



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

TÖÖSTUSJÄÄTMETEST GRANULEERITUD TÄITEMATERJALI SAAMISE OPTIMEERIMINE JA PRODUKTI KVALITEEDI HINDAMINE

OPTIMISING THE INDUSTRIAL WASTE GRANULATION PROCESS FOR FILLER
AGGREGATES AND EVALUATING PRODUCTS QUALITY

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Mari-Liis Leinus

Üliõpilaskood: 177029KAKM

Juhendaja: Kadriann Tamm, teadur

Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Kaasjuhendaja: Mai Uibu, vanemteadur

Anorgaaniliste materjalide teaduslabor

Tallinn 2019

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 201.....

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 201.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”201....

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

MATERJALI- JA KESKKONNATEHNOLOOGIA INSTITUUT

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Mari-Liis Leinus, 177029KAKM
Õppekava, peeriala: KAKM02/09 - Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia
Juhendajad: Kadriann Tamm, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor, teadur, 620 2859
Mai Uibu, Anorgaaniliste materjalide teaduslabor, vanemteadur, 521 4319

Konsultandid:

Lõputöö teema: TÖÖSTUSJÄÄTMEST GRANULEERITUD TÄITEMATERJALI SAAMISE OPTIMEERIMINE JA PRODUKTI KVALITEEDI HINDAMINE

OPTIMISING THE INDUSTRIAL WASTE GRANULATION PROCESS FOR FILLER AGGREGATES AND EVALUATING PRODUCTS QUALITY

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Optimeerida tööstusjäätmete karboniseerimis-granuleerimisprotsessi ja segude koostist
2. Uurida materjalide omaduste muutusi läbi karboniseerimis-granuleerimisprotsessi ja leostuskatsete
3. Võrrelda saadud täitematerjali omadusi turul saadaolevate sarnaste toodetega

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Katsete läbiviimine	31.01.19
2.	Kirjandusülevaade	31.03.19
3.	Eksperimentaalne osa, järeldused ja kokkuvõte	28.05.19

Töö keel: **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "....."201...a

Üliõpilane: "....."201...a
/allkiri/

Juhendaja: "....."201...a
/allkiri/

Konsultant:
"....."201...a

/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA.....	6
Lühendite ja tähiste loetelu	7
SISSEJUHATUS	8
1 KIRJANDUSÜLEVAADE	11
1.1 Tööstusjäätmed ja nende koht ringmajanduses	11
2.1.1 Põlevkivituhk.....	11
1.1.2 Klinkritolm.....	13
1.1.3 Olmejäätmete põletustuhk.....	13
1.1.4 Killustikutolm (lubjakivi sõelmed).....	14
1.1.5 Käitlemine ja taaskasutus	14
1.2 Granuleerimine.....	15
1.2.1 Granuleerimise mehhanism.....	15
1.2.2 Graanulite omadusi mõjutavad parameetrid	16
1.2.3 Granulaatoritüübid	16
1.3 Karboniseerimine	19
1.3.1 Kiirendatud karboniseerimistehnoloogia	21
1.3.2 Kiirendatud karboniseerimistehnoloogia mõju produkti kvaliteedile.....	22
1.3.3 Karboniseerimisprotsessi mehhanism.....	22
1.3.4 Karboniseerimisprotsessi mõjutavad tegurid.....	24
1.4 Keskkonnaaspektid.....	26
1.4.1 Mõju atmosfääriemissioonidele ja jäätmemajandusele	26
1.4.2 Kaubaproducti saamine	28
1.4.3 Looduskeskkonna, kaduvate ressursside ja toorme hoidmine	28
1.4.4 Tööstusjäätmete ACT granuleerimise negatiivsed mõjud.....	28
1.5 Granuleeritud täitematerjalide kasutusvaldkonnad ja kvaliteedinäitajad.....	29
KIRJANDUSÜLEVAATE KOKKUVÕTE JA TÖÖ EESMÄRK.....	34
2 EKSPERIMENTAALNE OSA	35
2.2 Lähtematerjalide iseloomustus	35
2.3 Metoodika, aparatuur	41
2.4 Katsetingimused ja metoodika	42
2.4.1 Sõelanalüüs	42

2.4.2	Tugevus ja näivtihedus.....	43
2.4.3	Poorsus.....	44
2.4.4	Leostus	44
2.4.5	Süsteemi pH ja elektrijuhtivus	44
2.4.6	Anioonid (SO ₄ ²⁻ ja Cl ⁻)	44
2.4.7	Massikadu leostusel.....	45
2.4.8	Mikrostruktuur ja elementaarne koostis	45
2.5	Katsetulemused, analüüs	45
2.5.1	Uuritud süsteemide koostis.....	45
2.5.2	Tööstusjäätmete CO ₂ sidumisvõime	47
2.5.3	Tekkinud graanulite suurusjaotus ja survetugevus	50
2.5.4	Survetugevuse muutus ja massikadu leostuskatsel	54
2.5.5	Tiheduse muutus leostuskatsel	56
2.5.6	Poorsus.....	59
2.5.7	Granuleeritud materjali leostusnäitajad.....	59
2.5.8	Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (SEM-EDS)	63
2.6	Produkti võrdlus turul olevate täitematerjalidega.....	65
2.7	Majanduslik hinnang	66
JÄRELDUSED		68
KOKKUVÕTE		70
SUMMARY		72
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU		74

EESSÕNA

Käesolev töö on koostatud AS Kunda Nordic Tsemendi initsiatiivil leidmaks tsemendi tootmisel tekkivatele jäätmetele taaskasutusvõimalusi, et vähendada jäätmete ladestamist, edendada loodusressursside säästlikku kasutamist ja samas vähendada ka CO₂ heitmeid sidudes need granuleerimise käigus saadava täitematerjaliga. Keskkonna Investeeringute Keskuselt rahastuse saanud projekti (KIK17083 „Uuring tööstusjäätmetest ehituslike täitematerjalide saamiseks koos CO₂ sidumisega“) kaasati lisaks tsemenditööstusele ka energeetikasektoris tekkivad jäätmed (põlevkivi ja olmejäätmete põletamisel tekkivad tuhad). Uuriti tööstusjäätmete omaduste muutumist rakendades neile karboniseerimist koos granuleerimisega, produkti omaduste muutumist leostuskatsetel ning anti hinnang täitematerjali kvaliteedile võrreldes saadud graanulite omadusi turul olevate samalaadsete toodetega. Töö teostati Tallinna Tehnikaülikoolis Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris, kuid kõrgelt on hinnatud ka Tartu Ülikooli Geoloogiainstituudi panus algmaterjalide analüüsimisel ja Materjaliumuringute teaduskeskuse vanemteaduri Mart Viljuse panus lõpp-produkti mikrostruktuuri ja elementaarse koostise määramisel. Töö tulemused on oluliseks lähtematerjaliks tööstuslike jäätmete taaskasutusvõimaluste väljatöötamisel.

Suurimat tänu avaldan oma juhendajatele Kadriann Tammele ja Mai Uibule igakülgse koostöö ja abi eest töö kirjutamisel ning Anorgaaniliste materjalide teaduslabori töötajatele ja tudengitele analüüside läbiviimise, toetuse ja kaasamõtleamise eest. Eraldi soovin tänada doktorant Hakan Berberit granuleeritud täitematerjali valmistamise eest ja juhendamise eest granulaadi iseseisvaks analüüsimiseks. Pideva toetuse, mõistmise ja motiveerimise eest tänan südamest oma lähedasi – eelkõige vanemaid, tädi, elukaaslast ja sõbrannat Martat. Samuti olen tänulik kass Voldikule, kes oli suureks moraalseks toeks ja abiks stressi maandamisel.

Võtmesõnad: tööstusjäätmed, taaskasutus, karboniseerimine, granuleerimine, magistritöö

Lühendite ja tähiste loetelu

ACT – kiirendatud karbonatsiooni tehnoloogia (*Accelerated Carbonation Technology*)

AEF – Auvere elektrijaama elektrifiltrist pärinev põlevkivituhk

APC – suitsugaaside puhastusseade (*Air Pollution Control*)

APCr – suitsugaaside puhastusseadmes kinnipüütud osakesed nn pesujääk (*Air Pollution Control residues*)

BEF – Balti elektrijaama elektrifiltrist pärinev põlevkivituhk

Ca²⁺ – kaltsiumioon

CCS – süsiniku püüdmise ja ladustamine (*Carbon Capture and Storage*)

CEM – Portlandtsement (CEM I 42,5R)

CKD – klinkritolm (*Cement Kiln Dust*)

Cl⁻ – kloriidioon

CO₂ – süsinikdioksiid

CaO_{vaba} – vaba lubi

EC – elektrijuhtivus (*Electric Conductivity*)

E280 – Enefit 280 põlevkivituhk

ILT – Iru elektrijaama olmejäätmete põletusel tekkiv lendtuhk

ISG – Iru elektrijaama olmejäätmete põletuse suitsugaaside pesujääk

KHG – kasvuhoonegaasid

MSWI tuhad – olmejäätmete põletustuhad (*Municipal Solid Waste Incineration*)

NDS – Narva tolmipõletuskatla väävlieraldusseadmest pärinev põlevkivituhk

PCC – sadestatud kaltsiumkarbonaat (*Precipitated Calcium Carbonate*)

pH – logaritmi vesilahuse vesinikioonide (H⁺) kontsentratsioonist (mol·l⁻¹)

ppm – miljondikosa, nt μmol·mol⁻¹ (*particles per million*)

Q – killustikutolm (*Quarry fines*)

SA_{CO₂} – CO₂ sidumisaste (massi%)

SEM-EDS – skaneeriva elektronmikroskoopia ja energiadiispersiivse röntgenspektroskoopia meetodil

SO₄²⁻ – sulfaatioon

TDS – kuivjääk e lahustunud ainete sisaldus (*Total dissolved solids*)

UK – Ühendkuningriik (*United Kingdom*)

w/w – mass/mass (*weight*)

XRD – röntgendifraktsioonanalüüs (*X-Ray Diffraction*)

XRF – röntgenfluorestsentsanalüüs (*X-Ray Fluorescence*)

SISSEJUHATUS

Eesti energiamajandus on iseseisev, põhinedes 2016. aasta seisuga 68 % ulatuses põlevkivil, järgnevad taastuvad energiaallikad ja jäätmed 18 % (energia kogutoodang oli 2016. aastal 236,4 PJ) [1]. Põlevkivi kaevandamise ning töötlemisega kaasnevad jäätmed moodustavad enam kui 80 massi% Eestis tekkivatest jäätmetest (2016) [2]. Põlevkivil baseeruv energiatootmine jääb jäätmemahukamaiks tööstusharuks Eestis, seni kuni ei võeta kasutusele praegusest kardinaalselt erinevaid tehnoloogiaid, ei vähendata tootmist või ei leita aherainele ja põlevkivituhale perspektiivikaid taaskasutusvõimalusi [3].

Põlevkivitööstuse kõrval tekib jäätmeid ka teistes tööstussektorites, nagu näiteks olmejäätmete põletamisel ning tsemendi tootmisel. Ladestamisega seotud keskkonnamõjude vähendamiseks ning looduslike ressursside kokkuhoidmiseks on oluline leida jäätmetele taaskasutusvõimalusi. Antud uurimistööl on suunatud jäätmete ladestamise vähendamisele ja taaskasutuse suurendamisele ning need eesmärgid on kooskõlas ka Riigi jäätmekava 2014-2020 eesmärkidega, mis sätestavad põlevkivijäätmete tekke vähendamise ja jäätmete taaskasutuse edendamise, samuti sätestavad Keskkonnastrateegia eesmärgid aastani 2030 jäätmete ladestamise ja ohtlikkuse vähendamise [4][5]. Antud töö eesmärgid on kooskõlas ka Energiamaajanduse riikliku arengukavaga aastani 2020, mis näeb ette põlevkivi töötlemise käigus tekkivate jäätmete taaskasutusvõimaluste arendamise [6].

Lisaks tahketele jäätmetele on tööstuse ja tootmisega kaasnevaks probleemiks kasvuhoonegaaside (KHG) emissioonid, millest peamine on süsinikdioksiid (CO_2) [1]. CO_2 moodustab 89,1 massi% kõigist kasvuhoonegaasidest ning suurima panuse summaarsesse KHG kogusesse (89,3 massi%) annab Eestis põlevkivibaasil töötav energeetikasektor, järgnevad põllumajandus ja tööstusprotsessid, eesrinnas tsemenditootmisega. KHG summaarne heitkogus Eestis 2016. aastal oli võrreldes 1990. aastaga vähenenud 51,4 massi%, mis on tingitud energeetika-, tööstus- ja põllumajandussektori osakaalu vähenemisest üleminekul plaanimajanduselt turumajandusele [1][7].

Eesti energiasektor põhineb madalakalorsel ($8,3\text{-}8,7 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) põlevkivil, mis sisaldab 17-21 massi% ulatuses mineraalset CO_2 -te lubjakivi või dolomiidi näol [8][9][10]. Keevkihtmeetodil põletatava põlevkivi süsiniku emissiooni faktor on $26,94 \text{ tC}\cdot\text{TJ}^{-1}$, samas kui tahkel biomassil (puit) on sama väärtus $30,5 \text{ tC}\cdot\text{TJ}^{-1}$ ja biogaasil $14,89 \text{ tC}\cdot\text{TJ}^{-1}$ [1]. Euroopa Liidu 2030 kliima- ja energiapoliitika raamleppel kohaselt tuleb suurendada taastuenergia osakaalu 27 massi%-ni ja vähendada KHG

heitkogust 40 massi% võrreldes 1990. aastaga [11]. Süsihappegaasi emissioonide vähendamiseks on mitmeid meetodeid – vähendada fossiilkütuste kasutamist ja asendada need taastuvate energiaallikatega, suurendada tootmise/tarbimise efektiivsust ning kasutada CO₂ püüdmis ja ladustamismeetodeid (CCS – *Carbon Capture and Storage*). Antud töö raames uuriti meetodit tööstusjäätmete intensiivseks karboniseerimiseks (ACT – *Accelerated Carbonation Technology*) koos granuleerimisega. Karboniseerimine ehk külmsidumine mõjutab graanuleeritud materjali püsivust, kiirendab kivinemist ja vähendab nn küpsemisel mahumuutuseid [12][13][14]. CCS-i võib vaadelda kui olulist vahendit CO₂ emissioonide vähendamiseks seni kui maailm on jätkuvalt sõltuv fossiilkütustest ja alternatiivsete energiaallikate kasutamine pole veel valdav [12]. Üheks võimaluseks on jäätmete tahkestamine läbi karboniseerimis- ja granuleerimistehnoloogiate koos ehituslike kerggraanulite või –plokkide valmistamisega [15][16].

Antud töö eesmärk oli valmistada karboniseerimis- ning granuleerimismeetodeid kombineerides erinevatest tööstusjäätmetest (põlevkivituhad, tsemendi tootmisel tekkiv klinkritolm ning olmeprügi põletamisel tekkiv tuhk, samuti lubjakivi sõelmed) ehituslikke täitematerjale, uurida nende füüsikalisi-keemilisi ja mehaanilisi omadusi, CO₂ sidumisvõimekust ja leostuskäitumist. Samuti uurida materjalide omaduste muutusi läbi karboniseerimis-granuleerimisprotsessi ja leostuskatsete. Peaesmärk oli optimeerida granuleerimis/karboniseerimistingimusi ning segude koostist lähtuvalt produkti kvaliteedist ja anda hinnang toodetud täitematerjali kvaliteedile võrreldes selle omadusi turul olevate sarnaste toodetega. Uurimistöö oli osa suuremast projektist Anorgaaniliste materjalide Teaduslaboris (KIK17083 „Uuring tööstusjäätmetest ehituslike täitematerjalide saamiseks koos CO₂ sidumisega“). Antud töö tulemusena saadud andmed on väärtuslikuks lähtematerjaliks erinevate aluseliste jäätmete stabiliseerimis- ja taaskasutamisevõimaluste väljatöötamisel.

Antud töö tulemused on avaldatud/avaldamisel ka järgnevatel publikatsioonides:

1. Berber, H., Tamm, K., Kuusik, R., Hills, C. D., Carey, P. J., Uibu, M., (2018) Utilization of Industrial Wastes and CO₂ in Construction Materials - an Estonian Perspective. Accelerated Carbonation for Environmental and Material Engineering Conference Program: International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Material Engineering (ACEME), Newcastle, New South Wales, Australia, March 11-14, 2018. AIChE's Center for Energy Initiatives, 32–33.
2. Berber, H., Tamm, K., Leinus, M.-L., Kuusik, R., Uibu, M. (2019) Aggregate Production from Burnt Oil Shale and CO₂ - an Estonian Perspective. Oil Shale, 2019 (accepted).

3. Berber, H., Tamm, K., Leinus, M.-L., Kuusik, R., Tõnsuaadu, K., Paaver, P., Uibu, M., Elaborating the Changes in Phase Composition, Strength Development and Leaching Characteristics at ACT granulation of Industrial Wastes. Waste Management & Research (submitted).

Töö koosneb kirjandusülevaatest ja eksperimentaalsest osast, millest esimeses antakse ülevaade peamistest Eestis tekkivatest mineraalsetest tööstusjätmetest, nende tekkekogustest, käitlemisest ja peamistest taaskasutusviisidest. Samuti kirjeldatakse granuleerimise ja karboniseerimise tehnoloogiaid, esitatakse nende protsesside mehhanismid ja peamised mõjutegurid. Lisaks peatutakse tööstusjätmete granuleerimise ja karboniseerimise keskkonnaaspektidel, antakse ülevaade granuleeritud täitematerjalide kasutusvaldkondadest ja kvaliteedinäitajatest. Kirjandusülevaate lõpus võetakse eelnev kokku ja püstitatakse töö eesmärgid. Teine peatükk annab ülevaate tööstusjätmete omaduste muutusest granuleerimise ja karboniseerimise koostoimel, saadud ehitusliku täitematerjali füüsikalise-keemilistest ja mehaanilistest omadustest, nende muutumisest leostustingimustes. Lisaks antakse ülevaade produkti vastavusest ehituslikule täitematerjalile seatud nõuetele ja võrreldakse toote omadusi turul olevate sarnaste täitematerjalidega.

1 KIRJANDUSÜLEVAADE

1.1 Tööstusjäätmed ja nende koht ringmajanduses

Valdav osa jäätmetest (88 massi%) tekib töötlevas tööstuses, energeetikaettevõtetes ning reovee puhastamisel [17]. Soojus- ja elektrienergia saamiseks töödeldakse termiliselt tahkeid või vedelaid kütuseid. Tahkete energiaallikadena kasutatakse kivisütt, põlevkivi, hakkepuitu, turvast ning olmeprügi. Vedela (gaasilise) kütusena leiab kasutust masuut, õlid, nafta ning maagaas [18]. Maavarade kaevandamine, kasutamine ja töötlemine on üheks suurimaks tahkete jäätmete tekkeallikaks, millele lisanduvad atmosfääriheitmed. Eesti energiamajandus põhineb valdavalt madalakalorsel põlevkivil, millest termilisel töötlemisel jääb tuhana alles 45-47 massi% (kuiva põletatud massi kohta) [19]. 2017. aastal tekkis Eestis jäätmeid üle 25 miljoni tonni, millest 82 massi% olid seotud põlevkivi kasutamisega [17]. Lisaks põlevkivitööstusele tekib jäätmeid ka ehitusmaterjalide tootmisel ja olmejäätmete põletamisel. Töös uuritavad põlevkivi-, tsemendi- ja prügipõletustuhad on klassifitseeritud kui tööstuslikud mineraalsed jäätmed, mis kuuluvad ohtlike jäätmete nimistusse. Prügipõletuskoldetuhk ning lubjakivisõelmed kuuluvad tavajäätmete kategooriasse [20].

2.1.1 Põlevkivituhk

Energia tootmiseks põlevkivist on kaks põhilist otsepõletustehnoloogiat. Neist esimene – tolmpõletus meetod (PF – *pulverized fuel*) – seisneb peenestatud kütuse põletamises tahkešlakkärastusega kõrgrõhukateltes temperatuuril 1200-1250°C. Põletamisel eralduvate suitsugaaside puhastamiseks tolmuosakestest, väävel- (SO₂) ja lämmastikoksiididest (NO_x) on vaja täiendavaid puhastusseadmeid [18]. Kuigi tehnoloogia on kasutusel olnud üle 60 aasta, pole tehtud täiustused suutnud seadmete efektiivsust tõsta – netokasutegur on vaid ~ 30 % [21][22].

Teine tehnoloogia – keevkihtpõletus (CFB – *circulating fluidized bed*) – on märksa efektiivsem (kasutegur ~ 36 %) ja keskkonnasõbralikum, võimaldab kasutada madala kütteväärtusega kütust ning segakütust (nt põlevkivi koos biokütusega), lisaks on ka kütuse kulu ja CO₂ emissioonid (CO₂ eriheide on ~ 0,99 t·MWh⁻¹) ~ 20 massi% väiksemad kui tolmpõletuskateltes [23][22]. Keeskihttehnoloogia on kasutusel alates 2004. aastast ning kõige uuem Auvere elektrijaam alustas tööd 2015. aastal, on võrreldes teiste samal tehnoloogial töötavate jaamadega keskkonnasõbralikum, efektiivsem ning tänu biokütuste kasutamisele (kuni 50 massi% ulatuses) on ka heitgaaside emissioonid väiksemad. Jaama kasutegur on ~ 40 % ja CO₂ eriheide

~ 0,45 t·MWh⁻¹[21][22][23][24]. Mõlema tehnoloogia korral jääb põlevkivis sisalduv mineraalne osa (55 massi%) põletamisel järele tuhana [18].

Otsepõletustehnoloogia pole aga kõige efektiivsem meetod põlevkivi kasutamiseks, vaid põlevkivist toodetakse utmisel gaasi ja põlevkiviõli, mis on väärtuslik keemiatööstuse tooraine. Põlevkiviõli tootmiseks on kasutusel kaks tehnoloogiat. Neist esimene – Kiviter protsess – seisneb peenestatud põlevkivi poolkoksistamisel gaasilise soojuskandja abil hapnikuvabas keskkonnas temperatuuril 500-550°C, mille tulemusena moodustub gaas, õli ja tahke jääk (poolkoks). Teine – Galoter protsess – on peenestatud põlevkivi poolkoksistamine kasutades soojuskandjana poolkoksi täielikul põletamisel saadavat tuhka temperatuuriga 800°C. Saadakse samuti gaas, õli ja poolkoks suunatakse täiendavale põletamisele, et tuhka saaks kasutada esimeses etapis. Jääkmaterjal on pidevas ringluses ning täielikult mineraliseeritud. Protsessi modifikatsiooni tuntakse ka Enefit 140 nime all [18]. Enefit 280 on oma eelkäijast palju keskkonnasõbralikum, 2 korda suurema tootlikkusega ning lisaks õli ja gaasi tootmisele kasutatakse jääksoojust ka elektri tootmiseks. Järele jääv tuhk on stabiilne ja ei sisalda orgaanikat [25]. Põlevkivi põletamise ja utmise tehnoloogiatest saab pikemalt lugeda autori bakalaureusetööst (Leinus, M.-L. Tööstusjäätmetest ehitusliku täitematerjali saamine koos CO₂ sidumisega. Bakalaureusetöö, 2017.) ning antud teemal käesoleva töö raames pikemalt ei peatuta.

Ohtlike jäätmete osakaal on kõigist tekkivatest jäätmetest 43 massi% ning põlevkivikeemia ja -energeetika jäätmed moodustavad 97 massi% ohtlikest jäätmetest. Peamiselt olid prügilasse ladestatud jäätmete hulgas põlevkivi kolde- ja lendtuhk ning tahked gaasipuhastusjäätmed [17]. 2016. aasta seisuga tekkis kokku põlevkivituha 6 miljonit tonni aastas, millest lendtuhka 2,07 miljonit tonni, põhjatuha 1,2 miljonit tonni, õlitootmisel tekkinud tuha 0,77 miljonit tonni ning teisi põlevkivijäätmeid 1,97 miljonit tonni aastas [26].

Tootmisega kaasneb pea alati mõju keskkonnale. Alates põlevkivi kasutusele võtmisest on aastakümnete jooksul Ida-Virumaa prügilatesse ja jäätmehooldlatesse ladestatud üle 400 miljoni tonni jäätmeid. Ladestatud jäätmed on sügavalt leeliselised (pH = 13–14 (pH – logaritmi vesilahuse vesinikioonide (H⁺) kontsentratsioonist, mol·l⁻¹)) ning nendest tulenev reostus avaldab eelkõige negatiivset mõju põhjavee kvaliteedile [27]. Alates 2020. aasta 5. juulist on ohtlike jäätmete kasutamine pinnase täitmiseks keelatud. Põlevkivituha kasutusvõimaluste laiendamiseks on Keskkonnaministerium tellinud Tallinna Tehnikaülikoolilt ja Tartu Ülikoolilt uuringu põlevkivituha omaduste uurimiseks, et selgitada välja kas neid tuleks jätkuvalt käsitleda ohtlike

jäätmetena. Uuring valmib 2019. aasta suvel [28]. Tootmise efektiivsuse tõstmine ning uute tehnoloogiate kasutuselevõtt kätkeb endas suuri investeeringuid, kuid võimaldab ohtlike jäätmete teket vähendada ning muuta nende koostist ja omadusi [22].

1.1.2 Klinkritolm

Jäätmemahukas on ka ehitusmaterjalide tootmine, mille üheks näiteks on tsemenditööstus. Tsemendi tootmiseks kasutatakse AS Kunda Nordic Tsemendis märgmenetlust. Lubjakivi ja savi purustatakse, jahvatatakse ning segatakse kokku lubjakivilobri ja savilobri, millest omakorda valmistatakse ahjulobri (90-95 massi% lubjakivi ja 5-10 massi% savi). Lobri põletatakse pöördahjus 1450°C juures, et formeeruks klinker, mida seejärel jahutatakse ja jahvatatakse koos kipsiga kuulveskis. Ahju köetakse põlevkivi, kivisöe ja 50 massi% ulatuses alternatiivkütustega (jäätmepuit, plast ja ohtlikud jäätmepuit). Ahjus tekkivaid suitsugaase puhastatakse elektri- või kottfiltris ning kinnipüütud tolmust 95 massi% suunatakse tagasi ahju [29]. Iga 100 tonni toodetud tsemendi kohta tekib 15-20 tonni klinkritolmu, mis on oma leeliselisuse, raskmetallide sisalduse ning silmi ja nahka ärritava toime tõttu samuti klassifitseeritud kui ohtlik jääde [3]. 2017. aastal tekkis Eestis 34 tonni klinkritolmu, mis on tänu taaskasutamisele pöördahjus ja tsemenditoodetes võrreldes 2014. aastaga vähenenud 68 massi% (2014. aastal oli teke 106 tonni) [30]. Maailma tsemenditoodang oli 2009. aastal üle 2,8 miljardi tonni ning klinkritolmu tekkis seejuures 420-560 miljonit tonni [31]. 2016. aastal toodeti tsementi aga juba 4,1 miljardit tonni ning klinkritolmu tekkis seejuures 615-820 miljonit tonni [32].

1.1.3 Olmejäätmete põletustuhk

2009. aastal ladestati 65 massi% ning 2012. aastal 35 massi% Eestis tekkivatest segaolmejäätmetest. Alates 2013. aastast, kui käivitati Iru elektrijaama jäätmeenergia plokki, on prügilasse jäätmete ladestamine oluliselt vähenenud (2018. aastal ladestati vaid 12 massi% tekkivast olmeprügist) [33][34]. Olmejäätmete põletamine on populaarne jäätmekäitlusmeetod, eriti kui taas- või korduvkasutus pole võimalik. Põletamine vähendab jäätmete massi 65-70 % ja mahtu 90 % võrra, samuti võimaldab desinfektsiooni ja saada kätte jäätmetes peituv energia [3]. Põletamisel tekivad kaks tahkete jäätmete voogu – koldetuhk ja õhupuhastusseadmes (APC – *Air Pollution Control*) kinnipüütud osakesed, mis mõlemad sisaldavad CaO_{vaba} (vaba lupja). Koldetuhk sisaldab räbu, metalle, keraamikat ja teisi mittepõlevaid osakesi ning on kategoriseeritud kui mitte-ohtlik jääde. APC-s kinnipüütud osakesed on aga lubja, raskmetallide ning kloorühendite

sisalduse tõttu ohtlikud [3]. Aastal 2016. tekkis Eestis lendtuhka 4,428 tonni, APC tuhka 7,982 tonni ja koldetuhka 65,229 tonni [35]. APC tuhk antakse ohutuks käitlemiseks üle ohtlikuid jäätmeid käitlevale ettevõttele Soomes, kuna Eestis selleks võimalused puuduvad ja teised jäätmed, lendtuhk ja koldetuhk, ladestatakse prügilasse [33].

1.1.4 Killustikutolm (lubjakivi sõelmed)

Killustiku tootmisel purustatakse ja sõelutakse kaevandatud kivimass väiksemateks fraktsioonideks, selle käigus jääb järele ka märkimisväärne kogus tolmu ($d < 4 \text{ mm}$), mida nimetatakse killustikutolmuks või ka lubjakivi sõelmeteks [36][37]. Eestis on killustiku tootjaid üle 145 ning 2017. aastal tekkis kruusajäätmeid, kivipuru, lubjakivi ja dolomiidi töötlemisjäätmeid (jäätmekoodid 01 04 08 ja 01 04 13) 242 275 tonni [38][39][40]. Killustikutolmu kasutatakse põhiliselt täitematerjalina mörtide koostises ning toormaterjalina tsemendiklinkri tootmiseks [38][41].

