

SULFAATIOONIDE MÕJU UURIMINE Ca^{2+} EKSTRAKTSIOONIPROTSESSILE JA PRODUKTI KVALITEEDILE SOLVENDI RETSIRKULATSIOONI TINGIMUSTES

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SULFATE IONS Ca^{2+} EXTRACTION PROCESS AND PRODUCT QUALITY UNDER SOLVENT RECIRCULATION CONDITIONS

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Ae Leier

Üliõpilaskood 183094KAKM

Juhendaja: Mai Uibu, Vanemteadur
Kadriann Tamm, Teadur

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.

“27” mai 2020

Autor: Ae Leier

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“27” mai 2020

Juhendaja: Mai Uibu

Kaasjuhendaja: Kadriann Tamm

Kaitsmisele lubatud

“.....” 2020

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Trapido

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Ae Leier, 183094KAKM
Õppekava, peeriala: KAKM02/18 - Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia
Juhendaja(d): Vanemteadur, Mai Uibu, +372 521 4319
Teadur, Kadriann Tamm, +372 620 2859

Lõputöö teema:

SULFAATIOONIDE MÕJU UURIMINE Ca^{2+} EKSTRAKTSIOONIPROTSESSILE JA
PRODUKTI KVALITEEDILE SOLVENDI RETSIRKULATSIOONI TINGIMUSTES

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SULFATE IONS Ca^{2+} EXTRACTION PROCESS AND
PRODUCT QUALITY UNDER SOLVENT RECIRCULATION CONDITIONS

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Ca^{2+} ionide ekstraktsiooniprotsessi põhiparameetrite selgitamine põlevkivituhk- NH_4Cl ja põlevkivituhk- $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ süsteemides;
2. Ca^{2+} ja SO_4^{2-} -ioonide leostuskäitumise selgitamise lahusti retsirkulatsiooni tingimustes
3. Sulfaatioonide mõju uurimine Ca^{2+} ekstraktsiooniprotsessile ja sadestatud CaCO_3 kvaliteedile

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusülevaate kirjutamine	13.04.2020
2.	Katsete sooritamine	01.05.2020
3.	Eksperimentaalse osa ja järelduste/ kokkuvõtte kirjutamine	20.05.2020

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: "27" mai 2020 a

Üliõpilane: Ae Leier "27" mai 2020 a
/allkiri/

Juhendaja: Mai Uibu "27" mai 2020 a
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Kadriann Tamm "27" mai 2020 a
/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido ".....".....2020 a
/allkiri/

Inseneriteaduskond

AVALDUS

Palun piirata ligipääs minu magistritööle teemal „*Sulfaatioonide mõju uurimine Ca^{2+} ekstraktsiooniprotsessile ja produkti kvaliteedile solvendi retsirkulatsiooni tingimustes*“ ja mitte avalikustada seda TalTech digikogus kuna töö sisaldab ärisaladust.

Lugupidamisega

Nimi: Ae Leier

Kuupäev: 12.05.2020

Kooskõlastatud:

Mai Uibu

Kadriann Tamm

SISUKORD

EESSÕNA	7
SISSEJUHATUS	8
KIRJANDUSÜLEVAADE.....	10
1. Põlevkivitööstus.....	10
1.1 Põlevkivi.....	10
1.2 Põlevkivi kaevandamine.....	11
1.2.1 Pealmaakaevandamine.....	11
1.2.2 Allmaakaevandamine.....	11
1.3 Elektri ja soojuse tootmine.....	11
2. Tööstusjäätmed.....	14
2.1 Põlevkivituhk.....	14
2.2 Õhuheitmed	15
3. Keskkond.....	16
3.1 Kliimamuutus / Kasvuhoonegaasid.....	16
3.2 Veemajandus	16
4. Ringmajandus	18
4.1 CCS	18
4.2 CO ₂ mineraliseerimine	20
4.3 Kaltsiumkarbonaat.....	22
4.3.1 PCC.....	23
4.3.2 PCC kasutusvõimalused	24
4.4 <i>SLAG2PCC</i> protsess.....	25
Kirjandusülevaate järelalus.....	27
EKSPERIMENTAALNE OSA.....	28
5. Tuhkade iseloomustus	30
6. Katsetoodika.....	33
6.1 Kaltsiumi ekstraktsioon	33
6.2 Karboniseerimine.....	33
6.3 Tahke faasi analüüsid.....	34
6.3.1 Röntgendifraktsioon.....	34
6.3.2 Röntgenfluorestsents-spektromeetria.....	34
6.3.3 Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria	35
6.3.4 Skaneeriv elektronmikroskoopiline analüüs.....	35
6.3.5 Kogu süsiniku määramine	35
6.3.6 Kogu anorgaanilise süsiniku määramine	36
6.3.7 Vaba lubi.....	36
6.3.8 Osakeste suurusjaotus	36

6.3.9 Osakeste eripind	36
6.4 Vedelfaasi analüüsid.....	37
6.4.1 Süsteemi pH ja elektrijuhtivus	37
6.4.2 Kaltsiumi ionide määramine	37
6.4.3 Sulfaatioonide määramine	38
TULEMUSED.....	39
7. Ca ²⁺ -ioonide ekstraktsioon põlevkivituhast NH ₄ Cl ja NH ₄ COOCH ₃ baasil saadud mudellahustes.....	39
7.1 Erinevate solventide mõju (NH ₄ Cl, NH ₄ COOCH ₃)	39
7.2 Solvendi kontsentratsiooni mõju.....	42
7.3 Vedelik-tahke suhte mõju	46
8. Karboniseerimiskatsed eluaatidega.....	51
9. Ca ²⁺ -ioonide ekstraktsioon solvendi retsirkulatsiooni tingimustes	54
9.1 Mõju Ca ²⁺ -ioonide ekstraktsioonile.....	55
9.2 Mõju SO ₄ ²⁻ -ioonide leostumisele.....	56
9.3 Värske solvendi lisamise mõju uurimine.....	57
10. Ekstarktsiooniprotsessi tahke jäägi iseloomustus.....	60
11. Katsetingimuste mõju produkti (PCC) kvaliteedile.....	62
12. Arvustused materjali kulu ja heitmete tekke hindamiseks	66
KOKKUVÕTE	68
SUMMARY.....	70
Kasutatud kirjandus.....	72
LISAD 1 Katseplaan	75

EESSÕNA

Antud töö valmis R-S OSA Service OÜ poolt finantseeritud LEP19098 "Põlevkivituha väärindamise ja ringlusse suunamise võimaluste rakendusuuringu" raames. Lõputöö teema sõnastati juhendajate Mai Uibu ja Kardiann Tamme poolt.

Töö on peamiselt läbiviidud Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumis. qXRD, XRF, SEM ja ICP analüüsid telliti Tartu Ülikooli geoloogia osakonnalt.

Soovin tänada kõiki projektiga seotud inimesi, eelkõige enda juhendajaid Mai Uibut ja Kardiann Tamme suurepärase juhendamise ja koostöö eest. Eraldi soovin tänada ka Marve Einardit tema abi eest. Lõpetuseks tänan oma lähedasi toetuse ja innustuse eest.

Märksõnad: põlevkivituhk, Ca^{2+} ekstraktsioon, karboniseerimine, ammoonium solvent, ringmajandus

SISSEJUHATUS

Globaalne kliimamuutus on toonud kaasa mitmeid nähtusi, mis vajavad inimkonna kohest tähelepanu. Peale ilmastiku kõikumiste arvestatakse nende hulka ka suurenenud looduskatastroofide arv, drastilised keskkonnamuutused ning erinvate ohustatud liikide väljasuremine kiirusega, mida varem pole nähtud. Üks faktor, mille kontsentratsiooni muutusi atmosfääris ülemaailmselt jälgitakse, on süsihappegaas (CO₂). Ühest küljest on looduslik kasvuhooneefekt aidanud kaasa eluks vajaliku soodsa temperatuuri ja stabiilse kliima püsimisele Maal. Teisalt paisatakse inimtegevuse tagajärjel igal aastal atmosfääri lisaks miljoneid tonne süsihappegaasi, mis seal akumuleerub ja viib maakera kiirgusrežiimi tasakaalust välja.

2018 a. 100 aastaseks saanud Eesti põlevkivitööstus on olnud paljuski meie riigi energiasõltumatus ja kiire arengu aluseks. Samas on põlevkivienergeetika kasutamisel keskkonnale nii lokaalsed kui ka kaugeleulatuvad tagajärjed. Hetkel on Eestis põlevkivitööstus suurimaks CO₂-e emissioonide allikaks ning ühe aasta jooksul paisatakse õhku keskmiselt 14,1 tonni CO₂-te inimese kohta. Peale selle tekib põlevkivi põletamise tagajärjel selle suure mineraalse koostise tõttu palju põlevkivituhka, aastas ligikaudu 9,3 miljonit tonni.

Aastate jooksul on elektri- ja soojusenergia tootmise tehnoloogiad pidevalt arendatud. Olemasolevatele kateldele on lisatud filtrid, et vähendada ohtlike emissioone. Ehitatud on ka mitmeid uusi elektrijaamu, nende hulgas Auvere elektrijaam, kus on võimalik koos põlevkiviga põletada biomassi, suurendades seega taastuvenergia kasutamise osakaalu. Samuti on leitud uusi kasutusvõimalusi põlevkivituhale ning aastast 2018 ei klassifitseerita seda enam ohtlike jäätmete hulka, mis annab võimaluse näha seda kui tootmise lisaproducti.

Üha enam kasvab vajadus uute keskkonnateadlikumate tehnoloogiate ning ringmajandusele ülemineku järele. Üheks paljulubavaks meetodiks võib olla Soomes väljatöötatud *Slag2PCC* protsess, kus raua ja teraseräbudes sisalduva kaltsiumi baasil toodetakse sadestatud kaltsiumkarbonaati (PCC). PCC on tööstuslikult laialdaselt kasutatav, alates paberi valmistamisel kuni koostisosana toidulisandites. Konventsionaalsed lahendused PCC tootmiseks aga eeldavad lubjakivi kaevandamist ning energiamahukat töötlemist.

Käesoleva töö käigus uuriti Auvere elektrijaama elektrifiltrituha sobivust PCC tootmiseks 2-astmelises karboniseerimisprotsessis, milles kaltsium esmalt ekstraheeritakse ja

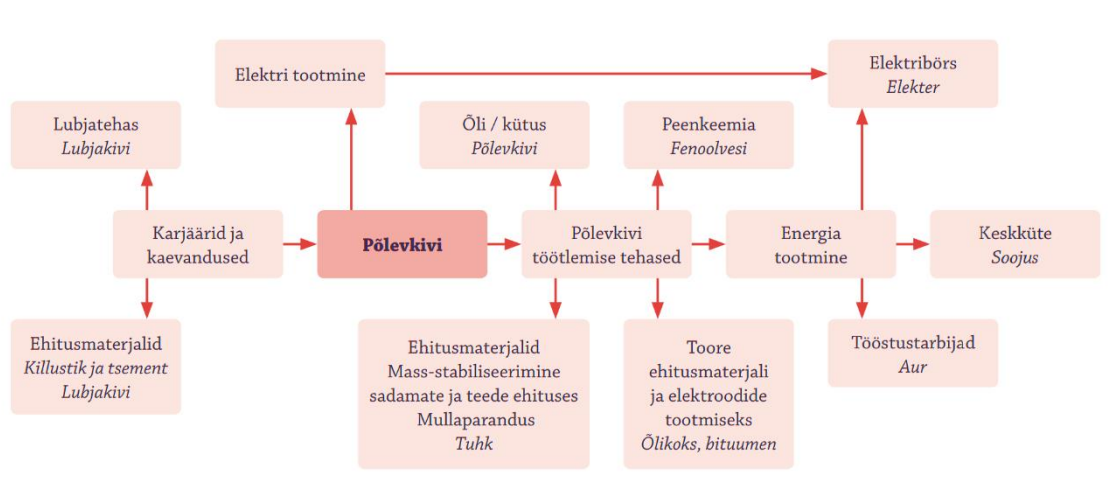
saadud eluaat karboniseeritakse CO₂ sisaldava gaasisegu (elektrijaamade suitsugaasid) toimel, eesmärgiga utiliseerida põlevkivituhka ning vähendada CO₂ emissioone. Kaltsiumi ekstraheerimine teostati kahe erineva lahendiga (NH₄Cl, NH₄COOCH₃), uurides peamiselt tuhas sisalduvate väävliühendite mõju lahendi regenereeritavusele ning produkti koostisele ja omadustele. Peaesmärgiga leida hetkel parim keskkondlik ja ökonoomiline lahendus põlevkivi tööstusjäätmete käitlemisel ning saavutada kõrge kvaliteediga produkt (PCC). Protsessis tekkivat ekstraktsioonijääki saaks kasutada täitematerjalina betoonitööstuses.

KIRJANDUSÜLEVAADE

1. PÕLEVKIVITÖÖSTUS

Eesti on ainus riik maailmas, kus suurem osa elektrit saadakse põlevkivist. Lisaks soojuselektrijaamadele on Eestis ka põlevkiviõli tootmistehased [1]. Suuresti tänu põlevkivielektrile on alates 2013. aastast Eesti Euroopas kõige vähem energia impordist sõltuv riik [2].

Eestis on aastas lubatud kaevandada 20 miljonit tonni põlevkivi ja see on jagatud nelja ettevõtte vahel: Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus ja Kunda Nordic Tsement. Viimastel aastatel on tänu suurtele laovarudele kaevandamine kõvasti vähenenud ning toimub pigem põlevkivi müük ettevõtete vahel [2]. Enamik (umbes 80%) kaevandatavast põlevkivist kasutatakse elektri ja soojuse tootmiseks. Ligikaudu 20% kasutatakse põlevkiviõli saamiseks ning ülejäänud väike osa peamiselt tsemenditööstuses [3].



Joonis 1 Põlevkivi väärtusahel [2].

Põlevkivi väärtusahela muudab mitmekülgseks elektri ja õli toomine (Joonis 1).

1.1 Põlevkivi

Põlevkivi tekkis 400–450 miljonit aastat tagasi toonaste veekogude põhjas [4], seetõttu on põlevkivivarude geotektooniline struktuur valdavalt platvormi tüüpi [1]. Põlevkivi koosneb primitiivsete ainuraksete organismide, bakterite, järvede ja merede vetikate ning füto- ja zooplanktoni biomassist moodustunud orgaanilisest ainest [4].

Eelnevast tulenevalt on põlevkivi kerogeeni sisaldav settekivim ja kuulub sapropeelkütuste rühma. Põlevkivi orgaanilise aine oluline omadus on selle vähene lahustuvus ka tugevates lahustites. Põlevkivi erineb huumuskütustest kõrge orgaanilise aine sisalduse poolest. Tänu kõrgele vesiniku/süsiniku aatomsuhtele (H/C umbes 1,5) saavutatakse kerogeeni termilisel lagunemisel suur lenduvate ainete ja kondenseeruva õli saagikus [1].

Eesti põlevkivile on iseloomulik kõrge tuhasus (45–50%), mõõdukas niiskuse- (11–13%) ja väävlisisaldus (1,4–1,8%), madal kütteväärtus (8–12 MJ/kg) ning kõrge lenduvate ainete sisaldus põlevas osas [5]. Hinnanguliselt on Eestis olevad põlevkivivarud üle 7 Gt [1]. Eesti peamine põlevkivi tüüp on kukersiit [6].

1.2 Põlevkivi kaevandamine

Eesti Energia kaevandab põlevkivi kahes kaevanduses: Estonia allmaakaevanduses ja Narva karjääris [7]. Enam kui sajandipikkuse tegevuse vältel on kokku kaevandatud ligikaudu miljard tonni põlevkivi [2].

1.2.1 Pealmaakaevandamine

Pealmaakaevandamist kasutatakse kui põlevkivi lasub niivõrd madalal, et katendi teisaldamine ei ole kallis. Pealmaakaevandamise tõttu tekib uus kivimi- ja taimekooslus, mille tõttu ei saa kasutada avakaevandamist seal, kus maakatte väärtus on kõrge. Põlevkivi puhul kasutatakse enamasti vaalkaevandamist, mille puhul tõstetakse põlevkivi peal olev materjal (kivimid ja setted) suure ekskavaatoriga kaevandatud alale ning tekkinud vaalud tasandatakse [8].

1.2.2 Allmaakaevandamine

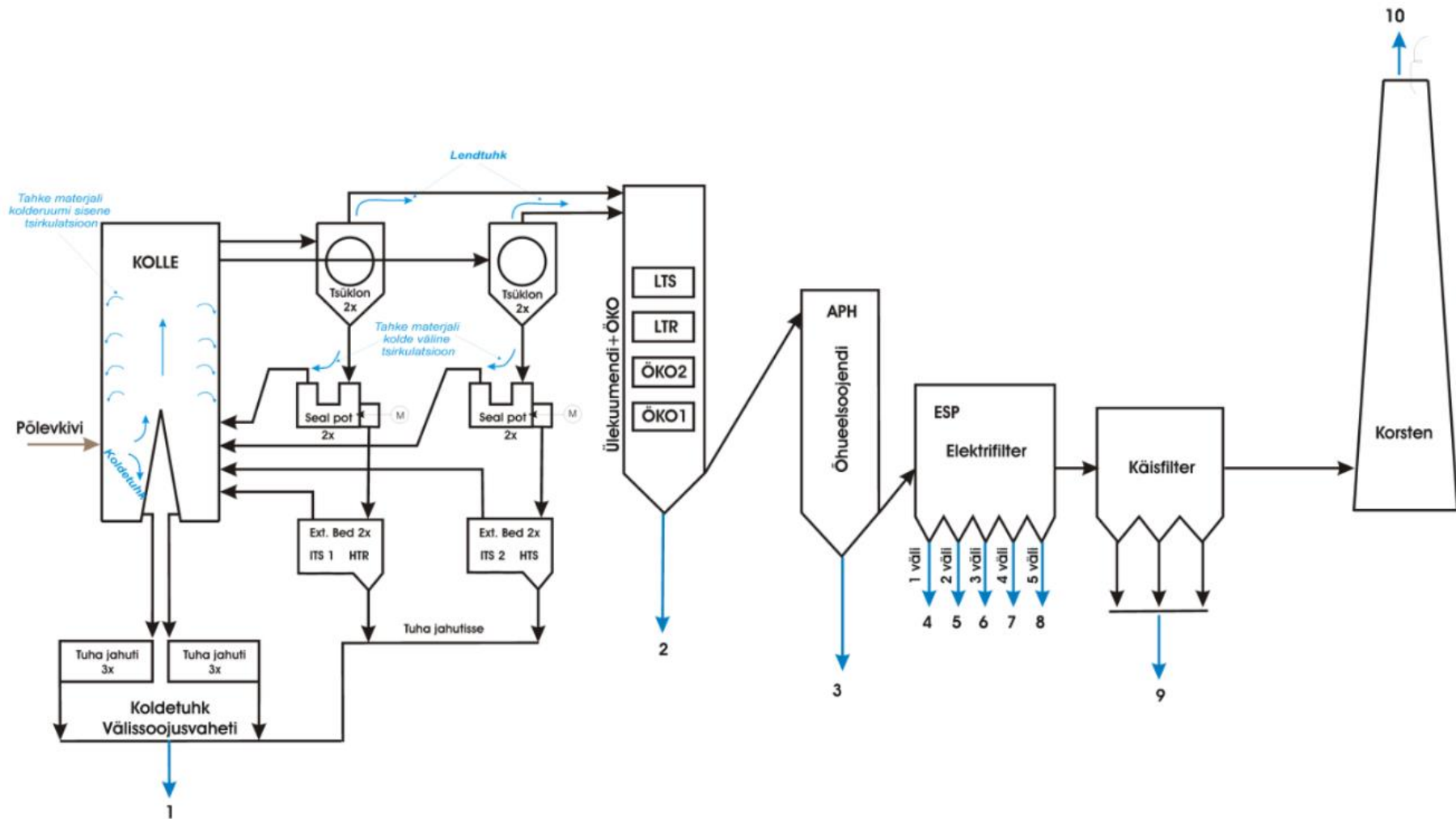
Allmaakaevandamist kasutatakse, kui avakaevandamine kujuneb liiga kalliks, ehk põlevkivi asub sügavamal kui 30 m, või kui maapinna muutmine pole lubatud. Narva jõe taga on kaevandatud ka kuni 100 m sügavusele ning kasutatakse kamberkaevandamist. Kamberkaevandamisel jäetakse maa hoidmiseks osa põlevkivist väljamata – neid nimetatakse kande- ja hoidetervikuteks [8].

1.3 Elektri ja soojuse tootmine

2018. aastal toodeti Eestis 12,3 TWh (teravatt-tund), millest 9,2 TWh tuli põlevkiviettevõtetelt. Soojuse tootmine põlevkivist on aastas keskmiselt 1,4 TWh, moodustades ligikaudu viiendiku kaugküttetarbimisest [1].

Elektrienergiat toodetakse põlevkivi otsepõletamisel ja põlevkivi töötlemisel tekkiva uttegaasi põletamisel. Samad kasutusviisid on iseloomulikud ka elektri- ja soojusenergia koostootmisel. Soojusenergia üksinda tootmisel põlevkivi otsepõletamist ei kasutata, vaid kasutatakse põlevkivist saadud kütteõli [9].

Auvere energiaploki (Joonis 2) katlas (brutovõimsus 305 MW) põletatakse põlevkivi tsirkuleerivas keevkihis (*Circulating Fluidized-Bed Combustion* – CFBC) aurugeneraatoriga (aururõhk 172-39 bar, T=540-565 °C, aurukulu 228-207 kg/s). Põhikütuseks kasutatakse põlevkivi (kütteväärtusega 7-11 MJ/kg), aga sellele on võimalik lisada ka hakkepuitu (50%), turvast (20%) ning uttegaasi (10%). Aastal 2019 kasutati Auveres 2 546 351 t põlevkivi ja tekkis 1 419 456 t tuhka [10].



Joonis 2 Auvere energiaploki põhimõtteline skeem [10]: 1-koldetuhk, 2-ülekuumendi ja ökonomaiseri tuhk, 3-õhu eelsoojendi tuhk, 4-elektrifiltri 1. välja tuhk, 5-elektrifiltri 2. välja tuhk, 6-elektrifiltri 3. välja tuhk, 7-elektrifiltri 4. välja tuhk, 8- elektrifiltri 5. välja tuhk, 9-kottfiltrituhk, 10-atmosfääriheitmed.

2. TÖÖSTUSJÄÄTMED

Elektritootmisest tulenevad tahked jäätmed ja atmosfääri eralduvad heitgaasid (CO_2 , SO_2 , NO_x jne) on tõsiseks probleemiks kogu maailmas. Eestis on energiasektor suurim CO_2 heitekoguste tekitaja ning lisaks sellele tekib ka suurel hulgal mineraalset jäätmetuhka [10].

Põlevkivi kaevandamisel tekib aheraine, millest toodetakse peamiselt lubjakivi ja vähesel määral põlevkivi sisaldavat lubjakivikillustikku. Aastal 2018 tekkis lubjakivikillustikku põlevkivitööstuses 6,46 miljonit tonni [2].

2.1 Põlevkivituhk

2018. aastal tekkis Eesti elektrijaamades põlevkivi põletamise kõrvalproduktina ligikaudu 9,3 miljonit tonni tuhka [2]. Samal aastal arvati põlevkivituhk ohtlike jäätmete hulgast välja, mis võimaldab põlevkivituhka rohkem taaskasutada ning leida sellele ka täiendavaid kasutusvõimalusi väljaspool Eestit [12].

Põlevkivituha kasutusvõimalused on järgnevad [12]:

- Ehitusmaterjalide tootmisel

Tsemendi koostisosana, gaasbetoonplokkides, lisandina betoonis ja kuivades ehitussegudes.

- Teedehitusel

Pehme pinnase mass-stabiliseerijana ning maanteed, raudteede ja torujuhtmete vundamentide ehitamiseks.

- Põllumajanduses

Happeliste muldade neutraliseerijana ning põldude ja rohumaade kasvupinnase parandamiseks.

- Plastitööstuses

Täitematerjalina.

- Ökoloogilistes projektides

Näiteks energiatootmises tekkiva CO_2 ja väevli sidujana.

Hoolimata põlevkivituha mitmetest taaskasutusvõimalustest leidis ainult 2% ehk 188 000 tonni (aastal 2018) taaskasutuse ehituses ja põllumajanduses ning eritsemendis ammendunud nafta- ja gaasimaardlate sulgemiseks Siberis [2]. Suurem osa sellest transporditakse (pulbina) tuhaväljadele ladestamiseks. Narva lähedal asuvad Balti ja Eesti elektrijaama tuhaväljad on suurimad jäätmekäitluskohad Eestis, hõlmates

kokku 13 km². Hinnanguliselt on Eesti elektri jaamad tootnud ligikaudu 280 miljon tonni tuhka [5].

2.2 Õhuheitmed

Elektritootmine ja tsemenditööstus on kaks põhilist CO₂ emiteerijat atmosfääri [2], ühes aastas paisatakse Eestis atmosfääri keskmiselt 14,1 tonni CO₂-te inimese kohta [13].

