

## **TERMILISE EELTÖÖTLUSE MÕJU VANAADIUMI LAHUSTUVUSELE GRAPTOLIIT-ARGILLIIDIST**

### **EFFECT OF THERMAL PRETREATMENT ON THE SOLUBILITY OF VANADIUM FROM GRAPTOLITE- ARGILLITE**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Eliise-Koidula Kivimäe

Üliõpilaskood: 211928KAKM

Juhendajad: Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur  
Anorgaaniliste materjalide  
teaduslabor  
Tiit Kaljuvee, vanemteadur,  
Anorgaaniliste materjalide  
teaduslabor

Tallinn 2023

(Tiitellehe pöördel)

## **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.

26.05.2023

Autor: Eliise-Koidula Kivimäe

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

26.05.2023

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

26.05.2023

Juhendaja: Tiit Kaljuvee

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

".....".....20... .

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ nimi ja allkiri /

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina, Eliise-Koidula Kivimäe,

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Termilise eeltötluse mõju vanaadiumi lahustuvusele graptoliit-argilliidist,

mille juhendajad on Kaia Tõnsuaadu ja Tiit Kaljuvee

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/

26.05.2023 (kuupäev)

---

<sup>1</sup> 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.

# Materjali- ja Keskkonnatehnoloogia Instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Eliise-Koidula Kivimäe, 211928KAKM  
Õppekava, peeriala: KAKM02 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia  
**Juhendaja(d):** vanemteadur Kaia Tõnsuaadu, 6202859  
vanemteadur Tiit Kaljuvee, 6202812

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) Termilise eeltötluse mõju vanaadiumi lahustuvusele graptoliit-argilliidist

(inglise keeles) Effect of thermal pretreatment on the solubility of vanadium from graptolite-argillite

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Kirjanduse ülevaate koostamine GA-st V eraldamise tehnoloogiast ja termilise töötlemise mõjust
2. Uurida termilise eeltöötlemise mõju V lahustuvusele
3. Uurida termilise eeltöötlemise mõju GA-le

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema ja eesmärkide seadmine	10.02.2023
2.	Leostuskatsete läbiviimine erinevate GA proovidega	30.03.2023
3.	Kirjanduse ülevaate koostamine termilise töötlemise ja V eraldamise tehnoloogiast	30.04.2023
4.	Katsetulemuste analüüs ja lõputöö vormistamine	26.05.2023

**Töö keel:** eesti      **Lõputöö esitamise tähtaeg:** 26.05.2023

**Üliõpilane:** Eliise-Koidula Kivimäe ..... 26.05.2023  
/allkirjastatud digitaalselt/

**Juhendaja:** Kaia Tõnsuaadu ..... 26.05.2023  
/allkirjastatud digitaalselt/

**Kaasjuhendaja:** Tiit Kaljuvee ..... 26.05.2023  
/allkirjastatud digitaalselt/

**Programmijuht:** Marina Kritševskaja ..... ".....".....20.....a  
/allkiri/

*Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel*

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
Lühendite ja tähistete loetelu .....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	9
1.1 Graptoliit-argilliidi leidumine .....	9
1.2 Graptoliit-argilliidi mineraalne ja keemiline koostis .....	10
1.3 Mustast kildast vanaadiumi eraldamise tehnoloogiad .....	12
1.3.1 Eeltöötlus .....	12
1.3.2 Leostamine hapetes .....	12
1.3.3 Leostamine leelistes .....	14
1.3.4 Leostamine koos lisanditega .....	14
1.3.5 Termiline eeltöötlus .....	15
1.3.6 Termiline eeltöötlus lisanditega .....	16
1.4 Kokkuvõte .....	17
2 KATSEMETOODIKA .....	19
2.1 Proovide iseloomustus .....	20
3 KATSETULEMUSTE ANALÜÜS .....	22
3.1 Muutused graptoliit-argilliidis termilisel töötlemisel .....	22
3.1.1 Termiline analüüs .....	22
3.1.2 Termilise töötlemise produktide koostis .....	32
3.2 GA lahustuvus väävelhappes ja leostuslahuste analüüs .....	35
3.2.1 Leostuslahuste analüüs .....	35
3.2.2 Lahustumatute jääkide faasianalüüs .....	44
3.2.3 Protsessi leostuslahuse koostis .....	46
3.3 Järeldused .....	48
KOKKUVÕTE .....	50
SUMMARY .....	52
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	54
LISAD .....	59
Lisa 1 Uuritud proovide keemiline koostis .....	60
Lisa 2 Uuritud proovide XRD analüüsi tulemused .....	61
Lisa 3 Uuritud proovide lahustumatute jääkide XRD analüüsi tulemused .....	65
Lisa 4 Leostuslahuste analüüsi tulemused .....	67
Lisa 5 Termoanalüüsi tulemused .....	70

## **EESSÕNA**

Töö teostati RESTA 18 projekti „Vanaadiumi levik ja esinemisvormid graptoliitargilliidis ning eraldamise tehnoloogiad“ raames. Lõputöö teema sõnastati juhendaja Kaia Tõnsuaadu poolt. Töö katseline osa on läbi viidud Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris ja osa analüüsides Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogiainstituudis.

Soovin avaldada tänu töö juhendajatele Kaia Tõnsuaadule ja Tiit Kaljuveele suurepärase juhendamise ning väga hea koostöö eest. Samuti olen tänulik kõikidele Anorgaaniliste materjalide teaduslabori töötajatele. Eraldi soovin tänada keemiainseneri Marve Einardit katsete ja analüüsides läbiviimisel abistamise eest. Avaldan tänu ka Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogiainstituudile XRD ja XRF analüüsides teostamise eest.

Märksõnad: graptoliit-argilliit, must kilt, termiline analüüs, vanaadium, magistritöö

## Lühendite ja tähiste loetelu

AAS – aatomemissioonspektroskoopia (ingl k *atomic emission spectroscopy*)

DTA – differentsiaalne termoanalüüs (ingl k *differential thermal analysis*)

DTG – differentsiaalne termogravimeetria (ingl k *differential thermogravimerty*)

GA – graptoliit-argilliit

MP-AES – mikroplasma aatomemissioonspektroskoopia (ingl k *microvawe plasma atomic emission spectroscopy*)

PGE – platinametallid (ingl k *platinum-group elements*)

ppb – miljardikosa (ingl k *parts per billion*)

ppm – miljondikosa (ingl k *parts per million*)

TC – üldüsinik (ingl k *total carbon*)

TG – termogravimeetria (ingl k *thermogravimetry*)

TIC – anorgaaniline süsinik (ingl k *total inorganic carbon*)

XRD – röntgendifraktsioonanalüüs (ingl k *X-ray diffraction analysis*)

XRF – röntgenfluorestsents (ingl k *X-ray fluorescence*)

## SISSEJUHATUS

Kesk-Kambriumi kuni Hillis-Ordoviitsiumi ajastul tekkinud graptoliit-argilliite (GA) (mustasid kiltasid) leidub ulatuslikul alal Rootsis (maarjaskilt), Norras Oslo piirkonnas, Eestis (tuntud kui graptoliit-argilliit, diktüoneemakilt), Poolas, Hiinas jm maailmas (Hade & Soesoo, 2014). GA-le on iseloomulik orgaanika sisaldus ja tavaliselt esineb neis ka elemente nagu V, Mo, Se, Zn ja Fe (Peacor et al, 2000).

Graptoliit-argilliiti peetakse mitmekülgseks tuleviku energiamaavaraks tänu selles sisalduvale orgaanikale ja uraanile. GA-il on selge potentsiaal kui mitmekomponentsel maavaral, kuna sisaldab märkimisväärset koguses ka vanaadiumi, molübdeeni, pliid, tsinki, koobaltit ja niklit (Vind, 2018). Lisaks sisaldab GA mitmeid Euroopa Liidule kriitilise tähtsusega elemente, nt vask, magneesium, nikkel ja vanaadium (Euroopa Komisjon, s.a.).

Mitmes piirkonnas Eestis asetseb GA fosforiidikihi peal, mistõttu viimase kaevandamisel võib GA kujutada potentsiaalselt keskkonnaohtu. Fosforiidi avakaevandamisel Maardus jäeti GA kuhjadesse, millest vihmavee tõttu leostus ümbritsevasse keskkonda metalle. Lisaks, püriidi oksüdatsiooni ja lagunemise tõttu, võib toimuda GA isesüttimine, mis omakorda kiirendab leostamisprotsessi (Vind 2018; Palvadre, 2020).

Elementide leostuvust GA-st on üldiselt vähe uuritud. Varasemalt on leostuskatseid läbi viidud Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis, kus viidi läbi leostuskatseid GA-ga erinevates hapetes ja alustes, kuid V leostuvus jäi üsna madalaks (30,2% 10%-lises väävelhappes) (Maremäe & Kirret, 1989).

Magistritöö raames on uuritud V (ja mõningate teiste elementide) leostuvust Toolse ja Pakri GA leiukoha proovidest 10%-lises väävelhappes. Samuti uuriti termilise eeltötluse (700°C ja 850°C) mõju ilma või koos mõningate lisanditega ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) V leostumisele graptoliit-argilliidist.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli välja selgitada kas ja kuidas termiline eeltötlus soodustab vanaadiumi leostuvust ning millised muutused toimuvad GA-s termilisel eeltötlusel.

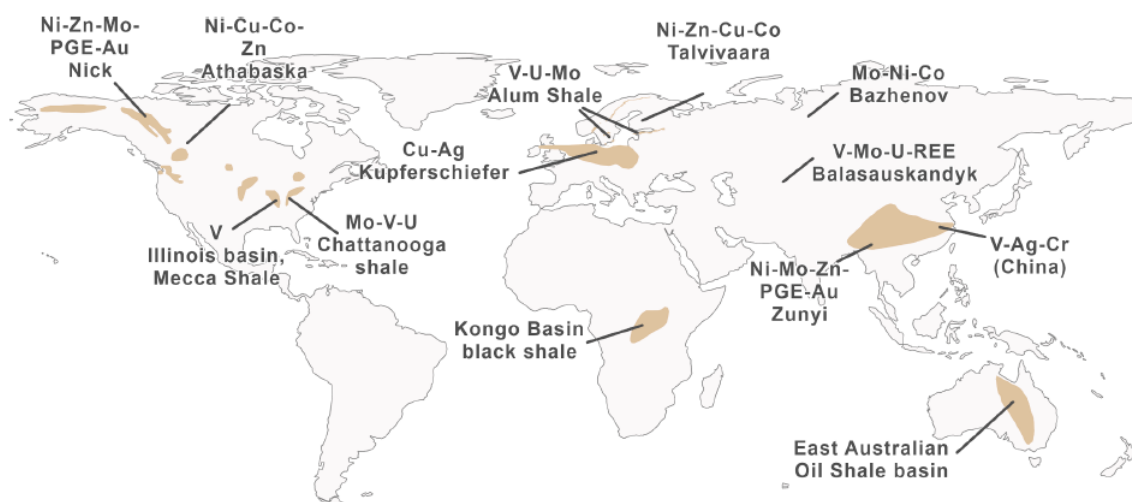


# 1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Graptoliit-argilliit (mustad kildad) on algselt tekkinud paleokontinentide madalatel merealadel ja ookeanide sügavamates osades, kuhu on ladestunud erinevad jõega transporditavad setted. Järgnenud saja miljoni aasta jooksul on liikunud need setted tektooniliste ja liustikujõudude toimel osaliselt sisemaale (Brumsack et al, 2006; Johnson et al, 2017). Metallide allikaks mustas kildas arvatakse olevat merevesi ja metallirikaste setete (nt vulkaanituha) sissevool settimise ajal. Olulist rolli mustade kiltade moodustumisel on mänginud ookeani sügavamates kihtides valitsev anoksiline ja euksiiniline keskkond (Dewers et al, 2020). Anoksilise ja euksiinilise keskkonna ja eutrofeerumise kutsus esile kiire globaalne soojenemine vulkanogeense ja/või metanogeense aktiivsuse tõttu, mille tulemusena toimus CO<sub>2</sub> kiire tõus atmosfääris, põhjustades orgaanilise süsiniku säilimist setetes (Meyer & Kump, 2008).

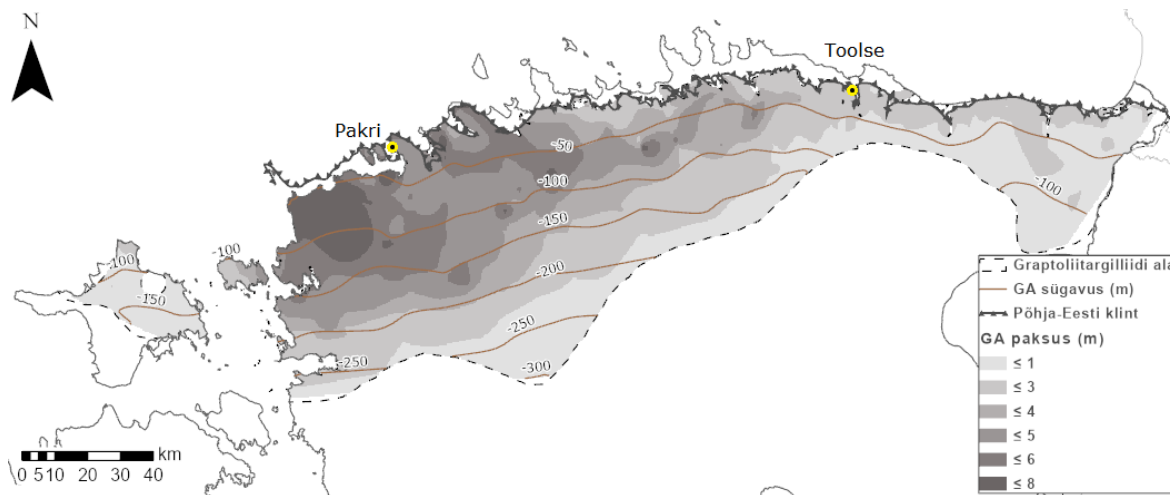
## 1.1 Graptoliit-argilliidi leidumine

Graptoliit-argilliite leidub mitmel pool maailmas (Joonis 1.1). Soomes leidub Ni-Zn-Cu-Co rikast GA-i, mida Talvivaaras on kaevandatud ja bioleostatud Ni saamise eesmärgil. V rikast GA-i leidub Norras, Rootsis, Eestis, USA-s, Hiinas ja Kasahstanis. GA-id võivad olla rikastatud ka teiste elementidega nagu Ni-Zn-Mo-PGE-Au ja Ni-Cu-Co-Zn Kanadas, Cu-Ag Poolas ja Saksamaal, Mo-Ni-Co Venemaal ja Ni-Mo-Zn-PGE-Zn Hiinas. GA-i leidub ka Kesk-Aafrikas Kongos. GA ladestu kihid võivad olla vaid mõne sentimeetri paksused nagu Kentucky osariigis USA-s või mitmesaja meetri paksused nagu Talvivaaras, Soomes (Parviainen & Loukola-Ruskeeniemi, 2019).



Joonis 1.1 Mustade kiltade levikuala maailmas (Vind & Tamm, 2021)

Graptoliit-argilliiti leidub Põhja-Eestis ligi 11 000 km<sup>2</sup> alal kus seda on hinnanguliselt 60 kuni 70 miljardit tonni (Hade & Soesoo, 2014). Loode-Eestis on GA kiht kõige paksem ning see väheneb liikudes lõuna, ida ja lääne suunas. GA on kõige lähemal maapinnale Põhja-Eestis ning lõuna suunas kihi sügavus kasvab (Graptoliitargilliidi käitlemise juhend, 2020).



Joonis 1.2 Graptoliit-argilliidi levikuala Eestis, kihi paksus ja lasumissügavus (meetrites) (Graptoliitargilliidi käitlemise juhend, 2020)

## 1.2 Graptoliit-argilliidi mineraalne ja keemiline koostis

Graptoliit-argilliidid koosnevad mineraalsest ja orgaanilisest osast, mille orgaanilise osa moodustab kerogeenne maatriks, mis annab mustale kildale värvuse ning "kilt" viitab peeneteralisele settekivimile, mistõttu võib neid sedimentoloogiliselt klassifitseerida kui mudakivi. GA mineraalne osa koosneb nii autigeensetest kui detriitsetest mineraalidest. Tüüpilised mustas kildas sisalduvad autigeensed mineraalid on püriit, detriitsed erinevad silikaadid. Silikaadid esinevad sageli kui kvarts, päevakivid, savimineraalid ja vilgud (Vind & Tamm, 2021).

Graptoliit-argilliit sisaldab märkimisväärses kogustes mitmeid jälgelemente nagu U, Mo, V, lisaks võib, sõltuvalt asukohast, sisaldada ka haruldasi muldmetalle, Cd, Au, Sb, As, Pt. GA-le on omane kõrge kaaliumi, väävli ja orgaanilise aine sisaldus. GA-s sisalduv kerogeen on vetikalise päritoluga ning tavaliselt jääb üldsüsiniku sisaldus 10 ja 25% vahele (Hade & Soesoo, 2014).

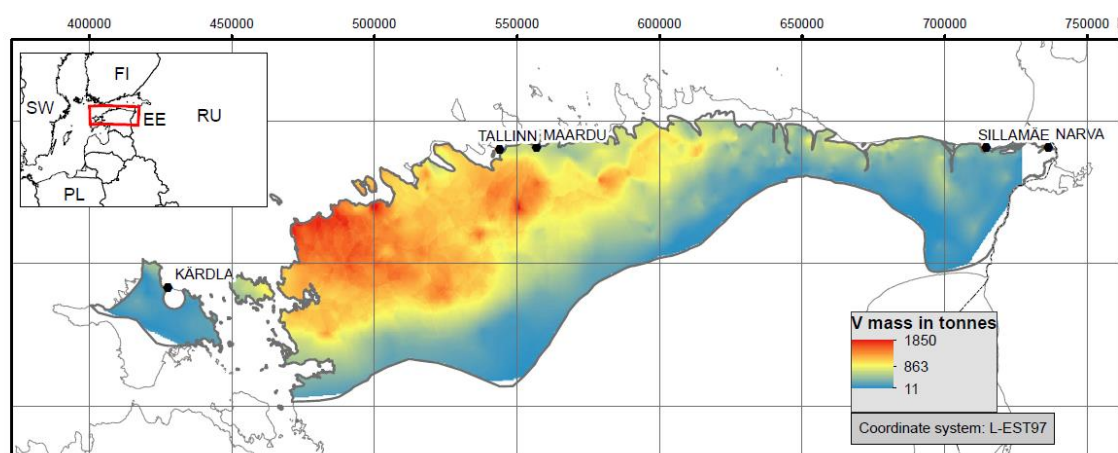
GA mineraalses osas domineerivad K-päevakivid, kvarts ja savimineraalid (Hints et al, 2021). Eestis keskmine kvartsi sisaldus GA-s järk-järgult tõuseb ladestu ida suunas ning vastavalt sellele savimineraalide sisaldus väheneb. GA-le on omane püriidi kõrge

sisaldus, mis, koos kerogeeniga, arvatakse olevat mõningate haruldase elementide (nt Pb, Zn, Cu, As, Ni) kandjaks (Hade & Soesoo, 2014; Vind, 2018).

GA-s sisalduv V, Mo ja U arvatakse olevat peamiselt seotud selle orgaanilise osaga, kuigi selget trendi ei ole, kuna elementide jaotus nende kandjate vahel võib olla bimodaalne. Näiteks kui V, Mo ja U kontsentratsioonid on kõrgemad, esineb tendents kõrgemale sulfiidide sisaldusele ja vastupidi (kuigi V ei akumuleeru püriidis). Orgaanilise ainega seostumisele viitab statistiline analüüs, mis madalamate V, Mo ja U kontsentratsioonide puhul viitab selgemale kovariantsusele orgaanilise ainega, kuid muutub vähem märkimisväärseks kõrgete kontsentratsioonide puhul (Vind, 2018).

Mõnede allikate puhul (Lippmaa, 2011) väidetakse, et V esineb GA-s kui V-porfüriin, kuid selle info päritolu on ebaselge. Samas, Rootsi geoloogiliselt analoogses Häggan ladestus, esineb V peamiselt V(III) vormis, mille kandjaks on vilgukivi roskoeliit (Vind, 2018). V esinemist mustas kildas on uuritud ka USA osariigis Indianas, kus leiti, et peamiseks V kandjaks on orgaaniline aine ja autigeenne illiit (Peacor et al, 2000). RESTA18 projekti avaldamata andmetel on GA-s V valdavalt seotud nii K/Al-vilgulistes mineraalides ja S-ühenditena orgaanilise aine koostises (RESTA18 aruanne, 2023).

Vanaadiumi kontsentratsiooni lateraalne jaotus on keeruline, kuigi V kontsentratsioonid on vähem hajunud kui Mo, U ja Zn kontsentratsioonid. Suurima V kontsentratsiooniga tsoonid on Toolsel ja Sillamäel, mis osaliselt kattub Toolse ja Aseri fosforiidi ladestuga. Jaotumise mustrid vertikaalsetes sektsioonides on ebaühtlased, mõnikord viidates kontsentratsiooni tõusule sektsiooni madalamas osas, kuid selget trendi ei ole (Vind, 2018).



Joonis 1.3 Indikatiivne V suurusjärgu reserv Eesti graptoliit-argilliidi ladestus. Väärtused on tonni 400x400 m ühikulise elemendi kohta (Vind, 2018).

## **1.3 Mustast kildast vanaadiumi eraldamise tehnoloogiad**

Vanaadiumi eraldamine GA-st on keeruline, kuna suurem osa V esineb aluminosilikaatide kristallstruktuuris, kus see asendab vilgus Al(III) (Wang et al, 2014). Vanaadiumi eraldamiseks mustast kildast on esmalt vaja lagundada aluminosilikaatide kristallstruktuur ning oksüdeerida lahustumatu V(III) happes lahustuvaks V(IV) ja/või vees lahustuvaks V(V) ühendiks. Selleks on põhimõtteliselt kaks viisi: (1) termiline eeltöötlemine, mille tulemusena V(III) oksüdeeritakse V(IV) või/ja V(V) ning (2) aluminosilikaatide lagundamine leostamise käigus (Li et al, 2016).

Vanaadiumi eraldamist GA-st võib jagada kolmeks astmeks: mineraali eeltöötlemine, leostamine ja vanaadiumi separeerimine. Eeltöötluses kasutatakse gravitatsioonilist eraldamist, flotatsiooni või nende kahe kombinatsiooni (Wang et al, 2018).

### **1.3.1 Eeltöötlus**

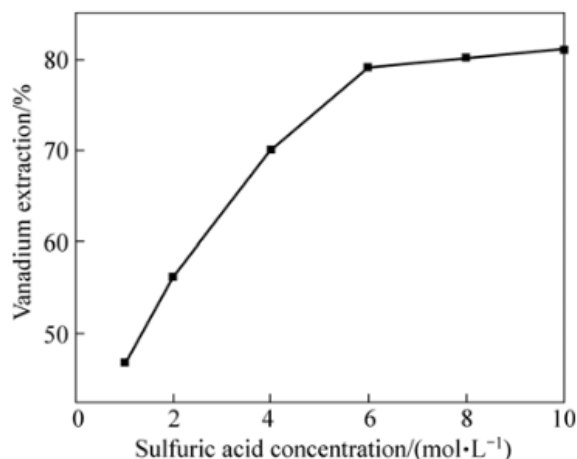
Kuna GA on suhteliselt madala kvaliteediga vanaadiumi maak (V sisaldus üldiselt 0,3-1,2%) kulub selle töötlemiseks palju hapet, energiat ning on üldiselt kulukas. Seega eelkontsentreerimine gravitatsioonilise eraldamisega aitab töödeldava maagi kvaliteeti tõsta ja seeläbi vähendada kulusid (Zhao et al, 2013).