1.1.5 Käitlemine ja taaskasutus

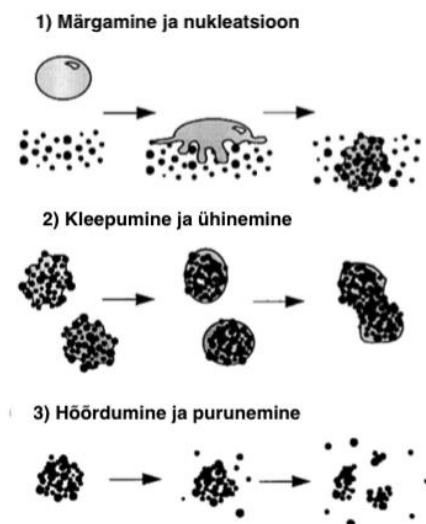
Kaevandamisel tekkivat aherainet kasutatakse betooni valmistamisel, purustatult tsemendi tootmisel või põllumajanduses põldude lupjamiseks. Selles sektoris oli jäätmete taaskasutamine 2011-2013 ligikaudu 78 massi% tekkinud aherainest [17]. Olmejäätmete põletamisel tekkivat kolde- ning lendtuhka ei taaskasutata. Elektrifiltris kinnipüütud klinkritolm ladestatakse, taaskasutatakse tsemendi tootmisel või kasutatakse põllumajanduses mullaparandajana [42]. Põlevkivituhka saab kasutada näiteks ehitusmaterjalide valmistamisel – tsemendi koostises (põlevkivituhk-portlandtsement), poorbetoonist ehitusplokkide tootmisel (Bauroc), erinevates segudes, lisaks ka põllumajanduses mulla happesuse alandajana (Enefix) ja granuleeritud mineraalväetistes ning tee-ehituses tuntakse põlevkivituhka mass-stabiliseerimismaterjalina [17][18][26][43]. Uuritakse lisaks ka põlevkivituhast adsorbendi tootmist, granuleeritud täitematerjali saamist, kasutamist sideainena teedeehituses, sadestatud kaltsiumkarbonaadi (PCC - *Precipitated Calcium Carbonate*) tootmist, kasutamist betooni lisandina, täiteainena plastikutes kriidi asemel, nafta- ja gaasipuuraudude tsementeerimisel jt kasutusvaldkondades [26][44]. Klinkritolmu kasutatakse osaliselt tsemendisegude koostises, teedeehituses stabiliseerimismaterjalina, teesideaine valmistamiseks, segatuna lubjakivisõelmetega põldude lupjamiseks ning ülejäänu ladestatakse ettevõttele kuuluvasse prügilasse [45][30]. Killustikutolmu (lubjakivisõelmeid) kasutatakse tsemendi tootmisel toorainena, libeduse tõrjeks, samuti tänavakivide paigaldamisel ning sõidutee äärte ja jalgradade ehitamisel [41][46].

1.2 Granuleerimine

Granuleerimine (ka aglomeratsioon, pelletisatsioon, pallimine) on niiske pulbrilise materjali kokkukleepumine optimaalse suuruse ja sfäärilise kujuga graanuliteks [47][48]. Graanul moodustub kas füüsikaliste jõudude toimel (nn kuivgranuleerimine) või sideainete kasutamisel (nn märggranuleerimine) [49]. Granuleerimine vähendab tolmusust, tõstab puistetihedust, kiirendab materjali voogu ja lihtsustab käitlemist. Majandusliku otsetarbekuse tõttu leiab aglomeratsioon kasutust erinevates tööstustes: mineraalide töötlemisel, põllumajanduses, puhastusvahendite tootmises, ravimite tootmises, toidu- ja keemiatööstuses [47].

1.2.1 Granuleerimise mehhanism

Granuleerimisprotsessi eelduseks on pulbrilise materjali osakeste omavaheline pörkumine ja ühinemine tekkivate sidemete toel, nende protsesside jätkumisel leiavad aga aset mõnevõrra keerukamad mehhanismid [50]. Granuleerimise õnnestumiseks on vaja mõista põhikriteeriume: osakeste märgamine ja nukleatsioon, osakeste ühinemine ja kasv ning purunemine ja kulumine [47], mehhanismidest annab ülevaate Joonis 1.1 [47][49].



Joonis 1.1 Granuleerimise mehhanismid

Märgamine ja nukleatsioon

Vedel sideaine viiakse kontakti pulbrilise materjaliga ja pulbrilise materjali osakeste vahel tekivad vedelsillad, mis tagavad osakestevahelise hõõrdumise, mille abil jäävad osakesed kokku ja moodustuvad nukleatsioonitsentrid. Tsentrid jaotatakse segamisel ühtlaselt granulaatoris laiali.

Osakeste ühinemine ja kasv

Toimuvad kokkupõrked nukleatsioonitsentrite vahel, nukleatsioonitsentrite ja märja pulbrilise materjali vahel, nii et moodustuvad graanulid, mis omakorda kasvavad ja tihenevad põrkudes teiste graanulite, pulbrilise materjali või granulaatori seinaga.

Kulumine ja purunemine

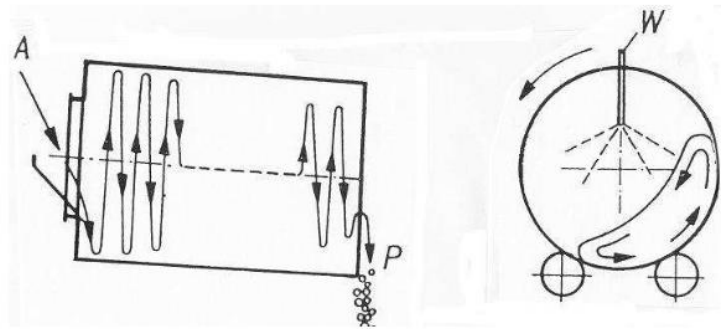
Kuivad või märjad graanulid purunevad või tihenevad kokkupõrkel teiste graanulite ja granulaatori seinaga ning ka valmisprodukti käitlemisel [47][51].

1.2.2 Graanulite omadusi mõjutavad parameetrid

Granuleerimisprotsess on kontrollitav pulbrilise materjali füüsikalise-keemiliste omadustega, veesisaldusega ning protsessi parameetritega, nt granulaatori pöörlemiskiirusega [49]. Graanulid kasvavad kuni kriitilise suuruseni, mis sõltub sideaine kogusest ja viskoossusest. Pulbrilise materjali osakesete kasvades tekivad suured, madala poorsusega suhteliselt nõrgad graanulid. Osakeste kasv vähendab ka kapillaar- ja viskoossusjõude osakeste vahel, seega alluvad tekkivad graanulid kergemini deformatsioonidele. Pooride küllastumisel vedelikuga väheneb oluliselt osakestevaheline hõõrdejõud. Vedelik-tahke suhte tõus vähendab poorsust ja mõjutab vähemärgade graanulite suurust, kuid avaldab mõju ka kuivade graanulite näivale suurusele, sest kuivamisel asenduvad vedelsillad tahkete sidemetega (sideaine kivinemine, graanuli "küpsemine") [51][52].

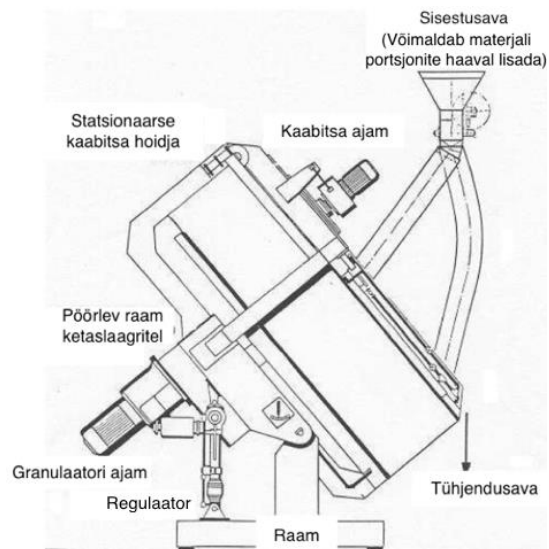
1.2.3 Granulaatoritüübid

Enim kasutatavad määrggranuleerimise seadmed on trummel- ja taldrikgranulaatorid ning miksergranulaator. Järgnevalt on esitatud määrggranuleerimisseadmete joonised (Joonis 1.2, Joonis 1.3, Joonis 1.4) [53].



Joonis 1.2 Trummelgranulaator

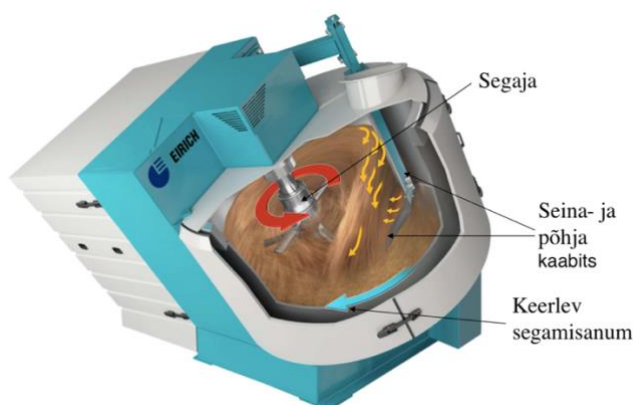
Pöörlev trummelgranulaator on üks lihtsamaid ja populaarsemaid granuleerimisseadmeid, milles niiskete osakeste kokkukleepumine toimub liikumisega kaasnevate kokkupõrgete teel. Tavaliselt töötavad seadmed pidevrežiimis ja sobivad suurte materjalikoguste granuleerimiseks. Granulaator koosneb pöörlevast silindrist, mis on kerge kalde all, et lihtsustada materjali liikumist trumlis, ja sageli ka kaabitsast, mis jätab õhukese materjali kihi seadme seinale, et soodustada hõõrdumist granulaadi ja trumli vahel pöörleva liikumise tekkimiseks. Materjali märgamine toimub kas enne trumlisse andmist või selle alguses, kus materjalile pihustatakse vett või vedelat sideainet [48][54].



Joonis 1.3 Taldrikgranulaator

Taldrikgranulaator koosneb horisontaalpinna suhtes kalde all olevast madala servaga taldrikust, kaabitsast, materjali/vee/sideaine sisestusavast, granulaadi väljalaskevast ja pihustitest materjali märgamiseks, lisaks võib olla ka suunaja, mis suunab graanulite liikumist ja aitab neid vormida. Graanulite kasvu soodustab pöörlev liikumise taldrikul: materjal rullub seadme kõige kõrgemast punktist alla ja seejärel tagasi ülesse. Tihti töötavad taldrikgranulaatorid ka pidevas režiimis, kus

pulbrilist materjali ja vett või vedelat sideainet antakse pidevalt peale ning valmis graanulid väljuvad seadmest üle taldriku serva [53][54].



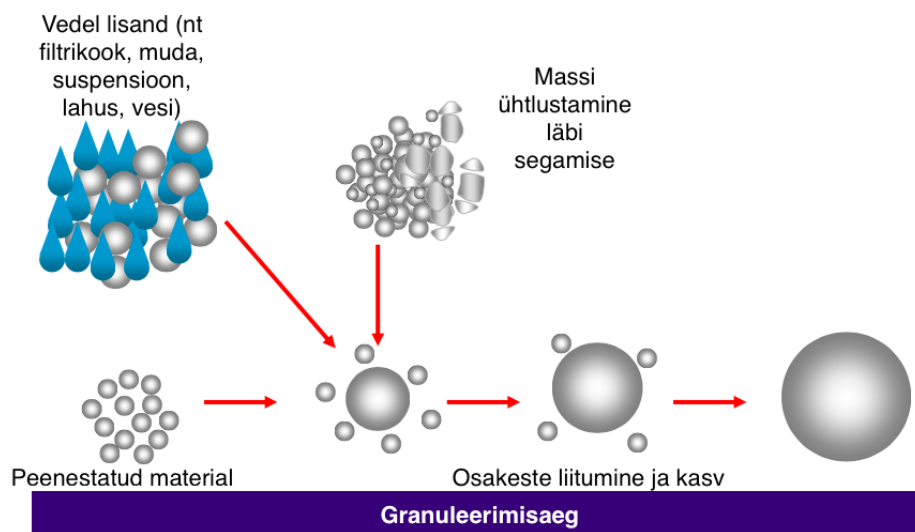
Joonis 1.4 Miksergranulaator

Miksergranulaator koosneb pöörlevast ja kalde all olevast segamisanumast, mille keskel asub segaja, mis tagab materjali ühtlase segunemise kogu anumala ulatuses. Statsionaarne sein- ja põhjakaabits puhastab sein- ja põhja sinna kinnitunud materjalist ja tagab materjali liikumise anumal. Graanulite teke, kasv, purunemine ja tihenemine toimub tänu anumala pöörlevale liikumisele, materjaliosakeste ja segaja/kaabitsa omavahelistele kokkupõrgetele. Tavaliselt toimub tootmine perioodilises režiimis, kuid materjali, vett ning sideainet on võimalik vastavalt vajadusele protsessi käigus vastavast avast juurde lisada [53][55]. Tabel 1.1 annab ülevaate enimkasutatavate märggranuleerimiseseadmete parameetritest [56][57][58][59].

Tabel 1.1 Granulaatorite võrdlus

Omadus Granulaator	Tootlikkus / t·h⁻¹	Ümbertöötlemisele suunatav kogus	Graanulite suurus / mm	Graanuli tihedus	Muud märkused
Trummelgranulaator	0,5-800	2:1-5:1	1-20	Keskmine	Sfäärilise kujuga graanulid; Lihtne tootmist suurendada.
Taldrikgranulaator	0,5-800	20-30 massi%	1-20	Keskmine	Sfäärilise kujuga graanulid; Lihtne tootmist suurendada.
Miksergranulaator	7,5-180	madal	0,1-20	Tihe	Segamine koos granuleerimisega; Sobiv peenete pulbriliste materjalide jaoks.

Joonis 1.5 kujutab katselises osas kasutatavas miksergranulaatoris toimuvat granuleerimisprotsessi [53].



Joonis 1.5 Granuleerimisprotsess miksergranulaatoris

Graanulitele lisatakse stabiilsuse ning vastupidavuse andmiseks järgnevaid sideained [53]:

- (i) anorgaanilised: betoniit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , tsement, H_3PO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , Na-silikaadid, kips, savi;
- (ii) orgaanilised: karboksümetüülselluloos (CMC), molassid, pigi, tõrv, vaigud, tärklis, polüvinüülalkohol (PVA), polüetüleenglükoolid (PEG 6000), sulfit-alkohol.

1.3 Karboniseerimine

Süsinikdioksiid (CO_2) on värvitu, lõhnatu ja mittepõlev gaas. CO_2 molekul on mittepolaarne ja koosneb süsiniku aatomist, mille külge on kahekordse kovalentse sidemega seotud kaks hapniku aatomit. Kovalentsete sidemete energia sarnaneb infrapunakiirgusega ning seetõttu neelavad need päikeselt tulevat kiirgust ja põhjustavad seeläbi kasvuhooneefekti [14]. CO_2 emissioone on võimalik vähendada mitmeti: asendada fossiilkütused taastuvate ja madala süsinikujäljega energiaallikatega (nt tuule-, päikse-, hüdro- ja tuumaenergia) või fossiilkütuste põletamisel püüda ja siduda CO_2 stabiilsesse vormi ning vähendada seeläbi süsinikdioksiidi kontsentratsiooni kasvu atmosfääris. Viimase piiramiseks on samuti mitmeid meetodeid [60].

Seni on peetud peamiseks CO₂ püüdmi- ja ladestamistehnoloogiaks geoloogilist sekvesteerimist, mille käigus juhitakse CO₂ maa-alustesse reservuaaridesse, kus see reageerib looduslike mineraalidega ja moodustuvad karbonaadid. Madal lisandväärtus ning võimalik negatiivne mõju keskkonnale (põhjavee pH alanemine ja raskmetallide leostumine põhjavette) lekete korral on andnud tõuke uue ja küpsema tehnoloogia väljatöötamiseks. Geoloogilised tingimused on Eestis CO₂ ladestamiseks ebasoodsad, seega tuleb kaaluda alternatiivseid võimalusi, tulenevalt viimasest käsitleb antud uurimistöo CO₂ mineraliseerimist koos kaubaproducti saamisega [60][66]. Mineraliseerimine kujutab endast CO₂ reaktsiooni mineraalidega, et moodustuks stabiilne karbonaatühend (sadestatud kaltsiumkarbonaat (PCC – *Precipitated Calcium Carbonate*)), mida võib käsitleda kui väärtuslikku produkti [14][60].

Lisaks looduslikele mineraalidele saab karboniseerimist läbi viia ka mitmete tööstusjäätmetega, mis sisaldavad CO₂ suhtes reaktiivseid Ca- ja Mg-oksiide või silikaate [3]. Põlevkivituhk sisaldab kuni 30 massi% ulatuses vabasid Ca-Mg oksiide, mis vajavad stabiliseerimist, et tagada ohutu ladestamine või materjali ringluseshoidmine. Kasutades stabiliseerimiseks CO₂ sisaldavaid suitsugaase võimaldab see vähendada ka CO₂ emissioone [10][19]. Lisaks põlevkivituhale on sobivateks jäätmeteks kivisöe põletamisel tekkiv tuhk, terase tootmisel tekkiv räbu ja rauamaagi kaevandamisel tekkiv aheraine, olmejäätmete põletustuhk, suitsugaaside puhastusjääk (APCr), klinkritolm, koldetuhad ja erinevad lendtuhad [12][16]. Põlevkivituhkadel on võrreldes MSWI (*Municipal Solid Waste Incineration* – olmejäätmete põletus) tuhkadega palju suurem vaba lubja (CaO_{vaba}) sisaldus, mis teeb neist eelistatuimad tööstusjäätmed CO₂ sidumiseks [3].

Tööstusjäätmed on tihti keemiliselt aktiivsemad kui looduslikud mineraalid ning ei vaja tavaliselt täiendavat eeltöötlust (nt purustamine, peenestamine, temperatuuriga aktiveerimine) [16][62]. Nende kasutamine on keskkonnasõbralikum, säästetakse toormaterjali ja lisaks on jäätmed odavamalt saadaval. Karboniseerimine on vähem energiamahukam, sest piisav karboniseerimisaste saavutatakse madalamal rõhul ja temperatuuril võrreldes looduslike mineraalidega. CO₂ ladestamispotentsiaali vähendab asjaolu, et tööstusjäätmeid tekib suhteliselt väheses koguses võrreldes looduslike mineraalidega, kuid kuna need paiknevad enamasti CO₂ emissioonide tekkekohtades (elektrijaamad, olmejäätmete põletusjaamad), siis vähenevad kulutused transpordile [16][62]. Vaatamata sellele, et jäätmed ja CO₂ emissioonid tekivad samas tööstusharus, on siiani tööstusjäätmeid mineraliseeritud pigem ex-situ ehk väljaspool jäätmete tekkekohta. Ex-situ karboniseerimist võib teostada nii otseselt kui kaudselt.

Otsekarboniseerimine toimub ühes etapis, samas kui kaudse protsessi puhul eraldatakse reaktiivsed komponendid eelnevalt jäätmematriksist [3]. Otsekarboniseerimist teostatakse gaasilises või vedelfaasis. Gaas-tahke karboniseerimine viiakse läbi gaasilise CO₂ reaktsioonil metallioksiidide osakestega sobival temperatuuril ja rõhul. Tahked osakesed peavad olema gaasi jaoks läbitavad ehk sobiva suurusega või vajadusel eelnevalt jahvatatud [3].

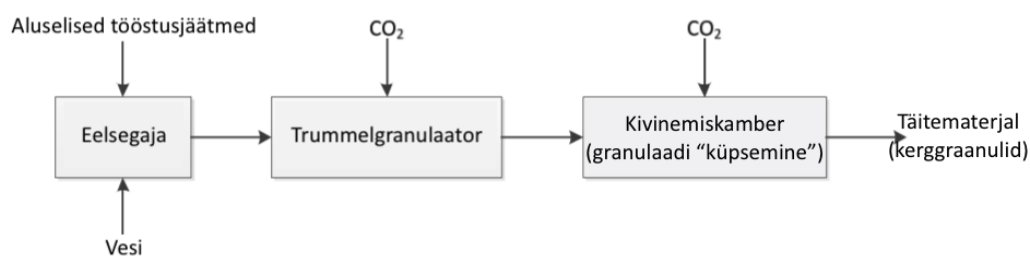
Tabel 1.2 Erinevate CO₂ sekvesteerimise tehnoloogiate positiivsed ja negatiivsed küljed

Tehnoloogia	Positiivsed küljed	Negatiivsed küljed
Geoloogiline sekvesteerimine	Suur mahutavus	Kõrged kulud transpordile ja ladestuskoha seirele; Vähe sobivaid reservuaare; Pole püsiv – oht leketeks ja keskkonnareostuseks.
Looduslike mineraalide karboniseerimine	Jäädav CO ₂ sekvesteerimine; Tööstuslike kõrvalproduktide kasutamine.	Madal sidumismahukus; Kemikaalide kasutamisel võimalik keskkonnareostus; Kõrge energiavajadus.
Tööstusjäätmete karboniseerimine	Jäädav CO ₂ sekvesteerimine; Ei kasutata kemikaale; Madal energiatarve; Ehitusliku täitematerjali saamine.	Nõrk vastupidavus; Raskmetallide leostumine; Kasutusaeg pole teada.

Tänu püsivale CO₂ sidumisele ning madalale energiavajadusele võib tööstusjäätmete karboniseerimist pidada kõige perspektiivikamaks CO₂ sekvesteerimise viisiks (Tabel 1.2) [14].

1.3.1 Kiirendatud karboniseerimistehnoloogia

CO₂ mineraliseerimine tähendab süsinikdioksiidi sidumist peamiselt Ca- ja Mg-karbonaatidena. Looduslik CO₂ sidumine on aeglane protsess CO₂ vähese kontsentratsiooni (410 ppm või 0,041 % (410 μmol·mol⁻¹)) tõttu atmosfääris ning looduslikud protsessid ei suuda absorbeerida kogu inimtekkelist CO₂ [16][63]. Tehnoloogiliselt kiirendatud karboniseerimine (ACT – *Accelerated Carbonation Technology*) võimaldab jäätmete CO₂-sidumisvõimet efektiivsemalt ära kasutada. ACT meetodite eripäraks on see, et CO₂ kontsentratsioon on märgatavalt kõrgem tavapärasest atmosfäärikontsentratsioonist ning samuti tagatakse suhteline niiskus 50-70 massi%, mille juures on karboniseerimisaste kõrgeim [64]. Joonis 1.6 annab ülevaate kerg-graanulite valmistamise protsessist ACT meetodil, seal liikuvatest materjalivoogudest ning kasutatavatest seadmetest [65].



Joonis 1.6 Protsessi üldskeem tööstusjäätmetest ehitusgraanulite saamiseks koos CO₂ sidumisega

Eelsegajasse juhitakse tööstusjäätmed ning vesi, mis peale segamist liiguvad edasi granulaatorisse, kuhu suunatakse ka CO₂ (suitsugaasi koostises). Seejärel graanulid küpsevad kivinemiskambris, mida läbib pidev gaasivoog. Valmisprodukt sõelutakse vajadusel sobivatesse fraktsioonidesse [15].

1.3.2 Kiirendatud karboniseerimistehnoloogia mõju produkti kvaliteedile

Materjalide stabiliseerimine ja tahkestamine karboniseerimise abil avastati 1970. aastatel, kuid võeti kasutusele alles pärast millenniumivahetust, kui KHG vähendamisele hakati rohkem tähelepanu pöörama. Karboniseerimine soodustab produkti kiiret tahkestumist/kivinemist ja parandab graanulite vastupidavust, samuti on võimalik vähese või pea olematu reaktsioonivõimega mineraale (nt mono- ja dikaltsiumsilikaadid) karboniseerimisega aktiveerida [13]. Karboniseerimine võimaldab vähendada kivinemise kestust, läbi mille saab graanulite tootmist kiirendada, toota tulekindlaid ja tugevaid madala poorsusega agregate. Lisaks annab karboniseerimine graanulile suure algtoime ja mahumuutused kuivamisel on samuti väiksemad [14].

1.3.3 Karboniseerimisprotsessi mehhanism

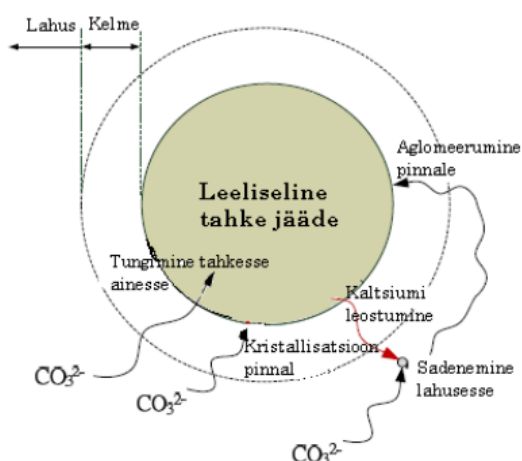
Märgkarboniseerimiseks on vajalik CO₂ ning Ca-ühendite lahustumine ning dissotsiatsioon vesikeskkonnas [66][67]. Peamised reaktsioonid, mis leiavad aset märgkarboniseerimisel on esitatud järgnevalt (1.1-1.4) [19]:



kus ΔH – reaktsiooni soojusefekt, kJ·mol⁻¹

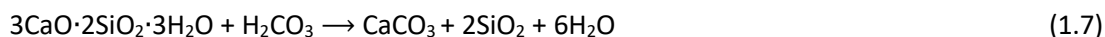
Süsinikdioksiidi (CO_2) lahustumisel vees (H_2O) moodustub süsihape (H_2CO_3), mis dissotsieerub omakorda vesinikiooniks (H^+) ning (vesinik)karbonaatiooniks (HCO_3^- , CO_3^{2-}) (Võrrand 1.1). Vaba lubi (CaO_{vaba}) reageerib veega moodustades hüdroksiidi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (eksotermiline reaktsioon) (Võrrand 1.2), mis dissotsieerub kaltsiumiooniks (Ca^{2+}) ja kaheks hüdroksiidiooniks (2OH^-) (Võrrand 1.3). Bikarbonaat (CO_3^{2-}) reageerib metalliooniga (Ca^{2+}) moodustades sadestatud karbonaadi (CaCO_3) (Võrrand 1.4). Kõrgendatud temperatuur ja rõhk kiirendavad reaktsioone [3].

Joonis 1.7 annab ülevaate reaktsioonide 1.1-1.4 toimumisest leeliselise tahke jääme pinnal [67].



Joonis 1.7 Leeliselise tahke jääme karboniseerimine

Karboniseerimise kemismi võib kirjeldada järgnevalt. Protsess toimub CO_2 -ga rikastatud keskkonnas niiskuse juuresolekul lühikese aja jooksul. Süsinikdioksiid (CO_2) ning vesi (H_2O) moodustavad kontrollitud keskkonnas süsihappe (H_2CO_3), (Võrrand 1.5). CO_2 siduvad mineraalid nt portlandiit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Võrrand 1.6) ja kaltsiumsilikaathüdraat ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Võrrand 1.7), moodustavad reageerides H_2CO_3 -ga kaltsiumkarbonaadi (CaCO_3) [19].



Mineraliseerimisprotsessi sügavust hinnatakse CO_2 sidumismahukuse järgi, mida on võimalik iseloomustada peamiselt CaO_{vaba} sisalduse abil, kuid CO_2 seovad peale CaO ning MgO ka teised ühendid, nt Ca-Mg -silikaadid (vollastoniit (CaSiO_3), serpentiin ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ja oliviin (Mg_2SiO_4)) [66][67].

CO_2 sidumismahukust (ΔCO_2) arvutatakse valemitega 1.8-1.10:

$$SA_{CO_2} = \frac{CO_2 \text{ graanul}}{CO_2 \text{ max}_{T_{uhk}} + CO_2 \text{ max}_{T_{sement}} + CO_2 \text{ max}_{K_{illustikutotm}}} \times 100 \% \quad (1.8)$$

$$CO_{2max} = \frac{X + CO_2^i}{100 + X} \times 100\% \quad (1.9)$$

$$\Delta CO_2 = CO_2 \text{ graanul} - \frac{CO_2^i}{100 + \frac{\Delta CaO \times M_{CO_2}}{M_{CaO}}} \times 100 \% \quad (1.10)$$

kus SA_{CO_2} – CO₂ sidumisaste, massi%

$CO_2 \text{ graanul}$ – CO₂ sisaldus graanulites, massi%

CO_{2max} – maksimaalne CO₂ sisaldus karboniseeritud proovis, massi%

X – algjätme CO₂ sidumisvõime, massi%

CO_2^i – CO₂ sisaldus algproovis, massi%

ΔCO_2 – CO₂ sidumismahukus, massi%

ΔCaO – katse käigus seotud CaO_{vaba}, massi%

M_{CO_2} – CO₂ molaarmass, g·mol⁻¹ ($M_{CO_2} = 44 \text{ g·mol}^{-1}$)

M_{CaO} – CaO molaarmass, g·mol⁻¹ ($M_{CaO} = 56 \text{ g·mol}^{-1}$)

Varasemalt on uuritud põlevkivipõletustuhkade CO₂ sidumismahukust, mis jäi vahemikku 100-160 kg CO₂ 1 tonni tuha kohta [10]. Sellest tulenevalt on põlevkivituha märgkarboniseerimisel võimalik siduda 7-8 massi% Eestis tekkinud CO₂ kogusest [60]. Olmejäätmete põletustuhad on võimelised siduma 24 L CO₂ 1 kg tuha kohta ning maailmas saadaolevate jäätmete CO₂ sidumisvõimekus arvatakse olevat isegi kuni 100 miljonit tonni CO₂ aastas [3][68].

1.3.4 Karboniseerimisprotsessi mõjutavad tegurid

Karboniseerimisprotsessi mõjutavad nii tööstusjäätmete keemiline koostis, omadused ja ka karboniseerimisprotsessi tingimused (Tabel 1.3 ja Tabel 1.4). CO₂ mineraliseerimiseks on eelistatud jäätmed, mis sisaldavad suurel hulgal leelismuldmetalle, Ca- ja Mg-oksiide ja CaO_{vaba} ja on tugevalt aluselised [3].

Aluseliste tööstusjäätmete CO₂ sidumisvõimekus sõltub peamiselt CaO_{vaba} sisaldusest ning osakeste suurus ja veesisaldus on sekundaarse osatähtsusega [64][69]. Edukaks karboniseerimiseks on oluline tagada sobivad protsessi tingimused: temperatuur, rõhk, CO₂ kontsentratsioon, gaasi niiskussisaldus ja kulu, CO₂ osarõhk, karboniseerimise kestus ning vee ja tahkete osakeste suhe (Tabel 1.4) [12][64][70]. Oluline on ka arvestada, et karboniseerimise algusfaasis tekkinud CaCO₃ kiht takistab edasist karboniseerimist [42][71].

