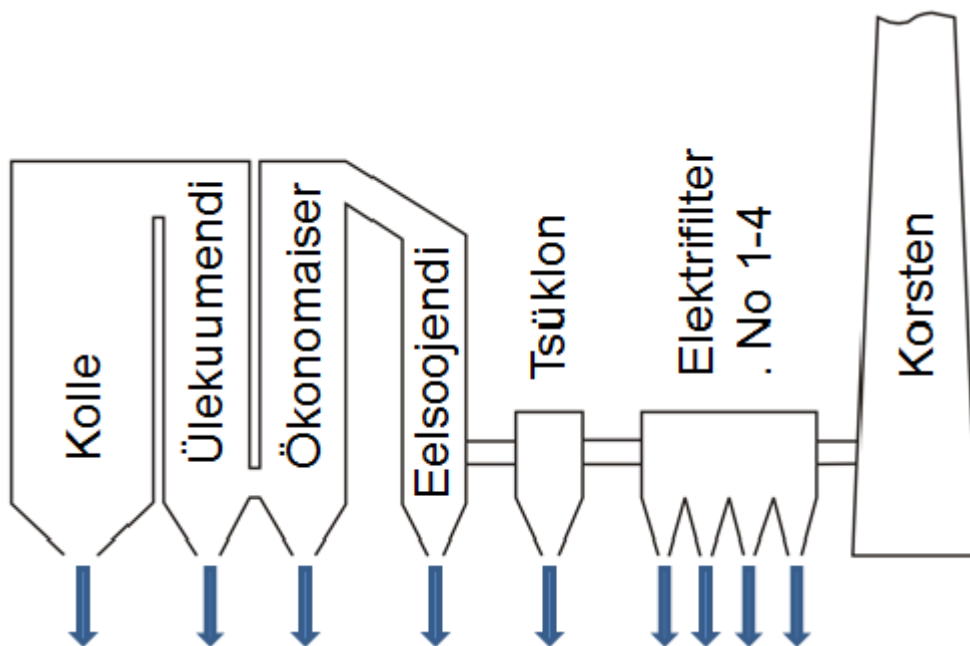
kaltsiit ja dolomiit. Silikaatse materjali sisaldus põlevkivis on vahemikus 15–60% ja orgaanilise aine sisaldus 10–60%. Silikaatne materjal sisaldab  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ja  $\text{K}_2\text{O}$  (Arro, 1998; Ots, 2004). Karbonaatse, silikaatse ning orgaanilise osa keemiline ja mineraloogiline koostis on suhteliselt ühtlane ega ei sõltu kihindist ega selle asukohast (Ots, 2004).

Põlevkivis sisalduvad raskmetallid on ohtlikud kogu keskkonnale. Raskmetallide vabanemine ja nende ühinemine teiste elementidega algab põlemisprotsessis ja jätkub katla gaasikäikudes. Kõrgetel temperatuuridel raskmetallid aurustuvad ning hiljem jäävad tahkete osakeste kujul aerosoolina gaasikäikudesse. Osa raskmetalle sadestub koos tuhaga katla gaasikäikudesse, kuid osa väljub ka koos põlemisgaasiga. Raskmetallide hulk erinevates tuhafraktsioonides sõltub kütuse koostisest, hapniku kontsentratsioonist põlemisgaasis, põlemisajast ja temperatuurist. Raskmetallide jagunemine tuhafraktsioonide vahel algab juba peenendusprotsessis, enne põlevkivi põletamist. Peenendusprotsessis toimub raskmetallide jagunemine koos liiv-savi osaga, sest enamuse raskmetalle on seotud just seal (Ots, 2004).

Põlevkivi põletamiseks saab kasutada kolme erinevat tehnoloogiat. Kihtpõletus, mida tänapäeval enam eriti ei kasutata oma vähese energiavõimekuse poolest, võimaldab põlevkivi põletamist kaheastmelisena tagades väikese soojuskao ja takistades tahmaosakeste teket. Põlemiskamber koosneb kahest ruumist, mis on omavahel eraldatud ristlõike kitsendusega. Ristlõige võimaldab alumises ruumis erineva hapnikurikkusega põlemisgaasil seguneda ja loob tingimusi lisarõhu tekkeks, mis tekitab kõrgema temperatuuriga leegi. Ülemises ruumis põleb lendunud orgaaniline aine ja tahmaosakesed (Ots, 2004).

Teine tehnoloogia, mis on Eestis enim kasutatav, on tolmpõletus. Tolmpõletuses põletatakse põlevkivi tolmu ja hapniku segu spetsiaalses koldekambris. Kamber on püstristtahuka kujuline, milles põlemisgaas liigub kambri alumisest osast ülemisse väljumisavasse ning sealt gaasikäiku. Gaasikäigus asub soojusvahetuspind, mille kaudu suundub soojus veeni. Tekkinud veeaur suunatakse seejärel turbiinidesse. Põlemiskambris võivad temperatuurid olla vahemikus 1350–1500 °C. Põlemisprotsessil

tekib kahte tüüpi tuhka, lendtuhka ja räbu ehk põhjatuhka. Lendtuhk, mis satub põlemisgaasi, hõljub aeglasemalt kui ülejäänud põlemiskeskond ning liigub koos põlemisgaasiga gaasikäikusse. Hiljem väljutatakse lendtuhk ülekuumendi pöördkambrist ning tsüklon- ja elektrifiltrikateldest. Räbu sadestub raskusjõu- või tsentrifugaaljõu mõjul kolde põhja (Ots, 2004) (Joonis 1).



Joonis 1. Tuha väljutamistsoonid Eesti soojuselektrijaamas tolmepõletuse puhul (Mõtlep, 2010).

Kõige uudsem meetod põlevkivi põletamiseks on keevkihtpõletus, võimaldades madala kvaliteediga kütuste põletamist. Kevvkihi tekkimiseks gaasivoolus peab peenetele tahkeosakestele mõjuv rõhujõud olema tasakaalus nende raskusjõuga, mis annab neile vedeliku omadused. Tehnoloogia põhineb madaltemperatuurisel (750-950 °C) põlemisel ja seetõttu peab tahke soojuskandja temperatuur olema lähedane kütuse põlemistemperatuurile. Selline olukord võimaldab pidevat põlemist ning ei ole vaja kasutada lisaenergiat. Antud tehnoloogia kasutamine soodustab väeveldioksiidi sidumist enne, kui ta pääseb koos põlemisgaasiga atmosfääri. Madaltemperatuurisel põlemisel jääb palju karbonaate täielikult lagunemata, mistõttu tekib palju vaba ja aktiivset lupja. Osakeste suur eripind ja suur vaba lupja sisaldus põhjustavad juba koldes valdava osa

väävli sidumise kaltsiumsulfaadiks ning SO<sub>2</sub> sisaldus põlemisgaasis väheneb peaaegu olematuks (Ots, 2004).

Põlevkivi põletamisel tekib Eestis iga aasta vähemalt 5-7 miljonit tonni tuhka, mis on umbes 50% algmaterjalist. Ainult 5% tekkinud tuhast läheb taaskasutusele (Mõtlep, 2010). Tuha hulk, osakeste mõõtmed, mineraloogia, tihedus, magnetilised ja elektrilised omadused ning füüsikalised-keemilised omadused sõltuvad põletustehnilistest seadmetest ja tekketingimustest nagu näiteks keskkonna pH, temperatuur ja fraktsioonkoostis. Tuha teket ja füüsikalise-keemilise omadusi mõjutavad enim algmaterjali koostis, põlemistemperatuur ja põlemise ketvus. Algsed mineraalid lagunevad, toimuvad faasimuutused ning moodustuvad uued mineraalid. Kõrge karbonaatmineraalide (dolomiit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ja kaltsiumkarbonaat CaCO<sub>3</sub>) sisaldusega põlevkivis, tekib nende lagunemisel ka lisatuhka ning eraldub süsihappegaasi. Lisaks süsihappegaasile eraldub kuumutamisel sulfiidsest väävlist ja sulfaadist vääveldioksiidi. Tekkinud tuhka on enamasti pärit mineraalainest, kuid ka väike osa orgaanilisest aineist võib sattuda tuha koostisesse (Ots, 2004). Tekkinud tuha transport tuhaplatodele toimub tuhk-vesi seguna, suhtes 1:20. Platodel algab tuha hüdratiseerumine ja stabiliseerumine (Kaasik *et al.* 2008).

