

Narva Elektriyaamade keevkihtkatelde tuha ja
tuhk/tsemendisegude vastavus Portland-põlevkivitsemendi
standarditele ja keskkonnaohutuse uuring

Sisukord

1. Eessõna	3
2. Tähtsamad järeldused	3
3. Sissejuhatus	3
4. Materjalid ja meetodid	6
5. Tulemused	7
5.1 Tsemendi ja tuha katsetamine	7
5.2 Tuha ja tsemendisegude geokeemiline koostis	8
5.3 Radioaktiivsus	14
5.4 Leostamine	14
6. Järeldused ja kokkuvõte.....	18
7. Kasutatud materjalid	20
Lisad	21

1. Eessõna

Sihtasutuse Keskkonnainvesteeringute Keskus (KIK) ja Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) vahel sõlmiti 22.08.2014 leping projekti "Narva Elektriijaama uute keevkihtkatelde lendtuha kasutamine tsemendi koostisosana – keskkonnaohutuse ja CEM II standardi nõuetele vastavuse uuring" täitmiseks.

Käesoleva projekti eesmärk on uurida Narva elektriijaamade põlevkivi keevkihtpõletustehnoloogial põhinevate katelde elektrifiltrite tuha kasutamist tsemendi asendajana. Selleks hinnatakse tuhk/tsemendisegude vastavust tsemendi standarditele ja keskkonnaohutust.

2. Tähtsamad järeldused

- Keevkihtkatla tuhast valmistatud tsemendid vastavad CEM II (CEM II/A-T ja CEM II/B-T) standardile;
- Keevkihtkatla tuhast valmistatud tsement on keskkonnaohutu.

3. Sissejuhatus

Aastas tekib Narva elektriijaamade keevkihtkatelde tuhka ca 1 miljon tonni. Tulevikus, seoses tolmpõletuskatelde väljavahetamisega kasvab see hulk veelgi. Seniajani ladestatakse enamus põlevkivituhka elektriijaamade läheduses paiknevatele tuhaväljadele. Põlevkivi tolmpõletuse tuhka on edukalt kasutatud tsemendi koostisosana aastakümneid. Keevkihtkatla tuhka ei ole tsemendi sidusainena kasutatud, kuna nimetatud tuhk ei ole sertifitseeritud tsemendi koostisosana. Seetõttu on käesoleva töö üheks eesmärgiks uurida võimalust kasutada keevkihtkatelde tuhka tsemendi koostisosana.

Harilikud tsemendid on jaotatud viieks grupiks [1]

- CEM I Portlandtsement
- CEM II Portland-komposiitsement
- CEM III Räbutsement
- CEM IV Putsolaantsement
- CEM V Komposiitsement.

Harilike tsementide põhitüübid jagunevad omakorda 27. tooteks ehk tsemenditüübiks. Põlevkivituhaga segatud tsemendi segu klassifitseerub CEM II põhitüübi alla ja toote nimetus on Portland-põlevkivitsement. Sõltuvalt põletatud põlevkivi osakaalust tsemendi koostises, jaotub Portland-põlevkivitsement alljärgnevateks toote nimetusteks:

- CEM II/A-T 6-20 % massist;
- CEM II/B-T 21-35 % massist.

Tsemendi põhikoostisosa on portlandtsemendi klinker. Klinkrit saadakse, põletades täpselt kindlaksmääratud tootematerjalide segu, mis sisaldab kaltsiumi, räni, alumiiniumi ja rauaoksiide ja väikeses koguses teisi materjale. Klinker on hüdrauline materjal, mille massist vähemalt 2/3 koosneb kaltsiumsilikaatidest. Ülejäänud koosneb alumiiniumi ja rauda sisaldavatest klinkrifaasidest ja teistest ühenditest. Massiosade

suhe (CaO/SiO_2) ei tohi olla väiksem kui 2.0 ja MgO sisaldus ei tohi olla suurem kui 5 % kogumassist.

Jahvatatud põletatud põlevkivil on selgelt hüdraulilised omadused nagu portlandtsemendil ning lisaks veel putsolaansed¹ omadused. Põletatud põlevkivi toodetakse soojuselektrijaamade kolletes ca 800 °C juures. Tänu loodusliku materjali koostisele ja tootmisprotsessile sisaldab põletatud põlevkivi klinkrifaase, peamiselt dikaltsiumsilikaate ja monokaltsiumaluminaate. Lisaks väikestele kogustele vaba lubja ja kaltsiumsulfaati, sisaldab tuhk veel suuremates kogustes putsolaanselt reageerivaid oksiide, eriti SiO_2 .

Peeneks jahvatatult peab põletatud põlevkivil olema 28-päevane survetugevus vähemalt 25.0 Mpa. Katsetades segu, mille massist 30% on jahvatatud põletatud põlevkivi ja 70 % CEM I tsement, ei tohi põletatud põlevkivi paisumine olla suurem kui 10 mm. Samuti kui põletatud põlevkivi sulfaadisisaldus ületab tsemendis lubatud sulfaadi sisalduse ülemmäära ($\text{CEM II/A-T} \leq 3.5$ massi-% ja $\text{CEM II/B-T} \leq 4.5$ massi-%), siis tuleb seda tsemendi tootmisel arvesse võtta, vähendades vastavalt kaltsiumsulfaate sisaldavaid koostisosi.

Tsemendi normtugevuseks loetakse 28-päevast ja eeltugevuseks 2-päevast või 7-päevast survetugevust. Käsitletakse kolme normtugevusklassi: klass 32.5, klass 42.5 ja 52.5. Eeltugevuse järgi on lisatud igasse normtugevuse klassi tavalise eeltugevusega klass (tähis N), kõrge eeltugevusega klass (tähis R) ja väikese eeltugevusega klass (tähis L). Klass L on kasutusel ainult räbusementide puhul ja ei ole siinkohal esitatud..

Tabel 1 Tsemendi normväärtusena määratletud mehaanilised ja füüsilised nõuded

Tugevusklass	Survetugevus, MPa		Mahupüsivus
	2-päevane	28-päevane	mm
32.5 N	-	$\geq 32.5 \leq 52.5$	≤ 10
35.5 R	-		
42.5 N	≥ 10	$\geq 42.5 \leq 62.5$	
42.5 R	≥ 20		

¹ Putsolaansed materjali üksinda vees ei kivine, kuid peeneks jahvatatuna reageerivad need vee juuresolekul normaalsel temperatuuril lahustunud kaltsiumhüdroksiidiga, moodustades tugevdavaid kaltsiumsilikaatseid ja kaltsiumaluminaatseid ühendeid. Sellised ühendid on sarnased nende ühenditega mis moodustuvad hüdrauliliste materjalide kivinemisel. Putsolaanide peamiseks koostisosadeks on aktiivne ränioksiid ja alumiiniumoksiid. Ülejäänud moodustavad raudoksiid jt oksiidid. Kivinemise seisukohalt on aktiivse lubja kogus ebaoluline. Aktiivse SiO_2 sisaldus ei tohi olla väiksem kui 25 % kogumassist.