Tabel 1.3 Materjali füüsikalise-keemiliste omaduste mõju karboniseerimisele [14][42]

Omadus	Tingimus/nõue/mõju karboniseerimisele
Tahkete osakeste koostis	Materjalid peavad olema anorgaanilised, sisaldades Ca okside või silikaate, mis reageerivad CO ₂ -ga.
Süsteemi pH	Aluseline keskkond soodustab metallihüdroksiidide reageerimist CO ₂ -ga ning seejuures karbonaatide moodustumist.
Ca sisaldus	Vaba Ca sisaldus võimaldab karboniseerimisprotsessi läbi viia. Mida kõrgem on Ca kontsentratsioon materjalis, seda suurem on karboniseerimisaste.
Ca/Si suhe	Mida kõrgem väärtus, seda efektiivsem on karboniseerimisprotsess.
Ferriit/C3A	Nende faaside esinemine on oluline etringiidi (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O) moodustamiseks, mis CO ₂ juuresolekul laguneb kipsiks (CaSO ₄), kaltsiumkarbonaadiks (CaCO ₃) ning alumiiniumhüdroksiidiks (Al(OH) ₃).
Orgaanika ja anioonid	Nende esinemine mõjutab karboniseerimisprotsessi.
Mõned raskmetallid (nt Pb, Cd, Ni)	Nende esinemine tsemendilaadsetes materjalides tõstab vastuvõtlikkust karboniseerimisele.
Vaba vee (H ₂ O) sisaldus	Mõningane vee hulk protsessis on vajalik, kuid liigne vee kogus inhibeerib protsessi. Rohke veesisaldusega algmaterjalid on tõstnud materjali läbilaskvust gaasidele – lubades suuremal hulgal CO ₂ -l materjali siseneda. Samas aga pooride täitumisel veega väheneb CO ₂ difusioon materjalis ning materjaliosakeste reaktsioonipind on väiksem. Lisaks on vee sisalduse suurenedes moodustuvate graanulite tugevus madalam.
Mikrostruktuur	Mida kõrgem on materjali mikropoorsus, seda suurem on karboniseerimisaste.
Eripind	Väiksema eripinnaga materjalid vajavad optimaalseks karboniseerimiseks vähem vett. Mida suurem eripind, seda kõrgem on reaktsiooniaste.

Tabel 1.3 Materjali füüsikalis-keemiliste omaduste mõju karboniseerimisele järg

Omadus	Tingimus/nõue/mõju karboniseerimisele
CO ₂ läbilaskevõime	Mõjutab CO ₂ difusiooni materjalis. Mida suurem on materjali gaasi läbilaskevõime, seda suurem on karboniseerimisaste. Materjalidel, mis sisaldavad vaba vett on suurem läbilaskevõime.
Osakeste suurus	Mida väiksemad osakesed, seda suurem eripind ja seda paremini alluvad karbonatsioonile, väiksemad fraktsioonid sisaldavad ka suuremas koguses CaO. Optimaalne osakeste suurus varieerub olenevalt karboniseeritavast materjalist.
Poorsus	Kõrge poorsus on sobiv karboniseerimiseks, madal poorsus takistab CO ₂ difusiooni osakeste vahel ja takistab sellega reaktsiooni.

Tabel 1.4 Katsetingimuste mõju karboniseerimisprotsessile [42]

Omadus	Mõju karboniseerimisele
CO ₂ osarõhk	Mida kõrgem CO ₂ osarõhk gaasifaasis, seda kõrgem karbonatsiooniaste, aga mitte kõrgem karboniseerimisprodukti tugevus. Kõrge tugevuse saavutamiseks on parem aeglane reaktsioon, et vältida pingete teket ja soodustada soojuste eraldumist.
Suhteline niiskus	Karbonatsioon on efektiivseim suhtelise niiskuse vahemikus 50-70 massi%.
Temperatuur	Temperatuuri tõusuga (kuni 60°C) atmosfäärirõhul suureneb CO ₂ sidumine tänu Ca ²⁺ ionide leostumisele.
Rõhk	Atmosfäärirõhust kergelt kõrgem rõhk soodustab karbonatsioonireaktsiooni astet ja agregaadid tugevuse kasvu.

1.4 Keskkonnaaspektid

1.4.1 Mõju atmosfääriemissioonidele ja jäätmemajandusele

Tööstusest, (soojust)elektrijaamadest, transpordist jt allikatest pärinevad rohked CO₂ emissioonid mängivad olulist rolli globaalse kliima kujundamisel. Süsinikdioksiidi kontsentratsioon on peamiselt fossiilsete kütuste põletamise tõttu kasvanud 1980-2018 340 ppm-ilt 410-ni ja ennustatakse, et sajandi lõpuks on CO₂ kontsentratsioon atmosfääris 600-700 ppm. CO₂ kontsentratsiooni tõusuga kasvab ka keskmine Maa pinna temperatuur 4,5-5°C võrra [63][72]. Temperatuuritõus sellises

ulatuses avaldab mastaapset mõju joogivee ja toidu kättesaadavusele, inimeste tervisele, ökosüsteemidele, maailmamere tasemele ja bioloogilisele mitmekesisusele [73]. Süsinikdioksiidi kontsentratsiooni kasv atmosfääris on otseselt seotud kasvuhooneefektiga, seega on väga oluline pöörata tähelepanu emissioonide kontrollimisele [60]. Valitsustevaheline Kliimamuutuste Nõukogu (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) soovib oma viimases raportis KHG emissioone vähendada 45 massi% võrra aastaks 2030 ning saavutada 2050. aastaks nullilähedane süsiniku jalajälg, et vältida kliimakatastroofi [74]. Maailmamastaabis pärineb 49 massi% CO₂ emissioonidest elektri ja soojuse tootmisest, 20,5 massi% transpordist ja 20 massi% tööstusest [75]. Eestis pärineb 2016. aasta seisuga 89,3 massi% energeetikast, 6,6 massi% põllumajandusest, 2,5 massi% tööstusest ja 1,6 massi% jäätmekäitlusest [76].

Valik tööstusjäätmeid (terase tootmisel tekkiv räbu, klinkritolm, asbesti ja nikli rikastusjäätmed, olmejäätmete põletustuhad ja APCr, põlevkivituhk ja aluselised paberitootmisjäätmed) võimaldavad CO₂ siduda isegi kuni 50 massi%, mistõttu on need sobivad CO₂ emissioonide vähendamiseks mineraliseerimise teel [3][42]. Siiski tuleb silmas pidada, et efekt tööstusjäätmete kasutamisel CO₂ püüdmiseks on lokaalse tähtsusega, sobivaid jäätmeliike, mis ei vaja eelnevat töötlust ja aktiveerimist on vähe, kuid see on siiski väike panus CO₂ emissioonide vähendamiseks, et leevendada globaalse soojenemise efekti ja tagada looduskeskkonna jätkusuutlikkus [68].

Seni on peetud tööstusjäätmeid nende leelisuse ning raskmetallide sisalduse tõttu ohtlikeks ning peamine meetod nende kasutamisest kõrvaldamiseks on olnud ladestamine tuhaväljadel. Uute tehnoloogiate rakendamine ja suund ringmajandusele annavad võimaluse keskkonnakoormust vähendada. Tõuke uute tehnoloogiate väljatöötamiseks on andnud ka ladestamismaksude tõus ning ladestuskohtade lõppemine [77]. Jäätmete ladestamise vähendamisega kaasneb ka majanduslik kasu – vähenevad kulutused ladestamistasudele ning kaubaprodukti müügist on võimalik saada tulu [68]. Kasutamiseks ehituses või põllumajanduses peab saadud materjal olema keemiliselt ja mehaaniliselt stabiilne, sealt ei tohi leostuda välja algjäätmes leiduvaid ohtlikke ühendeid, agregaadid peavad olema kindla suuruse ja tugevusega ning normeeritud mehaaniliste omadustega [15][42][62].

Tööstusjäätmete karboniseerimine vähendab nende keskkonnaohtlikkust, sest toksilised ained (eelkõige raskmetallid) kapseldatakse tahkisesse, vähendades ohtu keskkonnale, ning see lihtsustab nende edasist kasutamist või kasutusest kõrvaldamist [66][77]. Aluseliste tööstusjäätmete karboniseerimisel saadud materjali tihedus ning mass suurenevad võrreldes lähtematerjaliga ning samuti on nende pH vesikeskkonnas vähem aluseline või isegi neutraalne [15]. Vesikeskkonnas on

jäätmete pH ja raskmetallide leostuvus omavahel tihedalt seotud – pH väärtuse vähenedes väheneb ka paljude metallide leostuvus, kuid pH vähenemisega väheneb ka agregaatide vastupanuvõime hapetele, mistõttu on metallide vabanemine agregaatide maatriksist siiski võimalik [42].

1.4.2 Kaubaprodukti saamine

Tööstusjäätmete karboniseerimisel jäätmes sisalduva CaO_{vaba} ja suitsugaasi koostises oleva CO_2 reageerimisel saadav karboniseerimisprodukt – sadestatud kaltsiumkarbonaat (PCC – *Precipitated Calcium Carbonate*) keemilise valemiga CaCO_3 on valge pulbriline materjal, mida kasutatakse täitematerjali ja pigmendina paberi, plasti, värvi, kummi, sideainete, ravimite ja toidulisandite koostises [77]. Kasutades lisaks ACT-le ka aglomeratsioonitehnoloogiat on võimalik jäätmetest täitematerjali (graanuleid) toota, mida saab kasutada täitematerjalina ehituses, ehitusplokkide valmistamiseks ning kasvupinnasena taimede jaoks [15][42].

1.4.3 Looduskeskkonna, kaduvate ressursside ja toorme hoidmine

Tööstusjäätmete kasutamine täitematerjalide toormena looduslike mineraalide asemel säästab looduskeskkonda ja kaduvaid ressursse. Potentsiaalselt ohtlike jäätmete ladestamise vähendamine ja taaskasutamine uute toodete toormena vähendab negatiivset mõju keskkonnale (pinnase, pinna- ja põhjavee saastumine raskmetallidega, keskkonna pH muutumine aluseliseks jt ohtlike ühendite (nt fenoolid) leostumine jäätmete maatriksist [78]. Jäätmete kasutamine loodusliku toorme asemel aitab säilitada kaduvaid ressursse, nt iga tonni kergtäitematerjali kohta jääb kasutamata 1,4 tonni looduslikke agregate [79].

1.4.4 Tööstusjäätmete ACT granuleerimise negatiivsed mõjud

Kergtäitematerjalide tootmisel koos karboniseerimisega kaasnevad samuti negatiivsed mõjud keskkonnale, nagu ka iga teise tootmisprotsessiga. Peamist mõju avaldab fossiilkütuste põletamisel baseeruv energiatootmine granuleerimisseadmete, kuivatuskambrite jt lisaseadmete tööhoidmiseks, mis toodab täiendavalt jäätmeid ja heitgaase. Agregaatide kasutamisel välikeskkonnas tuleb jälgida raskmetallide ja teiste ühendite võimalikku leostumist ning samuti omab ökoloogilist jalajälge täitematerjalides kasutatavate lisandite (nt tsement) tootmine [80].

Tööstusjätmete vähest kasutamist kergtäitematerjalide tootmiseks võib seletada sellega, et looduslikud ressursid on laialt kättesaadavad ning suhteliselt odavad, samas kui tööstusjätmete ladestamise keskkonnatasud pole veel piisavalt kõrged, et investeeringud nende ümbertöötlemisele ära tasuks [81]. Lisaks on oluline tagada investeeringutele kindlus seadusandluse, regulatsioonide ja standardite näol, mis hetkel on puudulik [65].

1.5 Granuleeritud täitematerjalide kasutusvaldkonnad ja kvaliteedinäitajad

Granuleeritud kergtäitematerjalidel on suur potentsiaal ehitusmaterjalide valdkonnas, nagu nt betooni tootmisel; kraavi, tammi, autotee, spordiväljaku aluse jms täitematerjalina; telliste ning ehitusplokkide valmistamiseks [81]. Kasutamine kergtäitematerjalina betoonis on üks parimaid viise granuleeritud täitematerjali kasutamiseks, kuna tootmiseks saab kasutada ära suurel hulgal tööstusjätmeid, kergbetooni kasutamine on laialdaselt levinud, seega on olemas nõudlus täitematerjali järele ja samuti on kaasnev keskkonnamõju väike, kuna granuleeritud materjal on kapseldatud kindlalt tsemendi maatriksisse [80]. Tööstusjätmetest agregaatide kasutamisega kaasnevad ka mõned negatiivsed mõjud betoonile – betooni veeimavus on suurem kui looduslike täitematerjalidega valmistatud betoonil, veeimavus omakorda mõjutab ka betooni tugevust ja külmakindlust [82]. Jätmetes leiduvate kloriidide tõttu on agregaatide kasutamine armatuuriga betoonis piiratud, kuna Cl⁻ ioonid mõjuvad terasarmatuurile korrodeerivalt [83]. Uuritud on ka tööstusjätmetest valmistatud kergtäitematerjalide kasutamist kõnniteeplokkide valmistamiseks ja vettläbilaskvate kõnniteede valmistamiseks [84][85][86][87]. On leitud, et olenevalt kõnnitee liikluskoormusest on võimalik naturaalseid agregaatide asendada tehislikega ning seda isegi kuni 100 massi% ulatuses [83]. Kergtäitematerjale kasutatakse lisaks ehitusvaldkonnale ka teistel eesmärkidel: filtermaterjalina biofiltrites ja taimede kasvupinnasena nn rohelistel katustel [88]. Joonis 1.8 ja Joonis 1.9 esitavad näiteid granuleeritud täitematerjalide kasutusvaldkondadest [89][90].



Joonis 1.8 Kergbetoon



Joonis 1.9 Kergtäitematerjalist ehitusplokid

Kergtäitematerjalid on mineraalset päritolu looduslikud või tehislikud materjalid, mille terade tihedus ei ületa $2000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ või puistetihedus ei ületa $1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [91]. Kergtäitematerjalidelt eeldatakse madalat tihedust, kuid seejuures võimalikult kõrget survetugevust [92]. Agregaatide leostuvuskatsel ei ole sulfaatide ja kloriidide sisaldus reguleeritud, kuid vastavad näitajad on sätestatud lõpp-produktile ehk ehitusplokile (%-des ploki või tsemendi massi kohta) [93]. Jäätmete karboniseerimis- ja granuleerimistehnoloogia idee pärineb firmalt Carbon8, nende toodetud täitematerjalid vastavad standardile EN 13055:2016 (Tabel 1.5) [94][95].

Tabel 1.5 Carbon8 agregaatide kvaliteedinõuded

Omadus	Märkus	Väärtus	Ühik	Standard
Puistetihedus	kuiv	1100±100	kg·m ⁻³	EN 1097-3
Osakese tihedus	ahjus kuivatatud	1700-1900	kg·m ⁻³	EN 1097-6
Survetugevus		> 5	N·mm ⁻²	EN 13055-1
Veeimavus	24h	17-19	massi%	EN 1097-6
Vees lahustuv kloriid (Cl ⁻)		< 7,5	massi%	EN 1744-1
Vees lahustuv sulfaat (SO ₄ ²⁻)		< 0,5	massi%	EN 1744-1
Kogu sulfaat		1,78	massi%	EN 1744-1
Purunemiskindlus (Los Angeles)		30-39	massi%	EN 1097-2
Magneesiumsulfaat (MgSO ₄)		< 10	massi%	EN 1367-2
Kuivamiskahanemine		0,021	%	

Tabel 1.6 esitab füüsilised ja keemilised nõuded ehituslikule kergtäitematerjalile ja nendest valmistatud lõpp-produktile ehk ehitusplokile [93].

Tabel 1.6 Füüsilised ja keemilised nõuded ehituslikule kergtäitematerjalile ja lõpp-produktile (ehitusplokile) Ühendkuningriigis (UK)

Omadus	Ühik	Piirväärtus	Standard	Märkus
Puistetihedus	kg·m ⁻³	1200	EN 13055-1	Ilma tihendamata
Vees lahustuv kloriid	massi%	0,2	EN 206	Tsemendi massi kohta
Kogusulfaat	massi%	1	EN 13139	Lõpp-produkti massi kohta
Happes lahustuv sulfaat	massi%	1	BS 8500	
Osakese näivtihedus	kg·m ⁻³	2000	EN 13055-1	
Veeimavus	massi%	Pole määratud	EN 13055-1	
Ehitusploki tugevus	MPa	3,6		Hanson ehitusplokk (UK)
Ehitusploki tihedus	kg·m ⁻³	1100-1900		Hanson ehitusplokk (UK)

Järgnevalt on välja toodud erinevate tootjate kergtäitematerjalide tootmisnäitajad, kaubanduslike graanulite omadused ja peamised kasutusala (Tabel 1.7).

Carbon8

Granuleeritud täitematerjali toodetakse APCr-ist, mida esmalt eeltöödeldakse CO₂-ga, seejärel segatakse reagentidega ja granuleeritakse. Seejärel toimub graanulite karboniseerimine, mille mõjul agregaadid kivinevad kiiresti, ja produkti sõelumine fraktsioonideks. Tootmine leiab aset Suurbritannias ja graanuleid kasutatakse ehitusplokkide tootmisel, kergbetooni valmistamisel, betoonelementide tootmiseks ning soojusisolatsioonimaterjalina põrandates [96].

Lytag

Kerggraanuleid toodetakse lendtuhast, mis tekib sütt põletavates elektrijaamades. Lendtuhale lisatakse vett ja granuleeritakse taldrigranulaatoris väikesteks ümarateks agregaatideks, mis seejärel kuumutatakse 1100°C-ni, et moodustuks meekärjetaoline struktuur. Tekkinud graanulid sõelutakse sobivateks fraktsioonideks. Toodetakse Suurbritannias ja toode sobib kasutamiseks betooni ja betoonelementide täitematerjalina, drenaažmaterjalina, täite- ja alusmaterjalina ehituses ja teedehituses, taimede kasvupinnasena ning filtermaterjalina [97].

Aardelite

Graanuleid toodeti külmsidumise meetodil sõel töötavate elektrijaamade lendtuhast. Tuhale lisati lupja ja vett, homogeniseeriti ning mass pelletiseeriti taldrigranulaatoris sobiva suurusega agregaatideks. Toodetavate graanulite suurust reguleeriti vee lisamisega ja granulaatori pöörlemiskiirusega. Graanulid küpsesid 90°C juures 20 tunni vältel, et kiirendada putsolaanseid reaktsioone moodustamaks kivilaadse maatriksi. Toodetud graanulid sõeluti erinevateks fraktsioonideks. Agregaatide toodeti Hollandis, kuid praeguseks on tootmine lõpetatud. Tooteid kasutati peamiselt kergbetooni ja ehitusplokkide valmistamiseks [98].

Leca

Spetsiaalne savi segatakse ühtlaseks massiks, kuivatatakse ja seejärel kuumutatakse pöördahjus 1150°C-ni, mis tingib savigraanulite paisumise, orgaanika põlemisel ning gaaside eraldumisel muutuvad graanulid poorseteks. Toodetakse Taanis, Norras, Portugalis ning toode sobib isolatsiooni- (katus, vundament, põrand, vahelagi), täite- (teede ja raudteede mulded, torustikud, kerged ehitised) ja drenaažmaterjaliks (haljastus, toataimed), samuti libeduse tõrjeks ja kergehitusplokkide tootmiseks [99][100].

Buvema BBR

Graanuleid toodetakse madala sulamistemperatuuriga savigraanulite põletamisel 1050-1300°C juures, orgaanika põleb selle temperatuuri juures täielikult, moodustub poorne graanul, mille välispind on sulanud. Graanulid sõelutakse fraktsioonidesse. Agregaatide toodetakse Lätis ja need sobivad kasutamiseks heli- ja soojusisolatsioonimaterjalina, kergbetooni valmistamiseks, horisontaalpindade tasandamiseks, põllumajanduses ja aianduses [101].

Tabel 1.7 Erinevate kergtäitematerjalide omadused ja hind [15][96][97][98][99][102][103][104]

Omadus	Ühik	Carbon8	Lyttag	Aardelite	Leca	Buvema BBR
Osakeste suurus	mm	0-10 <u>0-15</u> 0-50 10-50	0-4 <u>4-8</u> 4-14 8-14	4-16	2-4 <u>4-10</u> 10-20	0-4 4-10 10-20
Näivtihedus (kuiv)	kg·m ⁻³	1700-1900	1400-1500	1700-2100	400-600	NI
Puistetihedus (ilma tihendamata)	kg·m ⁻³	1100±100	800±100	1000±20	300±50	320-450
Veeimavus (24h)	massi%	17-19	16,7	21,2	30,3	NPD
Survetugevus	MPa	> 5	9,1	4	> 1,10	> 1
Vees lahustuv kloriid	massi%	< 7,5	< 0,001	NPD	< 0,04	< 0,001
Vees lahustuv sulfaat	massi%	< 0,5	0,21	NPD	< 0,5	< 0,12
CO ₂ sidumismahukus	kg·t ⁻¹	8,3	-	-	-	-
pH	-	7-9	9,4	8,9	6,2	NI
Niiskussisaldus	massi%	8	15	17	NPD	NPD
Purunemiskindlus (Los Angeles)	massi%	30-39	33	NPD	NPD	NPD
Hind	€·l ⁻¹	0,27	0,45	Ei toodeta	0,09	0,10

NPD = *No performance determined*, toimivus määratlemata

NI = *No Info*, pole informatsiooni

Hind: Leca, Buvena BBR (K-Rauta), Lytag (Specialist Aggregates)

KIRJANDUSÜLEVAATE KOKKUVÕTE JA TÖÖ EESMÄRK

Kirjandusülevaate kokkuvõtteks võib öelda, et peamisteks tööstusjätmeteks Eestis on elektrienergia tootmisel tekkivad põlevkivijäätmed, olmejätmete põletamisel tekkivad tuhad, tsemenditootmisel tekkiv klinkritolm ja lubjakivisõelmed. Tekkivate jäätmete ladestamise vähendamiseks ja loodusressursside säästlikumaks kasutamiseks on oluline neile taaskasutusvõimalusi leida. Uuritava meetodi (tahkestamine koos CO₂ sidumisega ning granuleerimisega) kasutamine annab võimaluse jäätmete ohtlikkuse vähendamiseks, CO₂ emissioonide vähendamiseks ning võimaldab jäätmetest kasulikku produkti – ehituslikku täitematerjali – saada. Eksperimentaalses osas teostatakse katseid eespool tutvustatud tööstuslikes protsessides tekkivate jäätmetega (põlevkivituhad, olmejätmete põletustuhad, klinkritolm ja lubjakivisõelmed).

Töö eesmärgiks on valmistada karboniseerimis- ja granuleerimismeetodite kombineerimisel tööstusjätmetest ehituslikke täitematerjale, uurida nende füüsikalisi-keemilisi ja mehaanilisi omadusi, leostuskäitumist ja hinnata saadud produkti kvaliteeti võrreldes selle omadusi turul saadaolevate sarnaste toodetega.

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

Töö eksperimentaalses osas uuriti tööstusjätmete (põlevkivi ja olmejätmete põletustuhad, klinkritolm ja killustikutolm) karboniseerimispõhist tahkestamist ja ehituslike kerggraanulite saamist. Selleks viidi läbi katseseeria tööstusjätmete granuleerimiseks CO₂ sisaldava mudelgaasi keskkonnas ja määrati nii algmaterjalide kui ka saadud graanulite füüsikalise-keemilised ja mehaanilised omadused ning leostuskäitumine.

Lähtematerjalide elementaarne ja faasikoostis määrati Tartu Ülikooli Geoloogiaosakonna poolt ning keskkonnanalüüs teostati GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH poolt. Granuleerimis-karboniseerimiskatsed viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris, produkti mikrostruktuuri ja elementaarse koostise analüüs teostati Tallinna Tehnikaülikooli Materjaliuuringute teaduskeskuses ning ülejäänud analüüsid viidi samuti läbi Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris.

Autori enda osalus katsete tegemisel oli sõelanalüüs suurusjaotuse määramiseks, graanulite leostuskatsete läbiviimine, massikao määramine leostuskatsel, leovee parameetrite määramine (pH, elektrijuhtivus ning SO₄²⁻, Cl⁻ kontsentratsioonid), tugevuse ja tiheduse määramine enne ja pärast leostuskatseid, samuti analüüsi- ja katseandmete töötlemine.

2.2 Lähtematerjalide iseloomustus

Algmaterjalidena kasutati põlevkivituhkaid Narva elektrijaamadest: Auvere ja Balti elektrijaama elektrifiltrituhad (edaspidi vastavalt AEF ja BEF), Narva tolmpõletuskatla väävlialdusseadmest pärinev tuhk (edaspidi NDS) ja Enefit 280 põlevkiviõli tootmisprotsessist pärinev tsüklontuht (edaspidi E280). Lisaks põlevkivituhkadele leidsid kasutust Iru olmeprügi põletusjaama tuhad: suitsugaaside pesujääk (edaspidi ISG) ja lendtuht (edaspidi ILT). Tsemenditootmisest leidsid kasutust killustikutolm (*Quarry fines*, edaspidi Q) ja AS Kunda Nordic Tsemendi portlandtsement (CEM I 42,5R, edaspidi CEM)). Antud tööstusjätmed (AEF, BEF, NDS, E280, ILT, ISG ja Q) on valitud lähtudes ettevõtjate huvist ja seetõttu, et nende tekkemahud on Eestis suurimad.

Lähtematerjalide elementaarne ja faasikoostis määrati vastavalt röntgenfluorestsentsanalüüsiga (XRF, Rigakus Primus II) ja röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD, Bruker D8 Advanced) Tartu Ülikooli

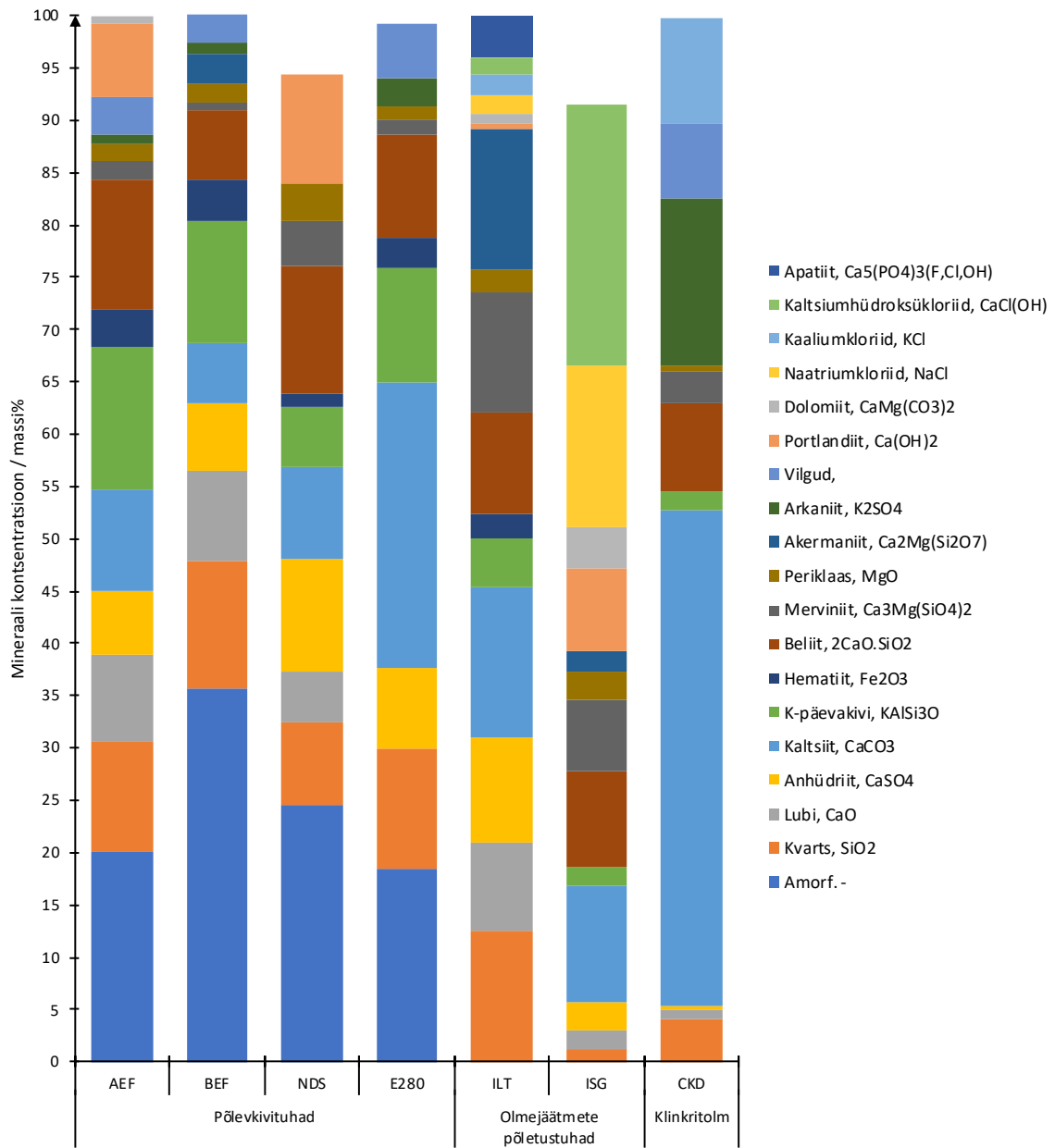
Geoloogiaosakonna poolt. Samuti teostati algproovide keskkonnaanalüüs keemiliste elementide (eelkõige raskmetallide) määramiseks plasma mass-spektromeetriselt, pH, EC (elektrijuhtivuse) ja anioonide määramiseks vedelikkromatograafiaga GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH poolt, vastavalt standarditele DIN EN 16171, DIN EN ISO 10523, DIN EN 27888 (C8), DIN EN ISO 17294-2 (E29) ja DIN EN ISO 10304-1 D20. Füüsikaliste omadustena määrati Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris BET eripind (SSA) ja osakeste suurusjaotus vastavalt Kelvin 1042 sorptomeetriga ning Horiba laserdifraktsioonanalüsaatoriga LA-950. Keemiliste omadustena määrati Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris vaba lubja (CaO_{vaba}) sisaldus analüütiliselt etüleenglükoolmeetodil, sulfaatses väävli ja kogu süsiniku ja anorgaanilise süsiniku (TC (*Total Carbon*) ja TIC (*Total Inorganic Carbon*)) sisaldused Electra CS - 580 Carbon/Sulfur Determinator seadmega [105][106]. Tabel 2.1 kajastab algproovide füüsikalisi omadusi ja keemilist koostist.