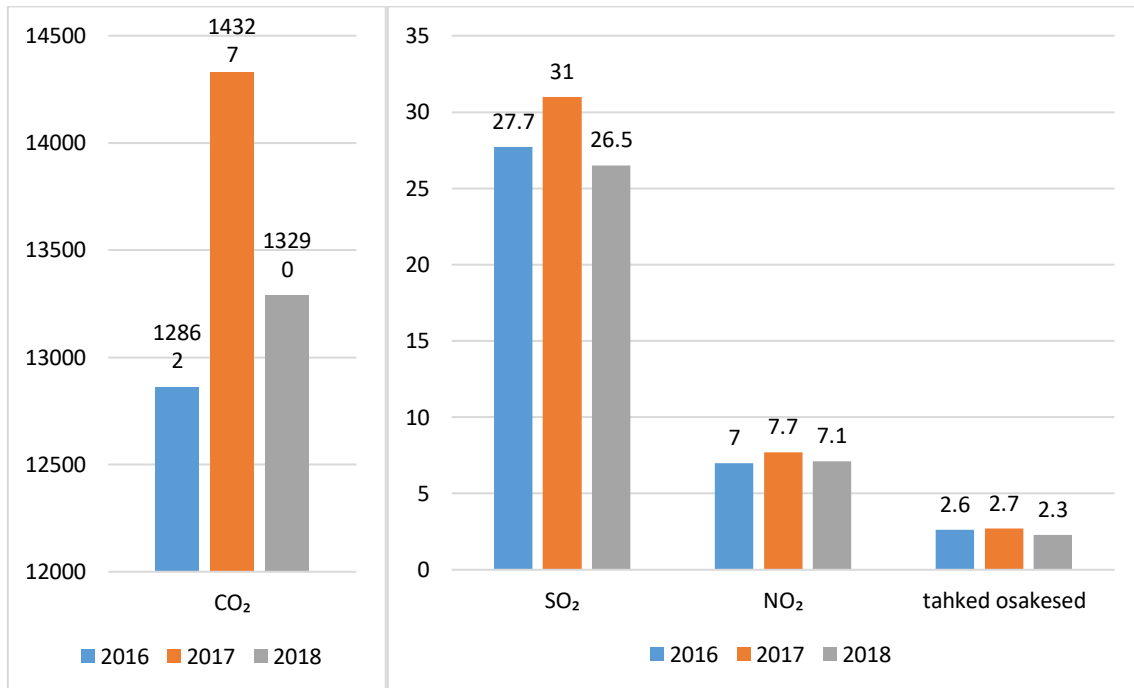


Diagramm 1 Põlevkivisektori õhuheitmed (tuh tonni) [2].

Põlevkivitööstusest pärineb ka suur osa Eesti muust õhusaastest nagu SO₂, NO_x, peenosakesed ja raskmetallid (Diagramm 1) [2].

3. KESKKOND

Riiklikult ei ole praegune peamine mure enam taastumatute fossiilkütuste (nagu toornafta, maagaas ja kivisüsi) piiratud varude kiire ammendumine, vaid pigem nende kasutamise kahjulikud keskkonnamõjud. Sünteetiliste kütuste ja elektrienergia tootmine põlevkivist kahjustab keskkonda suuresti [13].

3.1 Kliimamuutus / Kasvuhoonegaasid

Süsinikdioksiid (CO₂) on üks peamisi kasvuhooneefekti põhjustajaid. Arvatavast suurenenud kasvuhooneefektist tulenev kliimamuutuste mõju on teadlaste, valitsuste ja laiema üldsuse jaoks probleem kogu maailmas. Globaalsete kliimamuutuste mõjude hulka kuuluvad polaarjää sulamine, meretaseme tõus, äärmuslikud ilmastikuolud nagu üleujutused ja põuad, uute haiguste levik ja ohustatud liikide väljasuremine [5].

Süsihappegaasi suurenev kontsentratsioon atmosfääris tõstab ka ookeani pinnatemperatuuri ja põhjustab nende hapestumist. Ookeani hapestumine koos teiste kliimamõjudega, nagu maailmamere temperatuuri tõus, deoksügenatsioon, jää sulamine ja rannikuerosioon, kujutavad tõsist ohtu paljude mereliikide ellujäämisele. Ookeani hapestumine on eriti kahjulik liikidele, kelle luustikud ja kestad on valmistatud kaltsiumkarbonaadist (nt kammkarbid, rannakarbid, krabid, fütoplankton ja korallid) ning moodustavad toiduahela alumise astme. Nende hävimisel kannataks terve toiduvõrgustik [14].

Valitsustevahelise kliimamuutuste paneeli (*Intergovernmental Panel on Climate Change* – IPCC) sõnul on kliimamuutuste kõige dramaatilisemate tagajärgede peatamiseks hädavajalik vältida ülemaailmset soojenemist üle 2 °C [5].

3.2 Veemajandus

Märkimisväärse koguse vaba CaO (10-30 massiprotsenti, sõltuvalt põlemistehnoloogiast) sisaldus annab põlemisjäätmete tuhale kõrge leeliselisuse. Sellest tulenevalt on põlevkivituha ladestamisel peamine keskkonnaprobleem väga leeliselise nõrgvee (pH=12–13) moodustumine leostumisprotsesside tagajärjel. Need kujutavad endast potentsiaalset pikaajalist keskkonnaohtu, sest tuhaväljade neutraliseerimine looduslikes tingimustes võib võtta sadu aastaid. Kuna Eesti asub Läänemere valglas, on peamine probleem lekke korral saastatud pinnas, põhja- ja pinnavesi või lekke ulatumine merre [5].

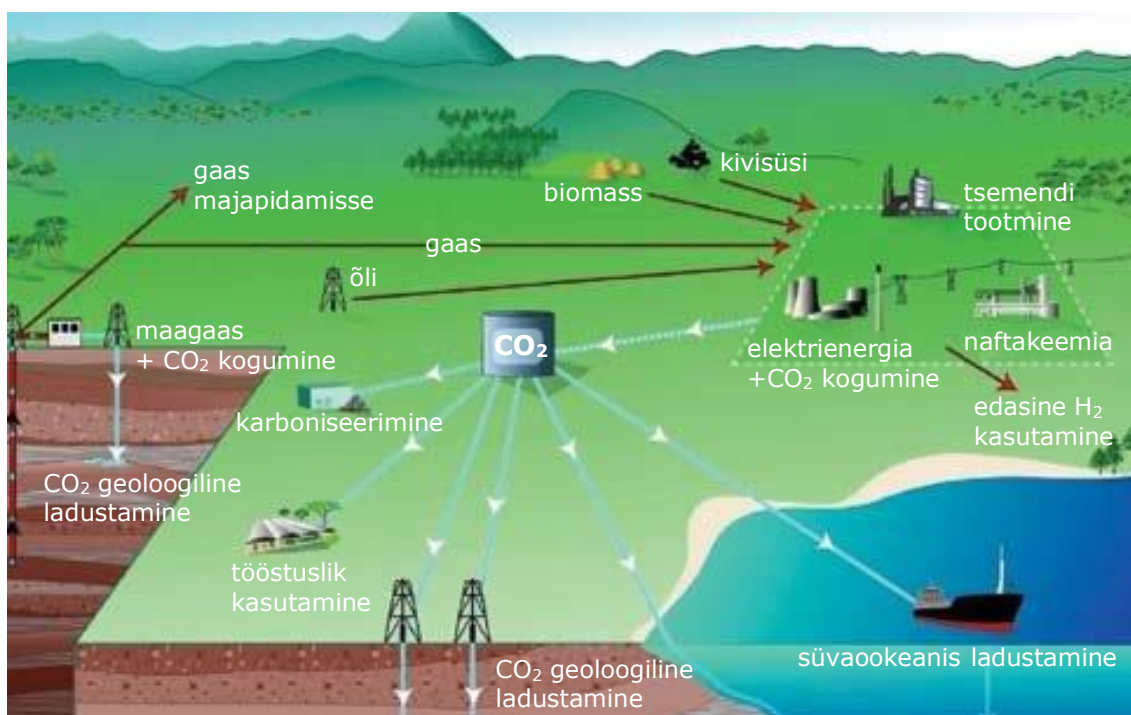
Põlevkivi kaevandamisel nii allmaa- kui ka pealmaa kaevandamise puhul on vajalik põhjavee alandamine põlevkivikihist allapoole, mis kahjustab ümbritsevat põllumaad ja metsa. Iga kaevandatud põlevkivi m³ kohta tuleb pumbata 25 m³ vett. Pärast tahkete ainete eemaldamist settetiikides juhitakse see vesi peamiselt jõgedesse. Põhjavee taseme ja koostise ning heitvee omaduste kontrollimiseks on kasutusele võetud seiresüsteemid. Need näitavad, et kaevandusveed (ja õhusaaste) suurendavad sulfaadi kontsentratsiooni pinna- ja põhjavees ning järvedes märkimisväärselt ning need kontsentratsioonid püsivad kõrged ka pärast kaevanduse sulgemist [15].

4. RINGMAJANDUS

Keskkonnaprobleemid, nagu bioloogilise mitmekesisuse vähenemine, vee, õhu ja pinnase saastumine, ressursside kahanemine ja liigne maakasutus, ohustavad üha enam maakera elu toetavaid süsteeme [16]. Kaasaegse ja traditsioonilise lineaarse lähtematerjali kaevandamise, tootmise, kasutamise ja käitlusest eemaldamise lähtevoogude ning energiavoogude mudel ei ole jätkusuutlik. Ringmajandus pakub majandussüsteemile alternatiivset voolumudelit, mis on tsükliline [17].

4.1 CCS

Süsinikdioksiidi sidumine ja ladustamine (*Carbon dioxide capture and storage - CCS*), tuntud ka kui „CO₂ sekvestreerimine“, on kujunemas rahvusvaheliselt üheks kõige lootustandvamaks tehnoloogiliseks kontseptsiooniks CO₂ atmosfääriheite vähendamiseks [5]. CCS-i puhul kasutatakse kahte peamist lähenemisviisi. Ühe kohaselt kogutakse süsinikdioksiid otse tööstusallikast, kontsentreeritakse peaaegu puhtasse vormi ja pumbatakse pikaajaliseks ladustamiseks sügavale maa alla (vt Joonis 3). Teine lähenemisviis võtab süsinikdioksiidi otse atmosfäärist, aidates kaasa looduslikele bioloogilistele protsessidele, kus CO₂-te seovad taimed, muld ja meresete [18].

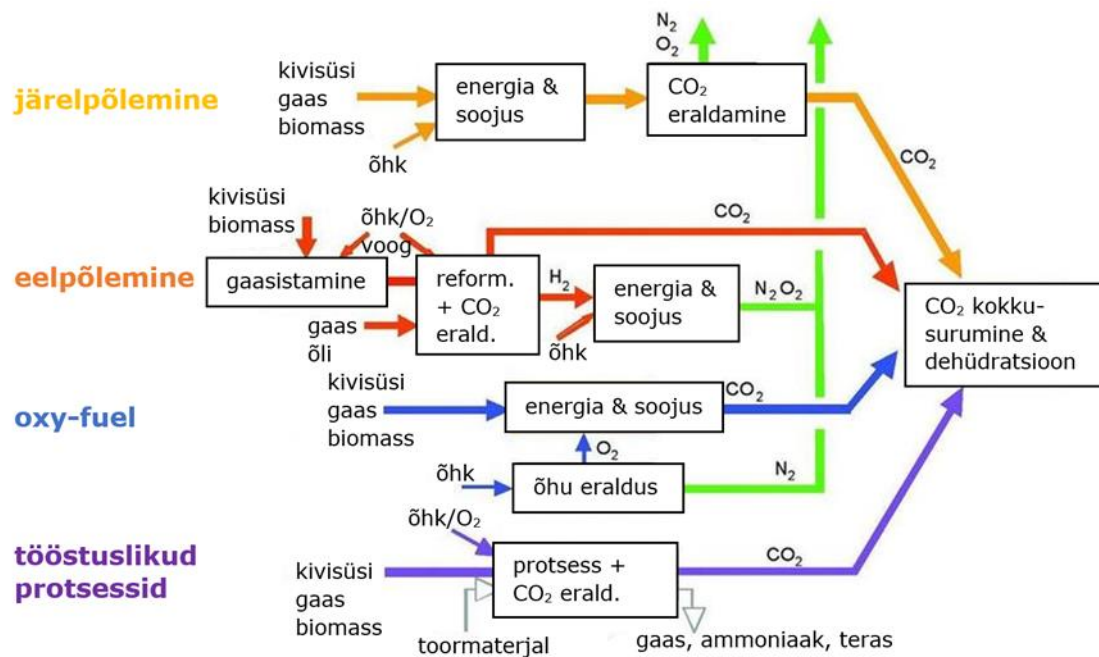


Joonis 3 Süsinikdioksiidi kogumine tööstusallikast ja ladustamine geoloogiliselt või ookeanis [18].

Süsinikdioksiidi saab püüda otse tööstusallikatest ühega kolmest meetodist: põlemisjärgne kogumine, põlemisele eelnev kogumine või fossiilsete kütuste põletamine puhtas hapnikukeskkonnas (Joonis 4). Põlemisjärgne kogumine eraldab süsinikdioksiidi heitgaasist, mis koosneb peamiselt N_2 ja CO_2 segust, kasutades keemilisi lahusteid nagu näiteks monoetanoolamiin. Põlemisjärgse kogumise eeliseks on see, et olemasolevaid tööstusrajatisi ja elektri jaamu saaks süsinikdioksiidi kogumiseks suhteliselt lihtsalt moderniseerida [18].

Odavam ja kõrgema efektiivsusega meetod on põlemisele eelnev CO_2 -e kogumine, mille puhul kõigepealt fossiilkütus gaasistatakse, et toota sünteesgaas, mis on H_2 ja CO segu. Gaasistamise käigus tekib peaaegu puhas CO_2 voog. Kui kogu CO konverteeritakse vee-gaasi nihkereaktsiooni abil CO_2 -ks, tekib puhas vesinikuvool, millest peale põlemist eraldub ainult vesi. Gaasistamine on keemilise tootmise- ja rafineerimise tööstuses hästi väljakujunenud tehnoloogia, kuid selle sidumisel elektritootmisega on vaid väike kogemus [18].

Kolmanda lähenemisviisi puhul, mida sageli nimetatakse hapnikupõletuseks, põletatakse fossiilseid kütuseid õhu asemel puhtas hapniku keskkonnas, et vältida heitgaasist N_2 ja CO_2 eraldamise vajadust. Selle tehnoloogia puhul koosneb heitgaas CO_2 ja vee segust. Hapnikupõletuse eeliseks on ka olemasolevate rajatiste võimalik moderniseerimine. Kuid kogemused selle tehnoloogiaga on piiratud ja hapniku põlemisel suure potentsiaalse efektiivsuse saavutamiseks on vaja täiustatud materjale ja töökeskkonda, mis suudavad hakkama saada ka kõrgemate temperatuuridega [18].



Joonis 4 Ülevaade süsinikdioksiidi kogumise protsessidest ja süsteemidest [18].

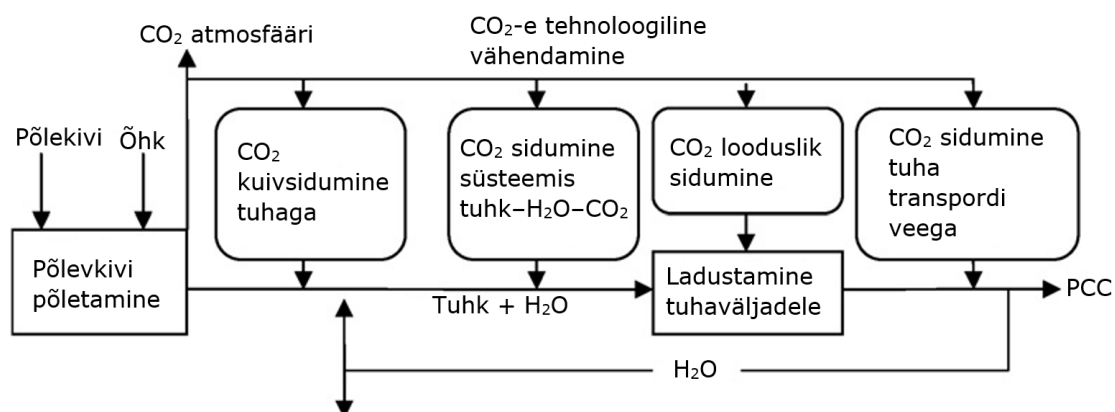
Suurim potentsiaal süsinikdioksiidi sidumisel ja ladustamisel on kasutada seda CO₂-heite vähendamiseks fossiilkütustel töötavatel elektri jaamadel, aga kahjuks vajavad praegused CCS-i tehnoloogiad rakendamiseks ja käitamiseks palju energiat; kuni 40% elektri jaama võimsusest, millest suurim osa on vajalik CO₂-e püüdmiseks ja kokkusuurumiseks. Lisaks kuludele kaasneb süsinikdioksiidi sidumisel ja ladustamisel ka suur keskkonnaprobleem süsinikdioksiidi lekke ohu näol maa-alustest või allveelaevade hoidlatest atmosfääri. Ookeani sügavustes ladustamise korral on lisaks risk ookeanide hapestumise probleemi märkimisväärseks suurendamiseks. Teine probleem on see, et lahustunud süsinikdioksiid tasakaalustub lõpuks atmosfääriga, nii et säilitamine ei oleks jääv. Geoloogiline ladustamine nõuaks kontsentreeritud süsinikdioksiidi varude pidevat jälgimist võimalike lekete puhul, mis võivad põhjustada ökosüsteemile mõõdetamatuid kahjustusi. Üheks alternatiivseks CCS sekvestreerimise meetodiks CO₂-e mineraalne karboniseerimine, mis võimaldab suurtes kogustes süsinikdioksiidi ohutul, püsival ja keskkonnahoidlikul viisil säilitada [5].

4.2 CO₂ mineraliseerimine

Mõiste "mineraalne karboniseerimine", tuntud ka kui "mineraalne sekvestreerimine", on protsess, kus kogumisetapis saadud kõrge kontsentratsiooniga süsinikdioksiid kontsentreeritakse metallioksiidi kandva materjaliga, mis sisaldab leelismuldmetalle (näiteks kaltsium ja magneesium), et siduda CO₂ lahustumatute karbonaatidena [5]. CO₂ mineraliseerimine aluseliste jäätmetega on kasulik nii tahkete jäätmete ohutuks kõrvaldamiseks kui ka CO₂ atmosfääriheidete vähendamiseks, sest

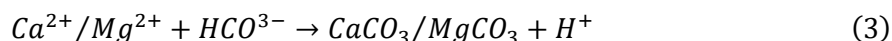
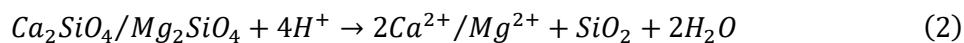
karboniseerimispõhine stabiliseerimine parandab sageli ka leeliselise jäätmematerjali leostumiskäitumist [10].

CO₂ mineraliseerimise pakkus esmalt välja Seifritz ning hiljem arendasid seda edasi Dunsmore ja Lackner [10]. Mineraalse CO₂ sidumise põhiidee on looduslike ilmastikuprotsesside jäljendamine, mille käigus kaltsiumi või magneesiumi sisaldavad mineraalid reageerivad õhus sisalduva CO₂-ga ja moodustavad nn stabiilseid tahkeid karbonaate [5]. CO₂-e mineraliseerimise kontseptsioon on toodud Joonisel 5.



Joonis 5 CO₂-e mineralisatsiooni kontseptsioon [10].

Mineraalse karboniseerimise võib läbi viia kas *ex situ* keemilise töötlemise ettevõttes pärast materjali kaevandamist ja eeltöötlemist, või *in situ*, süstides süsinikdioksiidi silikaadirikastesse geoloogilistesse formatsioonidesse või aluselistes põhjaveekihtidesse [5]. Peamised tehnoloogilised etapid CO₂ mineraalsel sidumisel põlevkivituhaga on tuha otsene märgkarboniseerimine ja leeliselise tuhavee neutraliseerimine suitsugaasiga [10]. Peamised reaktsioonid, märgkarboniseerimisel on [19]:



Sobivaks tooraineks on primaarsed Ca- ja Mg-mineraalid, näiteks oliviin, serpentiin ja vollastoniit [19].

Süsinikdioksiidi sekvestreerimisel mineraalse karboniseerimisega on hulgaliselt ainulaadseid eeliseid, mis motiveerivad vajadust teadus- ja arendustegevuse järele, sealhulgas [5]:

- Pikaajaline stabiilsus: toodetud mineraalsed karbonaadid on teadaolevalt keskkonnaohutud ja stabiilsed geoloogilises ajavahemikus (miljonid aastad);
- Suur potentsiaalne sekvestreerimisvõime: sobivaid tooraineid leidub rohkesti kogu maailmas;
- Võimalus olla majanduslikult elujõuline: üldine protsess on eksotermiline, ehk eraldub soojus, ning lisandväärtusega kõrvalsaaduste tootmine võib töötlemiskulud hüvitada.

Neid omadusi arvestades on paljudes riikides, eriti seal, kus puuduvad geoloogilised säilitamiskohad, huvi mineraalse karboniseerimise vastu kui alternatiivse CO₂ vähendamise meetodi [5].

4.3 Kaltsiumkarbonaat

Kaltsiumkarbonaat (CaCO₃) on külluslikult eksisteeriv settekivim, mida võib leida erinevates kohtades, kas lubjakivi, kriidi või marmori kujul [20] ja see moodustab umbes 4% maakoorest [5].

Looduses eksisteerib CaCO₃ kaltsiidi, aragoniidi ja vateriidi kolme veevaba polümorfina. Neist kolmest kristallvormidest on olulised kaubanduslikud rakendused teadaolevalt ainult aragoniidil ja kaltsiidil ning neid toodetakse tööstuslikes kogustes [21]. Kaltsiit on termodünaamiliselt kõige stabiilsem toatemperatuuril normaalsetes atmosfääritingimustes ning piisava aja peale, muutuvad vateriit ja aragoniit kaltsiidiks [22].

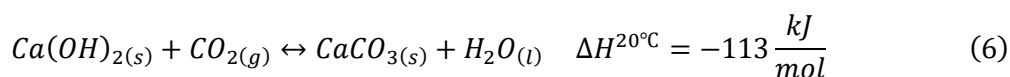
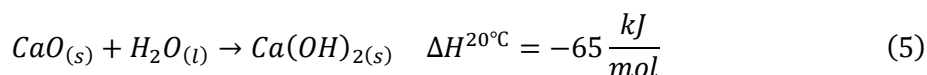
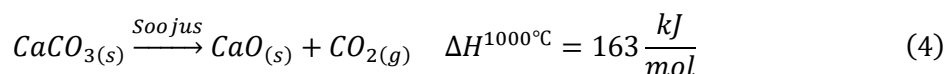
Kaltsiumkarbonaati on kahte peamist tüüpi: GCC, mis on CaCO₃ looduslik vorm, ja PCC, mis on CaCO₃ sünteetiline vorm [20]. Mineraalide mehaanilisel töötlemisel looduslikult saadud jahvatatud kaltsiumkarbonaat (GCC) ei vasta sageli turu kvaliteedinõuetele [5] ja PCC eeliseks GCC ees on see, et tootmise käigus on võimalik kontrollida toote koostist ja omadusi. Kolm peamist kvaliteeditegurit on [20]:

1. puhtus;
2. osakeste suurus;
3. kristallide morfoloogia.

4.3.1 PCC

Tööstusliku kaltsiumkarbonaadi tootmiseks on kolm peamist tehnoloogiat [22]:

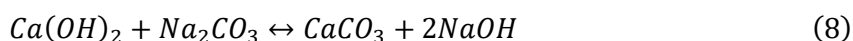
- Karboniseerimisprotsess



- Solvay protsess



- Lubi-sooda protsess



Kõik need tehnoloogiad kasutavad PCC (Tabel 1) tootmiseks lubjakivi [20]. Osaliselt on võimalik lubjakivi asendada kaltsiumirikaste tööstusjäätmetega nagu näiteks erinevad tuhad, kipsijäätmed, tsemendimaterjalid ja terasetootmise räbu. Sellisel juhul saab selle protsessi liigitada süsinikdioksiidi kogumise, kasutamise ja ladustamise (*Carbon capture, utilisation and storage* – CCUS) tehnoloogiaks [23].

	Karboniseerimisprotsess	Solvay protsess	Lubi-sooda protsess
CaCO ₃	98.36	98.62	98.43
CaSO ₄	0.08	0.63	0.78
MgCO ₃	0.7	0.21	0.37
Al ₂ O ₃	0.09	0.01	0.07
Fe ₂ O ₃	0.07	0.01	0.06
SiO ₂	0.1	0.02	0.04
NaCl	-	0.1	-
H ₂ O kadu, %	0.6	0.3	0.25
pH (küll. lahus)	9.4	8.5	10.3

Tabel 1 PCC keemiline koostis tootmisprotsessi järgi (%) [22].

Kõige levinum CaCO₃ tootmise tehnoloogia on nn karboniseerimisprotsess, mille käigus saadakse sadestunud kaltsiumkarbonaat (PCC). Kõigepealt kaltsineeritakse lubjakivi kõrgel temperatuuril (900–1000 °C), mis eemaldab tahkest materjalist süsiniku (CO₂). Seejärel leotatakse moodustunud kaltsiumoksiid vees ja saadud vesisuspensioon viiakse kokku gaasilise süsinikdioksiidiga, tavaliselt *batch* reaktoris. Perioodiline reaktsioon võimaldab reguleerida selliseid parameetreid nagu kaltsiumi kontsentratsioon ja gaasi

voolukiirus, mis mõjutavad lahuse küllastumist ja saaduse sadestumist. Samuti kontrollitakse viibeaega, temperatuuri, lahuse pH-d ja segamisomadusi [23]. Karboniseerimisprotsess on ainus, milles primaarse produktina toodetakse PCC. Lubisooda ja Solvay protsessi puhul saadakse ka teisi tooteid, kas siis sekundaarsete produktidena või kõrvalsaadustena [20].

