

Põlevkivi keevkihtpõletusel saadud tuha koostise andmeanalüüs

Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Karl Poopuu

Juhendaja: Toomas Tamm, keemia ja biotehnoloogia instituut, kaasprofessor

Õppekava: Rakenduskeemia ja geenitehnoloogia

Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Karl Poopuu

[allkiri ja kuupäev]

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Toomas Tamm

[allkiri ja kuupäev]

Töö on lubatud kaitsmisele.

Kaitsmiskomisjoni esimees: Maksim Ošeka

[allkiri ja kuupäev]



Data analysis of ash composition from fluidized bed combustion of oil shale

Bachelor's thesis

Student: Karl Poopuu

Supervisor: Toomas Tamm, Taltech Institute of Chemistry and Biotechnology, Associate Professor
Curriculum: Applied chemistry and genetic engineering

Tallinn 2023

Sisukord

Autorideklaratsioon	2
Lühendite ja mõistete loetelu	5
Sissejuhatus.....	6
1 Kirjanduse ülevaade	7
1.1 Põlevkivi	7
1.2 Tuhk.....	7
1.3 Tsirkuleeriv keevkihtpõleti	8
1.4 Röntgendifraktsioonianalüüs	8
1.5 Röntgenkiirguse fluorestsents.....	9
1.6 Induktiivsidestatud plasma massispektromeetria	9
2 Töö eesmärk.....	10
3 Materjalid, vahendid ja meetodid.....	11
3.1 Proovide päritolu.....	11
3.2 Põhikomponentide analüüs	11
3.3 Excel ja selle laiendus XLSTAT	12
4 Tulemused.....	13
4.1 PCA.....	13
4.2 Massibilansi kirjeldus Excelis.....	16
5 Arutelu.....	21
Järeldused	23
Kokkuvõte.....	24
<i>Abstract</i>	25
Tänuavaldused	26
Kasutatud kirjandus.....	27
Lisa 1.....	29
Massibilansi kirjeldus Excelis	29
Lisa 2.....	32

Lühendite ja mõistete loetelu

PCA – Principal component analysis (Põhikomponentide analüüs)

XRF – X-ray fluorescence (röntgenkiirguse fluorestsents)

XRD – X-ray diffraction (röntgendifraktsioon)

ICP-MS – Inductively coupled plasma mass spectrometry (Induktiivsidestatud plasma massispektromeetria)

EHE – External heat exchanger (väline soojusvaheti)

Sissejuhatus

Fosiilkütuseid kasutades heidetakse meie õhuruumi palju süsihappegaasi. Negatiivsete kliimamuutuste vältimiseks nagu globaalne soojenemine on vaja süsinikdioksiidi sisaldust õhus vähendada. Kahjuks enamik maailmas toodetud energiast on tänapäevani toodetud fosiilkütustest. Euroopa Liidu keskkonna tegevuspõhimõtted on suunatud fosiilkütuste kasutamise vähendamisele, piirates energianõudlust ja optimeerides energia kasutust. Elektrijaamadele on määratud fosiilkütusest tuleneva CO₂ emissioonide limiit.

Eestis toodetakse enamjaolt elektrit põlevkivi põletavates elektrijaamades. Tahtes CO₂ heidet vähendada on kõrgema hapniku kontsentratsiooniga põletamine efektiivsem kui õhuga. Tekkivast suitsugaasist, milles on kõrge kontsentratsioon süsihappegaasi, on viimast lihtsam püüda ja säilitada emissioonide vähendamiseks.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli analüüsida keevkihtpõletist võetud põlevkivituha koostise sõltuvust põletamise karakteristikute muutmisest. Eksperimendis oli kasutatud Eesti põlevkivi ning õhku või õhu ja hapniku segu erinevatel kontsentratsioonidel, maksimaalselt kuni 90% hapnikku. Töö hüpotees on, et õhu või hapniku ja õhu seguga põletatud põlevkivi tuhad erinevad koostiselt sõltuvalt temperatuurist või tuha võtukohast.

Hüpoteesi testimiseks kasutati andmete analüüsimiseks PCA (principal component analysis, põhikomponentide analüüs) meetodit. Samuti püüti antud andmete põhjal saavutada massibilanss, et hinnata eri meetoditel saadud andmete usaldusväärsust. Andmeanalüüs võimaldab kontrollida andmete sisemist kooskõla, kuna enamik andmeid oli esitatud vahetutest mõõtmistulemustest ümberarvutatud ja teisendatud kujul.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Põlevkivi

Põlevkivi on settekivim, mis tekkis kauges minevikus veekogudes, kui taimede ja loomade elutegevuse tagajärjel segunes orgaaniline aine mineraalsega.[1] Üle 70% Eestis toodetud energiast tuleneb põlevkivi põletamisest ja see jääb tähtsaks energiaallikaks ka järgnevatel aastatel.[2] Põlevkivi on paljulubav alternatiiv nii ebatraditsioonilistele energiaallikatele kui ka tavapärastele fossiilkütustele (nafta, gaas, jt). Selle uurimine ja tootmine on kriitiline, et arendada tänapäevaseid energia kasutusmustrid ja leevendada sõltuvust välisenergiast.[3]

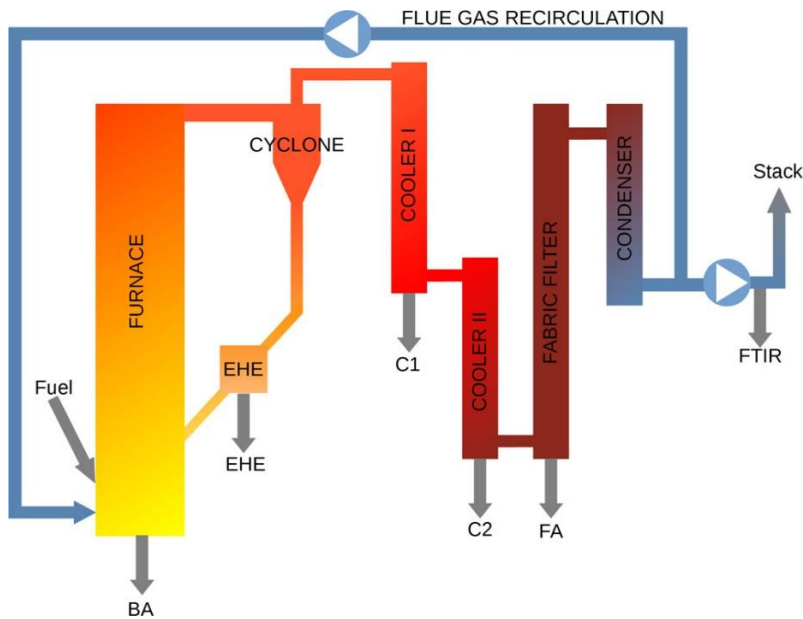
Põlevkivi põletamine toodab peale kasvuhoonegaaside ja kahjulike gaasidele veel lisaks ka osakesi atmosfääri, mis on kahjulikud inimeste tervisele. Põletamine mõjutab kliimat nii otseselt kui kaudselt. [2]

1.2 Tuhk

Põlevkivi sisaldab orgaanilist substantsi nimega kerogeen, mille tõttu põlevkivi põleb. Eestis leiduv kukersiit sisaldab umbes 65-70% anorgaanilist ainet, sealhulgas mikroelemente, seetõttu toodab põlevkivi palju tuhka. Põlevkivis olevad karbonaadid lagunevad põlemisel, aga vähemalt 50% kogu põlevkivist jääb alles tuhana.

