

**TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO**  
KEEMIA-JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND  
KEEMIASTEHNIKA INSTITUUT

**SADESTATUD KALTSIUMKARBONAADI SAAMINE DESINTEGRAATOR SEADMES  
PÕLEVKIVITUHA BAASIL**

Magistritöö

Hanno Koha

Juhendaja:

Olga Velts,

Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium, teadur

Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia õppekava KAKM02/09

2014

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikaadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....

Hanno Koha

# Sisukord

Sissejuhatus .....	4
1 Kirjanduse ülevaade .....	5
1.1 CO <sub>2</sub> emissioonid maailma energeetikas .....	5
1.1.1 Energiapõhiste emissioonide suurenev tähtsus .....	5
1.1.2 Hiljutised CO <sub>2</sub> emissiooni trendid.....	7
1.1.3 CO <sub>2</sub> emissioonid Eesti energeetikas .....	11
1.2 Keskkonnakaitse probleemid põlevkivienergeetikas .....	12
1.2.1 Tuha mõju keskkonnale .....	13
1.2.2 Mõju hüdroloogiale ja põhjaveele .....	13
1.2.3 Õhu saasteainete teke ja emissioon .....	14
1.2.4 Mõju maapinnale.....	16
1.3 Leeliseliste jäätmete taaskasutus CO <sub>2</sub> emissioonide piiramisel .....	16
1.3.1 Looduslik karboniseerimine .....	16
1.3.2 Looduslike mineraalide ja tööstusjäätmete aktiveeritud karboniseerimine.....	17
1.3.3 Aktiveeritud karboniseerimisreaktsiooni alused .....	20
1.4 Sadestatud kaltsiumkarbonaadi (SKK) valmistamistehnoloogiad ja kasutusala .....	25
1.4.1 SKK valmistamistehnoloogia.....	26
1.4.2 SKK paberitööstuses .....	27
1.4.3 SKK plastitööstuses.....	28
1.5 Põlevkivituhk ja tuha leostusvesi SKK toormena .....	28
2 Eksperimentaalne osa.....	30
2.1 Ülesande püstitus.....	30
2.2 Katsetoodika, aparatuur.....	31
2.2.1 Tuha vesilahuse valmistamine ja iseloomustus .....	31
2.2.2 Tuha leostusvee karboniseerimine desintegraator reaktoris.....	31
2.2.3 Analüüsimeetodid.....	32
2.3 SKK proovide valmistamisprotsessi eksperimentaalne uurimine .....	35
2.3.1 Protsessi tingimuste ülevaade.....	35
2.3.2 Katsete põhitulemused ja järeldused .....	35
Kokkuvõte .....	42
Summary .....	43
Kasutatud kirjandus.....	44

## Sissejuhatus

Olukorras, kus nõudlus energia järele suureneb, kasutatatakse üha enam fossiilseid kütuseid, et tagada energiavajaduse rahuldamine. Sellega kaasneb süsihappegaasi (CO<sub>2</sub>) emissioonide suurenemine, mis on ohuks keskkonnale. Eesti riigis põhineb suur osa elektrienergia tootmisest (üle 90%) madala kütteväärtusega fossiilsel kütusel – põlevkivil. Samuti toob põlevkivienergeetika endaga kaasa veel ühe tõsise probleemi, milleks on põlevkivi põletamisel tekivad suured aluselise heittuha kogused.

Käesoleval ajal tehakse pingutusi vähendamaks CO<sub>2</sub> emissioonidest tulenevaid probleeme. Lisaks põletamistehnoloogiate täiustamisele ja alternatiivkütustele üleminekule, on üheks võimaluseks ka kasvuhoonegaasi CO<sub>2</sub> mineraalne sidumine termodünaamiliselt stabiilse ühendina vahetult selle tekkekohas, kasutades samas paigas olevaid leeliselisi jäätmeid (elektrijaamade tuhad, raua- ja terasetootmise räbud jms). Eesti riigi kontekstis uuritakse just Ca-rikast põlevkivituhka kui sobivat jäädet selleks protsessiks. CO<sub>2</sub> mineraliseerimise eeliseks ei ole ainult CO<sub>2</sub> emissioonide vähendamine, vaid ka tahketele jäätmetele uue kasutusviisi leidmine, näiteks sadestatud kaltsiumkarbonaadi (SKK) toormena. SKK on laialt kasutusel täite- ja pindamiseainena kummi-, plasti- ja paberitööstuses. Teda toodetakse tavaliselt looduslikust lubjakivist. Protsess on mitmeastmeline, suure energiatarbega ning kasutab toormena kallist kvaliteetset looduslikku lubjakivi. Nimetatud asjaolude tõttu on viimasel aastakümnel järsult suurenenud huvi alternatiivsete toormeallikate ning protsessi lahenduste vastu.

Käesolev magistritöö tutvustab põlevkivienergeetika näitel uut suunda tahkete jäätmete taaskasutamises SKK tootmiseks. Töö põhiülesandeks oli eksperimentaalselt uurida tuha kaudset märgkarboniseerimise protsessi desintegraator-reaktoris, peaesmärgiga iseloomustada CO<sub>2</sub> mineraliseerimise protsessis saadud CaCO<sub>3</sub> omadusi.

Seejuures sooviksin avaldada suurimat ja siirast tänu oma juhendajale Olga Velts'ile ning Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumile lõputöö tegemise võimaldamise eest.

# 1 Kirjanduse ülevaade

Käesolevas magistritöös on esitatud ülevaade üha suurenevatest süsihappegaasi emissioonidest, mis on käesolevaks hetkeks üheks suurimaks keskkonnavalaseks probleemiks maailma energeetikas. Sealhulgas on lähemalt kirjeldatud olukorda Eesti põlevkivienergeetikas ja sellega kaasnevatest probleemidest.

Üha enam on hakatud tegelema CO<sub>2</sub> emissioonide piiramisega ja selleks on välja pakutud mitmeid mooduseid. Magistritöö kirjanduse ülevaates käsitletakse CO<sub>2</sub> sidumist leeliseliste ainetega, eelkõige just jäätmetega; selles kontekstis leiab kajastamist ka põlevkivituhk kui leeliseline jääde. Selle protsessi tulemusel moodustub sadestatud kaltsiumkarbonaat, millele leidub rakendusalasid paberitööstuses ja plastitööstuses. Võrdluseks mainitud meetodile on ära toodud ka sadestatud kaltsiumkarbonaadi tavapärase valmistamine.

## 1.1 CO<sub>2</sub> emissioonid maailma energeetikas

### 1.1.1 Energiapõhiste emissioonide suurenev tähtsus

Kliimateadlased on täheldanud süsinikdioksiidi (CO<sub>2</sub>) kontsentratsiooni märgatavat tõusu möödunud sajandist, võrreldes üsna muutumatu tasemega (280ppm) enne industriaalajastut. 2012. aastal oli CO<sub>2</sub> kontsentratsioon (394 ppm) 40% kõrgem kui 19. sajandi keskpaigas, keskmise kasvuga 2 ppm/aastas viimase kümne aasta jooksul.[1]

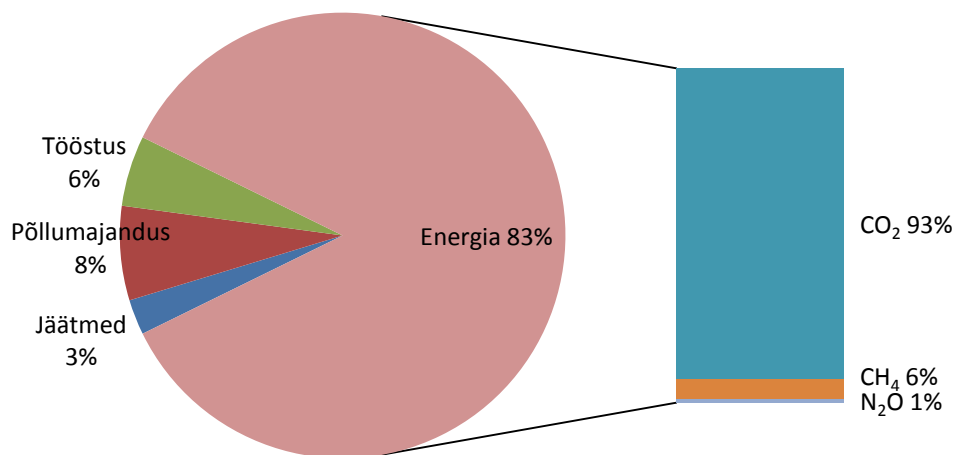
Viies hindamisaruanne valitsusvaheliselt kliimamuutuste nõukogult väidab, et inimõju kliimasüsteemis on üheselt määratud. Kasvuhoonegaaside suurenenud kontsentratsioonide mõningad mõjud võivad ajapikku saada ilmsiks kuna püsivus on omane karakteristik kliima, ökoloogiliste ja sotsiaalmajanduslike süsteemide koostoimimisele. Isegi pärast CO<sub>2</sub> kontsentratsioonide stabiliseerumist atmosfääris, antropogeenne soojenemine ja veetaseme tõus meredes jätkub sajandeid kuna kliimaprotsessid on aeganõudvad. Mõned muutused kliimasüsteemis on pöördumatud.[1]

Arvestades CO<sub>2</sub> pikka püsivust atmosfääris, vajaks kasvuhoonegaaside kontsentratsioonide stabiliseerimine mistahes tasemele suurt CO<sub>2</sub> emissioonide vähendamist globaalsel tasandil.

Mida madalam on etteantud tase stabiliseerimiseks, seda varem algab globaalne CO<sub>2</sub> emissioonide vähenemine. ÜRO kliimamuutuste raamkonventsioon tagab struktuuri valitsusvahelistele pingutustele võitlemaks kliimamuutustega. Konventsiooni suurim eesmärk on stabiliseerida kasvuhoonegaaside kontsentratsioon sellisele tasemele, mis väldiks ohtlikku inimese poolset sekkumist kliimasüsteemi.[1]

### *Energia kasutamine ja kasvuhoonegaasid*

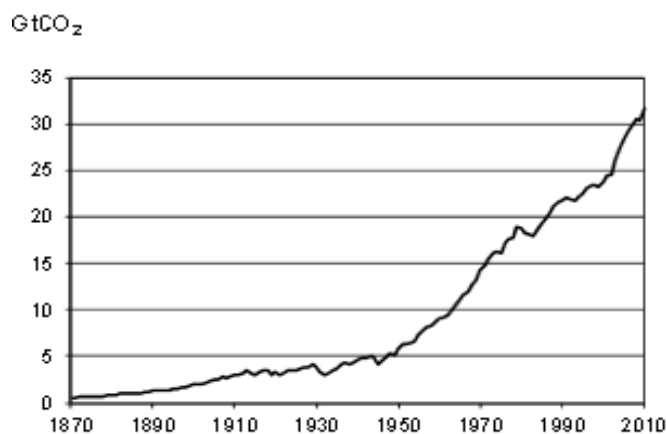
Kõigi inimtegevuste hulgas, millega kaasneb kasvuhoonegaaside teke, on energia kasutamine ülekaalukalt suurim emissiooni allikas. Väiksem osakaal on põllumajanduses, emissioonideks valdavalt metaan ja diämmastikoksiid, ja industriaalprotsessides, mis ei ole seotud energiaga, näiteks flooritud gaasi ja diämmastikoksiidi tootmine. Energiasektoris moodustub CO<sub>2</sub> süsiniku sisaldava kütuse põletamisel (Joonis 1).[1]



**Joonis 1. Kasvuhoonegaaside allikad[1]**

Nõudlus energia järele suureneb tingituna majanduskasvust ja arengust. Globaalne primaarenergia tarne on kahekordistunud 1971. aastast kuni aastani 2011, põhiliselt toetudes fossiilsetele kütustele. Hoolimata taastuvate energiaallikate kasutamise kasvust, taastumatute kütuste osakaal maailma energiatarnes püsib muutumatu juba 40 aastat. 2011. aastal oli taastumatute allikate osakaal 82% globaalselt energiatarnest.[1]

Ülemaailmselt kasvav energianõudlus mängib tähtsat rolli CO<sub>2</sub> emissioonide suureneval trendil. Alates tööstusrevolutsioonist, aastane CO<sub>2</sub> emissioonide hulk kütuste põletamisest on oluliselt suurenenud, olles peaaegu olematu aastal 1870 ja jõudes üle 31 Gt CO<sub>2</sub> aastal 2011 (Joonis 2).[1]



Joonis 2. CO<sub>2</sub> emissioonide trend[1]

### 1.1.2 Hiljutised CO<sub>2</sub> emissiooni trendid

Kui 2011. aastal oli CO<sub>2</sub> emissioonide hulk 31,3 Gt CO<sub>2</sub>, siis alates 2000 a. on aastane emissiooni kasv tõusnud 2,7%. See on 2% vähem kui 2010. aastal, mil taastuti majanduskriisist.– Absoluutarvudes globaalne CO<sub>2</sub> emissioon suurenes 0,8 Gt CO<sub>2</sub> võrra 2011. aastal, tingituna kivisöe põletamisel tekkivatest emissioonidest.[1]

Rahvusvahelise energiaagentuuri raport *World Energy Outlook (WEO) 2013* ennustab, et globaalne CO<sub>2</sub> emissioonide hulk kütuste põletamisest kasvab, kuigi väiksema kiirusega, jõudes 37,2 Gt CO<sub>2</sub> -ni 2035. aastaks. Pikemas perspektiivis viib see 3,6°C-se temperatuuri tõusuni, mida on rohkem kui ÜRO kliimamuutuste raamkonventsioonis eesmärgiks seatud 2°C.[1]

#### *Emissioonid kütuste kaupa*

Kuigi kivisüsi annab 29% primaarenergia tarnest, arvestati seda kui 44% globaalsest CO<sub>2</sub> emissioonist kõrge süsinikusisalduse tõttu. Kui võrrelda gaaside põletamisega, siis kivisüsi on peaaegu kaks korda intensiivsem CO<sub>2</sub> allikas. [1]