Gravitatsioonilisel eraldamisel purustatakse ja jahvatatakse töödeldav maak, millest eraldatakse klassifikaatoriga alla 0,03 mm suurusega osakesed, mida loetakse vanaadiumi kontsentraadiks (Wang et al, 2018). Flotatsiooniga on võimalik eraldada süsinik kui ka vanaadiumit kandev mineraal (Wang et al, 2015a). Flotatsiooni käigus kontsentreeritud süsinikku on võimalik kasutada kütusena ning tänu süsiniku eraldamisele ka tootmiskulusid alandada (Wang et al, 2022).

### **1.3.2 Leostamine hapetes**

Termiliselt töötlemata GA musta kilda leostamisel hapetes on vanaadiumi lahustuvus suhteliselt madal (~30%) (Peng et al, 2022; Maremäe & Kirret, 1989). GA Mustadest kiltadest erinevate elementide lahustuvust on uuritud kasutades mitmeid erinevaid happeid, kuid kõige paremaid tulemusi on andnud leostamine väävelhappes (Vind & Tamm, 2021; Maremäe & Kirret, 1989). Musta kilda leostamist väävelhappes peetakse üheks kõige otstarbekamaks V lahustamise meetodiks, kuna mustas kildas sisalduva püriidi oksüdeerumisel tekib omakorda väävelhapet tänu millele on võimalik vähendada happe kulu (Vind & Tamm, 2021).

Katsetades vanaadiumi leostuvust 80°C juures erinevate H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kontsentratsioonidega 2h leostades (1-10 mol L<sup>-1</sup>) V lahustuvus (joonis 1.4) kasvab happe kontsentratsiooni tõusuga ulatudes 80%-ni. Ilmselt kõrgem happe kontsentratsioon hõlbustab V aatomite asendumist, kuna H<sup>+</sup> ioonidel on piisavalt energiat, et kahjustada V kandva vilgu kristallvõret (Chen et al, 2010).



Joonis 1.4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kontsentratsiooni mõju vanaadiumi lahustuvusele mustast kildast (Chen et al, 2010)

Uuritud on ka V leostamist GA-s viies protsessi läbi rõhul 1,2MPa autoklaavis, et kasutada leostamisel kõrgemat temperatuuri ja seeläbi saavutada suuremat V lahustuvust. Näiteks leostades 18%-lise väävelhappega 140-160°C juures on võimalik saavutada 90%-line V lahustuvus, kuid protsess nõuab V maagi eelnevat töötlemist nõrga H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahusega (Komekova et al, 2017). Teostades leostamisprotsessi rõhul 1,2MPa lahustub K muskoviidi kristallstruktuurist ja moodustub uus pind, millel hapniku ja vesinikioonide koosmõjul paljastub muskoviidi struktuuris Al, V ja Si, muutes need happele ligipääsetavaks (Xue et al, 2016)

Eesti GA leostamist hapetes on varem uuritud Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis, kus uuriti metallide leostumist erinevates hapetes (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>+HCl, HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ja leelistes (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Happe kontsentratsioonid varieerusid 2,5 kuni 10%-ni ja katsed kestusega 30 min viidi läbi 100°C juures. Kõrgeim V lahustuvus, mis saavutati oli 40,5% eelnevalt 450±10°C juures kuumutatud proovist 10%-lise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ga leostamisel. Kuumutamata proovist oli võimalik samadel tingimustel V välja leostada 30,2%. Lisaks oli võimalik kuumutamata proovist 10%-lise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ga lahusesse viia 67,8% U, 50,8% Cu ja 450°C juures kuumutatud proovist 73,3% U ja 38,3% Cu. (Maremäe & Kirret, 1989).

Leostamisel väävelhappes on suurimaks kitsaskohaks selektiivsuse puudumine V suhtes, st happes leostamisel lahustuvad ka mitmed ebasoovitavad lisandid (Fe, Al, Mg,

Mn, P, Ca jne), mis muudavad edasise lahuse töötlemise keerukaks (He et al, 2017; Hu et al, 2018).

### 1.3.3 Leostamine leelistes

GA-s peamiselt esinevat V(III) ei ole võimalik leelistega lahustada, seega on vaja maaki eelnevalt termiliselt töödelda, et muuta V leelistes lahustuvaks  $V_2O_5$  (Wang et al, 2018). Selle saavutamiseks kuumutati GA 850°C juures 3h ja teostati leostamine 2h jooksul ~7%-lise NaOH vesilahusega, mille käigus moodustub naatrium vanadaat. Sel meetodil on võimalik saavutada ligi 89%-line V lahustuvus. (He et al, 2007). Peamised reaktsioonid leelistetega leostamisel (võrrand (1.1),(1.2))(Wang et al, 2018):



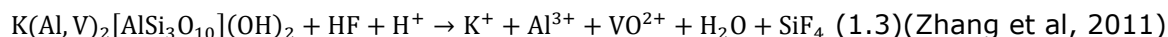
Leelistega leostades lahustub mitmeid ebasoovitavaid lisandeid nagu Si, Al, As ja K (Long et al, 2010). Kuna GA sisaldab üle 50% räni, võib  $SiO_2$  sisaldus leelistega leostamisel ulatuda 30-35 g l<sup>-1</sup>, mistõttu võib moodustuda lahustumatud ühendid nagu naatriumalumosilikaathüdraat ning mingi kogus V kaassadestatakse ja viiakse jääki (Wang et al, 2018; Hu et al, 2017).

Võrreldes hapetega leostamisega (nt  $H_2SO_4$ , HCl) lahustub leelistega töötlemisel vähem ebasoovitavaid lisandeid, mis muudab edasise töötlemise lihtsamaks. Lisaks on seadmetele sel juhul madalamad korrosioonikindluse nõuded ja heitvee töötlemine lihtsam (Long et al, 2010).

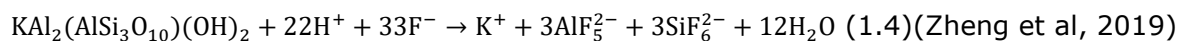
### 1.3.4 Leostamine koos lisanditega

GA leostamist väävelhappes on uuritud koos fluori sisaldavate lisanditega, nt HF,  $NH_4F$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $CaF_2$ , mille abil on võimalik V leostumist suurendada (Wang et al, 2015b). Zhou et al (2009) poolt uuritud GA-s esines 40% vanaadiumist limoniidis ning ülejäänud 60% vilgus. Leostamisel 18%-lises väävelhappes 8 h 95°C juures saadi V lahustuvuseks 56%, kuid lisades 4,8%  $NH_4F$  tõusis V lahustuvus 92%-ni. XRD analüüs näitas vaid väävelhappes leostades limoniidi lagunemist, kuid lisades  $NH_4F$  lagunesid nii limoniit kui ka vilk (Zhou et al, 2009). Fluori sisaldavate lisandite mõju seisneb ilmselt

vesinikfluoriidhappe tekkes, mis on võimeline lagundama V kandvate savimineraalide struktuuri (nt võrrand 1.3, kus lisandiks on võetud  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) (Zhang et al, 2011):



Kõrge elektronegatiivsusega  $\text{F}^-$  on võimeline muskoviidi pinnalt eemaldama alumiiniumi soodustades muskoviidi struktuuri lagunemist, tekib  $[\text{AlF}_4]^-$ , mis lahuses olevate  $\text{F}^-$  ioonidega moodustab stabiilse  $[\text{AlF}_5]^{2-}$  (võrrand 1.4) (Zheng et al, 2019):



Kuna HF on kergesti lenduv ja korrosiivne, siis lisab see tootmisprotsessile keerukust, lisaks on vaja töödelda fluoriidi sisaldavat reovett. Fluori sisaldavate lisandite kasutamisega kaasnevad probleemid muudavad selle meetodi rakendamise keeruliseks. (Wang et al, 2018).

### 1.3.5 Termiline eeltöötlus

Termilise eeltöötamise eesmärk on V kandva mineraali kristallstruktuuri lõhkumine ja V(III) oksüdeerimine, mida seejärel on võimalik happega välja leostada (Zhu et al, 2022). GA-s esineb suurem osa V vilgus, mis ei lagune täielikult alla  $800^\circ\text{C}$  (Zheng et al, 2022). Termilisel töötlusel eemaldatakse üle 90% süsinikust, mille tulemusena tekib materjalil palju poore ja õõnsusi, tänu millele massi- ja soojusülekanne paraneb. (Bai et al, 2022). GA algselt sileda kihilise struktuuri asendumine poorse struktuuriga soodustab V leostuvust tänu suuremale kontaktpinnale õhu ja V(III) vahel kuumutamisel kui ka happe ja tekkinud V(IV) ja/või V(V) vahel (Zhu et al, 2022).

Välja on pakutud ka kaheastmelist termilist töötlemist, kus esimeses astmes temperatuur on  $650^\circ\text{C}$ , mille eesmärgiks on musta kilda dekarboniseerimine. Esimeses astmes ( $650^\circ\text{C}$ ) vastavalt XRD analüüsile püriit ning dolomiit lagunevad ning vilgu difraktsioonipiik pisut nõrgeneb. Teises astmes ( $950^\circ\text{C}$ ) laguneb vilk täielikult, kuid kuumutades üle  $850^\circ\text{C}$  on märgata osakeste sulamist ja paakumist (Tang et al, 2022).

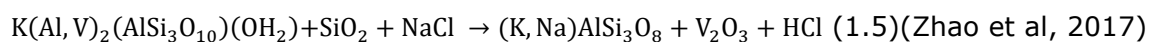
Kuumutades musta kiltla eelnevalt  $700^\circ\text{C}$  juures oli V lahustuvus 98%-lises väävelhappes 45,6%, kuid kuumutades  $900^\circ\text{C}$  juures tõuseb leostuvus 86,1%-ni. Kuumutamisel  $950^\circ\text{C}$  juures V leostuvus väheneb paakumise tõttu (Zhu et al, 2022). Kuumutades üle  $850^\circ\text{C}$ , võivad vanaadiumit kandvad mineraalid reageerida teiste mineraalidega, mille tulemusel tekib madala sulamistemperatuuriga tahke lahus, mis kattes vanaadiumit sisaldava osakese pinna takistab nii vanaadiumi vabanemist (Zheng et al, 2022).

Lisanditeta GA kuumutamise plussideks on protsessi lihtsus, madal jäätmete hulk ja madalad toomiskulud. Lisaks on see keskkonnasõbralikum kui lisanditega (nt NaCl) termiline töötlemine, kuna ei teki puhastamist vajavaid gaase. Ainult termilise töötlemisega tõuseb küll lahustuvus, kuid mitte üle 90% ning seda vaid kontsentreeritud väävelhappe lahuses (Zhu et al, 2022).

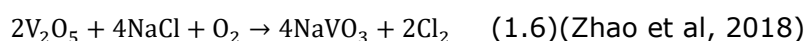
### 1.3.6 Termiline eeltöötlus lisanditega

Musta kilda termilisel eeltöötlemisel kasutatakse sageli erinevaid lisandeid, nagu NaCl, NaNO<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO, CaF<sub>2</sub>, mis võivad reageerida V kandvate mineraalidega lagundades nende kristallstruktuuri (Li et al, 2010; Bai et al, 2022). Lisandeid kasutatakse ka leostustingimuste parandamiseks. Näiteks CaO lisamisel on võimalik vältida paakumist kuni 925°C-ni (Zhao et al, 2014). MgO lisamine soodustab vääveli sidumist ja lisaks soodustab lahustumatu kaltsium vanadaadi (Ca(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) tekke asemel happes lahustuva magneesium vanadaadi teket (MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)(Chen et al, 2017).

GA töötlemisel temperatuuridel alla 800°C Na-soolade juuresolekul viik täielikult ei lagune, kuid selle struktuur pisut muutub, võimaldades V(IV) oksüdeeruda. V(III) neil tingimustel veel ei oksüdeeru, mille tulemusena moodustub väike kogus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Yang et al, 2018). Na-sooladega kuumutamisel on märgatud muskoviidi muutumist K-Na-päevakiviks, mille käigus enamik Al(V)-O sidemetest katkevad ja V vabaneb (võrrand 1.5)(Zhao et al, 2017):

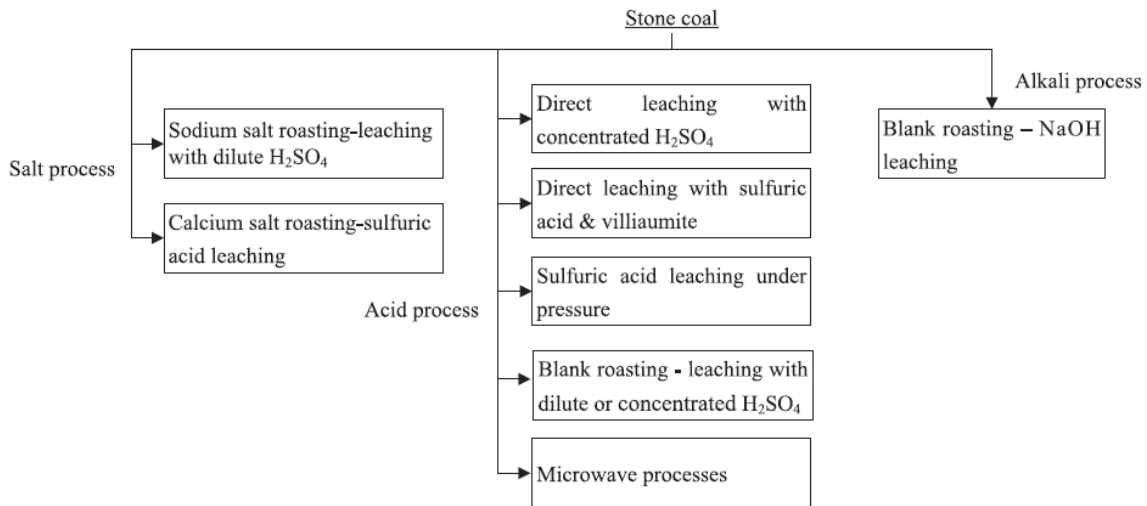


Vabanenud V reageerib Na-sooladega moodustades vees lahustuva naatriumvanadaadi, osa V võib reageerida kaltsiidiga moodustades vees mittelahustuva kaltsiumvanadaadi ja osa võib eksisteerida vaba oksiidina (võrrand 1.6)(Zhao et al, 2018):



Erinevatest Na-soolade lisanditest kuumutamisel annab parima tulemuse V leostamisel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (52%), K-sooladest K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, millega kuumutamisel oli võimalik hiljem leostada 77% V. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisand takistab anortiidi teket ja soodustab kaltsiidi muutumist anhüdriidiks. Lisades GA-le 4% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ja 6% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ning kuumutades seda 900°C juures ning seejärel leostades 1h 2%-lises väävelhappes 70°C juures saadi V lahustuvuseks 92% (Li et al, 2021).





Joonis 1.5 Musta kilda leostamisprotsesside võimalused (Wang et al, 2018)

## 1.4 Kokkuvõte

Põhja-Eestis ligi 11 000 km<sup>2</sup> alal leiduv GA koosneb peamiselt K-päevakividest, kvartsist, savimineraalidest ning lisaks sisaldab ka 10-25% orgaanilist ainet, mille moodustab kerogeenne maatriks. GA-s leidub mitmeid jälgelemente (U, Mo, V) ja haruldasi muldmetalle, mille kandjateks arvatakse olevat orgaaniline aine ja/või püriit. V kandjateks Eesti GA-s arvatakse olevat orgaaniline osa ja/või K/Al-vilgulised mineraalid.

V eraldamiseks GA-st on tarvis lagundada V kandva mineraali kristallstruktuur ja oksüdeerida lahustumatu V(III) happes või vees lahustuvasse vormi, milleks GA-i enne leostamist termiliselt eeltöödeldakse, või püütakse aluminosilikaate lagundada leostamise käigus. Sageli kasutatakse ka eeltötluse meetodeid nagu flotatsioon või gravitatsiooniline eraldamine, et tõsta V sisaldava maagi kvaliteeti.

GA-st V jt elementide lahustuvust on uuritud erinevates hapetes, leelistes kui ka leostades hapetes koos lisanditega. Leelistega leostades on võimalik saadutada üsna kõrget V lahustuvust, kuid sel juhul lahustub ka mitmeid ebasoovitavaid lisandeid. Leostamisel väävelhappes koos fluori lisandiga on samuti võimalik saavutada kõrget V lahustuvust, kuid fluori sisaldavate lisandite kasutamisega kaasnevad probleemid muudavad selle meetodi rakendamise keeruliseks. Leostades GA-i erinevates hapetes (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) ilma eelneva termilise töötluseta jääb V lahustuvus üsna madalaks.

V lahustuvust GA-st võib tõsta eelnev termiline töötlemine, mille tulemusena V kandva mineraali kristallstruktuur lõhutakse, lisaks on võimalik eemaldada üle 90% süsinikust tänu millele tekib materjalis palju poore ja õõnsusi, mis soodustavad V lahustuvust.

Termiliseks eeltöötuseks sobivad temperatuurid jäävad vahemikku 700-850°C. Termilist töötlust võib läbi viia ka erinevate lisandite juuresolekul, nt NaCl, CaO, NaNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jt. Na-sooladega kuumutamisel toimub muskoviidi muutumine K-Na-päevakiviks, mille käigus enamik Al(V)-O sidemetest katkevad ning mille tulemusel V vabaneb. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamine võib muuta mineraalide koostist termilisel töötlemisel, mis võib soodustada V oksüdatsiooni ja sellega ka lahustuvust.

## 2 KATSEMETOODIKA

Termiline eeltötlus viidi läbi muhvelahjus tõstes temperatuuri  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  kuni  $700^{\circ}\text{C}$  ja  $850^{\circ}\text{C}$ -ni, mille järel hoiti soovivat temperatuuri 1h, misjärel proovid jahutati eksikaatoris toatemperatuurini. Leostuskatseteks kuumutati  $700^{\circ}\text{C}$  ja  $850^{\circ}\text{C}$  juures Pakri ja Toolse proovid ilma lisanditeta, koos 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ning mõlema lisandi seguga. Kuumutatud proovid jagati kaheks, millest üks osa jahvatati Retsch PM 100 kuulveskis 30 min.

Leostuskatseteks kaaluti analüütilisel kaalul ELTRA84  $\sim 0,75$  g proovi. Proove leostati 10% ja 2,5%-list väävelhappes, mida ühe katse jaoks võeti 50 ml. Hape kuumutati keeduklaasis temperatuurini  $90^{\circ}\text{C}$  magnetsegaja pliidil, lisati kaalutud proov ja keeduklaas kaeti aurustamise vähendamiseks kaanega. Suspensiooni segati pidevalt 3 tundi  $90^{\circ}\text{C}$  juures. Pärast leostamist suspensioon filtreeriti kasutades vaakumfiltratsiooni läbi  $0,2\mu\text{m}$  PTFE (polütetrafluoroetüleen) membraanfiltrit ning kompenseerimaks auramisest tulenevat kadu viidi lahuse maht 100 ml-ni. Lahustumatu jääk pesti, kuivatati ning kaaluti.

Uuritavates proovides ja katsete lahustumatutes jääkides määrati mineraloogiline koostis ning sanidiini ja ortoklassi võreparameetrid röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD) TTÜ Geoloogiainstituudis. Tahketes GA algproovides määrati mikroelemendid röntgenfluorestsentsanalüüsiga (XRF) TTÜ Geoloogiainstituudis. Leostuslahused analüüsiti Agilent 4210 mikroplasma aatomemissiooni spektromeetriga (MP-AES), millest määrati V, Mo, Mg, Fe, K ja Al kontsentratsioonid.

GA proovide eripind määrati sorptomeetriga KELVIN 1040/1042 BET meetodil (Brunauer-Emmett-Teller teooria gaasi molekulide adsorptsioonist tahkel pinnal). Üld- ja anorgaanilise süsiniku (TC, TIC) sisaldus GA-s määrati süsiniku analüsaatoriga ELTRA CS-580.

Makroelementide sisalduse määramiseks tahketes algproovides loistati ( $\sim 1\text{g}$ ) tahked proovid sooda ja  $\text{KNO}_3$  seguga (3+0,25g) Pt tiiglis  $700^{\circ}\text{C}$  juures ning saadud segu lahustati kuumas vees, millele lisati hiljem soolhapet. Saadud lahusest (250 ml) määrati Fe, K, Cu ja Zn sisaldus aatomabsorptsioonspektromeetriga (AAS) Spectra AA 55 B õhk-atsetüleenileegis.

Termiline analüüs viidi läbi Setram Labsys 1600 termoanalüsaatoriga ja sellega ühendatud Pfeiffer OmniStar mass-spektromeetriga. Analüüs viidi läbi mitteisotermilistel tingimustel temperatuuri tõusuga  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  kuni  $1200^{\circ}\text{C}$ -ni 79% Ar

ja 21% O<sub>2</sub> atmosfääris. Analüüsi teostati 100µl alumiiniumoksiidi tiiglis, proovi mass 15±0,5 mg.

Elementide lahustuvus arvutati vastavalt valemile 2.1:

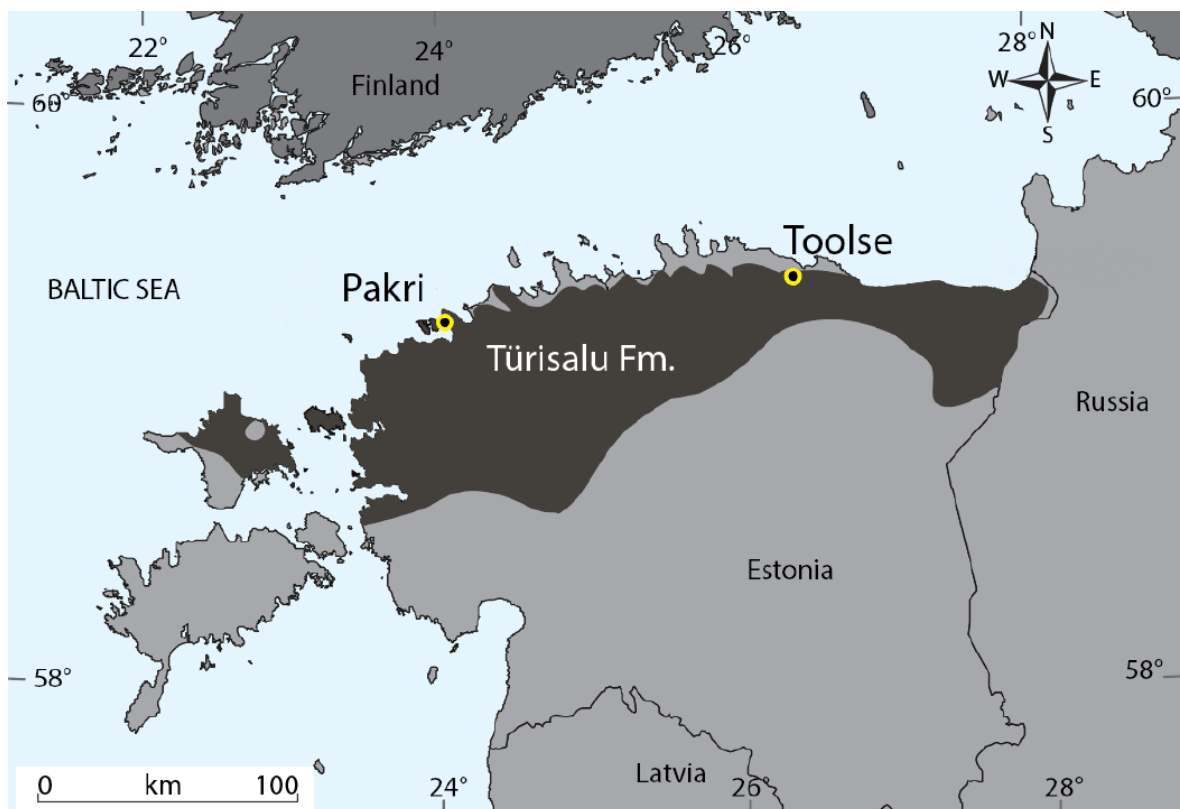
$$\text{Lahustuvus } X = \frac{\text{lahuses mõõdetud [ppb]} \cdot \text{lahuse maht [ml]}}{\text{kaalutis [mg]} \cdot \text{sisaldus algproovis [ppm]}} \cdot 100, [\%] \quad (2.1)$$

Elementide sisaldus kuumutatud proovides (lisa 1) arvutati lähtudes kuumutuskaost vastavalt valemile 2.2:

$$x \text{ elemendi sisaldus proovis} = \text{sisaldus algproovis [ppm]} \cdot \left(1 + \frac{\text{kuumutuskadu [\%]}}{100}\right), [\text{ppm}] \quad (2.2)$$

## 2.1 Proovide iseloomustus

Pakri proov koguti Pakri poolsaarelt Pakerordi kalju graptoliit-argilliidi Türisalu ladestu ülemisest 0-20 cm osast. Toolse proov saadi Toolse PH014B puursüdamiku 19,69 kuni 21 m sügavusest osast.