Hapniku ja õhu seguga põletamine muudab tuha ja suitsugaasi koostist. Kõrgema hapniku kontsentratsiooniga põletamisel tekivad suitsugaasid suure CO₂ sisaldusega, mida on lihtsam kinni püüda ja ladustada. Sellest sõltuvad keskkonnamõju muutused.[4]

Tahkete kütuste, eeskätt põlevkivi, hapnikuga põletamist uuritakse Tallinna Tehnikaülikooli energiastechnoloogia instituudis tsirkuleeriva keevkihtpõletiga[3], mis on kujutatud joonisel 1.[4] Keevkihtpõletist võetakse tuhka erinevatest osadest: kahest erinevast jahutist, EHE-st (external heat exchanger), ahju põhjast ja filtrist. Eksperimentide ajal saavutati erinevad temperatuurid alates 500 °C ja lõpetades 1000 °C ja tsirkulatsiooni määrad varieerusid.[2]



Joonis 1. Tsirkuleeriv keevkihtpõleti.[4]

1.3 Tsirkuleeriv keevkihtpõleti

Tsirkuleeriv keevkihtpõleti on tähtis süsteem kütuse põletamise efektiivsuse tõstmiseks, sest tal on eelised paindliku kütusevaliku, soojuse integreerimise ja madala emissiooni näitel. Väga sobilik hapnikuga rikastatud põletusõhu kasutamiseks, mis lubab kasutada madala kvaliteediga sütt ja biomassi.[5] Tehnoloogiat on viimase 30 aasta jooksul kiirelt arendatud ja see on nüüd kommertsiaalne. Sellest olenemata jääb pulbristatud söe tehnoloogia peamiseks energia tootjaks maailmas. Tsirkuleeriva keevkihtpõleti jaoks kasutatakse kütust, mis ei ole sobiv pulbristatud söe kasutamiseks. Selle eest on neil termiline ja majanduslik eelis isegi kui kasutada esmaklassilist kütust. Seda eelist tõstab veelgi, et antud põleti võib kasutada odavat kütust, mis annabvõimaluse põlevkivi põletada erinevate kütustega. [6] [7]

Keevkihtpõletis kütuse alumine kiht on vedeldatud õhusurvega, mis tuleb läbi jaotusplaadi, mis asub kihi all. Õhuvoolu tõstes läbi kihi hakkab see endaga kaasa vedama erinevaid osakesi ja eraldab nad omavahel. Keevkiht on faas, kus väikesed osakesed, näiteks liiv, tekitavad efekti, et oleksid justkui vedelas faasis. Selline faas saavutatakse kui anum on täidetud osakestega ja nende alt, anuma põhjast, lastakse anumasse õhku kindla survega. Üleslükkejõud ja Maa külgetõmbejõud saavad võrdseks ja osakesed jäävad justkui hõljuma, olles samas pidevas liikumises.[8]

1.4 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD, X-Ray Diffraction) on mittepurustav meetod, mis annab detailse ülevaate uuritava materjali kristallograafilisest struktuurist, keemilisest koostisest ja füüsikalistest omadusest. Proovilt tagasipõrkuvate difraktsioonikiirte eri intensiivsused püütakse kinni ja saavutatakse difraktsioonimuster. Iga materjali faas tekitab unikaalse difraktsioonimustri, sõltuvalt materjali spetsiifilisest keemilisest koostisest ja aatomite paigutusest.[9]

1.5 Röntgenkiirguse fluorestsents

Röntgenkiirguse fluorestsents (XRF, X-ray fluorescence) on mittepurustav meetod elementide analüüsiks.[10] Analüüsimisel valgustatakse proovi röntgenkiirguse või gammakiirgusega, mistõttu tuumalähedased elektronid saavutavad ergastatud oleku. Kiirgav lagunemine elektronide ergastatud olekust tagasi põhiolekusse tekitab fluorestsentsi kiirguse või „sekundaarse“ röntgenkiirguse.[11] Iga element omab unikaalset elektronide jaotust, mille tõttu elemendid tekitavad unikaalset „sekundaarset“ röntgenkiirguse spektrit, kus intensiivsus on proportsioonis elemendi kontsentratsiooniga proovis.[10]

1.6 Induktiivsidestatud plasma massispektromeetria

Induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS, Inductively coupled plasma mass spectrometry) on võimeline tuvastama metalle ja mitmeid mittemetalle väga väikestel kontsentratsioonidel, 1 osa 10^{15} -st segamatul madala taustaga isotoobil. See saavutatakse proovi ioniseerimisega ICP abil ja peale seda kasutatakse massispektromeetria (MS), et eraldada ja mõõta ioone. Võrreldes aatomabsorptsioonspektroskoopiaga on ICP-MS kiirem, täpsem ja tundlikum.[12] ICP-MS seadmed koosnevad tüüpiliselt kuuhest erinevast osast: proovi vastuvõtja, induktiivsidestatud plasma, ionide eraldaja, ionoptika, massianalüsaator ja detektor. Enamasti kasutatakse vedelaid proove, mis muudetakse aerosooliks. Prooviga viiakse läbi ICP, mille käigus ta läbib plasma, kus on temperatuur 6000-8000 kelvinit. Vedelik on koheselt kuivatatud, aurustatud, atomiseeritud ja lõpuks ioniseeritud plasmas. Ioonid eraldatakse üksteisest ja ionoptika suunab edasi, kus võtavad vastu massianalüsaator ja detektor. [13]

2 Töö eesmärk

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on analüüsida, kas keevkihtpõleti erinevatest kohtadest võetud põlevkivituha koostis varieerub kõrge hapniku kontsentratsiooniga või õhuga põletamisel, erinevate temperatuuride saavutamisel või tsirkulatsiooni kasutamisel.

Teiseks eesmärgiks on koostada põlevkivi ja sellest moodustunud tuha massibilanss, millega saab võrrelda eri analüüsimeetoditel saadud tulemusi, kontrollida nende sisemist kooskõla ja leida seoseid tuha koostise ning põletamistingimuste ja proovi võtmise kohtade vahel.

Töö hüpoteesiks on, et tuha komponentide sisaldused sõltuvad sellest, kas põlevkivi põletati õhu või hapnikuga, saavutatud temperatuurist või tuha võtukohast.

3 Materjalid, vahendid ja meetodid

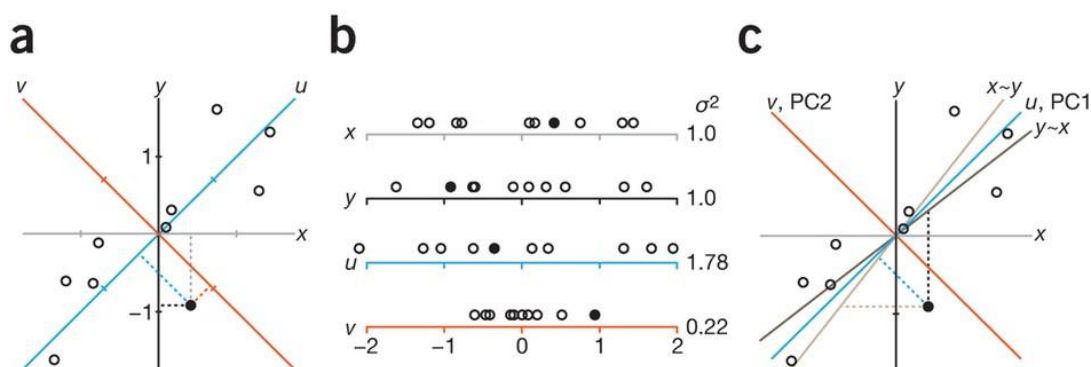
3.1 Proovide päritolu

Töös kasutatud andmed olid saadud varasemalt Taltechi energiatehnoloogia instituudis läbi viidud eksperimentide tulemusena. Põletuskatsed olid sooritatud kukersiit-põlevkiviga, mis oli kaevandatud Eestis. Kukersiit sisaldab 65-70% anorgaanilist ainet, sealhulgas arvukalt mikroelemente. Kütust kuivatati, purustati ja eraldati, et saadaks põlevkivi tükid, mille suurus oleks väiksem kui 3 mm. Katsed tehti nii hapniku kui ka tavapärasel põletamisel. Keevkihtpõleti eri osadest olid võetud tuhaproovid, mida oli analüüsitud XRD, XRF, ICP-MS meetoditel, mõnede elementide osas ka klassikaliste keemilise analüüsi meetoditega.[4] [2]

3.2 Põhikomponentide analüüs

Põhikomponentide analüüs (PCA) lihtsustab kõrge dimensionaalsusega andmete keerukust, samas säilitades selles esinevad trendid ja mustrid. PCA teisendab andmestiku vähematesse dimensioonidesse, mis võtavad kokku kogu informatsiooni. Leiab mustreid ilma mingisuguse teadmista, kust kohast andmed on tulnud või kas neil on erinevusi.