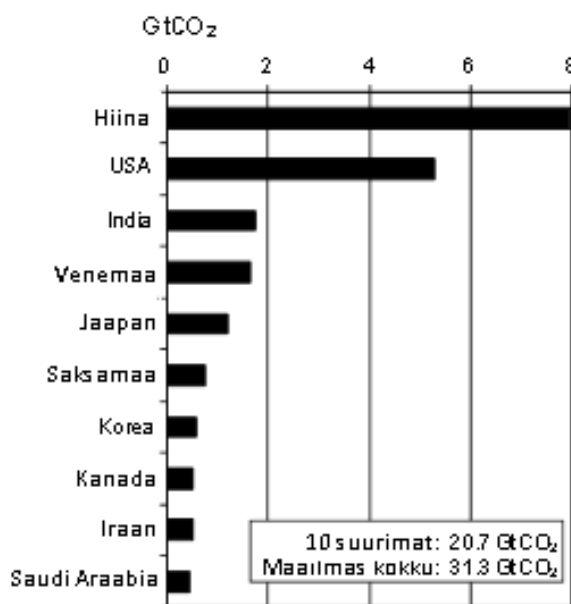
2011. aastal suurenesid CO<sub>2</sub> emissioonid kivisöe põletamisest 4,9% 13,7 Gt CO<sub>2</sub>-ni. Praegu on kivisüsi üheks olulisemaks ressursiks energiavajaduse rahuldamiseks just arengumaades, kus energiamahukate tööstusprotsesside osakaal kasvab kiiresti ja kus on suured kivisöevarud ent teiste ressursside saadavus on piiratud. *WEO 2013* ennustab kivisöe põhiste emissioonide kasvu 15,7 GtCO<sub>2</sub>-ni 2035. aastaks. Ent stsenaariumi järgi, kus arvestatakse efektiivsemate elektrijaamade, süsiniku sidumise tehnoloogiate arengu, taastuvenergiaallikate suureneva kasutamisega ja muuga võivad emissioonid väheneda 5,6 Gt CO<sub>2</sub>-ni 2035. aastaks.[1]

2011. aastal tõusid CO<sub>2</sub> emissioonid naftapõhistest kütustest 11,1 Gt CO<sub>2</sub>-ni, protsentuaalselt 0,6%. *WEO 2013* hindab emissioone naftast kasvama 12,5 Gt CO<sub>2</sub>-ni 2035. aastaks; peamiseks faktoriks on üha suurenev nõudlus transpordi järele.[1]

2011. aastal olid CO<sub>2</sub> emissioonid gaaside põletamisest 6,3 Gt CO<sub>2</sub>. *WEO 2013* hinnangu järgi emissioonid kasvavad sellest ressursist kuni 9,1 Gt CO<sub>2</sub>-ni 2035. aastaks.[1]

### *Emissioonid regiooniti*

Ligi 2/3 globaalsetest emissioonidest pärineb kümnest riigist (Joonis 3). Neist riikidest Hiina (25,4%) ja USA (16,9%) on ülekaalukalt teistest ees. Need kaks riiki toodavad kokku 13,2 Gt CO<sub>2</sub>. Kuna erinevatel riikidel ja regioonidel on erinev majanduslik ja sotsiaalne ülesehitus muutuks olukord oluliselt kui võtta arvesse teised näitajad nagu emissioone inimese kohta või SKP kohta. [1]

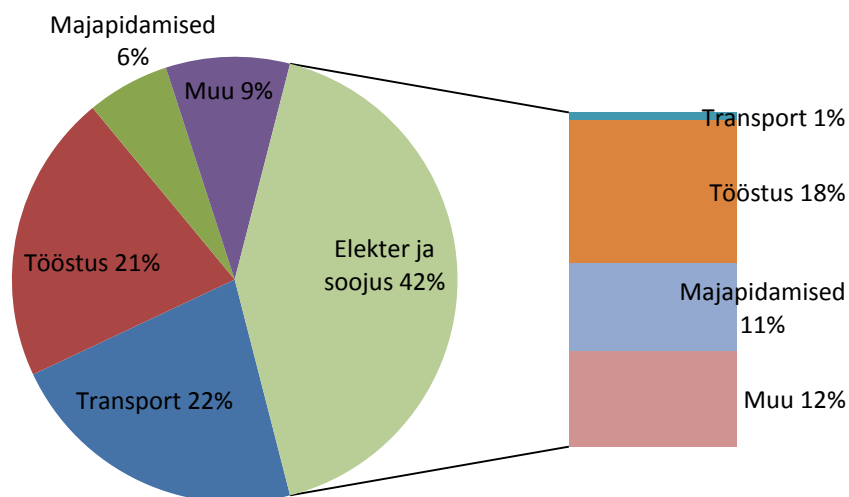


**Joonis 3. Suurimad emissioonide tekitajad[1]**



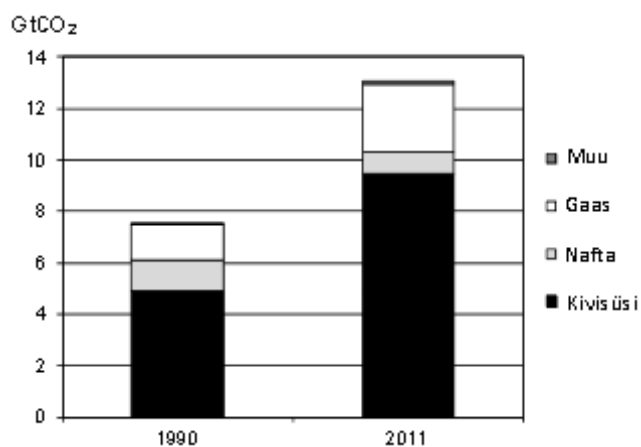
## *Emissioone valdkondade kaupa*

Kaks valdkonda tootsid peaaegu 2/3 kogu CO<sub>2</sub> emissioonidest 2011. aastal. Nendeks olid elektri ja soojuse tootmine ning transport (Joonis 4).[1]



**Joonis 4. Maailma CO<sub>2</sub> emissioonid valdkonniti. 2011.a [1]**

Elektri ja soojuse tootmine üle maailma põhineb väga suurel määral kivisöel kui kõige süsinikurikkamal kütusel. Riigid nagu Austraalia, India, Poola, Hiina ja Lõuna Aafrika Vabariik toodavad üle 2/3 energiast kivisöe põletamisest. Aastatel 2010 – 2011 tõusid CO<sub>2</sub> emissioonid elektri ja soojuse tootmisest 4,4%, kiiremini kui emissioonid tervikuna. Seejuures nafta osakaal selle valdkonna emissioonides kahaneb järjepidevalt 1990. aastast; gaasi osakaal kergelt tõuseb ja kivisöe osakaal kasvab märkimisväärselt (Joonis 5).[1]



**Joonis 5. CO<sub>2</sub> emissioonid elektri ja soojuse tootmisest[1]**

2035. aastaks hindab *WEO 2013* nõudlust elektrienergia järele ligi 70% suuremana kui tänapäeval, mis on tingitud rahvaarvu ja sissetulekute kiirest kasvust arengumaades, elektriseadmete hulga kasvust majapidamistes ja elektrifitseeritud tööstusprotsesside kasvust. Samal ajal on oodata, et taastuvkütustel põhinev elektrienergia tootmine suureneb järgneval 25 aastal.[1]

Transpordi sektoris oli kiire emissiooni tõus põhjustatud maanteeliiklusest, mis tõusis 52% ajavahemikul 1990 – 2011. 2011. aastaks oli ka vee- ja õhuliikluse emissioonide hulk 80% suurem kui 1990. aastal.[1]

Ülemaailmne nõudlus transpordi järele annab aluse arvata, et lähemas tulevikus emissioonid kasvavad veelgi; *WEO 2013* hindab kasvu 40%-liseks 2035. aastaks.[1]

### *Emissioonide seostamine sotsiaal-majanduslike näitajatega*

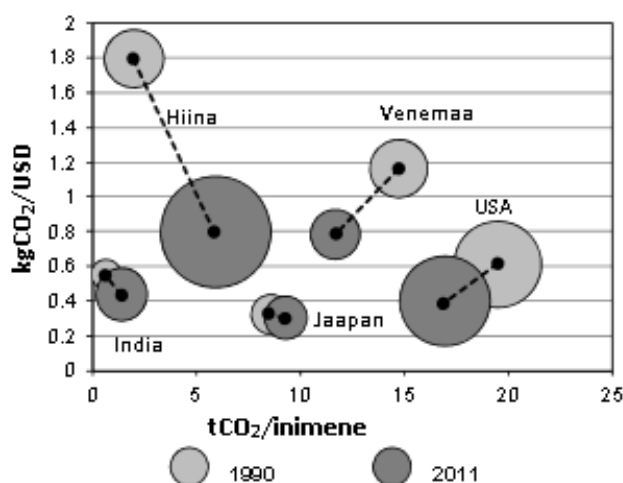
Järgnevalt on lühidalt kirjeldatud näitajaid, mis peegeldavad energia piiratust ja valikuid, millega toetatakse majandustegevust riikides; samuti sektoreid, mis on ülekaalus erinevate riikide majanduses.[1]

Jaotus emissioone inimese kohta on väga lai üle maailma, näidates suurt lahknevust erinevate riikide ja regioonide energia kasutamises viisis. Näiteks viie suurima emissioonide paiskaja hulgas oli näitaja emissioone inimese kohta väga erinev, alustades 1 t CO<sub>2</sub> Indias ja 6 t CO<sub>2</sub> Hiinas ning lõpetades 17 t CO<sub>2</sub> Ameerika Ühendriikides. Läbistikku, tööstusriigid emiteerivad palju rohkem CO<sub>2</sub> inimese kohta kui arengumaad. Madalamaid väärtusi esines Aafrika ja Aasia piirkonna riikide hulgas.[1]

Emissioonid SKP ühiku kohta erinevad regiooniti samuti suurel määral. Kuigi kliima, majanduslik struktuur ja teised muutujad võivad mõjutada energia kasutust, siis suhteliselt kõrged emissioone SKP kohta väärtused näitavad potentsiaali CO<sub>2</sub> emissioonidel seista eraldi majanduskasvust.[1]

Kõik viis suuremat õhusaastajat on vähendanud emissioone SKP ühiku kohta ajavahemikus 1990-2011; keskmine globaalne vähenemine oli 23%. Eeskätt on langus põhjustatud Hiina Rahvavabariigi ja Vene Föderatsiooni tõttu, kellede näitajad olid 1990. aastal märkimisväärselt suuremad kui teistel riikidel.[1]

Emissioone inimese kohta, mis suurenesid globaalselt 14% ajavahemikus 1990 - 2011, näitasid vastanduvaid trende viie suurima õhusaastaja seas (Joonis 6). Näiteks Hiinas suurenesid emissioonid inimese kohta kolm korda ja Indias kaks korda. Vastupidiselt, emissioone inimese kohta vähenes märgatavalt Vene Föderatsioonis (21%) kui ka Ameerika Ühendriikides (13%). Venemaa puhul langesid emissioonid oluliselt 1990ndate alguses, kuid on hiljuti progressiivselt taastunud, kuid USA puhul näitaja vähenes finantskriisiga, mis sai alguse 2008. aastal, pärast pikka stabiilselt püsinud trendi.[1]



Joonis 6. CO<sub>2</sub> emissioonide trendid viie suurima emiteerija hulgas[1]

### 1.1.3 CO<sub>2</sub> emissioonid Eesti energaetikas

Eesti eripära peitub selles, et riigi energiasektoris domineerib üks peamine energiaallikas, milleks on põlevkivi. Eesti on ühtlasi ka üks maailma suurimaid põlevkivi tootjaid ja sellest toodeti 70% primaarenergiast 2012. aastal. Tänapäevane põlevkivi riiklik arengukava eelistab elektri tootmist põlevkivist, kuid sellega kaasneb 80% riigi kasvuhooaegade heitkogusest, olles kõrge süsinikuintensivsuse põhjustaja.[2]

Põlevkivienergia muutmine elektri- ja soojusenergiaks on olemuselt CO<sub>2</sub>-intensiivne protsess, tõstatades sellega küsimuse pikema perspektiivi jätkusuutlikkusest. Kasvavaks trendiks on energiatootmise vähendamine põlevkivist ja põlevkiviõli tootmise suurendamine, mis võib tuua märkimisväärset majanduslikku kasu ning mitmekesistada riigi energiavarustust.[2]

Valitsuse energiapoliitika prioriteediks on energiasektori süsinikuintensivsuse vähendamine. Eesti riik püüdleb selgelt senisest energiatõhusama ja säästlikuma majanduse suunas. Eesti

energiasäästu sihtprogramm hõlmab üksnes perioodi 2007-2013 ega käsitle lõpptarbrimiseena energiat, mida kasutatakse riigi transpordi vajadusteks. Antud tegevuskava sätestab energiasäästmise eesmärgiks 2,1 TWh aastaks 2016. Kavas pööratakse tähelepanu ka kütuste senisest efektiivsemale kasutamisele.[2]

Eesti kasvuhoonegaaside heitkogused on 1990. aasta baastasemega võrreldes poole võrra vähenenud (Tabel 1 ja 2). Praegusel hetkel on riigi tähelepanu 2020. aasta eesmärkidel: EL heitkogustega kauplemise süsteem katab ligikaudu 2/3 kasvuhoonegaaside emissioonist. Ühele kolmandikule kasvuhoonegaaside emissioonist Eestis seab eesmärgi Euroopa Liidu otsus liikmesriikide aastaste saastekvootide kohta ajavahemikus 2013-2020, mille järgi võivad emissioonid väljaspool EL heitkogustega kauplemise süsteemi ajavahemikus 2005-2020 kasvada 11%.[2]

**Tabel 1. CO<sub>2</sub> emissioonid Eestis (miljonit tonni).[1]**

	1990	1995	2000	2005	2009	2010	2011
Kokku	36,1	16,1	14,6	16,9	14,7	18,5	19,3
Põlevkivi	24,1	11,3	10,5	12	10,6	14,2	15,1
Nafta	9,3	3,5	2,7	3,1	2,8	3,0	3,0
Maagaas	2,7	1,3	1,5	1,8	1,2	1,3	1,2

**Tabel 2. CO<sub>2</sub> emissioonid sektori kaupa aastal 2011 (miljonit tonni).[1]**

Kogu CO <sub>2</sub> kütuste põletamisest	Elektri ja soojuse tootmine	Teised energia-tööstused	Tööstus ja ehitus	Transport	Millest maanteedel	Teised sektorid	Millest majapidamised
19,3	15,3	0,2	0,9	2,2	2,1	0,7	0,2

## 1.2 Keskkonnakaitse probleemid põlevkivienergeetikas

Põlevkivi on olnud aastakümneid Eesti peamine energiaressurss ning aidanud hoida Eesti energiasõltumatust kõrgel tasemel. Ent põlevkivi kasutamisega kaasnevad olulised keskkonnamõjud, millest CO<sub>2</sub> emissioon ning tahked jäätmed on suurimaks probleemiks.

