



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

INSENERITEADUSKOND

Energiatehnoloogia instituut

**PETROTER I, II, III PÕLEVKIVITUHKADE
ANALÜÜS, VÕRDLUS NING
TAASKASUTUSVÕIMALUSTE UURIMINE**

**PETROTER I, II, III OIL SHALE ASH ANALYSIS,
COMPARISON AND RECYCLING OPPORTUNITIES**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Elisabeth Kangro

Üliõpilaskood 213689EACB
Mari-Liis Ummik, doktorant-
nooremteadur
Prof. Alar Konist,
energiatehnoloogia instituudi

Juhendajad: direktor

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.

“31” mai 2024

Autor: Elisabeth Kangro

/allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

“31” mai 2024

Juhendaja: Mari-Liis Ummik

“31” mai 2024

Kaitsmisele lubatud

“...” 20....a

Kaitsmiskomisjoni esimees Oliver Järvik

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Elisabeth Kangro

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Petroter I, II, III põlevkivituhkade analüüs, võrdlus ning taaskasutusvõimaluste uurimine“,

mille juhendaja on Mari-Liis Ummik ja kaasjuhendaja on Alar Konist

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

/allkirjastatud digitaalselt/

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

TalTech Energiatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Elisabeth Kangro, 213689EACB

Õppekava, peeriala: EACB17/21 - keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia

Juhendajad: Doktorant-nooremteadur, Mari-Liis Ummik, 6203914

Energiatehnoloogia instituudi direktor Prof. Alar Konist, 6203901

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Petroter I, II, III põlevkivituhkade analüüs, võrdlus ning taaskasutusvõimaluste uurimine

(inglise keeles) Petroter I, II, III oil shale ash analysis, comparison and recycling opportunities

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade põlevkivitööstuses tekkivatest jäätmetest, nende kasutamiskiivisidest
2. Laboratoorselt uurida ja analüüsida Petroter I, II ja III põlevkivituhkaid
3. Võrrelda Petroter I, II ja III põlevkivituhkaid Eesti Elektriijaama põlevkivituha vastavusdeklaratsioonidega

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema ja eesmärkide seadmine	12.2023
2.	Laboratoorsete katsete läbi viimine	04.2024
3.	Kirjanduse ülevaate kirjutamine, tulemuste analüüsimine	04.2024

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "31" mai 2024 a

Üliõpilane: Elisabeth Kangro

/allkirjastatud digitaalselt/

Juhendaja: Mari-Liis Ummik

/allkirjastatud digitaalselt/

Kaasjuhendaja: Alar Konist

/allkirjastatud digitaalselt/

Programmijuht: Oliver Järvik

/allkirjastatud digitaalselt/

SISUKORD

EESSÕNA	6
SISSEJUHATUS	7
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	8
1.1 Eesti põlevkivitööstus	8
1.2 Põlevkivitööstuses tekkivad kõrvalsaadused ja jäätmed, nende väärindamise võimalused	10
1.3 Põlevkivituhk.....	12
1.3.1 Põlevkivituha keemiline ja mineraalne koostis	13
1.3.2 Põlevkivituha tekkimine Petroter-tehnoloogial põhinevates tehastes	13
1.4 Põlevkivituha kasutamise ja väärindamise võimalused	15
1.4.1 Põlevkivituha olemasolevad kasutusviisid	16
1.4.2 Põlevkivituha potentsiaalsed kasutusviisid tulevikus, nende rakendamise soodustamine	18
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	20
2.1 Põlevkivituhkade proovid	20
2.2 Katsete teostamine ja analüüsimeetodid	21
3. TULEMUSTE ANALÜÜS	24
3.1 Katsetulemuste analüüs	24
3.1.1 Keemiline koostis	24
3.1.2 Mineraalne koostis.....	25
3.1.3 Kloriidide ja sulfaatide sisaldus, pH ja elektrijuhivus	26
3.1.4 Jälgelementide kontsentratsioonid.....	27
3.1.5 Eripinnad	29
3.2. Katsetulemuste võrdlus Eesti Elektriijaama tuha vastavusdeklaratsioonidega..	30
KOKKUVÕTE	35
SUMMARY	36
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	37

EESSÕNA

Bakalaureusetöö teema valimisel ja töö kontseptsiooni kaardistamisel aitas energiatehnoloogia instituudi direktor ja lõputöö kaasjuhendaja Alar Konist. Töös kasutati varasemaid uuringuid põlevkivituhkadest ning katsete läbiviimisel saadud laboratoorseid andmeid.

Käesolev töö annab ülevaate põlevkivitööstuses tekkivatest jäätmetest ja kõrvalproduktidest, nende taaskasutamise viisidest ning tulevikupotentsiaalidest, keskendudes Petroter tehastes tekkivale põlevkivituhale.

Antud lõputöö teema valiti autori huvi ning temaatika aktuaalsuse tõttu.

Lõputöö autor soovib tänada lõputöö kaasjuhendajat Alar Konistit ning lõputöö juhendajat Mari-Liis Ummikut, kelle juhendamisel viidi läbi kõik laboratoorsed katsed. Samuti soovib töö autor tänada Viru Keemia Gruppi, kes võimaldas oma tehastest pärinevaid tuhkasid laboratoorsete tööde läbiviimiseks kasutada.

Põlevkivituhk, Petroter, põlevkivituhkade taaskasutus, bakalaureusetöö

SISSEJUHATUS

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks oli anda ülevaade põlevkivitööstuses tekkivatest jäätmetest ning kõrvalproduktidest, keskendudes nende taaskasutamise võimalustele, uurida Petroter I, II ja III põlevkivituhkasid ning võrrelda neid Eesti Elektriijaama põlevkivituhkade vastavusdeklaratsioonidega. Võrdluse eesmärgiks on tuvastada ka potentsiaalne Petroter põlevkivituhkade sobivus üldotstarbelise hüdraulise või putsolaanse sideaine, betooni ja poorbetooni ning tsemendi tootmiseks, nagu seda on Eesti Elektriijaamade põlevkivituhad. Samuti uuritakse, kas Petroter I, II ja III tuhkadel on erinevusi koostises, elektrijuhtivuses, eripindades ja aluselisuses.

Lõputöös keskendutakse põlevkivitööstuses tekkivatest jäätmetest just põlevkivituhale, sest sel puudub tehnoloogilistel ja majanduslikel põhjustel suuremahuline taaskasutus ja rakendus. Teema on aktuaalne, sest alates 2020. aastast ei liigitata põlevkivituhkasid enam ohtlike jäätmete alla, muutes nende taaskasutamise lihtsamaks ja laiendades taaskasutamise võimalusi. Olenevalt aastast tekib põlevkivituhkasid Eestis 5-10 miljonit tonni, millest taaskasutust leiab alla 4,5% jäädes alla taaskasutus eesmärgi. [1] Kuna eesmärki ei suudeta veel täita ning kaevandamine ja tuha tekkimine jätkub, on aktuaalne ja vajalik leida põlevkivituhkadele laialdasemaid ja mahukamaid taaskasutuse viise.

Töös antakse ülevaade erinevatest põlevkivitööstuses tekkivatest jäätmetest ja nende kasutamisest, samuti võimalustest nende taaskasutamist suurendada. Jäätmetest keskendutakse põlevkivituhale, selle tekkimisele, tuha keemilistele ja füüsikalistele omadustele ning taaskasutamise võimalustele, tuues näiteid ka mujal maailmas rakendust leidvatest lahendustest ja taaskasutust soosivatest meetmetest.

Töö eksperimentaalses osas uuritakse Petroter I, II ja III põlevkivituhkasid. Analüüside tulemusena tuvastati Petroteri põlevkivituhkade keemiline ja mineraalne koostis, jälgelementide sisaldus tuhas ning eripind. Lisaks määrati kloriidide, sulfaatide ja jälgelementide sisaldus tuhkade leovees, leostusvee elektrijuhtivus ja pH. Saadud tulemusi võrreldi omavahel ning Eesti Elektriijaama põlevkivituhade vastavusdeklaratsioonidega.

Eksperimentaalses osas läbi viidud katsed Petroter I, II ja III põlevkivituhkadega on ainulaadsed, sest kolme tehase tuhkade võrdlust sellisel moel varem avaldatud ei ole. Samuti on eksperimentaalses osas saadud tulemused väärtuslikud edasiste uuringute algandmetena.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Käesolevas peatükis antakse ülevaade Eesti põlevkivitööstusest, selle kõrvalsaadustest ja jäätmetest ning nende väärindamise võimalustest. Rohkem keskendutakse põlevkivituhale, selle tekkimisele ja kasutamise võimalustele.

1.1 Eesti põlevkivitööstus

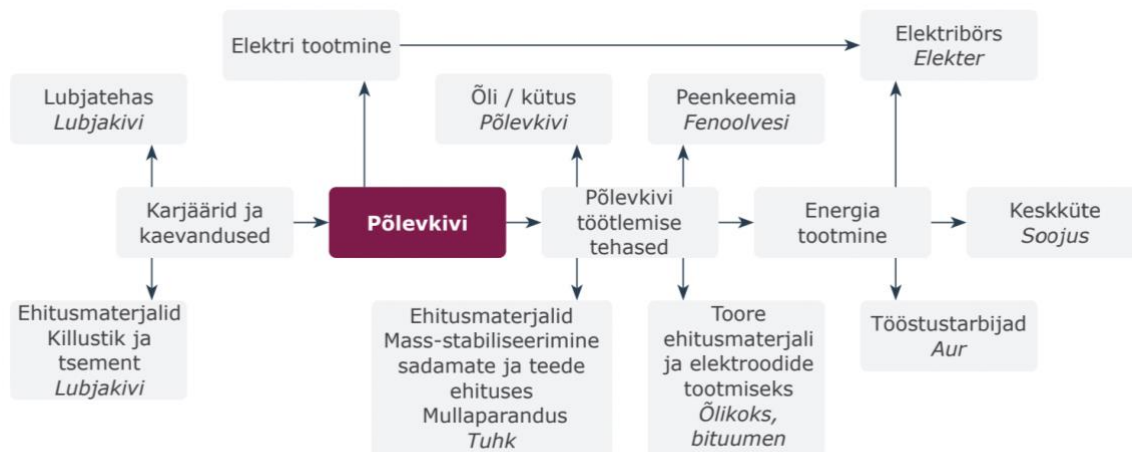
Eestis leiduvat põlevkivi ehk kukersiitpõlevkivi võib lugeda läbi aegade tähtsaimaks maavaraks Eestis, selle kaevandamine ja kasutamine algas juba esimese maailmasõja ajal, 1916. aastal. [2] Alates 1916. aastast on Eestis tegutsenud üle 20 kaevanduse, neist valdav osa suleti vahemikus 1920-1970. Kaevandamise algusaegadel kasutati tahkel kujul põlevkivi vedurite kütusena, hiljem juba elektrijaamas, tsemenditehases, lubja- ja tellisevabrikutes ning paberi- ja tselluloositehastes. Pärast teist maailmasõda hakkas põlevkivi kasutust leidma peamiselt õlitööstuses, keemiatööstuses ja elektri ning ehitusmaterjalide tootmises. [3]

Eestis leiduv põlevkivi ehk kukersiitpõlevkivi ehk lühidalt kukersiit on merelist päritolu settekivim, mis sisaldab 10-65% ulatuses orgaanilist ainet ning 15-70% ulatuses karbonaatset materjali. Kukersiidis sisalduv orgaaniline aine kerogeen on lisaks kõrgele süsiniku ja vesiniku sisaldusele ka kõrge hapniku sisaldusega. Vähesemal määral on kerogeenis ka lämmastikku, väävlit ja kloori. Kukersiidi orgaanilise aine ning karbonaatse materjali vahetõttu sõltub lisaks geoloogilisele päritolule ka kaevandamise tehnoloogiast, seetõttu võib kaevandatud kukersiidi koostis kohati erinev olla. [1]

