



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
MEHAANIKATEADUSKOND

Soojustehnika instituut  
Soojusenergeetika õppetool

MSE40LT

*Katrel Virkus*

## **KIVISÖE JA PÕLEVKIVI KOOSPÕLETAMISE TUHA ANALÜÜS**

Bakalaureusetöö

Autor taotleb  
tehnikateaduste bakalaureuse  
akadeemilist kraadi

Tallinn 2014

## AUTORIDEKLARATSIOON

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus.

Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.

Töös kasutatud kõik teiste autorite materjalid on varustatud vastavate viidetega.

Töö valmis ..... juhendamisel

"....." .....201....a.

Töö autor

..... allkiri

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

"....." .....201....a.

Juhendaja

..... allkiri

Lubatud kaitsmisele.

..... õppekava kaitsmiskomisjoni esimees

"....." .....201....a.

..... allkiri

TTÜ soojustehnika instituut  
Soojusenergeetika õppetool

## **BAKALAUREUSETÖÖÜLESANNE**

2014. aasta kevadsemester

Üliõpilane: Katre Virkus 112377MASB

Õppekava MASB02/09 – Soojusenergeetika

Eriala Soojusenergeetika

Juhendaja: Allan Vrager, assistent

Konsultandid: ..... (nimi, amet, telefon)

.....

### **BAKALAUREUSETÖÖ TEEMA:**

(eesti keeles) Kivisöe ja põlevkivi koospõletamise tuha analüüs

(inglise keeles) Analysis of ash from coal and oil-shale co-combustion

### **Lõputöös lahendatavad ülesanded ja nende täitmise ajakava:**

<b>Nr</b>	<b>Ülesande kirjeldus</b>	<b>Täitmise tähtaeg</b>
<b>1.</b>	<b>Põlevkivi ja kivisöe koostis (põhiliselt mineraalosa)</b>	<b>31.03.2014</b>
<b>2.</b>	<b>Sõelanalüüs</b>	<b>15.04.2014</b>
<b>3.</b>	<b>Tuha keemilise koostise määramine</b>	<b>30.04.2014</b>
<b>4.</b>	<b>Tuha sulamiskarakteristikute määramine</b>	<b>15.05.2014</b>
<b>5.</b>	<b>Tulemuste analüüs</b>	<b>23.05.2014</b>

**Lahendatavad insenertehnilised ja majanduslikud probleemid:** Analüüsida ja võrrelda põlevkivi, kivisöe ja nende segu põletamisel tekkinud tuhade omadusi.

**Täiendavad märkused ja nõuded:**.....

**Töö keel:** eesti keel

Kaitsmistaotlus esitada hiljemalt 19.05.2014

Töö esitamise tähtaeg: 27.05.2014

Üliõpilane Katre Virkus /allkiri/ ..... kuupäev.....

Juhendaja Allan Vrager /allkiri/ ..... kuupäev.....

# SISUKORD

Bakalaureusetöö ülesanne .....	3
EESSÕNA .....	5
SISSEJUHATUS .....	6
1. PÕLEVKIVI JA KIVISÕE KOOSTIS .....	9
1.1. Põlevkivi iseloomustus .....	9
1.1.2. Põlevkivi koostis .....	9
1.1.2.1. Põlevkivi orgaaniline osa .....	10
1.1.2.2. Põlevkivi mineraalosa .....	11
1.2 Kivisüsi.....	13
1.3 Kütuse lendosa .....	15
1.4 Kütuse kütteväärtus .....	16
2. SÕELANALÜÜS .....	17
3. TUHA KEEMILISE KOOSTISE MÄÄRAMINE .....	19
3.1. Tuhasuse määramine .....	19
3.2. Ränioksiidi sisalduse määramine .....	20
3.3. Raud(III)oksiidi sisalduse määramine .....	22
3.4. Naatrium- ja kaaliumoksiidi sisalduse määramine .....	23
3.5. Magneesium- ja kaltsiumoksiidi sisalduse määramine .....	24
4. TUHA SULAMISKARAKTERISTIKAD .....	25
4.1. Tuha sulamiskarakteristike määramine .....	26
5. TULEMUSED .....	27
5.1. Sõelanalüüs .....	28
5.2. Tuha keemiline koostis .....	31
5.3. Tuha sulamiskarakteristikad .....	35
KOKKUVÕTE .....	37
SUMMARY .....	38
KASUTATUD KIRJANDUS .....	39

## EESSÕNA

Käesoleva bakalaureusetöö teema pakkus autorile välja Tallinna Tehnikaülikooli Soojustehnika instituudi assistent Allan Vrager, kes tegi kivisöe ja põlevkivi koospõletamise katseid Soojustehnika instituudi katseseadmel.

Soovin avaldada tänu Allan Vragerile, kes pakkus välja lõputöö teema ning juhendas mind selle koostamisel. Soovin tänada Soojustehnika instituudi keemiainseneri Maaris Nuutret ja teisi instituudi keemikuid, kes teostasid proovide keemilist analüüsi ning juhendasid mind tuhaproovide sõelumisel, jahvatamisel ja nende tuhastamisel. Lisaks tänan Soojustehnika instituudi inseneri Illar Viilmanni, kes määras tuha sulamiskarakteristikad.

## SISSEJUHATUS

Viimastel aastatel on üha aktuaalsemaks muutunud põlevkivi kui taastumatu energiaallika varude ammendumine Eestis. Eesti Energia Kaevanduse juhatuse esimehe hinnangul jätkub praeguste kaevandamismahtude juures põlevkivi veel 12 aastaks. Sellises olukorras on hakatud mõtlema, kuidas oleks võimalik põlevkivi tõhusamalt kasutada.

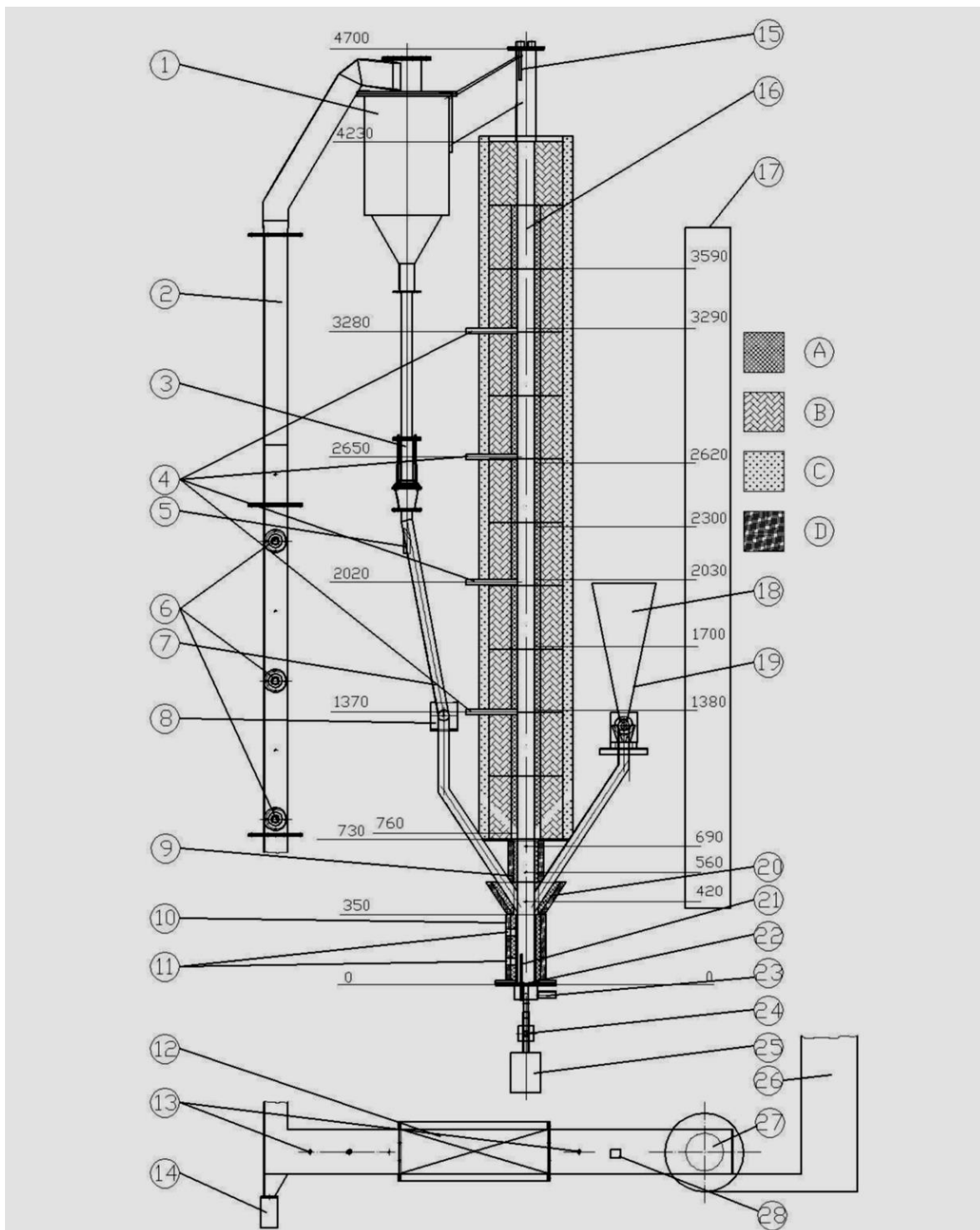
Ühe variandina on mõeldud põlevkivi ja kivisöe koospõletamisele, mille korral oleks võimalik ära kasutada tavalisest madalama kütteväärtusega põlevkivi. Kõrgema kütteväärtusega kivisüsi segatakse madalama kütteväärtusega põlevkiviga ning saadakse põletamiseks sobilik kütusesegu. Sellisel juhul on võimalik suurema kütteväärtusega põlevkivi kasutada õlitööstuses.

Lisaks sellele, et ära kasutatakse madalama kütteväärtusega põlevkivi, tekib põlevkivi ja kivisöe koospõletamisel vähem aherainet ning CO<sub>2</sub> heitmed vähenevad.