### **1.2.1 Tuha mõju keskkonnale**

Vastavalt *jäätmete, sealhulgas ohtlike jäätmete nimistu määrusele*[3] liigitakse põlevkivituhk ohtlike jäätmete alla. Nimetatud jäätme kahjulikkus seisneb selles sisalduva vaba lubja hüdratiseerumisel saadava kustutatud lubja leeliselisest toimest. Hilisem aeglane karboniseerimine ladestusväljadel viib tuha tsementeerumiseni, mille tulemusel on jäädet hõlpsam kasutada või ladestada. Eestis ladestatakse aastas 8 miljonit tonni põlevkivituhka (2013. aasta), millest ära kasutatakse 100000 t (2013. aasta). Tänapäevaks on ladestatud juba üle 300 miljoni tonni tuhka, mille hulka kuuluvad katelde koldetuhk, tsüklonite tuhk, elektrifiltrite tuhk, keevkihtkatelde erinevad tuhad ning vedelkütuste tehaste tuhk.[4,5,6]

Eesti Elektri jaama kasutatakse tuha transpordiks hüdrotuhaeralduse süsteemi. Vee ja tuha suspensioon pumbatakse tuhaväljale, kus vesi eraldatakse. Vesi koguneb selitatud vee tiiki ja liigub läbi lahtiste kanalite uuesti kasutusse. Seega transportiv agent on tsirkuleeriv vesi, mis on tugevalt leeliseline.[5]

### **1.2.2 Mõju hüdroloogiale ja põhjaveele**

Nii karjäärides kui kaevandustes kasutatakse kuivade kaevandamistingimuste tagamiseks põhjavee väljapumpamist; sellega kaasneb põhjaveetaseme alanemine ning madalamate joogikaevude kuivaks jäämine.[7]

Kaevandustegevusel on otsene mõju põhjavee kvaliteedile masinavärgi, lõhkamiste, kütuse-, õli jääkide jm tõttu. Oksüdatsioonireaktsioonide kineetika muutub oluliselt peenesatud kivimite ja õhuhapniku juurdepääse tulemusel. Püriidi oksüdeerimise tõttu sisaldab kaevandusest väljuv vesi palju sulfaate (kuni 500 mg/l). Sulfaadid on potentsiaalseks ohuks keskkonnale, kuna tugevalt anaeroobses keskkonnas võib vabaneda mürgine vesiniksulfiid.[8]

#### *Põhjavee keemilise koostise muutumine*

Elektri jaamad mõjutavad oma tegevusega maapinnalähedast põhjavett. Peamised reostusallikad on tuhaväljad ja settetiigid, mille saastunud vesi valgub vooluveekogudesse või imub põhjavette. Settetiikide vesi on tugevalt leeliseline (pH>12) ning selle mineraalsus on kuni 15 g/l.[9]

Põlevkivi kaevandamisel kujunenud suure alanduslehtri tõttu pääseb töötleva tööstuse jäätmeist imbuv saastunud vesi kaevandustesse. Põlevkivikaevandustest ja ka -karjääridest eemaldatud ning ka põlevkivi töötleva tööstuse vesi juhitakse jõgedesse, mille kaudu ta voolab merre või Peipsi järve. Suurem osa eemaldatud kaevandusveest puhastamist ei vaja, ligikaudu 170 mln m<sup>3</sup> puhastatakse settebasseinides. Reovesi juhitakse pärast bioloogilist puhastamist Kohtla, Purtse või Erra jõkke. Reovee puhastamisele vaatamata on jõgede põhja aegade jooksul kogunenud tervisele kahjulikke ühendeid sisaldavat muda. Otse Soome lahte ning Narva ja Purtse jõkke lastakse aastas kuni 1,2 miljardit m<sup>3</sup> vett, mis sisaldab normikohasest rohkem sulfaate, kloriide, lämmastikku, fosforit, naftasaadusi, fenoole ja raskmetalle.[9]

### **1.2.3 Õhu saasteainete teke ja emissioon**

Põlevkivi põletamine soojuselektrijaamades on veel üks oluline faktor, mis on mõjutanud ökosüsteeme Kirde-Eestis. 1960ndate lõpus ja 1970ndate alguses püstitatud Balti ja Eesti soojuselektrijaamad olid palju suurema võimsusega kui vanemad elektrijaamad. Suurenenud elektritootmise tulemuseks oli 200000 t lendtuhka aastas, mis lendus atmosfääri. Lendtuha ladestamine on põhjustanud mitmete mikroelementide suurenenud akumulatsioonikiiruse ja vähenenud orgaanilise aine sisalduse järve setetes.[8]

Energiapõhised tegevused on kõige suuremad kasvuhoonegaaside tekitajad Eestis. Eesti rahuldab enamuse oma elektri nõudlusest (95%) kasutades fossiilseid kütuseid, eriti just põlevkivi, mille osa kõigi kütuste tarbimisest on umbes 68%. Kõrge karbonaatide sisalduse tõttu põlevkivis on leeliseliste oksiidide sisaldus, eriti CaO, sisaldus põlemisproduktides väga kõrge. Karbonaatidena esinevad 90,5% CaCO<sub>3</sub>; 9,2% CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 0,3% FeCO<sub>3</sub>. [8,24]

Põlevkivi põlemisel moodustuvad peamiselt järgmised õhu saasteained: süsihappegaas, lämmastikoksiidid (8800 t , 2013.a), vääveldioksiid (21900 t , 2013.a) ja tahked osakesed. CO<sub>2</sub> kui kõige märkimisväärsemat kasvuhoonegaasi emiteerus 2013.aastal 13,4 miljonit tonni. SO<sub>2</sub> ja NO<sub>x</sub> emissioonid vähenesid võrreldes eelneva aastaga tingituna 2013. aastal paigaldatud neljast väävlipuhastusseadmest ja ühest lämmastiku püüdeseadmest.[4]

### *Tolmu emissioon ja tahked osakesed*

Põlevkivituha osakeste suurus, mis kandub õhku jääb vahemikku 1-100 mikromeetrit ja neist suuremad osakesed ladestuvad tekkekoha läheduses. Tavaliselt eraldatakse tolmpilved erinevates allikates kanalite kaudu, mis viivad need kesksesse õhupuhastussõlme. Tolmu kogumise varustusse kuuluvad tsüklonid, dünaamilised kogujad, kinnasfiltrid, tsentrifugaalseadmed, desintegraator- või Venturi skraber süsteemid.[10]

### *Ohtlikud õhu saasteained*

Happeliste oksiidide ( $\text{SO}_x$  ja  $\text{NO}_x$ ) emiteerumisel atmosfääri tekivad õhuniiskusega kokkupuutel happelihmad. Väävlit esineb põlevkivis nii orgaanilises kui ka anorgaanilises aines. Töötlemisel enamuse väävlit muutub vääveldioksiidiks, ent väike osa jääb tuhka sulfitina.[10]



Liigõhu olemasolul tekib ka veidi vääveltrioksiidi:



Isegi väike kogus vääveltrioksiidi võib omada kahjustavat toimet, kuna moodustunud väävelhape on äärmiselt söövitav.[10]

Samuti, kerogeenist pärinev lämmastik muutub lämmastikoksiidiks töötlemise käigus. Oksiididest tekivad happelised saadused ja seeläbi aitavad kaasa happelihmade tekkele.[10]



Enamuse suitsugaaside puhastusprotsesse on projekteeritud vääveldioksiidi eemaldamisele; lämmastikoksiidid on kontrollitud leegi temperatuuri reguleerimisega ja põletamistehnoloogia

modifitseerimisega. Kuigi protsessid, mis eemaldavad vääveldioksiidi, eemaldavad ka mõnevõrra lämmastikoksiide. Tahkeid osakesi saab eemaldada kasutades elektrostaatilisi sadestajaid.[10]

#### **1.2.4 Mõju maapinnale**

Kaevandustegevuse tulemusel võib ette tulla maapinna vajumist, mille tagajärjel tekivad langatused. Vajumine on vähetõenäoline kui tööalade mõõtmed on piiratud ja toestik jääb pärast kaevandustegevuse lõppu alles. Pinnase hävingut võib järg-järgult vähendada täites ammendunud kaevanduskoha täitematerjaliga või tahkete kaevandusjäätmetega. Kuigi sellised preventiivsed meetodid pinnase liikumise vähendamiseks on ainult üks külg probleemist, kuna see tuleb saavutada ilma üleliigse põlevkivi kaota tugisammastes ja minimaalse sekkumisega tavapärastesse kaevandustegevustesse.[10]

Kaevandustegevusel tekib suur kogus jäätmeid, mis on suur saasteprobleem ja nende tahkete jäätmete käitlemine on kõige vastuolulisem aspekt põlevkivi kaevandamisel. Peamine keskkonnakahjustus tuhamägedes on põhjavee saastamine mürgiste ja happeliste saasteainete leostumisel ning ka kasutatava maa kadu. Maaparandus taastab küll maa, kuid pinnase viljakus ja ökoloogiline elupaik taastuvad aeglaselt. [10]

### **1.3 Leeliseliste jäätmete taaskasutus CO<sub>2</sub> emissioonide piiramisel**

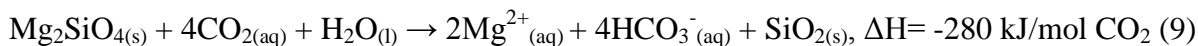
CO<sub>2</sub> emissioone on võimalik piirata mitmel erineval viisil, näiteks kasutades mittefosfiilseid energiaallikaid, tehnoloogia täiustamise kaudu või rakendades süsiniku sidumis- ja ladustamistehnoloogiaid (ingl k *Carbon Capture and Storage*). Viimase hulka kuulub ka CO<sub>2</sub> mineraliseerimine, kus süsihappegaas fikseeritakse stabiilsetesse karbonaatsetesse ühenditesse.

#### **1.3.1 Looduslik karboniseerimine**

Mineraalmaakide keemiline murenemine on üks peamisi mehhanisme globaalse geokeemilise süsinikutsükli tagamiseks. Looduslik süsinikuringe eraldab CO<sub>2</sub> mineraalse karbonaadina sadestades selle ookeanis geoloogilisel ajaskaalal. Kuigi loodusliku karboniseerimise



kineetika on äärmiselt aeglane suhteliselt madalate CO<sub>2</sub> kontsentratsioonide tõttu, ligikaudu 0,03-0,06%. [9] Looduslik karboniseerimine eemaldab CO<sub>2</sub> atmosfäärist neutraliseerides happeid mineraalsete leelistega. Ilmneb reaktsioon looduslike leeliseliste silikaatide ja atmosfäärse CO<sub>2</sub> vahel. [11]



Atmosfääriline CO<sub>2</sub> lahustub vihmavees ning tekib süsihape, mis on kergelt happeline. Kaltsiumi ja magneesiumi silikaadid leostuvad kokkupuutel vihmaveega. Vihmavesi kannab leostunud kaltsiumi ja magneesiumi jõgedesse ja sealt ookeanitesse, kus kaltsium ja magneesium sadenevad ja tekivad tahked karbonaadid. [11]

### 1.3.2 Looduslike mineraalide ja tööstusjäätmete aktiveeritud karboniseerimine

On leitud, et looduslikud Ca-Mg-rikkad silikaadid (vollastoniit (CaSiO<sub>3</sub>), serpentiin (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), oliviin (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)) omavad piisavat CO<sub>2</sub> sidumisvõimet, et siduda fossiilkütuste põletamisel emiteerunud CO<sub>2</sub>, kuid nende mineraalide tehnoloogiline karboniseerimine on aeganõudev ja energiamahukas. Üks moodus vältida neid puudujääke on ära kasutada leeliselisi tahkeid heitmeid (kivisöe ja põlevkivi põletamisel tekkivad tuhad, metallurgia räbud, prügipõletuse tuhk ning teised magneesiumi ja kaltsiumi sisaldavad jäätmed) CO<sub>2</sub> sorbentidena. Tabelis 3 on ära toodud peamised leeliselised tahked jäätmed. [11]

Tööstuslikud leeliselised tahked jäätmed kaltsium- ja magneesiumoksiidi allikana on ideaalsed CO<sub>2</sub> ärastusmaterjalid nende saadavuse ja madala maksumuse tõttu. Need materjalid on üldiselt kõrge kaltsiumisisaldusega ja sageli seotud ka CO<sub>2</sub> emissioonide tekkekohaga; seega kaevandamine ei ole vajalik ja tooraine tarbimine on välditav. Lisaks on nad keemiliselt vähem stabiilsed kui geoloogiliselt saadud mineraalid. [11]

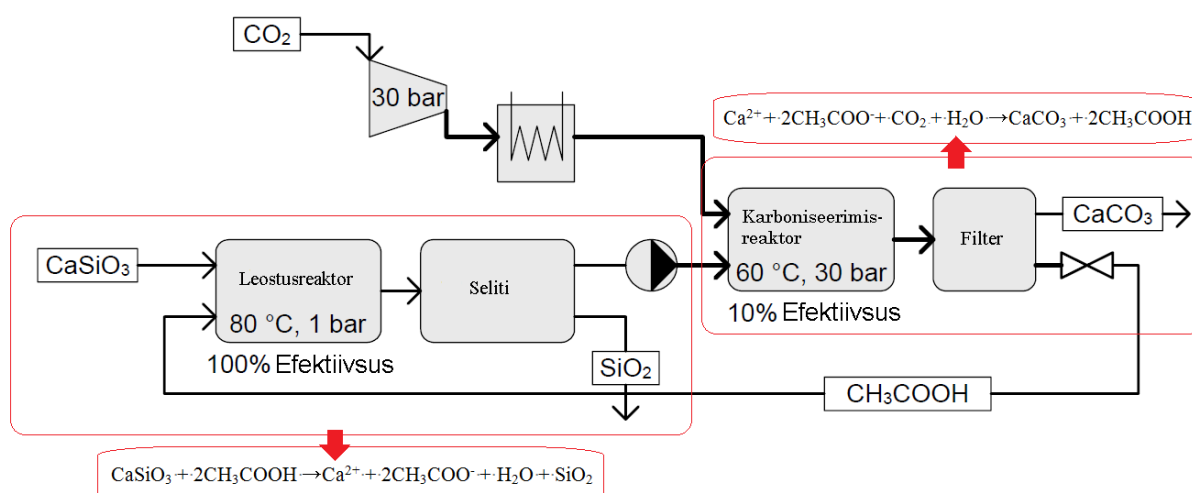
**Tabel 3. Peamised leeliselised jäätmed[11]**