4.3.2 PCC kasutusvõimalused

Kuna tööstuslikud CaCO₃ tooted on suhteliselt odavad, kasutatakse neid tavaliselt väärtuslikuma tooraine asendamiseks mitmetes erinevates rakendustes [23], näiteks funktsionaalse lisandina paberis, liimis, plastides, kummis, trükivärvides, ravimites ja toidulisandites [5].

Tööstus	Rakendus	EU PCC tarbimine, %
Tselluloos ja paber	Kasutatakse täiteaine ja kattekihina paberi füüsikaliste omaduste parandamiseks ning tootmise kulude vähendamiseks	87
Värvid ja katted	Kasutatakse emulsioonvärvide ja pulberkatete valmistamisel määrumisvastase, hägustava ning roostevastase ainenä	5
Liimid ja hermeetikud	Nano-suuruste osakestega PCC on reoloogiline lisand mõnedes kõrge jõudlusega hermeetikutes ja liimides, tugevdamiseks ja vajumise vältimiseks	5
Plastik	Kasutatakse täiteainena ning löögitugevuse, jäikuse ja stabiilsuse parandamiseks, peamiselt jäiga PVC ja küllastumata polüestrite puhul	2
Kosmeetika ja isiklik hooldus	PCC on oluline koostisosa hambapastas, jumestuskreemides ja kinnastes	<1
Farmaatsia	Kasutatakse antibiootikumide kääritamispötsessides pH kontrollimiseks. Kõrge puhtusastmega ja suure pindalaga PCC-d kasutatakse ka kaltsiumilisandi tablettides	<1
Muu		<1

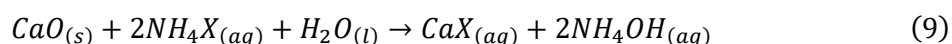
Tabel 2 PCC rakendused Euroopas [22].

Suurim tarbija, vastavalt Tabel 2 rakendustele, on tselluloosi- ja paberitööstus, mis kasutab kaltsiumkarbonaati erineva paberi ja papi tootmisel nii täiteks kui ka pinda katvaks pigmendiks [20].

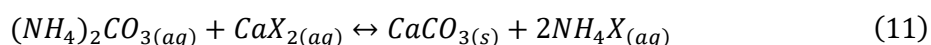
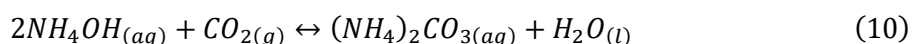
4.4 SLAG2PCC protsess

Slag2PCC protsessis reageerib purustatud raua- ja teraseräbu ammooniumsoola vesilahusega (NH_4Cl või $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), et eraldada ekstraheerimisreaktoris räbust kaltsiumirikas lahus. Peale filtreerimist reageerib Ca-rikas lahus karboniseerimisreaktoris suitsugaasis oleva süsinikdioksiidiga, mille tulemusena sadestub CaCO_3 . Protsessi kemikaalide tarbimise minimeerimiseks regenereeritakse ammooniumisoolalahus karboniseerimisprotsessi käigus ja suunatakse tagasi ekstraheerimisreaktorisse. Nii ekstraheerimise kui ka karboniseerimise võib läbi viia atmosfäärirõhul ja ümbritseval temperatuuril. Sõltuvalt soovitud PCC morfoloogiast (kaltsiit (trigonaalne) või aragoniit (robiline)) võib enne karboniseerimisprotsessi Ca-rikast lahust täiendavalt kuumutada (maksimaalselt 60 °C) [20]. Kui seda tehnoloogiat kasutada terasetööstuse räbudega, siis võib toodetud PCC asendada terase tootmisel kasutatavat lubjakivi, vähendades nii algmaterjali tarbimist ja sellega seotud süsinikdioksiidi heitkoguseid. Teine potentsiaalne eelis on see, et vaba CaO eemaldamine terasekonverteri räbust võib stabiliseerida ja muuta selle sobivaks kasutamiseks ehitusmaterjalina [22].

Ca-ekstraktsioon on kirjeldatud lihtsustatud valemis (9):



Karboniseerimisprotsessi näitavad valemid (10) ja (11):



X tähistab valemities (9)-(11) CH_3COO^- või Cl^- ioone [24].

Reaktsioonide stöhhiomeetria põhjal on ekstraheerimistapis tarbitav ammooniumsool karboniseerimisetapis regenereeritav, mis peaks võimaldama selle taaskasutamist pidevprotsessis, kuid see toimib ainult ideaalse süsteemi korral. Praktika on näidanud, et lahusti võib süsteemist kaduda mitmel viisil [22]:

- See on PCC filtrikoogis pärast filtreerimist niiskusena;
- See võib ühineda PCC kristallstruktuuriga kristallide kasvu ajal ning eemaldatakse süsteemist koos tootega;
- See võib esineda kristallide poorides või adsorbeerida PCC kristallide pinnale, mis seejärel eemaldatakse tootega;

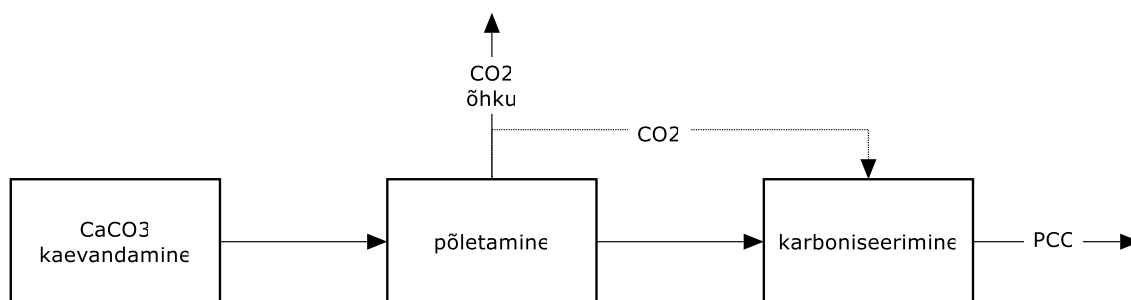
- Ekstraheerimise käigus võib see sadestuda tahkele räbujäägile;
- See võib reageerida lisandiga, moodustades lahustumatu soola, mis eemaldatakse PCC-ga;
- See võib lahusest eralduda (NH_3) auruna.

Lahusti kadu tähendab suurenenud protsessikulusid, sest selle tõttu on vaja protsessile lisada täiendavat *makeup* lahust ning lahusti tarbimine on võtmetegur *Slag2PCC* protsessi üldise ökonoomika määramisel. Seega tuleks lahusti kadu vältida nii palju kui võimalik [22].

Katsed on näidanud, et kuigi teoorias on *Slag2PCC* protsess keskkonnasäästlik, vajab see kokkuvõttes hoolikat optimeerimist, mis arvestab ka PCC ning ekstraktsioonijäägi puhastamiseks vajalikke järeltöötlusprotsesse. Juhul, kui kasutatakse kõrge kontsentratsiooniga lahustit on vajalik kuivainete pesemine nii terase räbu jääkidest peale ekstraheerimist kui ka toodetud PCC-st soola eraldamiseks; esimene keskkonnakaitse ja teine toote kvaliteedi huvides. Vee ja lahusti eraldamine sel viisil võib olla *Slag2PCC* protsessi kõige energiamahukam etapp, kui see viiakse läbi aurustamisega. Pesemisvajaduse vähendamiseks oleks soovitatav kasutada väga madalaid soola kontsentratsioone, kuid sellel oleks kahjulik mõju kaltsiumi ekstraheerimise efektiivsusele ja teeks vajalikuks kasutada mitmeastmelist ekstraheerimisprotsessi [22].

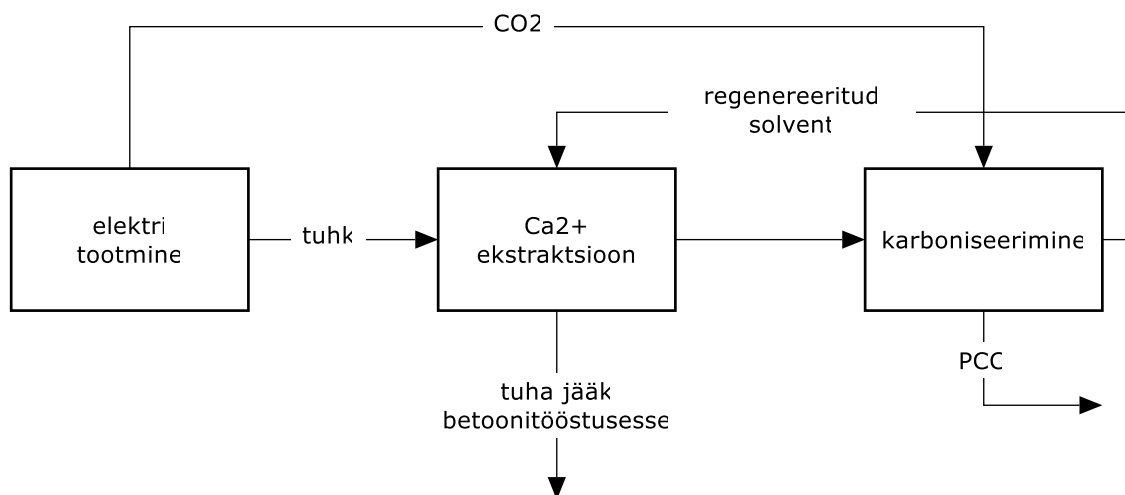
KIRJANDUSÜLEVAATE JÄRELDUS

PCC on tööstuses laialdaselt kasutatav mitmekülgne ning suhteliselt odav materjal. Hetkel toodetakse seda aga peamiselt looduslikust kaltsiumkarbonaadist põletamise teel (Joonis 6). Sellel protsessil on mitmeid puudusi, eelkõige kaevandamise, fossiilkütuste kulu põletamisel ja CO₂-e emissioonide mõju keskkonnale.



Joonis 6 Lihtsustatud PCC tootmise skeem.

Antud töö eesmärgiks on uurida põlevkivituhkade ringluse suunamise võimalusi PCC tootmise kontekstis (Joonis 7). See aitaks ulatada põlevkivituhkade ning kasutada põlevkivienergeetikas tekkivat CO₂-te. Protsess suurendaks põlevkivitööstuse väärtusahelat ning muudaks PCC tootmise osaks ringmajadusest võrreldes praeguse konventsionaalse tootmismeetodiga.



Joonis 7 Lihtsustatud PCC tootmise skeem kasutades põlevkivituhkaid.

Põlevkivituha ekstraheerimisel vee või ammoniumsolventidega saadakse Ca²⁺-rikas lahus, mille karboniseerimisel toodetakse PCC. Karboniseerimiseks vaja minev CO₂ saadakse elektrijaamas tekkivatest suitsugaasidest, solvent regenereeritakse karboniseerimisprotsessi käigus ning suunatakse tagasi ekstraktsioonietappi. Tekkiv tuha jääk võib leida edasist kasutust näiteks betoonitööstuses.

EKSPERIMENTAALNE OSA

Tabelis 3 on esitatud uuritud protsessi põhietapid ja analüüsimetoodikad.

Etapp	Analüüsid	
Algmaterjali iseloomustus	Tahke faas	
	XRD, <i>Bruker D8 Advanced</i> (Tartu Ülikooli Geoloogia osakond)	
	XRF, <i>Rigaku ZSX Primus II</i> (Tartu Ülikooli Geoloogia osakond)	
	Kogu süsinik, <i>ELTRA CS 580 Carbon Sulfur Determinator</i>	
	Vaba CaO	
	Suurusjaotus, <i>HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyser LA-950</i>	
	Eripind, <i>Sorptometer Kelvin 1042</i>	
Kaltsiumi (Ca ²⁺) ekstraktsioon	Tahke faas	Vedelfaas
	XRD, <i>Bruker D8 Advanced</i> (Tartu Ülikooli Geoloogia osakond)	Süsteemi pH ja EC, <i>METTLER TOLEDO SevenGO Duo pro</i>
	TC, TIC, <i>ELTRA CS 580 Carbon Sulfur Determinator</i>	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , <i>The Varian SpectrAA 55B atomic absorption spectrometer</i>
		SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SiO ₂ , <i>Lovibond SpectroDirect</i>
Karboniseerimine	Vedelfaas	
	Süsteemi pH ja EC, <i>METTLER TOLEDO SevenGO Duo pro</i>	
	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , <i>The Varian SpectrAA 55B atomic absorption spectrometer</i>	
	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SiO ₂ , <i>Lovibond SpectroDirect</i>	

Produkti iseloomustus (karboniseerimise tahke faas)	Tahke faas
	XRF, Rigaku ZSX Primus II (Tartu Ülikooli Geoloogia osakond)
	ICP-MS, Agilent 8800x (Tartu Ülikooli Geoloogia osakond)
	SEM, Zeiss EVO MA15 (Tartu Ülikooli Geoloogia osakond)
	TC, TIC, ELTRA CS 580 Carbon Sulfur Determinator
Suurusjaotus, HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyser LA-950	

Tabel 3 Töö eksperimentaalse osa etapid.

Autori osalus: keskmise proovi võtmine algtuhast, Ca^{2+} ekstraktsioonikatsete sooritamine, osalemine karboniseerimiskatsete läbiviimisel, suspensioonide filtrimine ja ekstraktsioonijäägi ning karboniseerimisprodukti kuivatamine, kogu süsiniku (*total carbon* – TC, *total inorganic carbon* – TIC) ja vCaO määramine tahkes faasis, pH ja elektrijuhtivuse mõõtmine, vedelfaasi analüüs (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Si).

5. TUHKADE ISELOOMUSTUS

Lähtematerjaliks antud töös oli Auvere elektrijaama elektrifiltri 1. välja lendtuhk (edaspidi EF), mis kantakse koldest gaasivooga kaasa. Tegemist on põlevkivi keevkihtkatlatuhaga (*Circulating Fluidized Bed – CFB*). Auvere elektrijaam võimaldab koos põlevkiviga põletada ka biokütust. Lendtuhk sadestatakse ülekuumendi, ökonomaiseris ja õhuelsoojendi pöördkambrites ning elektrifiltris. Lisaks sellele on Auvere elektrijaamas veel täiendav kottfilter, mis võimaldab saavutada tahketele heitmetele seatud piirnormid (10 mg/Nm^3) [10].

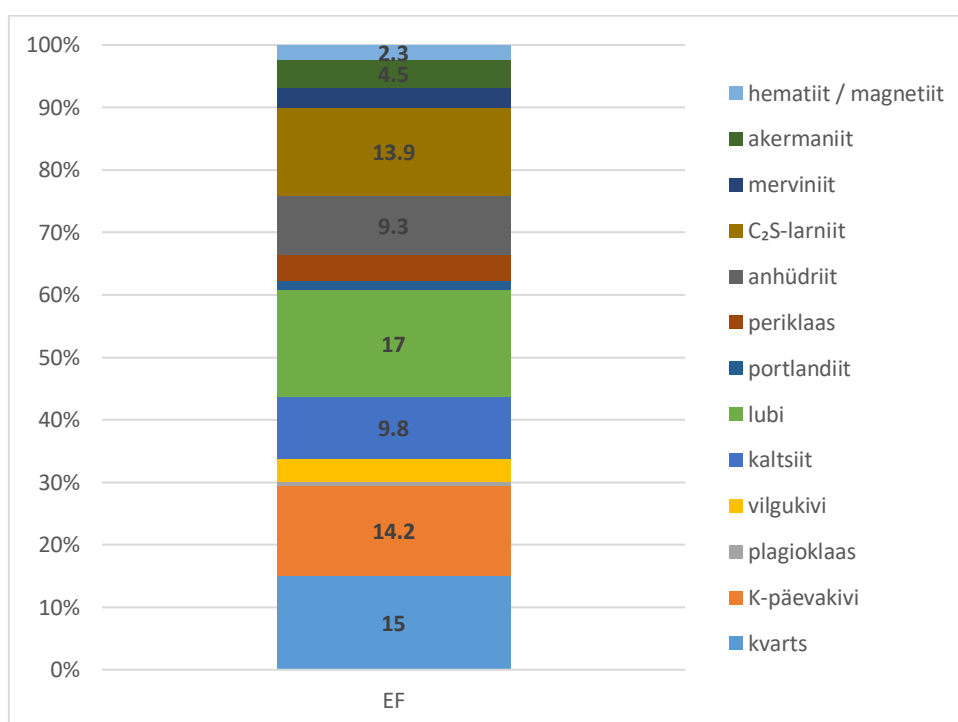


Diagramm 2 Lendtuha faasikoostis (XRD).

Diagrammilt 2 saab lugeda, et põlevkivituha lubjasisaldus on 17%, Portlandiidi sisaldus on 1,4% ja C₂S-larniit on 13,9%. Need on peamised peamised Ca-ühendid, mis osalevad ekstraktsiooni protsessis. Anhüdriidi sisaldus on 9,3% ja hematiit/magnetiit 2,3%, nende sisaldus võiks olla võimalikult väike, sest anhüdriidi lahustumisel eraldub vedelfaasi ebasoovitavaid sulfaatioone ning hematiidist Fe³⁺-ioone, mis võib lõpp-produkti kvaliteeti mõjutada.

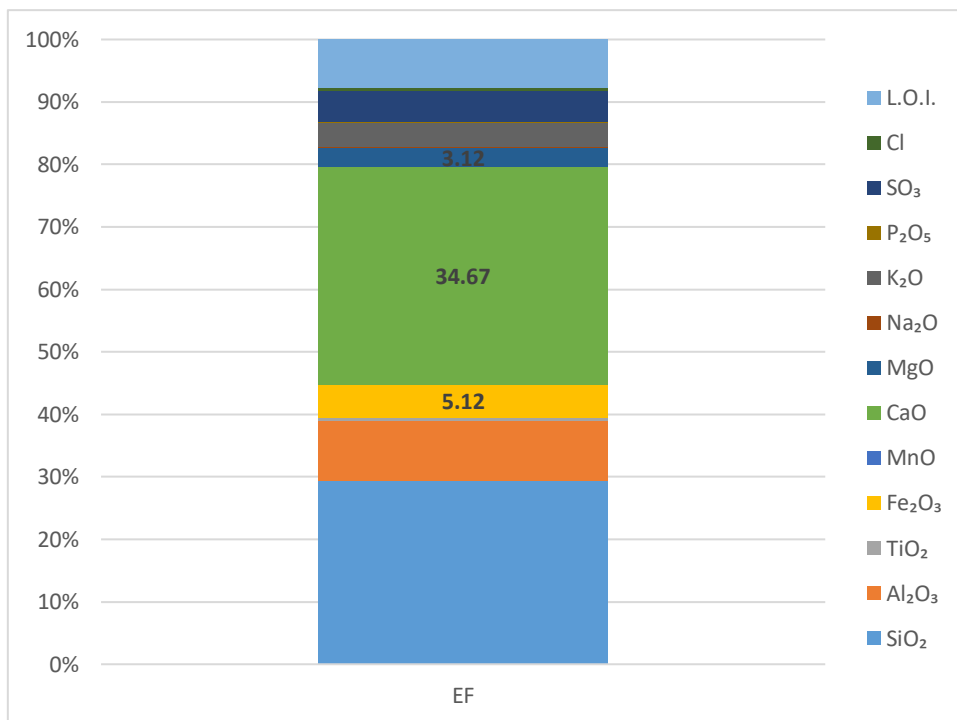


Diagramm 3 Lentuha keemiline koostis (XRF).

Diagrammilt 3 on näha, et põlevkivituhk sisaldab 5,12% raud(III)oksiidi (Fe₂O₃), 34,67% kaltsiumoksiidi (CaO) ja 4,96% vääveltrioksiidi (SO₃).

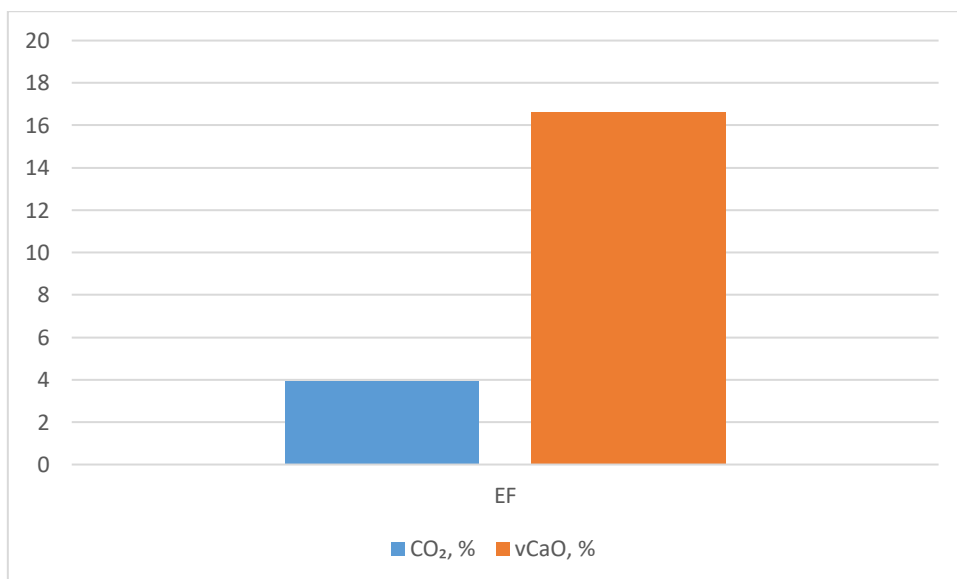


Diagramm 4 Lentuha mineraalse CO₂-e ja vaba lubja sisaldus (vCaO).

Diagramm 4 näitab, et lendtuha vCaO sisaldus on 16,65% ja mineraalse CO₂-e sisaldus 3,93%. Vaba lubja sisaldus näitab seda, palju on materjal suuteline endaga karboniseerimise käigus süsinikku siduma. Mineraalse CO₂ kogus näitab milline osa üldisest Ca sisaldusest on juba karbonaatidesse seotud ja seega tema CO₂-sidumismahukus ammendatud.

	Keskmine suurus d_{mean} , μm	Mediaan- suurus d_{median} , μm	Geo. kesk. Suurus $d_{\text{GeoMean Size}}$, μm	Režiimi suurus d_{mode} , μm	BET eripind, m^2/g
EF	24,99	21,72	21,33	24,41	3,39

Tabel 4 Põlevki vituhkade osakeste suurusjaotus ja eripind.

Osakeste suurusel ja eripinnal (Tabel 4) on tähtis roll kaltsiumi ekstraktsioonil. Mida suurem osake, seda raskemini toimub Ca^{2+} väljaleostus, samas suurema eripinna puhul toimub see kergemini.

6. KATSEMETOODIKA

6.1 Kaltsiumi ekstraktsioon

Kaltsiumi ekstraktsioon teostati 50 ml katsetuubides atmosfääri rõhul ja toatemperatuuril suletud süsteemis. Tuubidesse kaaluti vastav kogus põlevkivituhka, olenevalt vedelik-tahke suhtest (5, 10, 20 ja 50). Peale seda lisati tuubi erineva molaarsusega (0,4, 1 ja 2) ammooniumsolvendid (NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$). Saadud suspensioon pandi loksuma kiirusega 32 pööret minutis seadmel *GFL Test Tube Rotating Shaker 3025*, mis vastab standardile EN 12457-2:2002. Segu loksutati kolme erineva aja jooksul (0,17 h, 1 h ja 24 h).

Peale ekstraktsiooni suspensioon filtreeriti. Saadud lahusest määrati pH, elektrijuhtivus, Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , SO_3^{2-} ja Si. Tuhk kuivatati ning määrati kogu süsiniku sisaldus ja keemiline koostis (XRF).

Kaltsiumi ekstraktsiooni hinnati Ca-ekstraktsiooniastme kaudu ning arvutati kogu tuhas sisaldunud kaltsiumile (valem (12)) ja aktiivsele kaltsiumile (valem (13)), mis antud katsete tingimustes oli võimalik realselt kätte saada.

$$E_{Ca}(kogu) = \frac{Ca^{2+} * V * 100\%}{mol_{CaO}(kogu) * M_{Ca^{2+}}} \quad (12)$$

Kus Ca^{2+} on väljaleostunud Ca kontsentratsioon, g/L; V on leostumiseks kasutatud solvendi maht, L; $mol_{CaO}(kogu)$ on kogu CaO sisaldus; $M_{Ca^{2+}}$ on Ca^{2+} molaarmass, g/mol.

$$E_{Ca}(vCaO + C_2S) = \frac{Ca^{2+} * V * 100\%}{mol_{CaO}(vCaO + C_2S) * M_{Ca^{2+}}} \quad (13)$$

Kus Ca^{2+} on väljaleostunud Ca kontsentratsioon, g/L; V on leostumiseks kasutatud solvendi maht, L; $mol_{CaO}(vCaO + C_2S)$ on aktiivse CaO sisaldus; $M_{Ca^{2+}}$ on Ca^{2+} molaarmass, g/mol.

6.2 Karboniseerimine

Karboniseerimiskatsed viidi läbi tõmbe all magnetsegajaga 100 ml klaasfilterabsorberis. Lahusesse juhiti 100 L/h mudelgaasi (15% CO_2 ja 85% õhk). Katse jooksul mõõdeti süsteemi pH-d ja temperatuuri. Katse kestis 45-60 min ja karboniseerimine lõpetati kui pH stabiliseerus. Samuti fikseeriti hetk, millal CaCO_3 tekkis.

Peale karboniseerimist filtreeriti suspensioon vaakumpumbaga. Saadud lahusest määrati pH, elektrijuhtivus, Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , SO_3^{2-} ja Si. Kaltsiumkarbonaat (PCC) kuivatati ning kaaluti. Produktist määrati kogu süsiniku sisaldus ja osakeste suurusjaotus. Mõne proovi puhul uuriti ka lisandite sisaldust (ICP) ja morfoloogiat (SEM).

