

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja Maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Gert Neudorf

**Raskmetallide leostumine AS Kunda Nordic Tsement tööstusjäätmete
prügilast**

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendaja: Annette Talpsep

Tartu 2016

Raskemetallide leostumine AS Kunda Nordic Tsement tööstusjäätmete prügilast

Käesolev töö käsitleb Kunda Nordic Tsement AS-i klinkritolmu prügilat. Töö eesmärgiks on analüüsida, mil määral sattub prügilast raskemetalle keskkonda ja millised on klinkrituha leostusomadused. Selleks võeti veeproove prügilast, tehti leostuskatsed erinevate klinkrituha proovidega ning võrreldi tulemusi klinkritolmu mineraloogilise ning keemilise koostisega. Samuti tehti välitöödel surulöökpeneratsioonikatsed prügila mehaaniliste omaduste selgitamiseks. Töö tulemustest selgus, et uuritavast prügilast leostuvad välja raskemetallid, enim leidis pliid. Lisaks oli prügilast pärit nõrgvesi kõrge elektrijuhtivuse ning aluselise pH-ga (12,6). Kuna klinkrituha ladustamine kestab käesolevas prügilas edasi, oleks soovituslik ehitada prügilale vettpidav katend või niisutada seni, kuni prügila muutub tsementeerunud monoliitseks kehaks, mis ei lase sadeveel läbi imbuda.

Märksõnad: *klinkrituhk, prügila, raskemetallid, leostumine, tsement*

CERCS kood: P470 Hüdrogeoloogia, geoplaneering ja ehitusgeoloogia

Leaching of heavy metals from AS Kunda Nordic Tsement industrial landfill

AS Kunda Nordic Tsement industrial landfill of clinker ash waste was studied. The purpose of the study was to analyse the leaching properties and heavy metals content of clinker ash waste. The water samples were collected from the landfill and also leaching tests on different clinker ash samples were conducted. The results were compared with the mineral and chemical composition of the clinker ash waste. The mechanical properties of the deposited waste were evaluated by dynamic cone penetration tests. The results indicate that heavy metals can leach from the landfill with lead being dominant. The leachate from landfill was alkaline (pH 12,6) and had high electric conductivity. It is suggested to construct a water tight cover to the landfill or add water to the deposited waste as this helps to form a monolithic cemented landfill body that prevents water to filtrate through the material.

Keywords: *clinker ash, landfill, heavy metals, leaching, cement*

CERCS code: Hydrogeology, geographical and geological Engineering

Sisukord

Sissejuhatus	4
Klinkrituha koostis	5
<i>Prügila kirjeldus</i>	9
Materjal ja metoodika	11
<i>Välitööd</i>	11
<i>Laborikatsed</i>	12
Tulemused ja arutelu	13
<i>Veeproovide koostis</i>	13
<i>Surulöökpenetratsiooni katsed</i>	17
Kokkuvõtte ja järeldused	19
Kasutatud kirjandus	20
Summary	21
Tänuõnad	22

Sissejuhatus

Kundas on tsemendiga tootmisega tegeletud aastast 1869, mil Kunda mõisa omanik John Girard de Soucanton otsustas koos keemik Viktor Lieveniga luua Venemaa kolmanda tsemenditehase just sinna. Kundas on olnud kokku neli tsemenditehast, millest esimene loodi 1870. a, teine valmis 1898. a, kolmas 1912. a kevadel ning viimane, AS Kunda Nordic Tsement, asutati 1992. (Kunda Nordic Tsement AS, 2016).

AS Kunda Nordic Tsemendis toodetakse portlandtsementi (klinker, kips, lubjakivi), portland-põlevkivitsementi (klinker, kips, põlevkivi), portland-komposiitsetsementi (klinker, kips, põletatud põlevkivi, lubjakivi) ja sulfaadikindlat portlandtsementi (sulfaadikindel klinker, kips, lubjakivi). Kasutatakse märgmeetodit, mis tähendab, et tsemenditootmisel kasutatakse vett. Tooraineteks on lubjakivi ja savi ning kütusena kasutatakse põlevkivi ja naftakoksi (kivisöe) segu. Lisaks põhikütusele kasutatakse vedelaid alternatiivkütuseid (vanaõli, fuussid, kuubijääk). Tahketest alternatiivkütustest on kasutusel olmeprügist toodetud RDF-kütus (*refuse-derived fuel*), samuti põletatakse aeg-ajalt akuplasti (vanade akude kestad). Tsemendi jahvatamisel lisatakse ka kipsi, mis reguleerib tsemendi tardumisaega. Lubjakivina kasutatakse Lõuna-Aru karjäärist pärit Lasnamäe lademe ülemist, alumist ja Uhaku kihti, savi saadakse tehases 2 km kaugusel olevast savikarjäärist, millest kasutatakse Lontova ja Keila kihti. Lubjakivi peenestatakse ning segatakse kokku veega, millest saadakse lubjalobri. Savi segatakse samuti veega, et saada savilobri. Seejärel segatakse 6000 m³ horisontaalbasseinis lubja- ja savilobri omavahel kokku, saadakse nõ ahjulobri, mis sisaldab k – k 90–95% lubjakivi ja 5–10% savi. Seejärel transporditakse ahjulobri edasi kolme pöördahju pikkusega 150 m ja läbimõõduga 4–4,5 m, kus kuumutatakse segu 1400–1450 °C juures (Mintus, 2006). Saadud klinker jahvatatakse ja segatakse kokku teiste ainetega, olenevalt sellest, mis tsemendisegu parajasti toodetakse (Kunda Nordic Tsement AS, 2016). Lisaks on võimalik klinkrituhka kasutada happeliste põldude lupjamiseks ja teede stabiliseerimismaterjali valmistamiseks (Kunda Nordic Tsement AS, 2016; Im-Erb et al., 2004).