Põlevkivi spetsiifiliste omaduste ning töötlemise tehnoloogiate ainulaadsuse tõttu on selle kasutamine ja väärtusahel konkreetne ning piiritletud. Põlevkivi kui imporditava materjali vastu puudub välisurgudel nõudlus, küll aga on sellest toodetud produktide vastu laialdane huvi. [4] Põlevkivitööstusel on seeläbi ka tähtis roll Eesti majanduses, seda nii põlevkiviõli eksportijana kui ka siseriikliku elektrienergia tootjana ja töökohtade pakkujana. [5]

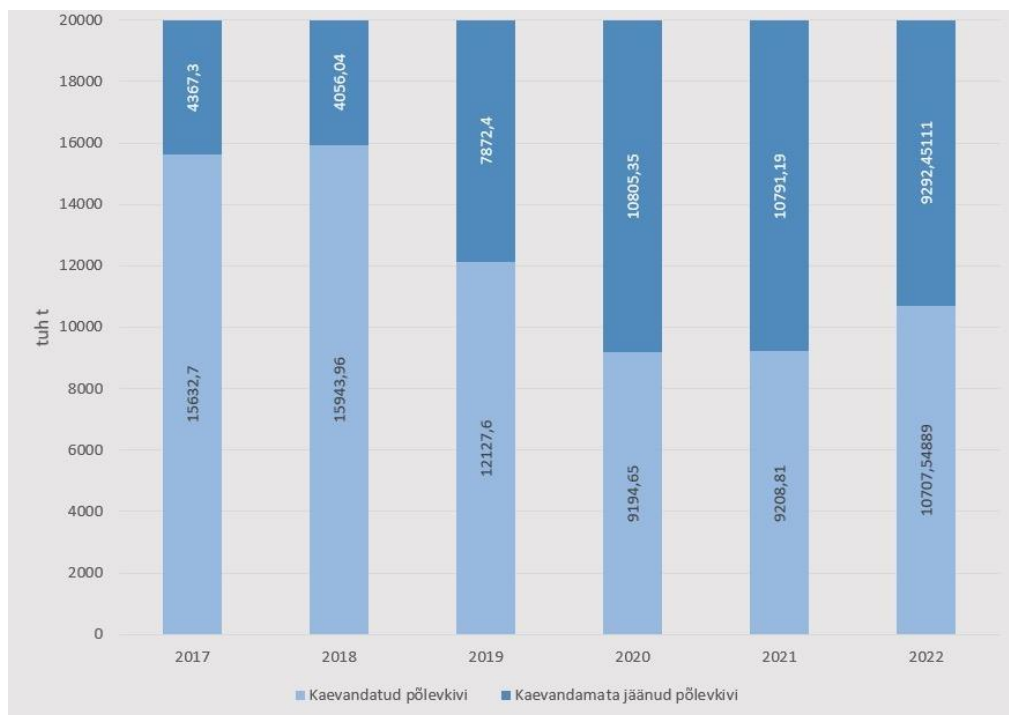
Põlevkivi väärtusahela lülidel on ajas olnud erinev tähtsus ja osakaal, mille muutumist on mõjutanud nii tehnoloogia areng, keskkondlikud regulatsioonid kui ka majanduslikud tegurid. Eesti taasiseseisvudes ja uute ettevõtete tekkimise tulemusena muutus põlevkivitööstus tootlikumaks, rajati uusi tehaseid ning taaskäivitati vanu. Põlevkivi väärindamise tase kasvas drastiliselt ning põlevkiviõli tootmine muutus väga kaalukaks majanduse ja ekspordi elemendiks. [5]

Tänapäeval kasutatakse põlevkivi eelkõige elektrienergia ning põlevkiviõli tootmisel, vähesemal määral ka peenkeemiatoodete tootmisel, kus põlevkiviõli tootmise kõrvalproduktina tekkivaid fenoole sünteesitakse peenkemikaalideks. [6]



Joonis 1.1. Põlevkivi väärtusahel [7]

Põlevkivi väärtusahela (Joonis 1.1.) arenedes ja muutudes aastakümnete vältel on samaaegselt muutunud ja varieerunud ka aastased kaevandamismahud. Maapõueseadusega reguleeritud maksimaalse riikliku kaevandamise aastamääraneni ehk 20 miljoni tonnini pole kaevandamismahtudega kordagi jõutud, üldjuhul on see jäänud 10-15 miljoni tonni vahele ning viimastel aastatel vähenenud (Joonis 1.2). Kaevandamismahtude vähenemine on olnud tingitud eelkõige põlevkivielektri tootmise langusega, kus mahud on kahenenud viimase kümne aasta jooksul rohkem kui poole võrra. [6] Sellest olenemata on nõudlus põlevkivi järele siiski säilinud, sest paralleelselt elektritoodangu vähenemisega on aga kasvanud vedelkütuste toodang, mis 2016. aastal oli 852 tuhat tonni ning 2022. aastal juba 1098 tuhat tonni ning millest eksporditakse üle 90%. [7]



Joonis 1.2. Kaevandatud põlevkivi kogused ja põlevkivi aastasest kaevandamismäärast vähem kaevandatud põlevkivi kogused [8]

1.2 Põlevkivitööstuses tekkivad kõrvalsaadused ja jäätmed, nende väärindamise võimalused

Eesti põlevkivitööstuses tekib erinevate tehnoloogiate ja kukersiidi kõrge mineraalse osa sisalduse tõttu mitmeid kõrvalsaaduseid ja jäätmeid, millest osa on keskkonnale ohtlikud. Põhilised kõrvalsaadused ja jäätmed on põlevkivituhk, poolkoks, aheraine, uttegaas ning fenoolvesi. Fenoolveest eraldatud fenooli saab kasutada peenkeemiatoodete tootmiseks, põlevkivituhka ja aherainet ehitusmaterjalide tootmises ning teedehituses ja põlevkivituhka ka põllumajanduses happeliste muldade neutraliseerimiseks. Kõrvalsaaduste ja jäätmete kasutamise mahud on ajas kasvanud, kuid siiski pole täieliku potentsiaalini majanduslikel ning tehnoloogilistel põhjustel jõutud. [1]

Poolkoks on lisaks põlevkivituhale üks olulisimaid põlevkivitööstuse tahkeid jääke. Poolkoks on utmisel tekkiv mitmetest komponentidest koosnev aluseline segu, mis sisaldab nii orgaanilist ainet, mineraalset osa kui ka põlevkivi jääke. Termiliselt töödeldud põlevkivist moodustab poolkoks maksimaalselt 60%. [9] Mitte taaskasutust leidvat poolkoksi tekib põlevkiviõli tootmisel Kiviter tehnoloogias, kus kasutatakse mõõtmetega 25-125 mm põlevkivi ehk tükipõlevkivi, mis on võrreldes Enefit tehnoloogias ja Petroter tehastes kasutusel olevast põlevkivi tükisuurusel oluliselt

suurem. Kohtla-Järvel paiknevates Kiviter tehastes on poolkoksi tekke kogused olnud aastatel 2015-2021 suurusjärguna 0,62-0,79 miljonit tonni aasta kohta, erandina 0,23 miljonit tonni aastal 2016, mil ajutiselt majanduskriisi tõttu Kiviter tehastes töö peatati. [10] Alates 2011. aastast on seda proovitud kasutada tuhamägede veepidavuse tagamiseks ning Enefit tehaste puhul on seda kasutatud ka elektri tootmiseks, mis on olnud võrdlemisi edukas, kuid väiksemahuline. 2022. aastal Keskkonnaministeeriumi poolt välja antud „Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030“ aastate 2016-2020 tulemuste analüüs“ sisaldab ettepanekuid ja soovitusi poolkoksi taaskasutamise suurendamiseks, sealhulgas arendustöö hõlbustamine läbi katseperioodideks vajalike keskkonnalubade kiiremaks ja lihtsamini kättesaadavamaks muutmise. Samuti soovitatakse uurida ja analüüsida uusi poolkoksi taaskasutamise viise koostöös ettevõtjatega. [6]

Aheraine on mahuliselt lisaks poolkoksile ja tuhale üks suurimatest jäätmeliikidest, mis põlevkivi kaevandamise ja töötlemisega kaasneb. Aheraine koosneb peamiselt lubjakivist, kuid sisaldab ka mõne protsendi mahus põlevkivi. Aheraine kütteväärtus on keskmiselt 3-3,5 MJ/kg ehk üle kahe korra väiksem kui põlevkivi enda kütteväärtus. [5] Põlevkivi kaevandusmahtude vähenemisest tingituna on ka aheraine tekkekogused ajas langenud, küll aga on kasvanud selle taaskasutusprotsent, mis riikliku arengukava järgi peaks olema vähemalt 40% kogu tekkinud aherainest, kuid on viimastel aastatel olnud märkimisväärselt suurem. Näiteks 2020. aastal tekkis 3,95 miljonit tonni aherainet ja taaskasutati 4,98 miljonit tonni, kuna taaskasutusse võeti ka eelnevatel aastatel tekkinud aherainet. [6]

Peaasjalikult taaskasutatakse aherainet täitematerjalina, nii kaevandusaladel kui ka ehituses pinnase tugevdamise eesmärgil, samuti ka killustiku tootmisel. Kuigi aheraine on üks paremini taaskasutatavaid põlevkivitööstuse kõrvalprodukte ning võib teatud tingimustel asendada näiteks liiva või kruusa, on sellel ka teatud nõrkused. Eelkõige on aheraine taaskasutamise puhul raskendavad asjaolud seotud aheraine omadustega ning maksumusega, aheraine ei ole ilmastikule ja survele sama vastupidav kui liiv ja kruus, mistõttu ei vasta see alati kõikidele ehitusnõuetele, samuti on selle kasutamine otstarbekas pigem kaevanduste ligidal, sest transpordikulud ei võimalda aherainel üle Eestiliselt karjäärmaterjalidega konkureerida. [11]

Aheraine laialdasema ja mitmekülgsema kasutuselevõtu eelduseks on selle segamine teiste drenivate ja ilmastikukindlamate materjalidega, ühtlasi ka transpordivõrgu arenemine ja uute teaduslike lahenduste välja töötamine ja rakendamine. [11]

