



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Ehituse ja arhitektuuri instituut

## **PÕLEVKIVITUHAST GEOPOLÜMEERSE SEGU SOBILIKKUS TÄNAVAKIVIDE VALMISTAMISEKS**

### **SUITABILITY OF USING GEOPOLYMER MIXTURE OF OIL SHALE ASH FOR THE PAVING STONES PRODUCTION**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Marko Ehrlich

Üliõpilaskood 192127 EAXM

Juhendaja: Sven Sillamäe, Kristjan Lill

Tallinn 2021

*(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.

"....." ..... 2021

Autor: .....

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"....." ..... 2021

Juhendaja: .....

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....." .....2021

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ nimi ja allkiri /

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

Mina Marko Ehrlich (sünnikuupäev: 20.06.1994)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
PÕLEVKIVITUHAST GEOPOLÜMEERSE SEGU SOBILIKKUS TÄNAVAKIVIDE  
VALMISTAMISEKS,

mille juhendajad on Sven Sillamäe ja Kristjan Lill,

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.

---

<sup>1</sup>*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

\_\_\_\_\_ (allkiri)

\_\_\_\_\_ (kuupäev)

# Ehituse ja arhitektuuri instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Marko Ehrlich, 192127 EAXM..... (nimi, üliõpilaskood)

Õppekava, peeriala: EAXM15 Hooned ja rajatised (peeriala teede- ja sillaehitus  
.....(kood ja nimetus)

**Juhendaja(d):** Sven Sillamäe, projektijuht (amet, nimi, telefon)

Kristjan Lill, doktorant (amet, nimi)

**Konsultant:** Viiu Sillaste, professor (nimi, amet)

..... (ettevõtte, telefon, e-post)

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) Põlevkivituhast geopolümeerse segu sobilikkus tänavakivide valmistamiseks

(inglise keeles) Suitability of using geopolymer mixture of oil shale ash for the paving stones production

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Põlevkivi põletamisel tekkinud põlevkivituhale kasutuse leidmine
2. Põlevkivituhast geopolümeeri valmistamine, põlevkivituha ja täitematerjalidest lisanditega geopolümeer segued valmistamine
3. Geopolümeerist katsekehade tugevuste mõõtmine, saadud tulemuste analüüsimine ning seguomaduste parandamine

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Katsekehade valmistamine	30.03.21
2.	Katsekehade tugevusnäitajate mõõtmine	30.04.21
3.	Katsekehade valmistamisel segukoostise analüüsimine ja seguretseptide koostise parandamine	06.05.21
4.	Tulemuste analüüs, kokkuvõtte, soovitus edasiseks tegevuseks, töö vormistamine	20.05.21.

**Töö keel:** Eesti

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** "24."mai 2021a

**Üliõpilane:** ..... ".....".....2021a  
/allkiri/

**Juhendaja:** ..... ".....".....2021a

/allkiri/

**Konsultant:** ..... ".....".....2021a

/allkiri/

**Programmijuht:** ..... ".....".....2021a

/allkiri/

# SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	8
1. PÕLEVKIVI NING PÕLEVKIVITUHK.....	10
1.1 Põlevkivi .....	10
1.2 Põlevkivituhk.....	11
1.3 Kasutatava põlevkivituha keemilised omadused .....	13
2. DESINTEGRAATORIS JAHVATATUD PÕLEVKIVITUHA TERASTIKULINE KOOSTIS .	18
3. GEOPOLÜMEER .....	20
3.1 Geopolümeeri koostis ning selle tekkimise võimalus .....	21
3.2 Geopolümeeri valmistamise teoreetilised eeldused võrreldes lõputöös olevate katsetega.....	25
4. KATSED .....	27
4.1 Valmistatavate segude eesmärk ja võrdlus varasemaga .....	28
4.2 Esimese etapi katsed .....	32
4.2.1 Segude valmistamine.....	32
4.2.2 Tulemused .....	34
4.3 Teise etapi katsed .....	38
4.3.1 Segude valmistamine.....	38
4.3.2 Tulemused .....	39
4.4 Kolmanda etapi katsed .....	43
4.4.1 Segude valmistamine.....	43
4.4.2 Tulemused .....	45
4.5 Neljanda etapi katsed .....	48
4.5.1 Segude valmistamine.....	48
4.5.2 Tulemused .....	51
4.6 Viienda etapi katsed .....	54
4.6.1 Segude valmistamine.....	54
4.6.2 Tulemused .....	56
4.7 Kuuenda etapi katsed .....	59
4.7.1 Segude valmistamine.....	59
4.7.2 Tulemused .....	61
4.8 Seitsmenda etapi katsed .....	64
4.8.1 Segude valmistamine.....	64
4.8.2 Tulemused .....	66
4.9 Etappide võrdlus ja analüüs.....	69
KOKKUVÕTE .....	73
SUMMARY.....	76

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....79

## SISSEJUHATUS

Eestis põhiline energia tootmine toimub põlevkivist. Põlevkivitööstustes tekib aasta jooksul umbes 20 miljonit tonni kõrvalsaadusi. 2017. aastal tekkis elektrijaamades 9,23 miljonit tonni tuhka ning kaevandatud mäemassist jäi pärast rikastamist üle 6,26 miljonit tonni aherainet, milleks on lubjakivi. Statistikaameti andmetel oli 2019 aastal põlevkivi osakaal 56,8% kogu toodetud energia hulgast. Lisaks põlevkivile toodetakse elektrienergiat ka tuuleparkides tuulegeneraatoritega, hüdroenergiat, elektrienergiat jäätmekütusest ning näiteks ka turbast. Kuna põlevkivi osakaal on kõige mahukam ning põlevkivist tekib põletamisel jääkprodukt põlevkivituhk, mis asetseb Ida-Virumaal suurte tuhamägedena ning millele ei leidu hetkel suures mahus otsest kasutust. [1]

Põlevkivituhka kasutatakse näiteks põllumajanduses väetisena, sisaldades üht makroväetiste komponenti kaaliumit, teiseks on põlevkivituhk ka muldade happesuse neutraliseerija, mis loob taimedele paremad kasvutingimused ja suurendab põldude saagikust. Ehitusmaterjalide tootmises kasutatakse põlevkivituhka ühe koostisosana, näiteks kergplokkide valmistamisel. Tuha põhjal valminud materjal takistab süsihappegaasi pääsemist puuraukudest ning tänu sellele on võimalik põlevkivituhka kasutada nafta- ja gaasimaardlate sulgemisel. Tuhka ühe komponendina võib kasutada teede ning platside alla kuuluva kihina, olgu siis stabiliseerimisel või alusehitusel. [2]

Lõputöö eesmärk on leida lahendust põlevkivituhale, valmistades sellest analoogselt betoonile sarnast segu, mis võimaldaks asendada teedehituses kasutatavaid tänavakive ning äärekive. Segu valmistamisel kasutatakse põlevkivituhka täitematerjalina ning leeliselise lahuse segu, kus materjalide omavahelisel segamisel tekkiva reaktsiooni mõjul valmiks tahke katsekeha, mis omaks häid tugevusnäitajaid. Põlevkivituhka koostises on leelismetallide ja leelismuldmetallide okside, mis niiskuse toimel moodustavad leeliseid. Nende keemiliste omaduste kasutamine on ka aluseks geopolümeeride valmistamisel.

Lõputöö autor on varasemalt juba antud teemat käsitleanud ning sellest on valminud bakalaureuse õppe lõputöö „Geopolümeeri kasutusvõimalused teedehituses“. Varasemas lõputöös lõputöö autor proovis valmistada katsekehasid, eesmärgiga valmistada geopolümeeri põlevkivituhast, leida optimaalsemaid segusid, mis oleksid võimalikult suurte tugevusnäitajatega. Valminud katsekehadel viidi läbi survetugevuse mõõtmised ning läbi selle määrati tugevamad segureseptid.

Lähtuvalt varasematest tulemustest on aluseks võetud kõige paremad segureseptid ning eesmärk oleks jätkata katsete läbiviimist põhinedes varasematele andmetele ning



optimeerides erinevaid seguretsepte, püüdes leida veelgi optimaalsemad ja tugevamad segud, millest oleks võimalik valmistada tänava- ning äärekive. Katsete valmistamine ja sobivate seguretseptide leidmine on pikk ja aeganõudev protsess. Varasemas lõputöös oli põhirõhk esmaste seguretseptide leidmisel, kas geopolümeeril põhinev skelett on võimalik tekkima, mis sellega juhtub ning milline on sellest tulenev produkt.

Varasemalt läbiviidud põlevkivituhale põhinevad segud ning katsed olid valmistatud keevkivikateldest pärit lendtuhast. Antud lõputöös keskendutakse samuti põlevkivituhale mis on pärit keevkivikateldest, vältimaks katse tulemuste erinevust.

Lõputöökse vajaminevad katsed viiakse läbi TalTechi laborites. Katsekehade ja segude valmistamine toimub TalTech vastvalminud teedelaboris, autoklaavimine TalTech loodusteaduste majas, survetugevuste mõõtmised TalTech peamajas ning külmakindluse määramine Teede Tehnokeskuses.

# 1. PÕLEVKIVI NING PÕLEVKIVITUHK

## 1.1 Põlevkivi

Eesti Energia kaevandab põlevkivi kahes kaevanduses. Põlevkivi kaevandamine toimub Estonia allmaakaevanduses ning Narva karjääris ning tulenevalt pikaajalisest kogemusest väärindatakse põlevkivi tõhusamalt kui kunagi varem. Suurim põlevkivivaru on Eesti põlevkivimaardlas, mis on ligikaudu 4700 miljonit tonni, millest aktiivne tarbevaru moodustab 970 miljonit tonni. [3] [4]

Põlevkivi on kahtlemata meie olulisim maapõue rikkus. Põlevkivi on kivim, milles on sedavõrd palju energiarikast orgaanilist ainet, mistõttu põlevkivi põleb. Tekkinud on ta mere või järve põhjas vetikate rikka muda settimisel basseini põhja, kus mineraalseid aineid ei ole liiga palju, et see hoopis ära summutada. Tegemist on segakivimiga, mis koosneb kolmest süngeneetiliselt tekkinud põhikomponendist: orgaanilisest, karbonaatsest ja terrigeensest materjalist. Viimased kaks, karbonaatne ning terrigeenne, moodustavad kivimi mineraalse osa. Nende komponentide sisaldus võib kõikuda laiades piirides, sõltuvalt kihist ja maardla piirkonnast. Kihiti vaheldub tavapäraste, orgaanikavabade lubjakivikihtidega. Tekkinud on ta peamiselt mikroskoopiliste vetikate jäänustest, mis koosnesid suhteliselt püsivast rakuainest ning merepõhja sattunud allusid vaid vähesel määral lagunemisprotsessidele. Mere osa, kus toimus meie põlevkivi ehk kukersiidi intensiivseim kuhjumine, oli kõikide sel ajal elanud loomarühmade elutegevuseks väga soodne. [5] [6]

Kukersiiti ehk põlevkivi esineb lubjakivi vahekihtidena ning sisaldab lisaks orgaanilisele ainele ka karbonaatset ja savikas terrigeenset mineraalset osa. Kukruse lademe paksus on 18-22 meetrit ja selle moodustuvad põhiosas dolomiidistunud ja savikad lubjakivid, milles esineb 18-20 kukersiidikihti. Lisaks leidub kukersiidi kihtides muguljaid lubjakivi läätsi. Kukersiidis leiduv karbonaatne mineraal on peamiselt kaltsiit koos terrigeense lisandiga, kuid vähesel määral võib esineda ka dolomiiti. [4]

Orgaanilise aine sisaldus kukersiidis jääb vahemikku 10-65% ja karbonaatse materjali sisaldus vahemikku 15-70%, sealhulgas karbonaatide sisaldus 20-45% ja purdmaterjali sisaldus 20-40%. Karbonaatse materjali hulga suurenedes väheneb kerogeeni sisaldus. Kukersiidi kerogeeni iseloomulikuks omaduseks on suur hapniku sisaldus. Mida suurem on hapnikusisaldus, seda väiksem tema kütteväärtus, kuna orgaaniline aine on juba oksüdeerunud. Lämmastiku sisaldus kerogeenis on madal, samas esineb märgatavalt kloori. Kukersiidi mineraalse osa keemilis-mineraloogiline koostis on suhteliselt püsiv, sõltumata kihindist ja selle asukohast. Orgaanilise ja mineraalse osa omavaheline

vahekord sõltub peale geoloogiliste tegurite ka põlevkivi kaevandamise tehnoloogiast ja rikastamisest, mistõttu võib kaevandatud põlevkivi koostis varieeruda üsnagi suurtes piirides. [4]

Põlevkivi kohta võib öelda, et ta on kehva kivisöe või väga tuharikka kivisöe vähem energiarikkam kaaslane. Põlevkivi on väga tuharikas, palju tuharikkam kui seda on kivisüsi, temas on orgaanilise aine sisaldus on väiksem ja seetõttu on ta raske kütus ning raske tooreaine. Põlevkivi on üldiselt musta või pruuni värvi. Eestis jääb põlevkivi värv enamasti kollakaspruuniks. Olemuselt on ta tüüpiline settekivim, mis koosneb umbes 50% ulatuses põlevast fossiliseerunud orgaanilisest ainest ja savi- ning lubiaine lisandist. [6]

Põlevkivi kütteväärtus on vähemalt 4,9-11,3 MJ/kg (1200-2700 kcal/kg) ehk kütuse eripõlemissoojus ühe massi- või mahuühiku kohta kütuse täielikul põlemisel eralduv soojushulk, mis omakorda iseloomustab kütuse põletamisel saadavat maksimaalselt energiahulka. [7]

## 1.2 Põlevkivituhk

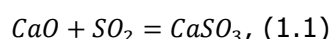
Põlevkivi tekkimisel umbes 450 miljonit aastat tagasi settis koos orgaanilise aine kerogeeniga nii karbonaatset materjali, kui ka liiva ja savi, mis tõttu ei ole põlevkivi puhas kütus. Pealegi läheb koos põlevkiviga ahju ka seda ümbritsevat lubjakivi. Seetõttu tekib põlevkivi põletamisel elektrijaamades ja õlitootmisel suur hulk jäätmeid. [8]

Ühe tonni põlevkivi põletamisel tekib 450 kilogrammi tuhka, millega pole peaaegu midagi peale hakata. Eestis tekib aastas umbes seitse kuni kaheksa miljonit tonni põlevkivituhka, millest taaskasutusse läheb umbes viis protsenti. [9]

Eestis on kolm erinevat põlevkivi põletamise tehnoloogiat. Antud lõputöös keskendutakse keevkihtkatelde tuhkaadele, kuna need on keskkonnasõbralikumad. Keevkihtkatelde põletamisel tekkinud tuhale CFB, mis tähendab *circulating fluidized bed combustion*, omapäraks on koldest lahkuva põlemisgaasi ja tuhaosakeste suundumine separaatorisse, kust mõõtmelt ja massilt suuremad tuhaosakesed välja separeeritakse ja koldesse tagasi suunatakse, luues tahkefaasi ringluskontuuri, kus esineb tasakaal koldesse antava kütuse ja ringleva tuha vahel, mis tagatakse osakeste pideva väljumisega separaatorist ja põhjatuhana koldest. Põlevkivi keevkihtpõletamisel seotakse väävel täielikult tuhaga ja seetõttu vääveldioksiidi põlemisgaasis põhiliselt puudub. Samuti puudub vajadus lisada väävli sidumiseks absorbenti ning gaasi

katlavälisteks väävlist puhastamiseks. Põhjuseks on kaltsiumi ja väävli suur moolsuhe vahemikus 8-10, põlevkivis ja karbonaatmineraalide termilisel lagunemisel tekkiv vaba lubi, mis on aktiivne väävli siduja, muutes keevkihtpõletamise eelistatumaks tolmpõletamisega võrreldes. Märgatavad erinevused võrreldes põlevkivi tolmpõletamisel esinevate protsessidega avalduvad peamiselt kolde temperatuuris ja tuhaosakeste fraktsioonkoostises ning omadustes. [10]

Tekkinud sool on lahustumatu ning seob vääveldioksiidi minnes tuha koostisesse, näidatud võrrandiga (1.1).



Keevkihtkatelde kasutuselevõtt on toonud suurima muutuse õhuemissioonide osas, kus mõningate heitmete väärtused on vähenenud võrreldes tolmpõletustehnoloogiaga mõnel juhul isegi 3000 kordselt. SO<sub>2</sub> emissioon tolmpõletuskateldel oli sõltuvana kasutatava põlevkivi omadustest 2000-3000 mg/Nm<sub>3</sub>, siis keevkihtkateldel on vastav näitaja 0-30 mg/Nm<sub>3</sub> kus kuivad gaasid, taandatud 6% O<sub>2</sub> juurde. Muutused on ka tekkivate tuhade keemilises ja mineraloogilises koostises. Selle üheks suuremaks põhjuseks on erinevad temperatuurid, kuid oma rolli mängivad siiski ka kiirused ja kütuse granulomeetria. Tsirkuleeriva keevkihiga katlas on koldetemperatuurid 800-900 °C, võrreldes tolmpõletustehnoloogial töötava katlaga, kus temperatuurid on 1300-1400 °C. [4]

Lisaks on proovitud kasutada ka keerispõletamistehnoloogiat, mis pidi lisaks väävli emissioonide vähendamisele tõstma ka katla kasutegurit 2-3%. Soovitud edu siiski ei saavutanud oodatud tulemusi väävliemissioonide vähenemise osas ning sellesse enam ei panustatud ning arendatakse edasi tsirkuleerivat keevkihtpõletustehnoloogiat. Täna on Eestis kolm ettevõtet, mille viies soojuselektrijaamas põletatakse põlevkivi ja/või põlevkiviõli tootmisel tekkivat uttegaasi elektri- ja soojusenergia tootmiseks. [4]

Võrreldes kivisöe- ja ligniidielektrijaamadega on põlevkivienergeetikas tekkiv tuhakogus ühe toodetud energiaühiku kohta vähemalt 1,5 kuni 5 korda suurem. Valdav osa tuhast ladestatakse elektrijaamade läheduses paiknevatele tuhaladestusaladele ehk tuhaväljadele. Arvestades Eesti rahvaarvuga, ladestatakse igal aastal Eestis ühe inimese kohta enam kui 5 tonni tuhajäätmeid. Kuna tekkivat tuhka taaskasutatakse äärmiselt vähe, teeb see Eestist jäätmete tekitamise osas inimese kohta kahetsusväärset liidri kogu maailmas. Asja positiivne külg on see, et tänu Tartu Ülikoolile ning Tallinna Tehnikaülikooli tehtud uuringutele, ei loeta enam põlevkivituhkasid ohtlikeks jäätmeteks. Põhjalik uuring kinnitas, et põlevkivituhad on samasuguste omadustega

nagu kivisöetuhad, mistõttu pole põhjust neid eraldiseisvalt ohtlikeks jäätmeteks liigitada. [4] [11]

Hoolimata asjaolust, et põlevkivituhad ei kuulu enam ohtlike jäätmete kategooriasse, ei tasu ignoreerida fakti, et endiselt koguneb põlevkivituhka aastas miljoneid ja miljoneid tonne ning materjalil pole kasutust. Seetõttu tundubki lõputöö autorile otstarbekas leida kasutusviis põlevkivituhale suuremal määral, kui seda on tänini.

Klassikalise tänavakivi Kartano 1 ruutmeetri valmistamiseks läheks vaja 79 kg põlevkivituhka ning ühe sõidutee äärekivi valmistamiseks kuluks 34 kg põlevkivituhka lähtuvalt lõputöös tehtud katsekehadele.

Kümne tuhande kilomeetri äärekivi valmistamiseks kuluks 425 tonni põlevkivituhka ning kümne tuhande ruutmeetri tänavakivi valmistamiseks kuluks 790 tonni põlevkivituhka, mis ei ole küll võrreldav tekkiva põlevkivituhaga kogusega, aga aitaks vähendada natukenegi ladustatavad põlevkivituhaga kogust. Samuti on kasutatavate materjalide kogus sõltuvuses teedeehituslikest mahtudest ning sobiva seguretsepti leidmise juures ei ole välistatud ka tarnimine välismaale toodete kujul.

### **1.3 Kasutatava põlevkivituhaga keemilised omadused**

Lõputöös kasutatava põlevkivituhaga keemiliste ja mineraalsete omaduste teada saamiseks viidi läbi Tartu Ülikooli ökoloogia ja maateaduste instituudi geoloogia osakonnas röntgendifraktsiooni XRD ja röntgenfluoresents XRF uuring. Röntgenfluoresents analüüs teostati Li-tetraboraadi sulandpreparaatidest. Kuumutuskadu määrati 950 °C juures 2 tundi. [12]

Käesolevas lõputöös kasutatud põlevkivituhk erines varasemalt kasutatud põlevkivituhast oma keemiliste ja mineraalsete omaduste poolest. Lõputöös kasutatud tuha keemiliste ainete mineraalne koostis on toodud tabelis (Tabel 1.1).

Tabel 1.1 Kasutatava põlevkivituha kristalliliste ainete mineraalne koostis [12]

	TTK-pk-tuhk, wt%
kvarts	20.2
K-päevakivi	15.5
vilk	4.3
kaltsiit	7.7
lubi	10.8
periklaas	5.9
anhüdriit	14.7
C2S	8.1
akermaniit	8.3
merviniit	2.5
hematiit	2.1

Kasutatava põlevkivituha keemiline koostis on toodud välja tabelis (Tabel1.2).

Tabel 1.2 Kasutatava põlevkivituha keemiline koostis [12]

wt%	TTK-pk-tuhk
SiO <sub>2</sub>	33.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.59
MnO	0.042
TiO <sub>2</sub>	0.452
CaO	31.61
MgO	5.67
Na <sub>2</sub> O	0.12
K <sub>2</sub> O	3.87
SO <sub>3</sub>	8.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.157
L.O.I. 950 °C	3.58
ppm	
Ba	227
Sr	238

Varasema lõputöö puhul kasutati erineva koostisega põlevkivituha, täpsemalt põlevkivituha CFB TTK. Töö ülesandeks oli uuritavate tuhaproovide keemilise koostise määramine ning struktuurne iseloomustamine võrdluses samade tuhaliikide proovidega varasemast perioodist. TalTechi toodi tuhad jaanuari alguses 2019 aastal ning Tallinna Tehnikakõrgkooli veebruari keskel 2019 aastal. Uurimisobjektiks olid Eesti Energia kontsernis tekkivad tuhaliigid CFB katla elektrifiltituhk ja tolmpõletuskatelde väävlipüüdmissesadmes tekkiv tuhk. [13]

Analüüsimetoodikaks kasutati XRF analüüsi TalTechi Energiatehnoloogia instituudi katselaboris WDXRF ehk lainepikkusdispersiivne röntgenfluoresents analüsaatorit, TC ja TIC sisaldus määrati TC analüsaatoril Eltra CS 580 Carbon Sulfur Determinatoriga, vaba CaO määrati etüleenglükoolmeetodil ning BET eripind määrati seadmel Sorptometer KELVIN 1042, Costech Microanalytical SC. [13]

XRF analüüsi tulemused uuritud tuhaliikidel CFB on makrokomponentide sisalduselt suhteliselt sarnased, sisaldades vastavalt 32-39 % üldist CaO-d, 29-37 % SiO<sub>2</sub>, 6-8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-4 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja 4-5 % MgO, näidatud tabelis (Tabel 1.3). Seejuures on SiO<sub>2</sub> sisaldus kõrgem CFB tuhkades. CFB tuha väävlisisaldus (üldine SO<sub>3</sub>) jääb 4,70-5,03 % piiresse. Kuumutuskadu LOI 920 °C juures jääb 4-6 % piiresse, kajastades peamiselt lagunemata karbonaatide osakaalu proovis. Sama tüübi tuhaproovid on koostiselt väga sarnased. [13]

Tabel 1.3 Tuhaproovide keemiline koostis XRF analüüsi baasil. [13]

CFB TTK	
<b>wt%</b>	
SiO <sub>2</sub>	37,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,13
TiO <sub>2</sub>	0,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00
MnO	0,04
CaO	31,86
MgO	4,88
Na <sub>2</sub> O	0,44
K <sub>2</sub> O	3,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18
SO <sub>3</sub>	5,03
LOI	4,13

TC, TIC ja vaba CaO analüüsi tulemused olid, et CFB tuhka iseloomustab võrdlemisi madal karbonaatide sisaldus (mineraalne CO<sub>2</sub> = 3,3-3,8 %) ning vastavalt suhteliselt kõrge lubjasisaldus (7,7-12,2 %, Tabel 1.4), seejuures on vaba lubja sisaldus kõrgem CFB tuha proovidel (11-12 %). Arvutuslik orgaanilise süsiniku sisaldus (TOC) jääb määramisvea piiresse. [13]

Tabel 1.4 Tuhaproovide vaba lubja (CaO<sup>free</sup> ning süsinikuvormide (TC - total carbon, TIC - total inorganic carbon, TOC - total organic carbon). [13]

CFB TTK	
<b>wt%</b>	
CaO <sup>free</sup>	10,87
TC	0,9450
TIC/mineraalne CO <sub>2</sub>	0,9038/3,31
TOC (TC-TIC)	0,04

Bet SSA analüüsi tulemused näitavad, et CFB tuhkade eripind on BET SSA 3,42-3,72 m<sup>2</sup> /g (Tabel 1.5). [13]

Tabel 1.5 Tuhaproovide BET eripind. [13]

CFB TTK	
<b>m<sup>2</sup>/g%</b>	
<b>BET SSA</b>	<b>3,42</b>

Aastate lõikes esineb tuhade koostise ning BET eripinna osas nii kütuse koostisest kui põletusrežiimide parameetritest tingitud varieeruvusi, vastavad analüüsitud proovid seda tüüpi tuhade tüüpparameetritele. Uuritud tuhaliigid sisaldavad makrokomponentidest 32-39% üldist CaO-d, 29-37% SiO<sub>2</sub>, 6-8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja 4-5% MgO. CFB 1. välja elektrifiltrituhka iseloomustab võrdlemisi madal karbonaatide sisaldus (mineraalne CO<sub>2</sub> = 3,3-3,8%) ning vastavalt suhteliselt kõrge lubjasisaldus (7,7-12,2%), seejuures on vaba lubja sisaldus kõrgem CFB tuha proovidel (11-12%). Sama tüüpi tuhaproovid on koostiselt ja omadustelt väga sarnased. [13]

Kui uurida lähemalt kahe kasutatava põlevkivituha keemilisi omadusi, mis on toodud tabelis (Tabel 1.6), siis suuri erinevusi märgatavalt ei esine.