PCA kahandab andmestiku projitseeritud geomeetriselt madalamale dimensioonile, mida kutsutakse põhikomponentideks, mille lõppeesmärk on leida parim kokkuvõtte andmetest kasutades piiratud arv põhikomponente. Esimene põhikomponent selekteeritakse nii, et kaugus andmepunktidest ja põhikomponendist on minimaalne. Sellest järgmine põhikomponent valitakse samamoodi, aga seekord ei tohi eelmiste põhikomponentidega olla korrelatsiooni. Teine põhikomponent oleks risti esimesega, kolmas oleks risti esimese ja teisega. Raske on ette kujutada, kuidas näeb välja peale kolmanda dimensiooni tasandit, seega järgnevad põhikomponendid leitakse arvutamise teel.[14]



Joonis 2. PCA projit seerib andmestiku väiksemale dimensioonile [14]

3.3 Excel ja selle laiendus XLSTAT

Excel on maailma üks levinumaid tabelarvutusprogramme. See oli esmalt kirjutatud 512K Apple Macintoshi jaoks aastatel 1984-1985. See oli üks esimesi arvutustabeleid, mis kasutas graafilist akent rippmenüüdega ning osuta-ja-kliki funktsiooni kasutades hiirt. Graafilise kasutajaliidese tõttu oli Excelit palju lihtsam kasutada kui tol ajal muid saadaolevaid arvutustabeleid, mis kasutasid käsurea liidest. Kui Microsoft lasi välja Windowsi süsteemi 1987. aastal, oli Excel nende üks esimesi produkte, mis Windowsile pandi.[15] Excel pakub palju erinevaid funktsioone ja võimalusi, mille alla kuuluvad arvutamine, diagrammid, liigendtabelid ja palju muud.[16]

Andmestiku analüüsimiseks kasutati PCA-d. Kuna andmestik oli Excelis, otsiti võimalust, kuidas saaks Excelis PCA-d kasutada, milleks leiti Exceli laienduspakett XLSTAT, kus on olemas ka muud erinevad analüüsimisvõimalused. Osteti minimaalsete lisadega pakett, mis andis võimaluse kasutada PCA-d, teisi analüüsi meetodeid ei kasutatud. Paketiga tulid kaasa ka Scatter võimalused, mida prooviti ja katsetati, aga ei olnud peamine eesmärk.

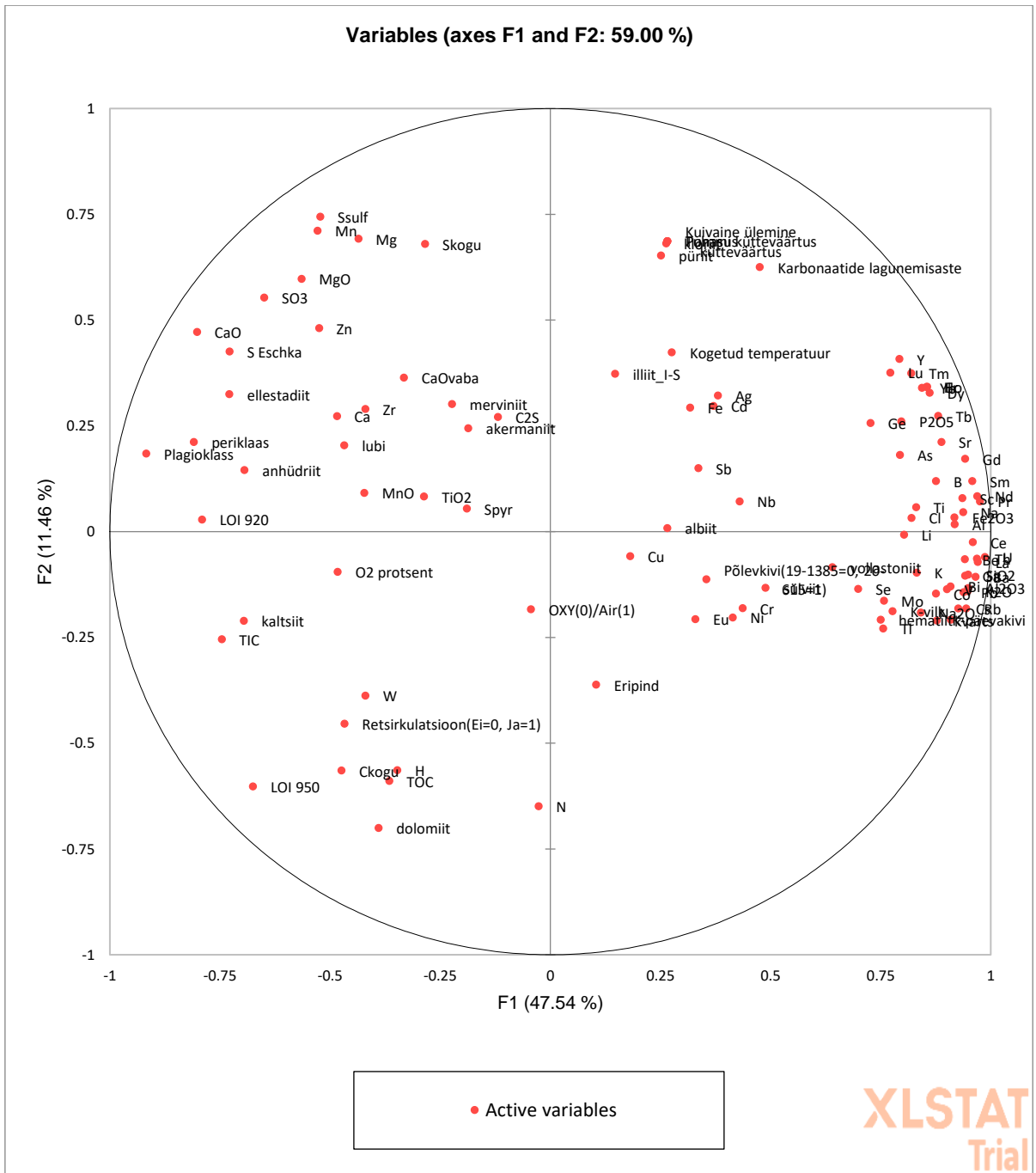
4 Tulemused

4.1 PCA

Andmete töötlemisel osutus probleemiks, et PCA-le ei meeldi hõre andmestik (puuduvad arväärtused), mida antud tabelist võis leida üsna palju. Küsiti Tallinna Tehnikaülikooli energiatehnoloogia instituudilt võimalust tühjade lahtrite taastamiseks, samuti anomaalsete arväärtuste (näiteks negatiivsed massiosad või ülejäänutest erinevas suurusjärgus olevad andmed) ülevaatamist. Mingi osa suudeti taastada, aga ikkagi oli väga palju puuduvat infot. Anomaalsed väärtused said ära parandatud. XLSTAT-l on erinevaid võimalusi puudu olevate suuruste asendamiseks. Kui on näiteks tuhal 1 puuduv andmestik, otsib sellele tuhale kõige sarnasema väärtustega teise tuha ja kopeerib seal oleva andme tühja lahtrisse, seda kutsutakse lähimaks naabriks, või ta võtab selles veerus olevate muutujate keskmise ja asendab selle väärtuse. Prooviti mõlemat ja lähima naabri süsteem andis parema tulemuse.

Joonisel 3 on kujutatud PCA teel saadud graafik, kus kasutati lähima naabri süsteemi, mis andis faktori skooriks 59%. See näitab kui palju antud faktorid kirjeldavad andmestikku kui palju korrelatsiooni on muutujate ja kahe faktori vahel. Et seda graafikut saaks kasutada, peab faktori skoor olema üle 90%. Seega ei osutnud tulemus piisavaks, et midagi saaks järeldada antud graafikust. Prooviti välja lõigata mõõtmisi ja muutujaid, millel oli väga palju puuduvat andmestiku. Selle käigus tuli välja, et 81 tuhat jäi alles 26 tuhka (32,1%) ja 114 muutujast jäi alles 91 muutujat (79,8%) . Kuigi faktori skooriks tuli 72,94% kogu infost kirjeldatud graafikul, see oli kõige kõrgem faktori skoor, mis suudeti saavutada PCA-ga; graafik kujutatud joonisel 4. Selle jaoks kasutati lisaks ka ka PCAmixi, milles saab osa andmestikust panna kvalitatiivseks väärtuseks, ehk need on kindlaks määratud väärtused nagu näiteks, kust kohast oli tuhk võetud.

PCA-ga saadud tulemuste põhjal saame järeldada, et muutujate vahelised korrelatsioonid on olemas, leidub ka negatiivseid korrelatsioone. Kuna 27% on kirjeldatud ülejäänud faktoridega, ei saa me siiski kogu informatsiooni kätte. Tulemuste edasiseks parandamiseks oleks vaja saavutada kõrgem faktori skoor. Tulemused on detailsemalt analüüsitud „Arutelu“ peatükis.



Joonis 3. PCA tulemus kogu andmestikuga

4.2 Massibilansi kirjeldus Excelis

Selleks, et luua põlevkivi põletamisel tekkinud tuhkade massibilanss, tehti erinevad lehed Excelis, mis abistasid selle loomist.

Leht „Põhitabel“ – on eksperimendiandmeid sisaldav leht, kus on andmeanalüüsiks antud tabel, kuhu tehti ka arvutused põlevkivist nii XRF, ICP ja XRD põhjal. See on põhileht, mida kasutati põlevkivi lahti harutamisel elementideks.