Eesti Energia alustas esimesi põlevkivi ja kivisöe koospõletamise katsetusi 2013. aasta sügisel, kus põlevkivile lisati kuni 30% ulatuses Siberist toodud kivisütt. Varem on keevkihtkateldes koos põlevkiviga kasutatud nii turvast kui puitu.

Tallinna Tehnikaülikooli Soojustehnika instituudis on kivisöe ja põlevkivi koospõletamise katsetusi teinud instituudi assistent Allan Vrager. 2003. aastal alustati STI laboris tsirkuleeriva keevkihtkolde (Sele 1) ehitamist, mille eesmärgiks oli põlevkivi põletamise uurimine. Aastate jooksul aga seadme eesmärk muutus ning seda on kasutatud erinevate kütusesegude koospõletamise uurimiseks.

Põlevkivi ja kivisöe koospõletamise katsetus toimus 28. augustil 2013. aastal, mille käigus kasutati erineva kivisöe osakaaluga kütusesegusid. Katses vajaminev põlevkivi saadi Narva karjäärast ja kivisüsi tarniti Eestisse Siberist Hakassiast. Kivisöe osakaal kütusesegudes oli 8%, 17%, 44%, 70% ja 100%.



**Sele 1.** TTÜ Soojustehnika instituudi keevkihtkatseseade. 1 - tsüklon, 2 - konvektiivgaasikäik, 3 - tsirkuleeriva materjali kulumõttesõlm, 4 - sekundaarõhu torud, 5 - kuulklapiga suletav proovivõtukoht, 6 - saastumissondid, 8 - kruvisöötur, 9 - III sektsioon, 10 - I sektsioon, 11 - avad kihi jälgimiseks, 12 - gaas-vee soojusvaheti, 13 - avad gaasianalüsaatori sondide jaoks, 14 - lendtuha kogumise punker, 15 - termopaar, 16 - kolle, 17 - termopaarid, 18 - kütusepunker, 19 - kruvisöötja, 20 - II sektsioon, 21 - termopaar, 22 - kolderest, 24 - tuhaärastus, 25 - põhjatuha punker, 26 - korsten, 27 - lambdaandur O<sub>2</sub> mõõtmiseks suitsugaasides [16]

Käesolev bakalaureusetöö kirjeldab põlevkivi ja kivisöe koostist, tutvustab sõelanalüüsi ja tuha keemilise koostise määramise meetodikat ning annab ülevaate tuha sulamiskarakteristike määramisest. Viimasena tuuakse välja katses tekkinud tuha analüüs, mis sisaldab endas sõelanalüüsi, keemiliste ühendite sisaldust tuhas ja tuha sulamistemperatuure ning nende võrdlust.

Antud bakalaureusetöö eesmärk on analüüsida TTÜ Soojustehnika instituudi tsirkuleerival keevkihtkatseseadmehel kivisöe ja põlevkivi koospõletamisel tekkinud tuhka. Võrrelda tuhaosakeste suuruse muutust, keemiliste ühendite sisalduse muutust tuhas ja tuha sulamiskarakteristike erinevust.



# 1. PÕLEVKIVI JA KIVISÖE KOOSTIS

## 1.1. Põlevkivi iseloomustus

Põlevkivi on söeritta kuuluv kütus, täpsemalt sapropeelkütus, mille lähteaineks on olnud ainuraksete organismide, bakterite, vetikate ning fütoplanktoni ja zooplanktoni orgaaniline mass. [1]

Eesti põlevkivi on karbonaatse ja terrigeense koostisega orgaanilist ainet (kerogeeni) sisaldav settekivim, milles peale vesiniku on veel palju hapnikku, kuid vähe lämmastikku. Omapärane on põlevkivi orgaanilises aines leiduv kloor (orgaaniline kloor), mille päritolu seostub tõenäoliselt põlevkivi merelise tekkega. [1]

### 1.1.2. Põlevkivi koostis

Põlevkivi koosneb kolmest osast: orgaanilisest, karbonaatsest ja terrigeensest. Iga osa keemilis-mineraloogiline koostis omaette võetuna on suhteliselt ühtne, s.t, ei sõltu põlevkivikihi asukohast ja kihist. [1]

Põlevkivi saab jaotada veel ka orgaaniliseks osaks ja mineraalosa (liiv-saviosa ja karbotnaatosa). Tarbimisaine korral lisandub mainitud kolmele osale veel niiskus. Põlevkivi koostisosade eeldatavalt piisavalt ühtlane koostis võimaldab lihtsustada põlevkivi kui kütusega tehtavaid arvutusi. [1]

Kütuse tarbimisaine: [1]

$$R^t + M^t + W^t = 100\%, \quad (1-1)$$

kus  $R^t$  – orgaaniline osa,

$M^t$  – mineraalne osa,

$W^t$  – niiskus

### 1.1.2.1. Põlevkivi orgaaniline osa

Põlevkivi orgaanilist ainet iseloomustavaks näitajaks on tema elementkoostis. Põlevkivi põlevateks osadeks on süsinik, vesinik ja väiksemal määral väävel. Lisaks kuuluvad orgaanilise aine koostisesse veel lämmastik ja hapnik ning teised elemendid (kloor, fosfor, arseen) [1]

**Tabel 1.1.1.** Põlevkivi orgaanilise osa elementkoostis, % [1]

Nimetus	C	H	O	N	S	Cl
Piirid	77,11-77,80	9,49-9,82	9,68-10,22	0,30-0,44	1,68-1,95	0,60-0,95
Keskmine	77,45	9,70	10,01	0,33	1,76	0,75

Põlevkivi orgaanilise osa komponendid: [1]

$$C^R + H^R + O^R + N^R + S_o^R + Cl^R = 100\%, \quad (1-2)$$

kus  $C^R$  – süsinik,  
 $H^R$  – vesinik,  
 $O^R$  – hapnik,  
 $N^R$  – lämmastik,  
 $S_o^R$  – orgaaniline väävel,  
 $Cl^R$  – kloor

Elementkoostise järgi arvutatakse süsiniku-vesiniku mass-suhe  $\frac{C}{H} = 8$ , mis on suurusjärgu poolest võrdne vedelkütuse omaga. Põlevkivi orgaanilisele osale on iseloomulik kõrge vesiniku-, hapniku- ja kloorisisaldus ning vähene lämmastiksisaldus. [1]

Põlevkivi orgaaniline aine on homogeenne kõrgmolekulaarne ühend, mis ei lahustu orgaanilistes lahustites ning on püsiv paljude keemiliste reaktiivide ja hapete suhtes. [1]

### 1.1.2.2. Põlevkivi mineraalosa

Põlevkivi mineraalosa jaguneb liiv-saviosaks ehk terrigeenseks osaks ja karbonaatosaks. Liiv-saviosa on põlevkivikihis tihedalt läbipõimunud orgaanilise ainega ja seda võib käsitleda sisemise mineraalosana. Karbonaatmineraalid esinevad nii omaette vahekihtides kui ka jaotatult mugulatena põlevkivikihtides. Karbonaatososa võib vaadelda kui kütuse välist mineraalosa. [1]

Põlevkivi karbonaatososa peamine komponent on kaltsiumoksiid (48,1%), teisel kohal on magneesiumoksiid (6,6%). Liiv-saviosa põhiosad on  $\text{SiO}_2$  (59,8%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (16,1%) ja  $\text{K}_2\text{O}$  (6,3%). [1]

**Tabel 1.1.2.** Põlevkivi mineraalosa keemiline koostis, %. [1]

Liiv-saviosa		Karbonaatososa	
Komponent	Kogus	Komponent	Kogus
$\text{SiO}_2$	59,8	CaO	48,1
CaO	0,7	MgO	6,6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,1	FeO	0,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,8	$\text{CO}_2$	45,1
$\text{TiO}_2$	0,7		
MgO	0,4		
$\text{Na}_2\text{O}$	0,8		
$\text{K}_2\text{O}$	6,3		
$\text{FeS}_2$	9,3		
$\text{SO}_3$	0,5		
$\text{H}_2\text{O}$	2,6		
<b>Kokku</b>	<b>100,0</b>	<b>Kokku</b>	<b>100,0</b>

Karbonaatmineraale võib põlevkivikihtides leiduda üliõhukeste kihikestena või üksikute kristallidena. Põlevkivi liiv-saviosas on olulisemad mineraalid kvarts, põldpaod ja hüdrovilgud. Kvarts esineb peenikeste teravaservaliste kildudena, mille mõõtmed on vahemikus 10-25 µm. Hüdrovilgud esinevad väikeste (1-2 µm) kristallidena. [1]

**Tabel 1.1.3.** Põlevkivi mineraalosa mineraloogiline koostis, % [1]

Mineraalide rühm	Mineraal	Valem	Kogus
<b>Karbonaadid</b>	Kaltsiit	CaCO <sub>3</sub>	69,1
	Dolomiit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30,6
	Sideriit	FeCO <sub>3</sub>	0,3
<b>Kokku</b>			100,0
<b>Liiv-savimineraalid</b>	Kvarts	SiO <sub>2</sub>	23,9
	Rutiil	TiO <sub>2</sub>	0,7
	Ortoklass	K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	29,0
	Albiit	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	6,0
	Anortiit	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	1,4
	Hüdro Muskoviit	[K <sub>1-x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ·Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	23,7
	Amfipool	[NaCa <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> (Fe,Al)Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	2,1
	Markasiit	FeS <sub>2</sub>	9,3
	Limoniit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9
	Kips	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,0
<b>Kokku</b>			100,0

Põlevkivi mineraalosa hulga järgi hinnatakse tema tööstuslikku kasutamist. Mineraalosa hulga kaudseks väljendajaks on põlemisel tekkiva tuha hulk, mis on põlevkivide puhul vahemikus 45 - 85%. Mineraalosa hulga järgi liigitatakse põlevkivisid tuharikasteks (kuni 85% tuhka), keskmise tuhasisaldusega (kuni 70% tuhka) ja tuhavaeseteks (alla 60% tuhka). [2]