On teada, et alternatiivkütuste kasutamise tõttu on klinkritolm kohati kõrge raskemetallide, eriti plii sisaldusega. Plii suur kontsentratsioon tuleneb tehases kasutatavast alternatiivkütusest, milleks on periooditi akuplastid ehk akude plastkestad ning olmeprügi. Olgugi, et alternatiivkütuste kasutamine on prügi hävitamise seisukohalt hea, tuleb siiski tõdeda, et prügi põletamisega kaasneb mürgiste ainete loodusesse sattumine. Raskemetallid on looduses väga

ohtlikud, sest suure aatommassi tõttu kipuvad akumuleeruma taimedesse ning samuti inimorganismi. Inimorganismi sattudes võivad raskmetallid põhjustada mitmeid haigusi ning eriti on ohustatud väikelapsed, kes alles arenevad ning on välistele faktoritele vastuvõtlikumad.

Klinkrituhk ladestatakse tehases mõni kilomeeter eemal olevasse tööstusjäätmete prügilasse, mille maht hakkab täituma ja kavas on jäätmeoidlat laiendada. Laiendamise jaoks on vaja analüüsida olemasoleva prügila olukorda, eelkõige selle heterogeensust ning raskemetallide leostumist prügilast. Töö eesmärgiks on analüüsida, mil määral sattub prügilast raskemetalle keskkonda ja millised on klinkrituha leostusomadused.

Klinkrituha koostis

Klinkrituhk tekib Kunda tsemenditööstuse klinkri põletamisel pöördahjudes, kus lenduv tolm kogutakse elektrifiltritesse. Tegu on põletatud klinkrist järele jäänud jäätmega, millel puudub hetkel kasutus ning see ladestatakse prügilasse.

Kunda Nordic Tsement AS-1t saadi klinkrituha mineraloogilise ja keemilise koostise, sh mikroelementide sisalduse kohta andmetabelid (2015. aasta andmed). Mineraloogiline koostis oli määratud röntgendifraktsiooni meetodil (XRD - *X-ray diffraction*), keemiline koostis märganalüüsil ning mikroelementide ning raskemetallide sisaldused röntgenfluorestsents meetodil (XRF - *X-ray fluorescence*). Tabelites 1 ja 2 on toodud klinkrituha analüüsitulemuste keskmine mineraloogiline ja keemiline koostis.

Tabel 1. Klinkrituha XRD meetodil määratud mineraloogiline koostis. Andmed: AS Kunda Nordic Tsement, Ülari Pai.

Mineraal	Keemiline koostis	Sisaldus (wt%)
Aliit	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1,5
Beliit (α ja β beliit)	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	9,2
Ca-aluminaat	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,8
Ferriit	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,0
Lubi	CaO	3,3
Portlandiit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,5
Periklaas	MgO	0,9
Kvarts	SiO_2	3,9
Arkaniit	K_2SO_4	9,6
Kaltsiit	CaCO_3	40,0
Dolomiit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	6,6
Sülviin	KCl	5,8
Haliit	NaCl	1,0
K-päevakivi	KAlSi_3O_8	2,8
Anortiit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,7
Illiit	Al-silkaat	6,3
Wollastoniit	CaSiO_3	1,0
Jasmundiit	$\text{Ca}_{11}(\text{SiO}_4)_4\text{O}_2\text{S}$	2,8
Tremoliit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	0,8

Klinkrituhk koosneb peamiselt kaltsiidist, beliidist, arkaniidist, dolomiidist, sülviinist, illiidist ning kvartsist. Lisaks sisaldab klinkrituhk ka teisi mineraale, millest veidi suurema sisaldusega on K-päevakivi, anortiit ning jasmundiit. (Tabel 1). Ahjulobrist klinkri saamiseks kasutatakse 90–95% lubjakivi ning 5–10% savi, mis saadud tulemustes kajastus mineraloogiliselt 40% kaltsiidi, 6,6% dolomiidi ning 6,3% illiidi sisaldustega (Tabel 1; Kunda Nordic Tsement AS, 2016). Mainimist väärt on ka SiO_2 sisalduse esinemise kvartsi ning beliidi kujul, mis näitab, et klinkri valmistamiseks kasutatud lubjakivis võis leiduda kvartsi liiva. Kuna Lontova lademe ülemises ning alumises osas leidis erinevate fraktsioonidega liiva vahekihte, siis võib järeldada, et klinkri tootmiseks kasutatud savis võis samuti vähesel määral kvartsi liiva leiduda (Raukas, 1997).

Klinkrituha keemilist koostist mõõdeti perioodil 02.01.2015 – 09.12.2015. Saadud tulemustest arvatati terve perioodi andmetest iga keemilise ühendi keskmine (Tabel 2). Suurim erinevus maksimumi ja miinimumi vahel on kaltsiumoksiidil, mis tuleneb lubjakivi erineva koguse lisamisel ahjulobrisse erinevatel aegadel. Märgata on ka süsinikdioksiidi maksimumi ja miinimumi erinevust, mis võib tulla lubjakivi erinevast CaCO₃ ja CaO sisaldusest.