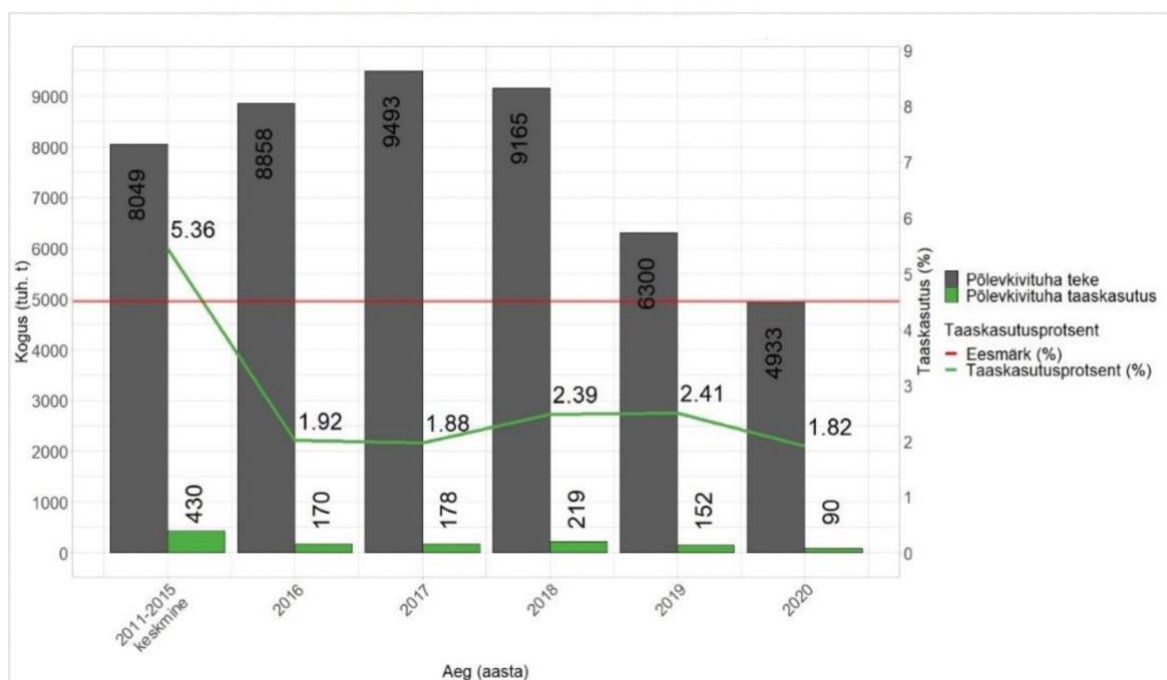
Ka **fenoolvesi** on põlevkivi töötlemisel tekkiv kõrvalsaadus, kuid fenoolvett tekib võrreldes poolkoksi, aheraine ja põlevkivituhaga oluliselt väiksemates kogustes. Fenoolvesi tekib kahel erineval tootmismeetodil: gaasilise soojuskandja meetod (Kiviter tehnoloogia) ning tahke soojuskandja meetodil. Tahke soojuskanda meetodil tekib fenoolvett 6-7 korda vähem kui gaasilise soojuskandja meetodil ning seda näiteks põletatakse elektrijaama kateldes kõrgetel temperatuuridel. [12] Kiviter tehnoloogias tekkivat fenoolvett aga kasutatakse keemiatööstuses väärtusliku toorainena, sest erinevalt eelnimetatud jäätmetest, osatakse fenoolvett väga hästi ära kasutada ning vääringdada. Põlevkiviõli ja uttevee defenoleerimise käigus saadud fenoolid leiavad kasutust keemiatööstuses värvide tootmisel, puidu töötlemiseks vajalike vaikude tootmisel, kosmeetika- ja ravimistööstuses. [3]

Uttegaas on samuti üks mitmetest põlevkivitööstuse kõrvalproduktidest, mis tekib utmisprotsessil ning oma sobiva kütteväärtuse ($41-48 \text{ MJ/m}^3$) tõttu kasutatakse elektri- ja soojusenergia tootmisel. [5] Kuigi uttegaas kui kõrvalprodukt leiab täna kasutust, on otsitud sellele ka uusi potentsiaallikemaid kasutusvõimalusi, eelkõige keemiatööstuses. Eestis on alustatud ka vastavaid projekte ja uuringuid, keskendudes metanooli tootmisele, mis eeldaks uttegaasi kompromiteerimist ja puhastamist, gaasibensiinide eraldamist ning uttegaasi sünteesimist. Uttegaasist metanooli tootmine oleks teostatav ning võrreldes uttegaasi põletamisega soojuselektrijaamas ka oluliselt väiksema süsinikdioksiidi emissiooniga. [13]

1.3 Põlevkivituhk

Elektrijaamades tekib jäätmena massiliselt põlevkivituhka, mis jaguneb koldest gaasivooluga kaasa kanduvaks lendtuhaks ning kolde põhja sadestunud koldetuhaks. Koldetuhk moodustab tekkivatest tuhkadest 30-40% ning see eemaldatakse kolde põhjast mehaaniliselt, lendtuhk moodustab 60-70% tekkivatest tuhkadest ning selle eraldamine toimub eelkõige elektrifiltrites erinevates gaasivoo osades. Põlevkiviõli tootmisel tahke soojuskandja meetodil tekib samuti põlevkivituhka. Enefit-280 tehnoloogias tekib nii kolde kui lendtuhka, kuid Petroter tehastes tekib ainult lendtuhka. Põlevkivituha taaskasutamise vähesusest tingituna ladestatakse 98% tuhast tuhaväljajadele. [1] Lendtuhka taaskasutatakse 4-5% ning koldetuhka viimastel aastatel vaid ligikaudu 1% ulatuses. [6] Põlevkivituha tekkekoguseid ning potentsiaali arvestades tuleks tuhkade taaskasutamiseks lisaks olemasolevatele võimalustele leida ja rakendada uusi lahendusi. „Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030“ seab eesmärgiks taaskasutada vähemalt 4,5% tekkivast tuhast. Kuigi eesmärgiks seatud taaskasutuse protsent on tagasihoidlik, siis selle saavutamiseni iga-aastaselt ei jõuta.

(Joonis 1.3.). Situatsioon võiks tulevikus märgatavalt paraneda, sest alates 1. jaanuarist 2020 ei liigitata põlevkivituhkasid enam ohtlike jäätmete alla, mis oluliselt avardab võimalusi taaskasutuseks. [4]



Joonis 1.3. Põlevkivituha teke ja taaskasutus perioodil 2016-2020 [4]

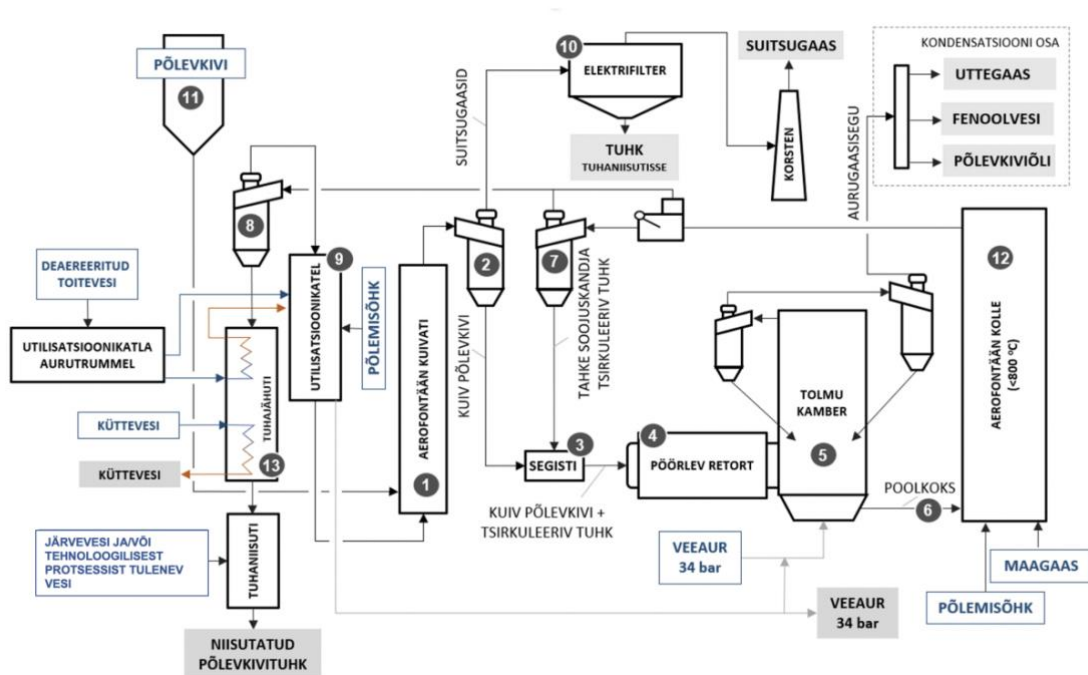
1.3.1 Põlevkivituha keemiline ja mineraalne koostis

Põlevkivituhkade keemiline koostis ning füüsikalised omadused sõltuvad eelkõige põletustemperatuurist, kuid ka kaevandatud põlevkivi geoloogilisest päritolust, põlevkivi rikastamise protsessist ja selle efektiivsusest ning põlevkivi töötlemise (põletamise ja utmise) tehnoloogiast. Põlevkivituhkade mineraalne osa on tavaliselt stabiilne ning moodustub peamiselt kvarstist (SiO_2), kaltsiidist, lubjast (CaO), dolomiidist ja päevakivist. Sõltuvalt tehnoloogiast varieerub ka põlevkivituhkade keemiline koostis, kuid üldiselt koosnevad tuhad erinevatest hapnikuühenditest, peamiselt räni-, raud-, alumiinium-, kaltsium-, magneesium-, naatrium-, kaalium- ja süsinikoksiididest. [1]

1.3.2 Põlevkivituha tekkimine Petroter tehnoloogial põhinevates tehastes

Petroter-tehnoloogial põhinevates tehastes tekib põlevkivituhk poolkoksi termilisel töötlemisel aerofontäärkoldes, kust tuhk koos suitsugaasidena liigub edasi läbi soojuskandja tsükloni ja tuhatsükloni. Soojuskandja tsüklonis eraldatakse tahke materjal misjärel tahke soojuskandja tsirkuleeriv tuhk suunatakse koos kuiva põlevkiviga tagasi pöörlevasse trummelreaktorisse. Tuhatsüklonis suitsugaasidest

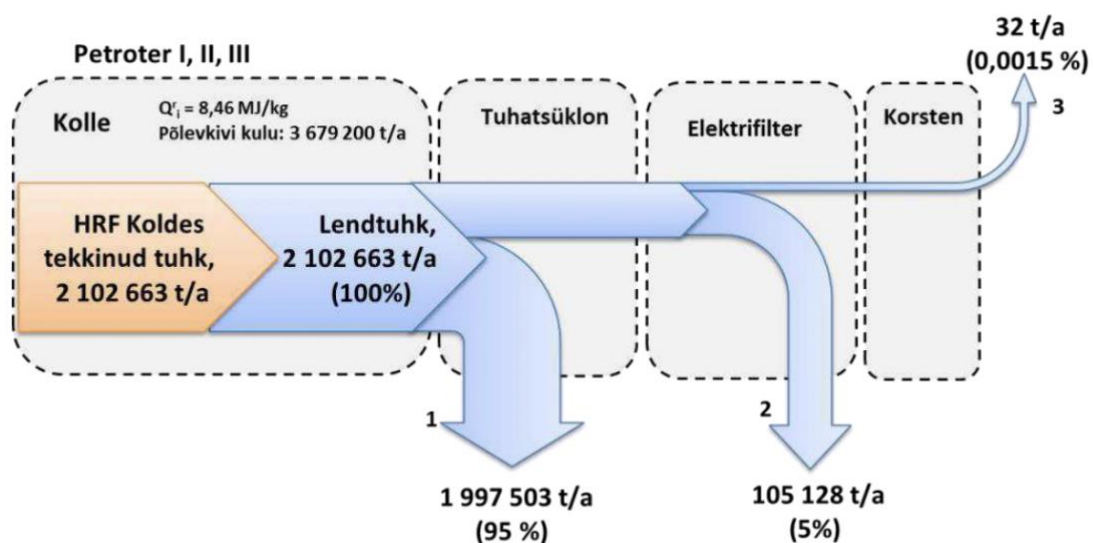
eraldatud kuum tuhk liigub tuha-veesoojusvahetisse ning seejärel tuhaniisutisse, kuhu suunatakse ka elektrifiltriga filtreeritud tuhk (Joonis 1.4.). [12]