Tabel 1.6 Vasakul kasutatava põlevkivituha keemilised omadused, paremal varasemalt kasutatud põlevkivituha keemilised omadused [12] [13]

wt%	TTK-pk-tuhk	wt%	CFB TTK
SiO <sub>2</sub>	33.43	SiO <sub>2</sub>	37,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.59	TiO <sub>2</sub>	0,45
MnO	0.042	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00
TiO <sub>2</sub>	0.452	MnO	0,04
CaO	31.61	CaO	31,86
MgO	5.67	MgO	4,88
Na <sub>2</sub> O	0.12	Na <sub>2</sub> O	0,44
K <sub>2</sub> O	3.87	K <sub>2</sub> O	3,40
SO <sub>3</sub>	8.83	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.157	SO <sub>3</sub>	5,03
L.O.I. 950 °C	3.58	LOI	4,13

Kõige suuremad keemilised erinevused on SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> puhul. Kui vaadelda tuhkasid üldiselt, siis tuha proovide võtmise vahe on 2 aastat, mis tähendab, et keemiliselt on tuhaproovid üldiselt sarnased ning suuri muutusi toimunud ei ole. Kuumutuskadu LOI on praeguses lõputöös kasutataval tuhal vähenenud 3,5% juurde, kui varasemalt oli see 4,1% juures, mis näitab lagunemata karbonaatide osakaalu proovis. Samuti varasema tuha puhul määrati kuumutuskadu 950 °C juures ning praeguse tuha puhul 920 °C juures. CaO on jäänud mõlema kasutatud tuha puhul sarnaselt 31% juurde, mis ilmselt on tingitud sarnasest kütuse kasutamisest põletamisel. Väävlisisaldus SO<sub>3</sub> on võrreldes tuhaga mis varasemalt kasutati kõrgem.



Kui varasemalt kasutatud  $\text{SO}_3$  jäi 5% juurde, siis praegu kasutatud tuhal on see peaaegu 9%. Mistõttu võib arvata, et  $\text{SO}_3$  sidumise protsess on vähenenud, kuna  $\text{SiO}_2$  hulk varasema tuha puhul on samuti suurem väärtusega 37% ning antud lõputöös kasutatud tuha puhul 33%.  $\text{SO}_3$  ehk vääveltrioksiidid seotakse omavahel  $\text{SO}_2$  ehk vääveldioksiidiga ning need väljutatakse katlast tahkel kujul, mistõttu analüüside tulemused näitavadki, et sidumine on vähenenud ning väljutatud oksiide tahkel kujul pole nii palju tekkinud praegu kasutatava tuha puhul. Sidumine on tingitud otseselt materjalist, mis läheb ahju. Vaadates Ameerika katse- ja materjalide assotsiatsiooni nõudeid, ei ole väävlisisaldus 9% lubatud geopolümeerist täitematerjalidel.

Sulfaatide teke, ehk seotud vääveltrioksiidi ja väävedioksiidid, sõltuvad mitmetest erinevatest teguritest milleks võivad olla nii kütuse enda omadused nagu kütuse koostis, või tehases olevate katelde kuumutamise temperatuur ning kogu protsessi enda kestvus mis aja jooksul põletamine toimub.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erinevus on tingitud ilmselt kivi asukohalikust erinevusest, mis kaevandamisel saadud on. Üldiselt võib öelda, et raudoksiidi väärtus varieerubki keevkiht tüüpi kateldel selles piires, seda näitab ka Eesti põlevkivi energeetilise kasutamise parima võimaliku tehnika uuring.

Konsulterides Viiu Sillastega, on tema seisukoht erinevuste osas, et see on normaalne ja seletatav põlevkivi erinevustega vastavalt kaevanduskohale. Kui on liivarikast lisandit rohkem, kasvab ka  $\text{SiO}_2$  protsent, kui on savisid rohkem, suureneb  $\text{Al}_2\text{O}_3$  protsent,  $\text{MgO}$  sisaldus suureneb ning lähteaines on dolomiidil suurem osakaal.

Tabel 1.7 CFB tüüpi katlaid kasutava soojuselektrijaama tahkekütuste põletamisel moodustuva tuha keemiline koostis % [14]

Nr	Põlevkivi*	Põlevkivi**
<b>CaO</b>	32–59	35,5 – 50,1
<b>CaO<sub>v</sub></b>	-	-
<b>MgO</b>	4–7	4,35 – 7,7
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3–5	3,7 – 5,17
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1–5	2,2 – 3,0
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,1–0,4	0,3 – 0,4
<b>SiO<sub>2</sub></b>	20–30	25,3 – 36,5
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4–9	6,25 – 7,97
<b>Cl</b>	-	0,1 – 0,38
<b>(CO<sub>2</sub>)<sub>k</sub></b>	-	0,57 – 0,99

\* vanad andmed

\*\* 2013. a katsete andmed erineva kütteväärtusega kivi osas

Tabelis (Tabel 1.7) on välja toodud, et raudoksiidi osakaal jääb 3-5% juurde.

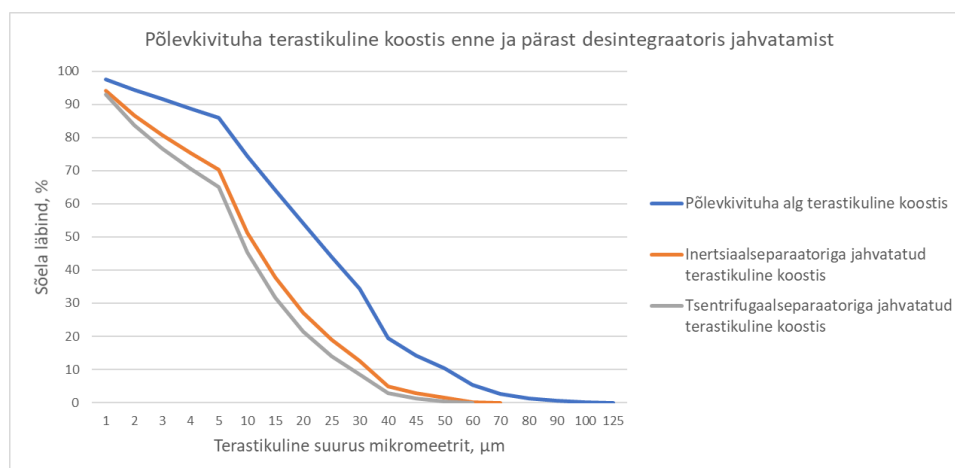
## 2. DESINTEGRAATORIS JAHVATATUD PÕLEVKIVITUHA TERASTIKULINE KOOSTIS

Desintegraator on erinevate materjalide jahvatamiseks ette nähtud löökveski. Desintegraator koosneb kahest ühel teljel paiknevale ja vastassuundades pöörlevale völliudele lisatud kettast (rootorist) ja neid ümbritsevast töökambrist. Ketastel paikneb kontsentriselt 2 või enam rida lööksõrmi. Jahvatatav materjal juhitakse rootorite keskossa ning liikudes väljapoole saades rootorite sõrmedelt rida kiireid üksteisele järgnevaid lööke, muutub materjal järjest peenemaks. [15]

Jahvatatava materjali etteandmiseks paigaldatakse desintegraatorile dosaator ning valmisprodukti vastuvõtuks mahuti, jahvatusel osalenud õhk aga juhitakse tolmupüüdmisüsteemi. [15]

Desintegraatoris on võimalik jahvatada mineraale, metalle, orgaanilisi aineid, valmistada kvaliteetseid homogeenseid segusid ja teostada keemilisi reaktsioone. [15]

Joonisel (Joonis 2.1) on välja toodud tuha terastikuline koostis enne desintegraatoris jahvatamist. Peamine faktor on tuha enda fraktsioon ning enne tuha jahvatamist on põlevkivituha keskmine diameeter 25,016 mikromeetrit, mis oma olemuselt on väga väikene fraktsioon, mis tõttu põlevkivituha imab hästi lisatava vedeliku.



Joonis 2.1 Põlevkivituha terastikuline koostis

Inertsiaalseparaatoriga jahvatamisel oli põlevkivituha fraktsiooniline muutus vastavalt keskmiselt 14,16 mikromeetrit ning tsentrigugaalseparaatoriga jahvatamisel jäi keskmine põlevkivituha fraktsioon 12,10 mikromeetrini.

Joonisel (Joonis 2.1) on näha, et põlevkivituha jahvatamisel erinevate separaatoritega on läbinud sõelte protsent suhteliselt ühtlase graafikuna. Inertsiaalseparaatoriga jahvatamisel on terastikuline koostis jäänud mõnevõrra suuremaks kui seda on tsentrifugaal-separaatoriga.

Põlevkivituhk oma alg olekus on väga peeneteraline materjal, mis tõttu imab ta endasse hästi vedelikku ning seguneb kergelt. Peale desintegraatori jahvatamis meetodeid on tuha terastikuline koostis väiksem ning sellest tulenevalt võiks valmida parema tekstuuriga segumass, mis tihendamisel ja kuivamisel omaks vähem poorsust ning moodustaks tugevama skeleti.

Desintegraatoris jahvatamisel saab sinna lisatud materjal vastassuunas pöörlevatelt roooritelt vastulööke, purustades materjali ning eeldatavalt ja aktiveerides materjali oma algomadustele. Tulenevalt väiksemast terakoostisest ning rooorite löökidest võib eeldada, et desintegraatori läbinud põlevkivituha valmistatud geopolümeersed katsekehad suudavad kanda suuremaid koormuseid ning katsekehad on suuremate tugevusnäitajatega.

Katsekehad valmistati algse põlevkivituha terakoostisega ning desintegraatorit läbinud nii insertiaalseparaatori kui ja tsentrifugaalseparaatoriga. Mõlemate jahvatusmeetodite puhul lähtuti samadest seguretseptidest, et võrrelda erinevate jahvatusmeetodite mõju valminud katsekehadele. Desintegraatoris jahvatatud katsekehade tulemused on kajastatud kolmanda etapi katsetes.

### 3. GEOPOLÜMEER

Geopolümeeri saab kasutada ehituses ehitusmaterjalina tsemendi asemel. Seda saab toota näiteks tuhast või muudest tööstusjäätmetest. Materjali tootmisega on võimalik vähendada CO<sub>2</sub> emissiooni kuni 90 protsenti ja energiakulu kuni 60 protsenti. See omakorda muudaks toote hinna madalamaks kui tavatsemendi puhul. [9]

Geopolümeerist tulenev toode näeb välja kui keraamika või betoontoode, katsudes tundub kui keraamiline, aga tegelikult pole tegemist keraamikaga. Batoon on üks levinumaid ja tugevamaid ehitusmaterjale teadaolevalt inimkonnale. Kahjuks on betooni ühe komponendi valmistamine väga energiamahukas, kus võib 1 tonni tsemendi valmistamisel tekkida kuni 1 tonn süsinikdioksiidi, seevastu geopolümeer eraldab 0,2 tonni oma eluea jooksul. [16]

Ka betooni tootmisel on leiutatud uus viis kuidas vähendada süsinikdioksiide. Ettevõtte Carboncure Technologies leiutas protsessi, mis hõlmab tsemendi tekkel süsinikdioksiidi eemaldamist ja segamisel betooni sisestamist. See võtab osa süsinikdioksiidi õhust ja kinnistab selle püsivalt betooni, mis tõttu muudab betooni omadusi tugevamaks ning vähendab vajaliku tsemendi kogust. See näitab, et ka betooni tootmine liigub keskkonna sõbralikuma tootmise suunas. Siiani on süsiniku netovähennemine 5-7%. [17]

Joseph Davidovits, kes on geopolümeeriseerimise leiutaja ja arendaja, lõi 1970. aastate lõpus mõiste geopolümeer, klassifitseerimiseks äsja avastatud geosüntees, mis toodab anorgaanilisi polümeerimaterjale, mida nüüdseks kasutatakse mitmetes tööstuslikes rakendustes. Geopolümeerid on peamiselt anorgaanilised polümeerid, mis on valmistatud alumiiniumist ja ränidioksiidpõhistest materjalidest, keemiliselt on tegemist peamiselt maakoore põhielementidest alumiiniumist ja ränist moodustava võrkpolümeeriga. Võrkpolümeeri eeltöötlus võimaldab saada tugevat ja vastupidavat materjali, mis annab tuhapõhisele tootele, olgu selleks siis tänava- või äärekivid, betoonhoone, sild või maantee, erilise tugevuse ja keemilise stabiilsuse. [18] [16] [19]

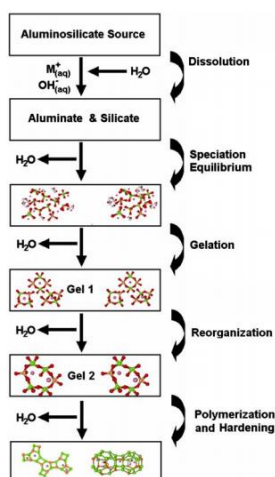
Ühe tonni portlandtsemendi tootmisel vabaneb ligikaudu 500 kg CO<sub>2</sub>, mis on pärit tsemendi koostises olevast lubjakivist, mille lagundamisel tsemendi valmistamisel kõrgel temperatuuril CO<sub>2</sub> eraldub. Kui kasutada tsemendi valmistamisel temperatuuri saamiseks ka fossiilseid kütuseid, siis lisandub täiendav kogus CO<sub>2</sub>. Kui kasutada aga põlevkivituhka energiatööstuse tuhkaid, siis välditakse selle osa CO<sub>2</sub> teket, mis puhta lubjakivi kasutamisel eralduks. Soomlased kasutavad terasetööstuse jääke, kaevanduste rikastusprotsesside jääkliivasid, mis sisaldavad piisavalt alumosilikaate milleks on savirikkad liivad. [20]

### 3.1 Geopolümeeri koostis ning selle tekkimise võimalus

Geopolümeeride valmistamisel on tähtsal kohal vajaminevad reagentid. Reagentideks on hüdroksiid või silikaadi lahused, mis on protsessi keemilised aktivaatorid ning tahked alumosilikaadi allikad. Geopolümeeri valmistamisel kõige eelistatum leeliselahus on naatriumhüdroksiidi ehk NaOH või kaaliumhüdroksiidi ehk KOH ja naatriumsilikaadi või kaaliumsilikaadi kombinatsioon. [21] [22]

Leeliselises keskkonnas moodustub alumosilikaatidest amorfse 3-dimensionaalse struktuuriga kivistunud materjal. Erinevalt alumosilikaatsest klaasist, näiteks aknaklaas, toimub polümeriseerumine madalatel temperatuuridel ning protsessi käigus moodustub aines lisatugevust tagav sisemine karkass. [21]

Joonisel (Joonis 3.1) on kujutatud geopolümeeriseerumise protsess, kus tahke alumosilikaatallikas muutub leeliselises keskkonnas sünteetiliseks leeliseliseks alumiino-silikaadiks. [23]



Joonis 3.1 Geopolümeeri teket selgitav joonis [23]

Protsess saab alguse alumosilikaadi allikast, milleks on põlevkivituhk, see järel toimub segunemine leeliselise materjaliga, katsetes kasutatud naatriumhüdroksiid ning naatriumsilikaat, järgnevalt toimub esmane sidumine materjali ja leeliselise aine vahel ning tekib geel, mis on tingitud leelisaktivatsioonist. Lõpptulemusena toimub polümeersete sidemete tekkimine ning hakkab toimuma kivinemine.

Eduka katse puhul geopolümeeride valmistamises on oodata lõpptulemuseks suuremat survetugevust, vähest kokkutõmbumist, head vastupidavust hapetele ning vähest soojusjuhtivust võrreldes tavapärase betooniga. [23]

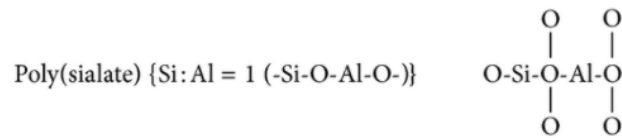
Uuringud on näidanud, et leeliseline keskkond suurendab alumosilikaadiallikast väljalahustava räni ja alumiiniumi ionide hulka ja toormaterjali reaktiivsust geopolümeeride tootmisel. Lahus peab olema konstsentreeritud, vastasel korral on lõpp produktiks pigem kristalliline tseoliit kui geopolümeer. Tahke alumosilikaadi allikana võib kasutada lendtuhka, rauatootmise räbu, kaoliniiti või põhimõtteliselt igasugust tüüpi amorfsete alumosilikaatset materjali. [21]

Katsete puhul ahelreaktsiooni reagente saab kiirendada leelisioonide suurema molaarsuse konsentratsiooni mõjul, kuid konsentratsiooni suurenemine toob kaasa kiire konsistentsi kadumise segamise ajal, mis tuleneb kiiremast polümeerireaktsioonist. Protsess hõlmab kolme eraldi etappi, kus esmase segamise käigus lahustab leeliseline lahus toormaterjalis oleva räni- ja alumiiniumioonid, näiteks põlevkivituhk. Räni- või alumiiniumhüdrosiidi molekulid läbivad kondensatsioonireaktsiooni, kus nende lähi naabrite külgnevad hüdroksüülioonid kondenseeruvad, moodustades veemolekuli ühendava hapnikusideme ning iga hapnikuside moodustab kondenseerumise tulemusena lähedal oleva Si või Al tetraeedriga seonduva sideme. [22]

NaOH lahuse kontsentratsioon mängib lendtuhapõhiste geopolümeeride tugevusel kõige olulisemat rolli. Kaltsiumoksiidi lisamine koos naatriumhüdrosiidiga kiirendab lendtuhas geopolümeriseerumist. Viidi läbi eksperimentaaluuringuid C-klassi lendtuhapõhistes geopolümeerides, kasutades naatriumhüdrosiidi ja naatriumsilikaadi lahuse leelis aktivaatorit. Tulemusena teatati, et kõrge survetugevuse saab saavutada, kui silikaadi ja naatriumi moolsuhe on 1,5 ja Na<sub>2</sub>O massi suhe klassi F lendtuhas oli 10%. Uuringus valmistatud katsekehade, mille moolsuhe on 1,5 ja Na<sub>2</sub>O massi suhe lendtuhas 10%, nende katsekehade survetugevus oli umbes 63 MPa, kui neid kuumatati temperatuuril 75 °C 8 tundi järjest, millele järgnes kuivamine tavalisel toatemperatuuril 23 °C 28 päeva. [22]

Polümerisatsiooni reaktsiooni on kujutatud illustratiivselt joonisel (Joonis 3.2).

### Polymerization reactions



Joonis 3.2 Polümeerisatsiooni reaktsioon [22]

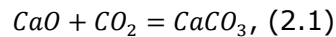
Kaltsium-silikaatse materjali nagu ka tsementbetooni geopolümeeriseerumisel on tähtis kaltsium-silikaat-hüdraat ehk C-S-H geeli teke. C-S-H geeli teke nii tsemendiklinkri mineraalide hüdratiseerumisel kui ka geopolümeerisatsiooni käigus kontrollib tekkiva materjali tugevust ning eksisteerib positiivne korrelatsioon C-S-H geeli mahu ja survetugevuse vahel. C-S-H geel moodustub läbi nn. putsolaanse reaktsiooni, kus kõrgel pH väärtusel muutub tsemendis, tuhas või ka nt looduslikes vulkaanilistes tuhkaades leiduv räni ioon lahustuvaks ja reageerib poorilahuses kaltsiumiga. C-S-H geeli teket on võimalik esile kutsuda ka leelisaktivatsiooni reaktsiooniga, kus lahuse pH-d tõstetakse OHioonide lisamisega. Leelise NaOH OHioonid ründavad klaasistunud struktuurides räni ionide võrgustike sidemeid ning vabanev räni reageerib lendtuhas oleva Ca-ga moodustades C-S-H faasi. Selle tekkimiseks on kõige optimaalseim algmaterjalide Ca/Si suhe ~1,65. [21]

Kui lendtuhas on piisavalt kõrge alumiiniumi sisaldus, on võimalik ka kolmas reaktsioon, mille tagajärjel moodustub kaltsium-alumiinium-silikaat-hüdraat ehk C-A-S-H geel, kus Al reageerib osakese silikaatse osaga ja tsemendi hüdratatsiooni kaltsiumi ülejäägiga. C-S-H ja C-A-S-H geeli moodustumine on omavahel konkureerivad, sest kasutavad sama silikaatset ja lahustunud kaltsiumi komponenti. Kuna C-A-S-H geel ei tööta sideainena, siis paljudes rakendustes ei pruugi see olla soovitud produkt ja seega peab materjalides eelnevalt Al sisaldust analüüsima. [21]

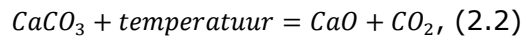
Tahkestusmistemperatuur mängib olulist rolli põlevkivituha põhiste geopolümeeride tugevusnäitajate suurenemise puhul ning parandab mehaanilist tugevust. Kõrgem kõvenemistemperatuur ja optimaalsem kõvenemisaeg mõjutavad geopolümeerbetooni survetugevuse suurenemist. [22]

Kui tuhka läbi ei kuumutata, siis hakkab ta õhust CO<sub>2</sub> siduma ja leelis ning leelismuldmetallide oksiidid, mis algselt ahjust väljuvas tuhas on, muutuvad karbonaatideks. Lahustuvustabelis on näha, et tekkinud CaCO<sub>3</sub> on lahustumatu ja

praktiliselt reaktsioonist osa ei võta. See on sama reaktsioon, mis kulgeb siis kui kustutamata lubi jätta õhu kätte seisma ja ta kivistub. Näidatud võrrandiga (2.1).



Kuumutamine lagundab selle jälle tagasi ning tekkinud CaO reageerib veega ja annab Ca(OH)<sub>2</sub> ning suurendab aluselistust mis võrdub leeliselisusega. Näidatud võrrandiga (2.2). Autoklaavis see efekt saavutataksegi temperatuuri abil.



Üks võimalik variant geopolümeeri tugevdamisel on autoklaavimine. On välja toodud, et geopolümeeride valmistamisel põlevkivituhast autoklaavimisel, on täheldatud suuremat survetugevust ja lõhenemistugevust, kui tavapärasel niiskel kuivamisel. On soovitatav töödelda geopolümeerbetooni autoklaavimisega, eriti madalama leeliselise materjali koguse puhul, kui traditsioonilise niiske kuivamise puhul. [24]

Tavapärasel niiskel kuivamisel hakkab tuhas olev ja niiskes segus moodustunud Ca(OH)<sub>2</sub> reageerima eelistatult õhus oleva CO<sub>2</sub> ja tekib reaktsioon nagu lubjasegus.