Karboniseerimisaste arvutati valem (14) kaudu:

$$E_{\text{karb}} = \frac{(\text{Ca}^{2+} - \text{Ca}_{\text{karb}}^{2+}) * 100\%}{\text{Ca}^{2+}} \quad (14)$$

Kus Ca^{2+} on Ca kontsentratsioon enne karboniseerimist, g/L; $\text{Ca}_{\text{karb}}^{2+}$ on Ca kontsentratsioon peale karboniseerimist, g/L.

6.3 Tahke faasi analüüsid

6.3.1 Röntgendifraktsioon

Röntgendifraktsioon (*X-Ray Powder Diffraction* - XRD) põhineb kristalse proovi konstruktiivsel häirimisel monokromaatsete röntgenkiirtega. Röntgenkiired genereeritakse elektronkiiretoru abil, filtritakse monokromaatilise kiirguse saamiseks, kollimeeritakse kontsentreerumiseks ja suunatakse proovi poole. Saabuvate kiirte interaktsioon prooviga tekitab konstruktiivseid häireid ja difrakteeritud kiire, mis tuvastatakse, töödeldakse ja loendatakse [25].

6.3.2 Röntgenfluorestsents-spektromeetria

Geoloogiliste materjalide põhi- ja mikroelementide analüüs röntgenfluorestsentsi (*X-Ray Fluorescence* - XRF) abil on võimalik tänu sellele kuidas aatomid käituvad kiirguse mõjul. Kui materjalid kirkastuvad suure energiaga lühikese lainepikkusega kiirgusest (nt röntgenikiirgus), võivad need ioniseeruda. Kui kiirguse energiast piisab tihedalt hoitud sisemise elektroni eemaldamiseks, muutub aatom ebastabiilseks ja välimine elektron asendab puuduva sisemise elektroni, mille käigus vabaneb energia. Edasi kiirgab aatom vähem energiat kui algsed langevad röntgenkiired ja neid kiiri nimetatakse fluorestsentskiirguseks. Kuna emiteeritud footoni energia on iseloomulik üleminekule konkreetse elemendi elektronorbitaalide vahel, saab saadud fluorestsentsröntgenkiirgust kasutada proovis esinevate elementide arvukuse tuvastamiseks [26].

6.3.3 Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria

Katsed teostati Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas seadmel induktiiv-sidestatud plasma massispektromeeter (*Inductively Coupled Plasma – ICP-MS*) *Agilent 8800x*, seade on integreeritud *Cetac LSX213* lasersüsteemiga ja võimaldab määrata nii vedelike kui tahkiste keemilist koostist.

ICP-MS puhul kasutatakse induktiivsidestunud plasmat proovi aurustamiseks, atomiseerimiseks ja ioniseerimiseks. Tekkinud ioone analüüsitakse massispektromeetriliselt [27].

Seade võimaldab määrata keemilisi elemente ja nende isotoope aatmomassiga 5-250 (Li-Pu). Määramistundlikkus sõltub uuritavast ainest ja mõõtmistingimustest, kuid on kogu massiulatuses 1-10 ppb [27].

6.3.4 Skaneeriv elektronmikroskoopiline analüüs

Analüütilise skaneeriv-elektronmikroskoopia (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) analüüsid teostati Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas seadmel *Zeiss EVO MA15*.

SEM kasutab fokuseeritud suure energiaga elektronide kiirt, et luua erinevaid signaale tahke proovi pinnal. Need signaalid näitavad proovi välist morfoloogiat (tekstuuri), keemilist koostist, kristallstruktuuri ja proovi moodustavate materjalide orientatsiooni [28].

6.3.5 Kogu süsiniku määramine

Kogu süsiniku (TC%) sisaldus määrati kasutades süsiniku analüsaatorit (*ELTRA CS 580 Carbon Sulfur Determinator*). Süsiniku sisaldus määrati meetodil, mis vastab standardile ISO-10694. Esmalt soojendati ahi 1100 °C-ni ning seejärel hakati seadmesse juhtima hapnikku (O₂) rõhul 1,5 bari. Peale gaasi avamist ja enne katse alustamist tuli seadmel lasta 15 minutit stabiliseeruda. Enne proovide määramist kalibreeriti analüsaator kaltsiumkarbonaadiga (ELTRA 90810 12% C, 43,97% CO₂).

$$CO_2\% = \frac{44 * TC\%/TIC\%}{12} \quad (15)$$

$$CaCO_3\% = \frac{CO_2\% * 100}{44} \quad (16)$$

TC% sisalduse määramiseks kaaluti laevukesele ligikaudu 0,2 grammi proovi, mis asetati ahju. Veendumaks määramistulemuse täpsuses korrati protsessi vähemalt kolm

korda. Proovi TC% sisaldus kuvati arvuti ekraanile (programm Uni 2.2.3). Edasi arvutati saadud tulemusest CO₂% ja CaCO₃% valemite (15) ja (16) abi.

6.3.6 Kogu anorgaanilise süsiniku määramine

Anorgaanilise süsiniku (TIC%) sisaldus määrati süsiniku analüsaatoril (*ELTRA CS 580 Carbon Sulfur Determinator*) temperatuuril 100 °C ning rõhul 1,5 bar.

TIC% sisalduse määramiseks kaaluti magnetsegajaga kolbi ligikaudu 0,2 g tuhka, mis kinnitati seadmes asuva klaaskolmiku külge. Proovile lisati 6 mL 50%-st fosforhapet ning lülitati sisse pliit (250 °C ja segaja 400 p/min). CO₂% ja CaCO₃% arvutati valemite (15) ja (16) kaudu.

6.3.7 Vaba lubi

Enne keemilise analüüsi sooritamist tuleb proov uhmerdada. VCaO määramiseks kaaluti analüütilisel kaalu 0,5000±0,0001 grammi proovi 100 ml Erlenmeyeri kolvi, kuhu lisati ka 50 ml etüleenglükooli ning segati hoolikalt. Seejärel asetati kolb 30 minutiks 60°C vesitermostaati. Saadud segu filtreeriti vaakumpumbaga Bunseni kolbi Büchneri lehtriga läbi filterpaberi (2-3 µm). Filtraat tiitriti 0,1 M vesinikkloriidi (HCl) lahusega, kasutades indikaatoriks metüülpunast. Ekvivalentpunktis muutus proov kollasest oranžikas-punaseks. Edasi arvutati vaba CaO sisaldus kasutades valemit (17) [29]:

$$vCaO\% = V_{HCl} * n_{HCl} * 28,04 * \frac{100}{m_{proov}} \quad (17)$$

Kus V_{HCl} on tiitrimiseks kulunud HCl maht, mL; n_{HCl} on HCl normaalsus, n; m_{aine} on aine mass, mg.

6.3.8 Osakeste suurusjaotus

Osakeste suurus määrati analüsaatoriga *HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyser LA-950*.

Laserdifraktsiooni idee seisneb selles, et osake hajutab valgust selle suuruselt olenevalt erineva nurga all. Suuremad osakesed hajutavad väiksema nurga alt ja väiksemad hajutavad laiema nurga alt. Erinevad osakesed moodustavad hajutatud valguse mustri, mis on määratletud intensiivsuse ja nurga järgi ning mille saab muuta osakeste suuruse jaotuse tulemuseks [30].

6.3.9 Osakeste eripind

Osakeste eripind määrati analüsaatoriga *Sorptometer Kelvin 1042*.

BET- meetodi (Brunauer-Emmett-Telleri teooria) puhul määratakse aine eripind gaasi füüsikalise adsorbeerimisega tahke aine pinnale. Seejärel arvutatakse adsorbeeriva gaasi kogus, mis vastab pinna peal olevale monomolekulaarsele kihile. Füüsikaline adsorptsioon tuleneb suhteliselt nõrkadest jõududest (van der Waalsi jõud), mis on adsorbeeriva gaasi molekulide ja katsetatava aine adsorbeeriva pinna vahel. Määramine toimub tavaliselt vedela lämmastiku temperatuuril [31].

Absorptsiooni isotermi võrrand [31]:

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)\right]} = \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (18)$$

Kus P on adsorbeeriva gaasi osarõhk, Pa; P_0 on adsorbeeriva gaasi küllastunud rõhk, Pa; V_a on standardtingimustel adsorbeeritud gaasi maht, mL; V_m on standardtingimustel proovi pinnale monokihi moodustamiseks kulunud adsorbeeritud gaasi maht, mL; C =konstant.

6.4 Vedelfaasi analüüsid

6.4.1 Süsteemi pH ja elektrijuhtivus

Nii pH kui ka elektrijuhtivus (EC) mõõdeti seadmel *METTLER TOLEDO SevenGO Duo pro*. Mõõtmised teostati algsetele ammooniumsolventidele ning filtreeritud lahustele peale leostust ja karboniseerimist. Samuti mõõdeti karboniseerimiskatsete käigus jooksvalt pH-d.

Enne mõõtmisi kalibreeriti pH sensor puhverlahustega kolme punkti (7,00; 4,01; 9,21) meetodil. EC sensor kalibreeriti juhtivuse standardiga 12,88 mS/cm. Kalibreerimislahused sai valitud vastavalt süsteemides väljakujunevatele väärtustele.

6.4.2 Kaltsiumi ionide määramine

Ca^{2+} -ioonid määrati *The Varian SpectrAA 55B atomic absorption spectrometer*’iga. Aatomabsorptsioonspektroskoopia on üks levinumaid elementide kvantitatiivse määramise meetodeid. Neeldumisspektroskoopia puhul absorbeerib gaasifaasis olev analüüt valgust kindlatel lainepikkustel.

Enne katse sooritamist tuli esmalt aparaat õigetele tingimustele seadistada (meetod A.W. 40.08). Atomisaatorina toimiv leek saadi gaaside segust (põlev gaas – atsetüleen ja oksüdeerija – õhk). Lainepikkus oli 422,7 nm ja lambi võimsus 10 mA.

Analüüsitavatest lahustest tehti vajalikud lahjendused ning lisati neile ka 10%-ist strontsiumkloriidi lahust, et eemaldada kaltsiumi neeldumist vähendavaid ühendeid (CaSO_4). Esmalt määrati kalibreerimiskõver ning seejärel hakati proove analüüsima.

Sama seadmega määrati ka magneesiumi (Mg^{2+}) ioonid (meetod A.W. 55.85) ning raua (Fe^{3+}) ioonid (A.W. 24.31).

6.4.3 Sulfaatioonide määramine

Sulfaatioonid määrati spektrofotomeetriliselt (*Lovibond SpectroDirect*). Seadme (SO_4^{2-}) määramispiirkond jäi 2-100 mg/L vahele ning lahustest oli vaja enne teha lahjendused (kuni 10 kordsed).

Viliaali pipeteeriti 10 ml lahust ning määrati nullpunkt (meetod 360). Seejärel lisati lahusele *Vario Sulfa 4 F10 ml* pulber ja asetati viliaal uuesti seadme kambrisse. Reaktsioon võttis aega ning tulemus saadi 5 minuti pärast.

$$Si = SiO_2 * 0,47 \quad (19)$$

Samuti määrati sama seadmega ka sulfit (SO_3^{2-}) -ioonide (meetod 370) ja räni (meetod 350) sisaldus. Saadud SiO_2 tulemusest saadi räni (Si) valemi (19) abi.

TULEMUSED

7. Ca²⁺-IOONIDE EKSTRAKTSIOON PÕLEVKIVITUHAST NH₄CL JA NH₄COOCH₃ BAASIL SAADUD MUDELLAHUSTES

Kaltsiumioonide ekstraktsiooni mõju uuriti muutes erinevaid parameetreid, milledeks olid:

1. Aeg;
2. NH₄Cl versus NH₄COOCH₃;
3. Solvendi kontsentratsioon;
4. Vedelik-tahke suhe.

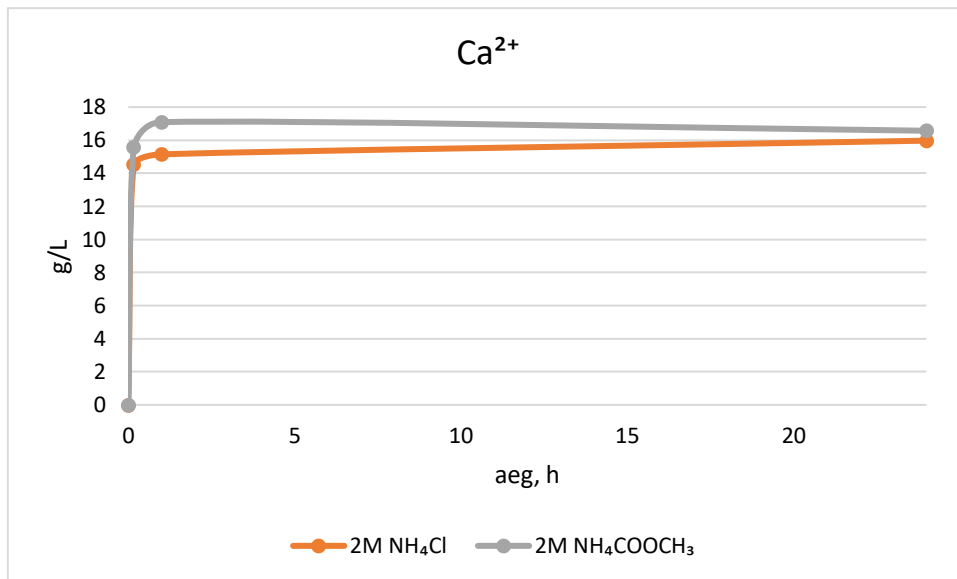
Solvent	Molaarsus	pH	EC, mS
NH ₄ Cl	2	4,93	174,5
NH ₄ Cl	1	5,10	87,6
NH ₄ Cl	0,4	5,50	38,5
NH ₄ COOCH ₃	2	7,11	86,9
NH ₄ COOCH ₃	1	7,42	52,4
NH ₄ COOCH ₃	0,4	7,32	26,0

Tabel 5 Solventide algparameetrid.

Solventide algparameetrid on välja toodud Tabelis 5, mis on olulised parameetrid hindamiseks protsessi edasist käitumist. Katseplaan on esitatud Lisas 1.

7.1 Erinevate solventide mõju (NH₄Cl, NH₄COOCH₃)

Graafikult 1 saab lugeda, et NH₄COOCH₃ kasutamine solvendina annab mõnevõrra paremad tulemused. Peale 24 tunnist loksutamist oli ammooniumatsetaadi puhul eraldatud 16,57 g/L Ca²⁺-ioone ja NH₄Cl puhul 15,97 g/L. Samuti on näha, et 10 min on katsetatud tingimustes piisav aeg kaltsiumi pea täielikuks eralduseks.



Graafik 1 Ca²⁺ ekstraktsioon erinevatel katsetatud aegadel olenevalt kasutatud solvendist (2 M), L/S=10.

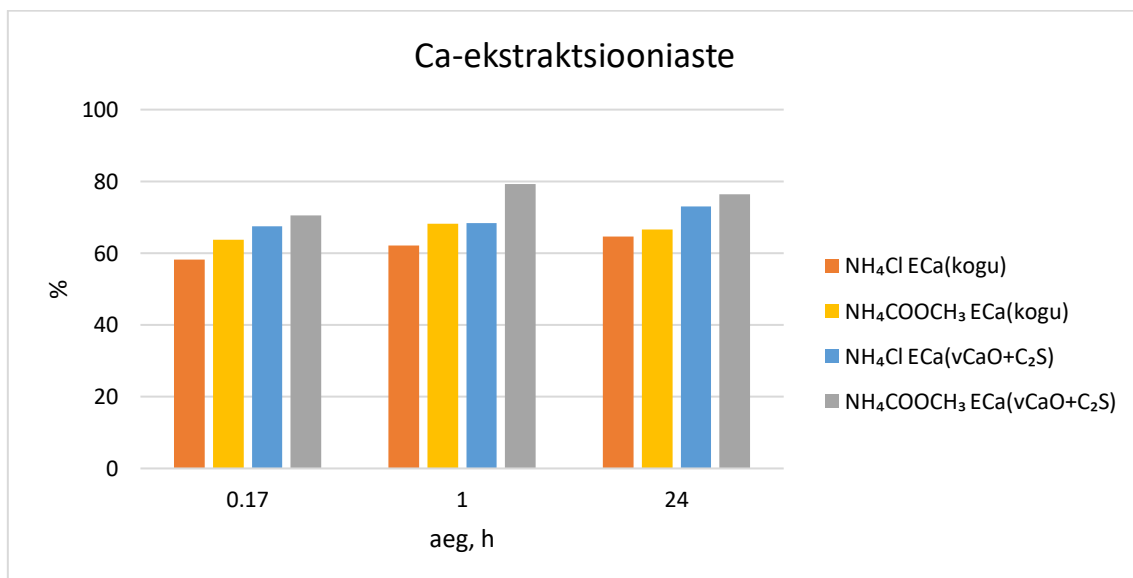
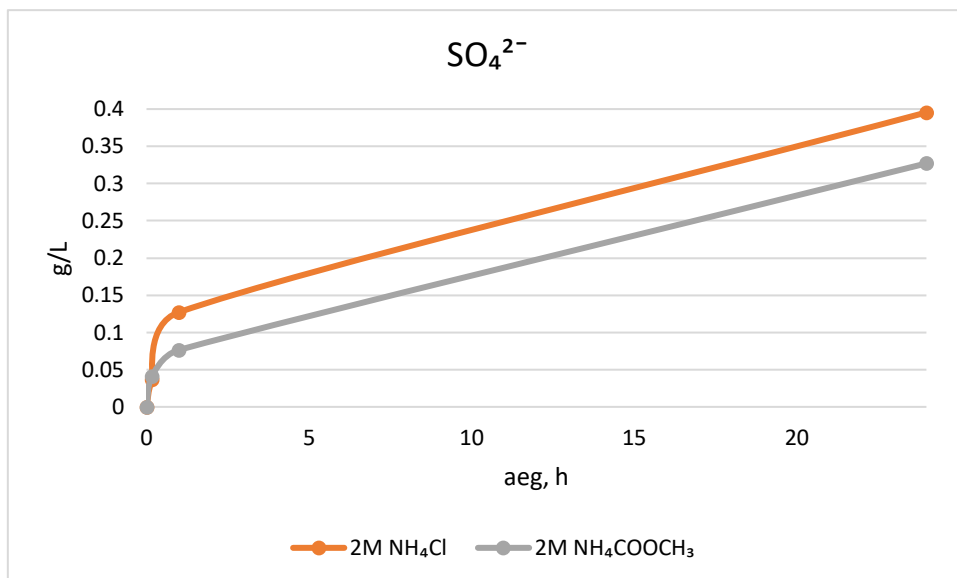


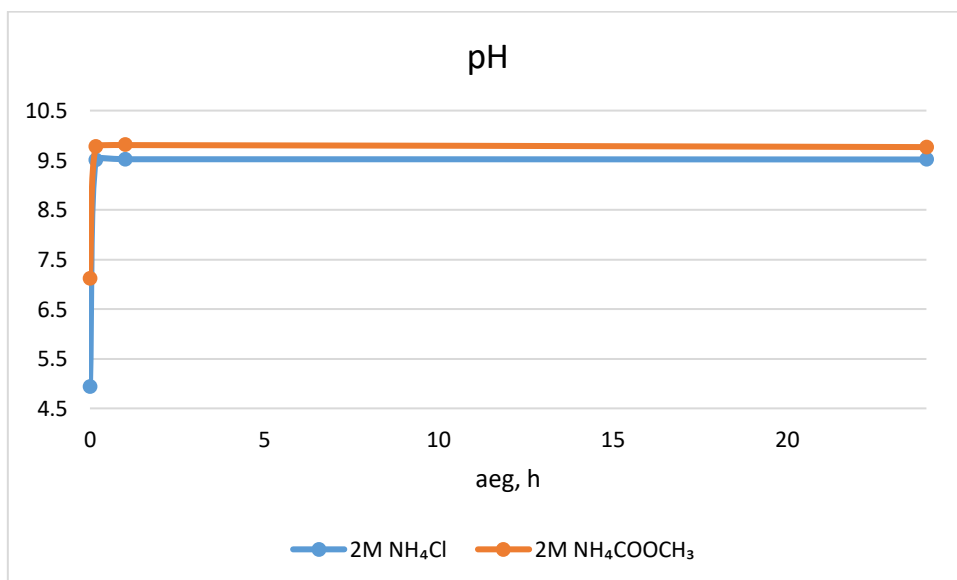
Diagramm 5 Ca-ekstraktsiooniaste erinevatel katsetatud aegadel olenevalt kasutatud solvendist (2 M), L/S=10.

Diagramm 5 näitab, et kogu tuhas sisalduvast kaltsiumist saadi kätte maksimaalselt 68%. Kogu kaltsiumi ekstraktsiooniaste arvutamisel on võetud arvesse ka kaltsiumkarbonaat ja kaltsiumsulfaat, millest antud tingimustel Ca²⁺ ekstraktsiooniprotsessi panustavad minimaalselt. Võttes arvesse tuhas sisalduva aktiivse kaltsiumi (vCaO ja Ca₂SiO₄) saavutati 80% ekstraktsiooniaste.



Graafik 2 SO₄²⁻ leostus erinevatel katsetatud aegadel olenevalt kasutatud solvendist (2 M), L/S=10.

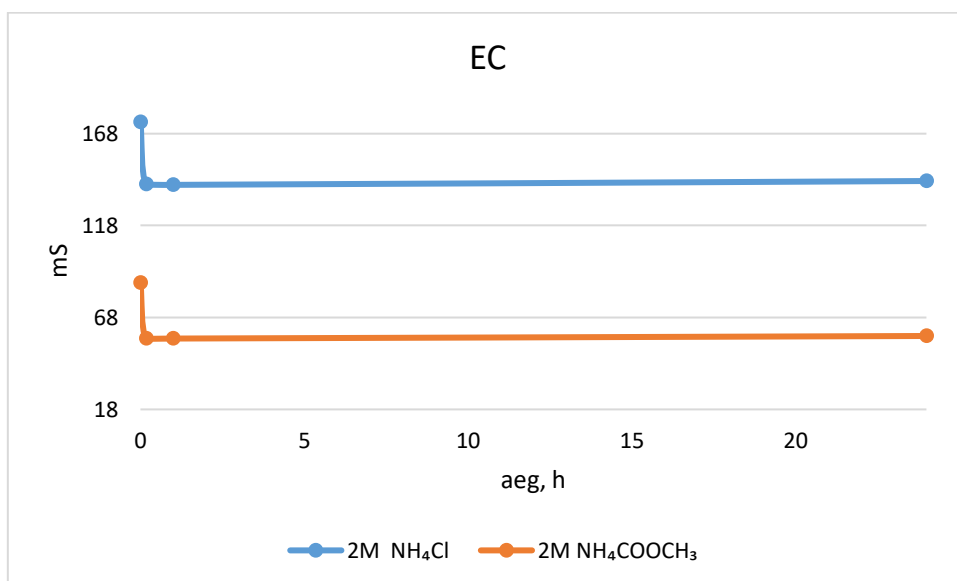
Peale 10 minutit ammooniumkloriidi lahuse puhul sulfaatioonide sisaldus ekstraheerimise käigus kasvab oluliselt (Graafik 2). Kogused jäävad siiski suhteliselt väikesteks (alla 1 g/L), mis on hea tulemus, sest sulfaatioonide sisaldus vedelfaasis võib ohustada lõpp-produkti PCC puhtust. Tulemused näitavad (Graafik 1 ja 2), et ammooniumatsetaadi lahus on soositum.



Graafik 3 pH sõltuvus erinevatel katsetatud aegadel olenevalt kasutatud solvendist (2 M), L/S=10.

Kuigi enne põlevkivituha lisamist on ammooniumatsetaadi pH tunduvalt kõrgem kui ammooniumkloriidi (vastavalt 4,93 ja 7,11), siis põlevkivituha lisamisel see praktiliselt ühtlustub. Samuti on võimalik Graafikult 3 näha, et pikem aeg pH-d ei mõjuta. pH tõus leostusel on tingitud hüdroksiidioonide (OH⁻) kontsentratsiooni kasvust lahuses. Mõlema

lahusti puhul on $\text{pH} > 8,3$, mis tähendab, et lahus sisaldab peale loksutust hüdroksiid- ja karbonaatioone.

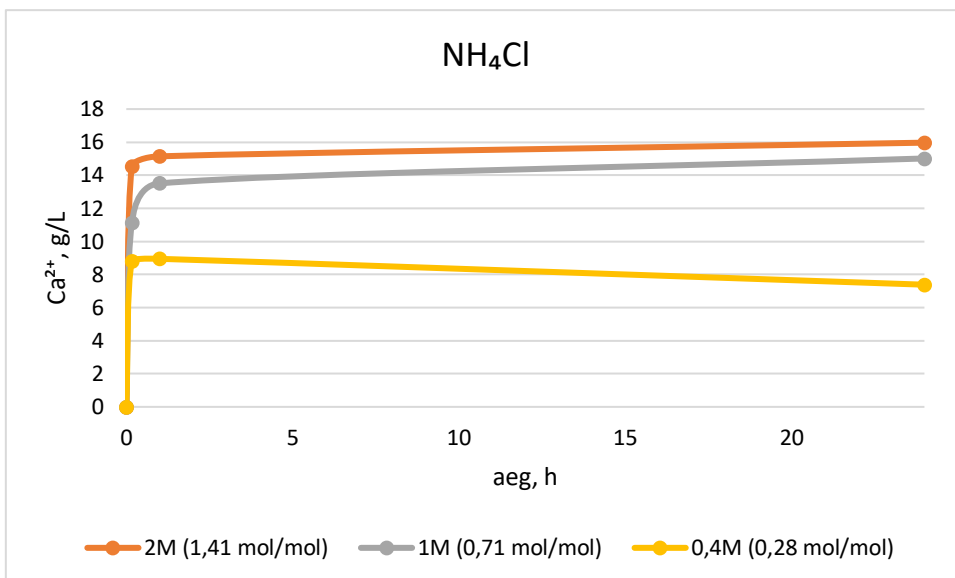


Graafik 4 EC sõltuvus erinevatel katsetatud aegadel olenevalt kasutatud solvendist (2 M), L/S=10.