Joonis 1.4. Petroteri tehnoloogiline skeem: 1 – aerofontäänkuivati, 2 – põlevkivitsüklon, 3 – segisti, 4 – pöörlev trummelreaktor, 5 – tolmueraldaja, 6 – kruvikonveier, 7 – soojuskandja tsüklon, 8 – tuhatsüklon, 9 – utilisatsioonikatel, 10 – elektrifilter, 11 – põlevkivi mahuti, 12 – aerofontäänkolle, 13 – tuhasoojusvaheti [12]

Petroter tehnoloogial põhineva tahke soojuskandja meetodil põlevkiviõli tootmisega tegeleb Eestis vaid üks ettevõtte, Viru Keemia Grupp AS, kes opereerib kolme Petroter tehast, Petroter I (2009), Petroter II (2014), Petroter III (2015). Kuigi kõigis kolmes tehases rakendatakse samasugust tehnoloogiat, on Petroter II ja III tehased tänu tehnoloogia arendusele ja täiendamisele Petroter I tehasest modernsemad ja efektiivsemad. Läbi uuenduste ja paranduste on suudetud tehaste võimsust parandada ligi 23% võrra võrreldes esialgse võimsusega. [12]

Tahke soojuskandja meetodil ehk Galoter protsessi käigus tekkivad põlevkivituhad on keemilise koostise ning füüsikaliste omaduste poolest mõne võrra erinevad sõltuvalt kasutatavast tehnoloogiast, Petroter ja Enefit140 tehastes tekkivad tuhad on omavahel võrreldavad ja sarnased, samas aga Enefit280 tehnoloogiaga tekkiv tuhk on oluliselt heledam ja sisaldab oluliselt vähem põlemata orgaanilist materjali (Joonis 1.5.). [1] Kuigi Petroter, Enefit140 ja Enefit280 tehased baseeruvad Galoter protsessil, on neil ka erinevusi, mis tulenevad tehnoloogilistest ülesehitustest, konstruktsioonidest ja läbilaske võimest. [14]



Joonis 1.5. Petroter tehnoloogias ühes aastas tekkivad tuhade kogused [1]

1.4 Põlevkivituha kasutamise ja väärimise võimalused

Põlevkivituhkade taaskasutamine ja väärimine laiemas mahus ei ole täna valdkonnas tegutsevate ettevõtjate jaoks prioriteet, sest puuduvad konkreetsed, rakendatavad ja majanduslikku tulu toovad lahendused. Seega olukorras, kus eraettevõtjad tegutsevad vastavalt turutingimustele ja nõudlusele ning põlevkivituha (ja ka teistele põlevkivitööstuses tekkivatele jäätmetele) häid rakendusi pole leidnud, tuleks olukorra parandamiseks näiteks kaasata rohkem riigipoolset rahastust teadus- ja arendustegevusse ning seeläbi suurendada ettevõtjate motivatsiooni jäätmete kasutus leida. Samuti tuleks leida viis, kuidas suurendada nõudlust väärimatud või ümbertöödeldud jäätmete järele.

Sõltumata püüdlustest liikuda üle taastuenergia kasutamisele ja põlevkivi kaevandamist oluliselt vähendada, ei ole see lähiajal realiseeritav ning lisaks olemasolevatele jäätmetele tekib neid iga aasta juurde. Järelikult on põlevkivitööstuses tekkivate ja ladestatud jäätmete taaskasutamine aktuaalne ja otstarbeks tegevus veel pikaldaselt.

„Riigi jäätmekava 2023-2028“ toob positiivsete külgedena välja järgmist: ladestatud põlevkivijäätmed on tulevikus toormeks ringmajandusele, alates 2020. aastast ei liigitata põlevkivituhasid enam ohtlike jäätmete alla, valdkonna edendamiseks on

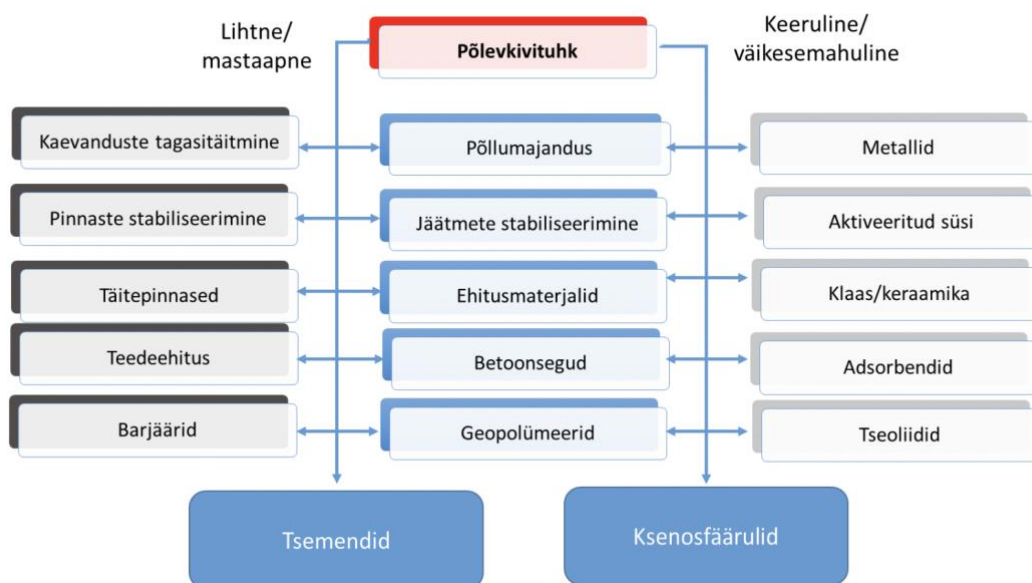
olemas teaduslik kompetents. Valdtkonna puudustena on välja toodud põlevkivituhkade vähene taaskasutus ning nende kvaliteedi kõikumus ja sisalduse heterogeensus. [15]

1.4.1 Põlevkivituha olemasolevad kasutusviisid

Põlevkivituhkadele on leitud taaskasutamise võimalusi ning neid ka vähesel määral rakendatud, näiteks on lendtuhka kasutatud kaevanduste täitematerjalina, tsemendi ja ehitusmaterjalide tootmisel, polümeeride täiteainena ja happeliste muldade neutraliseerimisel ning koldetuhka poolkoksimägede sulgemisel. [16]

Põlevkivituha kasutusvaldkonnad võivad olla nii kergemini ja suuremas mahus rakendatavad kui ka komplitseeritud ja väiksemahulised (Joonis 1.6.). Näiteks on põlevkivituha soodne ja lihtne kasutada kaevanduste täitematerjalina, aga keeruline ja kulukas klaasi/ keraamika tootmise komponendina või polümeeride täiteainena. [16]

Kuigi põlevkivituhkasid on Eestis happeliste muldade neutraliseerimiseks kasutatud, ei ole ka see olnud suuremahuline. „Eesti kliimaambitsioonide tõstmise võimaluste analüüsis“ on välja toodud laialdasema tuha kasutuselevõtu põllumajanduses peamised riskid ja takistused, näiteks on probleemkohtadena välja toodud tuha ühtlase kvaliteedi ja koguste tagamine, ebapiisavad riigipoolsed toetused ja hüvitised põllumajandusettevõtetele ja logistika. Logistikaalaste nõrkuste puhul peetakse silmas transpordikulusid, sest kui aluselised põlevkivituhad pärinevad Ida-Eestist, siis neutraliseerimist vajavad happelised mullad on eelkõige Kesk- ja Lõuna-Eestis. [17]

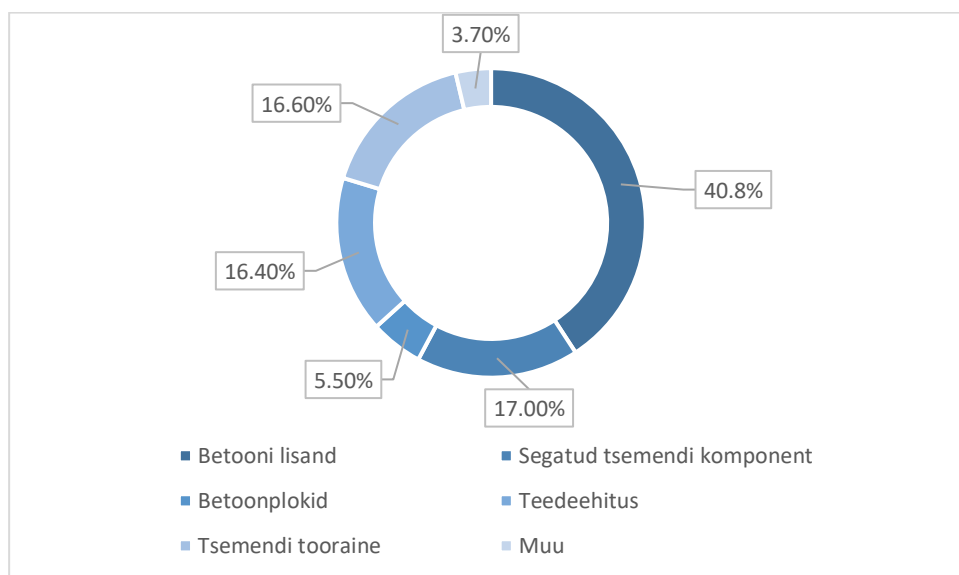


Joonis 1.6. Põlevkivituhkade kasutusvaldkondade liigitus [16]

Põlevkivituhkasid on kasutatud ka tsemendi tootmises, selle peamine kui mitte ainus eestvedaja Eestis on olnud AS Kunda Nordic Tsement, kes on tsemendi tootmiseks kasutanud Narva Elektri jaamade elektrifiltri tuhkasid. Tsirkuleerivatele keevkiht kateldele üleminek on aga tähendanud põlemistemperatuuri langemist, mis omakorda muudab tekkivate põlevkivituhkade koostist. Koostises väheneb klinkermineraalide sisaldus ning see mõjub negatiivselt kõvenemisomadustele. [4], [16] Siiski ka täna AS Kunda Nordic Tsement toodab põlevkivituhktsementi, kus põlevkivituha olemasolu vähendab süsihappegaasi koguseid tootmisel kümme protsenti. Põlevkivituhktsement moodustab nende toodangust alla kahe protsenti. [18] Seega mõningaid rakendusi põlevkivituhkadele on Eestis olemas, kuid need on äärmiselt väiksemahulised ja pigem rareiteetsed.