Silikaattooteid töödeldakse autoklaavis kõrge rõhu all temperatuuri 170-180 °C juures, mis annab toodetele tulemuseks tugeva ja ilmastikukindla ehitusmaterjali. See läbi on üks võimalik variantidest proovida autoklaavimist katsekehadel, mis antud lõputöös valmistatakse geopolümeerina. Autoklaavi kasutatakse enamasti toidutööstuses või meditsiinis, steriliseerimise eesmärgil, kuid ka silikaattoodete puhul tugevustingimuste parandamiseks. Katsekehadel autoklaavimise eesmärk oleks sama nagu silikaattoodete puhul, katsekehade tugevusnäitajate parandamine. Kuna autoklaavimise protsess näeb ette kõrgel temperatuuril veeauruga materjali töötlemist ning kõrgest temperatuurist tingituna selle aurustumist, siis viib see ka moodustunud segust välja niiskuse, ning suur rõhk masinas tagab materjali kokkuhoidmise, mis lõpptulemusena annab kiiremini



kuivanud või täielikult kuivanud segu, parandades sellega oluliselt materjali tugevusnäitajaid. [25]

Lisaks sellele võib ka keemiline põhjus olla, kuna kõrgemal temperatuuril CO<sub>2</sub> eraldub karbonaatsest komponendist ja lahustub vees ning kõrvaldatakse auru väljastamisega.

### **3.2 Geopolümeeri valmistamise teoreetilised eeldused võrreldes lõputöös olevate katsetega**

Geopolümeeri valmistamisel on tähtsal kohal sinna lisatavad reagentid, mis loovad geopolümeeri alused. Reagentidena kasutatakse naatriumhüdroksiiti või kaltsiumhüdroksiidi segatuna naatriumsilikaadiga. Valmivas lõputöös on kindlaks jäädud uuringutes leitud eeldustele ning lõputöö raames valmistatakse katsekehad nii tavapärasest naatriumsilikaadi ja naatriumhüdroksiidi lahusest ning samuti lisatavast kaltsiumhüdroksiidist, mida lisatakse katsekehade segudesse tahkel kujul pulbrina.

Lisatava leeliselise reagenti kontsentratsioon omab katsekehade valmistamisel tähtsat mõju. Liiga suure kontsentratsiooniga leeliselise reagenti lisamisel tekib nõrgema poolne katsekeha. Lõputöö autori bakalaureuse õppe lõputöös esmaste katsetuste käigus valmistati katsekehad, kus esialgu kasutati segureseptis viie molaarset leelilahust. Tulemustes oli näha katsekehade haprust. Katsekehad olid väga nõrga tekstuuriga, valminud segu ei püsinud omavahel koos ning kätega töötlemisel lagunes. Katsekehade tahenemisel oli näha pragudesse tekkinud kristallilist tseoliiti nagu eelnevalt teoreetilises osas kirjeldatud. Katsekehade valmistamine oli keeruline, kuna segamisel tahenemise protsess tekkis kiiresti ning lisatud täitematerjali ja vedeliku segunemist ei olnud võimalik ühtlaseks saada. Tulenevalt katsetulemustest jõuti järelduseni, et lisatava leelilahuse kontsentratsiooni peab lahjendama.

Põlevkivituha keemiliste omaduste peatükis välja toodud omadused näitavad, et lõputöös kasutatava põlevkivituha massi suhe Na<sub>2</sub>O puhul on 0,12%. Võrreldes viidatud allikaga on massi suhe tunduvalt väiksem. Suurem suhe naatriumoksiidi puhul loob paremad eeldused geopolümeeri omadustele, lõputöö tulemustest selgub, millist mõju

avaldatakse lõputöös kasutatud põlevkivituhk ning kui head tingimused on kasutataval põlevkivituhal geopolümeerse segu valmistamisel.

Lõputöös valmistatud segudes kasutatakse naatriumhüdroksiidi ja naatriumsilikaadi moolsuhtena 1 ja 0,5. Moolsuhe 1 on tulnud varasemalt bakalaureuse õppe lõputööst, kus katsekehade valmistamisel leeliste moolsuhe oli samuti 1.

Katsekehade valmistamisel mängib tahkestumistemperatuur tähtsat rolli. Erinevates uuringutes viidatakse, et katsekehasid kuumutatakse erinevatel kõrgetel temperatuuridel vahemikus 75-90 °C. Saadud tulemused näitavad, valmistatud katsekehad omavad suuri tugevusnäitajaid. Lõputöö autori varasemate katsekehade valmistamisel mis on kajastatud bakalaureuse õppe lõputöös, valmistati katsekehad eelnevalt kuumutatud täitematerjalidega. Täitematerjalid lisati ahju ning kuumutati 500 °C ning seejärel valmistati katsekehad. Katsekehad näitasid piisavalt suuri tugevusväärtuseid esmaste katsetuste kohta. Magistri õppe lõputöös kuumutamisele ei keskenduta, kuna 500 kraadini kuumutamine on väga energiamahukas protsess. Katsekehade valmistamisel on tähtsal kohal mõju keskkonnale ning rahalisele ressursile ning tulenevalt sellest oli tulemuseks täitematerjalide kuumutamisest loobumine. Alternatiivina kuumtöötlemisele kasutatakse lõputöös autoklaavi ning desintegraatorit, mis mõjutavad täitematerjale temperatuuri mõjul. Autoklaavimisel kuumutatakse valminud katsekehad 135 °C ning desintegraatoris rootorite pöörlemisel ja tuhaosakeste purustamisel tõusevad samuti temperatuurid, mis mõjutavad täitematerjalide ja katsekehade omadusi.

Katsekehade kuivamisel on kindlaks jäänud toatemperatuuril kuivamisele. Katsekehade toatemperatuuril kuivamine annab parema võrdluse varasemate tulemustega ning saadud tulemuste põhjal on võimalik eraldada suuremate tugevusnäitajatega katsekehad, mille valmistamine korrata ning proovida kuivatuskapis või kõrgemal temperatuuril kuivatamist võrdluseks toatemperatuurile kuivamisel.

## 4. KATSED

Lõputöös läbiviidud katsed jagati erinevatesse etappidesse. Erinevates etappides kasutati erinevaid segu komponente. Võrreldes varasema bakalaureuse õppe lõputööga, kus oli eesmärgiks leida kõige optimaalsem segu kuivtäiteaine ja vedelatäiteaine puhul omades maksimaalset survetugevust, siis antud lõputöö puhul oli eesmärgiks parandada seguretseptide omadusi vastavalt tugevusnäitajate kui ka seguomaduste poolest erinevate täiteainete lisandite, leeliseliste ainete lisamisega või erinevate protsessidega katsekehade kuivamisel või täiteainete töötlemisel.

Katsed jagunesid seitsmesse erinevasse etappi:

- Esimeses etapis korrati varasema lõputöö kõige tugevamate näitajatega katsekehade valmistamine. Täpsemalt võeti lähteks 2 kõige tugevamat seguretsepti ning nendest lähtuvalt valmistati katsekehad. Katsekehadele määrati 7 ja 28 päevased survetugevuse mõõtmised ning lisaks veemavus ja külmakindluse mõõtmised.
- Teises etapis võeti lähteks samad seguretseptid mis esimese etapi puhul, ehk eelmisest lõputööst teada olevad kõige tugevamad seguretseptid ning prooviti nende tugevusnäitajaid parandada autoklaavimisega.
- Kolmandas etapis oli eesmärk täitematerjalina kasutatav põlevkivituhk läbi jahvatada desintegraatoris. Tulemusena saades peeneteralisema materjali ning rootorpurustamisel aktiveerides materjali algomadusi, mis omakorda suurendaks valmistatud katsekehade tugevusomadusi.
- Neljandas etapis muudeti leeliselise reagendi kontsentratsiooni ning koguseid, et vaadelda kuidas väiksem kontsentratsioon ja molaarsus mõjutavad valmistatud segude tulemusi.
- Viiendas etapis lisati katsekehadele kaltsiumhüdroksiidi, ehk kustutatud lupja, tulenevalt sellest vähendati lisatava naatriumhüdroksiidi molaarsust ning kasutati ka 1 molaarset leeliselist segu, et vaadelda kuidas kaks leelisaktivaatorit toimivad ja millist mõju nad lõpptulemusena annavad.
- Kuuendas etapis lisati seguretsepti keeraamilist jäädet, varasemalt on kasutatud savi, purustatud vana keraamika, mis eelduslikult võiks geopolümeeri puhul mängida rolli lisatava alumiiniumi puhul, vedelike kogused jäid samaks ning

varieerusid lisatavad keraamilise jäägi kogused ning lisatava põlevkivituha kogused.

- Seitsmendas etapis lisati seguretsepti tsementi, kus siis lisatava tsemendi kogus ja lisatava põlevkivituha kogused varieerusid ning lisatava vedeliku osakaal jäi samaks.

## **4.1 Valmistatavate segude eesmärk ja võrdlus varasemaga**

Varasema bakalaureuse õppe lõputöö puhul oli eesmärgiks leida optimaalseimad seguretseptid täitematerjali ja lisatava vedeliku vahel omades võimalikult suurt survetugevust. Katsetati erinevaid segusid, leidmaks optimaalseimat suhet täitematerjali ja vedeliku vahel ning see läbi võrreldi erinevate katsekehade tugevusnäitajaid. Antud lõputöös keskendub lõputöö autor seguretsepti ja tugevusnäitajate parandamisele ning suurendamisele, lisades katsekehade valmistamiseks segudesse erinevaid täitematerjali lisandeid või kasutades erinevaid tehnoloogiaid katsekehade tugevusnäitajate parandamiseks.

Varasemate katsete puhul on teada, et kõige paremate tugevusnäitajatega olid kaks katsekeha, milles mõlema valmistamisel lisati täitematerjalina 200 grammi põlevkivituha ning ühe katsekeha puhul 1 molaarset naatriumhüdrosiidi 70 milliliitrit ning 1 molaarset naatriumsilikaati 70 milliliitrit ning teise katsekeha puhul 1 molaarset naatriumhüdrosiidi 60 milliliitrit ning 1 molaarset naatriumsilikaati 60 milliliitrit. Protsessi jätkatakse samade lähteandmetega mis on varasemate kõige tugevamate näitajate katsekehade seguretseptid. Varasemate katsekehade tugevusnäitajad on toodud tabelis (Tabel 4.1).

Tabel 4.1 Lähteaine seguretseptid ja tugevusnäitajad [26]

Rotatsioon	Katse number	Tuhk, g	Savi, g	1M NaOH, ml	1M Vesiklaas, ml	28 päeva maksimaalne jõud, N/mm <sup>2</sup>	28 päeva maksimaalne koormus, kN
3	31	150	50	50	50	6,313	12,395
3	33	170	30	50	50	7,161	14,061
4	46	190	10	60	60	7,827	15,369
4	36	170	30	60	60	7,899	15,509
4	52	200	0	70	70	9,412	18,481
4	51	200	0	60	60	10,203	20,034

Erinevusena võib välja tuua varasemate katsetuste puhul ja käesolevate katsete puhul selle, et varasemalt kuumutati eelnevalt läbi täitematerjal ahjus 500 °C. Praeguste katsetuste puhul kuumutamist ei teostata, kuna kuumutamine on liiga energiamahukas protsess ning ei ole otstarbekas seda esimese variandina kasutada.

Lõputöös läbiviidud katsekehade tulemusi proovitakse parandada erinevate täitematerjalide lisamisega või erinevate tehnoloogiliste meetoditega. Katsekehade seguretseptidesse lisatakse erinevaid täitematerjalide lisandeid tsementi, keraamilist jääki, proovitakse erineva kontsentratsiooniga leelisaktivaatoreid ning tehnoloogiliselt proovitakse katsetada desintegraatorit, kus põlevkivituhk on eelnevalt läbi jahvatatud, muutes kasutatava põlevkivituha fraktsiooniliselt peenematerialeks ning purustamise mõjul üksteisest eralduvad põlevkivituha tükid taas aktiivseks. Desintegraatoris kasutati kahte erinevate jahvatusmeetodit. Jahvatamine teostati separatsioonijahvatus inertsialseparaatoriga tähisega IC ning separatsioonijahvatus tsentrifugaal-separaatoriga tähisega CC. Desintegraator on materjalide jahvatamiseks mõeldud löökveski, kus materjal tõmmatakse masinasse ning seal olevad rootorid tekitavad löögi vastu materjali, jahtavades materjali peeneteralisemaks.

Lisaks proovitakse katsekehasid autoklaavida. Autoklaavimisel paika panna lähteülesannet on keeruline. Esmalt prooviti lähtuda silikaattoodete autoklaavimise meetodikast, kus silikaattellised paigaldatakse autoklaavi ning temperatuur viiakse 170-180 °C ning rõhk aparaadis viiakse 10 atm järge mööda. Kahjuks Tallinna Tehnikaülikoolis tudengile sellist autoklaavimise võimalust ei antud, olenemata masina olemasolust mis seda protsessi võimaldaks teostada. Lõputöö autorile võimaldati proovida autoklaavi mis võimaldab 2 atm rõhku ja temperatuuri 135 °C. Autoklaavimisel

on võimalik valida erinevaid rõhu astmeid ning temperatuure, kuna antud masinal olid võimalused piiratud, oleks mõistlik katsetada erinevate tsüklitega autoklaave.

Varasemate katsetustega võrreldes tehakse katsekehadele ka külmakindlus ning veeimavuse mõõtmised, mis varasemalt jäid tegemata. Külmakindlus ja veeimavus viiakse läbi katsekehadel, mille segureseptid on võetud lõputöö lähteandmeteks, ehk katsekehadel mille põlevkivituha sisaldus on 200 grammi ning leelisaktivaatoritena on kasutatud 70/70 või 60/60 naatriumhüdroksiidi ja naatriumsilikaadi lahust.

Lõputöös valmistatavate katsekehade proovianumad on identsed varasemalt kasutatud katsekehade puhul, kus proovianumateks kasutati 50x50 millimeetriseid plastikust silindreid, et tagada katse läbiviimise identsed tingimused.

Katsekehade valmistamiseks kasutatud leelisaktivaatorid on naatriumhüdroksiid 50% vesilahus, mis on lahjendatud ühe molaarseks. Kasutades selleks 1000 milliliitrist laboriklaasi, kus naatriumhüdroksiidi lisatakse 53 milliliitrit ning ülejäänud anum täidetakse destilleeritud veega 1000 milliliitri jooneni. Sama protsess on läbi viidud ka naatriumsilikaadiga, kus jaemüügis leiduv naatriumsilikaat valatakse 1000 milliliitrisse katseklaasi 232 milliliitrit ning ülejäänud anum täidetakse destilleeritud veega vastavalt 1000 milliliitri jooneni. Vastavad arvutused on läbi viidud keemia konsultant Viiu Sillaste poolt.

Katsekehade täitematerjalide kogused kaalutakse elektroonilisel kaalul grammi täpsusega, et tagada katsekehade õige täitematerjalide nõue ja mõõtetäpsus, nagu seda teostati varasemate katsetuste läbiviimisel.

Katsekehade segud valmistatakse anumal, kus täitematerjal ja vedelik segatakse omavahel käsitsi. Käsitsi segamist kasutati varasemate katsetuste puhul ning seekord lähtutakse samuti sellest, üks segamistsükkel kestab 20 sekundit. Suuremate katsekehade puhul oleks soovitatav kasutada masinsegamist, kuna kogused lähevad suureks, et ei ole otstarbekas kasutada käsitsi segamist.

Valmistatud segud valatakse ümber katseanumatesse ning transporditakse koheselt tihendusplaadile. Tihendusplaadina kasutati Mattesti tihendusplaati. Võrreldes varasemaga, on masinal olemas erinevas vibreerimisrežiimid ning taimerid. Masinal vibreerimisrežiimiks valiti 39 ning üks vibreerimistsükkel kestis 120 sekundit, nagu seda ka varasemate katsetuste puhul.

Tihendusplaadil tihendatud katsekehad asetati pärast tihendamist riulisse kuivama. Katsekehade kuivamine toimub laboritingimustes toatemperatuuril.

Katsekehad millele teostati autoklaavimise protsess, viidi alles peale kolme päevast kuivamisperioodi autoklaavimisse. Kuna katsekehad on valatud plastikanumatesse ning katsekehad ei ole saavutanud oma esmast tugevust, ei ole neid varasemalt sealt otstarbekas ja väga mõistlik välja võtta, kuna sellega võib ära rikkuda katsekehade struktuuri ning struktuuri muutus mõjutab hilisemat survetugevuse mõõtmised. Katsekehade paigutamine autoklaavi eeldas vormist välja võtmist, kuna protsessis kasutatakse suuri temperatuuri, siis vältimaks plastmassi sulamist, tuleb see eemaldada proovianumast.

Katsekehadel viidi läbi survetugevuse mõõtmised vastavalt kas peale 7 päevast või 28 päeva peale kuivamist. Analoogseid katsekehasid valmistati kokku 2 tükki, millele teostati erinevad survetugevuse mõõtmised, 7 päeva peale kuivamist ning 28 päeva peale kuivamist.

Katsekehad mis valmistati veeimavuse ja külmakindluse mõõtmise jaoks, olid oma mõõtudel suuremad. Katsekehade proovianumad olid valmistatud plastmass silindrist mõõtmetega 110x110 millimeetrit. Veeimavuse ja külmakindluse mõõtmised teostati peale 28 päevast kuivamisperioodi. Külmakindluse määramine soolalahusega 28 tsükli vastavalt EVS-EN 1340 nõuete kohaselt, mis on kehtestatud betoonist äärekividele.

Katsekehade survetugevuse mõõtmised viidi läbi survetugevuspressil. Survetugevuse mõõtmisel valiti kindel kiirus millega masin vastava surumise katsekehale teostab, et tagada kõikide katsekehade survetugevuse mõõtmiste täpne võrdlus. Kiiruseks 0,600 MPa/sekundis. Katsekehadele, mis paigaldati survepressi alusele, viidi esmalt läbi lihvimine, et eemaldada katsekehade pinnalt konarused ja ebatasasused, mis on peale tihendamist ja kuivamist katsekehade pinnale tekkinud. Katsekehade lihvimine on vajalik, kuna iga väiksemgi ebatasasus katsekeha pinnal võib mõjutada survetugevuse andmeid.

Läbi mõõtmiste saadud andmed kantakse ümber tabelitesse, kus on toodud erinevad segud, nende koostised ja tugevusnäitajad.

Katsekehade valmistamiseks kasutati TalTech laboreid, kus toimusid katsekehade valmistamised, survetugevuse mõõtmised, autoklaavimine ja desintegreerimine.

## 4.2 Esimese etapi katsed

### 4.2.1 Segude valmistamine

Esimeses etapis valmistatud katsekehade puhul lähtuti segukoostisena varasemalt valmistatud katsekehade seguretseptidest. Täpsemalt tabelis (Tabel 4.1) välja toodud katsekehad numbritega 51 ja 52. Katsekehade segud valmistati täitematerjalist põlevkivituhk 200 grammi ning vesilahusena lisatud 1M naatriumhüdroksiid 60 milliliitrit ja 70 milliliitrit ja 1M naatriumsilikaat 60 milliliitrit ja 70 milliliitrit, vastavalt katse numbrile ning seguretseptile.

Lisaks nendele valmistati sama segukoostisega katsekehad, millel viiakse läbi külmakindluse ning veeimavuse mõõtmised.

Esimese etapi katsekehade valmistamise eesmärk on võrrelda tulemusi varasemate katsetustega, kas katsekehade tugevusnäitajad on analoogsed. Võrdluseks varasemalt enne segude valmistamist kuumutati täitematerjal läbi ahjus 500 °C juures, siis antud segude puhul täitematerjalide kuumutamist ei teostatud. Segukoostised on toodud tabelis (Tabel 4.2).

Tabel 4.2 Esimese etapi katsekehade segukoostised

<b>Katse number</b>	<b>Tuha mark</b>	<b>Tuhk, g</b>	<b>1M NaOH, ml</b>	<b>1M Vesiklaas, ml</b>	<b>Tihendamine, sek</b>
1	CFB	200	70	70	120
2	CFB	200	60	60	120
3	CFB	200	70	70	120
4	CFB	200	60	60	120

Katsekehad numbritega 1 ja 2 valmistati katseanumatesse suurusega 50x50 millimeetrit ning katsekehad 3 ja 4 valmistati katseanumatesse suurusega 110x110 millimeetrit, suurema anuma täitmiseks vajaminev täitematerjali ja vedeliku kogus leiti ristvõrrandiga vastavalt ruumalade järgi.

Kõikide katsekehade valmistamiseks lähtetingimused olid samad. Täitematerjalina kasutatud põlevkivituhk oli pärit samast anumast, katsekehade valmistamisel täitematerjal kaaluti grammi täpsusega, kasutatud vedelik segudes mõõdeti milliliitri täpsusega.

Katsekehade anumadena kuhu valmistatud segu valati, kasutati 50x50 millimeetrit silindrikujuga plastmassist torusid ning külmakindluse ja veeimavuse puhul 110x110 millimeetrit silindrikujuga plastmassist torusid. Katseanumatena kasutatud 50x50



millimeetrit proovid tagavad katsekehadel võrdsed suurusnäitajad, et välistada suurusest tingitud erinevusi, mis võivad avalduda hilisemalt läbiviitud survetugevusemõõtmistel.

Esimeses etapis valmistatud katsekehasid oli kokku 6 tükki. Vastavalt seguretseptile üks katsekeha 7 päeva survetugevuse mõõtmiseks ning üks katsekeha 28 päeva survetugevuse mõõtmiseks.

Valmistatud segud lähtuvalt segukoostisest valati ümber proovianumatesse sama segu koostisega, see tähendab, valmistatud segust täideti nii 7 päeva kui ka 28 päeva katseanumad, välistamaks võimalikke segukoostise erinevusi.

Katsekehade 1 ja 2 valmistamisel on varasemalt juba teada, et segude konsistents segu segamisel sõltub sellesse lisatavast vedeliku kogusest. Võrreldes varasemasega, oli protsess sama. Katsekehade puhul kuhu lisati 60 milliliitrit naatriumsilikaati ning 60 milliliitrit naatriumhüdroksiidi olid segu segamisel tahkema tekstuuriga. Lisatav vedelik imbus põlevkivituha sisse kiiremini ning segu segamisel tekkisid mõningad tükid sellest, et vedeliku sisaldus on väiksem. Katsekehade puhul mille valmistamisel kasutati 70 milliliitrit naatriumhüdroksiidi ja 70 milliliitrit naatriumsilikaati, olid segamisel parema tekstuuriga. Vedeliku lisamisel põlevkivituhale ei tekkinud segamisel tükke ning segu oli pigem vedel ning lahustus ühtlaselt, muutes põlevkivituha ning lisatava vedeliku oma vahel ühtlaseks massiks.

Olenemata sellest, et katsekehadel kuhu lisati 60 milliliitrit naatriumhüdroksiidi ja naatriumsilikaati näitasid segamisel tahkemat tekstuuri, siis peale tihendamist jäi nende tekstuur samuti vedel ning ei tekkinud kahtlust, et segu katseanumas ei oleks ühtlaselt tihenenud. Tihendamistsükkel 120 sekundit on piisav antud suurusega katsekehadele ning katsekehadele mille täitematerjalide osakaal on 200 grammi põlevkivituhka ja 120 milliliitrit vedelikku. Segamise ajal imendub vedelik kiirelt põlevkivituhka, kuid segu ümber paigutamisel katseanumatesse, on segu töötlemisel märgata juba selle niiskust. Sarnaselt betoonile, segu töötlemisel tekib vesi segu pinnale, mis muudab selle kergesti töödeldavaks. Katsekehade puhul mille täitematerjalide hulk jäi 200 grammi põlevkivituha ja 140 milliliitri vedeliku juurde, on pigem väga vedelad ning üldiselt ei meenuta segu, vaid pigem vedelikku. Sellest tulenevalt on segu tihendamine keeruline, peab hoolikalt jälgima, et tihendamisel ei hakkaks katseanumast segu välja voolama, mis lõpptulemusena muudab segu suurust tahtenemisel katseanumas liigse materjali väljavoolamisel.

Segude esmane tahtenemine toimub vastavalt segude täitematerjalide osakaalust. Segude puhul kus täitematerjalid jäid 200 grammi ja 140 milliliitri juurde, näitasid

esmaseid märke tahenemisest 4 minuti jooksul. See tähendab, et katseanumas olevale segule tekkis esmane kõvema tekstuuriga kiht peale. Segude puhul kus täitematerjalide osakaal jäi 200 grammi ja 120 milliliitri juurde, toimus esmane tahenemine 2 või 3 minuti juures, kus katsekehale katseanumas tekkis kõvema tekstuuriga kiht peale. See tähendab seda, et katsekeha pinnale võrreldes katsekehaga, mis otse tihendusplaadilt tuli, oli pealmine pind kõvema tekstuuri moodustunud. Sõrmega katsudes on katsekeha endiselt pehme, kuid ei ole enam nii vedelas olekus, kui seda oli peale tihendamistsükli lõppu.

Katsekehad jäetakse laboritingimustesse kuivama vastavalt katsekeha numbrile, kas tegemist on 7 päevase kuivamisperiodiga või 28 päevase kuivamisperiodiga, millal katsekehal teostatakse survetugevuse mõõtmised.



