

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskond

Keemiatehnika instituut

Põlevkivi mineraalsete jäätmete leostustasakaalud mudelsüsteemides

Magistritöö

Priit Kallaste

Juhendaja: Kadriann Tamm

Insener

TTÜ Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium

Kaasjuhendaja: Mai Uibu

Vanemteadur

TTÜ Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium

Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia õppekava KAKM02

2015

Autorideklaratsioon

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi 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.

.....

Priit Kallaste

SISUKORD

SISSEJUHATUS	5
1 KIRJANDUSÜLEVAADE	6
1.1 Põlevkivi töötlemisel tekkivad tahked jäätmed	8
1.1.1 Tolmpõletustehnoloogia ja jäätmed	9
1.1.2 Keevkihtpõletus tehnoloogia ja jäätmed	10
1.1.3 TSK tehnoloogia ja jäätmed	11
1.2 Jäätmete transport ja käitlemine	13
1.3 Põlevkivituhas sisalduvad veeslahustuvad kaltsiumiühendid	15
1.3.1 Lubi - CaO	15
1.3.2 Anhüdriid - CaSO ₄	16
1.3.3 Kaltsium sulfiid - CaS	16
1.4 Töö eesmärk	17
2 PRAKTILINE OSA	19
2.1 Valitud süsteemide ja tuhjade kirjeldus	19
2.2 Teoreetilised arvutused	22
2.3 Eksperimentaalsed katsed	23
3 TULEMUSED JA ARUTELU	24
3.1 Tuhal põhinevate mudelsüsteemide pH	26
3.2 Tuhal põhinevate mudelsüsteemide ioonkoostis	28
3.2.1 Ca ²⁺ -ioon	30
3.2.2 SO ₄ ²⁻ -ioon	32
3.2.3 OH ⁻ -ioon	34
3.2.4 S ²⁻ -ioon	36
3.3 Tasakaalukonstandid	38
3.4 Empiirilise seose tuletus Ca ²⁺ -iooni kontsentratsiooni hindamiseks põlevkivituha leostumisel	44

3.4.1	Empiirilise võrrandi usaldusväarsuse hindamine	45
KOKKUVÕTE	48
SUMMARY	50
KASUTATUD KIRJANDUS	51
LISAD	54

SISSEJUHATUS

Eesti peamine energiaallikas on kodumaine põlevkivi, mille pea sajandipikkune kasutamise kogemus on riigile loonud küllaltki tugeva energeetiliselt sõltumatu positsiooni. Põlevkivi jätkusuutlikuks majandamiseks peab tehnoloogia pidevalt arenema. Traditsioonilise elektritootmise kõrval on viimastel aastatel kiirelt arenenud ka õlitootmine, mida väärtustatakse üha rohkem. Siiski kaasneb põlevkivi laialdase kasutusega suurtes kogustes tahkeid jäätmeid, mis ligi 20 mln t aastase kaevandusmahu juures koormab keskkonda enam kui 8 mln t mineraalsete jäätmetega. Hetkel on kogu tekkivast põlevkivituhast taaskasutusse suunatud väike osa - umbes 5%. Seetõttu on oluline arendada tehnoloogiaid, mis võimaldaksid ulatuslikumat jäätmete taaskasutamist, luues sellega lisaväärtust põlevkivi kasutusahelasse, ning vähendada koormust keskkonnale.

Töö raames uuriti põlevkivituhkades sisalduvate peamiste veeslahustuvate Ca-komponentide leostustasakaalu mudelsüsteemides. Teoreetilised termodünaamilised arvutused (HSC Chemistry v7.1, Aspen Plus v8.6) ning eksperimentaalsed katsed on teostatud ühtsetel tingimustel (atmosfääri rõhul, 25°C). Uurimisobjektidena käsitleti elektritootmise tolm põletus- ning keevkihttuhkaid ning õlitööstuse tahke soojuskandja tuhka. Leostusprotsessi põhistaadiumite kirjeldamisel lähtuti nii mudelkomponentidel (Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaS) kui ka reaalsel tuhkadel põhinevatest süsteemidest. Tuginedes termodünaamilistest arvutustest lähtuvale reaktsioonimehhanismile ning katseliselt määratud tasakaalukonstantidele koostati põlevkivituhkades sisalduvate Ca-ühendite leostumistasakaalu kirjeldav mudel. Lisaks on esitatud vesisüsteemide peamiste parameetrite nagu elektrijuhtivus ja pH sõltuvus lahuse koostisest.

Antud töö tulemusena koostatud põlevkivituhkade leostumist kirjeldav mudel on väärtuslikuks lähtematerjaliks erinevate aluseliste jäätmete stabiliseerimis- ja taaskasutamisevõimaluste väljatöötamisel.

Seejuures avaldan suurimat tänu oma juhendajatele Kadriann Tammele ja Mai Uibule igakülgse juhendamise ning koostöö eest. Kõrgelt on hinnatud Juha Kallase ja Olga Veltsi sisulised arutelud ning ka kõigi teiste Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumi töötajate panus ja kaasamõtlemine. Pideva toetuse ja innustamise eest tänan südamest oma lähedasi.

1 KIRJANDUSÜLEVAADE

Eesti on ligi 100-aastase põlevkivitööstuse ajaloo jooksul tõusnud juhtivaks riigiks põlevkivi kasutamise vallas. Maailma põlevkivivarusid hinnatakse käesoleval ajal 6050 miljardile barreli (väljendatuna põlevkiviõlina), mida on kordades rohkem võrreldes naftavarudega. Kogu varu ei ole kasutatav ega ka majanduslikult tasuv, kuid tehnoloogia pideva arenguga on võimalik toota ka madala kütteväärtusega põlevkivist ekvivalentne kogus energiat. Kõige suuremad põlevkivivarud asuvad USA-s (kokku hinnanguliselt 4900 miljardit barreli, moodustades ligi 80% kõikidest varudest), Hiinas (328 miljardit barreli), Venemaal (271 miljardit barreli) ning Iisraelis (250 miljardit barreli). Eesti varud on ligikaudu 16 miljardit barreli. Põlevkiviõli tootmise seisukohast on maailma suurim tootja Hiina. Hetkel kasutatakse põlevkivi Eestis enam kui 90% elektritootmisel ning lisaks toodetakse ligi 770 000 t aastas põlevkiviõli (kütteõli katlamajadele, laevakütus, peenkemikaalid) [1-3]. Laialdane kodumaise toorme kasutamine on võimaldanud Eestile tagada elektri varustuskindluse ning energiajulgeoleku, moodustades oma toodanguga ühtlasi ka olulise osa ekspordist.

Tahke maavara, põlevkivi, tekkis umbes 450 miljonit aastat tagasi ordoviitsiumi ajastul surnud mikroorganismide (nt. *Gloeocapsomopha prisca*) lademetest [4]. Eestis kasutatav põlevkivi kannab nime kukersiit, mis algselt pärineb Kukruse mõisa nime järgi, kus on teada esimesed andmed põlevkivi kasutamise kohta kütusena. Kukersiit on merelise tekkega ning kuulub lubjakate ehk karbonaatsete põlevkivide hulka. Seetõttu asuvad kukersiidi kihid kihtidena lubjakivi vahel. Eestis on kaks põlevkivi leiukohta - Eesti põlevkivimaardla ja Tapa leiukoht. Praegusel hetkel kaevandatakse põlevkivi Eesti põlevkivimaardlast, mille varu 2014. aasta alguses oli ligikaudu 4750 mln t. Sellest aktiivse tarbe- ja reservvaru moodustab 28%, millest 20 mln t aastase kaevandamismäära juures ja 23% kao arvestamisel jätkub ~50 aastaks [5]. Tootliku kihindi paksus on kuni kolm meetrit ning erinevate kukersiidikihtide energeetiline väärtus varieerub: mõnedes kihtides võib kerogeeni (põlevkivi põleva osa) sisaldus ulatuda kuni 50%-ni [1,2]. Eesti maardla varude ammendumisel ning tehnoloogia täiustumisel on tulevikus võimalik ekvivalentne kogus energiat toota ka madala kütteväärtusega Tapa leiukoha põlevkivist.

Põlevkivi koosneb orgaanilisest (kerogeensetest) ja mineraalsest (karbonaatsetest ja terrigeensetest) osast. Kerogeeni (elementaarkoostis Tabel 1) makromolekulaarse struktuuri tõttu on selle eraldamiseks põlevkivist vajalik kuumutamine õhuvabas keskkonnas temperatuuridel üle 350°C, et lagundada orgaaniline osa [6].

Tabel 1. Kerogeeni elementaarkoostis, %.

<i>Element</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>
<i>Sisaldus</i>	77.11 - 77.80	9.49 - 9.82	9.68 - 10.22	0.30 - 0.44	1.68 - 1.95	0.60 - 0.96
<i>Keskmine sisaldus</i>	77.45	9.70	10.01	0.33	1.76	0.75

Elementaarkoostis on ühtlane läbi terve maardla, koostis ei erine erinevates põlevkivikihtides suurel määral. Orgaanilist osa kirjeldab kõrge vesiniku ja hapniku sisaldus ning madal lämmastikusisaldus. Süsiniku/vesiniku suhe (C/H) on ~8, mille poolest põlevkivi sarnaneb teistele vedelkütustele. Kloori 0.75%-line keskmine sisaldus on tingitud kukersiidi tekkelisest iseloomust, kus mereveega kokkupuutel on osa kloorist salvestunud orgaanilistesse ühenditesse.