Fossiilsete kütuste termilisel töötlemisel saadud tuhade kasutamine Euroopas ja mujal maailmas on küllaltki levinud, sest sageli on tuhad kui toormaterjalid võrreldes karjäärimateerjalidega odavamad, nende ladestamistasud on kallimad kui Eestis ning uute toodete tootmisel tuhka kui üht komponenti kasutades saab tooteid rohelisemana ja keskkonnasõbralikumana turustada. [12]

Eesti põlevkivituhkade taaskasutamise mahud on oluliselt väiksemad võrreldes Euroopas kasutatavate kivisöetuhkadega. Kuna kivisöetuhad on oma omaduste poolest sarnased põlevkivituhkadega, saab neid võrrelda ning mõelda põlevkivituhkade sarnaste potentsiaalsete kasutusviiside ja mahtude peale nagu on kivisöetuhkadel juba olemas. Aastal 2016 kasutati Euroopas 11,4 miljonit tonni peamiselt kivisöetuhkasid betooni lisandina, betoonplokkide ja tsemendi tootmisel, segatud tsemendi tootmisel, teedeehitusel ja mujal (Joonis 1.7.). [19]



Joonis 1.7. Lendtuha kasutamine Euroopas aastal 2016 [19]

Fossiilsete kütuste põletamisel saadud tuhkasid on kasutatud üle Euroopa suurehitiste rajamisel, sealhulgas tammide, elektrijaamade, avamereplatvormide, maanteed, lennujaamade ja sildade rajamisel. Näiteks kasutati soojuselektrijaamast pärit lendtuha Prantsusmaal Puylaurent'i tammi ehitamisel, kus sideaines moodustas 60% tsemendisegu ja 40% lendtuhk. Puylaurent'i tammi rajamisel oli lendtuha kasutamine otstarbekas, sest lendtuhk vähendab betooni eksotermilisust kõvenemise protsessil ning vähendab temperatuurist tekitatud pragunemise ohtu. Analoogse keerukusega projektis kasutati lendtuha ka Põhjamerre rajatud avamere naftahoidla rajamisel, mille puhul oli oluline saavutada tugev, kuid tavapärasest kergem betoonkonstruktsioon. Veeluse konstruktsiooni rajamiseks kulus 36 tuhat m³ betooni, spetsiaalses betoonisegus moodustas lendtuhk 30%. [20]

1.4.2 Põlevkivituha potentsiaalsed kasutusviisid tulevikus, nende rakendamise soodustamine

Põlevkivituhkade laialdasemaks taaskasutuseks vajalikke teaduslaseid projekte on Eesti ülikoolide ja ettevõtete koostöös läbi viidud mitmeid, uuritud on erinevaid viise, kuidas nii tehnoloogiliselt kui ka majanduslikult tuha taaskasutamine otstarbekas oleks. Näiteks on Enefit Power AS ning TalTech uurinud tuhat betoonplokkide tootmist, Viru Keemia Grupp aga võimalusi tuhka plasti täiteainena kasutada. Ladestatud põlevkivitud ei ole seni Eestis taaskasutust leidnud, küll aga on RagnSells AS-i tütarettevõtte RS-Osa Service OÜ algatanud vastava projekti ning uuringud, eesmärgiga toota ladestatud põlevkivituhast kaltsiumkarbonaati. Projekt on veel algetappides, kuid jõustumise korral kavatseb ettevõtte taaskasutada üle miljoni tonni põlevkivituhka aastas. Eelnimetatud uuringud on küll paljulubavad, aga seni pole praktikas laialdast rakendamist leidnud. [6]

Siiamaani on põlevkivitööstuses tekkivate jäätmete taaskasutamise uurimise eestvedajateks olnud eraettevõtjad koostöös ülikoolidega ning kuigi ka erinevaid ministereid on vastavaid uuringuid tellinud, ei ole riiklikku ressursi valdkonda väga palju suunatud ega laiemas mahus jäätmete taaskasutamist prioriteediks võetud. Et seda muuta, võiks ka riigipoolne initsiatiiv ja ressursside kaasamine suurem olla.

Seda on edukalt tehtud Ameerika Ühendriikides, kus DOE (Department of Energy) toetab föderaalsete vahenditega söeelektrijaamades tekkinud tuhade taaskasutamise võimalusi otsivaid teadusprojekte. Näiteks 2021. aastal eraldati pea miljon dollarit projektile, mis uurib arenenud kontseptsioone ja tehnoloogiaid söe põlemisjääkide kasuliku kasutamise suurendamiseks. Samuti sai miljoni dollari väärtuses rahastust projekt, mis uurib lendtuha füüsiliste ja mehaaniliste omaduste parandamist ja lendtuhast erinevate materjalide sünteesimist. [21] Sarnaseid näiteid riigipoolsetest

toetustest teadus- ja arendustegevuse rahastamisel on veel mitmeid nii Ameerika Ühendriikides kui ka Euroopas.

Lisaks teadus- ja arendustegevuse rahastusele aitaks põlevkivituhkade taaskasutamist suurendada ka näiteks riigipoolne finantsabi, toetused ja stiimulid ettevõtetele, et nende motivatsiooni suurendada ja tuhkade taaskasutamine majanduslikult põhjendatuks muuta. Samuti avaldaks tuhkade kasutamisele positiivset mõju erinevate riigihangete ja suurprojektide rajamisel muudele ehitusmaterjalidele just põlevkivituhkade eelistamine. Näiteks on uuritud põlevkivituhkade sobivust pinnase stabiliseerimiseks ja tugevdamiseks Rail Baltica trassi ehitamisel, mille kasuks otsustades oleks võimalik taaskasutada üle 30000 m³ põlevkivituhkasid. Karjäärmaterjali asemel tuha kasutamise majanduslik tasuvus (või mittetasuvus) on sõltuvalt trassi lõigu asukohast erinev, sõltudes lõigu ja Ida-Virumaa vahelisest kaugusest. [11]

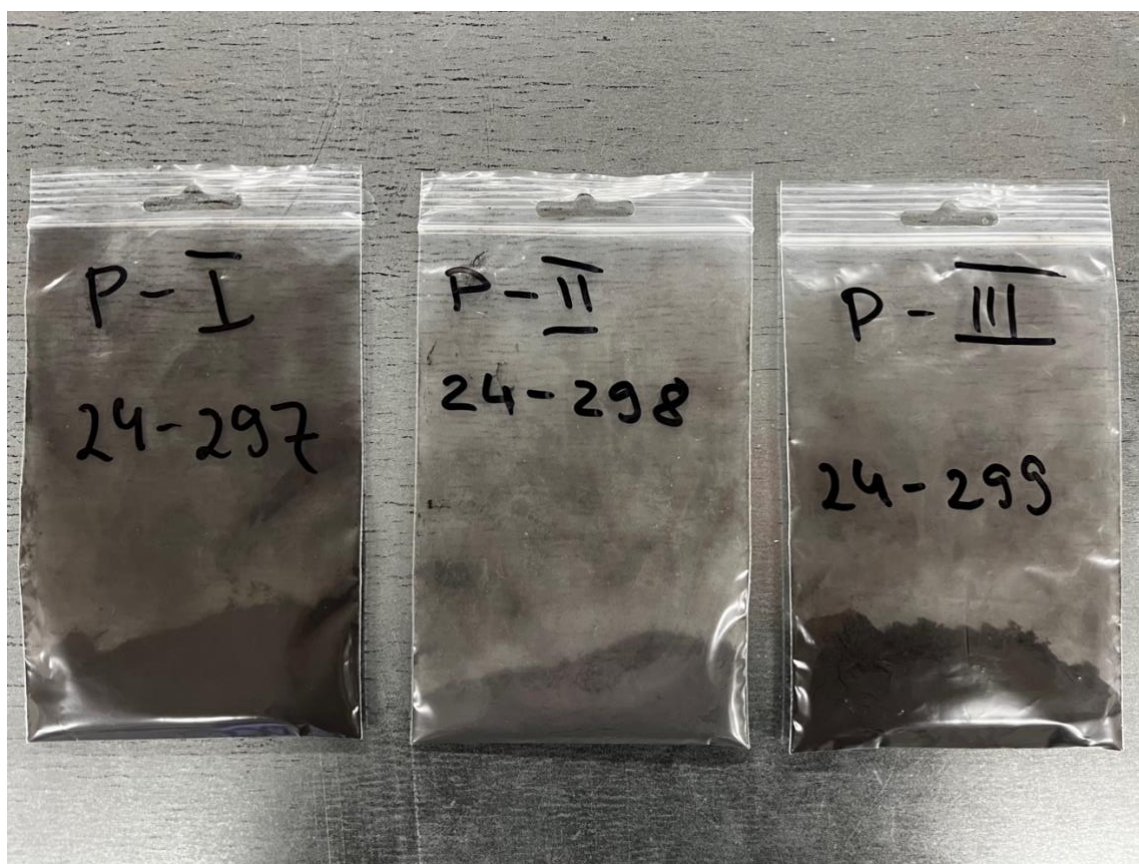
2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Eksperimentaalse osa eesmärkideks oli uurida Petroter I, Petroter II ja Petroter III põlevkivituhkasid, määrata nende mineraalne ja keemiline koostis, eripind, jälgelementide sisaldus nii tuhas kui ka tuha leovees, kloriidide ja sulfaatide sisaldus leovees ning leovee pH ja elektrijuhtivus. Kuivõrd varasemad avaldatud uuringud Petroter tehnoloogias tekkivate tuhade kohta on olnud üldise nimetuse all „Petroter“ ja kolme tehase tuhavoogude kirjeldust pole eraldi avaldatud, on üheks eesmärgiks kolme tuhavoo tuhkasid võrrelda ja uurida, kas ja millised erinevused neil on.

Petroter I, II, III tuhade koostise kaardistamise tulemusena saab kolme Petroteri tuhkasid võrrelda Eesti Elektrijaamas tekkivate tuhkadega, mida täna vähesel määral, kuid siiski Eesti Energia taaskasutab ja tootena müüb. Eesti Elektrijaama (Enefit Power AS) tolmpõletuse põlevkivituhad on saanud vastavustunnistused neljale ehitustootele: põletatud põlevkivi tsemendi tootmiseks CEM BS, üldotstarbeline putsolaanne sideaine COM BS-CFBC, põletatud põlevkivi betoonisegu valmistamiseks CON BS, põletatud põlevkivi poorbetootodete valmistamiseks AAC BS. [22] Kuigi käesolevas töös ei ole uuritud kõiki vastavustunnistuse saamiseks vajalikke põlevkivituhakade põhiomadusi, saab olemasolevate andmete põhjal teha esmaseid võrdlusi ja järeldusi.

2.1 Põlevkivituhkade proovid

Töö eksperimentaalses osas kasutatud proovid on kogutud 27.03.2024 ning pärinevad Petroter-tehnoloogial töötavatest põlevkiviõli tehastest: Petroter I, Petroter II, Petroter III (Tabel 2.1.). Tegu on soojusvahetist pärinevate põlevkivituhkadega (Joonis 2.1.).



Joonis 2.1. Põlevkivituhkade proovid

Tabel 2.1. Töös kasutatud põlevkivituhkade proovid

Proovi tähis	Proovi kirjeldus
PI 24-297	Petroter I tuhaproov
PII 24-298	Petroter II tuhaproov
PIII 24-299	Petroter III tuhaproov

2.2 Katsete teostamine ja analüüsimeetodid

Tuhaproovide keemilise koostise tuvastamiseks kasutati XRF analüüsi ehk lainepikkusepõhist röntgenfluorestsentspektromeetrist (WD-XRF) analüüsi, elemendid määrati vastavalt Cement FB v5.4 metoodikale ning ISO 29581-2:2010 standardile. [23] Tuvastati järgmiste keemiliste ühendite kontsentratsioon põlevkivituhkades: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , SrO .

Vaba CaO sisaldus määrati mahtanalüüsi meetodil TJ-10, ver 1 (ALA CL-A,3,7).

Põlevkivituhkade mineraalse koostise määramiseks kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), mis telliti Tartu Ülikooli geoloogia osakonna laborist. XRD-ga tuvastati järgmiste mineraalide koostis: kvarts, k-päevakivi, k-vilk, kaltsiit, dolomiit, C2S, merviniit, oldhamiit, anhüdroit, portlandiit, periklaas, magnetiit, apatiit.