Leht „Info“ – loodi selleks, et olulisemaid tulemusi, mis põhitabelist arvatati, oleks mugavam ja lihtsam vaadata ehk arvatatud andmed põhitabelist on suunatud sellele lehele.

Leht „Abistav“ – leht, kus tehti täiendavaid arvutusi tuha andmete jaoks. Tuhkade kohta on nii palju erinevaid mõõtmisi, et oli vaja teha leht, kus arvutaks automaatselt üksnes ühe tuha jaoks, kuid on võimalik valida, millise tuha andmetega arvutusi teha.

Leht „Põhitabel“

Read „Põhitabelis“ on järjestatud kõigepealt kuupäeva järgi ja siis põlevkivi järgi (19-1385 või 20-615). Lisaks on tabelis andmed kolme põlevkivi kohta, millest enim andmeid on põlevkivi 19-1385 kohta. Kõik järgnevad arvutused ja näited ongi tehtud Põlevkivi põhjal. Tabelis toodud komponentide sisaldused on kõik suhtelised (ühikuks protsent, g/kg, vmt). Arvutuste hõlbustamiseks võeti arvutuste aluseks 1 kg ehk 1000 g põlevkivi.

„Põhitabel“ XRF saadi arvutades oksiidid eraldi elementideks. Seda oli vaja teha, et näha, kas elemendid eraldi annavad XRF-i saadud 100% kogu massist. On antud 100% põlevkivist, mis koosneb oksiidide massidest ja LOI-st. LOI ehk *loss on ignition* on orgaanilise osa leidmiseks kasutatav meetod, mis näitab kui suurt osa materjalist põletamisel orgaanilist ainet kaotab.[17] Seda kasutati orgaanilise osa massi leidmiseks. Arvutati oksiidi A_aO_b molaarmass valemiga

$$M(A_aO_b) = aM(A) + 16b \quad (1)$$

kus M on vastava aine molaarmass, 16 on hapniku molaarmass, a ja b on elementide koefitsiendid.

Lähtuti proovi massist 1000 grammi. Sel juhul oksiidi A_aO_b mass m proovis on

$$m(A_aO_b) = c(A_aO_b) \frac{1000g}{100\%} \quad (2)$$

kus c on vastava oksiidi protsendiline sisaldus proovis.

Arvutati A_aO_b ainehulk moolides valemiga

$$n(A_aO_b) = \frac{m(A_aO_b)}{M(A_aO_b)} \quad (3)$$

kus n on vastava aine moolide arv, m on vastava aine mass.

Hapniku sisaldus vastavas oksiidis 1000 g proovi kohta arvutati kui

$$m(\text{O, oksiid}) = n(\text{A}_a\text{O}_b) \times 16b \quad (4)$$

ning summaarne hapnikusisaldus 1000 g proovi kohta kui

$$m(\text{O, proov}) = \sum_i m(\text{O, oksiid } i) \quad (5)$$

„Põhitabel“ ICP arvutati lihtainest oksiidid, selleks, et leida hapniku kogus. Kuna andmed on antud mg/kg kohta muudeti need g/kg kohta.

$$1 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = \frac{1 \text{ g}}{\text{kg}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \quad (6)$$

Arvutati A_aO_b oksiidide molaarmass valemiga 1.

Arvutati A ainehulk moolides valemiga

$$n(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} \quad (7)$$

Hapniku mass arvutati valemiga

$$m(\text{O, oksiid}) = n(\text{A}) \times 16b \quad (8)$$

kus b on hapniku koefitsient oksiidis.

„Põhitabel“ XRD on arvutatud mineraalidest elementideks tagasi. See oli vajalik, et näha, kas elemendid eraldi kokku liites annavad XRD meetodil saadud 100% kogu massist. Mineraalide molaarmass arvutatakse kui

$$M(\text{A}_a\text{B}_b) = aM(\text{A}) + bM(\text{B}) \quad (9)$$

kus A ja B on vastavad elemendid, a ja b vastavate elementide koefitsiendid.

Lähtuti proovi massist 1000 grammi. Sel juhul mineraali mass m proovis on

$$m(\text{A}_a\text{B}_b) = c(\text{A}_a\text{B}_b) \frac{1000 \text{ g}}{100\%} \quad (10)$$

Kuna mineraalid annavad kokku 100% ja seal pole eraldi antud orgaanikat, siis selleks tehti kaks eraldi arvutust. Ilma orgaanikata moolide arv arvutatakse kui

$$n(\text{A}_a\text{B}_b) = \frac{m(\text{A}_a\text{B}_b)}{M(\text{A}_a\text{B}_b)} \quad (11)$$

Koos orgaanikaga moolide arv arvutatakse kui

$$n(A_a B_b) = \frac{m(A_a B_b) \times (100\% - C\%)}{M(A_a B_b)} \quad (12)$$

kus C% on orgaanika protsent. XRD meetodiga saadud tulemused ei sisaldanud orgaanikat ehk 100% massist oli see puudu. Seetõttu tuleb orgaanika protsent oletada ning tabelisse käsitsi lisada, et oleks võimalik võrrelda erinevatel meetoditel saadud sisaldusi. Orgaanika oletuslik protsent valiti selliselt, et kus XRD tulemus oleks võimalikult sarnane teistel analüüsimeetoditel saaduga.

Elementide sisaldus vastavas mineraalis 1000 g proovi kohta arvutatakse kui

$$m(A, \text{mineraal}) = n(A_a B_b) \times M(A_a B_b) \quad (13)$$

ning summaarne elementide sisaldus 1000 g proovi kohta kui

$$m(A, \text{proov}) = \sum_i m(A, \text{mineraal } i) \quad (14)$$

Iga elemendi puhul esimene rida on ilma orgaanikata arvatud mass ja teine rida on orgaanikaga arvatud mass.

Tuha kogus 1000 g põlevkivist arvutatakse kui

$$\%(\text{tuhk}) = \frac{100\% - C\%(\text{põlevkivi})}{100\% - C\%(\text{tuhk})} \quad (15)$$

Kuna põlevkivis on palju elemente, mis põlemisel moodustavad gaasilisiprodukte ja neid mis jäävad tuha koostisse, siis on raske luua tuha kogust põlevkivist. Näiteks väevli protsent põlevkivis on madalam kui seda on tuhas, mis tähendab, et see ei põlenud ära - kas täielikult või üldse mitte. See tekitab olukorra, kus on raske määrata kui palju tuhka tekkis põlevkivi põletamisest, seega tehti paralleelselt ka arvutused 1000 g tuha juures.

Leht „INFO“

Lehele „INFO“ on järjest eraldi veergudesse pandud:

Elementid, ICP-st võetud mg/kg, erinevate andmete põhjal arvatud ja valitud massid, oksiidid, antud oksiidide molaarmassid, moolide arv, hapnik molaarmass, antud oksiididest tuleneva hapniku massi arvutamine, põhitabelist arvatud tulemused, tuha arvutuste tulemused.

Oletatav süsiniku sisaldus põlevkivis on muudetav Y13 lahtriga, kus saab muuta orgaanika kogust protsentides. Eraldi on välja toodud tuha arvutuste tulemused, mis kasutab lehte „Abistav“, kus on eraldi XRF, ICP ja XRD. Kõik arvutused on tehtud väärtusele, et on 1000 g tuhka. Amorfse aine oletatavat sisaldust tuhas on võimalik muuta lahtriga Y17.

Leht „Abistav“ – Elementid on kõik eraldi välja toodud. Antud on oksiidide /elementide/mineraalide mass, mis võetakse lehelt „Abistav 2“.

XRF – Moolide arvu arvutamiseks kasutati valemit 3, kus Exceli arvutusvalem võtab massi ja jagab selle antud oksiidi molaarmassiga. Sealt arvutatakse oksiid lahti elementideks kasutades valemit

$$m(A, \text{oksiid}) = n(A_a O_b) \times aM(A) \quad (16)$$

ja annab elemendi summaarse massi valemiga

$$m(A, \text{proov}) = \sum_i m(A, \text{oksiid } i) \quad (17)$$

ICP – Elemendi mass arvutati valemiga 6. Moolide arv arvutati kasutades valemit 7. Hapnikusisaldus vastavas oksiidis 1000g kohta arvutati valemiga 8. Hapniku summaarne mass arvutati valemiga 5.

XRD – Molaarmass arvutati valemiga 9. Ainehulk moolides arv arvutati valemiga 12. Elemendi massi sisaldus mineraalis arvutati valemiga 13. Elemendi summaarne mass valemiga 14. Kõik siinsed arvutatud väärtused jõuavad tagasi lehele „Info“ vastavalt analüüsi meetodile.