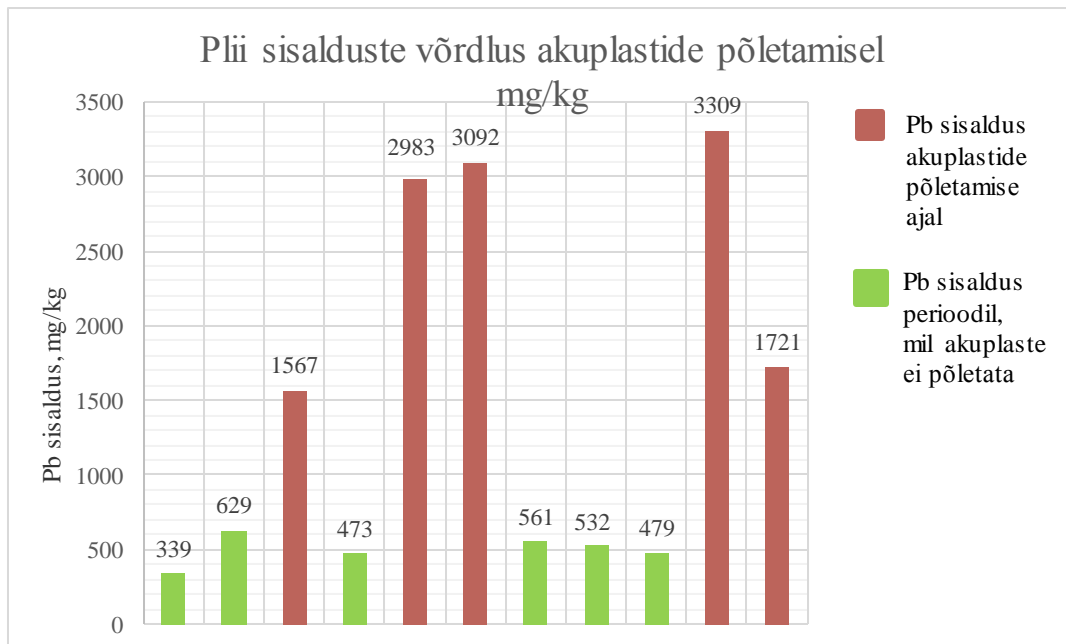
Tabel 2. Märganalüüsil mõõdetud keemiline koostis. Andmed: AS Kunda Nordic Tsement, Ülari Pai.

Element	Sisaldus (wt%)
SiO ₂	13,1
Al ₂ O ₃	3,7
Fe ₂ O ₃	2,1
CaO	39,6
MgO	3,2
SO ₃	7,3
K ₂ O	9,2
Na ₂ O	0,2
CO ₂	18,0
Cl ⁻	2,6
CaO _{vaba}	2,1

Kuna klinkri põletamisel kasutatakse kütuseks periooditi ka akuplasti ning olmeprügi, on nendel perioodidel märkimisväärselt suurem plii sisaldus (Graafik 1.), kui neil perioodidel, mil akuplaste ei põletata. Ülejäänud raskemetallide puhul olulisi erinevusi akuplasti ning tavarežiimil põletamise perioodidel ei ole. Klinkrituha raskemetallide sisaldused (mg/kg) on toodud Tabelis 5.

Tabel 5. Raskemetallide sisaldused (mg/kg kuivaines) klinkritolmus 2015 a. jaanuarist novembrini analüüsitud proovides (XRF meetod). Plii on toodud eraldi Graafikul 4. Andmed: AS Kunda Nordic Tsement, Ülari Pai.

Elemendid	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Gd	Ba	Tl
Min sisaldus	9,5	13,9	467	1,9	5,9	17,3	338	4,7	2,9	2,4	4	3
Max sisaldus	26,5	16,5	535	2,7	6,1	60,9	1059	6,3	3,1	4,5	55	7,3



*Graafik 1. Plii sisaldus klinkritolmus (XRF-meetodil) jaanuarist kuni novembrini 2015.
Andmed: AS Kunda Nordic Tsement, Ülari Pai.*

Prügila kirjeldus

Kunda klinkrituha prügila paikneb Lääne-Virumaal Kunda linnast 1–2 kilomeetrit eemal kirde suunas. Soome laht jääb prügilast ligikaudu 1 km kaugusele põhja suunas. Prügila asub vahetult Põhja-Eesti klindi ees mere ja savikarjääri vahel. Idasse jääb Kunda jõe org. (Joonis 1; Maa-ameti ortofoto, 2016).

Prügila pindala on 9,85 ha, kõrgeim punkt on 15,3 m, madalaim punkt on 4 m, keskmine kõrgus 10–12,5 m merepinnast (Maa-ameti ortofoto, 2016).



Joonis 1. Kunda klinkrituha prügila plaan (Maa-ameti ortofoto, 2016).

Jäätmehoidla asub õhukese (< 1 m) pinnakattega alal, kus avaneb Alam-Kambriumi Lontova kihistu. Lontova kihistu paksus piirkonnas on ligikaudu 70–80 m (Raukas, 1997). Lontova kihistu on esindatud rohekashallide ja kirjude savikate kivimitega, millel on vahekihid jämekuni peeneteralise liivakiviga kõige alumises ja peeneteralise liivakiviga kõige ülemises osas (Raukas, 1997). Kuna Lontova kihistu koosneb peamiselt savist, moodustab see hüdrogeoloogiliselt veepideme.