Leeliseliste tahkete jäätmete tüübid	Näited
Räbu	Metallurgia räbud
	Söe räbud
	Kõrgahju räbud
Õhupuhastussüsteemide jäägid	Prügipõletuse jäätmed
	Tsükloni tolm
Lendtuhk	Prügipõletuse lendtuhk
	Kivisöe lendtuhk
	Põlevkivi lendtuhk
Põhjatuhk	Prügipõletuse põhjatuhk
Tsemendi jäätmed	Klinkritolm
	Tsemendi möödavoolutolm
	Ehitus- ja lammutuspraht
	Tsemendi/betooni jäätmed
Kaevandusjäätmed ja mineraalide töötlemise jäätmed	Asbesti rikastamisjäätmed
	Nikli maagitöötamisjääd
	Punane muda
Mudapõletuse tuhk	Reoveesette põletuse tuhk
	Metallurgia reoveed
	Paberi jäätmepõletus tuhk
Paberitööstuse jäätmed	Paberivabriku jäätmed
	Roheline mudasete
	Lubjamuda
	Lubjakustutite setted

Protsessid mille kaudu mineraalide ja leeliseliste jäätmete karboniseerimine aset leiab ühes astmes nimetatakse *otseseks karboniseerimiseks*. Tavaliselt saab need protsessid jagada kaheks: kuivkarboniseerimine ja märgkarboniseerimine; neid protsesse opereeritakse vedelik-tahke suhtega vähem kui 0,2 (kuiv) ja rohkem kui 5 (märg). Otsene gaas-tahke karboniseerimise protsess koosneb oksiidi või silikaatmineraali muundamisest karbonaadiks kasutades gaasilises või superkriitilises olekus süsihappegaasi. Gaas-tahke protsessi

puudused, mis pärsivad laiaulatusliku kasutamist on aeglane karboniseerimise kineetika ja märkimisväärne energiavajadus.[11]

**Kaudne karboniseerimisprotsess** hõlmab aktiivsete leelismuldmetallide eraldamist tahkest põhjainest ning sellele järgnevat karboniseerimist. Joonis 7 iseloomustab mineraalide kaudset karboniseerimist äädikhappe kasutamisega. Protsessi puudusteks on kõrge energiatarve vesilahuste aurustamiseks ja suured erinevused vabaenergias põhjustatud vaheühendite tekkest. Soovitav on kasutada etaanhapet kaltsiumi ekstraheerimiseks kaltsiumi rikkast lähteainest kahes etapis. Probleemiks selle protsessi juures on teiste elementide, kaasaarvatud raskmetallide, leostumine, mis viib ebapuhta karbonaadi sadestumiseni.[11]



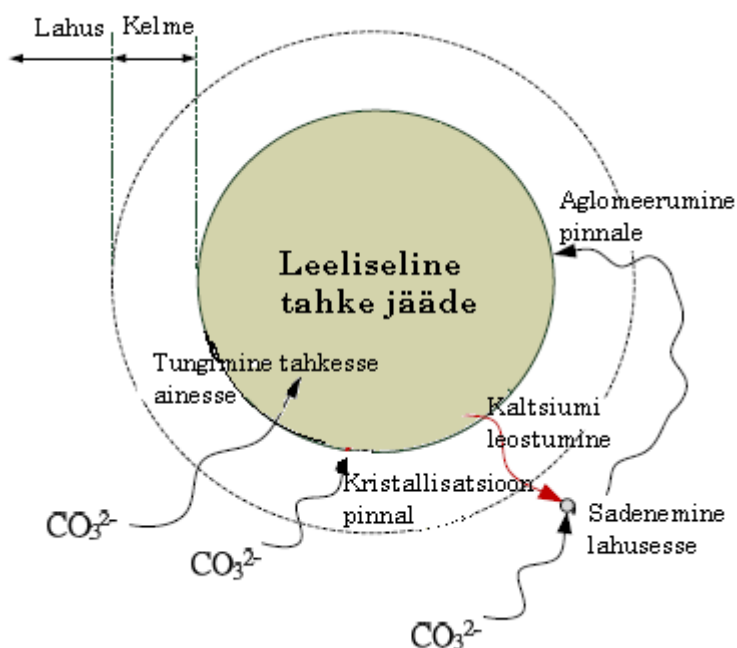
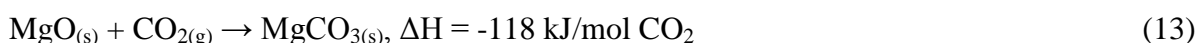
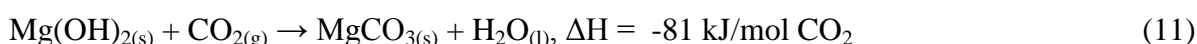
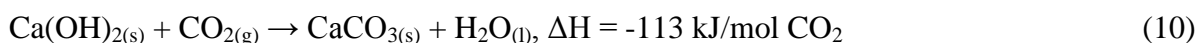
**Joonis 7. Kaltsiumsilikaadi karboniseerimine kasutades äädikhapet[11]**

Absoluutväärtuselt on eksotermilised kaltsiumi ja magneesiumi lahustumisreaktsioonid suuremad kui endotermilised karboniseerimisreaktsioonid, andes eksotermilise kogureaktsiooni. Mineraalsed karbonaadid on termodünaamiliselt stabiilsed ja võivad teoreetiliselt siduda  $\text{CO}_2$  jäädavalt normaaltingimustes, kuna neil on madalam energiaolek kui nende reagentidel ( $\text{CO}_2$  ja silikaadid). Kuigi, tugevate hapete juuresolekul mineraalsed karbonaadid lahustuvad normaaltingimustes. Seetõttu esineb väike risk, et  $\text{CO}_2$  vabaneb atmosfääri kui mineraalsed karbonaadid puutuvad kokku hapetega, näiteks happvihmadega (pH 5-7).[11]

### 1.3.3 Aktiveeritud karboniseerimisreaktsiooni alused

#### Protsessi keemia

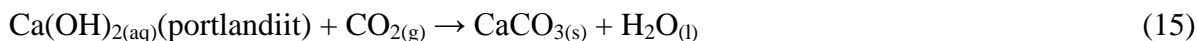
Joonis 8 iseloomustab aktiveeritud karboniseerimise mehhanismi, milles karboniseerimisreaktsioon esineb neljal viisil. Mõned mehhanismid mis mõjutavad reaktsioonikiirust ja karboniseerimise olemust on CO<sub>2</sub> ja Ca<sup>2+</sup> ionide difusioon, piirkihi mõjud, Ca(OH)<sub>2</sub> lahustumine osakese pinnal, pooride läbitavus ja kaetus sademega. Põhilised keemilised protsessid on näidatud järgmistes valemities:[11]



Joonis 8. Leelisliste jäätmete karboniseerimise mehhanism[11]

Lisaks mõned uurimused soovitasid lihtsustatud reaktsioonimehhanismi CO<sub>2</sub> ärastamiseks metallurgiaräbudega kahes järjestikus etapis: esiteks pöördumatu kaltsiumoksiidi või lubja

hüdratsioon ja teiseks, spontaanne kaltsiumhüdroksiidi suspensiooni karboniseerimine; näidatud järgmistes võrrandites:[11]



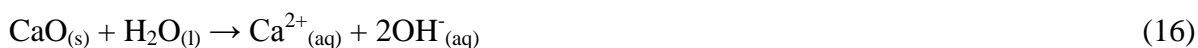
Mitte ainult  $\text{Ca(OH)}_2$ , vaid ka hüdraadid võivad reageerida  $\text{CO}_2$ -ga. Näiteks kaltsium-silikaat hüdraadid moodustavad  $\text{CaCO}_3$  ja silikageeli. Elektriaraahju šlakis olid peamised süsihappegaasi siduvad komponendid  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ja  $\text{Ca}_3\text{Mg(SiO}_4)_2$  ja peamine produkt oli kaltsiit.[11]

Lihtsustatult toimub metallurgia räbude märgkarboniseerimine kolmes etapis: a)  $\text{CO}_2$  lahustumine tahkes põhiaines, b) samaaegne  $\text{CO}_2$  lahustumine vedelfaasi ja süsihappe konversioon karbonaat/bikarbonaatioonideks, c) kristallkeskmete moodustumine ja karbonaatide sadenemine. Tasakaal lahustumise ja sadenemise vahel sõltub olemasoleva lähteaine ja võimalike produktide kineetikast ning lahustuvusest, kusjuures karbonaadid on ilmselt kõige tähtsamad produktid.[11]

Karbonaatide moodustamiseks vajalikkude oksiidide afiinsus sõltub  $\text{CO}_2$  kemisorptsiooni tugevusest ja aluseliste piirkondade arvust pinnal ja see muutub järgnevalt: aluselised oksiidid ( $\text{CaO}$  ;  $\text{MgO}$ ) > amfoteersed oksiidid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ;  $\text{TiO}_2$  ;  $\text{MnO}$  ; rauaoksiidid) > happelised oksiidid ( $\text{SiO}_2$ ). Niisiis,  $\text{CO}_2$  ärastatavus leeliselistel jäätmetel sõltub otseselt binaarsete oksiidide proportsioonist ( $\text{CaO}$  ;  $\text{MgO}$ ) ja/või hüdroksiidide ( $\text{Ca(OH)}_2$  ;  $\text{Mg(OH)}_2$ ) sisaldusest põhiaines, mis on peamine  $\text{CO}_2$  siduja.  $\text{CaO}$  omab rohkem potentsiaali  $\text{CO}_2$  kemisorptsiooniks kui  $\text{MgO}$  esimese aluseliste omaduste tõttu.[11]

#### *Lahuse ioontasakaal*

Esimene samm karboniseerimise juures arvatakse olevat  $\text{Ca}$  leostumine tahketest osakestest ning et osakeste omadused võivad muutuda märkimisväärselt protsessi jooksul. Kiire ja suur pH kasv (10,88–11,88) tuleneb lubja ja larniidi lahustumisest tahketes jääkides.  $\text{CaO}$  ja  $\text{MgO}$  harva esinevad puhtal kujul metallurgia räbudes. Leeliselised metallioksiidid on seotud silikaat, aluminaat või ferriit faasi.[11]





Teine samm karboniseerimise juures on eeldatavasti CO<sub>2</sub> lahustumine lahusesse. Ka atmosfäärne CO<sub>2</sub> osaleb protsessis ning süsihappe tekib pH 5,6 juures. Peale selle on CO<sub>2</sub> difusioon vees 10000 korda aeglasem kui õhus.[11]

CO<sub>2</sub> absorbeerub vette vastavalt Henry seadusele:

$$C'_{\text{CO}_2} = H'_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}, \quad (18)$$

kus  $C'_{\text{CO}_2}$  on lahustunud CO<sub>2</sub> kontsentratsioon lahuses;  $H'_{\text{CO}_2}$  on Henry konstant CO<sub>2</sub>-le ja  $P_{\text{CO}_2}$  on CO<sub>2</sub> osarõhk gaasifaasis. Siit järeldub, et suurema CO<sub>2</sub> osarõhu korral on CO<sub>2</sub> lahustuvus suurem. Lisaks sellele on Henry konstant funktsioon temperatuurist:

$$K_{\text{H,T}} = K_{\text{H,298K}} \cdot \exp [C \cdot (1/T - 1/298)] \quad (19)$$

kus C on konstant gaasidele (2400 K CO<sub>2</sub>-le) ja T on temperatuur kelvinites.[11]

CO<sub>2</sub> lahustumine vees on pH-st sõltuv süsihappe dissotsiatsioon bikarbonaat- ja karbonaatioonideks. Süsihappe ionide dissotsiatsioon on näidatud järgnevatel võrranditel.



Vastavaid tasakaalukonstante saab väljendada järgmiselt:

$$K_a = \frac{[\text{H}^{+}][\text{HCO}_3^{-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}; K_b = \frac{[\text{H}^{+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^{-}]} \quad (22)$$

,kus  $K_a = 10^{-6,3}$  ja  $K_b = 10^{-10,3}$  25°C juures. Joonis 9 näitab mooltasakaalu ja tasakaalutingimusi leeliseliste jäätmete karboniseerimisel. Süsihappe süsteemi mooltasakaalu saab väljendada järgmiselt:

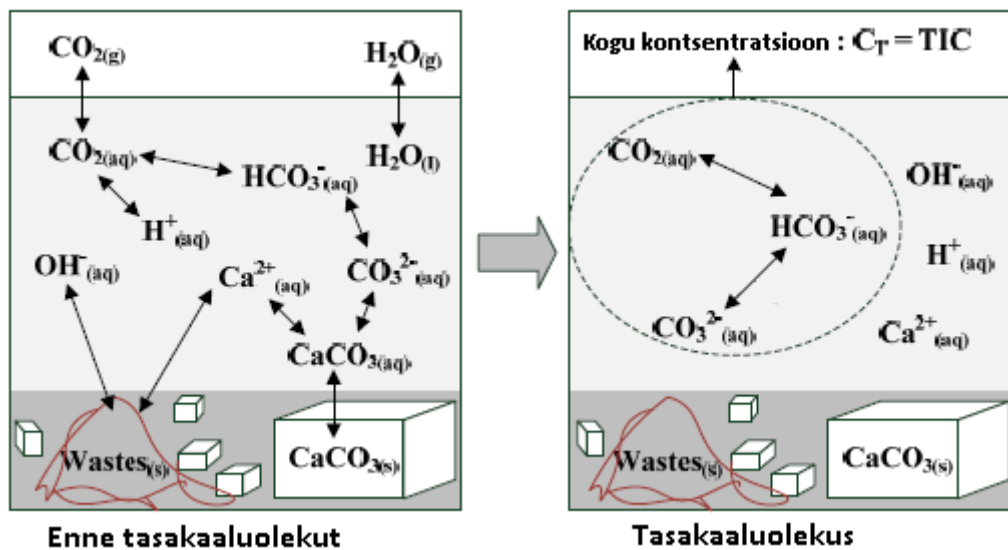
$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}] + [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}], \quad (23)$$

Kus  $C_T$  on kogu anorgaanilise süsiniku kontsentratsioon (M). Asendades valemi (22) valemisse (23) saame üksikasjalikku valemi  $[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}]$ ,  $[\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}]$  ja  $[\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]$  jaoks.[11]

$$[H_2CO_{3(aq)}] = C_T \cdot \alpha_0, \quad \alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_a[H^+] + K_aK_b} \quad (24)$$

$$[HCO_3^-(aq)] = C_T \cdot \alpha_1, \quad \alpha_1 = \frac{K_a[H^+]}{[H^+]^2 + K_a[H^+] + K_aK_b} \quad (25)$$

$$[CO_3^{2-}(aq)] = C_T \cdot \alpha_2, \quad \alpha_2 = \frac{K_aK_b}{[H^+]^2 + K_a[H^+] + K_aK_b} \quad (26)$$



Joonis 9. Leeliseliste jäätmete(*ingl k wastes*) karboniseerimise tasakaalutingimused[11]