Mineraalset osa iseloomustatakse keemilise ja mineraloogilise koostise alusel. Peamised ja olulisemad elemendid on räni (Si), kaltsium (Ca), magneesium (Mg), alumiinium (Al), raud (Fe), naatrium (Na), kaalium (K) ja hapnik (O). Peamised mineraalsete ühendite grupid koos näidetega on esitatud Tabelis 2.

Tabel 2. Põhilised mineraalsete ühendite grupid.

<i>Grupp</i>	<i>Mineraal</i>	<i>Keemiline valem</i>
<i>Savimineraalid</i>	Kaoliniit, Ortoklass	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KAlSi_3O_8
<i>Silikaadid</i>	Kvarts, Albiit	SiO_2 , $\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
<i>Karbonaadid</i>	Kaltsiit, Magnetiit, Dolomiit, Sideriit	CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, FeCO_3
<i>Sulfiidid</i>	Püriit, Markasiit	FeS_2
<i>Sulfaadid</i>	Kips, Anhüdroit	CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Kloriidid</i>	Haliit, Sülviin	NaCl , KCl
<i>Oksiidid</i>	Lubi, Periklaas, Hematiit	CaO , MgO , Fe_2O_3

Karbonaatne osa esineb üldjuhul eraldi kihtidena põlevkivikihtide vahel. Keemilise koostise poolest on suurima sisaldusega kaltsiumoksiid (CaO) (~48%), millele järgneb magneesiumoksiid (MgO) (6 - 7%). Peaaegu poole moodustab CO_2 , mille sisaldus on 45% [2].

Hetkel kasutuses oleva põlevkivi kütteväärtus on 8.3 - 8.4 MJ/kg. Kõrge karbonaatsete mineraalide sisalduse tõttu eraldub termilisel töötlemisel karbonaatide lagunemisel kõrgendatud hulk CO₂-te (0.95 - 1.12 t/MWh_e) [7,8].

Terrigeense osa komponendid on tihedalt segunenud orgaanilise ainega ning selle ühendid osalevad suuremal määral põlevkivi termilisel töötlemisel. Enim esinevatest ühenditest leidub ränioksiidi (SiO₂) (kuni 60%). Sisalduse poolest järgmised on alumiiniumi- ja rauaoksiidid (vastavalt 16% ja 3%), püriit (FeS₂) (9%) ning vesi (3%) [2].

1.1 Põlevkivi töötlemisel tekkivad tahked jäätmed

Põlevkivi töötlemisel elektri- või õlitootmiseks tekib erineval määral ning erineva koostisega mineraalseid jäätmeid. Viimaste koostis sõltub lähtepõlevkivi koostisest ning selle töötlemise tingimustest. Mineraalsed ühendid jäävad jäätmetesse kas algse või muutunud struktuuriga või lähevad uute ühendite koosseisu. Elektritootmisel tekib ühest tonnist põlevkivist ligikaudu 550 kg tuhka, mis tolmpõletus (TP)- ja keevkihttehnoloogiate (KK) puhul sisaldab peamiselt Ca-, Mg- ning ränioksiide. Kõrgemate töötlemistemperatuuride (enam kui 750°C) tõttu ei sisalda TP ja KK tuhka orgaanikat. Teine jäätmeliik, mis tekib põlevkiviõli tootmise protsessis õhuvabas keskkonnas on poolkoks. Utmisprotsessi tulemusel sisaldab poolkoks orgaanikat ning teisi keemilisi ühendeid, mis tõstavad poolkoksi keskkonnaohtlikkust [1,2,4].

Peamised põlevkivi töotlejad on Eesti Energia ja Viru Keemia Grupp (VKG). Möödunud 2014. aastal kasutas Eesti Energia 17.0 mln t põlevkivi, millest toodeti kokku 9.4 TWh elektrit ning 265 000 t põlevkiviõli. Toodangu tulemusel tekkis 7.9 mln t põlevkivituhka, millest taaskasutuses leiab rakendust 0.1 mln t [9]. VKG töötles 2014. aastal 2.9 mln t põlevkivi, millest peamise kasutusena toodeti 433 000 t põlevkiviõli [3]. Sama aasta kohta andmed tahkete jäätmete tekkimise kohta on puudulikud, kuid võrdluseks tekkis 2013. aastal 2.8 mln t töödeldud põlevkivist põlevkivituhka ~480 000 t ja poolkoksi ~970 000 t ning 2012. aastal 2.4 mln t põlevkivist vastavalt ~420 000 t ja ~870 000 t [10]. Jäätmete pidev kasv on seotud nii tootmismahdade suurenemise kui ka Ojamaa kaevanduse põlevkivi kasutuselevõttuga, mille mineraalne sisaldus on suurem. Seetõttu tekib töötlemisel ühe ühiku kütuse kohta ka rohkem jäädet [11].

Järgnevalt on esitatud tähtsamad põlevkivi töötlemisel aset leidvad muundumised kolmes erinevas tehnoloogilises protsessis - TP ja KK põletustehnoloogiates, mida kasutatakse elektritootmisel, ning tahke soojuskandja tehnoloogias (TSK) õli tootmisel. Keevkihtpõletuse ja tahke soojuskandja tehnoloogiate detailsem kirjeldus on esitatud P. Kallaste bakalaureusetöös [12] ning on antud tööst välja jäetud; tolmpõletusseadme kirjeldus on esitatud allpool.

1.1.1 Tolmpõletustehnoloogia ja jäätmed

Tolmpõletus on levinud tahkekütuste põletustehnoloogia, mis on kasutusel ka põlevkivi töötlemisel. Enam kui 50 aastat tagasi väljaarendatud tolmpõletusseadmed on töös tänaseni, tootes valdava osa Eesti elektrienergiast. Tolmpõletust loetakse kõrgetemperatuuriliste tehnoloogiate hulka [5,13]. Eesti Elektriijaama tolmpõletusploki tehnoloogiline skeem on toodud lisas (Lisa 1, Joonis 25 [2]).

Tolmpõletusel on kütuseks tolmustatud põlevkivi (keskmise osakeste suurusega 35 - 60 µm ning kütteväärtusega 7.8 - 8.9 MJ/kg), mis transporditakse põletuskoldesse kuumas õhuvoos altpoolt. Lisaks antakse koldesse sekundaarne õhk, mis on vajalik kütuse intensiivseks põlemiseks. Põlevkivi termilise lagunemine toimub temperatuuridel 1350 - 1400°C, mõnedes kolde osades ka 1500°C juures. Protsessi käigus vabanev soojus kandub läbi soojusvahetuspinde veeaurule. Samaaegselt toimub kütuse mineraalosa muundumine ning tuha moodustumine [13,14]. Tahked osakesed, mis ei allu õhuvoolu liikumisele, sadenevad kolde põhja, moodustades põhjatuha ehk räbu. Kergemad osakesed, mis kanduvad kolde ülemisest osast põlemisgaasidega välja, nimetatakse lendtuhaks.

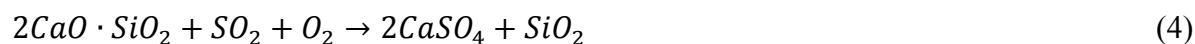
Kütuse viibeaeg põlemiskoldes on lühike ning mineraalosa transformatsioonil domineerivad kiiremad reaktsioonid, nagu karbonaatide lagunemine (võrrand (1)) ja CaO sidumine sekundaarsetesse mineraalidesse (beliit Ca₂SiO₄, merviniit Ca₃Mg(SiO₄)₂, CaO·Al₂O₃) [2].



Põlemisgaasides sisalduv H₂S seotakse erinevate metalliühendite (Ca, Fe) poolt, millest õhuga reageerides moodustuvad vastavad oksiidid (võrrand (2)) [15]:



Kõrgete temperatuuride tõttu seotakse enamasti CaO uute mineraalide koosseisuga. Seotud CaO on keemiliselt vähem aktiivne SO₂ sidumise suhtes kui vaba CaO, kuid mõlemad reageerivad vääveloksiididega (võrrand (3) ja (4)) [2]:



Samaaegselt toimub temperatuuridel üle 1200°C CaSO₄ lagunemine, mis omakorda suurendab SO₂ eraldumist (võrrand (5)) [2, 16].



Loodushoiu seisukohalt on tolmpõletustehnoloogia puhul suurim probleem kõrge SO₂ kontsentratsioon põlemisgaasis (~2400 mg/Nm³) ning lähtuvalt tuha keemilisest koostisest CaO (26 - 55%), sh vaba CaO (kuni 26%) sisaldus, sõltumata tuha moodustumisest kolde osades. Seetõttu on vajalik väävlipuudumisseadmete paigaldamine tolmpõletusseadmetele, et kontrollida suitsugaaside emissioone, kuid mis samas vähendavad energiaplokkide efektiivsust [5,14].

Tolmpõletuse küllaltki vananenud tehnoloogia vajab pidevat remonti ja täiustamist, et täita karmistuvate keskkonnanõuete tingimusi. Seepärast on viimase kümnekonna aasta jooksul hakatud tolmpõletusplokke asendama keevkihtpõletuse tehnoloogiaga, mille keskkonnamõju madalakaloorsete kütuste põletamisel on väiksem [5].

