

**TAL
TECH**

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**KARBONISEERIMISPROTSESSI OPTIMEERIMINE
SÜSTEEMIS $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ – PÕLEVKIVITUHK:
TEMPERATUURI JA SEGAMISINTENSIIVSUSE
MÕJU UURIMINE PCC
SADESTAMISEFEKTIIVSUSELE JA KVALITEEDILE**

**OPTIMIZATION OF CARBONIZATION PROCESS IN
 $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ – OIL SHALE ASH SYSTEM:
INVESTIGATION OF EFFECT OF TEMPERATURE AND
MIXING INTENSITY ON PCC DEPOSITION EFFICIENCY
AND QUALITY**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Annabel Kruusakivi

Üliõpilaskood 192197KAKM

Juhendajad: Mai Uibu, Vanemteadur
Kadriann Tamm, Teadur

Tallinn 2021

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” mai 2021

Autor: Annabel Kruusakivi

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“26” mai 2021

Juhendaja: Mai Uibu

Kaasjuhendaja: Kadriann Tamm

Kaitsmisele lubatud

“...” mai 2021

Kaitsmiskomisjoni esimees Marina Trapido

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Annabel Kruusakivi 192197KAKM
Õppekava, peeriala: KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia
Juhendaja(d): Mai Uibu, Vanemteadur
Kadriann Tamm, Teadur

Lõputöö teema:

Karboniseerimisprotsessi optimeerimine süsteemis $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ – põlevkivituhk: temperatuuri ja segamisintensiivsuse mõju uurimine PCC sadestamisefektiivsusele ja kvaliteedile

Optimization of carbonization process in $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ – oil shale ash system: investigation of effect of temperature and mixing intensity on PCC deposition efficiency and quality

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Kaltsiumiooni ekstraktsioon värskest põlevkivituha ning ladestatud tööstustuha proovidest
2. Karboniseerimisprotsessi parameetrite: temperatuur ja segamisintensiivsus optimeerimine
3. Temperatuuri ning segamisintensiivsuse mõju uurimine PCC sadestamisefektiivsusele ja kvaliteedile

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusülevaate kirjutamine	20.04.2021
2.	Katsete sooritamine	07.04.2021
3.	Eksperimentaalse osa ja järelduste kirjutamine	24.05.2021

Töö keel: eesti **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "26" mai 2021 a

Üliõpilane: Annabel Kruusakivi "26" mai 2021 a
/allkiri/

Juhendaja: Mai Uibu "26" mai 2021 a
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Kadriann Tamm "26" mai2021 a
/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido "....." mai 2021 a
/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

Inseneriteaduskond

AVALDUS

Palun piirata ligipääs minu magistritööle teemal „*Karboniseerimisprotsessi optimeerimine süsteemis NH_4COOCH_3 – põlevkivituhk: temperatuuri ja segamisintensiivsuse mõju uurimine PCC sadestamiseefektiivsusele ja kvaliteedile*“ ning seda mitte avalikustada TalTech digikogus kuna töö sisaldab ärisaladust.

Lugupidamisega

Nimi: Annabel Kruusakivi

Kuupäev: 13.05.2021

Kooskõlastatud:

Mai Uibu

Kadriann Tamm

Kooskõlastatud:

Dekaan/ prodekaan

Kooskõlastatud:

Kaitsmiskomisjoni esimees

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina , Annabel Kruusakivi

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose *Karboniseerimisprotsessi optimeerimine süsteemis NH_4COOCH_3 – põlevkivituhk: temperatuuri ja segamisintensiivsuse mõju uurimine PCC sadestamiseefektiivsusele ja kvaliteedile* ,

mille juhendajad on Mai Uibu ja Kadriann Tamm

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.

_____26.05.2021_____ (kuupäev)

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

SISUKORD

EESSÕNA	9
SISSEJUHATUS	10
KIRJANDUSE ÜLEVAADE	11
1. PÕLEVKIVITUHK RINGMAJANDUSES	11
1.1 Põlevkivituhk ringmajanduses.....	11
1.2 Tuhaväljadele ladestatud tuha koostis, omadused ja kasutamisevõimalused	12
2 . SADESTATUD KALTSIUMKARBONAAT	13
2.1 Tootmisevõimalused	13
2.2 Kasutusvõimalused	13
2.3 Kvaliteedinäitajad	13
2.3.1 Morfoloogia	14
2.3.2 Osakeste suurus (PSD)	14
2.3.3 Eripind (SSA).....	14
2.3.4 Puhtus	15
2.3.5 Lisandid	15
3 Ca-RIKKAD JÄÄTMED SADESTATUD KALTSIUMKARBONAADI TOORMENA	16
3.1 Rauaräbud sadestatud kaltsiumkarbonaadi toormena.....	16
3.2 Sadestatud kaltsiumkarbonaadi saamine põlevkivituhk – CO ₂ /suitsugaas süsteemis.....	17
3.2.1 Kemism ja reaktsioonimehhanismid	17
3.2.2 Sadestumist mõjutavad faktorid	18
4 . TÖÖ EESMÄRK.....	19
EKSPERIMENTAALNE OSA	20
5. TUHKADE ISELOOMUSTUS	23
5.1 Värske tuha proovid	23
5.2 Tuhavälja proovid	25
6. KATSEMETOODIKA.....	27
6.1 Eksperimendi plaan	27
6.2 Tahke ja vedel faasi analüüsid	28
6.2.1 Röntgendifraktsioon (XRD)	28
6.2.2 Röntgenfluorestsents-spektromeetria (XRF).....	28
6.2.3 Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (ICP-MS)	28
6.2.4 Skanneeriv elektronmikroskoopiline analüüs (SEM)	29
6.2.5 Osakeste suurusjaotus	29
6.2.6 Osakeste eripind	29
7. Ca ²⁺ ekstraktsioon värskest põlevkivituhast ja tuhaväljaproovidest.....	30

7.1 Lihtsustatud protsesside kemism.....	30
7.2 Ca ²⁺ eraldamine värskest põlevkivituhast – tööparameetrite optimeerimine	31
7.3 Ca ²⁺ ekstraktsioon värskest põlevkivituhast – tööparameetrite optimeerimise tulemused	32
8. Karboniseerimisprotsessi optimeerimine: töötingimuste mõju toote (PCC) sadestamise efektiivsusele ja kvaliteedile	35
8.1 Karboniseerimisprotsessi optimeerimise tulemused	39
.....	47
.....	48
8. Tuhaväljade Ca-potentsiaali hindamine	49
8.1 Puuraugu proovidest saadud ammooniumlahuste Ca ²⁺ ionide ekstraheerimise - ja karboniseerimiskatsed.....	50
JÄRELDUSED	51
KOKKUVÕTE	53
SUMMARY.....	54
KASUTATUD KIRJANDUS	55
LISAD	57

EESSÕNA

Käesolev töö on valminud koostöös R-S OSA Service OÜ-ga projekti LEP19098 "Põlevkivituha väärindamise ja ringlusse suunamise võimaluste rakendusuring" raames. Lõputöö teema sõnastati juhendajate Mai Uibu ning Kadriann Tamme poolt.

Antud töös teostatud eksperimentaalne osa on läbiviidud Tallinna Tehnikaülikooli anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumis. XRD, XRF, ICP-MS ning SEM analüüsid on teostatud Tartu Ülikooli poolt.

Eriline tänu esmaklassilise juhendamise ja koostöö eest kuulub minu juhendajatele Mai Uibule ning Kadriann Tammele. Lisaks avaldan tänu kõikidele projektiga seotud inimestele ja lõpetuseks tänan oma lähedasi järjepideva toetuse ning innustuse eest.

Käesoleva töö eesmärk oli uurida kaltsiumiooni ekstraktsiooni ning karboniseerimisprotsessi nii värskest põlevkivituhast kui ka tuhaväljalt võetud tpuuraugu proovidest. Uuriti, kuidas mõjutavad süsteemis ammoiumatsetaat - põlevkivituhk karboniseerimisprotsessi tööparameetrid nagu temperatuur ja segamisintensiivsus produkti CaCO_3 (PCC) sadestamisefektiivsust ja kvaliteeti. Eraldi uuriti saadud PCC omadusi.

Märksõnad: põlevkivituhk, Ca^{2+} ekstraktsioon, karboniseerimine, optimeerimine, magistritöö

SISSEJUHATUS

Järjepidevalt kasvava energiavajaduse tõttu jäävad fossiilkütused ka lähikümnendil maailmas domineerivaks primaarenergia tootmise allikaks. CO₂ emissioonid ja tahkete jäätmete keskkonnaohutu kõrvaldamine ning taaskasutamine on praegu peamine probleem fossiilkütuste ulatuslikul kasutamisel soojus- ja elektritootmises. Eestis kasutatakse suurema osa elektri ning soojusenergia tootmiseks madala kütteväärtusega fossiilkütust – põlevkivi, mis kõrge Ca-Mg-karbonaatide sisaldusega. Energiasektor kannab vastutust tohutu koguse kaltsiumirikka tuha tootmise eest, millest suurem osa ladestatakse jäätmeväljadele praktiliste rakenduste puudumise tõttu ning seepärast muutub põlevkivituhk nii tahkete kui ka vedelate saasteainete allikaks. Põlevkivi säästva kasutamise tagamiseks esmase energiaallikana tuleks minimeerida põlevkivienergeetika keskkonnamõjud. Põlevkivitööstuse jäätmete kasutatavust saaks mitmekesistada, kasutades seda odava kaltsiumi (lubja) allikana kaudse karboniseerimisprotsessi käigus sadestatud kaltsiumkarbonaadi (PCC) tüüpi materjali tootmiseks. PCC-d toodetakse praegu kõrge energiatarbega mitmeastmelises protsessis, mis kasutab kvaliteetsset loodusvara (lubjakivi). PCC tootmisel põlevkivituhast võib olla märkimisväärne kaubanduslik tähtsus värvi-, plasti-, kummi- ja paberitööstuses.

Käesolevas töös uuritakse, kuidas saaks toorainena kasutada põlevkivituhka, mis sisaldab märkimisväärses koguses kaltsiumiühendeid sadestatud kaltsiumkarbonaadi sünteesimiseks läbi karboniseerimisprotsessi. Töö käigus uuriti kaltsiumi ekstraheerimist nii värskest põlevkivituhast kui ka tuhaväljadele ladestatud tuhast, saadud kaltsiumirikka eluaadi karboniseerimisprotsessi ning kuidas nende protsesside tööparameetrid mõjutavad sadestatud produkti kogust ja kvaliteeti. Esimeses kolmes peatükis on kirjanduse ülevaade põlevkivituhast ringmajanduses, sadestatud kaltsiumkarbonaadist ning Ca-rikastest jäätmetest kaltsiumkarbonaadi toormena. Seejärel on läbilõige töö eksperimentaalsest osast, täpsemalt kirjeldatakse töö katselise osa metoodikat ning koondatakse kaltsiumi ekstraheerimisprotsessi ja karboniseerimisprotsessi töötingimuste optimeerimise tulemused. Viimasena on töö järeldused, kokkuvõte ning lisad.

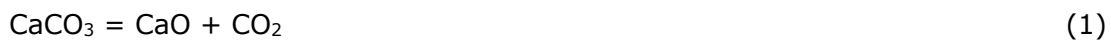
KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1. PÕLEVKIVITUHK RINGMAJANDUSES

1.1 Põlevkivituhk ringmajanduses

Suurem osa kaevandatud põlevkivist kasutatakse tahkekütusena elektri jaamades elektri- ja soojusenergia tootmiseks ning ligikaudu viiendik põlevkivist kasutatakse utmiseks. Eesti põlevkivi iseloomustab kõrge karbonaatmineraalide sisaldus. [1]

Põlevkivi mineraalosa peamisteks komponentideks on karbonaadid (CaCO_3 ja MgCO_3). Kaltsiumkarbonaat laguneb keevkihikateltes kuumutamisel kuni 850-900 °C, eraldades süsihappegaasi (CO_2) vastavalt võrrandile 1:



Peamised ohtlikud jäätmed, mis põlevkiviõli töötlemisel õlitööstuses ja elektri jaamades tekivad, on poolkoks, põlevkivituhk ja pigijäätmed. [2] [3] Eesti Energia 2020 aastaaruande kohaselt kasutati sel aastal põlevkivi ressursi 6.4 miljonit tonni ning tekkis 2.9 (sealhulgas 0.1 miljonit tonni taaskasutatud jäätmeid) miljonit tonni põlevkivi lend- ja koldetuhka, mis tähendab, et koguliselt tekib põlevkivikütuse massist umbes 45% põlevkivituhka. Viimase kogus sõltub põlevkivi mineraalosa sisaldusest, põlemistemperatuurist ning muudest tingimustest. Lisaks vabade Ca-Mg-oksiidide tekkele moodustuvad põlevkivi mineraalosa baasil ka uued keemilised ühendid (nt sekundaarsed silikaadid). Nende ühendite tüübid ja kogused sõltuvad samuti otseselt põlemisprotsessi omadustest. [4] [5]

Endotermilise lagunemisreaktsiooni produktiks oleva põlevkivituha mineraalosa keemilise koostise peamine osa on Ca, mille kontsentratsiooni kõikumispiir olenevalt põlevkivi kaevandamiskohast ning sügavusest võib kõikuda 14.2 – 44.5% vahemikus. Kaltsiumile järgnevad kahanevas järjekorras Al, kõikumispiiridega 1.35-5.49%, Fe 1.63-3.22%, K 0.85-8.78%, S 1.08-5.84% ning Mg 1.35-3.56%. Põlevkivituhas leidub ka toksilisi raskemetalle, mille sisaldus on järgmine: Pb 13.4-38.3 ppm, Cr 15.5-58.6 ppm, Cu 5.6-17.9 ppm, Cd 0.19-3.5 ppm. [6]