Leht „Info“ –antud on tuha massi arvutuste tulemused. Kuna tuhkasid on nii palju, siis pandi võimalus tuhkade järjekorranumbriga valida tuhk, mille kohta arvutus teha. Lehel „Abistav“ olev valem otsib antud jrk. numbri väärtusega tuha üles lehelt „Abistav 2“, kus tabel on reastatud jrk. numbri järgi. Valem vaatab seda numbrit, et kust ta vajaliku oksiidi/elemendi/mineraali leiab. Lehel „Info“ on ka olemas elementide summeerimine ja eraldi olemas ka koos elementaaranalüüsi andmetega summeerimine.

Lehel „Info“ sisaldub ka hapniku arvutamine mingist osast CO₂-st kus 9 real X ja Z veerus on hapniku mass ja real 11 on siis see kokku lisatud ülejäänud antud meetodiga saadud elementidega.

Leht „Tabel muutmata“

On algne tabel täiesti muutmata, mis saadi Tehnikaülikooli energiatehnoloogia instituudist. Kuna failis oli puudu andmeid ja anomaalseid väärtusi, saadeti fail tagasi, et võimalusel andmeid parandada. Nende poolt tagasi saadatud fail ongi see, mis jäi Excelisse, kus on tehtud parandusi ja lisatud väärtused, mida oli võimalik päästa.

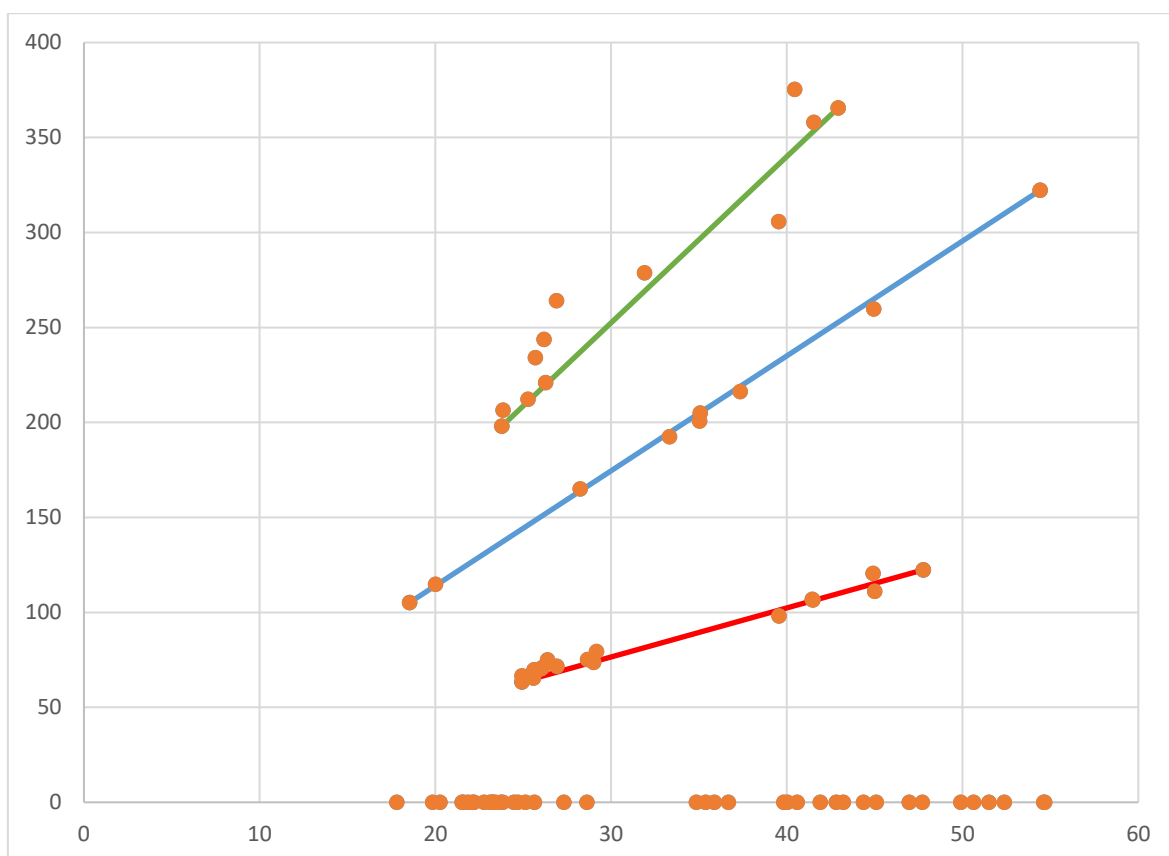
Jrk. nr	Leht	Valem	Algus	Lõpp
1	Põhitabel	$M(A_aO_b) = aM(A) + 16b$	AC104	AM104
2	Põhitabel	$m(A_aO_b) = c(A_aO_b)1000g/(100\%)$	AC95	AM95
3	Põhitabel	$n(A_aO_b) = m(A_aO_b)/(M(A_aO_b))$	AC105	AM105
4	Põhitabel	$m(O,oksiid) = n(A_aO_b) \times 16b$	AC111	AM111
5	Põhitabel	$m(O,proov) = \sum_i m(O,oksiid\ i)$	AN111	
6	Põhitabel	$1\text{ g/kg} = (1\text{ g})/\text{kg} \times (1000\text{ mg})/1\text{g}$	AO106	GQ106
7	Põhitabel	$n(A) = (m(A))/(M(A))$	AO88	GQ88
8	Põhitabel	$m(O,oksiid) = n(A) \times 16b$	AO93	GQ93
9	Põhitabel	$M(A_aB_b) = aM(A) + bM(B)$	GR101	HL101
10	Põhitabel	$m(A_aB_b) = c(A_aB_b)(1000\text{ g})/(100\%)$	GR99	HL99
11	Põhitabel	$n(A_aB_b) = (m(A_aB_b))/(M(A_aB_b))$	GR103	HL103
12	Põhitabel	$n(A_aB_b) = (m(A_aB_b) \times (100\% - C\%))/(M(A_aB_b))$	GR105	HL105
13	Põhitabel	$m(A, mineraal) = n(A_aB_b) \times M(A_aB_b)$	GR112	HL166
14	Põhitabel	$m(A,proov) = \sum_i m(A, mineraal\ i)$	HM11 2	HM16 6
15	Põhitabel	$\%(tuhk) = (100\% - C\%(põlevkivi))/(100\% - C\%(tuhk))$	HP5	HP87
16	Abistav	$m(A,oksiid) = n(A_aO_b) \times aM(A)$	C13	M27
17	Abistav	$m(A,proov) = \sum_i m(A,oksiid\ i)$	O13	O33

Tabel 1. Valemite ülevaatlik tabel ja vastavate väljade aadressid Excelis

5 Arutelu

Käesolevas lõputöös uuriti, kas hapniku või õhuga põletamine mõjutab keevkihtpõletiga põletatud põlevkivi tuha kompositsiooni. Sellega koos sai vaadatud ka, kas temperatuur või tsirkulatsiooni kasutamine mõjutab seda. Põhilisteks tulemusteks saab PCA tulemusi vaadates tuua, et väga suur hulk elemente, mille alla ei kuulu Ca ega Mg, on koondunud klastrisse, mida on näha joonisel 4. Sellest saab järeldada, et nad on omavahel korrelatsioonis. Märkimisväärseteks muutujateks, mis sinna gruppi kuuluvad, on kogetud temperatuur ja karbonaatide lagunemisaste. Sellest grupist teisel pool otsas asuvad kaltsiit, periklaas ja Mg, mis tekitab negatiivse korrelatsiooni. Näiteks temperatuuri tõstmisel antud elemendi ja mineraali tase tuhas langes. Temperatuuriga risti olevad Ca ja lubi, annavad teada, et temperatuuri ja nende vahel on väike korrelatsioon või üldse puudub.

Exceli tabelit uurides ja erinevaid korrelatsioone vaadates avastati, et XRF-i CaO ja ICP Ca punktadena graafikule pannes tekivad kolm erinevat trendi, mis on kujutatud joonisel 5. Tehti oletus, et need võiksid olla seotud, sõltudes kas võtukohast või temperatuurist. Edasi vaadates avastati, et kumbki oletustest ei olnud õige ja hoopis tuli välja, et kuupäevad, millal antud tuhka uuriti, tekitasid kolm gruppi. Iga trend oli tehtud samal kuupäeval. See on kahjuks halb tulemus, sest see võib tähendada, et midagi tehti nendel kolmel erineval kuupäeval erinevalt. Sellele küsimusele oodatakse siiani vastust.