## 1.2 Kivisüsi

Kivisüsi on söeritta kuuluv kütus, mis on tekkinud taimse materjali mattumisel ja mittetäielikul lagunemisel. Kivisüsi on valdavalt maismaalise tekkega, kuid esineb ka merelise tekkega kivisütt. Kivisöele on iseloomulik suur süsinikusisaldus ning vähene hapniku- ja vesinikusisaldus. [1]

**Tabel 1.2.1.** Kivisöe elementkoostis, % [1]

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
<b>Kivisüsi</b>	75-85	3,5-5	3-5	0,8-1,2	<1

Kivisöed on kõrge tuhavaba massi ülemise kütteväärtusega ja lendosade sisaldusega üle 9%. Termilisel lagunemisel enamik kivisöe liike paakub, välja arvatud kivisöed, mille lendosade sisaldus on suurem kui 45% ehk pikaleegilised kivisöed ja mille lendosade sisaldus on väiksem kui 17% ehk lahjad kivisöed. Tuhasisaldus kuivaines on vahemikus 5-30% ja tarbimisaine niiskus  $W^t=5-15\%$ . Tarbimisaine kütteväärtus ulatus  $Q_a^t=20-30$  MJ/kg. [3]

Põhilised mineraalid, mida leitakse kivisütes: [3]

1. Savimineraalid (aluminosilikaadid) – kaoliniit  $Al_2SiO_3O_5(OH)_4$  ja illiit  $KA_1_2Si_3(OH)_2$ , mis moodustavad umbes 50-55% süte mineraalosast
2. Oksiidid – kvarts  $SiO_2$ , hematit  $Fe_2O_3$ , moodustavad mineraalosast umbes 11%
3. Karbonaadid – kaltsiit  $CaCO_3$ , sideriit  $FeCO_3$ , dolomiit  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  ja ankeriit  $2CaCO_3 \cdot MgCO_3 FeCO_3$ , moodustavad mineraalosast umbes 10%
4. Sulfiidid ja sulfaadid – püriit  $FeS_2$  ja kips  $CaSO_4$ , moodustavad mineraalosast umbes 25 %

Venemaal ja Ukrainas kasutatakse kivilisüte liigitust lendosade sisalduse ja paakuvusomaduste järgi. [3]

**Tabel 1.2.2.** Kivilisüte tähistus ja iseloomustus [4]

<b>Kivilisüte liik</b>	<b>Tähistus</b>	<b>Lendosade sisaldus</b>	<b>Mittelenduva osa iseloomustus</b>
<b>Pikaleegiline</b>	Δ	36 ja enam	pulbrilisest kuni kergelt paakuvani
<b>Gaasisüsi</b>	Γ	35 ja enam	paakuv
<b>Rasvane gaasisüsi</b>	Γ	enam kui 31 (kuni 37)	paakuv
<b>Rasvane</b>		24-37	paakuv
<b>Rasvane koxisüsi</b>	K	25-33	paakuv
<b>Koxisüsi</b>	K	17-33	paakuv
<b>Paakuv</b>	OC	14-27	paakuv
<b>Lahja</b>	T	9-17	pulbrilisest kuni kergelt paakuvani
<b>Kergelt paakuv</b>	CC	17-37	pulbrilisest kuni kergelt paakuvani

**Tabel 1.2.3.** Tuha keemiline koostis, % [4]

<b>Komponent</b>	<b>Kogus, %</b>
SiO <sub>2</sub>	20-60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-35
CaO	1-20
MgO	1-5

### 1.3. Kütuse lendosa

Tahkekütuste kuumutamisel kütuse orgaaniline osa laguneb (toimub kütuse termiline lagunemine), mille tulemusena eralduvad gaasilised produktid - kütuse lendosad. Lendosade hulk sõltub kütuse keemilisest vanusest, vähenedes selle suurenemisega. Kõige väiksema lendosasisaldusega kütus on antratsiit, suurima lendosasisaldusega kütused on aga puit, turvas ja põlevkivi. [5]

Lendosad on peamiselt süsinikmonoksiid, vesinik, metaan, küllastunud ja küllastumata süsivesinikud, süsihappegaas, veeaur ja õli aurud. Lendosade hulgas on vähesel määral ka väävelvesiniku jt. väävelühendeid. [5]

**Tabel 1.3.1.** Lendosiste sisaldus ja termilise lagunemise algus [3]

Kütus	Lendosiste sisaldus, %	Termilise lagunemise algtemperatuur, °C
Kivisüsi	9...60	170...390
Põlevkivi	80...90	250

Kütuse lendosasisaldus määratakse ISO 562 alusel. Kivisüte, antratsiitide, koksi ja põlevkivi puhul kuumutatakse proovi 900 °C juures kaanega suletud tiiglis 7 minuti kestel. Kütuse termilisest lagunemisest tekkinud massikadu nimetatakse tinglikult kütuse lendosiste sisalduseks. [3]

Kütuse lendosadid arvutatakse:

$$V = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100\%, \quad (1-3)$$

- kus  $m_1$  - tühja tiigli (kaanega) mass, g  
 $m_2$  - tiigli (kaanega) mass prooviga, g  
 $m_3$  - tiigli (kaanega) mass tuhaga, g  
V - kütuse lendosade sisaldus, %

## 1.4. Kütuse kütteväärtus

Kütuse kütteväärtus on soojushulk, mis eraldub 1 kg tahke- ja vedel- või 1 normaalkuupmeetri gaaskütuse täielikul põlemisel. Kütteväärtuse laboratoorsel määramisel mõõdetakse soojushulk, mis vabaneb kütuse põletamisel kalorimeetriselises pommis. Tahke- ja vedelkütuste kütteväärtus määratakse vastavalt standarditele ISO 1928, ГOCT 147-95. [3]

Otseselt kalorimeetriselises pommis määratud kütteväärtust nimetatakse kütteväärtuseks kalorimeetriselises pommis ja tähistatakse  $Q_p$ . Ülemine kütteväärtus  $Q_{\bar{u}}$  arvutatakse kütteväärtuse järgi kalorimeetriselises pommis, lahutades viimasest väävel- ja lämmastikhappe tekke- ja lahustumissoojuse: [5]

$$Q_{\bar{u}} = Q_p - (94S' + \alpha Q_p) \text{ kJ/kg}, \quad (1-4)$$

kus  $S'$  - kalorimeetriselises pommis väävelhappesse läinud väävli hulk, %

$\alpha$  - tegur, mis arvestab lämmastikhappe tekke- ja lahustumissoojust. Kivisütele  $\alpha=0,0010$ , põlevkivile  $\alpha=0,0015$

Alumine kütteväärtus  $Q_a$  on ülemisest kütteväärtusest väiksem põlemisgaasis sisalduva veeauru kondenseerumissoojuse võrra. Kütuse alumise ja ülemise kütteväärtuse vahel on seos: [5]

$$Q_a = Q_{\bar{u}} - 25(9H + W) \text{ kJ/kg} \quad (1-5)$$

Põlevkivi tegeliku kütteväärtuse leidmiseks kasutatakse valemit: [16]

$$Q_i^r = (Q_b^d - (0,094 \cdot S_b^d + 0,0015 \cdot Q_b^d) - 0,212831 \cdot H^d) \cdot (100 - W_t^r)/100 - 0,02442 \cdot W_t^r, \text{ kJ/kg} \quad (1-6)$$

kus  $Q_b^d$  - kalorimeetriselises pommis määratud kuiva kütuse kütteväärtus, kJ/kg

$S_b^d$  - kalorimeetriselises pommis vees lahustunud väävli kogus, arvutatud kuivale kütusele, %

$H^d$  - kütuse vesinikusisaldus, %

$W_t^r$  - tarbimisaine niiskusesisaldus, %



## 2. SÕELANALÜÜS

Sõelanalüüs seisneb materjali jaotamises sõeltekomplekti abil mitmeks vähenevate mõõtmetega fraktsiooniks. Sõelavade mõõtmed ja sõelte arv valitakse, lähtudes proovi olemusest ja nõutud täpsusest. Kasutatavateks seadmeteks on katsesõelad, sõeltega tihedalt sobituv põhi ja kaas, kaalud, sõelumismasin. [7]

Sõelumine algab kuiva proovi kallamisest sõeltekomplekti, mis koosneb ava mõõtude vähenemise järjekorras üksteise peale asetatud ja omavahel kinnitatud sõeltest, komplekti põhjast ja kaanest. Sõeltekomplekti raputatakse mehaaniliselt ning seejärel eraldatakse sõelad ükshaaval, alustades suurima avadega sõelast. [7]

Kaalumise korral määratakse esmalt katseproovi kuiv mass  $M$ . Pärast sõelumist kaalutakse suurimate avadega sõelale jäänud materjal ja sama korratakse kõikide tema all olnud sõeltega ning registreeritakse jäägid sõeltel kui massid  $R_1, R_2, \dots, R_i, \dots, R_n$ . [7]

Kui proovi osakeste suurus on väiksem kui 4 mm, siis kasutatakse sõelu suurustega 4 mm, 2,8 mm, 2 mm, 1,4 mm, 1 mm, 710  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 355  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 180  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  ja 45  $\mu\text{m}$ . Kasutatavad sõelad on nii ringikujuliste kui ka ruudukujuliste avadega. [8]

Sõelanalüüsi tulemuste esitamiseks määratakse esmalt, kui palju proovi kogumassist jäi igale sõelale ja seejärel arvutatakse välja sõelast läbi läinud osakeste mass ja protsent. Tulemusi on kõige parem esitada graafikuna, kus horisontaalsel teljel on sõela ava suurused ja vertikaalsel teljel sõela läbinud osakeste protsent. Sõela avade suuruse skaala on graafikul logaritmiline.[8]

$$\text{Sõela läbinud tuhk} = \frac{R_i}{M} * 100\%, \quad (2-1)$$

kus sõela läbinud tuhk, %

$R_i$  - sõelale jäänud proovi mass, g

$M$  - katseproovi kuiv mass, g

Tuhkade sõelumised tehti programmiga 3, amplituud oli 0,5 ja sõelumise kestvus oli 15 minutit. Sõela avade suurused olid 0,09 mm, 0,125 mm, 0,25 mm, 0,5 mm, 1 mm, 1,4 mm, 2 mm, 2,8 mm ja 4 mm. Põhjatuha sõelumisel kasutati sõelu, mille avade suurused olid vahemikus 0,09-4 mm, tsirkuleeriva tuha korral vahemikus 0,09-2,8 mm ja lendtuha korral vahemikus 0,09-1,4 mm.