1.2 Tuhaväljadele ladestatud tuha koostis, omadused ja kasutamisevõimalused

Eestile omase kerogeense põlevkivi põletamisel tekkivat tuhka on mitmekümnete aastate jooksul ladestatud prügilatesse ja jäätmekuhjadesse, sest tuhal puudub hea tööstuslik rakendus. Tuhaplatoodele ladestatud tuha keskmises koostises domineerivad vaba lubi, anhüdriit, kaltsiit, kaltsiumsilikaadi mineraalfaasid ja amorfne Al-Si klaasfaas, mis on avatud atmosfääri ja niisketes tingimustes ebastabiilsed. Seetõttu need hüdreeruvad nende eelduste tõttu metastabiilseteks sekundaarseteks faasideks nagu portlandiit (mille karboniseerimisprodukt on kaltsiit), kips, ettringiit ning hüdrokalumiit. Hüdreeritud tuha diagenetilises muundumises domineerib metastabiilse portlandiidi sisalduses oleva süsinikdioksiidi reageerimine atmosfääri CO₂-ga ning aeglase karboniseerimise tõttu säilivad ka primaarsed hüdratsioonifaasid nagu näiteks ettringiit. Ettringiidi ja portlandiidi lagunemine hoiab hüdreeritud tuha lahuse pH kõrge (> 12). Tuha koostise järgi hinnatud leeliselisuse potentsiaal näitab, et tuhasette täielikuks neutraliseerimiseks sademe vee abil oleks vaja sadu tuhandeid aastaid, mis tähendab, et tuhaplatood on keskkonnaprobleemiks ka paljudele järgmistele põlvkondadele. [7]

Osaline lahendus Eesti põlevkivisektorile integreerides ringmajanduse põhikontseptsioone võiks olla põlevkivituha väärimine läbi uute toodete. Põlevkivituha taaskasutamine on piiratud ning ainult väike osa (vähem kui 10%) selle toodangust kasutatakse ära ehitusmaterjalidena (näiteks Portlandtsement, poortsement, teedeehituses (näiteks teepõhjade stabilisaatorina) ning põllumajanduses (näiteks happeliste muldade lupjamiseks). [1] Siinjuures võib põlevkivituha pidada sarnaseks muude tööstuslike leeliseliste tahkete jäätmetega (nagu pruunsöe, kivisöe, puitmassi ja muud lendtuhad, terase räbu ning tsemendi- ja betoonitootmisjäätmed) ning selle puhul võib arvestada, et see on väärtuslik tooraine tsemendi, betooni ja keraamika tootmisprotsessides. [8] [9] [10]

2 . SADESTATUD KALTSIUMKARBONAAT

Kaltsiumkarbonaat (CaCO_3) on mineraal, mida leidub maapõues levinud kivimites nagu lubjakivi, kriit ja marmor. Need on moodustunud iidsete mereelustike kestade ja luustike jäänustest ning füüsikalised omadused (nt värv, puhtus, tihedus, kristallide morfoloogia) sõltuvad tekkimistingimustest (nt temperatuur, rõhk, tektooniline aktiivsus). [11] [12]

2.1 Tootmisvõimalused

Sadestatud kaltsium karbonaadi (*Precipitated calcium carbonate* tuntud kui lühendina PCC) kaubanduslikuks tootmiseks kasutatakse kolme peamist protsessi: karboniseerimisprotsess, Solvay protsess ja lubja-sooda protsess. Neist ainult karboniseerimisprotsessis on peamine tootmisprodukt PCC. Solvay protsessis saadakse naatriumkarbonaat ja kaltsiumkloriid ning lubja-sooda protsessis naatriumhüdroksiid, mõlema tootmise kõrvalproduktiks on PCC. Karboniseerimisprotsess on PCC tootmiseks kõige laialdasemalt kasutatav protsess ja seda peetakse kõige kulutõhusamaks.

2.2 Kasutusvõimalused

2015. aastal oli PCC ülemaailmne tarbimine 13.77 mln tonni ja see moodustas 17% kaltsiumkarbonaadi turust (ülejäanud osa moodustas jahvatatud kaltsiumkarbonaat ehk *ground CaCO₃*, lühendatult GCC). Kaltsiumkarbonaadi turg on viimastel aastatel tõusnud. [13] Sadestunud kaltsiumkarbonaati kasutatakse laialdaselt täiteainetena paljudes toodetes alates asfaldist kuni paberini. Väärtuslikku nanokvaliteediga PCC-d (ülemise piiriga suurus 100 nm) kasutatakse täiteainena paberi-, farmaatsia-, värvi-, plasti-, tihendus- ja hermeetikute tööstuses. [14] [15]

2.3 Kvaliteedinäitajad

PCC-l on palju omadusi, mis on selle lõppkasutuse jaoks olulised. Erinevate omaduste tähtsus ja erinõuded sõltuvalt toote lõppkasutusest. Mõned näited olulistest omadustest on: produkti puhtus, kristallide morfoloogia ja keskmine osakeste suurus, produkti osakeste suurus jaotus (PSD), eripind (SSA), heledus, pinnalaeng, tihedus, teiste regentide nt. õlide imendumine.

2.3.1 Morfoloogia

Kaltsiumkarbonaat on polümorfne, see tähendab, et see võib kristalluda erinevateks, kuid keemiliselt identseteks kristallvormideks. See võib moodustada kaltsiiti (triagonaal-romboedriline), aragoniiti (ortorombiline) ja vateriiti (kuusnurkne). [16] Kolmest kaltsiumkarbonaadi polümorfist kasutatakse kaubanduses ainult kaltsiiti ja aragoniiti. Tüüpilised soovitud kaltsiidi kristallkujud on romboedriline, prismaatiline ja skaleenoheedriline, samas kui tavaliselt soovitakse aragoniiti nõelataolises vormis. [17] Kolmest polümorfist on kaltsiit termodünaamiliselt kõige stabiilsem faas. Aragoniit on metastabiilne, nagu ka vateriit, mis on kolmest polümorfist kõige vähem stabiilne. Samuti on kaltsiumkarbonaadil võimalik muutuda amorfseks kaltsiumkarbonaadiks (ACC). [18]

2.3.2 Osakeste suurus (PSD)

Kristallimisprotsessides tekkivate üksikute osakeste suurus võib varieeruda. Selle arvestamiseks antakse tavaliselt keskmine osakeste suurus ja osakeste suurusjaotus (PSD), et arvestada variatsioonidega sellest keskmisest. Tüüpilised keskmise osakese suuruse mõõtmised on d50, mis tähendab, et 50% osakestest on selle suurusega ja väiksemad, või d90, mis tähendab, et 90% osakestest asub selles suuruses või vähem. PSD on väga oluline, kui arvestada toodetud osakeste suurust ja ühtlust. Võimalik, et kahel PCC proovil on sama keskmine osakeste suurus, kuid üks sisaldab väga peenete ja väga suurte osakeste segu ning teine sarnase suurusega osakeste ühtlasemat jaotust.

Üldiselt soovitakse PCC kaubanduslikuks kasutamiseks väikest osakeste suurust ja kitsast osakeste suurusjaotust (PSD). Näiteks paberitööstuses pigmendina kasutamisel leitakse tavaliselt osakeste suurus vahemikus 0.3 kuni 2 µm koos väga kitsa PSD-ga, ehkki erirakenduste korral leitakse keskmiselt märkimisväärselt väiksemad suurused. [19]

2.3.3 Eripind (SSA)

Sadestatud kaltsium karbonaadi osakeste suurus ja morfoloogia mõjutab eripinna omadusi. Teatud osakeste massi korral on peenematel osakestel suurem SSA ja see ilmneb tavaliselt enamiku PCC kategooriate spetsifikatsioonides. Osakeste suurus ja eripind mõjutavad ka paberitööstuses paljusid aspekte, sealhulgas heledust ja retentsioonikemikaalide funktsiooni. Näiteks, mida väiksem on täiteaineosakeste eripind, seda rohkem on vaja lisada materjalile retentsiooni kinnipidamise abivahendeid ja suurust mõjutavaid agente. [20]

2.3.4 Puhtus

Puhtus on kriitiline PCC parameeter eelkõige tselluloosi-ja paberitööstuses, kuid ka teistes tootmisvaldkondades, sest sadestatud kaltsiumkarbonaadi puhtus määrab suuresti produkti heleduse.

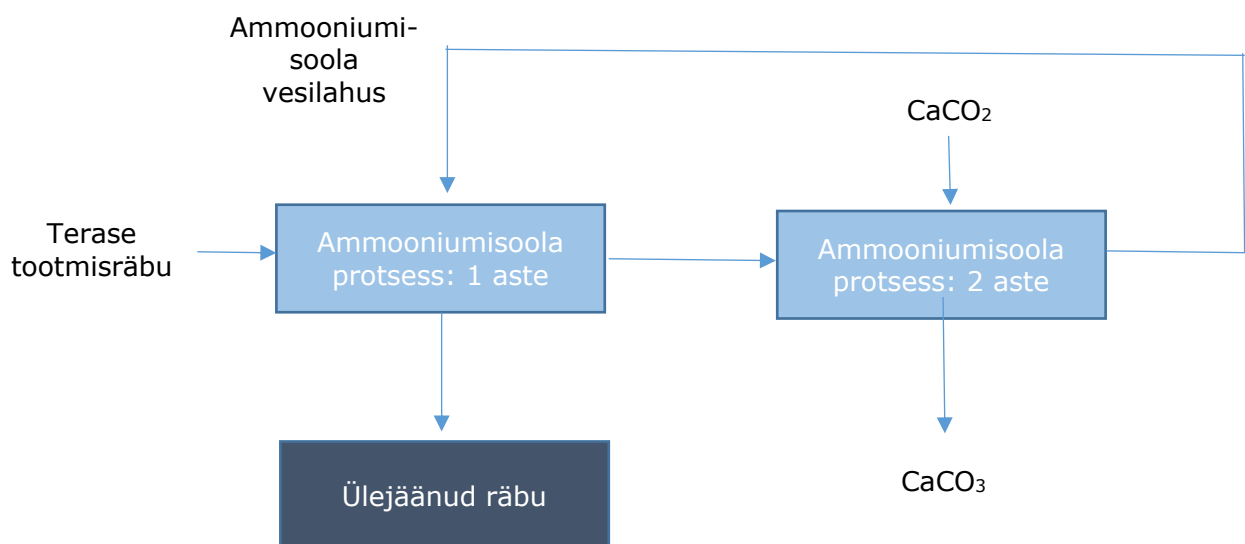
2.3.5 Lisandid

Tööstuslikult toodetud sadestatud kaltsiumkarbonaat sisaldab tavaliselt vähemalt 97%, kuid sagedamini kuni 99% CaCO_3 -e, ülejäänud osa on nii MgCO_3 kui ka teised mineraalsed lisandid. Väga väikestes kontsentratsioonides võivad PCC-s esineda ka lisandid nagu mangaan, raud ja väävliühendid. Needki määravad PCC puhtuse, mis omakorda mõjutab selle heledust. [21]

KALTSIUMKARBONAADI TOORMENA

3.1 Rauräbud sadestatud kaltsiumkarbonaadi toormena

Terasetööstus tekitab rübuna soovimatuid ühendeid. Räbu tekib siis, kui sulatatud teras on terase tootmisahjudes eraldatud lisanditest ja seda saab valmistada integreeritud terasetehastes kasutades harilikku hapnikkonvertertöötlust (inglise keeles lühendina BOF) või kõrgahju meetodit (inglise keeles lühendina BF) või spetsiaalsetes terasetehastes, kus kasutatakse elektrikaarahju (EAF-i). [15] Terase räbu kasutatakse sadestatud kaltsiumkarbonaadi toormena selle kõrge kaltsiumisisalduse tõttu. Antud meetodika arendamine on küll pilootimise tasemel, kuid välja võib tuua näited, kuidas varasemates uuringutes on testitud erinevate lahustite võimet lahustada selektiivselt kaltsiumit terase valmistamisest järelejäänud rübust nii, et moodustuks karboniseerimiseks soodne lahus. Protsessis kasutatakse kaltsiumi ekstraheerimiseks terase valmistamise rübust lahustit, teiste lahustite hulgas võib kasutada eelkõige ammoniumkloriidi (NH_4Cl): ammoniumnitraati (NH_4NO_3) ja ammoniumatsetaati ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Järgnevalt on lihtsustatult välja toodud terasetootmise räbu ja ammoniumsoola lahustel põhineva karboniseerimise skeem: [22]



Joonis 1. Terase valmistamise räbu ja ammoniumsoola lahustel põhineva nn. slag2PCC protsess [22]

3.2 Sadestatud kaltsiumkarbonaadi saamine põlevkivituhk – CO₂/suitsugaas süsteemis

PCC moodustamine kaltsiumoksiidi sisaldavast põlevkivituhast on innovaatiline, kuid keeruline mitmeastmeline protsess. Olulised mehhanismid ning modelleerimisalgoritmideks selle protsessi juures on kaltsiumi ekstraheerimine, gaasilise CO₂ absorptsioon ja hüdratsioon leeliselises vedelfaasis, reaktsioon Ca²⁺-ioonidega ning kaltsiumkarbonaadi sadestamine. [23]

3.2.1 Kemism ja reaktsioonimehhanismid

Tuha nõrgvee ja CO₂ süsteemis sadestatud kaltsium karbonaadi saamine on väljendatud järgneva 8 reaktsioonina: [24]

Gaasilise CO₂ füüsikaline lahustumine lahuses:



Bikarbonaadi moodustumine:



Bikarbonaadi dissotsatsioon:



Vee ioniseerimine:



CO₂ hüdratsioon:



CaCO₃ kristallide sadenemine:



Anhüdridi faasi moodustumine:



CaCO₃ kristallide tagasilahustamine madalama pH juures:



3.2.2 Sadestumist mõjutavad faktorid

Järgnevas loendis on toodud näited paljudest parameetritest, mis võivad mõjutada karboniseerimisprotsessi ja sellest toodetud PCC-d. Sellise protsessi juhtimine on üsna keeruline nii seda mõjutavate parameetrite hulga kui ka asjaolu tõttu, et paljud parameetrid on teistega seotud.