Klinkrituhka ladestatakse kuivalt, ladestamise käigus vett ei lisata. Klinkrituha ladestamiseks tõstetakse eelnevalt ladestatud jäätmed ümber, et teha nõ kuivbasseine, kuhu paigutatakse uus klinkrituhk. Samuti ladestatakse klinkrituhka ka ilma kuivbasseinide loomiseta kuhjadesse (Foto 1).



Foto 1. Kunda Nordic Tsement AS klinkritolmu prüügila. Üleval vasakul nurgas ladestatakse klinkritolmu ning sellega kaasneb ka tolmamine. Tegemist on nõ kuivbasseiniga, kuhu edaspidi toimub uue klinkrituha ladestamine.

Materjal ja meetodika

Välitööd

Prügila kirjeldamiseks ja proovide võtmiseks tehti 26.11.2015 AS Kunda Nordic Tsemendi pürgilas välitööd. Lasundis tehti 3 suru-löökpenetratsiooni (SLP) katset, tööd viis läbi IPT Projektijuhtmine OÜ. Lisaks võeti 3 veeproovi ning üks tahke klinkrituha proov tsementeerunud lasundist.

Veeproovide asukohad valiti võimalikult erinevad, et võrrelda looduslikku fooni ning prügilast pärineva nõrgveega rohkemal või vähemal määral mõjutatud vett. Proovivõtu asukohad on näidatud Joonisel 1.

- Proov W1 – vee väljavoolukoht lodualale prügila edelanurgas. Peamiselt ojast ning klindist tulev vesi, millel on tõenäoliselt prügila poolne mõju.
- Proov W2 – looduslik foon. Proov võeti enne prügila piirdekraavi klindist alla voolavast ojast/kraavist, kuhu tungib ka klindist tulev põhjavesi.
- Proov W3 – prügila loodenurgas asuv tiik. arügilast põhja suunas jääv veekogu on punakaspruuni värvusega, sinna vette on pikemat aega prügilast läbi või prügila pinnalt vett valgunud, samuti on antud veekogu ka jäätmetega otseses kontaktis.

Penetratsioonikatsed tehti agregaadiga GM 65 GTT. Meetod põhineb puurmasina küljes oleva metallvarda pinnasesse surumist (pehmemates pinnastes) ning mõõdetakse elektrooniliselt surumisjõudu 4 cm intervalliga. Surumisjõu järgi arvutatakse automaatselt koonuseotsa eritakistus (q_c). Kui rakendatud jõust surumiseks ei piisa, läheb seade üle löökidele. Vasara abil antakse varrastele koormus ning mõõdetakse 20 cm läbimiseks kulunud löökide arvu. Mõõdetud tulemused saadetakse puurmasinal olevasse kompuutrisse. Ohutuskaalutlustel tehti katsed teedel või nende läheduses prügila põhjaosas, katsete asukohad on toodud Joonisel 1.

Lisaks võeti klinkrituha lasundist 500–600 g tsementeerunud proovi. Välitingimustes tsementeerunud klinkrituha proov võeti SLP1 ja SLP2 vaheliselt alalt. Proovi asukoht on märgitud Joonisel 1.

Laborikatsed

Välitingimustes kogutud veeproovide analüüsid saadeti Eurofins Analytico laborisse Hollandisse, kus nendega tehti TerratTest analüüs, mis sisaldab üle 200 elemendi ja ühendi sisalduse määramist. Käesolevas töös on neist kasutatud rasekmetallide ning üldiste omaduste tulemusi.

05.04.2016 saadi tehases 3. pöördahju värsket kuiva elektrifiltri klinkrituha proov, mida hoiti suletult 5-liitrisel plastämbrise katsete läbiviimiseni. Proov iseloomustab tavapäraselt põletusrežiimi, kus akuplasti ei põletata. Klinkrituhast valmistati TÜ geoloogia osakonna laboris proovikehad algsete veeküllastusatsmetega 40% ja 100% ning jäeti need 3 nädalaks laborisse avatult õhu kätte seisma ning tsementeeruma.

Värsket kuiva klinkrituha, laboris tsementeerunud kahe proovi ja väljast lasundist võetud prooviga tehti 10.05.2016 TÜ geoloogia osakonna laboris leostuskatsed (vastavalt EVS-EN 12457-2:2003 standardile). Katse läbiviimiseks lisati 1000 ml plastikpudelisse klinkrituhk ning Milli-Q vett vastavalt vahekorrale 1:10. Katse kestis 24 tundi. Saadud segud hapestati ning 4 proovist mõõdeti pH ning elektrijuhtivus 22,5°C juures (Tabel 3; EVS-EN 12457-2:2003).

Leovee keemilise koostise analüüsiks kasutati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna Induktiivsisestatud Plasma Massispektromeetrit Agilen 8800 (ICP-MS). Mõõtmised tegi Päärn Paiste. Antud meetod ei võimaldanud määrata molübdeeni ning elavhõbeda sisaldust (Tabel 4).