Joonis 4.1 Katsekehad numbriga 1 ja 2 peale tihendamist, autor Marko Ehrlich

#### 4.2.2 Tulemused

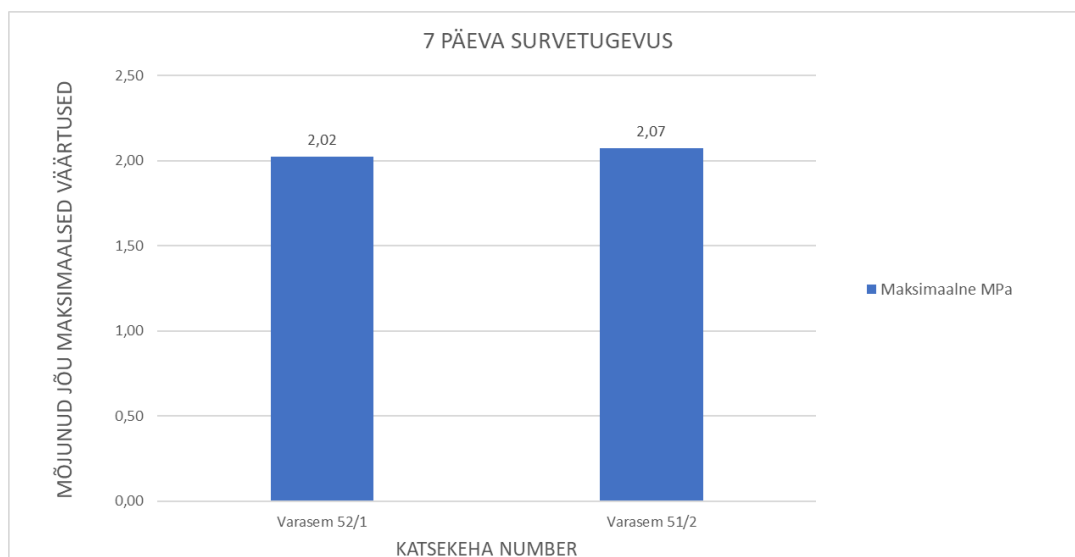
Katsekehadel teostati survetugevuse mõõtmised peale 7 või 28 päevast kuivamisperiodi. Katsekehade kuivamine toimus samas keskkonnas, et välistada kuivamisperiodil tekkivaid erinevuseid. Vastavalt katsekehade numbrile ning kuivamisajale, viidi läbi survetugevuse mõõtmised vastavalt ettenähtud kuivamisperiodi päevade arvule.

7 päevased katsetulemused on välja toodud joonisel (Joonis 4.2). Võrreldes varasemaga tuuakse välja katsekehade survetugevus MPa ühiku ehk Megapaskalites, parema võrdluse saamiseks olemasolevate betoontoodetega, mis on kajastatud betoontoodete toimivusdeklaratsioonides ja sertifikaatides.

Katsekehadel läbiviidud survetugevuse mõõtmiste näitajad olid kõikide katsesükli ajal samad. Survetugevuse pressi kiirus oli fikseeritud asendis 0,600 MPa/sekundis ning kõikide katsekehade puhul oli surumise kiirus sama. Katsekehadel ei ületatud kuivamispäevade arvu, mis tähendab, kui 7 päeva või 28 päeva kuivamisperiod sai

täis, siis õigel ajal teostati katsekehadel survetugevuse mõõtmised, tagamaks võimalikult täpsed mõõtmistulemused.

Katsekehadel viidi läbi survetugevuse mõõtmised 2 erineva seadmega. Üks kasutatud survepress oli mehaaniline, kus pidi mehaaniliselt fikseerima kiiruse, jälgima seierit, mil katsekeha saavutab oma maksimaalse survetugevusnäitaja ning teine automaatne survepress, kus survepress ise fikseerib katsekeha tipu survetugevuse mõõtmisel, survetugevuse kiirus on fikseeritud tehnoloogiliselt ning samuti on katsekeha suurused fikseeritud masinasse. Kahe erineva masina kasutus oli tingitud survetugevuse näitajatest, kuna ühe masina maksimaalne koormuse skaala on 2000 kg, siis nõrgemad katsekehad testiti seal ning kui katsekehade tugevusnäitajad ületasid 2000 kg koormuse, siis kasutati automaatsed survepressi.

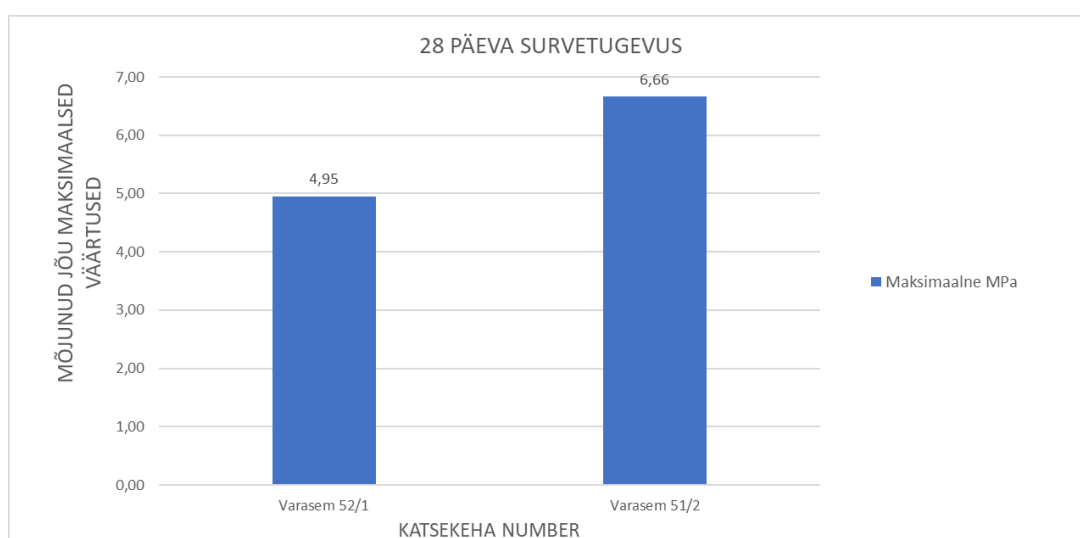


Joonis 4.2 Survetugevuse tulemused esimese etapi katsekehadel peale 7. päeva kuivamist

Joonisel (Joonis 4.2) on graafiliselt näidatud survetugevusemõõtmiste tulemused peale seitset päeva kuivamist. Võrreldes varasemate katsetulemustega on vahe märgatav. Kui varasematel läbiviidud katsetel katsekehadel numbritega 52 ja 51, praegused katsekehad 1 ja 2 tulemused olid vastavalt katsekehal 51 7 päevane survetugevuse maksimaalne koormus 12,623 kN teisendatult 6,43 Mpa ning katsekehal 52 7 päevane survetugevuse maksimaalne koormus 7,078 teisendatult 3,60 Mpa siis antud katsekehade puhul on väärtused langustrendis. Vastavalt katsekeha numbritele 1 on katsekeha maksimaalne väärtus 2,02 Mpa ning katsekeha number 2 puhul 2,07 Mpa. Omavahel vaadelduna katsekehad 1 ja 2 on sisuliselt võrdsete väärtustega, võttes arvesse, et katsekehade segureseptid on väikese erinevusega, kus kuiv täitematerjali osakaal katsekehas on sama ning lisatud vedeliku kogus on 10 millimeetrise erinevusega nii naatriumhüdroksiidi kui naatriumsilikaadi puhul, on katsekehade

tugevusnäitajad jäänud stabiilseks. Võrreldes varasemate tulemustega on katsekehade tugevusnäitajad väga suures languses. Ühe põhjusena miks praeguste katsekehade tulemused on võrreldes varasematega nii palju nõrgema tugevusnäitajaga võiks välja tuua selle, et varasemalt katsekehade täitematerjalid läbisid kuumutustsükli, kus katsekehades kasutatud täitematerjal põlevkivituhk kuumutati 500 kraadini ning see järel valmistati vastavad segud ning katsekehad. Antud lõputöös kuumutamistsükli ei teostatud ning seda võib lugeda üheks suureks erinevuseks, mis kajastub antud numbrites.

Katsekehade number 1 ja 2 28 päevased survetugevuse mõõtmiste tulemused on kajastatud joonisel (Joonis 4.3).



Joonis 4.3 Survetugevuse tulemused esimese etapi katsekehadel peale 28. päeva kuivamist

Katsekehade 1 ja 2 28 päevased kuivamisperioodi survetugevuse mõõtmised näitavad võrreldes varasemate katsetustega veelgi suuremat langustrendi tugevusnäitajate poolest. Varasemate katsetuste läbiviimisel olid katsekehade numbriga 52 survetugevus näitajad maksimaalne koormus 20,034 kN teisendatult 10,20 Mpa ning katsekeha numbriga 51 puhul maksimaalne koormus 18,481 kN teisendatult 9,41 Mpa, siis antud katsekehade numbritega 1 puhul jääb maksimaalne väärtus 4,95 MPa ning katsekeha number 2 puhul 6,66 Mpa. Kõige suurem erinevus on katsekehal numbriga 1 varasemalt 52, mille väärtus on teinud kahe kordse languse, mis on tugevusnäitajate mõttes väga suur langustrend. 7 päevaste katsekehade kirjelduses välja toodud erinevused kehtivad ka 28 päevaste katsekehade puhul. Varasemate katsekehade valmistamisel eeltöödeldi katsekehades kasutatavat täitematerjali põlevkivituhka kuumutusahjus 500 kraadini ning see järel valmistati vastavad segud ning katsekehad, mis võib olla põhjuseks miks katsekehade tugevusnäitajad on langustrendis. Märkimisväärne on katsekehade

number 1 ja 2 omavaheline võrdlus, kui varasemalt oli katsekeha 1 tugevusnäitajad suuremad, siis antud lõputöös kajastub säärane vahe hoopis katsekeha number 2 kasuks, mis näitab suuremaid tugevusnäitajaid ning antud katsekeha oleks kõige optimaalsem segu.

Kui suurel määral mõjutavad keemilised omadused segude tugevusnäitajaid on raske määratleda, kuna säärased kõikumised on põlevkivituha keemilistes omadustes tavapärased ning arusaadavad, kuna geoloogiliselt ja kihiliselt põlevkivi asub erinevates asukohtades, on vajalik sellest lähtuda ning ei saa eraldada põlevkivi geograafiliselt, et vastavalt asukoha põhiselt valmistada katsekehaseid. Vaadeldes põlevkivituha keemilisi erinevusi, ei ole nende omadused väga erinevad, enamjaolt on kõikumised 3-5%, küll aga geopolümeerist katsekehadele on tugevusnäitajad marginaalselt erinevad, kuna tugevusnäitajad on teinud risti vastupidise muutuse võrreldes varasemate tulemustega, kus tugevusnäitajad on kõvasti langenud. Lõputöö autori arvates on suurim erinevus tingitud eelkuumutamisest. Eesmärk ei oleks katsekehade valmistamisel kasutada kuumutamist nii suurtel temperatuuridel, kuna kuumutamise protsess on väga energiamahukas ei ole otstarbekas kaaluda esimese variandida katsekehade täitematerjalide eelkuumutamist nii suurtel temperatuuridel.

Katsekehade number 1 ja 2 7. ja 28. päevased survetugevuste mõõtmiste tulemused on kajastatud tabelis (Tabel 4.3).

Tabel 4.3 Esimese etapi katsekehade tugevusnäitajad

<b>Katse number</b>	<b>7 päeva maksimaalne survetugevus, MPa</b>	<b>28 päeva maksimaalne survetugevus, MPa</b>	<b>7 ja 28 päeva keskmine survetugevus, MPa</b>
1	2,02	4,95	3,47
2	2,07	6,66	4,37

Katsekehadel 3 ja 4 viidi läbi veeimavuse mõõtmised. Veeimavuse mõõtmiste jaoks valmistati katsekehad suurusega 110x110 silinder anumad. Saadud tulemused on tabelis (Tabel 4.4).

Tabel 4.4 Katsekehade veeimavuse mõõtmiste tulemused

<b>Katse number</b>	<b>Katsekeha algmass <math>M_1</math>, g</b>	<b>Katsekeha lõppmass <math>M_2</math>, g</b>	<b>Veeimavus <math>W_{ar}</math>, %</b>
3	1365,8	1521,1	10,2
4	1185,3	1370,0	13,5

Võrdluseks tänavakivide keskmine veeimavuse protsent jääb vahemikku 6-8 % kogu massist.

Katsekehad millel teostati külmaskindluse mõõtmised, purunesid peale esimest 7 tsükli. Tulemustest lähtudes ei talu antud katsekehad veel piisavalt külmaskindlust ning külmaskindluse omaduste parandamiseks tuleb seguretseptides teha täiendusi. Külmaskindluse mõõtmised teostati ainult esimese etapi segudest valminud katsekehadega, mis ei tähenda, et teised katsekehad vastaksid samadele tulemustele.

## **4.3 Teise etapi katsed**

### **4.3.1 Segude valmistamine**

Teises etapis valmistati katsekehad mille eesmärk oli läbida üks autoklaavimise tsükkel. Valmistatud katsekehade puhul kasutati sama seguretseptiga katsekehade lähteandmeid nagu seda esimese etapi puhul. Katsekehasid valmistati kokku 4 tükki, millest 2 olid mõeldud 7 päevase survetugevuse mõõtmiseks vastavalt seguretseptist ning 2 tükki mis olid mõeldud 28 päevase survetugevuse mõõtmiseks. Katsekehade valmistamiseks kasutati täitematerjalina põlevkivituhka segudes 200 grammi ning vastavalt katse numbrile ning seguretseptile lisatavat vedeliku kogust, mis katse numbril 5 puhul oli 70 milliliitrit 1M naatriumhüdroksiidi ning 70 milliliitrit 1M naatriumsilikaati ja katsekeha numbriga 6 puhul 60 milliliitrit 1M naatriumhüdroksiidi ning 60 milliliitrit 1M naatriumsilikaati.

Katsekehade valmistamisel protsess oli identne varasemate katsetega. Katsekehades kasutatavat täitematerjali ei kuumutatud eelnevalt läbi. Katsekehade täitematerjalide kogused kaaluti grammi täpsusega ning lisatava vedeliku kogus millimeetri täpsusega, et välistada koguste kõikumisel tekkivaid erinevusi. Segude valmistamisel saadud mass valati ümber katseanumatesse, mis olid identsed 50x50 millimeetri suurused silinder anumad. Katseanumad paigutati tihendusplaadile, kus järgmised 120 sekundit toimus segude tihendamine ühtlaseks massiks.

Katsekehade valmistamise kirjeldus on välja toodud eelmises peatükis, kuna katsekehade seguretseptid on täpselt samad, seetõttu segude valmistamisel üldine segude iseloomustus on täpselt sama. Katsekeha number 5 on viskoossem kuna omab rohkem vedelikku oma seguretseptis ning katsekeha number 6 on vähem viskoossem kuna vedeliku osakaal segus on väiksem. Teise etapi seguretseptid on toodud tabelis (Tabel 4.5).

Tabel 4.5 Teises etapis valmistatavate segude koostised

Katse number	Tuha mark	Tuhk, g	1M NaOH, ml	1M Vesiklaas, ml	Tihendamine, sek
5	CFB	200	70	70	120
6	CFB	200	60	60	120

Katsekehadel läbi viidud autoklaavimise protsess toimus peale 3 päevast kuivamist, kuna enne 3 päevast kuivamist katseanumas ei tundunud otstarbekas katsekehasid anumatest välja võtta, mis tõttu oleksid võinud tekkida katsekehadele deformatsioonid ning katsetulemuste mõjutamise vältimiseks seda ei teostatud. Peale kolme päevast kuivamisperioodi viidi katsekehad autoklaavi. Autoklaavis teostati katsekehadele üheaegselt maksimaalne autoklaavimistsükkel mida antud seade võimaldas. Katsekehad viibisid autoklaavis 1,5 tundi, kus temperatuur autoklaavis tõusis kuni 135 kraadini. Peale autoklaavimise tsükli lõppu, viidi katsekehad tagasi oma esialgsesse asukohta, kus katsekehad kuivasid vastavalt oma ettenähtud ajale.

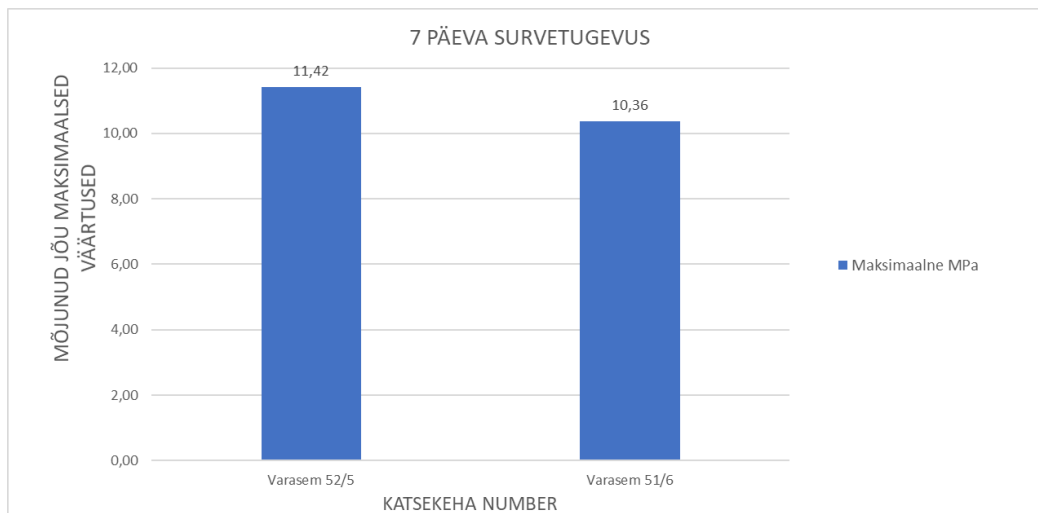
### 4.3.2 Tulemused

Teises etapis valmistatud katsekehadel teostati survetugevuse mõõtmised vastavalt 7 või 28 päevasele kuivamisperioodile. Katsekehade kuivamine toimus samas keskkonnas nagu kõikide teiste katsekehade puhul, et vältida keskkonnast tingitud erinevusi.

Katsekehade survetugevuse mõõtmised teostati korrektselt ettenähtud aja piires, mis tähendab, et survetugevusi ei mõõdetud varem ega hiljem, kui ettenähtud aeg selleks oli.

Katsekehadel läbiviidud survetugevuse mõõtmised teostati mehaanilise ja automaatsete seadmetega, vastavalt katsekeha tugevusnäitajatele. Survetugevuse mõõtmistel oli kindlaks fikseeritud kiirus, mis oli identne kõikide survetugevuse mõõtmiste puhul. Katsekehade pindadelt eemaldati lihvimisel enne survetugevuste mõõtmise defektid ning ebakorrapärasused, mis võivad mõjutada survetugevuse mõõtmisel tulemusi. Ebakorrapärasused lihviti katsekehade pindadelt, et katsekeha pinnad oleksid võimalikult siledad ja tasased ning katsekeha asetseks survepressi vahel võrdselt mõlema talla suhtes.

Katsekehade number 5 ja 6 7 päevased tugevusnäitajad on toodud joonisel (Joonis 4.4).



Joonis 4.4 Survetugevuse tulemused teise etapi katsekehadel peale 7. päeva kuivamist

Joonisel (Joonis 4.4) välja toodud survetugevuse näitajad peale 7 päevast kuivamisperioodi. Võrreldes esimese etapi katsekehadega, on märkimisväärselt suuremad. Teises etapis kasutatud autoklaavimine on esimesel vaatlusel näidanud häid tulemusi katsekehade tugevusnäitajate parandamisel. Katsekehad peale 3 päevast kuivamist eemaldati proovianumatest ettevaatlikult ning see järel asetati nad autoklaavimise kappi, kus teostati vastav protsess 1,5 tundi ja kuni 135 kraadini autoklaavimine. Peale autoklaavimise lõppemist paigutati katsekehad uuesti laborisse, kus nad jäid veel neljaks päevaks tahenema. 7 päevastest survetugevuste tulemustest on näha tugevusnäitajaid võrdväärseid varasemate katsekehade numbritega 51 ja 52 28 päevaste tulemustega, kus katsekehade maksimaalsed koormused mida survepress neile avaldas olid 20,034 kN ning 18,481 kN, mis teisendatult on 10,20 MPa ning 9,41 MPa. Teise etapi 7 päevaste tulemuste järelendusena võiks välja tuua, et katsekehade tugevusnäitajad on paremad kui seda olid varasematel 28 päevastel katsekehadel numbritega 51 ja 52. Tugevamad näitajad saavutati lühema perioodi jooksul ning väiksema energiamahukusega. Kui varasemalt valmistatud katsekehadel täitematerjal kuumutati eelnevalt 500 kraadi ning see järel valmistati katsekehad, siis autoklaavimisel valmistati katsekehad ning see järel kasutati autoklaavi. Ühe järelendusena võib öelda, et tugevusnäitajate parandamiseks ei ole täitematerjali eelnevalt vaja läbi kuumutada nii kõrge temperatuurini, et tugevusnäitajaid parandada. Autoklaavimine ei ole nii energiamahukas ning protsess ajalises ühikus on võrdväärne või isegi kiirem. Autoklaavitud katsekehade heaks omapäraks võib välja tuua katsekehade kuivuse. Vaadeldes katsekehasid peale autoklaavimist oli näha, et katsekehade värv on muutunud. See tähendab, et katsekehad ei olnud niisked ning olid saavutanud täieliku kuivamise.



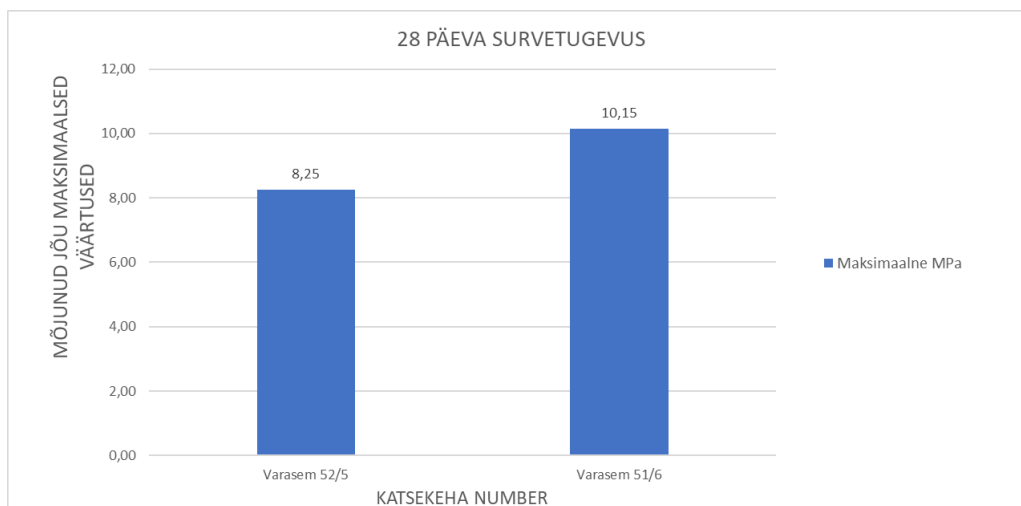


Joonis 4.5 Autoklaavitud 7 päevased katsekehad 5 ja 6, autor Marko Ehrlich

Joonisel (Joonis 4.5) näidatud katsekehad on värvi poolest heledad ning käega katsudes on tajutav, et katsekehad ei ole niisked. Sama tulemus kajastab ka peale survetugevuse määramist. Üks näide sellest on kõrged tugevusnäitajad ning teine näide on katsekeha purunemisel on katsekeha ka seest poolt ühtlase heleda värviga. Peale 7 päevaseid mõõtmisi võib välja tuua, et autoklaavimine on kindlasti katsekehade ja segu omaduste parandamisel tähtis protsess, kus katsekeha saavutab oma täieliku kuivamise kiirema perioodi jooksul, katsekehade tugevusnäitajad paranevad ning autoklaavimine võrreldes tavalise kuumutusahjuga ei ole nii energiamahukas tegevus.

Katsekehade pindadel võib täheldada mõningaid tekkinud õhumulle. Selle põhjal tasuks mõelda tihendusaja tõstmisele. Katsekeha purunemisel katsekeha sisemust uurides, ei kajastu purunenud katsekeha sisemuses sääraseid tühimikke ning pigem tekkinud õhumullid kajastuvad katsekeha välimisel pinnal.

Autoklaavitud katsekehade 28 päevased tulemused on kajastatud joonisel (Joonis 4.6).



