

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

Kaur Kõue

**Cr(VI) pikaajaline leostumine Jordaania hüdratiseerunud  
põlevkivituhast**

Magistritöö keskkonnatehnoloogias

Juhendajad: Kalle Kirsimäe

Martin Liira

Erik Puura

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2015

## Sisukord

Sissejuhatus .....	3
1 Kirjanduse ülevaade .....	4
1.1 Kroom.....	4
1.1.1 Kroomi mõju elusloodusele .....	5
1.1.2 Kroom(VI) immobiliseerimine .....	7
1.2 Jordaania põlevkivi .....	9
1.2.1 Kroom Jordaania põlevkivis.....	13
1.3 Põlevkivi põletamine.....	14
1.4 Jordaania põlevkivituhk .....	15
1.5 Põlevkivituha hüdratiseerumine .....	17
2 Materjal ja meetodika.....	19
2.1 Proovide valmistamine .....	19
2.2 Leostuskatsed ja veeanalüüsid .....	19
2.3 Tuhamaterjali analüüs .....	21
3 Tulemused ja arutelu .....	22
3.1 Cr(VI) leostumine .....	22
3.2 Keemiline ja mineraalne koostis .....	25
3.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM).....	30
Kokkuvõte .....	33
Tänuavaldused.....	35
Kasutatud kirjanduse loetelu .....	36
Summary .....	41
Lisa.....	43

## Sissejuhatus

Eesti on ainus riik, kus põlevkivi kaevandamis- ja töötlemistehnoloogiat on ligikaudu 80 aastat järjepidevalt arendatud. Praeguseks hetkeks on Eestist kasutatavat põlevkivi töötlemise tehnoloogiat ja oskusteavet edukalt eksporditud välisprojektidesse ja väljaspool Eestit on meie põlevkivitööstuse kompetents kõrgelt hinnatud. Eesti Energia eestvedamisel toimuvad täna ettevalmistused nii elektri kui ka õli tootmiseks Jordaania põlevkivist.

Põlevkivi on kõrge mineraalainese sisaldusega ja selle töötlemisel ning põletamisel tekib rohkelt tuhka. Eesti põlevkivi, mis on võrreldes tüüpiliste põlevkividega üsna orgaanilise ainese rikas, põletatamisel jääb tahke jäägina alles 45-50% (Puura jt., 2009). Erinevalt Eesti põlevkivituhast on Jordaania põlevkivi suurema tuhasusega (55-60%) (Hrayshat, 2008) ning selle põlevkivituha koostises on erinevate raskmetallide kõrgendatud sisaldused (El-Hasan et al., 2011), mis võivad potentsiaalselt kujutada ohtu nii keskkonnale kui ka inimesele. Varasemad uuringud (Puura & Kirsimäe, 2012; El-Hasan et al., 2011) on näidanud, et Jordaania põlevkivituhas on eriti kõrged kroomi kontsentratsioonid, mis värskes tuha leostumisel vabaneb toksilises kuuevalentses vormis.

Kroom on raskmetall, mis omab kolme stabiilset valentsi: kroom(0), kroom(III), kroom(VI). Kroomi esineb looduslikult paljudes mineraalides. Kuuevalentne kroom enamasti looduslikult ei esine, välja arvatud mõned vähesed mineraalid ning enamasti tekib kuuevalentset kroomi tööstuslikult (Jakobs & Testa, 2004). Kuuevalentne kroom on toksiline ja keskkonnaohtlik, ta on looduses väga liikuv ning põhjustab vähki ja teisi terviseprobleeme (Hawley et al., 2004).

Üks võtmeküsimusi põlevkivitööstuse arendamisel Jordaania on tagada, et põlevkivijäätmete käitlemise käigus ei tekiks põhjavee reostumise ohtu potentsiaalselt ohtlike ainete leostumise teel. Samas on võimalus, et tuha hüdratiseerumisel on leostuvat kroomi võimalik vähemalt osaliselt immobiliseerida (Puura & Kirsimäe, 2012). Varasemad uuringud Eesti põlevkivituha on näidanud, et põlevkivituhal enesel on potentsiaalne võime siduda kuuevalentset kroomi (Kuslap 2013; Beilmann, 2012), mis tuleneb põlevkivituha hüdratiseerumisel tekkivast mineraalset ettringiit, mis on võimeline stabiliseerima kuuevalentset kroomi oma struktuuris. Ettringiidi struktuuri on võimalik asendada sulfaatiooni asemele raskmetallide oksüanioone, milleks on ka kroomi oksüanioon  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Chrysochoou & Dermatas, 2006).

Käesoleva töö eesmärgiks on (1) välja selgitada kuuevalentse kroomi leostumisvõime Jordaania pikaajaliselt hüdratiseerunud põlevkivituhast ja (2) selgitada, mis määral ja kui püsivalt on võimalik immobiliseerida kuuevalentset kroomi Jordaania põlevkivituha pikaajalisel hüdratiseerumisel.

## 1 Kirjanduse ülevaade

### 1.1 Kroom

Kroom (Cr) on sisalduselt 17. element maakoores ja esineb looduses peamiselt kromiidina ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) (Izbicki et al., 2008; Shadreck & Mugadza, 2013). Keskmise kroomi sisaldus maakoores on ca 100  $\mu\text{g/g}$ . Kroomi kontsentratsioonid on kõrgemad aluselistes ja ultraaluselistes kivimites, kus keskmised kontsentratsioonid on vastavalt 200 ja 2400  $\mu\text{g/g}$ , samas kui graniitsetes kivimites on keskmine kroomi sisaldus 10  $\mu\text{g/g}$  (Nriagu, 1988).

Kroomi avastas 1797. aastal Louis-Nicholas Vauquelin, kes tegi katseid mineraaliga krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ). Ta lisas krokoiidile soolhapet, saades tulemuseks kroom(VI)oksiidi ( $\text{CrO}_3$ ). 1798. aastal avastas ta, et kuumutades kroom(VI)oksiidi söeahjus on võimalik toota metallilist kroomi (Jefferson Lab). Tänapäeval toodetakse kroomi peamiselt kromiidist ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) kahel viisil: raudkroomi ( $\text{FeCr}$ ) ja eheda metallilise kroomina. 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 alumiiniumi või räniga (Jakobs & Testa, 2004).

Kroom on omaduste poolest väga suure kõvadusega, suure läikivusega, habras, korrosioonikindel ja kõrge sulamistemperatuuriga ( $\sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$ ), seetõttu kasutatakse seda palju metallitööstuses. Kroomi poleerides on tulemuseks läikiv pind, mis toimib kui kaitsev ja atraktiivne kiht ning seepärast kaetakse teisi metalle kroomiga. Kroomi kasutatakse terase lisandina, et saada suurema kõvadusega roostevaba terast. Kroomi ühendeid kasutatakse veel värvitööstuses pigmendina, kõrgetemperatuursete ahjude ehitamisel, keemiatööstuses, tsemenditööstuses, autotööstuses ja tekstiilitööstuses. Enamus kroomi maaki kaevandatakse Lõuna-Aafrikas, Zimbabwes, Türgis, Soomes ja Indias ning tootmiskaht on umbes 14 miljonit tonni aastas (Jakobs & Testa, 2004).

### 1.1.1 Kroomi mõju elusloodusele

Looduslikes ühendites omab kroom põhiliselt kahte valentsi: kroom(III) ja kroom(VI). Kolmevalentne kroom on looduses kõige enamlevinud vorm ja esineb peamiselt kroom(III)oksiidina ning seda leidub paljudes erinevates keskkondades – kivimites, pinnases, taimedes, loomades, kivisöes jne. Kuuevalentset kroomi toodetakse peamiselt tööstuslikult ja looduses esineb seda vähestes mineraalides (näiteks krokoiidis). Kroomi erinevad valentsolekud omavad nii keskkonnale kui ka inimesele nii positiivset kui ka negatiivset mõju (Jakobs & Testa, 2004).

Kolmevalentne kroom on olulise tähtsusega mikroelement, mis aitab kaasa inimese organismis insuliini tootmisele ja ainevahetuse toimimisele (Australian NHMRC & New Zealand MoH, 2006). Kolmevalentne kroom on vajalik paljude ensüümide töös, mistõttu on ta üks tähtis element hästitoimivas organismis. Näiteks hõlbustab kroom(III) glükoosi transporti verest rakkudesse (Chen et al., 2009). Seega aitab kroom(III) reguleerida veresuhkru taset ja vähendab nii insuliini vajadust (Sahin et al., 2007). Kroom(III) suurendab insuliini retseptorite hulka raku pinnal (Pechova & Pavlata, 2007).

Kroom(III) koguneb inimese maksa, põrna, pehmetesse kudedesse ja luudesse. Ainult 0,4-2,5% sissevõetavast kroomist absorbeerub, ülejäänud eritatakse väljaheidetega või uriiniga. Kroom(III) inimeste tervist kahjustavad kontsentratsioonide piirnorme on vähe uuritud, kuid soovituslikuks päevaseks koguseks lastele ja täiskasvanutele peetakse 20-45 µg. Kolmevalentse kroomi puudus võib tekitada südamehaiguseid, diabeedilaadset konditsiooni ja häireid ainevahetuses. Valdavalt on kolmevalentse kroomi ühendid lahustumatud, kuid nad on suures osas seotud lahuses hõljuvate osakestega. Kroom(III)oksiid ja kroom(III)hüdrosiid on ainukesed vees lahustuvad kolmevalentse kroomi ühendid (Australian NHMRC & New Zealand MoH, 2006).

Võrreldes kolmevalentse kroomiga on kroom(VI) palju mürgisem. Kuuevalentne kroom on kantserogeense toimega toksiline raskmetall. Kokkupuude kroom(VI)-ga kahjustab immuunsüsteemi, viljakust, DNA-d ja nahka. Pikaajaline kuuevalentse kroomi sissehingamine võib põhjustada hingamisteede haigusi nagu krooniline nohu, bronhiit ja kopsupõletik ning suurendada kopsuvähi riski. Suuremate koguste kuuevalentse kroomi allaneelamine põhjustab kõhuvalu, oksendamist, neeru- ja maksakahjustusi, krampe, seedetrakti haavandeid ning

halvemal juhul surma (Jakobs and Testa, 2004). Täiskasvanud inimesele on surmav enam kui 3 g suurune kuuevalentset kroomi sisaldav doos (Naja & Volesky, 2009).

Kuuevalentse kroom ohtlikkust suurendab veelgi tema võime läbida rakumembraani. Kuuevalentset kroomi sisaldav oksüanioon kromaat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) sarnaneb struktuurilt, suuruselt ja valentsilt sulfaadi ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ja fosfaadi ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ionidega. Tänu sellele sarnasusele liigub kuuevalentne kroom sulfaatioonide kanalite kaudu rakumembraani (Salnikow & Zhitkovich, 2008). Orgaaniliste hapete toime redutseerub kroom(VI) raku sees stabiilsemaks kroom(III)-ks, mis seob ennast DNA-ga. See võib DNA replikatsioonil põhjustada tõrkeid ja mutatsioone või isegi raku surma (Zhitkovich, 2005).

Lahuses eksisteerib kroom(VI) tavaliselt vesinikkromaadina ( $\text{HCrO}_4^-$ ), kromaadina ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) või dikromaadina ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Kuuevalentse kroomi stabiilsus sõltub keskkonna pH-st. Madalatel pH väärtustel ( $\text{pH} < 6$ ) redutseerub kuuevalentne kroom kolmevalentseks kroomiks (Jakobs & Testa, 2004), samas kui neutraalses ja aluselises keskkonnas on kuuevalentse kroomi mobiilsus kõrge (Chrysochoou & Dermatas, 2006). Mao happelise keskkonna tõttu redutseerub enamus kuuevalentsest kroomist inimese maos kolmevalentseks kroomiks. Neutraalsel pH-l suudavad kuuevalentset kroomi redutseerida vähesed orgaanilised molekulid (näiteks glutatioon ja askorbaat) (Jakobs & Testa, 2004). Siiski võib osa kuuevalentsest kroomist organismi püsima jääda tänu sellele, et see absorbeerub maoseintesse või säilib kuni mao tühjenemiseni, kandudes nii edasi soolestikku (Stern, 2010).

Keskkonnas on kuuevalentne kroom väga püsiv ja liikuv, põhjustades pinnase- ja veereostust. Võrreldes kroom(III)-ga on kroom(VI) vees hästilahustuv (Hawley et al., 2004). Kroom(VI)oksiid, -hape ja IA rühma leelismetallide soolad lahustuvad vees hästi, samas kui IIA rühma metalli soolad on vähem lahustuvad. Hea näide vees hästilahustuvast kroomi ühendist on kroom(VI)oksiid, mille lahustuvus normaaltingimustel on 1680 g/L (ATSDR, 2012). Siiski jäävad kuuevalentse kroomi kontsentratsioonid looduslikes veekeskkondades enamasti alla 1  $\mu\text{g/L}$ . Kõrgemad kontsentratsioonid viitavad inimtekkelisele reostusele (Brilly et al., 2003).

Kroomi piirsisaldus põhja- ja joogivees jääb maailma eri paikades vahemikku 0,05-0,1 mg/L. WHO on määranud kogu kroomi piirsisalduseks põhjavees 0,05 mg/L (WHO, 2011). USA-s on kogu kroomi piirsisalduseks joogivees 0,1 mg/L (EPA). Euroopa Liit on joogivee direktiiviga 98/83/EÜ määranud kogu kroomi piirsisalduseks joogivees 0,05 mg/L (Council

Directive 98/83/EC). Itaalias on määratud piirsisaldus ka heksavalentsele kroomile – 0,005 mg/L (Fibbi et al., 2011).

### 1.1.2 Kroom(VI) immobiliseerimine

Hoolimatu raskmetallidega ümberkäimine minevikus ja kontrollimatu ladustamine on põhjustanud paljudes kohtades, eriti tööstuspiirkondades, suuri reostusi, mistõttu on see muutunud tõsiseks keskkonnaprobleemiks. Raskmetallide reostust on väga keeruline eemaldada või neutraliseerida võrreldes näiteks orgaaniliste reostustega, mille puhul on võimalik orgaanilised ühendid hävitada (Chrysochoou & Dermatas, 2006). Keemiline sadestamine, lubja koagulatsioon, ionvahetus ja pöördosmoos on levinumad meetodid raskmetallide reostuse eemaldamiseks. Need meetodid on kulukad ning lisaks sellele ei suuda nad raskmetalle täielikult eemaldada, nõuavad suurtes kogustes reagente, tekitavad mürgiseid jäätmeid ja on energiakulukad. Seetõttu on vaja arendada tõhusaid ja keskkonnasõbralikke meetodeid, et raskmetalle keskkonnast eemaldada (Vinodhini & Das, 2006).

Kroom(VI) redutseerimiseks kasutatakse mikroorganisme aga ka seeni ja vetikaid, kuid selleks peavad keskkonnas olema vajalikud elektrondonorid. Pinnases saab kuuevalentse kroomi eemaldamiseks kasutada taimi, mis koguvad kroomi oma juurtesse (Hawley et al. 2004). Looduslikest materjalidest on veel uuritud biojäätmete (saepuru, nisukliid, suhkruroo pressimisjäätmel, apelsinikoored) võimet adsorbeerida kuuevalentset kroomi (Vinodhini & Das, 2006). Lisaks on uuritud süsiniknanotorude, mis sisaldavad aktiivsüsi, võimalusi kuuevalentse kroomi eemaldamiseks veest (Atieh, 2011). Keskkonnasõbralike meetodite seast on raskmetallide reostuse ohutumaks muutmisel levinumad stabilisatsioon ja solidifikatsioon (Chrysochoou & Dermatas, 2006).

Stabilisatsiooni puhul seotakse ohtlikud ained keemiliste protsesside teel ühenditesse, mis vähendavad võimalikku ohtu inimese tervisele ja keskkonnale. Stabilisatsioon hõlmab tavaliselt järgmisi mehhanisme:

- raskmetallide keemiline konversioon mittetoksiliseks, näiteks kuuevalentse kroomi redutseerimine kolmevalentseks kroomiks;
- raskmetallide mobiilsuse vähendamine moodustades raskestilahustuvaid ühendeid, näiteks sadestada Cr(VI) vähem lahustuva kaltsiumkromaadina ( $\text{CaCrO}_4$ ) (Chrysochoou & Dermatas, 2006). Selle ühendi moodustamiseks on vajalik kõrge Cr(VI) kontsentratsioon (El-Hasan et al., 2011);

- keemiline sulgemine teise aine struktuuri, näiteks kaltsium-alumiinium- ja kaltsium-silikaat-hüdraatidesse, mis esinevad ka tsemendis ja tsemendilaadsetes materjalides ning mis on raskmetallide sidumiseks väga tõhusad. Keskkonna kõrge pH soodustab mittelahustuvate metalli oksüanioonide teket, mis on võimelised asenduma tekkivatesse tsemendimineaalide struktuuridesse. Ka Cr(VI) kuulub nende elementide hulka, mis on võimelised moodustama stabilisatsioonisüsteemi jaoks vajalikke oksüanioone (Chrysochoou & Dermatas, 2006).