Iga lahuses esineva süsinikuvormi osa sõltub pH-st. Madala pH juures ( $\approx 4$ ) domineerib H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, keskmise pH juures ( $\approx 8$ ) domineerib HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ja kõrge pH juures ( $\approx 12$ ) domineerib CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Sellest tulenevalt on aktiveeritud karboniseerimine efektiivsem aluselise pH juures, sest siis esineb karbonaatioone.[11]

#### Karbonaadi sademe teke

Kontakt Ca<sup>2+</sup> ionide ja CO<sub>2</sub> vahel viib kaltsiumkarbonaadi sadestumiseni, mis on peaaegu lahustumatu pH > 9 juures (CaCO<sub>3</sub> lahustuvus on 0,15 mmol/L temperatuuril 25°C). Kaltsiumkarbonaadi lahustuvuskorrutis on näidatud valemis 27 ja see varieerub  $3,7 \cdot 10^{-9}$  kuni  $8,7 \cdot 10^{-8}$  temperatuuril 25°C; sageli kasutatakse arvutustes väärtust  $4,47 \cdot 10^{-9}$ . [11]

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (27)$$

Kus  $[Ca^{2+}]$  ja  $[CO_3^{2-}]$  on kaltsium- ja karbonaatioonide aktiivsused lahuses. Üleküllastumistegurit saab väljendada  $[Ca^{2+}]$  ja  $[CO_3^{2-}]$  kaudu nagu valemis 28 toodud. Madal üleküllastustegur on ebasoodne  $CaCO_3$  kristallkeskmete moodustamiseks.[11]

$$S_l = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (28)$$

Sademe lahustumine või kristalliseerumine ei ilmne koheselt. On vaja teatud aega, et saavutada uus tasakaaluolek. Karbonaadi sade peaks olema peamiselt kaltsiit ( $CaCO_3$ ). Kaltsiumkarbonaadi kristallide ruumala on ligikaudu 11,7% suurem kui kaltsiumhüdroksiidil. Tavaliselt arvatakse, et tahkete jäätmete poorne struktuur muutub tihedamaks karboniseerimisega, mis viib tahke aine väiksema poorsuseni, kus kaltsiit täidab pooride mahtu.[11]

#### *Reaktsiooni kineetika (metallurgiaräbude näitel)*

##### Metallioonide leostumine tahkest põhiaainest

Kaltsiumi leostumise kiirus ja olemus metallurgiaräbudes leiti olevat pöördvõrdeliselt seotud osakeste suuruse ja pH-ga ja võrdeline temperatuuri, rõhu ja pindalaga. Samuti on tahke ja vedela faasi suhte mõju märkimisväärne.[11]

##### Süsihappegaasi lahustumine

$CO_2$  lahustumine ja  $H_2CO_3$  dehüdraatimine toimuvad samaaegselt andes lahusesse  $HCO_3^-$  ja  $H^+$  ioone.



Reaktsiooni puhul kehtib järgmine valem:

$$-\frac{d[CO_2]}{dt} = k_{CO_2}[CO_2] - k_{H_2CO_3}[H_2CO_3] \quad (30)$$

Kiiruskonstantide  $k_{CO_2}$  ja  $k_{H_2CO_3}$  väärtused  $25^\circ C$  juures on  $0,032 s^{-1}$  ja  $26,6 s^{-1}$  vastavalt.  $pH > 9$  juures leiab aset teine reaktsioon:





kus  $k_4$  on kiiruskonstant.[11]

### Karbonaadi sadestumise kiirus

Karbonisatsiooni reaktsiooni liikuma panevaks jõuks on lahuse tasakaal. Kaltsiumioonide ja karbonaatioonide vaheline reaktsioon on väga kiire. Karbonatsioonireaktsioon on esimest järku  $Ca^{2+}$  ja  $CO_3^{2-}$  suhtes. Sellest tulenevalt saab karbonatsiooni kiirust väljendada järgmise differentsiaalvõrrandiga:

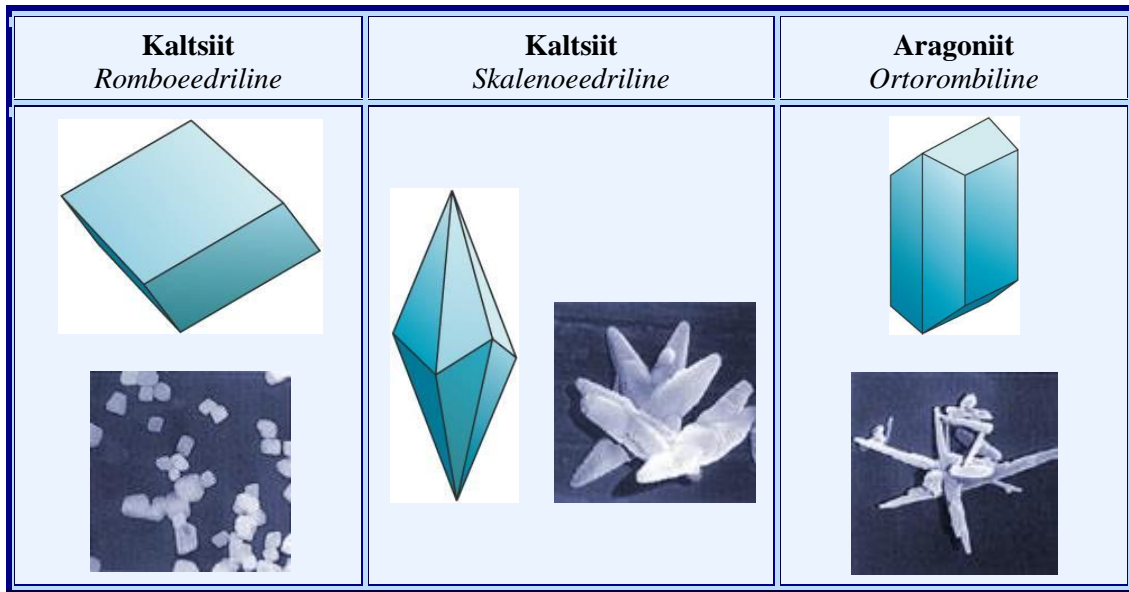
$$Q_{CO_2} = \frac{d(C_{CaCO_3})}{dt} = \frac{d(CO_3^{2-})}{dt} = k[Ca^{2+}][CO_3^{2-}], \quad (32)$$

kus  $C_{CaCO_3}$  on kaltsiumkarbonaadi kontsentratsioon (mol/l) ja  $k$  on reaktsioonikiiruse koefitsent (1/mol-sec). Sadenemiskiirus on seotud  $CO_3^{2-}$  kontsentratsiooniga vedelas faasis, kuid mitte teiste karbonaate sisaldavate vormide kontsentratsiooniga. Koefitsendi  $k$  väärtus on 2,08 temperatuuril 25°C.[11]

Kui kaltsiumioonid muudetakse karbonaadiks ja sadestatakse välja, siis lahustub rohkem kaltsiumhüdrosiidi, et tasakaalustada metalliioonide kontsentratsiooni. Kui  $Ca^{2+}$ -ioonide lahustumise kineetika paranes temperatuuri tõusuga, siis sadestusreaktsiooni kineetika vähenes kõrgematel temperatuuridel  $CO_2$  lahustumise vähenemise tõttu.[11]

## **1.4 Sadestatud kaltsiumkarbonaadi (SKK) valmistamistehnoloogiad ja kasutusalad**

Sadestatud kaltsiumkarbonaadil – tuntud ka kui sünteetiline kaltsium karbonaat - on sama keemiline valem kui teistel kaltsiumkarbonaadi vormidel nagu lubjakivi, marmor ja kriit:  $CaCO_3$ . Kaltsiumi, süsiniku ja hapniku aatomid saavad ümber paikneda kolmel erineval moel moodustades erinevaid kaltsiumkarbonaadi mineraale (Joonis 10). Kõige sagedasem struktuur nii sadestatud kui looduslikule kaltsiumkarbonaadile on heksagonaalne – tuntud kui kaltsiit. Võimalike kaltsiitkristallide vorme on erinevaid: skalenoeedriline, romboeedriline, prismaatiline. Vähem sagedasem on aragoniit, millel on nõeljas ortorombiline kristallstruktuur. Haruldane ja ebastabiilne vorm on vateriit. [12]

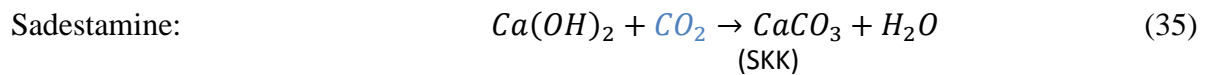
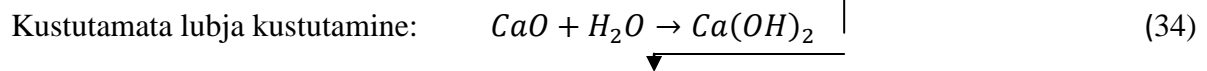
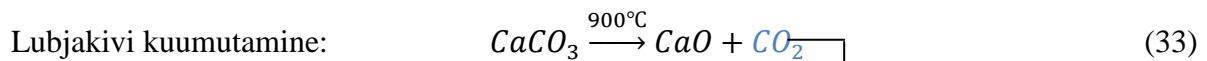


**Joonis 10. SKK kristallmorfoloogiad[12]**

Sadestatud kaltsiumkarbonaati (SKK) saadakse kustutamata lubja hüdraatimisel ja tekkinud lubjapiima reageerimisel süsihappegaasiga. Saadud produkt on äärmiselt valge ja ühtlase osakeste suuruse jaotusega. SKK-d leidub mitmetes erinevates kristallmorfoloogiates ja kristalli suurustes, mida saab ära kasutada erinevatel kasutuseladel.[13]

#### **1.4.1 SKK valmistamistehnoloogia**

Antud peatükis tutvustatakse SKK tootmise kõige ökonoomsemat ja laialt kasutatavat protsessi ning lühidalt on ära toodud ka kaks vähem kasutatavat viisi. Esmalt kaltsineeritakse lubjakivi temperatuuril üle 900°C ja saadakse kustutamata lubi (CaO) ja süsihappegaas (CO<sub>2</sub>). Et tagada kõrge puhtus, kasutatakse kaltsineerimisprotsessil (Võrrand 33) maagaasi. Saadud CaO kustutatakse veega ja saadakse lubjapiim (Ca(OH)<sub>2</sub>), mis puhastatakse ja seejärel karboneeritakse kaltsineerimise protsessist vabanenud CO<sub>2</sub>-ga. Järgneval laheküljel on toodud protsessi võrrandid.[14]



CaCO<sub>3</sub> suspensioon, mis sisaldab 40-60% tahket ainet, läheb filtreerimisele. Seejärel filterkook kuivatatakse ja jahvatatakse. Osakese suuruse kui ka kristallvormi (aragoniit, kaltsiit) määravad temperatuur, reaktiivide kontsentratsioon kui ka reaktsiooniaeg.[14]

Lubja-sooda protsessis kaltsium hüdroksiid reageerib naatriumkarbonaadiga, mille tulemusel tekib naatriumhüdroksiidi lahus ja sadeneb kaltsiumkarbonaat.[15]



Seda protsessi kasutatakse sagedasti leeliste tootmisel, kus peamiseks eesmärgiks on saada naatriumhüdroksiidi ning jäme SKK on kõrvalproduktiks. Osakeste ühtlane jaotus ja nende peenem suurus saavutatakse ainult kaustilise sooda arvelt.[15]

Kaltsiumkloriidi protsessis (tuntud ka kui lubja-ammooniumkloriidi protsess) reageerib kaltsiumhüdroksiid ammooniumkloriidiga, moodustades ammoniaagi ja kaltsiumkloriidi lahuse.[15]



Pärast puhastamist reageerib lahus naatriumkarbonaadiga ja moodustub kaltsiumkarbonaadi sade ja naatriumkloriidi lahus.[15]



#### 1.4.2 SKK paberitööstuses

Neli paberitööstuses täitena või pindamisainena kasutatavat mineraali on kaoliinsavi, kaltsiumkarbonaat (looduslik või sadestatud), titaaniumdioksiid ja talk. Titaaniumdioksiidi ja

talki kasutatakse vähe – spetsiifilistel kasutuseladel, kus valgesus ja läbipaistmatus on rangelt nõutud. Laialt kasutatavad mineraalid tänapäevases paberitööstuses on SKK, looduslik kaltsiumkarbonaat (LKK) ja kaoliinsavi.[16]

SKK eelis maardlatest kaevandatud LKK ja savi ees on asjaolu, et SKK tootmisel saab mõjutada aine keemilise ja füüsilisi omadusi vastavalt spetsifikatsioonile. Sünteesitud SKK on olemuselt valgem ja heledam kui kaoliinsavi ja paljud LKK-d. Tootmise paindlikkus lubab SKK-d valmistada paberivabrikute läheduses ja hoida kokku transpordikuludelt. Ent LKK ja kaoliinsavi tuleb transportida kaevandusalalt töötlemisalale ja paberivabrikusse. SKK on kõige sobilikum mineraal kõrgekvaliteetse paberi tootmisel. [16]

Nõudlus täiteainena kasutatava SKK järele paberitööstuses on kasvanud 275000 t –lt kuni 3,7 miljoni t –ni alates aastast 1986. Kvaliteedinõudmised suurenevad heledamate ja paremate printimisomadustega paberite juures. Karbonaatide hulgas on pindamiseainena kasutatud SKK eelistatud LKK-le selle suurema läike ja läbipaistmatus tõttu.[16]

### **1.4.3 SKK plastitööstuses**

Kaltsiumkarbonaat on juba pikalt tunnustatud kui kasulik lisand termoplastidele ja eriti PVC-des paljude rakenduste tõttu. Tavaliselt kasutatakse looduslikku kaltsiumkarbonaati, selle madala hinna tõttu, kuigi SKK-l on osakeste suurus palju väiksem. SKK spetsiifiline struktuur võimaldab täita lisafunktsioone nagu löögimodifikaator ja annab parema ilmastikukindluse.[17]

SKK on mitmekülgne lisand suures ulatuses plastide ja elastomeeride rakendustes kasutamiseks. Selle kindel kristallvorm ja ülipeen osakeste suurus koos hüdrofoobse pinnakattega parandavad polümeeri töödeldavust ja hilisemaid füüsilisi omadusi.[17]

## **1.5 Põlevkivituhk ja tuha leostusvesi SKK toormena**

Põlevkivituha koostis sõltub põletustehnoloogiast ja sisaldab mitmeid erinevaid aineid, sealhulgas ka raskmetalle. Tabelis 4 on toodud erinevate komponentide sisaldus põlevkivituhas.[18]

**Tabel 4. Põlevkivi tuha faasikoostis ning keemiline koostis, [19, 20]**

Keemiline koostis					
Komponent, % (keskmine)					
CaO	30-60 (41,5)	SiO <sub>2</sub>	20-50 (30)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-15 (9,5)
MgO	1-6 (3)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-9 (5,5)	K <sub>2</sub> O	2-6 (3,5)
SO <sub>3</sub>	3,0-6,5 (4,5)	TiO <sub>2</sub>	0,2-1,2 (0,7)	Na <sub>2</sub> O	0,1-0,5 (0,2)
Tolmpõletuse tuha faasikoostis					
Komponent, %		α-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		1,99	
Kaltsiit	9,55	β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		16,92	
Dolomiit	3,34	Meliliit		4,99	
Portlandiit	1,42	Merviniit		6,81	
Lubi	29,52	Vollastoniit		3,88	
Periklaas (MgO)	4,27	Hematiit		1,19	
Anhüdriit	4,48	Kvarts		7,38	
Kips	0,76	Ortoklaas		3,51	

Nagu selgub Tabelist 4, sisaldavad põlevkivituhad kuni 60 % kaltsiumoksiidi, millest osa (kuni 30%) esineb vaba lubjana. Just vaba CaO eraldamine ja sellest kvaliteetse CaCO<sub>3</sub> valmistamine on huvipakkuv lähenemine tööstuslike jäätmete taaskasutamises. Selle protsessi tulemusena väheneks samaaegselt nii ladustatava heitprodukti keskkonnaohtlikkus kui CO<sub>2</sub> emissioon muutes muidu kalli CO<sub>2</sub> sekvesteerimise majanduslikult kasulikuks tegevuseks. Samas, Ca-ioonide eraldamine tuhast ning nende baasil sobivate kristallide saamine on aga keeruline mitmest etapist koosnev protsess (põlevkivituha leostamine, suspensiooni filtreerimine ja tuhavee karboniseerimine jne). Nende ja mitmete teiste alusprobleemide lahendamine on käesoleva töö sisuks.