Tabel 2.1 Uuritavate tööstusjäätmete füüsikalised ja keemilised omadused

Põlevkivituhad Narva elektrijaamadest ja Enefit 280 õlitootmisest						
Tähis	Selgitus	$D_{\text{mean}} / \mu\text{m}$	BET eripind / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{CaO}_{\text{vaba}} / \text{massi\%}$	$\text{CO}_2 / \text{massi\%}$	$S_{\text{SO}_4} / \text{massi\%}$
AEF	Auvere elektrifiltrituhk	20,99	4,75	12,00	5,31	1,93
BEF	Balti elektrijaama 11. ploki elektrifiltrituhk	43,58	3,08	9,76	3,79	2,20
NDS	Väävlialdusseadmest pärinev tuhk	14,86	1,27	8,56	4,26	2,42
E280	Enefit 280 tsüklontuhk	36,48	4,24	0,36	16,83	2,26
Klinkritolm, portlandtsement ja killustikutolm AS Kunda Nordic Tsemendist						
CKD	Klinkritolm	34,33	4,16	2,01	20,30	2,49
CEM	Tsement	16,76	1,76	1,91	22,77	1,41
Q	Killustikutolm	-	4,26	0,03	41,12	-
Olmejäätmete põletustuhad Iru prõgipõletusjaamast						
Tähis	Selgitus	$D_{\text{mean}} / \mu\text{m}$	BET eripind / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{CaO}_{\text{vaba}} / \text{massi\%}$	$\text{CO}_2 / \text{massi\%}$	$S_{\text{SO}_4} / \text{massi\%}$
ISG	Suitsugaaside pesujääk	40,42	7,88	10,02	6,35	2,49
ILT	Lendtuhk	263,16	1,09	4,07	3,06	2,12

Uuritud põlevkivituha proovide osakeste keskmine suurus (d_{mean}) jäi vahemikku 14-44 μm , kõige peenema fraktsioonilise koostisega on väävlialdusseadmest pärinev tuhk (NDS). CKD proovi ning

ISG keskmine osakese suurus jäi samasse suurusjärku, vastavalt 34 µm ja 40 µm, samas kui ILT-l oli see oluliselt suurem – 263 µm. BET eripind on oodatavalt madalaim ILT-l (1,09 m²·g⁻¹) ja kõrgeim ISG-l (7,88 m²·g⁻¹). Põlevkivituhkadest on madalaim BET eripind NDS-l, teiste põlevkivituhkade ja ka CKD eripind jäi vahemikku 3-5 m²·g⁻¹.



Joonis 2.1 Tööstusjäätmete mineraloogiline koostis

Kvantitatiivsest XRD analüüsist (Joonis 2.1) selgus, et peamised alproovides sisalduvad mineraalid on kvarts (enim ILT-s ja BEF-is), lubi (enim ISG, ILT tuhkaes ning AEF tuhas), anhüdriit (enim ILT-s ja NDS tuhas), dolomiit (enim ISG-s), periklaas (enim NDS ning ISG tuhkaes), K-päevakivi (enim AEF

ning BEF tuhkades) ning beliit (enim NDS ning AEF tuhkades). Peamiseks Ca-ühenditeks, on tuhkades kaltsiit, lubi, portlandiit, anhüidriit ning beliit. AEF, BEF, NDS ja ISG sisaldavad kaltsiumühenditest lupja ja portlandiiti, mis on peamised CO₂ siduvad faasid ning nende sisaldus kinnitab ka CaO_{vaba} sisaldusi (Tabel 2.1). Räniühenditest leidub peamiselt kvartsi ja K-päevakivi ning Ca- ja Mg-silikaate (beliit, merviniit, vilgud), mis osalevad CO₂ mineraliseerimisprotsessides ning annavad materjalile sideainelised omadused. Väävlit sisaldavatest mineraalidest on esindatud anhüidriit ning hannebahhiit (NDS tuhas). Proovides CKD ja E280 on kaltsium peamiselt esindatud kaltsiidina, mistõttu on nende tuhkade CO₂ sidumisvõimekus tõenäoliselt madal. Samuti tuli CKD ja E280 proovide keemilisest analüüsist välja nende madal CaO_{vaba} sisaldus ning võrdlemisi kõrge mineraalse CO₂ sisaldus (Tabel 2.1). ISG sisaldab olulisel määral veeslahustuvaid kloriide (NaCl, KCl ja CaCl(OH)), mis võivad mõjutada graanulite leostuskäitumist ning põhjustada seeläbi kloriidide leostumist ja avaldada negatiivset mõju keskkonnale.

Suurima potentsiaaliga jäätmed CO₂ sidumiseks (Tabel 2.2) on AEF ja ISG mille CaO_{vaba} sisaldus on suurim (10,02-12,00 massi%), vähest potentsiaali omavad tööstusjäätmetest Q, E280 ja CKD, mille CaO_{vaba} sisaldused on madalaimad (0,03-2,01 massi%). CO₂ sisaldus algproovides varieerus vahemikus 3,06-41,12 massi%. CO₂ sisaldus ja CaO_{vaba} sisaldus on omavahel pöörvõrdelises seoses, seega oli CO₂ sisaldus suurim just Q, CKD ja E280 tuhkades (16,83-41,12 massi%). Tööstusjäätmete väävlisisaldus (SO₄²⁻) jäi vahemikku 1,93-2,49 massi%, olles oodatult suurim CKD, ISG ja NDS tuhkel. Tabel 2.2 annab ülevaate tööstusjäätmete elementaarsest koostisest ja Tabel 2.3 kajastab tööstusjäätmete raskmetallide sisaldusi ja ohtlike ainete piirväärtusi pinnases [107].

Tabel 2.2 Tööstusjäätmete keemiline koostis

	ILT	ISG	CKD		AEF	BEF	NDS	E280
CaO_{vaba}	1,2	10,02	2,01	CaO_{vaba}	12	9,76	8,56	0,36
CO₂	3,58	6,35	20,3	CO₂	5,31	3,79	4,26	16,83
Peamised elemendid / massi%								
	ILT	ISG	CKD		AEF	BEF	NDS	E280
Si	6,74	2,67	3,78	Si	11,2	14,46	13,33	12,15
Al	3,94	0,86	1,88	Al	2,91	3,65	1,93	3,08
Ti	1,38	0,4	0,11	Ti	0,32	0,41	0,26	0,32
Fe	2,37	0,63	1,41	Fe	1,87	2,06	1,27	1,9
Mn	0,12	0,05	0,06	Mn	0,04	0,05	0,05	0,04
Ca	22,87	21,3	22,67	Ca	26,62	20,88	25,93	23,93
Mg	1,2	0,9	0,48	Mg	1,47	1,69	2,86	1,19
Na	1,71	7,05	0,2	Na	0,04	0,07	0,12	0,03

Tabel 2.2 Tööstusjäätmete keemiline koostis järg

	ILT	ISG	CKD		AEF	BEF	NDS	E280
Peamised elemendid / massi%								
K	1,63	5,07	12,08	K	1,63	1,87	1,5	1,58
P	0,8	0,25	0,13	P	0,03	0,03	0,04	0,03
S	2,08	3,08	2,55	S	1,44	1,61	3,68	1,95
Cl	3,34	24,11	5,35	Cl	0,46	0,45	0,02	0,5

Tabel 2.3 Tööstusjäätmete raskmetallide sisaldus ja ohtlike ainete sisalduste piirmäärad pinnases

Parameeter	Sihtarv	Piirarv tööstusmaal	Ühik	ISG	ILT	CKD	AEF
Hg	0,5	10	mg·kg ⁻¹	20	0,31	0,18	< 0,1
Cd	1	20	mg·kg ⁻¹	70	8	12	0,45
Pb	50	600	mg·kg ⁻¹	1900	206	1870	70
Cr	100	800	mg·kg ⁻¹	209	678	31	37
Ni	50	500	mg·kg ⁻¹	80	361	18	31
Zn	200	1000	mg·kg ⁻¹	8880	3030	773	< 0,1
Cu	100	500	mg·kg ⁻¹	681	558	31	16
As	20	50	mg·kg ⁻¹	39	3	13	25
Mo	10	200	mg·kg ⁻¹	22	35	4,3	14
Ba	500	2000	mg·kg ⁻¹	751	1560	76	176

Algproovide XRF analüüsist ja keskkonnaanalüüsist (Tabel 2.3) selgus, et suurel määral sisaldavad raskmetalle ISG (Pb, Zn, Cu) ning ILT tuhki (Zn, Cu), ISG puhul ületas raskmetallide sisaldus Hg, Cd, Pb, Zn ja Cu osas piirarvu tööstusmaal. CKD puhul on probleemiks kõrge Pb sisaldus, mis ületas samuti tööstusmaal lubatud väärtust. Cr, Ni, As, Mo ja Ba sisaldus ületas sihtarvu ISG tuhas, Cd ja Zn on probleemiks CKD puhul ning Pb, As ja Mo AEF puhul (Tabel 2.3). Ülejäänud põlevkivituhkade raskmetallide sisaldus on üldjoontes AEF tuhale sarnane (Tabel 2.3). Kõrge raskmetallide sisaldus tööstusjäätmetes (eelkõige Pb ja Cd) tingib ka antud tühkade ohtlikkuse ning vajaduse neile keskkonnasõbralik taaskasutusvõimalus leida.

Tabel 2.4 annab ülevaate pH, EC (elektrijuhtivus), TDS-i (kuivjääk), kloriidi, fluoriidi, sulfaadi ja raskmetallide leostuvuspiirväärtustest standardehitusplokile, püsi-, tava- ja ohtlikule jäätmele (vedeliku ja tahke aine suhe L/S = 10 l·kg⁻¹) [93][108].

Tabel 2.4 Leostuvuspiirväärtused inert-, tava-, ja ohtlikule jäätmele, standardsele ehitusplokile ja uuritavate tööstusjäätmete leostusnäitajad

Parameeter	Ühik	Nõue püsijäätmele (inertjääde)	Nõue tavajäätmele (stabiilne, mitte- reaktiivne)	Nõue ohtlikule jäätmele	Standardne ehitusplokk	ISG	ILT	CKD	AEF
pH	-	6-9				13,3	13,9	13,9	13,5
EC	mS·cm ⁻¹	21,88	93,75	156,25		61,3	17,5	39,3	12,6
TDS (kuivjääk)	g·kg ⁻¹	4	60	100		306	87,9	196	63,1
Kloriid	g·kg ⁻¹	0,8	1,5	25		192,2	16,8	40,8	2,1
Fluoriid	g·kg ⁻¹	0,01	0,15	0,5		< 0,15	0,05	0,26	< 0,03
Sulfaat	g·kg ⁻¹	1	20	50		14,6	10,8	53,2	0,016
Arseen (As)	mg·kg ⁻¹	0,5	2	25	0,03	< 0,005	0,014	0,015	< 0,005
Baarium (Ba)	mg·kg ⁻¹	20	100	300	0,3	29	2,3	5,3	27
Kaadmium (Cd)	mg·kg ⁻¹	0,04	1	5	< 0,01	< 0,003	0,0093	< 0,003	< 0,003
Kroom (Cr)	mg·kg ⁻¹	0,5	10	70	0,2	2,6	17	4	0,07
Vask (Cu)	mg·kg ⁻¹	2	50	100	< 0,1	4,1	0,2	< 0,01	< 0,01
Elavhõbe (Hg)	mg·kg ⁻¹	0,01	0,2	2	0,01	0,21	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Molübdeen (Mo)	mg·kg ⁻¹	0,5	10	30	0,5	4,5	1,8	2,5	0,3
Nikkel (Ni)	mg·kg ⁻¹	0,4	10	40	< 0,06	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Plii (Sn)	mg·kg ⁻¹	0,5	10	50	0,01	700	4,7	22	0,22
Tsink (Zn)	mg·kg ⁻¹	4	50	200	0,03	130	6,2	0,5	0,09

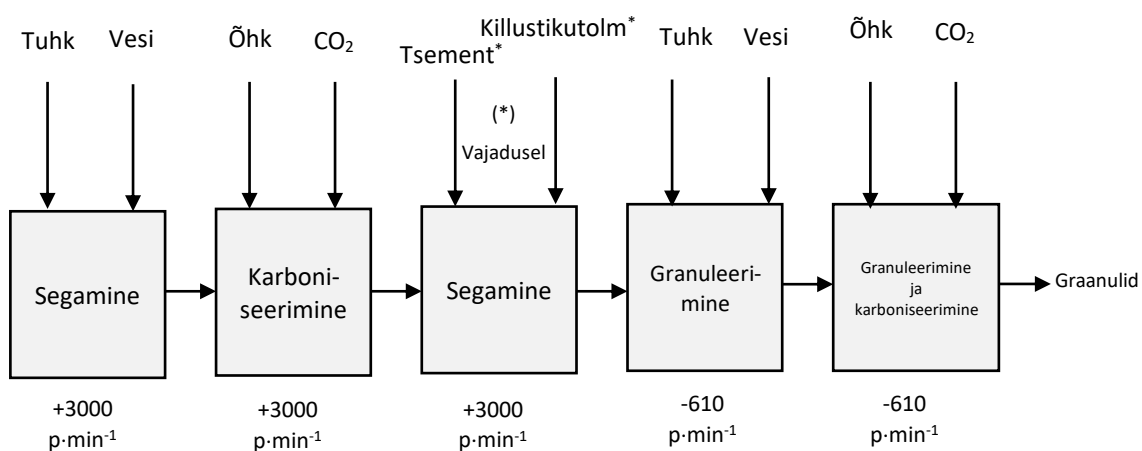
Tööstusjäätmete leostuvusnäitajad on mõningaseks probleemiks kõikide uuritavate proovide puhul, eelkõige iseloomustab kõiki proove kõrge pH väärtus ($\text{pH} > 12$) (Tabel 2.4). Kloriidi, Pb ja TDS-i leostumine ületas ohtlikele jäätmetele seatud normid ning Hg ja Cr, Zn, Cu, Mo ja Ba leostumine inertmaterjalile seatud normid ISG puhul. ILT-s ületas TDS, kloriidi, floriidi, sulfaadi, Pb, Cr Zn ja Mo leostumine inertmaterjalile seatud limiidi. CKD puhul on probleemiks kloriidi, sulfaadi, aga ka TDS-i leostumine üle ohtlikele jäätmetele lubatud normi, samas kui tavajäätmete limiidi ületab floriidi, Pb, Cr ja Mo leostumine. Põlevkivituhad on kõige vähem ohtlikud, AEF puhul ületab inertjäätmete limiidi TDS-i, kloriidi ja Ba leostumine. Võrreldes tööstusjäätmete leostusnäitajaid nõuetega standardsele ehitusplokile selgub, et raskmetallide sisaldus on kõigil uuritavatel proovidel lubatust väiksem As, Cd ja Ni osas ning Ba, Pb, Sn ja Zn osas ületavad kõik tööstusjäätmed lubatud väärtust. Cr leostumine on probleemiks ISG, ILT ja CKD puhul, Cu leostumine ISG ja ILT puhul, Hg leostumine ISG puhul ja Mo leostumine ISG, ILT ja CKD puhul.

2.3 Metoodika, aparatuur

Protsessil on kolm põhietappi, millest kaks esimest – karboniseerimine ja granuleerimine viidi läbi samas seadmes – Eirich Intensive Mixer EL1 tüüpi laboratoorses mikser-granulaatoris ($V = 1 \text{ L}$).

Joonis 2.2 annab ülevaate granuleerimis-karboniseerimiskatse põhimõttelisest skeemist, nimelt katse koosneb kolmest etapist:

1. Segamine, hüdratiseerimine ning karboniseerimine
2. Karboniseerimine koos granuleerimisega
3. Graanulite järelküpsemine laboritingimustes



Joonis 2.2 Granuleerimis-karboniseerimiskatse põhimõtteline skeem

Järgnevalt kirjeldatakse lähemalt katsete läbiviimist. Esimeses faasis töötab mikser-granulaator segamisrežiimis +3000 pööret minutis (päripäeva) ning segamispanni pöörlemiskiirus on kogu katse vältel 85 pööret minutis (päripäeva). Granuleerimisaparaati lisatakse ~ 200 g tuhka või tuhkade segu ja vastavalt tuhale sobiv kogus vett ning segatakse ühtlaseks massiks 2 minuti jooksul. Edasi juhitakse aparaati 30 minuti jooksul mudelsuitsugaas – CO₂ ja õhu segu (20 mahu% CO₂ õhus) kuluga 100 L·h⁻¹.

Teises faasis peale 30 minuti möödumist muudetakse segaja suund vastupidiseks ning pöörlemiskiirus 610 pöördeni minutis (vastupäeva). Järgnevalt lisatakse vesi (vedelik/tahke suhe varieerus vahemikus 0,2-0,5 w/w (mass/mass)) ja vajadusel tsement (kuni 10 massi%) ning lubjakivisõelmed (kuni 30 massi%). Olles saanud sobiva kuju ning suurusjaotusega graanulid juhitakse granulaatorisse taas mudelsuitsugaas ning 20 minuti möödumisel on graanulid valmis aparaadist väljavõtmiseks. Keemilise analüüsi (CaO_{vaba} ja süsiniku sisalduse (TC)) tarbeks kuivatatakse osa graanulitest (10 g) 105°C juures 3 tundi. Keemilised analüüsid teostati koheselt peale kuivatamist.

Kolmandas etapis järelvalmivad graanulid nädala jooksul laboritingimustes õhu käes, toatemperatuuril. Peamine CO₂ sidumine toimub I ning II etapis, kuid mõnevõrra seotakse CO₂ ka hilisemas küpsemisfaasis. Nädala möödumisel määratakse graanulite suurusjaotus sõelanalüüsiga, seejärel erinevate fraktsioonide tugevus, tihedus ning teostatakse leostuskatsed.

2.4 Katsetingimused ja meetodika

2.4.1 Sõelanalüüs

Produkti sõelanalüüs teostati katsesõeladega, mille ava mõõtmed olid 10 mm, 7 mm, 5 mm, 4 mm, 3 mm, ja 2 mm. Mehaanilise raputamise tulemusena saadakse graanulite fraktsioonid > 10 mm, 7-10 mm, 5-7 mm, 4-5 mm, 3-4 mm, 2-3 mm, < 2 mm. Teades proovi algset massi ja fraktsioonide masse arvutati iga fraktsiooni massiprotsent granulaadi üldmassist (Valem 2.1).

$$\text{fraktsiooni massi\%} = \frac{m_{\text{sõelal}}}{m_{\text{granulaat}}} \times 100 \% \quad (2.1)$$

kus *fraktsiooni massi%* – tekkinud fraktsiooni mass granulaadi kogumassist, %

m_{sõelal} – vastava suurusega graanulite mass sõelal, g

m_{granulaat} – granulaadi kogumass (kõik fraktsioonid), g

2.4.2 Tugevus ja näivtihedus

Graanulite tugevus ja näivtihedus määrati nii enne kui ka pärast leostust. Graanulite survetugevus määrati Brookfield CT3 25K Texture Analyser seadmega, vastavalt standardile EN 1097-11:2013 [109]. Purustav jõud (N) fikseeriti vahetult enne graanuli esmast purunemist. Tugevus määrati fraktsioonidele, mida tekkis kõige rohkem (4-10 mm) ning igast fraktsioonist testiti vähemalt 10 graanulit ning survetugevus ja keskmine survetugevus leiti valemite 2.2 ja 2.3 abil. Uuritud segu graanulite keskmine survetugevus määrati analoogselt valemile 2.3.

$$\sigma_c = \frac{F_c}{A_m} = \frac{F_c}{\left(\frac{\pi}{4} d_m^2\right)} \quad (2.2)$$

kus σ_c – survetugevus, MPa

F_c – purustav jõud, N

A_m – graanuli keskmine pindala, mm²

d_m – graanuli keskmine diameeter, mm

$$\sigma_{keskm} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n}{n} \quad (2.3)$$

kus σ_{keskm} – keskmine survetugevus, MPa

$\sigma_1 \dots \sigma_n$ – määratud survetugevus üksikproovile, MPa

n – katsete arv

Survetugevuse muutus leostuskatsel arvutati valemiga 2.4.

$$\text{Survetugevuse muutus} = \frac{(\sigma_{pl} - \sigma)}{\sigma} \times 100 \% \quad (2.4)$$

kus *Survetugevuse muutus* – survetugevuse muutus leostuskatsel, %

σ_{pl} – 4-10 mm graanulite keskmine survetugevus peale leostust, MPa

σ – 4-10 mm graanulite keskmine survetugevus enne leostust, MPa

Graanuli näivtihedus määrati 7-28 päeva peale graanulite valmistamist Mettler Toledo AC204 seadmega vastavalt standardile EN 1097-6:2013 [110]. Tihedus määrati fraktsioonidele 5-10 mm ning igast fraktsioonist testiti vähemalt 3 graanulit. Tiheduse muutus leostuskatsel leiti valemiga 2.5.

$$\text{Näivtiheduse muutus} = \frac{(\rho_{pl} - \rho)}{\rho} \times 100 \% \quad (2.5)$$

kus *Näivtiheduse muutus* – näivtiheduse muutus leostuskatsel, %

ρ_{pl} – 5-10 mm graanulite näivtihedus peale leostust, g·cm⁻³

ρ – 5-10 mm graanulite näivtihedus enne leostust, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

2.4.3 Poorsus

Poorsuse leidmiseks mõõdetakse kõrgrõhu all töötava elavhõbeda intrusiooniga porosimeetriga (Quantachrome Poremaster 60-17) graanuli pooride suurusjaotus (poorsusjaotus) ja arvutatakse tihedus ja poorsus teades proovi massi, elavhõbeda (Hg) tihedust, pooridesse mahtunud Hg ja proovi ruumala (Valem 2.6).

$$\phi = \frac{V_{\text{poorid}}}{V_{\text{proov}}} \times 100 \% \quad (2.6)$$

kus ϕ – poorsus, %

V_{poorid} – pooride ruumala proovis, cm^3

V_{proov} – proovi ruumala, cm^3

2.4.4 Leostus

Veeslahustuvate ühendite leostumiseks viidi läbi leostuskatsed tasakaalusüsteemidele tuhk-vesi ja graanul-vesi 50 mL õhukindlate korkidega varustatud tsentrifuugtuubides 25°C juures atmosfäärirõhul standardi EVS-EN 12457-2:2003 kohaselt materjalide enda pH juures [111]. Leostuskatse viidi läbi vedelik/tahke suhtega 10/1, kaaludes 5 g tuhka või graanuleid ja lisades 50 mL destilleeritud vett (elektrijuhtivus $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ning asetati 24 tunniks leostuma pöörlevasse loksutusseadmesse GLF 3025 kiirusel $38 (\pm 2)$ pööret minutis. Süsteemide valmistamiseks kasutati kaalusid Precisa 125ASCS.

2.4.5 Süsteemi pH ja elektrijuhtivus

Kohe peale leostust määrati leovee pH Mettler Toledo SevenGo pH seadmega ja elektrijuhtivus Mettler Toledo SevenGo Duo Pro seadmega. Seadmed kalibreeriti enne mõõtmist standardlahustega, mille pH oli 4,00; 7,00 ja 9,00 ja elektrijuhtivus $12,88 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.4.6 Anioonid (SO_4^{2-} ja Cl^-)

Sulfaatse väevli (SO_4^{2-}) ja kloriidiooni (Cl^-) määramiseks kasutati spektrofotomeetrit Lovibond Spectro Direct PV002107. SO_4^{2-} määrati Barium Sulfate – Turbidity meetodil (määramispiir 2-100

mg·l⁻¹) ja Cl⁻ määrati Silver Nitrate – Turbidity meetodil (määramispiir 0,5-25 mg·l⁻¹). Vajadusel tehti algproovist 50 või 100 kordset lahjendused, et mahtuda määramisvahemikku.

2.4.7 Massikadu leostusel

Teades graanulite massi enne ja peale leostust saab leida nende vahest massikao (Valem 2.7).

$$\text{massikadu} = \frac{(m - m_{pl})}{m} \times 100 \% \quad (2.7)$$

kus *massikadu* – massi vähenemine leostuskatsel, massi%

m – graanulite mass enne leostuskatset, g

m_{pl} – graanulite mass peale leostust, g

2.4.8 Mikrostruktuur ja elementaarne koostis

Graanulite mikrostruktuur, tekkinud kihid ja elementaarne koostis määrati skaneeriva elektronmikroskoopia ja energiadispersiivse röntgenspektroskoopia meetodil (SEM-EDS) kasutades Zeiss EVO MA15 mikroskoopi, mis oli varustatud INCA Energy 350 analüsaatoriga. Analüüsitud proovidele valiti 6 röntgenspektrit erinevatest asukohtadest ja tulemustest võeti keskmine, elemendi sisaldus on leitud kasutades valemit 2.8.

$$\text{elemendi sisaldus} = \frac{m_{el}}{m_{proov}} \times 100 \% \quad (2.8)$$

kus *elemendi sisaldus* – keemilise elemendi sisaldus, massi%

m_{el} – keemilise elemendi mass, g

m_{proov} – proovi mass, g

2.5 Katsetulemused, analüüs

2.5.1 Uuritud süsteemide koostis

Uuritud süsteemide koostis on esitatud Tabel 2.5 ja Tabel 2.6, kus graanulite tähis on otseses seoses selle koostisega.

Tabel 2.5 Põlevkivituha AEF baasil ja ilma põlevkivituhatata valmistatud granuleeritavad süsteemid

Graanulid	ILT / massi%	ISG / massi%	AEF / massi%	CKD / massi %	Q / massi %	CEM / massi %
100ISG	-	100	-	-	-	-
95ISG/5CEM	-	95	-	-	-	5
65ISG:ILT/Q/5CEM	24	41	-	-	30	5
60ISG:ILT/Q/10CEM	22	38	-	-	30	10
1ISG:ILT/94AEF/5CEM	0,37	0,63	94	-	-	5
1ISG:ILT/89AEF/10CEM	0,37	0,63	89	-	-	10
1ISG: ILT/64AEF/Q/5CEM	0,37	0,63	64	-	30	5
1ISG:ILT/59AEF/Q/10CEM	0,37	0,63	59	-	30	10
5ISG:ILT/90AEF/5CEM	1,85	3,15	90	-	-	5
5ISG:ILT/85AEF/10CEM	1,85	3,15	85	-	-	10
5ISG:ILT/60AEF/Q/5CEM	1,85	3,15	60	-	30	5
5ISG:ILT/55AEF/Q/10CEM	1,85	3,15	55	-	30	10
15ISG/61AEF/15CKD/9CEM	-	15	61	15	-	9
11ISG/43AEF/11CKD/Q/5CEM	-	11	43	15	30	5

Tabel 2.6 Põlevkivituhkade BEF, NDS ja E280 baasil valmistatud granuleeritavad süsteemid

Graanulid	ILT / massi %	ISG / massi%	BEF / massi%	NDS / massi%	E280 / massi%	CKD / massi%	Q / massi%	CEM / massi%
15ISG/60BEF/15CKD/ 10CEM	-	15	60	-	-	15	-	10
14ISG/57BEF/14CKD/ 15CEM	-	14	57	-	-	14	-	15
14ISG/57NDS/14CKD /15CEM	-	14	-	57	-	14	-	15
11ISG/43E280/11CK D/Q/5CEM	-	11	-	-	43	11	30	5
11ISG/43NDS/11CKD /Q/5CEM	-	11	-	43	-	11	30	5
16ISG/63E280/16CK D/5CEM	-	16	-	-	63	16	-	5
15ISG/60E280/15CK D/10CEM	-	15	-	-	60	15	-	10

Nt graanuli 1ISG:ILT/59AEF/Q/10CEM puhul on graanuli koostis 1 massi% lru olmejäätmete põletamisel tekkiva suitsugaaside pesujäägi (ISG) ja lru lendtuha (ILT) segu (vahekorras 0,37 massi% ILT ja 0,63 massi% ISG), 59 massi% Auvere põlevkivi põletamisel tekkivat lendtuhka, Q tähistab killustikutolmu, mida kõigil juhtudel kui vastav märges esineb, on lisatud 30 massi% ja 10 massi% AS

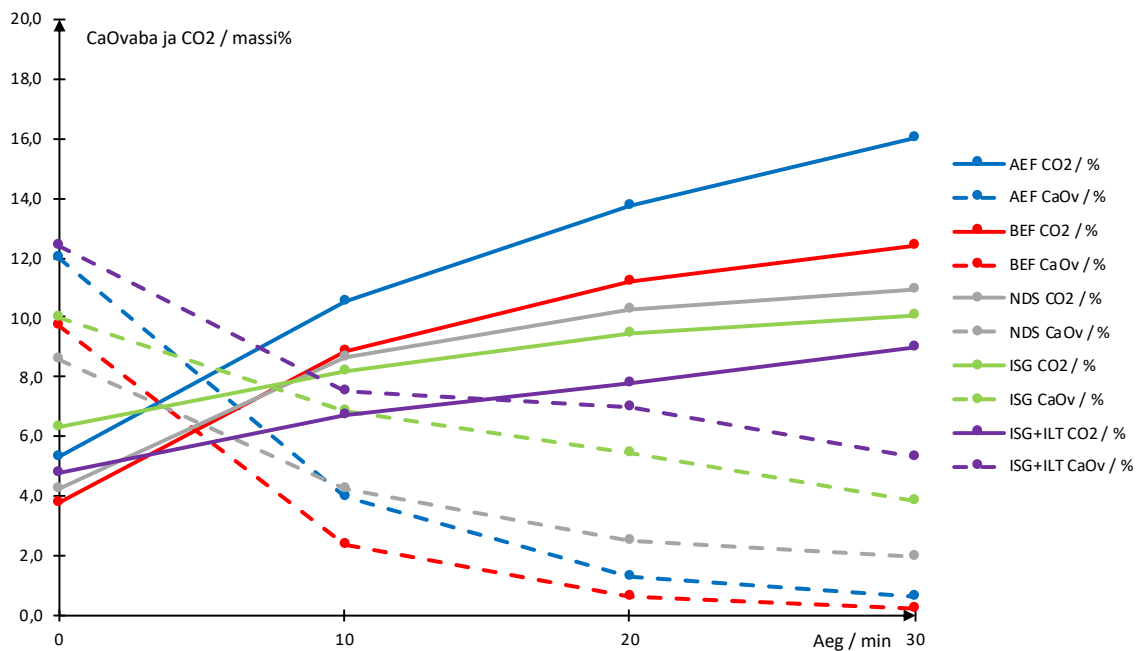
Kunda Nordic Tsemendi portlandtsementi (CEM I 42,5R). Joonis 2.3 kujutab erinevatest segudest valmistatud graanuleid.