Solidifikatsioon kujutab endast raskmetallide isoleerimist madala läbilaskvusega materjalidesse adsorptsiooni ja mehaaniliste protsesside teel. Antud meetodi puhul võivad toimuda ka keemilised reaktsioonid. Stabilisatsiooni ja solidifikatsiooni nimetatakse tavaliselt üldiselt S/S meetodiks (Chrysochoou & Dermatas, 2006). S/S protsessid hõlmavad sideainete lisamine, mille hulka kuuluvad tsement ja tsemenditaolised materjalid (lubi, lendtuhk, kõrgahjuräbu jne) on muutunud üha populaarsemaks, sest need on tõhusad nii keskkonna kui ka majanduslikust seisukohast (Chrysochoou & Dermatas, 2006; Malviya & Chaudhary, 2006).

Ettringiit on mineraal ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), mis looduslikult esineb sekundaarse mineraalina aluselistes keskkondades nagu kaltsiumirikkad tardkivimid või settekivimid, mis on läbinud kontaktmoonde (Perkins & Palmer, 1999). Ettringiit esineb sageli tsementides, kuna need sisaldavad ettringiidi moodustumiseks vajalikke elemente kaltsiumi ja alumiiniumi. Sulfaat on olemas tsemendis endas või tuleb välisest allikast (Chrysochoou & Dermatas, 2006). Ettringiiti kirjeldatakse üldvalemiga  $\text{Ca}_6[\text{X}(\text{OH})_6]_2(\text{Y})_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , kus X võib asendada selliste kolmevalentsete metallidega nagu  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , or  $\text{Cr}^{3+}$  ja Y võib asendada selliste oksüanioonidega nagu  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ , or  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Perkins & Palmer, 1999). Seega on ettringiidi struktuuris võimalik asendada sulfaadi asemele kuuevalentse kroomi oksüaniooni ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), kuna nende suurus, struktuur ja valents on sarnased (Chrysochoou & Dermatas, 2006).

Ettringiidi stabiilsust kontrollib pH – see on stabiilne tingimusel, kui  $\text{pH} > 10,7$ . Madalamate pH väärtuste juures (vahemikus 10,7-9,5) muutub ettringiit ebastabiilseks ning laguneb kipsiks, (amorfseks) Al-hüdroksiidiks ja Ca-alumiinaadi tüüpi faasideks (Liira et al., 2009; Myneni et al., 1998). Ettringiit on ka ebastabiilne liiga kõrgetel pH väärtustel. Ilmselt kõige kõrgemaks väärtuseks, kus ettringiit on stabiilne, on  $\text{pH} \sim 12,5$  (Chrysochoou & Dermatas, 2006). Kokkupuutel veega on ettringiit paisuvate omadustega, mis võib põhjustada tahkise tugevuse kadu ja füüsikalist lagunemist, aga ka eelnevalt immobiliseeritud raskmetallide



vabanemist ja leostumist (Dermatas & Meng, 2003). Samuti võib karboniseerumine atmosfääri CO<sub>2</sub> tõttu põhjustada eelnevalt immobiliseeritud raskmetallide vabanemist keskkonda (Chrysochoou & Dermatas, 2006).

Cr(VI) immobiliseerimist Eesti põlevkivi tolmpõletustuhaga on varem uurinud Beilmann (2012), kes näitas, et värske lendtuhk (filtri- ja tsüklontuhk) on vesilahustes hea Cr(VI) sidumisvõimega ja Kuslap (2013), kes näitas, et hüdratiseerumata tsüklontuhk on võimeline pidurdama Cr(VI) leostuvust tsüklontuhaga segatud saastunud pinnasest. Tolmpõletustuha hüdratiseerumisel tekib suures koguses ettringiiti (kuni 20-30% kristallilistest faasidest), mis on võimeline siduma kromaatioone.

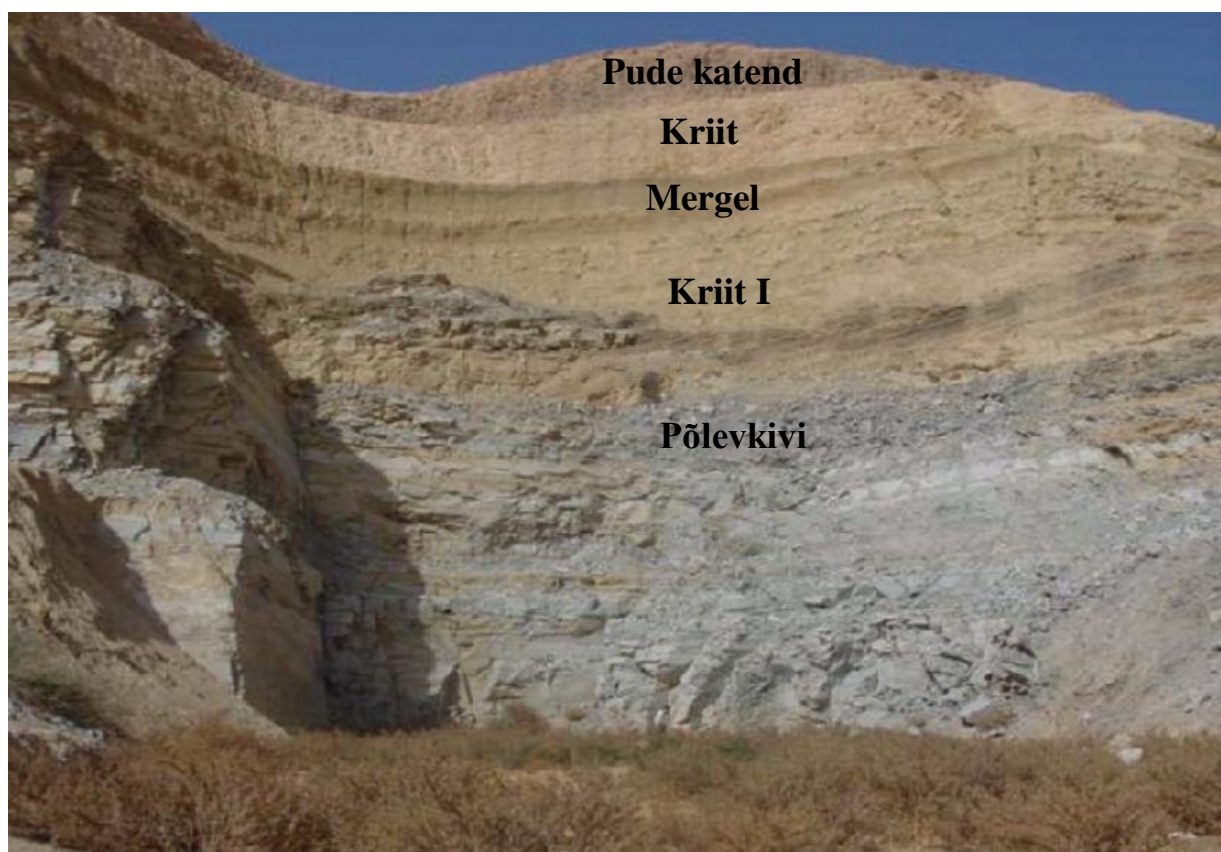
## 1.2 Jordaania põlevkivi

Jordaania on üks vähestest Lähis-Ida riikidest, kus ei leidu naftat, kuid kus asuvad maailma ühed suuremad põlevkivivarud. Riigi põlevkiviresursi suuruseks on hinnatud kuni 80 miljardit tonni. Tähtsamad põlevkivimaardlad asuvad Kesk-Jordaania, pealinnast Ammanist lõunas (Hamarnah et al., 2006). Jordaania põlevkivi on settinud avara Hilis-Kriidi (60-65 Ma) shelfi-mere sügavaveelistes nõgudes hapnikuvaeses keskkonnas, omaaegsete hapnikurikaste madalike vahel. Orgaaniline aine Jordaani põlevkivis on sapropeelset/vetikmassi päritolu (Aosaar & Puura, 2011).

Jordaania põlevkivi omadused tähtsamates põlevkivimaardlates on välja toodud tabelis 1. Jordaania põlevkivi kütteväärtus jääb vahemikku 5-7 MJ/kg. Kasulike kihindite paksus on ca 30-60 m ning põlevkivikihi läbilõikes on aheraine vahekihte ja -mugulaid 5-10 mahu-%. Energiatootlus pindalaühiku kohta on ligikaudu 455 GJ/m<sup>2</sup>, mis on tänu põlevkivilasundi suuremale paksusele tunduvalt suurem kui kaevandataval Eesti põlevkivil (35-45 GJ/m<sup>2</sup>). Kaevandamistingimused on Jordaania soodsad: katendi/põlevkivi suhe on peaaegu 1:1. Suure põlevkivikihi paksuse ja väikese põlevkivi-katendi suhte tingimustes on Jordaania võimalik suuremahuline ning ühtlane avakaevandamine (Aosaar & Puura, 2012). Põlevkivi ei paljandu, aga paikneb väikestel sügavustel horisontaalsete kihtidena. Katendi paksus on vahemikus 25-90 m ja jaguneb litoloogiliselt kolmeks erinevaks kihiks. Katend koosneb vaheldumisi mergli ja kriidi kihtidest (Joonis 1) (Hrayshat, 2008). Jordaania põlevkivi eripäraks on ka väga kõrge väävli sisaldus, kuni 3% (Hamarnah et al., 2006).

Tabel 1. Jordaania põlevkivi omadused tähtsamates põlevkivimaardlates (Hrayshat, 2008).

	El-Lajjun	Sultani	Jurf Ed-Darawish	Attarat Um Ghudran	Wadi Maghar	El-Thamad
Geoloogiline reserv (Mt)	1,3	1,0	8,6	11,3	32,1	11,4
Pindala (km <sup>2</sup> )	20	24	150	226	29	150
Katendi paksus (m)	31	69	47	47	40	142–400
Põlevkivi paksus (m)	29	32	68	36	40	72–200
Orgaanilise aine (%)	28	25	18	29	20	25
Õlisisaldus (%)	10,5	9,7	5,7	11,0	6,8	10,5
Niiskus (%)	2,1	5,5	4,5	3,3	2,9	2,5
Tuhasus (%)	54,7	55,5	58,4	53,2	57,5	54,7
Väävli sisaldus (%)	3,1	2,4	2,4	2,6	2,6	3,2
Tihedus (g/cm <sup>3</sup> )	1,8	2,0	2,1	1,8	2,0	1,8
Kütteväärtus (MJ/kg)	6,9	6,4	4,6	7,2	4,8	6,9



Joonis 1. Katendi läbilõige El-Lajjuni põlevkivimaardlas (Hrayshat, 2008).

Jordaania põlevkivi makrokeemiline ja mineraalne koostis on suhteliselt lihtne, aga spetsiifiliselt muutlik (Tabel 2, Tabel 3). Kaltsiit (vastab keemilisel analüüsil CaO-le) moodustab mikromeetermõõdus muda ja millimeetermõõdus detriiti, kohati rikkalikult esinev

kvarts ja savimineraalid aga mikromeetermõõdus muda ning mm- ja cm-mõõdus diagenetilisi konkretsioone vahekihtide kujul,  $P_2O_5$  esineb skeletse detriidina, väävel on aga valdavalt orgaanilise aine koostises. Valdavate komponentide CaO ja  $SiO_2$  suhe on vertikaalses plaanis suhteliselt muutlik. Nende suhte alusel eristuvad keemilised tüübid (1) valdavalt karbonaatne, (2) silikaadirikas (valdavalt kvarts) või (3) võrdselt karbonaatne-silikaatne. Vähesel määral leidub põlevkivi põhimassis ka MgO ja  $Al_2O_3$  (Aosaar & Puura, 2012), mis on arvatavalt peamiselt savimineraalide koostises. Peamised mineraalid Jordaania põlevkivis on kaltsiit ja kvarts, vähemal määral leidub apatiiti ja illiiti. Apatiit koosneb peamiselt kaltsiumist ja fosfaadist. Põlevkivi põletamisel apatiit ei lagune ja kontsentreerub tuhas (Puura & Kirsimäe, 2012).

Tabel 2. Jordaania põlevkivi keskmine keemiline koostis (Hrayshat, 2008).

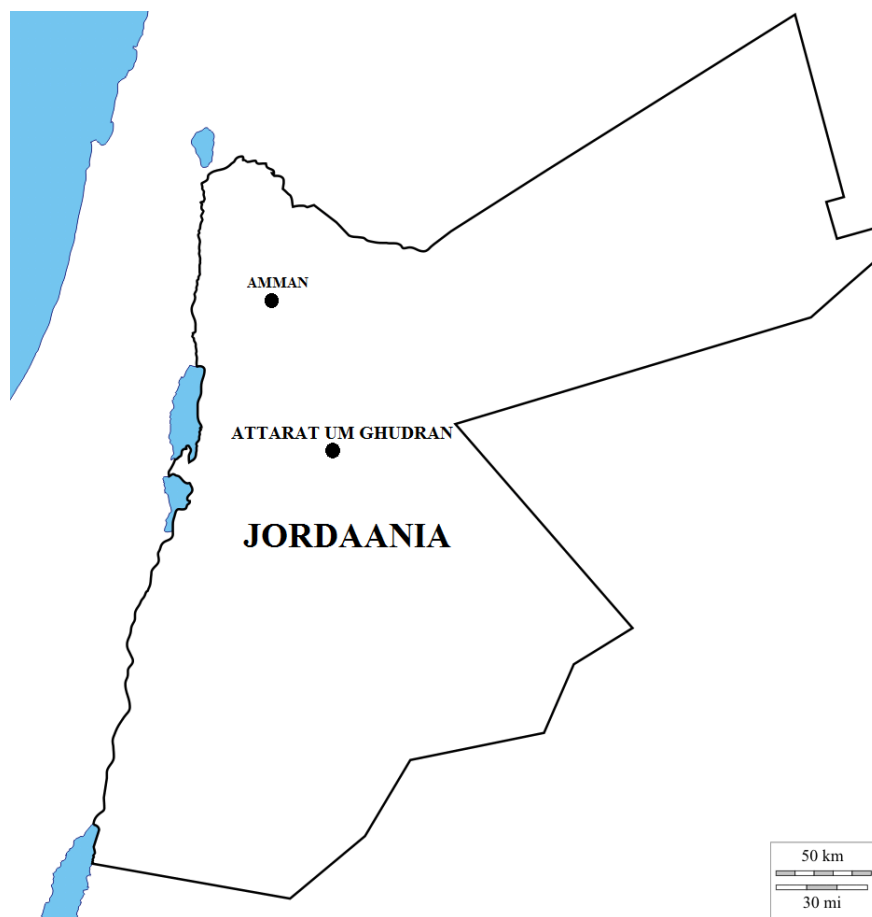
	Jurf Ed-Darawish	Sultani	El-Lajjun	Attarat Um Ghudran
$SiO_2$ , %	6,3	26,3	16,1	23,0
$TiO_2$ , %	0,16	0,1	0,2	0,2
$Al_2O_3$ , %	3,8	2,9	3,8	2,7
$Fe_2O_3$ , %	1,6	1,1	1,6	0,9
MnO, %	0,0	—	0,0	—
$Mn_2O_3$ , %	0,2	1,0	0,9	—
CaO, %	38,4	26,3	30,3	25,6
$Na_2O$ , %	0,1	0,3	0,0	1,1
$K_2O$ , %	0,2	1,4	0,0	0,3
$P_2O_5$ , %	1,5	3,5	3,3	2,4
$SO_3$ , %	4,7	4,4	4,8	4,0
Kuumutuskadu, %	39,5	33,0	38,1	—

Tabel 3. Attarat Um Ghudrani maardla katendi ja põlevkivi mineraalne koostis massiprotsentides (wt%) (Puura & Kirsimäe, 2012).