Hüdratiseerunud põlevkivituhk sobib hästi forforiga saastunud vee puhastamiseks, näiteks tehismärgalades (Kaasik *et al.* 2008). Põlevkivi kuumutamisel umbes 900 C juures tekib kaltsium- ja magneesiumoksiid, mis seovad endaga forforit ning moodustades sadestuvaid kaltsium- ja magneesiumfosfaate. (Veskimäe *et al.* 1997). Eelnevatel aastatel on põlevkivi tuhka kasutatud ehitusmaterjalide tooraineks, teedehituses ja mulla lubjastamiseks (Hanni, 1996). Värkse tuhka on keskkonnale ohtlik, sest seda infiltreerunud vesi on väga aluseline (pH 12 – 13) seal leiduva portlandiidi ja ettringiidi lahustumise tõttu. See saastab nii põhjavett kui ka ümbritsevat keskkonda (Mõtlep, 2010).

### 1.3 Jordaania põlevkivi

Jordaania leidub umbes 50 miljardit tonni põlevkivi, millest saaks toota 35 miljardit barrelit põlevkiviõli. Riigi geograafiline asendi tõttu valitseb seal poolkuiv kliima, mistõttu on riigil väiksed veevarud. Põlevkivi põletamine ning põlevkiviõli tootmine võib aga põhjustada niigi väikse veevaru saastumise kuna tekkivat tuhmaterjali on vaja veega stabiliseerida. Jordaania põlevkivi iseloomustab kõrge tuhasuse (50 – 60%) ja Ca/S suhe. Selle tõttu tekib palju vaba lupja, mis veega kokkupuutel saastab seda, suurendades pH-d vahemikku 12 – 13. Lisaks muutuvad aluselistes tingimustes väga liikuvaks raskemetallid nagu vanaadium (V), molübdeen (Mo), seleen (Se), arseen (As) ja kroom (Cr), lisades vee saastumise ohtu veelgi (El-Hasan *et al.* 2011).

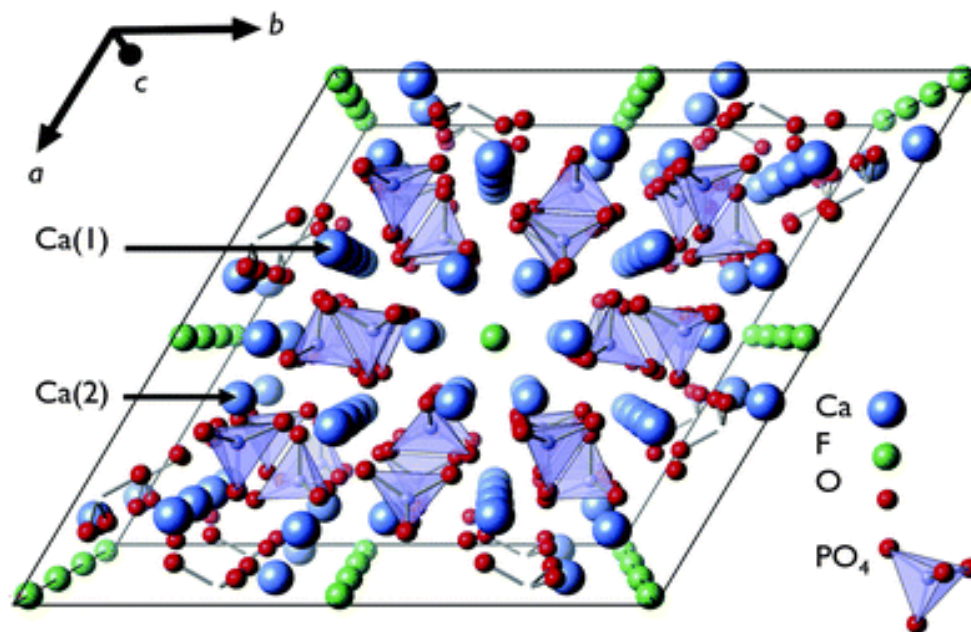
### 1.4 Apatiit

Apatiit on heksagonaalse struktuuriga fosfaatrühma mineraal, mis on tekkinud magma tardumisel või moondeprotsesside tulemusena kõrgel temperatuuril ja rõhul. Apatiidi idealiseeritud keemiline valem on  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ , kus X on tavaliselt asendatud fluoriid- ( $\text{F}^-$ ), hüdroksiid- ( $\text{OH}^-$ ) või kloriidiooniga ( $\text{Cl}^-$ ). Apatiidi heksagonaalse struktuuri moodustavad tetraeedrilised fosfaatioonid ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), mis on ühendatud  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{O}^-$  ionidega. Keskses iooniks on hüdroksüülioon, fluoriidioon või kloriidioon.

Kõrge fosfori sisalduse tõttu kasutatakse apatiiti väetise toorainena ja keemiatööstuses. Inimestes leidub hüdroksüülapatiiti luude ja hammaste koostises ning seetõttu parandab apatiiti manustamine ka luude ja hammaste omadusi. Metallproteesi ühildumiseks organismiga kasutatakse hüdroksüülapatiiti, et katta see proteesipinnaga ja muuta organismile vastuvõetavamaks. Apatiiti saab veel kasutada ka laserite ehitamisel, katalüsaatorina ja pinnaste puhastamiseks raskemetallidest. (Elliot *et al.* 2002).

Apatiidil on omadus asendada oma struktuuri moodustavaid ioone väliskeskkonnast pärinevate ionide vastu, mistõttu saab seda kasutada uute biomaterjalide valmistamiseks. Näiteks saab  $\text{Ca}^{2+}$  vahetada välja teiste sarnaste kahevalentsete kationide vastu nagu  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  või  $\text{Sr}^{2+}$  ning trivalentse aniooni  $\text{PO}_4^{3-}$  vahetada

$\text{CO}_3^{2-}$  või  $\text{VO}_4^{3-}$  vastu (Martucci *et al.* 2011). Sellised asendused muudavad apatiidi keemilisi ja füüsikalisi omadusi, kristalli suurust, morfoloogiat, materjali omadusi jne. Asendumised võivad toimuda kõrgtemperatuursetel protsessidel nagu põlemisel ning madalamatel temperatuuridel, näiteks vees leostumisel (Cazalbou *et al.* 2005). Varasemates uuringutes (Johnson, 1960) on leitud, et CaO ja  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  segu kuumutamisel niiske õhu juuresolekul võib moodustuda kroomi sisaldav apatiidi sarnane ühend. Samuti võib fosfaatapatiit ning kolme- ja kuuevalentnekroom moodustada lahuses  $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ . Kolmevalentse- ja kuuevalentsekroomi suhtel 1:2 tekib kroomi keskmiseks valentsiks 5, mis on sama fosforiga. Selline olukord soodustab kroomi liikumist apatiidi ja fosfori lahustumist (Glasser and Osborn, 1958).



Joonis 2. Apatiidi heksagonaalne struktuur (Jay *et al.* 2012)

## 2. Materjalid ja metoodika

Antud töös kasutati Jordaania põlevkivi põletamisel tekkinud kolde-, tsüklon- ja filtertuhka. Värske, hüdreerumata tuhamaterjal on pärit keevkiht tehnoloogial töötavast katlast mille töötemperatuur jäi vahemikku 730-790<sup>0</sup>C. Põletusprotsessi järgselt olid erinevate tuhafraktsioonide osakaalud hinnanguliselt jaotunud järgnevalt: koldetuhk 80%, tsükklontuhk 10% ja elektrifiltertuhk 10 %.

### 2.1 Keemiline ja mineraloogiline koostis

Et hinnata kroomi sisalduse jaotust erinevate tuhafraktsioonide vahel ja leida võimalikud seosed kroomi ja teiste elementide lahustumise vahel, mõõdeti iga tuhamaterjali algne keemiline koostis ja peale leostuskatsete lõppu, mille puhul filtreeritud proovid kuivatati ja uhmerdati. Koostised määrati 105 °C juures kuivatatud pulberpreparaatidest röntgenfluoresents (XRF) meetodil Rigaku Primus II XRF spektromeetril, kasutades SQX kvantifitseerimismudelit.