- Temperatuur
- Süsteemi pH
- Agitatsioon
- CO₂ (kontsentratsioon, voolukiirus, dispersioon)
- Kaltsiumi kontsentratsioon
- Nihkemäär
- Segamine
- Lisandid (olemasolu või puudumine)
- Elektrijuhtivus
- NH₄COOCH₃ kontsentratsioon
- Ioontugevus
- Rõhk
- Idukristallide lisamine
- Kaltsiumi ja karbonaadi suhe ($[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$)
- Reaktori tüüp
- Kristalliseerimisjärgne töötlemine
- Üleküllastumine
- Pidev, poodpidev protsess
- Muud (näiteks magnetväljad ja mikrolainekiirus)

Karboniseerimisprotsessi optimeerimiseks uuritakse nende parameetrite mõju protsessi efektiivsusele ja produkti kvaliteedile. Parameetrid jagatakse põhi-, sekundaarseteks ja fikseeritud parameetriteks. Põhiparameetreid saab katsetes otseselt kontrollida ja muuta. Sekundaarseid parameetreid hinnatakse põhiparameetrite muutmise kaudu. Fikseeritud parameetrid on need, mis on tulemuste ja arvutuste aluseks, kuid ei muutu üheski katses. [25]

4 . TÖÖ EESMÄRK

Käesoleva töö katselise osa eesmärk oli uurida kaltsium Ca^{2+} iooni ekstraktsiooni ning sellele järgneva etapina karboniseerimisprotsessi nii värskest põlevkivituhast kui ka tuha ladestusväljalt võetud proovidest. Esmalt uuriti, kuidas mõjutavad töötemperatuur, segamiskiirus (rpm) ning vedeliku ja tahke aine suhe (L/S) Ca ekstraheerimise efektiivsust. Seejärel oli eesmärk optimeerida karboniseerimisprotsessi, hinnates töötingimuste nagu temperatuur, segamisintensiivsus, gaasi kulu, CO_2 kontsentratsioon ja mulli suurus mõju toote sadestamise efektiivsusele ja kvaliteedile Eraldi uuriti saadud produkti (PCC) omadusi.

EKSPERIMENTAALNE OSA

Tabelites 1 ja 2 on esitatud uuritud protsesside põhieesmärgid ja analüüsimeetodid. Autori osalus: põlevkivituha proovide eeltöötlemine, Ca^{2+} -ioonide ekstraktsioon, karboniseerimine, PCC eripinna ja osakeste suurusjaotuse määramine ning vedelfaasi koostise, täpsemalt SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Si, NH_3 spektrofotomeetriline analüüs.

Tabel 2. Rakendatud meetodid

Analüüs	Iseloomustusmeetodid
Tahke faas	
Keemiline koostis	Vaba lubja sisaldus (etüleenglükooli meetod), Üldine süsinik (ELTRA 550CS),
Element- ja faasikoostis	Röntgenfluorestsentspektroskoopia (XRD, Bruker Advance D8), kvantitatiivne röntgendifraktsioon (XRF, Rigaku Primus II)
Elemendiline koostis/puhtus	Induktiivselt sidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS, Agilent 8800)
Eripind (SSA)	N ₂ adsorptsioon (Kelvin 1042)
Osakeste suurusjaotus (PSD)	Laserdifraktsioon (Horiba LA950)
Morfoloogia	SEM (Zeiss ECO MA15 + EDS, WDS, EBSD, CL)
Vedelfaas	
Keemiline analüüs	Süsteemi pH ja EC (METTLER TOLEDO SevenGO Duo pro), Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ (AAS, Varian SpectrAA), SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , Si, NH ₃ (Spektrofotomeetriline analüüs, Spectro Direct Lovibond)

5. TUHKADE ISELOOMUSTUS

5.1 Värske tuha proovid

Suurem osa tuhajäätmeid tekib põlevkivielektriyaamade kateldes, kus osa põlemise käigus tekkinud tuhast kandub gaasivoolust gravitatsiooni mõjul ning ülejäänud sadestub kolde põhja. Koldetuhk (KT) on tuhk, mis on tekkinud põlevkivielektriyaamade koldekambris ning mida eemaldatakse kolde põhjast. Sinna hulka kuuluvad ka tuhasadestised, mis on eemaldatud koldest puhastustsükli ajal. Lendtuhk (LT) on tuhk, mis on peamiselt eraldatud elektrifiltritest kuid olenevalt süsteemi ülesehitusest, eemaldatakse seda ka erinevates gaasikäigu osades. [26] Töös kasutatud üldtuhk (ÜT) on segu koldetuhast ning muudest tuhavoogudest peale lendtuha.

Töös uuritavad värske tuha proovid on saadud RS-OSA OÜ-lt. Tuhaproovid on võetud Auvere elektriyaamast 29.11.2019 ning nende keemilisi, faasilisi kui ka füüsikalisi omadusi on kirjeldatud vastavalt tabelis 1 olevatele meetodikatele.

Auvere elektriyaamast võetud proovid erinevad omavahe nii keemilise ja faasikoostise kui ka füüsikaliste omaduste poolest. Tuhkades on peamised kaltsiumit sisaldavad komponendid lubi (17-26.4% sisaldus), portlandiit (1.4-6.0%), larniit (7.0-13.9%) - CaO üldsisaldusena 40-54%. Proovid sisaldavad ka osaliselt lagunemata karbonaate, Auvere LT proovides 9.8-14.8% CaCO₃-e. Proovid sisaldavad ka anhüdrüidi vormis sulfaate (SO₃ sisaldus 4-17%) ning hematüidi/magnetiidi kujul Fe-ühendeid (Fe₂O₃ sisaldus 2.5-3.9%). 2019. aastal võetud Auvere tuhka iseloomustab osakeste keskmine suurus 25-31 µm ning eripind vahemikus 3-3.4 m²/g.

Tabel 3. Auvere lendtuha ja üldtuha elemendilised koostised

Elemendiline koostis	Auvere LT	Auvere ÜT
Cl (%)	0.34	0.29
SO ₃ (%)	6.52	7.48
F (%)	<0.1	<0.1
As (PPM)	22.1	28.2
Ba (PPM)	239.8	171.1

Br (PPM)	288.7	214
Ce (PPM)	37.5	11.4
Co (PPM)	5	8.1
Cr (PPM)	55.2	46
Cu (PPM)	15.7	16.5
Ga (PPM)	8.1	7.7
Ge (PPM)	0.9	0.8
La (PPM)	24.3	19
Mo (PPM)	9.4	7
Nb (PPM)	7.3	6
Ni (PPM)	32.2	26.3
Pb (PPM)	72.9	55
Rb (PPM)	78.9	56.5
Se (PPM)	<5	<5
Sr (PPM)	319.7	324
Th (PPM)	4	3.2
U (PPM)	6.1	3
V (PPM)	46.2	40
Y (PPM)	16.2	15.8
Zn (PPM)	95	98.9
Zr (PPM)	98.2	76.3

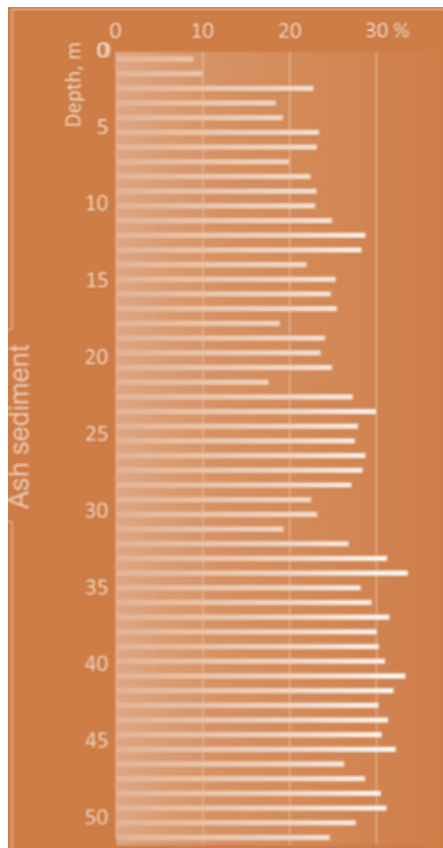
Tabel 4. Värskete põlevkivituhkade proovide peamine keemiline ja füüsikaline iseloomustus

Tuhk	Vaba CaO, %	CaCO ₃ , %	SSA, m ² /g	Keskmine osakeste suurus, µm
Auvere LT 29.11.2019	16.65	8.93	3.39	24.99
Auvere ÜT 29.11.2019	19.34	16.98	2.95	30.75

5.2 Tuhavälja proovid

Selleks, et analüüsida tuhavälja puursüdamiku proovide keemist ja faasikoostist ning hinnata hüdrateeritud põlevkivituha Ca potsentsiaali, teostati eeltoimingud puursüdamiku proovide saamiseks. Nimelt viidi 11. – 12. augustil 2020 läbi puurimine. Ladestunud tuha proovid võeti Tartu Ülikooli ökoloogia ja maateaduste instituudi poolt Eesti elektrijaama tuha ladestusväljalt. Puursüdamiku kogupikkus oli 53 m ning keemilise ja faasilise koostise analüüsi jaoks võeti proove 0.5 meetriste intervallide kaupa.

Olemasolevate kirjandusandemete kohaselt, kus on võetud tuhaplatoo proove ladestusvälja välimistelt külgedelt, on proovide portlantiidi sisaldus olnud vahemikus 0-22%. [25] Joonisel 2 on näha vastavalt 0.5 m vahedega võetud ladestunud tuhas oleva kaltsiumi potentsiaalne sisaldus.



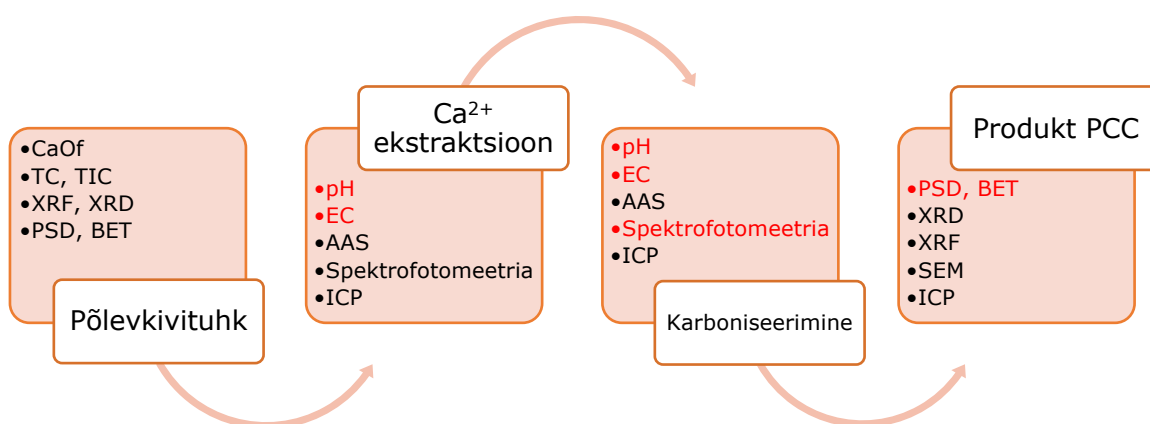
Joonis 2. Ca-potentsiaal (%) tuhasetetes

Töös uuritavad tuha ladestusväljade puursüdamiku proovides keemilise ja faasilise koostise analüüside põhjal võib välja tuua, et tuhasetete Ca potentsiaal varieerub vahemikus 10-30% ning sügavamates kihtides, kuhu on ladestatud peamiselt tolmpõletustuhka, on see oodatult suurem.

6. KATSEMETOODIKA

6.1 Eksperimendi plaan

Töö katseline osa jaguneb üldiselt kaheks – esimeseks etapiks on Ca^{2+} -iooni ekstraktsiooni ning teiseks saadud Ca-lahuse karboniseerimine. Katselise osa maatriksiteks olid nii värske põlevkivituhk kui ka tuhaväljalt võetud puuraugu proovid. Lisaks on välja toodud nende protsessidega seotud toetavad analüüsid nagu protsessis ringlevate vedelfaaside viskoossuse analüüs ning sulfaatide & sulfitite sisalduse määramine. Veel on kirjeldatud karboniseerimise tulemusena saadud PCC iseloomustamiseks tehtud uuringuid, täpsemalt osakeste suurusjaotuse ning eripinna määramine.



Joonis 3. Kaudse põlevkivituha karboniseerimise peamised etapid

Peamised põlevkivituha karboniseerimisprotsessi etapid ja lähteainete ning saaduste analüüsimeetodid on näidatud joonisel 3. Punasega tähistatud meetodid on läbi teinud ka töö autor, teised toetavad analüüsid on teinud kolleegid.

6.2 Tahke ja vedel faasi analüüsid

6.2.1 Röntgendifraktsioon (XRD)

Pölevkivituhkade, nende ekstraktsiooni ning karboniseerimise tahke faasi koostise röntgendifraktsioon analüüsid teostati Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas seadmel *Bruker Advance D8*.

Röntgendifraktsioon (*X-Ray Diffraction* – XRD) on võimas mittepurustav tehnika kristalliliste materjalide iseloomustamiseks. See annab teavet uuritavate ainete struktuuride, faaside, kristalli tekstuuri ja muude struktuuriparameetrite kohta, nagu keskmine tera suurus, kristallilisus, deformatsioon ja kristallidefektid. XRD piigid saadakse konstruktsiooni häirega monokromaatilisest röntgenkiirest, mis on hajutatud kindla nurga all igast proovivõre tasapinnakomplektist. Tippintensiivsused määratakse aatomi positsioonide abil võre tasapindades. [28]

6.2.2 Röntgenfluorestsent-spektromeetria (XRF)

Tuhkade, ekstraktsiooni ning karboniseerimise produkti tahke faasi elemendilise koostise iseloomustamiseks vajalikud röntgenfluorestsent-spektromeetrilised analüüsid sooritati Tartu ülikooli geoloogia osakonna poolt kasutades seadet *Rigaku Primus II*.

XRF on mittepurustav analüüsimeetod, mida kasutatakse materjalide elemendilise koostise määramiseks. XRF-analüsaatorid määravad proovi keemilise koostise, mõõtes proovist kiirgavat fluorestseerivat röntgenikiirgust, kui seda ergastab primaarne röntgenikiirgus. Iga proovis sisalduv element tekitab iseloomulike fluorestseerivate röntgenikiirte kogumiku („sõrmejälje“), mis on selle konkreetse elemendi jaoks ainulaadne, mistõttu on XRF-spektroskoopia suurepärase materjalikompositsiooni kvalitatiivse ja kvantitatiivse analüüsi tehnoloogia. [29]

6.2.3 Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (ICP-MS)

Tuhkade, ekstraktsiooni ning karboniseerimise produkti tahke faasi elemendilise koostise iseloomustamiseks vajalikud analüüsid sooritati Tartu ülikooli geoloogia osakonna poolt kasutades seadet *Agilent 8800*.