	Katend	Põlevkivi
Kvarts ( $SiO_2$ )	2,8	3,5
Kaltsiit ( $CaCO_3$ )	78,6	84,8
Illiit ( $K_{0,6}Mg_{0,25}Al_{2,3}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2$ )	6,1	5,5
Apatiit ( $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ )	8,0	4,6
Bassaniit ( $CaSO_4 \cdot 0,5(H_2O)$ )	2,2	0,5
Kips ( $CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$ )	2,3	—
Püriit ( $FeS_2$ )	—	1,0

Jordaania on paksu põlevkivikihi tõttu kaevandamine koondunud suhteliselt väikesele alale ning kaevandamise otsene mõju ümbritsevale elukeskkonnale on piiratud mõjuga (levikuga). Looduslikud pinnaveekogud Jordaania peaaegu puuduvad, kasutamiseks tinglikult kõlblikud põhjaveekihid asuvad sügaval, seega on veeressurss piiratud, mis sunnib kasutama vettsäästvaid tehnoloogiaid. Põhjavesi lasub tunduvalt allpool kaevandatavat põlevkivikihti, olles seega suhteliselt hästi kaitstud kaevandamisest tulenevate ohtude eest (Aosaar & Puura, 2011).

Eesti Energia arendab kontsessioonilepingu alusel osa Attarat Um Ghudrani maardlast (Joonis 2), mis on seni teadaolevatest Jordaania põlevkivimaardlatest suurim. Attarat Um Ghudrani põlevkivimaardla asub keset kivist kõrbe, 40 km kaugusel püasustusest. Uuringuplokk sisaldab hinnanguliselt 3,5 miljardit tonni põlevkivi, millest 0,9 miljardit tonni on kinnitatud kõrge usaldusväärsusega varu elektriprojekti elluviimiseks (Eesti Energia AS).



Joonis 2. Attarat Um Ghudrani maardla asukoht (Eesti Energia AS).

### 1.2.1 Kroom Jordaania põlevkivis

Jordaania põlevkivi mikroelementide nimekiri on pikk ja sisaldab mitmete raskmetallide kõrgendatud sisaldusi (Tabel 4). Raskmetallidega rikastatud põlevkivi töötlemisjääkide ladestamine võib olla aastakümneid potentsiaalselt ohtlik ümbritsevale keskkonnale. Samas, neid kõrgeenenud sisaldusi võiks vaadelda ka kui väärtuslikku kaassaadust põlevkiviõli ja elektrienergia tootmisel. Seda võimalust pole siiani laialdaselt käsitletud, kuna puuduvad teadmised ja tehnoloogiad (Soesoo, 2011). Põlevkivi El-Lajjun-i maardlas sisaldab ca 430 ppm kroomi (Tabel 4) (El-Hasan et al., 2011; Hrayshat, 2008), Jurf-Ed Darawish-i ja Sultani põlevkivi vastavalt 226 ja 267 ppm-i kroomi (Hrayshat, 2008). Võrdluseks, maakoores on keskmine kroomi sisaldus 83 ppm-i ja Eesti põlevkivis 17-38 ppm-i (Kuusik et al., 2012). Seega ületab Jordaania põlevkivi kroomi sisaldus kordades kroomi sisaldust maakoores ja Eesti põlevkivis.

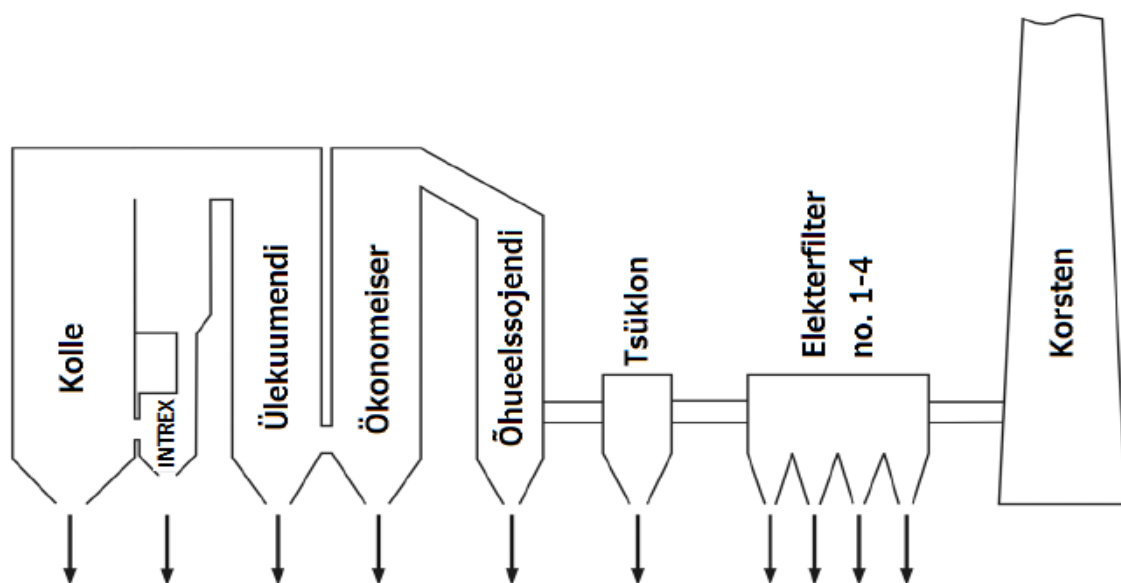
Tabel 4. Mikroelemendid Jordaania põlevkivis (Hrayshat, 2008).

ppm	Jurf Ed-Darawish	Sultani	El-Lajjun
As	10	17	—
Cu	68	115	92
Mo	20	99	73
Ni	102	139	167
Pb	9	11	7
Rb	10	14	10
Sn	26	235	—
Sr	1	707	1
Th	12	10	6
U	17	25	29
W	19	10	—
Y	34	27	33
Zn	190	649	451
Zr	46	46	36
Ba	34	45	113
Co	15	15	9
<b>Cr</b>	<b>226</b>	<b>267</b>	<b>431</b>
La	333	28	27
V	101	268	162

### 1.3 Põlevkivi põletamine

Põlevkivi põletustehnoloogiaid on kolm: kihtpõletus, tolmpõletus ja keevkihtpõletus. Algselt kasutatud kihtpõletustehnoloogia pole enam kasutusel, aegunud on ka tolmpõletustehnoloogia, kuigi hetkel on see veel kasutuses. Viimase kahekümne aasta jooksul on välja arendatud ja kasutusele võetud väiksema keskkonnasaastega ja efektiivsem tsirkuleeriv keevkihttehnoloogia (CFB- *circulating fluidized-bed combustion technology*). Keeskihttehnoloogial hakkab põhinema ka 500 MW võimsusega põlevkivielektrijaam Jordaania, mida arendab Eesti Energia tütarettevõtte Attarat Power Company (APCO) koos partneritega. Kahe energiabloki ( $2 \times 237$  MW) ehituseks on plaanitud kolm ja pool aastat ning esimene kohalikust põlevkivist toodetud elekter peaks tänase plaani kohaselt jordaani lasteni jõudma 2018. aasta lõpus. Elektrijaam tarbib tulevikus põlevkivi ca 8-10 miljonit tonni aastas (Eesti Energia AS).

Keeskihtkateldes, kus põletamistemperatuur on 850-900 °C, põletatakse peenestatud põlevkivi koldesse alt juhitud õhuvoolus, mis moodustab nn keevkihi (Joonis 3). Tekkinud tuhka sadestub kolde põhja või kandub gaasivooluga edasi järgmistesse tuha väljutustsoonidesse. Gaasiga kaasa kanduvat tuhka nimetatakse lendtuhaks (Ots, 2004). Keeskihtkatelde küttepinnad ei korrodeeru ja väheabasiivsed tuhaosakesed hoiavad ära küttepindade erosiooni. Seoses uue 300 MW Auvere elektrijaama ehitamisega arendati välja uuem CFB tehnoloogiat, kus kasutegur võrreldes vanema CFB tehnoloogiaga on 4% kõrgem. Lisaks tekib ka vähem lendtuhka ja vähenevad CO<sub>2</sub> heitmed (Eesti Energia AS).



Joonis 3. Keeskihtkatla põhimõtteline skeem ja tuha väljutustsoonid (Kuusik et al., 2012).

Põlevkivi põletamisel katlas kõrgel temperatuuril hakkavad karbonaadid (kaltsiit ja dolomiit) lagunema ja tekivad kaltsium- ja magneesiumoksiid, seejuures vabaneb CO<sub>2</sub>. Püriidi (FeS<sub>2</sub>) lagunemisel moodustub raud ja eralduvad väävlioksiidid. Keemiliselt kõige aktiivsemad komponendid tuhas on CaO, vähemal määral MgO, mis hakkavad põhjustama mitmeid reaktsioone. CaO reageerib väävlioksiididega ning tekib kaltsiumsulfaat (CaSO<sub>4</sub>), mineraalina anhüdriit. Tüüpilised tsemendimineraalid (kaltsiumsilikaadid, kaltsiumalumosilikaadid, kaltsiumferroaluminaadid) moodustuvad CaO reageerimisel silikaatsete mineraalidega ning rauaga (Puura jt., 2009). Siiski jääb osa CaO üle nõ vaba lubjana, sest põletamisprotsess on niivõrd kiire. Vaba CaO on kõige aktiivsem SO<sub>2</sub> siduv komponent tuhas (Ots, 2004).

#### 1.4 Jordaania põlevkivituhk

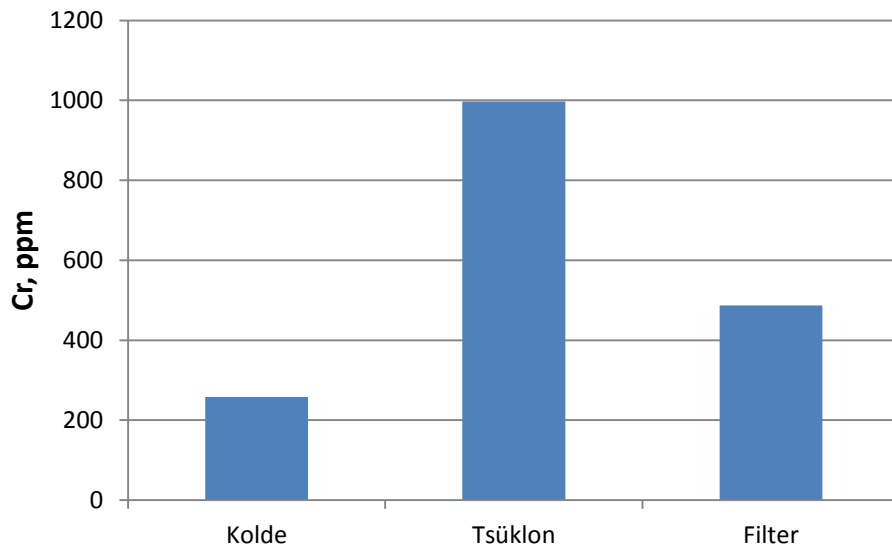
Jordaania põlevkivituhk sisaldab peamiselt kvartsi, kaltsiiti, vaba lubja, anhüdriiti, tsemendimineraale (C<sub>2</sub>S ja C<sub>3</sub>A), portlandiiti ja vollastoniiti. Vähemal määral esineb hematiiti ja barüüti ning apatiiti (Tabel 5). Kõrgem portlandiidi hulk koldetuhhas tuleneb sellest, et osa vaba CaO on jõudnud reageerida atmosfääri veeauruga.

Tabel 5. Jordaania põlevkivi lendtuha (filter- ja tsüklonituhk) ja koldetuha mineraalne koostis massiprotsentides (wt%) (Puura & Kirsimäe, 2012).

	Kolde	Tsüklon	Filter
Kvarts (SiO <sub>2</sub> )	27,9	13,0	15,5
Kaltsiit (CaCO <sub>3</sub> )	21,8	19,7	9,5
Lubi (CaO)	2,7	6,5	1,7
Anhüdriit (CaSO <sub>4</sub> )	13,0	19,5	20,7
C <sub>2</sub> S, beta (2CaO·SiO <sub>2</sub> )	10,7	18,5	26,3
Vollastoniit (CaSiO <sub>3</sub> )	2,7	3,7	2,1
Portlandiit (Ca(OH) <sub>2</sub> )	10,5	1,0	0,9
Apatiit (Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,OH,C))	7,3	12,7	18,1
C <sub>3</sub> A (ortho.) (3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,0	3,8	5,5
Hematiit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,6	1,8	—
Barüüt (BaSO <sub>4</sub> )	0,9	—	—

Jordaania põlevkivi sisaldab kõrgendatud kontsentratsioonides kroomi, mis valdavalt esineb kolmevalentses vormis. Põlevkivi põletamisel kontsentreerub kroom põlevkivituhhas, mille põhjuseks on kaltsiumkarbonaadi ja orgaanilise aine lagunemisest põhjustatud kõrge kuumutuskadu (LOI – loss-on-ignition). Tuhas esineb kroom valdavalt kuuevalentses vormis,

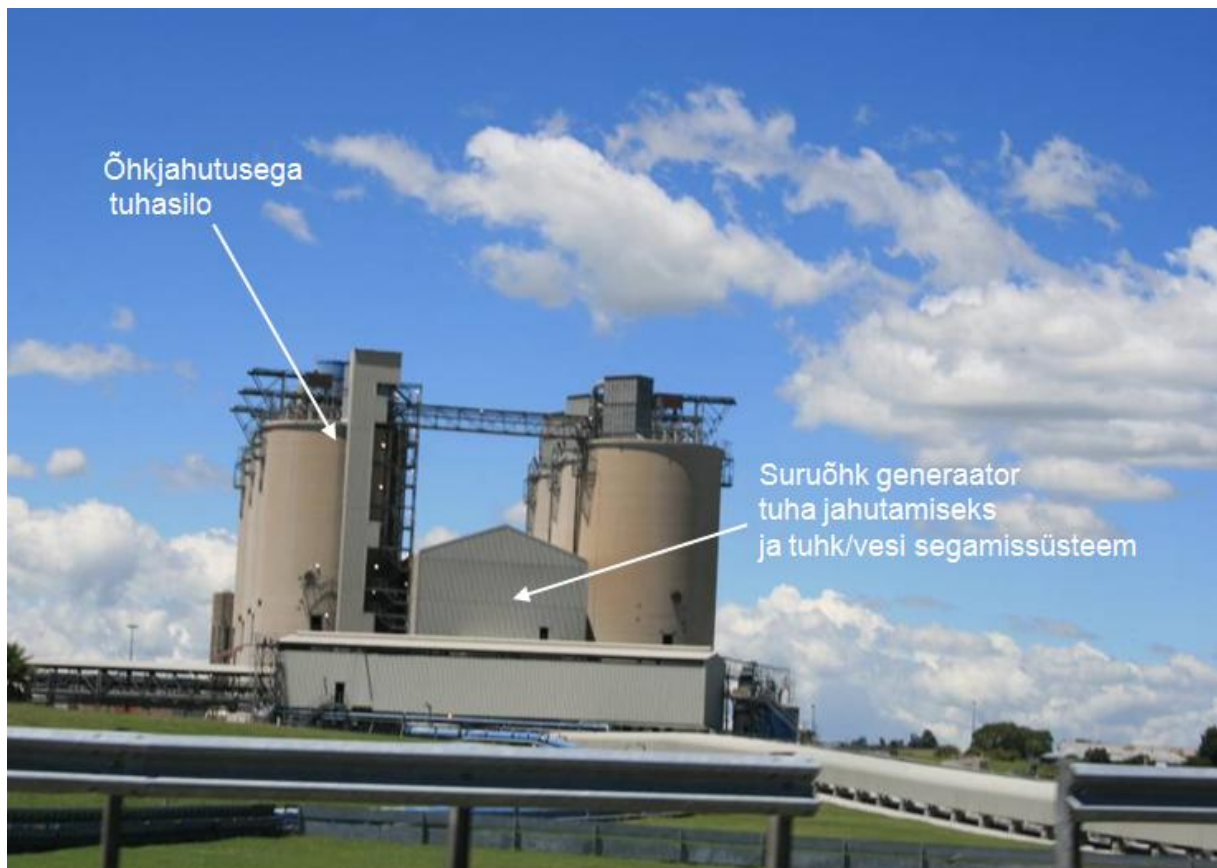
kuna aeroobsel põlevkivi põletamisel kolmevalentne kroom oksüdeerub kuuevalentseks kroomiks (El-Hasan et al., 2011). Kroomi kontsentratsioon võrreldes koldetuhaga on lendtuhas oluliselt suurem (Joonis 4). Kroomi kontsentratsioon filtertuhas on 2 korda suurem ja tsüklontuhas ligi 4 korda suurem kui koldetuhas (Puura & Kirsimäe, 2012).



Joonis 4. Kroomi sisaldus erinevates Jordaania põlevkivi tuhaliikides (Puura & Kirsimäe, 2012).