Algse ja leostunud tuhmaterjalide mineraalne koostis mõõdeti röntgendifraktsiooni (XRD) meetodil Bruker D8 ADVANCE difraktomeetriga. Kvantitatiivne mineraalne koostis interpreteeriti ja modelleeriti kasutades Rietveldi algoritmiga Siroquant 3 programmi. Proovide hinnanguline amorfse faasi sisaldus, mis ei ole tavapärase XRD meetodiga määratav, arvutati ZnO lisamise teel. On oluline mainida, et antud metoodikaga saab võrdlemisi täpselt määrata amorfse faasi sisalduse suurusjärku, kuid kristallsete faaside kvantifitseerimise täpsuse tõttu võib metoodiline viga ulatuda 30-40 protsendini. Apatiidi sisaldus on modelleeritud hüdroksüül- ja fluorapatiidi struktuuri järgi.

## 2.2 Leostuskatsed

Hindamaks tuhamaterialides sisalduva kroomi mobiilsust ja vormi teostati kõigi materjalidega kaheastmelise leostuskatse. Antud töö käigus kasutati Euroopa standardiseeritud leostuskatset EN 12457-3. Testi tööpõhimõtteks on tuha ja vee segunemisel saadav tasakaal. Proov purustati kuni tuhaosakeste suurus oli alla 4 mm ning seejärel segati kahes faasis deioniseeritud veega. Katse esimeses faasis valmistati segu vesi-tuhk suhtega 2:1, mis jäeti leostuma 6 tunniks. Faasi lõpus filtreeriti segust välja vaba vesi. Teises faasis lisati filtreeritud tuhamaterialile deioniseeritud vett, saavutamaks vesi-tuhk suhte 8:1 ning jäeti leostuma 18 tunniks. Kogu leostumisperioodi pikkuseks oli 24 tundi ja akumulieeritud vesi/tuhk suhteks 10:1. Peale mõlemat faasi vesi-tuhk segud filtreeriti ning saadud proove analüüsiti eraldi. Vesi-tuhk suhe mõjutab ainete lahustumist segusse. Kõrgem vesi-tuhk suhe võimaldab suuremal hulgal ainel lahustuda, kuigi nende kontsentratsioon võib olla väiksem kõrgema vesi-tuhk suhtega segus. Testi käigus saavutatakse vee ja tuha vaheline tasakaal kaks korda, mille käigus on võimalik määrata leostus omaduste muutusi ajas ning aine kontsentratsiooni segus.

Kasutades väikse ja suure suhtega vee-tuhk segu saab järeldada, mis juhtub lahustuvate ainetega vähese ja rohke vee korral. Samuti on võimalik arvutada, mis juhtub kui vett peaks juurde lisanduma, võimaldades ennustada edasist protsessi. Suhete 2:1 ja 8:1 abil saab leida leotusvee kontsentratsioone suhtel 10:1 valemiga  $c_{(10:1, 2-10)} = 0.2 c_{(2:1)} + 0.8 c_{(8:1)}$ . Erinevate leostustingimuste kaudu on võimalik hinnata ainete kontsentratsiooni muutuseid ja muutuste kiiruseid. Näiteks, juhul kui aine kontsentratsioon suhetel 8:1 ja 10:1 on märgatavalt madalam suhtest 2:1 võib väita, et ainult osa ainest lahustub hästi. Juhul kui aine kontsentratsioonid on vee-tuhk suhtel 2:1 ja 8:1 või 10:1 on suhteliselt sarnased, võib väita, et lahustumine võtab kaua aega..

## 2.3 Leekatomisatsioon Aatomabsorptsioon Spektroskoopia (FA-AAS)

Üldkroomi kontsentratsioonid vesilahusest määrati kasutades Perkin Elmer AAS 2100 leekatomisatsioon aatomabsorptsioon spektromeetrit, tuginedes EPA 7000B meetodikal. Antud meetod võimaldab määrata lahustunud metalli sisaldust lahusest. Analüüsitava vett peab enne mõõtmist alati eelnevalt töötlemata, et vältida metallide välja sadestumist või adsorbeerumist proovianuma seintele ja vältimaks kolloidsete osakeste teket, mis võivad ummistada mõõteaparatuuri. Lahustunud üldkroomi määramine vesikeskkonnast baseerub pihustatud proovis sisalduvate kroomi osakeste atomiseerimisel leegis. Gaasifaasis olevad aatomid neelavad kindlate lainepikkustega valgust, mille energia vastab antud aatomi väliskihi elektronide ergastamiseks vajalikule energiale. Oluline on teada, et leegis atomiseerunud aine hulk sõltub otseselt atomisaatori temperatuurist ja kuna kroom ei ole kergelt atomiseeruv, siis on eelistatud kõrgtemperatuurilised leegid, mis saavutatakse atsetüleeniga osakaalu tõstmisega põletussegus. Antud töös kasutati leegi tekitamiseks atsetüleeniga ja õhu segu vahekorraga 3/8 L/min. Suunates õõnsast katoodlambist või elektroodideta kõrgrõhu lambist pärinevat kindla lainepikkusega valguskiirt läbi leegi ning filtreerides monokromaatori detektoriga jõudvat kiirgust samale lainepikkusele on võimalik kvantifitseerida valguse intensiivsuse vähenemist. Valguse intensiivsuse vähenemine sõltub vabade ergastumata kroomi aatomite hulgast leegis. Kui detektorisse jõudva valguse lainepikkus on omane ainult määratava elemendiga seotud neeldumisele, võime käsitleda neeldunud valguse hulka lahuses leiduva metalli kontsentratsioonina. Antud töös kasutati kroomi määramiseks lainepikkust 358.4 nm.

## **2.4 Induktiivsisestatud Plasma Massspektroskoopia (ICP-MS)**

Induktiivsisestatud plasma massspektromeetriat on võimalik kasutada proovis lahustunud ainete kontsentratsiooni üheaegseks määramiseks. Proovi pihustamisel plasmasse toimub selle atomiseerumine ja ioniseerumine. Plasma koosneb Ar gaasist, mis on induktiivselt süüdatud ja mille temperatuur ulatub u. 10 000 °C. Elementide ioonid eraldatakse seejärel plasmast vaakumpumba abil. Erinevate ionide eraldamine üksteisest toimub kvadruuplide abil, mass-laengu suhte põhjal. Ioonide hulku tuvastatakse elektronkorrutaja või Faraday detektoriga ja leitakse vastavad kontsentratsioonid. ICP-MS kõrge tundlikkuse tõttu peaksid kasutatud reagentid ja standardlahused olema võimalikult puhtad. Mõõdetavad poovid peavad olema viidud lämmastikhappe keskkonda (happe sisaldus proovis 5%), et vältida metallide immobiliseerumist ja filtreeritud, et vältida ummistuste tekkimist aparatuuris. Proovide mõõtmisel on väga oluline mõõdetava lahuse homogeensus. Antud töös kasutati leostuskatse vedelikproovide lahustunud kroomi sisalduse määramiseks Agilent 8800 Triple Quad ICP-MS süsteemi, reaktsioonigaasita konfiguratsioonis kasutades EPA 200.8 metoodikat. Sisalduste kvantifitseerimiseks kasutati MassHunter tarkvara.

