

7. SUMMARY

The valorization of oil shale mine waste limestone into potential calcium-based CO₂ capture sorbent with AMC has been assessed. Literature overview provided the parameters for laboratory experiments. Oil shale limestone mineralogy revealed that it is suitable for sorbent development. Conventional one-variable-at-a-time method was used for experiments. Overall, 60 experiments were carried out by the author. Optimization experiments were conducted on calcination temperature, liquid to solid ratio, reaction pressure and time. OSL calcinated under 850 °C with a pulp density of 2.5 % and a reaction time of 10 min was found to be optimal for AMC at ambient temperature and atmospheric gas pressure. Experiments on the influence of reaction temperature failed, however, past studies have reported up to 44 % increase in carbonation conversion efficiency with a reaction temperature of 150 °C [13].

The mineralogy on the final product and by-products developed in the aqueous mineral carbonation of oil shale limestone indicate that they can have a variety of applications from construction, road pavement to efficient sorbent materials.

Testing of the developed sorbent for CO₂ capture resulted in substantial CO₂ uptake (~80 wt%), which remained consistent for two cycles. The CO₂ uptake showed fast kinetics in the initial 10 min and then reduced. Uptake capacity of the sorbent diminishes over further cycles, possibly due to sintering from calcination or micro-structural changes during carbonation. The performance of the sorbent can be resolved with many past proven methods, such as doping of sorbent with organic salts, introducing steam into the calciner and hydration of sorbent [9]. Nevertheless, sorbent performance aid was beyond the scope of this study. Overall, the CO₂ uptake capacity of the developed sorbent was found to be promising and valid for sequestering CO₂ directly from flue gas.

Effective integration of the Ca-looping technology with oil shale fuelled power plants could help mitigate the environmental footprint of the industry in Estonia. Not only could by-products be turned into sellable products, the industry would see reduced taxes on pollution and waste. Furthermore, coal ash is also reportedly an available feedstock for CO₂ sequestration [13]. Using ash would improve the economic feasibility of the technology.

The author suggests further research on oil shale limestone aqueous mineral carbonation reaction temperature, possibilities on using oil shale ash and waste mine water as feedstock for CO₂ sequestration.

8. KOKKUVÕTE

Käesolevas töös hinnati põlevkivikaevanduse lubjakivijäätme väärimist potentsiaalseks kaltsiumipõhiseks CO₂ sideaineks vesikeskkonnas karboniseerimise teel. Kirjanduse ülevaade andis parameetrid laborikatseteks. Põlevkivi lubjakivi mineraloogia näitas, et see sobib sideaine arendamiseks. Katsetamiseks kasutati tavapäraselt ühe muutujaga optimeerimise meetodit hoides teised muutujad konstantsed. Autor viis läbi 60 katset. Optimeerimiskatsed viidi läbi kaltsineerimise temperatuuri, vedeliku ja tahke aine suhte, reaktsioonirõhu ja aja suhtes. Leiti, et lubjakivi kaltsineerimisel 850 °C juures, 2,5 % tihedusega vedeliku mahust ja reaktsioonijaga 10 minutit, on vesikeskkonnas karboniseerimise jaoks optimaalne ümbritseva õhu temperatuuril ja atmosfääri gaasirõhul. Reaktsioonitemperatuuri mõju katsed ebaõnnestusid, kuid varasemad uuringud on teatanud karbonatsiooni efektiivsuse suurenemisest kuni 44 % reaktsioonitemperatuuril 150 °C [13].

Lõpliku toote ja kõrvalsaaduste mineraloogia näitab, et neid saab potentsiaalselt rakendada ehituses, teekatte rajamisel kui ka tõhusa sidematerjali tootmiseks.

Väljatöötatud sideaine testimine CO₂ püüdmiseks andis suurepärase tulemuse (~ 80 % massist), mis püsis kahe tsükli jooksul ühtlane. CO₂ omastamine näitas algsel 10 minutil kiiret kineetikat ja seejärel vähenes. Sideaine kasutusvõime väheneb edasiste tsüklite jooksul, mis võib olla tingitud kaltsineerimisel tekkivast paakumisest või karboniseerimisel tekkivatest mikrostruktuursetest muutustest. Sideaine efektiivsuse hoidmist saab lahendada paljude varasemate tõestatud meetoditega, näiteks sideaine segamine orgaaniliste sooladega, veeauru lisamine kaltsineerimisel ja sideaine hüdratsioon [9]. Sellegipoolest jäi sideaine parendamine selle uuringu ulatusest välja. Kokkuvõtvalt leiti, et arendatud sideaine on CO₂ sidumiseks paljulubav ja sobib süsinikdioksiidi eraldamiseks otse heitgaasidest.

Kaltsiumi tükleerimise tehnoloogia tõhus integreerimine põlevkivikütusel töötavate elektrijaamadega võib aidata vähendada tööstuse keskkonnajalajälge Eestis. Mitte ainult ei ole võimalik kõrvalsaadused väärimada müüdavateks toodeteks, vaid tööstusel oleks võimalik vähendada makse reostuse ja jäätmete vähenemise arvelt. Teadaolevalt on ka söetuhk sobiv lähteaine CO₂ sidumiseks [13]. Tuha kasutamine parandaks tehnoloogia majanduslikku teostatavust.

Autor soovib teha täiendavaid uuringuid põlevkivi lubjakivi vesilahuses karboniseerimise reaktsiooni temperatuuri mõjust ja võimalustest kasutada põlevkivituhka ning kaevanduse jäätmevett toorainena CO₂ sidumise tehnoloogias.