Tulevane põlevkivielektriijaam Jordaania hakkab tekitama suurtes kogustes põlevkivituha. Kaevandamismaht 8-10 miljonit tonni aastas tähendab 4-5 miljonit tonni tuha tekkimist (Eesti Energia AS). Aluselise põlevkivituha ladestamine mõjutab looduslikku veesüsteemi Jordaania kõrbes viisil, kus sunnitud madala veetarbimise ning väheste sademete tõttu kerkib probleemiks hoopis tuha levik tugevate tuulte tõttu (Aosaar & Puura, 2012). Jordaaniat peetakse üheks viiest kõige veevaesemaks riigiks maailmas (El-Hasan et al., 2011), seetõttu tuleb tuha ladestamisel kasutada vett säästlikult. Tuha ladestamine nõuab hinnanguliselt 1-2 miljonit m<sup>3</sup> vett aastas, mis praktikas tähendab kuivladestamist. Esmane tuha ladestamine toimub esimese 7 aasta jooksul tuhaväljale, tuha tagasitäitmine hakkab alates 8-ndast aastast toimuma karjääri. Enne tuha ladestamist toimub tuha ettevalmistamine (Joonis 5), kus tuhk jahutatakse ja tolmamise vältimiseks segatakse veega (Eesti Energia AS).





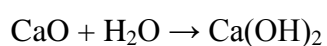
Joonis 5. Tuha ettevalmistamise süsteem ladestamiseks (Eesti Energia AS).

### 1.5 Põlevkivituha hüdratiseerumine

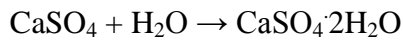
Tuha kokkupuutel veega hakkavad põhimõtteliselt kohe toimuma keemilised reaktsioonid, mis on sarnased, kuid mitte täpselt, reaktsioonidega, mis leiavad aset lubisideainete ja tsemendiklinkri ning vee vahel (Puura jt., 2009) ning atmosfääritingimustel tekivad hüdratiseerumis-karbonatiseerumissaadused: portlandiit, kips, ettringiit, kaltsiit jne (Puura, 1992). Lisaks sisaldab hüdratiseerunud tuhk veel hüdrokalmiiti, beliiti/larniiti, meliliiti, kvartsi, K-päevakivi ja smektiiti (Kespre, 2004).

Põhilised keemilised reaktsioonid, mis hakkavad hüdratiseerumise käigus toimuma, on (Liira et al., 2009; Puura jt., 2009):

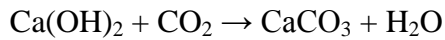
- 1) Vaba CaO kiire hüdratiseerumine portlandiidiks, mis leiab aset esimese 24 tunni jooksul:



- 2) Teine oluline hüdratiseerumisreaktsioon on anhüdrüidi reageerimine veega ning kipsi tekkimine, mis hiljem läheb ettringiidi koostisesse:



3) Portlandiit reageerib õhus oleva süsihappegaasiga, seeläbi tekib kaltsiumkarbonaat:



4) Kaltsiumoksiid ning kaltsiumhüdroksiid, kips ja alumiiniumoksiidi-komponent klaasifaasist reageerivad veega ning moodustavad põlevkivituha peamise mineraali ettringiidi ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31,5\text{H}_2\text{O}$ ):



Kui tekib olukord, kus süsteemis on väevli defitsiit, kuid kaltsium- ja alumiiniumoksiidi komponente on veel alles, siis moodustub hüdrokalmiit ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ).

Portlandiit on ilma atmosfääri juurdepääsuta stabiilne mineraal, mis hakkab vee ja atmosfääri  $\text{CO}_2$ -ga kokku puutudes lagunema. Samuti on portlandiit võimeline kontrollima väga suure veehulga pH tasakaalu, kuid see sõltub suuresti süsteemi suletusest või avatusest. Näiteks kulub atmosfääri  $\text{CO}_2$ -ga tasakaalulises süsteemis ligikaudu neli suurusjärku vähem vett portlandiidi vesilahuse pH hoidmiseks <9 võrreldes olukorraga, kus atmosfääri ligipääs puudub. Raskesti lahustuvad portlandiit ja ettringiit on tuhavee leeliselisust kontrollivateks mineraalideks (Kespre, 2004). Portlandiidi ja ettringiidi hulk on määratud vaba lubja ja anhüdrüidi hulgaga põlevkivituhas (Puura, 1992).

Põlevkivituha hüdratiseerumisel on oluliseks komponendiks  $\text{CO}_2$  - see kontrollib portlandiidi karboniseerumist ning ettringiidi, mis on teine oluline hüdratiseerumisel moodustuv mineraal, lagunemist (Saks, 2009). Põlevkivituha on võimalik säilitada esialgse mineraalse sisalduse juures ainult tingimustes, kus puuduvad  $\text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{CO}_2$  (Paat & Traksmäa, 2002). Hermeetilistes tingimustes toimuv põlevkivituha hüdratiseerumine erineb suurel määral õhuga kontaktis oleva põlevkivituha hüdratiseerumisest, kuna reaktsioonis on piiratud kogus vett ja puudub  $\text{CO}_2$ -ga reageerimise võimalus (Kuusik et al., 2004).

## **2 Materjal ja metoodika**

### **2.1 Proovide valmistamine**

Käesolevas töös kasutati Jordania põlevkivi põletamisel tekkinud kolde-, tsüklon- ja filtertuhka. Tuhamaterjal on pärit keevkihttehnoloogial töötavast Outotec'i laboriseadmest, mille töötemperatuur jääb vahemikku 730-790 °C. Põletusprotsessi järgselt on erinevate tuhafraktsioonide osakaalud hinnanguliselt jaotunud järgnevalt: koldetuhk 80%, tsüklontuhk 10% ja elektrifiltertuhk 10%.

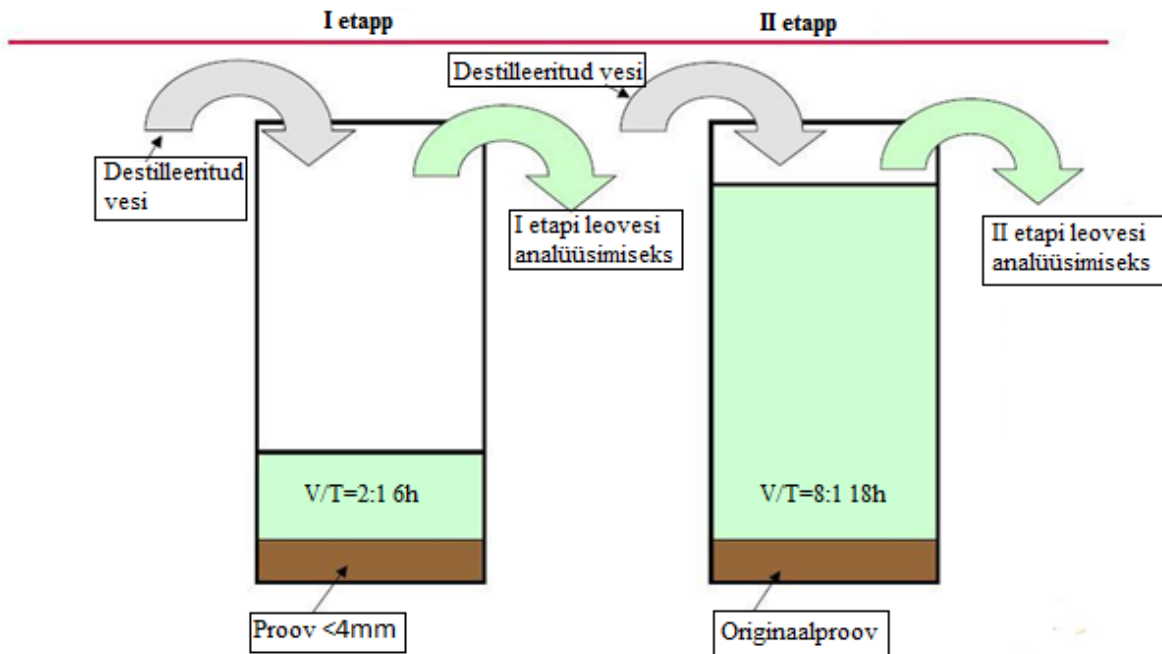
Tuhaproovide hüdratiseerumisel kasutati veega küllastamist. Võimalike vihmasadude ajal täitub pooriruum veega ning algab tuha hüdratiseerumine. Et simuleerida neid tingimusi, selgitas Päärn Paiste (2012) eksperimentaalselt välja veehulga (55 g), mis küllastab 100 g tuhka ehk kus vee küllastusaste on 100%. Selleks lisas ta proovile vett seni, kuni tuhakeha pinnale tekkis õhuke veekiht. Vee lisamisel on oluline pidev tuha ja vee segunemine, et tagada pooriruumi täitumine veega. Erinevatest tuhafraktsioonidest tehti segu, mis sisaldas 75% koldetuhka, 18% tsüklontuhka ja 7% elektrifiltrituhka. Selline segu esindab tulevase elektrijaama keskmist tuhavoo koostist enne tuhaplatoole transportimist.

Hüdratiseerunud tuha valmistamiseks pandi 300 g tuhka 250 ml plastiktopsidesse, kuhu lisati destilleeritud vett, et saada kolme erineva vee küllastusastmega tuhaproovi: 70%, 75% ja 90%. Lisatud veekogused olid vastavalt 115,5 g, 123,8 g ja 148,5 g. Need kolme erineva veeküllastusega proovi jagati pooleks ning jäeti 7ks ja 28ks päevaks hüdratiseeruma. Selleks, et uurida pikemaajalist hüdratiseerumist ja leostumist, kasutati Päärn Paiste (2012) poolt tehtud tuhaproove, mis olid hüdratiseerunud ca 2 aastat. Proovid olid samuti valmistatud eespool mainitud vee küllastusastmetega.

### **2.2 Leostuskatsed ja veeanalüüsid**

Leostuskatsete teostamiseks kasutati Euroopa standardiseeritud meetodit EN 12457-3 (Joonis 6), mis on sobilik leostumise uurimiseks materjaliga, mille osakeste suurus ei ületa 4 mm. Meetodi tööpõhimõte seisneb selles, et katse käigus saavutatakse tasakaal vee ja tuha vahel. Katse koosneb kahest etapist ja kestab kokku 24 tundi ning leostava vedelikuna kasutatakse destilleeritud vett. Esimene etapp kestab 6 tundi ja selle vesi/tuhk (V/T) suhe on 2:1. Teine etapp kestab 18 tundi ja selle V/T suhe on 8:1. Kahe etapi vahel leostusvett vahetatakse, proov jääb samaks. Saadud tulemuste põhjal on võimalik arvutada V/T suhe 10:1.

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



Joonis 6. Euroopa standardiseeritud meetodi EN 12457-3 skeem.

Kaheetapilise leostuskatsega tekitatakse erinevad leostustingimused, mis võimaldavad hinnata ainete kontsentratsiooni muutuseid ja nende kiiruseid. Antud leostuskatse näitab leostumiskäitumist madalal vesi/tuhk suhtel ning võrreldes seda kõrgema vesi/tuhk suhtega, saab iseloomustada ainete leostumist pikema aja jooksul. See on väga sobilik Jordaania juhtumi puhul, kus sademete infiltreerumine on madal. Kui aine kontsentratsioon suhtel 2:1 jääb lubatud piiridesse, siis edasisi uuringud pole vaja. Arvutuslik suhe 10:1 näitab, kas aine kontsentratsioon võib ajas muutuda ja kui kiired on muutused. Juhul kui aine kontsentratsioonid suhtel 8:1 ja 10:1 on märgatavalt madalamad võrreldes suhtega 2:1, võib väita, et ainult osa ainest on hästilahustuvas vormis. Juhul kui aine kontsentratsioonid vesi-tuhk suhtel 2:1 ja 10:1 on suhteliselt sarnased, võib väita, et aine leostub kõrgele kontsentratsioonides pikemat aega.

Leostuskatsed viidi läbi 1 liitristes koonilistes kolbides, kuhu lisati 100g tuhaproovi ning seejärel destilleeritud vett. Leostamiskatse ajal olid kolvid pealt suletud ja toimus pidev loksumine sagedusel 200 pööret/min, et tagada maksimaalne kokkupuude tuha ja vee vahel. Veeproovide võtmiseks kasutati kummist voolikut, millega dekanteerimise teel eraldati leovesi tuhasetest. Proovid filtreeriti vaakumpumbaga 0,45µm filtriga korgiga suletavatesse

plastiktopsidesse ning hoiustati temperatuuril 6°C kuni proovide analüüsimiseni. Järelejäänud tuhasete säilitati hilisemaks mineraloogilise ja keemilise koostise analüüsiks.

Veeanalüüside läbiviimiseks kasutati EPA 7196A fotospektromeetria meetodit (EPA Method 7196A), mis sobib heksavalentse kroomi kroomi määramiseks lahustest, kus Cr(VI) sisaldused jäävad vahemikku 0,5-50 mg/L. Lahustunud heksavalentse kroomi määramine kolorimeetriselt toimub väävelhappe ja difenüülkarbatsiidi lisamisel lahusele. Happe lisamine on vajalik, et saada proovi pH  $2\pm 0,5$ . Lisatud difenüülkarbatsiid tekitab punakas-violetse värvuse, mille absorptsiooni intensiivsust mõõdeti fotospektromeetriga Nicolet Evolution 300 lainepikkusel 540 nm. Kuuevalentse kroomi kontsentratsiooni määramiseks tehti kalibratsioonigraafik, mis sisaldas sama meetodiga eelnevalt mõõdetud Cr(VI) kindlaid kontsentratsioone.

### **2.3 Tuhamaterjali analüüs**

Proovide keemiline koostis määrati röntgenfluoresents analüüsil (XRF). Koostised määrati 105 °C juures kuivatatud pulberpreparaatidest Rigaku Primus II spektromeetril, kasutades SQX kvantifitseerimismudelit.

Algse ja leostunud tuhamaterjali mineraalne koostis mõõdeti röntgendifraktsiooni (XRD) meetodil. Kvantitatiivne mineraalne koostis interpreteeriti ja modelleeriti kasutades Rietveldi algoritmiga Siroquant 3 programmi. Mineraloogilise koostise määramiseks valmistati proovidest pulberpreparaadid. Proovid mõõdeti difraktomeetriga Bruker D8 ADVANCE Ni-filtreeritud CuK $\alpha$  kiirgusega. Digitaalselt registreeritud difraktogrammid mõõdeti vahemikus 3-70 °2 $\theta$  sammuga 0,01 °2 $\theta$  ja loendusajaga 1 sekund lineaardetektoriga LynxEye. Digitaalseid difraktogramme analüüsiti koodiga Siroquant mille abil mõõdeti mineraalide kvantitatiivsed sisaldused, kasutades selleks kogudifraktogrammi Rietveld'i analüüsi (Ward et al., 1999).

Proovide mikrostruktuuri ja toimunud mineralisatsiooni muutuste uurimiseks kasutati skaneeriv elektronmikroskoopilist (SEM) uuringut. SEM uuring viidi läbi elektronmikroskoobil Zeiss EVO15MA, mis on varustatud energiadispersiivse detektoriga (EDS) Oxford X-MAX, mis võimaldab määrata proovide keemilist koostist. Uuritud proovid valati vedelasse plastmassi ning pärast tahkestumist lihviti ja kaeti süsinikuga.