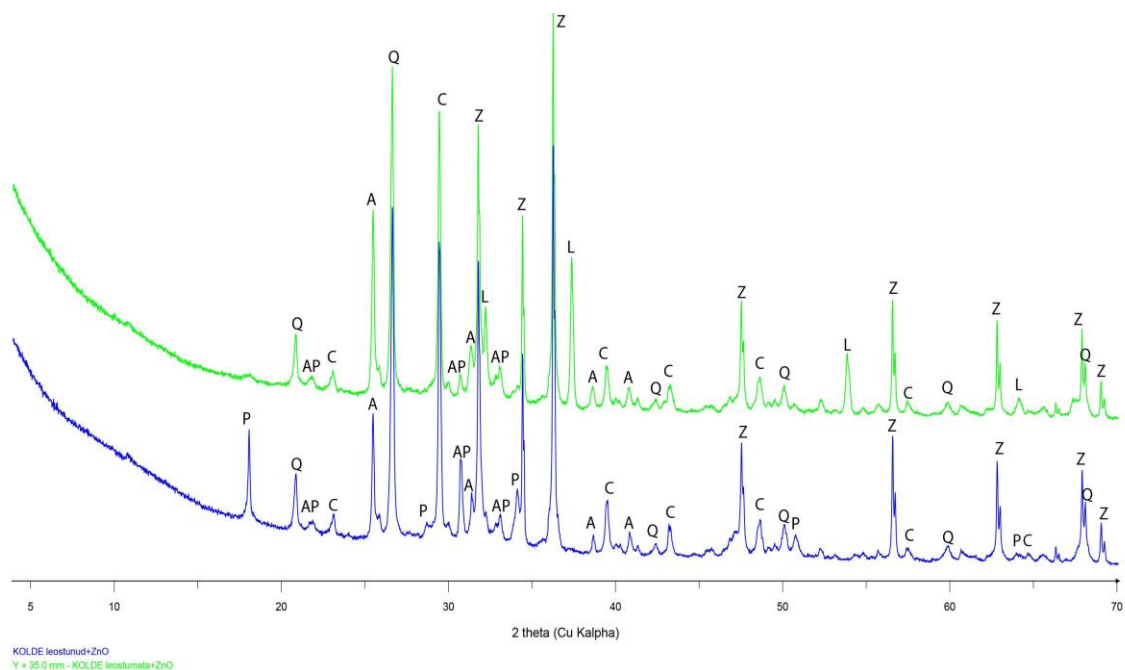
## **2.5 Lahustunud heksavalentse kroomi määramine**

Käesolevas töös kasutati lahustunud heksavalentse kroomi määramiseks EPA 7196A fotospektromeetria meetodit, mis sobib heksavalentse kroomi määramiseks lahustest, mille sisaldused jäävad vahemikku 0,5-50 mg/L. Lahustunud heksavalentse kroomi määramine kolorimeetriliselt toimub difenüülkarbatsiidi lisamisel eelnevalt hapestatud lahusesse. Lisades H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahust langetatakse proovi pH 2±0.5. Lisatud difenüülkarbatsiid põhjustab punakas-violetse värvuse tekke, mis on väga tundlik ja absorptsiooni mõõdetakse fotomeetriliselt 540 nm lainepikkusel. Selle lahuse absorptsiooni indeks ühe kroomi aatomi kohta on 40 000, mõõdetuna 540 nm lainepikkusel.

### 3. Tulemused ja arutelu

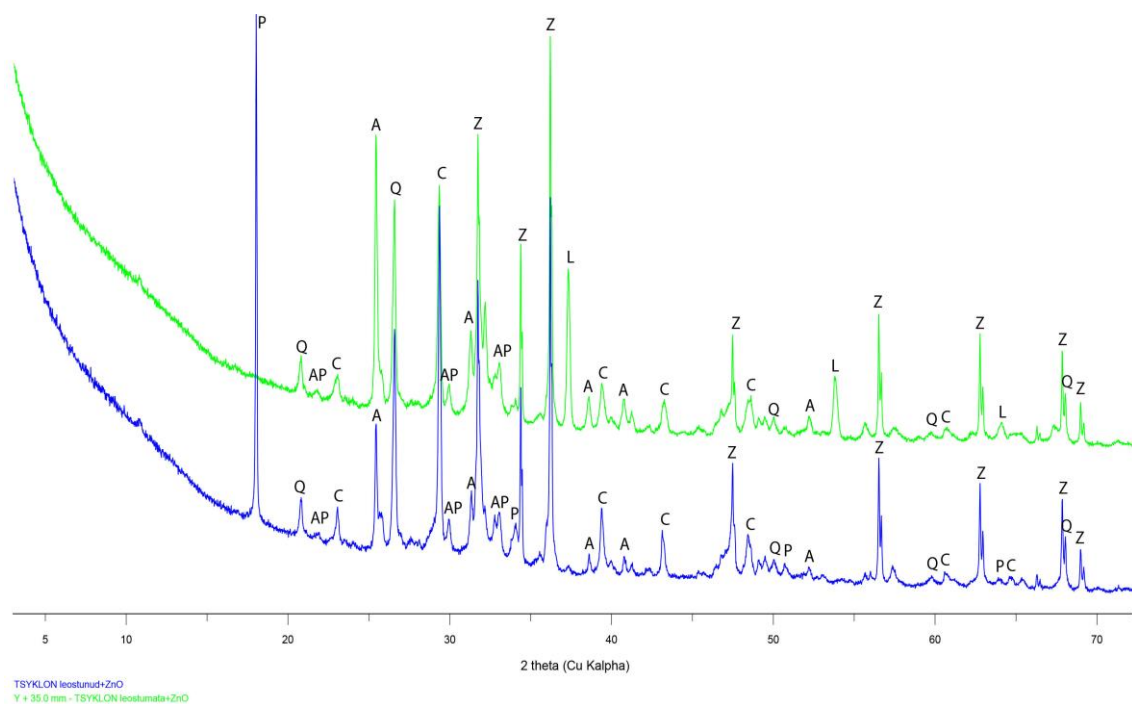
#### 3.1 Mineraalne koostis

Tuhamaterjalide mineraalse koostise andmed on kollektiivselt esitatud Tabelis 2. Leostumata koldetuhk sisaldab enim kvartsi 13.1%, apatiiti 13.6%, kaltsiiti 14.2% ja anhüdriiti 8.3%. Leostunud koldetuhhas suureneb kvartsi sisaldus 0.9%, kaltsiidi 2.7%, kaaliumsulfaati 0.8%, dolomiiti 0.3% ning portlandiiti 2.9% võrra. Märgatavalt suurenes ka amorfse faasi sisaldus, 4.3% võrra 41.8%-ni. Apatiidi ja sanidiini sisaldus näiliselt ei muutunud. Väiksema sisaldusega faasid nagu beliit, trikaltsiumaluminaat, vollastoniit ja periklass lahustuvad, kuid mitte täielikult. Nende sisaldused vähenevad vastavalt 0.8%, 0.1%, 0.4% ja 0.4% võrra. Anhüdriidi sisaldus vähenes 3.5% võrra. Leostumise tulemusena lahustub täielikult kustutatud lubi. Joonisel 3 on toodud välja koldetuha mineraloogiline muutus leostumisel.



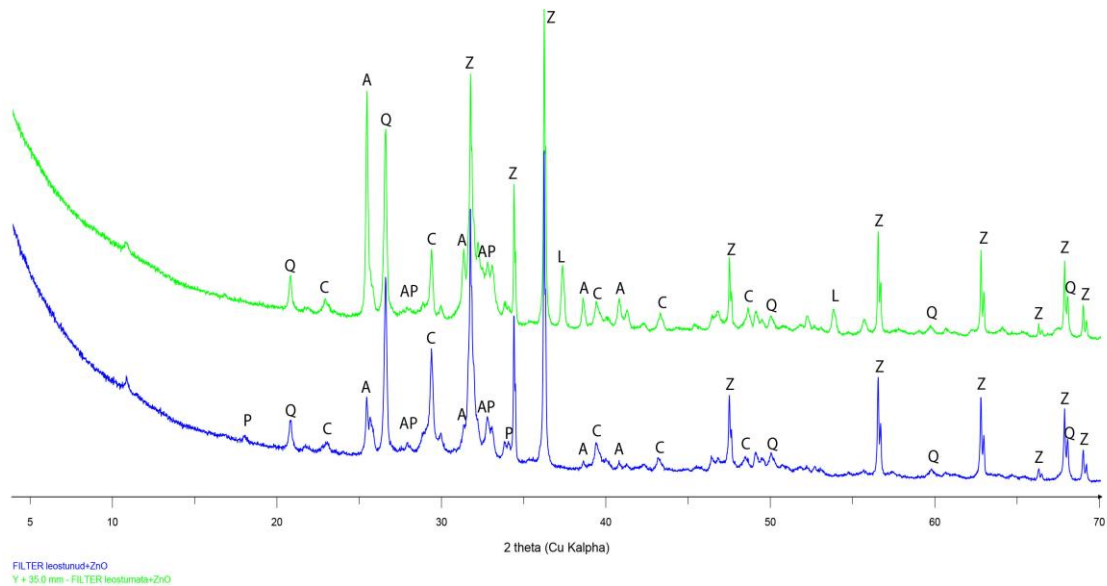
Joonis 3. Leostumata ja leostunud koldetuha difraktogrammide. P – portlandiit, Q – kvarts, AP – apatiit, C – kaltsiit, Z – tsinksiid, L – kustutatud lubi, A – anhüdriit.