Joonis 2.1 Graptoliit-argilliidi jaotus Türisalu ladestus. Kollasega märgitud Pakri ja Toolse proovide ligikaudsed leiukohad (Kaljuvee et al, 2022)

Uuritud proovide mineraloogiline ja keemiline koostis on esitatud vastavavalt tabelites 2.1 ja 2.2. Mõlemas proovis domineerivad kvarts ja ortoklass (K-päevakivi),

moodustades koos üle 70% kogu mineraloogilisest koostisest. Toolse proovis esineb üle 10% rohkem kvartsi kui Pakri proovides, samas sisaldab see umbes samas suurusjärgus vähem ortoklassi kui Pakri proov. Mõlemas uuritud proovis jääb muskoviidi ja püriidi sisaldus alla 10%.

Tabel 2.1 Pakri ja Toolse GA mineraloogiline koostis

<b>Ühend/Valem</b>	<b>Pakri</b>	<b>Toolse</b>
Kvarts, SiO <sub>2</sub>	24,2	35,5
Ortoklass, KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	54,7	41,8
Muskoviit, KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>	7,2	9,1
Jarosiit, KFe <sub>3</sub> <sup>3+</sup> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,5	0,4
Kloriit, (Mg,Fe) <sub>3</sub> (SiAl) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub>	0,5	-
Püriit, FeS <sub>2</sub>	8,4	9,9
Anataas, TiO <sub>2</sub>	0,5	0,4
Hematiit, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,1
Dolomiit, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	1,8

Orgaanilise süsiniku sisaldus Pakri ja Toolse proovides on vastavalt 12,57% ja 9,27%, anorgaanilise süsiniku sisaldus jääb mõlemas alla 0,5%. Mõlemal proovil on üsna sarnane vanaadiumi sisaldus – Toolse proovis 916 ning Pakri 890 ppm, molübdeeni ja uraani sisaldab Toolse proov rohkem kuid vaske pisut vähem kui Pakri proov.

Tabel 2.2 Pakri ja Toolse GA keemiline koostis ja eripind

	<b>Proov/Sisaldus</b>	
	<b>Pakri</b>	<b>Toolse</b>
SiO <sub>2</sub> , %	45,3	54,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	11,4	9,6
K <sub>2</sub> O, %	6,8	5,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	7,9	9,4
CaO, %	0,3	1,6
MgO, %	0,8	1,8
SO <sub>3</sub> <sup>üld</sup> , %	12,7	13,2
C <sup>TC</sup> , %	12,97	9,59
C <sup>TIC</sup> , %	0,4	0,32
C <sup>org*</sup> , %	12,57	9,27
V, ppm	890	916
Mo, ppm	336	414
U, ppm	90	146
Cu, ppm	110	87
Pb, ppm	135	158
BET SSA, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	7,81	15,02

(\*C<sup>org</sup>=C<sup>TC</sup>-C<sup>TIC</sup>; TC – üldsüsinik, TIC – anorgaaniline süsinik)

## 3 KATSETULEMUSTE ANALÜÜS

### 3.1 Muutused graptoliit-argilliidis termilisel töötlemisel

#### 3.1.1 Termiline analüüs

Termilise analüüsi ja tekkinud gaasiliste ühendite massi-spektromeetria tulemused on toodud joonistel 3.1-3.8 ning lisa 5. Nii Pakri kui Toolse proovide massikadu 200°C-ni on põhjustatud hügrokoopse ja füüsikaliselt seotud vee eraldumisest, millele vastavad DTG joontel piigi miinimumid vahemikus 50-110°C (joonis 3.2) ja maksimumid H<sub>2</sub>O emissiooni joontel 100°C juures (joonis 3.4).

Massikadu 200 kuni 550°C vahel, millele vastavad DTA kõveral (joonis 3.3) maksimumid 313°C, 380°C, 393°C, 415°C, 457°C ja millele vastavad maksimumid vee (joonis 3.4), süsinikdioksiidi (joonis 3.5) ja lämmastikoksiidide (joonis 3.7) emissiooni joontel, tulenevad GA-s sisalduva orgaanilise aine termo-oksüdatiivsest lagunemisest. GA-s sisalduva orgaanilise aine termo-oksüdatiivsel lagunemisel on märgata ka erinevate süsivesinike teke ja eraldumine, näiteks  $m/z = 27$  (ilmselt HCN, joonis 3.8), atsetaldehyüd (lisa 5d),  $m/z = 45$  (ilmselt -COOH rühm, lisa 5c) ja  $m/z = 15$  (ilmselt CH<sub>4</sub>, lisa 5b), mis viitab GA-s sisalduva orgaanilise aine keerulisele koostisele ja selle mittetäielikule oksüdeerumisele termoanalüüsi käigus. Maksimumid väveldioksiidi emissioon joontel algusega 200-220°C juures ja maksimumidega 418-474°C vahel (joonis 3.6) tuleneb nii orgaanilise aine kui ka püriidi lagunemisest (Hu et al, 2006).

Massikadu temperatuurivahemikus 400-800°C, millele DTG joonisel vastavad piigid 581°C, 630°C, 685°C jt toimub kihtsilikaatide (muskoviit, kloriit) OH-rühma eraldumine (lisa 5a) (Lempart et al, 2018; Kodama & Brydon, 1968)

Massikadu 600-700°C vahel, millele vastavad DTG joontel miinimumid 630°C, 633°C jt, on tingitud jarosiidi lagunemisest. Sellele vastavad ka SO<sub>2</sub> emissiooni joontel piigid 668°C juures, mis Pakri GA puhul – lisanditeta või ainult Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga – on hästi fikseeritud, kuna Pakri proov sisaldab jarosiiti 4,5%. Toolse GA lisanditeta proovis on samuti näha SO<sub>2</sub> eraldumist sellel temperatuuril, kuid hoopis märgatavalt väiksema intensiivsusega kuna Toolse proov sisaldab jarosiiti vaid 0,4%.

Toolse GA proovi puhul on CO<sub>2</sub> emissiooni joontel kõrgematel temperatuuridel fikseeritud maksimum 756°C juures, mis on põhjustatud proovis leiduva dolomiidi lagunemisest. Toolse GA proovis on dolomiidi sisaldus 1,8%, Pakri GA proov dolomiiti ei sisalda.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sisalduvate lisanditega proovide CO<sub>2</sub> emissiooni joontel on fikseeritud piik maksimumiga 816°C, mis on tingitud Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reageerimata jäägi lagunemisest.

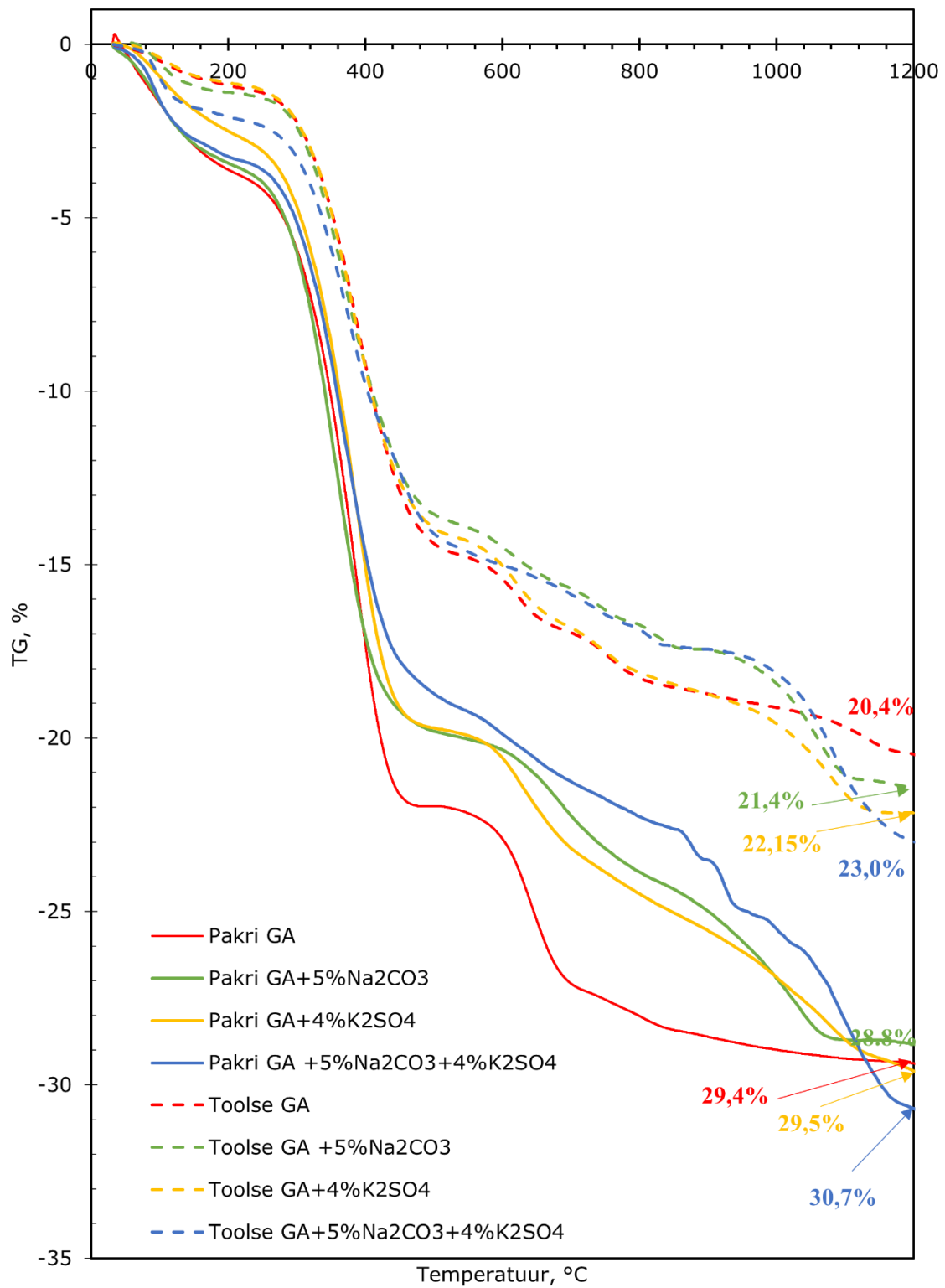
Massikadu 1000-1200°C vahel, millele vastavad DTG joontel piikide miinimumid 1010°C, 1035°C, 1094°C, 1138°C jt ja SO<sub>2</sub> emissioonikõveral piikide maksimumid 1063°C, 1104°C, 1107°C jt, on põhjustatud püriidi (pürroitiini) lagunemise teisest astmest. Välistatud pole ka Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lagunemisel SO<sub>2</sub> juuresolekul võimalik Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> teke madalamatel temperatuuridel ja selle lagunemisest, mis algab ~1100°C juures. Ainult K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga proovis on SO<sub>2</sub> emissiooni piik ilmselt põhjustatud väikse koguse tekkinud Ca/Mg-sulfaatide lagunemisest.

Massikadu Pakri GA proovi kuumutamisel 600°C-ni on 22,3%, ainult K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> või Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga proovides 20,0%, kuid soolade segu lisandiga 19,3%. Toolse GA proovides, sama temperatuurini kuumutamisel, on massikaod 13,9-14,6% vahel, kusjuures suurim massikadu on lisandita ning väiksem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga proovi puhul.

Lisanditega Pakri GA proovides jäävad massikaod 700°C ja 850°C juures väiksemaks, kui ilma lisandita proovis. Lisandita proovis on massikadu 700°C ja 850°C juures vastavalt 27,1% ja 28,4%, kuid lisanditega proovides jäävad need vastavalt 21,3-23,2% ja 22,6-25,0% vahele. Toolse GA lisandita ning K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga proovide puhul on massikao erinevused tühised: 700°C ja 850°C juures on lisandita Toolse proovis massikadu vastavalt 17,0% ja 18,5% ning K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga vastavalt 16,8% ja 18,4%. Mõlema lisandiga või ainult Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga Toolse proovides on massikadu 700°C juures vahemikus 15,7-15,9% ja 850°C juures mõlemal juhul 17,4%. Kuna leelissooladega kuumutamise mõjul võib tekkida GA proovis uusi ühendeid, mis lagunevad kõrgemal temperatuuril, on massikaod 700°C ja 850°C juures üldjuhul suuremad lisanditeta GA proovides.

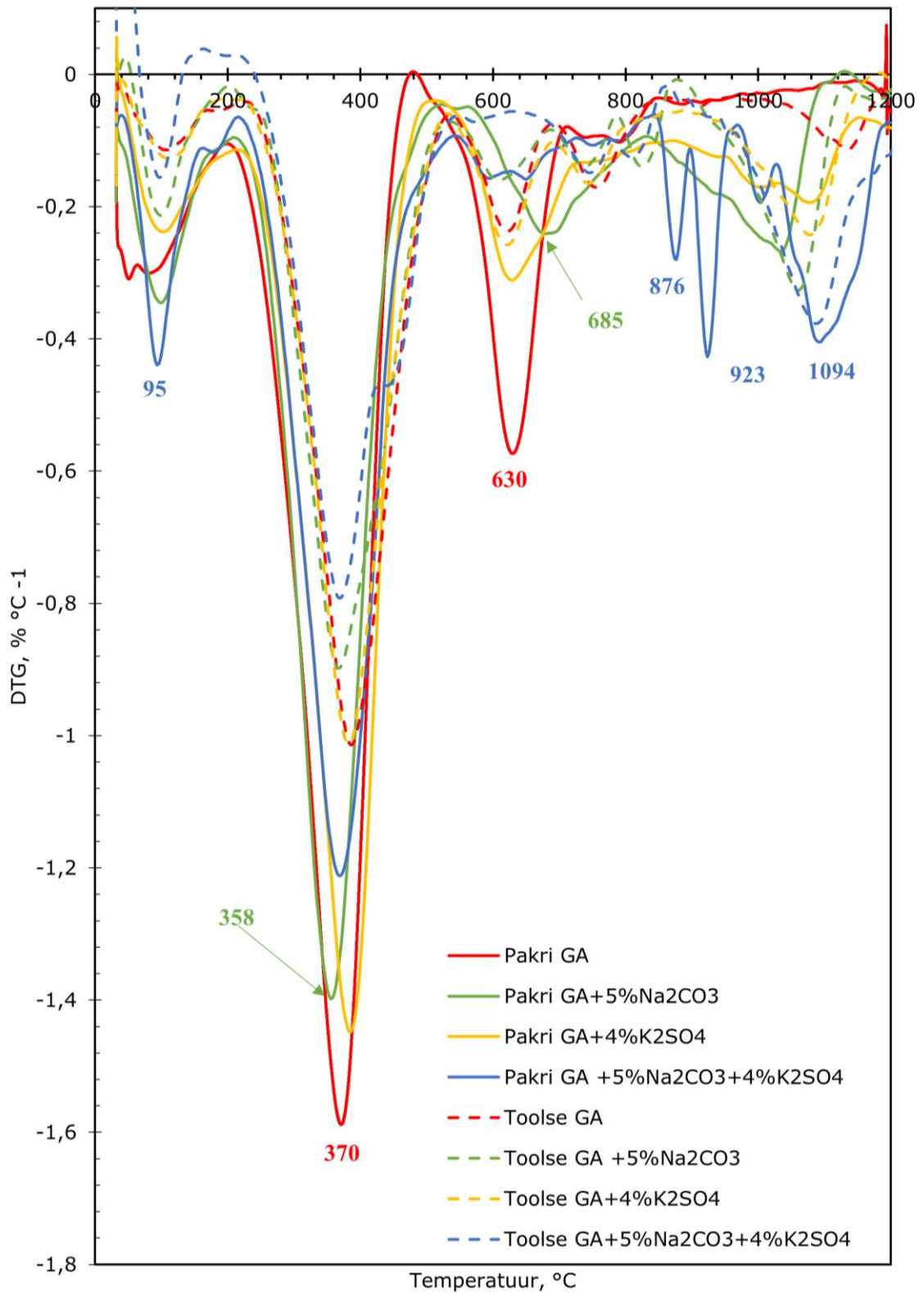
Massiakadu Pakri GA proovides 1200°C juures on suurim mõlema lisandiga proovis – 30,7%, lisandita ja K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga proovis on massikadu üsna sarnane, vastavalt 29,4 ja 29,5% ning Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga 28,8%. Toolse GA proovides 1200°C juures on samuti suurim massikadu leelissoolade segu lisandiga proovis – 23,0%, lisandita proovis on massikadu 20,4% ning ainult Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> või K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga vastavalt 21,4 ja 22,15%.

Termilise analüüsi tulemused näitasid, et orgaanilise materjali lagunemiseks on vaja GA kuumutada vähemalt 550°C-ni ja muskoviidi lagunemine toimub 400-800°C vahel.

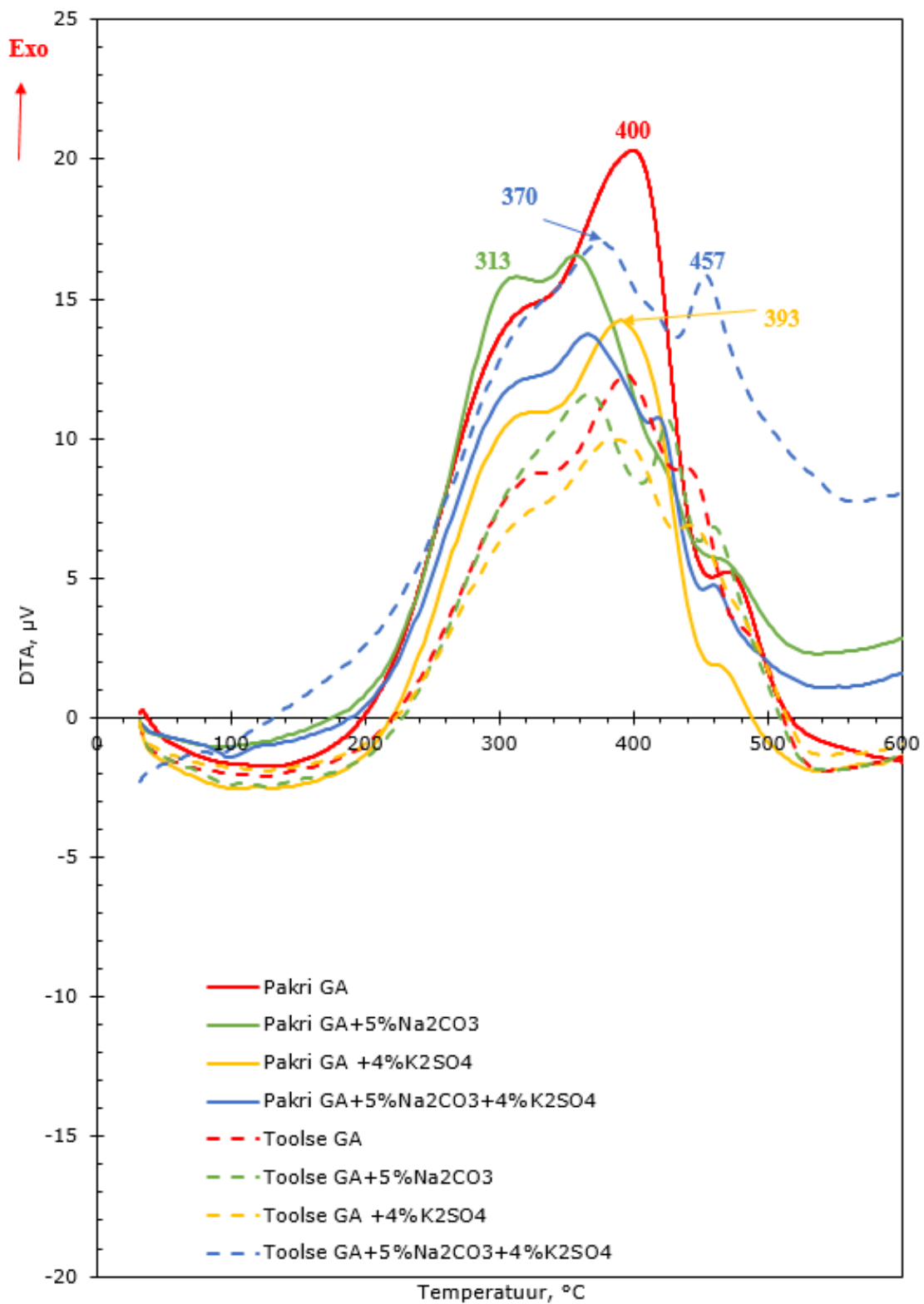


Joonis 3.1 Pakri ja Toolse GA proovide kuumutuskaod (TG)