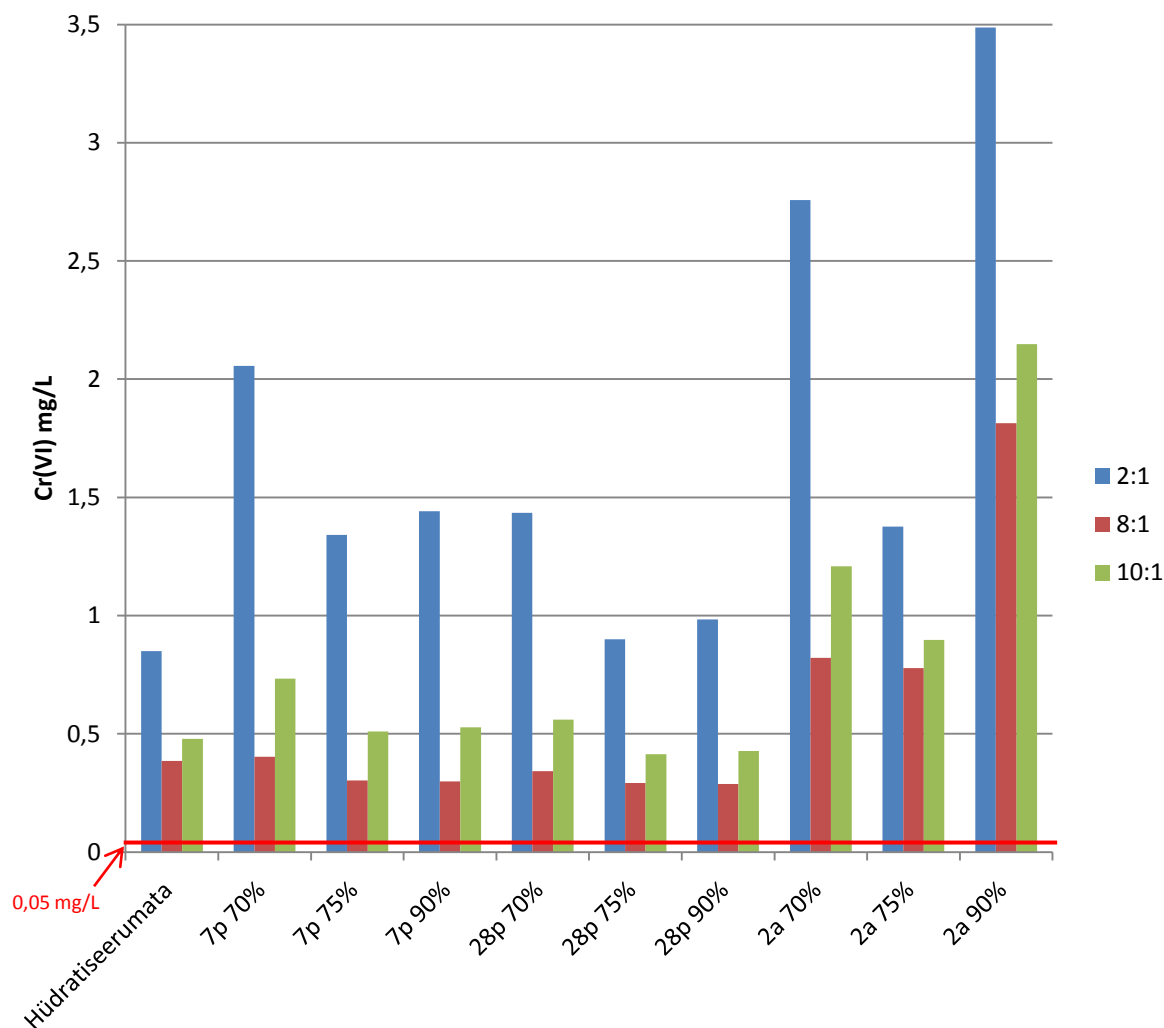
## 3 Tulemused ja arutelu

### 3.1 Cr(VI) leostumine

Leostuskatsete eesmärgiks oli välja selgitada kuuevalentse kroomi pikaajaline leostumine Jordaania põlevkivituhast, mis oli hüdratiseerunud erinevate vee küllastusastmete juures (70%, 75%, 90%) 7 päeva, 28 päeva ja 2 aastat. Leostuskatsete tulemused on näidatud joonistel 7 ja 8. Hüdratiseerunud tuhas, mis oli seisnud 7 päeva, on Cr(VI) leostumine 70%-lise vee küllastusastme juures mõnevõrra kõrgem (V/T=2:1 juures 2,1 mg/L, V/T=8:1 juures 0,4 mg/L ja V/T=10:1 juures 0,7 mg/L) võrreldes 75%-lise ja 90%-lise küllastusastmega, kus kuuevalentse kroomi kontsentratsioonid on kõikidel vesi/tuhk suhtel ligilähedased. Sama võib väita ka 28 päeva hüdratiseerunud tuha kohta, kus 70%-lise veeküllastuse juures on Cr(VI) leostumine V/T suhtel 2:1 1,4 mg/L, suhtel 8:1 0,3 mg/L ja väljaarvutatud suhtel 10:1 0,6 mg/L. Kaks aastat hüdratiseerunud tuhast leostub kuuevalentset kroomi kõikide vee küllastusastmete juures oluliselt rohkem võrreldes 7 ja 28 päeva hüdratiseerunud tuhkadega ning hüdratiseerumata tuhaga. Suurim on leostumine 90%-lise küllastusastme juures, kus Cr(VI) kontsentratsioon V/T suhtel 2:1 on 3,5 mg/L, suhtel 8:1 1,8 mg/L ja väljaarvutatud suhtel 10:1 2,2 mg/L.

Vaadates leostumiskäitumist V/T suhtel 2:1 ja võrreldes seda leostumiskäitumisega V/T suhetega 8:1 ja 10:1, saab iseloomustada kuuevalentse kroomi leostumist pikema aja jooksul. Antud juhul on Cr(VI) kontsentratsioonid suhtel 8:1 ja 10:1 märgatavalt madalamad võrreldes suhtega 2:1 ning võib väita, et ainult osa kuuevalentsest kroomist on hästilahustuvas vormis, mis põhjustab algselt suurema leostumise, kuid suurendades V/T suhet, väheneb oluliselt ka Cr(VI) leostumine. Vesi/tuhk suhte suurendamine neli korda vähendab Cr(VI) kontsentratsiooni leovees kõikide tuhaproovide puhul 44-80%.

Leostuskatsetest selgus, et hüdratiseerunud tuhast leostub kuuevalentset kroomi kõrgetes kontsentratsioonides, mis ületavad mitmekümnekordselt lubatud piirmäärasid põhjavees (Joonis 7 ja 8). Võrdluseks tehti leostuskatsed ka algse hüdratiseerumata tuhaga, kus Cr(VI) leostumine vesi/tuhk (V/T) suhtel 2:1 on 0,85 mg/L, suhtel 8:1 0,39 mg/L ja väljaarvutatud suhtel 10:1 0,48 mg/L. Ka need väärtused ületavad lubatud piirmäärasid suure varuga.



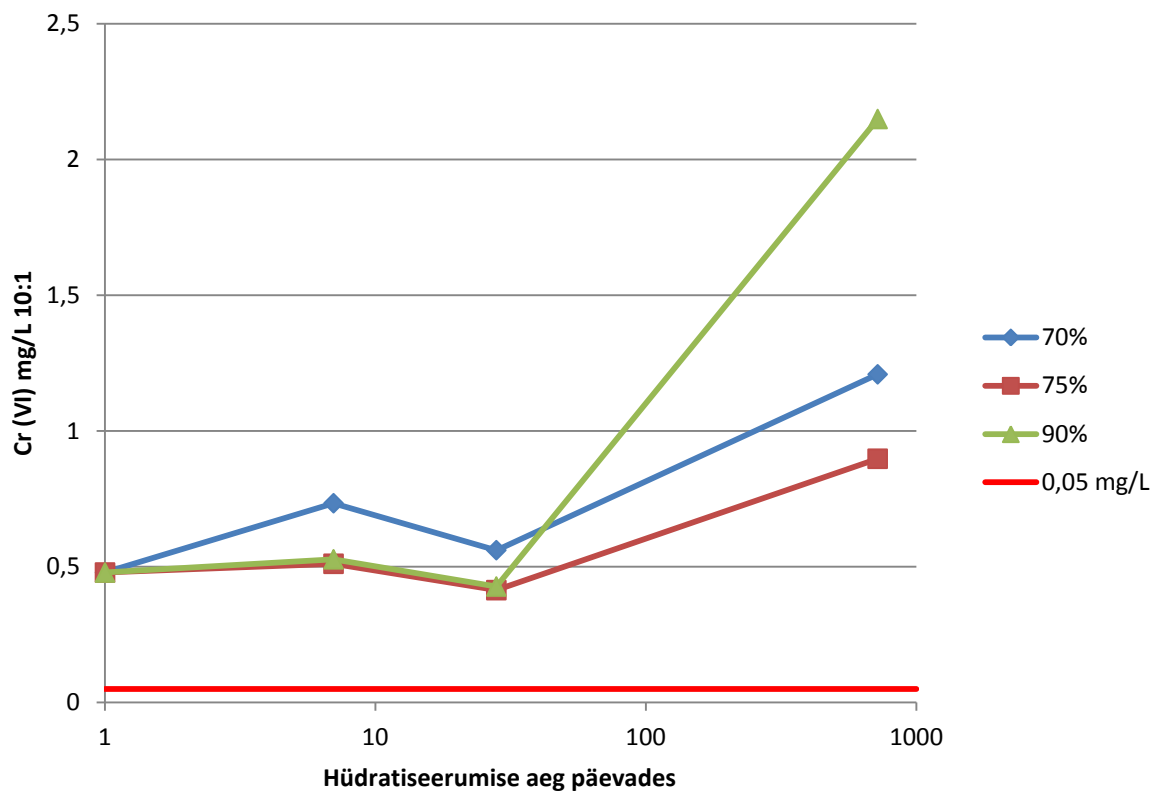
Joonis 7. Kuuevalentse kroomi leostumine Jordaania hüdratiseerumata ja hüdratiseerunud tuhaproovidest vesi/tuhk suhetel 2:1, 8:1 ja 10:1. Punase joonega on tähistatud WHO poolt määratud kogu kroomi piirsisaldus põhjavees.

Arvutatud V/T suhe 10:1 võtab arvesse ka V/T suhet 2:1 ja 8:1 ja võtab hästi kokku leostuskatsete tulemused (Joonis 8). Kuuevalentse kroomi väljaleostumine on eriti kõrge 2 aastat pärast hüdratiseerumist, mis viitab sellele, et pikaajaline hüdratiseerumine põhjustab potentsiaalselt liikuva kroomi osakaalu suurenemist. Samal ajal pole 7 ja 28 päeva pärast hüdratiseerumist Cr(VI) leostumine võrreldes hüdratiseerumata tuhaga oluliselt muutunud. Samuti viitavad leostuskatsete tulemused, et tuha hüdratiseerumisel on Cr(VI) stabiilne kuni mingi ajani (antud juhul 2 aastat) ja muutub siis mobiilseks. Seega, lähtudes leostuskatsete tulemustest, ei saa kuuevalentset kroomi hüdratiseerumisel püsivalt immobiliseerida.

Tavaliselt kontrollitakse jäätmematerjalidest ohtlike ainete leostumist standardkatsega kuni 28 päeva pärast hüdratiseerumist. Antud töö leostuskatsete tulemused viitavad (Cr(VI)

leostumine 2 aastat pärast hüdratiseerumist), et selline standardkatse võib ohtlike ainete leostumist alahinnata.

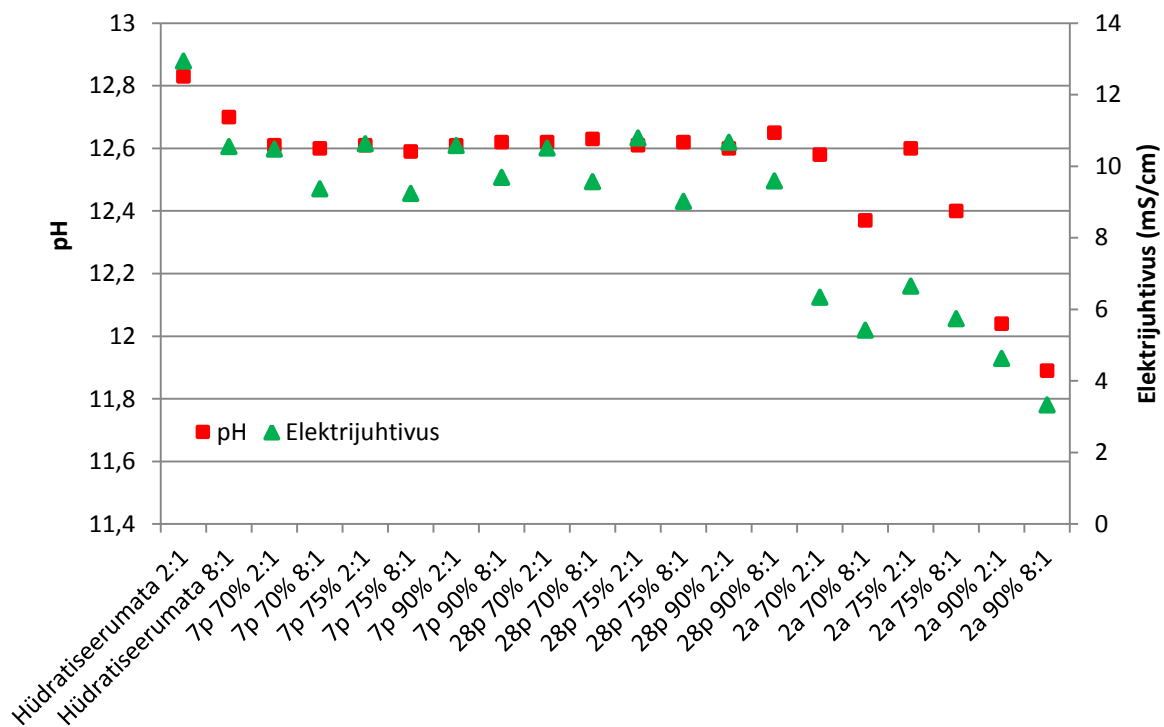
Kuna kogu kroomi piirsaldust põhjavees (enamasti 0.05 mg/L) ületatakse kümnetes kordades, siis on probleem kroomiga suur. Kuna kogu leostunud kroom on kuuevalentses vormis, mille piirsaldus on tavaliselt omakorda 10 korda väiksem kogu kroomi piirsaldusest, siis süveneb probleem veelgi. Selle probleemi lahenduseks pakkusid Puura & Kirsimäe (2012), et tuha ladestuspaika tuleks rajada vett mitteläbilaskev kiht, mis takistaks kroomi leostumist keskkonda, kasutades selleks kas tuhka (arvestades selle tsementeeruvaid omadusi) või muid tehisklikke ja looduslikke materjale, mis tahkestuvad ja suudavad reostust peatada. Lisaks võib kaaluda ka katendi materjali, mis ei leosta kõrgetes kontsentratsioonides kroomi, kasutamist otsese pindmise äravoolu ärajuhtimiseks, et kokkupuude infiltreeruva vee ja tuha vahel oleks minimaalne (Puura & Kirsimäe, 2012).



Joonis 8. Kuuevalentse kroomi leostumine Jordaania hüdratiseerumata ja hüdratiseerunud tuhaproovidest väljaarvutatud vesi/tuhk suhtel 10:1. Hüdratiseerumata tuha puhul on hüdratiseerumise aja väärtuseks märgitud nulli asemel 1 päev. Punase joonega on tähistatud WHO poolt määratud kogu kroomi piirsaldus põhjavees.



Leostuskatsete käigus mõõdeti ka tuhaproovide leovee pH-d ja elektrijuhtivust (Joonis 9). Jooniselt on näha, et vesi/tuhk suhte suurendamisel vähenevad elektrijuhtivuse väärtused kõikide tuhaproovide puhul, kuid pH väheneb märgatavamalt ainult hüdratiseerumata ja 2 aastat hüdratiseerunud tuhade puhul. Siiski on elektrijuhtivuse ja pH-väärtused hüdratiseerumata ning 7 ja 28 päeva hüdratiseerunud tuha leovete puhul üsna sarnased, mis viitab sellele, et neid parameetreid mõjutavate mineraalsete faaside lahustumine on pikaajaline ning tuhamaterjalide leostumisel tekkiva vee pH ja elektrijuhtivuse väärtused ei kahane ajas kiirelt. Kõrgeid pH ja elektrijuhtivuse väärtusi leovetes põhjustavad Ca- ja hüdroksüülionid, mis tekivad tuhas sisalduvate reaktiivsete kaltsiumit sisaldavate faaside nagu lubi ja portlandiit lahustumisel vesikeskkonnas (Liira et al., 2009). Mõnevõrra erinev on olukord 2 aastat hüdratiseerunud tuha puhul, kus on märgata pH ja elektrijuhtivuse väiksemaid väärtusi, mis viitab, et on toimunud Ca-ühendite ulatuslikum karboniseerumine atmosfääri CO<sub>2</sub> tõttu.