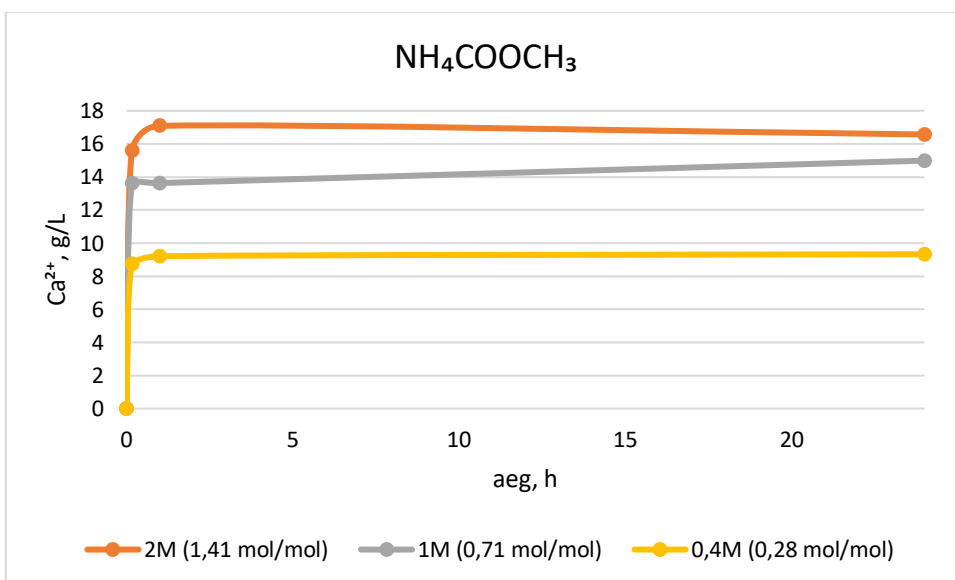
Peale põlevkivituha lisamist EC väheneb mõlema solvendi puhul (Graafik 4), aga ammooniumkloriidi elektrijuhtivus on tunduvalt kõrgem (üle kahe korra). Lahuse elektrijuhtivus väheneb, sest hüdroksiidioonid on võrreldes hüdrooniumioonidega vähemliikuvad. Samuti on suurenenud ka Ca^{2+} -ioonide kontsentratsioon.

7.2 Solvendi kontsentratsiooni mõju

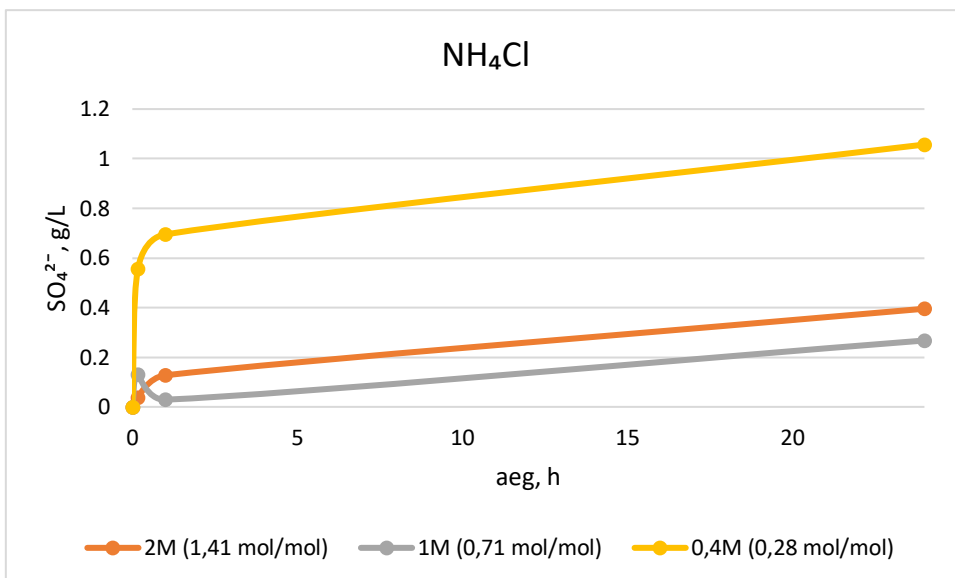
Graafikutelt 5-8 on näha, et solvendi kontsentratsioon mängib nii kaltsiumi ekstraktsioonil kui ka sulfaatioonide leostumisel suurt rolli. Mida suurem lahusti molaarsus, seda rohkem kaltsiumi ekstraheeriti vedelfaasi. See on peamiselt tingitud sellest, et L/S=10 korral on solvendi ja tuhas sisalduva kaltsiumi 0,4 M ja 1 M solventide puhul liiga madal (<1), 2M solventide puhul aga 1,41, mis on piisav (Graafikud 5-6). Sulfaatioonide leostumisel on aga just vastupidine efekt ja sulfaat jääb peamiselt tahkesse faasi (Graafikud 7-8).



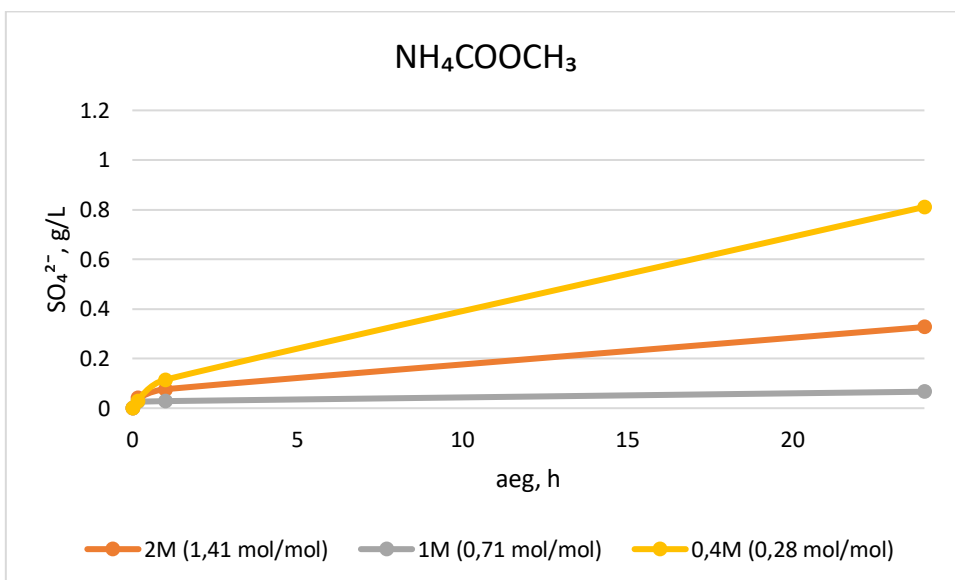
Graafik 5 NH₄Cl lahusti molaarsuse mõju Ca²⁺ eraldusele erinevatel katsetatud aegadel, L/S=10.



Graafik 6 NH₄COOCH₃ lahusti molaarsuse mõju Ca²⁺ eraldusele erinevatel katsetatud aegadel, L/S=10.



Graafik 7 NH₄Cl lahusti molaarsuse mõju SO₄²⁻ leostumisele erinevatel katsetatud aegadel, L/S=10.



Graafik 8 NH₄COOCH₃ lahusti molaarsuse mõju SO₄²⁻ leostumisele erinevatel katsetatud aegadel, L/S=10.

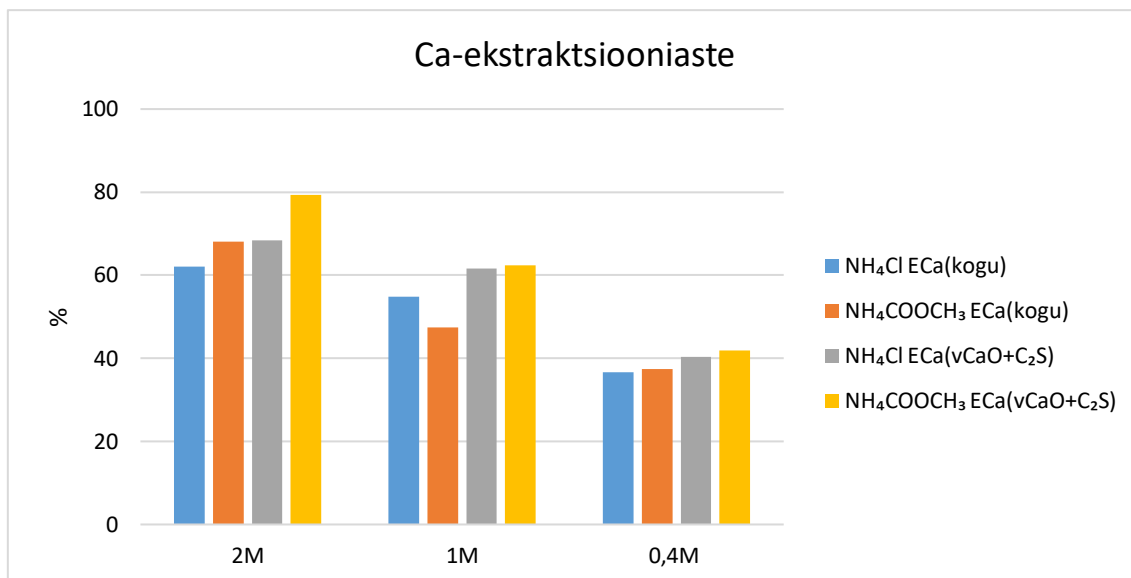
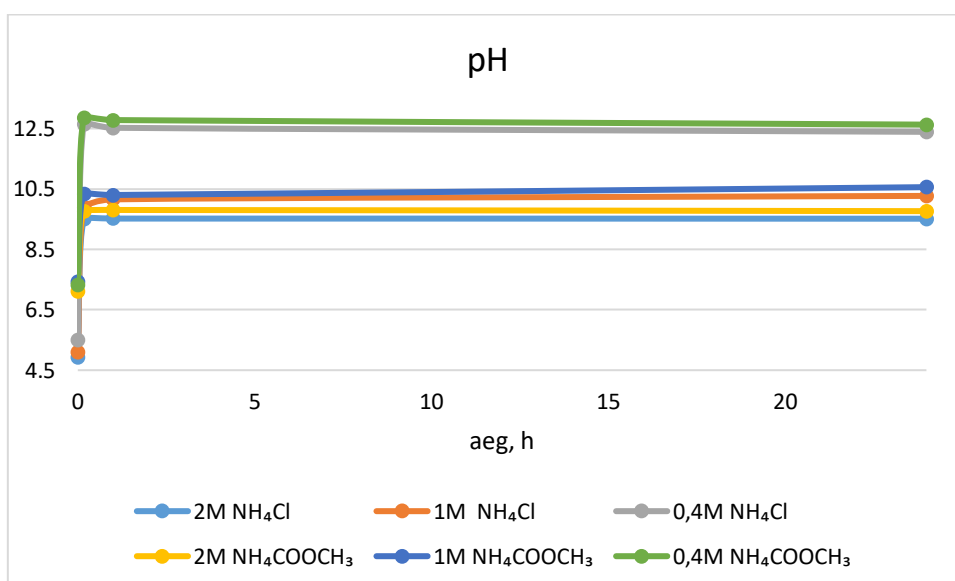


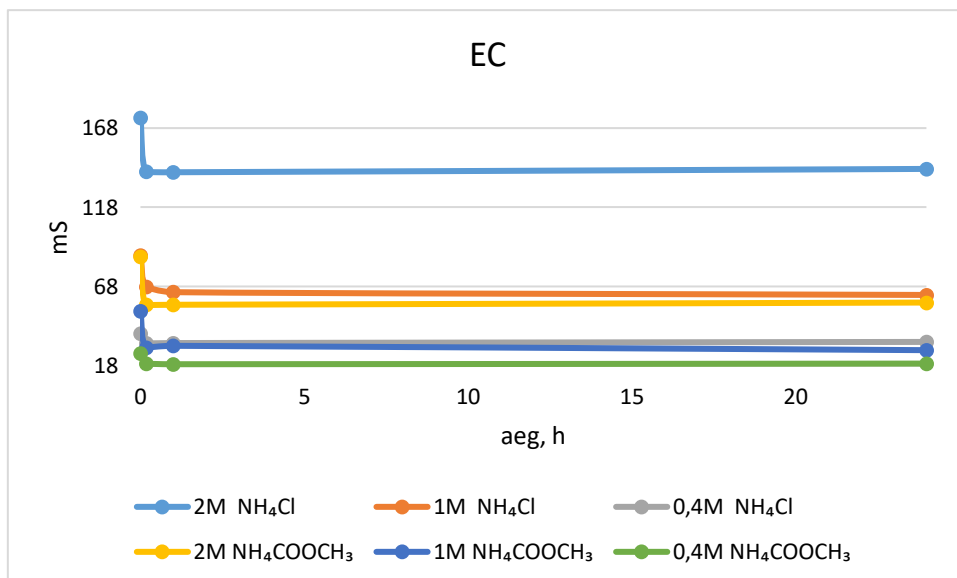
Diagramm 6 Ca-ekstraktsiooniaste erinevatel solventide kontsentratsioonidel peale 1 tunnist leostumist, L/S=10.

Diagramm 6 kinnitab eelnevat järeldust, et kõrgema kontsentratsiooniga lahusti puhul saavutatakse suurem Ca-ekstraktsioon. 0,4 M solventi puhul on ekstraktsiooniaste ligikaudu 40%, aga 2 M solventi puhul 80%, ehk paranenud 2 korda.



Graafik 9 pH sõltuvus solventi kontsentratsioonist erinevatel katsetatud aegadel, L/S=10.

Madalal kontsentratsioonil (0,4 M) on mõlema lahusti korral pH tunduvalt kõrgem (Graafik 9). 2 molaarse lahusti puhul jääb see piiridesse 9,77-12,39, olles madalam NH₄COOCH₃ puhul.

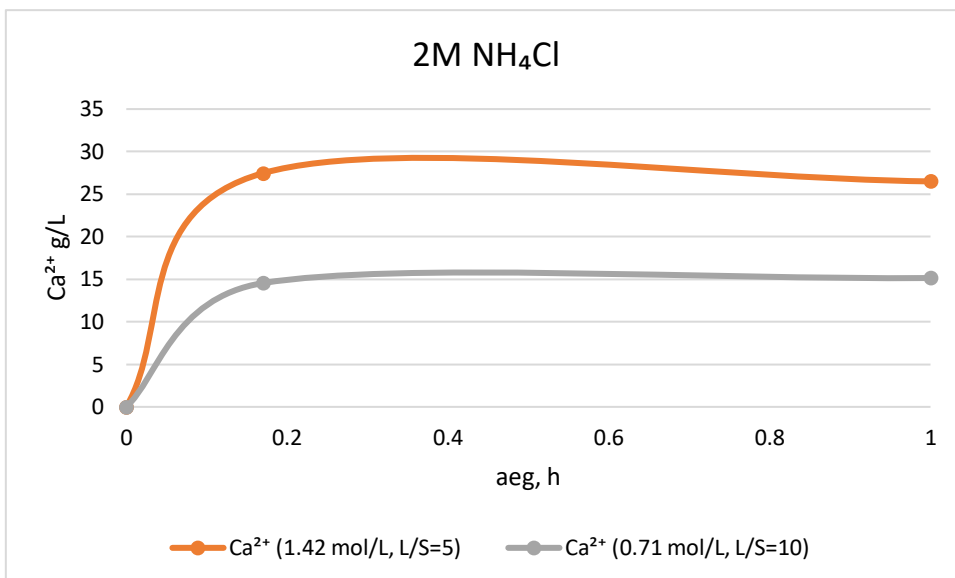


Graafik 10 EC sõltuvus solvendi kontsentratsioonist erinevatel katsetatud aegadel, L/S=10.

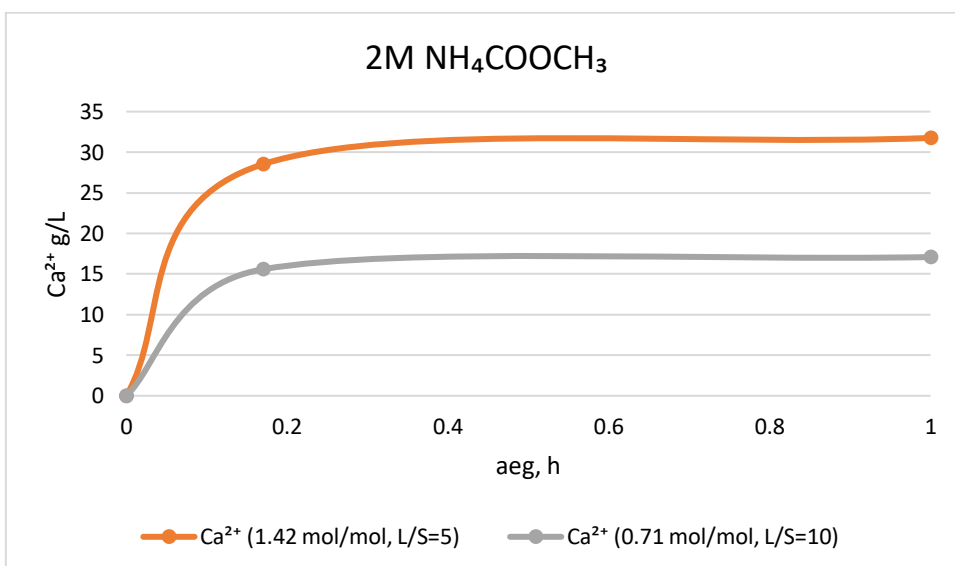
Elektrijuhtivus on suurem kõrgematel kontsentratsioonidel (Graafik 10). Kõige kõrgem on see 2 M ammooniumkloriidi puhul ja kõige madalam 0,4 M ammooniumatsetaadi korral. Omavahel suhteliselt võrdsel tasemel on 1 M NH₄Cl- ning 2 M NH₄COOCH₃ lahusti.

7.3 Vedelik-tahke suhte mõju

2 M NH₄Cl solvendi puhul annab väiksem vedelik-tahke suhe kaltsiumi ekstraktsiooni puhul paremad tulemused (Graafik 11). L/S=10 puhul on peale 10 minutit võimalik kätte saada 14,55 g/L Ca²⁺, aga L/S=5 puhul on see peaaegu kaks korda suurem, ehk 27,47 g/L. Ammooniumatsetaat annab samad tulemused (Graafik 12), mis ammooniumkloriid, ehk väiksema vedelik-tahke suhte korral on kaltsiumi ekstraktsioon suurem (10 min juures 28,53 g/L).



Graafik 11 L/S mõju Ca²⁺ eraldusele erinevatel katsetatud aegadel 2 M NH₄Cl solvendi puhul.



Graafik 12 L/S mõju Ca²⁺ eraldusele erinevatel katsetatud aegadel 2 M NH₄COOCH₃ solvendi puhul.

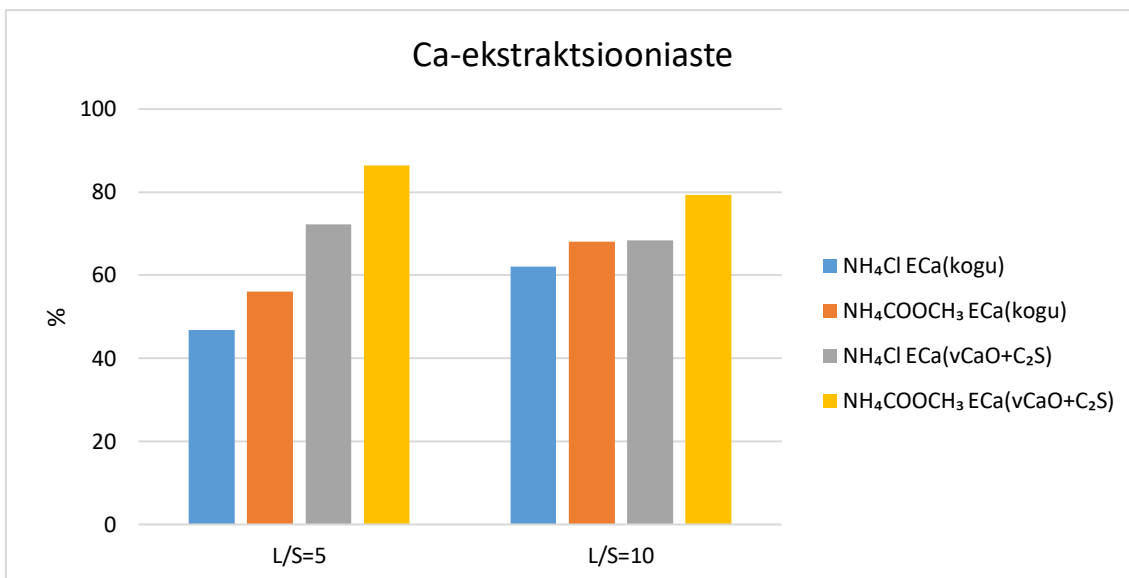
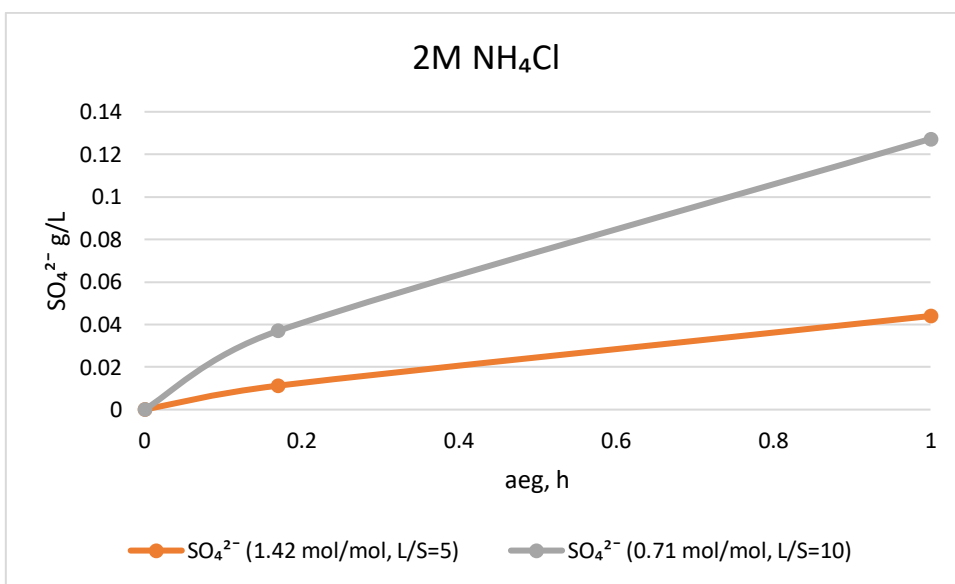
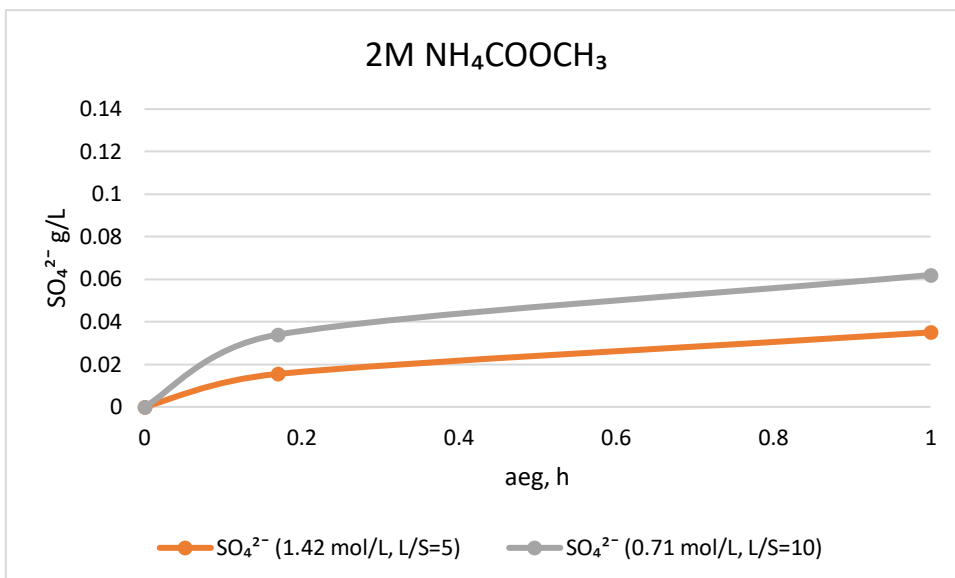


Diagramm 7 Ca-ekstraktsiooniaste erinevatel vedelik-tahke suhetel kasutatud 2 M solvendi puhul peale 1 tunnist leostumist.

Ka karboniseerimisastmed kinnitavad, et kangemate lahuste (L/S=5) puhul saavutatakse paremad tulemused (Diagramm 7).