### 3. TUHA KEEMILISE KOOSTISE MÄÄRAMINE

#### 3.1. Tuhasuse määramine

Tuhasuse määramiseks on kasutatud ISO 1171-81 ja saksa normi DIN 51 719 (juuni 1978). [9]

Kütuseproovi tuhasisalduse määramiseks tuleb eelnevalt uuritav proov peenendada ja kuivatada 105 °C juures. Tühjad tiigid pannakse üheks tunniks ahju 815 °C juurde, lastakse neil 5 minutit õhu käes jahtuda ja pannakse eksikaatorisse, et nad jahtuksid ja seejärel kaalutakse tühja tiigli mass. Ettevalmistatud proovist kaalutakse 1 g eelnevalt kuumutatud ja eksikaatoris jahutatud tuhastamistiiglisse. Tiigel koos kütusega asetatakse muhvelahju ja kuumutatakse 815 °C juures kaks tundi. Pärast kuumutamist võetakse tiigel ahjust ja asetatakse kuumakindlale plaadile, seejärel eksikaatorisse. Jahtunud tiigel tuhaga kaalutakse ja registreeritakse tiigli kaal tuhaga. [9]

Analüüsitava proovi tuhasisaldus kaaluprotsentides arvutatakse: [9]

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\%, \quad (3-1)$$

kus  $m_1$  - tiigli kaal, g

$m_2$  - tiigli kaal prooviga, g

$m_3$  - tiigli kaal tuhaga, g

### 3.2. Ränioksiidi sisalduse määramine

SiO<sub>2</sub> määramise katsemeetod on kooskõlas saksa normiga DIN 51 729 osa 2. [10]

SiO<sub>2</sub> määramiseks kaalutakse platinatiiglisse 0,3-1 g katsetatava kütuse tuha proovi. Võetakse 3-5 g loistamisseguga (1 osa veevaba naatriumkarbonaati, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ja 1,3 osa kaaliumkarbonaati, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ja sellest 2/3 pannakse platinatiiglisse, millesse kaalutakse proov. Peene klaaspulgaga segatakse proov loistamisseguga kuni nende täieliku segunemiseni ja kaetakse segu ülejäänud loistamisseguga. Platinatiigel kaetakse kaanega, pannakse eelnevalt kuumutatud portselantiiglisse ja asetatakse 1000 °C-ni kuumutatud muhvelahju ning loistatakse sellel temperatuuril 30 minutit. [10]

Peale loistamist asetatakse platinatiigel 400 ml keeduklaasi, mille põhjas on natuke destilleeritud vett, lisatakse pipetiga 20 ml soolhapet 1:1 ja kaetakse keeduklaas katteklaasiga. Kui platinatiiglis olnud sulatis on täielikult lahustunud, eemaldatakse katteklaas ja pestakse sinna sattunud pritsmed destilleeritud veega pesupudelilist keeduklaasi. Keeduklaasist võetakse välja platinatiigel ja kaas, mida pestakse kuuma destilleeritud veega. Lõpuks pestakse destilleeritud veega ka keeduklaasi seinad. [10]

Keeduklaas lahusega asetatakse vesivannile ja aurutatakse kuivaks kuni soolhappe lõhna kadumiseni. Seejärel lisatakse 5 ml kontsentreeritud soolhapet ja 50 ml kuuma destilleeritud vett, segatakse kuni tahke jääk lahustub ja aurutatakse teist korda kuivaks. Pärast seda asetatakse keeduklaas kuiva jäägiga kuivatuskappi temperatuuriga 105-110 C ja hoitakse seal 15 minutit. [10]

Kuivatatud jääki niisutatakse 1-2 ml kontsentreeritud soolhappega ja lisatakse 50 ml kuuma destilleeritud vett. Segatakse ja asetatakse 5-10 minutiks vesivannile. Seejärel filtreeritakse teise keeduklaasi läbi väikese tihedusega tuhavaba filterpaberi. Keeduklaasis olev sade püütakse enamuses eemaldada, pestes keeduklaasi soolhappega 1:100 ja kasutades tuhavaba filterpaberi tükikest. Filterpaberil olev sade pestakse kuuma destilleeritud veega kloorivabaks (proovitakse hõbenitraadi lahusega). [10]

Filterpaber sademega asetatakse eelnevalt kuumutatud ja kaalutud portselantiiglisse, filtraat valatakse tagasi esialgsesse keeduklaasi. Keeduklaas filtraadiga asetatakse vesivannile, aurutatakse kuivaks, töödeldakse ja filtreeritakse nagu eespool kirjeldatud. Filtraat kogutakse 250 ml mõõtkolbi, filterpaber sademega pannakse samasse portselantiiglisse, milles on esimene filterpaber sademega. Tiigel asetatakse külma muhvelahju, tõstetakse temperatuuri 1000C-ni ja kuumutatakse tiiglit sel temperatuuril 2-2,5 tundi. Tiigel võetakse ahjust välja, jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse. [10]

SiO<sub>2</sub> sisaldus kaaluprotsentides kütuse tuhas arvutatakse: [10]

$$G = \frac{b \cdot 100}{a}, \% \quad (3-2)$$

kus G - SiO<sub>2</sub>, %

a - kütuse kaal, g

b - SiO<sub>2</sub> sademe kaal, g

### 3.3. Raud(III)oksiidi sisalduse määramine

Pärast  $\text{SiO}_2$  eraldamist saadud peafiltraadist 250 ml-s mõõtkolvis võetakse pipetiga 20 ml ja viiakse 100 ml mõõtkolbi, mis seejärel täidetakse destilleeritud veega. Sellest võetakse pipetiga 10 ml ja viiakse 50 ml keeduklaasi, kuumutatakse keemiseni ja lisatakse 1-2 ml 3%-list vesinikperoksiidi lahust ning keedetakse mõni minut. [11]

Peale jahtumist toatemperatuurini valatakse lahus 50 ml keeduklaasist 50 ml mõõtkolbi ning lisatakse mõõtkolbi 5 ml 30%-list sulfosalitsüülhapet (tekib lilla värvus), segatakse ja lisatakse 5 ml 10%-list ammooniumhüdrosiidi lahust kuni värvuse lahus muutub kollaseks ja siis veel 1 ml lisaks. Mõõtkolb täidetakse destilleeritud veega ja segatakse. Määratakse fotokolorimeetriga valguse lainepikkusel 465 nm vastavalt fotokolorimeetri töö eeskirjale. [11]

Kütuse tuha  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sisaldus  $G$  kaaluprotsentides arvutatakse: [11]

$$G = \frac{a \cdot c}{b \cdot d} \cdot 100, \% \quad (3-3)$$

kus a - uuritava lahuse  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sisaldus g, saadud kalibreerimiskõveralt

b - kütuse tuha kaal, g

c - peafiltraadi hulk, ml

d - peafiltraadist määramiseks võetud hulk, ml

### 3.4. Naatrium- ja kaaliumoksiidi sisalduse määramine

Na<sub>2</sub>O ja K<sub>2</sub>O määramise katsemeetod on kooskõlas saksa normiga DIN 51 729 osa 8. [12]

Kütuse tuha proov peenendatakse ja kuivatatakse 105 °C juures. Platinakaussi kaalutakse 0,1 g kütuse tuhka, lisatakse 10 tilka kontsenteeritud väävelhapet ja 10 ml kontsenteeritud fluorvesinikhapet ning aurutatakse suitsuvabaks. Jääk lahustatakse soojendamisel 10 ml 4 n soolhappes ja lahus filtreeritakse läbi tiheda filterpaberi 100 ml mõõtkolbi. Lahus jahutatakse toatemperatuurini, lisatakse 5 ml fosforhapet ja täidetakse veega 100 ml-ni (lahus 1). Samal viisil valmistatakse lahus pimekatse jaoks samade kemikaalidega ilma kütuse tuhata (lahus 2). [12]

Leekfotomeetri „sissetöötamise“ ajal mõõdetakse 10 ml naatriumkloriidi lahust ja 10 ml kaaliumkloriidi lahust koos ühte 100 ml mõõtkolbi. Lisatakse 10 ml 4 n soolhapet ja 5 ml fosforhapet ja täidetakse destilleeritud veega 100 ml-ni (lahus 3). [12]

Peale seadme „sissetöötamist“ reguleeritakse mõõtepiirkond Na<sub>2</sub>O jaoks lahustega 3 ja 2. Seejärel määratakse lahuse 1 galvanomeetri näit ja vastavalt sellele leitakse kalibreerimiskõveral uuritava lahuse 1 Na<sub>2</sub>O sisaldus. Samal viisil reguleeritakse mõõtepiirkond K<sub>2</sub>O jaoks lahustega 3 ja 2 ning määratakse K<sub>2</sub>O sisaldus uuritavas lahuses 1. [1]

Proovi Na<sub>2</sub>O ja K<sub>2</sub>O sisaldus G kaaluprotsentides arvutatakse: [12]

$$G = \frac{a}{b} \cdot 100, \% \quad (3-4)$$

kus a - lahuse 1 Na<sub>2</sub>O või K<sub>2</sub>O sisaldus, g

b - tuha (proovi) kaalutis, g

### 3.5. Magneesium- ja kaltsiumoksiidi sisalduse määramine

MgO sisalduse määramiseks pipeteeritakse filtraadist peale  $R_2O_3$  eraldamist 25 ml Erlenmeyer kolbi mahuga 250 ml. Lisatakse destilleeritud vett kuni lahuse maht kolvis on 100 ml. Seejärel lisatakse 15 ml pulverlahust (20 g ammooniumkloriidi lahustatakse destilleeritud vees, lisatakse 100 ml 25%-list ammooniumhüdroksiidi ja viiakse kogu lahuse maht destilleeritud veega 1 liitrini), segatakse ning lisatakse 0,1-0,2 g kuiva indikaatorit kromogeenmust. Segatakse ja tiitritakse triloon B lahusega kuni tiitritava lahuse värvus muutub roosakassinisest siniseks. [13]