Joonis 2.3 Segust 95ISG/5CEM, 15ISG/61AEF/15CKD/9CEM ja 5ISG:ILT/85AEF/10CEM valmistatud graanulid

2.5.2 Tööstusjätmete CO₂ sidumisvõime

Tööstusjätmete CO₂ sidumisvõimekus sõltub peamiselt karboniseeritava materjali CaO_{vaba} sisaldusest, mis antud töös kasutatud materjalide puhul on suhteliselt kõrge (8,56-12,00 massi%) Narva elektrijaama tuhkades (AEF, BEF, NDS) ning ISG-s, kuid praktiliselt puudub ILT-s, CKD-s ja Enefit280 tuhas (E280) (Tabel 2.1). Granuleerimis-karboniseerimiskatse jooksul muutub tahkes faasis sisalduva CaO_{vaba} arvelt CO₂ sisaldus. Joonis 2.4 annab ülevaate CO₂ ja CaO_{vaba} muutusest katse jooksul.



Joonis 2.4 CO₂ ja CaO_{vaba} muutus katse jooksul

Katsete käigus täheldati (Joonis 2.4), et tuhad sidusid karboneerimisfaasis (poolkuiv režiim, vedelik/tahke = 0,2-0,5 w/w) neis sisalduva CaO_{vaba} arvel katseadmesse juhitud mudelgaasis sisalduva CO_2 (kulu = $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 20 mahu% CO_2 ja 80 mahu% õhk) ning seetõttu proovis sisalduva mineraalse CO_2 hulk suurenes. 30 minuti möödumisel oli praktiliselt kogu CaO_{vaba} seotud ning selle tulemusena tekkinud CaCO_3 . Erandiks olid ISG+ILT, ISG ja NDS, mis sisaldasid 30 minuti möödumisel vastavalt 5,3 massi%, 3,87 massi% ja 1,96 massi% CaO_{vaba} . Need tuhad olid CO_2 suhtes vähem reaktiivsed, kuna tuhk aglomeerus juba esimese karboniseerimisetapi alguses (Joonis 2.2) ning see takistas edasist CO_2 difusiooni. Lisaks CaO_{vaba} jt mineraalide sisaldusele mängivad karboniseerimisprotsessi edukuses rolli ka materjali füüsikalised näitajad. NDS tuha puhul jäid CO_2 sidumisnäitajad madalamaks selle tuha madala BET eripinna tõttu, mis ei soosi karboniseerimisreaktsioone ning seetõttu kapseldus CaO_{vaba} tuhaosakeste sisse ja polnud CO_2 -le ligipääsetav (Tabel 2.1 ja Joonis 2.4). Lisaks joonistub ka selgelt välja, et mida suurem on algne CaO_{vaba} sisaldus, seda suurem hulk CO_2 katse käigus seotakse ning katse lõppedes on ka produktis karbonaatide sisaldus kõrgem. Tabel 2.7 annab ülevaate granuleeritud segude maksimaalsest võimalikust mineraalse CO_2 sisaldusest (massi%) (Valem 1.9), segude CaO_{vaba} vähenemisest katse jooksul (massi%), segude CO_2 sidumisaste (ehk palju seoti katse käigus maksimaalsest võimalikust) (massi%) (Valem 1.8) ja seotud CO_2 kogus kilogrammides 1 tonni jäätme kohta (Valem 1.9).

Tabel 2.7 Uuritud süsteemide CO_2 sidumisnäitajad

Koostis / massi%	$\text{CO}_{2\text{max}}$ / massi%	CaO_{vaba} vähenemine / massi%	SA_{CO_2} / massi%	kg CO_2 1 t jäätme kohta
100ISG	16,38	63,37	56,49	45,62
95ISG/5CEM	17,09	61,20	49,87	39,71
65ISG:ILT/Q/5CEM	26,95	52,82	74,11	54,45
60ISG:ILT/Q/10CEM	27,47	49,82	61,58	23,42
1ISG:ILT/94AEF/5CEM	20,51	91,96	71,36	85,52
1ISG:ILT/89AEF/10CEM	21,04	87,83	69,87	88,31
1ISG:ILT/64AEF/Q/5CEM	26,85	92,60	82,93	67,78
1ISG:ILT/59AEF/Q/10CEM	27,36	89,81	82,02	71,67
5ISG:ILT/90AEF/5CEM	20,52	90,79	68,83	80,96
5ISG:ILT/85AEF/10CEM	21,69	86,90	70,04	93,82
5ISG:ILT/60AEF/Q/5CEM	26,86	91,65	81,91	65,71
5ISG:ILT/55AEF/Q/10CEM	27,29	85,92	80,75	64,72
15ISG/61AEF/15CKD/9CEM	20,77	87,68	72,08	80,28
11ISG/43AEF/15CKD/Q/5CEM	25,17	88,22	79,79	49,08

Tabel 2.8 Uuritud süsteemide CO₂ sidumisnäitajad järg

Koostis /massi%	CO ₂ _{max} / massi%	CaO _{vaba} vähenemine / massi%	SA _{CO₂} / massi%	kg CO ₂ 1 t jäätme kohta
15ISG/60BEF/15CKD/10CEM	17,00	84,59	66,50	60,63
14ISG/57BEF/14CKD/15CEM	17,42	82,08	63,31	50,21
14ISG/57NDS/14CKD/15CEM	20,59	47,59	62,90	44,40
11ISG/43NDS/11CKD/Q/5CEM	26,46	62,61	79,48	24,91
11ISG/43E280/11CKD/Q/5CEM	27,38	77,25	83,52	16,86
16ISG/63E280/16CKD/5CEM	21,44	71,52	79,25	33,87
15ISG/60E280/15CKD/10CEM	21,62	62,02	75,48	33,46

Granulaatide CO₂ sidumisaste (SA_{CO₂}) jäi vahemikku 56,53-84,52 massi% (Tabel 2.7), olles väiksem nendel segudel, mis sisaldasid suurel hulgal (> 60 massi%) Iru olmejäätmete põletustuhkaid (ISG, ILT). Segugraanulite koostises oli ISG kaasamine vähesel määral mõistlik, et vähendada jäätme ohtlikkust, kapseldades lahustuvad soolad (kaltsiumhüdrosükloriid, naatriumkloriid, kaltsiumkloriid) (Joonis 2.1) ja raskmetallid (Tabel 2.2) graanuli maatriksisse. Samuti on ISG kaasamine majanduslikult kasumlik, kuna taaskasutamine võimaldab vähendada keskkonnatasusid, mis antud tuha puhul on tema ohtlikkuse tõttu väga kõrged.

Uuritud segude CO₂ sidumismahukus varieerus vahemikus 16,86-93,82 kg CO₂ 1 t jäätmete kohta (Tabel 2.7), olles suurim segudel, mis sisaldasid suurel hulgal põlevkivituhka AEF (> 85 massi%). Kõrge CO₂ sidumisastmega kaasnes ka märgatav CaO_{vaba} vähenemine, maksimaalselt suutsid CaO_{vaba} CO₂ sidumiseks ära kasutada põlevkivituhka AEF ja BEF sisaldavad segud. CKD ja killustikutolm on karboniseerimise seisukohalt neutraalsed lisandid. E280 tuhka ei oma suurt potentsiaali CO₂ sidujana, kuna sisaldab suurel hulgal lagunemata karbonaate (eelkõige kaltsiiti) (Joonis 2.1) ja CaO_{vaba} sisaldus on madal (Tabel 2.1). Põlevkivituhkadest on karboniseerimiseks sobivaimad seega AEF ning BEF (Tabel 2.7).

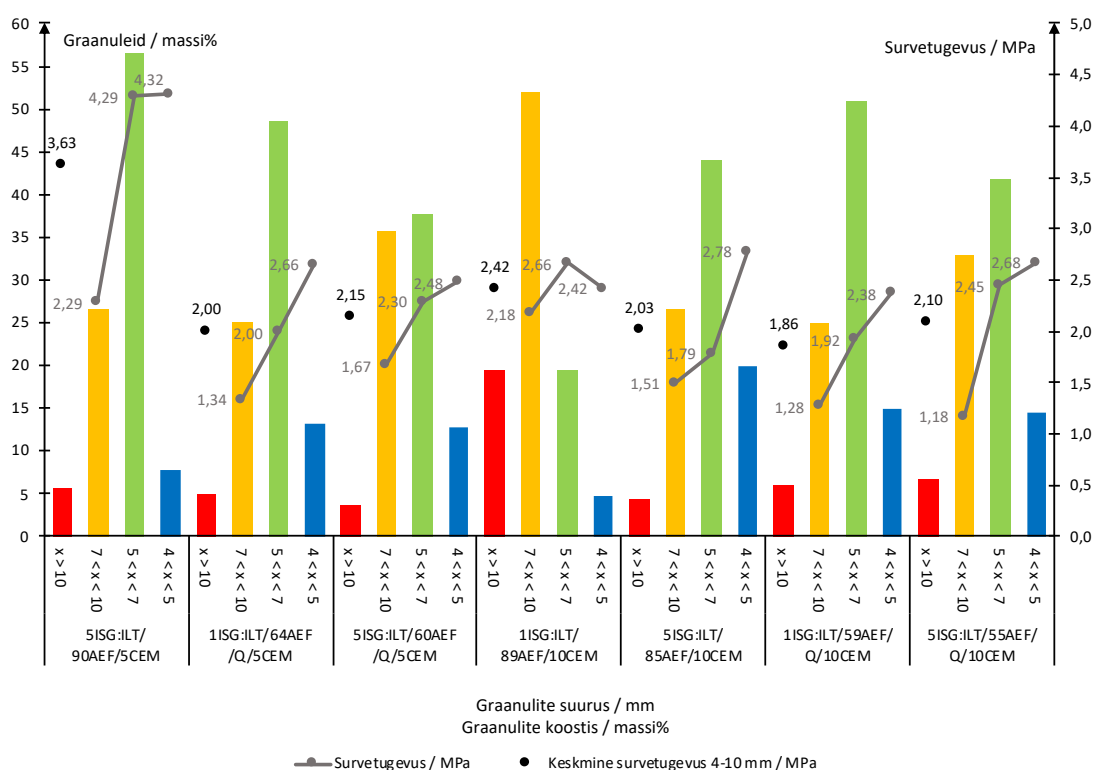
Tuhkade CO₂ sidumisaste on kooskõlas varasemate uuringutega, mille kohaselt MSWI tuhkade sidumisaste 20 mahu% CO₂ sisaldusega suitsugaasi kasutamisel on 8-12 massi% ja põlevkivituhkade sidumismahukus 100-160 kg CO₂ 1 tonni tuha kohta [10][112]. Tsemendi lisamisega segudesse kaasnes CO₂ sidumisastme vähenemine, kuna sidumisastme arvutamisel on arvestatud ka tsemendimineraale, mis samuti seovad karboniseerimisel CO₂. CO₂ sidumisastme vähenemine võis olla tingitud sellest, et tsemendi lisamisel tekkinud tugev graanuli väliskiht takistas karboniseerimist järgmises etapis (Joonis 2.2) või tsemendis sisalduvaid mineraalid ei jõudnud 20 minuti jooksul täielikult CO₂-ga reageerida, kuna tsemendi koostises olevate mineraalide (silikaatide) reaktsioon

CO₂-ga (Võrrandid 1.5-1.7) võrreldes jäätmetes sisalduva CaO_{vaba}-ga on oluliselt aeglasem protsess. Lisaks takistas graanulite moodustumine reaktantide liikuvust.

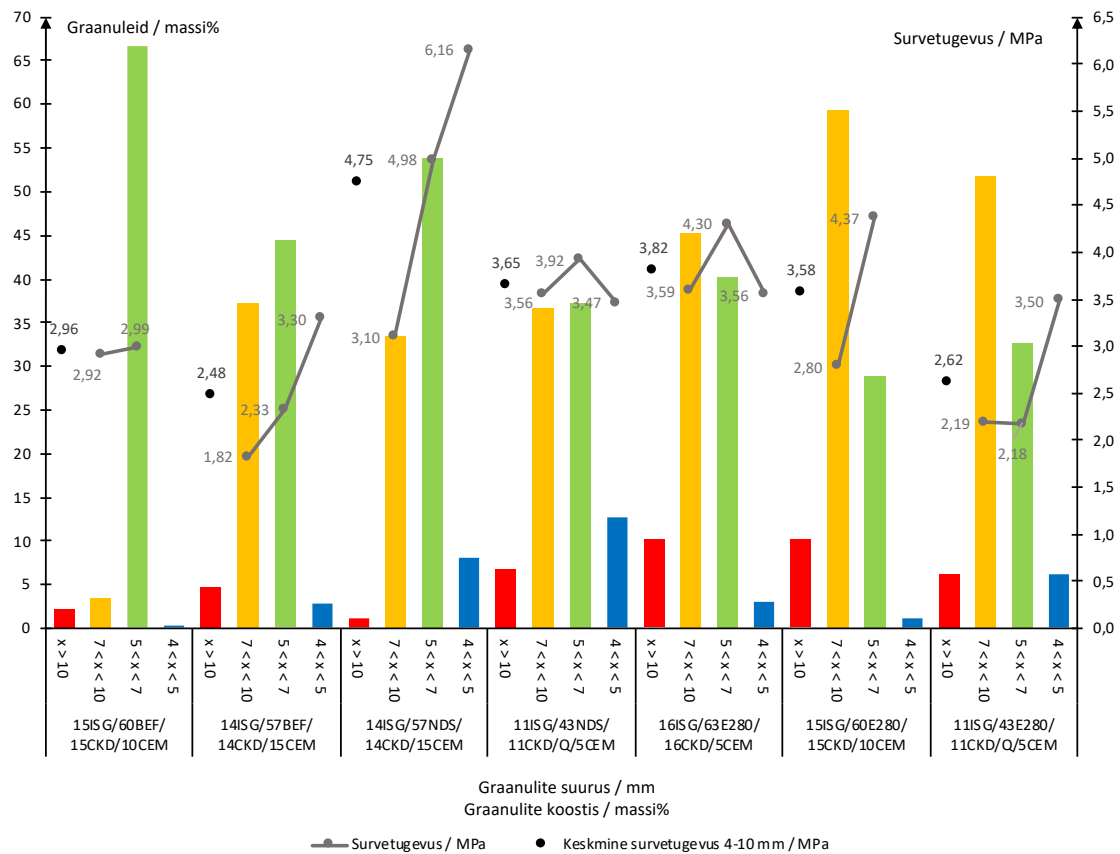
2.5.3 Tekkinud graanulite suurusjaotus ja survetugevus

Joonis 2.5, Joonis 2.6 ja Joonis 2.7 annavad ülevaate granulaadi protsentuaalsest suurusjaotusest (Valem 2.1), tekkinud fraktsioonide keskmistest survetugevustest ja vastava segu 4-10 mm graanulite keskmisest survetugevusest (Valemid 2.2 ja 2.3).

Põlevkivituha AEF baasil valmistatud graanulid olid suuruses 5-7 mm ja 7-10 mm, välja arvatud segu 1ISG:ILT/89AEF/10CEM puhul, millel tekkis protsentuaalselt suurim hulk graanuleid vahemikus 7-10 mm ja üle 10 mm. Graanulite 4-10 mm keskmised survetugevused jäid vahemikku 1,86-3,63 MPa ja survetugevus fraktsioonide kaupa suurenes graanuli suuruse vähenedes, välja arvatud segu 1ISG:ILT/89AEF/10CEM puhul, mille survetugevus oli suurim fraktsioonil 5-7 mm (Joonis 2.5). Survetugevust suurendas nii tsemendi kui ka põlevkivituha kõrgem sisaldus.

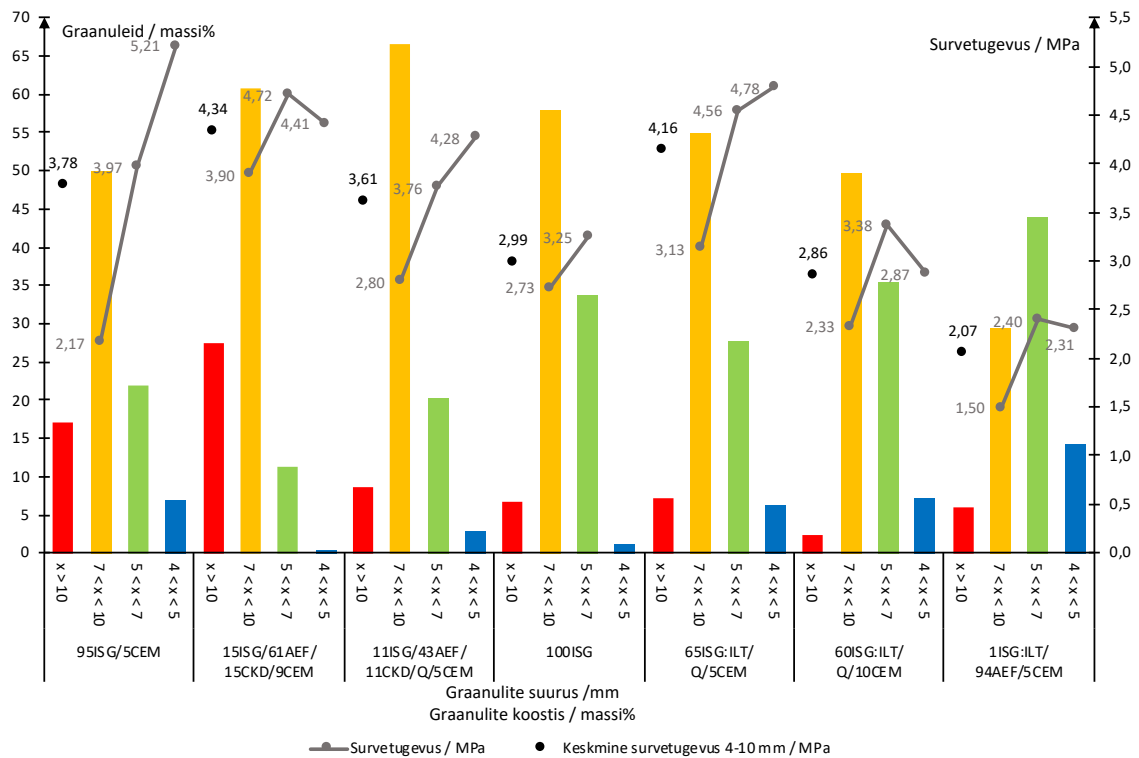


Joonis 2.5 Põlevkivituha AEF baasil valmistatud graanulite suurusjaotus ja survetugevus



Joonis 2.6 Põlevkivituhkade BEF, NDS ja E280 baasil valmistatud graniidite suurusjaotus ja survetugevus

Põlevkivituhkade BEF, NDS ja E280 baasil valmistatud graniidid olid peamiselt suuruses 5-7 mm ja 7-10 mm. Graniidite 4-10 mm keskmised survetugevused jäid vahemikku 2,48-4,75 MPa ja survetugevus fraktsioonide kaupa suurenes graniidite suuruse vähenedes, välja arvatud segude 11ISG/43NDS/11CKD/Q/5CEM, 16ISG/63E280/16CKD/5CEM ja 11ISG/43E280/11CKD/Q/5CEM puhul, mille survetugevus oli suurim fraktsioonil 5-7 mm (Joonis 2.6).



Joonis 2.7 Graanulite suurusjaotus ja survetugevus – ISG osakaalu mõju hindamine

Prüüetustuha ISG osakaalu mõju uurimine näitas, et uuritud segude graanulid olid peamiselt suurusega 7-10 mm ja 5-7 mm, välja arvatud segu 15ISG/61AEF/15CKD/9CEM puhul, mille puhul tekkisid graanulid peamiselt vahemikus 7-10 mm ja üle 10 mm (Joonis 2.7). Graanulite 4-10 mm keskmised survetugevused jäid vahemikku 2,07-4,34 MPa ja survetugevus fraktsioonide kaupa suurenes graanuli suuruse vähenedes segude 95ISG/5CEM, 11ISG/43AEF/11CKD/5CEM ja 65ISG:ILT/Q/5CEM puhul ja oli suurim, võrreldes teiste fraktsioonidega, fraktsioonil 5-7 mm segude 15ISG/61AEF/15CKD/9CEM, 60ISG:ILT/Q/10CEM ja 1ISG:ILT/94AEF/5CEM puhul. Tsemendi lisamine suurendab graanulite survetugevust, kuid olmejäätmete põletustuhkade (ISG, ILT) sisaldus ei avalda ühest mõju graanuli survetugevusele, vaid oluline on erinevate tööstusjäätmete koosmõju.

Graanuleid tekkis enim suurusvahemikus 4-10 mm (Joonis 2.5, Joonis 2.6 ja Joonis 2.7). Tekkiva graanuli suurust ning tugevust oli raske ette ennustada, kuna protsessi mõjutasid väga paljud parameetrid (materjali füüsikalised-keemilised omadused, lisatud vee ning tsemendi sisaldus ning protsessi parameetrid, nt granulaatori pöörlemiskiirus). Granulaatide suurust on võimalik optimeerida granulaatori pöörlemiskiiruse muutmisega – kõrgemate pöörlemiskiiruste kasutamine võimaldab saada väiksemaid graanuleid kitsamas suurusvahemikus ning samuti mõjutab lisatava vee hulk graanulite suurusjaotust [113].

Graanuleid iseloomustas korrapärane kuju, mis andis graanulitele ka kõrgema survetugevuse. Antud töö raames valmistatud graanulite keskmised survetugevused (4-10 mm) jäid vahemikku 1,68-4,75 MPa. NDS tuhk andis segude koostises hoolimata oma aeglasest kivinemisdünaamikast teiste põlevkivituhkade baasil valmistatud segudega võrreldavaid või isegi kõrgemaid survetugevusi (Joonis 2.6, Joonis 2.5 ja Joonis 2.7) [114].

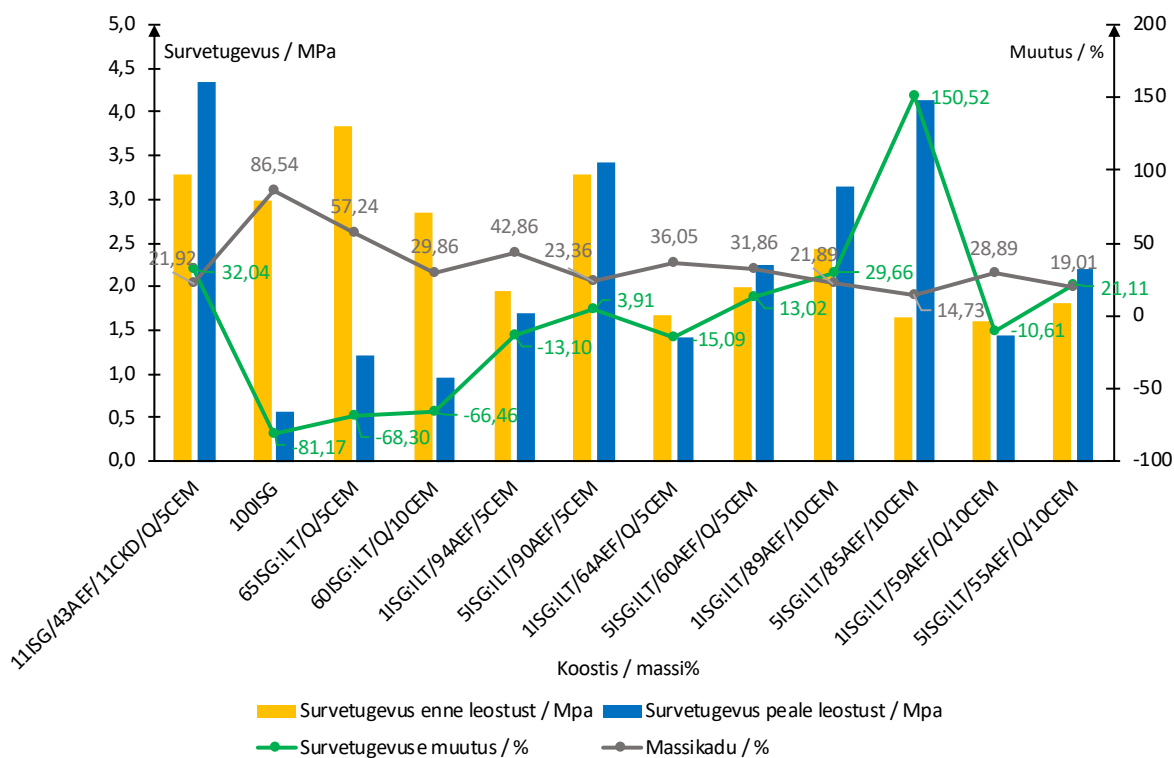
Tsemendi lisamine segudesse pidi eeldatavalt tõstma graanulite tihedust ja survetugevust ning tsemendi lisamine 5 massi% ulatuses andis märgatava kasvu survetugevuses, nt võrreldes segusid 100ISG ja 95ISG/5CEM (Joonis 2.7), mille puhul kasvas survetugevus 2,99 MPa-lt 3,78 MPa-ni. Tsemendi lisamine 9-10 massi% ulatuses andis varieeruvaid tulemusi (Joonis 2.5, Joonis 2.6 ja Joonis 2.7) ning tsemendi lisamine üle 10 massi% märgatavat kasvu survetugevuses ei andnud võrreldes segusid 15ISG/60BEF/15CKD/10CEM ja 14ISG/57BEF/14CKD/15CEM (Joonis 2.6), mille puhul oli 15 massi% tsemendi sisaldusega graanulitel madalam keskmine survetugevus (2,48 MPa) kui 10 massi% tsemendi sisaldusega graanulitel (2,96 MPa). Tsemendi koguse suurendamisel tuleb arvestada ka graanulite hinna kasvuga, seega pole üle 10 massi% tsemendi lisamine mõistlik, kui see ka survetugevust märgatavalt ei mõjuta. Survetugevuse kasv ei lähtunud alati suuremast tsemendi sisaldusest, seega võib eeldada, et lisaks sideaine kivinemisele mängivad survetugevuse kasvul rolli ka teised mehhanismid, nt C-H-S taolise geeli ja kaltsiidi moodustumine karboniseerimise ning järelküpsemise käigus, C-H-S taolise geeli moodustumine tsemendi reageerimisel jäätmetes sisalduvate silikaatidega ning hüdratsiooni- ja putsolaansed reaktsioonid aitavad samuti kaasa graanulite survetugevuse tõusule [42][116][117].

Tekkivate graanulite mikrostruktuuri omapärad sh pooride ja pragude esinemine (Joonis 2.18) avaldavad samuti negatiivset mõju produkti survetugevusele. Pooride ning pragude teke võib olla põhjustatud ISG tuha kõrgest lahustuvate kloriidide sisaldusest, mis hüdratiseerudes paisuvad [118]. Pragude teke on seotud nii iseenesliku kahanemisega kivinemisel, hüdratsioonil eralduva soojusega, materjalide kõrge veeimavusega, kui ka suure ruumalaga leeliselise silikageeli moodustumise tõttu amorfsete silikaatide (Joonis 2.1) reageerimisel leelistega tsemendis [119][120][121][122].

Killustikutolmu (lubjakivi söelmete) (30 massi% ulatuses) lisamine vähendas granulaatide survetugevust (Joonis 2.5, Joonis 2.6 ja Joonis 2.7), mis võis olla põhjustatud sideainelistest faasidest (nt CaO_{vaba}) sisalduse vähenemistest granulaadi üldmassi kohta, kuna killustikutolm sisaldas vaid 0,03 massi% CaO_{vaba} (Joonis 2.1) [117]. Seega ei pidanud paika eeldus, et killustikutolmu lisamine annab granulaatidele kõrgema survetugevuse. Olmejäätmete põletustuhkade (ISG, ILT) sisaldus

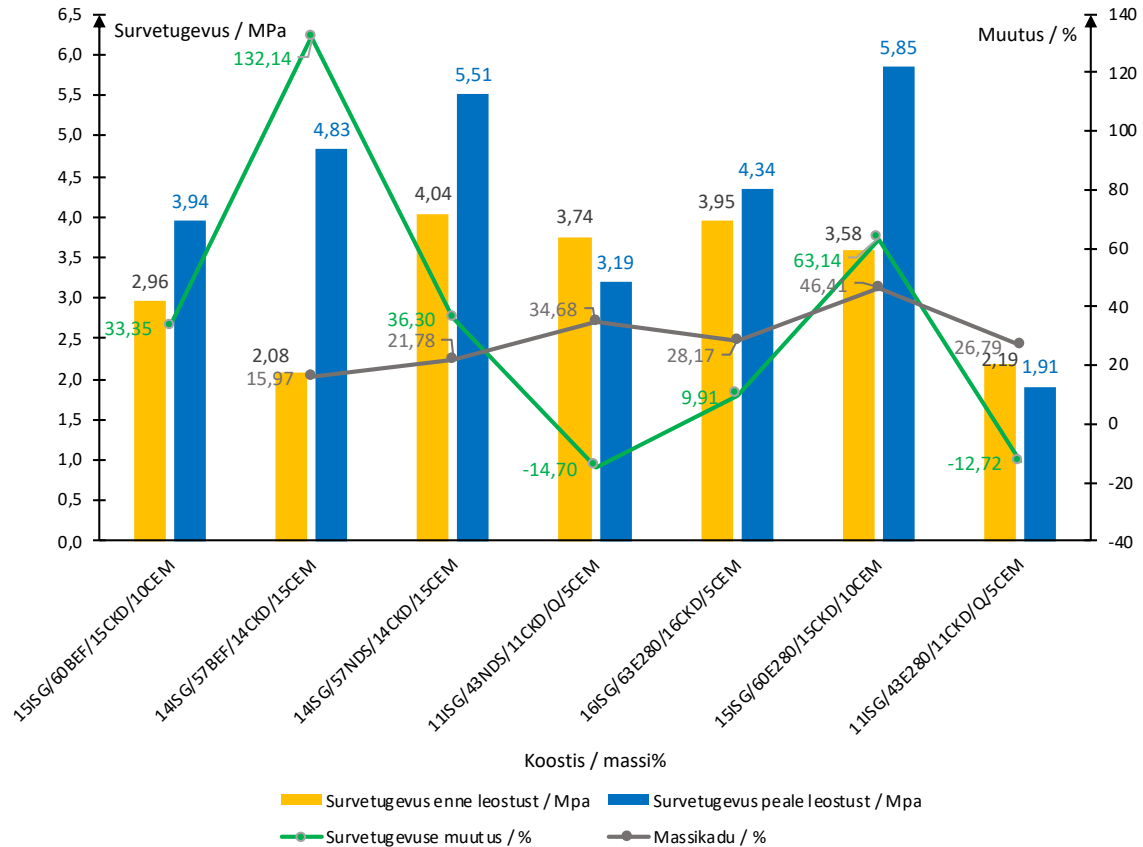
graanulites ei avalda ühest mõju graanuli survetugevusele, vaid oluline on erinevate tööstusjäätmete koostmõju.