Joonis 4.6 Survetugevuse tulemused teise etapi katsekehadel peale 28. päeva kuivamist

Joonisel näidatud katsekehade numbritega 5 ja 6 28 päevased tugevusnäitajad on võrreldes 7 päevaste tulemustega vähenenud. Eriti on seda täheldada katsekeha number 5 puhul, mille väärtus on langenud pea 4 ühikut. Katsekeha 6 on rohkem stabiilsem ning langus pole võrreldes katsekeha number 5 nii suur, langus on 0,21 ühikut. Katsekehade asetamisel survepressile ning katsekehade käsitlemisel füüsiliselt erinevusi ei leitud. Katsekehad olid võrreldes 7 päevaste katsekehadega samasuguse tekstuuriga, sama värvus, mis viitas katsekeha kuivamisele ning rabedat tekstuuri tekkinud ei olnud, et füüsilisel käsitlemisel katsekeha oleks purunenud või katsekeha pinnalt oleks eraldunud tükke. Samuti kõrvaldati katsekehade pinnal olevad ebatahasused enne survetugevuse määramist, et tagada võimalikult täpsed katsekehade tulemused.

Võrdluseks on toodud katsekehade 7 päevased ja 28 päevased survetugevuse väärtused tabelis (Tabel 4.6).

Tabel 4.6 Teise etapi katsekehade tugevusnäitajad

Katse number	7 päeva maksimaalne survetugevus, MPa	28 päeva maksimaalne survetugevus, MPa	7 ja 28 päeva keskmine survetugevus, MPa
5	11,42	8,25	9,84
6	10,36	10,15	10,26

Peale 28 päevast survetugevuse mõõtmist katsekehasid lähemalt vaadeldes, oli märgata esimesi ilminguid katsekeha rabedusest. Enne survepressile asetamist seda ei täheldatud. Katsekeha purustamisel ning katsekeha tükgede katsumisel peale

purustamist, oli näha, et katsekehade tükid olid rabedamad ning kergemini purunenud. Võiks välja tuua, et katsekehad oli liialt kuivaks muutunud ning pigem ei sidunud katsekeha segu osakesed omavahel nii hästi.

Silikaat telliseid autoklaavitakse tootmisel. Tootjatega suheldes öeldi lõputöö autorile, et autoklaavimisel on väga tähtis temperatuur ja protsessi aeg. Autoklaavimisel ei tohi temperatuuri ja rõhku liiga kiirelt liiga kõrgele viia. Kuna lõputöö autoril oli piiratud võimalustega kasutatav autoklaav, siis tasuks proovida erinevaid mooduseid autoklaavida katsekehasid, et määrata see õige tööprotsess.

Autoklaav näitab häid tulemusi geopolümeerist katsekehade tulemustel, kuid võrreldes katsekehade 7 päevaseid ning 28 päevaseid tulemusi, siis võib väita, et katsekehade tugevusnäitajad ajajooksul pigem vähenevad kui suurenevad. Ühe põhjusena tooks lõputöö autor välja autoklaavimise protsessi, kuna autoklaavimist kasutati esimest korda katsekehade puhul, siis ei ole esimese korraga võimalik määrata sobivaimat tsükli autoklaavimisel geopolümeerist katsekehade valmistamiseks. Protsessis on võimalik valida erinevaid temperatuure ning rõhu väärtuseid ning leida see optimaalne suhe katsekehade valmistamiseks, nõuab autoklaavimise järjepidevat katsetamist. Kuna katsekehad tundusid 28 päeva järel pigem rabedamad, võiks ühe mõttena kaaluda ka katsekehade niisutamist peale autoklaavimist.

## **4.4 Kolmanda etapi katsed**

### **4.4.1 Segude valmistamine**

Kolmandas etapis kasutati katsekehade valmistamiseks põlevkivituhka, mida on eelnevalt jahvatatud desintegraatoris. Jahvatamisel kasutati kahte erinevat meetodit, millest üks oli inertsialseparaatoriga IC ja teine tsentsifugaalseparaatorjahvatusega CC. Varasemalt pole lõputöö autor desintegraatorit kasutanud katsekehade valmistamiseks. Eeldusega tugevusomaduste suurendamiseks, võeti kasutusele desintegraator, kus jahvatamisel põlevkivituha terastikuline koostis muutub peenemaks ning roooritest tingitud löökide mõju tuha keemilised omadused taas aktiveeruks. Katsekehade valmistamise protsess oli identne eelnevatele etappidele. Katsekehad valmistati vastavalt 120 milliliitrit või 140 milliliitrit vedelikku ning tuha kogused vastavalt 200 grammi. Segu koostised on toodud tabelis (Tabel 4.7).

Tabel 4.7 Kolmandas etapis valmistatavate segude koostised

Katse number	Tuha mark	Tuhk, g	1M NaOH, ml	1M Vesiklaas, ml	Tihendamine, sek
7	CFB IC	200	70	70	120
7	CFB CC	200	60	60	120
8	CFB IC	200	70	70	120
8	CFB CC	200	60	60	120

Esimese asjana peale desintegraatori kasutamist oli märgata, et tuha värvus on muutunud. Kui varasemalt on tuha värv olnud beež, siis peale desintegraatori läbimist, oli tuha värvuseks pigem pruun. Tuha doseerimisel oli näha kaalu erinevust. Täpse koguse kaalumisel oli materjali osakaal suurenenud. Segude valmistamisel oli märgata kohe segu konsistentsi erinevust. Desintegraatorist pärit tuhk oli olemuselt vedelema olekuga, kui seda oli tavapärane tuhk. Täpsemalt näidatud joonisel (Joonis 4.7).

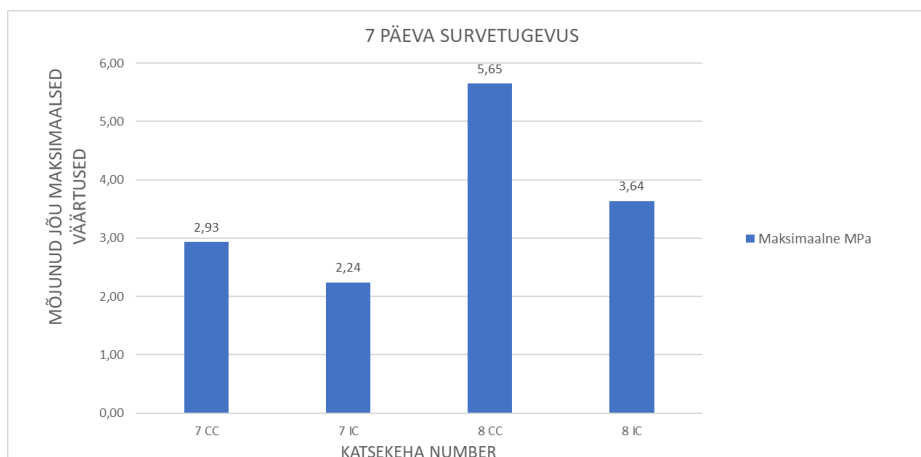


Joonis 4.7 Kolmanda etapi katsekehade segud, autor Marko Ehrlich

Võrreldes esimese etapi katsekehadega on oma olemuselt antud etapi katsekehad kergemini töödeldavad, segud on vedelamas olekus. Katsekehad numbriga 7 on üldiselt 140 millimeetri vedeliku juures niigi vedelad, kuid katsekeha number 8 on tavapäraselt rohkem voolavam ning seda on kergem töödelda. Desintegraatori abil on võimalik muuta katsekeha värvi pruunimaks, ilma vajalikke lisandeid lisamata, juhul kui on soov saada pruuni värvi sobivat valmistoodet. Katsekehade segamisel oli vedeliku ja täitematerjali omavaheline segunemine kiirem, see tähendab, et segude valmistamisel ei tekkinud tükke ning ühtlane segu valmis kiiremini. Katsekeha numbriga 7 puhul tuleb hoolikalt jälgida tihendusplaadile paigutamist, et tihendamisel ei hakkaks segu proovianumast välja eralduma, kuna vastav segu on vedel ning meenutab pigem vett, kui segu.

## 4.4.2 Tulemused

Katsekehadel viidi läbi vastavalt 7 ja 28 päevased survetugevuse mõõtmised. 7 päevased survetugevuse mõõtmise tulemused on toodud joonisel (Joonis 4.8).



Joonis 4.8 Survetugevuse tulemused kolmanda etapi katsekehadel peale 7. päeva kuivamist

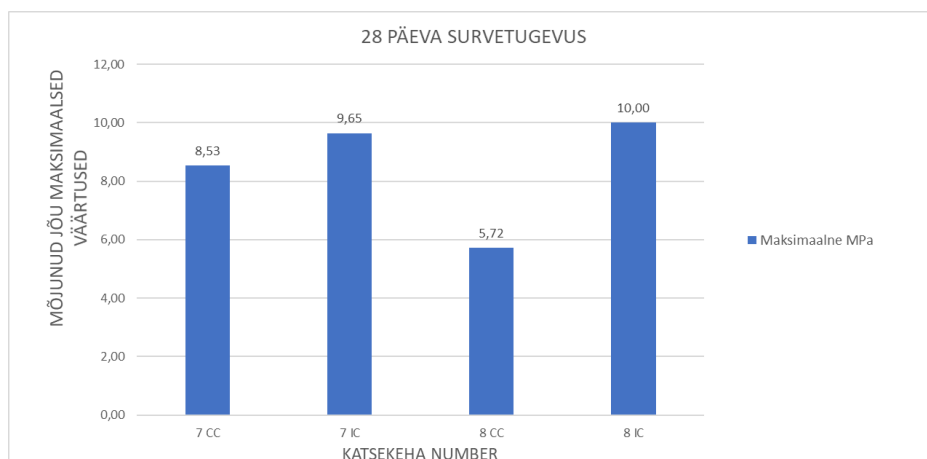
7 päeva tulemused näitavad, et katsekeha numbriga 8 CC on oma tugevusnäitajate poolest pea 2 korda tugevam kui seda on teised katsekehad. Raske on öelda, millest selline erinevus tingitud on 7 päeva järel. Katsekehad mille valmistamisel kasutati tsentrifugaalseparaatorist pärit põlevkivituhka on 7 päevaste tulemuste järel tugevamad kui seda on katsekehad mille valmistamisel kasutati inertsaalseparaatorist pärit põlevkivituhka. Võrreldes teiste etappide katsekehadega, olid desintegraatorit läbinud katsekehad niiskemad peale 7 päevast kuivamisperioodi. Katsekehade eemaldamine proovianumatest oli ettevaatlik protsess, kuna katsekehad olid väga nõrga tekstuuriga. Raskemal käsitlemisel olid katsekehad kerged purunema ning katsekehade pindadele tekkisid deformatsioonid.



Joonis 4.9 Kolmanda etapi 7 päevased katsekehad, autor Marko Ehrlich

Katsekehade värvist on näha, et katsekehad on niisked (Joonis 4.9). Deformatsioonid mis on tekkinud katsekehade pindadel on tekkinud proovianumatest välja võtmisel. Üldiselt katsekehad on hästi tihenenud ning omavad oma pinnal minimaalselt deformatsioone.

Katsekehade 28 päevased tulemused on toodud joonisel (Joonis 4.10).



Joonis 4.10 Survetugevuse tulemused kolmanda etapi katsekehadel peale 28. päeva kuivamist

Katsekehade 28 päevased tulemused näitavad, et kõikide katsekehade tugevusnäitajad on oluliselt paranenud, väljaarvatud katsekeha number 8 CC, mille mõõtmistulemused on põhimõtteliselt identsed 7 päevaste tulemustega, kus katsekeha tulemus oli 5,65 MPa ning 28 päevane tulemus vastavalt 5,72, kus katsekeha tugevusomadused on paranenud 0,17 ühikut. Üks võimalik variant millest selline olukord tingitud võib olla, on et katsekeha omas sisemisi deformatsioone, mis tõttu ei saavutanud ta mõõtmistel suuremat tugevusnäitajat. Võrreldes teiste katsekehadega on tugevusnäitajad

suurenenud pea 4 korda, mis annab alust arvata, et katsekeha number 8 CC proovikehast eemaldamisel või kuivamisel tekkisid sisemised deformatsioonid ning katsekeha ei saavutanud oma maksimaalset tulemust mõõtmistel.



Joonis 4.11 Kolmanda etapi 28 päevased katsekehad, autor Marko Ehrlich

Võrreldes teiste tulemustega on desintegraatori läbinud põlevkivituhast valmistatud katsekehad oma tugevusnäitajate poolest võrdsed autoklaavitud katsekehadega. Katsekehade tugevusnäitajad on oluliselt paranenud. Samuti on katsekehade tugevusnäitajad olenemata jahvatusmeetodist suhteliselt võrdsed ning kõikide jahvatusmeetodite ja seguretseptide puhul tulemused võrdlemisi suured. Oma olemuselt on näha, et katsekehade värv on muutunud (Joonis 4.11), katsekehad ei ole enam niisked ning on saavutanud tihendamisel ilusa tekstuuri. Põlevkivituhk on väga peeneteraline materjal ning desintegraatorist läbides on ta terastikuliselt veelgi väiksem. Antud katse näitab kas väiksema fraktsiooniga materjal või põlevkivituha rootorpurustitega jahvatamine mõjutavad põlevkivituha omadusi sedavõrd palju, et antud seguretseptide puhul katsekehade tugevusnäitajad paranevad mitmekordselt. Võrreldes esimese etapi katsetega, mis varasemalt saavutasid kuumutamisel märkimisväärsed tugevusnäitajad, on nüüd näha, et väiksema energiamahuga protsessidega on võimalik parandada seguomadusi, et samaväärsed tugevusnäitajad saavutada (Tabel 4.8).

Tabel 4.8 Kolmanda etapi katsekehade tugevusnäitajad

<b>Katse number</b>	<b>7 päeva maksimaalne survetugevus, MPa</b>	<b>28 päeva maksimaalne survetugevus, MPa</b>	<b>7 ja 28 päeva keskmine survetugevus, MPa</b>
7 CC	2,93	8,53	5,73
7 IC	2,24	9,65	5,95
8 CC	5,65	5,72	5,69
8 IC	3,64	10,00	6,82

## 4.5 Neljanda etapi katsed

### 4.5.1 Segude valmistamine

Neljanda etapi katsekehade eesmärgiks oli valmistada katsekehad milles kasutatakse täitematerjalina põlevkivituhka mille kogus jääb 200 grammi peale, kuid katsekehade valmistamisel kasutatud reagenti kontsentratsioon ja kogused on erinevad. Katsekehade valmistamisel kasutati naatriumhüdroksiidi lahust mis oli 1 molaarne ning mille kogused varieerusid ning katsekehade valmistamisel kasutatav naatriumsilikaadi molaarsus jäi konstantselt ühe peale ning kogused olid varieeruvad, väiksemad kogused. Samuti oli katsekehade valmistamisel kasutatud reagenti kontsentratsioon vähendatud kujul. Varasemalt pole teada, kuidas ja millist mõju avaldab väiksema kontsentratsiooniga leelisaktivaator geopolümeerist katsekehadele ning see tõttu otsustati valmistada katsekehasid väiksema kontsentratsiooniga, saamaks võrdlusmomenti tavapäraselt kasutatud kontsentratsiooniga katsekehade puhul.

Katsekehade numbrid ja kasutatud lähtematerjalid on toodud tabelis (Tabel 4.9).

Tabel 4.9 Neljandas etapis valmistatavate segude koostised

<b>Katse number</b>	<b>Tuha mark</b>	<b>Tuhk, g</b>	<b>1M NaOH, ml</b>	<b>1M Vesiklaas, ml</b>	<b>Tihendamine, sek</b>
9	CFB	200	50	70	120
10	CFB	200	40	80	120
11	CFB	200	50	60	120
12	CFB	200	40	60	120
<b>Katse number</b>	<b>Tuha mark</b>	<b>Tuhk, g</b>	<b>0,5M NaOH, ml</b>	<b>1M Vesiklaas, ml</b>	<b>Tihendamine, sek</b>
13	CFB	200	60	60	120
14	CFB	200	70	50	120
15	CFB	200	50	70	120

Neljandas etapis valmistatud katsekehade segud olid vähem viskoosema konsistentsiga, kuna segudes kasutatud vedeliku osakaal oli võrreldes varasematega väiksem ning see kajastus ka tugevalt segude valmistamisel. Katsekehade puhul, mille vedeliku üldkogus jäi 120 milliliitri juurde, olid segamisel kergemini töödeldavad ning katsekehade puhul mille vedeliku üldkogus jäi madalamale kui 120 milliliitrit, nende segude puhul oli segamise protsess keerukam, kuna rohkem ja ettevaatlikum tuli olla segude suhtes, et täitematerjal ning lisatud vedelik omavahel ühtlaseks seguks moodustuks. Nende segude puhul pigem moodustusid tükid ning lahustumine vedeliku ja täitematerjali vahel oli keeruline, mis tõttu oli raskem ka segu ümber paigutada katsekeha proovianumasse.





Joonis 4.12 Väiksema vedeliku sisaldusega katsekehade segud, autor Marko Ehrlich

Joonistel (Joonis 4.12) (Joonis 4.13) on näha kui palju mõjutab segu valmistamisel lisatav vedelik. Katsekehade 9 ja 10 puhul on segu tekstuur töödeldavam kui seda on katsekehade 11 ja 12 puhul, kus segu valmistamisel tekivad pigem tükid ning valminud segu on kuiv ning raskesti töödeldav.



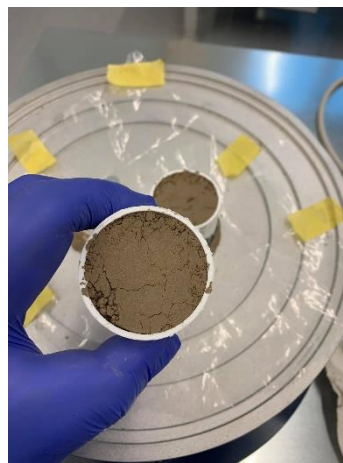
Joonis 4.13 Väiksema molaarsusega katsekehade segud, autor Marko Ehrlich

Katsekehade 13, 14 ja 15 puhul on segude tekstuur võrreldes väiksema vedeliku sisaldusega katsekehadega märksa parem, kuigi katsekeha 15 puhul on märgata sarnaseid märke segu kuivale olemusele. Katsekehade valmistamisel on täheldatud, et naatriumhüdrosiidi kogus vedelikuna segu valmistamisel mängib suuremat rolli, kui naatriumsilikaadi kogus. Kui lisatava naatriumsilikaadi kogus ületab naatriumhüdrosiidi koguse, muutuvad segud rohkem tükki ning on tekstuurilt kuivemad.

Kuivade segude valmistamisel on riskiks katsekehade ebaühtlane või mitte piisav tihenemine. Segude valamine proovianumasse on raskendatud ning kuiva segu puhul tuleb valmistatud segu asetada proovianumasse mõne abivahendiga nagu näiteks lusikaga. Kuiva segu paigutamisel proovianumasse on ümber paigutatav materjal tükkis

ning tihendamisel välja eralduv niiskus muudab segu vedelamaks ning peale tihendustsükli lõppu võib olla proovianumas vales koguses segumass. Kuiva segu paigutamisel proovianumasse on raske veenduda katsekeha täielikus tihendamisel, kuna üldiselt tõuseb katsekeha pinnale niiskus ning proovianuma seinad katavad katsekeha külgi, mis tõttu jääb mulje, et katsekeha oleks täielikult tihenenud.

Selliste segude puhul peaks kas tihenduse kestvust pikendama või vältima sääraste kuivade segude valmistamist, kuna segud oma olemuselt ei ole väga voolava tekstuuriga, mis tõttu on neid keeruline ka tihendada ning pigem ei saavuta tihendamisel ühtlast massi.

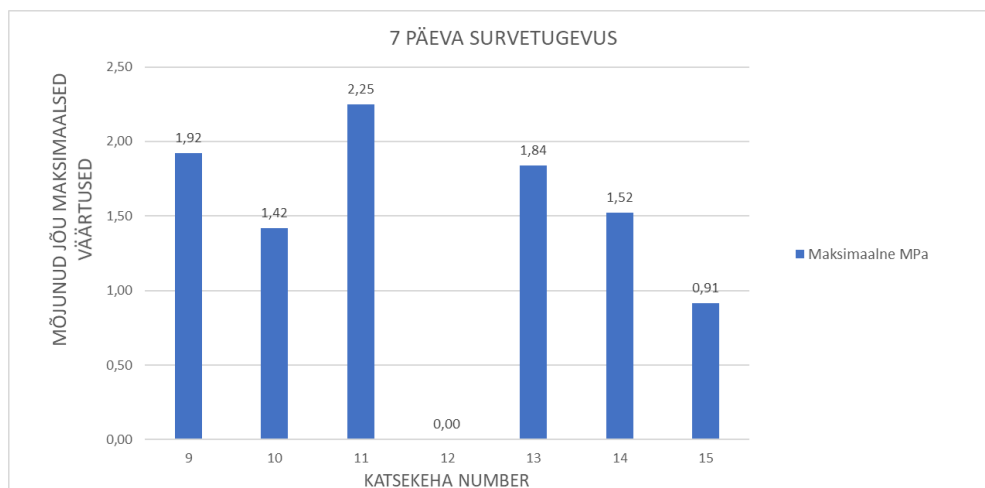


Joonis 4.14 Katsekeha number 12 peale tihendamist, autor Marko Ehrlich

Joonisel (Joonis 4.14) on näha milline näeb välja katsekeha pind liiga kuiva segu puhul, kus segu ei ole saavutanud ühtlast massi ning pigem on oma kuiva olemuse tõttu muutunud praguliseks ning ebaühtlase tekstuuriga katsekehaks.

## 4.5.2 Tulemused

Neljanda etapi seitsme päevaste katsekehade tugevusnäitajad on esitatud joonisel (Joonis 4.15).



Joonis 4.15 Survetugevuse tulemused nelja etapi katsekehadel peale 7. päeva kuivamist

Eelnevalt välja toodud segude kehv tekstuur ja olemus kinnitavad ka mõõtmistulemusi. Joonisel (Joonis 4.15) on näha väga madalate tulemustega survetugevuse väärtused, mis suuresti tingitud kuiva tekstuuriga katsekehade segudest, mis ei ole saavutanud tihendamisel oma tihendatud olekut. Katsekeha number 12 purunes ning tulemust ei olnud võimalik määrata. Joonisel (Joonis 4.16) on näidatud katsekehade tekstuuri 7 päevastel katsekehadel.

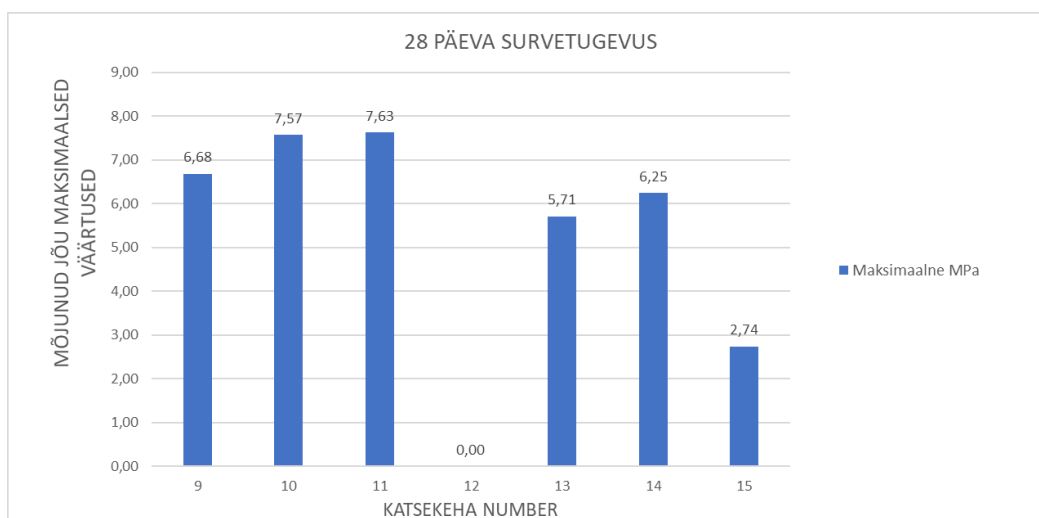


Joonis 4.16 Neljanda etapi 7 päevased katsekehad, autor Marko Ehrlich

Kui vaadelda joonisel (Joonis 4.16) olevaid katsekehasid, siis on keeruline öelda, kas katsekehad on tihendamisel ühtlase tiheduse saavutanud või mitte. Selgelt eristub

katsekeha numbriga 12, mille tekstuurist ja olemusest on näha, et katsekeha ei ole kindlasti ühtlast tekstuuri saavutanud ning pigem on isegi materjali kadu märgata. Täpselt sama on kirjeldatud segude valmistamisel, kus katsekehade valmistamiseks kasutatud segu paigutatakse ümber proovianumasse ning kuiva segu puhul on raske veenduda, kas segu sai proovianumasse piisavalt või mitte. Samuti on märgata, et katsekeha 12 puhul ei ole kindlasti piisav tihendamise aeg 120 sekundit. Katsekehade puhul on märgata ka nende värvuse erinevust võrreldes autoklaavitud katsekehadega. Katsekehade värv on pigem tumedam ning füüsiliselt katsudes on tunda katsekehade niiskust. Samas 7 päeva järel ei olegi võimalik eeldada, et katsekehad saavutavad oma maksimaalse tugevuse. Halva tekstuuriga segud ja ebaühtlane tihendamine oleks ühed põhjused miks katsekehade tugevusnäitajad on nii madalad, samuti ei saa välistada, et väiksem kontsentratsioon ja väiksem molaarsus on sobilikud katsekehade valmistamiseks.