Tulemused ja arutelu

Veeproovide koostis

Välitingimustes võetud veeproovidel erinevad pH ning elektrijuhtivus 20°C ja 25°C kraadi juures. W1 proovi pH on 10,8, mis tähendab, et tegu on nii loodusliku vee kui jäätmeoidla nõrgvee seguga, sest looduslikult proovi (W2) puhul on pH 8,2, mis viitab sellele, et antud vees on vähem aluselisi ühendeid, kui W1 ja W3 (pH 12,6) puhul. W3 proov võeti kraavist, mis visuaalselt oli punakat-pruuni värvi ning asus prügilast põhja kaares. W3 proovis on pH 12,6, mis on tugevalt aluseline. Vaadates klinkrituha keemilist koostist, näeme, et seal leiduvad pH-d mõjutavad ühendid on näiteks K_2O , CaO_2 , mis muudavad pH aluseliseks. Samuti on W3 proovis kordades kõrgem elektrijuhtivus, mis tähendab vees rohkem lahustunud mineraale ja soolasid ning see näitab, et kraavis olev vesi on pikemalt jäätmetega kontaktis olnud. Proovi W2 pH ja elektrijuhtivus on iseloomulikud looduslikule veele.

Tabel 3. Veeproovide pH, elektrijuhtivus Hollandi Eurofins Analytico laborist (W1, W2, W3) ning leostuskatselt. Tähisted: ¹Prü – Prügilast pärit klinkrituhk, välistes tingimustes kergelt tsementeerunud. ²Vär – Põletusahjust pärit värske ja kuiv klinkrituhk. ³Ts100 – 100% veeküllastusastmega klinkrituhkt. ⁴Ts40 – 40% veeküllastusastmega klinkrituhk põletusahjust.

Proovid	Elektrijuhtivus 22,5°C juures (mS/cm)	Elektrijuhtivus 25° C juures (mS/m)	Elektrijuhtivus 20° C juures (mS/m)	pH mõõtmistemperatuur (°C)	pH
W1		210	190	21	10,8
W2		90	81	21	8,2
W3		4000	3600	20,9	12,6
¹ Prü	13,9			22,6	12,3
² Vär	17,2			23,1	12,5
³ Ts100	21,7			23,7	12,6
⁴ Ts40	17,2			22,5	12,2

Lisaks elektrijuhtivusele ja pH mõõtmisele teostati Eurofins Analytico Hollandi laboris ka raskmetallide sisalduse analüüs. W2 proov oli kõige väiksema erinevate ainete sisaldusega, kus leidis ainult baariumi ning molübdeeni, vastavalt 82 µg/l ja 6,6 µg/l. Kõrvale on toodud võrdluseks piirväärtused põhjavee ning pinnavee jaoks. Piirarv näitab ohtliku aine sellist sisaldust põhjavees, millest suurema väärtuse korral loetakse põhjavesi reostunuks ja tuleb rakendada meetmeid reostuse likvideerimiseks ja põhjavee kvaliteedi parandamiseks. Nii välitingimustes võetud veeproovide kui leostuskatse proovide puhul pole otseselt tegu pinna-ega põhjaveega, aga pinna- ja põhjaveele kehtestatud nõuded on antud analüüsis heaks võrdluseks. W2 proov ei ületa ühtegi pinna- või põhjavee piirnормi. W1 proov sisaldab W2 prooviga võrreldes rohkem keemilisi elemente, aga siiski ei ületa ühtegi piirnормi. Ainus element, mis jääb pinnavee piirnормi maksimaalsesse väärtusesse on plii, mille sisaldus on 14 µg/l ning pinnavee piirväärtuseks on 14 µg/l. Saadud tulemused W1 proovis näitavad, et tegu on jäätmeoidla poolt mõjutatud veega, aga mitte nii märkimisväärselt kui W3 proovis. W3 proov sisaldab elemente kontsentratsioonides, mis ületavad mitmel puhul nii pinna- kui põhjavee piirnorme. Märkimisväärselt põhjavee piirnorme ületavad elemendid koos piirväärtustega on plii 890 µg/l, piirnorm 200 µg/l; molübdeen 340 µg/l, piirnorm 70 µg/l ning seleen 86 µg/l, piirnorm 50 µg/l. Plii suur sisaldus tuleneb selles, et klinkri tootmisel kasutatakse periooditi kütusena ka alternatiive, millest üks on akuplasti (akude plastkestad) põletamine. Molübdeen ning seleen võivad tulla teisest alternatiivkütuse perioodilisest kasutamisest, milleks on olmejäätmete põletamine klinkri tootmisel. Teised keemilised elemendid jäävad põhjavee piirväärtustest madalamaks, mistõttu on probleemiks peamiselt plii, molübdeen ning seleen (Tabel 4; Kunda Nordic Tsement AS, 2016; Keskkonnaministri määrus nr 39, 2010; Keskkonnaministri määrus nr 77, 2016).

Pinnavee piirnorme ületavad W3 proovis kõik analüüsitud elemendid (Keskkonnaministri määrus nr 77, 2016). Sellest tulenevalt oleks tarvilik töödelda jäätmeoidlast tulevat vett, et loodust ning ümbritsevat pinnast mitte raskmetallidega saastada, sest enamik raskmetalle ei lahustu ega biodegradeeru hästi, mistõttu jäävad pinnasesse pikaks ajaks (Kirpichtchikova, 2006; Adriano, 2003).