ICP-MS (induktiivselt ühendatud plasma-massspektromeetria) on analüüsimeetod tuvastamiseks proovi elemendilist koostist madalatel kontsentratsioonidel (vahemik: ppb = miljardit osa = µg/l) ja ülimadalate kontsentratsioonidel

(vahemik: ptt = triljonit osa = ng/l). Aatomielemendid viiakse läbi plasmaallika, kus need ioniseeruvad ning seejärel sorteeritakse need ioonid nende massispektromeetrilise analüüsiga. [30]

6.2.4 Skanneeriv elektronmikroskoopiline analüüs (SEM)

Skanneeriv elektronmikroskoopia (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) analüüsid teostati Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas seadmel *Zeiss ECO MA15 + EDS, WDS, EBSD, CL*)

SEM on elektronmikroskoobi tüüp, mille abil saadakse proovi kujutised, skaneerides pinda fokuseeritud elektronkiirega. Elektronid suhtlevad proovis olevate aatomitega, tekitades mitmesuguseid signaale, mis sisaldavad teavet proovi pinna topograafia ja koostise kohta. Elektronkiir skaneeritakse rasterskaneerimise mustriga ja pildi saamiseks kombineeritakse kiire asukohta tuvastatud signaali intensiivsusega. [31]

6.2.5 Osakeste suurusjaotus

Osakeste suurusjaotuse (PSD) analüüs teostati seadmega *Horiba LA950* (Pilt lisas), kasutades *Sieve'I* analüüsimetoodikat.

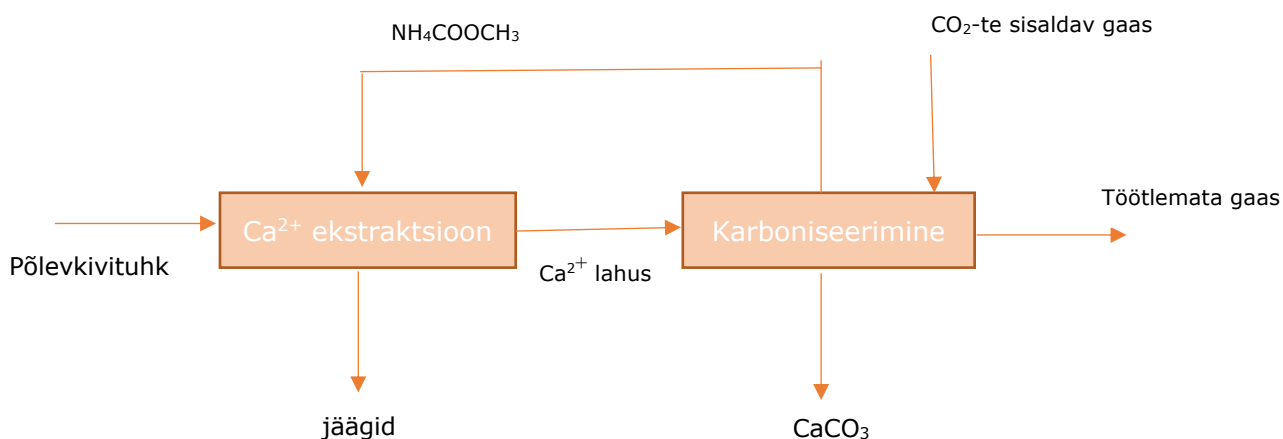
Pulbri või teralise materjali või vedelikus dispergeeritud osakeste suuruse jaotus (PSD) on väärtuste loend, mis määrab suuruse järgi esinevate osakeste suhtelise koguse, tavaliselt massi järgi. [32]

6.2.6 Osakeste eripind

Proovide osakeste eripind (*Specific surface area* - SSA) määrati N₂ meetodiga seadmel *Kelvin 1042*. Osakeste eripind määrati BET-meetodikaga, mis põhineb ühekihilise molekulaarse adsorptsiooni teoorial.

7. Ca²⁺ ekstraktsioon värskest põlevkivituhast ja tuhaväljaproovidest

Üldine Ca²⁺ ionide ekstraktsiooni skeem tuha ja NH₄COOCH₃ segust on väljendatud joonisel 4.

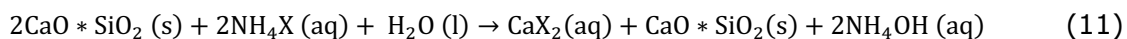
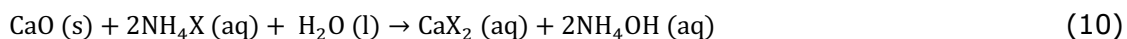


Joonis 4. Ammoniumsolventide ringlus ekstraktsioonist karboniseerimiseni, kohaldatud Mattila & Zevenhoven uurimustööst. [33]

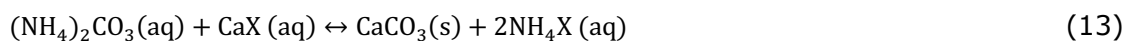
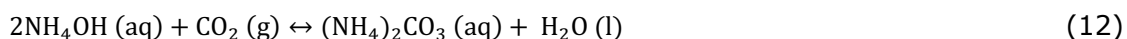
Selles peatüki keskendutakse töö uurimisliku osa esimesele etapile, milleks on Ca ekstraktsioon.

7.1 Lihtsustatud protsesside kemism

Ca²⁺ ionide ekstraheerimise reaktsiooni lubjast (CaO) ja larniidist (Ca₂SiO₄) väljendatakse peamiste reaktiivsete komponentidena ning on väljendatud võrrandites 10 ja 11:



Ca²⁺ lahuse karboniseerimine ja CaCO₃ sadestamine on seletatud järgnevatel võrranditega 12 ning 13:



7.2 Ca²⁺ eraldamine värskest põlevkivituhast – tööparameetrite optimeerimine

Selle etapi eesmärk oli hinnata põlevkivituha kasutatavust ammoniumatsetaadil põhineva PCC tootmiseks ning optimeerida Ca²⁺ ionide ekstraheerimise tööparameetreid.

Ca²⁺ ekstraheerimise katsed viidi läbi loksutis GFL 3025 (pilt lisas) toatemperatuuril ja atmosfäärirõhul ning pöörlemiskiirusel 32 pöört minutis. Tuha ja erineva molaarsusega (0.4 M, 1 M ja 2 M) NH₄COOCH₃ suspensioone loksutati sõltuvalt vedelik-tahke suhtest (10, 17, 20 või 50) kolme erineva aja jooksul kas 10 minutit, 60 minutit ja 24 tundi. Pärast loksutamist filtriti suspensioonid kohe ja analüüsiti vastavalt vedela ning tahke faasi koostist – määrati pH, elektrijuhtivus ning Ca²⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺, Fe³⁺, SO₃²⁻ ja Si sisaldus.

Ca²⁺ ekstraheerimise töölahused karboniseerimiskatsete läbiviimiseks saadi 1 L LARA reaktoris (pilt lisas), töötingimustel L/S=5 ning viibeaeg 1h.

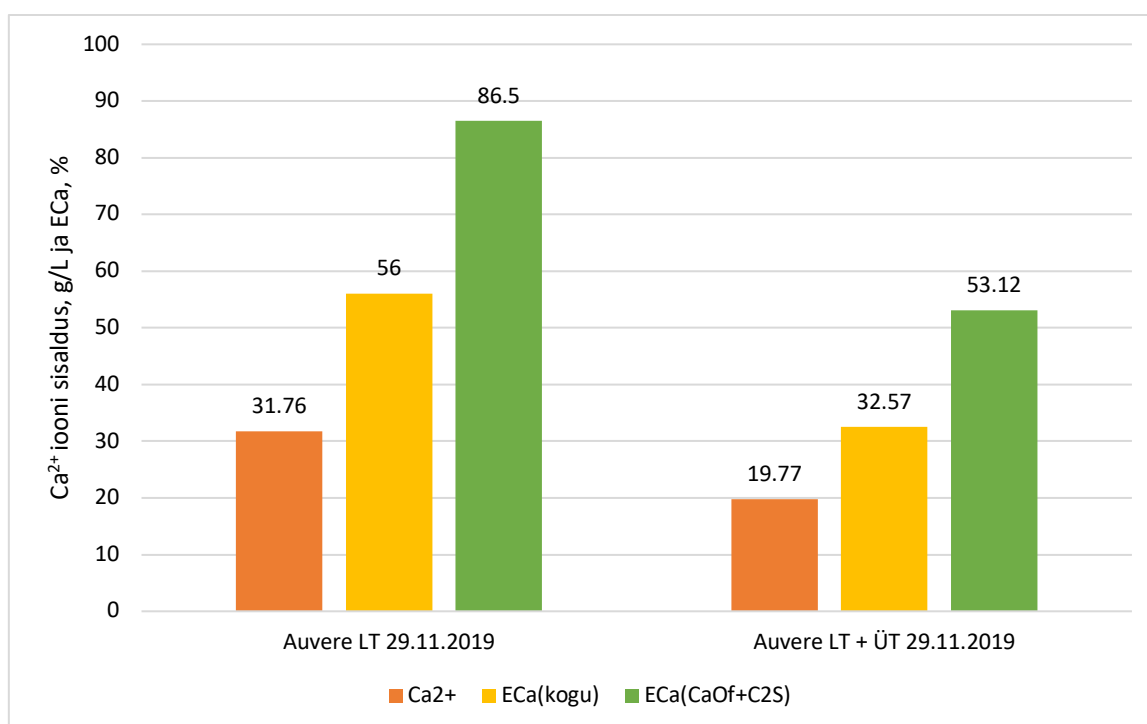
Ca²⁺ ekstraheerimise efektiivsus arvutati järgmiste valemitega nr 14 ja 15:

$$E_{Ca}(kogu) = \frac{[Ca^{2+}]_{vedelfaas}}{[Ca]_{tuhk}} * 100\%, \text{ arvestatuna tuha kogu CaO sisaldusest.} \quad (14)$$

$$E_{Ca}(CaOf + C2S) = \frac{[Ca^{2+}]_{vedelfaas}}{[Ca]_{tuhk}} * 100\%, \text{ põhinedes vaba CaO ja C2S sisaldusel tuhas.} \quad (15)$$

7.3 Ca²⁺ ekstraktsioon värskest põlevkivituhast – tööparameetrite optimeerimise tulemused

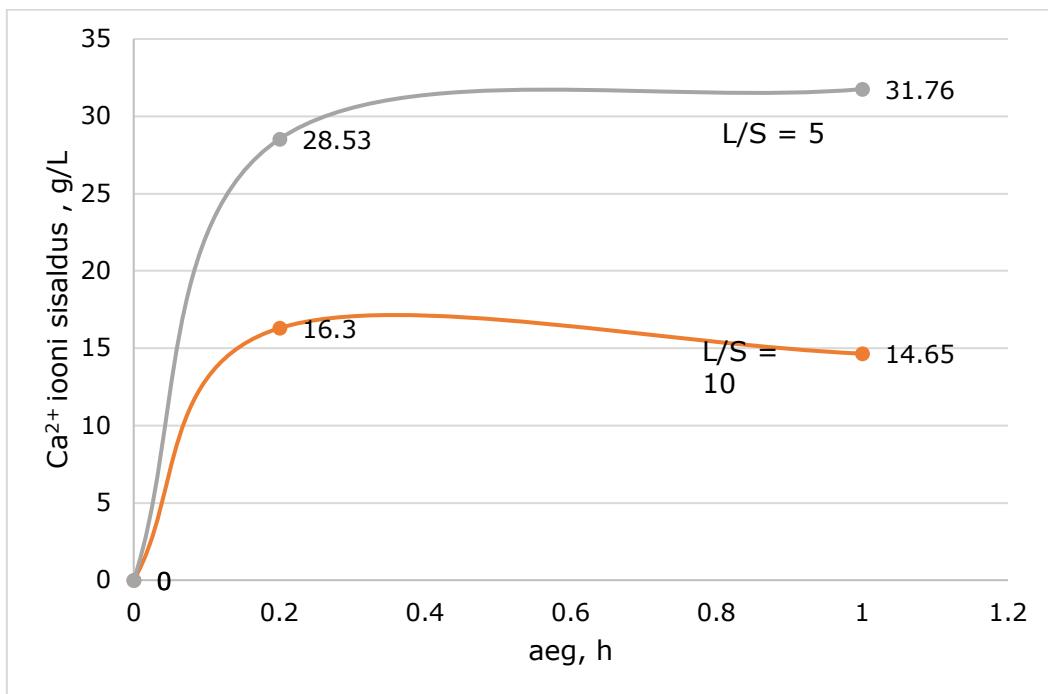
Erinevatel põlevkivituhkadel on erisugune mõju Ca²⁺ ekstraktsioonile. Põlevkivituhka proove testiti erinevates NH₄COOCH₃ põhistes süsteemides (lahusti kontsentratsioon 2 M, L/S = 5, viibimisaeg 1h). Tulemused näitasid, et Ca kontsentratsioon oli kõrgeim Auvere lendtuhal (32 g/l) ning jooniselt 5. võib välja tuua, et Ca ekstraheerimise efektiivsus (arvutatud kogu CaO sisalduse põhjal) oli 32-56% ning aktiivse Ca ekstraheerimise efektiivsus (arvutatud CaOf ja C2S sisaldus põhjal) oli 53–87%. Auvere LT + ÜT tuhasegu Ca ekstraheerimise efektiivsus oli samades tingimustes madalam - ECa (kogu) = 32%.