Joonisel (Joonis 4.17) on näidatud 28 päeva survetugevuse tulemused neljanda etapi katsekehadel.



Joonis 4.17 Survetugevuse tulemused neljanda etapi katsekehadel peale 28. päeva kuivamist

Analoogselt 7 päevaste tulemustele purunes katsekeha number 12 ka peale 28 päevast kuivamisperioodi, mis tõttu ei ole kajastatud katsekeha tulemusi joonisel. Võrreldes katsekehade 7 ja 28 päevaseid tulemusi, on tugevusnäitajad märgatavalt paranenud. Suurima võrdlusena tooksin sisse võrdluse katsekehadega 1 ja 2, kus katsekehade tekstuur ja tugevusnäitajad on varasemalt juba tuttavad. Varasema lõputöö parimate katsekehade tulemused on väiksemad kui seda on halvema tekstuuriga segude puhul, mis 7 päeval koormamisel ei näidanud häid tugevusnäitajaid. Peale 28 päevast kuivamist on katsekehade tugevusnäitajad paranenud ning katsekehade tulemused juba

arvestatavad. Katsekehade numbriga 10 ja 11 puhul tasuks proovida kindlasti autoklaavimist, et vaadelda, kuidas ja mis suunas mõjutab autoklaav katsekehade tulemusi.

Katsekehade 7 ja 28 päevased tulemused on välja toodud tabelis (Tabel 4.10).

Tabel 4.10 Neljanda etapi katsekehade tugevuse väärtused

Katse number	7 päeva maksimaalne survetugevus, MPa	28 päeva maksimaalne survetugevus, MPa	7 ja 28 päeva keskmine survetugevus, MPa
9	1,92	6,68	4,30
10	1,42	7,57	8,99
11	2,25	7,63	4,94
12	-	-	-
13	1,84	5,71	3,78
14	1,52	6,25	7,77
15	0,91	2,74	1,83

Ühe järeldusena võib tuua, et 7 päevastel mõõtmistel on katsekehade niiskus veel küllaltki suur, mille tulemusel ei ole katsekehade tugevusnäitajad piisavalt suured. Eelnevalt arvatud katsekehade mitte tihendamine on pigem välistatav, kuna katsekehade 10 ja 11 puhul on 28 päevased tugevusnäitajad pigem suured. 120 sekundit tihendamisaega katsekehadele mille vedeliku üldine kogus jääb 120 milliliitri juurde tundub olevat piisav, samas ei saa välistada, et katsekehade tugevusnäitajaid on võimalik parandada pikema tihendamistsükliga, tõstes tihendamise aega tihendusplaadil.



Joonis 4.18 Neljanda etapi 28 päevased katsekehad, autor Marko Ehrlich

Joonisel (Joonis 4.18) on näha, et 28 päevase kuivamis perioodi jooksul on katsekehade värv muutunud heledamaks, mis viitab katsekehade väiksemale niiskusele. Katsekeha 15 on piisavalt deformeerunud, mille tulemusel ei ole tugevusnäitajad kõrged.

Katsekehade pinnal on näha õhumulle. Õhumullide välistamiseks katsekehade pinnal tasuks kaaluda lubrikandiga proovianuma sisemuse üle määrimist.

## 5.6 Viienda etapi katsed

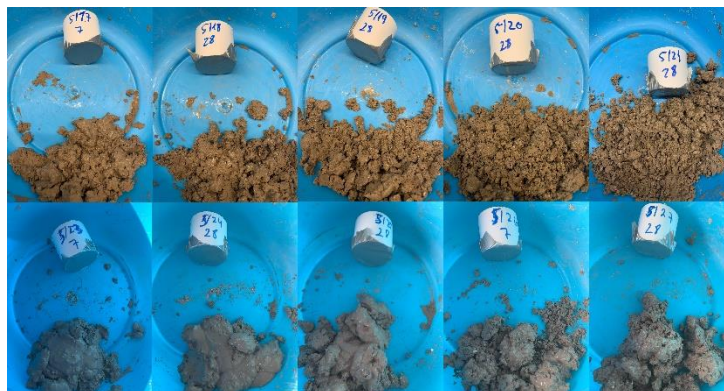
### 5.6.1 Segude valmistamine

Viienda etapi katsekehade puhul võeti kasutusele kaltsiumhüdroksiid. Kaltsiumhüdroksiidi on võimalik kasutada leelisaktivaatorina ning on sarnane reagent nagu seda on naatriumhüdroksiid. Varasemalt katsekehade valmistamisel kaltsiumhüdroksiidi pole kasutatud. Kaltsiumhüdroksiid erinevalt naatriumhüdroksiidist ning naatriumsilikaadist on tahkel kujul, pulber. Katsekehade valmistamisel keskenduti kahele erinevale kontsentratsioonile. Leelisaktivaatorina kasutatav naatriumhüdroksiid lahjendatud väiksema molaarsuse peale, 0,5M ning naatriumsilikaat jäi 1M peale ning segud valmistamisel lisati suurenevate kogustega kaltsiumhüdroksiidi, katsekehade tahkete täitematerjalide kogused jäid 200 g juurde. Teiseks valmistati samasuguse täitematerjali kogustega katsekehad, aga muutus naatriumhüdroksiidi molaarsus. Molaarsusena kasutati 1M, mida on varasemalt teiste katsete puhul kasutatud, et võrrelda katsekehade tugevusnäitajaid teiste katsekehadega ning samuti võrrelda, kas väiksem molaarsus ühel leelisaktivaatoril mõjutab katsekehade tugevusnäitajaid kui segudesse on lisatud ka teine leelisaktivaator. Katsekehade valmistamisel kasutatud kogused on toodud tabelis (Tabel 4.11).

Tabel 4.11 Viieandas etapis valmistatavate segude koostised

Katse number	Tuha mark	Tuhk, g	Kaltsiumhüdroksiid, g	0,5M NaOH, ml	1M Vesiklaas, ml	Tihendamine, sek
16	CFB	200	10	60	60	120
17	CFB	190	10	60	60	120
18	CFB	180	20	60	60	120
19	CFB	170	30	60	60	120
20	CFB	160	40	60	60	120
21	CFB	150	50	60	60	120
22	CFB	200	10	60	60	120
23	CFB	190	10	60	60	120
24	CFB	180	20	60	60	120
25	CFB	170	30	60	60	120
26	CFB	160	40	60	60	120
27	CFB	150	50	60	60	120

Kaltsiumhüdroksiidi lisamine segudesse muutis segude konsistentsi kuivemaks. Kaltsiumhüdroksiid omab väga palju vedelikku endasse ning mida suurem kogus kaltsiumhüdroksiidi segu valmistamisel lisati, seda kuivemaks muutus segu konsistents ning vastavalt sellele ka segu valmistamine. Kuiva segu segamine on raskendatud ning see tõttu ei ole kindel, kas kõik materjalid omavahel segunevad. Segamisel tekkisid tükid.

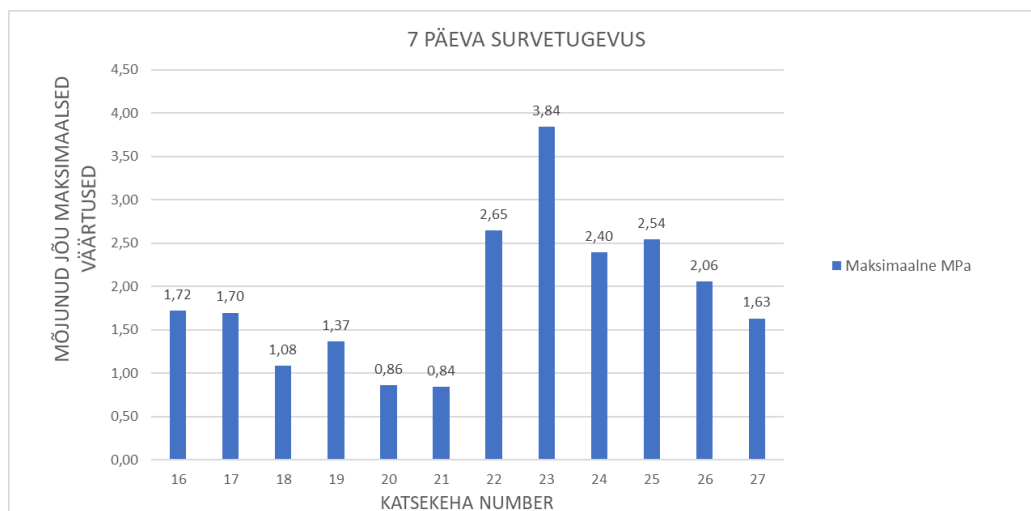


Joonis 4.19 Viienda etapi katsekehade segud, autor Marko Ehrlich

Joonisel (Joonis 4.19) on näidatud katsekehade valmistamise hetkel segude konsistentsi. Ülemisel pildireal on segud, mille valmistamisel oli naatriumhüdroksiidi molaarsus väiksem ning alumisel pildireal on segud, mille naatriumhüdroksiidi molaarsus oli tavapärane 1M. On näha, et naatriumhüdroksiidi molaarsuse vähenemine mõjutab segu omadusi kuivemaks, kui seda on tavapärase 1M puhul. 0,5M puhul on katsekehade segud väga kuivad, millest tulenevalt on nende tihendamise 120 sekundi vältel keeruline saavutada. Katsekehade puhul kus molaarsus jäi 1 juurde olid pigem üks suur niiske mass, segu ei olnud küll voolav, aga võrreldes väiksema molaarsusega olid segud ühtlaselt niisked ning neid oli võimalik kergemini käsitleda, mistõttu oli nende tiheduse saavutamine reaalsem. Katsekehade numbriga 17, 18, 19, 20 ja 21 puhul segude valmistamisel oli näha kaltsiumhüdroksiidi mitte lahustumist. Segu valmistamisel tekkisid valged klombid, mille lahustamine ühtlasesse segumassi oli raskendatud. Tulenevalt sellest on võimalik, et nende katsekehade puhul ei ole kaltsiumhüdroksiidil nii suur mõju segu omadustele. Katsekehad mille kasutamisel naatriumhüdroksiidi molaarsus vähendati ning lisatakse samade kogustega kaltsiumhüdroksiidi nagu antud juhul, oleks mõistlik mõelda lisatava vedeliku koguste suurendamisele.

## 4.6.2 Tulemused

Viienda etapi katsekehadel viidi läbi 7 ja 28 päevased survetugevuse mõõtmised. 7 päevased survetugevuse tulemused on näidatud joonisel (Joonis 4.20).



Joonis 4.20 Survetugevuse tulemused viienda etapi katsekehadel peale 7. päeva kuivamist

7 päevaste tulemuste põhjal on näha, et katsekehad numbriga 16, 17, 18, 19, 20 ja 21 mille valmistamisel oli naatriumhüdroksiidi molaarsus väiksem on võrreldes katsekehadega mille molaarsus jäi vastavalt tavapärasele samaks, on nende tugevusnäitajad peale 7 päeva 2 korda väiksemad. Nende katsekehade puhul võib suurt mõju avaldada ka liigselt kuivad segud, mis ei ole tihendamisel saavutanud piisavalt tihedust ning kuivamisel on jäänud katsekehade pinnale ja sisemusse mikropraod, mis muudavad katsekehad nõrgemaks. Katsekehade 22, 23, 24, 25, 26 ja 27 puhul, kus naatriumhüdroksiidi molaarsust ei muudetud on oma tugevusnäitajate poolest 2 korda tugevamad. Nende katsekehade segude konsistents oli voolavam ning tulenevalt sellest lihtsamini tihendatavamad. Ei ole ka välistatud, et mitu erinevat leeliskativaatorit omavahel ei sobi antud põlevkivituhaga.

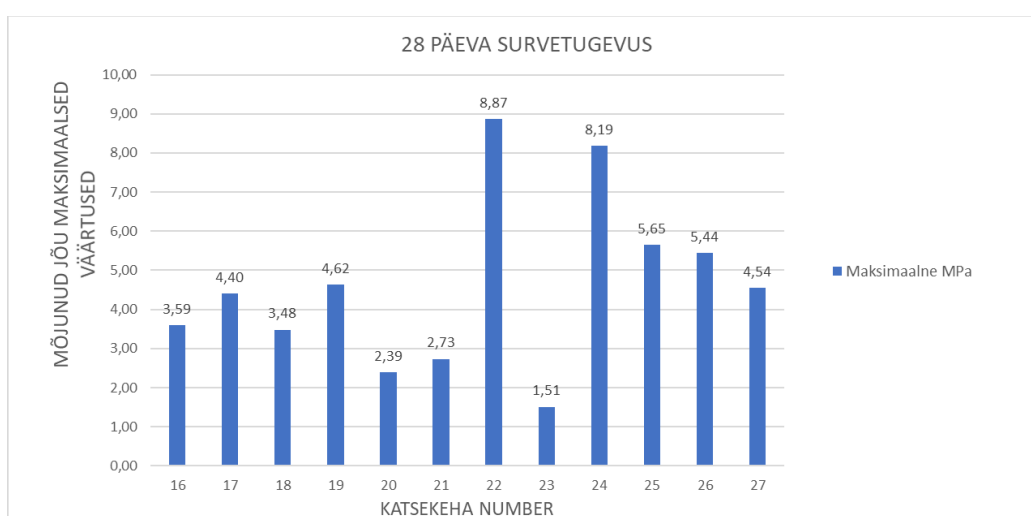


Joonis 4.21 Viienda etapi 7. päevased katsekehad peale kuivamist, autor Marko Ehrlich



Joonisel (Joonis 4.21) on näha viienda etapi 7 päevaste katsekehade tekstuure. Ülemisel real on näidatud katsekehad mille naatriumhüdroksiidi molaarsus oli vähendatud ning alumisel katsekehad mille naatriumhüdroksiidi molaarsust ei muudetud. Katsekehade pinnal esineb palju defekte. Katsekehad ei ole tihenenud piisavalt ning katsekehade pinnal on palju auke. Katsekehade numbriga 19,20 ja 21 ei ole saavutanud ühtlast massi tihendamisel, mis tõttu on vormikadu väga suur ning madalad tugevusnäitajad põhjendatud.

Viienda etapi katsekehade 28 päevased tulemused on kajastatud joonisel (Joonis 4.22).



Joonis 4.22 Survetugevuse tulemused viienda etapi katsekehadel peale 28. päeva kuivamist

Võrreldes 28 päevaseid tulemusi 7 päevastega, on tugevusnäitajad mitme kordsed. Katsekehade puhul, mille segudes on kasutatud väiksema molaarsusega naatriumhüdroksiidi on tugevuselt väiksemad, kui seda katsekehad mille naatriumhüdroksiidi molaarsust muudetud ei ole. Tugevusnäitajad 28 päeva järel on võrdlemisi paremad ning üllatavalt suured.



Joonis 4.23 Viienda etapi 28. päevased katsekehad peale kuivamist, autor Marko Ehrlich

Võrreldes 7 päevaste katsekehade pinnad samuti deformeerunud, see eest on tugevusnäitajad mitme kordistunud. See annab alust arvata, et katsekehadel on potentsiaali, just nendel katsekehadel mille naatriumhüdroksiidi molaarsust muudetud ei ole. Tasuks mõelda lisatava vedeliku koguste suurendamisele ning see läbi leida optimaalne suhe, kus katsekehade segude tekstuur oleks piisavalt voolav, et tagada katsekehade tihendamisel ja kuivamisel ühtlane mass.

Samuti on võimalik optimeerida tihendamisele kulutatavat aega, vastavalt segu tekstuurile seda suurendada või vähendada. Halbade füüsiliste omadustega katsekehad näitasid kohati üllatavalt suuri tugevusnäitajaid ning sellest tulenevalt oleks mõistlik optimeerida vastavalt segude koostiseid, et parandada katsekehade tugevusnäitajaid omakorda.

Mitme erineva leeliskativaatori kasutamine ühes segus tundub ennast ära tasuvalt, kuna säärase deformatsiooniga katsekehade tugevusnäitajaid on piisavalt suured. Katsekehade kehvad tugevusnäitajad on pigem tingitud liigsetest deformatsioonidest katsekehade pindadel.

Viienda etapi survetugevuse väärtused on esitatud tabelis (Tabel 4.12).

Tabel 4.12 Viienda etapi 7 ja 28 päeva survetugevuse väärtused

<b>Katse number</b>	<b>7 päeva maksimaalne survetugevus, MPa</b>	<b>28 päeva maksimaalne survetugevus, Mpa</b>	<b>7 ja 28 päeva keskmine survetugevus, Mpa</b>
16	1,72	3,59	2,66
17	1,70	4,40	3,10
18	1,08	3,48	2,28
19	1,37	4,62	2,99
20	0,86	2,39	3,25
21	0,84	2,73	1,79
22	2,65	8,87	5,76
23	3,84	1,51	2,68
24	2,40	8,19	5,30
25	2,54	5,65	4,10
26	2,06	5,44	3,75
27	1,63	4,54	3,10

## 4.7 Kuuenda etapi katsed

### 4.7.1 Segude valmistamine

Kuuendas etapis valmistatud segudes kasutati lisaks põlevkivituhale ka täitematerjalina purustatud ning sõelutud fraktsiooniga keraamilist jääki. Keraamilise jäägina kasutati ehituskauplustest saada olevaid katkiseid keraamilisi plaate või potte, mis purustati ning sealt sõeluti suurem fraktsioon välja (Joonis 4.24). Segude valmistamisel kasutati fraktsiooni 0,063-1. Varasemalt on proovitud valmistada katsekehasid mille täitematerjalina kasutati savi ning tulenevalt sellest kasutati keraamilist jääki. Lisaks keraamilise jäägi puhul on tegemist pigem prügiga ning selle eesmärk katsekehades oleks korduvkasutuse leidmine, juhul kui keraamilise jäägiga katsekehad näitavad piisavalt häid tugevuse omadusi. Katsekehade valmistamisel üldine täitematerjalide kogus jäi analoogselt teiste katsekehadele samaks 200 grammi juurde. Varieerus lisatava keraamilise jäägi kogus ning omakorda lisatava põlevkivituha kogus. Segude valmistamisel kasutatav naatriumsilikaadi kogus oli stabiilselt 60 milliliitrit. Lisatava hüdroksiidi kogus varieerus 40-60 milliliitri juures. Keraamilise jäägiga katsekehade puhul eelduslikult lisatava vedeliku kogus võib väiksem olla, kuna keraamika eripind on väiksem. Tulenevalt antud aspektist valmistati katsekehad väiksema vedeliku kogusega. Kuuenda etapi katsekehade kogused on toodud tabelis (Tabel 4.13).



Joonis 4.24 Purustatud ja sõelutud keraamiline jääde, autor Marko Ehrlich

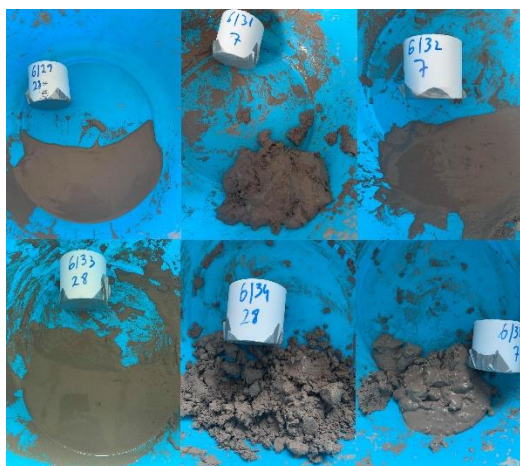
Tabel 4.13 Kuuendas etapis valmistatavate segude kogused

Katse number	Tuha mark	Tuhk, g	Keraamiline jääde, g	1M NaOH, ml	1M Vesiklaas, ml	Tihendamine, sek
28	CFB	175	25	60	60	120
29	CFB	150	50	60	60	120
30	CFB	100	100	60	60	120
31	CFB	175	25	50	60	120
32	CFB	150	50	50	60	120
33	CFB	100	100	50	60	120
34	CFB	175	25	40	60	120

Tabel 4.13 Kuuendas etapis valmistatavate segude kogused

Katse number	Tuha mark	Tuhk, g	Keraamiline jääde, g	1M NaOH, ml	1M Vesiklaas, ml	Tihendamine, sek
35	CFB	150	50	40	60	120
36	CFB	100	100	40	60	120

Lisaks taaskasutuse eesmärkidele on lisatava keraamika otstarve ka alumiiniumioonide olemasolu. Geopolümeeri valmistamisel on tähtis piisavate alumiiniumioonide kogus ning keraamika on valmistatud savist, mis sisaldab alumiiniumi ning keraamilise jäägi lisamine segudesse võiks parandada segu tugevusomadusi.



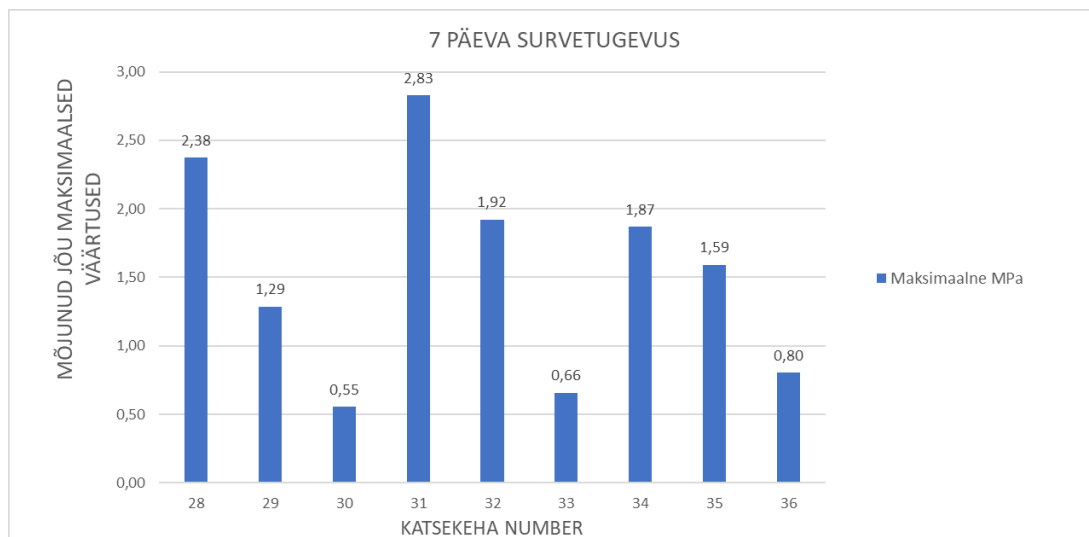
Joonis 4.25 Kuuenda etapi katsekehade segud, autor Marko Ehrlich

Segude valmistamisel oli segu tekstuur väga voolav (Joonis 4.25). Segude puhul mille vedeliku üldkogus jäi 110-120 milliliitri juurde olid väga voolavad ning tekkis ühtlane mass. Segude puhul mille vedeliku üldkogus oli 100 milliliitrit olid võrdlemisi tahkema tekstuuriga. Segu segamine ei olnud raskendatud, aga segu tekstuur oli pigem tahkem, kuna lisatava vedeliku kogus oli võrdlemisi väiksem. Katsekehade valmistamisel tulenevalt tekstuurist ei olnud kahtlust, et katsekehad ei saavuta tihendamisel piisavalt ühtlast tekstuuri. Pigem vedelate katsekehade puhul oli keeruline hoida anumaid suletuna, sest vibreerimisel tahtis segu ennast proovianumast välja pressida. Katsekehade valmistamisel peab jälgima, et keraamilise jäägi täitematerjal jaguneks ilusti proovianumasse. Materjali sõelumisel võiks kaaluda pigem väiksema fraktsiooni kasutamist, kuna 1 millimeetrist ava läbib suhteliselt suure teraga keraamiline jääk, tekitab ta selliste katsekehade puhul juba piem jämetäitematerjali ning mõistlikum oleks kaaluda rohkem tolmsa materjali kasutamist. Näiteks keraamilist jääki mis on purustatud ning läbinud ainult sõela avaga 0-0,063 millimeetrit. Ühe võimalusena oleks

võimalik kasutada desintegraatorit keraamilise jäägi jahvatamisel, mis tulemusena annab väiksema terastikulise materjali ning see võib mõjutada segu omadusi paremini.

### 3.7.2 Tulemused

Kuuenda etapi katsekehadel viidi läbi 7 ja 28 päevased survetugevuse mõõtmised. 7 päevased survetugevuse tulemused on joonisel (Joonis 4.26).