2.5.4 Survetugevuse muutus ja massikadu leostuskatsel



Joonis 2.8 Graanulite survetugevus enne ja peale leostust, survetugevuse muutus ja massikadu leostuskatsel – ISG osakaalu mõju hindamine

Prügipõletustuha ISG osakaalu mõju uurimine (Joonis 2.8) näitas, et uuritud segude keskmine graanulite survetugevus (5-10 mm) jäi alggraanulitel vahemikku 1,60-3,85 MPa. Peale leostust jäi graanulite survetugevus vahemikku 0,56-4,33 MPa. Tugevus muutus leostuskatsel märgatavalt, suurim survetugevuse kasv võrreldes esialgse graanuliga oli segudel 5ISG/85AEF/10CEM (150,52 %) ja 11ISG/43AEF/15CKD/Q/5CEM (32,04 %) ja kahanemine segudel 100ISG (-81,17 %) ja 65ISG:ILT/Q/10CEM (-68,30 %) (Valem 2.4). Sellest järeldub, et mida rohkem hüdrauilise sideainelise omadusega komponenti (CEM) segudes oli, seda suurem oli kasv ka survetugevuse osas. Iru prügpõletustuhkasid (ISG, ILT) suurel hulgal (> 65 massi%) sisaldavad graanulid kaotasid leostuskatsel märgatava osa oma tugevusest, seega võib järeldada, et Iru tuhad ei kivine hüdrauiliselt ja graanulid lagunevad veega kokkupuutel. Massikadu jäi leostuskatsetel vahemikku 19,01-86,54 % (Valem 2.7), olles suurim suurel hulgal ISG ja ILT tuhka (> 65 massi%) sisaldavatel segudel. Enamasti kaasnes suurema massikaoga ka survetugevuse märgatav vähenemine.



Joonis 2.9 Põlevkivituhkade BEF, NDS ja E280 baasil valmistatud graanulite survetugevus enne ja peale leostust, survetugevuse muutus ja massikadu leostuskatsel

Keskmine graanulite survetugevus (5-10 mm) jäi alggraanulitel vahemikku 2,08-4,04 MPa ja oli suurim 14ISG/57NDS/14CKD/15CEM ja 16ISG/63E280/16CKD/5CEM ning väikseim segudel 14ISG/57BEF/14CKD/15CEM ja 11ISG/43E280/11CKD/Q/5CEM (Joonis 2.9). Peale leostust jäi graanulite survetugevus vahemikku 1,91-5,85 MPa ja oli suurim segudel 15ISG/60E280/15CKD/10CEM ja 14ISG/57NDS/14CKD/15CEM ning väikseim segudel 11ISG/43E280/11CKD/Q/5CEM ja 11ISG/43NDS/11CKD/Q/5CEM. Survetugevus muutus leostuskatsel märgatavalt, suurim survetugevuse kasv võrreldes alggraanuliga oli segudel 14ISG/57BEF/14CKD/15CEM (132,14 %) ja 15ISG/60E280/15CKD/10CEM (63,14 %) ning kahanemine segudel 11ISG/43NDS/11CKD/Q/5CEM (-14,70 %) ja 11ISG/43E280/11CKD/Q/5CEM (-12,72 %) (Valem 2.4). Seega sai taas kinnitust fakt, et mida rohkem hüdraulilise sideainelise omadusega komponenti (CEM) segudes oli, seda suurem oli kasv ka survetugevuse osas. Massikadu jäi leostuskatsel vahemikku 15,97-46,41 massi% (Valem 2.7). Seos massikao ja survetugevuse muutuse osas polnud nendel segudel selge, küll aga oli antud segude puhul survetugevuse kasv pigem suurem siis, kui massikadu oli väike, vastupidiselt Iru tuhkadest ja põlevkivituha AEF baasil valmistatud graanulitele (Joonis 2.8).

Leostus avaldas mõju graanulite survetugevusele, mis kasvas eriti just suurema tsemendisisaldusega (> 10 massi%) segude puhul (Joonis 2.8 ja Joonis 2.9) ning kahanes enim ISG ja ILT tuhkasid sisaldavatel segudel. Tugevuse kasvu vesikeskkonnas võib põhjendada tsemendi hüdrauliliste sideaineliste omadustega ja sellega, et granuleerimiskatse käigus oli hüdrauliline kivinemine inhibeeritud reaktiivse vee vähesuse tõttu graanuli sisemuses [123]. Joonis 2.10 kujutab alggraanuleid (vasakul) ja leostatud graanuleid (paremal).

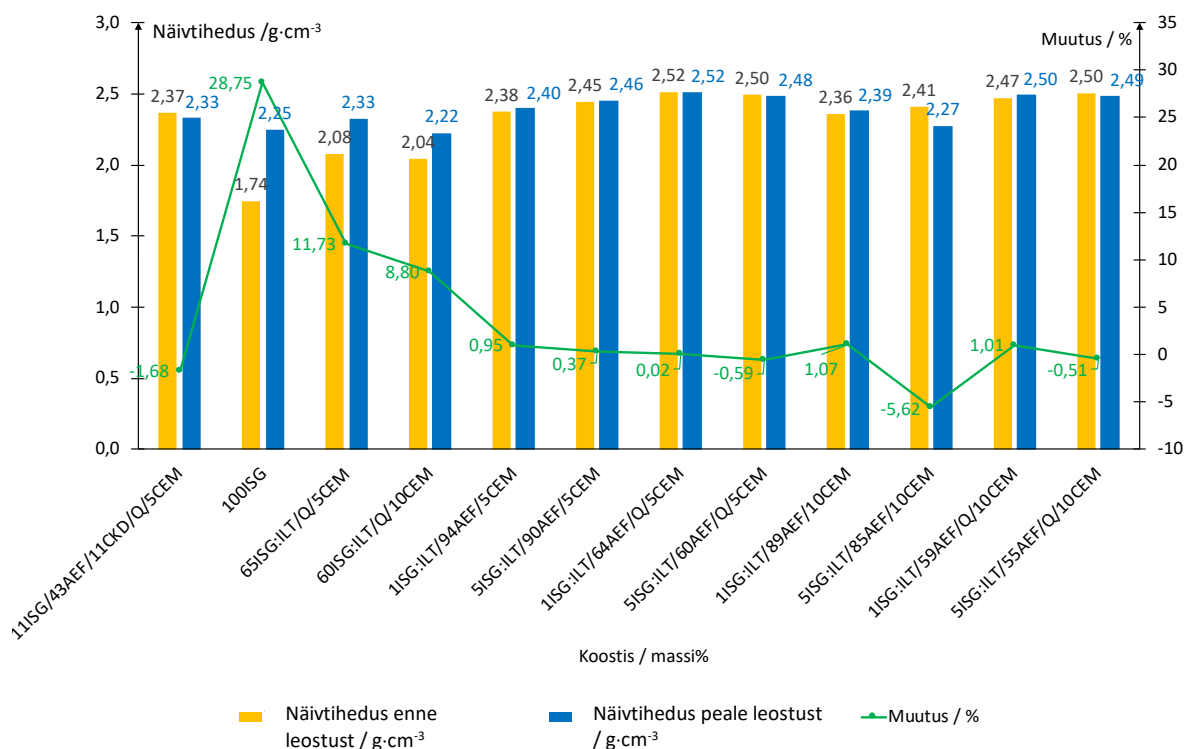


Joonis 2.10 Graanulid enne ja peale leostust

Graanulid olid enamasti sfäärilise kujuga ja ilma kleepumistunnusteta (Joonis 2.10). Peale leostust terade suurus massikao (Joonis 2.8 ja Joonis 2.9) tõttu vähenes ja graanulite välispind muutus siledamaks (Joonis 2.10). Massikadu oli suurim suurel hulgal Iru olmejäätmete põletustuhkasid sisaldavatel graanulitel (ISG, ILT) ja põlevkivituhkasid NDS ja E280 sisaldavatel segudel. NDS tuha puhul on ka varasemalt täheldatud aeglast kivinemisdünaamikat ja nõrka vastupidavust veele, mistõttu pole nende püsivus vesikeskkonnas hea [114]. Seega ei sobi NDS tuha baasil (> 60 massi%) valmistatud graanulid ehitusliku täitematerjali valmistamiseks, küll aga on leitud neile taaskasutusviis lubiväetisena. Segude koostises ei jäänud NDS tuhast valmistatud graanulite tugevusomadused peale leostust teistele graanulitele alla (Joonis 2.9 ja Joonis 2.8).

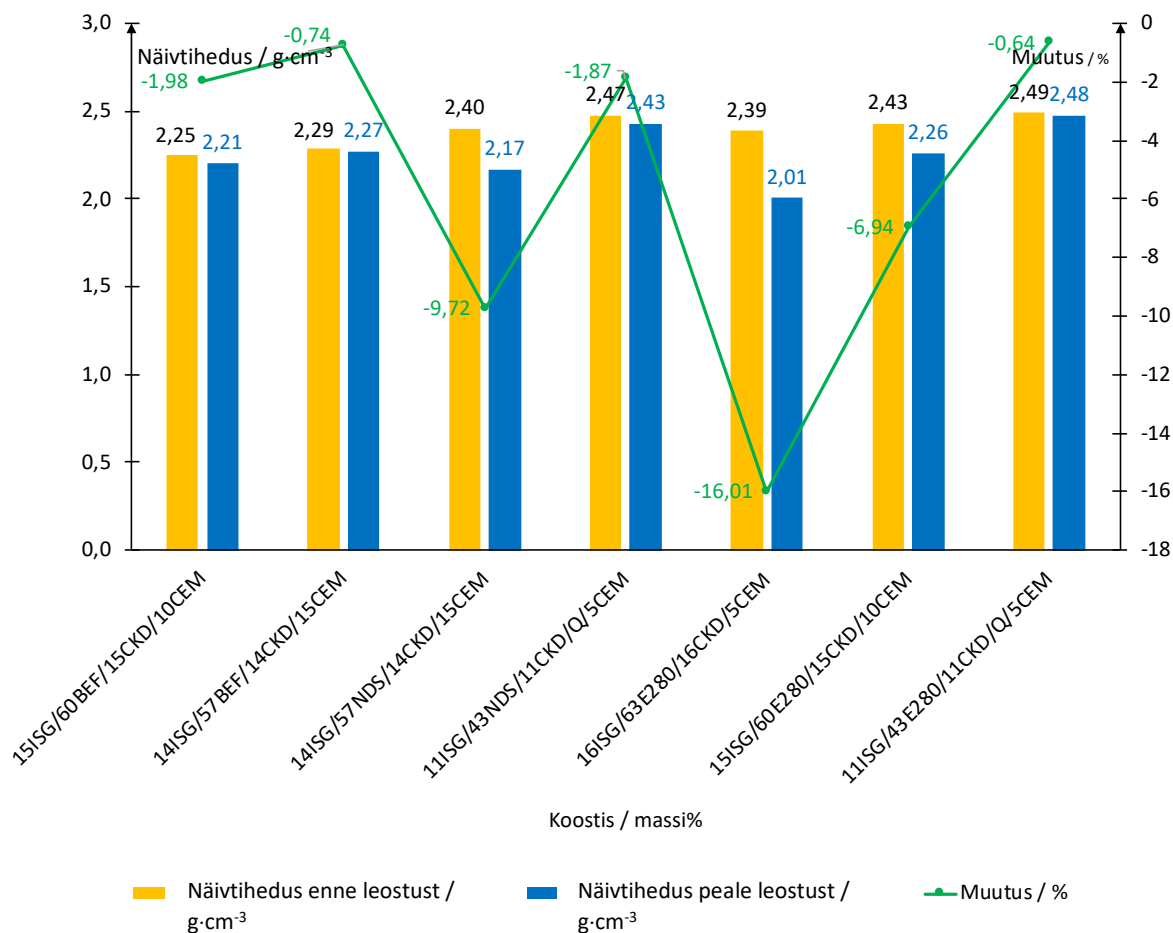
2.5.5 Tiheduse muutus leostuskatsel

Graanulite keskmine näivtihedus (5-10 mm) jäi alggraanulitel vahemikku $2,25-2,49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ning oli suurim segudel 11ISG/43E280/11CKD/Q/5CEM ja 11ISG/43NDS/11CKD/Q/5CEM ning väikseim segudel 100ISG ja 60ISG:ILT/Q/10CEM. Joonis 2.11 ja Joonis 2.12 annavad ülevaate graanulite näivtiheduse muutusest leostuskatse käigus.



Joonis 2.11 Graanulite näivtihedus enne ja peale leostust – ISG osakaalu mõju hindamine

Prügipõletustuha osakaalu mõju uurimine näitas, et valitud granulaatide leostamisel 75 % graanulite näivtihedus märgatavalt ei muutunud, enamusel segudest jäi muutus vahemikku ± 2 % võrreldes alggranulaadiga, kuid neljal segul oli muutus suurem, need olid: 100ISG, 65ISG:ILT/Q/10CEM, 60ISG:ILT/Q/5CEM ja 5ISG/85AEF/10CEM. Sellest järeldub, et suurel hulgal (> 60 massi%) Iru tuhkasid (ISG, ILT) sisaldavad graanulid tihenesid kokkupuutel veega, kuid samas survetugevus (Joonis 2.8) langes märgatavalt. Segu 5ISG/85AEF/10CEM puhul oli näha, et kuigi näivtihedus vähenes (-5,62 %), siis tugevus kasvas (150,52 %) (Valemid 2.5 ja 2.4).



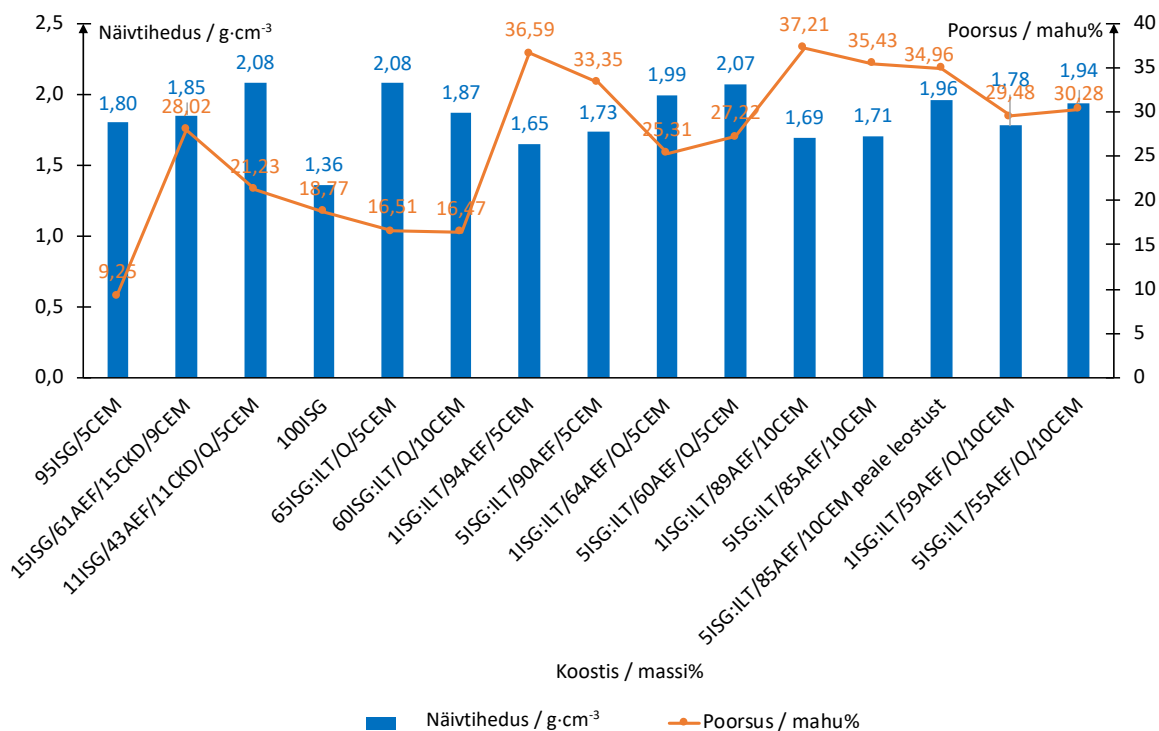
Joonis 2.12 Põlevkivituhkade BEF, NDS ja E280 baasil valmistatud graanulite näivtihedus enne ja peale leostust

BEF, NDS ja E280 baasil valmistatud graanulite keskmine näivtihedus (5-10 mm) jäi alggraanulitel vahemikku 1,74-2,52 g·cm⁻³ ning oli suurim segudel 1ISG:ILT/64AEF/Q/5CEM, 5ISG:ILT/60AEF/Q/5CEM ja 5ISG:ILT/55AEF/Q/10CEM ning väikseim segudel 15ISG/60BEF/15CKD/10CEM ja 14ISG/57BEF/14CKD/15CEM (Joonis 2.12). Leostuskatsel vähenes näivtihedus kõigil graanulitel ning muutus jäi vahemikku 0,64-16,01 % (Valem 2.5), suurim muutus oli segudel 14ISG/57NDS/14CKD/15CEM ja 16ISG/63E280/16CKD/5CEM. Sellest järeldub, et kokkupuutel veega graanulite näivtihedus vähenes, kuid samas survetugevus (Joonis 2.9) enamike graanulite puhul kasvas, vaid segude 11ISG/43NDS/11CKD/Q/5CEM ja 11ISG/43E280/11CKD/Q/5CEM puhul vähenesid leostuskatsel nii näivtihedus kui ka survetugevus.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et näivtihedus märkimisväärselt leostuskatsel ei muutunud, kuid kasvas suurel hulgal Iru tuhkasid sisaldavate segude puhul ning teiste segude puhul pigem vähenes.

2.5.6 Poorsus

Joonis 2.13 kajastab graanulite näivtihedust ja poorsust.

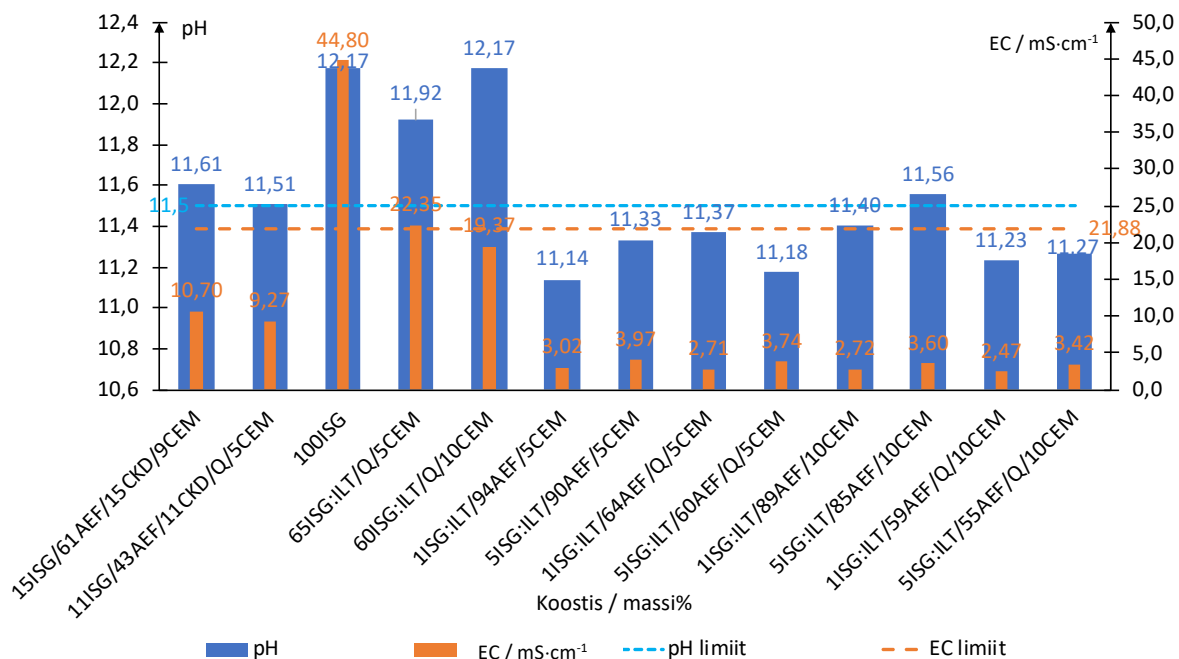


Joonis 2.13 Graanulite näivtihedus ja poorsus – ISG osakaalu mõju hindamine

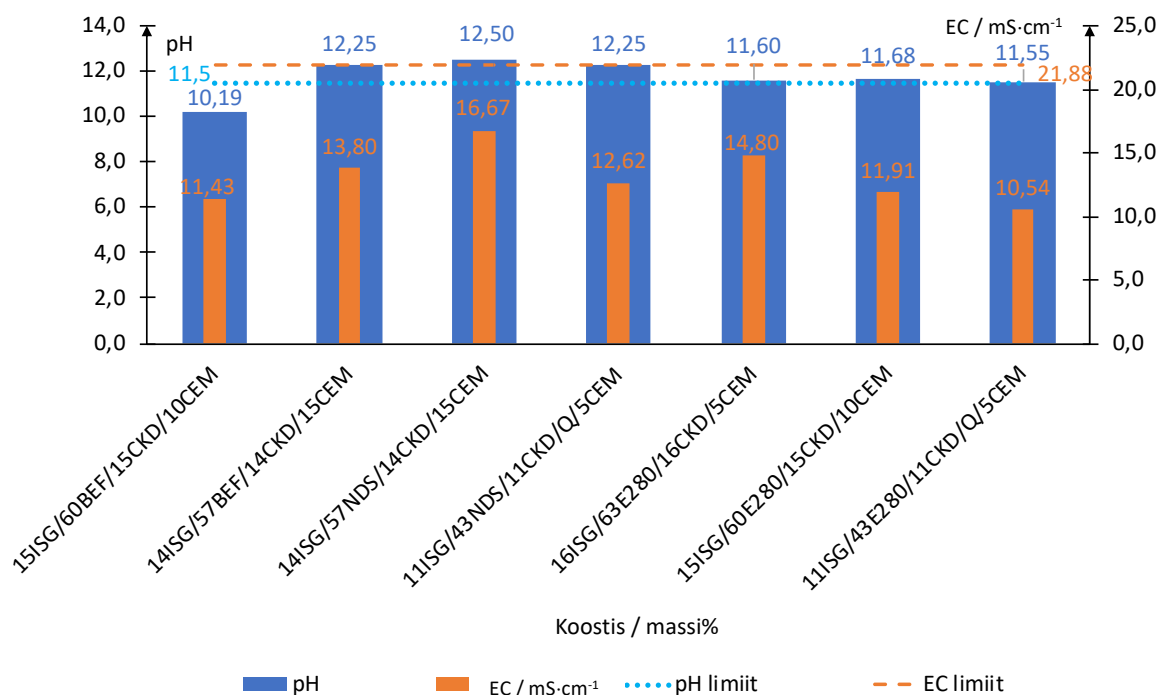
Granulaatide näivtihedus jäi vahemikku 1,36-2,08 g·cm⁻³ (Joonis 2.13). Graanulite kogupoorsus jäi vahemikku 9,25-37,21 % (Valem 2.6). Selget korrelatsiooni näivtiheduse ja poorsuse vahel välja tuua ei saa. Madalam poorsus iseloomustas prügipõletustuhkade baasil saadud granulaate ning kõrgem poorsus põlevkivituha baasil saadud graanuleid. Tiheduse kasvuga leostuskatsel kasvas ka segust 5ISG:ILT/85AEF/10CEM valmistatud graanulite survetugevus (Joonis 2.8).

2.5.7 Granuleeritud materjali leostusnäitajad

Joonis 2.14 ja Joonis 2.15 annavad ülevaate 5-10 mm graanulite leovee keskmistest pH ja elektrijuhtivuse (EC) väärtustest. Granulaatide leovee pH ületas 11,5 piiri suurel hulgal Iru olmejäätmete põletustuhkaid (ISG, ILT) (> 60 massi%) sisaldavate segude puhul ning ka segudel 15ISG/61AEF/15CKD/9CEM ja 5ISG:ILT/85AEF/10CEM (Joonis 2.14). EC väärtus jäi kõigil tuhkadel alla ohtlikule jäätmelikehtestatud nõudele (156,25 mS·cm⁻¹) ning enamusel isegi alla inertjäätmelikehtestatud väärtust (21,88 mS·cm⁻¹) (Tabel 2.4), välja arvatud segu 100 ISG ja 65ISG:ILT/Q/5CEM puhul.



Joonis 2.14 Graanulite leovee pH ja EC väärtused – ISG osakaalu mõju hindamine



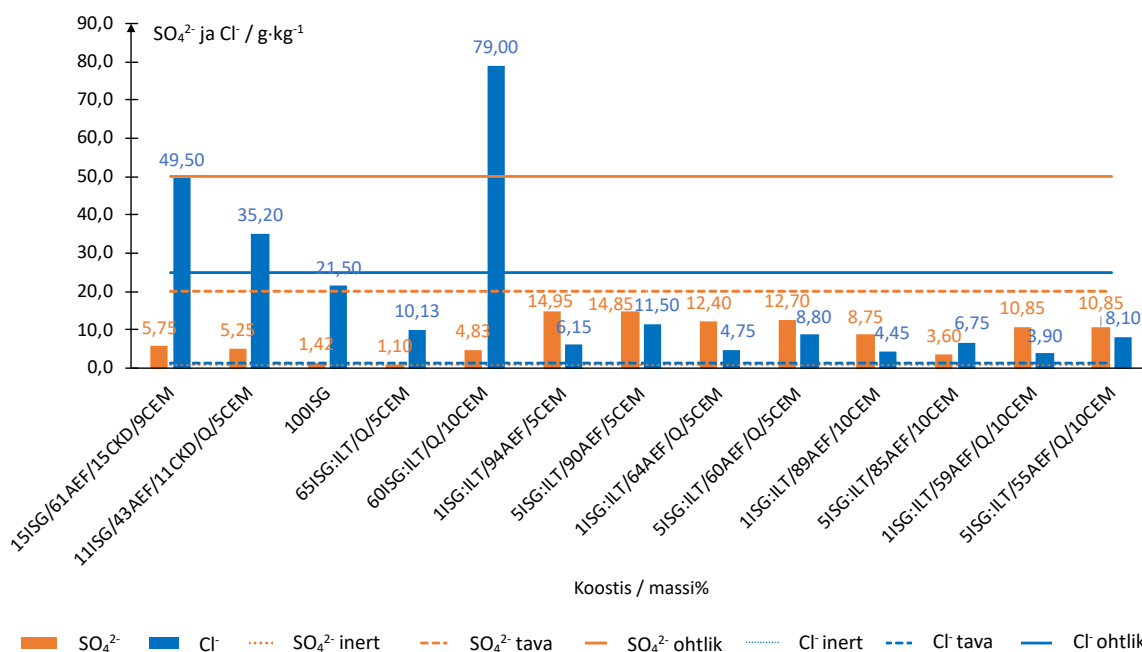
Joonis 2.15 Põlevkivituhkade BEF, NDS ja E280 baasil valmistatud graanulite leovee pH ja EC väärtused

Uuritud graanulite leovee pH ületas 11,5 piiri kõigil uuritud 11-15 % prügipõletustuhkasisaldavatel segudel (Joonis 2.15), välja arvatud segul 15ISG/60BEF/15CKD/10CEM. EC väärtus jäi kõigil uuritud segudel alla inertjätmele kehtestatud väärtust (21,88 mS·cm⁻¹) (Tabel 2.4).

Leovee pH väärtuse alandamine võrreldes algjäätmega õnnestus kõigi granulaatide puhul, kuid alla 11,5 vaid segudel, mis sisaldasid kuni 5 % prügipõletustuhkasid, 1ISG:ILT/94AEF/5CEM, 5ISG:ILT/90AEF/5CEM, 1ISG:ILT/64AEF/Q/5CEM, 5ISG:ILT/60AEF/Q/5CEM, 1ISG:ILT/89AEF/10CEM, 5ISG:ILT/85AEF/10CEM, 1ISG:ILT/59AEF/Q/10CEM, 5ISG:ILT/55AEF/Q/10CEM, ja olulist rolli pH väärtuse alanemisel võis mängida ka killustikutolmu (Q) sisaldus. Võib järeldada, et ISG ja CKD sisaldus mõjutasid granulaatide leostuskäitumist pH osas negatiivselt. Leovee EC väärtused probleemseks ei osutunud.