Tabel 4. Veeproovide raskemetallide sisaldused ($\mu\text{g/l}$) Hollandi Eurofins Analytico laborist (W1, W2, W3) ja leostuskatsetest. Võrdluseks põhja- ning pinnavee piirväärtused (Keskkonnaministri määrus nr 39, 2010; Keskkonnaministri määrus nr 77, 2016). Tähisted: ¹Prü – Prügilast pärit klinkrituhk, välistes tingimustes kergelt tsementeerunud. ²Vär – Põletusahjust pärit värske ja kuiv klinkrituhk. ³Ts100 – 100% veeküllastusastmega klinkrituhk. ⁴Ts40 – 40% veeküllastusastmega klinkrituhk põletusahjust. ⁵Põh – Põhjavee piirväärtused. ⁶Pin – Pinnavee piirväärtused.

Proov	W1	W2	W3	¹ Prü	² Vär	³ Ts100	⁴ Ts40	⁵ Põh	⁶ Pin
Arseen (As)	3,2		68	19	19	23	18	100	10
Baarium (Ba)	52	82	130	629	1178	808	684	7000	100
Kroom (Cr)*			47	40	105	103	87	200	5
Koobalt (Co)			13	2	1	1	3	300	
Vask (Cu)			140	101	102	102	120	1000	15
Elavhõbe (Hg)	0		0,31					2	0,07
Plii (Pb)	14		890	5	419	83	13	200	14
Molibdeen (Mo)	10	6,6	340					70	
Nikkel (Ni)	5,6		100	12	12	12	16	200	34
Seleen (Se)			86	35	28	21	28	50	
Vanaadium (V)	4		130	29	27	29	42		
Tsink (Zn)			11	417	431	427	484	5000	10

Lisaks välitingimustes kogutud veeproovidele tehti leostuskatsed tahkete proovidega, et hinnata lühiajalist raskemetallide leostumist. Katsed tehti 4 erineva prooviga, millest 1. proov oli prügilast välitingimustes kogutud, nõrgalt tsementeerunud, 2. proov oli pöördahju elektrifiltrist, proov oli kuiv. 3. ja 4. proov olid laboris erineva algse veeküllastusastmega valmistatud tsementeerunud segud. 100% ja 40% veeküllastusastmega kehad tsementeerusid 3 nädalat. Visuaalsel hinnangul oli 100% veeküllastusastmega keha täielikult tsementeerunud, kuid kerge surve avaldamisel murdus (Foto 2). Visuaalsel vaatlusel on võimalik 40% ja 100% veeküllastusastmega klinkrituhal vahet teha.



1.



2.



3.



4.

Foto 1. Algselt 40% veeküllastusastmega klinkrituuk, tsementeerunud kolm nädalat.

Foto 2. Algselt 100% veeküllastusastmega klinkrituuk, tsementeerunud kolm nädalat.

Foto 3. Kuiv värsket klinkrituuk, tsementeerumata.

Foto 4. Väritingimustest võetud klinkrituha proov, veesisaldus teadmata, visuaalselt 40 % veeküllastusastmega tsementeerunud proovile sarnane, kuid esineb suuremaid tükke, mis eelnevalt mainitud proovis puudusid.

Kõikidel leostuskatse proovidel (1–4) on pH peaaegu sama, ligikaudu 12, ning pH mõõtmistemperatuur jäi vahemikku 22,5°C kuni 23,7°C. Kõrgema temperatuuri korral suurenes vastavalt ka pH näit. See on sarnane väljast võetud prooviga W3, samas elektrijuhtivus oli oluliselt madalam (Tabel 3).

Leostuskatse proovide raskmetallide sisaldus jääb põhjavee piirnormidest madalamaks, ainus silmapaistev element on plii, mille sisaldus on põhjavee piirnormist kõrgem värskes klinkrituha proovis. Pinnavee piirnorme ületavad peaaegu kõik proovid, välja arvatud niklisisaldus kõikides proovides (Tabel 4). Leostuskatsetest selgub, et lühiajalisele leostuvusele ei avalda

tsementeeritus suurt mõju. Nii värske kui ka laboris tsementeerunud klinkrituha proovide leovee raskemetallide sisaldused olid sarnased, vaid plii ja baariumi sisaldused olid värskes tuhas kõrgemad.