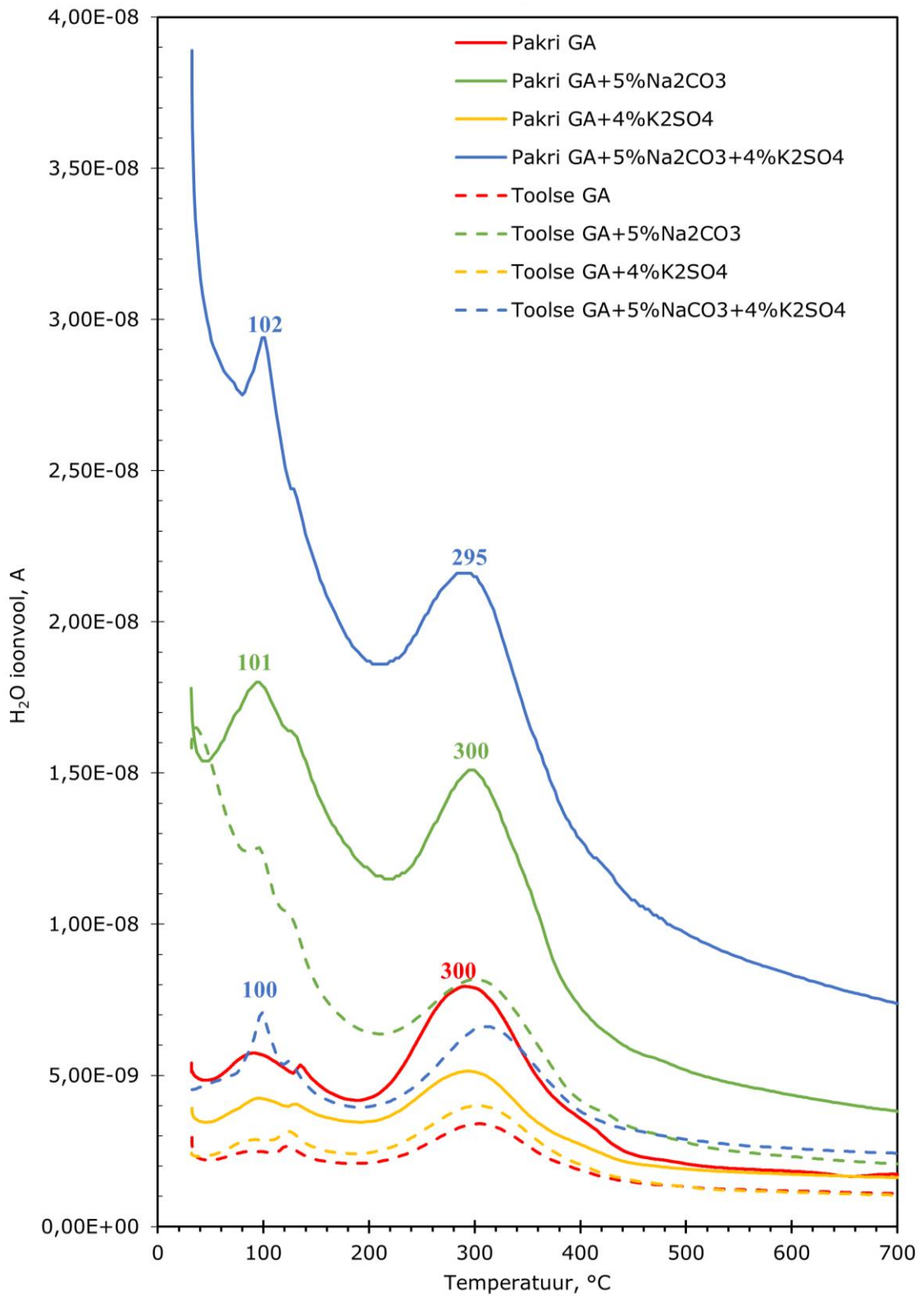




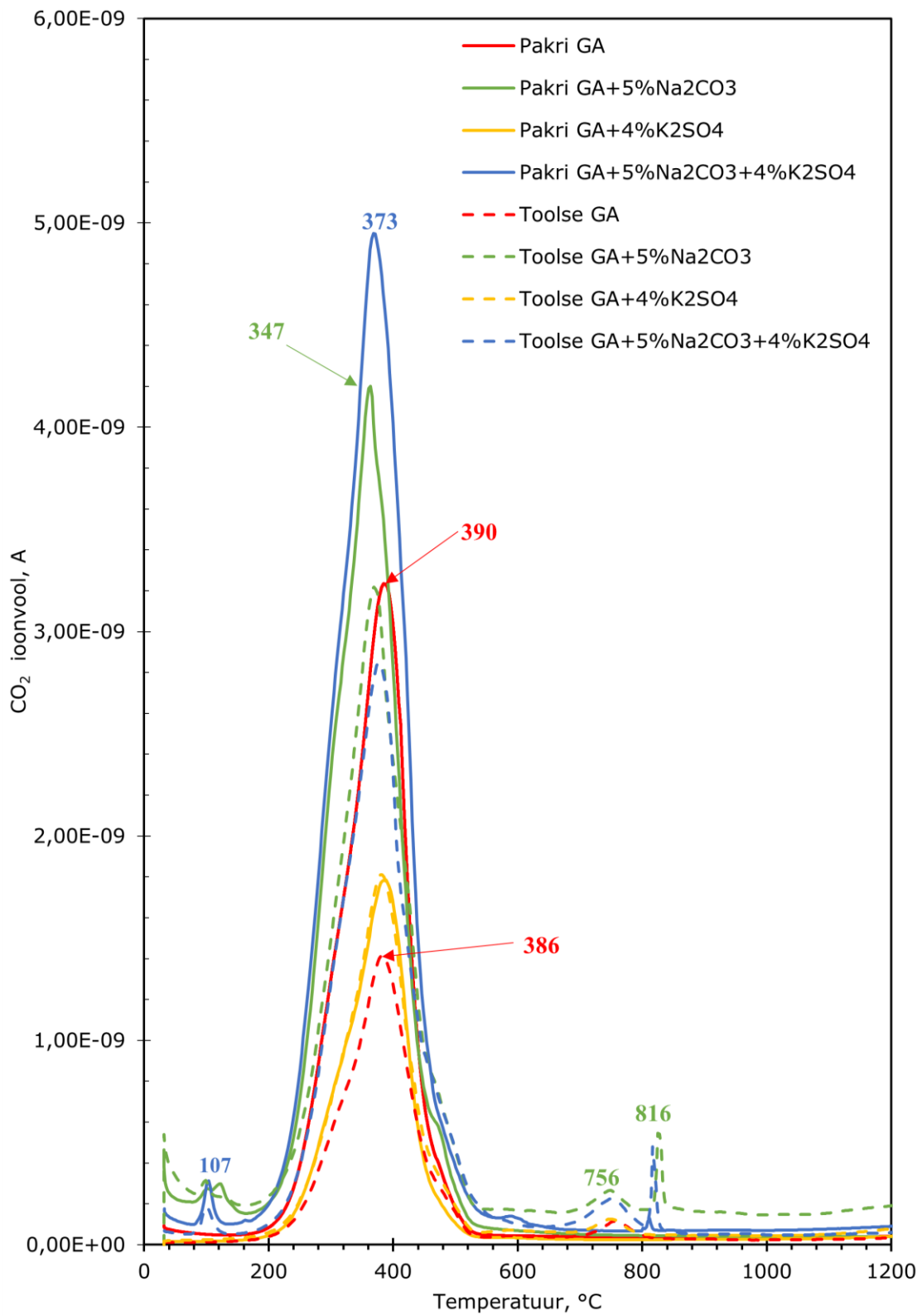
Joonis 3.2 Pakri ja Toolse GA proovide diferentsiaalsed kuumutuskaod (DTG)



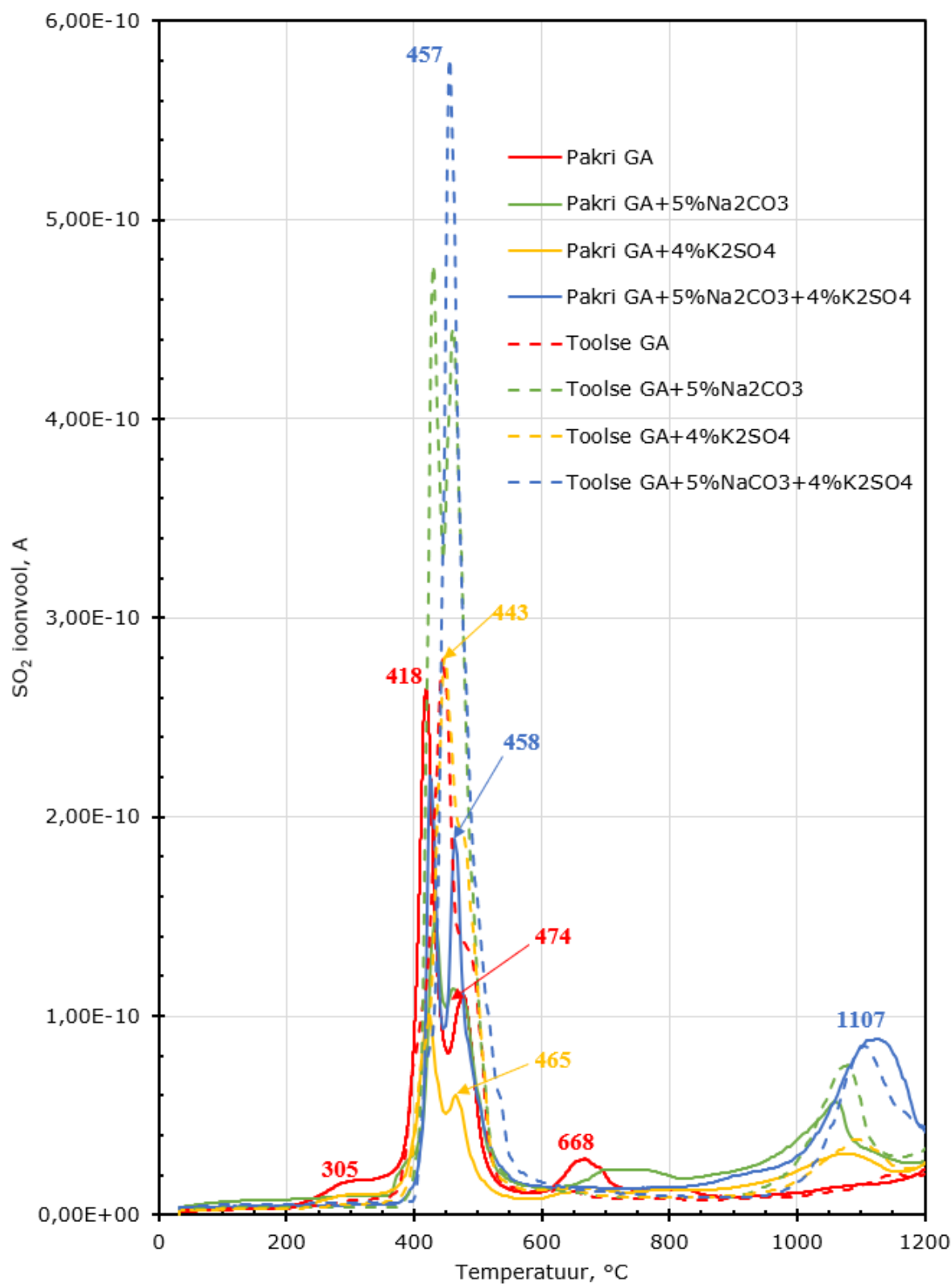
Joonis 3.3 Pakri ja Toolse GA proovide diferentsiaalsete termooanalüüs (DTA)



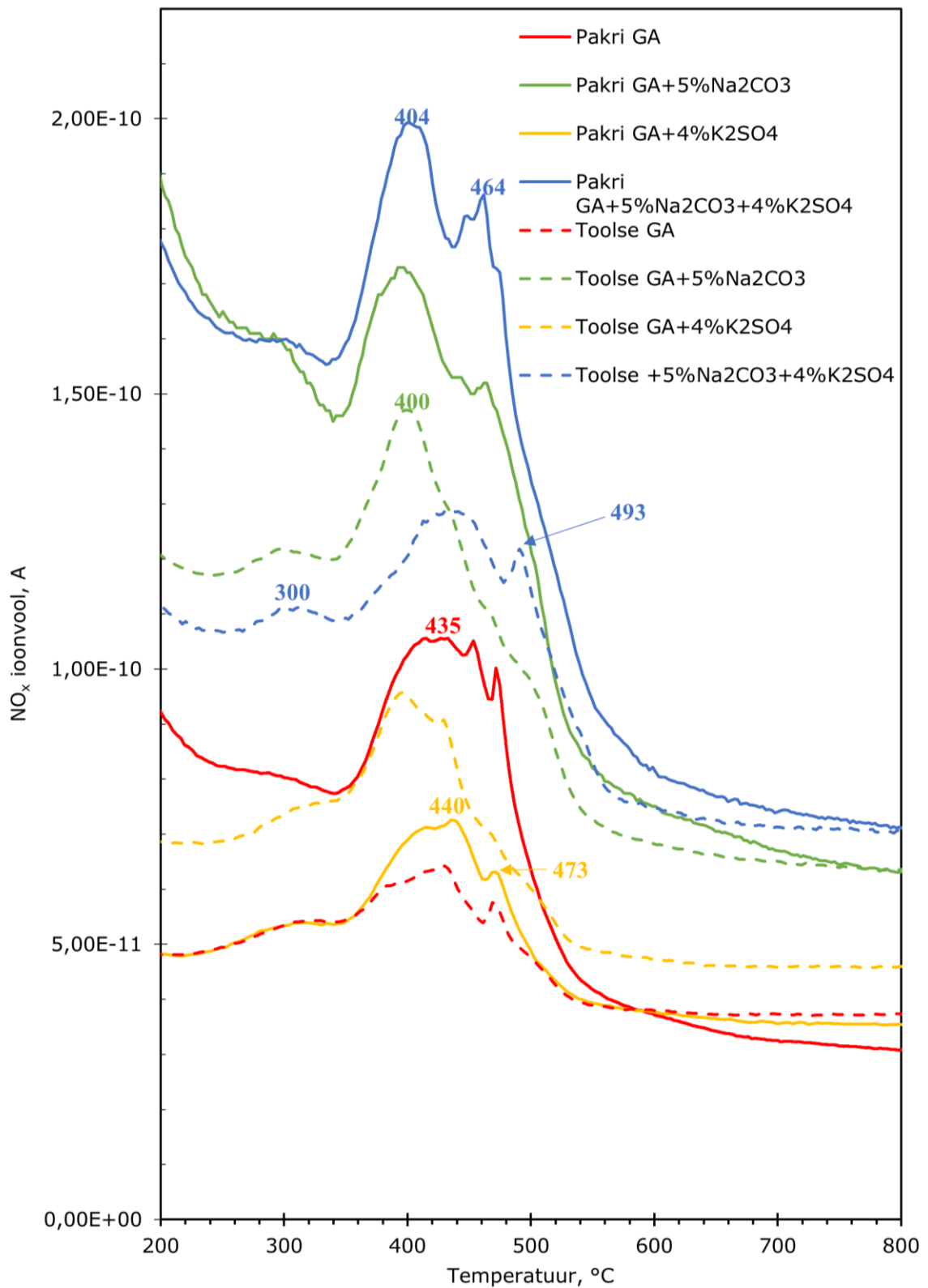
Joonis 3.4 Pakri ja Toolse proovide H<sub>2</sub>O emissioonijooned



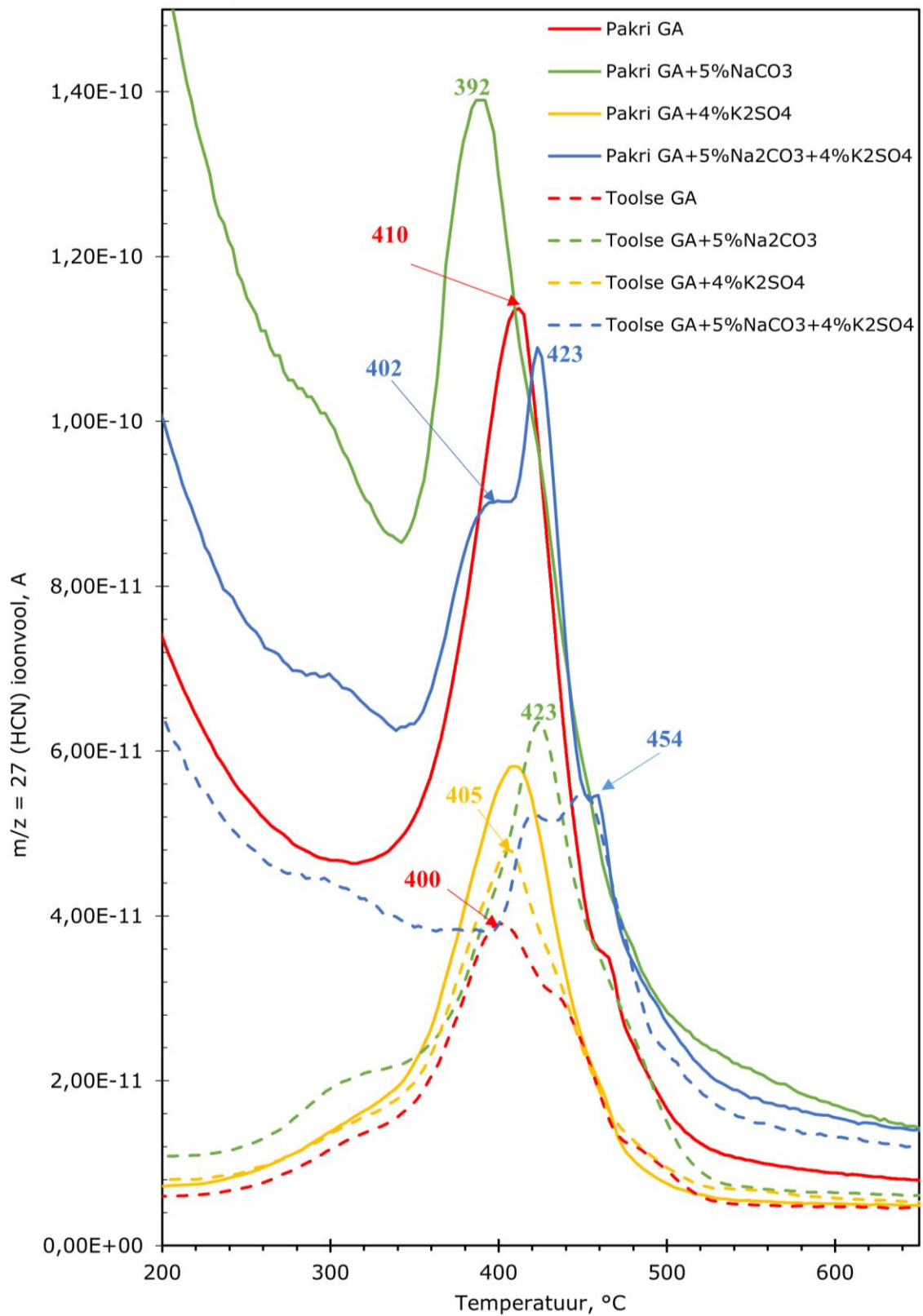
Joonis 3.5 Pakri ja Toolse GA proovide CO<sub>2</sub> emissioonijooned



Joonis 3.6 Pakri ja Toolse GA proovide SO<sub>2</sub> emissioonijooned



Joonis 3.7 Pakri ja Toolse proovide NO<sub>x</sub> emissioonijooned



Joonis 3.8 Pakri ja Toolse GA proovide HCN emissioonijooned

### 3.1.2 Termilise töötlemise produktide koostis

Uuritud proovide XRD analüüsiga määratud mineraloogiline koostis ning proovides sisalduvate sanidiini ja ortoklassi võreparameetrid on ära toodud tabelites 3.1-3.5 ning lisa (lisa 2). Termilisel töötlemisel vastavalt XRD analüüsile tekib mõlemas proovis kaks ortoklassi erimit – K-sanidiin ja mikrokliin (tabel 3.1). Suurem osa muskoviidist laguneb, kuid pärast kuumutamist 700 või 850°C juures jääb alles 2-3%.

Tabel 3.1 Pakri ja Toolse alproovide ning 700°C ja 850°C juures kuumutatud proovide mineraloogiline koostis (%)

Kuumutamise temp.,	Pakri			Toolse		
	-	700°C	850°C	-	700°C	850°C
Kvarts	24,2	29,7	28,7	35,5	39,7	41,5
Ortoklass	54,7	12,6	10,5	41,8	7,5	4,4
K-sanidiin	-	42,1	41,5	-	32,3	33,5
Mikrokliin	-	2,0	1,9	-	1,9	2,2
SUM K-päevakivi	-	56,8	53,9	-	41,8	40,1
Püriit	8,4	-	-	9,9	-	-
Jarosiit	4,5	-	-	0,4	-	-
Dolomiit	-	-	-	1,8	-	-
Hematiit	-	9,6	12,4	1,1	10,9	11,5
Muskoviit	7,2	2,4	2,9	9,1	3,4	2,8
Anataas	0,5	0,75	0,88	0,4	0,60	0,53
illiit (intensiivsus, 4.5 Å)	-	3,11	2,33	-	2,94	1,78
MgSO <sub>4</sub>	-	0,1	0,5	-	0,6	0,3
Kaltsiit	-	0,3	0,4	-	0,2	0,2
Lubi	-	0,2	0,1	-	0,1	0,2

Pakri GA proovide lisandita või 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga kuumutamisel sanidiini ega ortoklassi võreparameetrid (tabel 3.2-3.3) ei muutu. Pakri GA-i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> juuresolekul kuumutamise tulemusel on märgata nii sanidiini kui ortoklassi võreparameetri a kahanemist. Toolse GA proovides muutub samuti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga kuumutamisel a võreparameeter (lisa 2).

Tabel 3.2 Sanidiini võreparameetrid Pakri GA termiliselt töödeldud proovides

Kuum. temp.	Pakri							
	-	700°C			850°C			
Lisand	-	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
a (Å)	8,602	8,604	8,587	8,582	8,601	8,602	8,530	8,582
b (Å)	13,038	13,040	13,040	13,035	13,038	13,040	13,033	13,038
c (Å)	7,178	7,174	7,173	7,173	7,176	7,175	7,165	7,171
beta (°)	116,05	116,02	116,04	116,02	116,05	116,03	115,99	116,03
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	723,3	723,31	721,64	721,1	723,0	723,17	716,00	721,1



Tabel 3.3 Ortoklassi võreparameetrid Pakri GA termiliselt töödeldud proovides

Pakri								
Kuum. temp.	700°C				850°C			
Lisand		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
a (Å)	8,585	8,585	8,568	8,550	8,582	8,588	8,498	8,556
b (Å)	12,981	12,982	12,982	12,981	12,979	12,983	12,984	12,991
c (Å)	7,202	7,201	7,196	7,198	7,201	7,201	7,191	7,191
beta (°)	116,01	116,02	115,98	116,00	116,02	116,04	116,04	115,99
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	721,3	721,20	719,60	718,1	720,7	721,36	712,95	718,5

Pakri GA proovi kuumutamisel 700°C või 850°C juures väheneb muskoviidi sisaldus 2,4-2,9%-ni, Toolse GA kuumutamisel 2,8-3,4%-ni (joonis 3.1). Enim mõjutas muskoviidi sisalduse langust uuritud proovides Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisand, mille puhul 850°C juures proove kuumutades muskoviidi sisaldus langes Pakri ja Toolse GA proovides, vastavalt, 0,3% (tabel 3.4) ja 0,8%-ni (tabel 3.5).

Pakri proovides Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga kuumutamisel suureneb K-päevakivide osakaal mineraloogilises koostises, eriti kuumutades 850°C juures, kus summaarne K-päevakivide sisaldus tõuseb esialgselt 54,7%-lt ligi 60,8%-ni, ilmselt tänu muskoviidi struktuuri muutumisele. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga kuumutades päevakivide summaarne sisaldus oluliselt ei muutu. Toolse proovides jääb summaarne K-päevakivide sisaldus erinevate eeltöötlusmeetodite puhul peaaegu samaks – sisaldus küll muutub, kuid nii vähe, et jääb mõõtmisvea piiridesse.