Tsüklontuhas leidub kõige rohkem apatiiti 20.5%, kaltsiiti 16.0%, anhütriiti 13.5% ja kvartsi 9.4%. Leostumisel tekib juurde kaltsiiti 0.7%, kaaliumsulfaati 1.7%, sanidiini 0.2%, vollastoniiti 0.1%, amorfset faasi 25.2% ja apatiiti näiliselt 0.3%. Võrreldes leostumata tuhaga on juurde tekkinud uued faasid nagu dolomiit 0.4%, periklass 0.2% ja portlandiit 1.5%. Leostumisel väheneb anhütriiti 9.8%, kvartsi 0.6%, beliiti 3.7% ja trikaltsiumaluminaati 0.6% võrra. Täielikult lahustub jällegi kustutamata lubi. Joonisel 4 on toodud välja tsüklontuha mineraloogiline muutus leostumisel.



Joonis 4. Leostumata ja leostunud tsüklontuha difraktogramm. P – portlandiit, Q – kvarts, AP – apatiit, C – kaltsiit, Z – tsinksiid, L – kustutatud lubi, A – anhütriit.

Leostumata filtertuha leidub enim anhütriiti 14.3%, kvartsi 11.0% ja beliiti 10.1%. Leostumisel tekib aga juurde kaltsiiti 4.1%, vollastoniiti 0.3% ning amorfset faasi 17.5%. Uute faasidena tekib leostamisel dolomiiti, periklassi ja portlandiiti vastavalt 0.3%, 0.1% ja 0.3%. Kaaliumsulfaadi sisaldus ei muutu. Tuha leostamisel väheneb anhütriidi sisaldus 11.7%, kvartsi 2.2%, sanidiini 0.2%, beliiti 9.3% ja apatiiti 1.7% võrra. Täielikult lahustuvad kustutatud lubi ja trikaltsiumaluminaat. Joonisel 5 on toodud filtertuha mineraloogiline muutus leostumisel.



Joonis 5. Leostumata ja leostunud filtertuhha difraktogrammide. P – portlandiit, Q – kvarts, AP – apatiit, C – kaltsiit, Z – tsinksiid, L – kustutatud lubi, A – anhüdroit.

### 3.2 Keemiline koostis

Tuhkade keemilise koostise muutused leostumise tingimustes on toodud Tabelis 3. Leostumata koldetuhk sisaldab kõige enam räni 17.16%, kaltsiumit 26.51% ja väävli 2.72%. Kaltsiumi ja väävli osakaal kasvas leotusjärgselt vastavalt 0.93% ja 0.43%. Koldetuhhas kasvas fluori sisaldus leostumisel peaaegu kaks korda, 0.28% võrra. Naatriumi, magneesiumi ja kloori sisaldused jäävad võrdlemisi samaks. Alumiiniumi, kaaliumi, raua ja räni sisaldused vähenevad lahustumisel vastavalt 0.27%, 0.05%, 0.12% ning 1.78% võrra. Fosfori sisaldus vähenes leostumisel 0.09%, mis viitab apatiidi lahustumisele. Kroomi sisaldus vähenes 170 ppm võrra. Kuumutuskadu (LOI) oli leostunud tuha puhul 14.01% ning leostumata tuha puhul 4.81%, mis viitab karbonaatse osakaalu suurenemisele peale leostumist.

Tsüklontuhk sisaldab enim kaltsiumit 30.32%, räni 13.01% ja väävli 3.44%. Erinevalt koldetuhast vähenes kaltsiumi osakaal leostumisel 1.07% võrra. Räni ja väävli sisaldus vähenes vastavalt 0.20% ja 0.07% võrra. Naatriumi, magneesiumi, alumiiniumi, kloori,

kaaliumi ja raua sisaldused jäi sisuliselt samaks. Samuti ei muutunud kroomi sisaldus, jäädes 520 ppm tasemele. Fosfori sisaldus vähenes leostumisel 0.05% võrra, fluori aga 0.05% võrra, mis viitavad mõlemad apatiidi lahustumisele. LOI oli leostumata ja leostunud tuhas vastavalt 7.69% ja 13.87%, mis viitab karbonaatse osakaalu suurenemisele peale leostumist.

Filtertuha keemilises koostises leidub enim räni, kaltsiumit ja väävlit, mille sisaldused leostumise käigus enim ka muutusid. Räni sisaldus vähenes 0.58%, kaltsiumi 1.96% ning väävli 0.31% võrra. Ainult vähesek määral lahustus alumiiniumit, kloori, kaaliumit ja rauda vastavalt 0.08%, 0.03%, 0.05% ja 0.04%. Fluori, naatriumi, magneesiumi ja kroomi sisaldustes muutusi ei märgatud. Fosfori sisaldus vähenes leostumisel 0.12%, mis sarnaselt teiste tuhkadega viitab apatiidi lahustumisele. LOI sisaldus leostumata filtertuhas oli 10.17% ja leostunud tuhas 13.64%, mis viitab karbonaatse osakaalu suurenemisele peale leostumist.

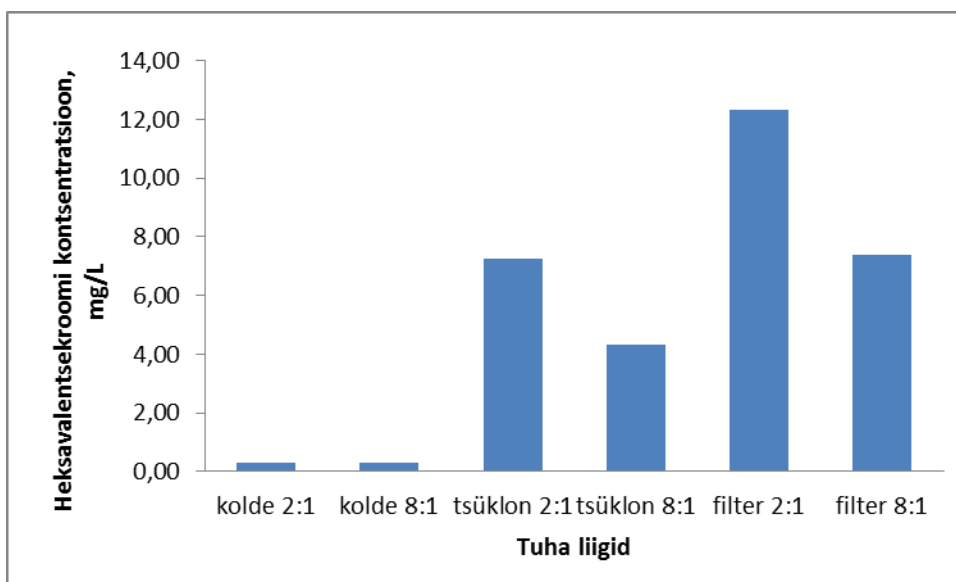
Tabel 3. Tuhaliikide keemilise sisalduse muutumine leostumisel, Cr – ppm.