Joonis 4.26 Survetugevuse tulemused kuuenda etapi katsekehadel peale 7. päeva kuivamist

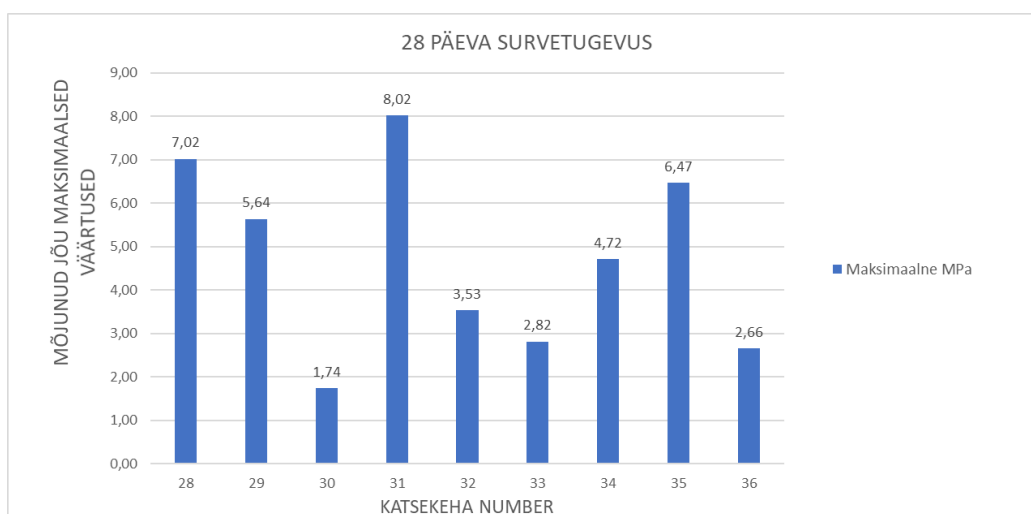
7 päevaste survetugevusmõõtmiste järel on näha, et katsekehade puhul mille täitematerjali osa oli keraamiline jääk, ei oma suuri tugevusomadusi. Tugevusnäitajad kahanevad vastavalt lisatava keraamika hulgale. Mida suurem on täitematerjali osakaaluna keraamiline jääk, seda nõrgemad on katsekehad. Sarnane muster kordub erinevate katsekehade lõikes. Kõige paremate tugevusomadustega on katsekehad mille täitematerjalis on kõige vähem lisatud keraamilist jääki. Välja arvatud katsekehad 32, kus võrreldes katsekeha numbriga 34 on kasutatud suurema kogusega keraamikat. Katsekehade 34, 35 ja 36 tulemusi iseloomustab ka segu konsistents. Antud katsekehade puhul olid valmistatud segud kõige tahkema tekstuuriga, mis võib mõjutada katsekehade tugevusnäitajaid. 7 päevaste tulemuste järel võib järeldada, et keraamika kasutamine ei anna soovitud tulemusi, seda võib kasutada, aga väga minimaalsetes kogustes. Suuremate koguste puhul muudab see segu omadused pigem nõrgemaks.



Joonis 4.27 Kuuenda etapi 7 päevased katsekehad, autor Marko Ehrlich

Kui vaadata joonisel (Joonis 4.27) olevaid 7 päevaseid katsekehasid, siis on näha ka, et katsekehad on värvuselt tumedamad ning omavad veel liigset niiskust endas. Katsekehad tekstuuri poolest on väga head. Defekte katsekehade pindadel esineb väga vähe ning pigem nendel katsekehadel, mille vedeliku suhe jäi 100 milliliitri juurde.

Joonisel (Joonis 4.28) on välja toodud kuuenda etapi 28 päevased survetugevuse väärtused.



Joonis 4.28 Survetugevuse tulemused viienda etapi katsekehadel peale 28. päeva kuivamist

Peale 28 päeva kuivamist esineb võrreldes 7 päevaste tulemustega sarnane muster tulemustes ka 28 päeva katsekehade puhul. Katsekehad mille koostises oli vähem lisatud keraamikat on oma tugevusnäitajate poolest paremad. Välja arvatud katsekeha numbriga 35, mille täitematerjali kogus keraamilisel jäägil oli 50 grammi. 28 päevaste tulemuste järel võib väita, et keraamika lisamine segusse ei anna soovitud tulemusi ning katsekehade tugevusnäitajad on pigem halvemad. Võrdluseks katsekehad viiendast etapist, mis olid sisuliselt deformeerunud, tekstuurseste puudujääkidega ning

tulemused olid paremad või samaväärsed. Segudesse võib lisada keraamilist jääki, kui seda hoida väga minimaalsena. Pigem keraamilise jäägi lisamine oleks välistatud, kuna selle purustamine ja lisamine segusse mõjub ajaliselt ja ressursiliselt ega anna soovitud tulemusi, ei ole see otstarbekas. Võrreldes varasemate katsetega, kus kasutati segude valmistamisel savi ei saavutatud samuti soovitud tulemusi. Puuduolevat alumiiniumi savist ja keraamilisest jäägist ei saa või siis on alumiiniumioonide hulk ületatud. Ei saa välistada, et Eestis tekkinud põlevkivi keemiliste omaduste tõttu, ei avalda savi või keraamiline jääk piisavalt mõju geopolümeeri tekkimisele. Põlevkivituhk võib omada juba piisavas koguses alumiiniumi, mis tõttu ei anna keraamiline jääk või savi oodatud ning soovitud tulemust.



Joonis 4.29 Kuuenda etapi 28 päevased katsekehad, autor Marko Ehrlich

Joonisel (Joonis 4.29) on näha 28 päevaseid katsekehasid. Võrreldes 7 päevaste katsekehadega on näha värvuse muutust ning katsekehad ei ole enam nii niisked. Katsekehade tugevusnäitajad on mitmekordistunud, kuid samas ei oma nii suuri maksimaalseid väärtuseid, kui seda mõningate teiste etappide puhul. Keraamilise jäägiga katsekehade puhul võib proovida erinevat leelisaktivaatorit. Antud etapis kasutati naatriumhüdroksiidi, kuid võib proovida kaltsiumhüdroksiidi, kas see mõjutab tugevusomadusi paremuse suunal. Kaltsiumhüdroksiidi kasutamisel leelisaktivaatorina tuleks optimeerida segude kogused algusest peale, kuna kaltsiumhüdroksiidi tahkel kujul lisada 200 grammi juures ei tundu optimaalne ning leeliselise aine suhe läheb liiga suureks.

Tabelis (Tabel 4.14) on esitatud kuuenda etapi survetugevuste väärtused.

Tabel 4.14 Kuuenda etapi 7 ja 28 päeva survetugevuse väärtused

Katse number	7 päeva maksimaalne survetugevus, MPa	28 päeva maksimaalne survetugevus, MPa	7 ja 28 päeva keskmine survetugevus, MPa
28	2,38	7,02	4,70
29	1,29	5,64	3,47
30	0,55	1,74	1,15
31	2,83	8,02	5,43
32	1,92	3,53	2,73
33	0,66	2,82	1,74
34	1,87	4,72	3,30
35	1,59	6,47	4,03
36	0,80	2,66	1,73

## 4.8 Seitsmenda etapi katsed

### 4.8.1 Segude valmistamine

Seitsmendas etapis toimus katsekehade valmistamine põlevkivituha ning tsemendi omavahelisel segul. Sarnaselt kuuendale etapile, lisati täitematerjalina segukoostisesse lisaainet ehk tsementi. Tsemendi lisamise eesmärk oli vaadelda, kui suurt mõju avaldab tsement valminud katsekehade survetugevusele ning kas üldse avaldab võrreldes tavapärase koostisega katsekehadega, kus kasutatakse põlevkivituha ning leeliselist aktivaatorit. Seitsmendas etapis valmistatud katsekehade täitematerjalide mass jäi analoogselt teiste etappidele 200 grammi juurde üldise kogusena ning vastavalt seguretseptile hakkas põlevkivituha osakaal segu koostises vähenema ning tsemendi osakaal selle arvelt suurenes. Naatriumhüdroksiidi ja naatriumsilikaadi suhe segudes jäi 1:1 60 milliliitri juurde stabiilselt sõltumata segu numbrist. Tsemendiga varasemalt geopolümeerist katseid läbi pole viidud lõputöö autori poolt ning selle kohta informatsioon puudub, kui suurt mõju avaldab tsemendi lisamine segudesse kuna tsement on põhiline koostisosa tavapäraste tänava- ning äärekivide valmistamisel.

Tabel 4.15 Seitsmendas etapis valmistatavate segude kogused

Katse number	Tuha mark	Tuhk, g	Tsement, g	1M NaOH, ml	1M Vesiklaas, ml	Tihendamine, sek
37	CFB	200	10	60	60	120
38	CFB	190	10	60	60	120
39	CFB	180	20	60	60	120
40	CFB	170	30	60	60	120
41	CFB	160	40	60	60	120
42	CFB	150	50	60	60	120



Sarnaselt eelnevatele katsetele valmistati segud sama põhimõttega. Täitematerjalid segati omavahel eelnevalt kokku, et võrdsustada segunemist, et ei toimuks segreerumist, kui kuiva segu puhul peaks üks täitematerjali osa jagunema segulõikes ebahühtlaselt. Segude valmistamisel valati segu ümber proovianumasse ning seejärel paigutati tihendusplaadile, kus toimus 120 sekundit katsekehade tihendamine ning peale tihendamise lõppu riulile, kus katsekehad jäid kuivama vastavalt oma ettenähtud perioodile.

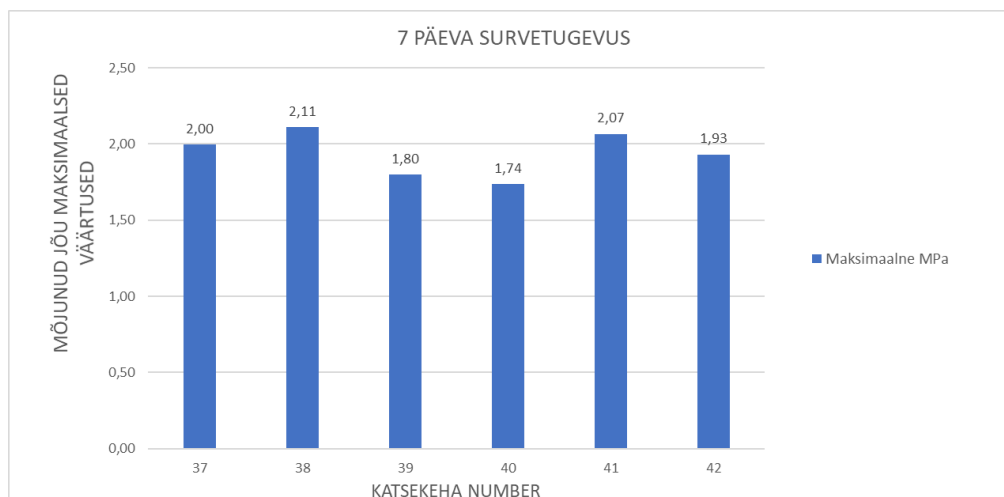


Joonis 4.30 Seitsmenda etapi katsekehade segud, autor Marko Ehrlich

Joonisel (Joonis 4.30) on näha seitsmenda etapi katsekehade segusid. Mida suurem on põlevkivituha osakaal, seda tahkem on segu ning mida suuremaks muutub tsemendi osakaal segus ja põlevkivituha osakaal väheneb, seda vedelamaks muutub segu. Katsekehade numbriga 37 ja 38 on heade töötlemise omadustega, alates katsekeha numbriga 39 muutuvad segud juba liiga voolavaks ning nende ümberpaigutamine proovianumasse tihendamiseks vajab hästi suletud anumad, kuna tihendamisel tahab segu proovianumast välja pressida. Liiga vedelate segude puhul ei ole üldiselt saavutatud häid tulemusi ning liigselt vedelate segude valmistamine ei ole end tulemuste poolest ära tasunud. Sarnaselt keraamilise jäägiga valmistatud katsekehadele settib ka tsemendiga valmistatud segudes jämetäitematerjal anuma põhja ning tuleb hoolikalt jälgida, et materjal ühtlaselt proovianumasse jaotuks. Samuti liiga vedelate segude puhul on tihendamisel probleeme segudega, kus segu hulgas on jämetäitematerjali, kuna tihendamisel vedela segu puhul valgub see proovianuma põhja ning settib sinna ning ei jaotu proovianumas ühtlaselt. Tekib segreerumine, kus jämetäitematerjal jääb põhja ning peeneteraline täitematerjal proovianuma ülemisse osasse.

## 4.8.2 Tulemused

Seitsmenda etapi katsekehadel viidi läbi 7 ja 28 päevased survetugevuse mõõtmised. 7 päevased survetugevuse mõõtmiste tulemused on toodud joonisel (Joonis 4.31).



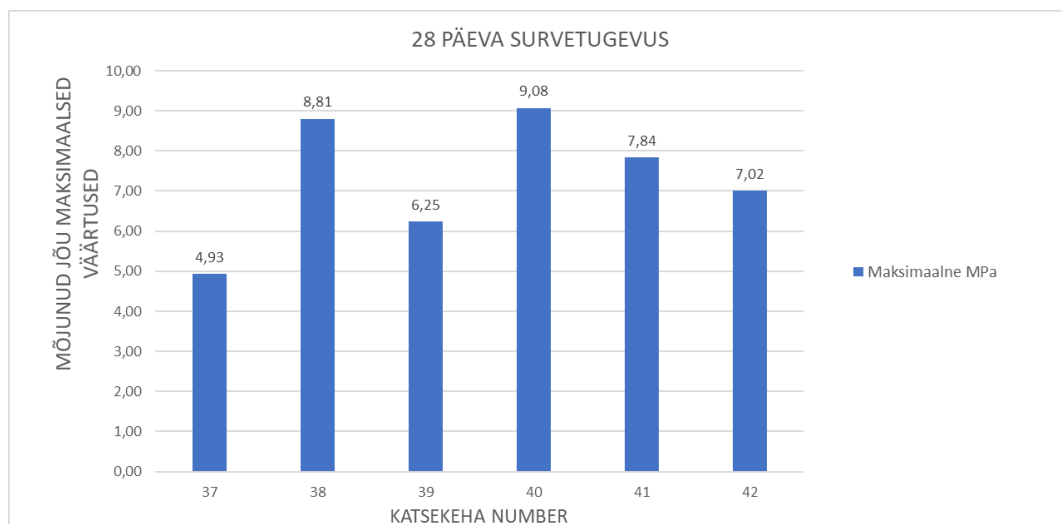
Joonis 4.31 Survetugevuse tulemused seitsmenda etapi katsekehadel peale 7. päeva kuivamist

Joonisel (Joonis 4.31) välja toodud 7 päevastest tulemustest on näha ühtlast tugevuse jaotumist erinevate katsekehade puhul. Suuri kõikumisi survetugevuse tulemustes ei esine ning katsekehad omavad üksteisega sarnast tugevust. Antud etapi puhul on jaotunud survetugevused 7 päeva järel kõige võrdsemalt. Katsekehade eemaldamisel proovianumast on näha, et katsekehad on veel niisked, kuna valmistatud segud olid väga vedelad. Kuigi tsemendi osakaal segudes ei ole märkimisväärselt suur, on teada, et tsemendi tahenemiseks läheb samuti vaja 28 päeva, mis tõttu ei ole võimalik eeldada, et 7 päevased tulemused oleksid märkimisväärselt suured.



Joonis 4.32 Seitsmenda etapi 7 päevased katsekehad, autor Marko Ehrlich

Joonisel (Joonis 4.32) on näha, et 7 päevased katsekehad on oma värvuselt väga tumedad, võrreldes eelnevalt valminud katsekehadega tumedamat tooni ning värvusest järeldatuna võib öelda, et katsekehad on 7 päeva järel veel väga niisked. Katsekehade pindadel puuduvad suured deformatsioonid. Katsekehade pindadel on näha, et on tekkinud mõned üksikud tühimikud, mis on tingitud õhumullidest segus. Sellise tekstuuriga katsekehade puhul puudub alus arvata, et katsekehade sisemuses oleks tekkinud kuivamisel mikropragusid ning lõhesid, muutes katsekehade tugevusomadusi.



Joonis 4.33 Survetugevuse tulemused seitsmenda etapi katsekehadel peale 28. päeva kuivamist

Joonisel (Joonis 4.33) näidatud 28 päeva tulemustes on näha, et võrreldes 7 päeva tulemustega ühtlast trendi tugevusnäitajates enam ei esine. Katsekehade puhul on raske määrata suhet, mis toimiks, kuna tugevusnäitajad erinevad katsekehade lõikes ebaühtlaselt. Katsekehade puhul kus lisati 10 grammi tsementi ja 200 grammi põlevkivituhka võiks välistada, kuna antud katsekeha omab kõike väiksemaid näitajaid.

Joonise (Joonis 4.33) põhjal kõige tugevamate omadustega on katsekeha number 40, mille täitematerjalid jäid 170 grammi põlevkivituhka ning 30 grammi tsementi.



Joonis 4.34 Seitsmenda etapi 28 päevased katsekehad, autor Marko Ehrlich

Katsekehade tulemuste põhjal on näha, et liigse tsemendi lisamine soovitud tulemusi ei saavuta ning ühe põhjusena võib välja tuua segreerumise, kus jämetäitematerjal vajub katsekeha põhja ning ei jaotu pigem ühtlaselt katsekeha lõikes. Kui vaadelda 28 päevaste katsekehade värvuseid, on näha, et katsekehad on muutunud võrreldes 7 päevaste katsekehadega oma toonilt heledamaks ning katsekehad ei oma enam niivõrd palju niiskust. Sarnaselt 7 päevaste katsekehadega esineb katsekehade pindadel väikseid õhumulli tühimikke ning suuremad deformatsioonid puuduvad. Tsemendi ja põlevkivituhha segu baasil valmistatud katsekehad näitavad oma tugevusomadustelt häid tulemusi ning kõige parema tulemuse saavutanud katsekeha ei oma suurt kogust ka tsemendi poolest. Tsemendiga valmistatud katsekehadega võib jätkata katseid, kuigi see ei saavuta soovitud eesmärki.

Tabel 4.16 Seitsmenda etapi 7 ja 28 päeva survetugevuse väärtused

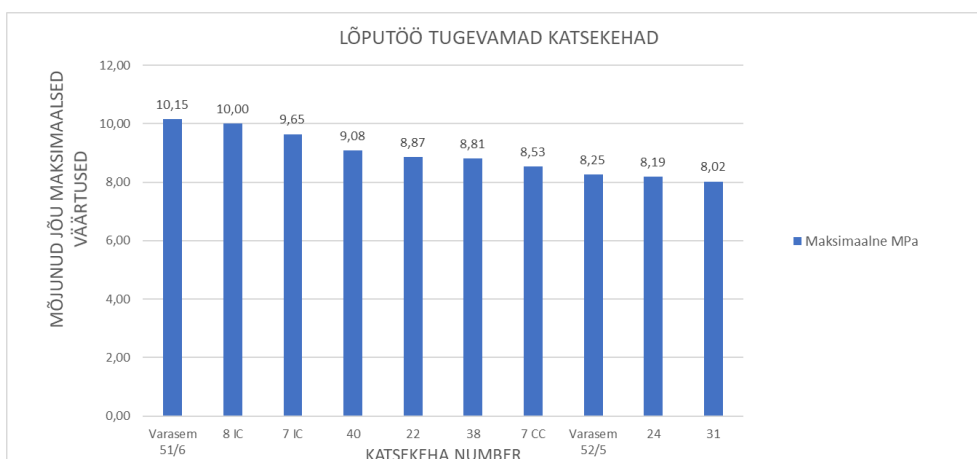
Katse number	7 päeva maksimaalne survetugevus, MPa	28 päeva maksimaalne survetugevus, MPa	7 ja 28 päeva keskmine survetugevus, MPa
37	2,00	4,93	3,47
38	2,11	8,81	5,46
39	1,80	6,25	4,03
40	1,74	9,08	5,41
41	2,07	7,84	4,96
42	1,93	7,02	4,48

## 4.9 Etappide võrdlus ja analüüs

Katsetulemuste paremaks mõistmiseks, toob lõputöö autor välja kõige tugevamad katsekehad, katsekehad mille väärtus ületas 8 MPa piiri. Lõputöös valminud kõige tugevamad katsekehad kajastatakse nii joonisel (Joonis 4.17) kui tabelväärtustena (Tabel 4.17), et mõista paremini, millised katsekehad omasid kõige suuremaid tugevusnäitajaid ning milliste katsekehadega on mõistlik jätkata edasist tööd.

Katsekehade tugevusnäitajad erinevate etappide lõikes erinesid väga suuresti. Igas etapis valmis katsekehasid, mille tugevusnäitajad võrreldes teiste etappide katsekehadega olid märksa suuremad. Tulenevalt sellest toob lõputöö autor välja lõputöö jooksul kõige edukamad katsekehad ja nende tugevusnäitajad.

Katsekehad, mille tugevusnäitajad ületasid 8 MPa on kajastatud joonisel (Joonis 4.35).



Joonis 4.35 Lõputöö tugevamad katsekehad

Katsekehade seguretseptid ning mõõtmistulemused on toodud tabelis (Tabel 4.17).

Tabel 4.17 Tugevamate katsekehade seguretseptid ja mõõtmistulemused

Etapi number	Katse number	Tuhk, g	Tsement, g	Keraamiline jääde, g	Kustutatud lubi, g	1M NaOH, ml	1M Vesiklaas, ml	28 päeva maksimaalne survetugevus, Mpa
2	51/6	200	-	-	-	60	60	10,15
3	8 IC	200	-	-	-	60	60	10,00
3	7 IC	200	-	-	-	70	70	9,65
7	40	170	30	-	-	60	60	9,08
5	22	200	-	-	10	60	60	8,87
7	38	190	10	-	-	60	60	8,81
3	7 CC	200	-	-	-	70	70	8,53
2	52/5	200	-	-	-	70	70	8,25
5	24	180	-	-	20	60	60	8,19
6	31	175	-	25	-	50	60	8,02

Lõputöö kõige edukamateks katseteks osutusid katsekehad, mille tegemisel kasutati desintegraatorit. Tabelis kõige enam esineb kolmanda etapi katsekehasid, mis valmistati põlevkivituhast, mis läbisid jahvatuse desintegraatoris. Samuti osutusid edukateks katsekehadeks autoklaavitud katsekehad. Mõlemad katsekehad, mis läbisid autoklaavi on esindatud tabelis, ühel neist on lõputöö kõige suurem survetugevuse näit.

Kolmanda etapi katsekehad, mille põlevkivituhk läbi desintegraatori jahvatuse, oleks mõistlik proovida kuidas muutuvad katsekehade tugevusnäitajad peale autoklaavimist. Antud hetkel on survetugevuse väärtus peaaegu sama, kui seda on autoklaavitud katsekehal. Samas katsekeha numbriga varasem 51/6 on enne autoklaavimist sisuliselt nõrga struktuuriga katsekeha ning ei saavutanud tavapärasel meetodil erilist tugevusnäitu. Tabelites kajastatud kõige tugevamatel katsekehadel oleks mõistlik eelduslikult proovida autoklaavimist, et näha kuidas ja kas see suurendab katsekehade tugevusväärtuseid.

Üldiselt on tabelis kajastatud iga etapi katsekehad. Kaltsiumhüdroksiidist ehk kustutatud lubjast katsekehade valmistamine ei ole sisuliselt otstarbekas, kuigi tabelis kajastatud katsekehaga võib jätkata edasisi katseid. Otstarbekas ei ole ta selle poolest, et iga lisand seguresepti tõstatab ka segu hinda, katsekeha ei oma märkimisväärselt suurt tugevusväärtust võrreldes teiste katsekehadega, millest tulenevalt ei ole ta kõige otstarbekam valik.

Sama sisu kehtib ka katsekehade kohta, mis on valmistatud tsemendi lisandiga. Tsemendilisandiga katsekehad on kajastatud kõige tugevamate katsekehade tabelis. Tsemendi lisamine tõstab samuti segu valmistamisel segu hinda ning vaadates tsemendi lisandiga katsekehade mõõtmistulemusi, ei ole see otstarbekas.

Keraamilise jäägiga katsekehadega võib edasisi katsetusi teha. Varasemalt kuuendas etapis mainitud keraamilise jäägi lisamine võib anda efektiivsust. Keraamilise jäägi fraktsiooni võiks vähendada ehk keraamikat võiks jahvatada samuti desintegraatoris ning seejärel lisada seda seguresepti ning võrrelda antud tulemusi, kas väiksema fraktsiooniga keraamika mõjutab katsekehade mõõtmistulemusi või pigem mitte. Keraamilise jäägi osakaal segus on võrdlemisi väike ning see ei saavuta soovitud eesmärki selle kasutamisele. Nii väiksel määral keraamika purustamine ja lisamine segu hulka tõstatab segude valmistamisel hinda ning tugevusnäitajate poolest ei tasu see ennast ära.