Tabel 3.4 Pakri termiliselt töödeldud proovide mineraloogiline koostis (%)

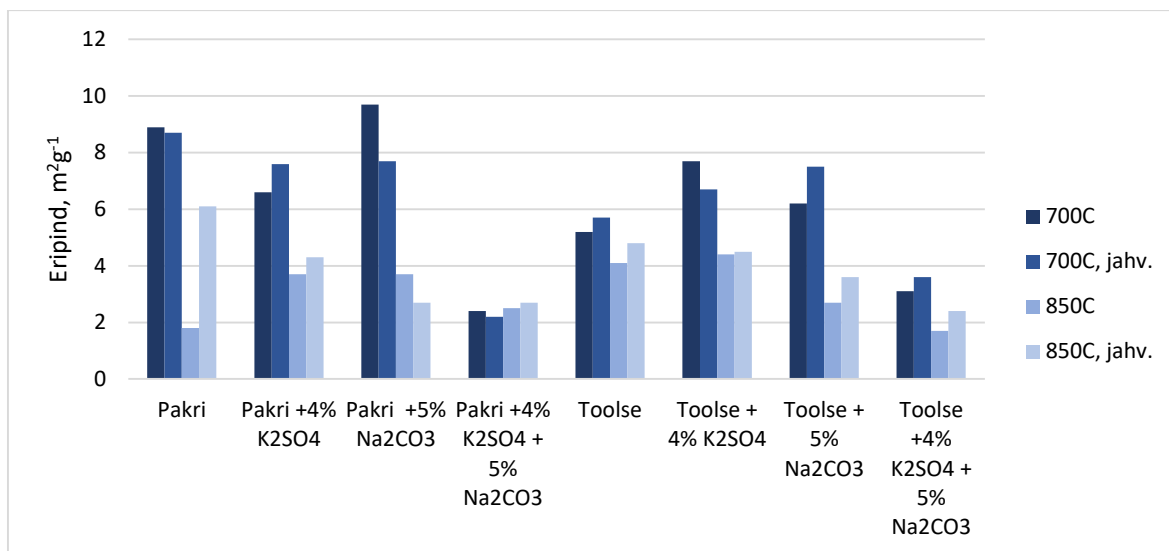
Pakri								
Kuum. temp.	700°C				850°C			
Lisand	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Kvarts	29,7	25,7	26,9	26,2	28,7	25,6	23,4	23,3
Ortoklass	12,6	18,8	16,3	13,6	10,5	13,1	20,2	27,4
K-sanidiin	42,1	31,8	38,0	40,3	41,5	40,3	37,3	30,9
Mikrokliin	2,0	3,4	1,0	3,1	1,9	2,3	3,3	3,3
SUM K-päevakivi	56,8	54,0	55,3	57,0	53,9	55,7	60,8	61,6
Hematiit	9,6	11,0	10,9	13,5	12,4	12,4	14,2	13,2
Muskoviit	2,4	1,5	1,3	2,00	2,9	1,6	0,3	1,2

Tabel 3.5 Toolse termiliselt töödeldud proovide mineraloogiline koostis (%)

	Toolse							
Kuum. temp.,	700°C				850°C			
Lisand	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Kvarts	39,7	41,4	41,3	39,4	41,5	39,8	40,8	37,0
Ortoklass	7,5	12,0	13,2	7,7	4,4	19,3	8,9	6,5
K-sanidiin	32,3	24,2	24,2	31,9	33,5	22,8	27,6	35,2
Mikrokliin	1,9	2,8	1,9	1,1	2,2	1,8	2,7	1,4
SUM K-päevakivi	41,8	39,1	39,3	40,7	40,1	43,8	39,2	43,1
Hematiit	10,9	10,3	10,2	12,2	11,5	12,7	10,7	12,8
Muskoviit	3,4	1,7	1,9	3,1	2,8	0,8	1,4	1,7

GA kuumutamisel muutub lisaks mineraloogilisele koostisele ka eripind (joonis 3.9). Pakri GA kuumutamata proovi eripind on 7,81 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ja Toolse GA proovi eripind on 15,02 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Pakri GA lisanditeta proovi kuumutamisel 700°C juures on märgata mõningast eripinna suurenemist, kuid kuumutamisel 850°C juures kaasneb eripinna järsk langus – 1,80 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Toolse GA proovide termilisel töötlemisel langeb eripind märgatavalt – 700°C juures kuumutatud proovi eripind on 5,2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 850°C juures 4,1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Eripind on enamasti kõige madalam mõlema lisandiga kuumutamisel 700°C või 850°C juures. Kuumutatud proovide eripind ei suurenenud oluliselt täiendava jahvatamise tulemusel pärast kuumutamist.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga 700°C juures kuumutamisel eripind mõlemas GA proovis suureneb tänu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja K-Na-päevakivi tekkele. Toolse GA proovis suureneb eripind ka K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga kuumutamisel 700°C juures, ilmselt samuti tänu uute faaside tekkele, kuna K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamine takistab anortiidi (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ning soodustab anhüdridi teket.



Joonis 3.9 Pakri ja Toolse töödeldud proovide eripinnad ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )

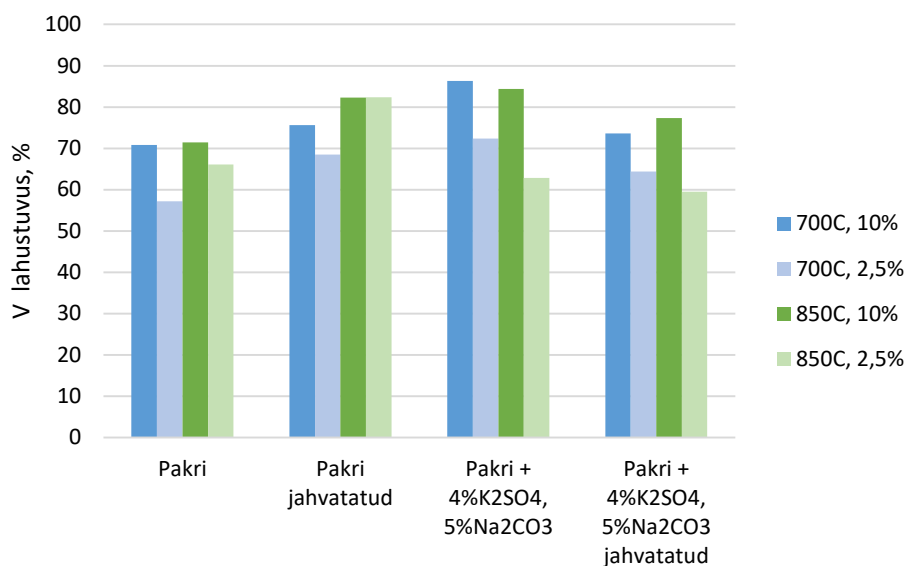
## 3.2 GA lahustuvus väävelhappes ja leostuslahuste analüüs

### 3.2.1 Leostuslahuste analüüs

Leostuskatsed viidi läbi Pakri ja Toolse lisanditeta, 4%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ja mõlema lisandiga termiliselt eeltöödeldud proovidega 10%-lises, mõningate Pakri GA proovidega ka 2,5%-lises  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses  $90^\circ\text{C}$  juures 3 tundi. Leostuslahuste analüüsi tulemused on toodud lisas 4.

### Vanaadiumi lahustuvus

Pakri proovidega läbi viidud leostuskatsete tulemused 2,5% ja 10%-lise väävelhappes on esitatud joonisel 3.10. Leostuskatseteks kasutati Pakri ilma lisanditeta kuumutatud, 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ja 4%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  lisandiga kuumutatud ning jahvatatud proove. Kõrgeim V lahustuvus saavutati  $700^\circ\text{C}$  juures 4%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ja 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seguga kuumutatud proovi leostamisel 10%-lises happes, mille puhul V lahustuvus oli 86,3%. Kuigi  $850^\circ\text{C}$  juures kuumutatud ja pärast kuumutamist jahvatatud proovides oli V lahustuvus sama nii proovi töötlemisel 2,5% kui ka 10%-lise happe lahusega – 82,3%, siis ülejäänud proovide puhul jäid 2,5%-lises happes V lahustuvused tunduvalt madalamaks olenemata lisanditest või jahvatamisest. Arvestades Pakri proovidega läbi viidud katsete tulemusi, teostati Toolse GA proovidega leostuskatsed 10%-lises happes.



Joonis 3.10 V lahustuvus Pakri proovides 10%-lises ja 2,5%-lises väävelhappes

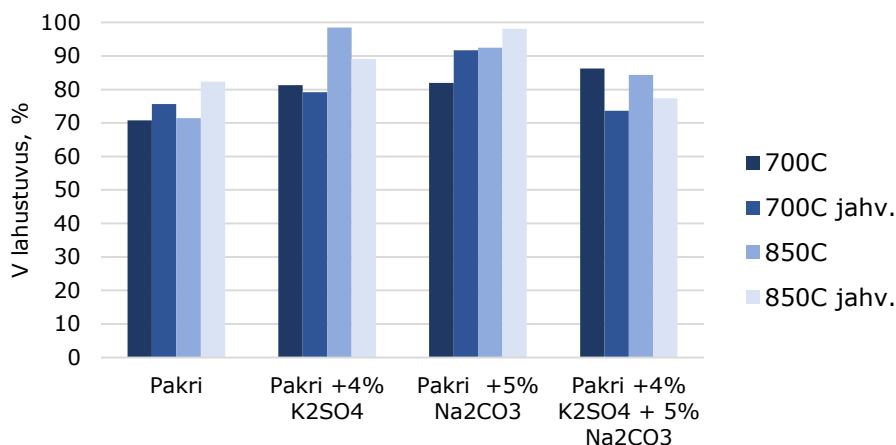
Leostuskatsed 10%-lises H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses viidi läbi nii Pakri GA (joonis 3.11) kui ka Toolse GA (joonis 3.12) lisanditeta ja lisanditega (4%K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4%K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 700°C ja 850°C juures kuumutatud proovidega ning ka pärast kuumutamist jahvatatud proovidega.

Pakri GA proovides, millele lisati kuumutamisel vaid 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> või mõlemat lisandit, V lahustuvus proovi jahvatamisega väheneb. Lisanditeta proovides jääb V lahustuvus alla 83%. Suurim V lahustuvus saavutati 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga 850°C juures kuumutatud proovis, kus V lahustuvus küündib 98,5%-ni, samas vaid 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga kuumutatud ning jahvatatud proovis on V lahustuvus samuti 98% ringis. Lisandite koosmõjul on V lahustuvus küll kõrgem kui jahvatamata lisanditeta proovides, kuid kuumutatud mõlema soola lisandiga ja seejärel jahvatatud proovis V lahustuvus pisut väheneb.

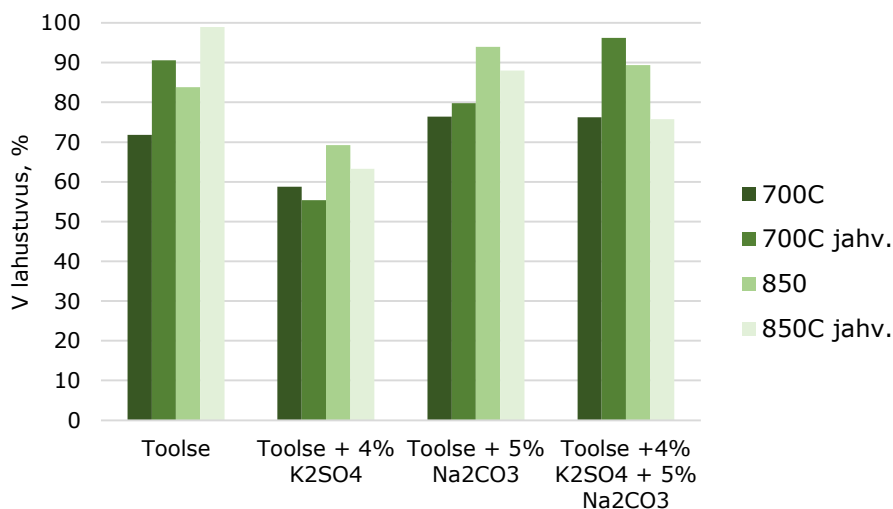
Toolse GA proovide puhul on jahvatamise mõju lisanditeta proovidele märgatav (joonis 3.12) – 700°C juures kuumutatud proovi jahvatamisel tõuseb V lahustuvus 71,86%-lt 90,62%-ni ja 850°C juures kuumutatud proovis 83,85%-lt ligi 99,0%-ni, mis on ühtlasi kõrgeim tulemus Toolse prooviga. Sarnaselt Pakri proovidele langeb jahvatamise tulemusel lahustuvus 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ga kuumutatud Toolse proovides. Toolse proovide puhul jäävad V lahustuvused alla 70%. 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ja lisandite seguga 700°C juures kuumutatud Toolse proovide jahvatamise tulemusel V lahustuvus tõuseb, kuid 850°C juures langeb.

Kuigi eripinnad on leelissoolade segu lisandiga kuumutatud proovides üsna madalad, jäävad V lahustuvused 75,8 ja 98,2% vahele. Toolse GA proovide K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga 700°C

juures kuumutamisel on eripind kõige suurem, kuid V lahustuvus madalam kui teistes proovides. Pakri GA proovi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lisandiga  $850^\circ\text{C}$  juures kuumutamisel on eripind üsna väike, kuid V lahustuvus on üpris kõrge – 98,5%. Uuritud GA proovides V lahustuvus ei tõuse tingimata eripinna suurenemisega. Termilise töötamise temperatuuri tõusuga  $700^\circ\text{C}$ -st  $850^\circ\text{C}$ -ni üldjuhul V lahustuvus suureneb, kuigi eripind väheneb  $850^\circ\text{C}$  juures kuumutamisel, mis võib olla tingitud mineraloogilise koostise muutumisest või paakumisest.



Joonis 3.11 V lahustuvus Pakri proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)



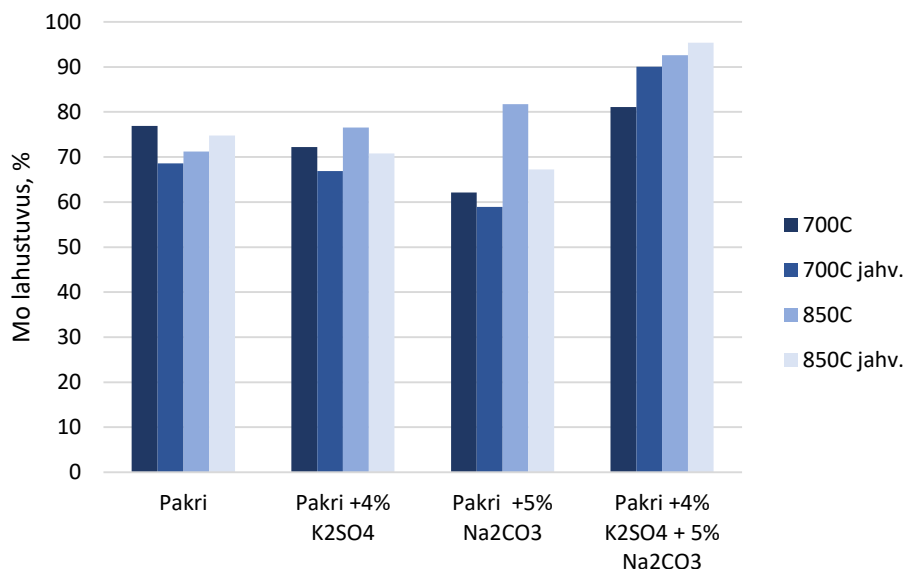
Joonis 3.12 V lahustuvus Toolse proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)

### Mo lahustuvus

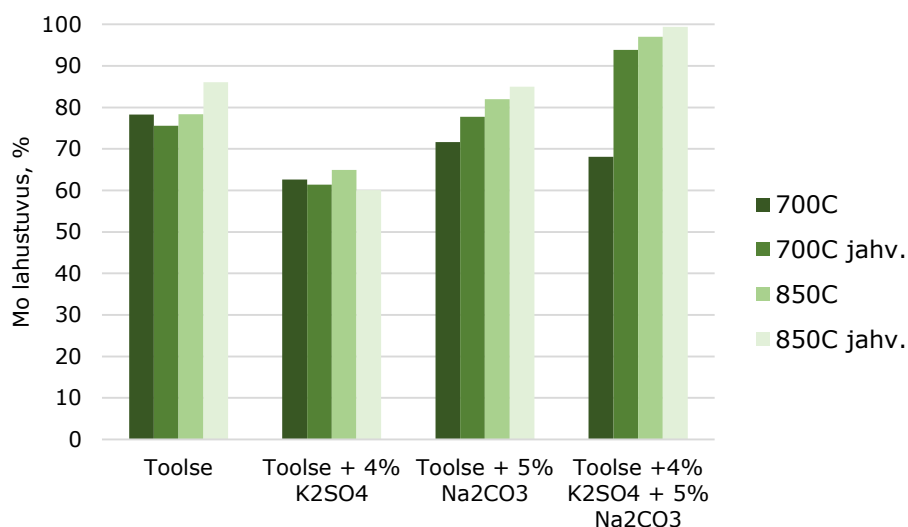
Molübdeeni lahustuvus Pakri lisanditeta proovides jääb alla 77% (Joonis 3.13). Lisanditega proovides on kõrgeim lahustuvus soolade seguga proovis, milles  $850^\circ\text{C}$  juures kuumutatud proovis on Mo lahustuvus 92,6% ja jahvatatud proovis 95,4%. Ainult 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> või 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga proovide jahvatamise mõjul Mo lahustuvus langeb.

Toolse proovides on Mo lahustuvus samuti kõrgeim soolade segu lisandiga kuumutatud proovides, välja arvatud 700°C jahvatamata proovis, kus see jääb 68% juurde (joonis 3.14). Toolse lisanditega proovides 700°C juures kuumutatud ja järgnevalt jahvatatud proovis oli Mo lahustuvus ligi 94%, 850°C juures lisanditega kuumutatud proovis 97,0% ja samadel tingimustel kuumutatud ning jahvatatud proovis pisut üle 99%. Madalaim oli Mo lahustuvus vaid K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga proovis, mille puhul jäi see 60% ja 65% vahele.

Nii Pakri kui Toolse GA proovide leelissoolade segu lisandiga 850°C juures kuumutamise tulemusel on Mo lahustuvus kõrgeim. Toolse GA proovide K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga kuumutamine vähendab nii V kui Mo lahustuvust. Pakri GA proovide Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga kuumutamine annab kõrgeima V lahustuvuse, kuid Mo lahustuvus jääb pigem tagasihoidlikuks. Jahvatamine pärast termilist töötlust Mo lahustuvusele erilist mõju ei avalda, kuid V lahustuvusele on mõju märkimisväärsem, eriti Toolse GA lisanditeta kuumutatud proovides, kus jahvatamise tulemusena V lahustuvus tõuseb oluliselt.



Joonis 3.13 Mo lahustuvus Pakri proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)

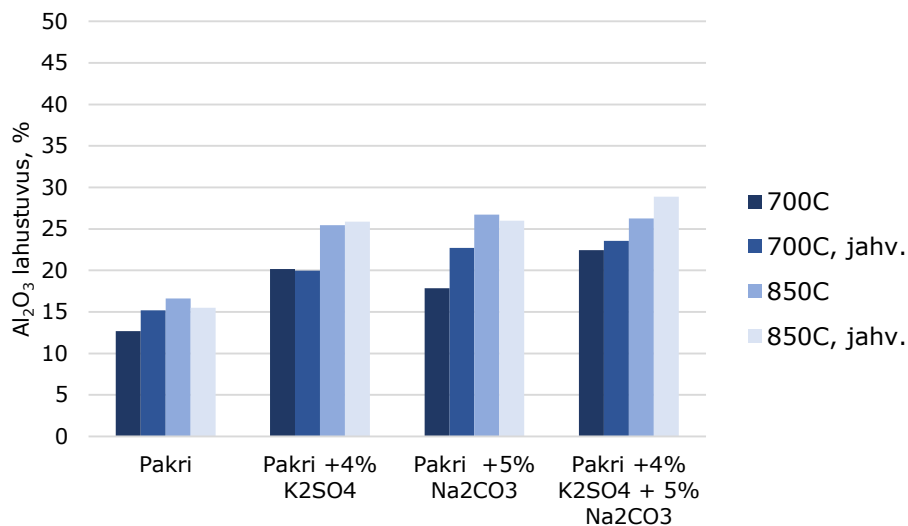


Joonis 3.14 Mo lahustuvus Toolse proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)

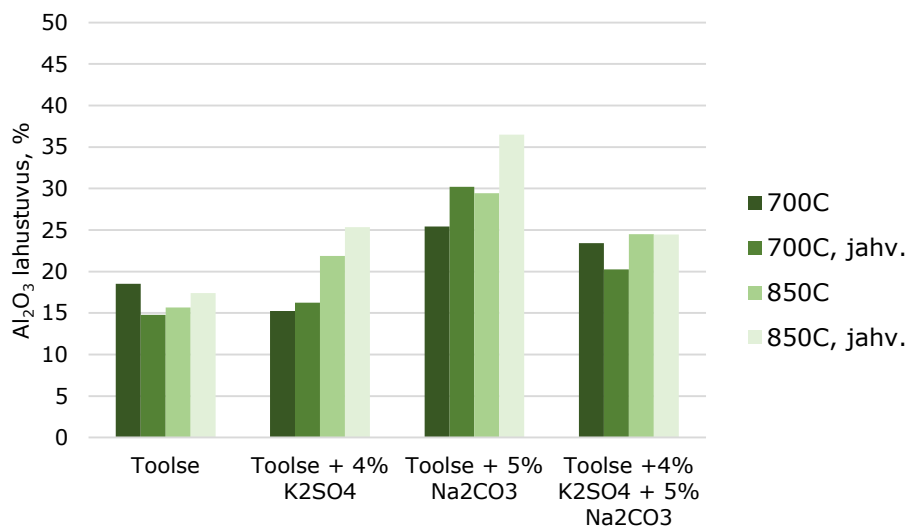
### Alumiiniumi lahustuvus

Nii Pakri kui Toolse proovides jääb Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus üsna madalaks, jäädes alla 37%. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> väike lahustuvus on seotud päevakivide, sh V kandvate mineraalide, väikese lahustuvusega. Pakri proovides (joonis 3.15) on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> väikseim lahustuvus lisanditeta proovides. Lisanditega 850°C juures kuumutatud proovide leostamisel on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus kõrgeim, kuid jääb 25% ja 29% vahele.

Toolse proovides on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus kõrgeim 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga kuumutatud proovides, kus 850°C juures kuumutatud ja jahvatatud proovis tõuseb Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus 36,47%-ni (joonis 3.16). 700°C juures kuumutatud proovis on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus 18,5% ja 850°C juures 15,7%. Võrreldes lisandita kuumutatud prooviga tõuseb 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga 850°C Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus 15,7%-lt 21,9%-ni.



Joonis 3.15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus Pakri proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)



Joonis 3.16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus Toolse proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)

### Magneesiumi lahustuvus

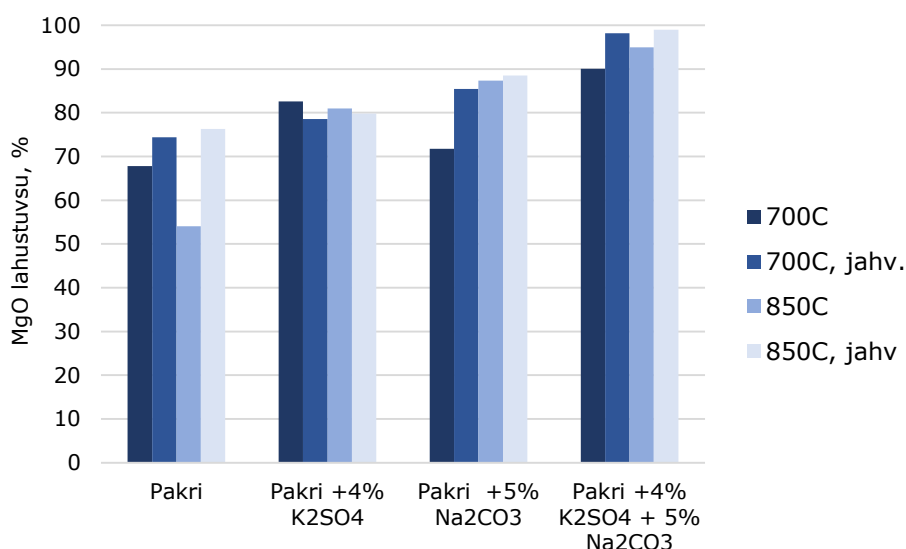
Magneesiumi sisaldavaid mineraale on mõlemas uuritud proovis üsna vähe – Pakri proovis leidub seda kloriidi koosseisus ((Mg,Fe)<sub>3</sub>(SiAl)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(Mg,Fe)<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>), mida Pakri proov sisaldab 0,5%. Toolse proovis esineb Mg dolomiidis (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), mida Toolse proov sisaldab 1,8%.