Element	Koldetuhk, mass%		Tsüklontuhk, mass%		Filtertuhk, mass%	
	Leostumata	Leostunud	Leostumata	Leostunud	Leostumata	Leostunud
F	0.38	0.66	0.67	0.62	0.69	0.69
Na	0.16	0.15	0.11	0.10	0.06	0.06
Mg	0.82	0.82	0.63	0.66	0.59	0.60
Al	1.75	1.48	1.53	1.52	1.45	1.37
Si	17.16	15.38	13.01	12.81	14.15	13.57
P	1.44	1.35	1.62	1.56	1.55	1.43
S	2.72	3.15	3.44	3.36	4.12	3.81
Cl	0.06	0.05	0.11	0.09	0.18	0.15
K	0.44	0.35	0.40	0.38	0.32	0.27
Ca	26.51	27.44	30.32	29.25	30.71	28.75
Cr	530	360	520	520	680	680
Fe	0.95	0.83	1.25	1.24	0.70	0.66
O	47.08	47.94	46.40	47.91	44.49	48.12
LOI	4.81	14.01	7.69	13.87	10.17	13.64

Võrreldes leostumata kolde-, tsüklon- ja filtertuhkasid on enamuste ainete sisaldused kõige kõrgemad just koldetuhas, mis kuumutamisel muidu vähenevad. Koldetuhas pole jõudnud veel toimuda elementidega kaasnevaid termilisi muutuseid ning seetõttu on ka elementide nagu fosfori, väävli, kloori, kaltsiumi ja kroomi sisaldus tsüklon- ja filtretuhas kõrgem. Fosfori lahustumine näitab apatiidi struktuuri lagunemist. Üllatavalt on sulfaatioonist ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pärineva väävli sisaldus leostunud koldetuhas suurem kui leostumata koldetuhas, kuid see võib olla tingitud proovimaterjali inhomogeensusest. Tsüklon- ja filtretuha puhul väävli sisaldus leostamisel väheneb. Kuumutuskaos suurenenud leostunud tuhas põhjustab suurenenud karbonaatse faasi osakaal.

### 3.3 Heksavalentne kroom

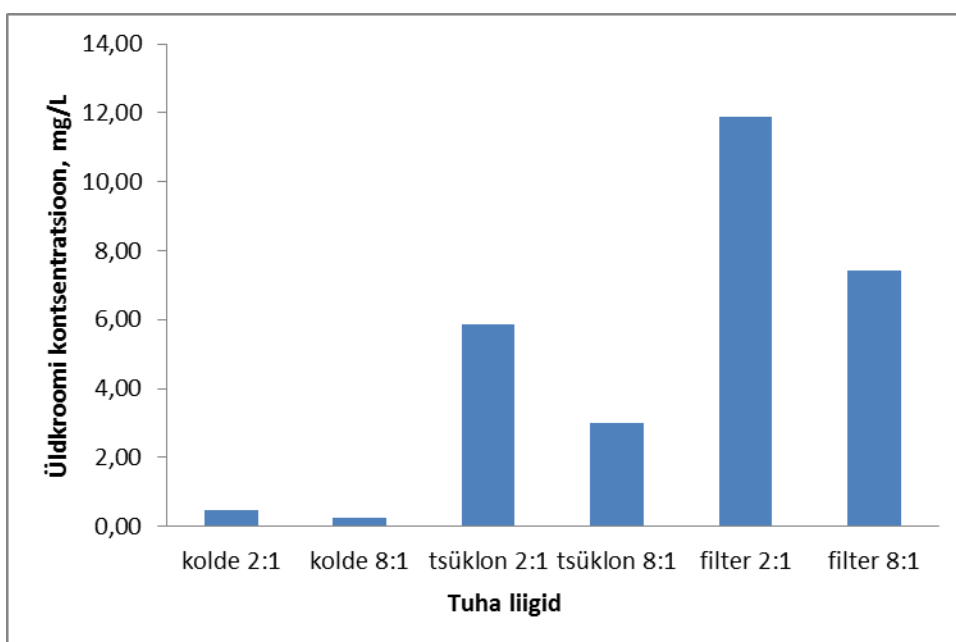
Joonisel 6. on näha, et fotospektromeetriselt mõõdetud koldetuha seguveses oli kõige madalam Cr(VI) sisaldus, millele järgnesid tsüklonituhk ja filtretuhk. Tsüklonituha vesituhk suhtel 2:1 oli Cr(VI) kontsentratsioon 0.28 mg/L ning suhtel 8:1 0.29 mg/L. Tsüklonituha segu 2:1 Cr(VI) kontsentratsioon oli 7.24 mg/L ning 8:1 segu kontsentratsioon 4.31 mg/L. Filtretuha puhul olid heksavalentsekroomi kontsentratsioonid kõige kõrgemad, 12.34 mg/L 2:1 segus ja 7.39 mg/L 8:1 segus.



Joonis 6. Fotospektromeetriselt mõõdetud erinevate vesi-tuhk segudest lahustunud heksavalentse kroomi kontsentratsioonid.

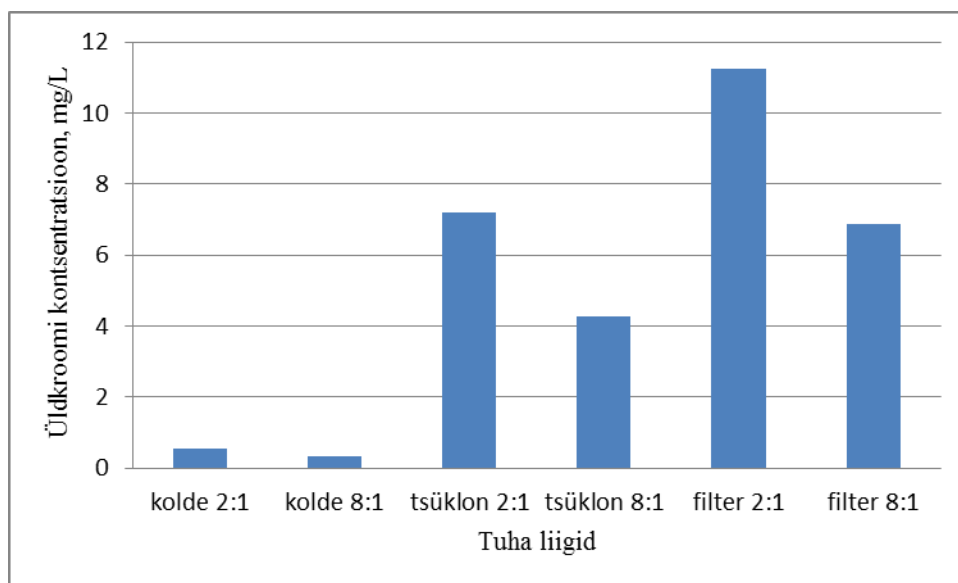
### 3.4 Kogu lahustunud kroom

Kogu lahustunud kroomi hulk leotuskatse proovides on esitatud joonistel 7 ja 8. FA-AAS mõõtmiste tulemustest selgub, et koldetuht, nii 2:1 ja 8:1 segu, sisaldab kõige vähem üldkroomi võrreldes teiste tuhkadega. Kontsentratsioonid olid vastavalt 0.46 mg/L ja 0.25 mg/L erinedes 45.7% võrra. Kõige rohkem kroomi sisaldab filtertuht, 2:1 segus 11.88 mg/L ja 8:1 segus 7.41 mg/L. Nende erinevus on 48.6%. Tsüklontuhas leidis üldkroomi 2:1 segus 5.86 mg/L ja 8:1 segus 3.01 mg/L, kus nende vahe oli väikseim, 37.2%. Filtertuha üldkroomi kontsentratsioon 2:1 segus on 25.8 korda suurem kui koldetuhas ning 2 korda suurem kui tsüklontuhas. Kontsentratsioon 8:1 segus aga vastavalt 29.6 korda ja 2.5 korda suurem.



Joonis 7. FA-AAS-iga mõõdetud erinevate vesi-tuht segude lahustunud üldkroomi kontsentratsioonid.

Kroomi sisaldused jäävad samasse suurusjärgus ka ICP-MS analüüsi tulemuste järgi. Koldetuha 2:1 ja 8:1 segu üldkroomi kontsentratsioonideks olid vastavalt 0.53 mg/L ja 0.32 mg/L erinedes 39.6% võrra. Tsüklontuhas leidis üldkroomi 7.19 mg/L 2:1 segus ja 4.28 mg/L 8:1 segus erinedes 40.5% võrra. Filtertuha üldkroomi sisaldus oli segus 2:1 11.26 mg/L ja segus 8:1 6.87 mg/L, mille vahe oli 39.0%.