CaO sisalduse määramiseks pipeteeritakse filtraadist peale  $R_2O_3$  eraldamist 25 ml Erlenmeyeri kolbi mahuga 250 ml. Lisatakse destilleeritud vett kuni lahuse maht kolvis on 100 ml. Seejärel lisatakse 8 ml leelise lahust (20%-line naatrium- või kaaliumhüdroksiid), segatakse ning lisatakse 0,1-0,2 g kuiva indikaatorit mureksiid. Segatakse ja tiitritakse triloon B lahusega kuni tiitritava lahuse värvus muutub roosast sirelilillaks (violettsiniseks). Et täpsemalt fikseerida lahuse värvimuutuse momenti, kasutatakse lahuse magneetilist segamist. [14]

Kütuse tuha MgO sisaldus G kaaluprotsentides arvutatakse: [13]

$$G = \frac{(a-a_1) \cdot T \cdot c}{b \cdot d} \cdot 100, \% \quad (3-5)$$

Kütuse tuha CaO sisaldus G kaaluprotsentides arvutatakse: [14]

$$G = \frac{a \cdot T \cdot c}{b \cdot d} \cdot 100, \quad (3-6)$$

kus a - tiitrimiseks kulutatud triloon B lahuse hulk, ml

$a_1$  - CaO tiitrimiseks kulutatud triloon B lahuse hulk, ml

b - kütuse tuha kaal, g

c - peafiltraadi hulk, ml

d - peafiltraadist määramiseks võetud hulk, ml

T - triloon B lahuse tiiter MgO suhtes, g/ml

0,1 n triloon B lahuse tiiter MgO suhtes on 0,002016 g/ml

0,1 n triloon B lahuse tiiter CaO suhtes on 0,002804 g/ml



## 4. TUHA SULAMISKARAKTERISTIKAD

Tuha sulamiskarakteristikute määramine toimub kõrgetemperatuurilises elektriahjus vastavate standardite (ISO 540, GOST 2057-82, ASTM D 1857) alusel. Meetodi olemus seisneb tuhast proovikeha kuumutamises kindlaks määratud keskkonnas (oksüdeeruv või taandav) ja proovikeha kuju iseloomulikele muutustele vastavate temperatuuride fikseerimises. Tuhast proovikehade jälgimisel kasutatakse kas otsest visuaalset või mikroskoopilis-fotograafilist meetodit. [3]

Tuha sulamistemperatuurid sõltuvad tema keemilisest ja mineraloogilisest koostisest. Tihti arvestatakse sulamistemperatuure sõltuvana tuha aluseliste komponentide summast, CaO hulgast tuhas või aluseliste ja happeliste komponentide suhtest. [1]

Tuhast proovikehadena võib kasutada: [3]

- kuni 19 mm kõrgusega kolmekülgsed tuhapüramiidi (praktilis kasutatav...kõrgus 13mm küljepikkus 6mm);
- tuhakuupi küljepikkusega 3 kuni 7 mm;
- tuhasilindrit kõrgusega ja läbimõõduga 3 kuni 9 mm, läbimõõt on võrdne kõrgusega;
- tuhast tüvikoonust kõrgusega 4mm, läbimõõtudega 3 (põhi) ja 1,5 mm(tipp).

Tuha sulamist iseloomustavad järgmised temperatuurid: [3]

- deformatsioonitemperatuur, (deformatsiooni alguse temperatuur - täheldatakse esimesi märke proovi sulamisest ning määratakse proovikeha ülemise osa muutumisest, põhiliselt äärte ümardumisest või proovikeha paisumisest);
- sfääritemperatuur (proovikeha ülemine osa muutub kerakujuliseks),
- poolsfääri temperatuur (proovikeha on saavutanud poolkera kuju , kõrgus moodustab  $\frac{1}{2}$  proovikeha esialgsest läbimõõdust),
- sulamistemperatuur (temperatuur, mil moodustub sula tuhamass).

Sulamistemperatuuri järgi tuntakse kolme kütuse tuha klassi: [5]

- raskesti sulav ( $t_3 > 1425$  °C);
- keskmiselt sulav ( $t_3 = 1200 \dots 1425$  °C);
- kergesti sulav ( $t_3 < 1200$  °C);

kus  $t_3$  on voolamistemperatuur.

## 4.1. Tuha sulamiskarakteristike määramine

Enne tuha sulamiskarakteristike määramist tuleb proov esmalt peenendada ja tuhastada. Proovikeha valmistamiseks pannakse spaatliga alusele tuhka ja lisatakse paar tilka piiritust ning segatakse need omavahel. Järgnevalt pannakse saadud segu vormi, kust saadakse 2 silindrikujulist proovikeha. Proovikehad asetatakse tsirkooniumdioksiidist plaadile, mille külge kleebitakse alumiiniumoksiidist „sild“ ja ka sinna tsirkooniumdioksiidist plaadile saab panna kaks proovikeha. Seejärel pannakse proovid ahju. Korruga on võimalik ahju panna 4 proovikeha. [15]

Arvutis määratakse normid (algtemperatuur ja lõpptemperatuur) ja pärast seda ilmuvad arvutiekraanile suurendatud proovikehad, mille ümber tuleb panna raam nii, et ükski osa proovikehades ei jääks raamist välja. Igale proovikehale pannakse vastav nimi ning alustatakse analüüsi. [15]

## 5. TULEMUSED

Kivisöe ja põlevkivi koospõletamise katse viidi läbi 28. augustil 2013. aastal. Katses kasutatav põlevkivi on saadud Narva karjäärist ja kivisüsi saadi firmast OÜ Canker-UL, mis on Eestisse tarnitud Siberist Hakassiast. Nii kivisütt kui ka põlevkivi kuivatati enne katsetamist õhu käes. TTÜ STI keemialabor tegi juunis 2013 kivisöele analüüsi, mille tulemused on alljärgnevas tabelis.

**Tabel 5.1.** Kivisöe analüüs

Parameeter	Kuivaine	Tarbimisaine	Standard
Niiskus	-	15,9%	ISO 589
Tuhasisaldus	14,4%	12,1%	ISO 1171
Lendosad	34,7%	29,2%	ISO 562
Ülemine kütteväärtus	26,87 MJ/kg 6420 kcal/kg	22,62 MJ/kg 5400 kcal/kg	ISO 1928
Alumine kütteväärtus	25,80 MJ/kg 6160 kcal/kg	21,28 MJ/kg 5080 kcal/kg	ISO 1928

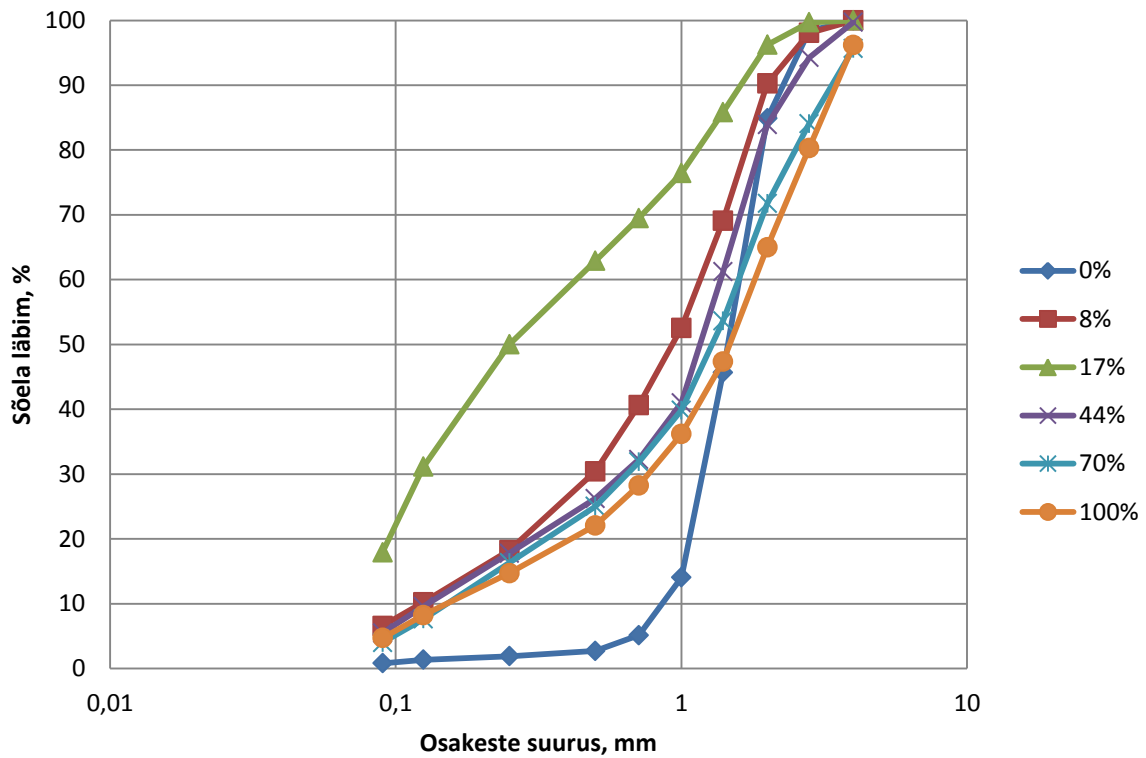
Kivisöe kütteväärtus kalorimeetrilises pommis on 21280 kJ/kg ja põlevkivi kütteväärtus kalorimeetrilises pommis on 11400 kJ/kg.

Katsete käigus koguti põhja-, lend- ja tsirkuleerivat tuhka. Tuhaproovidele sai nimetus pandud tuha liigi ja kivisöe osakaalu järgi kütusesegus.