Tugevusklass	Survetugevus, MPa		Mahupüsivus
	2-päevane	28-päevane	mm
52.5 N	≥ 20	≥ 52.5	
52.5 R	≥ 30		

Tsemendi tüübi CEM II tugevusklasside keemilised nõuded peavad vastama tabelis 2 esitatud nõuetele.

Tabel 2. CEM II normväärtusena määratletud keemilised nõuded, % tsemendi kogumassist

Omadus	Tugevusklass	Nõuded
Sulfaat (SO ₃ -na) ^a	32.5 N	$\leq 3.5 \%$
	32.5 R	
	42.5 N	
	42.5 R	$\leq 4.0 \%$
	52.5 N	
	52.5 R	
Kloriid	Kõik	$\leq 0.1 \%$

^a Kõigi tugevusklasside puhul võib tsemenditüüp CEM II/B-T, mille sisaldus on >20%, sisaldada kuni 5% SO₃.

Et tsement põlevkivi keevkihtkatelde tuhandest valmistatud tsement sertifitseerida ehk saada tootele CE-märgistus, peab lisaks Tabelis 1 ja 2 esitatud nõuetele vastama tsement ka ohtlike aineid käsitletavate Euroopa ja riiklikele õigusaktidele. Need on kättesaadavad EUROPA veebileheküljel Construction (<http://ec.europa.eu/enterprise/construction/cpd-ds/>).

Eestis reguleerib ehitusmaterjalide ohutusnõuded inimese ja keskkonna kaitsmiseks ioniseeriva kiirguse kahjustava mõju eest Kiirgusseadus [2]. Põlevkivituha, kui tööstusjäätme kasutamist ehitusmaterjalides reguleerib Jäätmeseadus [3].

Ehitusmaterjali aktiivsus-kontsentratsiooni indeks ületada ühte [4]:

$$I = \frac{C_{Ra226}}{300} + \frac{C_{Th232}}{200} + \frac{C_{K40}}{3000} \leq 1$$

Ohtlike ainete leostuvus ehitusmaterjalist ei tohi ületada järgmisi piirväärtusi [5]:

Komponent	Piirväärtus, mg/kg kuivaine kohta (L/S= 10 l/kg)
Arseen (As)	0.5
Baarium (Ba)	20
Kaadmium (Cd)	0.04
Kroomi (Cr) koguhulk	0.5
Vask (Cu)	2
Elavhõbe (Hg)	0.01
Molübdeen (Mo)	0.5
Nikkel (Ni)	0.4
Plii (Pb)	0.5
Antimon (Sb)	0.06
Seleen (Se)	0.1
Tsink (Zn)	4
Kloriid	800
Fluoriid	10
Sulfaat	1000

4. Materjalid ja meetodid

Põlevkivituhk (CFB ESP I) koguti Balti elektrijaama keevkihtkatla esimesest elektrifiltrist 28.08.2014. Tsement CEM I 42.5 osteti Ehituse ABC kauplusest 01.09.2014.

Põlevkivituhk katsetati EVS 636 nõuete kohaselt Tallinna Tehnikaülikooli Ehitustootluse instituudis (Lisa 1). Tulenevalt tuha suurest veevajadusest tuli mördi vajaliku töödeldavuse saamiseks standardis ettenähtud vesi/tsementtegurit suurendada. Tsemendi keemilised näitajad määrati EVS-EN 196-2 kohaselt. Mahupüsivus määrati EVS-EN 196-3 järgi standardkonsistentse taaignaga. Survetugevus määrati EVS-EN 196-1 nõuete kohaselt mördist 1:3 (tsement:CEN standardliiv) vesitsement-teguriga 0.5 valmistatud ja 24 h vormides ning seejärel vees tamperatuuril 20 °C katsetamiseni kivistatud katsekehadega (mõõtmetega 40x40x160 mm).

Materjalide geokeemiline uuring ja jälgelementide sisalduse määramine teostati Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia instituudis (Lisa 2). Mineraalid määrati röntgen-difraktomeetrilisel meetodil, põhielementide koostis röntgenfluorestsents meetodil ja jälgelementide sisaldus ICP-MS meetodil. Lisaks iseloomustati 2-päevase tardumisajaga katsekehi elektronmikroskoobiga Zeiss EVO MA15, mis oli varustatud röntgendetektoriga Inca EDS, elementide koostise määramiseks vaatluspunktides (Lisa 3). Tallinna Tehnikaülikooli Materjaliuuringute teaduskeskuses iseloomustati keevkihtkatla tuhka Zeiss HR FESEM Ultra 55 elektronmikroskoobiga, mis on varustatud Rontec EDX-XFlash 3001 detektoriga (Lisa 4)

Proovide radioaktiivsus määrati Keskkonnaameti Kiirgusosakonnas (Lisa 5). Analüüsiks kasutatud meetod – Gamma-spektriomeetria HPGe detektoriga IEC 1452:1995. Analüüsisüsteem koosnes Gamma spektromeetrist, mis oli varustatud HPGe detektoriga. Kalibratsiooni standard tüüp MBSS 2, prod. Nr. 18052004-906022, sertifikaat nr. 9031-OL-250/04.

Leostuskatsed teostati Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis vastavalt standarditele: EVS EN 12457/2-2003 ja CEN/TS 14429-2005.

Leovee keemilised analüüsid viidi läbi GBA mbH laboratooriumis (Saksamaa) akrediteeritud meetoditega (Lisa 6).

5. Tulemused

5.1 Tsemendi ja tuha katsetamine

Tuha, tsemendi CEM I 42.4 ja tsement-tuhksideainete keemilised näitajad määrati EVS 636 kohaselt ja on esitatud Tabelis 3. Tsement-tuhksideained milles 10%, 20% ja 30% tsemendist asendati tuhaga, valmistati komponentide kokkusegamise teel laboratoorse segistis

Tabel 3. Tuha, tsemendi CEM I 42.4 ja tsement-tuhksideainete keemilised omadused.