Joonis 8. ICP-MS-ga mõõdetud erinevate vesi-tuhk segude lahustunud üldkroomi kontsentratsioonid.

Kuigi sisaldused jäävad mõlema meetodika puhul samadesse suurusjärgudesse, võib siiski enam usaldada ICP-MS meetodikaga mõõdetud proovide sisaldusi. Koldetuhas pärinevat vähest kroomi kontsentratsiooni vesi-tuhk segus on seotud lühiaegse termiline töötlemisega. Seetõttu on ka leostunud kroomi sisaldus selles fraktsioonis palju väiksem kui teiste tuha liikides, sest kroomi täielikuks vabanemiseks läheb vaja pikemat kuumutamist. Pikaajaline kuumutamine muudab mobiilsemaks rohkem materjaliga seotud kroomi ning seetõttu ongi tsüklon- ja filtertuha leostumisel vabaneva kroomi hulk suurem. Filtertuhk viibib kõige pikemalt kuumas keskkonnas, mistõttu on sellest fraktsioonist vabaneva kroomi osakaal kõrgeim. Samuti mõjutab kroomi lahustumist vesikeskkonda tuhaosakeste suurus, sest väiksemad tuhaosakesed kiirendavad ainete liikumist lahusesse, mis on väikseimad filtertuhas ja suurimad koldetuhas. Tsüklonituha osakesed on nende kahe tuhaliigi vahepealses suurusjärgus (Ots, 2004). Lahustunud kroomi kontsentratsioonide erinevused on erinevate tuhade puhul suured. Tegemist on väga kõrgete kontsentratsioonidega ja ületavad kaugel lubatud määrasid (WHO, 2011: 0.05 mg/L). Üldkroomi ja heksavalentse kroomi kontsentratsioonid on kõigi tuhaliikide puhul peaaegu samad. Seega võib väita, et kogu lahustunud kroom on heksavalentses vormis.

Kolde-, tsüklon- ja filtertuha leostuskäitumine ICP-MS-ga mõõdetud tulemuste põhjal on vägagi sarnane. Kogu kroomi sisalduse protsentuaalne muutus 2:1 vesi-tuhk suhtega segus ning 8:1 vesi-tuhk suhtega segus on kõigi tuhjade puhul sama. Vesi-tuhk suhte suurendamine neli korda vähendab kroomi kontsentratsiooni lahuses kõigide tuhaliikide puhul keskmiselt 39.7%, mille põhjal võib väita, et kroomi lahustumise mehhanismid on kõigi tuhafraktsioonide puhul kas samad või väga sarnased. Lisaks võib sisalduse muutuse järgi väita, et ainult osa kroomi on tõenäoliselt kergemini lahustuv vormi, mis põhjustab algselt suurema leostumise ning mis võib olla seotud kergelt lahustuvate amorfsete faasidega.

### 3.5 Elektri juhtivus ja pH

Leostuskatse proovide elektri juhtivuse ja pH väärtused on antud Tabelis 4. On näha, et vesi-tuhk suhte suurendamisel vähenesid kõikide tuhaliikide puhul elektri juhtivuse ja pH väärtused. Filtertuha puhul langes elektri juhtivuse väärtus 2088.2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ja kolde- ning tsükklontuha puhul vastavalt 962.9  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ja 1013.2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  võrra. Lahuste pH väärtuste muutus jäi vahemikku 0,06 - 0,08. On ilmne, et 2:1 ja 8:1 vesi-tuhk leovete elektri juhtivuse ja pH väärtused on väga sarnased, mis viitab sellele, et neid parameetreid mõjutavate mineraalsete faaside lahustumine on pikaajaline ning tuhamaterjalide leostumisel tekkiva vee pH ja elektri juhtivuse väärtused ei kahane ajas kiirelt. Kuigi leostunud vee ioonset koostis antud töö käigus ei määratud on teada, et kõrgeid pH ja elektri juhtivuse väärtusi tuha leovetes põhjustavad Ca ioonid, mis tekivad tuhas sisalduvate reaktiivsete kaltsiumit sisaldavate faaside nagu lubi, anhüdriit ja portlandiit lagunemisel vesikeskkonnas.

Tabel 4. Leostuskatse proovide elektri juhtivuse ja pH väärtused.

Tuha liik	Elektri juhtivus, $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Temperatuur, °C
Kolde 2:1	11279.5	12.36	23.7
Kolde 8:1	10316.6	12.42	23.0
Tsüklon 2:1	11965.8	12.52	23.0
Tsüklon 8:1	10952.6	12.45	23.3
Filter 2:1	12359.5	12.49	22.7
Filter 8:1	10271.3	12.43	23.4

## 4. Kokkuvõte

Põlevkivi põletamisel tekib suurtes kogustes tuhka, mis on aga potentsiaalne keskkonnareostaja. Põlevkivituha vähese kasutuse tõttu ladustatakse seda rohkelt tuhaplatoodele, kus sellega kaasnevad erinevad protsessid nagu karboniseerumine ja hüdraatumine. Tuhka läbinud nõrgvee pH on vahemikus 12 – 13, saastades oluliselt ümbritsevat keskkonda. Lisaks võib nõrgvesi sisaldada ohtlikke elemente nagu Cr(VI) ning teisi raskmetalle. Käesoleva bakalaureuse töö eesmärgiks on hinnata kroomi fraktsioneerumist ja leostumist Jordaania põlevkivi põletamisel tekkivate erinevate tuhaliikide puhul.

Heksavalentse kroomi ja üldkroomi mõõtmisi teostati 2:1 ja 8:1 vesi-tuhk suhtega segudega. Tulemustest selgub, et kõige enam leostub kroomi filtertuha materjalist. Sellele järgneb tsüklon- ja filtertuhk ning väikseima sisaldusega on koldetuhk. Üldkroomi ja heksavalentse kroomi sisaldus on kõikides tuhaliikides küllaltki sarnane, mis näitab, et enamik kroomist on heksavalentses vormis. Leostunud kroomi sisaldus sõltub põhiliselt algmaterjalist, põletustemperatuurist ja põlemisajast. Algmaterjali kroomi sisaldus määrab ära võimaliku vabaneva kroomi hulga. Põlemistemperatuurist ja põlemisajast sõltub vabanev kroomi hulk. Kuna filtertuhk viibib kõige kauem põletuskeskkonnas, vabaneb seotud kroomi kõige rohkem just sealt.

Vesi-tuhk suhte 2:1 suurendamine 8:1-le vähendas leostunud kroomi kontsentratsiooni kolde-, tsüklon- ja filtertuhha segus keskmiselt 39.7%, mis viitab sellele, et ainult osa kroomi on kerglahustuvas vormis. Elektrijuhtivuse ja pH väärtusi erinevad leostustingimused oluliselt ei mõjuta, mis viitab, et neid parameetreid mõjutavate Ca sisaldavate mineraalsete faaside lahustumine on pikaajaline.

Lisaks määrati ka kolde-, tsüklon- ja filtertuhkade mineraloogiline ja keemiline koostis enne ja peale leostumist. Mineraalse koostise muutustes näeme enamasti tavalisi tuha leostusel toimuvaid muutusi, kus toimub reaktiivsete Ca ja S sisaldavate mineraalide lahustumine (lubi, beliit, anhüdriit, trikalsiumaluminaat) ja sekundaarsete faaside teke (portlandiit, kips) koos karboniseerumisega, mis väljendub kaltsiidi sisalduse kasvus. Erilist tähelepanu tuleks pöörata apatiidile, milles võib kõrgtemperatuuriliselt toimuda

heksavalentse kroomi ionvahetus fosfaat iooniga. Mineraloogilise koostise muutuste andmetest ilmneb, et kolde- ja filtertuhas apatiiti ei lahustu, kuid võib olla näiline, kuna apatiidi struktuuri keerukuse tõttu on selle sisaldusi raske täpselt määrata. Samas keemilise koostise analüüsil näeme fosfori lahustumist, mis viitab apatiidi leostumisele, olles ainuke fosforit sisaldav mineraalne faas tuhamaterjalides. Välistada ei saa ka seda, et lahustuvat fosforit ja kroomi võib pärineda amorfsest faasist, kuid apatiidi sisalduse ja termilise töötlemise pikkuse kombinatsioon koos lahustunud kroomi sisalduse muutustega viitab vähemalt osalisele kroomi asendumisele apatiitses struktuuris. On oluline märkida, et selline asendumine võib oluliselt raskendada ja piirata tuhaga seostuva apatiitse materjali võimalikku taaskasutust, mille kontsentratsioonid tuhamaterjalides võivad antud töö tulemuste põhjal ulatuda kuni 26%-ni.