1.1.2 Keevkihtpõletus tehnoloogia ja jäätmed

Eesti energeetikatööstuses on olulisel kohal kiirelt arenev keevkihtpõletuse tehnoloogia. Lähtekütuse osakeste suurus on 1 - 10 mm ning kasutada saab põlevkivi kütteväärtusega 8.0 - 11.0 MJ/kg [5,13]. Keevkihti võib kirjeldada kui peenete tahkeosakeste hõljumsüsteemi gaasivooluses, mille sisemine liikumine annab talle justkui vedeliku omadused. Peenkütuse süttimistemperatuur ja kihi temperatuur on võrdsed, toimub pidev põlemine ning kõrgemaid

temperatuure pole põletuse läbiviimiseks vaja, kuna gaasivoo ja kihi vahel toimub intensiivne soojusülekanne ning viimase soojusmahutavus on suur. Tsirkuleerivas keevkihis põletamisel jäävad kolde temperatuurid 800 - 900°C juurde, mistõttu loetakse keevkihtpõletus madaltemperatuursete põletustehnoloogiate hulka [2]. Keevkihtpõletusseadme täpsem kirjeldus on esitatud autori varasemas töös [12], ülevaatlik tehnoloogiline skeem on toodud lisas (Lisa 1, Joonis 26 [17]).

Võrreldes tolmpõletusega lagunevad keevkihtpõletusel madalamate töötlemistemperatuuride ning suuremate osakeste tõttu karbonaatsed mineraalid väiksemal määral, samuti on pärsitud sekundaarsete Ca-silikaatide moodustumine. Vähenenud on ka suitsugaasides sisalduv CO₂ hulk.

Keevkihtpõletuse korral seotakse väävel täielikult tuhaga ning SO₂ kontsentratsioon põlemisgaasis on minimaalne. SO₂ kontsentratsioon põlemisgaasis on otseselt seotud põlevväävli sisaldusega põlevkivis ja CaO käitumisega põlemisprotsessis. Kuna põlevkivil on suur moolsuhe Ca/S (8 - 10) ning termilisel töötlemisel tekib karbonaatmineraalide lagunemisel vaba lubi (võrrand (1)), seob see aktiivselt väävli. Samuti toimub keevkihtkatlas sulfiidse väävli oksüdeerumine (võrrand (6)) paralleelselt karbonaatsete mineraalide lagunemisega [2]:



Protsessi temperatuuride tõttu seotakse SO₂ enamuses CaSO₄-ks (võrrand (3)). Seega pole vaja kasutada väävli sidumiseks täiendavat absorbenti. Võrreldes tolmpõletustehnoloogiaga on keevkihtplokki netokasutegur ~6% kõrgem, tänu millele on vähenenud ka kütuse kulu (~20%). Eeltoodu loob suure eelise keevkihtpõletuse tehnoloogia kasutamiseks põlevkivitööstuses [2,5].

1.1.3 TSK tehnoloogia ja jäätmed

Eesti Energia Õlitööstuses (Enefit) ning Viru Keemia Grupis (Petroter) arendatavad ning kasutatavad tehnoloogiad põhinevad Galoteri protsessil. Kütusena saab kasutada nii madala kütteväärtusega põlevkivi nagu tolmpõletusel kui ka rikastatud põlevkivi [5]. Tehnoloogia eripära seisneb protsessivoogude efektiivsemas ärakasutamises: horisontaalsesse pöörlevasse retorti suunatakse utmisele tükipõlevkivi (<6 mm) segatuna kuuma tuhaga, mis pärineb utmisprotsessi tahke jäägi - poolkoksi - järelpõletuskoldest. Kuum tuhk (temperatuuril ~800°C) käitub protsessis tahke soojuskandjana. Tänu sellele kasutatakse põlemisprotsessis tekkivat

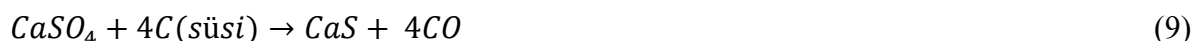
liskasoojust ning jääkmaterjali efektiivsemalt ära, vähendades seeläbi keskkonnakoormust ning tagades põlevkivi jätkusuutlikuma kasutamise [18,19]. Enefit protsessi skeem on esitatud lisas (Lisa 2, Joonis 27 [18]).

Utmine toimub ~500°C juures õhuvabas keskkonnas. Kütusesegu viibeaeg reaktoris on 14 - 16 minutit, mille käigus orgaaniline osa laguneb süsivesinikeks ning õli eraldub auru-gaasiseguna. Mineraalses osas madalate protsessi temperatuuride juures märgatavaid muutusi ei toimu. Mõningal määral lagunevad savimineraalid ning väävliühendid (püriit, markasiit) [19,20].

Enefit ja Petroter tehnoloogiate puhul rakendatakse poolkoksi utiliseerimisel tsirkuleerivat keevkihttehnoloogiat. Sõltuvalt protsessi tingimustest seotakse kuni 87% algkütuses sisalduvast väävlist tahkesse jääki. Väävel on peamiselt seotud püriidi või oldhamiidi ((Ca,Mg)S) koosseisu. Sulfaatse väävli osakaal on väike (~5%), kuna utmine on toimunud õhuvabas keskkonnas [21]. Keevkihtkatlas toimub põlemine temperatuuridel 760 - 810°C redutseerivatel tingimustel, st piiratud õhu kontsentratsioonidel [18,19]. Antud tingimustel karbonaatsed mineraalid lagunevad ning tekkinud oksiidid (peamiselt CaO) on võimelised väävlit suitsugaasidest aktiivselt siduma (võrrand (7) ja (8)) [21]:



Samuti võivad põlemata süsinik ning happelised ühendid (H₂S) utmisprotsessist reageerida lagunemata karbonaatidega ning paralleelselt moodustuvate sulfaatidega, mille tulemusel kasvab süsinikoksiidide sisaldus suitsugaasides (CO tekib õhu puudujäägi tõttu) (võrrand (9) ja (10)) [21,22]:

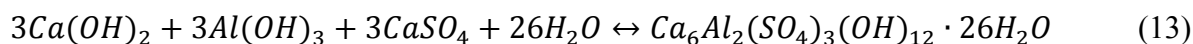


Sulfiidne väävel CaS-na on üks ümbritsevat keskkonda ohustavatest ühenditest, mis poolkoksi termilisest töötlemisest jääb tuhafaasi [22]. Viimast sisaldavad põlevkivi tahked jäätmed on vabas õhus ladustatuna keemiliselt ebastabiilsed ning ka põhjuseks toksilise gaasi H₂S eraldumisel [23].

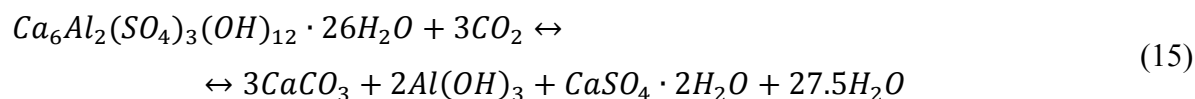
TSK tehnoloogia protsessist pärinevad jäätmed on „must“ tuhk (ingl.k. *black ash*) keevkihtkatlast, tuhaarastusvesi, suitsugaaside emissioonid ning fenoolvesi õli kondensatsioonisõlmest [19]. TSK tuha keskkonnaohtlikkus, võrreldes teiste tuhkadega, on eelkõige tingitud sulfiidse väavli kõrgendatud sisaldusest ning orgaanilise aine esinemisest tuhas, milles võivad sisalduda ohtlikud ühendid nagu fenoolid ja PAH (polütsüklilised aromaatsed ühendid) [4,5].

1.2 Jäätmete transport ja käitlemine

Põlevkivituha ladestamine jäätmeväljadele toimub hüdrotranspordi teel, mis on osutunud töökindlaks meetodiks. Tänapäevaks on tuhaväljadele tahkeid jäätmeid ladestatud kokku hinnanguliselt 300 mln t ringis [24], millele igal aastal lisandub ~8 mln t [9]. Tuha transportimine toimub tuhk-vesi suhetel 1/15 - 1/20 [25]. Tuhaarastussüsteemis ning sellega seonduvates settetiikides on kinnises süsteemis (keskkonda satub juhul kui sademetest või tootmismahutuste muutustest tingituna tekib ülejäävat vett) pidevalt ringluses 15 - 20 mln m³ transpordivett, mis on tugevalt aluseline (pH > 12) [6]. Seejuures on vee koostis tuhaga mitmekordsel kokkupuutel pidevas muutuses ning keemiline koostis varieerub. Põlevkivituhas on iseloomulikult kõrge CaO ja kaltsiumsulfaadi (CaSO₄) sisaldused, mis veega kokkupuutel koheselt hüdratiseeruvad:



Portlandiit (11), kips (12) ja ettringiit (13), kui peamised sekundaarsed hüdratiseerunud Ca-ühendid, moodustavad põhilise osa tuha leostumisel tekkivatest mineraalidest. Protsess jätkub ka tuhaväljadel atmosfääritingimustes pärast ladestamist. Portlandiidi ja ettringiidi mineraalid on peamiseks põhjuseks tugevalt leeliselise keskkonna püsimisel ladestusalal. Samas sõltub mainitud ühendite stabiilsus suuresti ümbritsevast pH-st (aluselises keskkonnas on püsivad) ning kuna reaktsioonil CO₂-ga toimub pH alanemine, Ca-ühendid lagunevad, minnes järkjärgult üle kaltsiidiks (võrrand (14) - (15)):



Põlemisel moodustunud sekundaarsed Ca-silikaadid on suhteliselt stabiilsed (nt vollastoniit $CaSiO_3$, aliit Ca_3SiO_5 , beliit), kuid võivad samuti ajapikku siduda atmosfäärilist CO_2 -te (võrrand (16)):



Seetõttu domineerivad pikaajalisel ladestamisel tuhafaasis kaltsiit (kuni 45%) ja kvarts (kuni 15%) [24,25].