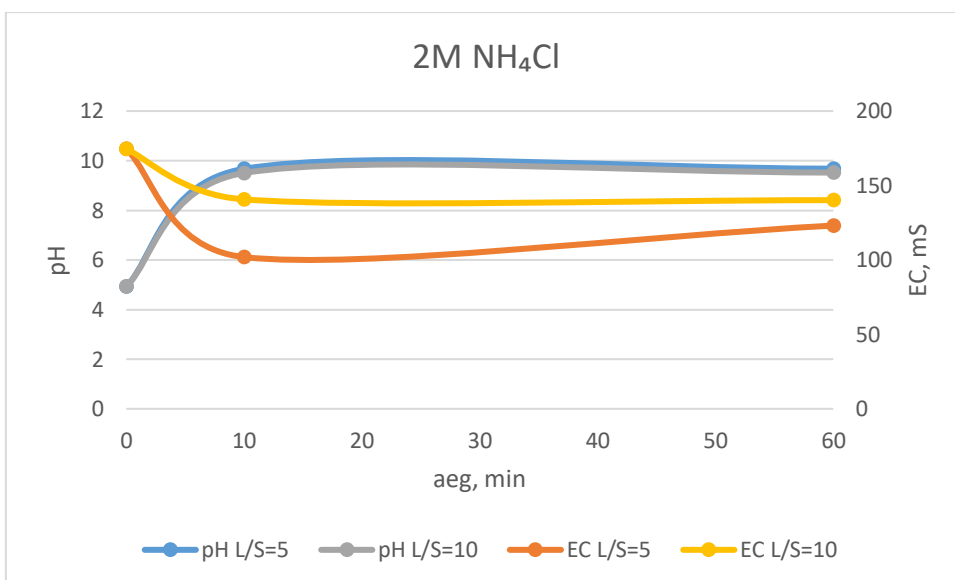


Graafik 13 L/S mõju SO₄²⁻ eraldusele erinevatel katsetatud aegadel 2 M NH₄Cl solvendi puhul.



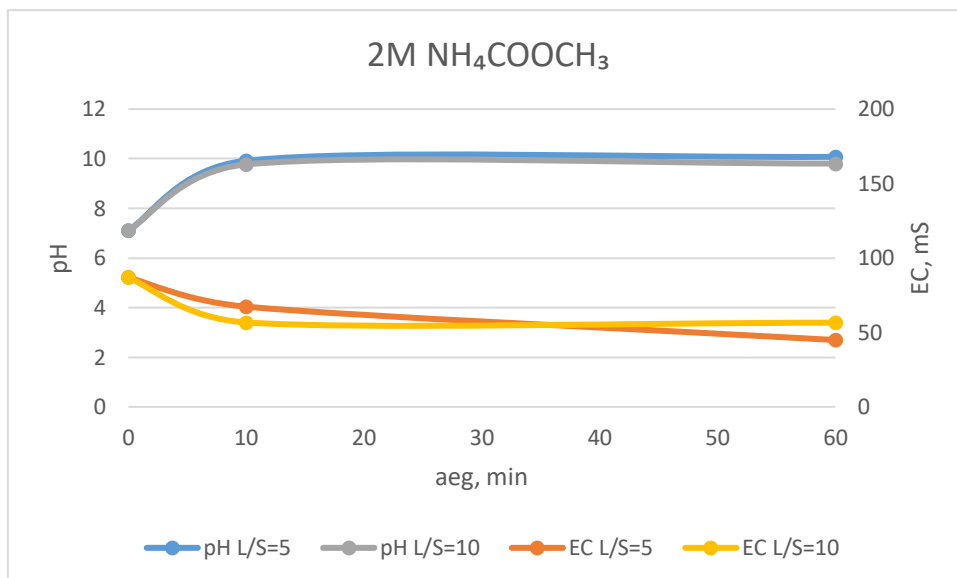
Graafik 14 L/S mõju SO₄²⁻ leostumisele erinevatel katsetatud aegadel 2 M NH₄COOCH₃ solvendi puhul.

SO₄²⁻ leostumisel on vastupidine tulemus, ehk kangema solvendi (L/S=5) puhul on lahuses vähem sulfaatioone. Ammooniumatsetaadi puhul on vedelik-tahke suhte mõju sulfaatide leostumisele väiksem, mis kinnitab jällegi eelnevaid järeldusi, et 2 M NH₄COOCH₃ lahusti kasutamine on mõtekaim. Samuti saab eelnevate graafikute (Graafikud 11-14) põhjal järeldada, et soositum on kasutada süsteemi vedelik-tahke suhtega 5.



Graafik 15 L/S mõju pH-le ja elektrijuhtivusele 2 M NH₄Cl solvendi puhul.

pH puhul vedelik-tahke suhe väga suurt rolli ei mängi. Elektrijuhtivus on aga suurem lahjema (L/S=10) lahuse juures (Graafik 15).



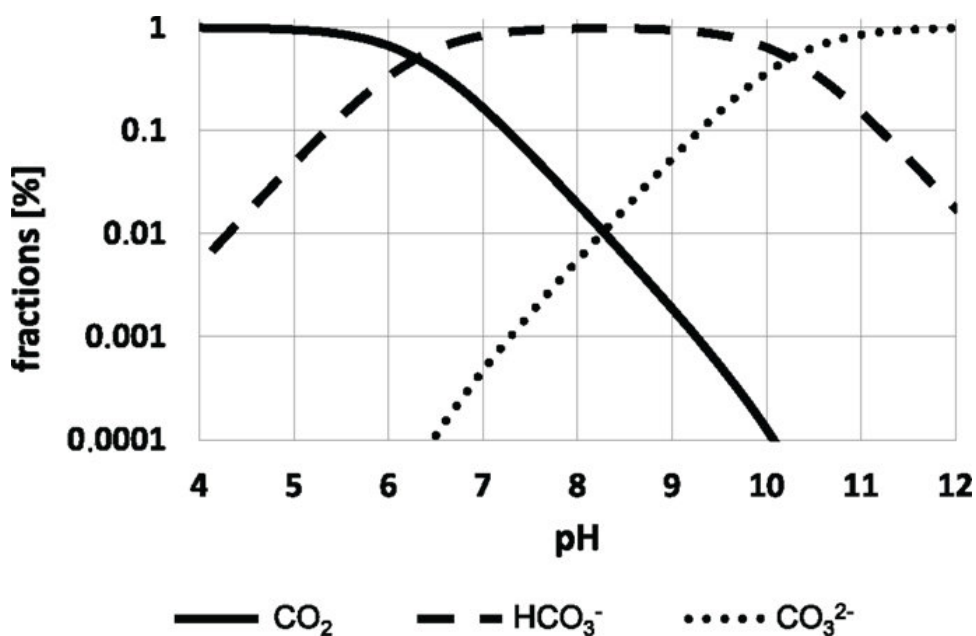
Graafik 16 L/S mõju pH-le ja elektrijuhtivusele 2 M NH₄COOCH₃ solvendi puhul.

Ammooniumatsetaadi korral ei olene vedelik-tahke suhtest pH ega elektrijuhtivuse väärtus (Graafik 16). Graafikud 15 ja 16 kinnitavad, et parema tulemuse annab L/S suhtega 5 süsteem.

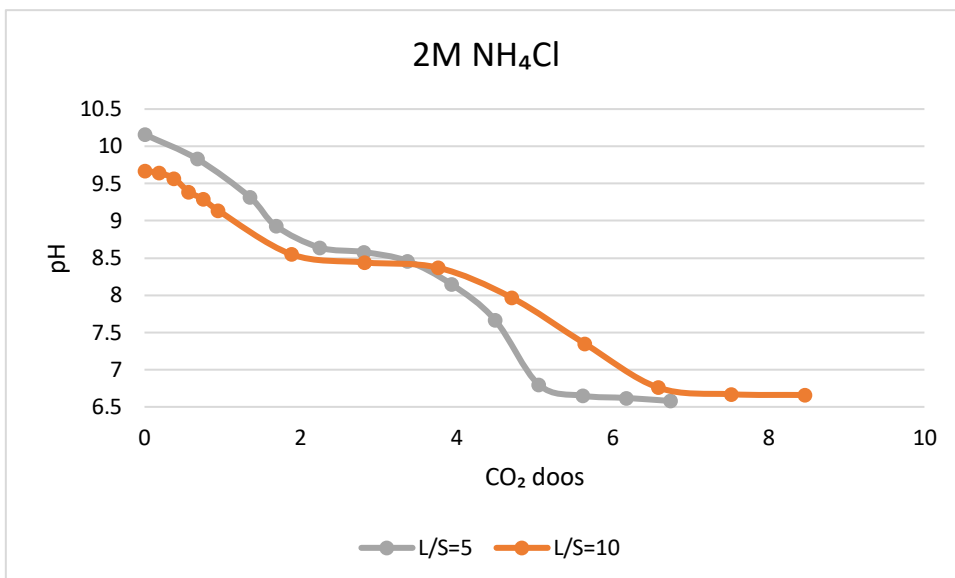
8. KARBONISEERIMISKATSEDE ELUAATIDEGA

2 M NH_4Cl ja 2 M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ solvendi puhul tehti 1 tunnine ekstraktsioonikatse vedelik-tahke suhtel 5. Peale seda sooritati 1 tunnine karboniseerimine, kus protsessi juhti gaasi 100 L/h (15% CO_2). Tulemuseks saadi PCC, mille peamine polüform oli vateriit. Ammooniumkloriidi puhul oli osakeste keskmine suurus 12,9 μm ja ammooniumatsetaadi puhul 3,37 μm .

Mõlema lahusti puhul oli pH peale kaltsiumiekstraktsiooni suurem kui 8, mis tähendab, et saadud lahused on sobilikud CO_2 absorptsiooniks. Madalama pH puhul lahustuks CaCO_3 karboniseerimise käigus lahusesse tagasi (Joonis 8).

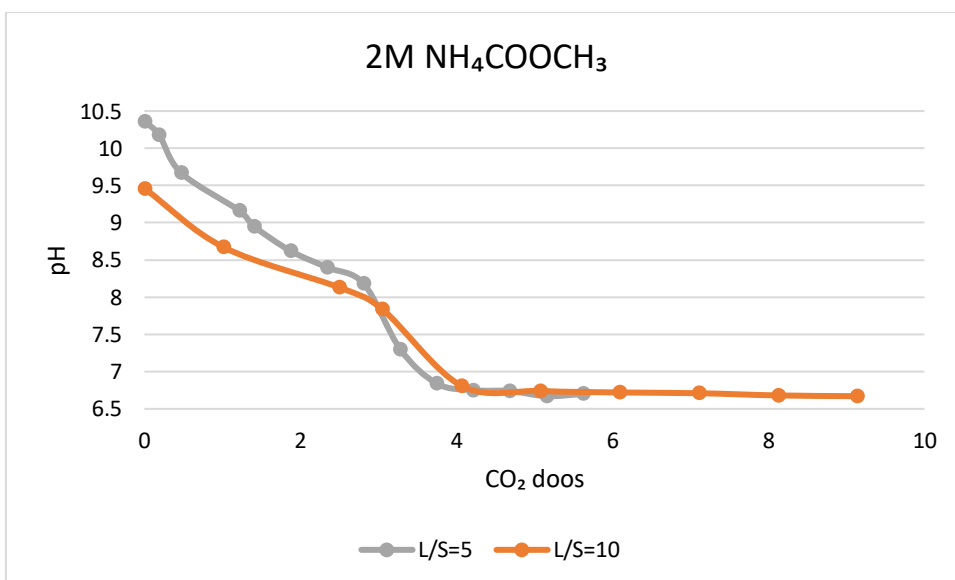


Joonis 8 Karbonaatioonide lahustumise mõju sõltuvus pH väärtusest [32].



Graafik 17 Karboniseerimiskatse 2 M NH₄Cl solvendiga kahel erineval vedelik-tahke suhtel.

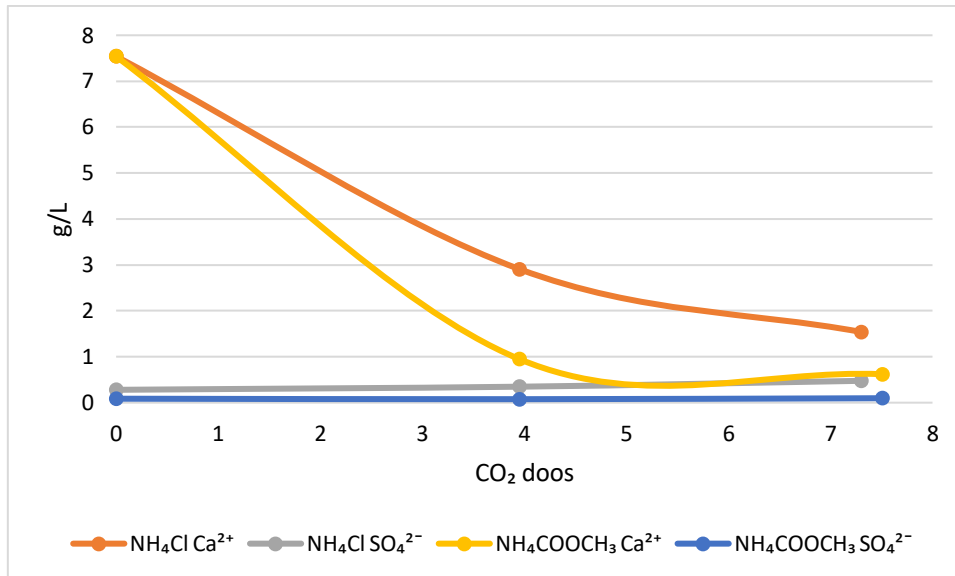
Karboniseerimise käigus CO₂-e lisamisel vähenes pH kuni saavutas stabiilse väärtuse 6,7 juures. Kängema lahuse puhul (L/S=5) kestis katse 45 min ja lahjema puhul 60 min (Graafik 17). Keskmine temperatuur katsete jooksul oli 23 °C. L/S=5 puhul täheldati CaCO₃ hägu juba 3 min jooksul, L/S=10 puhul oli see natuke aeglasem ja tekkis 7 minutil.



Graafik 18 Karboniseerimiskatse 2 M NH₄COOCH₃ solvendiga kahel erineval vedelik-tahke suhtel.

Ammooniumatsetaadi puhul stabiliseerus pH (7,8) kiiremini, kuid jäi kõrgemaks kui NH₄Cl puhul ning vedelik-tahke suhe ei mänginud suurt rolli (Graafik 18). CaCO₃ hägu tekkis mõlemal puhul 5 minuti juures.

Vabariigi valitsuse määruse „Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed” Lisa 1 kohaselt, peab heitvee pH enne suublasse juhtimist jääma vahemikku 6-9. Antud töös saavutati peale karboniseerimist pH vastavalt 6,7 ja 7,8, mis jääb nõutud piiridesse.



Graafik 19 Ca²⁺- ja SO₄²⁻-ioonide kontsentratsioonide muutumisdünaamika karboniseerimisprotsessi käigus.

Graafikult 19 on näha, et karboniseerimine vähendas Ca²⁺-ioonide kontsentratsiooni lahuses. NH₄COOCH₃ puhul oli sama koguse CO₂-e juures kaltsiumi kogus palju väiksem (0,95 g/L, NH₄CL korral 1,54 g/L). Samade parameetrite juures saavutati NH₄Cl süsteemis karboniseerimisaste 75% ja ammoniumatsetaadi puhul 66%. SO₄²⁻-ioonide kontsentratsioon oli mõlema lahusti puhul sarnane ega muutunud karboniseerimise käigus.

9. Ca²⁺-IOONIDE EKSTRAKTSIOON SOLVENDI RETSIRKULATSIOONI TINGIMUSTES

Lahuse pH ja EC jäid lahusti retsirkulatsioonil suhteliselt samaks (Diagramm 8 ja 9). Kõige suurem muutus oli näha vedelik-tahke suhtega 5 NH₄Cl lahusti puhul, kus kolmandal ekstraheerimisel tõusis pH ühe palli võrra.

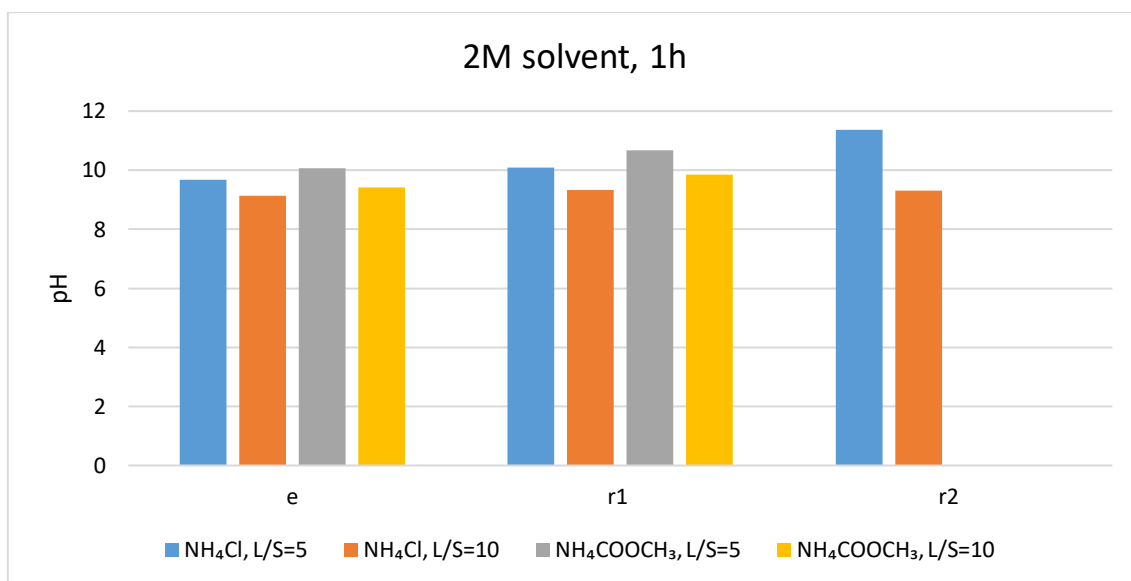


Diagramm 8 pH muutus 2 M lahustite mitmekordsel retsirkulatsioonil. e tähistab esmakordset ekstraktsiooni ning r1 ja r2 on vastavalt I ja II retsirkulatsioon.

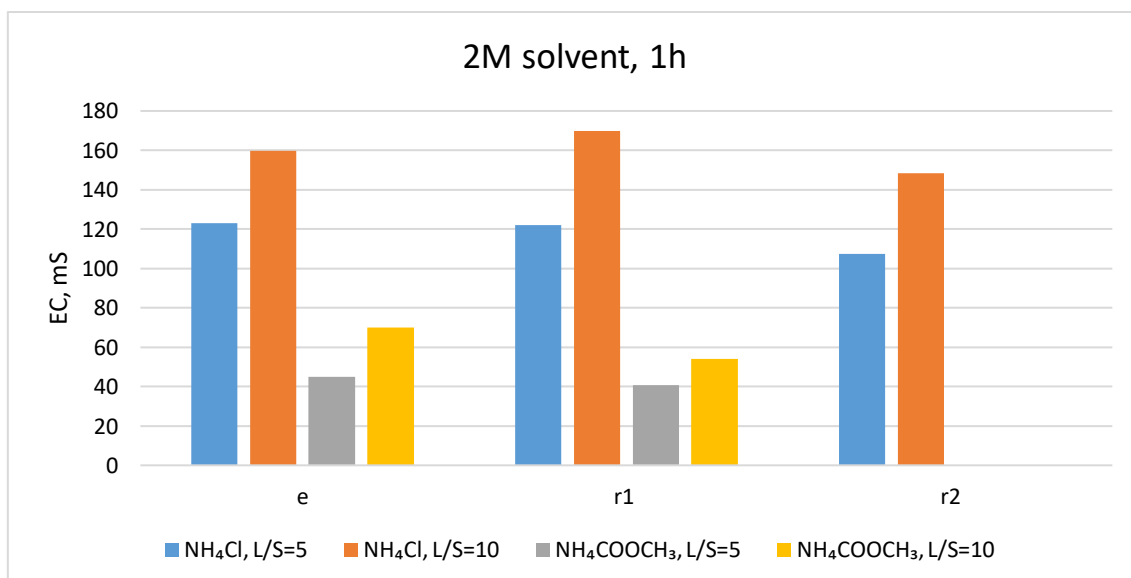


Diagramm 9 EC muutus 2 M lahustite mitmekordsel retsirkulatsioonil. e tähistab esmakordset ekstraktsiooni ning r1 ja r2 on vastavalt I ja II retsirkulatsioon.

9.1 Mõju Ca^{2+} -ioonide ekstraksioonile

Lahusti mitmekordne retsirkulatsioon kaltsiumi ekstraksiooni ei pidurda. Ühetunnise ekstraheerimise puhul ($L/S=5$) oli Ca^{2+} kontsentratsioon lahuses 26,5 g/L ning solvendi kahekordse retsirkulatsiooni järel 37,39 g/L. Samas tuleb märkida, et retsirkuleeriv lahus sisaldas samuti Ca^{2+} -ioone, mis näitab, et karboniseerimisprotsess vajab veel optimeerimist. Ca-ekstraksiooniaste ($\text{ECa}(\text{C}_2\text{S}+\text{vCaO})=70\text{-}80\%$) jäi mõlema lahusti puhul piiridesse ka 2-kordsel retsirkuleerimisel, kuid kui juba algne kaltsiumi kogus oli väike, siis on ka retsirkulatsiooni tõhusus väiksem (Diagramm 10 ja 11).

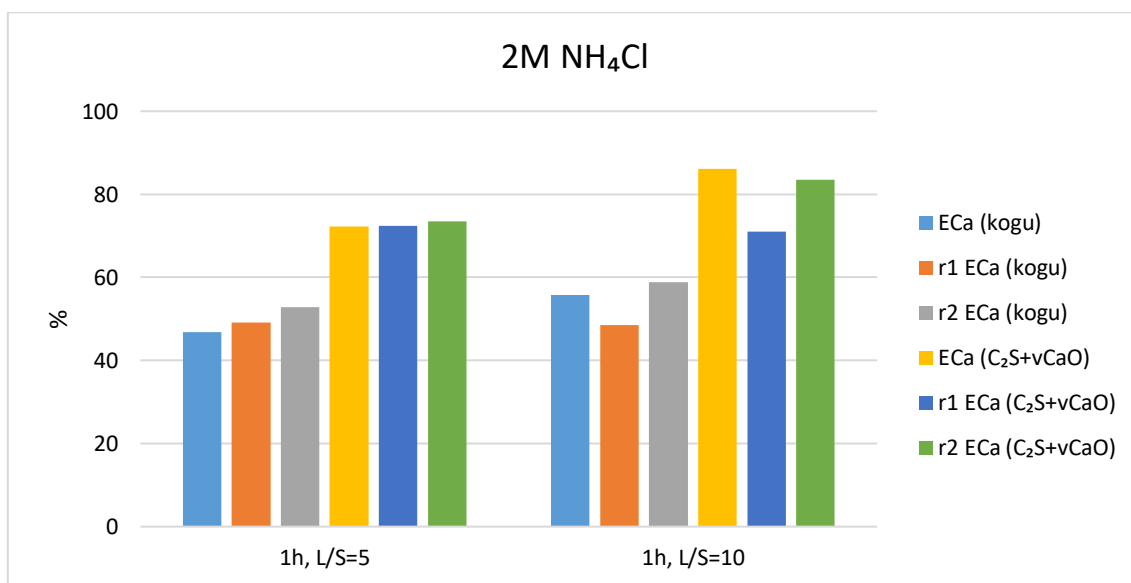


Diagramm 10 Retsirkulatsiooni mõju Ca-ekstraksioonile ja Ca-ekstraksiooniastmele 2 M NH_4Cl solvendi puhul. r1 ja r2 on vastavalt I ja II retsirkulatsioon.

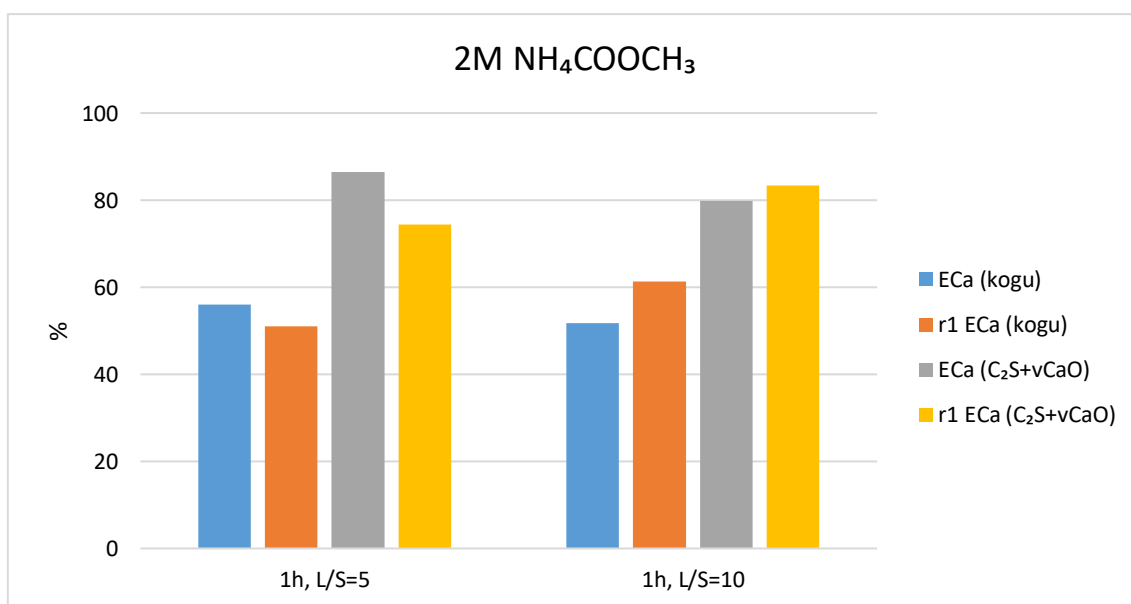


Diagramm 11 Retsirkulatsiooni mõju Ca-ekstraksioonile ja Ca-ekstraksiooniastmele 2 M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ solvendi puhul. r1 on I retsirkulatsioon.