## 2 Eksperimentaalne osa

### 2.1 Ülesande püstitus

Eesti põlevkivienergeetikaga seonduvad valdavalt kaks probleemi: suured CO<sub>2</sub> emissioonide hulgad ning tahkete jäätmete kogused. Käesolevas magistritöös on uuritud põlevkivienergeetika näitel tahkete jäätmete taaskasutamise võimalus, mis tugineb põlevkivituha(-heitvete) ja süsihapegaasi (CO<sub>2</sub>) utiliseerimisel sadestatud kaltsiumkarbonaadi saamiseks.

Põhieesmärgiks oligi uurida SKK saamist tuha leostusvee karboniseerimisel desintegraator reaktoris .

Vaatluse all olid järgmised protsessi mõjutavad faktorid:

- LiigCO<sub>2</sub> tegur
- Reaktorisse suunatava CO<sub>2</sub> ja õhu kulu
- Reaktorisse suunatava tuha leostusvee kulu
- Kontakiaeg

Seega oli käesoleva magistritöö eksperimentaalse osa eesmärgiks läbi viia tuha baasil valmistatud leostusvee karboniseerimise katsed katseplaani järgi, et hinnata:

- tuhavee kasutamise võimalust kaubandusliku väärtust omava SKK saamiseks desintegraatoris,
- erinevate faktorite mõju karboniseerimis/sadestusprotsessi efektiivsusele,
- protsessi parameetrite mõju saadud produkti omadustele.

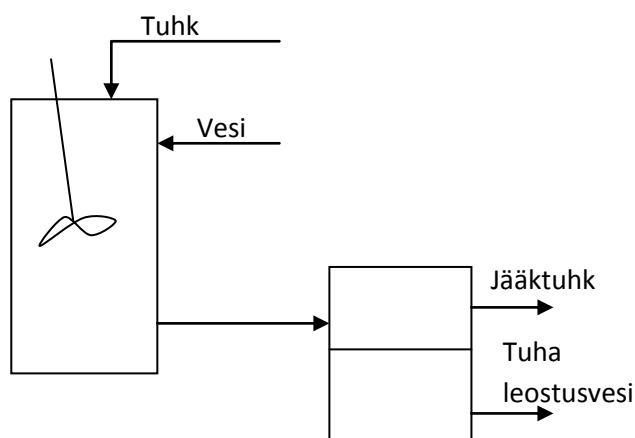
Magistritöö teoreetilise osa eesmärgiks oli töödelda katsetulemusi ning leida optimaalsed tingimused sobilike omadustega SKK saamiseks tuhaveest karboniseerimisel desintegraator reaktoris.

Katsed viidi läbi Tallinna Tehnikaülikoolis Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoriumis.

## 2.2 Katsemetoodika, aparatuur

### 2.2.1 Tuha vesilahuse valmistamine ja iseloomustus

Narva elektrijaamadest pärit tolm põletustuhk viidi kontakti veega mehaanilise segajaga varustatud segunemisreaktoris (Joonis 11). Tuha vesilahus valmistati tuha-vee suhtele 1/50-le. Suspensiooni segati 10 minutit ning seejärel filtreeriti vaakumfiltriga. Saadud filtraat suleti õhukindlalt, et vältida kokkupuutumist õhus oleva CO<sub>2</sub>-ga. Saadud filtraadist tehti järgmised analüüsid: pH mõõtmine, elektrijuhtivuse mõõtmine, Ca<sup>2+</sup> sisalduse määramine, leeliselisuse määramine ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sisalduse määramine.



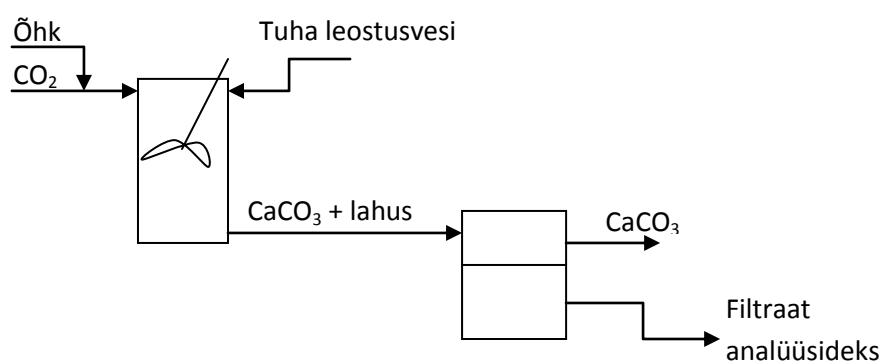
**Joonis 11. Tuha leostusvee saamine**

Saadud tuha vesilahust iseloomustab kõrge leeliselisus (pH on 12,5...12,7 ning OH<sup>-</sup> ionide sisaldus on 45...55 mmol/l). Tuha vesilahus on ionide rikas; selle elektrijuhtivus on ligikaudu 10 mS/cm. Protsessi kõige tähtsama iooni – Ca<sup>2+</sup> - sisaldus on 1200 mg/l, ent sulfaatioone, mis võivad mõjutada produkti puhtust, on umbes 300 mg/l.

### 2.2.2 Tuha leostusvee karboniseerimine desintegraator reaktoris

Leostusetapis saadud filtraat suunati karboniseerimisele desintegraatorseadmes (reaktori ruumala (V) on 0,482 l) (Joonis 12). Gaasi (õhu ja CO<sub>2</sub>) kulusid reguleeriti rotameetritega. Kruvipumpa kasutati vedelikku juhtimiseks seadmesse. Reaktoris toimuva karboniseerimise protsessi tulemusel tekivad CaCO<sub>3</sub> kristallid. Desintegraatorseadmest väljunud suspensioon

filtreriti nutšfiltriga ja saadud tahke aine kuivatati kuivatuskapis 105°C juures. Saadud produkt iseloomustati kasutades erinevaid analüüsimeetodeid. Kristallide suurus mõõdeti kasutades osakeste suuruse analüsaatorit Horiba LA-950V2. Osakeste morfoloogia iseloomustati kasutades SEM-i (skaneeriv elektronmikroskoop) Jeol JSM-8404A. Eripind määrati sorptomeetriga KELVIN 1042. Süsinikusisaldust määrati kasutades ELTRA CS-580 süsiniku/väävli analüsaatorit. Filtraadis analüüsiti  $\text{Ca}^{2+}$  sisaldust, mis andis ülevaate protsessi efektiivsusest. Samuti mõõdeti filtraadi pH.



Joonis 12. Tuha leostusvee karboniseerimine

### 2.2.3 Analüüsimeetodid

#### $\text{Ca}^{2+}$ määramine

Kaltsiumi sisalduse määramiseks tiitriti proovi 0,1n triloon-b-ga. Proovist tehti puhverlahus lisades sellele 50 ml vett ja 2 ml 10%-list NaOH. Indikaatoriks oli mureksiid, mida lisati lahuse roosa värvi saamiseni. Tiitrimise ekvivalentpunktis, kus lahus värvub roosast siniseks, märgiti üles ruumala ja arvutati  $\text{Ca}^{2+}$  sisaldus järgmise valemi järgi:

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{V_2 \cdot n \cdot E \cdot 1000}{V_1} \left( \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \quad (39)$$

$V_2$  – kulunud titrandi maht (ml)

$n$  – titrandi normaalsus (mol/l)

$E$  – kaltsiumi ekvivalentmass (g/mol)

$V_1$  – proovi maht (ml)



### Leelisuse määramine

10 ml proovi tiitriti indikaatori fenoolftaleiini juuresolekul HCl-ga esimese ekvivalentpunktini ( $A_p$ ) (roosast värvituks), siis seguindikaatori broomkresoolroheline + metüülpunane juuresolekul teise ekvivalentpunktini ( $A_t$ ) (kuni sinine värvus kaob).

$$A_p = \frac{V_1 \cdot n \cdot 1000}{V_3} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) \quad (40)$$

$$A_t = \frac{V_2 \cdot n \cdot 1000}{V_3} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right) \quad (41)$$

$V_1$  – HCl maht esimese ekvivalentpunktini (ml)

$V_2$  – HCl maht teise ekvivalent punktini (ml)

$n$  – HCl normaalsus (mol/l)

$V_3$  – proovi maht (ml)

Vastavalt  $A_t$  ja  $A_p$  suhtele kasutati üldleelisuse komponentide arvutamiseks valemeid, mis on toodud Tabelis 5.

**Tabel 5. Üldleelisuse komponendid**

$A_t/A_p$	ioonid	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{OH}^-$
$A_p = 0$	Vesinikkarbonaadid	$A_t$	0	0
$2A_p < A_t$	Vesinikkarbonaadid, karbonaadid	$A_t - 2A_p$	$A_p$	0
$2A_p = A_t$	Karbonaadid	0	$A_p$	0
$2A_p > A_t$	Karbonaadid, hüdraadid	0	$A_t - A_p$	$2A_p - A_t$

### $\text{SO}_4^{2-}$ määramine

Sulfaatioonide määramiseks kasutati spektrofotomeetrilist meetodit (Lovibond SpectroDirect spektrofotomeeter). Selle meetodi põhiliseks printsiibiks on analüüsitava molekuli valguse neelduvus kindlal lainepikkusel. Valgusallikas kiirgab footonite joa, mis proovi läbides kaotab teatud arvu footoneid absorptsiooni käigus ning teisel pool proovi olev detektor

fikseerib footonite arvu (valguse intensiivsuse) ja vastavalt Lambert-Beeri seadusele saadakse analüüsitava molekuli/iiooni kontsentratsioon.

### *pH mõõtmine*

pH mõõtmine toimus pH-meetriga Mettler Toledo GWB SG2.

Olemus:

- pH meeter on sisuliselt millivoltmeeter, mis mõõdab tema külge ühendatud elektrodisüsteemi elektromotoorjõudu (ehk pinget elektrodide vahel voolutugevuse 0 juures)
- pH meetri kalibreerimise ajal salvestatakse pH-meetrisse kalibreerimisgraafik
- kalibreerimisgraafiku järgi arvutab pH-meeter pärast tundmatute lahuste pH mõõtmisel mõõdetud millivoltide järgi lahuse pH.

*Elektrijuhtivuse mõõtmine* teostati HI9032 juhtivusemõõtjaga.

### *Skaneeriv elektronmikroskoopia*

Kiirendatud elektronide kimp suunatakse uuritud objekti pinnale, kus elektronid hajuvad korduvalt aatomite elektronkihtidelt ning vähendavad vastastikmõju, mis on tingitud kõrge energiaga elektronide välja löömisest. Peegeldunud elektronide hulk sõltub uuritud proovi materjalist (mida suurem molekulmass, seda rohkem elektrone peegeldub). Sedasi käiakse üle kogu pind. Kasutati aparati Jeol JSM-8404A.[22]

### *Eripinna määramine Brunauer – Emmett – Teller (BET) N<sub>2</sub> desorptsiooni meetodil*

Adsorbaadina kasutatakse lämmastiku, mis on segatud kindlas vahekorras heeliumiga. Vedel lämmastik täidab poorid, misjärel lämmastik aurustub ja mõõdetakse ruumala.[23]

## 2.3 SKK proovide valmistamisprotsessi eksperimentaalne uurimine

### 2.3.1 Protsessi tingimuste ülevaade

SKK proovide saamiseks teostati katseid varieerides sisendparameetreid: liigCO<sub>2</sub> tegur (N), reaktorisse antava CO<sub>2</sub> (mudelgaasi)kulu (G), tuha leostusvee kulu (L) ning viibimisaeg reaktoris (τ). Valitud tuha puhul oli Ca<sup>2+</sup> sisaldus tuhaves peale leostusetapi ≈1,2 g/l. Vastavalt Ca<sup>2+</sup> sisaldusele arvutati reaktorisse suunatav CO<sub>2</sub> ja õhu kulu:

$$G = \frac{c_{Ca^{2+}}}{40} \cdot 22,4 \cdot L \cdot N \quad (42)$$

- L – reaktorisse antava tuha leostusvee kulu
- G – reaktorisse antava CO<sub>2</sub> (mudelgaasi)kulu
- N – liigCO<sub>2</sub> tegur (näitab mitu korda rohkem CO<sub>2</sub> kasutatakse kui teoreetiliselt on vaja vaba Ca ära reageerimiseks)

Arvud 40 ja 22,4 on molaarmass [g/mol] ja molaarruumala[l/mol] vastavalt.