**Tabel 5.2.** Katsetes kogutud tuhad

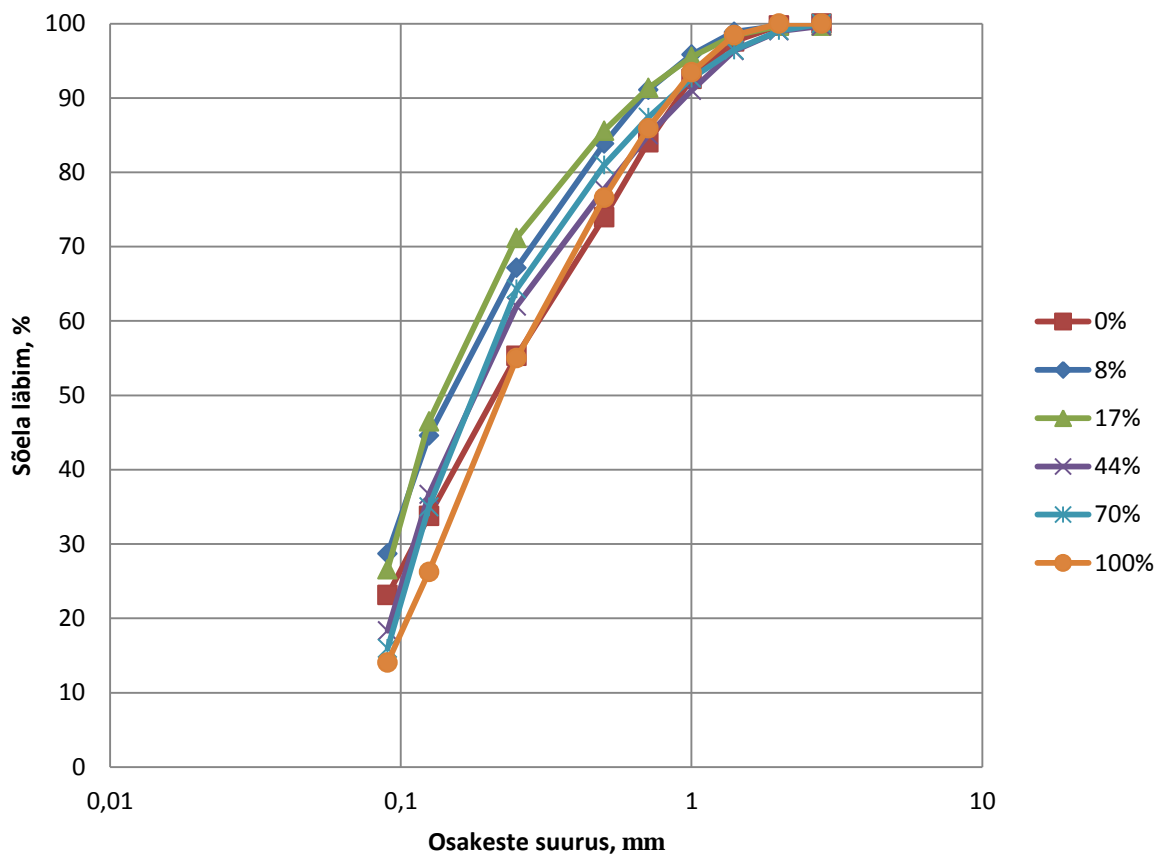
Põhjatuhk		Tsirkuleeriv tuhk		Lendtuhk	
Proovi nr.	Kivisöe osakaal	Proovi nr.	Kivisöe osakaal	Proovi nr.	Kivisöe osakaal
	%		%		%
C11	0	C22	0	C31	0
C12	8	C21	8	C32	8
C13	17	C23	17	C33	17
C14	44	C24	44	C34	44
C15	70	C25	70	C35	70
C16	100	C26	100		

## 5.1. Sõelanalüüs



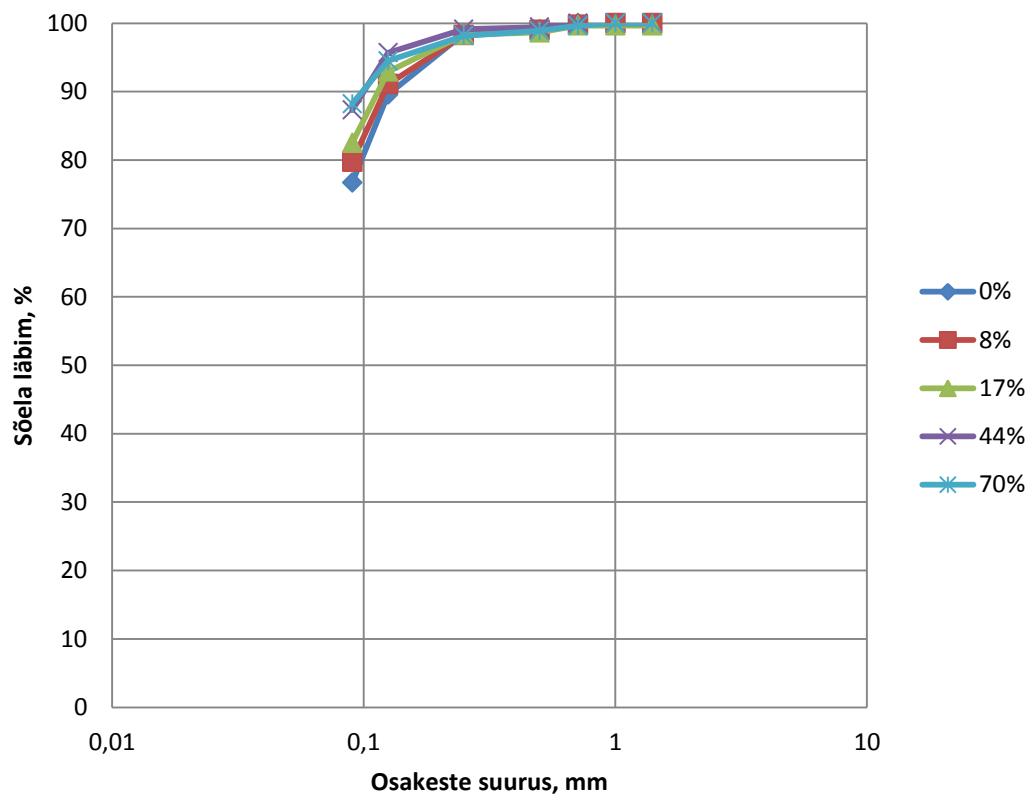
**Sele 5.1.1.** Põhjatuha sõelanalüüs

Põhjatuha osakeste suurus väheneb seni, kuni kivisöe osakaal kütuse etteandes on 44%. Kivisöe osakaalu suurenedes osakeste suurus suureneb (Sele 5.1.1). Keskmise osakeste suurus jääb vahemikku 0,71 - 1,4 mm.



### Sele 5.1.2. Tsirkuleeriva tuha sõelanalüüs

Tsirkuleeriva tuha korral väheneb sõela läbinud osakeste protsent kivisõe sisalduse suurenedes, mille põhjal võib järeldada, et tuhaosakesed suurenevad (Sele 5.1.2). Keskmise osakeste suurus jääb vahemikku 0,125 - 0,5 mm.



### Sele 5.1.3. Lendtuha sõelanalüüs

Graafikult (Sele 5.1.3) on näha, et lendtuha osakeste suurus väheneb, kui suurendada kiviõe osakaalu kütuse etteandes. Lendtuha osakesed kuuluvad peenosakeste hulka, keskmine osakeste suurus jääb vahemikku 0,09 - 0,125 mm.

## 5.2. Tuha keemiline koostis

**Tabel 5.2.1.** Põhjatuha keemiline koostis

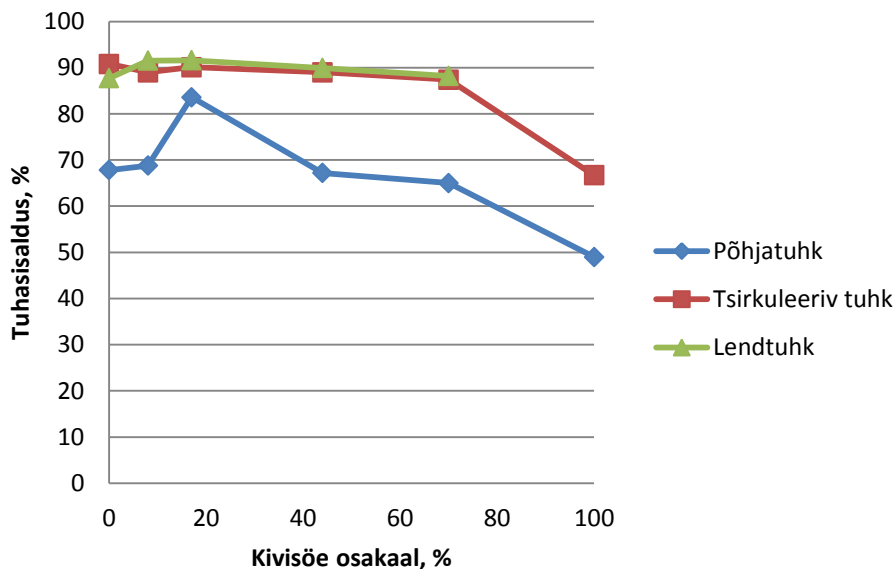
<b>Põhja- tuhk</b>	Kivisöe osakaal	Tuha- sisaldus	CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Proovi nr.	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C11	0	67,8	30,50	1,28	0,29	0,25	12,71	4,18	3,11	70,67	4,03	5,00
C12	2,5	68,8	24,49	1,00	0,22	0,35	12,55	3,91	2,97	70,04	3,20	4,12
C13	5	83,6	10,66	1,53	0,31	0,24	17,01	4,68	3,23	59,13	3,69	10,88
C14	8	67,2	21,44	1,27	0,26	0,31	15,21	5,32	5,30	64,26	2,92	5,35
C15	9	65,0	13,09	1,43	0,38	0,32	20,66	6,80	6,63	52,61	5,05	6,63
C16	10	49,0	9,39	1,05	0,45	0,30	28,92	6,17	12,4	43,7	3,06	4,17