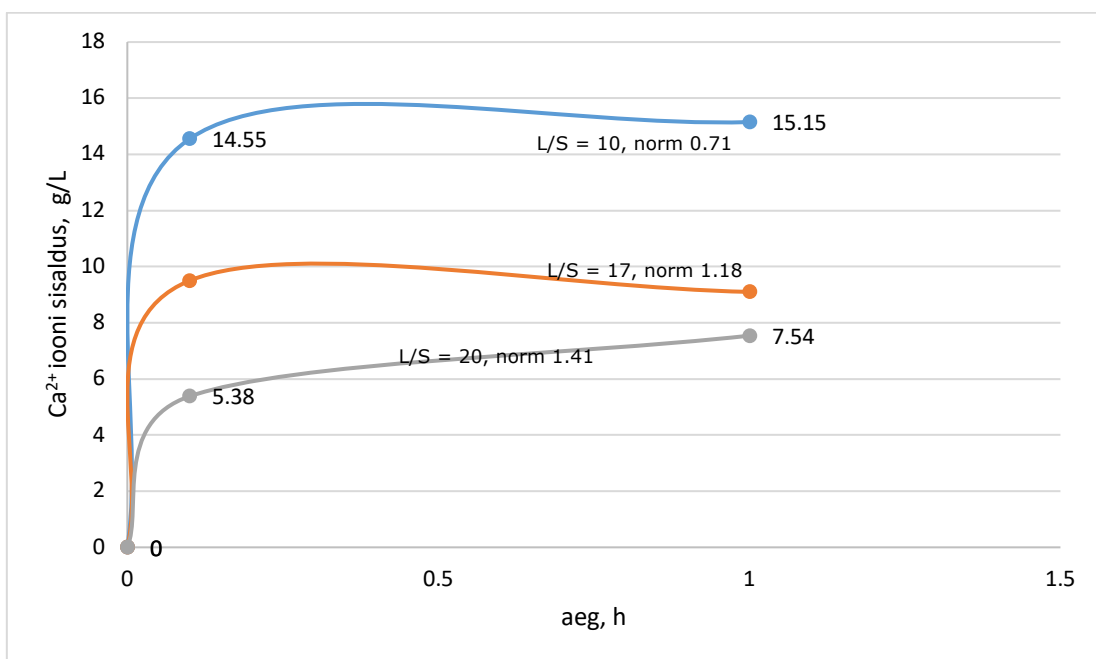
Joonis 5. Erinevate põlevkivituhkade ja vastavate ekstraheerimisjäädike vedelfaasiline koostis (L/S = 5, NH₄COOCH₃ = 2 M, 20°C)

Auvere LT (29.11.2019) proovi testiti erinevates NH₄COOCH₃ põhistes süsteemides (lahusti kontsentratsioon = 0.4-2 M, L/S = 5-50, retentsiooniaeg = 0.17-1 h, toatemperatuuril). Tulemused näitasid, et Ca ekstraheerimine sõltub lahusti kontsentratsioonist, L/S suhtest ja retentsiooniajast. Lahusti kontsentratsiooni (0.4 → 2M) ja S/L (1/50 → 1/5) suurenemine suurendab Ca²⁺ ionide sisaldust elulaadis. Lahusti kontsentratsiooni (0.4 → 2M) ja stõhhiomeetrilise normi suurendamine suurendab Ca ekstraheerimise efektiivsust [Eca (kogu) kuni 57%].

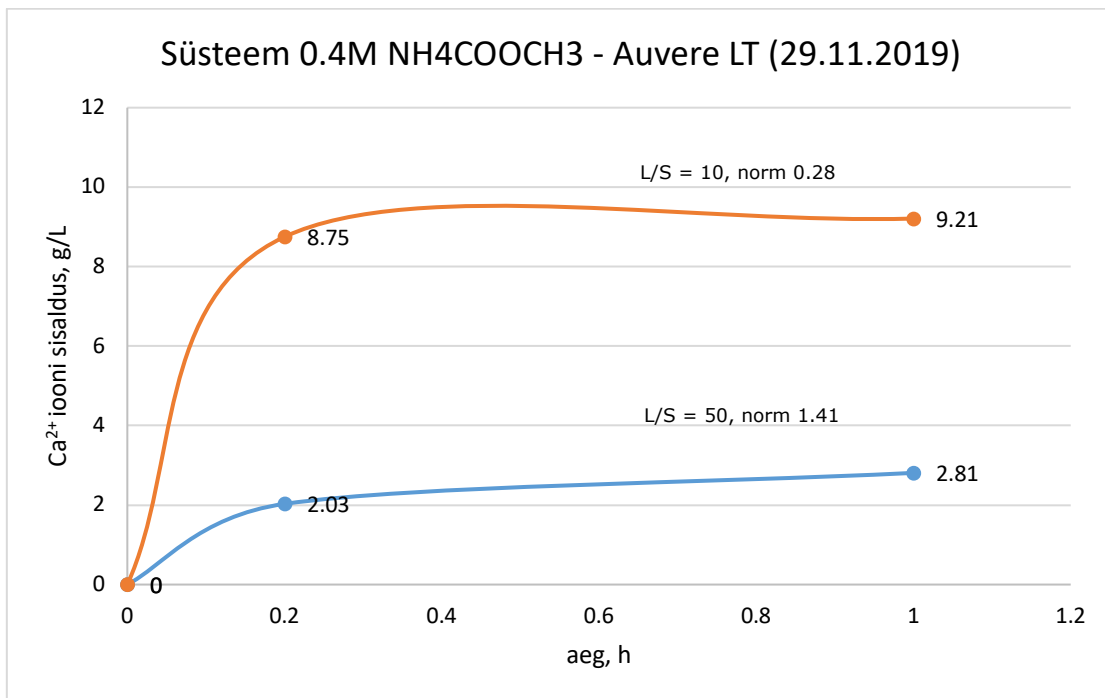
Lahusti kontsentratsiooni (0.4 → 2M) ja S/L (1/50 → 1/5) suurenemine vähendab eluaadis SO₄²⁻ ionide sisaldust. Selle asemel domineerivad NH₄COOCH₃ süsteemides sulfit (SO₃²⁻) ionid. Sulfaadid jäävad peamiselt tahkese faasis.



Joonis 6. Ca²⁺ ionide ekstraktsiooni dünaamika süsteemis 2M NH₄COOCH₃ - Auvere LT (29.11.2019)



Joonis 7. Ca²⁺ ionide ekstraktsiooni dünaamika süsteemis 1 M NH₄COOCH₃ - Auvere LT



Joonis 8. Ca²⁺ ionide ekstraktsiooni dünaamika süsteemis 1M NH₄COOCH₃ - Auvere LT

Ca²⁺ ekstraheerimise dünaamikat erimolaarsusega süsteemides Auvere LT- NH₄COOCH₃ on väljendatud joonistel 6, 7 ja 8. Joonised väljendavad, kuidas mõjutavad ekstraheerimist lahusti kontsentratsiooni muutmine, lahusti stöhhiomeetriline norm ning L/S suhe.

Tulemused näitasid, et ekstraheerimise efektiivsust mõjutavad peamiselt vedelik-tahke aine suhe ning töötemperatuur. Temperatuuri tõus 20°C-lt 75 °C-le tõstab Ca²⁺ ionide ekstraheerimise efektiivsust:

- Ca²⁺ ionide sisaldus: 20 → 30 g/L (L / S = 5)
- Eca (kogu CaO ekstraheerimiseefektiivsus): 32 → 50%
- ECa (CaOf + C2S ekstraheerimiseefektiivsus): 53 → 81%

8. Karboniseerimisprotsessi optimeerimine: töötingimuste mõju toote (PCC) sadestamise efektiivsusele ja kvaliteedile

Selle etapi eesmärk oli optimeerida karboniseerimisprotsessi, hinnates töötingimuste mõju CaCO_3 sadestamise efektiivsusele ja kvaliteedile. Esialgne eksperimentaalne karboniseerimisprotsessi optimeerimise uuring, milleks oli ekstraheerimistingimuste, täpsemalt solventi kontsentratsiooni ja tahke-vedel suhte ning karboniseerimistingimuste - Ca^{2+} kontsentratsiooni vedelfaasis, CO_2 stöhhiomeetrilise normi ja gaasivoolukiiruse mõju uurimine karboniseerimise efektiivsusele ning toote kvaliteedile.

Esimene katseseeria viidi läbi 100 ml mahuga klaasfilterabsorberis. Ekstraheerimistingimuste mõju uuriti Ca-lahuste (süsteemis Auvere LT - 0,4-2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$, L/S = 5-50) töötlemisel mudelgaasidega (15% CO_2 õhus, V = 50 L/h) poolpidevas süsteemis. Karboniseerimistingimuste mõju uuriti Ca-lahuste (Auvere LT (58,3%) + ÜT (41,7%) tuhasegu - 2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$) töötlemisel mudelgaasidega (15% CO_2 sisaldus õhus) poolpidevas süsteemis vastavalt faktoriaalsele plaanile 2^3 , mis on välja toodud tabelis 5. Katsete käigus mõõdeti pidevalt temperatuuri, pH-d ning elektrijuhtivust. Karboniseeritud suspensioon tsentrifuugiti ja filtriti kohe pärast katset. Tahket produkti (PCC) pesti 3 korda ja kuivatati 105 °C juures 3 tundi. Tahket ja vedelat faasi analüüsiti keemilise ja faasikoostise, morfoloogia, osakeste suurusjaotuse ja eripinna osas.

Tabel 5. Karboniseerimisprotsessi optimeerimine: Ca²⁺ kontsentratsioon vedelfaasis, CO₂ koguse ja gaasivoolukiiruse mõju karboniseerumise efektiivsusele ja toote kvaliteedile.

>>dFF2		x1	x2	x3
dFF2=2 ³⁻¹	nr	Ca ²⁺ , g/L	V, L/h	CO ₂ kogus
0 0 0	1	16	50	2
0 0 1	2	16	50	6
0 1 0	3	16	200	2
0 1 1	4	16	200	6
1 0 0	5	31.94	50	2
1 0 1	6	31.94	50	6
1 1 0	7	31.94	200	2
1 1 1	8	31.94	200	6
Optimaalne punkt	9	23.45	125	4

Karboniseerimisprotsessi edasise optimeerimise eksperimentaalne uuring viidi läbi 1L LARA kontrollitud reaktoris vastavalt faktoriaalplaanidele 2² ja 2³, mis on täpsustatult tabelites 6, 7 ning 8. Need katsed viidi läbi Ca-lahuste (Auvere LT (58,3%) + ÜT (41,7%) tuhasegu - 2M NH₄COOCH₃ süsteemis) töötlemisel mudelgaasidega (100% CO₂ ja 15% CO₂ õhus) poolpidevas süsteemis. Karboniseerimine peatati pH 7.1-7.5 juures. Mullide suuruse mõju hindamiseks kasutati erinevaid barbotereid - poorsus 1: 100–160 µm ja poorsus 3: 16–40 µm. Temperatuuri ja pH-d määrati katsete käigus pidevalt. Osa (50 ml) suspensioonist tsentrifuugiti ja filtriti vahetult pärast katset. Tahket saadust (PCC) pesti 3 korda ja kuivatati 105 °C juures 3 tundi. Ülejäänud suspensioon anti edasiseks töötlemiseks kolleegidele. Tahket ja vedelat faasi analüüsiti keemilise ja faasilise koostise, morfoloogia, osakeste suuruse jaotuse ja eripinna osas.

Karboniseerimise efektiivsus arvutati järgmiselt

$$E_{carb} = \frac{(1 - [Ca^{2+}])}{[Ca]_{esialgne}} * 100\% \quad (16)$$

Tabel 6. Karboniseerimise faktoriaalplaan: mõjutegurid temperatuur, segamiskiirus ning CO₂ kontsentratsioon

>>dFF2= ff2n(3)		X1	X2	X3	V, L/h	Ca²⁺, g/L
dFF2=	Katse nr	temp	rpm	CO₂		
0 0 0	1	20	200	15	100	26.38
0 0 1	2	20	200	100	100	26.38
0 1 0	3	20	600	15	100	26.38
0 1 1	4	20	600	100	100	26.38
1 0 0	5	60	200	15	100	26.38
1 0 1	6	60	200	100	100	26.38
1 1 0	7	60	600	15	100	26.38
1 1 1	8	60	600	100	100	26.38
Optimaalse Punkti Kontroll	9	40	400	15	100	26.38
Optimaalse Punkti Kontroll	10	40	400	100	100	26.38

Tabel 7. Karboniseerimise faktoriaalplaan: mõjutavad tegurid temperatuur, segamiskiirus ning mulli suurus (poorsus 1 – 100-160 µm ning poorsus 3 – 16-40 µm)

>>dFF2= ff2n(3)		X1	X2	X3	V, L/h	CO₂, %
dFF2=	Katse nr	temp	rpm	Mulli suurus, µm		
0 0 0	1	20	200	100-160	100	100
0 0 1	2	20	200	16-40	100	100
0 1 0	3	20	600	100-160	100	100
0 1 1	4	20	600	16-40	100	100
1 0 0	5	60	200	100-160	100	100
1 0 1	6	60	200	16-40	100	100
1 1 0	7	60	600	100-160	100	100
1 1 1	8	60	600	16-40	100	100
Optimaalse Punkti Kontroll	9	40	400	100-160	100	100
	10	40	400	16-40	100	100

Tabel 8. Karboniseerimise faktoriaalplaan: gaasi voolukiiruse suurendamine kuni 350 L/h mõju karboniseerimisele

>> dFF2 = ff2n(3)		x1	x2				
dFF2=	nr	temp	rpm	Mulli suurus	V, L/h	CO ₂ , %	Ca ²⁺ , g/L
0 0	1	20	200	100-160	350	15	29
0 1	3	20	600	100-160	350	15	27.3
1 0	5	60	200	100-160	350	15	29.37
1 1	7	60	600	100-160	350	15	29.97
Optimaalne	9	40	400	100-160	350	15	30.7

8.1 Karboniseerimisprotsessi optimeerimise tulemused

Karboniseerimisprotsessi optimeerimise eksperimentaalne uuring, täpsemalt ekstraheerimistingimuste nagu lahusti kontsentratsiooni ja L/S suhte mõju karboniseerimisprotsessile toatemperatuuril näitas, et PCC morfoloogiat ja osakeste suurust mõjutavad Ca²⁺ ekstraheerimiskatsetes kasutatud lahusti tüüp ja konkatenatsiooni ehk ühendumine. 0.4–1 M NH₄COOCH₃ ja L/S = 16–50 kasutamine Ca²⁺ ekstraheerimiseks annab vateriidi sfäärid ja kaltsiidiagregaadid, mis pole ultraheliga vees purunevad ning produkti keskmine läbimõõt on 15–26 µm. 2M solventide ja L/S = 5-10 kasutamine Ca²⁺ ekstraktsiooniprotsessis annab väiksema keskmise osakeste suurusega PCC ja romboeedrilise kaltsiidi osakaal väheneb. 2 M NH₄COOCH₃ süsteemi korral on osakeste suurus märkimisväärselt väiksem 0.2–0.5 µm, agregaadid purunevad ka ultrahelis ning seda fakti kinnitab ka osakeste suuruse jaotuse analüüs.