9.2 Mõju SO_4^{2-} -ioonide leostumisele

Sulfaadi kogus lahuses on väike ning lahusti retsirkuleerimine selle kontsentratsiooni väga ei suurenda (Diagramm 12 ja 13). Kuigi lahusti $L/S=10$ puhul on näha et teisekordsel leostamisel see suureneb ning siis kolmandal korral jälle alaneb võib see olla tingitud sellest, et väiksema koguste korral on ionide kontsentratsiooni määramine raskem ning veaprotsent suurem. Samuti mängib rolli see, et väävel võib esineda lahuses mitte sulfaadi vaid sulfiiti vormis.

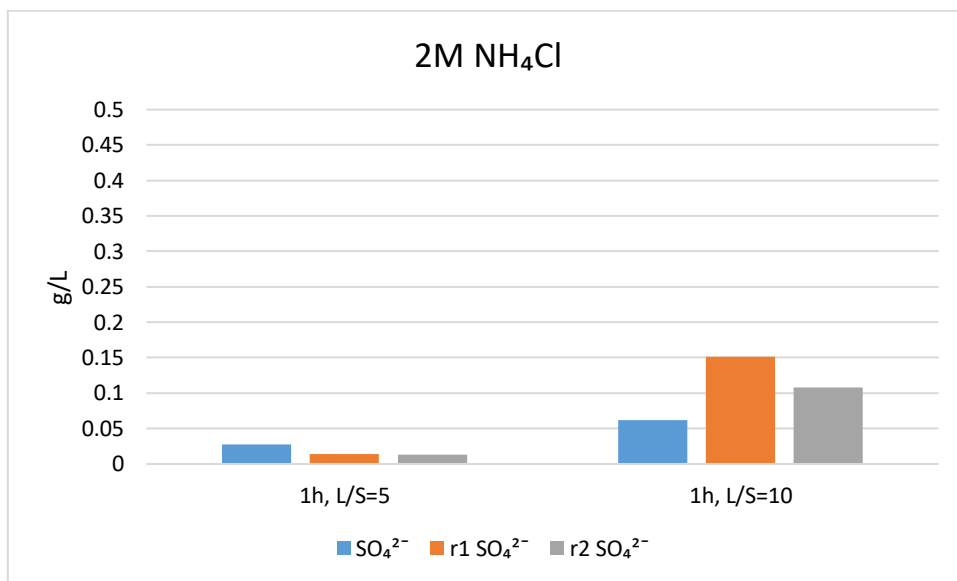


Diagramm 12 Retsirkulatsiooni mõju SO_4^{2-} -ioonide ekstraktsioonile 2 M NH_4Cl solvendi puhul. r1 ja r2 on vastavalt I ja II retsirkulatsioon.

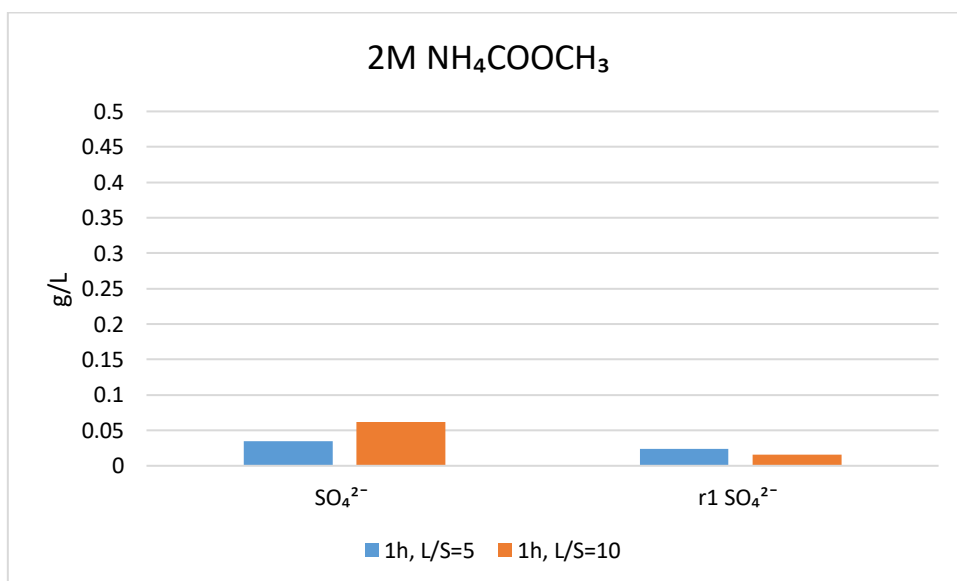


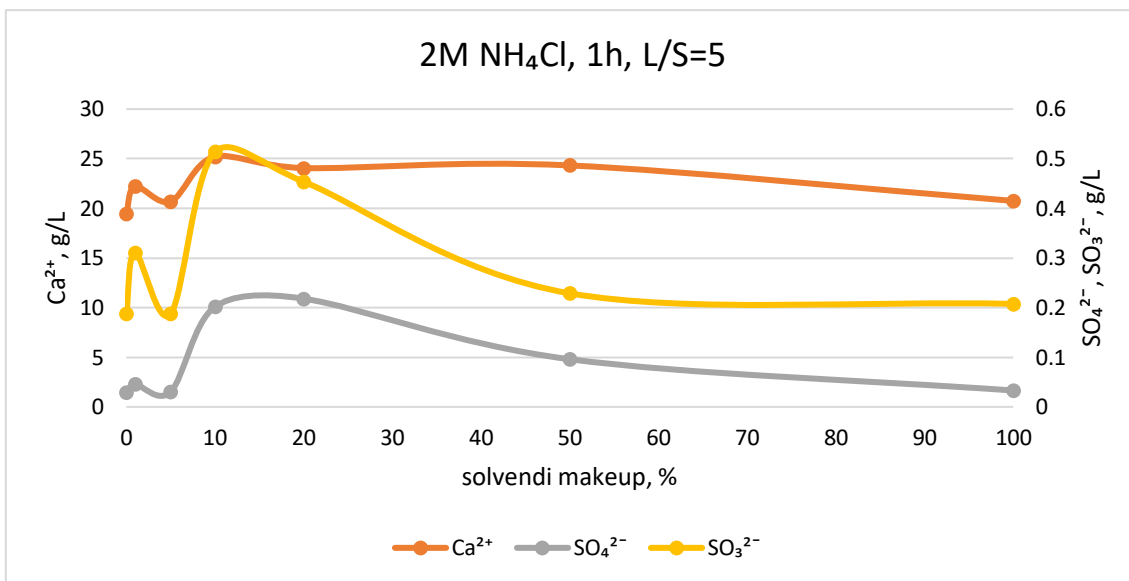
Diagramm 13 Retsirkulatsiooni mõju SO_4^{2-} -ioonide ekstraktsioonile 2 M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ solvendi puhul. r1 on I retsirkulatsioon.

9.3 Värske solventi lisamise mõju uurimine

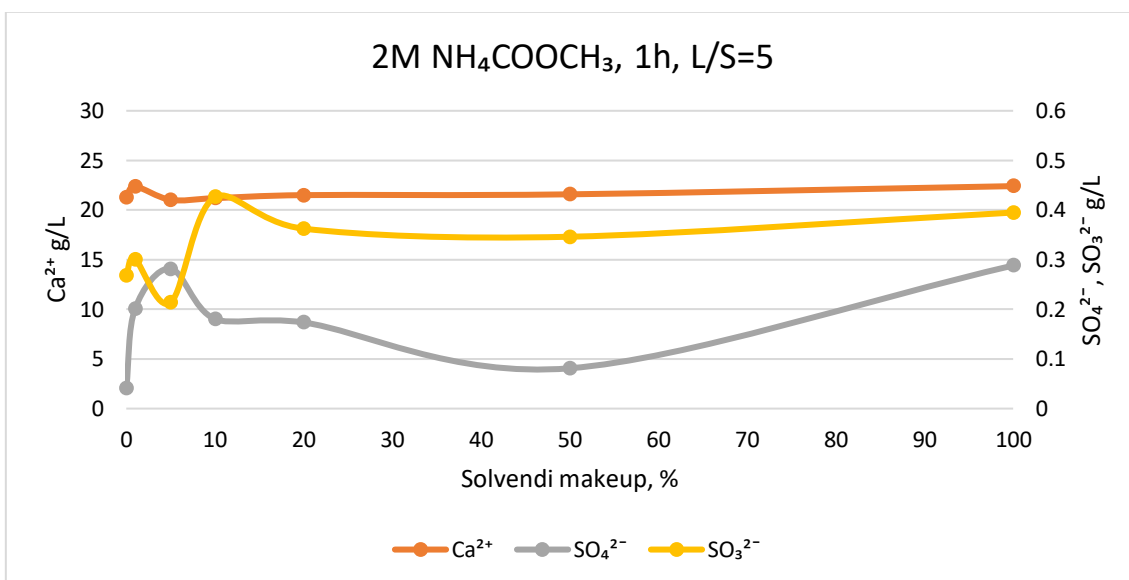
Selleks, et uurida ringlevas solvendis akumulerevate sulfaatioonide mõju kaltsiumi ekstraktioonile, viidi läbi katsed mudelsolventidega. Eelnevate katsete põhjal sisaldas ringluses olev solvent maksimaalselt 0,73 g/L SO_4^{2-} ioone. Lähtuvalt sellest valmistati algsolvendile 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lisamisel mudelsolvent, millele lisati 0-100% puhast solventi hindamaks värske solventi lisamise mõju (Tabel 6). 0%=1 g tähendab, et kaste sooritati sulfaatioone sisaldava mudelsolvendiga ja 100%=0 g tähendab, et katse sooritati puhta solvendiga.

Mudelsolvendi koostis					Puhta solventi lisamine ringlusse, %
Algsolvent	lisatud $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, g/L	SO_4^{2-} , g/L	pH	EC, mS	
2M NH_4Cl	1,00	0,730	4,6	177,6	0
2M NH_4Cl	0,99	0,723	4,7	199,3	1
2M NH_4Cl	0,95	0,694	4,7	197,4	5
2M NH_4Cl	0,90	0,657	5,5	196,4	10
2M NH_4Cl	0,80	0,584	4,7	196,2	20
2M NH_4Cl	0,50	0,365	4,8	196,5	50
2M NH_4Cl	0,00	0,000	4,7	198,0	100
2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$	1,00	0,730	6,7	96,9	0
2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$	0,99	0,723	7,0	97,1	1
2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$	0,95	0,694	7,0	96,4	5
2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$	0,90	0,657	7,0	96,0	10
2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$	0,80	0,584	7,0	95,2	20
2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$	0,50	0,365	6,9	94,2	50
2M $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$	0,00	0,000	6,8	89,3	100

Tabel 6 Värske solventi lisamise mõju mudelsolvendi koostisele

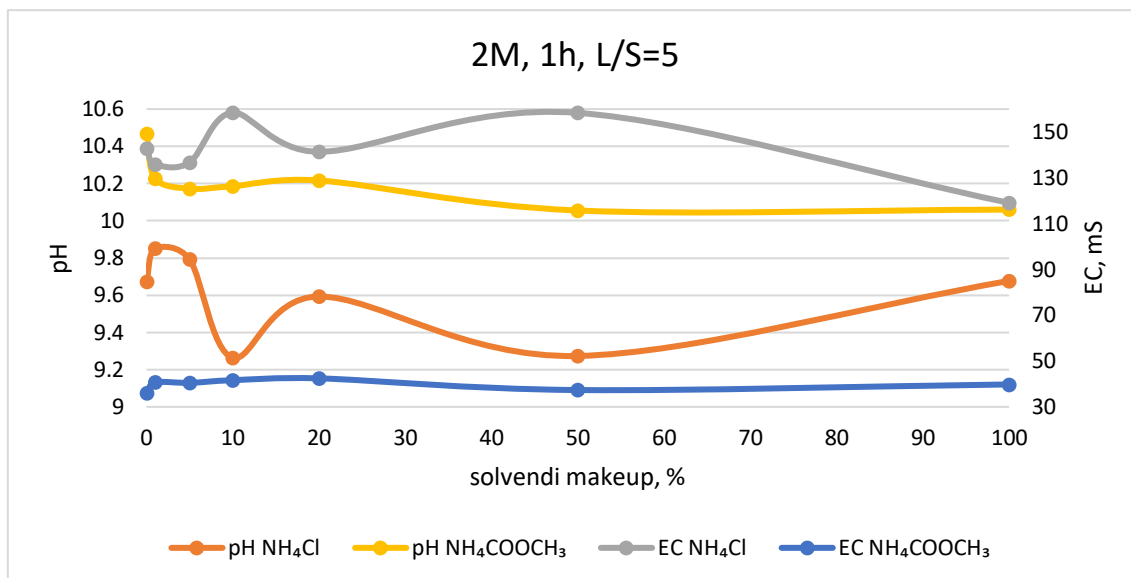


Graafik 20 Värske solvendi lisamise mõju ionide leostumisele 2 M NH₄Cl - tuhk mudelsüsteemis.



Graafik 21 Värske solvendi lisamise mõju ionide leostumisele 2 M NH₄COOCH₃ - tuhk mudelsüsteemis.

Ammooniumsulfaadi lisamine solventidele ei mõjuta märgatavalt Ca²⁺ ekstraktiooni põlevkivituhast. Lahustesse leostub nii SO₄²⁻ kui ka SO₃²⁻, aga sulfaatioone sisaldavate mudellahustite kasutamine ei suurenda siiski sulfaadi väljaleostust põlevkivituhast (Graafik 20 ja 21).



Graafik 22 Värske solventi lisamise mõju pH-le ja elektri juhtivusele süsteemis mudelsolvent - tuhk.

NH₄Cl puhul on nii pH kui ka EC tulemused natuke rohkem varieeruvad, kuid põhimõtteliselt võib öelda, et mõlema solventi korral ei mõjuta SO₄²⁻-ioonide sisaldus ringlevas solvendis pH ja elektri juhtivuse väärtusi märgatavalt (Graafik 22).

10. EKSTARKTSIOONIPROTSSESSI TAHKE JÄÄGI ISELOOMUSTUS

Ca-ekstraktsiooni tulemusena on põlevkivituhast on välja leostunud lubi ja kaltsiumhüdroksiid, aga ka enamus C₂S-larniidist (sisaldus on vähenenud 2,1-2,6%-ni). Erineva solvendi kasutamine faasikoostise puhul rolli ei mängi. Anhüdriidi (CaSO₄) kogus on leostumisjärgses tahkes jäägis vastavalt suurenenud, mis kinnitab, et sulfaadid jäävad peamiselt tahkesse faasi (Diagramm 14).

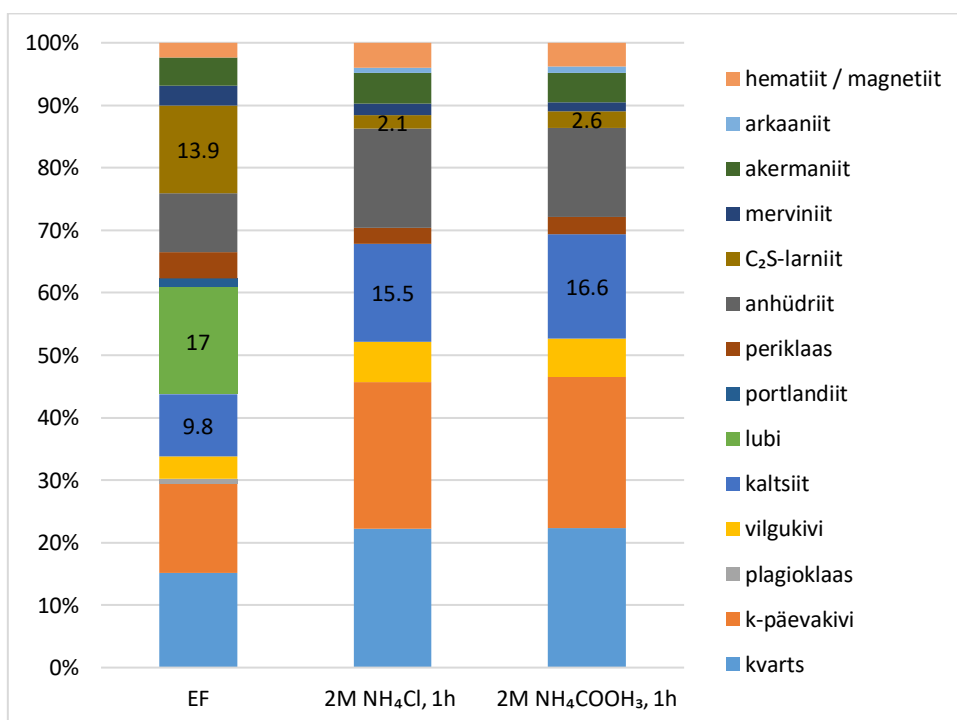


Diagramm 14 Auvere elektrifiltrituha ja ekstraktsioonijäägi faasikoostis (XRD).

Diagramm 15 näitab, et osa üldisest CaO-st jääb realiseerimata, sest kaltsium on seotud karbonaatidega ning antud tingimustel CaCO₃ ei lahustu. Samuti jäi ekstraktsioonijääkide koostisse anhüdriit.

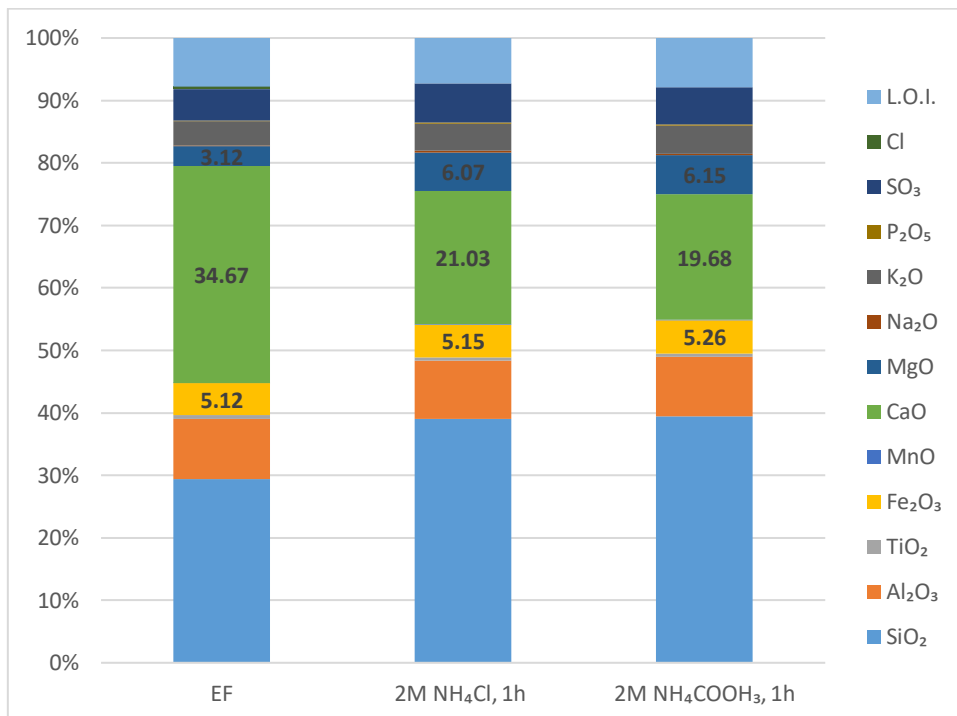
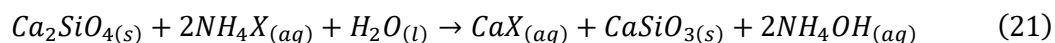
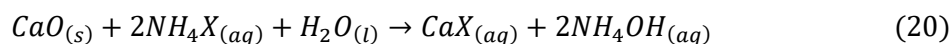


Diagramm 15 Auvere elektrifiltrituha ja ekstraktsioonijäägi keemiline koostis (XRF).

Reaktsioonid 20 ja 21 näitavad kuidas toimub lubja ja Ca-silikaatide reaktsioon ammooniumsolvendiga kaltsiumi ekstraktsioonil:



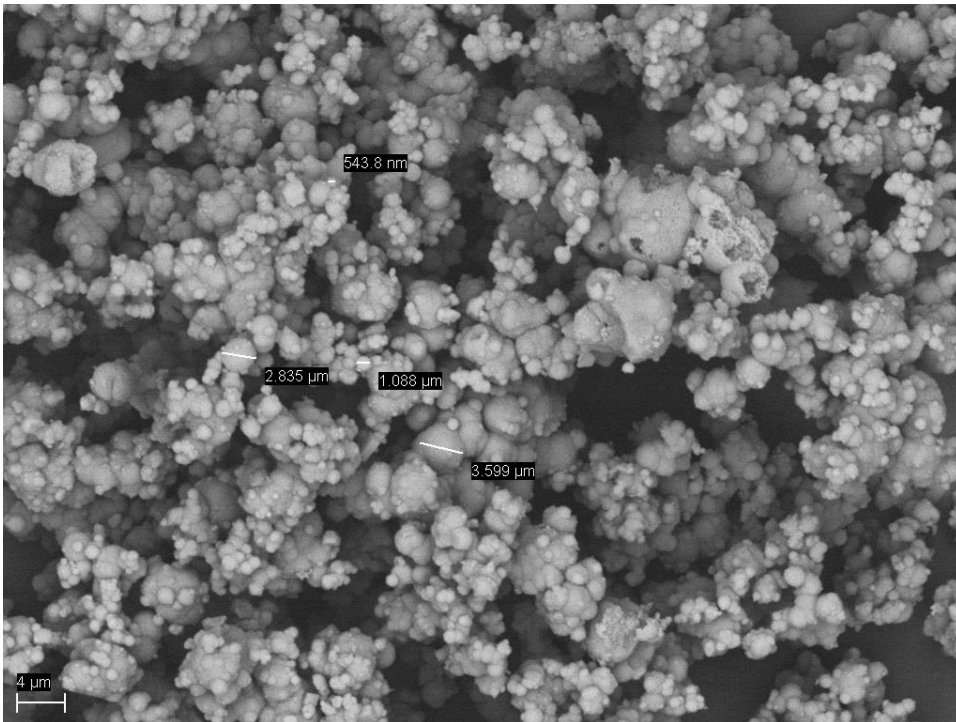
X tähistab valemities (20)-(21) CH₃COO- või Cl-ioone.

11. KATSETINGIMUSTE MÕJU PRODUKTI (PCC) KVALITEEDILE

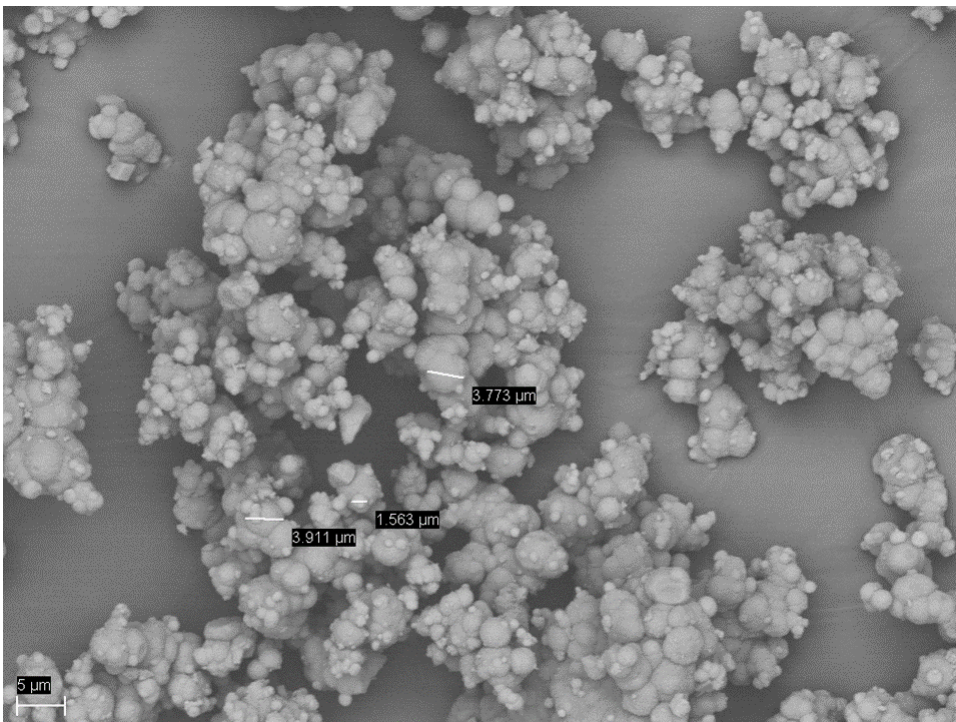
PCC ebapuhtuse suurimaks näitajaks on väävli (S) sisaldus, mis antud katsetingimustel jääb vahemikku 0,4-0,5%, olles natuke väiksem ammooniumkloriidi puhul. ICP tulemused näitavad, et antud tingimustel saavutatakse küllaltki heade puhtusnäitajatega produkt (Tabel 7).

ppm (miljondik)	2 M NH ₄ Cl, L/S=5	2 M NH ₄ COOCH ₃ , L/S=5
Li	0.51	0.28
B	42	19.2
Na	42.7	36.5
Mg	114.6	159.9
Al	4.1	2.3
S	4449	5031
K	136.6	33.1
Ca	>10000	>10000
Sc	0.09	0.08
Ti	0.24	0.16
V	4.76	3.09
Cr	1.96	1.22
Mn	0.48	0.23
Fe	12.7	3.8
Co	0.23	0.25
Ni	2.29	2.85
Cu	1.03	4.18
Zn	1.4	22.22
Ga	0.013	0.013
Ge	0.15	0.21
As	2.51	1.41
Se	0.18	0.14
Rb	0.47	0.05
Sr	77.6	76.1
Ba	11	10.7
Pb	0.16	0.07
Th	<0.01	<0.01
U	<0.01	<0.01

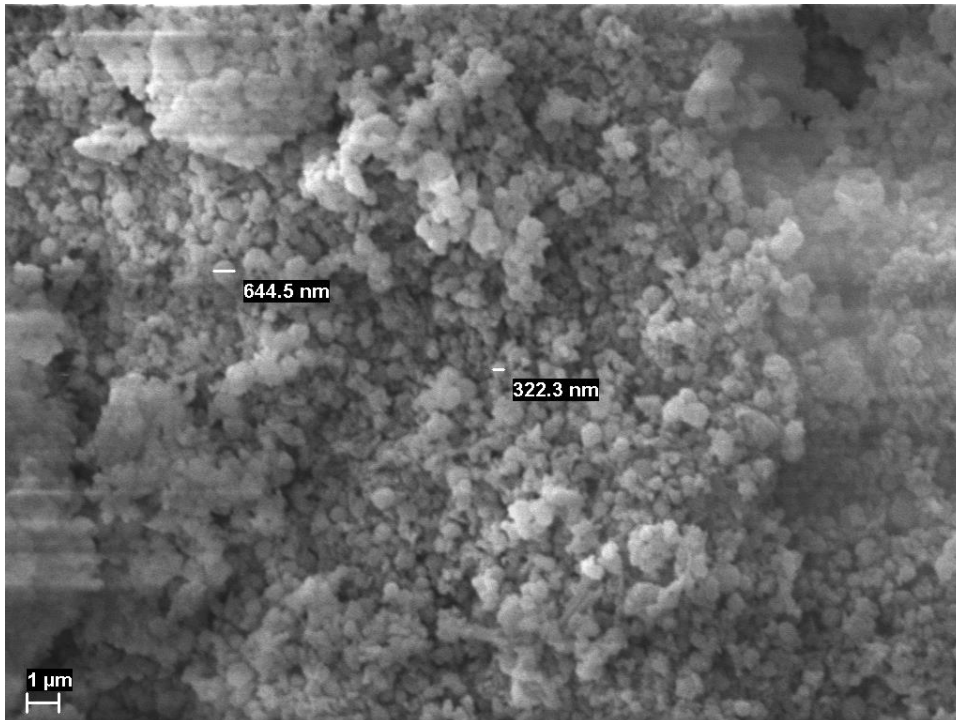
Tabel 7 Karboniseerimiskatsete käigus saadud PCC ICP-MS tulemused.