TSK tuhas on kõrge sulfiidse väevli sisaldus (~1.22%). CaS on ebastabiilne ning veega kokkupuutel õhu käes oksüdeerub sulfiidne väävel läbi mitme reaktsiooni, andes erinevaid vaheühendeid (tiosulfaadid, sulfitid, elementaarväävel, Ca-S-O soolad), sulfaadiks [16]. Samuti võib pH vähenemisel happelisematel tingimustel moodustuda divesiniksulfiid (H_2S), mis on tugevalt mürgine, ning eralduda atmosfääri [23].

Majanduslikust ja keskkonnavalasest aspektist lähtuvalt on hakatud otsima tuhaväljadele ladustatavale tuhale uusi kasutusalasid. Põlevkivi töötlemisel tekkivate mineraalsete jäätmete - tuhade - potentsiaalsed taaskasutamisvaldkonnad on ehitusmaterjalide koosseisus, teedehituses, põllumajanduses mulla neutraliseerijana ning sideainena kaevanduste tagasitaitmisel [10]. Samuti võiks põlevkivituhkasid kasutada odava Ca-toormena happeliste gaaside (SO_2 , CO_2) püüdmiseks ning SKK-tüüpi (sadestatud kaltsiumkarbonaat) täitematerjali saamiseks [26].

Eesti Energia tuha taaskasutamine ületab veidi 1%, mis on viimase paari aasta jooksul püsinud muutumatuna. 2014. aastal lõppes tuha taaskasutamise pilootprojekt teedehituses, kus tuhka kasutati 500-meetrise teelõigu rajamises. Aheraine puhul on viimaste aastate jooksul taaskasutuse määr langenud 90%-lt 30%-le. Taaskasutuse vähenemine on tingitud Aidu karjääri sulgemisest 2013. aastal, kus aherainet kasutati kaevanduste tagasitaitmisel. Nimetatud valdkond on ühtlasi kõige laialdasem rakendus aheraine taaskasutamisel [9].

VKG-s on mineraalsete jäätmete taaskasutusel suurem osakaal: poolkoksi taaskasutatakse pea 80% ning põlevkivituhka 55% ulatuses. Peamine taaskasutusvaldkond on ehitusmaterjalina

vanade poolkoksimägede sulgemisel. VKG poolt toodetavad uut tüüpi poorbetoon-ehitusplokid saadakse liiva, põlevkivituha ja vee segust valmistamisel; teedehituses kasutatakse tuhka teepinnase mass-stabiliseerimises. Aherainet kasutatakse täitematerjalina kui ka killustiku toormena ära pea 100% ulatuses, mis on saanud võimalikuks tänu aheraine sertifitseerimisele 2013. aastal [3,11].

Prognooside kohaselt toimub lähiaastatel põlevkivi kasutamise vähenemine elektritootmiseks ning samavõrra suurenemine põlevkiviõli tootmiseks [5]. See tähendab ka vastavate jäätmeliikide proportsionaalset muutust, mida tuleb arvestada pikaajalisel jäätmete käitlemisel. Tootmismahdade ja tekkivate jäätmete pidev kasv ning suhteliselt madal põlevkivituha taaskasutuse osakaal ajendab pidevalt uute taaskasutusvõimaluste väljatöötamist. Samas tuleb tähelepanu pöörata erinevate tuhakomponentide leostumisele vesikeskkonnas, mis võivad olla paljude probleemide allikaks (kõrge pH, väävliühendid, jne) nii tehnoloogilistes protsessides kui ka ladestusalal [23].

1.3 Põlevkivituhas sisalduvad veeslahustuvad kaltsiumiühendid

Põlevkivituha utiliseerimise seisukohast mängivad olulist rolli veeslahustuvad kaltsiumiühendid nagu lubi ja anhüdriit, samuti on keskkonnaaspektist lähtuvalt oluline ka kaltsiumsulfidi käitumine vesikeskkonnas. Seega, uuritavateks võtmekomponentideks antud töös on CaO (mudelkomponendina Ca(OH)_2), CaSO_4 (mudelkomponendina $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ja CaS.

1.3.1 Lubi - CaO

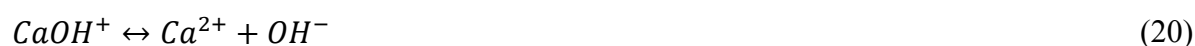
Kõige aktiivsem ühend põlevkivituhas on vaba lubi (CaO_{vaba}), mis on veega kokkupuutel tugevalt aluselise keskkonna ($\text{pH} > 12$) moodustumise peamiseks põhjuseks. Vaba lubja kokkupuutel veega toimub esmalt viimase hüdratiseerumine (võrrand (11)). Sellest lähtuvalt kasutatakse edaspidi lubja leostusprotsessi kirjeldamiseks mudelkomponendina Ca(OH)_2 . Seejärel toimub kaltsiumhüdrosiidi lahustumine, ionide difusioon lahusesse ning lisaks õhu või suitsugaaside keskkonnas ka lahustunud CO_2 sidumine karboniseerimisel (võrrand (17)) [27].



Kaltsiumhüdroksiidi dissotsiatsiooni mehhanismi saab esitada ühe reaktsiooni süsteemina:



või üle kahe reaktsioonivõrrandi (19) - (20), kirjeldades kaltsiumhüdroksiidi dissotsiatsiooni tasakaalu [28]:



Arvestades võrdlust katsetulemustega, kasutatakse põlevkivituhkade mudelsüsteemide kirjeldamiseks lihtsustatud mehhanismi (võrrand (18)).

1.3.2 Anhüdriid - CaSO₄

Kaltsiumsulfaat (CaSO₄) võib kokkupuutel veega kristalliseeruda eri tüüpi vormidesse: kipsiks (CaSO₄·2H₂O), bassaniidiks (CaSO₄·0.5H₂O), lahustuvaks anhüdriidiks (heksagonaalne sümmeetria) ja mittelahustuvaks anhüdriidiks (otrorombiline). CaSO₄ lahutuvus varieerub vastavalt kirstalli tüübile, temperatuurile ja kaaskomponentidele. Mittelahustuvat anhüdridi ja kipsi käitumist vesisüsteemides on uuritud kõige enam [29]. Viimase dissotsiatsioonitasakaal on avaldatav võrrandiga:



Lähtudes sellest kasutatakse antud töös põlevkivituhast kaltsiumsulfaadi leostusmehhanismi kirjeldamiseks mudelkomponendina kipsi.

1.3.3 Kaltsium sulfiid - CaS

CaS ja vee vahelised interaktsioonid leiavad aset peamiselt ladestunud põlevkivi jäätmate sisemistes kihtides. Seega CaS dissotsiatsiooni inertses keskkonnas saab väljendada järgnevalt:



Dissotsieerumisel tekkinud sulfiidioonid liidavad endaga prootoneid, mille tulemusena tekib vesiniksulfiid, mis liidab omakorda prootoni ning moodustub divesiniksulfiid. Protsess toob endaga kaasa märgatava pH muutuse vesisüsteemis:



Oksüdeerivate ühendite juuresolekul sulfiidide üleminek sulfaatideks võib vesikeskkonnas kulgeda läbi mitmete vaheproduktide moodustumise. Lihtsustatud oksüdeerumismehhanism tugevalt aluselises vesikeskkonnas üle HS⁻-iooni on esitatud järgnevalt [22]:



Kõige püsivamad oksüdeerunud sulfiidse väävli vormid on tiosulfaadid (25) ja sulfaatioon (26). Pikema perioodi jooksul toimub sulfiidiühendite järk-järguline oksüdeerumine sulfaadiks, olles seotud kipsi või bassaniidi koosseisu [25].

1.4 Töö eesmärk

Eesti kõige laialdasemalt kasutatav maavara on kohalik põlevkivi, mida kasutatakse nii elektri kui ka põlevkiviõli tootmiseks. Põlevkivi töötlemisel (suurusjärgus umbes 20 mln t/aastas) tekib märkimisväärses kogustes tahkeid jäätmeid, mida ladestatakse tuhaväljadele hüdrotranspordi teel. Jäätmemägede pidev kasvutempo toob kaasa kasvava koormuse keskkonnale ning inimestele.

Põlevkivi koostisest lähtuvalt tekib kivi ümbertöötlemisel üle 50% tuhka. Sõltuvalt töötlemise tehnoloogiast on tekkinud tuhk erineva keemilise koostisega ning aktiivsusega. Veega kokkupuutel muutub suspensioon tugevalt aluseliseks, mis on peamiselt tingitud kõrgest

CaO_{vaba} sisaldusest tuhas. Lisaks toimuvad vesikeskkonnas keemilised reaktsioonid, mis teatud tingimustel võivad viia mürgiste ühendite (nt H₂S) eraldumiseni.

Arvestades praegust jäätmete käitlemist pidevalt karmistuvate keskkonnatingimuste valguses on oluline leida uusi rakendusi tuha keskkonnaohutumaks käitlemiseks ning lisandväärtuse tõstmiseks. Selleks on tuha ja tuha leostusvee töötlemisel selle neutraliseerimise ning kasulike produktide (SKK) saamise eesmärgil oluline mõista leostusprotsessi kemismi.