Joonis 5. XRF CaO ja ICP Ca hajutatud graafik

Käesoleva uurimustöö üheks tulemuseks on ka loodud Exceli tabel, millega saab andmeid edasi töödelda kui peaks välja tulema, et nende trendide teke on seotud millegi muuga. Massibilanssi luues ja numbraid kokku arvutades avastati, et ICP meetod ei anna tulemuseks 1000 g tuhka. Eelduseks oli pandud, et iga meetod annab tagasi arvutades 100% tulemuse, kas põlevkivi puhul või tuha kujul. Tegelikult jääb puudu 100% massist nii põlevkivi arvutuses kui ka tuhka omas. Kui XRF ja XRD saavad tulemuseks $\approx 95\%$, saab ICP $\approx 70\%$. Vaadates erinevusi, mis elemendid on puudu ICP analüüsis, aga on olemas XRF kui ka XRD, leiame, et põlevkivi sisaldab palju räni, mis jääb kolmandale kohale koguse poolest antud põlevkivis. Kui ICP tulemustele liita XRD räni sisaldus, saame $\approx 80\%$, seega jääb viiendik jätkuvalt puudu.

Kuna hapniku sisaldust proovides ei olnud otseselt mõõdetud, tuli selle elemendi kogus kõikidel kolmel analüüsimeetodil kaudselt välja arvutada, mis andsid ka kõik väga erinevaid tulemusi. See tekitas küsimuse, missugune antud meetoditest on kõige usaldusväärsem või kõige täpsem, millest võiks kinni haarata ja teisi võrdlema hakata. TalTechi energiatehnoloogia instituudist öeldi, et väidetavalt tasuks usaldada XRD-d. Kuna XRD analüüsis tuleb välja kõige vähem erinevaid elemente, tekib väike usaldusgrupp elemente, mida saab kontrollida ja võrrelda.

Kõige stabiilsema väärtuse andis magneesium, mis erines kõige vähem protsentuaalselt kõikides tuhkaades. Selle järgi saab hakata võrdlema ja panna paika XRD oleva amorfse aine või leida ICP puudu oleva räni sisalduse. Väga erinevaid tulemusi annab raud tuhas: võrrelduna analüüsi meetodite vahel olid väärtuste erinevus keskmisest üle 50%.

Võrreldes tuhka põlevkiviga, et leida kompositsiooni muutusi, leiti, et XRF analüüsis, kõige suurema kasvu protsendiliselt teeb ränioksiid. Ränioksiidi protsent tõuseb enam-vähem kahekordselt, millest võime oletada, et kui tuhka tekib $\approx 50\%$ põlevkivist, et ränioksiid jääb tuhka. Jällegi annab raud teistsuguse tulemuse, kus just rauda on tuhas vähem ehk võib oletada, et raud lendus põletamisel peenosakestena minema.

Konist ja teised (2015) toovad välja, et põletades õhuga ehk siis 21% hapniku sisaldusega, laguneb nii kaltsiit kui ka dolomiit põhimõtteliselt 100% ära, sest õhuga saavutatakse piisavalt kõrge temperatuur. Jällegi kui madaldada hapniku protsenti, siis tuhka jääb mingi osa kaltsiiti kui ka dolomiiti. Antud töös saadud PCA tulemus näitab, et hapniku sisalduse ja kaltsiidi ning dolomiidi vahel puudub korrelatsioon. Kuna soovituslik on ikkagi üle 90% PCA tulemuse ja antud töös võrreldakse suurima saadud tulemusega, mis oli 73%, ei saa seda tulemust kahjuks usaldada.[18]

Järeldused

Analüüsitud oli 82 tuhka ja erinevate meetoditega saadud 115 erinevat muutujat. Põhilised kasutatud analüüsimeetodid olid XRF, XRD ja ICP. Antud töös tehti saadud andmetega andmeanalüüsi kasutades PCA-d ja loodi massibilanss kasutades Excelit lihtsamaks uurimiseks.

PCA-d kasutades kogu andmestiku peal saadi tulemuseks 47,54%, aga see tähendas paljude puudu olevate arväärtuste asendamist, kas muutuja keskmisega või lähima naabri variandiga. Selleks, et saavutada paremat tulemust tuli välja lõigata tuhad, millel oli palju muutujaid puudu, samuti eemaldada muutujad, mida mõõdeti vaid vähestel tuhkadel. Peale lõikamist ja kasutades lähima naabri varianti saadi faktori skooriks 72,94%, mis ei ole piisav tulemus. Piisava ja usaldusväärseks tulemuks tuleb saada üle 90%. Sellest hoolimata on näha kuidas väga suur osa tuha koostisest koondub ühte suurde klasterisse, mis annab teada, et mingi korrelatsioon andmetes on olemas.

Teise tulemusena loodi massibilanss, mida saab kasutada, et jätkata andmestiku uurimist tehes seda lihtsamaks ja mugavamaks. Seda luues avastati, et mingi osa andmetest annab korrelatsiooni graafikul tekitades kolm trendi. Lähemalt uurima hakates avastati, et trendi loob kuupäev, millal antud tuhk oli analüüsitud. Seda uuritakse edasi, et teada saada kust selline trendi võimalus võis tekkida.

Kõigil kolmel meetodil arutati kaudselt välja ka hapniku kogus, mis oli kõige suurema varieeruvusega meetodite vahel. Kuna erinevused olid suured, tuli valida, millise meetodi pealt kolmest arvatud hapnik oleks kõige usaldusväärsem ja selleks oli XRD. Kõige sarnasema väärtuse meetodite võrdluses andis magneesium, mille järgi on võimalik paika panna XRD-s oleva amorfse aine või leida ICP puudu oleva räni sisalduse.

Võrreldes tuhka ja põlevkivi kompositsiooni muutuste suhtes leiti, et räni, kaltsium ja magneesium muutuvad kõige vähem, nendest räni tegi läbi kõige väiksema muutuse. Muutuste järgi vaadates jõuab tuhka rauda vähe. Võib oletada, et see lendas peenosakesena minema.

Kokkuvõte

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks oli leida korrelatsioone TalTechi energiatehnoloogia instituudis ehitatud tsirkuleeriva keevkihtpõleti kasutamisel saadud katsetulemustes. Lähteandmeteks olid Eesti kukersiit-põlevkivi tuha koostis ja põletusparameetrid. Uuriti näiteks, kuidas mõjub põlevkivi põletamine õhuga või kõrgema hapniku kontsentratsiooni juures, saavutatud temperatuuri ja tsirkulatsiooni kasutades. Selle jaoks oli Eestis pärit kukersiit põletatud ja saadud tuhka analüüsitud kolme erineva analüüsimeetodiga (XRF, XRD ja ICP-MS). Analüüsitud oli 82 tuhka ja erinevate meetoditega saadud 115 erinevat muutujat. Andmeanalüüsi jaoks pandi andmestik Excelisse ja töödeldi seal kasutades PCA-d. Samuti loodi massibilanss kasutades Excelis arvutustabeleid.

PCA-d kasutades kogu andmestiku peal saadi faktori skooriks 47,54%, aga see tähendas paljude puudu olevate arväärtuste asendamist, kas muutuja keskmisega või lähima naabri variandiga. Selleks, et saavutada paremat tulemust tuli välja lõigata tuhad, millel oli palju muutujaid puudu, samuti kustutada muutujad, mida mõõdeti vaid vähestel tuhkadel. Peale lõikamist ja kasutades lähima naabri varianti saadi faktori skooriks 72,94%, mis ei ole piisav. Piisava ja usaldusväärseks tulemuseks tuleb saada üle 90%.

Loodi massibilanss, mida saab kasutada, et jätkata antud andmete uurimist, tehes seda lihtsamaks ja mugavamaks. Seda luues avastati, et mingi osa andmetest annab korrelatsiooni graafikul kolme trendi. Lähemalt uurima hakates avastati, et trendi loob kuupäev, millal antud tuhk oli analüüsitud. Seda uuritakse edasi, et teada saada, kust selline trendi võimalus võis tekkida.

Töö hüpoteesiks, kas tuhka jäänud jäägid erinevad kui põlevkivi põletati õhu või hapnikuga, saavutatud temperatuurist või tuha võtukohast ei saanud kinnitust, sest raske oli leida piisavat korrelatsiooni andmete vahel. Palju andmeid oli puudu ja andmeid tuleks veel enne täiendada kui saaks kindlamaid järeldusi teha.