Saadud CO<sub>2</sub> kulu arvutatati ümber selliselt, et gaaside segus oleks 15% CO<sub>2</sub> (mudel suitsugaasi koostis). Kogukulude järgi saadakse kontakttiaeg:

$$\tau = V \cdot \frac{3600}{(L+G)} \quad (43)$$

Parameeter N suurenes järk-järgult: 1,5; 3; 5; 10 ja 15. Tuha leostusvee kulu väärtused olid järgmised 31; 60; 100 ja 120 l/h. Katsed teostati toatemperatuuril ja atmosfääri rõhul ning viidi läbi pöörlemissagedusel 200 Hz. Sisendparameetrid on toodud Peatükis 2.3.2 Tabelis 6.

### 2.3.2 Katsete põhitulemused ja järeldused

#### *Katsete põhitulemused*

Leostumise protsessis saavutatakse lahuse küllastatus Ca-ioonide osas juba vedela ja tahke faasi omavahelise kontakti kolmandal minutil ja edasisel kontaktil suureneb kaltsiumisisaldus vähesel määral.

Läbiviidud katseseeria käigus selgitati keerulise ioonkoostisega tuha leostusvee mõju produkti kvaliteedile. Leiti, et vaatamata vedelfaasi multikomponentsusele, kristallide moodustumisel mängivad peamist rolli  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  ioonid, mille tulemusena toimub  $\text{CaCO}_3$  ja  $\text{CaSO}_4$  kooskristallisatsioon. Eelkatsed näitasid, et tuhavee taustioonid ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  jne) jäävad lahusesse ning ei osale protsessis.

Erilist tähelepanu pöörati produkti iseloomustavatele suurustele ja protsessi efektiivsuse näitajatele. Sealhulgas analüüsiti  $\text{CaCO}_3$  sisaldust kasutades süsiniku määramise meetodit ja osakeste suurust rakendades laserdifraktomeetriat.

Tabelis 6 on toodud peamised katsetulemused, mille arutelu on esitatud järgmises peatükis.

Olid teostatud ka lisakatsed puhta  $\text{CO}_2$ -ga, et võrrelda väljundparameetrite erinevust. Neil katsetel oli kõigil osakeste suurus väiksem (0,4...1  $\mu\text{m}$  võrra), kuid produkti puhtusele see mõju ei avaldanud. Kuna töö eesmärk oli uurida just mudelgaasi kasutamist, siis neid katseid arutelus ei arvestata.

Teist tüüpi rootorite paigaldamine mõjutas produkti karakteristikuid: oli täheldatud osakeste suuruse vähenemine. Et sisendparameetrite mõju paremini hinnata, jäeti need tulemused kajastamata.

**Tabel 6. Katsetulemused**

Katse	Protsessi parameetrid					Produkti karakteristikud			Protsessis osalenud Ca <sup>2+</sup> , dCa <sup>2+</sup>
	LiigCO <sub>2</sub> tegur, N	Mudelgaasi kulu, G		Leostusvee kulu, L	Kontaktiaeg, τ	CaCO <sub>3</sub> sisaldus	Keskmine osakese suurus, d <sub>kesk</sub>	Osakese eripind, SSA	
		CO <sub>2</sub> kulu	Õhu kulu						
		l/h	l/h	l/h	s	%	μm	m <sup>2</sup> /g	mg/l
SKK1	1,5	60	343	60	3,7	93,1	7,47	22,45	600
SKK2	1,5	121	685	120	1,9	93,8	7,27	-	620
SKK3	3	202	1142	100	1,2	90,6	5,75	-	780
SKK4	3	121	685	60	2,0	91,6	6,05	-	784
SKK5	5	198	1123	60	1,3	92,5	4,89	-	900
SKK6	5	198	1123	60	1,3	93,3	5,09	5,88	900
SKK7	5	101	575	31	2,5	93,4	6,57	-	800
SKK8	10	820	4646	120	0,3	98,4	6,09	2,06	1115
SKK9	10	410	2323	60	0,6	95,3	5,44	3,04	1060
SKK10	15	304	1725	31	0,8	97,8	3,72	6,42	1030
SKK11	15	605	3427	60	0,4	~100	3,86	3,13	1090

### *Katsetulemuste analüüs ja järeldused*

Katsed liigCO<sub>2</sub> teguri (N) = 1,5 juures näitasid, et tuha leostusvee kulu, mida suurendati 60 l/h –lt 120 l/h –ni, ei mõjuta oluliselt osakeste suurust (vähenes 0,2 µm võrra). Neil katsetel oli CaCO<sub>3</sub> sisaldus produktis 93-94%. Selle N juures ilmnes ka tõsiasi, et tuha leostusvette jääb pärast karboniseerimist ligi pool algsest kaltsiumist (Tabel 6; Joonis 13) ja ka leeliselisus ei vähene oluliselt (OH<sup>-</sup> = 52 mmol/l → 24 mmol/l; pH 12,6 → ≈12).

Väärtusel N = 3 leiti, et osakeste suurus ka selle väärtuse juures ei sõltu (või sõltub vähesel määral) tuha leostusvee kulust. Kaltsiumist reageeris ligi 2/3 ja ka alkaliteet vähenes rohkem (filtraadis OH<sup>-</sup> ≈ 14 mmol/l), ent pH oli ikka tugevalt leeliseline (≈12). Antud tingimustel saavutati produkti CaCO<sub>3</sub> sisalduseks 90,6-91,6%.

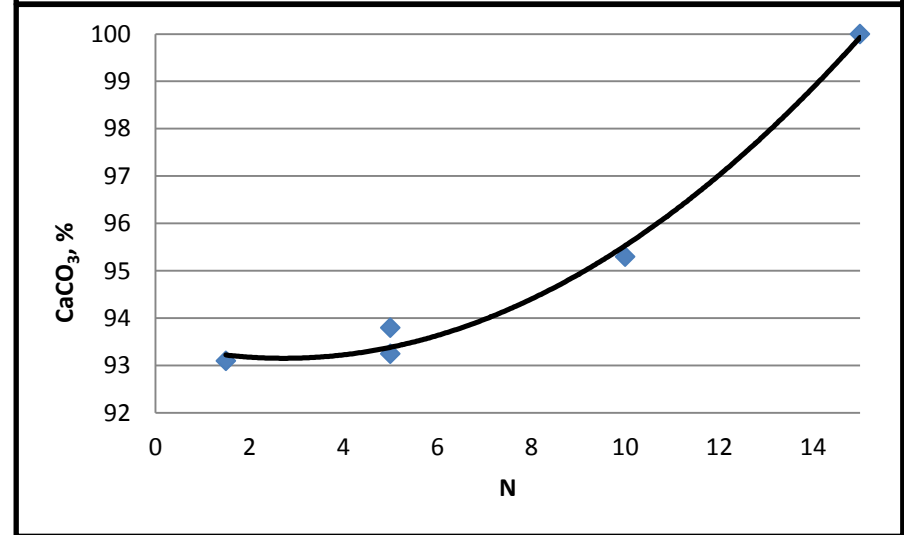
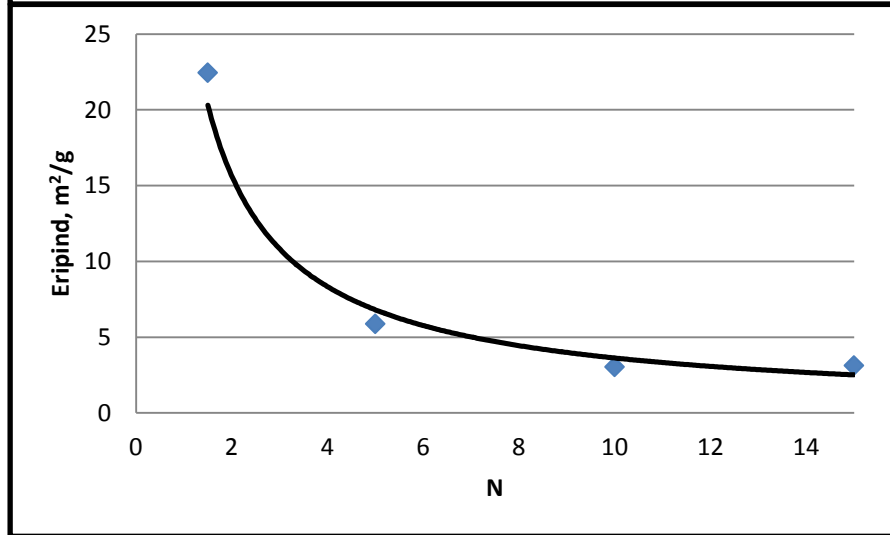
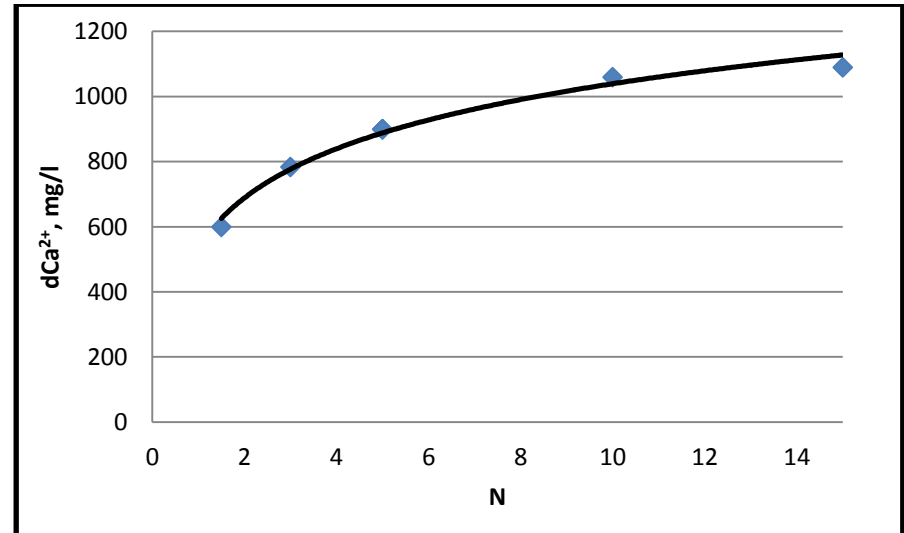
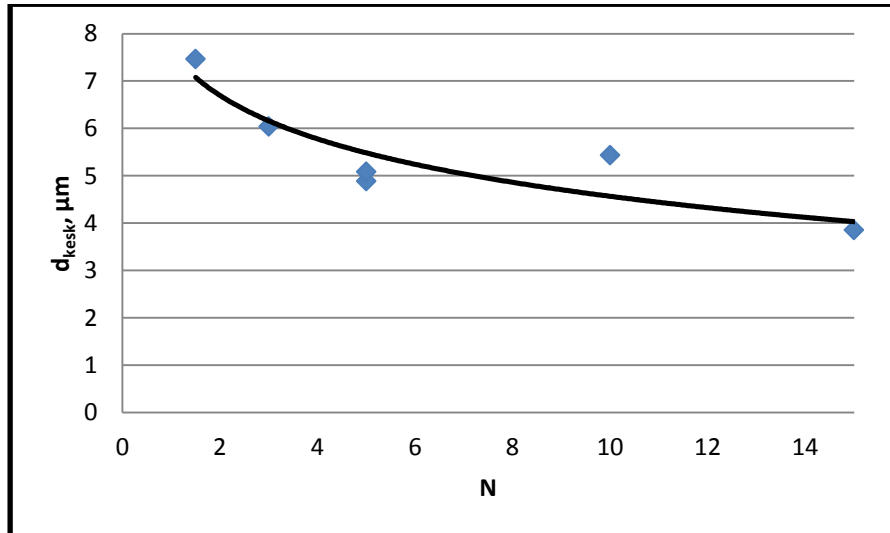
N = 5 juures oli osakeste suurus ≈ 5 µm, kusjuures N = 1,5 juures oli see näitaja 7,2...7,4 µm. Alkaliteet oli 7...8 mmol/l. Produkti CaCO<sub>3</sub> sisaldus oli ligikaudu 93%. Ka selles katses pH ei muutunud märkimisväärselt, jäädes väärtustele 12. Protsessist võttis osa 3/4 tuhavees olevast kaltsiumist. Siin tehti kõik katsed L = 60 l/h, sest eelnevad katsed on näidanud, et leostusvee kulu ei mõjuta märkimisväärselt produkti omadusi.

N = 10 juures langes pH väärtusele 11 (L = 120 l/h), kuid tuha leostusvee kulu väärtusel 60 l/h oli pH 11,5. Selle N juures oli kaltsiumi jääksisaldus 105-160 mg/l ja ka alkaliteet lähenes nullile (suurem L andis soodsamaid tulemusi). Produkti põhikomponendiks oli CaCO<sub>3</sub> (95-98%).

Katsed N = 15 juures teostati tuha leostusvee kuluga 60 l/h, sest kõrgematel väärtustel tulid gaaside kulud liialt suured, mida kasutatava aparatuuriga ei suudetud saavutada. Siin saavutati esmakordselt osakeste suuruse väärtus alla 4 µm (Tabel 6). Protsessi tulemusena saavutati >99% CaCO<sub>3</sub> sisaldusega produkt. Võrreldes liigCO<sub>2</sub> teguriga 10 ei vähenenud pH oluliselt. Alkaliteet oli ligilähedane nullile.