Käesoleva töö eesmärgiks on:

- koostada põlevkivituhkades sisalduvate veeslahustuvate Ca-ühendite leostumistasakaalu kirjeldav mudel;
- selgitada põlevkivituha leostusmehhanism lähtuvalt teoreetilistest tasakaalarvutustest mudelkomponentide (Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O, CaS) baasil;
- näidata teoreetilise tasakaalumudeli kooskõla katseandmetega erinevatel tühkadel baseeruvates mudelsüsteemides ning arvutada vastavad tasakaalukonstandid;
- matemaatiliste seoste koostamine ionide kontsentratsiooni hindamiseks operatiivselt mõõdetavate parameetrite alusel.

Saadud tulemuste alusel on võimalik kujundada terviklik põlevkivituha leostusprotsess ning rakendada uute seadmete disainimisel põlevkivitööstuse mineraalsete jäätmete taaskasutamise eesmärgil.

Töö tulemused ja edasiarendused on avaldamisel järgmistes publikatsioonides:

- Tamm, K., Uibu, M., Kallas, J., Kallaste, P., Velts, O., Kuusik, R. Thermodynamic and kinetic study of CaS in aqueous systems, *Fuel Processing Technology*, 2015.
- Uibu, M., Tamm, K., Velts, O., Kallaste, P., Kuusik, R., Kallas, J. Utilization of oil shale combustion wastes for PCC production: modelling Ca(OH)₂ and CaSO₄·2H₂O dissolution kinetics in aqueous systems, *Fuel Processing Technology*, 2015.
- Tamm, K., Kallaste, P., Uibu, M., Kallas, J., Kuusik, R. Leaching thermodynamics of oil shale waste key components, *Konverentsiteesid: Fifth International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Material Engineering*, New York, 21.06.-24.06.2015.

2 PRAKTILINE OSA

Töö praktiline osa hõlmab nii teoreetilisi arvutusi programliga HSC Chemistry v7.1 kui ka eksperimentaalseid tasakaalukatseid KK, TP ning TSK tuhkadega. Teoreetilised arvutused annavad ettekujutuse tekkivate tasakaaluliste kontsentratsioonide kohta antud tingimustel (süsteemi rõhk, temperatuur, faaside koostis), näidates ära tahke- ja vesifaasi koostise muutuse. Sellest lähtuvalt on võimalik kirjeldada leostumisel aset leidvaid põhilisi reaktsioone. Eksperimentaalses osas teostatud katsed ning mõõdetud tulemused kinnitavad teoreetilise mudeli vastavust reaalsete põlevkivitööstuses tekkivate tuhade käitumisele vesikeskkonnas.

2.1 Valitud süsteemide ja tuhade kirjeldus

Käesolevas töös on võrdlevaks analüüsiks valitud põlevkivitööstuse protsessides tekkivad kolm erinevat tuhka. Kuigi järk-järguline vanade tolm põletusseadmete sulgemine ning asendamine uuel tehnoloogial põhineva keevkihttehnoloogia seadmetega toimub juba aastast 2004, kestab üleminekuprotsess ka lähiaastatel, et katta vajalik energiatarbimine. Seetõttu lisandub tolm põletustuhka pidevalt juurde juba olemasolevatele ladestatud kogustele. Keevkihttehnoloogiat peetakse hetkel parimaks võimalikuks tehnoloogiaks põlevkivi põletamisel ning on tuleviku perspektiivis juhtiv suund elektritootmises, mistõttu kujuneb peamiseks tuhajäätmeks just keevkihttuhk. Samuti on pidevalt kasvavas õlitööstuses kasutatava tahke soojuskandja tehnoloogia tootmisjäägid olulisel kohal keskkonnakoormuse seisukohast, arvestades asjaolu, et õli tootmine toimub teistel tingimustel ning protsessis tekkiv tuhk on suurema väävli- ja orgaanikasisalduse poolest potentsiaalselt ohtlikum keskkonnale. Uute tuha taaskasutusvõimaluste ja tehnoloogiate väljatöötamise seisukohast on oluline teada kõigi nimetatud tuhade käitumist vesikeskkonnas, kuna jäätmete kogused on märkimisväärselt suured ning erinevad tuhad ladestatakse samadele väljadele hüdrotranspordi meetodil [8,9,30].

KK tuhk pärineb Eesti Elektriijaama keevkihtpõletus tehnoloogiast ning on erinevate protsessi sõlmedest pärinev tuhade segu. Tuhaproov on võetud tuhahoidlast, kus see on ladestatud enne transportimist tuhaväljadele. TP tuhk pärineb samuti Eesti Elektriijaamast, tolm põletustehnoloogia seadme tsüklon-tuhapüüduuri sõlmest. Töös kasutatud TSK tuhk on pärit Viru Keemia Grupi õlitootmise tehnoloogiast ning on ühtlasi protsessi lõppjääk. Nii KK kui TP tuhaproovid on võetud 2011. aastal, TSK tuhaproov 2012. aastal.

Valitud tuhad on analüüsitud röntgendifraktomeetria (XRD, Bruker D8 Advanced) ja röntgenfluorestsents (XRF, Rigakus Primus II) meetoditel faasikoostise määramiseks Tartu Ülikooli Geoloogiainstituudis (K. Kirsimäe poolt). Lisaks on määratud TTÜ Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoriumis vaba kaltsiumoksiidi (CaO_{vaba}) [31], sulfaatse ja sulfidse väävl [32] ning üldise ja anorgaanilise süsiniku (Electra CS - 580 Carbon/Sulfur Determinator) sisaldused (H. Ehala poolt). Füüsilise karakteristikuna on määratud tuhaosakeste eripind (BET-meetod, Kelvin 1042 sorptometer) (M. Uibu poolt). Kasutatud tühkade keemiline ja mineraloogiline koostis ning füüsikalised näitajad on esitatud Tabelis 3.

Tabel 3. Tühkade koostised, mass%-des.

<i>Keemiline analüüs</i>				
<i>Ühend</i>	<i>Tuhk</i>	KK	TP	TSK
CaO_{vaba}		12.31	22.37	1.89
SO_4^{2-}		7.90	5.24	1.82
S^{2-}		0.64	0.06	1.22
$\text{C}_{\text{üld}}$		3.03	0.30	7.82
$\text{C}_{\text{anorg.}}$		3.03	0.30	6.45
$\text{C}_{\text{org.}}$		0	0	1.37
<i>Mineraloogiline koostis</i>				
SiO_2	Kvarts	11.40	4.40	14.10
KAlSiO_4	K-päevakivi	10.20	3.90	12.70
CaCO_3	Kaltsiit	27.70	3.30	29.40
CaO	Lubi	9.30	28.30	3.00
Ca(OH)_2	Portlandiit	1.10	0	-
CaSO_4	Anhüdriit	10.10	8.60	0.70
MgO	Periklaas	2.70	5.10	8.70
$\text{CaMg(CO}_3)_2$	Dolomiit	1.40	0	10.00
CaSiO_3	Vollastoniit	1.20	3.70	1.90
Ca_2SiO_4	Beliit	6.70	24.00	-
Ca_3SiO_5	Aliit	1.40	0	-
$\text{Ca}_3\text{Mg(SiO}_4)_2$	Merviniit	0.80	6.30	1.30
$(\text{CaMg})_2(\text{MgAl})(\text{SiAl})_3\text{O}_7$	Meliliit	2.50	8.20	1.20
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Brownmilleriit	1.30	2.40	2.20
$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	Hematiit/Magnetiit	2.20	1.30	1.60
$\text{Ca}_{11}(\text{SiO}_4)_4\text{O}_2\text{S}$	Jasmundiit	1.70	0	-
$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C2F	1.30	0	-
$\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$	Yeelimit	0.60	0	-
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Albiit	-	-	1.60
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	Rankiniit	-	-	0.90
$\text{Na}, \text{K}_x(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	Illiid	6.40	0	3.40
<i>Eripind, m²/g</i>		6.30	0.40	7.44

Võrreldes uuritavate võtmekomponentide sisaldust erinevates tuhkaades, joonistuvad välja selged erisused. Kõrgeim CaO_{vaba} sisaldus on TP tuhas, mille teke on tingitud põletustehnoloogia kõrgetest temperatuuridest. Enamus algsetest mineraalidest lagunevad protsessi käigus ning karbonaatide (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) sisaldus on väga väike. Temperatuurist tingituna toimub aktiivne CaO sidumine sekundaarsetesse silikaatidesse (Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), mis domineerivad faasikoostises. Sulafaasi tekkele viitab ka üle kümnekordne eripinna väärtuste vahe võrreldes teiste tuhkaadega.

KK tuhas on suurim sulfaadi sisaldus (CaSO_4 -na), mis veega kokkupuutel läheb üle kipsiks ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Madalamate temperatuuride juures töötlemisel sisaldab KK tuha mineraalne osa rohkemal määral algseid ühendeid (nt. karbonaadid, kvarts) võrreldes TP tuhaga, samuti on CaO_{vaba} sisaldus kahekordselt väiksem. Silikaatidest esineb peamiselt kvartsi ja K-päevakivi.