Tabelis (Tabel 4.17) välja toodud katsekehade peal oleks mõistlik teostada autoklaavi tsükkel. Algatuseks sobib samaväärne autoklaavimis protsess nagu seda teostati teise etapi katsekehadel, kus temperatuur oli 135 °C ning tsükkel ise kestis 1,5 tundi. Autoklaavimine võib tõsta katsekehade survetugevuse väärtuseid ning see tõttu on see oluline aspekt, kuna katsekeha numbriga varasem 51/6 enne autoklaavimist omas väärtust 6,66 MPa ning peale autoklaavimist 10,15 MPa, kus katsekeha tugevusnäitajad paranesid 1,5 korda.

Lisaks autoklaavimisele võib katsekehade valmistamisel kasutada kuivatuskappi, kus katsekehad viibivad kindla temperatuuri juures kuivamisel ning nende niiskussisaldus saavutab võimalikult minimaalse tulemuse ning katsekehade tugevusnäitajad paranevad. Soovitavalt teoreetilises osas välja toodud 70 °C.

Parema võrdluse saavutamiseks viidi läbi ka survetugevuse mõõtmised kahe erineva tootja tänavakividele. Valitud tänavakividelt freesiti 5 cm freesiga analoogne katsekeha nagu lõputöös valminud katsekehad olid. Freesitud katsekehad asetati survepressile ning teostati survetugevuse määramine. Saadud tulemused on välja toodud tabelis (Tabel 4.18).

Tabel 4.18 Tänavakivide survetugevuse mõõtmiste tulemused

<b>Katse number</b>	<b>Maksimaalne survetugevus, MPa</b>
Tänavakivi 1	29,93
Tänavakivi 2	17,27

Võrreldes mõõdetud tänavakivide survetugevuse tulemusi lõputöös läbiviidud parimate tulemustega on vahe 2-3 korda. Praegu Eestis kasutusel olevad tänavakivid omavad suuremat survetugevust kui lõputöös valminud katsekehad.

Survetugevuse mõõtmised teostati kahe erineva tootja kõnnitee tänavakividel. Lõputöös valinud katsekehade tugevusnäitajad jäävad märgatavalt alla kasutusel olevatele betoonist tänavakividele ning tulemusnäitajate suurendamine nõuab parandamist.

Üdiselt lõputöös läbiviidud katsed on täitnud oma eesmärgi. Katsekehade valmistamise eesmärk oli nende tugevusnäitajate parandamine. Varasemalt valmistatud katsekehade täitematerjalid kuumutati eelnevalt 500 °C, mis oma olemuselt on väga energiamahukas protsess. Antud lõputöös valmistatud katsekehadel täitematerjalide

kuumutamist ei teostatud ning prooviti valmistada katsekehasid ilma neid eelnevalt kuumutamata. Valmistatud katsekehade tugevusnäitajad saavutasid samaväärsed tulemused nagu seda eelkuumutatud täitematerjalide puhul. Samuti leiti, et lisandite lisamine nagu keraamiline jääk või tsement võivad parandada katsekehade tugevusväärtuseid. Lisandite lisamisel võib suurt rolli mängida nende suhe erinevate täitematerjalidega, kas vedelikkude puhul või põlevkivituha puhul ning lisandite lisamine võib suurest parandada tugevusväärtuseid õigete suhete ja doseeringute juures. Lisaks võib proovida segukoostistesse lisada erinevaid täitematerjalide lisandeid nagu näiteks plastik või erinevad metallid ja klaas. Plastik ja klaas ei oma geopolümeeri valmistamisel keemiliselt rolli, kuid metallid võivad geopolümeeri tugevusomadusi kergitada ning katsekehade tugevusväärtuseid parandada.

Betoonist katsekehade tugevusnäitajatele järele jõudmine oleks suur saavutus. Lõputöös läbiviidud katsed ning soovitusel võivad soovitud eesmärgini viia. Tähtis on optimaalseima segu leidmine. Samuti näitasid autoklaavimne ja desintegraatori läbinud põlevkivituha häid tulemusi. Eelduslikult on tugevusnäitajate parandamine võimalik autoklaavimisel, kuna antud protsess parandab katsekehade tugevusnäitajaid suurimal määral.



## KOKKUVÕTE

Lõputöö raames valmistati erineva segureseptiga, kontsentratsiooniga ja erinevate täitematerjalide lisanditega geopolümeerseid segusid, millest valmisid geopolümeerist katsekehad. Katsekehadel viidi läbi survetugevuse ning veeimavuse mõõtmised. Kokku valmistati 44 katsekeha, mis jagunesid eraldi seitsmesse etappi, kus igal etapil oli oma kindel eesmärk. Katsekehade valmistamise eesmärk oli leida rakendust põlevkivituhale, kasutades põlevkivituhka täitematerjalina segude valmistamisel. Katsekehad valmistati põlevkivituhha ja leeliselise vedeliku segamisel, luues lõpptulemusena geopolümeerse segu, mis oleks võimalik alternatiiv tsemendil põhinevale segule, millest praegu valmistatakse tänava- ja äärekivisid.

Lõputöös valminud katsed jagunesid kokku seitsmesse erinevasse etappi. Esimeses etapis korrati lõputöö autori bakalaureuse õppe lõputöö parimate segude segureseptid, millest valmistati katsekehad. Erinevus varasemate katsekehade ja praeguste katsekehade valmistamise juures oli see, et varasemalt katsekehades kasutatud täitematerjal kuumutati eelnevalt ahjus 500 °C. Käesolevas lõputöös kuumutamist ei teostatud ning vahe kajastus tulemustes väga selgelt. Varasemalt teadaolevad kõige tugevamad katsekehad näitasid sootuks väga nõrkade survetugevusega tulemusi. Katsekehades kasutatava täitematerjali kuumutamine mängib tähtsat rolli ning määrab katsekehade survetugevuse. Sama segureseptiga katsekehadel teostati ka veeimavuse mõõtmised. Tulemused näitasid, et nende katsekehade veeimavuse massiprotsent on 10-13. Praegu kasutusel olevatel tänavakividel jääb veeimavuse massiprotsent 6-8 juurde. Saadud tulemused näitavad, et valminud katsekehade segureseptidega tuleb veel tööd teha ning segu omadusi parandada. Veeimavuse mõõtmised teostati ainult esimese etapi katsekehadele ning hetkel ei ole teada, kas näiteks lõputöö raames parimate katsekehade veeimavuse massiprotsendid jäävad samasse suurusjärku või on väiksemad kui seda olid esimese etapi katsekehadel.

Teises etapis valmistati katsekehad sama segureseptiga nagu seda oli esimeses etapis. Katsekehadel viidi läbi autoklaavimine, mis lõputöö raames on esimene kord, kui sellist protsessi teostatakse. Kuna autoklaavimist teostatakse silikaattellistel, nende tugevusomaduste parandamiseks siis prooviti seda ka lõputöö raames ühe etapi katsekehadel. Autoklaavimisel saadud tulemused õigustasid ennast lõputöö raames kõige enam. Nõrga survetugevusega katsekehdest valmisid peale autoklaavimise protsessi lõputöö kõige tugevamate survetugevuse näitajatega katsekehad. Lähtudes tulemustest, on autoklaavimine üks võimalik variant suurendada geopolümeersete katsekehade survetugevuse näitajaid õigete segureseptide puhul ning võimalik

moodus, mis võimaldaks katsekehade tugevusnäitajad viia nii kõrgele, et neid oleks võimalik kasutada tänava- või äärekividena.

Kolmandas etapis kasutati põlevkivituha omaduste parandamiseks desintegraatorit. Olemasolev põlevkivituhk jahvatati desintegraatoris, mis muutis tuha terastikulise koostise väiksemaks ning eeldatavalt roooritest tulenevast purustamisest ja löökides aktiveerides tuha algupäraseid omadusi. Eesmärk desintegraatori kasutamisel oli katsekehade survetugevuse parandamine. Sarnaselt teisele etapile olid katsekehad milles kasutati desintegraatorist pärit põlevkivituha oma tulemustelt ühed edukamad. Valminud katsekehad näitasid lõputöö raames valmistatud katsekehadest suurimaid survetugevuse tulemusi. Desintegraatorist pärit tuhal põhinevatel katsekehadel oleks potentsiaali veeimavuse massiprotsent väiksemaks saada, kuna kasutatud põlevkivituhk on väiksema terastikulise koostisega ning eeldatavalt ei oma nii suurt poorsust.

Neljandas etapis valmistati katsekehad, kus muudeti leeliselise aine kontsentratsiooni ning koguseid. Katsetulemused näitasid, et liiga väikse kontsentratsiooni juures ei saavutata erilist survetugevust ning segudes kasutatava vesiklaasi hulk ei tohiks ületada lisatava naatriumhüdrosiidi kogust. Segud muutuvad liigselt kuivaks, neid on halb töödelda ning ei saavuta häid tulemusi tugevusomadustelt. Neljanda etapi katsekehad võib lugeda lõputöö raames üheks kõige ebaõnnestunud tulemustega katsekehadeks, kust ükski katsekeha ei jõudnud parimate tulemuste hulka.

Viiendas etapis võeti kasutusele kaltsiumhüdrosiid. Sarnaselt naatriumhüdrosiidile on ka kaltsiumhüdrosiid üks levinumaid leelisaktivaatoreid geopolümeerse segu valmistamisel. Kaltsiumhüdrosiid lisati seguretsepti tahkel kujul. Katsed näitasid, et väikeste kaltsiumhüdrosiidi koguste juures on võimalik valmistada katsekehad, mis omavad potentsiaali hea survetugevuse saavutamiseks. Kaltsiumhüdrosiidi kogused antud seguretseptide puhul ei tohiks ületada 20 grammi, kuna saadud tulemuste põhjal ei valmi sellest katsekehad, mis omaksid häid survetugevuse näitajaid. Kaltsiumhüdrosiid pulbrina imab endasse väga hästi lisatava vedeliku, mis muudab segu kiiresti kuivaks ning suuremate kaltsiumhüdrosiidi koguste puhul muutub segu liiga kuivaks ning ei saavuta tihendamisel ühtlast konsistentsi.

Kuuendas etapis võeti kasutusele keraamiline jääk. Keraamika eesmärk segude valmistamisel on alumiiniumi olemasolu. Varasemate katsetuste juures on proovitud savi just alumiiniumi olemasolu pärast. Sarnaselt saviga valmistatud katsekehadele, ei saavutanud ka keraamilise jäägiga katsekehad suuri tugevusnäitajaid. Vana keraamika kasutamine geopolümeerse segude valmistamisel ei täida ma eesmärki. Keraamikat võib lisada seguretseptidesse väga minimaalsel kogusel, et kasutada ära keraamilist prügi, kuid keraamika lisamisega tõuseks katsekehade valmistamise hind ning

üldkokkuvõttes ei ole see kasulik, kuna keraamika lisamisega ei tõuse survetugevuse näitajad nii marginaalselt.

Seitsmendas etapis valmistati võrdluseks katsekehad, mille seguretsepti kuulus ka tsement. Katsekehade valmistamise eesmärk oli vaadelda, kuidas mõjutab ja kas mõjutab tsemendi lisamine. Tulemuste põhjal näitasid survetugevuse mõõtmised, et tsemendi lisamine katsekehade seguretseptidesse ei õigusta ennast. Valminud katsekehad ei omanud suuri survetugevuse näitajaid ning tsemendi lisamine lisandina geopolümeerse seguretsepti hulka ei ole otstarbekas.

Läbi viidud katsed on lõputöö autori arvates olnud edukad. Katsekehade valmistamisel on loobutud täitematerjali eelkuumutamisest ning lõputöö raames valmistati katsekehad, mis saavutasid ilma eelkuumutamiseta sarnased või paremad tugevusnäitajad kui seda eelneva täitematerjali kuumutamise juures. Katsekehadel teostati erinevad protsessid mis lisavad potentsiaali paremate ja tugevamate katsekehade valmistamisel. Kui vaadata praegu kasutusel olevate tänavakivide survetugevuse ja veeimavuse andmeid võrreldes lõputöös valminud geopolümeersete katsekehade andmetega, on vahe endiselt suur. Katsekehad ei oma veel piisavalt suurt survetugevust ning veeimavuse massiprotsent ületab ka normipiirid, millest tulenevalt külma kliimaga piirkondades oleks antud seguretseptidest valminud katsekehad peale esimest talve tõenäoliselt purunenud. Optimaalseima seguretsepti ning selle omaduste parandamine on pikk protsess ning see ei tähenda, et geopolümeersest segust ei oleks võimalik valmistada tänava- või äärekivisid. Lõputöös valminud katsekehade tulemused näitavad, et katsekehadel on potentsiaali, kuid seguretseptidega tuleb veel tööd teha. Välja toodud kõige tugevamad katsekehad on võimalik variant jätkata protsessi ning proovida katsekehade omadusi parandada. Eelnevalt mainitud autoklaavimine on neist üks võimalik variant ning autoklaavimist tasuks kindlasti proovida erinevate etappide katsekehade puhul.

## SUMMARY

As part of the given thesis, geopolymer mixtures with different blend recipes, concentrations and additives of different aggregates were prepared, from which geopolymer test specimens were produced. Crush resistance and water absorption measurements were performed on the test pieces. Altogether, 44 test pieces were produced, divided into seven separate stages, each with its own specific purpose. The aim of the production was to find application to oil shale ash, using it as an aggregate when preparing mixtures. The test pieces were produced by mixing oil shale ash and an alkaline liquid, creating geopolymer mixture as an end result - a possible alternative to a cement-based mixture of which paving stones and curb stones are produced today.

Tests carried out in the given thesis were divided into seven stages. In the first stage, the author of the given thesis used the same mixed formulations as in the previous thesis. The difference between the earlier test pieces and the ones used in the given thesis is the temperature of 500°C to which the aggregate was heated to when producing the previous pieces. In the given thesis the heating process was not used and the results were remarkable. The test pieces previously showing the highest crush resistance, instead proved to be extremely weak. Heating the aggregate used in test pieces plays an important role and determines the crush resistance of the test pieces. Test pieces produced of the same mixture underwent measurement of water absorption as well. The results showed the mass percentage to be 10-13 %. The mass percentage of paving stones in use today is 6-8 %. The given results indicate there is much improvement to be done with the mixture of the test pieces. The measurements of the water absorption were carried out only with the first stage test pieces and it is currently unknown whether the mass percentages remain in the same range or are smaller than the first stage pieces.

In the second stage, the test pieces were produced using the same mixture. Retorting process were carried out with the test pieces, being the first time ever the given procedure has been conducted as part of the graduation thesis. As the retorting process is performed on silicate bricks, in order to enhance strength characteristics, then the given process was also attempted with pieces in one stage. The results obtained in the retorting process proved to be the most promising. Test specimens showing the weak crush resistance proved to be with the strongest characteristics after the retorting process. Considering the results, the retorting process is one possibility to increase the crush resistance of geopolymer test pieces when using the right mixture and one option to increase the strength characteristics to a level they can be used as paving or curb stones.

In the third stage, disintegrator was used to enhance the properties of oil shale ash. The existing oil shale ash was ground in the disintegrator, reducing the grain composition of the ash and presumably due to the impacts of the rotor, activating the original properties of the ash. The aim of using the disintegrator was the enhancement of the crush resistance. Similarly to the second stage, the test specimens produced with oil shale ash created by the disintegrator, were also one of the most successful ones. The test specimens produced, showed the highest strength characteristics. The test specimens produced from the disintegrated oil shale ash could show smaller mass percentage of water absorption as the used oil shale ash has a lower grain composition and is not expected to have such a high porosity.

In stage four, test specimens were prepared by changing the concentration and amounts of the alkaline substance. According to the tests results, at too low of concentration, no particular crush resistance is achieved and the amount of water glass used in the mixtures should not exceed the amount of sodium hydroxide added. The mixtures become excessively dry and as a result are difficult to process and show little good strength characteristics. The test specimens of stage four proved to be one of the most unsuccessful test specimens in the given thesis - no remarkable test results were achieved.

In the fifth stage, calcium hydroxide were introduced. Similarly to the sodium hydroxide, calcium hydroxide is one of the most common alkali activators in the preparation of geopolymer mixture. Calcium hydroxide was added to the mixed formulation in solid form. The tests proved that using small amounts of calcium hydroxide, there is potential for achieving great strength characteristics. The quantities of calcium hydroxide should not exceed 20 grams, as the results obtained are not showing good strength characteristics. As a powder, calcium hydroxide shall absorb the added liquid quite well making the mixed formulation dry fairly quickly and when adding great amounts of calcium hydroxide the mixed formulation is not achieving a uniform consistency when compacted.

In the sixth stage, ceramic waste was introduced. The aim of ceramics in the production of mixtures is the presence of aluminium in the ceramics. In previous experiments, clay has been tried for a similar purpose. In the same manner as test specimens produced with clay, the test results did not show good strength characteristics in specimens produces with ceramic waste. Using old ceramics in the manufacture of geopolymer mixture, is not practical. Ceramics could be added to mixtures minimally to dispose ceramic waste, yet the price of test specimen would increase and in general it is not useful as the strength characteristics does not increase marginally.

In the seventh stage the test specimens were made using cement in the formulation. The aim of the test specimens were to examine the effect of the cement made to the formulation. According to the results of the crush resistance, adding cement is not efficient enough to make a remarkable difference. The final produce was not showing significant rise in strength characteristics and the addition of cement as an additive to the geopolymer formulation is not practical.

The author considers the tests to have been successful. Today the aggregate is not being heated during the production of the test specimens, and in the framework of the thesis, the test specimens achieved similar or better strength characteristics without heating the aggregate. Various processes were carried out with the test pieces adding potential to producing better and stronger pieces. If we look at the data on the crush resistance and water absorption of the currently used paving stones compared to the data on the geopolymer test specimens produced in the thesis, there is a significant difference. The test pieces have not achieved high crush resistance and the mass percentage exceed the norms, as a result of which the test specimens prepared with the given formulations in cold climates would probably have fractured during the first winter. The improvement of the most optimal mixed formulation and its characteristics is a long process and this is not to mean that paving stones or curb stones cannot be made from the geopolymer blend. The results of the test pieces in the given thesis show the potential, but there is still work to be done with the mixed formulations. The aforementioned retorting process is one possibility and it should be tested in different stages of producing test pieces.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] A. Gaškov, „Põlevkivituhk ja aheraine- kas jäätmed või kõrvalsaadused“ 2018 [Online]. <https://toostusest.ee/uudis/2018/09/04/polevkivituhk-ja-aheraine-kas-jaatmed-voi-korvalsaadused/>. [Kasutatud 20.03.2021].
- [2] Eesti Energia, „Põlevkivituhk“ [Online]. <https://www.energia.ee/ari/toostuslahendused/tuhk>. [Kasutatud 20.03.2021].
- [3] Eesti Energia, „Kaevandamine,“ [Online]. <https://www.energia.ee/ettevotest/tehnoloogia/kaevandamine>. [Kasutatud 20.03.2021].
- [4] Keskkonnaministeerium, „Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuring,“ 2019 [Online]. [https://www.envir.ee/sites/default/files/tuhaohtlikkus\\_aruanne.pdf](https://www.envir.ee/sites/default/files/tuhaohtlikkus_aruanne.pdf). [Kasutatud 20.03.2021].
- [5] A. Kallasmaa, „Mis on põlevkivi?,“ [Online]. <https://veebiakadeemia.ee/puramiidi-tipus/polevkivitehnoloogia-enefit/mis-on-polevkivi/>. [Kasutatud 20.03.2021].
- [6] E. Pirrus, „*Maavarade geoloogia,*“ Tallinna Tehnikaülikool Mäeinstituut, Tallinn, 1999. [Kasutatud 20.03.2021].
- [7] E.Reinsalu, „*Maavarade Klassifikatsioon,*“ Tallinna Tehnikaülikooli Mäeinstituut, Tallinn, 1998. . [Kasutatud 20.03.2021].
- [8] Eesti Rahvusringhääling, „Mis jääb põlevkivist järele?,“ [Online]. <https://novaator.err.ee/247942/mis-jaab-polevkivist-jarele>. [Kasutatud 20.03.2021].
- [9] M. Himma-Kadakas, „Teadlased püüavad saastast saia teha,“ [Online]. <https://tartu.postimees.ee/1256828/teadlased-puuavad-saastast-saia-teha>. [Kasutatud 20.03.2021].
- [10] M. Laja, „*Põlevkivituhk, omadused ja käitumine keskkonnas,*“ Tartu Ülikool, Tartu, 2005. [Kasutatud 20.03.2021].
- [11] K. Kauksi, „Põlevkivituhad arvatakse ohtlike jäätmete hulgast välja,“ [Online]. <https://www.envir.ee/et/uudised/polevkivituhad-arvatakse-ohtlike-jaatmete-hulgast-valja>. [Kasutatud 20.03.2021].
- [12] Tartu Ülikool, *Põlevkivituha mineraalse ja keemilise koostise analüüs,* Tartu: Tartu Ülikool, 2020. [Kasutatud 20.03.2021]
- [13] Tallinna Tehnikaülikool, *Tellimustöö "DeSOx ja CFB elektrifiltituhkade üldiseloostus",* Tallinn: Tallinna Tehnikaülikool, 2019. [Kasutatud 11.04.2021].
- [14] Keskkonnaministeerium, „Eesti põlevkivi energeetilise kasutamise parima võimaliku tehnika uuring“ 2016. [Online]. [https://www.envir.ee/sites/default/files/pvt\\_lopparuanne\\_02.01.2017.pdf](https://www.envir.ee/sites/default/files/pvt_lopparuanne_02.01.2017.pdf). [Kasutatud 11.04.2021].
- [15] D. Goljandin, *Mis on desintegraator?,* Tallinn: Dmitri Goljandin. [Kasutatud 07.04.2021]
- [16] R. W. Thompson, „Geopolymer: An eco-friendly alternative to cement,“ [Online]. Available: <https://www.apartmenttherapy.com/geopolymer-an-ecofriendly-alte-112499>. [Kasutatud 21.03.2021].
- [17] J. Emerson, „Low carbon concrete - starting from the ground up,“ 09.11.2020. [Online]. <https://zeroenergyproject.org/2020/11/09/low-carbon-concrete-starting-from-the-ground-up/>. [Kasutatud 11.04.2021].

- [18] Geopolymer Institute, „What is a geopolymer? Introduction,” 2012 [Online]. <http://www.geopolymer.org/science/introduction/>. [Kasutatud 21.03.2021].
- [19] U. Kirso, „Põlevkivituhk kui kasulik kõrvalsaadus,” [Online]. <https://keskkonnatehnika.ee/polevkivituhk-kui-kasulik-korvalsaadus/>. [Kasutatud 21.03.2021].
- [20] M. Mielonen, „*Ekobetoni leikka hiilipäästöjä*,” *Tiede*, 2019. [Kasutatud 15.04.2021]
- [21] M. Jõgi, *Geopolümeeride valmistamise võimalikkusest Eesti soojuselektrijaamade põlevkivituhast*, Tartu: Tartu Ülikool, 2013. Loetud aadressil: <https://dspace.ut.ee/handle/10062/31503>
- [22] C.Bernal, „Geopolymer binders: A need for future concrete construction,” 2013 [Online]. <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/509185/>. [Kasutatud 27.03.2021].
- [23] P.Duxson, „Geopolymer Technology: The current state of the art,” 2007 [Online]. [https://www.researchgate.net/publication/227210051\\_Geopolymer\\_Technology\\_The\\_Current\\_State\\_of\\_the\\_Art](https://www.researchgate.net/publication/227210051_Geopolymer_Technology_The_Current_State_of_the_Art). [Kasutatud 21.03.2021].
- [24] A. Samir, Hussein a.M.Al-Zubaidi, I.Mohamad Ali, „Performance avaluation of fly ash based geopolymer concrete incorporating nano slag,” 2019 [Online]. [https://www.researchgate.net/publication/331211898\\_Performance\\_Evaluation\\_of\\_Fly\\_Ash-based\\_Geopolymer\\_Concrete\\_Incorporating\\_Nano\\_Slag](https://www.researchgate.net/publication/331211898_Performance_Evaluation_of_Fly_Ash-based_Geopolymer_Concrete_Incorporating_Nano_Slag). [Kasutatud 27.03.2021].
- [25] Silikaat, „Silikaattellisest korstnapits on Eestile ainuomane traditsioon,” 2020 [Online]. <https://silikaat.ee/silikaattellisest-korstnapits-on-eestile-ainuomane-traditsioon/>. [Kasutatud 27.03.2021].
- [26] M. Ehrlich, *Geopolümeeri kasutusvõimalused teedeehituses*, Tallinn: Tallinna Tehnikakõrgkool, 2019. Loetud aadressil: <https://eprints.ttk.ee/id/eprint/4666/>