## **Kasutatud kirjandus**

Arro, H., Prikk, A., Pihu, T. 1998. Calculation of composition of Estonian oil shale and its combustion products on the basis of heating value. *Oil Shale*, 15 (4), 329–340.

Cazalbou, S., Eichert, D., Ranz, X., Drouet, C., Combes, C., Harmand, M.F., Rey, C. 2005. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Volume 16, 405 – 409.

Chrysochoou, M., Dermatas, D. 2006. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 20 – 33.

El-Hasan, T., Szczerba, W., Buzanich, G., Radtke, M., Riesemeier, H., Kersten, M. 2011. Cr(VI)/Cr(III) and As(V)/As(III) Ratio Assessments in Jordanian Spent Oil Shale Produced by Aerobic Combustion and Anaerobic Pyrolysis. Geology Department, Faculty of Science, Taibah University. BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Department 1: Analytical Chemistry and Reference Materials. Geosciences Institute, Johannes Gutenberg-University, 1 – 7.

Elliott, J.C., Wilson, R.M., Dowker, S.E.P. 2002. Apatite structures. *Advances in X-ray Analyses*, Volume 45, 1 – 10.

EN 12457-3. European standardized leaching test.

EPA Method 200.8. Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Revision 5.4, EMMC Version.

EPA METHOD 7000B. Flame atomic absorption spectrophotometry.

EPA METHOD 7196A. Chromium, hexavalent (colorimetric).

Hanni, R. 1996. Energy and valuable material by-product from firing Estonian oil shale. *Waste Management*, 16, 97 – 99.

Glasser, F.P., Osborn, E.F. 1958. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 41, No. 9, 358.

Hawley, E.L., Deeb, R.A., Kavanaugh, M.C., Jakobs, J. 2004. *Treatment Technologies for Chromium(VI)*. University of Connecticut. CLC press, 282 – 287.

Jay, E.E., Rushton, M.J.D., Grimes, R.W. 2012. Migration of fluorine in fluorapatite – a concerted mechanism. *Journal of Materials Chemistry*, Volume 22, 6097 – 6103.

Johnson, W. 1960. *Two Synthetic Compounds Containing Chromium in Different Valency States*. The United Steel Companies Limited, Research and Development Dept., Swinden Laboratories, Moorgate, Rotherham, Yorkshire, 1 – 4.

Jakobs, M., Testa, S.M. 2004. *Overview of Chromium(VI) in the Environment: Background and History*. University of Connecticut. CLC press, 2 – 18.

Kaasik, A., Vohla, C., Mõtsep, R., Mander, Ü., Kirsimäe, K. 2008. Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*, 42 (2-3), 1315 – 1323.

Koel, M. 1999. *Estonian oil shale. A review article*.

Martucci, A., Nedelec, J.M., Guglielmi, M. 2011. *Synthesis and Characterization of Substituted Apatites for Biomedical*. University of Padova. Thesis, 24.

Mõtlep, R. 2010. Composition and diagenesis of oil shale industrial solid wastes. Doktoritöö. Geoloogia Osakond. Tartu Ülikool, 13 – 14; 33.

Ots, A. 2004. Põlevkivi põletustehnika. Tallinna Raamatutrükikoda, Tallinn, 1 – 768.

Zhitkovich, A. 2005. Importance of Chromium-DNA Adducts in Mutagenicity and Toxicity of Chromium(VI). Chemical Research in Toxicology, 18 (3), 3 – 11.

Veskimäe, H., Kuusik, R., Veiderma, M. 1997. Phosphorus removal from solutions by carbonaceous wastes. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry, 46, 21 – 30.

#### **Interneti allikad:**

WHO. 2011. Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition, Page 340. [http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf) 17.05.2014

Australian National Health and Medical Research Council (NHMRC) and the New Zealand Ministry of Health (MoH). 2006. Chromium as Nutrient. [http://www.nrv.gov.au/sites/default/files/page\\_pdf/n35-chromium\\_0.pdf](http://www.nrv.gov.au/sites/default/files/page_pdf/n35-chromium_0.pdf) 10.03.2014

Kemikaaliseadus § 12. <https://www.riigiteataja.ee/akt/961568> 14.03.2014

## Summary

### **Fractionation and leaching properties of chromium from the oilshale waste of Jordania.**

Mihkel Kangor

Combustion of oilshale produces large amounts of environmentally harmful ash. Due to few alternative uses much of this ash is transported to ash plateaus in ash-water mixtures. The hydration and carbonisation of the ash begins, when in contact with water and air. The pH of the leaching water can be as high as 13. In addition some dangerous heavy metals like Cr may dissolve in the leachant water. High concentrations of leachable heavy metals also limit the reuse potential of the material and makes the disposal of the material more complex and costly. In order to accurately evaluate the environmental hazards and possible reuse potential, a complex understanding of the behaviour and source of heavy metal contaminants is needed. The main objectives of this work were to determine the fractionation and leaching properties of chromium from ash material, produced in the combustion of Jordan oilshale. The main conclusions of this work were the following:

- 1) The concentration of chromium were highest in the filter ash and lowest in the bottom ash, indicating fractionation due to thermal treatment.
- 2) The concentrations of leached total chromium and hexavalent chromium were practically identical across all materials, which means that most of the leachable chromium is in hexavalent state.
- 3) Increasing the water-ash ratio does not increase the leaching of chromium from the ash. It means that only some portion of chromium is in easily soluble form, associated with the amorphous phase.
- 4) Some portion of leachable Cr(VI) is likely to be bound in the structure of apatite by the ion exchange of phosphate ion during the combustion of oilshale.

## Lisa

Tabel 2. Tuhaliikide algne mineraalne koostis ja muutused leostumisel. Trikaltsiumaluminaat ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sanidiin ( $((\text{K},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8)$ ).

Mineraal	Koldetuhk, mass%		Tsüklontuhk, mass%		Filtertuhk, mass%	
	leostumata	leostunud	leostumata	leostunud	leostumata	leostunud
Kvarts ( $\text{SiO}_2$ )	13.1	14.0	9.4	8.8	11.0	8.8
Anhüdriit ( $\text{CaSO}_4$ )	8.3	4.8	13.5	3.7	14.3	2.6
Kaltsiit ( $\text{CaCO}_3$ )	14.2	16.5	16.0	16.7	5.2	9.3
Kustutatud lubi ( $\text{CaO}$ )	6.3		7.8		3.8	
Apatiit	13.6	13.7	20.5	20.8	26.1	24.4
Beliit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )	1.1	0.3	4.6	0.7	10.2	0.9
Trikaltsiumaluminaat	0.2	0.1	0.9	0.3	1.5	
Vollastoniit ( $\text{CaSiO}_3$ )	1.0	0.6	2.2	2.3	1.7	2.0
Kaaliumsulfaat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	2.2	3.0	0.2	1.9	0.8	0.8
Dolomiit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )	0.5	0.8		0.4		0.3
Periklass ( $\text{MgO}$ )	0.6	0.2		0.2		0.1
Portlandiit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	0.1	3.0		1.5		0.3
Sanidiin	1.1	1.1	1.5	1.7	1.2	1.0
Amorfne faas	37.5	41.8	24.4	49.6	23.6	41.1

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputööüldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Mihkel Kangor \_\_\_\_\_

*(autori nimi)*

(sünnikuupäev: 29.08.1992 \_\_\_\_\_)

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

KROOMI FRAKTSIONEERIMINE JA LEOSTUMINE JORDAANIA PÕLEVKIVI  
TUHAJÄÄTMETEST

*(lõputöö pealkiri)*

mille juhendaja on Päärn Paiste

*(juhendaja nimi)*

1.1. Reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 27 mai 2014