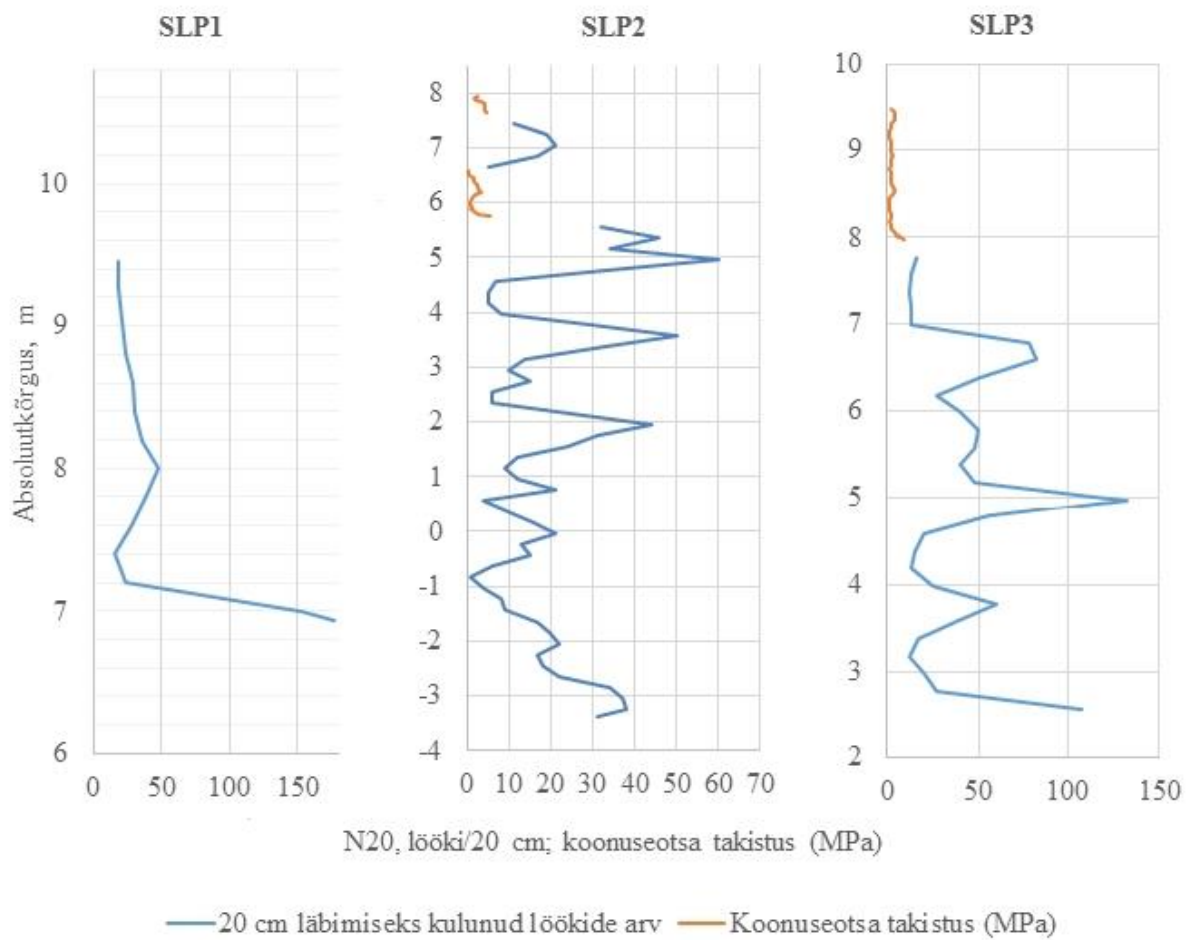
Võrreldes leostumiskatsetest pärit proove ning välitingimustes kogutud veeproovi W3 (prügilast tulev vesi) on näha, et 24-tunnisel leostumisel lahustub vees vähem mineraale ja soolasid kui pikema aja jooksul välitingimustes, mis väljendub leostumiskatse 3. proovi ning W3 proovi elektrijuhtivuse erinevusena. Suhteliselt muutumatuna jääb pH, mis olenemata ajahulgast on jäänud nii W3 proovis kui leostuskatse proovides peaaegu samaks (Tabel 3).

Leostuskatse ja välitingimustes võetud veeproovide raskemetallide sisaldused võivad erineda seetõttu, et jäätmeoidlas on erinevatel aegadel ladestatud erineva koostisega klinkrituhka.

Kuna W1 ja W3 proovid sisaldasid raskemetalle, olid aluselise pH ning kõrgema elektrijuhtivusega kui looduslik veeproov W2, võib järeldada, et prügila on heterogeenne keha, mille erinevalt tsementeerunud kihid lasevad veel läbi jäätmekeha liikuda ja seetõttu satub nõrgvesi loodusesse. Nõrgvesi sisaldab klinkrituha keemilisi ühendeid, millest kõige kahjulikumad on mittelahustuvad raskemetallid (Kirpichtchikova, 2006).

Surulöökpenetratsiooni katsed

Klinkrituha prügila füüsikaliste omaduste analüüsimiseks tehti 3 surulöökpenetratsiooni (SLP) katset, mis näitasid jäätmeoidla erinevate kihtide tugevusi. Kihid olid erineva tugevusega seetõttu, et klinkrituhka ladestatakse vanade kihtidega segamini ning igale kihile pääses ligi erinev hulk vett ning õhuniiskust, mistõttu toimus ka erinev tsementeerumine. Kuna SLP katsed näitasid erinevaid tugevusi erinevatel sügavustel, siis on arusaadav, et prügila ei ole monoliitne mass, vaid heterogeenne keha, mistõttu on veel võimalus läbi prügila liikuda ning seega ka ümbritsevasse keskkonda sattuda. Tulemustest selgub, et SLP katsete vaheline ala on vägagi erinev ning raskendatud on ka SLP punktide omavaheline korreleerimine. SLP2 ning SLP3 mõlemas punktis on näha absoluutkõrgusel 5 m ja umbes 3,5 m sarnaseid N20 löögjarve, kuid SLP1 punktis saavutatakse maksimaalsete löökide arv, kust enam edasi ei olnud võimalik penetreerida ning võib eeldada, et antud kiht on punktis SLP1 absoluutkõrgusel 7 m. Tegu võiks olla aga hoopis teise tugevam kihiga, mis kajastub SLP1 punktis absoluutkõrgusel 7 m ning SLP3 punktis absoluutkõrgusel 6,5 m. Kõvema kihi teke võib olla seotud just parema tsementeerumisega ning seega võib järeldada, et antud kõvemas kihis on ka algselt olnud veesisaldus suurem (Graafik 2.).



Graafik 2. Surulöökpenetratsioonide katsed..