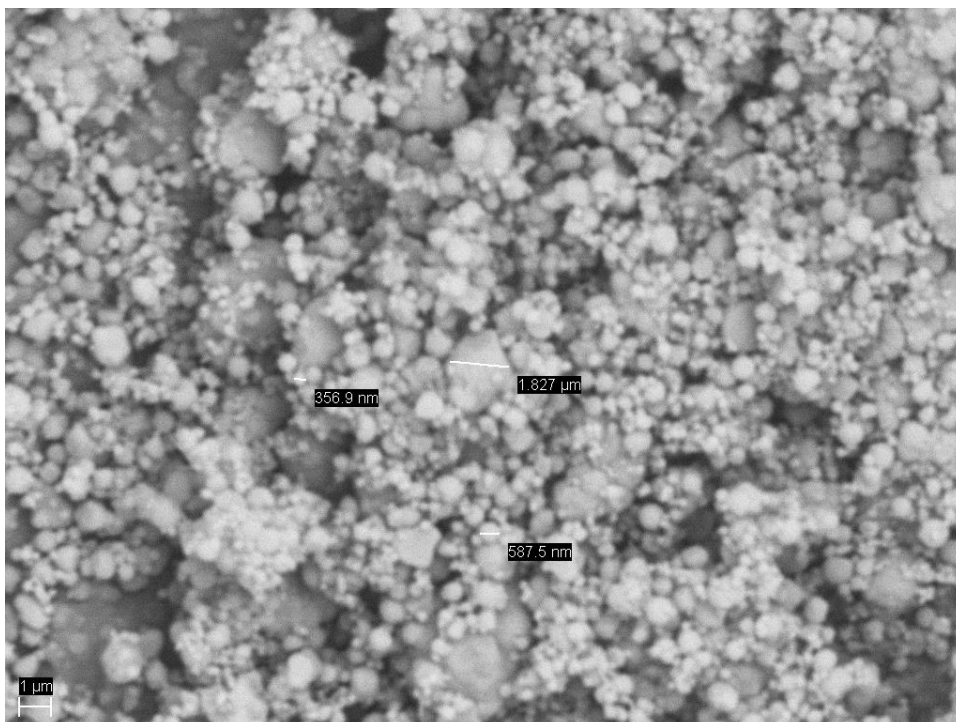
Joonis 9 Peale 45 min karboniseerimist (100 L/h: 15% CO₂) saadud PCC SEM pilt 2 M NH₄Cl lahusti puhul, L/S=5.



Joonis 10 Peale 1 h karboniseerimist (100 L/h: 15% CO₂) saadud PCC SEM pilt 2 M NH₄Cl lahusti puhul, L/S=10.

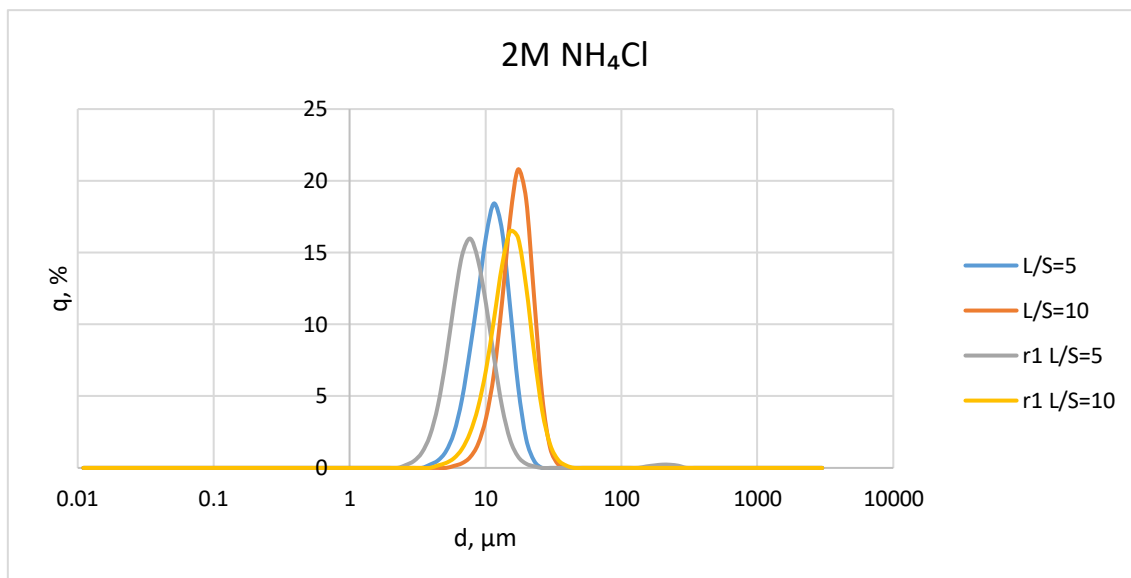


Joonis 11 Peale 45 min karboniseerimist (100 L/h: 15% CO₂) saadud PCC SEM pilt 2 M NH₄COOCH₃ lahusti puhul, L/S=5.

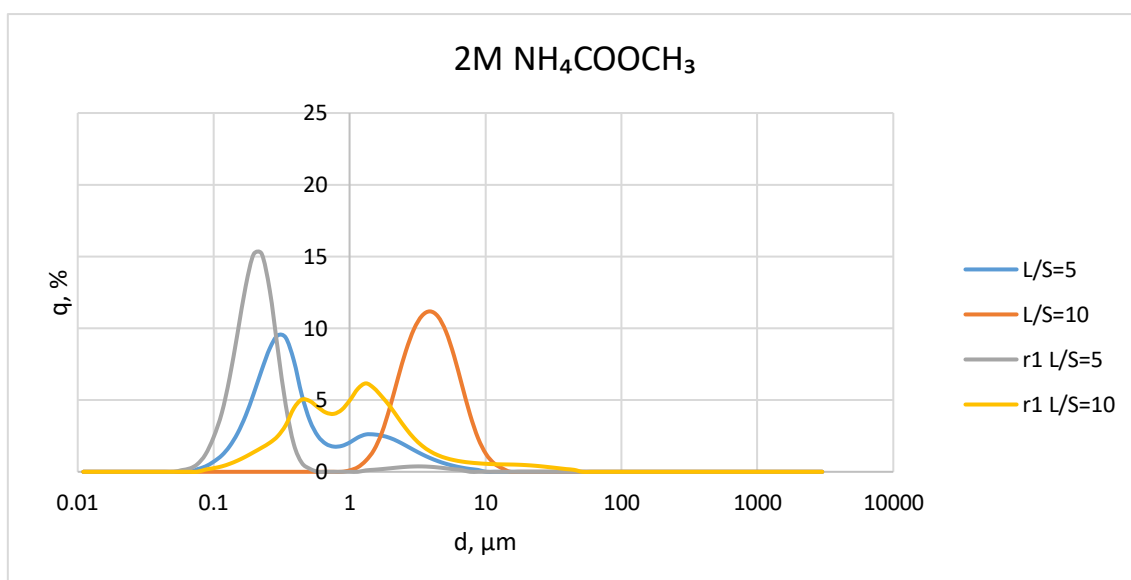


Joonis 12 Peale 1 h karboniseerimist (100 L/h: 15% CO₂) saadud PCC SEM pilt 2 M NH₄COOCH₃ lahusti puhul, L/S=10.

Katsete käigus saadud PCC peamine polüform oli vateriit (Joonis 9-12).



Graafik 23 PCC osakeste suurus 2 M NH₄Cl solvendi puhul. r1 on I retsirkulatsioon.



Graafik 24 PCC osakeste suurus 2 M NH₄COOCH₃ solvendi puhul. r1 on I retsirkulatsioon.

Graafikud 23 ja 24 näitavad, et ammooniumatsetaadi lahuse karboniseerimine andis palju väiksema osakestega PCC, mis on üks kvaliteedinäitaja. NH₄COOCH₃ puhul oli keskmine osakeste suurus 2,4 μm , NH₄Cl puhul 10,66 μm . Samuti on näha, et solvendi regenererimine ei avalda produkti osakeste suurusele mõju.

12. ARVUSTUSED MATERJALI KULU JA HEITMETE TEKKE HINDAMISEKS

Põlevkivituhkadest PCC tootmine on täiesti uus ja veel väljatöötlemisel olev protsess ning selle tõttu on majandushinnangu andmine keeruline.

Joonisel 13 on kujutatud protsessi lihtsustatud skeemi ning toodud arvutuste aluseks on võetud Auvere elektrijaamas 2019. aastal tekkinud põlevkivituha kogus. Ammooniumsoola kogus on arvatud uue 2 M solvendi valmistamise kohta, aga protsessi käigus on planeeritud solvendi regenereerimine, mis vähendab tunduvalt algmaterjali kulu. Tuha suspensiooni kogus on arvatud vedelik-tahke suhte 5 puhul. PCC saagis on hinnanguline ja arvatud hetkel laboris samadel parameetritel (solvendi molaarsus, vedelik-tahke suhe) sooritatud katsete põhjal.

KOKKUVÕTE

Põlevkivitööstus toob endaga kaasa suurel hulgal atmosfääriemissioonide ning tahkete mineraalsete jäätmete tekke. Hinnanguliselt on Eestis praeguseks (aasta 2020) toodetud ligikaudu 280 miljonit tonni tuhka, millest hetkel enamik ladustatakse endiselt tuhaväljadel. Põlevkivitööstusest pärinevad õhuemissioonid, eelkõige CO₂, mängivad suurt rolli globaalses kliimamuutuses. Järjest enam on vaja, eriti keskkonna säästmiseks, arendada uusi tehnoloogiaid, mis vähendavad CO₂-e emissioone ning leiavad kasutust põlevkivituhale ehk kaasavad tööstusjäätmeid ringlusse.

Antud töö raames uuriti põlevkivituhkade (eelkõige Auvere elektrijaama elektrifiltrituhka) sobivust kasutamiseks PCC tootmiseks 2-astmelises karboniseerimisprotsessis, milles kaltsium esmalt ekstraheeritakse ja saadud eluaat karboniseeritakse CO₂ sisaldava gaasisegu (elektrijaamade suitsugaasid) toimel. Protsess võimaldaks utiliseerida põlevkivituhka ning vähendada CO₂ emissioone. Katsed sooritati kahe erineva lahustiga ning uuriti katsetingimuste ning tuhas sisalduvate väevliühendite mõju Ca²⁺-ioonide ekstraktsiooniprotsessile, solventi regereeritavusele ning produkti kvaliteedile.

Uurimustöö näitas, et 10 minutiline viibeaeg on piisav Ca²⁺ ekstraheerimiseks põlevkivituhast, sealjuures solventi kontsentratsiooni suurendamine 0,4→2 M ja solvent-tuhk suhte vähendamine 50→5 viis Ca sisalduse kuni 32,5 g/L (E_{Ca}(max)=56-59%) ning vähendas samas väevliühendite leostumist kuni 0,012 g/L. Erinevate lahustite (NH₄COOCH₃, NH₄Cl) kasutamine näitas, et NH₄COOCH₃ puhul saavutati kõrgemad Ca²⁺ ionide sisaldused (süsteemis L/S=5 ja solventi kontsentratsioon 2 M vastavalt 32,54 ja 30,51 g/L) ja kõrgem ekstraktsiooniaste (E_{Ca}=59%) kui NH₄Cl puhul. Samuti oli SO₄²⁻-ioonide leostumine (vastavalt 0,016 ja 0,151 g/L) kuni 10 korda madalam kui NH₄Cl süsteemides. Ammooniumatsetaadi puhul esines väävel suuremas osas SO₃²⁻-ioonidena, jäädes siiski alla >1 g/L. Ca-rikka elulaadi pH ja elektrijuhtivus sõltuvad nii solventist, solvent-tuhk suhtest kui ka solventi kontsentratsioonist, süsteemis L/S=5 ja solventi kontsentratsioon 2 M oli mõlema solventi puhul oli pH<10 (vastavalt 9,81 ja 9,52), samas kui ammooniumatsetaadi puhul oli elektrijuhtivuseväärtus üle kahe korra väiksem (vastavalt 56,55 ja 140,15 mS).

Katsetati ka lahustite retsirkulatsiooni mõju Ca²⁺ ekstraheerimisele ja täheldati, et Ca-ekstraktsiooniaste ei langenud retsirkuleeriva solventi tingimustes, Ca²⁺-ioonide sisaldus lahuses varieerus 26,50 - 37,39 g/L. Erinevates kogustes (NH₄)₂SO₄ lisamine

mudelsolventide näitas, et süsteemis esinevad sulfaadid ei avalda Ca^{2+} ekstraktsioonile märgatavat mõju.

Tahke ekstraktsioonijäägi faasikoostise analüüs näitas, et kasutati ära peaaegu kogu vabalubi, portlandiit ja C_2S -larniit. Kaltsiit ja anhüdriit jäid aga algse tuha faasikoostisesse.

Kaltsiumirikka lahuse karboniseerimise tulemusena saadi produktiks sadestatud kaltsium karbonaat (PCC) peamiselt vateriidina. Osakeste suurusel avaldas mõju nii solvendi valik, kontsentratsioon kui ka solvendi ja tuha suhe. $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ -e süsteemide (S/L=5, 2 M solvent) puhul oli osakeste suurus oluliselt väiksem (vastavalt 2,4 ja 13,5 μm). Solvendi retsirkulatsioon osakeste suurst ei mõjutanud.

Antud töö tulemused on sisendiks järgnevateks uuringuteks, mis keskenduvad Ca-ekstraktsiooni ja karboniseerimisprotsessi edasisele optimeerimisele ning kineetika uurimisele.

SUMMARY

The oil shale industry leads to a large number of atmospheric emissions and generation of solid mineral waste. It is estimated that approximately 280 million tons of ash has been produced in Estonia (2020), most of which is currently stored in ash fields. Atmospheric emissions from the oil shale industry, in particular CO₂, play a major role in global climate change. There is an increasing need, especially to save the environment, to develop new technologies that reduce CO₂ emissions and find use for oil shale ash with that involving industrial waste in recycling.

In this thesis, the suitability of oil shale ash (especially Auvere power plant fly ash) for PCC production in a 2-stage carbonization process was investigated, in which calcium is first extracted and the resulting eluate is carbonated with a gas mixture containing CO₂ (power plant flue gases). The process would make it possible to utilize oil shale ash and reduce CO₂ emissions. The experiments were done with two different solvents and the effects of the experimental conditions and the sulfur compounds contained in the ash on the Ca²⁺-ions extraction process, solvent regeneration and product quality were studied.

The research showed that a residence time of 10 minutes is sufficient for the extraction of Ca²⁺ from oil shale ash. Increasing the solvent concentration 0.4→2 M and reducing the solvent-ash ratio 50→5 increased the Ca content up to 32.5 g/L ($E_{Ca(max)}=56-59\%$) while reducing leaching of sulfur compounds to 0.012 g/L. The use of different solvents (NH₄COOCH₃, NH₄Cl) showed that for NH₄COOCH₃ higher concentrations of Ca²⁺-ions (in the system L/S=5 and solvent concentration of 2 M, respectively 32,54 and 30,51 g/L) and higher extraction rate ($E_{Ca}=59\%$) were achieved. Also leaching of SO₄²⁻-ions (respectively 0,016 and 0,151 g/L) was up to 10 times lower than using NH₄Cl systems. In the case of ammonium acetate, most of the sulfur was in the form of SO₃²⁻-ions, but still remained below >1 g/L. The pH and electrical conductivity of the Ca-rich eluate depend on the solvent, solvent-ash ratio and solvent concentration, in the L/S=5 system and the solvent concentration of 2 M was pH<10 for both solvents (respectively 9,81 and 9,52). For ammonium acetate the electrical conductivity was more than two times lower (respectively 56,55 and 140,15 mS).

The effect of solvent recirculation on Ca²⁺ extraction was also tested and it was observed that the degree of Ca-extraction did not decrease under the conditions of the recirculating solvent, the content of Ca²⁺-ions in the solution varied from 26.50 to

37,39 g/L. Adding different amounts of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to the model solvents showed that the sulphates present in the system did not have a significant effect on Ca^{2+} extraction.

Phase composition analysis of the solid extraction residue showed that almost all of the free lime, portlandite and C_2S -larnite were used. However, calcite and anhydrite remained in the phase composition of the initial ash.

Carbonization of the calcium-rich solution produced precipitated calcium carbonate (PCC) mainly as vaterite. The particle size was influenced by the choice and concentration of the solvent as well as the solvent to ash ratio. For $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ systems (S/L =5, 2 M solvent), the particle size was significantly smaller (respectively 2,4 and 13,5 μm). Solvent recirculation did not affect particle size.

The results of this work are an input for subsequent studies focusing on further optimization of the Ca-extraction and carbonization process and the study of kinetics.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Ots, A. *Estonian oil shale properties and utilization in power plants*. Energetika, 2007, 53, 2, 8–18
2. Eesti põlevkivitööstuse aastaraamat 2018. https://www.energia.ee/-/doc/8457332/ettevottest/investorile/pdf/Polevkivi_aastaraamat_2019_est.pdf
3. Kuusik, R., Uibu, M., Kirsimäe, K., Mõtlep, R., Meriste, T. *Open-air Deposition of Estonian oil shale ash: formation, state of art, problems and prospects for the abatement of environmental impact*. Oil Shale, 2012, 29(4), 376-403.
4. Kliimamuutused.ee. Põlevkivi. Vaadatud: 24.05.2020. <https://www.kliimamuutused.ee/kliimamuutuste-kkk/fossiilsed-kutused/polevkivi>
5. Velts, O. (2011). *Oil Shale Ash as a Source of Calcium for Calcium Carbonate: Process Feasibility, Mechanism and Modeling*. Doktoritöö. Tallinna Tehnikaülikool, Keemia - ja materjalitehnoloogia teaduskond.
6. Väli, E. Valgma, I. Reinsalu, E. *Usage of Estonian Oil Shale*. Oil Shale, 2008, 25, 2, 101–114
7. Eesti Energia. Kaevandamine. Vaadatud: 24.05.2020. <https://www.energia.ee/et/ettevottest/tehnoloogia/kaevandamine>
8. Keskkonnaministeerium. (2006). *Erinevate Kaevandamistehnoloogiate Võimalused ja Piirangud*.
9. Keskkonnaministeerium. (2015). *Põlevkivi Kasutamise Riiklik Arengukava 2016-2030*.
10. Põlevkivituhkade Ohtlikkuse Uuring, Aruanne, 2019, Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituut ja Tartu Ülikooli Geoloogia osakond, vaadatud 24.05.2020 https://www.envir.ee/sites/default/files/tuhaohtlikkus_aruanne.pdf
11. Uibu, M., Velts, O., Kuusik, R. *Developments in CO₂ mineral carbonation of oil shale ash*. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174, 209-214.
12. Eesti Energia. Põlevkivituhk. Vaadatud: 24.05.2020. <https://www.energia.ee/et/ari/toostuslahendused/tuhk>
13. Uibu, M. (2008). *Abatement of CO₂ emissions in Estonian oil shale-based power production*. Doktoritöö. Tallinna Tehnikaülikool, Keemia - ja materjalitehnoloogia teaduskond.
14. CO₂ and Ocean Acidification: Causes, Impacts, Solutions. (2019). <https://www.ucsusa.org/resources/co2-and-ocean-acidification>
15. Brendow, K. *Global Oil Shale Issues and Perspectives*. Oil Shale, 2003, 1, 81-92.
16. Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N., Hultink, E. *The Circular Economy e A new sustainability paradigm?* Journal of Cleaner Production, 2017, 143, 757-768.

17. Korhonen, J., Honkasalo, A., Seppälä, J. *Circular Economy: The Concept and its Limitations*. *Ecological Economics*, 2018, 143, 37-46.
18. Benson, S., Orr, F. (2008). *Carbon Dioxide Capture and Storage*.
19. Bobicki, E., Liu, Q., Xu, Z., Zeng, H. *Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38, 302-320
20. Said, A. (2017). *CO₂ sequestration by steelmaking slags for the production of precipitated calcium carbonate*. Doktoritöö. Aalto University, Mehaanika teaduskond.
21. Aalto University. *Success story on mineral carbonation of CO₂*. <https://www.openaccessgovernment.org/wp-content/uploads/2014/11/Aalto-ebook-web.pdf>
22. Zappa, W. (2014). *Pilot-scale Experimental Work on the Production of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) from Steel Slag for CO₂ Fixation*. Magistratöö. Aalto University, Energiatehnoloogia teaduskond.
23. Mattila, H. (2014). *Utilization of steelmaking waste materials for production of calcium carbonate (CaCO₃)*. Doktoritöö. Åbo Akademi University, Keemiatehnika osakond.
24. Mattila, H., Zevenhoven, R. *Design of a Continuous Process Setup for Precipitated Calcium Carbonate Production from Steel Converter Slag*. *ChemSusChem*, 2014, 7, 903-913.
25. X-ray Powder Diffraction (XRD). Vaadatud: 24.05.2020. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
26. X-Ray Fluorescence (XRF). Vaadatud: 24.05.2020. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html
27. Tartu Ülikool geoloogia osakond. Geoloogia tuumiklabor. Vaadatud: 24.05.2020. <https://www.geoloogia.ut.ee/et/laboridteenused/geokeemia-tuumiklabor>
28. Scanning Electron Microscopy (SEM). Vaadatud: 24.05.2020. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
29. Reispere, H. Vaba lubja määramise meetoodika põlevkivituhas. *TPI toimetised*, 1966, 245, 73-76.
30. HORIBA Partica LA-960. Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer. Vaadatud: 24.05.2020. https://www.horiba.com/en_en/products/detail/action/show/Product/partica-la-960-991/

31. BET. Vaadatud: 24.05.2020. <https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/>
32. Uibu, M., Velts, O., Trikkel, A., Kuusik, R. *Reduction of CO₂ emissions by carbonation of alkaline wastewater*. Monitoring and Management of Air Pollution. 2008, 22-24.

13. LISAD 1 KATSEPLAAN

MATERIAL	solvent	m, g	V, L	S/L, (g/L)	L/S (m/m)	M	mol	ae, g/h	Ca ²⁺ , g/L	Mg ²⁺ , g/L	Fe ³⁺ , g/L	SO ₄ ²⁻ , g/L	SiO ₂ , g/L	Si, g/L	pH	EC, mS	ECa, %	EF, %	ES O ₄ , %	solventi doos	ECa(vCaO+C ₂ S)	ECa(koogu)
EF	NH ₄ Cl	5	0.05	100	10	2	0.1	1	15.145	0.085	0	0.1273	0.00675	0.003173	9.52	140.8	54.28	0	3.47	1.41	68.33	62.1163
EF	NH ₄ CO ₃	5	0.05	100	10	2	0.1	1	17.09	0.085	0	0.0765	0.00034	0.000157	9.81	56.5	59.54	0	2.08	1.41	79.33	68.1341