TSK tuhka iseloomustab suurim sulfiidse väevli sisaldus, CaS näol. Samuti sisaldab TSK tuhka paari protsendi ulatuses orgaanikat ($C_{\text{org.}} = C_{\text{üld}} - C_{\text{anorg.}}$, Tabel 3), sest mittetäielik põlemine toimub madalatel temperatuuridel (500°C) õhuvabas keskkonnas. Lisaks ei ole protsessi käigus samavõrd lagunenuid mineraalsed ühendid võrdluses KK ja TP tuhkaadega, mida näitavad karbonaatide ja silikaatide kõrgeimad sisaldused ning tuhaosakeste suurim eripind. Viimane viitab suuremale poorsusele.

Termilise töötlemise tulemusel tekkiv tuhka on paljude ühendite keerulise maatriksiga süsteem. Selleks, et aru saada, mis täpsemalt toimub tuha leostumisel ning kuidas tuha komponendid mõjutavad protsessi käigus üksteist, on oluline mõista protsessi mõjutavate võtmekomponentide käitumist eraldi ja koos. Antud töös on uuritud süsteemid valitud vastavalt liikudes lihtsamatest keerulisemateni kuni tuhka-vesi süsteemideni välja; viimases on tahkeks faasiks reaalne tuhka. Tuha leostusprotsessi uurimiseks koostati järgmised mudelsüsteemid:

- Kaksiksüsteem: $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- Kolmiksüsteem: $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$

Laboratoorses katsetes ning arvutustes on lähteainetena kasutatud kaltsiumhüdroksiidi ja kipsi, mille sisaldus on arvatud vastavalt tuha kaltsiumoksiidi ja anhüdrüidi sisaldustest. Seda põhjusel, et nimetatud ained olid katsete tegemiseks saadaval ning kuna lubja „kustutamine“ ning anhüdrüidi üleminek kipsiks toimub veega kokkupuutel momentaanselt, ei mõjuta nende komponentide asendamine nimetatud ainetega järgnevat leostuskäitumist. Katsetes kasutatud mudelsüsteemide lähteained olid järgmised:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (BDH, puhtusastmega 95%) Ca^{2+} -iooni allikana
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Iach:ner, puhtusastmega 99%) SO_4^{2-} -iooni allikana
- CaS (Alfa Aeser, puhtusastmega 99.9%) S^{2-} -iooni allikana

Mudelsüsteemide komponentide sisaldused on arvatud vastavate ühendite sisaldusele tuhas. Leostustingimusteks on valitud toatemperatuur (25°C) ning atmosfäärirõhk õhu keskkonnas. Seega on gaasifaasi etteandmisel arvestatud keskmise õhu koostisega (N_2 - 78.76%, O_2 - 21.21%, CO_2 - 0.03%). Töös kasutatud tuhk/vesi suhted - 1/5 (0.2), 1/10 (0.1), 1/20 (0.05), 1/50 (0.02), 1/250 (0.004) - on valitud tuginedes eelnevatele uurimistöodele [26,33] ning hetkel tööstuses hüdrotranspordil kasutatavatele lahjendustele [9].

2.2 Teoreetilised arvutused

Täpsema ettekujutuse ning esialgsete teadmiste saamiseks on käesoleva töö raames teostatud teoreetilised arvutused tuhas sisalduvate peamiste komponentide tasakaalsete kontsentratsioonide leidmiseks vesisüsteemis. Teoreetilised arvutused annavad ettekujutuse tekkivatest tasakaaludest, tahke faasi lahustumise ulatusest ning väljakujunevate vesilahuste omadustest (pH, elektrijuhtivus). Arvutused on teostatud termodünaamilisel põhineva tarkvaralise programmiga HSC Chemistry v7.1. See multifunktsionaalne tarkvara on loodud mitmesuguste keemiliste protsesside simuleerimiseks, tasakaalsete kontsentratsioonide arvutamiseks ning protsessibilansside koostamiseks, tuginedes andmebaasidele, kuhu on koondatud üle 25 000 ühendi termokeemilised, mineraloogilised jm andmed [34].

Arvutused on teostatud kolme uuritud tuha (KK, TP, TSK) kohta. Tasakaaluliste kontsentratsioonide arvutamine programmis põhineb Gibbsi vabaenergia minimeerimise põhimõttel ning sellest lähtuvalt on võimalik etteantud tingimustel leida sisestatud süsteemi kõikide komponentide gaasi-, vedel- ning tahke faasi vahelist jaotust.

Reaalsed tuhasüsteemid, kus tahke faasina on sisestatud kõik määratud ühendid (Tabel 3), on arvatud kõigi kolme tuhaga.

Mudelarvutustes on erinevatel lahjendustel hoitud vee mahtu 1 L (55.494 mol) konstantsena ning tahke faasi komponentide sisaldused (mol/L) on eelnevalt arvatud tuhade faasikoostisest vastavatele lahjendustele. Muutuva sammuna on tõstetud õhu hulka gaasifaasis,

vastavalt õhu koostisele, valides alghetkeks õhuvaba keskkonna. Õhu hulga järk-järguline suurendamine piisavalt väikeste koguste kaupa võimaldab eristada kindlate õhukogustega hetki ning võimalikult täpselt imiteerida eksperimentaalsete katsete tingimusi.

Lisaks on töös võrdlevaks analüüsiks kasutatud ka tuhjade kolmiksüsteemidele teostatud tasakaalarvutusi programmiga Aspen Plus v8.6 (M. Uibu poolt). Antud juhul on kasutatud süsteemi faasikoostise leidmisel samuti Gibbsi vabaenergia minimeerimise meetodil põhinevat mudelit. Aspen Plus tarkvara on mõeldud erinevate tehnoloogiliste protsesside (keemia-, metalli- ja energeetikatööstuses) nii üksikute etappide kui ka terviklike lahenduste modelleerimiseks, tööprotsesside optimeerimiseks ning monitooringuks [35].

2.3 Eksperimentaalsed katsed

Eksperimentaalse osa eesmärk on leida kinnitust teoreetilises osas esitatud leostusmodelile ning kontrollida seda praktikas. Analoogselt HSC arvutustele teostati katsed kõigi kolme uuritava tuhaga ning nende baasil koostatud kaksik- ja kolmiksüsteemidega (vt peatükk 2.1).

Tasakaalukatsed viidi läbi 50 mL-s tsentrifuugituubides kõikidel tuhk/vesi lahjendustel. Eelnevalt väljaarvutatud tahke faasi kogustele lisati destilleeritud vett ning suleti õhukindlalt korgiga. Tsentrifuugituubid pandi kolmeks tunniks pöörlema loksutusseadmesse (GFL 3025) kiirusel 45 pöört/minutis. Kolmetunnine leostusperiood on varasemate katsetega ning kirjandusandmetega esitatud piisav aeg Ca^{2+} -iooni väljaleostumiseks ning stabiliseerimiseks vesisüsteemis [26]. Katse toimus atmosfääri rõhul ning reaktoris väljakujuneval temperatuuril (toatemperatuuril).

Vahetult peale loksutusaja möödumist fikseeriti pH (MT SevenGo pH) ja elektrijuhtivus (MT SevenGo Duo Pro). Seejärel suspensioon filtriti (vaakumfilter, filterpaber - Munktell, 100 g/m²). Filtraadist määrati titrimetrilisel meetodil kaltsiumi sisaldus (Ca^{2+} -ioon) [36] ning leeliselisus (OH^- , CO_3^{2-} - ja HCO_3^- -ioonid) [37]. Spektrofotomeetriliselt (Lovibond Spectro Direct) määrati kogu sulfiidse väävli ($\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$) (meetod: DPD Catalyst) ja sulfaatse väävli (SO_4^{2-} -ioon) (meetod: Barium Sulfate - turbidity) sisaldused.