Pakri proovides on kõrgeim MgO lahustuvus mõlema lisandiga termilise eeltötluse tulemusel, mis tõuseb veidi jahvatamisega ulatudes 99%-ni (joonis 3.17). Lisanditeta jahvatamata proovides jääb MgO lahustuvus 54% ja 67% vahele, kuid kuumutatud proovi jahvatades MgO lahustuvus tõuseb jäädes 74% ja 77% vahele. Ainult 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga jääb MgO lahustuvus 78% ja 83% vahele.

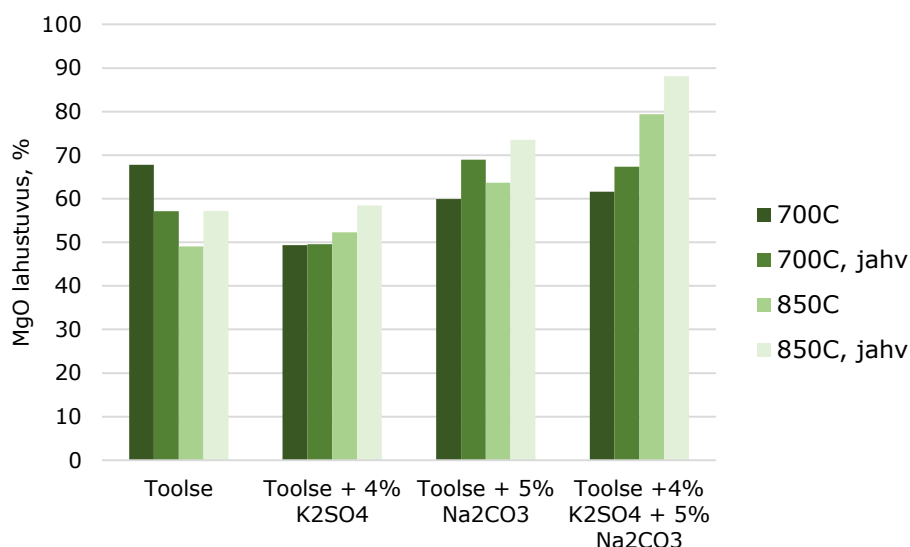


Toolse proovides on MgO lahustuvus kõikide proovide puhul alla 90% (joonis 3.18). Toolse 700°C juures termiliselt eeltöödeldud proovis on MgO lahustuvus ligi 68%, kuid jahvatamisega lahustuvus väheneb. Samuti väheneb lahustuvus lisanditeta proovis 850°C juures kuumutamisel. Ainult 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamisega MgO lahustuvus 700°C juures kuumutatud proovis jääb kõige madalamaks ning 850°C juures kuumutamisel kui ka jahvatamisel MgO lahustuvus väga palju ei muutu. 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga 700°C või 850°C juures kuumutades on MgO lahustuvus vastavalt 59,9% ja 63,7% ning jahvatades lahustuvus pisut tõuseb vastavalt 69,0% ja 73,5%-ni. Mõlema lisandiga 850°C juures kuumutatades proovides on MgO lahustuvus 79,4%, mis tõuseb pärast jahvatamist 88,1%-ni, mis on ühtlasi kõrgeim MgO lahustuvus.

MgO lahustuvuse erinev muutus kuumutamise tulemusel Toolse ja Pakri proovidest on seletatav nende erineva mineraloogilise koostisega.



Joonis 3.17 MgO lahustuvus Pakri proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)

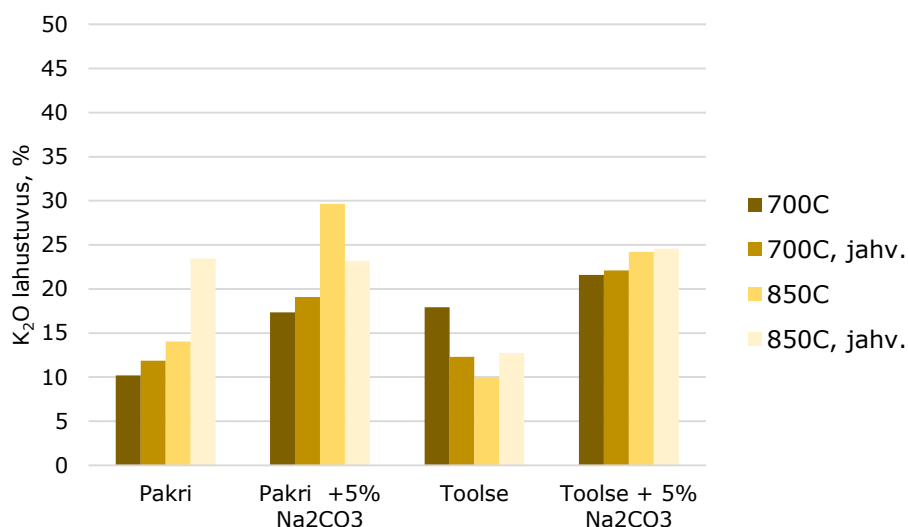


Joonis 3.18 MgO lahustuvus Toolse proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)

### Kaaliumi lahustuvus

K<sub>2</sub>O lahustuvust mõõdeti 700°C ja 850°C juures lisanditeta kuumutatud ning 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga kuumutatud ja ka jahvatatud proovides (joonis 3.19). Mõlemas proovis on K<sub>2</sub>O lahustuvus ainult kuumutatud proovides üsna madal, jäädes alla 18%. Lisades 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kuumutamisel 850°C juures tõuseb K<sub>2</sub>O lahustuvus Pakri proovis 29,7%-ni, kuid jahvatades sama proovi lahustuvus langeb 23,2%-ni.

Toolse 700°C juures 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga kuumutatud proovis on K<sub>2</sub>O lahustuvus 21,6%, kuid jahvatades või temperatuuri tõstes lahustuvus väga palju ei tõuse – kuumutatud 850°C juures ning seejärel jahvatades on K<sub>2</sub>O lahustuvus 24,6%. K<sub>2</sub>O lahustuvuse väike muutus viitab ortoklassi, muskoviidi ja jarosiidi lagunemisele, mida on termiliselt töödeldud GA-s vähem kui stabiilset K-päevakivi. K-päevakivid on raskesti lahustuvad aluminosilikaadid, mis happes ega leelises ei lagune. Leostades aluminosilikaate happes võib aga pinnal toimuda reaktsioone nt Al, K eraldumine (Crundwell, 2015).

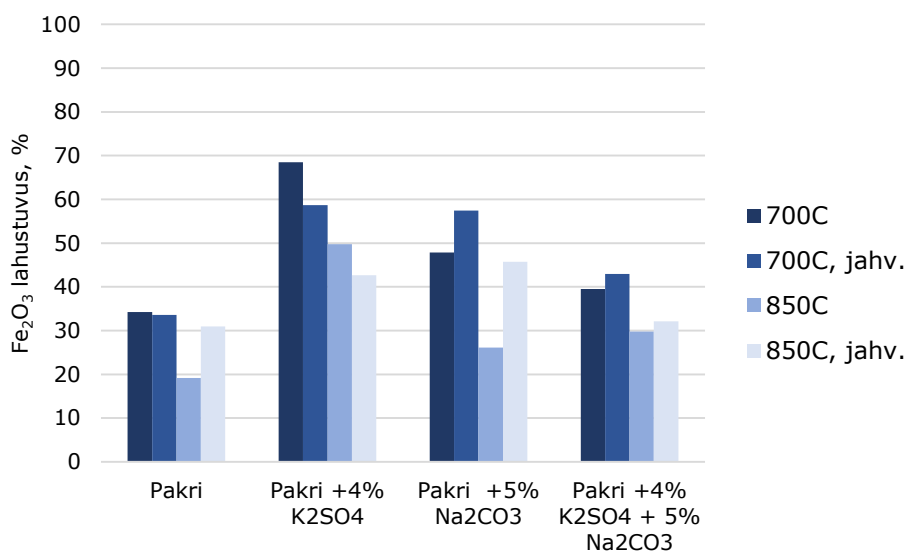


Joonis 3.19 K<sub>2</sub>O lahustuvus Pakri ja Toolse proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)

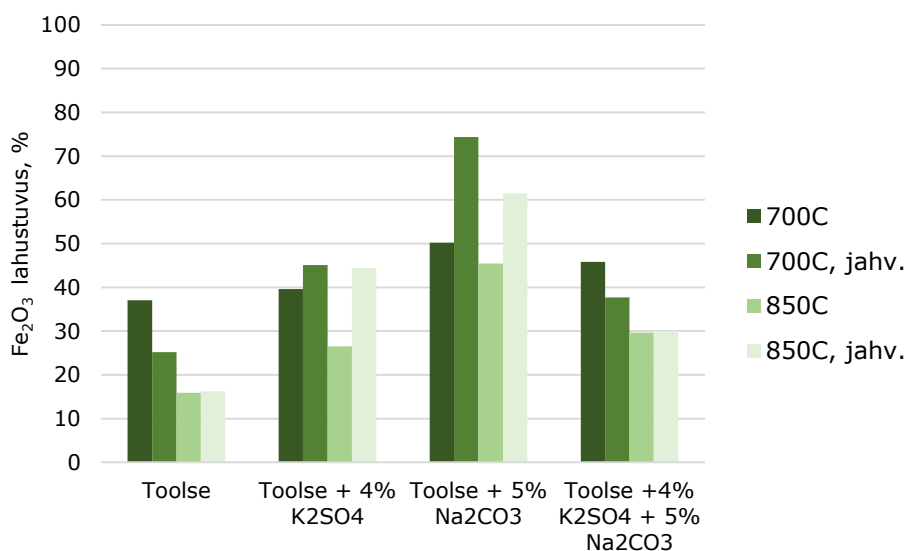
### Raua lahustuvus

Mõlemad proovid sisaldavad püriiti (FeS<sub>2</sub>) pisut alla 10%, lisaks sisaldab Toolse proov ka 1,1% hematiti (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Lisanditeta GA kuumutamisel on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus üsna madal – kõrgeim Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus Pakri lisanditeta proovides on 700°C juures eeltöödeldud proovis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvusega 34,24% (joonis 3.20). Raua lahustuvus suureneb lisandite kasutamisel termilisel töötlemisel ja kõrgeim Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus on 700°C juures koos 4% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisandiga kuumutatud proovis, milleks on 68,5%. Sama proovi jahvatamisel või 850°C juures kuumutamisel lahustuvus langeb. Kõikide Pakri 850°C juures termiliselt eeltöödeldud proovide puhul on võrreldes 700°C juures töödeldud proovidega märgata Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvuse langust.

Toolse lisanditeta proovides jääb Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus samuti üsna madalaks – 700°C juures kuumutatud proovis on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus 37,0% (joonis 3.21). Erinevalt Pakri proovidest on Toolse proovides kõrgeim lahustuvus hoopis 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandi ning 700°C juures kuumutatud ning seejärel jahvatatud proovides: 700°C juures 74,4% ja 850°C juures 61,5%. Sarnaselt Pakri proovidega jääb mõlema lisandiga kuumutatud proovides maksimaalne Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus 42-45% juurde.



Joonis 3.20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus Pakri proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)



Joonis 3.21 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus Toolse proovidest (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 3h)

### 3.2.2 Lahustumatute jääkide faasianalüüs

10%-lises väävelhappes lahustumatud jäägid analüüsiti kasutades XRD meetodit määrates nii proovide mineraloogilise koostise kui ka proovides sisalduva ortoklassi ning sanidiini võreparameetrid (lisa 3).

GA leostamisel 10%-lises H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses lahustub 10-30% kogu proovist (lisa 4). Kuumutamata ning lisanditeta Pakri 10%-lises H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-s lahustumatus jäägis on märgata ortoklassi sisalduse vähenemist ja sanidiini sisalduse tõusu, kuid muskoviidi sisaldus oluliselt ei muutu. Samadel tingimustel läbi viidud Toolse kuumutamata ja lisandita

proovis muskoviidi sisaldus väheneb 9,1%-st 4,0%-ni. Samuti väheneb Toolse proovis ortoklassi sisaldus sanidiini tekke arvelt (Tabel 3.6).

Tabel 3.6. Lähteproovide ja selle 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-s lahustumatu jäägi mineraloogiline koostis (%)

	Pakri		Toolse	
	Algproov	Lahustumatu jääk	Algproov	Lahustumatu jääk
Kvarts	24,2	25,8	35,5	42,1
Ortoklass	54,7	8,4	41,8	7,3
K-sanidiin		49,4		33,5
Mikrokliin		1,2		1,5
SUM				
K-päevakivi	54,7	59,0	41,8	42,3
Hematiit		0	1,1	0
Muskoviit	7,2	7,8	9,1	4,0
Anataas	0,5	0,68	0,40	0,41
Püriit	8,4	6,8	9,9	10,5
Markasiit				0,8
Jarosiit	4,5		0,4	
Dolomiit			1,8	

Võrreldes kuumutamata Pakri GA prooviga läbiviidud leostuskatse lahustumatu jäägi mineraloogilist koostist 700°C ja 850°C juures kuumutatud proovi mineraloogilise koostisega, on märgata muskoviidi sisalduse vähenemist 7,8%-lt vastavalt 3,3% ja 1,0%-ni, mis on juba alla meetodi määramispiiri. Toolse GA termilisel töötlemata proovi lahustumatus jäägis on 4,0% muskoviiti, kuid 700°C juures vaid 1,0% ja 850°C juures 1,1%.

Kõikides lisandiga Pakri GA kuumutatud proovide lahustumatutes jääkides tõuseb summaarne K-päevakivide osakaal üle 60% ja Toolse GA proovi puhul kuni 49,3%-ni (tabel 3.7-3.8). Pakri GA lisanditega kuumutatud proovide summaarne K-päevakivi sisaldused jäävad vahemikku 53,9-61,6% ja Toolse proovides 39,1-43,8%. Kuna K-päevakivid on happes raskesti lahustuvad, on see ka oodatav tulemus.

Tabel 3.7 Pakri proovide 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-s lahustumatute jääkide mineraloogiline koostis (%)

Kuum. temp.,	Pakri								
	-	700°C				850°C			
	-	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Lisand	-	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Kvarts	25,8	26,5	29,2	28,3	25,3	28,7	27,5	26,4	
Ortoklass	8,4	12,0	17,7	16,0	10,7	11,7	13,2	11,7	
K-saniidiin	49,4	49,7	43,7	45,8	48,4	45,5	48,0	49,2	
Mikrokliin	1,2	1,5	3,3	1,7	3,0	3,0	2,8	2,5	
SUM K-päevakivi	59,0	63,2	64,7	63,5	62,1	60,2	63,9	63,4	
Hematiit	0	6,2	4,8	4,2	10,1	9,6	6,6	9,8	
Muskoviit	7,8	3,3	0,9	3,6	2,0	1,0	1,5	0	

Tabel 3.8 Toolse proovide 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-s lahustumatute jääkide mineraloogiline koostis (%)

Kuum. temp.,	Toolse									
	-	700°C				850°C				
	-	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Lisand	-	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Kvarts	42,1	44,9	46,6	44,4	44,4	43,9	43,5	43,6	42,5	
Ortoklass	7,3	8,3	8,7	10,2	11,5	7,5	13,1	7,3	8,5	
K-saniidiin	33,5	35,0	35,0	34,9	30,9	33,9	32,6	35,7	33,8	
Mikrokliin	1,5	1,8	2,4	2,3	2,8	2,5	3,7	3,6	3,0	
SUM K-päevakivi	42,3	45,2	46,1	47,4	45,2	43,9	49,3	46,6	45,2	
Hematiit	0	8,5	6,2	5,9	9,4	10,7	7,1	8,7	11,8	
Muskoviit	4,0	1,0	0,9	2,0	0,6	1,1	0	0,9	0,5	

Sanidiini ja ortoklassi võreparameetrid muutuvad vaid kuumutamisel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> juuresolekul nii 700°C kui 850°C juures. Nii Pakri kui Toolse GA proovides, kus võreparameeter a väheneb, suureneb V lahustuvus. Võreparameetrid lahustumatus jäägis ei erine leostuskatseks võetud proovi võreparameetritest. Lahustumatute jääkide ortoklassi ja sanidiini võreparameetrid on toodud lisas 3.

### 3.2.3 Protsessi leostuslahuse koostis

Kuumutades Pakri GA-i 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lisandiga 850°C juures, seejärel jahvatades ning saadud töödeldud proovi leostades 3h tahke-vedelik suhtega 0,75g/50ml 10%-lises H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses 90°C juures 3h lahustub 98,1% V ja 67,2% Mo. Lisaks lahustub 29,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23,2% K<sub>2</sub>O, 45,7% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja 88,5% MgO. Seega 1 tonni Pakri GA töötlemisel läheb

lahusesse 0,87 kg V, 0,22 kg Mo, 29,6 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,8 kg K<sub>2</sub>O, 36,1 kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja 7,1 kg MgO (Tabel 3.9).

Tabel 3.9 Leostuslahuse koostis 1 tonni eeltöödeldud Pakri GA leostamisel 10%-lises H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses 90°C juures 3h jooksul

	Algsisaldused, %	Sisaldus 1 tonnis GA-s, kg	Lahustuvus, %	Läheb lahusesse, kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,4	114	26,0	29,6
K <sub>2</sub> O	6,8	68	23,2	15,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9	79	45,7	36,1
MgO	0,8	8	88,5	7,1
V, ppm	890	0,89	98,1	0,873
Mo, ppm	336	0,336	67,2	0,226

Toolse GA-i kuumutades 850°C juures, seejärel jahvatades ning saadud töödeldud proovi leostades 3h tahke-vedelik suhtega 0,75g/50ml 10%-lises H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses 90°C juures 3h lahustub 99% V ja 86,1% Mo. Lisaks lahustub 17,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12,7% K<sub>2</sub>O, 16,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja 57,2% MgO. 1 tonni Toolse GA töötlemisel läheb lahusesse 0,90 kg V, 0,35 kg Mo, 16,7 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,5 kg K<sub>2</sub>O, 15,3 kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja 10,3 kg MgO (Tabel 3.10).

Tabel 3.10 Leostuslahuse koostis 1 tonni eeltöödeldud Toolse GA leostamisel 10%-lises H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses 90°C juures 3h jooksul

	Algsisaldus, %	Sisaldus 1 tonnis GA-s, kg	Lahustuvus, %	Läheb lahusesse, kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,6	96	17,4	16,7
K <sub>2</sub> O	5,9	59	12,7	7,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,4	94	16,3	15,3
MgO	1,8	18	57,2	10,3
V, ppm	916	0,916	99,0	0,907
Mo, ppm	414	0,414	86,06	0,356

Elementide sisaldus 1000 kg GA-s arvutati vastavalt valemile 3.1 ja 3.2:

$$\text{sisaldus 1000 kg} - s = \frac{\text{sisaldus GA algproovis [\%]}}{100} * 1000\text{kg, [kg]} \quad (3.1)$$

$$\text{sisaldus 1000kg} - s = \frac{\text{sisaldus GA algproovis } \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right]}{1\ 000\ 000} * 1000 \text{ kg, [kg]} \quad (3.2)$$

Elementide sisaldus 1000 kg GA leostamisel leostuslahuses arvutati vastavalt valemile 3.3:

$$\text{läheb lahusesse} = \frac{\text{lahustuvus [\%]}}{100} * \text{sisaldus 1000 kg} - s, [\text{kg}] \quad (3.3)$$

### 3.3 Järeldused

Uuritud GA proovide termilise analüüsi ning selle käigus gaasifaasi lendunud ühendite maas-spektroskoopilise analüüsi põhjal selgus, et termilisel töötlemisel kuni 200°C-ni lendub hügrokoopne ja füüsikaliselt seotud vesi, temperatuuri vahemikus 400-550°C toimub proovides sisalduva orgaaniline aine, püriidi (I aste) ja jarosiidi lagunemine. Lisaks toimub kihtsilikaatide (muskoviit ja kloriit) struktuurist OH-rühma lendumine. Temperatuurivahemikus 700-800°C toimub Toolse GA proovis sisalduva dolomiidi lagunemine. Maksimaalne massikadu Pakri GA lisandita proovis on 700°C ja 850°C juures vastavalt 27,1% ja 28,4%. Toolse GA proovides on massikadu väiksem, kuna sisaldab vähem orgaanilist ainet võrreldes Pakri GA prooviga. Toolse GA 700°C ja 850°C juures kuumutatud proovide massikaod on vastavalt 17,0% ja 18,5%.

GA proovide kuumutamisel 700°C ja 850°C juures suurem osa muskoviidist laguneb – sisaldus väheneb 2-3%-ni.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  või nende segu mõjul väheneb muskoviidi sisaldus alla 2,0%.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lisandi korral muutuvad ortoklassi ja sanidiini võreparameetrid, mis viitab K-Na-päevakivi tekkele lisatava soola mõjul.

GA proovide eripind muutub termilisel töötlemisel: Pakri GA lisandita proovi ning  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lisandiga proovi kuumutamisel 700°C eripind pisut tõuseb, kuid 850°C juures, lisanditega või ilma, eripind langeb. Toolse proovides langeb eripind kõikide termilise eeltöötlusviiside puhul algselt  $15,02 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  alla  $8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

10%-se väävelhappega töödeldud GA proovide lahustumatus jäägis domineerivad K-päevakivid ja kvarts. Muskoviidi sisaldus lahustumatutes jääkides langeb alla 1% mõlemas GA proovis, mida eelnevalt kuumutati 850°C juures lisanditeta või soolade segu lisandiga ning 700°C juures  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lisandiga.

GA proovide kuumutamine mõjutab V lahustuvust positiivselt. Kuumutamata Pakri ja Toolse GA proovides on V lahustuvus 10%-lises  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses vastavalt 33,3% ja 39,0%. GA proovide kuumutamisel 700°C juures tõuseb V lahustuvus Pakri GA proovis 70,8%-ni ja Toolse GA proovis 71,9%-ni. Kuumutades proove 850°C juures tõuseb V lahustuvus Toolse GA proovi puhul 83,4%-ni, kuid Pakri GA proovi puhul täiendavat lahustuvust praktiliselt ei toimu.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  lisandi kasutamisel nii 700°C kui 850°C juures V lahustuvus Pakri GA proovist suureneb – vastavalt 82,0% ja 92,5% ning kuumutatud proovide jahvatamisel vastavalt 91,7% ja 98,1%-ni.

Toolse GA proovi puhul saavutati kõrgeim V lahustuvus 10%-lises  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses proovi lisanditeta kuumutamisel koos proovi järgneva jahvatamisega: 700°C ja 850°C juures



kuumutatud proovide puhul vastavalt 90,6% ja 99,0%.  $K_2SO_4$  lisandiga kuumutades jääb V lahustuvus, võrreldes teiste proovidega, kõige madalamaks.  $Na_2CO_3$  lisandiga kuumutades lahustuvus tõuseb võrreldes lisanditeta kuumutamiselega, kuid mitte kõrgemaks kui lisanditeta kuumutatud proovi jahvatamisel.

Pakri ja Toolse GA erinev V lahustuvus on ilmselt tingitud nende erinevast mineraloogilisest koostisest. Samuti võivad erinevate leiukohtade proovides V seotus erineda, mistõttu võivad erinevatele proovide V lahustuvus samade eeltötlusmeetodite ja leostustingimuste puhul olla erinevad. Täpsemate järelduste tegemiseks on vaja uuringuid jätkata.

## KOKKUVÕTE

Magistritöö eesmärgiks oli koostada kirjanduse ülevaade GA-ist V eraldamise tehnoloogiatest ja välja selgitada kuidas termiline eeltöötlus 700°C ja 850°C juures mõjutab vanaadiumi lahustuvust ning millised muutused toimuvad GA proovides nende kuumutamisel. Käesolevas töös uuriti ka  $K_2SO_4$  ja  $Na_2CO_3$  mõju V jt elementide lahustuvusele 10%-lises  $H_2SO_4$  lahuses.