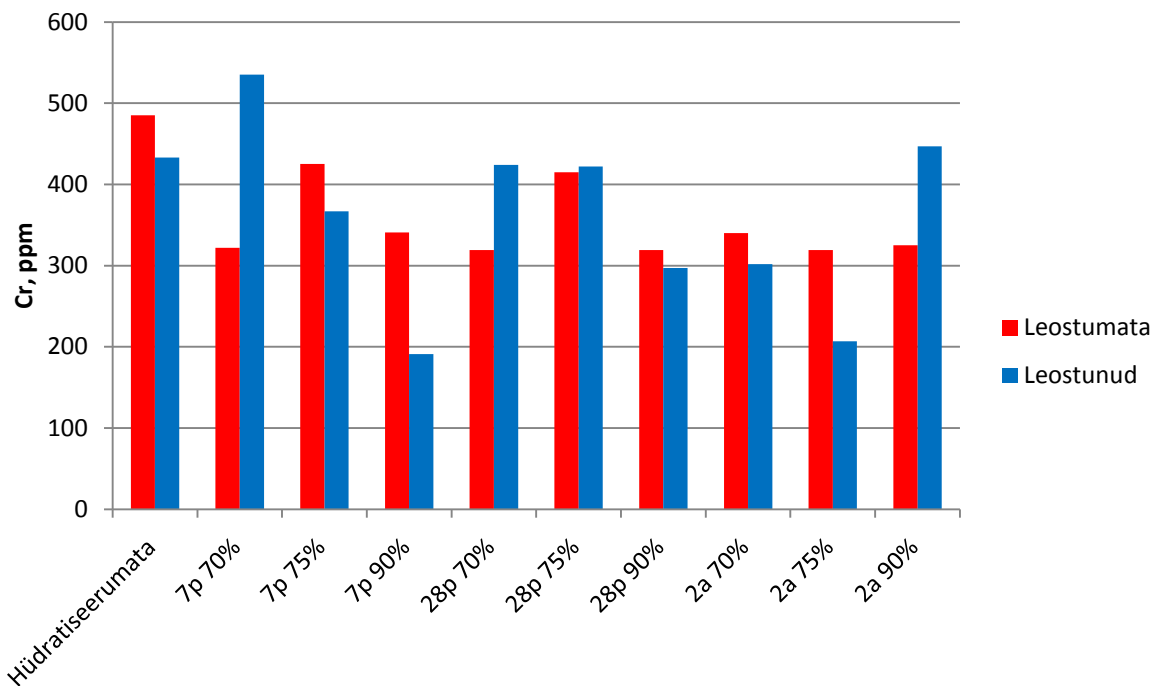


Joonis 9. Tuhaproovide leovee pH ja elektrijuhtivus leostuskatsetes.

### 3.2 Keemiline ja mineraalne koostis

Keemilise koostise analüüsi (XRF) tulemused (Joonis 10) näitavad, et kroomi sisalduste erinevus hüdratiseerumata kui ka hüdratiseerunud tuhas puudub ja kroomi sisalduse

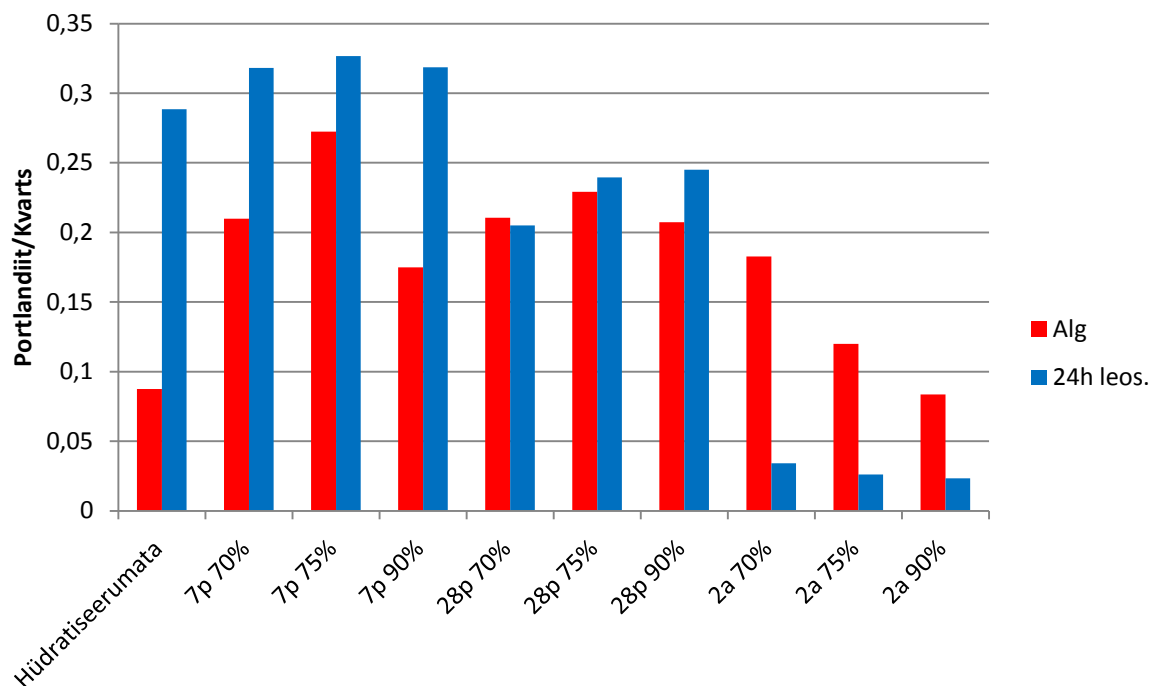
vähennemist peale leostamist ei ole märgata. See viitab sellele, et leostuskatsete käigus leostus välja ainult kroom, mis on hästi kättesaadavas vormis. See ühildub ka leostuskatsete tulemustega, mis ütlevad, et ainult osa kroomist (kogu leostunud kroom on kuuevalentses vormis) on hästilahustuv vormis. Seega, kui kroomi hakkab välja leostuma, siis leostub seda välja veel palju rohkem kui leostuskatsete andmed näitavad.



Joonis 10. Kroomi sisaldus Jordaania hüdratiseerumata ja hüdratiseerunud tuhaproovides enne ja pärast leostamist.

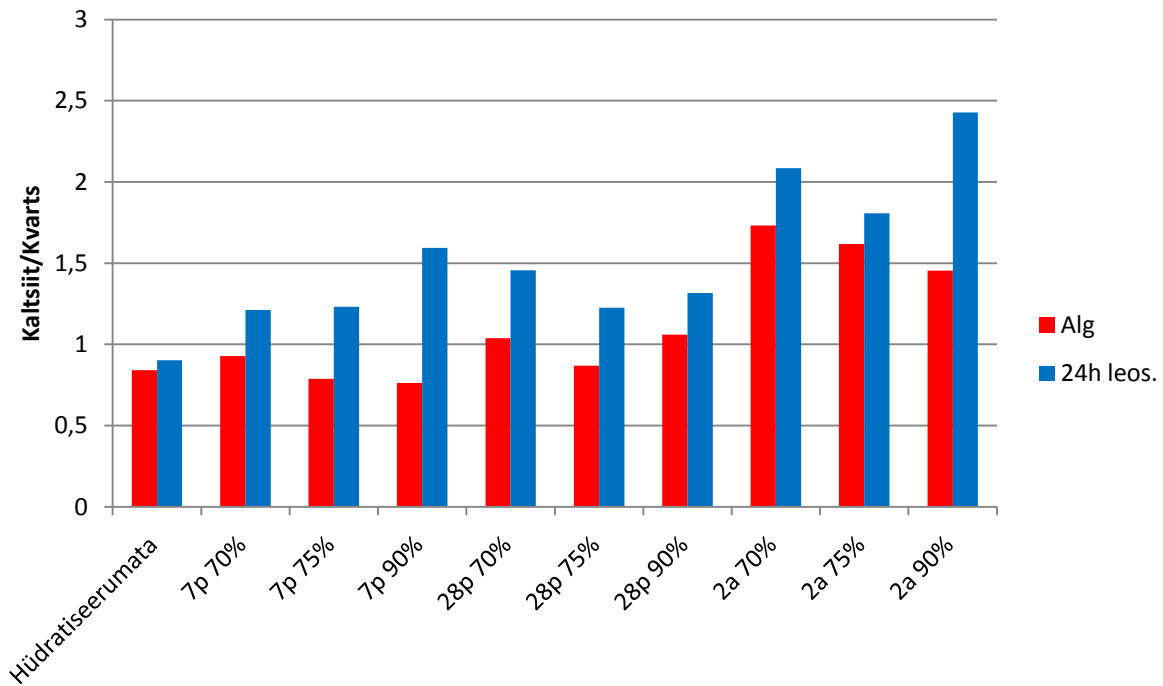
Hüdratiseerumata ja hüdratiseerunud tuhaproovide mineraalne koostis enne ja pärast leostamist on esitatud tabelis 6 (Lisa). Kõikide tuhaproovide peamisteks mineraalseteks faasideks nii enne kui ka pärast leostamist on kvarts ( $\text{SiO}_2$ ), kaltsiit ( $\text{CaCO}_3$ ), apatiit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{C})$ ), portlandiit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ja anhüdriit ( $\text{CaSO}_4$ ). Hüdratiseerumata tuhk sisaldab enne leostamist ka vaba lupja ( $\text{CaO}$ ), mis veega kokkupuutel hüdratiseerub portlandiidiks. Kaks aastat hüdratiseerunud proovides on näha ka ettringiiti, mida teistes tuhaproovides ei esine. Tuha kokkupuutel veega on portlandiit, kaltsiit ja ettringiit peamised hüdratiseerumis-karbonatiseerumissaadused, seetõttu on oluline vaadelda nende mineraalide sisalduste muutuseid nii hüdratiseerumisel kui ka leostamisel (Joonis 11, 12 ja 13). Kuna hüdratiseerumisel muutub proovide üldmass karboniseerumise tõttu, siis on mineraalide sisaldused pandud suhtesse kvartsi sisaldusega. Eeldatakse, et kvarts on suhteliselt stabiilne faas, mida hüdratiseerumisel ei teki ega kao.

Portlandiit on CO<sub>2</sub> juurdepääsuta stabiilne mineraal. Hüdratiseerumisel oli tagatud CO<sub>2</sub> vaba juurdepääs tuhaproovidele ja portlandiit hakkas reageerima õhus oleva süsihappegaasiga ning saadusena hakkas moodustuma CaCO<sub>3</sub>. Portlandiidi sisaldus nädal pärast hüdratiseerumist küll kasvab, kuid mida pikemalt tuhk hüdratiseerub, seda vähem sisaldab see ka portlandiiti (Joonis 11). See trend kehtib nii leostumata kui ka leostunud proovide puhul. Hüdratiseerumata ja 7 päeva hüdratiseerunud tuhaproovides on näha ka seda, et pärast leostamist suureneb portlandiidi sisaldus tuhas märgatavamalt, samal ajal kui 28 päeva hüdratiseerunud tuhas portlandiidi sisaldus leostamisel sisuliselt ei muutu, kuid 2 aastat hüdratiseerunud tuhas portlandiidi sisaldus leostamisel hoopis väheneb. Imselt sisaldavad lühemat aega hüdratiseerunud tuhad veel vaba lupja, mis leostamisel moodustab portlandiidi.



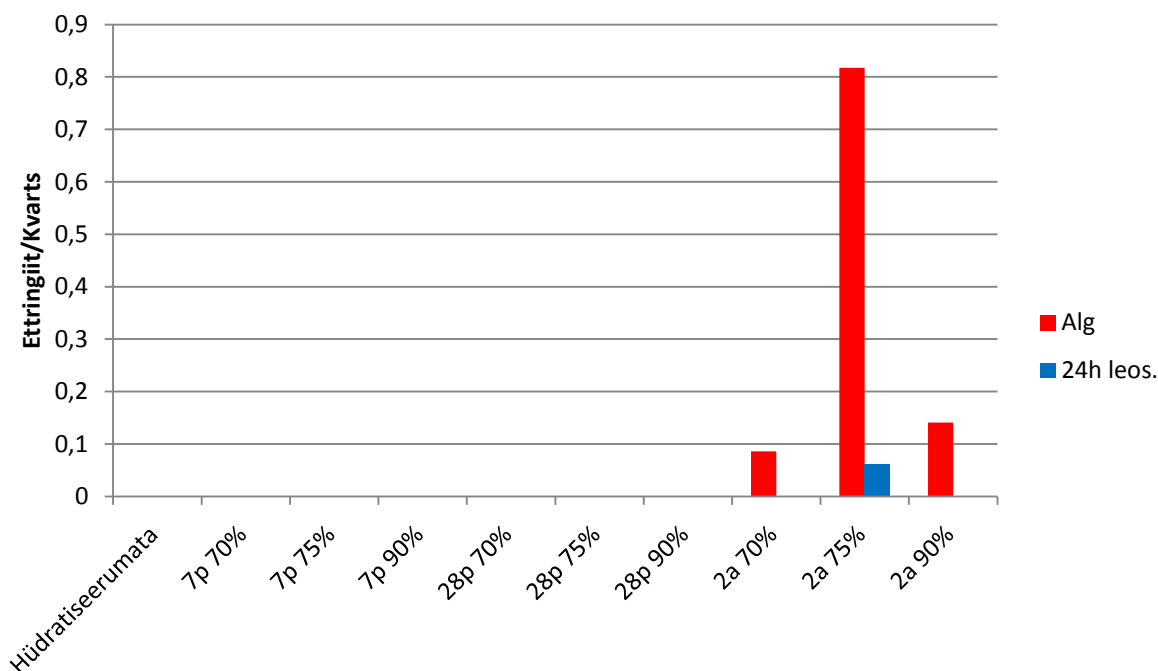
Joonis 11. Portlandiidi sisalduse muutus (võrrelduna stabiilse faasi kvartsi suhtes) Jordania hüdratiseerumata ja hüdratiseerunud tuhaproovides enne ja pärast leostamist.

Kaltsiidi sisalduse trend on vastupidine portlandiidi omaga: mida pikemalt tuhk hüdratiseerub/karboniseerub, seda rohkem sisaldab see ka kaltsiiti ning see kehtib nii leostumata kui ka leostunud proovide puhul (Joonis 12). On näha, et sarnaselt portlandiidiga suureneb pärast leostamist kaltsiidi sisaldus ja seda kõikides tuhaproovides. Seega tuha kokkupuutel veega hakkab portlandiit karboniseeruma ja tekib kaltsiit.



Joonis 12. Kaltsiidi sisalduse muutus (võrrelduna stabiilse faasi kvartsi suhtes) Jordaania hüdratiseerumata ja hüdratiseerunud tuhaproovides enne ja pärast leostamist.

Mineraloogiline analüüs tuvastas ettringiiti ainult 2 aastat hüdratiseerunud tuhaproovides (Joonis 13). Leostamisel puutub tuhk kokku veega ja ettringiit leostub välja, seetõttu pärast leostamist ettringiiti sisuliselt ei esine. Siiski peab arvestama, et kuigi XRD analüüs ettringiidi olemasolu 7 ja 28 päeva hüdratiseerunud proovides ei tuvasta, ei näita see, et ettringiidi moodustumist pole toimunud. Liira et al. (2009) järgi hakkab ettringiit tekkima umbes 4 päeva pärast. Peale 10 päeva möödumist on tekkinud ettringiidi hulk maksimaalne. Ettringiit tekib küll hüdratiseerumise algusfaasis, kuid ettringiit ei saa moodustuda enne kui kogu vaba lubi pole hüdratiseerunud portlandiidiks ja karboniseerumine pole alanud. CaO olemasolul lahuses on ettringiit kolloidne ja tema hajusalt asetsevad osakeste suurus jääb alla 1  $\mu\text{m}$ , samas kui hästi kristalliseerunud ettringiidi kristallid on 5-10  $\mu\text{m}$  pikkused. Kuna XRD meetodiga saab määrata ainult kristallilisi/korrastunud struktuuriga faase, siis ei ole võimalik ettringiidi kolloidaalset struktuuri XRD analüüsiga tuvastada. Hilisemas faasis (antud juhul 2 aastat), kui kõik CaO on hüdratiseerunud portlandiidiks, on võimalik kristallilise struktuuriga ettringiidi teke.



Joonis 13. Ettringiidi sisalduse muutus (võrrelduna stabiilse faasi kvartsi suhtes) Jordaania hüdratiseerumata ja hüdratiseerunud tuhaproovides enne ja pärast leostamist.

Kuslap (2013) ja Beilmann (2012) näitasid, et Eesti põlevkivituhhal on võime siduda kuuevalentset kroomi, mis tuleneb põlevkivituha hüdratiseerumisel tekkivast mineraalset ettringiit, mis on võimeline stabiliseerima kuuevalentset kroomi oma struktuuris. Ettringiidi struktuuri on võimalik asendada sulfaatiooni asemele kroomi oksüanioon  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Käesolevas töös tuvastati ettringiiti ainult 2 aastat hüdratiseerunud tuhaproovides samas kui leostuskatsete tulemused näitasid suurimat kroomi väljaleostumist just kaheaastastest proovidest. Kuigi leostuskatsetes on märgata leovee pH langemist, on see siiki märgatavalt kõrgem kui 10,7 alates millest madalamatel väärtustel hakkab ettringiit lagunema (Liira et al., 2009; Myneni et al., 1998) ning kroomi vabanemine ei ole tõenäoliselt seotud ettringiidi lagunemisega, aga samas ei ole ka ettringiit kroomi hüdratiseerunud tuhas sidunud.