Esmaste vastavalt faktoriaalplaanile 2³ esitatud tabel 6. 100 ml klaasfilterabsorberis teostatud karboniseerimiskatsete tulemused on esitatud tabelites 9 ning 10. Karboniseerimise efektiivsus varieerus erinevates töötingimustes 33-79%-ni, saades 0.12-0.29 t PCC-d 1 t Auvere ÜT-st. Madalamad gaasivoolukiirused ning pikemad viibimisajad annavad üldiselt suurema karboniseerimistõhususe. SEM pildid ja osakeste suuruse analüüsi tulemused, mis esitatud tabelites 11. ja 12. ning joonistel 9., 10. ja 11. on näitasid, et osakeste suurus on saavutatav alla 1 µm. Üldiselt moodustab suurem

Ca²⁺ kontsentratsioon alglahuses väiksema osakeste suuruse ja suurema eripinna (13–19 m²/g).

Tabel 9. Karboniseerimisprotsessi tööparameetrid ning peamised vedelfaasi näitajad ja efektiivsus

Katse nr	Esiagne Ca ²⁺ , g/L	Gaasivool, L/h	CO ₂ kogus	Aeg, min	Lõplik Ca ²⁺ , g/L	pH	EC, mS/cm	E (carb.), %
1	31.94	50	2	28.62	11.61	7.208	52.1	63.65
2	31.94	50	6	85.85	8.13	6.39	61.7	74.56
3	31.94	200	2	7.15	21.09	10.04	22.7	33.96
4	31.94	200	6	21.46	6.71	6.4	57.2	79
5	16.00	50	2	14.34	3.64	8.19	73.6	77.24
6	16.00	50	6	43.01	4.32	6.65	66.8	72.98
7	16	200	2	3.58	6.67	9.14	54.2	58.29
8	16	200	6	10.75	4.68	8.51	79.1	70.74
9	23.45	125	4	16.81	5.74	8.19	69.5	75.49

Tabel 10. Karboniseerimise optimeerimise tingimuste mõju produkti PCC omadustele

Katse nr	Esialgne Ca ²⁺ , g/L	Gaasivool, L/h	CO ₂ kogus	Aeg, min	Eripind, m ² /g	d _{mediaan} , μm	d _{keskmine} , μm	Mode size, μm
1	31.94	50	2	28.62	11.4	0.31	2.16	0.21
2	31.94	50	6	85.85	19.18	8.91	26.31	0.27
3	31.94	200	2	7.15	13.65	4.52	8.93	4.18
4	31.94	200	6	21.46	14.12	6.04	15.23	0.24
5	16.00	50	2	14.34	14.66	4.51	17.34	5.48
6	16.00	50	6	43.01	12.65	13.04	22.69	12.36
7	16	200	2	3.58	9.63	17.93	19.33	18.6
8	16	200	6	10.75	10.16	5.77	7.84	5.5
9	23.45	125	4	16.81	13.67	0.88	5.2	0.36

Karboniseerimisprotsessi edasise optimeerimise eksperimentaalse uuringu, mis viidi läbi 1 L LARA kontrollitud laborireaktoris vastavalt faktooriaalplaanidele 2² ja 2³, mille parameetrid on väljendatud tabelites 6, 7 ning 8. Töötingimuste mõju karboniseerimise efektiivsusele ja PCC kvaliteedile on tulemused toodud välja tabelites 11 ja 12. ning joonistel 9, 10 ja 11. Karboniseerimis-, kristallimis- ja aglomeratsiooniprotsessid jätkuvad ka pärast katse lõppemist. Karboniseerimise efektiivsus tõuseb ajas, kui võrrelda proove, mis on filtreeritud vahetult pärast katset või mõne tunni pärast. Kuigi katsed peatati pH = 7.1-7.5 juures, muutus pH suspensiooni jahutamise ajal hiljem sõltuvalt pH temperatuurist. Karboniseerimise efektiivsus kuni 87% saavutati temperatuuril 20 °C, 200–600 p/min ja 100% CO₂ kontsentratsiooniga vedelas faasis, saades ühe ekstraheerimistsükliga 0.29 t produkti (PCC) 1 t Auvere LT + ÜT segu kohta.

Tabelist 11 võib välja tuua, et madalamad gaasikontsentratsioonid (15% CO₂ õhus), ning kõrgemad temperatuurid (40-60°C) toovad kaasa madalama efektiivsuse. 100% kontsentratsiooniga CO₂ kasutamine võimaldab vähendada ka retentsiooniaega.

Tabel 11. Karboniseerimise optimeerimise tulemused PCC sadestamisefektiivsusele (siniselt märgistatud katsed on platootuhkade tulemused)

Katse Nr	Temp, °C	Rpm	CO ₂ , % /kogus	Aeg, min	Lõplik Ca ²⁺ , g/L	pH	EC, mS/cm	E(karb), %
1	20	200	15/1.5	79	4.49	7.52	-	82.98
2	20	200	100/2	15.95	3.38	7.86	-	87.18
3	20	600	15/1.2	64	4.03	7.28	-	84.72
4	20	600	100/1.57	12.5	3.54	6.97	-	86.58
5	60	200	15/1.24	66.1	8.87	8.87	-	66.37
6	60	200	100/1.55	12.33	5.82	8.74	-	77.93
7	60	600	15/1.07	56.83	10.03	9.34	-	61.97
8	60	600	100/1.38	11	4.25	6.87	-	83.9
9	40	400	15/2.16	114.7	4.89	8.10	-	80.85
10	40	400	100/1.38	11	4.16	7.1	-	84.23
1.1	20	200	15/4.43	173.7	6.62	7.2	75.05	66.0
1.2	20	200	100/4.6	42.76	4.6	7.11	79.21	76.37
1.3	20	600	15/2.71	106.4	6.33	7.13	76.3	67.49
1.4	20	600	100/-	-	6.13	7.13	82.2	68.5
1.6	60	200	100/4.92	28.97	6.46	8.16	75.01	66.82
1.8	60	600	100/4.21	24.76	12.72	9.42	59.62	34.67

1.10	40	400	100/2.72	16.03	5.44	7.33	77.55	72.06
2.3	20	600	15/1.84	29	10.78	7.13	68.7	60.51
2.5	60	200	15/-	-	13.47	8.8	63.7	54.14
2.9	40	400	15/4.63	82	9.12	8.02	72.1	70.29
3.1	20	200	100/2.66	25	7.07	7.0	77.7	77.3
1	20	600	100/2.45	18	7.17	6.91	76.1	71.16
2	20	600	100/2.03	14.57	12.25	6.88	66.3	48.4

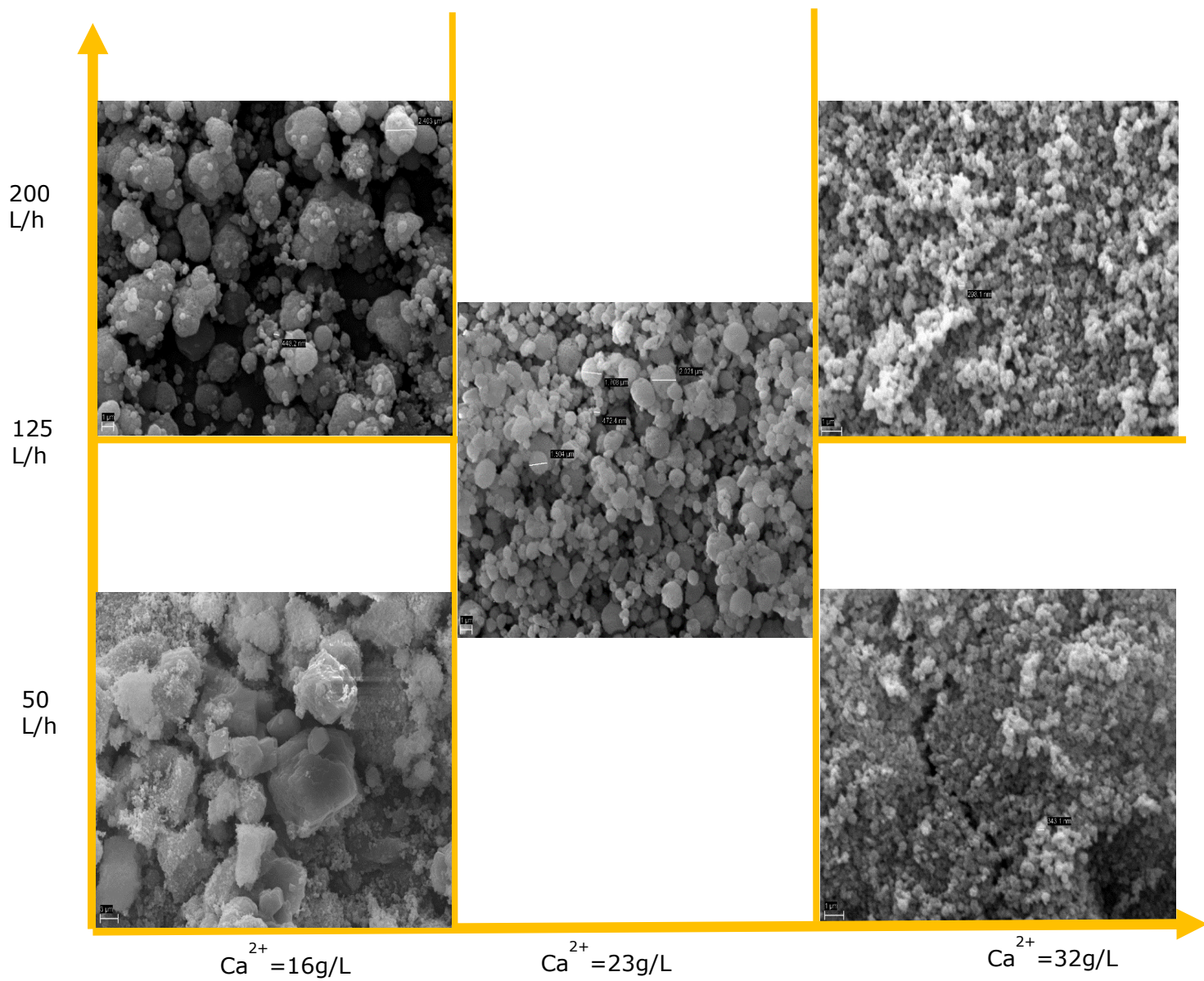
Tabel 12. Karboniseerimisprotsessi optimeerimise mõjurid ning tahke faasi (PCC) iseloomustus (siniselt märgistatud katsed on platootuhkade tulemused)

Katse nr.	Temp, °C	Rpm	CO ₂ , %	Eripind, m ² /g	d _{mediaan} , μm	d _{keskmine} , μm	Mode size, μm	E(karb), %
1	20	200	15	18.79	1.93	11.22	1.24	82.98
2	20	200	100	19.63	20.85	27.94	48.2	87.18
3	20	600	15	17.51	2.04	10.32	1.25	84.72
4	20	600	100	19.19	1.55	1.77	1.25	86.58
5	60	200	15	7.63	8.88	9.41	9.38	66.37

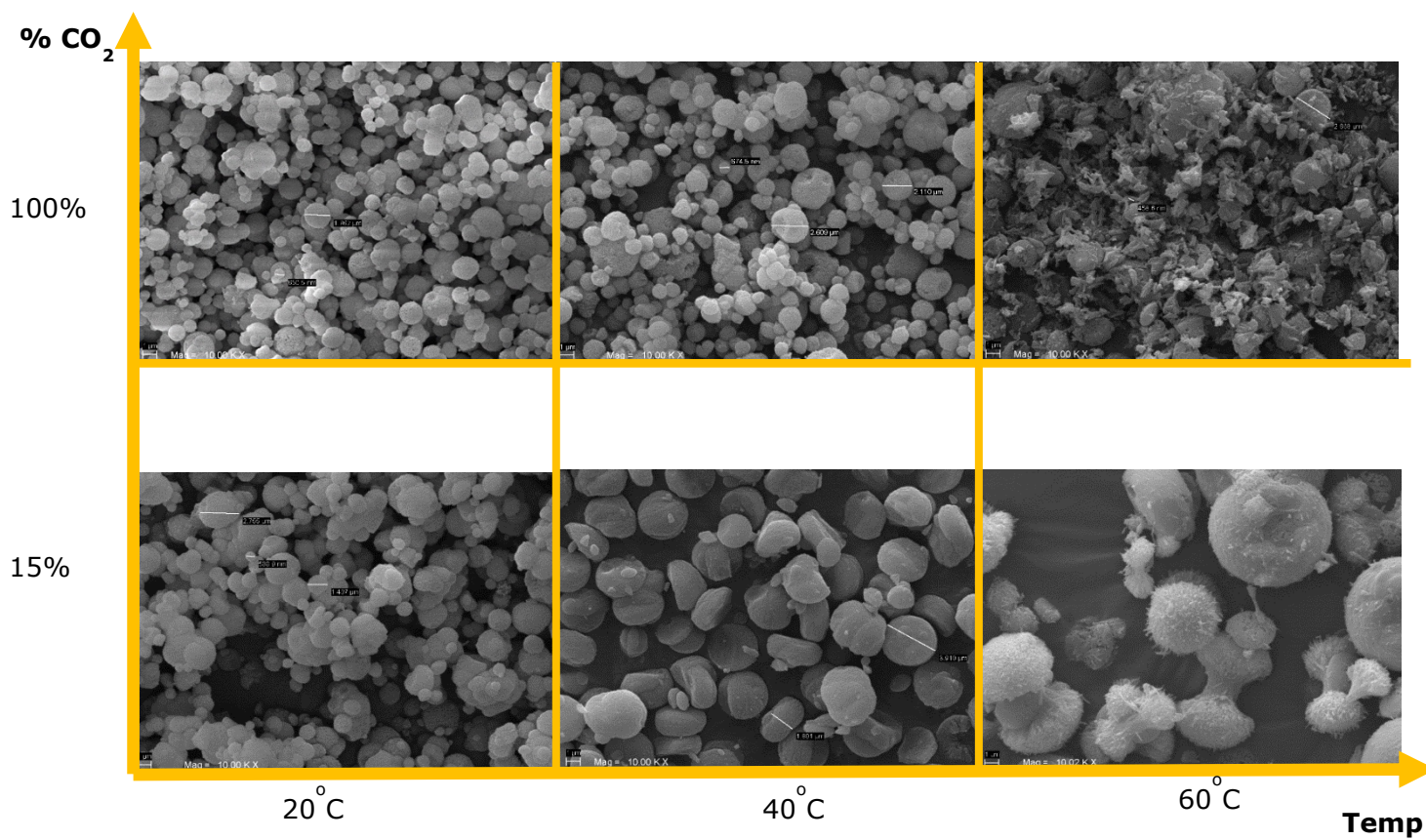
6	60	200	100	11.49	3.91	4.36	4.16	77.93
7	60	600	15	8.3	8.55	8.96	8.28	61.97
8	60	600	100	8.99	3.04	4.0	2.77	83.9
9	40	400	15	7.6	4.4	4.45	4.3	80.85
10	40	400	100	13.52	1.39	7.56	1.22	84.23
1.1	20	200	15	17.4	0.94	5.41	1.08	66.0
1.2	20	200	100	19.52	2.27	15.26	1.61	76.37
1.3	20	600	15	10.53	1.69	2.39	1.61	67.49
1.4	20	600	100	-	15.78	26.48	0.36	68.5
1.6	60	200	100	10.18	9.09	9.61	9.41	66.82
1.8	60	600	100	9.41	3.6	3.86	3.64	34.67