ACT-granuleerimisel paranesid materjalide leostusnäitajad – leovee pH vähenes (algjäätmega pH oli 13,3-13,9 (Tabel 2.4)) enamikel graanulitel alla 11,5 (Joonis 2.14 ja Joonis 2.15). Leostusvee EC (algproovidel 12,6-61,3 mS·cm⁻¹ (Tabel 2.4)) vähenes samuti kõigil uuritud segudel, jäädes alla inertjäätmega kehtestatud väärtust (21,88 mS·cm⁻¹) (Joonis 2.14 ja Joonis 2.15). Suurel hulgal (> 60 massi%) Iru olmejäätmete põletustuhkasid (ISG, ILT) sisaldavad segud (100ISG, 65ISG:ILT/Q/5CEM ja 60ISG:ILT/Q/10CEM) paistsid silma suurimate pH ja EC väärtustega (Joonis 2.14).

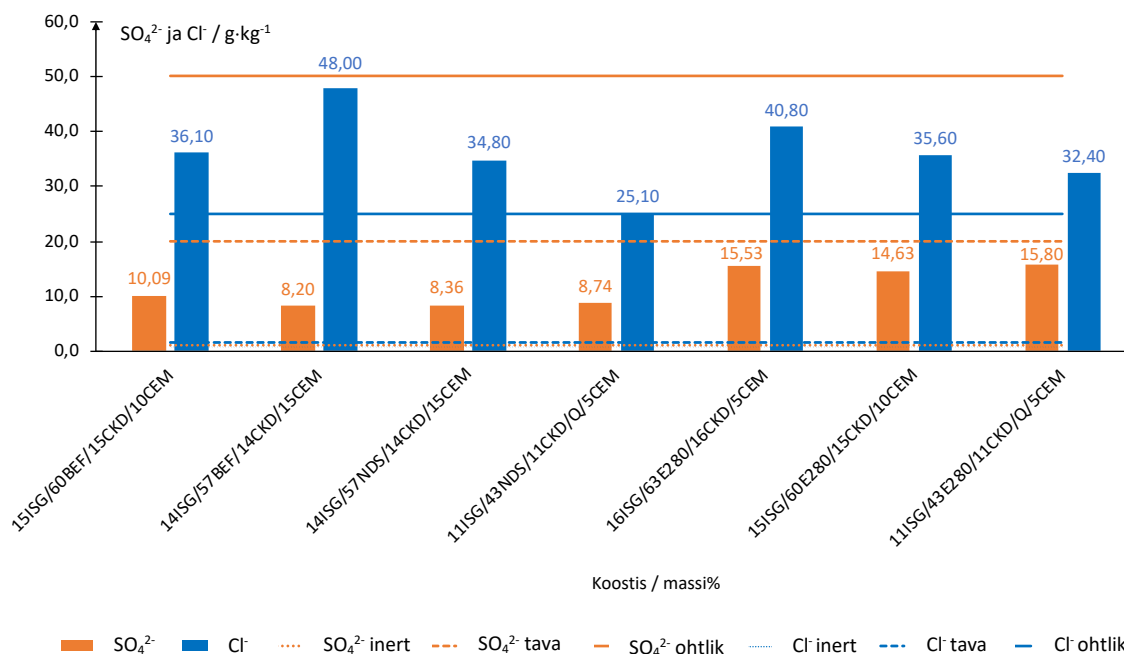
Joonis 2.16 ja Joonis 2.17 annavad ülevaate 5-10 mm graanulite leovee keskmistest sulfaatide (SO₄²⁻) ja kloriidide (Cl⁻) väärtustest ning inert-, tava-, ja ohtlikule jätmele kehtestatud nõuetest.



Joonis 2.16 Graanulite leovee SO₄²⁻ ja Cl⁻ väärtused – ISG osakaalu mõju hindamine

Granulaatide leovee SO₄²⁻ väärtused ületasid kõigil segudel (Joonis 2.16) inertjäätmega kehtestatud nõuet (1 g·kg⁻¹), kuid jäid madalamaks tavajäätmega kehtestatud nõudest (20 g·kg⁻¹) (Tabel 2.4).

Leovee Cl⁻ väärtused ületasid kõigi granulaatide puhul inert-, ja tavajäätmele (vastavalt 0,8 g·kg⁻¹ ja 1,5 g·kg⁻¹) seatud nõuet ning 15ISG/61AEF/15CKD/9CEM, 11ISG/43AEF/11CKD/Q/5CEM ja 60ISG:ILT/Q/10CEM puhul ka ohtlikule jäätmele kehtestatud nõuet (25 g·kg⁻¹) (Tabel 2.4).



Joonis 2.17 Põlevkivituhkade BEF, NDS ja E280 baasil valmistatud graanulite leovee SO₄²⁻ ja Cl⁻ väärtused

Uuritud graanulite leovee SO₄²⁻ väärtused ületasid kõigil segudel (Joonis 2.17) inertjäätmele kehtestatud nõuet (1 g·kg⁻¹), kuid jäid madalamaks tavajäätmele kehtestatud nõudest (20 g·kg⁻¹). Leovee Cl⁻ väärtused ületasid kõigi granulaatide puhul inert-, tavajäätmele ning ohtlikule jäätmele (vastavalt 0,8 g·kg⁻¹, 1,5 g·kg⁻¹ ja 25 g·kg⁻¹) seatud nõuet (Tabel 2.4).

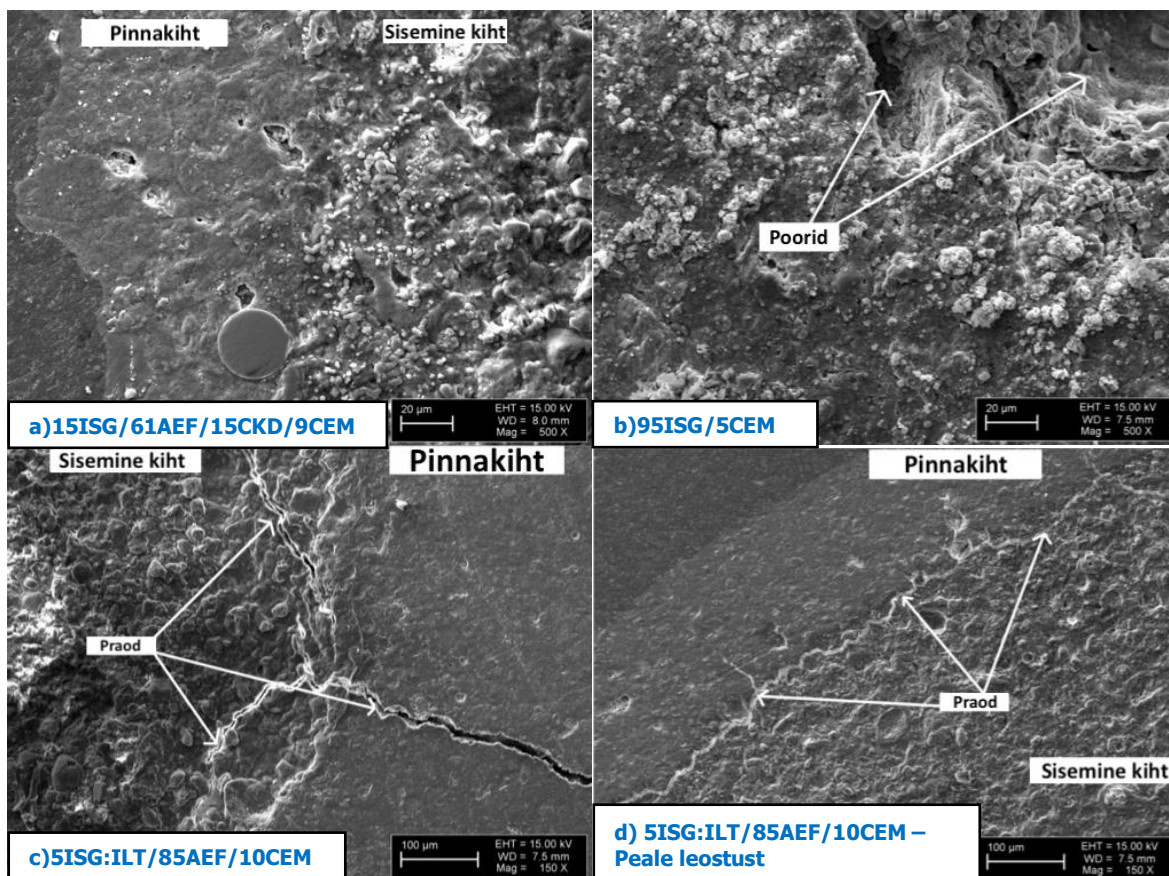
Leostusnäitajatest võib järeldada, et ISG ja CKD lisamine suurendas nii sulfiidide kui ka kloriidide leostumist, kuna ka algmaterjalidel olid vastavad väärtused suured (Tabel 2.4). Hoolimata nende mõjust SO₄²⁻ leostumisele, jäid kõigi granulaatide väärtused madalamaks ohtlikule jäätmele ja tavajäätmele kehtestatud nõudest, seega õnnestus granuleerimise ja karboniseerimisega tööstusjäätmete ohtlikkust vähendada, kuid Cl⁻ osas nii häid tulemusi ei saavutatud, sest antud leostuvusnäitaja oli nii mõnelgi juhul kõrgem ka ohtlikule jäätmele kehtestatud nõudest. Iru olmejäätmete põletustuhkade (ISG, ILT) ja klinkritolmu (CKD) lisamine avaldab negatiivset mõju graanulite leostusomadustele, küll aga aitaks nende oskuslik taaskasutamine täitematerjalide koostises kaasa jäätmevoogude vähendamisele. Killustikutolmu (Q) lisamine granulaatide Cl⁻ leostumise vähendamiseks soovitud tulemusi ei andnud (Joonis 2.16 ja Joonis 2.17), küll aga võis

pH väärtuse (Joonis 2.14 ja Joonis 2.15) alanemisel Q lisamine rolli mängida. Seega eeldus, et Q, kui neutraalne komponent, vähendab graanulite keskkonnaohtlikkust, pidas vaid osaliselt paika. EC ja SO_4^{2-} leostumine probleemiks ei osutunud. Kloriidide leostuvuse vähendamiseks võib kasutada ISG ja CKD tuhkade puhul eeltötlust ehk Cl ekstraheerimist mineraalide NaCl, KCl ja CaCl(OH) koostisest. Vees lahustuvate komponentide hüdratiseerumist mõjutavad osakeste suurus, nende poorsus ja segamine. Siin kohal võib välja tuua, et karbonatsioonil tekkiv CaCO_3 kiht takistab komponentide hüdratiseerumist ning aeglustab seega nende dissotsiatsiooni [124].

Granulaatide leostusomadusi oleks võimalik parandada segude koostise optimeerimisel, kuid hetkel ei sobi need leostustulemuste valguses kasutamiseks otseses kontaktis loodus- ja vesikeskkonnaga (sõidu- ja kõnniteede ehitamisel), vaid pigem isoleeritult, nt kasutamiseks ehitusplokkide koostises või täitematerjalina betoonis.

2.5.8 Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (SEM-EDS)

Joonis 2.18 kujutab valitud graanulite SEM pilte ja Tabel 2.9 annab ülevaate EDS meetodil määratud graanulite elementaarsest koostisest graanuli pinnakihis ja sisemuses.



Joonis 2.18 SEM pildid graanulitest

Tabel 2.9 Graanulite elementaarne koostis graanuli sisemuses ja pinnakihis

Element / massi%	15ISG/61AEF/15CKD/9CE M		95ISG/5CE M	5ISG:ILT/85AEF/10CE M		5ISG:ILT/85AEF/10CE M peale leostust	
	Sisemus	Pinnakiht	Keskm	Sisemus	Pinnakiht	Sisemus	Pinnakiht
C	19,8-24,3	24,2-26,6	19,8-24,3	22,1-26,3	32,6-34,0	19,3-21,2	33,2-37,5
O	36,9-40,2	37,7-41,8	36,9-40,2	46,7-47,0	39,6-41,2	50,6-51,4	47,8-49,6
Na	0,5-1,3	0,3-0,5	0,5-1,3	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1	0,1-0,2
Mg	0,6-0,7	0,9-1,2	0,6-0,7	0,9-1,2	0,8-1,1	1,1-1,2	0,7-1,1
Al	0,8-1,0	1,6-1,9	0,8-1,0	1,8-2,1	1,7-1,8	1,9-2,5	1,3-1,6
Si	1,5-2,0	5,3-6,8	1,6-2,0	5,9-6,5	6,2-6,5	6,6-7,1	4,4-5,5
P	0,2-0,3	-	0,2-0,3	-	-	-	-
S	2,3-2,7	0,9-1,8	2,3-2,7	1,4-1,7	1,3-1,4	1,5-1,7	0,6-0,8
Cl	8,9-9,9	2,5-6,8	8,9-9,9	0,5-0,6	0,4-0,7	0,1-0,2	0,2
K	0,5-1,3	2,6-7,1	0,5-1,3	1,4-1,5	1,4-1,5	1,1-1,3	0,6-0,8
Ca	19,6-21,9	11,7-15,4	19,6-21,9	13,8-16,2	12,2-13,3	13,5-15,4	5,6-7,6
Ti	0,3	-	0,2-0,3	-	-	-	-
Fe	0,3-0,5	0,7-1,7	0,3-0,5	0,9-1,4	0,8-1,2	0,9-1,2	0,3-0,5
Zn	0,5-0,8	-	0,5-0,8	-	-	-	-

Segust 15ISG/61AEF/15CKD/9CEM valmistatud graanulite SEM pilt (Joonis 2.18a) näitas, et graanuli väliskiht on tihke ja ühtne ning graanuli sisemuses pole pragusid, seetõttu on graanulil ka võrreldes teiste segudega kõrge keskmine survetugevus (Joonis 2.7). Mõningane poorsus väliskihis tulenes algmaterjalide ISG ja CKD kõrgest Cl sisaldusest (Tabel 2.2), mis põhjustas paisunud struktuuride esinemise graanulis ja need omakorda tingisid kõrgema poorsuse ja madalama näivtiheduse [125]. Segust 15ISG/61AEF/15CKD/9CEM valmistatud graanuli EDS analüüs näitas, et peamised elemendid nii sise-, kui ka väliskihis olid O (36,9-41,8 massi%), C (19,8-26,6 massi%), Ca (11,7-21,9 massi%) ning vähem (< 10 massi%) esines elemente nagu Cl, Si, K, S, Al, Mg, Fe ja Na (Valem 2.8). Segust 95ISG/5CEM valmistatud graanulite SEM pilt (Joonis 2.18b) näitas, et graanuli väliskihi ja sisemuse vahel ei olnud selget eristatust ning ühtne struktuur võib olla ka kõrge keskmise survetugevuse taga (Joonis 2.7), kuigi graanul oli suhteliselt poorne (Joonis 2.13).

Segust 95ISG/5CEM valmistatud graanulite EDS analüüs (Tabel 2.9) näitas, et peamisteks elementideks graanulis olid O (36,9-40,2 massi%), C (19,8-24,3 massi%) ja Ca (19,6-21,9 massi%) ning vähemal määral (< 10 massi%) esines elemente nagu Cl, S, Si, Na, K ja Al. SEM pildid ja EDS analüüs kinnitasid Zn kapseldamist graanuli maatriksisse. Segust 5ISG:ILT/85AEF/10CEM valmistatud graanulitel oli madal survetugevus (Joonis 2.5), mikropragude olemasolu kinnitas ka SEM pilt (Joonis 2.18c). Leostatud graanuli SEM pildilt selgus (Joonis 2.18d), et leostus oli märgatavalt vähendanud pragude ulatust või need täielikult graanuli struktuurist kaotanud. Pragude vähenemist kinnitas ka leostatud graanuli kõrgem survetugevus võrreldes alggraanuliga (Joonis 2.8) Antud segust valmistatud graanulite keskmise survetugevuse kasv oli ka suurim kõigist uuritud segudest. Leostus põhjustas ka elementide sisalduse muutust graanuli pinnakihi, eelkõige Ca, S, K, Fe ja Si osas, mis leostusid graanulist välja ning sellega tuleks arvestada graanulite edasisel kasutamisel.

2.6 Produkti võrdlus turul olevate täitematerjalidega

Antud töö käigus valmistatud täitematerjalide osakeste suurus jäi vahemikku 4-10 mm ning see on võrreldav teiste turul olevate materjalidega (Tabel 1.7), kuid toodetakse ka väiksemaid graanuleid (Leca, Lytag ja Buvema BBR) ja suuremaid graanuleid (Carbon8, Leca, Lytag ja Buvema BBR).

Osakese tihedus (näivtihedus) valmistatud graanulitel jäi vahemikku 1,75-2,52 g·cm⁻³ (1750-2520 kg·m⁻³), mis on võrreldav Carbon8 graanulitega, mille tihedus on 1790-1900 kg·m⁻³ ja Aardelite

täitematerjaliga, mille tihedus on 1700-2100 kg·m⁻³ (Tabel 1.7). Valmistatud graanulite näivtihedus on osaliselt kooskõlas ka UK-s täitematerjalile kehtestatud nõudele, mis sätestab tiheduse maksimumväärtuseks 2000 kg·m⁻³ (Tabel 1.6). Teiste turul olevate täitematerjalide (Leca, Lytag) osakese tihedus (näivtihedus) on tunduvalt madalam (400-1500 kg·m⁻³, Tabel 1.7).

Toodetud täitematerjali survetugevus jäi vahemikku 1,68-4,75 MPa, mis on võrreldav Leca, Aardelite ja Buvema BBR täitematerjalidega (1-4 MPa). Carbon8 ja Lytag graanulite survetugevus on võrreldes antud töös valmistatud graanulitega suurem (5-9 MPa, Tabel 1.7).

Vees lahustuva sulfaadi sisaldus oli graanulitel 0,11-1,58 massi% (Joonis 2.16 ja Joonis 2.17), seega on see enamike granuleeritud segude puhul suurem, kui turul olevate täitematerjalide vastav näitaja (Carbon8 ja Leca < 0,5 massi%, Lytag 0,21 massi% ja Buvema BBR < 0,12 massi%). Samas sobitub antud näitaja enamike segude puhul UK-s täitematerjalile seatud piirväärtusega (1 massi%, Tabel 1.6). Vees lahustuva kloriidi sisaldus oli valmistatud graanulitel 0,15-7,90 massi%, mis enamike segude puhul oli võrreldav Carbon8 täitematerjaliga, kuid ületas märgatavalt teiste täitematerjalide (Leca < 0,04 massi%, Lytag ja Buvema BBR < 0,001 massi%) vastavat väärtust (Tabel 1.7) ning oli kõrgem ka UK-s sätestatud nõudest (1 massi%, Tabel 1.6). Antud töö käigus valmistatud täitematerjalide pH väärtus oli 10,19-12,50, mis ületab märgatavalt teiste täitematerjalide sama väärtust (pH = 6,2-9,0, Tabel 1.7).

Graanulite CO₂ sidumismahukus oli vahemikus 16,86-93,82 kg·t⁻¹, mis on kõrgem Carbon8 agregaatide vastavast näitajast (8,3 kg·t⁻¹, Tabel 1.7). Võrdlusest turul olevate täitematerjalidega võib järeldada, et töö käigus valmistatud graanulid on omadustelt (osakeste suurus, näivtihedus, survetugevus, vees lahustuva kloriidi sisaldus) sarnased Carbon8 ja Aardelite agregaatidega, mis on samuti valmistatud tööstusjäätmetest (Carbon8 APCr-ist ja Aardelite söe põletamisel tekkivast lendtuhast), kuid erinevad Lytag, Leca ja Buvema BBR täitematerjalist näivtiheduse, survetugevuse, vees lahustuva kloriidi ja sulfaadi sisalduse poolest.

2.7 Majanduslik hinnang

Tööstusjäätmete granuleerimine koos karboniseerimisega on suhteliselt uus uurimissuund, eriti, mis puudutab tööstuslikku tootmist ja sellega kaasnevaid kulusid, samuti pole põhjalikult selge saadav kasu ning seotava CO₂ hulk. Tootmisega kaasnevad kulud on ebamäärased, kuna tootmisel

võib kasutada erinevaid tehnoloogiaid, erialases kirjanduses puuduvad täpsed majanduslikud uuringud ja hinnangud ning juba tegutsevad ettevõtted ei avalda oma tootmissaladusi [68].

Carbon8 andmetel on külmsidumismeetodil 100 000 tonni aastas agregaati tootva tehase alginvesteering on 4,5 miljonit € [126]. Kõrgendatud temperatuuril (100-250°C) graanuleid tootva tehase alginvesteering jääb suurusjärku 8,3 miljonit € ning kulud agregaadi tootmiseks koos müügiikuludega on 70€·m⁻³ samas kui loodusliku agregaadi müügihind on 25€·m⁻³ [80].

Arvestades eelnevat on tööstusjäätmetest toodetud graanulid kallimad kui traditsioonilised kergtäitematerjalid (Tabel 1.7) ning nende turupotentsiaal on hetkel ebaselge. Traditsiooniliste täitematerjalidega konkureerimisel avaldab turg hinnale märgatavat survet ning toote hind ei pruugi kujuneda lähtuvalt tootmiskuludest ning neid kulusid katta. Positiivseks aspektiks graanulite tootmisel on võimalus vältida tööstuslike jäätmete ladestustasusid ja saada tulu produkti müügist. Eeldusel, et tulevikus pööratakse rohkem tähelepanu „roheline“ ehitamisele, väiksele ökoloogilisele jalajäljele ning tooted ei jää oma omadustelt alla traditsioonilistele, vastavad standarditele ning jäätme graanulid on sotsiaalselt aktsepteeritud, võib nõudlus jäätmetest toodetud graanulite järele siiski hüppeliselt tõusta, kuid seda vaid rikkamatel turgudel, nt Euroopa Liit, USA ja Hiina [68].

Tabel 2.10 CO₂ ladustamise kulud erinevate tehnoloogiate korral / €·t⁻¹

	Geoloogiline ladustamine	CO₂ mineraliseerimine	CO₂ mineraliseerimine tööstusjäätmete baasil
Seadmete ja opereerimisega kaasnevad kulud	13,4	13,4	13,4
Transpordikulud	4,5	4,5	4,5
Kaevandamine ja jahvatamine	Puuduvad andmed	6,2	Puuduvad andmed
Sekvesteerimine	4,5	48,4	9,9-33,1
Lekete avastamine	Puuduvad andmed	0	0
Sissetulekud	Puuduvad andmed	Puuduvad andmed	0,9-5,4
Kokku	22,4	72,5	22,4-50,2

Esitatud andmetest (Tabel 2.10) võib järeldada, et CO₂ mineraliseerimine tööstusjäätmeid kasutades moodustab 20 % looduslike mineraalide baasil ladustatava CO₂ hinnast. Lisades geoloogilisele ladustamisele juurde ka lekete monitoringuga kaasnevad kulud on tööstusjäätmete karboniseerimine odavaim ning teostatavaim variant CO₂ sidumiseks ja säilitamiseks võrreldes geoloogilise ja mineraalse CO₂ sekvesteerimisega, lisaks on võimalik teenida tulusid karboniseerimisprodukti müügist [14].

JÄRELDUSED

Töö eesmärk oli eksperimentaalselt uurida, kas karboniseerimis- ning granuleerimismeetodeid kombineerides tööstusjätmetest (põlevkivituhad, tsemendi tootmisel tekkiv klinkritolm, olmeprügi põletamisel tekkivad tuhad ja lubjakivi sõelmed) valmistatud ehituslikud täitematerjalid vastavad neile kehtestatud nõuetele ja standarditele.

Töö käigus uuriti tööstusjätmete füüsikalisi ja keemilisi omadusi, elementaarset ja mineraloogilist koostist, tööstusjätmetest valmistatud segude CO₂ sidumismahukust, tekkinud graanulite suurusjaotust, survetugevust, tihedust, poorsust, mikrostruktuuri ja leostuskäitumist.

- Tööstusjätmete CO₂ sidumismahukus varieerus vahemikus 16,86-93,82 kg 1 tonni jätmete kohta. Peamiseks CO₂ siduvaks ühendiks on vaba lubi, mille sisaldus on olmejätmete põletustuhkades ja põlevkivituhas võrdlemisi suur (8-12 massi%).
- Karboniseerimisprotsessi mõjutasid lisaks keemilisele koostisele ka materjali füüsikalised omadused (eelkõige eripind), aglomeerumine ja tsemendi lisamine. Granuleerimist ja saadava produkti kvaliteeti mõjutasid materjali füüsikalised-keemilised omadused, vedelik/tahke suhe, tsemendi sisaldus ja granulaatori tööparameetrid.
- Toodetud graanuleid tekkis enim suurusvahemikus 4-10 mm, survetugevusega 1,68-4,75 MPa ning näivtihedusega 1,75-2,52 g·cm⁻³, mis lubab neid kasutada struktuurse tähtsusega rakendustes. Graanulitele andis tugevuse nii tsemendi lisamine, kui ka pooride ja pragude vähesus graanulis. Graanulite mehaanilisi omadusi võimaldaks parandada granuleerimisprotsessi optimeerimine ja granulaatori mastaabi suurendamine.
- Näidati, et jätmete karboniseerimisel koos granuleerimisega on võimalik aluseliseid jätmeid stabiliseerida, vähendades leovee pH-d, elektrijuhtivust ning kloriidi (Cl⁻ iooni) ja sulfaadi (SO₄²⁻ iooni) sisaldust. Samuti suudeti kapseldada raskmetalle (eelkõige Zn) graanuli maatriksisse. Probleemseks jäi pH väärtus ja Cl⁻ iooni leostumine graanulitest, mis sisaldasid olmejätmete põletamisel tekkivaid tuhkasid ja klinkritolmu.
- Leostumine avaldas mõju ka graanulite mehaanilistele omadustele, eelkõige survetugevusele, mis kasvas kõrgema tsemendisaldusega graanulitel ja kahanes suurel hulgal Iru olmejätmete põletustuhkasid sisaldavatel segudel. Tugevuse kasvu leostuskatsel kinnitab ka poorsuse ja mikropragude ulatuse vähenemine.
- Tulenevalt leostusomadustest sobiksid graanulid kasutamiseks ehitusplokkide koostises või täitematerjalina betoonis.

- Täitematerjali füüsikalised, mehaanilised ja leostusomadused (osakeste suurus, näivtihedus, survetugevus, vees lahustuva kloriidi sisaldus) on võrreldavad turul olevate tööstusjätmetest valmistatud täitematerjalidega (Carbon8, Aardelite), kuid erinevad tiheduse, tugevuse ja leostusomaduste poolest turul olevatest traditsioonilistest täitematerjalidest (Leca, Buvema BBR).
- CO₂ mineraliseerimine tööstusjätmeid kasutades on odavam ning teostatavam variant CO₂ sidumiseks ja säilitamiseks. Tootes graanuleid tööstusjätmetest koos CO₂ sidumisega on võimalik vähendada tööstuse ja tootmisega kaasnevaid negatiivseid mõjusid, vältida jäätmeladestustasude maksmist ja saada tulu produkti müügist.

Antud töö tulemusena saadud andmed on väärtuslikuks lähtematerjaliks tööstusjätmete stabiliseerimisel ja taaskasutusvõimaluste edasi arendamisel.

KOKKUVÕTE

Eesti energiamajandus on iseseisev, põhinedes 2016. aasta seisuga 68 % ulatuses põlevkivil. Põlevkivi kaevandamise ning töötlemisega kaasnevad jäätmed moodustavad enam kui 80 massi% Eestis tekkivatest jäätmetest. Põlevkivitööstuse kõrval tekib jäätmeid ka teistes tööstusprotsessides, nagu näiteks olmejäätmete põletamisel ning tsemendi tootmisel. Ladestamisega seotud keskkonnamõjude vähendamiseks ning looduslike ressursside kokkuhoidmiseks on oluline leida jäätmetele taaskasutusvõimalusi. Lisaks tahketele jäätmetele on tööstuse ja tootmisega kaasnevaks probleemiks kasvuhooonegaaside emissioonid, millest peamine on CO₂. Tööstuslike emissioonide vähendamiseks on mitmeid meetodeid – vähendada fossiilkütuste kasutamist, suurendada tootmise/tarbimise efektiivsust ning kasutada CO₂ püüdmissid ja ladustamismeetodeid (CCS – *Carbon Capture and Storage*). Antud töö raames uuriti meetodit tööstusjäätmete intensiivseks karboniseerimiseks (ACT – *Accelerated Carbonation Technology*) koos granuleerimisega. Karboniseerimine ehk külmsidumine mõjutab graanulite püsivust, kiirendab kõvenemist ja vähendab mahumuutuseid nn küpsemisel.

Töö eesmärk oli eksperimentaalselt uurida, kas karboniseerimis- ning granuleerimismeetodeid kombineerides tööstusjäätmetest (põlevkivituhad, tsemendi tootmisel tekkiv klinkritolm, olmeprügi põletamisel tekkivad tuhad ja lubjakivi sõelmed) valmistatud ehituslikud täitematerjalid vastavad neile kehtestatud nõuetele ja standarditele. Peaesmärk oli optimeerida granuleerimis-karboniseerimistingimusi, segude koostist, uurida produkti omaduste muutumist leostuskatsetel ja võrrelda saadud täitematerjali kvaliteeti ja omadusi turul olevate sarnaste toodetega. Antud uurimistöö oli osa suuremast projektist Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris (KIK17083 „Uuring tööstusjäätmetest ehituslike täitematerjalide saamiseks koos CO₂ sidumisega“).

Töö käigus uuriti tööstusjäätmete füüsikalisi ja keemilisi omadusi, elementaarset ja mineraloogilist koostist, tööstusjäätmetest valmistatud segude CO₂ sidumismahukust, tekkinud graanulite suurusjaotust, survetugevust, tihedust, poorsust, mikrostruktuuri ja leostuskäitumist.

Tööstusjäätmete CO₂ sidumismahukus varieerus vahemikus 16,86-93,82 kg 1 tonni jäätmete kohta. Peamiseks CO₂ siduvaks ühendiks on vaba lubi, mille sisaldus on olmejäätmete põletustuhkades ja põlevkivituhas võrdlemisi suur (8-12 massi%). Toodetud graanuleid tekkis enim suurusvahemikus 4-10 mm, survetugevusega 1,68-4,75 MPa ning näivtihedusega 1,75-2,52 g·cm⁻³, mis lubab neid kasutada struktuurse tähtsusega rakendustes. Graanulitele andis tugevuse nii tsemendi lisamine,

kui ka pooride ja pragude vähesus graanulis. Graanulite mehaanilisi omadusi võimaldaks parandada granuleerimisprotsessi optimeerimine ja granulaatori mastaabi suurendamine.