Materjal	CaO _{vaba} , %	SiO ₂ , %	SO ₃ , %	Cl, %
CFB ESP I tuhk	11.74	34.0	pm	pm
CEM I + 30 % tuhk	3.86	23.19	3.85	0.0764
CEM I + 20 % tuhk	2.73	21.65	3.58	0.0530
CEM I + 10 % tuhk	1.61	20.1	3.31	0.297
CEM I	0.48	18.56	3.04	0.0063

pm – pole määratud

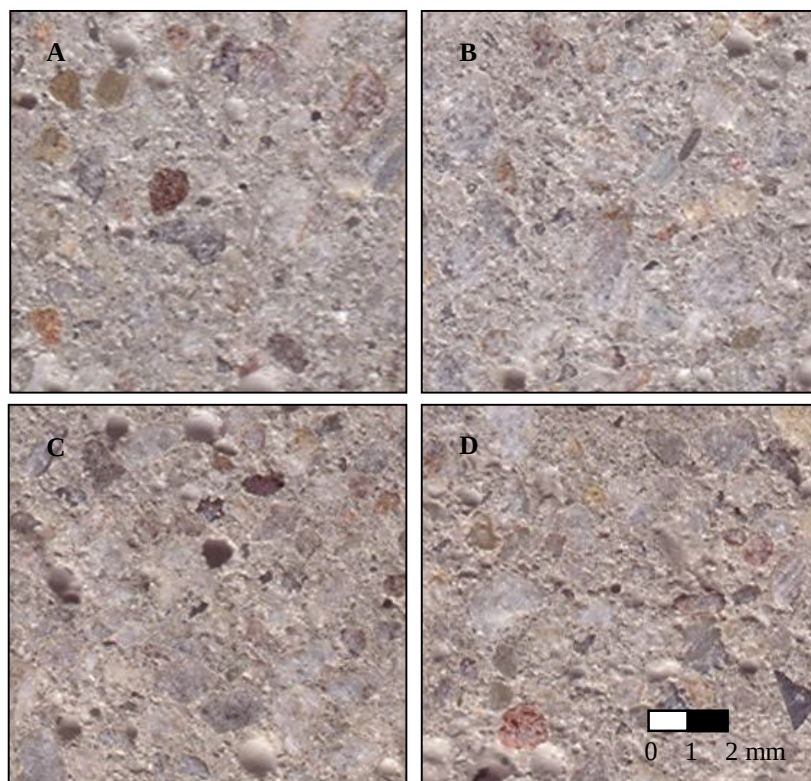
Tuha füüsikalised näitajad määrati EVS 636 kohaselt ja on esitatud Tabelis 4. Mahupüsivus määrati standardkonsistentse taigana. Mahupüsivus on materjali omadus säilitada eksploatatsiooni tingimustes oma geomeetriline kuju ja ruumala ning mitte praguneda tema sees toimuvate reaktsioonide või pingete tõttu.

Tabel 4. Tuha, tsemendi CEM I 42.4 ja tsement-tuhksideainete füüsikalised omadused.

Materjal	Tihedus, g/cm ³	Puistetihedus, kg/m ³	Le Chatelier mahupüsivus, mm
CFB ESP I tuhk	2.78	655	1.0
CEM I + 30 % tuhk	pm	pm	2.0
CEM I + 20 % tuhk	pm	pm	2.5
CEM I + 10 % tuhk	pm	pm	2.5
CEM I	pm	1200*	3.0

* tootja sertifikaadilt.

Pärast kahepäevast tardumist nägid katsekehad välja järgmised (Joonis 1).



Joonis 1. 2-päevased katsekehad A-0 % tuhka; B-10% tuhka; C-20% tuhka ja D-30% tuhka (Skanner Canon Canon LiDE 20, 1200dpi)

Tuha, tsemendi ja tuhk/tsemendisegude tugevusomadused on esitatud Tabelis 5.

Tabel 5. Tuha, tsemendi ja tuhk/tsemendisegude keskmised tugevusomadused (n=2)

Materjal	Vesi/ tsemenditegur	2-p. survetugevus, MPa	28-p survetugevus, MPa
CFB ESP I tuhk*	0.7	pm	5.7
CEM I + 30 % tuhk	0.5	18.8	45.1
CEM I + 20 % tuhk	0.5	24.5	51.3
CEM I + 10 % tuhk	0.5	27.7	55.6
CEM I	0.5	29.0	56.0

* n=6

5.2 Tuha ja tsemendisegude geokeemiline koostis

Tuha põhikomponentidena tuvastati kvarts, ortoklass, anhüdriit, lubi ja kaltsiit. Tuhk-tsemendi segudes tuvastati samad komponendid proportsionaalselt tuha osakaalu suurenemisega. Tsemendi põhikomponentidena identifitseeriti hatruriit, larniit,

„brownmillerite“, kaltsiit ja bassaniit. Tsemendis tuvastati $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ komponenti, millel puudub looduslik analoog.

Mineraloogiline koostis määrati röntgen-difraktomeetrilisel meetodil. Mõõtmisel kasutati „Bruker D8 Advance“ difraktomeetrit varustatud „LynxEye“ detektoriga. Proovikogus oli 0.1 grammi. Tulemused on esitatud tabelis 6.

Tabel 6. Tuha, tsemendi ning tuha-tsemendi segude mineraloogiline koostis, % (tühjad ruudud – kristallfaasi ei tuvastatud)

Mineraal		CEMENT	CEM90	CEM80	CEM70	CFB
CaCO_3	Calcite	5.7	5.4	6.1	5.9	7.1
CaO	Lime		0.8	1.6	2.2	7.1
CaSO_4	Anhydrite		0.7	1.8	2.4	8.1
MgO	Periclase	3.2	3.2	3.0	3.2	2.8
KAlSi_3O_8	Orthoclase		1.1	2.4	3.3	9.3
Fe_2O_3	Hematite		0.5	1.0	1.1	1.9
SiO_2	Quartz	0.3	2.3	4.2	5.4	15.7
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Gehlenite		1.3	2.1	1.6	4.2
Ca(OH)_2	Portlandite					2.8
Ca_3SiO_5	Hatrurite	31.1	27.6	24.9	21.6	
$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	Brownmillerite	8.4	8.1	7.4	7.1	
CaSiO_3	Wollastonite	2.5	2.5	2.4	2.3	
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$		7.4	6.3	6.1	5.1	
Ca_2SiO_4	Larnite	15.7	15.1	12.9	12.2	
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Bassanite	4.9	3.8	3.4	3.0	

Põhielementide koostis määrati proovidest röntgenfluorestsents meetodil. Tulemused on esitatud tabelis 7. Mõõtmisel kasutati „Bruker AXS S4 Pioneer“ röntgenfluorestsents spektromeetrit. Proovikogus oli 2 grammi sulatatud tabletil ning 8 grammi pressitud pulbertabletil. Kuumutuskadu, 920°C juures määrati 1 grammist proovimaterjalist.