1.10	40	400	100	16.58	2.13	2.45	2.11	72.06
2.3	20	600	15	14.83	-	-	-	60.51
2.5	60	200	15	11.51	5.84	6.17	6.22	54.14
2.9	40	400	15	11.31	2.42	2.93	2.12	70.29
3.1	20	600	100	19.6	1.77	6.57	0.14	77.3
1	20	600	100	19.27	1.96	2.49	1.85	71.16
2	20	600	100	20.62	2.8	3.16	2.44	48.4

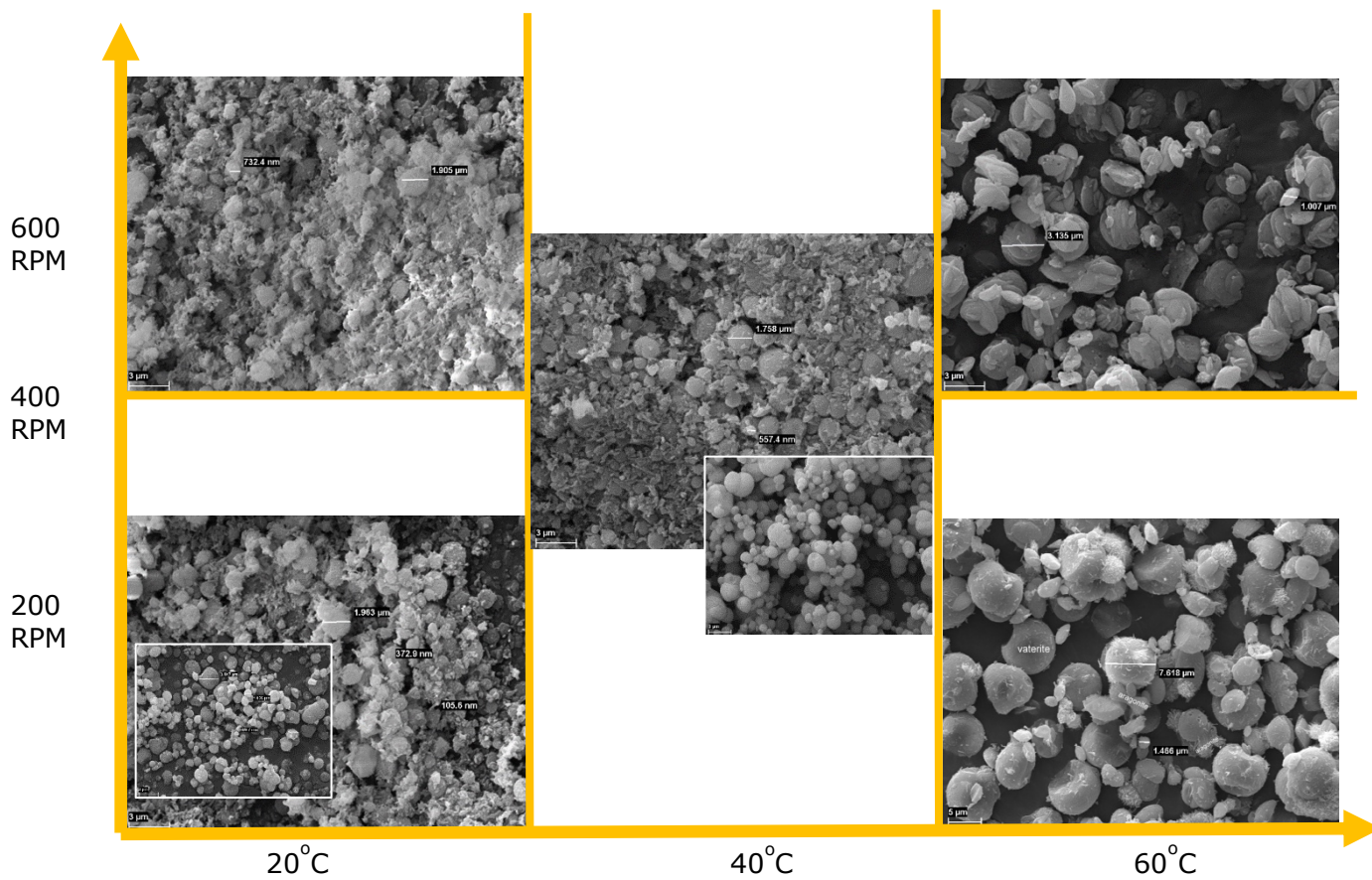
Tabelites 11. ja 12. on väljendatud karboniseerimisprotsessi optimeerimise mõju tahke faasi (PCC) sadestamisefektiivsusele ning produkti (PCC) iseloomustus. Täpsustavalt on punaseks tehtud katsed, kus karboniseerimisel kasutati barbooterit mulli suurusega 100-160 µm, teistel katsetel kasutati mulli suurust 16-40 µm. Tabelite lõpus on siniselt märgistatud katsed, eristamaks platootuhkade tulemusi värske tuha proovidest. Joonistel 9, 10 ja 11 on põlevkivipõhise PCC iseloomustused SEM-piltidena. Sõltuvalt karboniseerimise töötingimustest on tekkinud erineva kuju ning suurusega kaltsiumkarbonaadi agregaadid.



Joonis 9. Põlevkivituhapõhise PCC iseloomustus - tööparameetrite Ca²⁺ kontsentratsioon vedelas faasis ja gaasivoolukiiruse mõju



Joonis 10. Põlevkivi tuhapõhise PCC iseloomustus - tööparameetrite temperatuur ja CO₂ kontsentratsioon 100 L/h gaasivoolus mõju



Joonis 11. Põlevkivi tuhapõhise PCC iseloomustus - tööparameetrite temperatuur ja segamiskiirus (RPM) mõju. Katse toimus tingimustel 100% CO₂ 100 L/h gaasivoolus

Töötingimused nagu CO₂ kontsentratsioon, segamiskiirus, temperatuur mõjutavad ka osakeste suurust ja morfoloogiat. Vahetult pärast katseid olid filtreeritud osakesed vateriidi sfäärid ja kerakesed, suurusvahemikus 0.5 µm kuni 2.5 µm, mõnikord kaltsiidi osakesed (temperatuuril 20 °C, CO₂ 15–100%). Mõni tund hiljem filtreeritud osakesed olid nõrgalt moodustunud vateriidi sfäärid vormis suuruses 0.2–2 µm ning need kipuvad aglomeeruma. Segamiskiiruse kasvades kipuvad üksikosakesed vähenema. Töötemperatuuri tõusul 20- > 60°C-le ning madalamatel CO₂-kontsentratsioonide (15% CO₂) korral muutub ka morfoloogia – näiteks aragoniidist hantlid, keskmiselt 5–7 µm pikkused ja 2–3 µm laiused, esinevad sfeerulite ja suuremate klompidena. Viies töötemperatuuri tingimusi 20-lt 60°C-le aga kõrgematel CO₂ kontsentratsioonidel (100% CO₂) moodustuvad 1-4 µm asümmeetrilised vateriidiagregaadid koos peenemate määratlemata osakestega, mis võib olla aragoniit. Temperatuuri 40°C ning töötingimuste 400 p/min ja 15% CO₂ kontsentratsioon korral moodustuvad gaasifaasis 1-3 µm suurused vateriidi sfäärid ning kui muuta gaasi faasi kontsentratsiooni 100% CO₂-le, tekivad ka halvasti määratletud aragoniidi vardad.

Mullisuuruse mõju PCC osakeste suurusele jääb ebaselgeks. Väikeste osakeste aglomeratsioon sõltub peamiselt katseperioodi ja tsentrifugimise/filtreerimise vahelisest ajavahemikust.

Gaasi voolukiiruse (15% CO₂) suurendamine 100 l/h*L-lt 350 l/h*L-le ei andnud oodatud tulemusi ning karboniseerimise efektiivsus püsis madal (50-70%). PCC omadused on sarnased varasemate katsetega – temperatuuril 20–40 °C tekivad osakesed suurusega 0.5–2.5 µm.

Saadud PCC puhtust hinnati ICP analüüsiga, mis näitas, et toode sisaldas 98 - 99% CaCO₃, sõltuvalt tuhatüübist. Peamine lisand on anhüdriit/kips (0.3–1.6%) ning leidub ka ohtlike lisandeid nagu arseen (0.02-1.44 mg/kg).

Katsetulemuste ja arvutuste kohaselt: töötemperatuur peaks olema alla 40 °C; pöörlemiskiirus üle 400 p/min; CO₂ kontsentratsioon (80–100%) on tõhusam vastavalt karboniseerumise efektiivsusele ja viibeaajale; optimaalne Ca²⁺ ionide sisaldus ekstraheerimisel on 26-36 g/L, viimane mõjutab ka süsteemi pH-d ja viibeaega; väiksem mulli suurus annab väiksemad PCC osakesed ja suurendab karboniseerumise efektiivsust ning gaasi voolukiirus peaks jääma alla 200 l/h *L (optimaalne 100 l/h*L).

8. Tuhaväljade Ca-potentsiaali hindamine

Selle uuringu osa eesmärk oli tuvastada tuhaväljalt võetud puursüdamike proovide potentsiaal Ca-allikana PCC tootmiseks.

Keemilise analüüsi kohaselt varieerub vaba lubja (arvutatud Ca(OH)_2) sisaldus puuraugu proovides vahemikus 5-20%. Karbonaadisisaldus (arvutatud CaCO_3 kohta) kipub olema pealmistes kihtides suurem (18-37%) ja madalam sügavamates kihtides (4-12%). Portlandiidi kvantitatiivsed XRD tulemused korreleeruvad paremini madalama sügavusega proovide keemilise analüüsiga. Tulemused >33 m proovid kalduvad hälbima, ülehinnates portlandiidi sisaldust.

ICP

8.1 Puuraugu proovidest saadud ammooniumlahuste Ca^{2+} ionide ekstraheerimise -ja karboniseerimiskatsed.

Puuraugu proovide ekstraheerimiskatsed viidi läbi 2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ tingimustes, L/S = 5, viibimisaeg 1 tund toatemperatuuril. Karboniseerimiskatsed viidi läbi 1L LARA reaktoris tingimustes 100% CO_2 , gaasimahu kiirus 100L/h, segamiskiirus 600 p / min 20 °C juures ning tulemused on esitatud eelmises peatükis tabelites 12 ja 13.

Ca ekstraheerimise testid näitasid, et Ca kontsentratsioon (10–26 g/l) vedelfaasis ja Ca ekstraheerimise efektiivsus (22–41%) jäävad pärast ühte tsüklit samale tasemele kui värske põlevkivituhaga. Kaltsiumi ekstraheerimise efektiivsus kipub olema suurem sügavamate kihtide puursüdamiku proovide korral. Vedelfaasi pH-tase on sarnane värske põlevkivi tuhasüsteemidega (pH = 9.9-10.1), kuid elektrijuhtivus varieerub laias vahemikus (30-95 mS / cm), sõltuvalt ka Ca ekstraheerimisest. Puurauguproovide ekstraheerimisjäakide analüüs näitas, et peamine reaktiivne faas oli portlandiit, mis kadus täielikult pärast 1-tunnist ekstraheerimistesti 2 M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ lahusega. Teiste Ca-faaside reaktsioonivõime jääb ebaselgeks.

Puuraugu proovidel põhinevat PCC-d iseloomustas kõrge puhtus ~98% CaCO_3 ICP tulemuste põhjal. Peamine lisand on anhüdroit/kips. Tabelist 12 võib välja lugeda, et produkti iseloomustab osakeste suurus keskmiselt 0.5-2 μm . Puursüdamiku proovipõhise PCC osakeste eripind varieerus 19-21 m^2/g vahemikus.

JÄRELDUSED

Töös analüüsitud värske tuha proovide peamised Ca-komponendid on lubi = 17-26.4%, portlandiit = 1.4-6.0%, larniit = 7.0-13.9%. Kogu CaO sisaldus on 40-54%. Karbonaadid on Auvere elektriijaama tuhas osaliselt lagunemata, sisaldades 9.8-14.8% CaCO₃-i. Auvere lendtuhka iseloomustab peenfraktsiooni suur osakaal: osakeste keskmine suurus 25 µm ja BET SSA = 3-3.4 m²/g.