**Tabel 5.2.2.** Tsirkuleeriva tuha keemiline koostis

<b>Tsirk. tuhk</b>	Kivisöe osakaal	Tuha- sisaldus	CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Proovi nr.	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C22	0	90,8	2,19	2,91	0,29	0,28	25,05	4,11	6,22	47,42	1,81	7,53
C21	2,5	89,0	4,43	1,66	0,20	0,28	20,23	3,91	4,67	51,69	0,40	8,98
C23	5	90,1	3,90	2,33	0,38	0,33	20,56	3,85	5,22	45,93	3,50	11,05
C24	8	89,0	2,23									
C25	9	87,4	3,04									
C26	10	66,7	2,41									

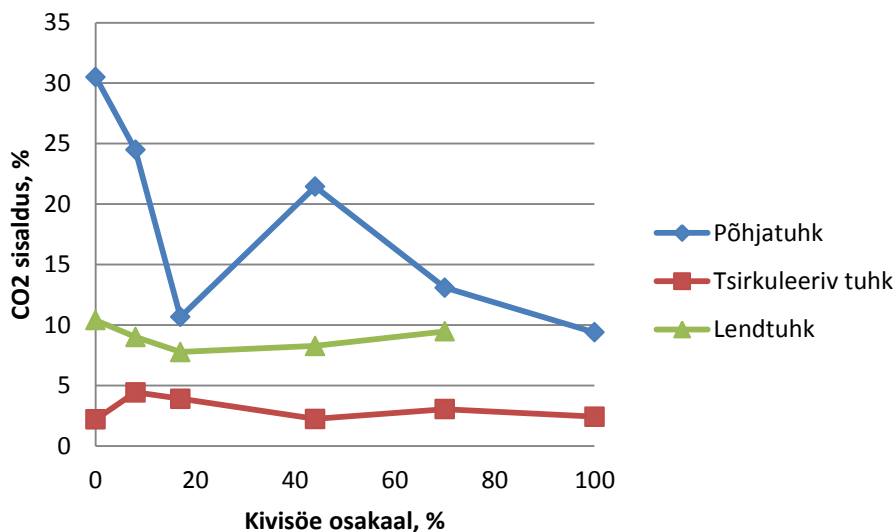
**Tabel 5.2.3.** Lendtuha keemiline koostis

<b>Lend- tuhk</b>	Kivisöe osakaal	Tuha- sisaldus	CO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Proovi nr.	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C31	2,5	87,7	10,40	3,36	0,37	0,46	27,05	3,71	6,98	41,52	0,71	6,78
C32	5	91,53	9,01	2,92	0,40	0,47	29,09	3,98	7,46	41,28	1,34	7,83
C33	8	91,6	7,76	1,69	0,33	0,36	28,85	3,97	7,15	40,63	2,47	8,08
C34	9	89,94	8,27									
C35	10	88,21	9,47									



### Sele 5.2.1. Tuhasisalduse muutus

Võrreldes omavahel põhja-, tsirkuleeriva ja lendtuha tuhasisaldust, siis sele 5.2.1 põhjal nii põhjatuha kui ka tsirkuleeriva tuha tuhasisaldus väheneb, lendtuha puhul jääb tuhasisaldus suhteliselt samaks. Teades põlevkivi ja kivisöe tuhasust, on arusaadav, et kivisöe etteande kasvuga tuhasisaldus väheneb, kuna kivisüsi on võrreldes põlevkiviga tuhavaesem kütus.

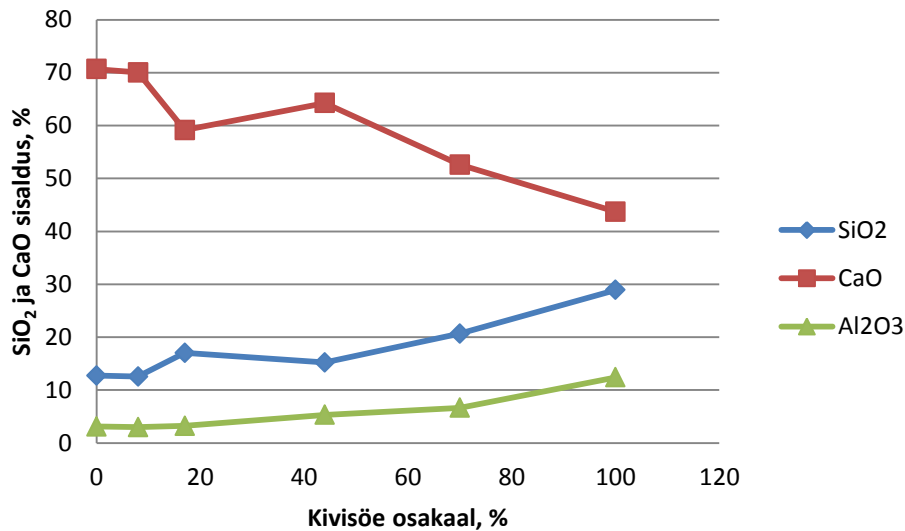


### Sele 5.2.2. CO<sub>2</sub> sisalduse muutus

CO<sub>2</sub> hulk (Sele 5.2.2) põhjatuhas väheneb mitmekordselt, tsirkuleerivas tuhas ja lendtuhas jääb selle kogus samaks.

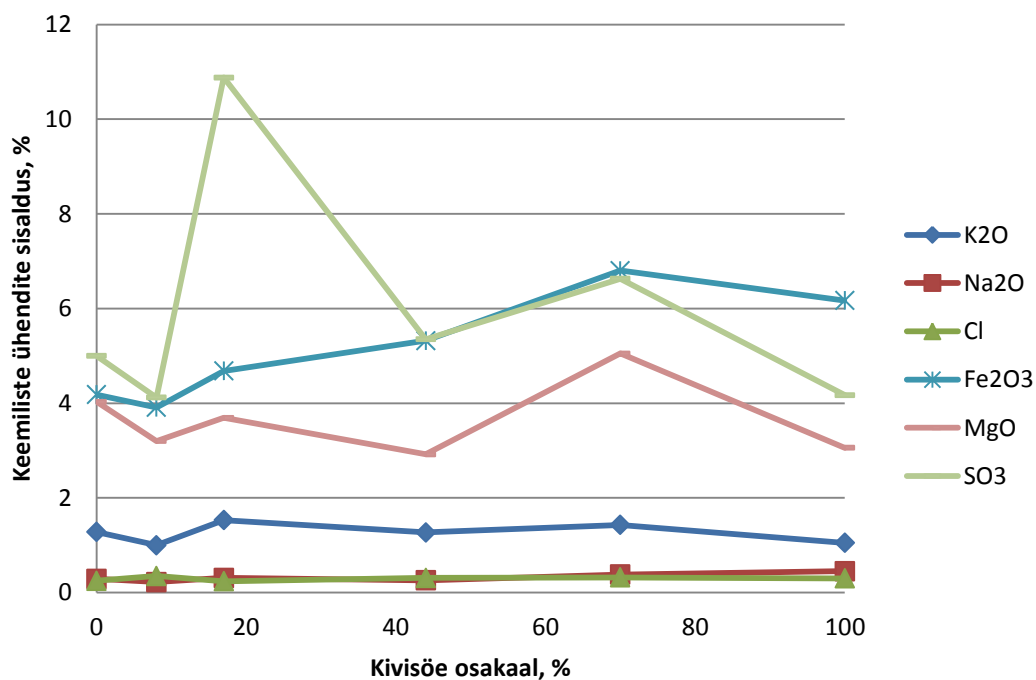


Kivisöe osakaalu suurenedes väheneb CaO sisaldus (Sele 5.2.3) põhjatuhas märgatavalt (70,67%-lt 43,7%-le). Seda võib põhjendada sellega, et põlevkivituhk sisaldab võrreldes kivisöetuhaga palju rohkem kaltsiumoksiidi, mis on kaltsiumkarbonaadi (põlevkivi mineraalosas ligi 50%, kivisöe mineraalosas alla 10%) termilise lagunemise üheks saaduseks.



**Sele 5.2.3.** SiO<sub>2</sub>, CaO ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisalduse muutus põhjatuhas

SiO<sub>2</sub> sisaldus (Sele 5.2.3) suureneb kivisöe osakaalu suurenemisega 12,71%-lt 28,92%-le ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus 3,11%-lt 12,4%-le, mis on ka mõistetav, sest SiO<sub>2</sub> sisaldus kivisöetuhas jääb vahemikku 20-60%, kuid põlevkivituhas vahemikku 20-50% ning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus kivisöetuhas jääb vahemikku 10-35%, aga põlevkivituhas alla 10%.



**Sele 5.2.4.** K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Cl, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ja SO<sub>3</sub> sisalduse muutus põhjatuhas

Kui kloori, naatriumdioksiidi ja kaaliumdioksiidi sisaldus kivisõe osakaalu suurenemisega ei muutu, siis võib viimaselt graafikult (sele 5.2.4) näha, et magneesiumoksiid ja vääveltrioksiid käituvad suhteliselt sarnaselt, kuigi SO<sub>3</sub> hulk suureneb märgatavalt, kui kivisõe osakaal kütusesegus on 17%.

Raud(III)oksiidi sisaldus suureneb 4,18%-lt 6,17%-le, mida võib selgitada sellega, et kivisõetuhas (5-35%) on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus suurem kui põlevkivituhas (<10%).