Kokkuvõte ja järeldused

Klinkrituha prügila suru-löökpenetratsiooni katsed ning prügila eest kraavist võetud proovi koostis näitavad, et jäätmeoidla ei ole ühtlane mass, vaid heterogeenne keha, milles on erinevalt tsementeerunud klinkrituha kihid.

Leostuskatsed näitasid, et plii puhul on tsementeerunud proovidest leostumine väiksem kui värskest klinkrituhast. Teiste raskemetallide puhul ei olnud suuri erinevusi.

Raskmetallide sattumine ümbritsevasse keskkonda nii vee kui tolmujuhast lenduva tolmu kaudu on kahjulik, sest raskmetallid akumuleeruvad oma suure tiheduse tõttu taimede peal ning samuti inimorganismis (D'Amore, 2005). Et vähendada raskmetallide sattumist loodusesse tuleks kaaluda klinkrituha ladestamise meetodi muutmist. Üheks võimaluseks oleks rajada klinkrituha kuhjetele katend, et vesi prügilasse ei tungiks. Antud meetodiga saaks ära hoida raskmetallide leostumist ümbritsevasse keskkonda. Teiseks võimaluseks oleks prügilat pidevalt niisutada kuni klinkritolm saavutab sellise tsementeeritusse taseme, et vesi enam prügilast läbi ei pääse, mistõttu saab ka raskmetallide leostumise ära hoida.

Kasutatud kirjandus

Im-Erb, R., Bamroongruga, N., Kawashima K., Amano T., Kato, S. (2004). Utilisation of coal ash to improve acid soil. Vol. 26(5), 697–708.

Kunda Nordic Tsement AS, 2016. Kunda Nordic Tsement AS kodulehekül, <http://www.knc.ee/et>

Keskkonnaministri määrus nr 77 *Prioriteetsete ainete ja prioriteetsete ohtlike ainete nimistu, prioriteetsete ainete, prioriteetsete ohtlike ainete ja teatavate muude saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused ning nende kohaldamise meetodid, vesikonnaspetsiifiliste saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused, ainete jälgimisnimekiri* (RT I, 08.01.2016, 10). <https://www.riigiteataja.ee/akt/108012016010>

Keskkonnaministri määrus nr 39 *Ohtlike ainete põhjavee kvaliteedi piirväärtused* (RT I 2010, 57, 374). <https://www.riigiteataja.ee/akt/13349010>

Raukas, A., Teedumäe, A. (eds) (1997). Geology and Mineral Resources of Estonia. Estonian Academy Publishers, Tallinn, 40-42.

Mintus, F., Hamel, S., Krumm, W. (2006). Wet process rotary cement kilns: modeling and simulation. Vol. 8(2), 112–122.

Kirpichtchikova, T.A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M.A. ja Jacquet, T. (2006). Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70(9), 2163–2190.

Adriano D.C. (2003). Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Springer, New York, NY, USA, 2nd edition.

D'Amore, J. J., Al-Abed, S. R., Scheckel, K. G., Ryan, J. A. (2005). Methods for speciation of metals in soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 34(5), 1707–1745.

Eesti Standardikeskus (2015). Kasutatud 19.05.2015. Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). EVS-EN 12457-2:2003. <https://www.evs.ee/tooted/evs-en-12457-2-2003>

Summary

Leaching of heavy metals from AS Kunda Nordic Tsement industrial landfill

Kunda Nordic Tsement AS is producing cement clinker and therefore is generating clinker ash waste that is disposed in an industrial landfill near Kunda City. The clinker ash contains heavy metals, especially high level of lead was evident. It is mainly due the usage of alternative fuels (battery shells) in manufacturing process. The landfill is starting to reach full capacity in the near future and there are plans to extend the landfill. To understand how to extend the landfill without damaging the environment, analyses were conducted to assess the composition of toxic elements in the landfill and in the water.

Water samples from the landfill were taken and analysed, and leaching tests were conducted on the fresh and cemented clinker ash waste. The results were compared with the mineral and chemical composition of the clinker ash. Cone dynamic penetration test (CDPT) were conducted in order to assess the heterogeneity of the deposited waste. Inductively coupled plasma mass spectrometry was used for the water samples.

The results showed that lead had the highest concentration in heavy metals, because of the usage of alternative fuels. Also the pH in the water next to the landfill was alkaline with the pH of 12,6 and had a high electric conductivity, which means there were more dissolved minerals and salts than in the natural water sample gathered uphill and further from the landfill.

Because of the leaching of heavy metals into the environment, it is recommended to change the waste disposal methods. In the moment the waste is disposed using dry disposal method that means there is no water added. To reduce or if possible to stop the leaching of heavy metals into the environment it is possible to build a cover for the landfill in order to stop water from passing through the landfill. There is also a possibility to add water to the landfill for the cementation process, because if the landfill is a monolithic hardened mass, water cannot pass through it.

Tänuõnad

Sooviksin käesolevas uurimistöös tänada Päärn Paistet ICP-MS analüüside teostamise eest. Samuti sooviksin tänada andmete eest Kunda Nordic Tsement AS-i.

Kõige suurema tänu olen võlgu oma juhendajale Annette Talpsepale, kes aitas proove koguda ja analüüse teha ning kelle abi ja toega see uurimistöö valmis.

Gert Neudorf

20.05.2016

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Gert Neudorf

(Sünnikuupäev 27.11.1993)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „ „, mille juhendaja on Annette Talpsep.
 - 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, 20.05.2016