Ca²⁺ ekstraheerimist erinevatest põlevkivituhkadest ning ekstraheerimise efektiivsust mõjutavad tuha tüüp ning tööparameetrid. Põlevkivituhka testiti NH₄COOCH₃ põhises süsteemis. Tulemused näitasid, et Ca-kontsentratsioon vedelas faasis oli kõrgeim Auvere lendtuha puhul (27-32 g/l), Ca-ekstraheerimise efektiivsus (arvutatud kogu CaO-sisalduse järgi) oli 44-56% ning Ca-ekstraheerimise efektiivsus aktiivsel kaltsiumil (arvutatud CaOf ja C2S sisalduse järgi) oli 77-87%. Auvere LT + ÜT tuhasegu kaltsiumiooni ekstraheerimise efektiivsus oli samades tingimustes madalam - Eca(kogu) = 32%. kaltsium ionide ekstraheerimine sõltub lahusti tüübist ja kontsentratsioonist, L/S suhtest ning viibeajast. Lahusti kontsentratsiooni (0.4 → 2M) ja S/L (1/50 → 1/5) suurenemine suurendab Ca²⁺ ionide arvu. 2M NH₄COOCH₃ süsteemi puhul mõjutab ekstraheerimise efektiivsust peamiselt vedeliku ja tahke aine suhe ning töötemperatuur. Temperatuuri tõus 20°C → 75°C suurendab Ca²⁺ ionide ekstraheerimise efektiivsust. Kuigi enamuse saadaolevast Ca-st (vaba CaO kujul) reageerib esimestel minutitel on 0.17h viibeaeg piisav Ca-ekstraheerimiseks peenest Auvere lendtuhast. Ca-leostumise maksimeerimiseks ka jämedamast ning Ca-silikaate sisaldavast Auvere üldtuhast on soovitatav viibeaeg 0.5 tundi.

Karboniseerimise efektiivsust ning PCC kvaliteeti mõjutavad erinevad tööparameetrid nagu lahusti tüüp ja kontsentratsioon, Ca²⁺ ionide kontsentratsioon alglahuses, CO₂ kontsentratsioon gaasivoos, gaasi voolukiirus, segamiskiirus, mulli suurus ning temperatuur. Lahustid kontsentratsioonidega 0.4-1M ja L/S = 16-50 kasutamine Ca ekstraheerimisel annab vateriidi sfäärid ja kaltsiidiagregaadid. 2M NH₄COOCH₃ süsteemi korral on osakeste suurus 0.2-0.5 µm. Kuni 87% karboniseerimistõhusus saavutati optimaalsetel tingimustel, saades ühe ekstraheerimistsükliga 0.29 t PCC-d 1 t Auvere lendtuha ja üldtuha segu kohta. Madalam CO₂ kontsentratsioon, (15% CO₂ õhus), suurem mullide suurus ja kõrgemad temperatuurid toovad kaasa madalama efektiivsuse. Vahetult pärast katset filtreeritud produkti osakesed olid vateriitkuulid ja kerakesed, suurusvahemikus 0.5 µm kuni 2.5 µm, aeg-ajalt esinesid ka kaltsiidi osakesed. Mõni tund hiljem filtreeritud osakesed olid nõrgalt moodustunud 0.2-2.0 µm suurused vateriidi sfäärid, mis kipuvad aglomeeruma. Töötemperatuuri tõus 20->60°C-le madalamate CO₂-kontsentratsioonide korral muudab produkti morfoloogiat - tekivad aragoniidist hantlid, keskmiselt 5-7 µm pikkused ja 2-3 µm laiad. Töötemperatuuri

tõstmise temperatuurilt 20–60 °C suurema CO₂ kontsentratsiooni korral annab asümmeetrilisi vateriidi agregate ning peenemaid määratlemata osakesi, mis võib olla osaliselt aragoniit. Katsetulemuste ja arvutuste kohaselt peaks töötemperatuur olema alla 40 °C, pöörlemiskiirus üle 400 rpm ning CO₂ kontsentratsioon 80–100%. Optimaalne Ca²⁺ ionide sisaldus ekstraheerimisel on ~30 g/l, viimane mõjutab ka süsteemi pH-d ning viibeaeg. Väiksem mulli suurub annab väiksemad PCC osakesed ja suurendab karboniseerumise efektiivsust ning gaasi voolukiirus peaks jääma alla 200 l/h*L. ICP analüüs näitas, et sõltuvalt tuhatüübist oli toote puhtus 98–99%. Peamine ebapuhtuse lisand on anhüdriit/kips (0.3–1.6%).

KOKKUVÕTE

Antud magistritöös keskenduti nii värskest põlevkivituhast kui ka tuha ladestusväljalt võetud proovidega teostatud kaltsium Ca^{2+} iooni ekstraktsiooni ning sellele järgneva etapina karboniseerimisprotsessi uurimisele. Esimese etapina hinnati põlevkivituha kasutatavust ammooniumsooladel põhineva PCC tootmiseks ning optimeeriti Ca^{2+} ionide ekstraheerimise tööparameetreid. Erinevatel põlevkivituhkadel on erisugune mõju ekstraheerimise efektiivsusele. Järgmisena oli eesmärk optimeerida karboniseerimisprotsessi, hinnates töötingimuste mõju toote omadustele. Täpsemalt uuriti töötingimuste nagu solvendi kontsentratsiooni ja tahke-vedel suhte, Ca^{2+} kontsentratsiooni vedelfaasis, CO_2 stöhhiomeetrilise normi ja gaasivoolukiiruse mõju karboniseerimise efektiivsusele ning toote kvaliteedile. Katseseria parim karboniseerimise efektiivsus kuni 87% saavutati temperatuuril 20 °C, 200–600 p/min ja 100% CO_2 kontsentratsiooniga vedelas faasis. Antud tingimustel saadakse asümmeetrilisi vateriidi agregate ning peenemaid aragoniidi osakesi. Samuti töötingimused nagu CO_2 kontsentratsioon, segamiskiirus, temperatuur mõjutavad ka produkti osakeste suurust ja morfoloogiat. PCC puhtust hinnati kõrgeks, ICP analüüs näitas, et toode sisaldas sõltuvalt tuhatüübist 98 - 99% CaCO_3 -i. Peamine lisand on anhüdriit/kips (0.3–1.6%). PCC tootmiseks sobivad nii värsked põlevkivi tuhk kui ka tuhaväljalt pärit ladestunud tuhk. Eksperimendi tulemuste põhjal võiks 1 tonnist värskest põlevkivi tuhast saada umbes 0.4 tonni PCC-d.

SUMMARY

This master's thesis focused on the investigation of calcium Ca^{2+} ion extraction performed with samples taken from both fresh oil shale ash and ash deposit fields, and the carbonation process as a subsequent step. As a first step, the usability of oil shale ash for the production of ammonium salt-based PCC was evaluated and the Ca^{2+} ion extraction operating parameters were optimized. Different oil shale ashes have different effects on the extraction efficiency. Next, the goal was to optimize the carbonation process by assessing the effect of operating conditions on product properties. In particular, the effect of operating conditions such as solvent concentration and solid-liquid ratio, Ca^{2+} concentration in the liquid phase, CO_2 stoichiometric rate and gas flow rate on carbonation efficiency and product quality were investigated. The best carbonation efficiency of the test series was up to 87% at 20 °C, 200-600 rpm and 100% CO_2 in the liquid phase. Under these conditions, asymmetric vaterite aggregates and finer aragonite particles are obtained. Operating conditions such as CO_2 concentration, mixing speed, temperature also affect the particle size and morphology of the product. The purity of PCC was assessed as high, ICP analysis showed that the product contained 98-99% CaCO_3 depending on the ash type. The main impurity is anhydrite/gypsum (0.3-1.6%). Both fresh oil shale ash and ash deposited from the ash field are suitable for PCC production. Based on the results of the experiment, about 0.4 tons of PCC could be obtained from 1 ton of fresh oil shale ash.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1 A. Ots, Oil shale fuel combustion, Tallinn: Tallinn University of Technology, 2006.]
- [2 A. Teemusk, „Põlevkivikeemia ohtlikke jäätmeid saab taaskasutada,” *Eesti Loodus*, 2003.]
- [3 E. Jürs ja R. Enno, Eesti põlevkivi töötlemine, Kiviõli, Tallinn, 2015.]
- [4 R. Kuusik, M. Uibu, K. Kirsimäe, R. Mõtlep ja T. Meriste, „Open-air deposition of Estonian oil shale ash: formation, state of art, problems and prospects for the abatement of environmental impact,” *Oil Shale*, kd. 29, nr 4, pp. 376-403, 2012.]
- [5 E. Energia, „Eesti Energia aastaaruanne,” 2020.]
- [6 E. Häsänen, L. Aunela-Tapola, V. Kinnunen, L. K., A. Mehtonen, T. Salmikangas, J. Leskelä ja J. Loosaar, „Emission factors and annual emissions of bulk and trace elements from oil shale fueled power plants,” *The Science of the Total Environment*, kd. 198, pp. 1-12, 1997.]
- [7 R. Mõtlep, T. Sild, E. Puura ja K. Kirsimäe, „Composition, diagenetic transformation and alkalinity potential of oil shale ash sediments,” *Journal of Hazardous Materials*, kd. 184, pp. 567-573, 2010.]
- [8 M. M. Smadi ja H. R.H., „The use of oil shale ash in Portland cement concrete,” *Cement and Concrete Composites*, kd. 25, nr 1, pp. 43-50, 2003.]
- [9 H. I. Gomes, W. M. Mayes, M. Rogerson, S. D. I. ja I. T. Burke, „Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities,” *Cleaner Production*, kd. 112, nr 4, pp. 3571-3582, 2016.]
- [1 N. A. R. A. Hadi ja A. Monther, „Characterization and utilization of oil shale ash 0] mixed with granitic and marble wastes to produce lightweight bricks,” *Oil Shale*, kd. 35, nr 1, pp. 56-69, 2018.]
- [1 P. A. Ciullo, Industrial Minerals and Their Uses 1st Edition, 1996.]
- [1 I. Europe, „IMA Europe,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.ima-europe.eu/about-industrial-minerals/industrial-minerals-ima-europe/calcium-carbonate>. [Kasutatud 16 Aprill 2021].]
- [1 Roskill, „Ground and Precipitated Calcium Carbonate,” *Global Industry, Markets 3] and Outlook*, 2016.]
- [1 D. Song, C. Dong, A. Ragauskas ja Y. Deng, „Filler Modification with 4] Polysaccharides of Their Derivatives for Improved Paper Properties,” *Biobased Materials and Bioenergy*, kd. 3, nr 4, pp. 321-334, 2009.]
- [1 Z. Zulhan, „Iron and Steelmaking Slags: Are They Hazardous Waste?,” %1 ASEAN 5] *Iron and Steel Sustainability Forum*, Jakarta, 2013.]
- [1 J. W. Mullin, Crystallization 4th Edition, 2001.]
- [1 S. Eloneva, „Reduction of CO2 Emissions by Mineral Carbonation: Steelmaking 7] Slags as Raw Material with a Pure Calcium Carbonate End Product,” 2008.]
- [1 Reinste, „Reinste Nano Ventures,” [Võrgumaterjal]. Available: 8] [http://www.reinste.com/pdf/Nano%20Precipitated%20Calcium%20Carbonate%20\(NPCC\)%20for%20Plastic%20Industry.pdf](http://www.reinste.com/pdf/Nano%20Precipitated%20Calcium%20Carbonate%20(NPCC)%20for%20Plastic%20Industry.pdf). [Kasutatud 26 April 2021].]
- [1 J. Paltakari, Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, Espoo: Paperi ja Puu Oy 9] - PST Bookstore, 2009.]

- [2 R. Alen, Papermaking Science and Technology, Book 4: Papermaking Chemistry, 0] 2007.
- [2 M. Skrzypczak, M. Maurer ja T. Schmölder, „Process for the production of 1] precipitated calcium carbonate, precipitated calcium carbonate and uses thereof“. Patent EP2723819A1, 27 Detsember 2012.
- [2 S. Eloneva, E.-M. Puheloinen, J. Kanerva ja A. Ekroos, „Co-utilisation of CO₂ and 2] steelmaking slags for production of pure CaCO₃ - Legislative issues,“ *Cleaner Production*, kd. 18, nr 18, pp. 1833-1839, 2010.
- [2 O. Velts, M. Uibu, J. Kallas ja R. Kuusik, „Waste oil shale ash as a novel source of 3] calcium for precipitated calcium carbonate: Carbonation mechanism, modeling, and product characterization,“ *Journal of Hazardous Materials*, kd. 195, 2011.
- [2 O. Velts, „Oil Shale Ash as a Source of Calcium for Calcium Carbonate: Process 4] Feasibility, Mechanism and Modeling,“ TUT Press, Tallinn, 2011.
- [2 C. M. Sundermann, „Core,“ 25 11 2016. [Vörgumaterjal]. Available: 5] <https://core.ac.uk/download/pdf/80722775.pdf>. [Kasutatud 23 Aprill 2021].
- [2 Keskkonnaministeerium, „Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuring,“ 2019. 6]
- [2 K. Leben, „Long-term diagenetic transformation and carbon sequestration 7] potential of Ca-rich oil shale ash waste deposit sediments,“ University of Tartu Press, Tartu, 2021.
- [2 R. Kohli ja M. K.L, Developments in Surface Contamination and Cleaning, Elsevier, 8] 2019.
- [2 T. Scientific, „ThermoFisher Scientific,“ 28 1 2020. [Vörgumaterjal]. Available: 9] <https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/>. [Kasutatud 24 Mai 2021].
- [3 R. University, „Radboud University,“ 2021. [Vörgumaterjal]. Available: 0] <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-ms/>. [Kasutatud 24 Mai 2021].
- [3 D. Stokes, Principles and Practice of Variable Pressure / Environmental Scanning 1] Electron Microscopy (VP-ESEM), Wiley, 2008.
- [3 A. Jillavenkatesa, L.-S. H. Lum ja S. Dapkunas, „Recommended Practice Guide: 2] Particle Size Characterization,“ NIST, Kd-d. %1/%2960-1, 2001.
- [3 H.-P. Mattila ja R. Zevenhoven, „Design of a continuous process setup for 3] precipitated calcium carbonate production from steel converter slag,“ *ChemSusChem*, kd. 7, nr 903-9013, 2014.
- [3 E. Energia, V. Keemia Grupp ja T. Virumaa Kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus, 4] Eesti põlevkivitööstuse aastaraamat 2018, 2018.
- [3 H.-P. Mattila ja R. Zevenhoven, „Production of Precipitated Calcium Carbonate 5] from Steel Converter Slag and Other Calcium Containing Industrial Wastes and Residues,“ *Advances in Inorganic Chemistry*, kd. 66, pp. 347-384, 2014.

LISAD



Loksuti GFL 3025



LARA reaktor



Kelvin 1042



Horiba LA950