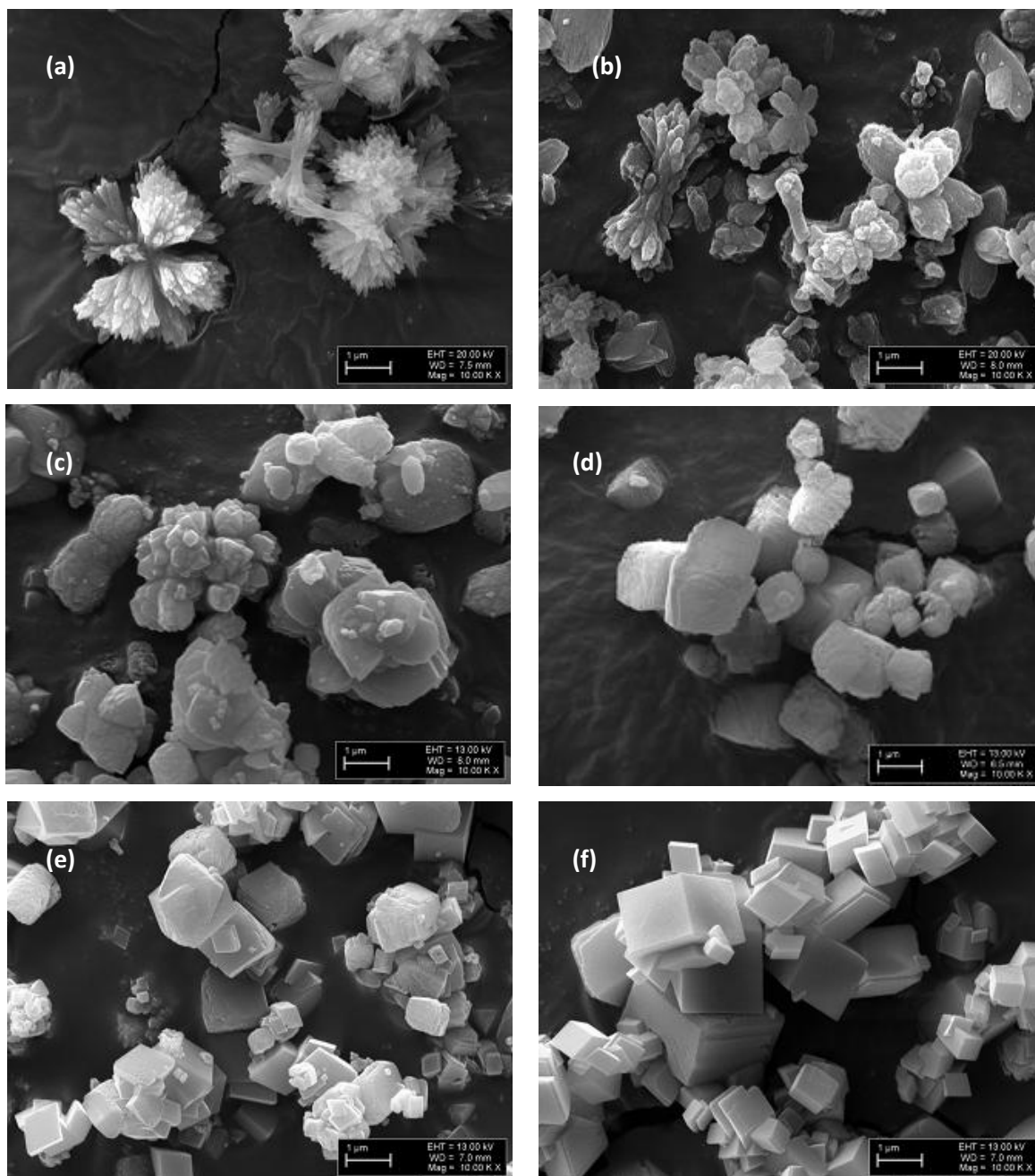
Eripinna määramistest järeldus, et suuremad mudelgaasi kulud (N↑) andsid väiksema eripinna (Joonis 13), mis annab aluse arvata, et turbulentsamad tingimused mõjutavad kristalli moodustumist.

Katsetulemuste põhjal võib teha järelduse, et produkti osakeste suurus väheneb liigCO<sub>2</sub> teguri suurenemisega. Illustreerimaks parameetrite vahelisi seoseid on toodud iseloomustavad graafikud Joonisel 13.



Joonis 13. Parameetrite vahelised seosed graafiliselt

Katsetes saadud produkti kristallstruktuuri iseloomutamiseks teostati SEM-uuringuid (skaneeriv elektron mikroskoopia). Ilmnes, et produkti morfoloogia oli mõjutatud protsessi opereerimistingimustest: suurematel gaasi kuludel (suurematel liigCO<sub>2</sub> teguri väärtustel) oli moodustunud romboedrilisele kaltsiidile iseloomulik kristallstruktuur, väiksematel N väärtustel esines aga teistsuguse morfoloogiaga kaltsiit (Joonis 14).



**Joonis 14. SKK proovide SEM pildid erinevatel protsessitingimustel: a) N = 1,5; L = 60 l/h; G = 403 l/h; b) N = 3; L = 60 l/h; G = 806 l/h; c) N = 5; L = 60 l/h; G = 1321 l/h; d) N = 10; L = 60 l/h; G = 2733 l/h e) N = 15; L = 31 l/h; G = 2029 l/h; f) N = 15; L = 60 l/h; G = 4032 l/h**



Röntgen difraktsioon analüüsid (XRD) kinnitasid, et produktiks oli  $\text{CaCO}_3$  kaltsiidi vormis ning viitasid asjaolule, et osa karbonaatiioonidest  $\text{CaCO}_3$  kristallvõres on asendatud sulfaatiioonidega.

Katsetest järeldub, et optimaalsed tingimused tuha leostusvee baasil SKK saamiseks pidevas desintegraatorseadmes sagedusel 200 Hz on kontakiaeg kuni 1,3 s ja mudelgaasi kulu vähemalt 1300 l/h. Protsessi rakendatavusest lähtudes on igati soosiv, et suurematel kuludel (sellest tulenevalt väiksema kontakiajaga) saadakse puhtam produkt.

Teoreetiliselt on võimalik kasutada filtraati teistkordseks karboniseerimiseks, et viia alla selle pH enne süsteemist eemaldamist. Madalama pH juures saab filtraati kasutada tuha leostusvee valmistamisel leostades Ca-ioone. Eelnevast järeldub, et vee retsirkuleerimine on teostatav.

## Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti desintegraator-reaktoris läbi viidud põlevkivituhha kaheastmeline märgkarboniseerimise protsessi, mis koosneb kolmest etapist: kaltsiumioonide leostumine põlevkivituhast, CO<sub>2</sub> lahustumine vedelfaasi ja sadestatud kaltsiumkarbonaadi (SKK) kristallisatsioon, produkti omadustest lähtuvalt.

Utiliseerides põlevkivituhka kaltsiumi allikana eespool nimetatud kaudse karboniseerimise protsessis, mis hõlmas tuha leostusvee valmistamist ning viimase karboniseerimist pidevalt töötavas desintegraator-reaktoris 15% CO<sub>2</sub>-õhu mudelgaasiga mahtkiirusel 400-5500 l/h ja rootorite pöörlemissagedustel 200 Hz, õnnestus saada 3,5-7,5 µm keskmise diameetriga romboeedrilise struktuuriga SKK kristalle (CaCO<sub>3</sub> sisaldusega kuni >99%).

Selgitati välja optimaalsed sisendparameetrid (kontakiaeg alla 1,3 s, mudelgaasi kulu üle 1300 l/h), mille puhul võivad saadud produkti omadused pakkuda huvi mitmetele tööstusharudele.

Produkti morfoloogia iseloomustamiseks tehtud skaneeriv elektronmikroskoopia uuring näitas, et katsetingimuste varieerimisel saadi erineva kristallstruktuuriga materjal ning röntgendifraktsioon analüüs kinnitas, et selleks oli täielikult kaltsiit, milles lisandina esinevad sulfaatioonid on tõenäoliselt seotud kristallvõreasse karbonaatioonide asendusena.

Keskonna aspektist vaadates vähenes tuha kahjulik leeliline toime ja edasisel karboniseerimisel on võimalik tuha leostusvesi viia neutraalsele tasemele ning kasutada viimast uue tuha leostumisel (vee retsirkuleerimine). Protsess on energiatarbelt eelistatum (energiakulukas purustamine puudub) kui loodusliku kaltsiumkarbonaadi kasutamine SKK tootmiseks.

Võib järeldada, et desintegraator-reaktor on sobivaks seadmeks SKK tootmisel põlevkivituhha leostusveest võimaldades varieerida produkti omadusi. Lähtudes asjaolust, et SKK toodeti kahest põlevkivienergeetika jäägist - CO<sub>2</sub> ja põlevkivituhk – on antud protsess keskkonna ja majanduslikest aspektidest vaadatuna äärmiselt huvipakkuv. Edasised uurimustööd peavad andma selge vastuse protsessi rakendatavusest laiemas mastaabis.

## Summary

Current study focused on the production of precipitated calcium carbonate on the basis of oil shale waste ash in a continuous flow disintegrator-reactor. The indirect aqueous carbonation approach was used and involved 3 steps:  $\text{Ca}^{2+}$  leaching, dissolution of  $\text{CO}_2$  and crystallization of  $\text{CaCO}_3$ .

By utilizing oil shale ash in described continuous flow process as a source of calcium, the crystalline (rhomboedric structure) product with a content of more than 99%  $\text{CaCO}_3$  and mean particle diameter in the range of 3.5-7.5  $\mu\text{m}$  was obtained at room temperature and atmospheric pressure. Several characteristics of the obtained solid materials suggest high potential for a wide range of industrial applications.

The optimal input parameters were determined: contact time less than 1.3 s and model gas (15%  $\text{CO}_2$  in air) flow more than 1300 l/h. Improved operating values offer higher quality product that can be used in more demanding industries.

Based on the scanning electron microscopy analysis it can be concluded that varying operating conditions will result in the product with different crystal shape. Moreover, the X-ray diffraction analysis confirmed that product was in the form of calcite with minor substitution of carbonate ions by sulfate ions.

From an environmental point of view the harmfulness of alkaline oil shale ash decreased and further carbonation can be used to neutralize ash leachates. Therefore, the water used in carbonation can be used in leaching phase repeatedly. Also, the process has minimal energy consumption and relevant implications on  $\text{CO}_2$  mitigation as well as the utilization of industrial waste materials.

## Kasutatud kirjandus

1. IEA. CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion highlights 2013. Pariis : Soregraph, 2013. 7-13
2. Kommenteeritud kokkuvõte ja tähtsamad soovitusel. [WWW] [www.iea.org/textbase/nppdf/free/2013/Estonia2013SUM\\_EST.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2013/Estonia2013SUM_EST.pdf) (25.03.2014)
3. Eesti Vabariigi Valitsuse määrus nr. 102 "Jäätmete, sealhulgas ohtlike jäätmete nimistu". RT I, 06.04.2004, 23, 155.
4. Eesti Energia annual report 2013. [WWW] [https://www.energia.ee/-/doc/10187/pdf/concern/annual\\_report\\_2013\\_eng.pdf](https://www.energia.ee/-/doc/10187/pdf/concern/annual_report_2013_eng.pdf) (27.04.2014).
5. Eesti Energia AS AS Narva Elektriijaamad energiakompleksi arendusprojekti keskkonnamõju hindamise aruanne. 2007. [WWW] [http://www.energiatalgud.ee/img\\_auth.php/b/b7/AF\\_Estivo\\_AS\\_Narva\\_Elektriijaamad\\_energiakompleksiarendusprojekti\\_KMH\\_aruanne.pdf](http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/b/b7/AF_Estivo_AS_Narva_Elektriijaamad_energiakompleksiarendusprojekti_KMH_aruanne.pdf) (27.04.2014)
6. Mis jääb põlevkivist järele? 2012. [WWW] [http://www.loodusajakiri.ee/eesti\\_loodus/uudised313.html](http://www.loodusajakiri.ee/eesti_loodus/uudised313.html) (22.05.2014)
7. Vahtrus, S., Vaarmari, K., Adler, J. Põlevkivi kaevandamisest tekkinud kahju hüvitamise võimalused. [WWW] [http://www.envir.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=1182935/Kaevanduste\\_kahju\\_kompenseerimine\\_K6K\\_l6plik\\_01.11.pdf](http://www.envir.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=1182935/Kaevanduste_kahju_kompenseerimine_K6K_l6plik_01.11.pdf) (06.04.2014).
8. Raukas, A., Punning, J. M. Environmental problems in the Estonian oil shale industry. – *Energy and environmental science*, 2009, 2, 723-728.
9. Erg, K. Raukas, A. Kink, H. Põhjavee seisund põlevkivipiirkonnas. [WWW] [http://www.keskkonnatehnika.ee/arhiiv/2002/4\\_2002/kink.htm](http://www.keskkonnatehnika.ee/arhiiv/2002/4_2002/kink.htm) (06.05.2014)
10. Speight, J.G. Shale oil production processes. Oxford : Gulf Professional Publishing, 2012. 170-180.
11. S. Y, Pan. E.E, Chang. P. C, Chiang. CO<sub>2</sub> capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: a review on its principles and applications. - *Aerosol and Air Quality Research*, 2012, 12: 770–791
12. What is PCC – Precipitated Calcium Carbonate? [WWW] <http://www.mineralstech.com/Pages/SMI/Precipitated-Calcium-Carbonate-%28PCC%29.aspx> (11.05.2014)

13. Precipitated Calcium Carbonate [WWW]  
[http://www.lime.org/uses\\_of\\_lime/other\\_uses/precip\\_cc.asp#PCC3](http://www.lime.org/uses_of_lime/other_uses/precip_cc.asp#PCC3) (11.05.2014)
14. Precipitated Calcium Carbonate Center [WWW]  
<http://www.specialchem4polymers.com/tc/precipitated-calcium-carbonate/?id=3604>  
 (11.05.2014)
15. Casey, J. Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology. 3rd ed. *Wiley-Interscience*, vol.4, 1983.
16. Why is Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Preferred in Paper? [WWW]  
<http://www.mineralstech.com/Pages/SMI/Why-PCC-is-used-in-paper.aspx>  
 (11.05.2014)
17. Precipitated Calcium Carbonate Center [WWW]  
<http://www.specialchem4polymers.com/tc/precipitated-calcium-carbonate/>  
 (11.05.2014)
18. Põlevkivituha CO<sub>2</sub>-ga neutraliseerimise/karboniseerimise mõju saadud produkti ökotoksilisusele. [WWW]  
<http://www.envir.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=967272/kbfi.pdf>  
 (12.05.2014)
19. Raukas, A., Teedumäe, A. Geology and Mineral Resources of Estonia. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 1997. 436.
20. Uibu, M., Velts, O., Kuusik, R. Aqueous carbonation of oil shale wastes from Estonian power production for CO<sub>2</sub> fixation and PCC production. – *Proceedings of the Conference of Young Scientist on Energy Issues* (Kaunas, Lithuania, May 26-27, 2011), 415–424.
21. Kuusik, R., Pastarus, J-R., Kahru, A. Süsihappegaasi heitkoguste mineraalse sidumise ja geoloogilise ladustamise võimaluste hindamine tehnoloogiliselt, geoloogiliselt ja toksikoloogiliselt. Tallinn, 2007. [WWW]  
<http://www.envir.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=967271/AMT.pdf>  
 (12.05.2014)
22. Laas, T. Eksperimentaalfüüsika konspekt. 2011. [WWW]  
[http://www.tlu.ee/~tony/oppetoo/eksperimentaalfyysika/Eksperimentaalfyysika\\_loeng.pdf](http://www.tlu.ee/~tony/oppetoo/eksperimentaalfyysika/Eksperimentaalfyysika_loeng.pdf) (28.05.2014)
23. Brunauer, S. Emmett, P. H. Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. - *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, 309.

24. Ohtlike jäätmete teke. [WWW]

<http://www.keskkonnainfo.ee/main/index.php/et/component/content/article/488?tmpl=component> (20.05.2014)