Abstract

The aim of this Bachelor's thesis was to analyze ash composition from fluidized bed combustion of oil shale. The combustion experiments and data collection had been previously performed at the Institute of Energy Technologies at TalTech. A correlation was sought between ash composition and used oxidizer (air or air with elevated oxygen concentration), achieved temperature and whether circulation was used or not. For that the Estonian oil shale kukersite was combusted and then the ash was analyzed by several methods (XRF, XRD, ICP-MS). Main data analysis was performed in Excel. Principal component analysis was performed and the data consistency analyzed via mass balance calculations. The data set comprises 82 ashes with 115 variables.

PCA was used on the raw data set and the factor score with PCA was 47.54%. A reliable PCA result should be over 90% so we can only call it a start. The result was so low because a lot of data values were missing, which were filled with using mean of the variable or closest neighbor. To improve the result even further the majority of ashes and variables had to be cut out. Even after cutting out and using the closest neighbor to fill the remaining gaps, the factor score was 72.94% which is an improvement, but still not enough to be reliable.

Mass balance was created, which can also be used in future work, making it easier to compare the ashes. While making the mass balance, there was a correlation found in the data giving us three trends. Further investigation revealed that the trends were correlated with the date of the ashes collected. This information was forwarded to TalTech Energy Technologies institute to check what was the cause of these trends.

The hypothesis of the thesis – to check if the composition of the ash is different depending on the fuel that was used, achieved temperature or where the ash was taken from in the fluidized bed combustor – did not yield any confirmation because no real correlation was found between the data. A lot of data was missing and there should be more research performed before something certain could be concluded.

Tänuavaldused

Bakalaureusetöö autor soovib tänada TalTech Keemia ja Biotehnoloogia Instituudi kaasprofessorit Toomas Tamme motiveeriva juhendamise eest. Tänuõnad soovin edastada ka energiatehnoloogia instituudist prof. Alar Konistile ja vanemteadur Dmitri Nešumajevele.

Keelekorrektureid eest soovin tänada Diana Maslovat ja Henrika Trave ning ingliskeelsete terminite eesti keelde tõlkimise eest Robin Väli.

Kasutatud kirjandus

- [1] A. Aarna, *Põlevkivi*. Mosaiik, nr. 49. Tallinn „Valgus“, 1989.
- [2] M. Aurela *et al.*, „Chemical and physical characterization of oil shale combustion emissions in Estonia“, *Atmospheric Environment: X*, kd 12, lk 100139, dets 2021, doi: 10.1016/j.aeaoa.2021.100139.
- [3] Y. Xu *et al.*, „Occurrence space and state of shale oil: A review“, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, kd 211, lk 110183, apr 2022, doi: 10.1016/j.petrol.2022.110183.
- [4] A. Konist, D. Neshumayev, Z. S. Baird, E. J. Anthony, M. Maasikmets, ja O. Järvik, „Mineral and Heavy Metal Composition of Oil Shale Ash from Oxyfuel Combustion“, *ACS Omega*, kd 5, nr 50, lk 32498–32506, dets 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c04466.
- [5] S. Basu ja A. K. Debnath, „Chapter 3 - Plant P&ID (Process) Discussions“, *Power Plant Instrumentation and Control Handbook (Second Edition)*, S. Basu ja A. K. Debnath, toim, Boston: Academic Press, 2019, lk 149–250. doi: 10.1016/B978-0-12-819504-8.00003-2.
- [6] J. M. Wheeldon ja D. Thimsen, „13 - Economic evaluation of circulating fluidized bed combustion (CFBC) power generation plants“, *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*, F. Scala, toim, Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 2013, lk 620–638. doi: 10.1533/9780857098801.2.620.
- [7] J. R. Dyni, „Oil Shale“, *Encyclopedia of Energy*, C. J. Cleveland, , New York: Elsevier, 2004, lk 739–752. doi: 10.1016/B0-12-176480-X/00271-0.
- [8] K.-M. Winter, J. Kalucki, ja D. Koshel, „3 - Process technologies for thermochemical surface engineering“, *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, E. J. Mittemeijer ja M. A. J. Somers, toim, Oxford: Woodhead Publishing, 2015, lk 141–206. doi: 10.1533/9780857096524.1.141.
- [9] „Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation - ScienceDirect“. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128239629000374?via%3Dihub> (vaadatud 25. mai 2023).
- [10] N. P. Cheremisinoff, „4 - ELEMENTAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION TESTS“, *Polymer Characterization*, N. P. Cheremisinoff, toim, Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1996, lk 43–81. doi: 10.1016/B978-081551403-9.50006-6.
- [11] A. H. Simon, „Chapter 7 - Sputter Processing“, *Handbook of Thin Film Deposition (Fourth Edition)*, K. Seshan ja D. Schepis, toim, William Andrew Publishing, 2018, lk 195–230. doi: 10.1016/B978-0-12-812311-9.00007-4.
- [12] C. Jose Chirayil, J. Abraham, R. Kumar Mishra, S. C. George, ja S. Thomas, „Chapter 1 - Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles“, *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, ja R. K. Mishra, toim, Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2017, lk 1–36. doi: 10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3.
- [13] Q. Chan ja J. A. Caruso, „Chapter 16 - Speciation and element-selective detection by gas chromatography“, *Gas Chromatography (Second Edition)*, C. F. Poole, toim, Handbooks in Separation Science. Amsterdam: Elsevier, 2012, lk 449–467. doi: 10.1016/B978-0-12-820675-1.00016-2.
- [14] J. Lever, M. Krzywinski, ja N. Altman, „Principal component analysis“, *Nature Methods*, kd 14, nr 7, Art. nr 7, juuli 2017, doi: 10.1038/nmeth.4346.
- [15] S. Kaparthi ja D. J. Power, „Spreadsheets“, *Encyclopedia of Information Systems*, H. Bidgoli, toim, New York: Elsevier, 2003, lk 171–186. doi: 10.1016/B0-12-227240-4/00165-9.
- [16] J. M. Beér, „Electric Power Generation: Fossil Fuel“, *Encyclopedia of Energy*, C. J. Cleveland, toim, New York: Elsevier, 2004, lk 217–228. doi: 10.1016/B0-12-176480-X/00509-X.

- [17] A. Kumar, M. E. Holuszko, ja T. Janke, „Determination of loss on ignition test conditions for nonmetal fraction from processed waste printed circuit boards“, *Resources, Conservation and Recycling*, kd 163, lk 105105, dets 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105105.
- [18] A. Konist, A. Valtsev, L. Loo, T. Pihu, M. Liira, ja K. Kirsimäe, „Influence of oxy-fuel combustion of Ca-rich oil shale fuel on carbonate stability and ash composition“, *Fuel*, kd 139, lk 671–677, jaan 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.050.

Lisa 1

Massibilansi kirjeldus Excelis

Käesolev tekst kattub osaliselt töö põhiosas tooduga, kuid sisaldab viiteid Exceli tabelitele ja väljadele.

Leht Põhitabel

Read Põhitabelis on järjestatud kõigepealt kuupäeva järgi ja siis põlevkivi järgi (19-1385 või 20-615). Kõik järgnevad arvutused ja näited on tehtud Põlevkivi põhjal, rida 82. Tabelis toodud komponentide sisaldused on kõik suhtelised (ühikuks protsent, g/kg, vmt). Arvutuste hõlbustamiseks võeti arvutuste aluseks 1 kg ehk 1000 g põlevkivi.

Põhitabel XRF Y103-AM148 saadi arvutades oksiidid eraldi lihtaineteks. Seda oli vaja teha, et näha, kas elemendid eraldi annavad XRF-i saadud 100% kogu massist. On antud 100% põlevkivist, mis koosneb oksiidide massidest ja LOI-st. LOI ehk *loss on ignition* on orgaanilise osa leidmiseks kasutatav meetod, mis näitab kui suurt osa materjalist põletamisel orgaanilist ainet kaotab [12]. Seda kasutati orgaanilise osa massi leidmiseks. Arvutati oksiidi A_aO_b molaarmass (Excelis leht "põhitabel", väljad AC104...AM104) valemiga 1, kus M on vastava aine molaarmass, 16 on hapniku molaarmass, a ja b on elementide koefitsiendid.

Lähtuti proovi massist 1000 grammi. Sel juhul oksiidi A_aO_b mass m proovis (Excelis leht „põhitabel“, väljad AC95...AM95) on arvutatud valemiga 2, kus c on vastava oksiidi protsendiline sisaldus proovis (põlevkivi puhul väljad AC89...AM89, teiste proovide korral vastavalt reast leht "põhitabel").

Arvutati A_aO_b ainehulk moolides (Excelis leht "põhitabel" väljad AC105...AM105) valemiga 3, kus n on vastava aine moolide arv, m on vastava aine mass.