GA-st V eraldamiseks on mitmeid meetodeid – leelistes või hapetes leostamine või leostamine koos lisanditega. Kõige paremaid tulemusi on andnud väävelhappes leostamine, kuid sellegipoolest on V lahustuvus üsna madal. Uuringud on näidanud, et V lahustuvust GA-st on võimalik suurendada selle eelneva termilise töötlemisega, tänu millele laguneb orgaanika kui ka V kandvad mineraalid. Termilisel töötlemisel võib kasutada ka erinevaid lisandeid, nt CaO, MgO,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ , NaCl jt, mida lisatakse leostusprotsessi tingimuste parandamiseks ja V lahustuvuse suurendamiseks.

GA kuumutatud proovide leostamisel 10%  $H_2SO_4$ -s lahustub 10-30% kogu proovist. Reeglina K lahustuvus 700-850°C-ni kuumutamise tagajärjel suureneb. Samuti suureneb V ja Mo lahustuvus nii Pakri kui Toolse GA-s kuumutamise tulemusel võrreldes algproovidega.

Lisanditega kuumutatud Pakri GA proovides tõuseb V lahustuvus enim  $Na_2CO_3$  mõjul – võrreldes lisandita kuumutamisega tõuseb V lahustuvus kuni 21% ehk kuni 98,1%-ni. Toolse GA  $Na_2CO_3$  või leelissoolade seguga kuumutamine 850°C juures tõstab V lahustuvust 5-10%, kuid  $K_2SO_4$  lisamisel jääb V lahustuvus alla 70%.

Jahvatamine leelissoola lisandiga kuumutatud proovide lahustuvust ei suurenda, kuid suurendab kuumutatud GA-st V lahustuvust. GA lahustuvus, sh oluliselt V lahustuvus, sõltub lahusti temperatuurist ja kontsentratsioonist ning eeltöötlustest. Kuumutamine muudab GA mineraloogilist koostist ja sellega koos lahustuvust. Termilisel töötlemisel 700°C või 850°C juures suureneb V lahustuvus 10%-lises  $H_2SO_4$  lahuses 30-40%.

Parimad tulemused V lahustuvuse osas saadi  $Na_2CO_3$  lisandiga 850°C juures kuumutatud ja järgnevalt jahvatatud Pakri GA prooviga (98,1%) ja 850°C juures kuumutatud ning jahvatatud Toolse GA prooviga (99,0%).

Leelissoolade segu lisamine tõstab Mo lahustuvust nii Pakri kui Toolse GA proovides 850°C juures kuumutamisel. Võrreldes lisanditeta kuumutamisel tõuseb nii Pakri kui Toolse proovis Mo lahustuvus ligi 20%.

Kuumutamine leelissoolade seguga üldjuhul tõstab makroelementide (Fe, Al, K, Mg) lahustuvust nii Pakri kui ka Toolse GA proovides. Võrreldes teiste eeltötlusmeetoditega tõuseb Toolse proovides Fe ja Al lahustuvus enim  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ga kuumutamisel. Pakri proovides on üldjuhul Al lahustuvus sooladega kuumutatud proovides sarnane, kuid tõuseb pisut  $850^\circ\text{C}$  juures lisanditega kuumutamisel. Fe lahustuvus tõuseb ainult  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  või  $\text{K}_2\text{SO}_4$  lisandiga kuumutades. Nii Pakri või Toolse proovides tõuseb Mg lahustuvus leelissoolade segu lisandiga kuumutades.

Antud töös on uuritud GA proove eesmärgiga selgitada termilise eeltötluse mõju ilma või koos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ja  $\text{K}_2\text{SO}_4$  lisandiga V jt elementide lahustuvusele proovide järgneval väävelhappelisel töötlemisel. Töö jätkudes tuleks uurida ka GA lahustuvuse kineetikat, sobivat lisandite kogust, tahke-vedelik suhet jt protsessi tingimusi, et leida kõige optimaalsemad tingimused GA-st V jt teiste elementide eraldamiseks.

## SUMMARY

The aim of this thesis was to compile a literature overview of V extraction technologies from GA and explore effect of thermal pretreatment at 700°C and 850°C of GA on V solubility. Changes in GA mineralogical composition was also studied. The effect of  $K_2SO_4$  and  $Na_2CO_3$  on the solubility of V and other elements in 10%  $H_2SO_4$  solution was also investigated.

Several methods for V extraction from GA have been proposed – leaching in acids or alkalis, leaching with additives etc. Leaching with sulfuric acid has given best results although solubility of V is still quite low. Studies have shown, that the solubility of V from GA can be increased by thermal pretreatment, due to which organic matter as well as V-bearing minerals are decomposed. Various additives can also be used during thermal treatment, e.g. CaO, MgO,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ , NaCl etc., which are added to improve the conditions of the leaching process and increase solubility of V.

When leaching thermally pretreated samples of Pakri and Toolse GA in 10%  $H_2SO_4$  10-30% of the total sample dissolves. The solubility of K generally increases as a result of heating to 700-850°C. Lower solubility of Toolse GA is partly explained by the lower specific surface area of the GA samples. The solubility of V and Mo in both Pakri and Toolse GA increases compared to the original samples.

In Pakri GA samples heated with additives, the solubility of V increases the most under the influence of  $Na_2CO_3$  – compared to heating without additives, the solubility increases up to 21%, i.e. up to 98,1%. Thermally treating Toolse GA with  $Na_2CO_3$  or mixture of alkaline salts at 850°C increases the solubility of V by 5-10%, but when only  $K_2SO_4$  is added during thermal treatment, the solubility of V remains below 70%.

Milling does not increase the solubility of samples heated with alkali salt additives, but increases the solubility of V from heated GA. The solubility of GA, including significantly the solubility of V, depends on the temperature, on the concentration of the solvent and on the pretreatment. Thermal treatment changes the mineralogical composition of GA and with it the solubility. As a result of thermal pretreatment at 700°C or 850°C, the solubility of V in 10%  $H_2SO_4$  solution increases by 30-40%.

The best results, in terms of V solubility, were obtained from Pakri GA sample with the  $Na_2CO_3$  addition during thermal pretreatment at 850°C and subsequent milling of the sample – 98,1% and from Toolse GA sample treated at 850°C and subsequent milling – 99%.

The addition of a mixture of alkali salts increases the solubility of Mo in both Pakri and Toolse GA samples when heated at 850°C. Compared to thermal pretreatment without additives, the solubility of Mo increases by nearly 20% in both Pakri and Toolse GA samples.

Thermal pretreatment with a mixture of alkali salts generally increases the solubility of macroelements (Fe, Al, K, Mg) in Pakri and Toolse GA samples. Compared to other pretreatment methods, the solubility of Fe and Al in Toolse samples increases the most when thermally pretreated with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. In Pakri GA samples, Al solubility is generally similar, but increases slightly when heated with additives at 850°C. The solubility of Fe increases only when heating with addition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In both Pakri and Toolse GA samples the solubility of Mg increases when heating with mixture of alkali salts.

In this thesis, GA samples were studied with the aim of explaining the effect of thermal pretreatment without or with the addition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salts on the solubility of V and other elements during the subsequent sulfuric acid treatment of the samples. As work continues, GA solubility kinetics, appropriate amount of additives, solid-liquid ratio, and other process conditions should also be investigated to find the most optimal conditions for extracting V and other elements from GA.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- Bai, Z., Han, Y., Jin, J., Sun, Y., & Zhou, Z. (2022) Extraction of vanadium from black shale by novel two-step fluidized roasting process. *Powder Technology*, 408 (n.d.).
- Brumsack, H. (2006). The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232(2), 344-361.
- Chen, F., Zhang, Y., Huang, J., Liu, T., & Xue, N. (2017). Mechanism of enhancing extraction of vanadium from stone coal by roasting with MgO. *Minerals (Basel)*, 7(3), 33.
- Chen, X., Lan, X., Zhang, Q., Ma, H., & Zhou, J. (2010). Leaching vanadium by high concentration sulfuric acid from stone coal. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(Z1), S123-S126.
- Crundwell, F. (2015). The mechanism of dissolution of the feldspars: Part I. Dissolution at conditions far from equilibrium. *Hydrometallurgy*, 151, 151-163.
- Dewers, T., Heath, J., & Sánchez, M. (2020). *Shale - Subsurface Science and Engineering - 4.1.4.1 Syngenetic Formation of Metalliferous Black Shales*. John Wiley & Sons.
- Euroopa Komisjon (s.a.) Critical raw materials. Loetud 25.04.2023 aadressil [https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials\\_en](https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en)
- Graptoliitargilliidi käitlemise juhend, 2020, 22 p, Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.
- Hade, S., & Soesoo, A. (2014). Estonian Graptolite Argillites Revisited: A Future Resource? *Oil Shale*, 31(1), 4-18.
- He, D., Feng, Q., Zhang, G., Ou, L., & Lu, Y. (2007). An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal. *Minerals Engineering*, 20(12), 1184-1186.
- Hints, R., Pajusaar, S., Urtson, K., Liiv, M., & Kallaste, T. (2021) Metal enrichment in lithologically complex black shales: a case study from the Tremadocian of NE Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 70(1), 36-51

- Hu, K., Liu, X., & Li, Q. (2017) Extracting Vanadium from Stone Coal by a Cyclic Alkaline Leaching Method. *Metallurgical and materials transactions. B, Process metallurgy and materials processing science*, 48(2), 1342-1347
- Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., & Hansen, J. (2006) Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(3), 295-314
- Hu, P., Zhang, Y., Huang, J., Liu, T., Yuan, Y., & Xue, N. (2018). Eco-Friendly Leaching and Separation of Vanadium over Iron Impurity from Vanadium-Bearing Shale Using Oxalic Acid as a Leachant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 1900-1908.
- Johnson, S., Large, R., Coveney, R., Kelley, K., Slack, J., Steadman, J., . . . Meffre, S. (2017). Secular distribution of highly metalliferous black shales corresponds with peaks in past atmosphere oxygenation. *Mineralium Deposita*, 52(6), 791-798.
- Kaljuvee, T., Tõnsuaadu, K., Einard, M., Mikli, V., Kivimäe, E-K., Kallaste T., & Trikkel, A. (2022) Thermal Behaviour of Estonian Graptolite-Argillite from Different Deposits. *Processes*, 10(10), 1986
- Kodama, H., & Brydon, J., Dehydroxylation of microcrystalline muscovite. Kinetics, mechanism and energy change. *Transactions of the Faraday Society*, 64, 3112-3119
- Komekova, N., Kozlov, V., Smirnov, K., Shayakhmetova, R., & Nesterov, K. (2017). Autoclave Leaching of Vanadium from Black Shale. *Metallurgist (New York)*, 60(11-12), 1186-1190.
- Lempart, M., Derkowski, A., Lubarda-Durnas, K., Skiba, M., & Blachowski, A. (2018). Dehydrogenation and dehydroxylation as drivers of the thermal decomposition of Fe-chlorites. *The American Mineralogist*, 103(11), 1837-1850.
- Li, M., Wei, C., Fan, G., Wu, H., Li, C., & Li, X. (2010). Acid leaching of black shale for the extraction of vanadium. *International Journal of Mineral Processing*, 95(1-4), 62-68,
- Li, W., Ma, C., Gong, W., & Zhu, X. (2021) Clean production technology for effective recovery of vanadium from shale: Interaction between activators and vanadium-loaded minerals. *Journal of cleaner production*, 315, 128170

- Li, X., Wei, C., Deng, Z., Li, C., Fan, G., Li, M., & Huang, H. (2016). Recovery of vanadium from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF acidic leaching solution of black shale by solvent extraction and precipitation. *Metals (Basel)*, 6(3), 63.
- Lippmaa, E., Maremäe, E., & Pihlak, A-T. (2011). Resources, production and processing of Baltoscandian multimetal black shales. *Oil Shale*, 28(1), 68-78.
- Long, S., Zhang, G., Feng, Q., Ou, L., & Lu, Y. (2010). Desiliconisation of alkaline leaching solution of roasted stone coal with carbonation method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(1), S132-S135.
- Meyer, K., & Kump, L. (2008). Oceanic Euxinia in Earth History: Causes and Consequences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36(1), 251-288.
- Palvadre, R. (2020). Possibilities of utilizing organic-poor metalliferous black shales (argillite). *Oil Shale*, 37(3), 242-268.
- Parviainen, A., & Loukola-Ruskeeniemi, K. (2019). Environmental impact of mineralised black shales. *Earth-Science Reviews*, 192, 65-91.
- Peacor, D., Voveney, J., & Zhao, G. (2000). Authigenic illite and organic matter; the principal hosts of vanadium in the Mecca Quarry Shale at Velpen, Indiana. *Clays and Clay Minerals*, 48(3), 311-316.
- Peng, H., Guo, J., Li, B., & Huang, H. (2022). Vanadium properties, toxicity, mineral sources and extraction methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(2), 1249-1263.
- RESTA18, (2023). Vanaadiumi levik ja esinemisvormid graptoliitargilliidis ning eraldamise tehnoloogiad. *Lõpparuanne (Publitseerimata)*
- Zhang, X., Yang, K., Tian, X., & Qin, W. (2011). Vanadium leaching from carbonaceous shale using fluosilicic acid. *International Journal of Mineral Processing*, 100(3), 184-187.
- Zhao, Y., Chen, L., Yi, H., Zhang, Y., Song, S., & Bao, S. (2018) Vanadium Transitions during Roasting-Leaching Process of Vanadium Extraction from Stone Coal. *Minerals*, 8(2), 63-72



- Zhao, Y., Zhang, Y., Bao, S., Chen, T., & Liu, X. (2014) Effect of Stone Coal Chemical Composition on Sintering Behavior during Roasting. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014 53 (1), 157-16
- Zhao, Y., Zhang, Y., Liu, T., Chen, T., Bian, Y., & Bao, S. (2013). Pre-concentration of vanadium from stone coal by gravity separation. *International Journal of Mineral Processing*, 121, 1-6.
- Zhao, Y., Wang, W., Zhang, Y., Song, S., & Bao, S. (2017) In-situ investigation on mineral phase transition during roasting of vanadium-bearing stone coal. *Advanced Powder Technology*, 28(3), 1103-1108
- Zheng, Q., Zhang, Y., & Xue, N. (2022). Enhancing effect of vanadium releasing efficiently from lattice in black shale by thermal activation. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 651, 129773.
- Zheng, Q., Zhang, Y., Liu, T., Huang, J., & Xue, N. (2019) Vanadium extraction from black shale: Enhanced leaching due to fluoride addition. *Hydrometallurgy*, 187, 141-149
- Zhou, X., Li, C., Li, J., Liu, H., & Wu, S. (2009). Leaching of vanadium from carbonaceous shale. *Hydrometallurgy*, 99(1), 97-99.
- Zhu, X., Zhou, Z., Jin, J., Li, Y., & Han, Y. (2023). Vanadium extraction from V-bearing shale using oxidation roasting and acid leaching. *Minerals Engineering*, 192, 107985.
- Zhu, X., Zhou, Z., Jin, J., Li, Y., & Han, Y. (2023). Vanadium extraction from V-bearing shale using oxidation roasting and acid leaching. *Minerals Engineering*, 192, 107985.
- Wang, F., Zhang, Y., Liu, T., Huang, J., Zhao, J., Zhang, G., & Liu, J. (2014). Comparison of direct acid leaching process and blank roasting acid leaching process in extracting vanadium from stone coal. *International Journal of Mineral Processing*, 128, 40-47.
- Wang, F., Zhang, Y., Liu, T., Huang, J., Zhao, J., Zhang, G., & Liu, J. (2015b). A mechanism of calcium fluoride-enhanced vanadium leaching from stone coal. *International Journal of Mineral Processing*, 145, 87-93.

- Wang, L., Sun, W., & Zhang, Q. (2015a) Recovery of vanadium and carbon from low-grade stone coal by flotation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(11), 3767-3773
- Wang, M., Cai, L., Wen, J., Li, W., Yang, X., & Yang, H. (2023). The Prospect of Recovering Vanadium, Nickel, and Molybdenum from Stone Coal by Using Combined Beneficiation and Metallurgy Technology Based on Mineralogy Features. *Minerals (Basel)*, 13(1), 21.
- Wang, M., Huang, S., Chen, B., & Wang, X. (2018) A review of processing technologies for vanadium extraction from stone coal. *Minral Processing and Extractive Mettallurgy*, 129, 290-298.
- Vind, J. (2018). Review of the Exploration Potential of the Estonian Black Shale (Graptolitic Argillite) Deposit.
- Vind, J., & Tamm, K. (2021). Review of the extraction of key metallic values from black shales in relation to their geological and mineralogical properties. *Minerals Engineering*, 174, 107271.
- Xue, N., Zhang, Y., Liu, T., Huang, J., Liu, H., & Chen, F. (2016) Mechanism of vanadium extraction from stone coal via hydrating and hardening of anhydrous calcium sulfate. *Hydromettallurgy*, 166, 48-56
- Yang, X., Feng, Y., Li, H., Du, Z., & Liu, P. (2018) Effect of preroasting on the preoxidation of vanadium in high-carbon stone coal. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 13(4), 1-10
- Маремяэ Э. Я., & Киррет О. Г. (1989). Выщелачивание металлов из диктонетового сланца и продуктов его переработки под действием различных реагентов. *Горюточные Сланцы*, 6(3), 238

**LISAD**

### Lisa 1 Uuritud proovide keemiline koostis

Proov		Lisand	V, ppm	Mo, ppm	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Pakri	Algproov	-	890	336	8,71	1,02	6,81	11,44
	700°C	-	1131,01	426,99	11,07	0,99	8,65	14,53
	700°C	4%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1096,21	413,85	10,73	0,98	8,39	14,09
	700°C	5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1087,94	410,73	10,65	0,97	8,32	13,98
	700°C	4%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1079,21	407,43	10,56	1,03	8,26	13,87
	850°C	-	1142,94	431,49	11,19	1,00	8,75	14,69
	850°C	4%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1112,86	420,13	10,89	0,99	8,51	14,30
	850°C	5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1106,89	417,88	10,83	0,98	8,47	14,22
	850°C	4%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1091,41	412,04	10,68	2,11	8,35	14,02
	Toolse	Algproov	-	915,00	413,00	9,64	2,10	5,87
700°C		-	1070,28	483,09	11,28	2,08	6,87	11,23
700°C		4%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1068,81	482,43	11,26	2,09	6,86	11,21
700°C		5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1058,47	477,76	11,15	2,13	6,79	11,11
700°C		4%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1060,12	478,50	11,17	2,13	6,80	11,12
850°C		-	1084,64	489,57	11,43	2,11	6,96	11,38
850°C		4%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1083,82	489,20	11,42	2,11	6,95	11,37
850°C		5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1073,84	484,70	11,31	1,02	6,89	11,27
850°C		4%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1073,84	484,70	11,31	0,99	6,89	11,27

**Lisa 2 Uuritud proovide XRD analüüsi tulemused**

	Pakri	Pakri	Pakri	Pakri	Pakri	Pakri	Pakri	Pakri	Pakri
	algproov	700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	850°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
Kvarts	24,2	29,7	25,7	26,9	26,2	28,7	25,6	23,4	23,3
Ortoklass	54,7	12,6	18,8	16,3	13,6	10,5	13,1	20,2	27,4
K-sanidiin		42,1	31,8	38,0	40,3	41,5	40,3	37,3	30,9
Mikrokliin		2,0	3,4	1,0	3,1	1,9	2,3	3,3	3,3
SUM K-päevakivi		56,8	54,0	55,3	57,0	53,9	55,7	60,8	61,6
Püriit	8,4								
Jarosiit	4,5								
Hematiit		9,6	11,0	10,9	13,5	12,4	12,4	14,2	13,2
Muskoviit	7,2	2,4	1,5	1,3	2,0	2,9	1,6	0,3	1,2
Anataas	0,5	0,75	0,44	0,38	0,71	0,88	0,29	0,01	0,28
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			7,3					1,3	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				5,2			4,5		
CaSO <sub>4</sub> (Anhüdriit)		0,2			0,0	0,3			0,0
Illiid (intensiivsus, 4.5 Å)		3,11	3,32	2,51	1,72	2,33	1,54	0,71	0,81
MgSO <sub>4</sub>		0,1			0,5	0,5			0,0
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		0			0	0			0
Kaltsiit		0,3			0,0	0,4			0,3
Lubi		0,2			0,2	0,1			0,1

	Toolse	Toolse	Toolse	Toolse	Toolse	Toolse	Toolse	Toolse	Toolse
	algproov	700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
Kvarts	35,5	39,7	41,4	41,3	39,4	41,5	39,8	40,8	37,0
Ortoklass	41,8	7,5	12,0	13,2	7,7	4,4	19,3	8,9	6,5
K-sanidiin		32,3	24,2	24,2	31,9	33,5	22,8	27,6	35,2
Mikrokliin		1,9	2,8	1,9	1,1	2,2	1,8	2,7	1,4
SUM K-päevakivi		41,8	39,1	39,3	40,7	40,1	43,8	39,2	43,1
Püriit	9,9								
Jarosiit	0,4								
Dolomiit	1,8								
Hematiit	1,1	10,9	10,3	10,2	12,2	11,5	12,7	10,7	12,8
Muskoviit	9,1	3,4	1,7	1,9	3,1	2,8	0,8	1,4	1,7
Anataas	0,4	0,60	0,34	0,28	0,55	0,53	0,13	0,20	0,36
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			5,6				1,3		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				5,0				4,4	
CaSO <sub>4</sub> (Anhüdriit)			1,5	2,1			1,4	3,2	
Illiid (intensiivsus, 4.5 Å)		2,94	1,89	1,44	1,75	1,78	0,87	1,49	1,34
MgSO <sub>4</sub>		0,6			0,4	0,3			0,6
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		0			0	0			0,4
Kaltsiit		0,2			0,1	0,2			0,2
Lubi		0,1			0,2	0,2			0,4

Sanidiin	Pakri 700°C	Pakri 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	Pakri 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	Pakri 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	Pakri 850°C	Pakri 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	Pakri 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	Pakri 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
a (Å)	8,602	8,587	8,604	8,582	8,601	8,602	8,530	8,582
b (Å)	13,038	13,040	13,040	13,035	13,038	13,040	13,033	13,038
c (Å)	7,178	7,173	7,174	7,173	7,176	7,175	7,165	7,171
beta (°)	116,05	116,04	116,02	116,02	116,05	116,03	115,99	116,03
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	723,3	721,64	723,31	721,1	723,0	723,17	716,00	721,1
Ortoklass	Pakri 700°C	Pakri 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	Pakri 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	Pakri 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	Pakri 850°C	Pakri 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	Pakri 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	Pakri 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
a (Å)	8,585	8,568	8,585	8,550	8,582	8,588	8,498	8,556
b (Å)	12,981	12,982	12,982	12,981	12,979	12,983	12,984	12,991
c (Å)	7,202	7,196	7,201	7,198	7,201	7,201	7,191	7,191
beta (°)	116,01	115,98	116,02	116,00	116,02	116,04	116,04	115,99
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	721,3	719,60	721,20	718,1	720,7	721,36	712,95	718,5
Sanidiin	Toolse 700°C	Toolse 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	Toolse 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	Toolse 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	Toolse 850°C	Toolse 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	Toolse 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	Toolse 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
a (Å)	8,600	8,594	8,601	8,594	8,599	8,558	8,602	8,577
b (Å)	13,034	13,037	13,040	13,034	13,031	13,030	13,038	13,032
c (Å)	7,178	7,174	7,175	7,176	7,178	7,168	7,175	7,176
beta (°)	116,07	116,06	116,05	116,06	116,06	116,04	116,07	116,06
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	722,8	722,01	723,00	722,0	722,6	718,23	722,83	720,5