Põlevkivi tuha koostises on valdavalt SiO_2 , Al_2O_3 , ja K_2O , mis on kooskõlas tuvastatud kvartsi ja ortoklassi komponentidega ning CaO ja SO_3 , kajastavad kaltsiidi, lubja ja anhüdriidi sisaldust. Tsemendi koostises on valdavad CaO ja SiO_2 , mis on kooskõlas tuvastatud kaltsium-silikaatsete mineraalidega. Tuhk-tsemendi segude koostise muutus on korrelatsioonis komponentide osakaalu muutusega segudes.

Tabel 7. Tuha, tsemendi ning tuha-tsemendi segude keemiline koostis massiprotsentides

Element	CEMENT	CEM90	CEM80	CEM70	CFB
LOI920°C (%)	2.44	2.66	2.89	3.09	5.17
SiO_2 (%)	18.80	20.42	22.17	23.47	35.06
TiO_2 (%)	0.32	0.35	0.36	0.37	0.50
Al_2O_3 (%)	4.85	5.24	5.55	5.96	8.39
Fe_2O_3 (%)	2.90	3.10	3.27	3.40	4.68
CaO (%)	60.21	57.73	53.83	51.69	30.96
MgO (%)	3.86	4.08	4.26	4.44	5.59
MnO (%)	0.13	0.12	0.11	0.11	0.06

Element	CEMENT	CEM90	CEM80	CEM70	CFB
P₂O₅ (%)	0.57	0.53	0.47	0.44	0.14
K₂O (%)	1.51	1.71	1.96	2.13	3.49
Na₂O (%)	0.14	0.15	0.16	0.16	0.16
Cl (%)*	0.01	0.04	0.08	0.10	0.31
SO₃ (%)	3.00	3.25	3.54	3.72	5.51

Cl (%)* - mõõdetud pulbertabletist, sest kuumutamisel lendub, LOI920°C – kuumutuskadu temperatuuril 920°C

Jälgelementide sisaldused esitatud proovides määrati ICP-MS meetodil. Tulemused on esitatud tabelis 8. Mõõtmisel kasutati „Thermo Scientific X-Series 2“ spektromeetrit. Proovikogus oli 0.2 grammi.

Jälgelemendid määrati kahes põlevkivituha paralleelproovis. Mõlemast proovist tehti ka duubelanalüüs. Kaadmiumi, elavhõbeda, talliumi ja seleeni kontsentratsioonid olid alla etteantud määramispiiri. Paralleelproovide ning samuti duubelanalüüside tulemuste erinevus jäi alla 25%. Nikli pea kahekordne sisalduse erinevus paralleelproovides, kuid hea korratavus duubelproovides viitab algmaterjali mittehomoogeensusele. Seda toetab ka röntgenfluorestsents analüsaatoriga mõõdetud nikli kontsentratsioon ca 30 ppm-i, mis vastab kahe paralleelproovis mõõdetud tulemuse keskmisele. XRF meetodi puhul on mõõdetav proovikogus suurem, mistõttu algmaterjali homogeensus ei ole niivõrd kriitiline. Samal põhjusel esineb ka tina ja antimoni tulemustes mõnevõrra suurem erinevus.

Põhielementide koostis määrati proovidest röntgenfluorestsents meetodil. Mõõtmisel kasutati „Bruker AXS S4 Pioneer“ röntgenfluorestsents spektromeetrit. Proovikogus oli 2 grammi sulatatud tabletil ning 8 grammi pressitud pulbertabletil. Kuumutuskadu, 920°C juures määrati 1 grammisest proovimaterjalist.

Tabel 8. Jälgelementide sisaldus keevkihtkatla tuhaproovis (sisaldused ppm-s; 1 ppm=1 gramm/tonnis)

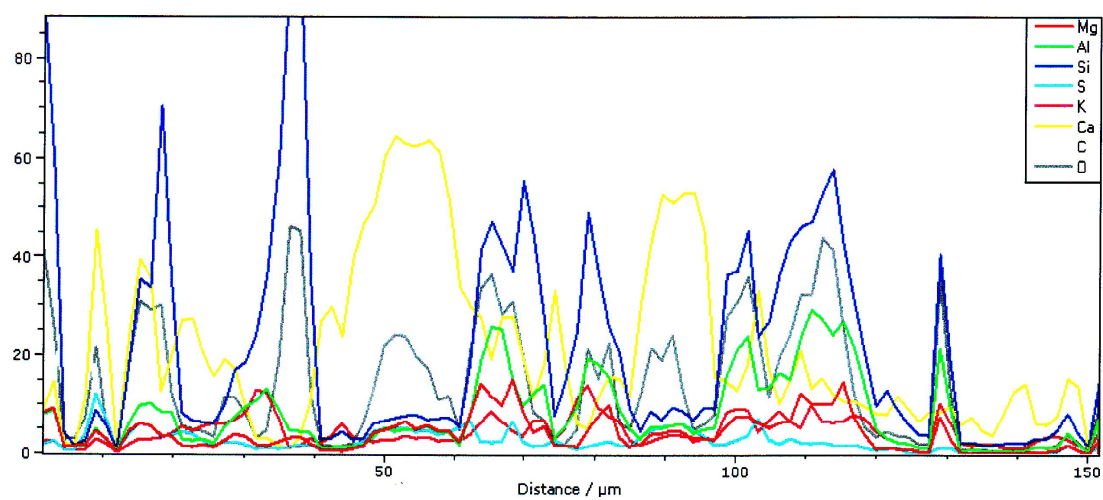
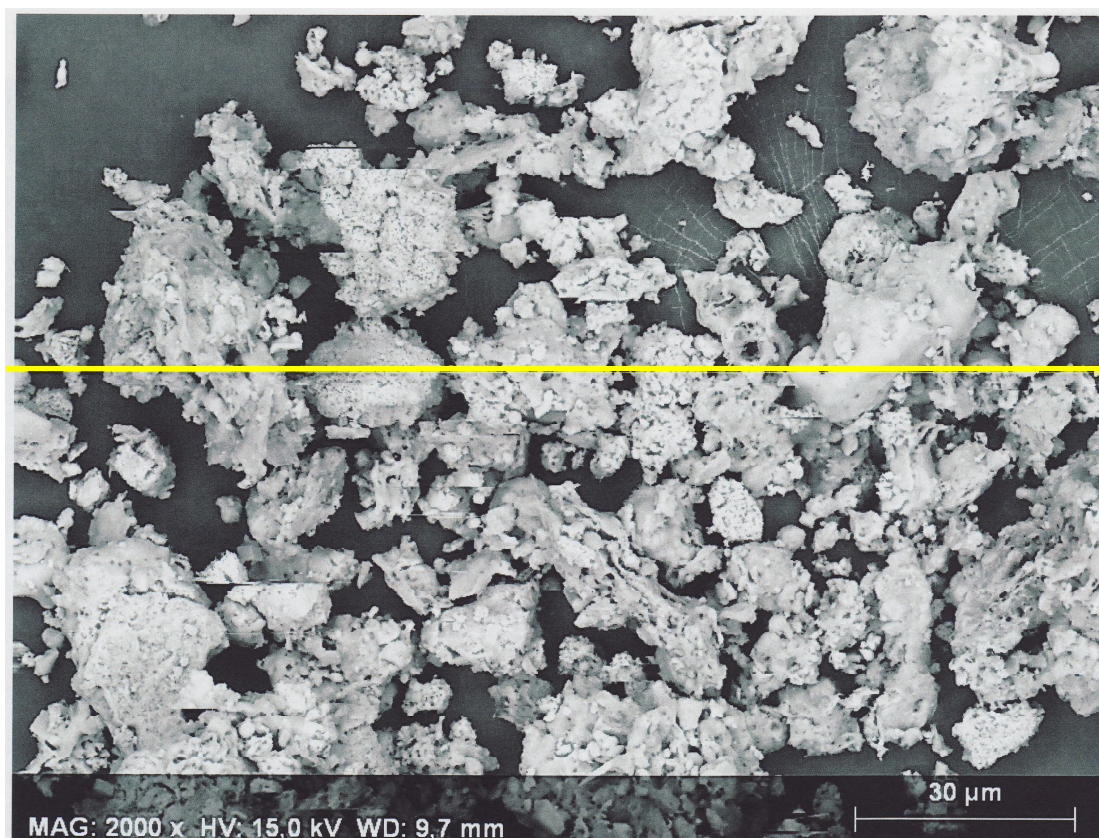
	CFB	CFB kordus	CFB duubel	CFB duubel kordus	CFB*
Cd	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	
Hg	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
Pb	70.18	72.02	72.16	72.97	
Th	11.93	12.30	12.43	12.51	
U	6.70	6.90	6.87	6.95	
Be	1.40	1.26	1.38	1.22	
Mg*					29009
Al*					54036
V	50.76	49.28	50.47	49.38	
Cr	52.55	49.75	52.66	50.72	
Mn	474.60	462.60	474.20	465.30	441
Fe*					31341
Co	5.00	4.89	4.92	4.91	
Ni	44.16	43.00	22.14	21.18	