Arvatavasti on küsimus ettringiidi hilises moodustumises. Selleks et ettringiit immobiliseeriks kroomi, peab kroomi oksüanioon sattuma mineraali struktuuri. Ettringiit moodustub Jordaania põlevkivituhas alles siis, kui suurem osa pooriveest on teiste reaktsioonide poolt juba ära kasutatud /seotud ning kroom ei ole enam liikuv (arvatavasti on juba (nõrgalt) adsorbeeritud osakeste pinnale). Uuesti leostudes selline osakeste pinnale seotud kroom muutub uuesti liikuvaks, aga kuna ettringiit on juba moodustunud, siis ei ole ka taksitust tema väljakandumisele. Seega antud töö tulemused viitavad, et ettringiidi teke Jordaania põlevkivituhas ei saa olla kuuevalentse kroomi immobiliseerimise mehhanism.

### 3.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

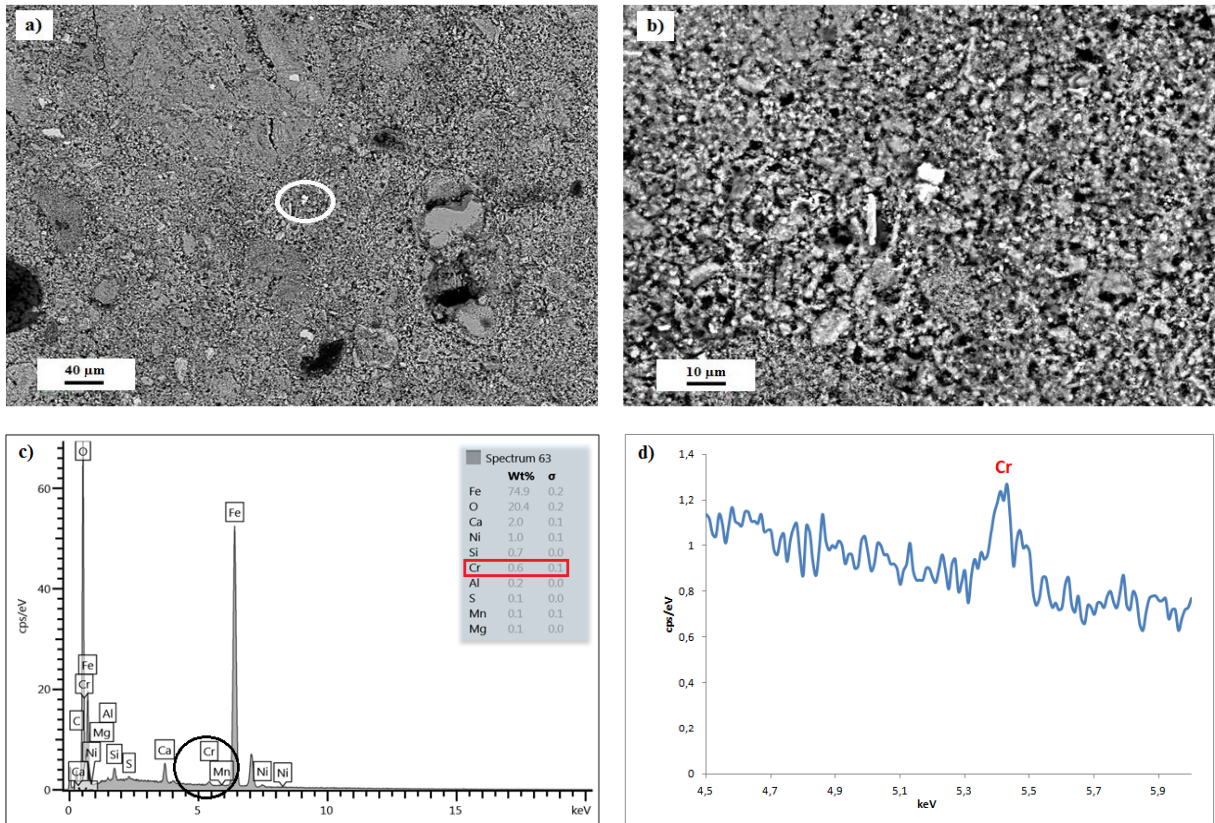
SEM analüüsiks kasutati 90%-lise veeküllastusega hüdratiseerunud tuhaproove enne leostamist, sest need olid ühtlaselt kivistunud ja piisava tükisuurusega ning seega oli neid ettevalmistamise käigus võimalik lõigata ja lihvida. Kuna leostuskatsete jaoks oli vaja tuhaproovid purustada, siis tuhaproovid pärast leostamist SEM analüüsiks ei sobinud. Seetõttu valiti SEM analüüsiks kolm tuhaproovi: 7p 90%, 28p 90% ja 2a 90%.

SEM ja SEM-EDS analüüsi eesmärgiks oli selgitada kroomi esinemist ja paiknemist hüdratiseerunud tuhas. Kroomi tuvastamiseks kasutati punkti identifitseerimise meetodit.

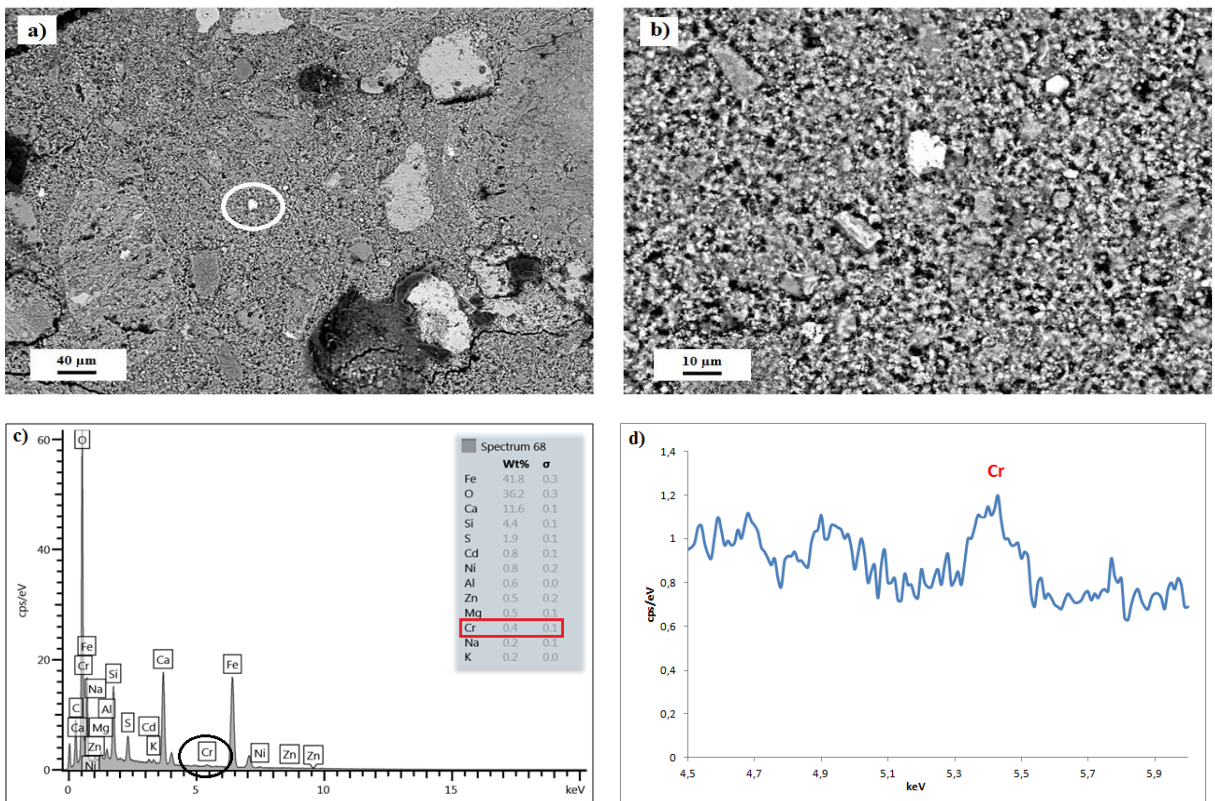
SEM-EDS analüüsist selgus, et kroom esineb proovides hajutatult ning harvem üksikute diskreetsete Fe-faaside koostises, kus Cr sisaldused jäävad enamasti vahemikku 0,1-0,3%. Üksikutel juhtudel määras SEM kroomi sisalduseks 0,4-0,6% ning need juhtumid on ka allpool välja toodud (Joonis 14, 15, 16). Kõikides analüüsitud tuhaproovides esineb kroom peamiselt koos raua (Fe), hapniku (O), kaltsiumi (Ca) ja räniga (Si). Raua sisaldus ulatus kuni 74,9%-ni, hapniku sisaldus 36,2%-ni, kaltsiumi sisaldus 11,6%-ni ja räni sisaldus 4,4%-ni. Vähemal määral tuvastati ka niklit (Ni), väävlit (S), kaadmiumit (Cd), alumiiniumit (Al), tsinki (Zn) ja magneesiumi (Mg), kuid nende sisaldused jäid enamasti alla 1%.

Kuna valdav enamus määratud elementide sisaldusest moodustavad raud ja hapnik, siis võib väita, et hüdratiseerunud tuhas esineb kroom koos rauaoksiididega, mis SEM kujutistel on näha valgete ümarate moodustistena. Kindlasti peab märkima, et antud meetodiga ei olnud võimalik tuvastada ettringiidi kristalle uuritud proovides. Kuigi SEM analüüsi seisukohalt on kroomi sisaldused väikesed (wt%), on tegu siiski kroomi kõrgendatud kontsentratsioonidega, mis loodusesse sattudes võivad olla ohtlikud keskkonnale ja inimesele.

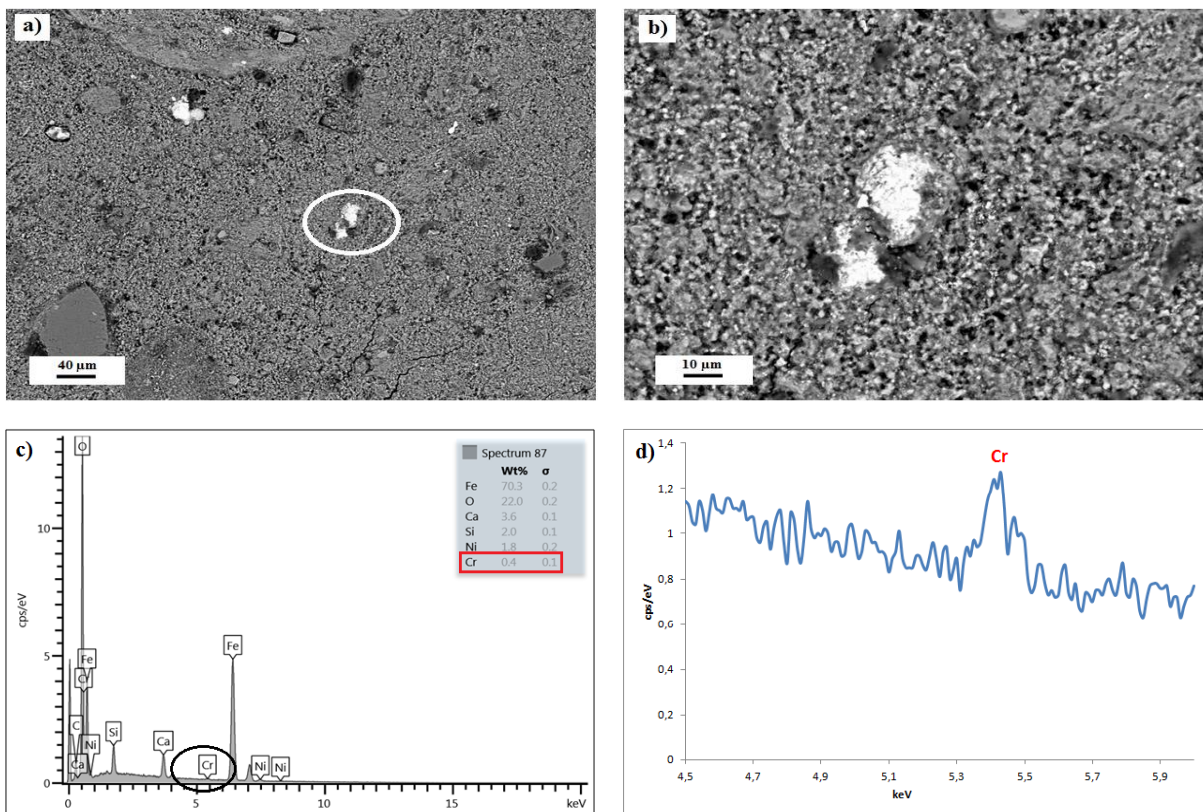




Joonis 14. Jordaania hüdratiseerunud (2a) tuha SEM kujutised ja keemiline spekter enne leostamist: a) 500x suurendus, b) 2000x suurendus, c) üldine spekter, d) suurendatud spekter.



Joonis 15. Jordaania hüdratiseerunud (28p) tuha SEM kujutised ja keemiline spekter enne leostamist: a) 500x suurendus, b) 2000x suurendus, c) üldine spekter, d) suurendatud spekter.



Joonis 16. Jordaania hüdratiseerunud (7p) tuha SEM kujutised ja keemiline spekter enne leostamist: a) 500x suurendus, b) 2000x suurendus, c) üldine spekter, d) suurendatud spekter.



## Kokkuvõte

Põlevkivi suure tuhasuse tõttu tekib põlevkivi töötlemise käigus suurtes kogustes põlevkivituhka. Jordaania põlevkivituhk sisaldab kõrgendatud kontsentratsioonides kroomi, mis hüdratiseerumata tuhast leostub välja kuuevalentses vormis. Kuuevalentne kroom on kantserogeense toimega toksiline raskmetall, mis keskkonnas võib tekitada ulatuslikku reostust. Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli uurida kuuevalentse kroomi leostumiskäitumist Jordaania pikaajaliselt hüdratiseerunud põlevkivituhast. Töö täiendav eesmärk oli selgitada, mis määral ja kui püsivalt on võimalik immobiliseerida kuuevalentset kroomi Jordaania põlevkivituha pikaajalisel hüdratiseerumisel.

Töö esimeses osas viidi läbi leostuskatsed Euroopa standardiseeritud meetodi EN 12457-3 alusel, millega saab kirjeldada ainete leostumist pikema aja jooksul. Leostuskatsetest selgus, et hüdratiseerunud tuhast leostub kuuevalentset kroomi kõrgetes kontsentratsioonides, mis ületavad mitmekümnekordselt lubatud piirmäärasid. Kuuevalentse kroomi väljaleostumine on eriti kõrge 2 aastat pärast hüdratiseerumist, mis viitab sellele, et pikaajaline hüdratiseerumine põhjustab potentsiaalselt liikuva kroomi osakaalu suurenemist. Võrreldes vesi/tuhk suhteid 2:1, 8:1 ja 10:1 selgus, et vesi/tuhk suhte suurendamine vähendab märgatavalt Cr(VI) leostumist. Seega saab väita, et ainult mingi osa kuuevalentsest kroomist on hästilahustavas vormis.

Tuhaproovide keemilise koostise analüüs (XRF) enne ja pärast leostamist näitas, et kroomi sisalduste erinevus hüdratiseerumata kui ka hüdratiseerunud tuhas puudub, mis kinnitab eelnevat järeldust, et ainult väike osa kroomist on liikuv, kuigi ka sellisel juhul on sisaldused kordades kõrgemad kehtestatud piirnormidest. Mineraloogilise koostise analüüsist (XRD) selgus, et tuha hüdratiseerumisel tekivad tüüpilised hüdratiseerumis-karboniseerumisproduktid nagu portlandiit ja kaltsiit. Mida pikemalt tuhk hüdratiseerub, seda vähem sisaldab see portlandiiti ja rohkem kaltsiiti. Ettringiiti tuvastati ainult 2 aastat hüdratiseerunud proovides. Ettringiidi hiline moodustumine tähendab arvatavasti ka seda, et tuha hüdratiseerumisel ei seotud mobiilset Cr ettringiidi struktuuri, vaid adsorbeeriti mineraaliosakeste pinnale. Tuhamassi leostumisel muutub osakeste pinnale seotud kroom liikuvaks ja vabaneb. Kuna hilisema leostumisega ei kaasne ettringiidi moodustumist ja juba moodustunud ettringiit Cr-oksüanioone ei seo, siis ei ole ka takistust Cr väljakandumisele. Seega ei ole ettringiit Jordaania põlevkivituha hüdratiseerumisel võimeline kuuevalentset kroomi immobiliseerimima.