Jäätmete karboniseerimisel ja granuleerimisel suudeti aluseliseid jäätmeid stabiliseerida, nimelt vähenes granuleeritud jäätmete leovee pH, elektrijuhtivus ning anioonide: kloriidi (Cl^-) ja sulfaadi (SO_4^{2-}) sisaldus. Siiski osutus probleemseks pH väärtus ja Cl^- iooni leostumine graanulitest, mis sisaldasid olmejäätmete põletamisel tekkivaid tuhkasid ja klinkritolmu.

Leostumine avaldas mõju ka graanulite mehaanilistele omadustele, eelkõige survetugevusele, mis kasvas kõrgema tsemendisaldusega graanulitel ja kahanes suurel hulgal lru olmejäätmete põletustuhkasid sisaldavatel segudel.

Täitematerjali füüsikalised, mehaanilised ja leostusomadused (osakeste suurus, näivtihedus, survetugevus, vees lahustuva kloriidi sisaldus) on võrreldavad turul olevate tööstusjäätmetest valmistatud täitematerjalidega (Carbon8, Aardelite), kuid erinevad tiheduse, tugevuse ja leostusomaduste poolest turul olevatest traditsioonilistest täitematerjalidest (Leca, Buvema BBR).

Antud töö tulemusena saadud andmed on väärtuslikuks lähtematerjaliks tööstusjäätmete stabiliseerimisel ja taaskasutusvõimaluste edasi arendamisel. Granulaatori mastaabi suurendamisel, granuleerimisprotsessi ja segude koostise edasisel optimeerimisel oleks võimalik granulaatide mehaanilisi omadusi ja leostusnäitajaid veelgi parandada. Uurimistöö edasisteks etappideks on määrata graanulite puistetihedus, veeimavus ning purunemiskindlus (LA) ja katsetada graanuleid lõpp-produktis ehk ehitusplokkide tootmisel.

SUMMARY

Estonian energy economics is independent and is based on oil shale, which contributes 68 % of the energy production (2016). Wastes related to mining and processing oil shale constitute more than 80 % of wastes in Estonia (2016). There are also other industrial processes that generate wastes, such as municipal solid waste incineration (MSWI) and cement production. To minimise environmental impacts related to landfilling and to spare natural resources it is important to find reuse options for these wastes. One other problem that arises with industries and production is the emissions of greenhouse gases, the main one being CO₂. There are many ways for reducing industrial emissions – reducing the use of fossil fuels, increasing the efficiency of production and consumption and using carbon capture and storage (CCS) methods. In this study a method of accelerated carbonation of industrial wastes with granulation was investigated. Carbonisation or cold-bonding improves tenacity of aggregates, accelerates hardening and reduces volumetric changes during curing process.

The aim of this study was to investigate if constructional aggregates produced from industrial wastes (oil shale ashes, cement kiln dust, municipal solid waste incineration ashes and quarry fines) by implementing carbonation and granulation techniques meet the requirements stated in standards. The main aim was to optimise granulation and carbonisation conditions, compositions of mixtures, investigate the changes in aggregates properties during leaching experiments and evaluate products quality by comparing its properties to similar filler aggregates available in the market. This research was a part of larger project in Laboratory of Inorganic Materials (KIK17083 „Production of construction materials from industrial wastes and CO₂“).

Physical and chemical properties of industrial wastes were studied, also elemental and mineralogical compositions, CO₂ binding capacity of mixtures, size distribution of aggregates, compressive strength, apparent density, porosity, microstructure and leaching behavior were investigated.

CO₂ uptake of industrial wastes varied between 16,86-93,82 kg per ton of wastes. The main CO₂ binding component was free lime (CaO), which contributes 8-10 % of oil shale and MSWI ashes. The aggregates were mainly in 4-10 mm size range, with compressive strength of 1,68-4,75 MPa and apparent density of 1,75-2,52 g·cm⁻³, which would allow to use them in structural applications. Compressive strength of granules was achieved by adding cement into the mixtures and also with

the lack of pores and microcracks in produced aggregates. The mechanical properties of granules could be modified with further optimisation of granulation process and enlarging the capacity of granulation device.

Implemented carbonisation and granulation was able to stabilise alkaline wastes, leachates pH, electric conductivity, chloride (Cl^-) and sulfate (SO_4^{2-}) content was reduced. Leaching of granules that included MSWI ashes and cement kiln dust were still problematic, because pH and Cl^- levels exceeded the limit for hazardous waste. Mechanical properties were also affected by leaching, mainly compressive strength, which increased for granules that had higher cement content and decreased in aggregates that included high amounts of MSWI ashes.

Physical, mechanical and leaching properties of the aggregates (size distribution, apparent density, compressive strength, water soluble chloride) are comparable to other filler materials produced from industrial wastes (Carbon8, Aardelite), but differ from traditional aggregates (Leca, Buvema BBR) in terms of density, compressive strength, leaching of chlorides, sulfates and pH value.

The results of this study are a valuable material for stabilising and developing reuse ways for industrial wastes. Aggregates mechanical and leaching properties could be improved by further optimisation of granulation process, mixtures and by enlarging the capacity of granulation device. Next steps of research include determination of bulk density, water absorption, resistance to attrition (LA) and experiments for producing building blocks out of aggregates.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Greenhouse Gas emissions in Estonia 1990–2016, National Inventory Report to the UNFCCC secretariat, Common Reporting Formats (CRF) 1990–2016, Ministry of Environment, Tallinn, 2018. [WWW] https://www.envir.ee/sites/default/files/nir_est_1990-2016_15.04.2018_submission.pdf (viimati 28.02.2019)
- [2] Statistikaamet, KK068: Jäätmete keemilise ja tegevusala järgi, 2016.
- [3] Bobicki, E. R., et al., Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012. 38: p. 302-320.
- [4] Eesti Keskkonnastrateegia aastani 2030. [WWW] <http://www.keskkonnainfo.ee/failid/viited/strateegia30.pdf> (viimati 13.05.2019).
- [5] Keskkonnaministeerium, Riigi jäätmekava 2014-2020, 2014. [WWW] https://www.envir.ee/sites/default/files/riigi_jaatemekava_2014-2020.pdf (viimati 13.05.2019).
- [6] Energiamaajanduse arengukava aastani 2030 [WWW] https://www.mkm.ee/sites/default/files/enmak_2030.pdf (viimati 13.05.2019).
- [7] Keskkonnaagentuur, Eesti keskkonnanäitajad – Välisõhk, 2018. [WWW] <https://www.keskkonnaagentuur.ee/et/eesmargid-tegevused/eesti-keskkonnanaitajad/valisohk> (viimati 02.03.2019).
- [8] Ots, A. Põlevkivi põletustehnika, 2004. Tallinn: Tallinna Raamatutrükikoda, p. 833.
- [9] Lukk, M., Põlevkivi hapnikus-põletamise alused. Magistritöö, 2015.
- [10] Uibu, M., Uus, M., Kuusik, R., CO₂ mineral sequestration in oil-shale wastes from Estonian power production. *Journal of Environmental Management*, 2009. 90: p. 1253-1260.
- [11] Euroopa Liidu kliima- ja energiapoliitika raamistik aastani 2030 [WWW] https://energiatalgud.ee/index.php/Energiatalgud.ee:_EL-i_kliima-_ja_energiapoliitika_raamistik_aastani_2030 (viimati 01.03.2019).
- [12] Pan, S-Y., Chang, E., E., Chiang, P-C., CO₂ Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications. *Aerosol and Air Quality Research*, 2012. 12: p. 770-791.
- [13] Zhang, D., Ghouleh, Z., Shao, Y., Review on carbonation curing of cement-based materials. *Journal of CO₂ Utilization* 2017. 21: p. 119–131.
- [14] Jang, J. G., Kim, H. J., Lee, H. K., Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials. *Construction and Building Materials* 2016. 127: p. 762-773.
- [15] Gunning, P. J., Hills C. D., Carey P. J., Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. *Waste Management*, 2009. 29(10): p. 2722-2728.
- [16] Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., Maroto-Valer, M.M. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chem. Soc. Rev.*, 2014. 43: p. 8049-8080.
- [17] Keskkonnaagentuur, Eesti keskkonnanäitajad – jäätmed, 2018. [WWW] <https://www.keskkonnaagentuur.ee/et/eesmargid-tegevused/eesti-keskkonnanaitajad/jaatmed> (viimati 21.03.2019).
- [18] Bachmann, M., Ilp, R., Kilk, K., Kopti, M., Leies, E., Loorents, K., Metusala, T., Nõgene, M., Sipelgas, K., Sirkel, E., Sokmann, T., Tammiksaar, E., Vennik, E., Kukersiit ja konnatahvel: meie energia lugu, Tallinna Raamatutrükikoda, 2014.
- [19] Uibu, M. Abatement of CO₂ emissions in Estonian oil shale-based power production, Doktoritöö, 2008.
- [20] Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 2150/2002. 25.11.2002. Euroopa Liidu teataja [WWW] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/?qid=1552303322953&uri=CELEX:32002R2150> (viimati 11.03.2019).
- [21] Keskkonnaministeerium, Eesti Põlevkivi energeetilise kasutamise parima võimaliku tehnika uuring, 2016.]
- [22] Keskkonnaministeerium, Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030. Tallinn, 2015.
- [23] Veinjärv, R., Arendustest Narva elektrijaamades, Eesti Energia, 2014. [WWW]http://engine.koduleht.net/templates/estis/files/mdl_files.php/2014.06.13__Narva_elektrijaamadearendused.pdf (viimati 11.03.2019).
- [24] Eesti Energia – Elektri ja sooja tootmine [WWW] <https://www.energia.ee/tehnoloogia/elektri-ja-sooja-tootmine> (viimati 11.03.2019).
- [25] Eesti Energia – õli tootmise tehnoloogia [WWW] <https://www.energia.ee/et/tehnoloogia/oli-tootmine> (viimati 12.03.2019).
- [26] Koroljova, A., Põlevkivituhk – erineva kasutamise otstarbega materjal. 21.11.2016. [WWW] http://www.estis.ee/Failid/Koolitused/2016_11_21_Polevkivituhk_otstarbega_materjal.pdf (viimati 10.03.2019).
- [27] Riigikontrolli aruanne Riigikogule, Riigi tegevus põlevkivi kaevandamis- ja töötlemisjäätmete käitlemise korraldamisel, 2015. [WWW]

- <https://www.riigikontroll.ee/DesktopModules/DigiDetail/FileDownloader.aspx?AuditId=2350&FileId=13309> (viimati 05.05.2019).
- [28] Keskkonnaministeerium, Uuring selgitab põlevkivituha ohtlikke omadusi. 28.09.2018 [WWW] <https://www.envir.ee/et/uudised/uuring-selgitab-polevkivituha-ohtlikke-omadusi> (viimati 01.03.2019).
- [29] AS Kunda Nordic Tsement, Tsemendi tootmisprotsess. [WWW] <https://www.knc.ee/et/node/4129> (viimati 12.03.2019).
- [30] Tsemendivabrik – Kunda tsemenditehase infoleht, sügis 2017. [WWW] https://www.knc.ee/et/system/files_force/assets/document/tsemendivabrik_sugis_2017.pdf?download=1 (viimati 13.03.2019.)
- [31] Kunal, Siddique, R., Rajor, A., Use of cement kiln dust in cement concrete and its leachate characteristics. Resources, Conservation and Recycling, 2012. 61: p. 59-68.
- [32] World and U.S. cement production 2010-2018 [WWW] <https://www.statista.com/statistics/219343/cement-production-worldwide/> (viimati 02.05.2019).
- [33] Keskkonnaagentuur, Segaolmejäätmetest elektri ja soojuste tootmisega alustamine tõi Eesti jäätmeäitlusesse märgatavaid muutuseid. 27.11.2015 [WWW] <https://www.keskkonnaagentuur.ee/et/uudised/segaolmejaatmetest-elektri-ja-soojuste-tootmisega-alustamine-toi-eesti-jaatmekaitlusesse> (viimati 12.03.2019.)
- [34] Oras, K., Mis saab tekkinud olmejäätmetest edasi? Statistikaamet, 2018. [WWW] <https://blog.stat.ee/2018/09/14/mis-saab-tekkinud-olmejaatmetest-edasi/> (viimati 12.03.2019).
- [35] Enefit Taastuenergia OÜ, Iru Elektri jaama Keskkonnaruanne, 2016.
- [36] Lim, S., K., Tan, C., S., et al., Utilizing high volumes quarry wastes in the production of lightweight foamed concrete. Construction and building materials, 2017. 151: p. 441-448.
- [37] Mitchell, C., Quarry fines and Waste. Quarries & Mines, 2009.
- [38] Tuisk, T., Tallinna Tehnikaülikooli Sertifitseerimisasutuse juhataja.
- [39] Jäätmete, sealhulgas ohtlike jäätmete nimistu. Vabariigi Valitsuse määrus. Riigi Teataja RT I 2004, 23, 155. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/732766> (viimati 03.05.2019).
- [40] Keskkonnaagentuur, Jäätmearuandluse infosüsteem – Avalikud päringud [WWW] <https://jats.keskkonnainfo.ee/main.php?page=statquery2public> (viimati 02.05.2019).
- [41] Vainlo, A., Ressursitõhusus ettevõtetele – miks seda vaja on? AS Kunda Nordic Tsement, 2016.
- [42] Fernández Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C. D., Carey, P. J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. Journal of Hazardous Materials, 2004. B112: p. 193-205.
- [43] Eesti Energia kodulehekül, Mullaparendaja Enefix [WWW] <https://www.energia.ee/et/mullaparendaja> (viimati 28.02.2019).
- [44] Eesti Energia aastaaruanne 2018. [WWW] <https://www.energia.ee/-/doc/8457332/ettevotest/investorile/pdf/Aastaaruanne%202018.pdf> (viimati 10.03.2019).
- [45] AS Kunda Nordic Tsement, Lähteolukorra aruanne, 2014. [WWW] https://www.envir.ee/sites/default/files/kunda_nordic_tsement_as_kkl18399_lahtolukorra_aruanne_04.08.2014.pdf (viimati 13.02.2019).
- [46] Isekallur OÜ kodulehekül [WWW] <https://www.isekallur.ee/est/materjalid/paekivis%C3%B5elmed/> (viimati 03.05.2019).
- [47] Iveson, S. M., Litster, J. D., Hapgood, K., Ennis, B. J., Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. Powder Technology, 2001. 117: p. 3-39.
- [48] Walker, G. M., Chapter 4 Drum Granulation Processes. Handbook of Powder Technology, 2007. Vol. 11: p. 219-254.
- [49] Hälvin, H., Granuleeritud komposiitmaterjalid põlevkivituhast ning nende võimalik kasutamine lubiväetistena, Magistritöö, 2013.
- [50] Fayed, M. E., Otten, L., Handbook of Powder Science & Technology. Second Edition, 1997.
- [51] Simons, S. J. R., Granulation, Chapter 27 Liquid Bridges in Granules, 2007.]
- [52] Mackaplow, M. B., Rosen, L. A., Michaels, J. N., Effect of primary particle size on granule growth and endpoint determination in high-shear wet granulation. Powder Technology, 2000. 108: p. 32-45.
- [53] Müller, M., Granulate design by means of mechanical granulating processes. Gustav Eirich GmbH & Co KG, 2016.
- [54] Haider, S. W., Granulation process and types of granulators, 2014. [WWW] <https://www.slideshare.net/SwhHaideri/granulation-process-uploaded-on-slideshare> (viimati 22.03.2019).
- [55] EIRICH Laboratory Mixer, type EL1 [WWW] https://www.eirich.com/fileadmin/user_upload/Eirich_Bilder/1.Produkte_Verfahren/1.Mischtechnik/7.Labormischer/1.Typ_EL1/MR1817_9_en.pdf (viimati 23.03.2019).
- [56] Ennis, B. J., Agglomeration Technology: Equipment Selection. Chemical Engineering, 2010.]
- [57] Feeco International, The Agglomeration Handbook [WWW] <http://go.feeco.com/acton/media/12345/the-agglomeration-handbook> (viimati 06.05.2019).

- [58] Litster, J., Ennis, B., *The Science and Engineering of Granulation Processes*, 2004.
- [59] Ennis, B. J., Litster, J. D., Chapter 8: Size Enlargement. In: Perry, R. H. Green, D. W., Maloney, J. O., *Perry's Chemical Engineering Handbook*, 7th edition, McGraw-Hill, New York, 1997.
- [60] Shogenova, A., et al. Possibilities for geological storage and mineral trapping of industrial CO₂ emissions in the Baltic region. *Energy Procedia*, 2009. 1: p. 2753-2760.
- [61] Kuusik, R., CO₂ Sequestration – an Example of Nordic-Baltic Scientific Co-operation, 2012. [WWW] http://www.norden.ee/images/teadus/info/innovatsioon/rein_kuusik.pdf (viimati 25.03.2019).
- [62] Zingaretti, D., Costa, G., Baciocchi, R., Assessment of the energy requirements for CO₂ storage by carbonation of industrial residues. Part 1: Definition of the process layout. *Energy Procedia*, 2013. 37: p. 5850-5857.
- [63] Tans, P., Keeling, R., Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, Earth System Research Laboratory, 2018. [WWW] <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html#global> (viimati 07.02.2019).
- [64] Ashraf, W., Carbonation of cement based materials: Challenges and opportunities, *Construction and Building Materials* 120, 2016. p. 558–570.]
- [65] Nielsen, P., Baciocchi, R., Costa, G., Quaghebeur, M., Snellings, R., Carbonate-bonded construction materials from alkaline residues. *RILEM Technical Letters*, 2017. 2: p 53-58.
- [66] Kuusik, R., CO₂ mineraliseerimine põlevkivienergeetikas – alused ja võimalused keemiainseneri pilgu läbi, 2009. [WWW] http://www.ell.ee/failid/LVP2009/04_REIN_KUUSIK_FOORUM_LVP2009_FINAL_e-kirjaga_20veebr09.pdf (viimati 04.05.2019).
- [67] Koha, H., Sadestatud kaltsiumkarbonaadi saamine desintegraator seadmes põlevkivituha baasil, *Magistritöö*, 2014.
- [68] Sandalow, D., Aines, R., Friedmann, J., McCormick, C., McCoy, S., Carbon dioxide utilization (CO₂U) ICEF roadmap 2.0, 2017. Fourth Innovation for Cool Earth Forum, Tokyo October 2017.]
- [69] Huntzinger, D.N., et al., Carbon Dioxide Sequestration in Cement Kiln Dust through Mineral Carbonation. *Environ. Sci. Technol.*, 2009. 43: p. 1986-1992.
- [70] Wang, T., et al., Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 323: p. 320–329.
- [71] Kashef-Haghighi, S., Ghoshal, S., Physico-chemical processes limiting CO₂ uptake in concrete during accelerated carbonation curing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016. 52: p. 5529–5537.
- [72] Leung, D.Y., Caramanna, G., Maroto-Valer, M.M., An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. 39: p. 426–443.
- [73] Hoegh-Guldberg, O., Jacob, D., Taylor, M., Bindi, M., Brown, S., Camilloni, I., Diedhiou, A., Djalante, R., Ebi, K.L., Engelbrecht, F., Guiot, J., Hijioka, Y., Mehrotra, S., Payne, A., Seneviratne, S.I., Thomas, A., Warren, R., Zhou, G. Impacts of 1.5°C of Global Warming on Natural and Human systems In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, 2018. [WWW] <https://www.ipcc.ch/sr15/> (viimati 28.02.2019).
- [74] Rogelj, J., Shindell, D., Jiang, K., Fifita, S., Forster, P., Ginzburg, V., Handa, C., Kheshgi, H., Kobayashi, S., Kriegler, E., Mundaca, L., Séférian, R., Vilariño, M. V., Mitigation pathways compatible with 1.5°C in the context of sustainable development. In: *Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, 2018. [WWW] <https://www.ipcc.ch/sr15/> (viimati 15.02.2019).
- [75] Ritchie, H., Roser, M., CO₂ and other Greenhouse Gas Emissions, 2017. [WWW] <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> (viimati 15.02.2019).
- [76] Kui palju kasvuhoonegaase Eestis tekib? Keskonnaministeerium, 2019. [WWW] <https://www.envir.ee/et/kui-palju-eestis-kasvuhoonegaase-tekib> (viimati 15.02.19).
- [77] Velts, O., Oil Shale Ash as a Source of Calcium for Calcium Carbonate: Process Feasibility, Mechanism and Modeling, *Doktoritöö*, 2011.
- [78] Rao, A., Jha, K. N., and Misra, S., Use of aggregates from recycled construction and demolition waste in concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007. 50 (1): p. 71–81.
- [79] Carbon 8 kodulehekülg [WWW] <https://c8a.co.uk/our-aggregate/> (viimati 10.03.2019).
- [80] Sarabèr, A., Overhof, R., Green, T., Pels, J., Artificial aggregates as utilization for future ashes – A case study. *Waste Management*, 2012. 32: p. 144-152.]
- [81] Baykal, G., Döven, A., G., Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000. 30: p. 59-77.

- [82] Gomathi, P., Sivakumar. A., Characterization on the strenght properties of pelletized fly ash aggregate. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2012. 11 (7): p. 1523-1532.
- [83] Monrose, J., Tota-Maharaj, K., Mwashia, A., Hills, C., Effect of carbon-negative aggregates on the strenght properties of concrete for permeable pavements. *International Journal of Pavement Engineering*, 2019.
- [84] Poon, C. S., Chan, D., Paving blocks made with recycled concrete aggregate and crushed clay brick. *Construction and Building Materials*, 2006. 20 (8): p. 569–577.
- [85] Wattanasiriwech, D., Saiton, A., Wattanasiriwech, S., Paving blocks from ceramic tile production waste. *Journal of Cleaner Production*, 2009. 17 (18): p. 1663–1668.
- [86] Gencil, O., et al., Properties of concrete paving blocks made with waste marble. *Journal of Cleaner Production*, 2012. 21 (1): p. 62–70.
- [87] Ganjian, E., Jalull, G., Sadeghi-Pouya, H., Using waste materials and by-products to produce concrete paving blocks. *Construction and Building Materials*, 2015. 77: p. 270–275.
- [88] Aggregate Industries kodulehekülg [WWW] <https://www.aggregate.com/products-and-services/aggregates> (viimati 10.03.2019).
- [89] The Constructor – Lightweight Aggregate Concrete – Properties, Uses and Weight per Cubic Feet [WWW] <https://theconstructor.org/wp-content/uploads/2014/03/light-weight-concrete.jpg> (viimati 05.05.2019).
- [90] Adobe Stock pildipank [WWW] https://stock.adobe.com/ee/images/two-concrete-blocks-isolated-on-white/6078692?prev_url=detail (viimati 05.05.2019).
- [91] Eesti Standard EVS-EN 13055:2016 Kergtäitematerjalid. Eesti Standardikeskus, 2016.
- [92] Cheeseman, C.R., Viridi, G.S., Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005. 45(1): p. 18-30.
- [93] Gunning, P., Hills, C., Antemir, A., Carey, P., Novel approaches to the valorisation of ashes using aggregation by carbonation. 2nd International Slag Valorisation Symposium, 18-20 April, 2011. Leuven, Belgium. p. 103-116.
- [94] Carbon8 Aggregates Technical Information [WWW] <https://c8a.co.uk/wp-content/uploads/2017/06/170418-technical-brochure.pdf> (viimati 15.03.2019).
- [95] Carey, P., Hills, C., Gunning, P., The world's first commercially available carbon negative aggregate and its uses. Institute of Concrete Technology 43rd Annual Convention, 2015.
- [96] Carbon8 submission for EN 13055-2 [WWW] <http://www.ukqaa.org.uk/wp-content/uploads/2015/07/Carbon8-submission-for-EN-13055-v2.pdf> (viimati 17.03.2019).
- [97] Lytag Lightweight solutions, Technical Manual – Section 1, Introduction to Lytag lightweight aggregate [WWW] <https://www.aggregate.com/our-businesses/lytag/application> (viimati 19.03.2019).
- [98] Environmental Protection Agency (USA) Aardelite Technology – Turning a residue into a building material, 2008. [WWW] <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100C78O.PDF?Dockey=P100C78O.PDF> (viimati 19.03.2019).
- [99] Leca kergkruus [WWW] https://www.weber.ee/uploads/tx_weberproductpage/Kergkruus_2013_small.pdf (viimati 19.03.2019).
- [100] Leca Production [WWW] <https://www.leca.co.uk/lecar/production/> (viimati 19.03.2019).
- [101] Buvema BBR, „Claydite“ [WWW] <http://www.kollebeton.lv/en/products/claydite/> (viimati 19.03.2019).
- [102] 430006, Leca® KS410, 4-10 mm Toimivusdeklaratsioon [WWW] https://www.weber.ee/uploads/tx_weberproductpage/Kergkruus_fr_4-10_DoP.pdf (viimati 16.03.2019).
- [103] Lytag Aggregate Properties Summary Data Sheet [WWW] https://www.aggregate.com/sites/aiuk/files/atoms/files/lytag_granular_pds_-_sep_17_2.pdf (viimati 16.03.2019).
- [104] Buvema BBR Keramzīts 4-10 Toimivusdeklaratsioon [WWW] [https://www.buvema.lv/lv/upload/certificates/020\(1\).jpg](https://www.buvema.lv/lv/upload/certificates/020(1).jpg) (viimati 17.03.2019).
- [105] Reispere, H. J., Vaba lubja määramise meetodika põlevkivituhas. TPI toimetised, 1966. 245: p. 73-76.
- [106] Eesti Standard EVS-EN 664:2017 Tahkekütused. Väävlisisaldus. Üldväävli ja tema sidemevormide määramine. Eesti Standardikeskus, 2017.
- [107] Keskkonnaministri määrus nr 38, Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases RT I 2010, 57, 373. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/13348997> (viimati 25.04.2019).
- [108] Keskkonnaministri määrus 38 Prügila rajamise, kasutamise ja sulgemise nõuded, RT I, 19.12.2015 [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/119122015003> (viimati 15.03.2019).
- [109] Eesti Standard EVS-EN 1097-11:2013 Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 11: Determination of compressibility and confined compressive strength of lightweight aggregates. Eesti Standardikeskus, 2013.

- [110] Eesti Standard EVS-EN 1097-6:2013 Täitematerjalide mehaaniliste ja füüsikaliste omaduste katsetamine. Osa 6: Terade tiheduse ja veemavuse määramine. Eesti Standardikeskus, 2013.]
- [111] Eesti Standard EVS-EN 12457-2:2002 Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction). Eesti Standardikeskus, 2002.
- [112] Sun, J., Fernandez Bertos, M., Simons S. J. R., Kinetic study of accelerated carbonation of municipal solid waste incinerator air pollution control residues for sequestration of flue gas CO₂. *Energy and Environmental Science*, 2008. 1: p. 370-377.
- [113] Iveson, S. M., Litster, J. D., Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation. *Powder Technology*, 2001. 117(1): p. 83-97.
- [114] Uibu, M., Somelar, P., Raado, L.-M., Irha, N., Hain, T., Koroljova, A., Kuusik, R., Oil shale ash based backfilling concrete - Strength development, mineral transformations and leachability. *Construction and Building Materials*, 2016. 102: p. 620-630.
- [115] Tang, P., Brouwers, H. J. H., Integral recycling of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash fines (0–2 mm) and industrial powder wastes by cold-bonding pelletization. *Waste Management*, 2017. 62: p. 125-138.
- [116] Alonso-Dominguez, D., Alvarez-Serrano, I., Reyes, E., Moragues, A., Modifications in C-H-S composition of cement pastes with silica additions under different mixing conditions. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*, 2016. 6,1 p.1-23.]
- [117] Narattha, C., Chaipanich, A., Phase characterizations, physical properties and strength of environment-friendly cold-bonded fly ash lightweight aggregates. *Journal of Cleaner Production*, 2018. 171: p. 1094-1100.
- [118] Colangelo, F., Messina, F., Cioffi, R. Recycling of MSWI fly ash by means of cementitious double step cold bonding pelletization: Technological assessment for the production of lightweight artificial aggregates. *Journal of Hazardous Materials*, 2015. 199: p. 181-191.
- [119] Afzal, S., Shahzada, K., Fahad, M., Saeed, S., Ashraf, M., Assessment of early-age autogenous shrinkage strains in concrete using betonite clay as internal curing technique. *Construction and Building Materials*, 2014. 66: p. 403-409.
- [120] Chu, I., Lee, Y., Amin, M. N., Jang, B.-S., Kim, J.-K., Application of a thermal stress device for the prediction of stresses due to hydration heat in mass concrete structure. *Construction and Building Materials*, 2013. 45: p. 192-198.
- [121] Lo, Y., Gao, X. F., Jeary, A. P. Microstructure of pre-wetted aggregate on lightweight concrete. *Building and Environment*, 1999. 43: p. 759-764.
- [122] Joseph, A. M., et al., The Use of Municipal Solid Waste Incineration Ash in Various Building Materials: A Belgian Point of View. *Materials*, 2018. 11, 141.
- [123] Ni, P., Li, H., Zhao, Y., Zhang, J., Zheng, C., Relation between leaching characteristics of heavy metals and physical properties of fly ashes from typical municipal solid waste incinerators. *Environment Technology*, 2017. 38: p. 2105-2118.
- [124] Kallaste, P., Põlevkivi mineraalsete jäätmete leostustasakaalud mudelsüsteemides. Magistritöö, 2015.
- [125] Liu, J., Tang, K., Qiu, Q., Pan, D., Lei, Z., Xing, F., Experimental Investigation on Pore Structure Characterization of concrete Exposed to water and Chlorides. *Materials*, 2014. 7: p. 6646-6659.
- [126] Carbon 8 – Production of Carbon 8 Aggregate set to double by end of 2015. 04.06.2015. [WWW] <https://c8a.co.uk/production-of-carbon8-aggregate-set-to-double-by-end-of-2015/> (viimati 10.03.2019).