	CFB	CFB kordus	CFB duubel	CFB duubel kordus	CFB*
Cu	8.90	8.50	10.44	9.64	
Zn	21.15	20.05	22.55	21.06	
As	9.02	8.14	8.90	8.24	
Se	<1	<1	<1	<1	
Na*					890
Rb	96.55	94.54	96.16	94.71	
Sr	337.50	330.00	337.00	332.40	
Mo	5.27	5.22	4.79	5.22	
Sn	4.04	4.07	3.66	3.58	
Sb	5.69	5.88	3.21	3.43	
Ba	352.60	352.10	358.00	356.50	
K*					37772

*arvutatud XRF mõõtmistulemustest

Tuha jälgelementide sisaldus on kooskõlas kirjandusandmetega Narva Elektriijaamade Balti Soojuselektriijaama keevkihtkatla elektrifiltri esimese välja kohta [7].

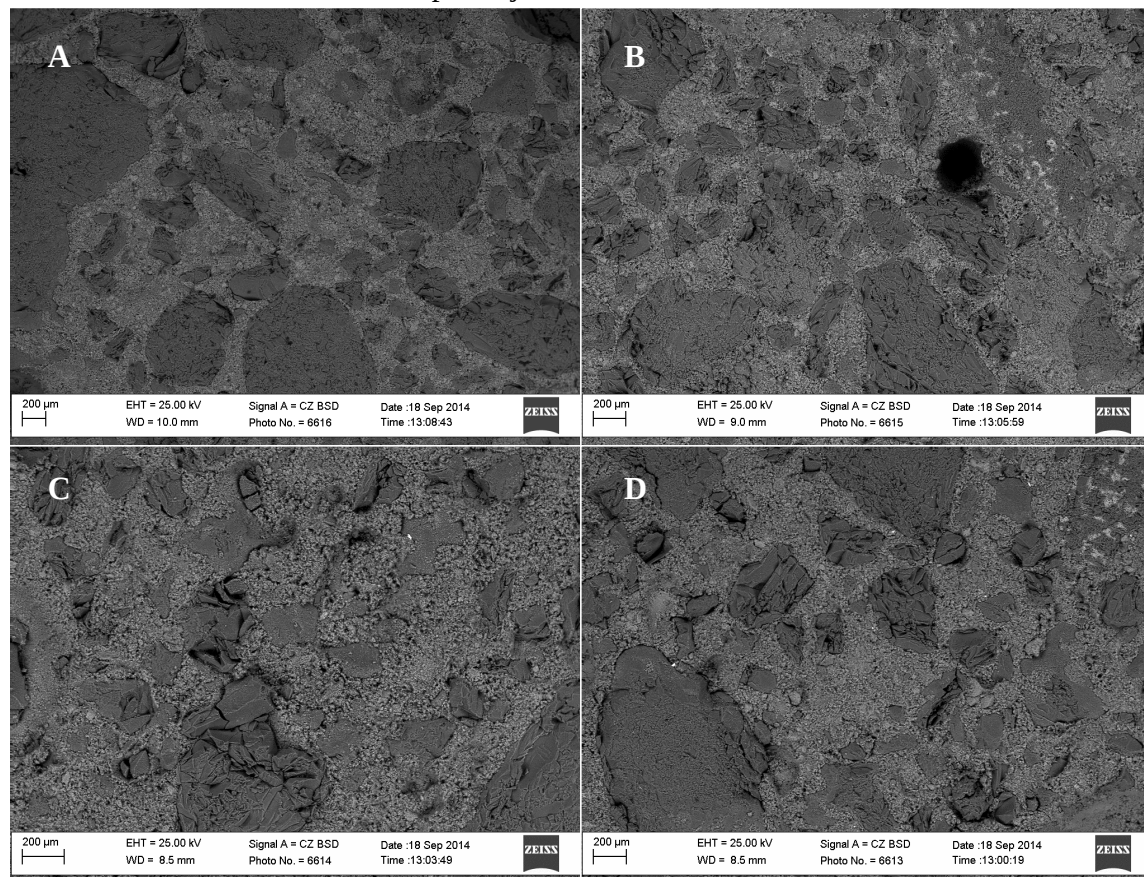
Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) pilt keevkihtkala tuhast ja selle lineaarne energiadiispersiivne röntgenmikroanalüüs (EDX) piki kollast joont näitab, et terade elementaarkoostis on erinev (Joonis 2).