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) uuring näitas, et Cr on peamiselt seotud Fe-oksiidiga, kus kroomi sisaldused jäid enamasti vahemikku 0,1-0,3%, harvematel juhtudel vahemikku 0,4-0,6%.

Antud töö tulemused näitavad, et Cr(VI) leostumine suureneb pikemaajalisel tuha hüdratiseerumisel, mis viitab sellele, et leostuskatsed, mis on tehtud 7 või 28 päeva pärast hüdratiseerumist, võivad alahinnata ohtlike ainete leostumist põlevkivituhast. Jordania hüdratiseerunud tuhast leostunud kroomiga on probleem suur, sest kogu kroomi piirsaldust põhjavees (enamasti 0,05 mg/L) ületatakse kümnetes kordades. Probleemi süvendab veelgi see, et leostunud kroom on kuuevalentses vormis, mille piirsaldus on tavaliselt omakorda 10 korda väiksem kogu kroomi piirsaldusest. Antud probleemi tuleb Jordaanias tuha ladestamisel arvesse võtta, et ei tekiks potentsiaalset ohtu keskkonnale kuuevalentse kroomi leostumise tõttu.

## **Tänuavaldused**

Täna Päärn Paistet, kes oli abiks proovide ettevalmistamisel ja lubas kasutada ka osa enda poolt valmistatud proove. Samuti täna Jaan Aruvälja keemilise ning mineraloogilise analüüside teostamise eest ja Peeter Somelari röntgendifraktogrammide analüüsi eest.

## **Kasutatud kirjanduse loetelu**

Aosaar, H., Puura, V. 2012. Jordaania põlevkivi versus Eesti kukersiit. Eesti Geoloogiakeskuse XX Aprillikonverents „Rakendusgeoloogilistest uuringutest Eestis“, lk. 6-8.

Atieh, M. 2011. Removal of Chromium(VI) from polluted water using carbon nanotubes supported with activated carbon. *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 4, pp. 281-293.

Brilly, M., Jamnic, B., Drobne, D. 2003. Chromium contamination of the Ljubljansko Polje aquifer. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, Vol. 50, No. 1, pp. 71-74.

Chen, W.,Y., Chen, C. J., Lui, C. H., Mao, F. C. 2009. Chromium supplementation enhances insulin signaling in skeletal muscle of obese KK/HIJ diabetic mice. *Diabetes Obesity and Metabolism*, Vol. 11, Iss. 4, pp. 293-303.

Chrysochoou, M., Dermatas, D. 2006. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136, Iss. 1, pp. 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. *Environmental Science & Technology*, Vol. 45, Iss. 22, pp. 9799-9805.

Fibbi, D., Doumet, S., Colzi, I., Coppini, E., Pucci, S., Gonnelli, C., Lepri, L., Bubba, M. D. 2011. Total and hexavalent chromium removal in a subsurface horizontal flow (h-SSF) constructed wetland operating as post-treatment of textile wastewater for water reuse. *Water Science & Technology*, Vol. 64, No. 4, pp. 826–831.

Hamarneh, Y., Alali, J., Sawaged, S. 2006. *Oil Shale Resources Development In Jordan*. Amman: Natural Resources Authority of Jordan, 98 pp.

Hawley, E. L., Deeb, R. A., Kavanaugh, M. C., Jakobs, J. 2004. Treatment Technologies for Chromium(VI), in Guertin, J., Jacobs, J. A., Avakian, C. P., ed., *Chromium(VI) Handbook*. CLC press, pp. 275-311.

Hrayshat, E. S. 2008. Oil Shale – An Alternative Energy Source for Jordan. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30:20, pp. 1915-1920.

Izbicki, J. A., Ball, J. W., Bullen, T. D., Sutley, S. J. 2008. Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave, USA. *Applied Geochemistry*, Vol. 23, Iss. 5, pp. 1325-1352.

Jakobs, M., Testa, S. M. 2004. Overview of Chromium(VI) in the Environment: Background and History, *in* Guertin, J., Jacobs, J. A., Avakian, C. P., ed., *Chromium(VI) Handbook*. CLC press, pp. 2-18.

Kespre, T., 2004. Eesti soojuselektrijaama põlevkivituhaplatoo setete mineraloogia. Magistritöö, Tartu Ülikool, Geoloogia Instituut, Tartu, 46 lk.

Kuusik, R., Uibu, M., Kirsimäe, K., Mõtlep, R., Meriste, T. 2012. Open-air deposition of estonian oil shale ash: formation, state of art, problems and prospects for the abatement of environmental impact. *Oil Shale*, Vol. 29, No. 4, pp. 376-403.

Kuusik, R., Paat, A., Veskimäe, H., Uibu, M., 2004. Transformations in oil shale ash at wet deposition. *Oil shale*, Vol. 21, No. 1, pp. 27-42.

Liira, M., Kirsimäe, K., Kuusik, R., Mõtlep, R., 2009. Transformation of calcereous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions. *Fuel* 88, pp. 712-718.

Malviya, R., Chaudhary, R. 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, Iss. 1, pp. 267-276.

Myneni, S. C. B., Traina, S. J., Logan, T. J. 1998. Ettringite solubility and geochemistry of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  system at 1 atm pressure and 298 K. *Chemical geology*, Vol. 148, Iss. 1-2, pp. 1-19.

Naja, G. M., Volesky, B. 2009. Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and Radionuclides in the Environment, *in* Wang, L., Chen, J., Hung, Y., Shamma, N., ed., *Heavy metals in the environment*. CRC Press, pp. 13-63.

Nriagu, J. O., 1988. Production and uses of chromium, *in* Nriagu, J. O., Nieboer, E., ed., *Chromium in Natural and Human Environments*, Vol. 20, pp. 81–103.

- Ots, A., 2004. Oil shale combustion technology. *Oil Shale*, Vol. 21, No. 2, pp. 149-160.
- Paat, A., Traksmäa, R., 2002. Investigation of the mineral composition of Estonian oil shale ash using X-ray diffractometry. *Oil Shale*, Vol. 19, No. 4, pp. 373-386.
- Paiste, P. 2012. The potential use of oil shale ash in the construction of reactive barriers with low permeability. Master Thesis, University of Tartu, Institute of Geology, Tartu, 49 pp.
- Pechova, A., Pavlata, L. 2007. Chromium as an essential nutrient: a review. *Veterinarni Medicina*, Vol. 52, No. 1, pp. 1-18.
- Perkins, R. B., Palmer, C. D. 1999. Solubility of ettringite  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  at 5-75 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, Iss. 13-14, pp. 1969-1980.
- Puura, E., Kirsimäe, K. 2012. Leachability and potential impact on groundwater of Jordanian oil shale and overburden of the deposit. Phase I: Composition of the materials, standard leaching tests and literature survey of the Controlled Substances. Confidential report, University of Tartu, Institute of Technology, Institute of Ecology and Life Sciences, 145 pp.
- Puura, E., Mõtlep, R., Kriiska, K., 2009. Põlevkivi kaevandamis- ja töötlemisjääkide kasutamine tagasitäiteks kaevandatud aladel: keskkonnamõjude hindamine. Aruanne, Tartu Ülikool, Tehnoloogia Instituut, 51 lk.
- Puura, E., 1992. Oil shale ash from thermal power plants in Estonia: its disposal and possible uses. Master Thesis, University of Manchester, Department of Environmental Biology, Manchester, 142 pp.
- Sahin, K., Onderci, M., Tuzcu, M., Ustandag, B., Cikim, G., Ozercan, I. H., Sriramoju, V., Juturu, V., Komorowski, J. R. 2007. Effect of chromium on carbohydrate and lipid metabolism in rat model of type 2 diabetes mellitus: the fat-fed streptozotocin-treated rat. *Metabolism*, Vol. 56, Iss. 9, pp. 1233- 1240.
- Saks, M., 2009. Geokeemilise protsessi modelleerimine keevkihi põletustehnoloogia põlevkivituha hüdratiseerumise näitel. Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, Ökoloogia ja Maateaduste Instituut, Tartu, 33 lk.

Salnikow, K., Zhitkovich, A. 2008. Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium. *Chemical Research in Toxicology*, Vol. 21, Iss. 1, pp. 28-44.

Shadreck, M., Mugadza, T. 2013. Chromium, an essential nutrient and pollutant: A review. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 7, No. 9, pp. 310-317.

Soesoo, A. 2014. More out from oil shale. *Oil Shale*, Vol. 31, No. 3, pp. 207-210.

Stern, A. H. 2010. A quantitative assessment of the carcinogenicity of hexavalent chromium by the oral route and its relevance to human exposure. *Environmental Research*, Vol. 110, Iss. 8, pp. 798-807.

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

Ward, C. R., Taylor, J. C., Cohen, D. R. 1999. Quantitative mineralogy of sandstones by X-ray diffractometry and normative analysis. *Journal of Sedimentary Research*, Vol. 69, No. 5, pp. 1050-1062.

Vinodhini, V., Das, N. 2009. Biowaste materials as sorbents to remove chromium(VI) from aqueous environment – a comparative study. *ARPN Journal of Agricultural and Biological Science*, Vol. 4, No. 6, pp. 19-23.

#### **Interneti allikad:**

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2012. Toxicological Profile for Chromium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, pp. 1-7, 163, 165, 243.

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf> (viimati alla laetud 12.03.2015)

Australian NHMRC (National Health and Medical Research Council) and New Zealand MoH (The Ministry of Health). 2006. Chromium as Nutrient, 7 pp.

[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) (viimati alla laetud 24.03.2015)

Council Directive 98/83/EC.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF> (viimati alla laetud 10.03.2015)

Eesti Energia AS.

<https://www.energia.ee/> (viimati alla laetud 30.04.2015)

EPA (United States Environmental Protection Agency). Chromium in Drinking Water.

<http://water.epa.gov/drink/info/chromium/> (viimati uuendatud 18.04.2012)

EPA Method 7196A.

<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-7196A.pdf> (viimati alla laetud 20.02.2015)

Jefferson Lab. The Element Chromium - Basic Physical and Historical Information.

<http://education.jlab.org/itselemental/ele024.html> (viimati alla laetud 02.03.2015)

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) (viimati alla laetud 12.04.2015)



## Summary

### Long-term leaching of Cr(VI) from hydrated oil shale ash of Jordan

**Kaur Kōue**

Due to the high ash content of oil shale, the oil shale industry produces large volumes of oil shale ash. Jordan's oil shale ash contains high concentrations of chromium, which is in the hexavalent form when leached out from unhydrated ash. Hexavalent chromium is carcinogenic and toxic heavy metal that may cause extensive environmental pollution. The aim of this thesis was to study the leaching behaviour of hexavalent chromium from Jordan's oil shale ash, which was hydrated in longer term. In addition the aim was to explain the extent to which and how permanently it is possible to immobilize hexavalent chromium in the long-term hydration of Jordan's oil shale ash.

The first part of this thesis discusses leaching tests, which was carried out under the standardized method EN 12457-3. This method is able to describe the leaching in longer term. The results of the leaching tests showed that from the hydrated ash hexavalent chromium is leached out in high concentrations, which exceed tens of times the permissible limit values. Leaching of Cr(VI) is particularly high after 2 years of hydration, suggesting that the long-term hydration of ash causes the increase in the proportion of potentially mobile Cr. Comparison of liquid/solid (L/S) ratios 2:1, 8:1, 10:1 showed that increasing the L/S ratio significantly reduces the leaching of Cr(VI). This indicates that only some part of Cr(VI) is in easily leachable form and concentration of Cr(VI) during longer periods is expected to be lower.

Chemical composition analysis (XRF) of the samples before and after leaching showed that there is no difference between the concentrations of chromium in unhydrated ash as well as in hydrated ash which confirms the conclusion that only a small part of the chromium is mobile, although also in this case the concentrations are several times higher than the limit values. XRD analysis showed that during ash hydration typical hydration-carbonation products such as portlandite and calcite are formed. The longer the ash hydrates, the less it contains portlandite and more calcite. Ettringite was identified only after 2 years of hydration. Delayed ettringite formation during ash hydration probably means that mobile Cr is not immobilized in the structure of ettringite, but it is adsorbed to the surface of mineral material. During leaching adsorbed Cr becomes mobile and is released in the solution. Since ettringite does not form

during the leaching and ettringite already formed does not immobilize Cr-oxyanions then mobile Cr is leached out. Thus formation of ettringite during the hydration of Jordan's oil shale can not be a mechanism for Cr(VI) immobilization.

Scanning electron microscope (SEM) analysis showed that chromium occurs with iron oxides in the hydrated ash and concentrations of chromium remain mostly in the range of 0,1-0,3%, more rarely 0,4-0,6%.

The results of this thesis demonstrate that the long-term hydration of oil shale ash increases the leaching of Cr(VI), suggesting that leaching tests, which are carried out after 7 or 28 days after hydration, may underestimate the leaching of hazardous substances from oil shale ash. Leaching of chromium from hydrated oil shale ash of Jordan is a big problem, because the limit value of the total chromium in groundwater (usually 0,05 mg/L) is exceeded tens of orders. The problem is more serious due to the fact that all Cr in the solution is in the hexavalent form and the limit value for Cr(VI) is even one order of magnitude lower than for total Cr. This problem must be taken into account at the ash disposal site in Jordan in order to avoid the potential hazard to the environment due to leaching of Cr(VI).

## Lisa

Tabel 6: Jordaania hüdratiseerumata ja hüdratiseerunud tuhaproovide mineraalne koostis massiprotsentides (wt%) enne ja pärast leostamist.

	Hüdratiseerumata		7p						28p						2a					
			70%		75%		90%		70%		75%		90%		70%		75%		90%	
	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.	Alg	24h leos.
Kvarts (SiO <sub>2</sub> )	19,4	25,3	26,2	19,8	26,8	19,9	32	18,2	26,6	19,5	27,5	21,3	27	20	18,6	17,6	17,5	19,1	22,7	17,1
Kaltsiit (CaCO <sub>3</sub> )	16,3	22,8	24,3	24	21,1	24,5	24,4	29	27,6	28,4	23,9	26,1	28,6	26,3	32,2	36,7	28,3	34,5	33	41,5
Apatiit (Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,OH,C))	31,2	27,1	28,8	32,1	27,4	32,1	22,1	32,1	25,3	29,7	26,3	31,5	23,7	32,8	26,5	29	25,1	31,2	27,8	26,9
Portlandiit (Ca(OH) <sub>2</sub> )	1,7	7,3	5,5	6,3	7,3	6,5	5,6	5,8	5,6	4	6,3	5,1	5,6	4,9	3,4	0,6	2,1	0,5	1,9	0,4
Anhüdrüit (CaSO <sub>4</sub> )	12,4	6,7	6,2	5,5	7,8	4,8	6	3,6	6,9	5,5	5,7	3,9	5,3	2,5	7,3	5,7	5	2,9	4,7	3,6
Vollastoniit (CaSiO <sub>3</sub> )	2,2	2,4	2,7	3,4	1,8	2,5	1,7	3,5	1,1	2,2	2,6	3,7	2	4,6	1,7	2,6	2,4	3,4	1,6	3,8
K-päevakivi (K,Na)(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1,6	2,1	1,8	3,5	2,4	3,2	2,3	2,7	1,6	3,2	2,2	2,5	2,5	2,4	2,1	2,3	1,9	2	2,3	2,1
Plagioklass (Na,Ca)[Al(Si,Al)Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	1,9	2,4	1,8	2,1	2,4	2,2	2,2	2,1	2,1	3,5	2,3	2,4	2,4	2,6	1,5	1,4	0,8	2,1	1,2	1,9
Kaaliumsulfaat (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,5	1,8	1,8	2,2	2,1	2,8	2,7	2	2,2	2,3	2,3	2,5	2,3	2,7	1,6	0,6	1,5	2,2	tr.	0,5
Hematiit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,1	0,6	1	1,2	0,9	1,4	1	1,1	1	1,6	0,7	1,1	0,6	1,3	1,1	1,4	0,3	0,3	1	1
Vateriit (CaCO <sub>3</sub> )															1	2,1	0,7	0,5	0,7	1,1
Bassaniit (CaSO <sub>4</sub> ·0.5(H <sub>2</sub> O))															1,5	tr.				
Ettringiit (Ca <sub>6</sub> [Al(OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·26H <sub>2</sub> O)															1,6		14,3	1,2	3,2	
Vaba lubi (CaO)	8,7																			
C2S, beta (2CaO·SiO <sub>2</sub> )	2	1,3																		

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

Mina, Kaur Kõue,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Cr(VI) pikaajaline leostumine Jordaania hüdratiseerunud põlevkivituhast“,

mille juhendajad on Kalle Kirsimäe, Martin Liira ja Erik Puura,

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 alates **29.05.2020** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

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

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

Tartus, **19.05.2015**