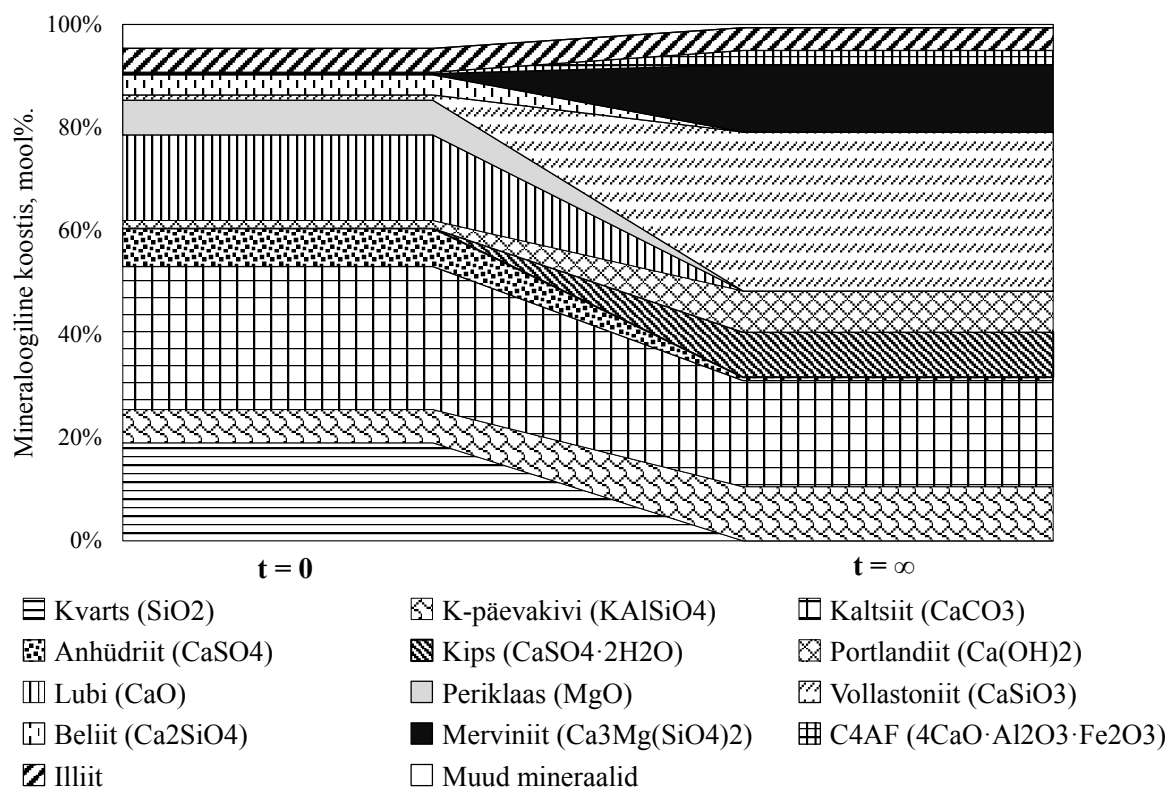
3 TULEMUSED JA ARUTELU

Pölevkivituha leostustasakaalu efektiivsemaks kajastamiseks on arvutuslikud ja katselised tulemused esitatud koos ning kasutatud paralleelselt võrdlevas analüüsis. Arvutuslike tasakaaluliste sisalduste esitamisel on kasutatud ionide summaarseid väärtusi (v.a. SO_4^{2-} -iooni puhul): Ca^{2+} -ioon ($\text{Ca}^{2+} + \text{CaOH}^+$), OH^- -ioon ($\text{OH}^- + \text{CaOH}^+$) ja S^{2-} -ioon ($\text{S}^{2-} + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{S}$). Tugevalt aluseliste süsteemide pH väärtused on leitud summaarse OH^- -iooni kaudu järgnevalt [38]:

$$pH = 14 + \log[\text{OH}^-] \quad (27)$$

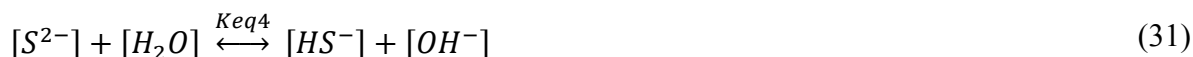
Teoreetilised arvutused HSC programmiga andsid võrreldavaid tulemusi ainult kaksik- ja kolmiksüsteemidele ning KK tuhasüsteemile (faasikoostis lähtuvalt Tabel 3). TP ja TSK tuhasüsteemide puhul seotakse lahuses olevad ioonid (Ca^{2+} , SO_4^{2-} jne) termodünaamilises süsteemis mineraalide koosseisu (kaltsiit, kips), mis matkib tuhaväljadel pika aja jooksul toimuvaid protsesse (vt peatükk 1.2).

KK tuhasüsteemi mineraalsest jaotusest (Joonis 1) ilmneb ebapüsivate ühendite üleminek stabiilseteks mineraalideks. Ajahetkel $t = 0$ on näidatud koostis enne leostumist (Tabel 3) ning ajahetkel $t = \infty$ (piiramatu ajahetkel) leostusprotsessi tahke faasi koostis väljakujunenud lõplikul tasakaalul. Tasakaaluolekus ei esine kvartsi, mistõttu domineerivad Ca-silikaatmineraalid (vollastoniit ~32%, merviniit ~14%), kaltsiit (~22%) ning alumo-silikaat K-päevakivi (~11%). Oksiidid (CaO, MgO) lähevad üle hüdratiseerunud vormi (portlandiit ~8%) või teiste ühendite koosseisu. Samuti on näha anhüdridi üleminekut kipsiks (~9%). Mineraalide peamised transformatsioonid pikaajalisel kokkupuutel veega ühtivad üldjoontes kirjandusega [24,25].



Joonis 1. Teoreetiline KK tuha mineraloogilise koostise muutus leostusprotsessi käigus.

Lähtudes eelöeldust on põlevkivituha lihtsustatud leostusmehhanism esitatud alljärgnevalt:

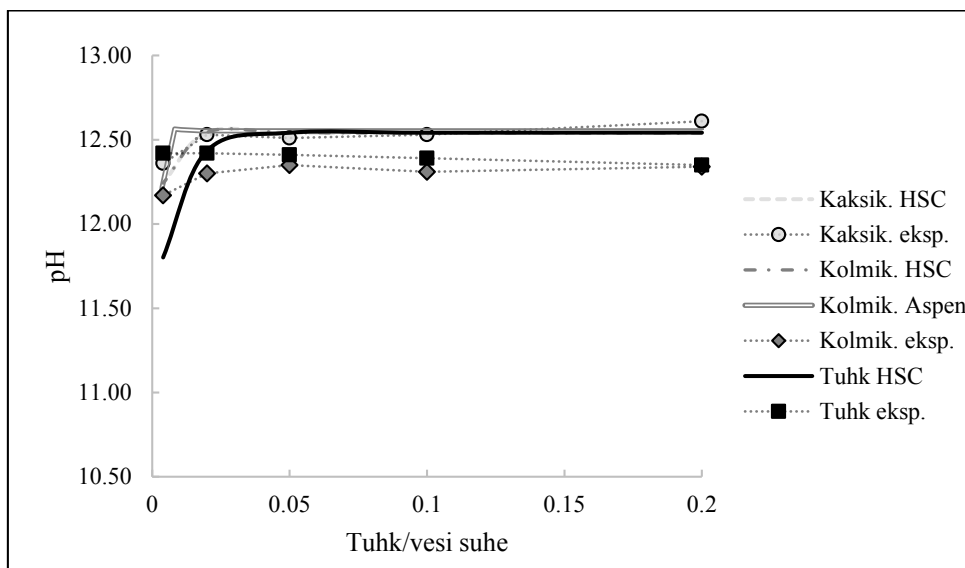


Reaktsioon (32) on esitatud ühesuunalisena, kus avatud süsteemis kulgeb protsess mittetasakaalulisena. Eksperimentaalselt määratud ja arvutuslikult saadud komponentide väärtuste alusel arvutati tasakaalukonstandid K_{eq1} - K_{eq3} ; K_{eq4} on väljendatud ainult arvutustulemuste baasil. Tasakaalukonstantide arvutuskäigud ja tulemused on esitatud peatükis 3.3.

3.1 Tuhal põhinevate mudelsüsteemide pH

Lahuse pH on üks põhilistest lahust iseloomustavatest parameetritest, mis näitab, kas lahus on happeline või aluseline. Väljakujunev pH väärtus sõltub nii lahustunud aine omadustest kui ka viimase kontsentratsioonist, samuti teistest lahuses osalevatest komponentidest.

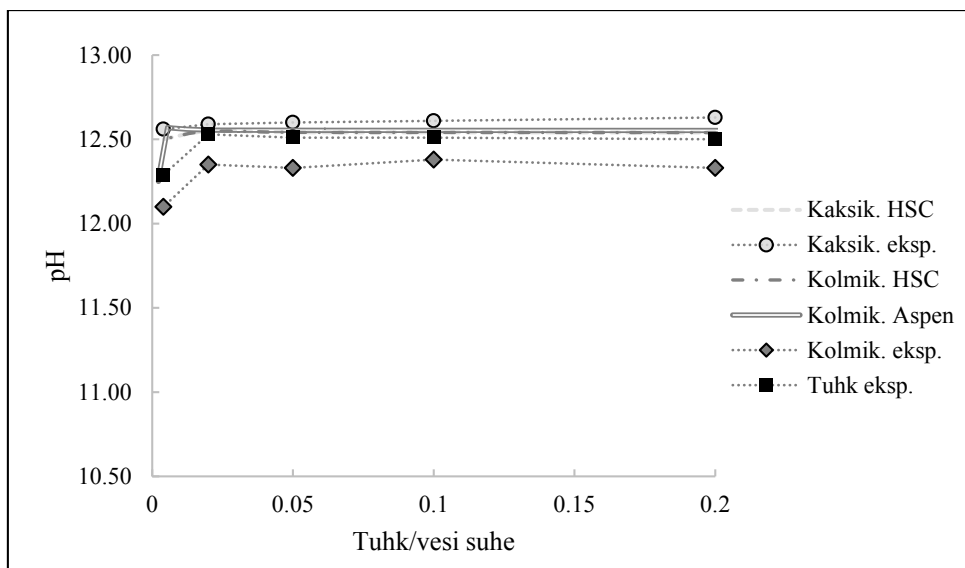
Kõikides mudelsüsteemides tõuseb pH iseloomulikult kõrgele. Küllastunud kaksik- ja kolmiksüsteemide pH väärtused (12.21 - 12.63) langevad kokku vastavate reaalse tuhasüsteemidega nii eksperimentaalselt mõõdetud väärtuste kui ka kahe erineva programmiga (HSC ja Aspen) arvutatud tulemuste osas. Kokkulangevus annab tunnistust sellest, et valitud kolm komponenti - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja CaS - mõjutavad enim tuha vesisüsteemi aluselisi omadusi.



Joonis 2. KK tuhal põhinevate mudelsüsteemide pH.