Hapniku sisaldus vastavas oksiidi 1000 g proovi kohta (väljad AC111...AM111) arvutati valemiga 4, ning summaarne hapnikusisaldus 1000 g proovi kohta (väli AN111) arvutati valemiga 5

Põhitabeli ICP AO88-GQ88 ja AO93-GQ106 arvutati lihtainest oksiidi, selleks, et leida hapniku kogus. Kuna andmed on antud mg/kg kohta muudeti need g/kg kohta, mis on antud real AO106-GQ106. Kasutati valemit 6.

Arvutati A_aO_b oksiidi molaarmass (Excelis leht "põhitabel" väljad AO4...GQ4) valemiga 1.

Arvutati A ainehulk moolides (Excelis leht "põhitabel" väljad AO88...GQ88) valemiga 7.

Hapniku mass arvutati (Excelis leht "põhitabel" väljad AO93...GQ93) valemiga 8, kus b on hapniku koefitsient oksiidis.

Põhitabel XRD GR99-HM166 on arvutatud mineraalidest elementideks tagasi. See oli vajalik, et näha, kas elemendid eraldi kokku liites annavad XRD meetodil saadud 100% kogu massist. Mineraalide molaarmass (Excelis leht "põhitabel", väljad GR101...HL101 ja koostis, kus on vaja

täpsustada koostist, väljal GR100...HL100) arvutatakse valemiga 9, kus A ja B on vastavad elemendid, a ja b vastavate elementide koefitsiendid.

Lähtuti proovi massist 1000 grammi. Sel juhul mineraali mass m proovis (Excelis leht "põhitabel", väljad GR99...HL99) on saadud valemiga 10.

Kuna mineraalid annavad kokku 100% ja seal pole eraldi antud orgaanikat, siis selleks tehti kaks eraldi arvutust. Ilma orgaanikata moolide arv (Excelis leht "põhitabel", väljad GR103...HL103) arvutatakse valemiga 11.

Koos orgaanikaga moolide arv (Excelis leht "põhitabel", väljad GR105...HL105) arvutatakse valemiga 12, kus C% on orgaanika protsent, (Excelis leht "info", väli Y13 on võimalik seda muuta) XRD meetodiga saadud tulemused ei sisaldanud orgaanikat ehk 100% massist oli see puudu. Loodi orgaanika protsent, et oleks võimalik võrrelda erinevatel meetoditel saadud. Leidmaks orgaanika väärtus, kus XRD tulemus on võimalikult sarnane teistega.

Elementide sisaldus vastavas mineraalis 1000 g proovi kohta (Excelis leht "põhitabel", väljad GR112...HL166) arvutatakse valemiga 13 ning summaarne elementide sisaldus 1000 g proovi kohta (Excelis leht "põhitabel", väljad HM112...HM166) valemiga 14.

Iga elemendi puhul esimene rida on ilma orgaanikata arvutatud mass ja teine rida on orgaanikaga arvutatud mass (Excelis leht "põhitabel", väljad GR112...HL166).

Tuha kogus 1000 g põlevkivist (Excelis leht "põhitabel", väljad HP5...HP87) arvutatakse valemiga 15.

Kuna on palju elemente, mis põleb ja neid mis jääb alles siis on raske luua tuha kogust põlevkivist. Näiteks väevli protsent põlevkivis on madalam kui seda on tuhas, mis tähendab, et see ei põlenud ära, kas täielikult või üldse mitte. Tekitab olukorra, kus on raske määrata kui palju tuhka tekkis põlevkivi põletamisest, seega jäädi ikkagi 1000g tuha juurde ka.

Leht INFO

Veerg A on Elemendid, B ICP-st võetud mg/kg, veergu C on koondatud erinevate andmete põhjal arvutatud ja siia valitud massid, D on oksiidid, E on antud oksiidide molaarmassid, F on moolide arv, mis on võetud põhitabelist või arvutatud valemiga 3 antud oksidi oma, G on hapniku molaarmass (aitab arvutamisel), H on antud oksiididest tuleva hapniku massi arvutamine kasutades valemit 4.

J-M veerud on põhitabelist arvutatud tulemused. M veeru süsinik on muudetav Y13 lahtriga, kus saab muuta orgaanika kogust protsentides.

N-P on tuha arvutuste tulemused, mis kasutab lehte „Abistav“, kus on eraldi XRF, ICP ja XRD. Kõik arvutused on tehtud väärtusele, et meil on 1000 g tuhka. P antud süsiniku kogust on võimalik muuta lahtriga Y17 amorfne aine.

Leht Abistav- Elemendid on kõik eraldi välja toodud (Veerg A). Rida 5 on antud oksiidide /elementide /mineraalide mass, mis võetakse lehelt „Abistav 2“.

XRF-Moolide arvu (Excelis leht "abistav", väljad C9...M9) arvutamiseks kasutasime valemit 3, kus Exceli arvutusvalem võtab (Excelis leht "abistav", väljad C5...M5) massi ja jagab selle antud oksiidi molaarmassiga (Excelis leht "põhitabel", väljad AC104...AM104). Sealt arvutatakse oksiid lahti elementideks (Excelis leht "abistav", väljad C13...M27) kasutades valemit 16.

ja annab elemendi summaarse (Exceli leht "abistav", väljad O13...O33) massi valemiga 17.

ICP- Elemendi massi (Excel leht "abistav", väljad Q5...BR5) arvutati valemiga 6. Moolide arv (Exceli leht "abistav", väljad Q9...BR9) arvutati kasutades valemit 7. Hapnikusisaldus vastavas oksiidis 1000g kohta (Exceli leht "abistav", väljad Q11...BR11) arvutati valemiga 8. Hapniku summaarne (Exceli leht "abistav", väli BR11) mass arvutati valemiga 5.

XRD- Molaarmass (Exceli leht "abistav", väljad BT7...CO7) arvutati valemiga 9. Ainehulk moolides arv arvutati (Exceli leht "abistav", väljad BT9...CO9) valemiga 12. Elemendi massi sisaldus mineraalis (Exceli leht "abistav", väljad BT11...CO27) arvutati valemiga 13. Elemendi summaarne (Exceli leht "abistav", väljad CO13...CO27) mass valemiga 14.

Kõik siinsed arvutatud väärtused jõuavad tagasi lehele „Info“ veergu N-P vastavalt analüüsi meetodile.

Leht Info- veergudes N-P on antud tuha massi arvutuste tulemused. Kuna tuhkasid on nii palju, siis pandi lahtrisse X15 võimalus tuhkade järjekorranumbriga valida tuhka, mille kohta arvutus teha. Lehel „Abistav“ rida 5 leiduv valem otsib antud jrk. numbri väärtusega tuha üles lehelt „Abistav 2“, kus tabel on reastatud jrk. numbri järgi ja Põhitabel rida 92 pandi veergudele järjekorra number ja need pandi ka lehele „Abistav“ rida 1. Reas 5 antud valem vaatab seda numbrit, et kust ta meile vajaliku oksiidi/elemendi/mineraali leiab. Rida 63 on summeerimine ja 64 on summeerimine koos elementaaranalüüsil saadud elementide sisaldusega.

Tabel W1-Z11 on hapniku arvutamine mingist osast CO₂-Ist kus 9 real X ja Z veerus on hapniku mass ja real 11 on siis see kokku lisatud ülejäänud antud meetodiga saadud elementidega.

Tabel Z26-AA27 näitab meile antud tuha võtu asukohta ja põletatud põlevkivi.

Dolomiit

A veerg on JRK. Number, B on dolomiidi massi%, tabel G1-O19 annab meile antud tuha dolomiidi elementide massi grammides ja põlevkivi dolomiidi elementide massi grammides ja siis põlevkivi ja tuha masside vahe. P15-P32 annab meile JRK numbriga tuha ,millel on samad kriteeriumid (võtukoht ja põlevkivi), mis antud tuhal ja Q15-Q32 annab antud tuhkade saamisel saavutatud temperatuudi Celsiuse kraadides. K ja L alates 21 reast annab meile vastavalt sama asukoha ja põlevkivi, mis antud tuhal.

Tabel muutmata

On algne tabel täiesti muutmata, mis saadi Tehnikaülikooli energiatehnoloogia instituudi poolt. Failis oli puudu andmeid ja anomaalseid väärtusi, saadeti fail alguses tagasi võimalusel andmeid parandada. See tabel, mis tagasi saadeti ongi see tabel, mis siis jäi sellesse Excelisse, kus on tehtud parandusi ja lisatud väärtused, mida oli võimalik päästa.

Lisa 2

Arvutustabel „Massibilanss.xlsx“ Exceli formaadis.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Karl Poopuu

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Põlevkivi keevkihtpõletusel saadud tuha koostise andmeanalüüs, mille juhendaja on Toomas Tamm,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

30.05.2023

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