Ortoklass	Toolse 700°C	Toolse 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	Toolse 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	Toolse 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	Toolse 850°C	Toolse 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	Toolse 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	Toolse 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
a (Å)	8,588	8,570	8,586	8,569	8,580	8,500	8,585	8,527
b (Å)	12,980	12,985	12,988	12,986	12,977	12,993	12,988	12,984
c (Å)	7,199	7,196	7,198	7,198	7,204	7,190	7,200	7,199
beta (°)	116,01	116,02	116,03	115,98	116,07	116,03	116,06	116,00
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	721,2	719,68	721,32	720,0	720,5	713,58	721,21	716,3



### Lisa 3 Uuritud proovide lahustumatute jääkide XRD analüüsi tulemused

	50 Pakri	55 Pakri	100 Pakri	94 Pakri	70 Pakri	49-22 Pakri	95 Pakri	71 Pakri
	algproov	700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	850°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
Faas	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
Kvarts	25,8	26,5	29,2	28,3	25,3	28,7	27,5	26,4
Ortoklass	8,4	12,0	17,7	16,0	10,7	11,7	13,2	11,7
K-sanidiin	49,4	49,7	43,7	45,8	48,4	45,5	48,0	49,2
Mikrokliin(max)	1,2	1,5	3,3	1,7	3,0	3,0	2,8	2,5
SUM K-päevakivi	59,0	63,2	64,7	63,5	62,1	60,2	63,9	63,4
Hematiit	0	6,2	4,8	4,2	10,1	9,6	6,6	9,8
Muskoviit 2M1	7,8	3,3	0,9	3,6	2,0	1,0	1,5	0,0
Anataas	0,68	0,77	0,33	0,46	0,56	0,46	0,40	0,31
Püriit	6,8							
Illiid (intensiivsus)	1,34	3,12	1,82	3,12	2,22	1,08	1,08	0,91
<b>Sanidiin</b>	50 Pakri	55 Pakri	100 Pakri	94 Pakri	70 Pakri	49-22 Pakri	95 Pakri	71 Pakri
võreparameetrid	algproov	700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	850°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
a (Å)	8,606	8,601	8,587	8,602	8,580	8,602	8,603	8,575
b (Å)	13,035	13,036	13,038	13,040	13,035	13,036	13,040	13,036
c (Å)	7,179	7,178	7,175	7,178	7,176	7,177	7,179	7,176
beta (°)	116,04	116,03	116,03	116,04	116,02	116,04	116,05	116,03
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	723,59	723,2	721,83	723,44	721,2	723,10	723,51	720,7
<b>Ortoklass</b>	50 Pakri	55 Pakri	100 Pakri	94 Pakri	70 Pakri	49-22 Pakri	95 Pakri	71 Pakri
võreparameetrid	algproov	700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	850°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
a (Å)	8,581	8,586	8,560	8,593	8,549	8,580	8,587	8,544
b (Å)	12,978	12,983	12,984	12,986	12,980	12,977	12,983	12,982
c (Å)	7,202	7,203	7,198	7,201	7,199	7,202	7,201	7,200
beta (°)	115,98	116,01	115,97	116,00	115,99	116,01	115,99	116,00
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	720,99	721,5	719,27	722,17	718,0	720,62	721,52	717,8

	4 Toolse	12 Toolse	101 Toolse	98 Toolse	78 Toolse	56 Toolse	105 Toolse	99 Toolse	79 Toolse
	algproov	700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
Kvarts	42,1	44,9	46,6	44,4	44,4	43,9	43,5	43,6	42,5
Ortoklass	7,3	8,3	8,7	10,2	11,5	7,5	13,1	7,3	8,5
K-sanidiin	33,5	35,0	35,0	34,9	30,9	33,9	32,6	35,7	33,8
Mikrokliin(max)	1,5	1,8	2,4	2,3	2,8	2,5	3,7	3,6	3,0
SUM K-päevakivi	42,3	45,2	46,1	47,4	45,2	43,9	49,3	46,6	45,2
Hematiit	0	8,5	6,2	5,9	9,4	10,7	7,1	8,7	11,8
Muskoviit 2M1	4,0	1,0	0,9	2,0	0,6	1,1	0,0	0,9	0,5
Anataas	0,41	0,36	0,23	0,27	0,33	0,43	0,11	0,18	0,03
Püriit	10,5	0							
Markasiit	0,8	0							
Illiid (intensiivsus)	1,13	0,99	0,47	1,68	0,91	0,83	0,14	0,81	0,43
<b>Sanidiin</b>	4 Toolse	12 Toolse	101 Toolse	98 Toolse	78 Toolse	56 Toolse	105 Toolse	99 Toolse	79 Toolse
võreparameetrid	algproov	700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	K+700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
a (Å)	8,604	8,600	8,589	8,601	8,591	8,598	8,559	8,601	8,578
b (Å)	13,033	13,032	13,032	13,035	13,036	13,032	13,032	13,034	13,031
c (Å)	7,180	7,178	7,177	7,177	7,176	7,178	7,172	7,179	7,176
beta (°)	116,06	116,06	116,06	116,06	116,06	116,06	116,04	116,07	116,05
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	723,22	722,73	721,74	722,87	722,0	722,5	718,79	722,88	720,6
<b>Ortoklass</b>	4 Toolse	12 Toolse	101 Toolse	98 Toolse	78 Toolse	56 Toolse	105 Toolse	99 Toolse	79 Toolse
võreparameetrid	algproov	700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 700°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 700°C	850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 850°C	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 850°C
a (Å)	8,590	8,583	8,561	8,589	8,572	8,586	8,493	8,587	8,533
b (Å)	12,977	12,980	12,982	12,984	12,980	12,980	12,989	12,982	12,982
c (Å)	7,201	7,200	7,199	7,200	7,200	7,202	7,193	7,200	7,200
beta (°)	115,98	115,98	115,98	116,00	116,01	116,00	116,00	115,99	115,99
Ühikraku maht (Å <sup>3</sup> )	721,53	721,10	719,28	721,68	720,0	721,4	713,19	721,39	716,9

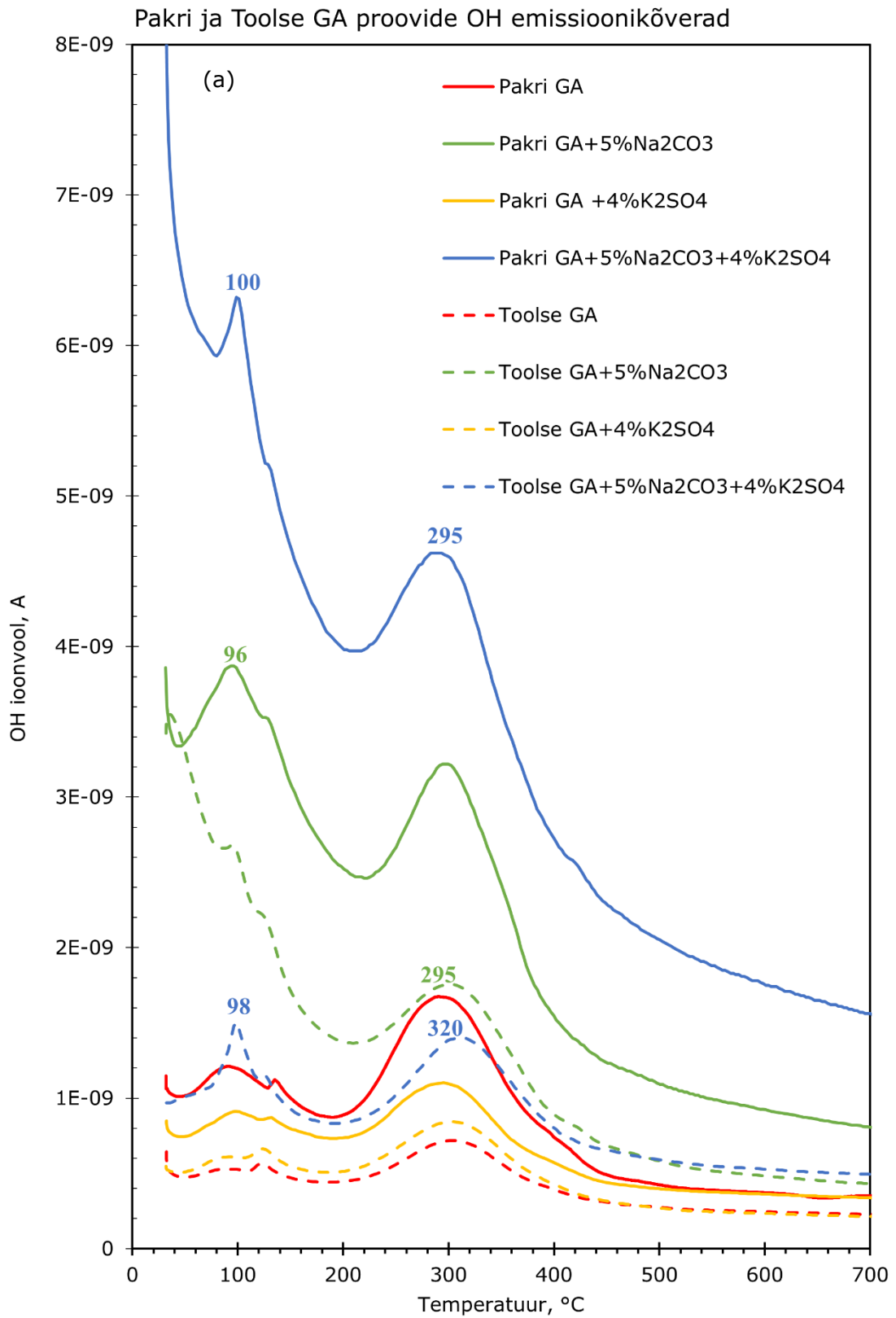
**Lisa 4 Leostuslahuste analüüsi tulemused**

Proovi nr.	Proov	Lisand	Kuum. Temp., °C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konts.	kaalutis, mg	Lah-mata, mg	Jääk %	Eripind, m <sup>2</sup> /g	K <sub>2</sub> O, lah%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , lah%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , lah%	V, lah%	Mo, lah%	MgO, lah%
<b>Pakri</b>														
50		-	-	10,0%	1005,2	-	-	7,81	6,56	56,87	-	33,3	61,35	-
55		-	700	10,0%	749,1	630,7	84,19	8,9	10,19	34,24	12,68	70,82	76,91	67,78
94		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	700	10,0%	756,2	589,8	78,00	6,6	-	68,46	20,17	81,30	72,23	82,62
100		5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	10,0%	751,1	572,8	76,26	9,7	17,36	47,84	17,84	81,98	62,10	71,74
70		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	10,0%	754,7	553,6	73,35	2,4	-	39,49	22,44	86,29	81,13	90,05
62	Jahvatatud	-	700	10,0%	757,7	627,2	82,78	8,7	11,87	33,58	15,20	75,62	68,62	74,42
96	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	700	10,0%	752,5	578	76,81	7,6	-	58,71	19,97	79,18	66,90	78,55
104	Jahvatatud	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	10,0%	752,3	545,3	72,48	7,7	19,10	57,44	22,71	91,70	58,94	85,41
88	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	10,0%	753,3	548,9	72,87	2,2	-	42,93	23,57	73,60	90,05	98,20
49		-	850	10,0%	758,4	684	90,19	1,8	14,04	19,19	16,61	71,41	71,20	54,02
95		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	850	10,0%	754,7	612,7	81,18	3,7	-	49,73	25,47	98,54	76,55	81,02
53		5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	10,0%	748,9	605,2	80,81	3,7	29,66	26,13	26,73	92,51	81,73	87,35
87		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	10,0%	757,4	576,5	76,12	2,5	-	29,76	26,27	84,38	92,61	94,96
63	Jahvatatud	-	850	10,0%	750,4	654,8	87,26	6,1	23,46	30,94	15,49	82,32	74,74	76,29
97	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	850	10,0%	753,1	607,5	80,67	4,3	-	42,67	25,89	89,10	70,78	79,84
106	Jahvatatud	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	10,0%	753	576,9	76,61	2,7	23,21	45,73	26,00	98,12	67,24	88,53
89	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	10,0%	759	569,7	75,06	2,7	-	32,14	28,88	77,33	95,40	99,00
57		-	700	2,5%	751,5	659,3	87,73	8,9	6,81	17,79	13,57	57,18	59,83	57,39
64	Jahvatatud	-	700	2,5%	750,3	637,3	84,94	8,7	8,50	17,62	16,81	68,52	57,12	66,82
74		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	2,5%	751,1	580,5	77,29	2,4	-	11,69	10,56	72,39	76,31	59,37

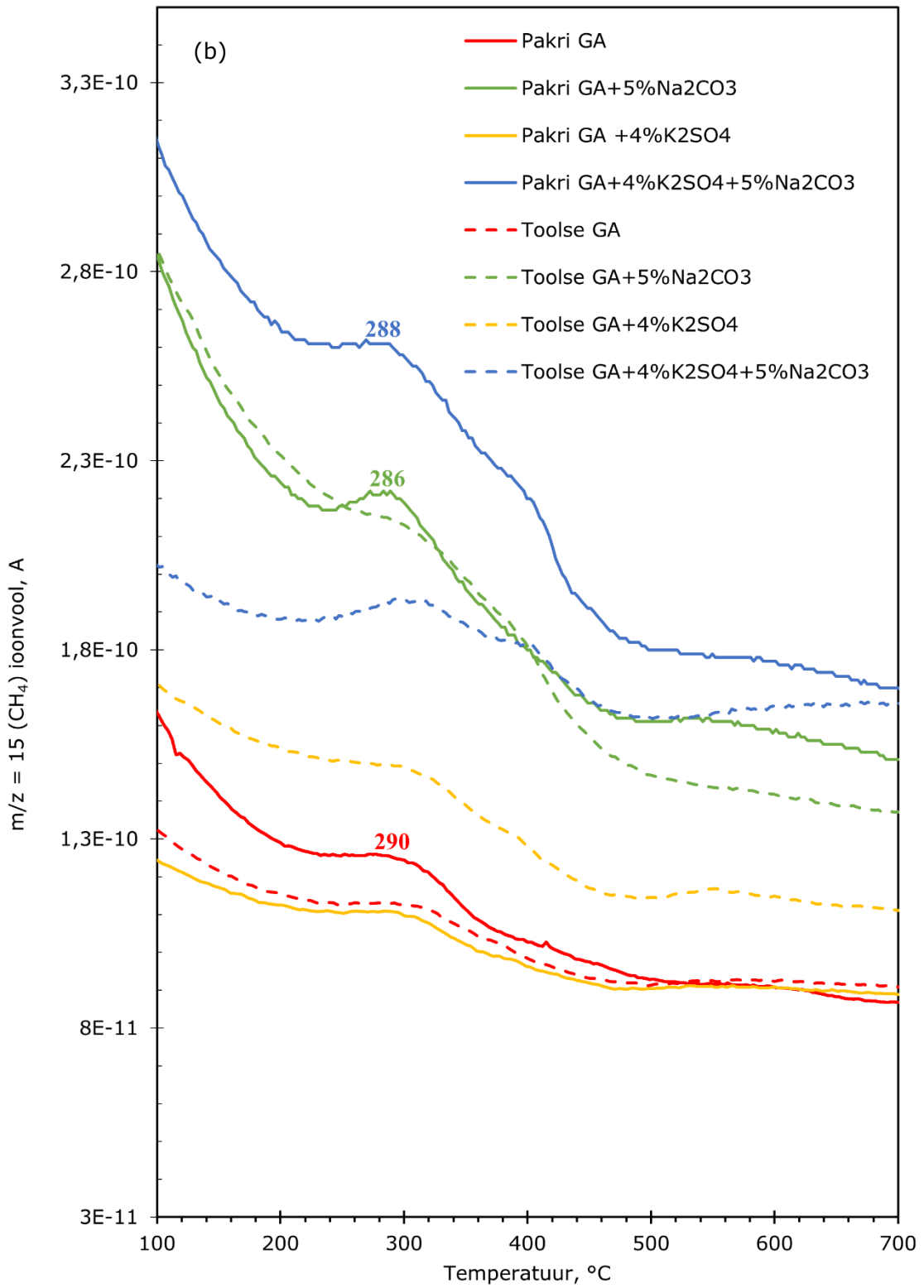
Proovi nr.	Proov	Lisand	Kuum. Temp., °C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konts.	kaalutis, mg	Lahmata, mg	Jääk %	Eripind, m <sup>2</sup> /g	K <sub>2</sub> O, lah%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , lah%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , lah%	V, lah%	Mo, lah%	MgO, lah%
76	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	2,5%	755,5	578,4	76,56	2,2	-	14,03	10,05	64,36	72,47	52,86
58			850	2,5%	753,6	691,1	91,71	1,8	7,08	8,91	14,98	66,12	65,81	43,18
65	Jahvatatud		850	2,5%	750,7	673	89,65	6,1	11,34	10,53	12,93	82,34	68,23	52,70
75		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	2,5%	752,2	602,7	80,12	2,5	-	5,73	13,47	62,85	78,18	48,50
77	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	2,5%	754,4	589,9	78,19	2,7	-	6,48	10,74	59,53	74,59	46,04
<b>Toolse</b>														
4		-	-	10,0%	918,4	-	-	15,02	8,30	25,57	4,97	39,03	73,54	43,53
12		-	700	10,0%	760,3	-	-	5,2	17,92	37,01	18,54	71,86	78,31	67,76
98		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	700	10,0%	755	577,7	76,52	7,7	-	39,58	15,22	58,73	62,63	49,33
101		5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	10,0%	751,9	559,5	74,41	6,2	21,58	50,23	25,42	76,38	71,64	59,90
78		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	10,0%	751,6	543,1	72,26	3,1	-	45,83	23,41	76,23	68,14	61,61
66	Jahvatatud	-	700	10,0%	753,2	605,9	80,44	5,7	12,28	25,15	14,79	90,62	75,58	57,14
102	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	700	10,0%	753	570,6	75,78	6,7	-	45,07	16,25	55,40	61,36	49,55
107	Jahvatatud	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	10,0%	756,5	541,1	71,53	7,5	22,10	74,40	30,21	79,80	77,76	68,98
92	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	10,0%	755	524,2	69,43	3,6	-	37,73	20,26	96,20	93,84	67,33
56		-	850	10,0%	754,8	632,5	83,80	4,1	9,99	15,90	15,66	83,85	78,35	49,05
99		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	850	10,0%	754,2	585,4	77,62	4,4	-	26,52	21,87	69,23	64,94	52,26
105		5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	10,0%	752,1	561,2	74,62	2,7	24,21	45,46	29,43	93,97	82,01	63,71
91		4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	10,0%	763	548,2	71,85	1,7	-	29,65	24,51	89,39	97,02	79,36
67	Jahvatatud	-	850	10,0%	752,4	624,3	82,97	4,8	12,75	16,28	17,40	99,00	86,06	57,18
103	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	850	10,0%	751,4	566,6	75,41	4,5	-	44,43	25,35	63,25	60,08	58,48
108	Jahvatatud	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	10,0%	751,3	561,2	74,70	3,6	24,56	61,50	36,47	88,00	84,98	73,52

Proovi nr.	Proov	Lisand	Kuum. Temp., °C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konts.	kaalutis, mg	Lahmata, mg	Jääk %	Eripind, m <sup>2</sup> /g	K <sub>2</sub> O, lah%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , lah%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , lah%	V, lah%	Mo, lah%	MgO, lah%
93	Jahvatatud	4% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850	10,0%	753,6	544,6	72,27	2,4	-	30,02	24,45	75,76	99,43	88,10

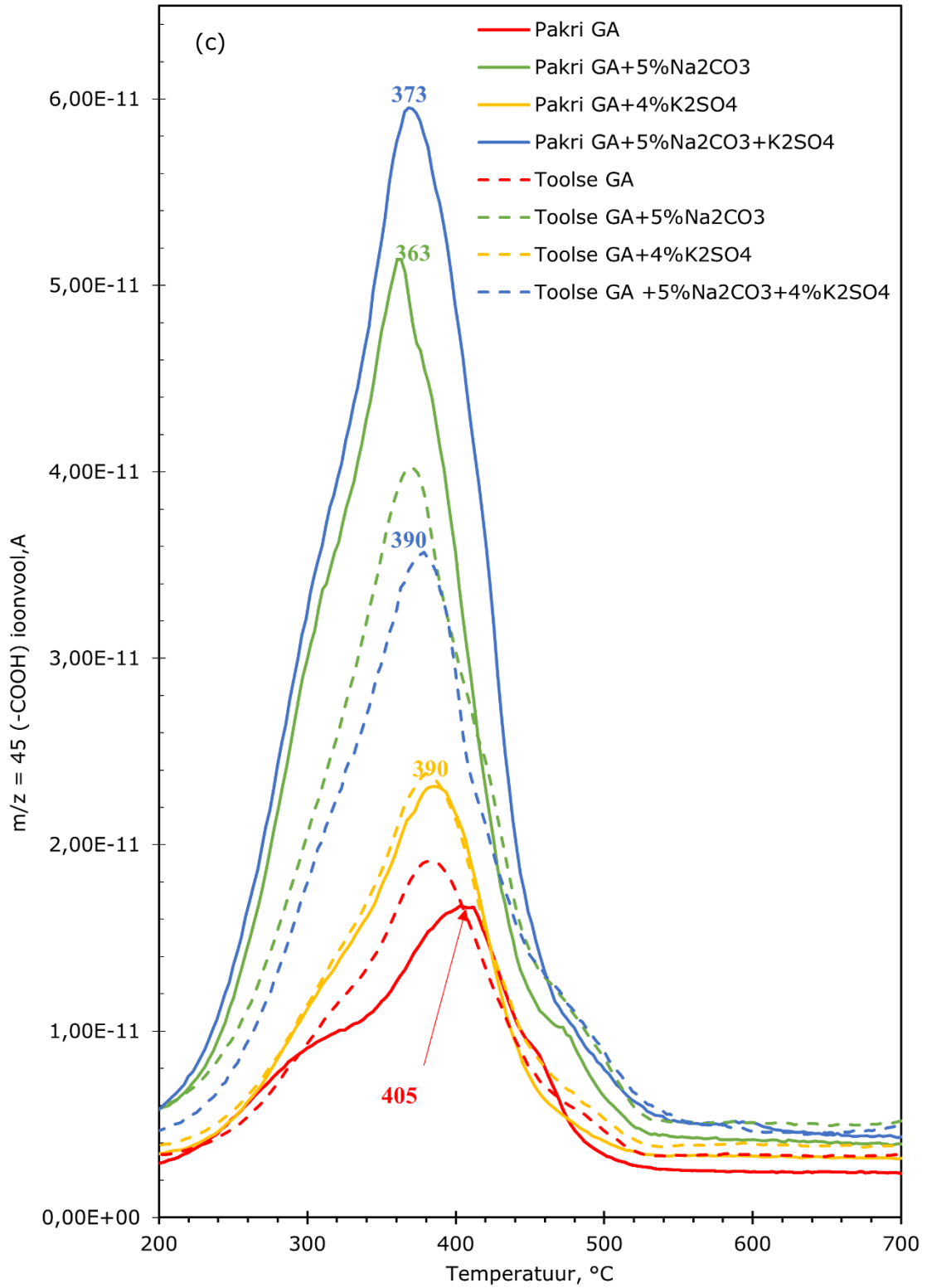
## Lisa 5 Termoanalüüsi tulemused



Pakri ja Toolse GA proovide CH<sub>4</sub> emissioonikõverad



Pakri ja Toolse GA proovide etaanhappe emissioonikõverad





Pakri ja Toolse GA proovide atsetaldehüüdi emissioonikõverad