Joonis 2. SEM/EDX lineaarne analüüs keevkihtkatla tuhast.

Tsemendist ja tuha/tsemendisegudest valmistatud 2-päevaseid katsekehasid iseloomustati TTÜ Geoloogia Instituudis elektronmikroskoobiga Zeiss EVO MA15, mis oli varustatud röntgendetektoriga (*Inca EDS*) Vaatlused tehti madalvaakumi keskkonnas. Proovide uuritav pind oli katmata (kuldamata) ning poleerimata.

Katsekehade elektromikroskoobi pildid ja elementkoostis on toodud Joonisel 3.



Joonis 3. 2-päevased katsekehade SEM pildid: A-0 % tuhka; B-10% tuhka; C-20% tuhka ja D-30% tuhka. Struktuur – liivaterade (tumedamad osakesed) vahel on hüdreerunud tsement.

Katsekehade hüdraadi keskmine elementaarkoostis on toodud Tabelis 9.

Tabel 9. Katsekehade hüdraatide elementaarkoostis EDX-meetodiga.

	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	O
0% tuhka	0.34	1.81	6.12	0.68	0.78	35.07	0	1.19	54.00
10% tuhka	1.83	3.86	9.04	0.69	0.86	40.50	0	2.17	50.98
20 % tuhka	0.99	1.61	10.06	0.76	1.78	27.47	0	1.59	55.75
30% tuhka	3.62	2.24	10.75	1.46	1.02	22.57	0.14	0.97	57.21

Tabelist 9 on näha, et väevli sisaldus hüdraadis suureneb, tuha osakaalu kasvuga tsemendis.

5.3 Radioaktiivsus

Radioaktiivsuse analüüsiks kasutatud meetodiks on gamma-spektromeetria IEC 1452:1995 ning seadmeks gamma spektromeeter HPGe detektor. Tulemused on esitatud Tabelis 9. Aktiivsus-kontsentratsiooni indeks on arvutatud järgmise valemi järgi²

$$I = \frac{C_{Ra226}}{300} + \frac{C_{Th232}}{200} + \frac{C_{K40}}{3000}$$

kus C_{Ra226} , C_{Th232} ja C_{K40} on vastavate isotoopide aktiivsus-kontsentratsioonid (Bq/kg) ehitusmaterjalides. Näiteks tuha aktiivsuseindeks on 0.68:

$$I_{CFBESP} = \frac{50}{300} + \frac{31}{200} + \frac{1070}{3000} = 0.68$$

Tabel 9. Määratud radionukleiidide kontsentratsioon (Bq/kg) ning aktiivsuseindeks kasutatud materjalidel ning segudel.

Aktiivsus-kontsentratsioon					
Isotoop	CFB	CEMENT	CEM90	CEM80	CEM70
Cs-137	<0.55	<0.27	<0.28	<0.25	<0.30
K-40	1070±107	437±44	494±50	553±55	659±66
Ra-226	50±3	60±4	56±4	55±4	57±4
Th-232	31±3	24±2	24±2	24±2	27±4
Aktiivsus-indeks I	0.68	0.47	0.47	0.49	0.54

Ühegi analüüsitud materjali aktiivsuseindeks ei ületa ehitusmaterjalidele seatud ohutusnõudeid.

5.4 Leostamine

Materjali lühiajaliste leostusomaduste väljaselgitamiseks teostati leostustestid materjali enda pH juures vastavalt standardile: EVS EN 12457/2-2003 Granuleeritud jäätmematerjalide ja setete leostuvuse vastavustest. 2. osa: L/S = 10 l/kg, osakeste suurus < 4 mm;

Ehitusmaterjali leostumisprotsess toimub pika aja jooksul ja standardse laboratoorse leostuskatsega ei ole võimalik hinnata jäätmete pikaajalist leostuskäitumist. Jäätmetest metallide väljaleostumise peamiseks tõukeks on leovee pH alanemine aja jooksul. Protsess on väga kompleksne ja sõltub paljudest muutujatest, mida käesolevas töös ei ole hinnatud. Seetõttu ei ole võimalik anda ajalist väärtust pH muutusele ehk millise aja jooksul muutub materjaliga kokkupuutuv vesi neutraalseks või happeliseks.

² COUNCIL DIRECTIVE 2013/59/EURATOM of 5 December 2013 laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, and repealing Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom and 2003/122/Euratom.

Materjali pikaajaliste leostusomaduste väljaselgitamiseks teostati pH sõltuvad leostustestid teostati vastavalt standardile: CEN/TS 14429-2005 Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.

Materjali happetarbe (ANC – acid neutralisation capacity) määramine määrati vastavalt CEN/TS 14429-2005 Lisa 3 järgi. Tuha-tsemendi segude happetarbe väärtused, mis annavad vastavalt pH väärtuse ca 11, 9 ja 7 on järgmised.

1. ANC 7.9 mol H⁺/kg DM
2. ANC 10.5 mol H⁺/kg DM
3. ANC 13.2 mol H⁺/kg DM

Leostatud proovid filtreeriti vaakumfiltris (1L filtrinõus Büchneri leetri ning imipumbaga). Filterpaberiks kasutati ühekordseid nailon-membraan filtreid 0.45µm (Whatman™).

Tuha, tsemendi ja vastavate segude leostuskatsete tulemused ja väljaleostumised on esitatud alljärgnevas tabelistes.

Tabel 10. Tuha leostuskatsete tulemused.

ANC		0	0	5.2	5.2	6.6	6.6	9.2	9.2
pH		12.45	12.45	10.7	10.6	10.24	10.14	8.88	8.66
Sisaldus tuhas, mg/kg		Väljaleostumine, mg/kg							
DOC		310	320	260	250	180	260	310	410
Cl ⁻		1870	2020	2590	3640	2890	2910	2980	2960
F ⁻		5.2	5.2	630	350	390	380	450	550
SO ₄ ²⁻		13000	14300	9950	9550	11100	10100	14700	13500
SO ₃ ²⁻		<10	<10	<200	<10	<10	<10	<10	<10
As	8.6	<0.005	<0.005	0.0022	0.0017	0.0033	0.003	0.0087	0.0078
Pb	72	0.015	0.014	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0017	<0.01
Cd	<1	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Cr sum	51	0.22	0.21	0.48	0.47	0.5	0.42	0.56	0.57
Cu	9.4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni	32.6	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0015	0.006
Hg	<0.5	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Zn	21.2	0.0068	0.0053	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Se	<1	0.004	0.0037	0.0056	0.0048	0.0074	0.0069	0.0092	0.0094
Mo	5.1	0.09	0.089	0.18	0.17	0.2	0.19	0.15	0.16
Sb	4.6	0.0048	0.0012	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0024	0.0023
Ba	355	0.32	0.32	1.3	1.5	1.8	1.8	1.3	1.4

Sulfaatide ja kloriidide väljaleostunud hulk tuhast ületab piirväärtust 1000 mg/kg ja 800 mg/kg. (KKM määrus nr. 21, vastu võetud 21.04.2004 „Teatud liiki ja teatud koguses tavajäätmete, mille vastava käitlemise korral pole jäätmeola omamine kohustulik, taaskasutamise või tekkekohas kõrvaldamise nõuded“, Lisa 2)

Tabel 11. Tsemendi leostuskatsete tulemused.