Kloriidide ja sulfaatide määramiseks viidi läbi leostuskatse. Leostuskatseks kaaluti 40 grammi tuhka ning sellele lisati 400ml Milli-Q vett, seejärel loksutati neid loksutusseadmes 24 tundi. Vastavalt standardile EVS-EN .12457-4:2002. Leostuskatset tehti kaks korda. Esimesel korral tehti iga tuhaga üks leostuskatse ning teisel korral tehti iga tuhaga kaks paralleelkatset (Tabel 2.2.).

Vedelik-ioonkromatograafia (IC) viidi läbi vastavalt EVS-EN ISO 10304-1:2009 standardile. [23]

Täiendavalt määrati pärast loksutust leoveest ka tuhkade pH ning elektrijuhtivus. Seadmed kalibreeriti enne mõõtmisi standardlahusega.

Tabel 2.2. Leostuskatse tuhaproovid

Proovi tähis	Proovi kirjeldus
PI-24-297	Petroter I esimene katse
PII-24-298	Petroter II esimene katse
PIII-24-299	Petroter III esimene katse
PI-24-297-E	Petroter I tuhaproov 1 teine katse
PI-24-297-4	Petroter I tuhaproov 2 teine katse
PII-24-298-I	Petroter II tuhaproov 1 teine katse
PII-24-298-B	Petroter II tuhaproov 2 teine katse
PIII-24-299-F	Petroter III tuhaproov 1 teine katse
PIII-24-299-A	Petroter III tuhaproov 2 teine katse

Jälgelementide tuvastamiseks viidi läbi induktiivsisestusega plasma aatomemissioon-spektromeeria (ICP) analüüs. Proovide analüüsimiseks lahustati 100 mg proovi 5 ml kontsentreeritud HNO₃ lahuses ning kuumutati CEM Mars 5 mikrolaineahjus 210 kraadi juures üks tund. Seejärel avati tuubid ning loputati tuube 2% HNO₃ lahusega, kuni saadi ligikaudu 45 ml vedelikku, pärast mida asetati tuub kaalule ning lisati HNO₃ kuni 50

grammini. Proovidel lasti settida, kuni sade oli põhja vajunud ning siis filtreeriti 2 ml proovi 0,45 μ m süstlafiltritega ja tehti filtraadist 10x lahjendus.

Jälgelemendid määrati ka tuhkade leovees. Selleks kasutati teises leostuskatses saadud leovett, millele tehti 5x lahjendus.

3. TULEMUSTE ANALÜÜS

3.1 Katsetulemuste analüüs

3.1.1 Keemiline koostis

Tabel 3.1. Petroter I, Petroter II, Petroter III põlevkivituhkade keemiline koostis (kontsentratsioon, m/m%)

	PI 24-297	PII 24-298	PIII 24-299
Na ₂ O	0,081	0,1294	0,0283
MgO	4,3946	4,3805	3,9056
Al ₂ O ₃	5,0219	4,8403	4,5805
SiO ₂	21,8008	20,2563	19,6456
P ₂ O ₅	0,1146	0,1155	0,1102
SO ₃	4,2921	3,9713	4,2037
K ₂ O	1,8187	1,6775	1,8075
CaO	33,7925	34,948	35,9156
TiO ₂	0,3089	0,3078	0,2959
Cr ₂ O ₃	0,0054	0,005	0,0051
Fe ₂ O ₃	3,0624	2,874	2,8555
ZnO	0,006	0,0045	0,0049
SrO	0,0281	0,0267	0,028

Petroter I, II ja III põlevkivituhkade keemilised koostised on üldjoontes omavahel väga sarnased, kuid leidub ka mõningaid erinevusi, näiteks ränidioksiidi kontsentratsioon on Petroter I puhul mõnevõrra kõrgem kui Petroter II ja III tuhka (Tabel 3.1.). Samuti on Petroter I tuhka magneesiumoksiidirikkam kui Petroter II ja III tuhka, kuid sisaldab neist vähem kaltsiumoksiidi. Erinevusi leiab ka Na₂O sisaldustes, mis oli suurima sisaldusega Petroter II ja väikseima sisaldusega Petroter III tuhaproovis. Kuigi kolme tuha keemilise koostise vahel on erinevusi, ei saa neid märkimisväärselt lugeda.

3.1.2 Mineraalne koostis

Tabel 3.2. Mineraalne koostis (mass%)

	Petroter I 24-297	Petroter II 24-298	Petroter III 24-299
Kvarts (SiO ₂)	14,1	9,9	11,6
K-päevakivi	9,3	7,2	9,2
K-vilk	9,1	6,9	6,9
kaltsiit	43,0	44,7	48,4
dolomiit	10,8	19,7	10,3
C2S	0,7	0,9	0,8
merviniit	2,0	1,4	1,8
oldhamiit	3,1	2,3	2,5
anhüdriit	2,3	1,4	2,5
portlandiit	<0,5	<0,5	<0,5
periklaas	2,0	2,1	2,0
magnetiit	1,6	1,2	1,4
apatiit	2,0	1,7	2,6

Röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD) tuvastati ka Petroter I, II ja III põlevkivituhkade mineraalne koostis. Sarnaselt keemilise koostisega ei ole ka põlevkivituhkade mineraalne koostis heterogeenne ning tuhaproovide tulemused olid kohati erinevad, küll aga ei ole erinevused väga suured ega märkimisväärsed (Tabel 3.2.).

Näiteks olid dolomiidi, ühe peamise põlevkivituha komponendi, sisaldused Petroter I ja III puhul väga sarnased, kuid Petroter II tuhk sisaldas dolomiiti pea kaks korda rohkem. Peale dolomiidi sisalduse erinevuste teisi suuri erinevusi mineraalse koostise osas tühkadel ei olnud. Ebatavaliselt kõrge massiprotsendilise sisalduse andis kõigi kolme proovi puhul anhüdriit (CaSO₄). Tüüpiliselt on põlevkivituhkades väävel redutseeritud ning seotud oldhamiidiga.

3.1.3 Kloriidide ja sulfaatide sisaldus, pH ja elektrijuhivus

Tabel 3.3. Leostuskatse 1 (L/S = 10:1) tulemus: Kloriidide ja sulfaatide sisaldus

Proovi tähis	Kloriidid (mg/l)	Sulfaadid (mg/l)
PI-24-297	101	108
PII-24-298	118	32,7
PIII-24-299	97,9	8,59

Esimese leostuskatse puhul olid kloriidide sisaldused küllaltki ühtlased, kuid sulfaatide sisaldused erinesid kolme proovi vahel väga palju (Tabel 3.3.). Petroter I sulfaatide sisaldus oli võrreldes Petroter III prooviga üle kümne korra suurem ning üle kolme korra suurem kui Petroter II puhul. Kuna tulemused olid sedavõrd ebastabiilsed, viidi leostuskatse läbi ka teist korda.

Tabel 3.4. Leostuskatse 2 (L/S = 10:1) tulemus: Kloriidide ja sulfaatide sisaldus

Proovi tähis	Kloriidid (mg/l)	Sulfaadid (mg/l)
PI-24-297-E	103	11,0
PI-24-297-4	114	51,4
PII-24-298-I	110	46,5
PII-24-298-B	108	56,8
PIII-24-299-F	118	43,8
PIII-24-299-A	116	42,1

Teise leostuskatse puhul tehti kokku kuus lahjendust, st iga tuha kohta viidi läbi kaks leostuskatset. Kloriidide sisalduse määramisel olid katsetulemused võrdlemisi konstantsed ning suuri erinevusi paralleelkatsete puhul ei esinenud (Tabel 3.4.). Keskmiselt kõige väiksem kloriidide sisaldus oli Petroter I ning kõige suurem Petroter III tuhkadel, miinimum sisaldusega 103 mg/l kohta ja maksimaalselt 118 mg/l kohta. Kui kloriidide sisaldus oli paralleelkatsetel üsna stabiilne, siis sulfaatide sisaldus mitte. Petroter I kahe proovi sulfaatide sisalduse vahe oli 4,6-kordne. Selline erinevus võib tekkida tingituna põlevkivituhkade heterogeensusest, mis läbi ka põlevkivituhkade leovesi ei pruugi keemiliselt ühtlane olla. Kloriidide sisaldused olid esimese leostuskatsega väga sarnased, aga sulfaatide sisaldus jäi samasse suurusjärku vaid Petroter II proovil. Petroter I sulfaatide sisaldus oli seevastu äärmiselt kõrge, ligikaudu

2 korda kõrgem kui esimene katse puhul ning Petroter III sulfaatide sisaldus oli 4 korda väiksem. Sarnaselt esimeses katses esinenud erinevustega, on ka teise katse puhul tõenäoliseks erinevuste põhjuseks põlevkivituhkade heterogeensus.

Tabel 3.5. Leostuskatse (L/S = 10:1) tulemus: pH ja elektrijuhtivus

Proovi tähtis	pH	Elektrijuhtivus (mS/cm)
PI-24-297-E	12,0	4,35
PI-24-297-4	11,9	3,30
PII-24-298-I	11,8	3,41
PII-24-298-B	11,8	3,49
PIII-24-299-F	11,9	3,23
PIII-24-299-A	11,9	3,26

Leostuskatses mõõdeti ka leoveest põlevkivituhkade pH ja elektrijuhtivus. Kõik leovee pH väärtused osutusid väga sarnaseks, olles tugevalt aluselised. Elektrijuhtivused olid ühtlaselt madalad, eristus vaid Petroter I leovee üks tulemus, mille puhul elektrijuhtivus oli ühiku võrra suurem kui teistel proovidel (Tabel 3.5.).

3.1.4 Jälgelementide kontsentratsioonid

Tabel 3.6. Jälgelementide kontsentratsioonid leovees, ppm

Jälgelement	PI 24-297	PII 24-298	PIII 24-299
Li	0,03650	0,03551	0,06752
Be	<LD	<LD	0,00
B	0,01604	0,01653	0,01206
Sc	0,00054	0,00055	0,00050
Cr	0,00093	0,00086	0,00095
Mn	0,00054	0,00048	0,00040
Co	0,0011	0,00097	0,00097
Ni	0,00016	0,00038	0,00018
Cu	<LD	<LD	<LD
Zn	0,00018	0,00332	0,00128

Tabel 3.6. Jälgelementide kontsentratsioonid leovees, ppm järg

Jälgelement	PI 24-297	PII 24-298	PIII 24-299
As	0,00472	0,00509	0,00522
Se	0,01704	0,01793	0,01915
Sr	2,47048	2,38153	2,66274
Rb	0,25177	0,25610	0,34687
Cd	0,00014	0,00011	0,00015
V	0,00331	0,00395	0,00418
Ce	<LD	<LD	<LD
Pb	0,00006	0,00012	0,00007
Cs	0,00425	0,0043	0,00846

* LD – limit of detection, määramispiir

Tabel 3.7. Jälgelementide kontsentratsioonid tuhkades, ppm

Jälgelement	PI 24-297	PII 24-298	PIII 24-299
Li	13,71	13,13	13,14
Be	0,87	0,84	0,83
B	112,28	108,41	94,66
Sc	6,79	5,91	5,47
Cr	40,08	37,18	35,86
Mn	458,20	452,42	426,32
Co	4,47	4,25	4,10
Ni	20,41	18,98	18,57
Cu	9,69	7,12	6,24
Zn	47,21	35,40	36,37
As	8,74	7,83	7,15
Se	1,21	1,14	1,24
Sr	256,00	244,47	259,13
Rb	52,74	51,17	46,61

Tabel 3.7. Jälgelementide kontsentratsioonid tuhkaades, ppm järg

Jälgelement	PI 24-297	PII 24-298	PIII 24-299
Cd	1,60	0,65	0,56
V	37,05	33,93	32,19
Ce	28,01	26,40	25,70
Pb	38,54	37,83	32,81
Cs	3,05	2,98	2,71

Jälgelementide kontsentratsioonid olid kolme tehase tuhas kui ka leovees üldiselt sarnased (Tabel 3.6.). Küll aga oli mõne jälgelemendi kontsentratsioon Petroter I puhul kõrgem, näiteks oli märgatavalt kõrgem boori, tsingi, kaadmiumi ja vanaadiumi kontsentratsioon (Tabel 3.7.).