### 5.3. Tuha sulamiskarakteristikud

**Tabel 5.3.1.** Põhjatuha sulamiskarakteristikud

<b>Põhjatuhk</b>		<b>Tuha sulamiskarakteristikud</b>		
Proovi nr.	Kivisöe osakaal, %	Deform.t°	Poolsf.t°	Voolamis.t°
C11	0	-	-	-
C12	8	-	-	-
C13	17	-	-	-
C14	44	-	-	-
C15	70	1466	-	-
C16	100	-	1352	1361

**Tabel 5.3.2.** Tsirkuleeriva tuha sulamiskarakteristikud

<b>Tsirkuleeriv tuhk</b>		<b>Tuha sulamiskarakteristikud</b>		
Proovi nr.	Kivisöe osakaal, %	Deform.t°	Poolsf.t°	Voolamist°
C22	0	1373	1379	1397
C21	8	-	-	-
C23	17	1483	-	-
C24	44	1418	-	-
C25	70	-	-	-
C26	100	-	-	-

**Tabel 5.3.3.** Lendtuha sulamiskarakteristikud

<b>Lendtuhk</b>		<b>Tuha sulamiskarakteristikud</b>		
Proovi nr.	Kivisöe osakaal, %	Deform.t°	Poolsf.t°	Voolamist°
C31	0	1284	1297	1303
C32	8	-	1277	1282
C33	17	1243	1260	1267
C34	44	-	-	-
C35	70	1252	1256	1260

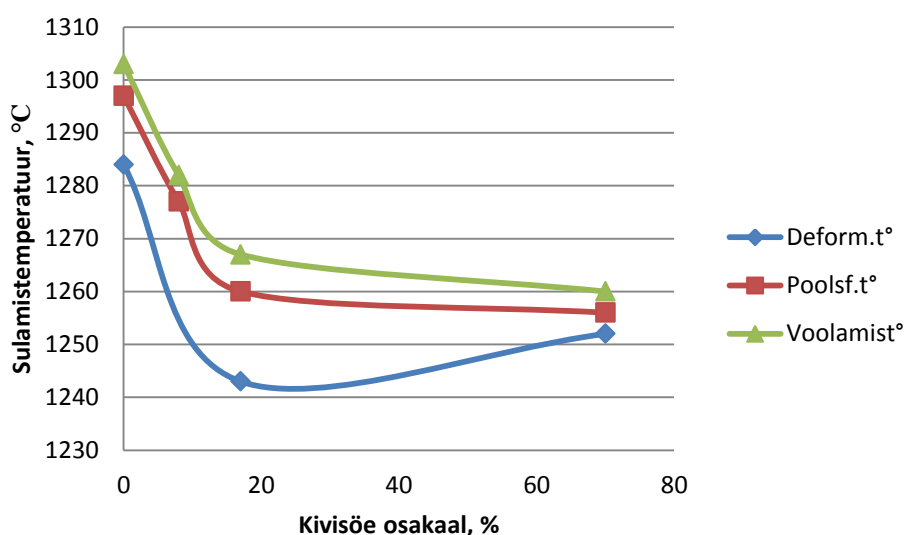
**Tabel 5.3.4.** Lendtuha sulamiskarakteristike sõltuvus CaO-st

Lendtuhk		CaO	Tuha sulamiskarakteristikud		
Proovi nr.	Kivisöe osakaal, %	%	Deform.t°	Poolsf.t°	Voolamist°
C31	0	41,52	1284	1297	1303
C32	8	41,28	-	1277	1282
C33	17	40,63	1243	1260	1267
C34	44	-	-	-	-
C35	70	-	1252	1256	1260

Põhjatuha ja tsirkuleeriva tuha sulamiskarakteristike analüüsi polnud võimalik teha, sest enamik proovikehadest ei hakanud etteantud temperatuurivahemikus (400-1500 °C) sulama.

Lendtuha sulamiskarakteristike tabelist (5.3.3) on näha, et kui kütuse etteandes suurendatakse kivisöe osakaalu, siis nii deformatsiooni-, poolsfääri- kui ka voolamistemperatuurid vähenevad. Lisaks võib tähele panna seda, et kuna kaltsiumoksiidi sisaldus väheneb, siis alanevad ka tuha sulamistemperatuurid.

Sulamistemperatuuri liigituse alusel võib lendtuha lugeda keskmiselt sulavaks tuhaks, sest selle tuha voolamistemperatuurid jäävad vahemikku 1260-1303 °C.



**Sele 5.3.1.** Lendtuha sulamiskarakteristikad

## KOKKUVÕTE

Antud bakalaureusetöö eesmärk oli analüüsida tuhka, mis saadi TTÜ Soojustehnika instituudi keevkihtkatseseadmehel kivisöe ja põlevkivi koospõletamisel ning võrrelda, kuidas muutuvad tulemused kivisöe osakaalu suurendamisel kütusesegus.

Teostatud sõelanalüüsi põhjal saab järeldada, et põhjatuha osakeste suurus väheneb kuni kivisöe osakaal on alla 44% ja kui kivisöe osakaal suureneb, siis osakesed suurenevad. Kivisöe sisalduse suurenemisega kütusesegus tsirkuleeriva tuha tuhaosakesed suurenevad ja lendtuha puhul vähenevad. Keskmine põhjatuha osakeste suurus on vahemikus 0,71-1,4 mm, tsirkuleeriva tuha keskmine osakeste suurus on vahemikus 0,125-0,5 mm ja lendtuha keskmine osakeste suurus 0,09-0,125 mm.

Täielikult saab võrrelda vaid põhjatuha tulemusi, kuna tsirkuleeriva ja lendtuha tulemused jäid ajapuuduse tõttu poolikuks. Tulemuste põhjal väheneb kivisöe osakaalu suurenedes tuhasisaldus nii tsirkuleerivas kui ka põhjatuhas, lendtuhas tuhasisaldus märkimisväärselt ei muutu. Välja võib veel tuua CO<sub>2</sub> ja CaO sisalduse vähenemise põhjatuhas 1/3 võrra ning SiO<sub>2</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisalduse suurenemise.

Tabel 5.3.3 põhjal võib järeldada, et kivisöe osakaalu suurenedes vähenevad lendtuha sulamistemperatuurid. Seda võib seostada ka sellega, et kütusesegus väheneb CaO sisaldus ning selle tõttu sulamistemperatuurid vähenevad. Sulamistemperatuuri põhjal võib antud lendtuha proove liigitada keskmiselt sulavateks. Põhjatuhk ja tsirkuleeriv ei hakanud etteantud temperatuurivahemikus sulama.

Põhjus, miks on hakatud mõtlema kivisöe ja põlevkivi koospõletamisele ja tehtud katsetusi, on see, et oleks võimalik põlevkivi otstarbekamalt kasutada. Oluline on nii madalama kütteväärtusega põlevkivi kasutamine kui ka see, et koospõletamisel väheneb tekkiva tuha kogus ja CO<sub>2</sub> heitmete hulk, mis keskkonnasõbralikkuse aspektist on väga tähtis. Teostatud katsed ja saadud tulemuste analüüs näitavad, et tuhasisaldus ja CO<sub>2</sub> sisaldus koospõletamisel tõepoolest vähenevad ning vähenevad ka tuha sulamistemperatuurid.

## SUMMARY

The purpose of this bachelor thesis was to analyze ash from coal and oil shale co-combustion in laboratory scale circulating fluidized bed in Department of Thermal Engineering of Tallinn University of Technology and to compare how the results change while increasing the amount of coal in the fuel mixture.

Sieve analysis show that at first the particle size of bottom ash decrease and if the percentage of coal is over 44% the particles of bottom ash increase. Particle size of circulating ash increases and particle size of fly ash decreases while increasing the percentage of coal in fuel mixture. Average particle size of bottom ash is 0.71-1.4 mm, circulating ash 0.125-0.5 mm and fly ash 0.09-0.125 mm.

It is possible to compare the results of bottom ash because the results of circulating ash and fly ash are incomplete due to lack of time. Based on the results, the content of ash in bottom ash and circulating ash decreases with increasing the percentage of coal, content of ash in fly ash does not change significantly.

According to the table 5.3.3 the melting points of fly ash are lower when the percentage of coal increases. It can be said that the melting points of fly ash are lower because the content of calcium oxide in the fuel mixture decreases. Bottom ash and circulating ash did not melt at temperatures between 400 °C and 1500 °C.

The main reason why people have been thinking of coal and oil shale co-combustion is to use oil shale more efficiently because the resources of oil shale are depleting. It is important that it is possible to use oil shale which calorific value is lower and that the co-combustion of coal and oil shale reduces the amount of ash and CO<sub>2</sub> emissions. Experiment and analysis of the results show that the content of ash and CO<sub>2</sub> in fact decrease and the melting points of fly ash are lower.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] Ots, A. Põlevkivi põletustehnika. Tallinn: Tallinna Raamatutrükikoda, 2004.
- [2] Aarna, A. Põlevkivi. Tallinn: Valgus, 1989.
- [3] Paist, A., Poobus, A. Soojusgeneraatorid. Tallinn: TTÜ Kirjastus, 2009.
- [4] Paist, A. Kütused ja põlemine I osa. Energeetilised kütused. Õppematerjal
- [5] Mikk, I. Soojustehnika käsiraamat. Tallinn: Valgus, 1977.
- [6] STI aruanne. Põlevkivi ja kivisöe Eesti elektrijaamades koospõletamine. Eeldused ja otstarbekus. Tallinn. 2008
- [7] Täitematerjalide geomeetriliste omaduste katsetamine. (2012) Osa 1. Terastikulise koostise määramine. Sõelumismeetod: EVS-EN 933-1:2012. Tallinn: Standardiamet
- [8] Hard coal - Size analysis by sieving. (1994). Second edition. Switzerland.
- [9] TTÜ STI tööjuhend. Tahkete kütuste tuhasisalduse määramine
- [10] TTÜ STI katsemeetod. Kütuse tuha keemilise koostise määramine. SiO<sub>2</sub> sisalduse määramine.
- [11] TTÜ STI katsemeetod. Kütuse tuha keemilise koostise määramine. Raud(III)oksiidi (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sisaldus.
- [12] TTÜ STI katsemeetod. Kütuse tuha keemilise koostise määramine. Naatrium- (Na<sub>2</sub>O) ja kaaliumoksiidi (K<sub>2</sub>O) sisalduse määramine.
- [13] TTÜ STI katsemeetod. Kütuse tuha keemilise koostise määramine. Magneesiumoksiidi (MgO) sisaldus.
- [14] TTÜ STI katsemeetod. Kütuse tuha keemilise koostise määramine. Kaltsiumoksiidi (CaO) sisaldus.
- [15] IF2000F & IF2000G & SHV-IF Fusibility of the coal and the biomass ash technical manual.
- [16] Hallik, R. Põlevkivi katsepõletusest laboratoorses keevkihtseadmes. Magistritöö. Tallinn. 2011