ANC	0	0	7.9	7.9	10.5	10.5	13.2	13.2
pH	12.15	12.15	11.6	11.15	10.2	10.37	9.94	10.47
DOC	250	220	470	500	480	9.6	4.6	8.6
Cl ⁻	8	8.6	300	360	500	540	520	540
F ⁻	<150	<150	350	440	700	700	710	710
SO ₄ ²⁻	67	520	260	310	5680	8400	9260	9010
SO ₃ ²⁻	<4.0	<4.0	<200	<200	<200	<200	<200	<200
As	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.0016	0.00091
Pb	0.0021	0.0019	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Cr sum	0.0049	0.037	0.037	0.077	0.11	0.13	0.071	0.099
Cu	0.0024	0.0014	0.002	0.0035	0.0018	0.0012	0.0013	0.0013
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0059	<0.01
Hg	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Zn	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Se	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	0.004	0.017	0.042	0.057	0.065	0.066	0.069	0.072
Sb	0.0092	0.0079	0.002	0.0018	<0.01	<0.01	0.0079	<0.01
Ba	1.9	1.3	5.4	5.2	5.4	5.8	6.2	5.8

Tabel 12. 10% CFB ESP I / 90% CEM I segu leostuskatsete tulemused.

ANC	0	0	7.9	7.9	10.5	10.5	13.2	13.2
pH	12.79	12.82	11.55	11.32	10.45	10.53	10	9.4
DOC	250	210	2.9	9.2	5.7	6.3	6	2.5
Cl ⁻	230	210	690	530	730	740	770	760
F ⁻	<150	<150	700	440	710	700	750	730
SO ₄ ²⁻	4380	410	410	310	9440	550	9280	9150
SO ₃ ²⁻	<4.0	<4.0	<200	<200	<200	<200	<200	<200
As	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.00088	<0.005	0.0018	0.0021
Pb	0.0018	0.0022	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Cr sum	0.11	0.024	0.02	0.044	0.098	0.095	0.1	0.099
Cu	<0.01	0.0011	0.0028	0.0026	0.0022	0.0038	0.001	0.0011
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.005	0.0017	0.0012	<0.01
Hg	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Zn	<0.05	<0.05	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Se	0.0012	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	0.05	0.013	0.043	0.051	0.074	0.072	0.083	0.077
Sb	0.0049	0.0071	0.0015	0.0013	0.0011	<0.01	0.0051	0.012
Ba	0.82	1.4	5.9	5.6	4.6	6.1	5.8	6.5

Tabel 13. 20% CFB ESP I / 80% CEM I segu leostuskatsete tulemused.

ANC	0	0	7.9	7.9	10.5	10.5	13.2	13.2
pH	12.73	12.79	10.8	10.74	10.44	10.54	9.4	9.53
DOC	190	270	5.5	5.5	6.6	4.7	7.2	6
Cl ⁻	400	390	680	670	710	930	1010	990
F ⁻	9.2	9.4	360	350	110	100	710	710
SO ₄ ²⁻	2530	1870	8590	8300	8830	9440	9410	8980
SO ₃ ²⁻	<4.0	<4.0	<200	<200	<200	<200	<200	<200
As	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.00074	0.00087	0.002	0.0015
Pb	0.0023	0.0024	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Cr sum	0.095	0.076	0.12	0.15	0.14	0.12	0.11	0.1
Cu	<0.01	<0.01	0.0013	<0.01	0.0012	<0.01	<0.01	0.001
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Hg	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Zn	<0.05	<0.05	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Se	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	0.036	0.026	0.083	0.092	0.091	0.1	0.098	0.094
Sb	0.0022	0.0061	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0064	0.0069
Ba	0.88	0.96	4	4.5	4.5	4.6	5.8	6

Tabel 14. 30% CFB ESP I / 70% CEM I segu leostuskatsete tulemused.

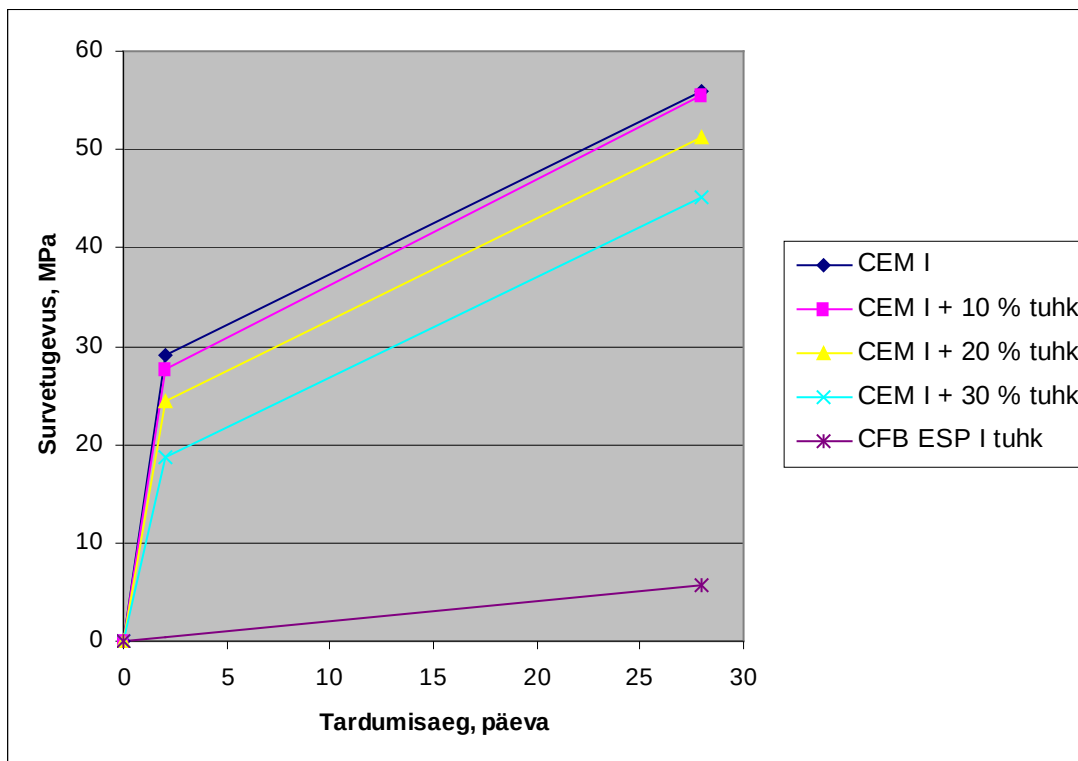
ANC	0	0	7.9	7.9	10.5	10.5	13.2	13.2
pH	12.79	12.83	10.8	10.9	10.58	8.86	8.86	9.2
DOC	210	370	<10	3.8	5.4	6.1	3.6	9.5
Cl ⁻	570	590	900	920	940	1410	1380	1160
F ⁻	9.3	9.3	350	350	370	710	720	720
SO ₄ ²⁻	3030	3110	8260	6470	8800	9490	9550	9520
SO ₃ ²⁻	<4.0	<4.0	<200	<200	<200	<200	<200	<200
As	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.0011	0.001	0.0026	0.0023
Pb	0.0027	0.0029	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Cr sum	0.1	0.1	0.15	0.14	0.15	0.17	0.12	0.12
Cu	<0.01	<0.01	<0.01	0.001	0.0022	0.0022	0.0013	<0.01
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0021	0.0021	0.0025	0.0021
Hg	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Zn	<0.05	<0.05	<0.2	<0.2	0.021	0.02	0.02	<0.2
Se	0.0013	0.0013	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	0.034	0.034	0.1	0.097	0.11	0.099	0.1	0.11
Sb	0.0051	0.0089	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.011	0.012
Ba	0.86	0.86	3.8	4.5	4.5	4.1	5.2	5.2