3.1.5 Eripinnad

Tabel 3.8. Eripinnad (m²/g)

Proovi tähis	Eripind
Petroter I tuhaproov 1	11,932
Petroter I tuhaproov 2	11,670
Petroter II tuhaproov 1	8,309
Petroter II tuhaproov 2	7,902
Petroter III tuhaproov 1	8,512
Petroter III tuhaproov 2	8,912

Petroter tuhkaade eripindade tulemused olid ootuspärased ning sarnanesid näiteks Auvere elektrifiltri tuhkaadega, samuti Enefit140 elektrifiltri tuhkaadega (Tabel 3.8.). Kui Petroter tuhkaade eripinnad jäid vahemikku 9-12 m²/g, siis Auvere elektrifiltri tuha eripind on 11,66 m²/g ning Enefit140 puhul 10,98 m²/g. [24] Tulemused on väga sarnased ning kõigi puhul kasutati analüüsiks BET SSA meetodit, mis on väga täpne ning annab kõrgema väärtusega tulemusi kui SSA Blaine meetod. BET SSA meetod tuvastab eripinda täpsemalt, võttes arvesse ka uuritava materjali poorsust, osakeste karedust ja materjalil olevaid pragusid. [25]

3.2. Katsetulemuste võrdlus Eesti Elektriijaama tuha vastavusdeklaratsioonidega

Eesti Elektriijaamas tekkivad tolmpõletuse põlevkivituhad omavad vastavusdeklaratsioone nelja kavandatud kasutusala jaoks. Alljärgnevas tabelis on esitatud nelja vastavusdeklaratsiooni karakteristikute võrdlus vastavate Petroter I, Petroter II ja Petroter III olemasolevate andmetega. Eesmärgiks on vastavusdeklaratsioonis esitatud väärtusi Petroter I, II ja III tuhkade väärtustega võrrelda ja leida kattuvusi.

Tabel 3.9. Vastavusdeklaratsioon EN 197-1 kohase tsemendi tootmiseks

Karakteristik	Väärtus	Standard	Petroter I	Petroter II	Petroter III
Välimus	Hall-kollakas pulber	Visuaalne vaatlus	Tumehall pulber	Tumehall pulber	Tumehall pulber
Eripind, m ² /g	≥ 0,35	EN 196-6	11,8*	8,1*	8,71*
Vaba kaltsiumoksiidi (CaO _{vaba}) sisaldus, %	≤ 14	EN 451-1 või standardi lisa B	2,62	3,01	2,62
Kloriidide (Cl) sisaldus, %	≤ 0,48	EN 196-2	0,106*	0,112*	0,111*
Radioaktiivsus, eriaktiivsuseindeks	≤ 1	IEC 1452	≤ 1**	≤ 1**	≤ 1**

* Kloriidide väärtused leiti leostuskatsetes saadud tulemuste keskmisena, eripindade väärtused leiti kahe katse keskmisena. Nii kloriidide sisalduse kui ka eripindade määramisel kasutatud meetodid ei ole täielikus korrelatsioonis tabelis olevate standarditega

** Põlevkivituhkade radioaktiivsust ei uuritud, küll aga on nende radioaktiivsus äärmiselt ebatõenäoline, mistõttu eeldatakse, et vastav indeks on ≤ 1

Petroter I, II ja III iseloomustavate terviklike andmete puudumise tõttu ei ole tabelis välja toodud standardile EN-196-3 vastavaid paisumise väärtusi ning standardile EN 196-1 vastavaid jahvatatud PP survetugevusi.

Vastavusdeklaratsioon EN 197-1 kohase tsemendi tootmiseks vajalike näitajate väärtuste hindamise tulemusena võib eeldada, et nii Petroter I, II kui ka III sobiksid samuti üheks komponendiks tsemendi tootmisel (Tabel 3.9). Petroter-tehnoloogial põhinevatele tehastele on omane madal vaba kaltsiumoksiidi sisaldus ning seetõttu jääb ka nende väärtus lubatud vahemikku. Sama kehtib ka kloriidide puhul, mille väärtus jääb mitmekordselt alla lubatud vahemikku. Samuti pole põhjust arvata, et Petroter

põlevkivituhad oleksid radioaktiivsed seega ka radioaktiivsus ja eriaktiivsusindeksi väärtused on kõigi eelduste kohaselt alla ühe.

Tabel 3.10. Vastavusdeklaratsioon EN 206 kohase poorbetooni tootmiseks

Karakteristik	Väärtus	Standard	Petroter I	Petroter II	Petroter III
Välimus	Hall-kollakas pulber	Visuaalne vaatlus	Tume hall pulber	Tume hall pulber	Tume hall pulber
Eripind, m ² /g	≤ 0,18	EN 196-6	11,8**	8,1**	8,71**
Vaba kaltsiumoksiidi (CaO _{vaba}) sisaldus, %	≤ 16	EN 451-1 või standardi lisa B	2,62	3,01	2,62
Magneesiumoksiidi (MgO) sisaldus, %	≤ 6	EN 196-2	4,3946	4,3805	3,9056
Kaltsiumoksiidi (CaO) sisaldus, %	≥ 40	EN 196-2	33,7925	34,948	35,9156
R₂O (Na₂O+K₂O)	≤ 3,5	EN 196-2	1,8997	1,7969	1,8358
Sulfaadi (SO₃) sisaldus	≤ 6	EN 196-2	4,2921	3,9713	4,2037
Radioaktiivsus, eriaktiivsusindeks	≤ 1	IEC 1452	≤ 1*	≤ 1 *	≤ 1 *

* Põlevkivituhkade radioaktiivsust ei uuritud, küll aga on nende radioaktiivsus äärmiselt ebatõenäoline, mistõttu eeldatakse, et vastav indeks on ≤ 1

** Eripindade väärtused leiti kahe katse keskmistena, eripinna tuvastamiseks kasutatud meetod ei ole täielikus korrelatsioonis tabelis oleva standardiga

Petroter I, II ja III iseloomustavate terviklike andmete puudumise tõttu ei ole tabelis välja toodud standardile EN 196-2 vastavaid kuumutuskaadusid.

Vastavusdeklaratsioon EN 206 kohase poorbetooni tootmiseks vajalikke näitajaid on põlevkivituhkade jaoks kokku kaheksa ja neist võrreldi seitset. Nõutud vahemikke jäid magneesiumoksiidi sisaldus, sulfaadi sisaldus ning naatriumdioksiidi ja kaaliumdioksiidi väärtuste summa (Tabel 3.10). Samuti ka radioaktiivsus ja eriaktiivsusindeks eelneva vastavusdeklaratsiooni analüüsis välja toodud argumentide alusel. Vastavusdeklaratsioonis määratud sisaldusele ei vastanud aga kaltsiumoksiidi sisaldus,

mis jäi Petroter III puhul peaaegu alla nõutud sisalduse ehk vähemalt 40 massiprotsenti, Petroter I ja II tuhjade kaltsiumoksiidi sisaldused olid veelgi madalamad. Kaltsiumoksiidi ebapiisav sisaldus võib seega saada poorbetooni tootmiseks vajaliku vastavusdeklaratsiooni taotlemisel takistavaks teguriks.

Tabel 3.11. Vastavusdeklaratsioon EN 206 kohase betooni tootmiseks

Karakteristik	Väärtus	Standard	Petroter I	Petroter II	Petroter III
Välimus	Hall-kollakas pulber	Visuaalne vaatlus	Tume hall pulber	Tume hall pulber	Tume hall pulber
Eripind, m ² /kg,	≥ 0,26	EN 196-6	11,8*	8,1*	8,71*
Vaba kaltsiumoksiidi (CaO _{vaba}) sisaldus, %	≤ 14	EN 451-1 või standardi lisa B	2,62	3,01	2,62
Kloriidide (Cl) sisaldus, %	≤ 0,60	EN 196-2	0,106*	0,112*	0,111*
Radioaktiivsus, eriaktiivsusindeks	≤ 1	IEC 1452	≤ 1**	≤ 1 **	≤ 1 **

* Kloriidide väärtused leiti leostuskatsetes saadud tulemuste keskmisena, eripindade väärtused leiti kahe katse keskmistena. Nii kloriidide sisalduse kui ka eripindade määramisel kasutatud meetodid ei ole täielikus korrelatsioonis tabelis olevate standarditega

** Põlevkivituhkade radioaktiivsust ei uuritud, küll aga on nende radioaktiivsus äärmiselt ebatõenäoline, mistõttu eeldatakse, et vastav indeks on ≤ 1

Petroter I, II ja III iseloomustavate terviklike andmete puudumise tõttu ei ole tabelis välja toodud standardile EVS 927:2018 lisa A vastavaid aktiivsuse näitajaid katsetamisel 28 ööpäeva vanuselt, standardile ГOCT 30459 vastavaid veekindluse suurenemise näitajaid ning standardile EVS-EN 196-3 vastavaid paisumise näitajaid.

Vastavusdeklaratsioon EN 206 kohase betooni tootmiseks vajalikke näitajaid on põlevkivituhkade jaoks kokku kaheksa ja neist võrreldi viit. Nagu ka eelmiste võrdluste puhul, on ka siin eeldatud, et uuritavad põlevkivituhad ei ole radioaktiivsed ning nende radioaktiivsus ja eriaktiivsusindeks on alla ühe. Vastavusdeklaratsiooni kohase betooni tootmisel on lubatud kloriidide sisaldus kuni 0,60 massiprotsenti ning kuna kõigi kolme Petroteri tuhjade kloriidide sisaldus on mitmekordselt alla selle, sobivad nad selle näitaja järgi betooni tootmiseks, samuti on nende vaba kaltsiumoksiidi sisaldus väga madal ja nõuetekohases vahemikus (Tabel 3.11.). Kõigi näitajate järgi, mida olemasolevate andmete põhjal võrrelda sai, sobivad kõigist kolmest Petroterist pärit

tuhad betooni tootmiseks, kuid vastavusdeklaratsiooni saamiseks oleks vaja täiendavaid katsed tuvastamaks aktiivsuse, veekindluse ja paisumise näitajad.