Tabelitest 12-14 nähtub, et tuha lisamine tsemendile suurendab väljaleostuva sulfaadi hulka. Pikaajaliselt, pärast materjali karboniseerumist, kasvab väljaleostuvate

anioonide hulk märgatavalt. Samas ei ületa ühegi ohtliku elemendi lühiega pikaajaline väljaleostumine lubatud piirväärtusi.

6. Järeldused ja kokkuvõte

- Keevkihtkatelde elektrifiltri tuha 28-päevane keskmine survetugevus on 5.7 MPa, mis on väiksem kui tsemendistandard näeb ette tsemendis kasutatavale peeneks jahvatatud põletatud põlevkivile (25.0 Mpa).
- Survetugevuse alusel on kõik katsetatud tuha ja tsemendi segud (10%, 20% ja 30% normtugevusklassis 42.5(Joonis 4);
- Eeltugevuse alusel on 10 ja 20 % tuhasisaldusega tsemendid kõrge eeltugevusega (klass R).
- 30% tuhasisaldusega tsement kuulub tavalise eeltugevusega klassi (klass N);
- Tuha mahupüsivus on 1 mm ja segu, mille massist 30% on jahvatatud põletatud põlevkivi ja 70 % CEM I tsemendi segu mahupüsivus on 2 mm, mis on tunduvalt väiksem kui näeb ette tsemendistandard ehk paisumine ei tohi põletatud põlevkivi paisumine olla suurem kui 10 mm.
- Tuhasisaldusega tsementide sulfaadisisaldus vastab nõuetele;
- Kõigi tuha ja tsemendisegude radioaktiivsuse aktiivsusindeksid jäävad lubatud piiridesse.
- Tuha ja tsemendisegudest ei leostu ohtlikke elemente üle leostuse piirväärtuste;
- Tuhasisaldusega tsemendist leostub sulfaate üle piirväärtuse standardse leostuskatsega materjali enda pH juures.
- Tuhasisaldusega tsemendi pikemaajalisel karboniseerumisel kasvab kloriidide, fluoriidi ja sulfaadi väljaleostumine materjalist.



Joonis 4. Tuha, tsemendi ja tuhk/tsemendisegude keskmised tugevusomadused.

Uuringu tulemustest nähtub, et põlevkivi keevkihtkatla lendtuhast valmistatud tsement on keskkonnaohutu. Siiski tuleb tsemendi tootmisel arvesse võtta põletatud põlevkivi sulfaadisaldust, vähendades vastavalt kaltsiumsulfaate sisaldavaid koostisosi. Nimelt kasvatab tuha lisamine tsemendile sellest väljaleostuvate anioonide sh. sulfaadi hulka.

Põlevkivi keevkihtkatelde lendtuhast valmistatud tsement vastab CEM II-tsemendi standardi nõuetele ja seda on võimalik sertifitseerida. Optimaalseks tuha sisalduseks tsemendis on ca 20 massiprotsenti, mis annab kõrge eeltugevusega tsemendi, normtugevuse klassiga 42.5.

7. Kasutatud materjalid

1. EVS-EN 197-1:2011, Tsement, Osa 1: Harilike tsementide koostis, spetsifikatsioonid ja vastavuskriteeriumid, Eesti Standardikeskus, 2012.
2. Kiirgusseadus, vastu võetud 24.03.2004, RT I, 12.07.2014, 64.
3. Jäätmeseadus, vastu võetud 28.01.2004, RT I, 08.07.2014, 17.
4. COUNCIL DIRECTIVE 2013/59/EURATOM of 5 December 2013 laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, and repealing Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom and 2003/122/Euratom.
5. Keskkonnaministri määrus nr. 21, vastu võetud 21.04.2004 „Teatud liiki ja teatud koguses tavajäätmete, mille vastava käitlemise korral pole jäätmeloa omamine kohustulik, taaskasutamise või tekkekohas kõrvaldamise nõuded.
6. Janek Reinik, Natalya Irha, Eiliv Steinnes, Gary Urb, Jekaterina Jefimova, Eero Piirisalu, Jüri Loosaar, Changes in trace element contents in ashes of oil shale fueled PF and CFB boilers during operation, Fuel Processing Technology, 115, 2013, 174-181.

Lisad

Lisa 1. Tallinna Tehnikaülikooli Ehitustootluse katseprotokoll

Lisa 2. Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia Instituudi aruanne

**Lisa 3. Katsekehade elektronmikroskoopiline iseloomustamine
Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia Instituudis**

**Lisa 4. Tuhaproovide elektronmikroskoopiline iseloomustamine
Tallinna Tehnikaülikooli Materjaliuuringute teaduskeskuses**

**Lisa 5. Keskkonnaameti Kiirgusseire büroo radioaktiivsuse analüüsi
tulemused**

Lisa 6. GBA labori leoveeanalüüside tulemused