Tabel 3.12. Vastavusdeklaratsioon üldotstarbelise hüdraulise või putsolaanse sideaine tootmiseks

Karakteristik	Väärtus	Standard	Petroter I	Petroter II	Petroter III
Välimus	Hall-kollakas pulber	Visuaalne vaatlus	Tume hall pulber	Tume hall pulber	Tume hall pulber
Eripind, m ² /kg,	≥ 0,26	EN 196-6	11,8*	8,1*	8,71*
Vaba kaltsiumoksiidi (CaO _{vaba}) sisaldus, %	≤ 14	EN 451-1 või standardi lisa B	2,62	3,01	2,62
Kloriidide (Cl) sisaldus, %	≤ 0,48	EN 196-2	0,106*	0,112*	0,111*
Sulfaadi (SO₃) sisaldus	≤ 11	EN 196-2	4,2921	3,9713	4,2037
Radioaktiivsus, eriaktiivsusindeks	≤ 1	IEC 1452	≤ 1**	≤ 1**	≤ 1**

* Kloriidide väärtused leiti leostuskatsetes saadud tulemuste keskmisena, eripindade väärtused leiti kahe katse keskmistena. Nii kloriidide sisalduse kui ka eripindade määramisel kasutatud meetodid ei ole täielikus korrelatsioonis tabelis olevate standarditega

** Põlevkivituhkade radioaktiivsust ei uuritud, küll aga on nende radioaktiivsus äärmiselt ebatõenäoline, mistõttu eeldatakse, et vastav indeks on ≤ 1

Petroter I, II ja III iseloomustavate terviklike andmete puudumise tõttu ei ole tabelis välja toodud standardile EN 196-6 vastavaid peensus näitajaid (jäak sõelal 90 µm, %), standardile EN 196-1 vastavaid survetugevuse näitajaid (56 päevaselt, MPa), standardile EN 196-3 vastavaid tardumise alguse näitajaid (min) ning standardile EN 459-2 vastavaid visuaalseid paisumise näitajaid.

Vastavusdeklaratsioon üldotstarbelise hüdraulise või putsolaanse sideaine tootmiseks nõuab vastavusi kümnele põhiomadusele, millest võrreldi kuut (Tabel 3.12.). Ka siin kehtib radioaktiivsuse ja eriaktiivsusindeksi puhul eeldus, et indeks jääb alla ühe ning tuhad ei ole radioaktiivsed. Kuigi üldotstarbelise hüdraulise või putsolaanse sideaine tootmiseks lubatud maksimaalne kloriidide sisaldus on väiksem kui näiteks betooni tootmise jaoks, on Petroter I, II ja III tuhkade kloriidide sisaldus sedavõrd madal, et jääb ka siin lubatu piiridesse. Sama kehtib vaba kaltsiumoksiidi ja sulfaadi sisalduse

kohta. Uuritud näitajate põhjal sobivad Petroteride tuhad üheks komponendiks betooni tootmisel, kuid kuna pole teada ei käeoleva ega varasemate uuringute põhjal nende peensus (jääk sõelal 90 μm , %), survetugevus, paisumine ega tardumine, on tarvis teostada täiendavaid katseid.

Kõikide vastavusdeklaratsioonide puhul tuleb eripindade väärtusi võrreldes ja analüüsid arvesse võtta eripindade määramise jaoks kasutada meetodite erinevust, nimelt on Eesti Elektriyaamast pärinevaid tuhkasid uuritud SSA Blaine meetodiga ja Petroter tuhkasid BET SSA meetodiga, mis on oluliselt täpsem ning annab seetõttu ka suuremaid tulemusi. Küll aga on põhjust eeldada, et tuvastades ka Eesti Elektriyaama tuhkade eripindasid BET SSA meetodiga, oleks tulemused sarnased Petroter tuhkade eripindadega.

Analüüsi ja võrdluse tulemusena võib kokkuvõtteks öelda, et Petroter I, II ja III tuhad on uuritud parameetrite järgi väga sarnased Eesti Elektriyaama tuhaga ning seetõttu võiksid nad samuti sobida üldotstarbelise hüdraulise või putsolaanse sideaine, betooni ja poorbetooni ning tsemendi tootmiseks.

KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks oli anda ülevaade põlevkivitööstuses tekkivatest jäätmetest ning kõrvalproduktidest, keskendudes nende taaskasutamise võimalustele, uurida Petroter I, II ja III põlevkivituhkasid ning võrrelda neid Eesti Elektriijaama põlevkivituhkade vastavusdeklaratsioonidega.

Töö teoreetilises osas anti ülevaade jäätmetest, nende kasutamisest ja taaskasutuse suurendamise võimalustest. Eksperimentaalses osas uuriti põhjalikult Petroter I, II ja III põlevkivituhkasid, eesmärgiga nende omadused ja koostis kaardistada. Laboratoorsed katsed andsid eeldatavaid tulemusi ning nende põhjal oleks võimalik uuringuid jätkata. Petroter I, II ja III põlevkivituhad olid üldjoontest keemilise ja mineraalse sisalduse, jälgelementide sisalduse ja eripindade osas väga sarnased. Samuti olid väga sarnased tuhade leovee ($L/S=10:1$) elektrijuhtivused ja pH. Kuid leidis ka erinevusi, näiteks oli Petroter I tuhal eripind suurem kui Petroter II ja III puhul, samuti sisaldas see rohkem kvartsi kui teised tuhad. Töös uuritud põlevkivituhkade jälgelementide sisaldused olid väiksed ning mistahes ohte mitte tekitavad.

Et Petroter tehnoloogias tekkivatele põlevkivituhkadele suuremat taaskasutust ja majanduslikult tulusat rakendust leida, oleks tarvilik olemasolevate andmete põhjal uuringuid ning analüüse jätkata, sest kõiki vajalikke andmeid ei olnud käesoleva töö raames võimalik tuvastada. Taaskasutuse laienemise eelduseks oleks ka ettevõtjate ja riigi huvi suurenemine, omavaheline koostöö ning teadus- ja arendustegevuse toetamine. Eelnimetatud faktorid on avaldanud taaskasutamise suurenemisel positiivset mõju nii Euroopas kui ka Ameerika Ühendriikides.

Tehtud töö kokkuvõttena võib öelda, et arvestades põlevkivitööstuses juba tekkinud ja ka edaspidi tekkivate jäätmete kogustega, tuleks leida neile leida innovatiivsemaid ja suuremahulisemaid taaskasutamise viise, seda eelkõige poolkoksile ja põlevkivituhaile, mida tekib kõige suuremates kogustes ning mida ei taaskasutata piisaval määral.

SUMMARY

The objectives of this bachelor's thesis were to provide an overview of the waste and by-products generated in the oil shale industry, focusing on their recycling possibilities and also to study Petroter I, II and III oil shale ashes and to compare them with the certificates of conformity of the oil shale ashes from Eesti Elektriijaamad.

The theoretical part of the thesis provided an overview of the waste, their utilization and possibilities for increasing recycling. In the experimental part, the Petroter I, II and III oil shale ashes were thoroughly examined with the aim of mapping their physical and chemical properties and composition. The laboratory analysis yielded expected results. Based on these results, it would be possible to continue the research. The Petroer I, II and III oil shale ashes were generally very similar in terms of chemical and mineralogical content, trace element content and specific surface areas. The electrical conductivity and pH of the leachates of the ashes (L/S = 10:1) were also similar. However, there were also some differences. For example, the specific surface area of Petroter I ash was larger compared to Petroter II and III, it also contained more quartz than other ashes. The trace element content in the oil shale ashes analyzed was low and posed no threats to health or safety.

In order to find greater recycling and economically profitable applications for the oil shale ashes generated by the Petroter technology, it would be necessary to continue research and analyses based on the existing data, as it was not possible to identify all necessary data within the scope of this work. The expansion of recycling would also require increased interest and collaboration between entrepreneurs and the state, as well as support for the research and development activities. These factors have had a positive impact on the increase in recycling both in Europe and the United States.

In conclusion, given the volumes of waste already generated and to be generated in the oil shale industry, more innovative and large-scale recycling methods should be found, especially for semicoke and oil shale ash, which are produced in the largest quantities and are not sufficiently recycled.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] T. Ü. G. osakond Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituut, „Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuring“, Tallinn, 2019.
- [2] V. Kattai, T. Saarde, ja L. Savitski, *Eesti põlevkivi: geoloogia, ressurs, kaevandamistingimused*. Tallinn, 2000.
- [3] E. Jürs ja E. Reinsalu, *Eesti põlevkivi töötlemine*. 2015.
- [4] Keskkonnaministeerium, „Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030“, Tallinn, 2015. Vaadatud: 27. veebruar 2024. [Online]. Available at: https://www.riigiteataja.ee/aktiivisa/3180/3201/6002/RKo_16032016_Lisa.pdf
- [5] Keskkonnaministeerium, „Eesti põlevkivi energeetilise kasutamise parima võimaliku tehnika uuring“, Tallinn, 2016.
- [6] Keskkonnaministeerium, „Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030' aastate 2016-2020 tulemuste analüüs“, 2022.
- [7] TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus, „Põlevkivitööstuse aastaraamat 2022“, 2022. Vaadatud: 27. veebruar 2024. [Online]. Available at: https://www.vkg.ee/wp-content/uploads/2023/11/polevkivitoostuse_aastaraamat_2022_est.pdf
- [8] „Keskkonnaamet“. Vaadatud: 20. aprill 2024. [Online]. Available at: <https://keskkonnaamet.ee/keskkonnakasutus-keskkonnatasu/maapou/polevkivi>
- [9] E. Otsa *et al.*, „Poolkoksi keskkonnaohtlikkuse määramine“, Tallinn, 2003.
- [10] „Sotsiaalse vastutuse ja säästva arengu aruanne 2020-2021“, 2021.
- [11] A. Rosentau *et al.*, „Ehitusmaavarade otstarbekama kasutuse mudelite ja riigi huvi määratlemise meetodika väljatöötamine“, Tartu Ülikool, Tartu, 2021.
- [12] Tallinna Tehnikaülikool, Nomine Consult OÜ, ja Hendriksom & Ko OÜ, „Põlevkiviõli tootmise parima võimaliku tehnika (PVT) arengu analüüs ning ettepanekud PVT ajakohastamiseks“, Tallinn, 2022.
- [13] „Globaalne kliimanetraalsus: Viru Keemia Grupi võimalused ja riskid“, Tallinn, 2021.
- [14] H. Lindpere, I. Ilmjärv, ja D. Ševoldajev, „Põlevkiviõli väärtusahela loodav Eesti rahvuslik rikkus“, Tallinn, 2020.
- [15] „Riigi jäätmekava 2023-2028“, 2023.
- [16] M. Uibu *et al.*, „Uute põlevkivienergeetika tehnoloogiate mõju tahkete jäätmete omadustele ja taaskasutusele“, Tallinn, 2020.
- [17] O. Grünvald, S. Meeliste, L. Tammiste, K. Kirsimaa, K. Suik, ja M. Org, „Eesti kliimaambitsioonide tõstmise võimaluste analüüs“, 2019. Vaadatud: 7. mai 2024. [Online]. Available at: <https://www.sei.org/wp-content/uploads/2019/10/aruanne-net0-sysinik-2050-191010.pdf>

- [18] „Tsemendiwabrik“, *Kunda tsemenditehase infoleht*, Tallinn, 2021.
- [19] „ECOBA “, Utilisation. Vaadatud: 10. mai 2024. [Online]. Available at: <https://www.ecoba.org/ecobaccputil.html>
- [20] „ECOBA“, *Examples*, Vaadatud: 10. mai 2024. [Online]. Available at: <https://www.ecoba.org/ecobaccpexs.html>
- [21] „U.S Department of Energy Selects Additional Projects Seeking Beneficial Uses for Coal Combustion Residuals“, Washington, 2021.
- [22] „Vastavustunnistus: Ehituslik põletatud põlevkivi“, 2021
- [23] „Eesti Standardimis- ja akrediteerimiskeskus“.
- [24] M. Uibu *et al.*, „The composition and properties of ash in the context of the modernisation of oil shale industry“, *Oil Shale*, kd 38, nr 2, lk 155–176, 2021, Vaadatud: 18. mai 2024. [Online]. Available at: <https://doi.org/10.3176/oil.2021.2.04>
- [25] A. Abazarpour ja M. Halali, „Physicochemical Problems of Mineral Processing Investigation on the particle size and shape of iron ore pellet feed using ball mill and HPGR grinding methods“, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017.