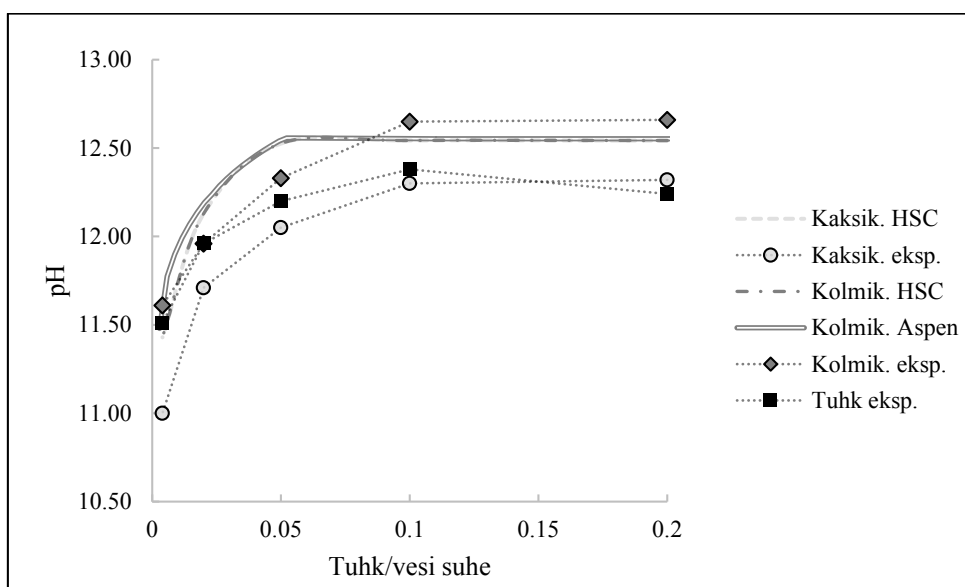
KK ja TP tuhkade puhul on kõrgeimad pH väärtused kaksiksüsteemides, TSK tuha korral aga kolmiksüsteemides. Viimane on põhjustatud S^{2-} -iooni üleminekust vesiniksulfiidiks, mis toetab lisa hüdroksiidioonide teket (võrrand (23) - (24)).

Tuhas sisalduvad komponendid (nt. karbonaadid ja sulfaadid) annavad happelise reaktsiooni, mistõttu tuhasüsteemide pH-d on madalamad võrreldes kaksik- või kolmiksüsteemidega.



Joonis 3. TP tuhal põhinevate mudelsüsteemide pH.

KK ja TP tuha (Joonis 2 ja Joonis 3) kaksik- ja kolmik- ning tuhaüsteemides saavutab pH tasakaalu juba 1/50 lahjendusel, mis näitab, et pH kujunemist enim mõjutava komponendi - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - sisaldus on piisavalt kõrge. Samuti ilmneb, et 1/250 lahjendusel ei lange pH väärtus märgatavalt, näidates kaltsiumhüdroksiidi osakaalu tähtsust leostusvee pH tasakaalustumisele. TSK tuha (Joonis 4) kaksik- ja kolmik-süsteemide korral toimub pH väärtuste tasakaalustumine alates tuhk/vesi suhtest 0.1 ning tuhasüsteemil alates suhtest 0.05. Suhetal <0.1 on TSK tuha süsteemi pH väärtus madalam võrreldes KK ja TP tuha süsteemidega, kuna selle $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sisaldus on oluliselt madalam. Samuti võib osa sulfiidist olla oksüdeerunud sulfaadiks.



Joonis 4. TSK tuhal põhinevate mudelsüsteemide pH.

TP tuha võrdlus näitab, et vaba lubja (Tabel 3) sisaldus algtuhas mõjutab kõige enam leeliselise keskkonna kujunemist vedelfaasis. Kõikidel tuhkadel on kaksik- ja kolmiksüsteemide arvutuslik pH peaaegu identne, välja arvatud 1/250 lahjendustel, kus süsteem ei ole küllastunud.

3.2 Tuhal põhinevate mudelsüsteemide ioonkoostis

Töös käsitlevate põlevkivituha komponentide leostumisel on jälgitud Ca^{2+} -, SO_4^{2-} -, OH^- - ja S^{2-} -ioonide tasakaale erinevatel tuhk/vesi suhetel. Ioonide tasakaalukontsentratsioonid on otseses sõltuvuses lähteainete kogustest. Töös teostatud leostuskatsete tulemustest on leitud uuritud ioonidele leostusmäärad vesisüsteemides järgnevalt:

$$iooni\ leostusmäär, \% = \frac{C_{eksp.}}{C_{küll.}}, \quad (33)$$

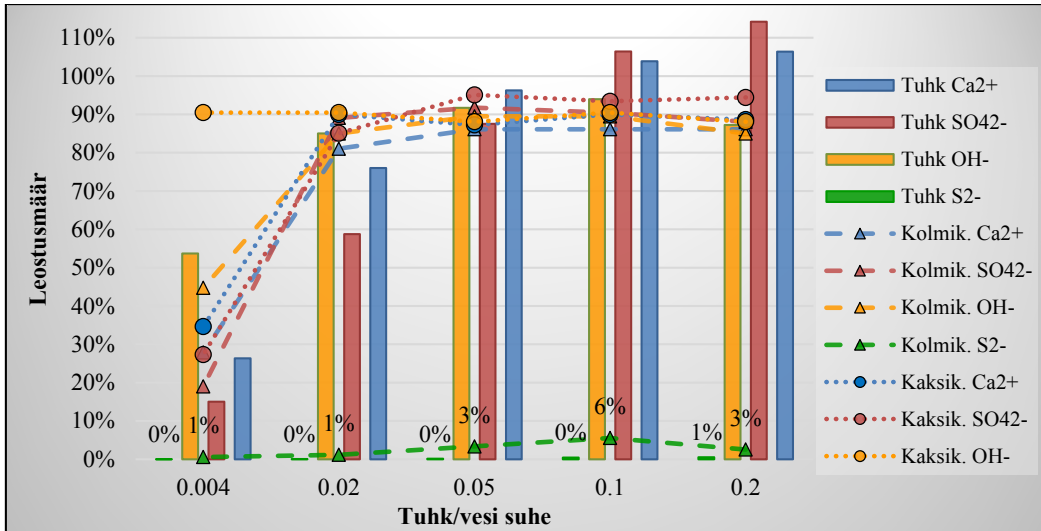
kus $C_{eksp.}$ - katses mõõdetud iooni kontsentratsioon (mol/L) lahuses, $C_{küll.}$ - iooni küllastunud kontsentratsioon (mol/L) lahuses antud tingimusel.

$Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ning CaS individuaalne lahustuvus kirjandusandmetel on esitatud Tabelis 4 [22,39]. Ioonide tasakaalukontsentratsioonid on leitud vastavalt komponentide dissotsiatsioonivõrranditele (28) - (30).

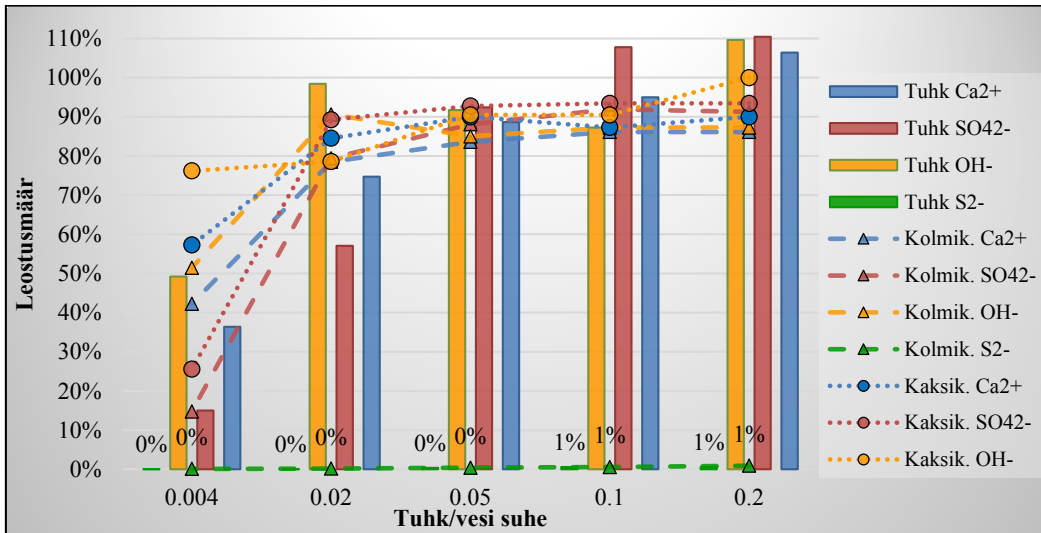
Tabel 4. Mudelkomponentide lahustuvus vees (25°C), mol/L.

<i>Lahustuvus, mol/L</i>	$[Ca^{2+}]$	$[OH^-]$	$[SO_4^{2-}]$	$[S^{2-}]$
<i>Ca(OH)₂</i>	0.021	0.0210	0.0210·2	0
<i>CaSO₄·2H₂O</i>	0.0156	0.0156	0	0.0156
<i>CaS</i>	0.0027	0.0027	0	0.0027
<i>Tasakaalukontsentratsioon, mol/L</i>				
<i>Kaksiksüsteemides</i>	0.0366	0.0420	0.0156	0
<i>Kolmiksüsteemides/tuhas</i>	0.0394	0.0447	0.0156	0.0027

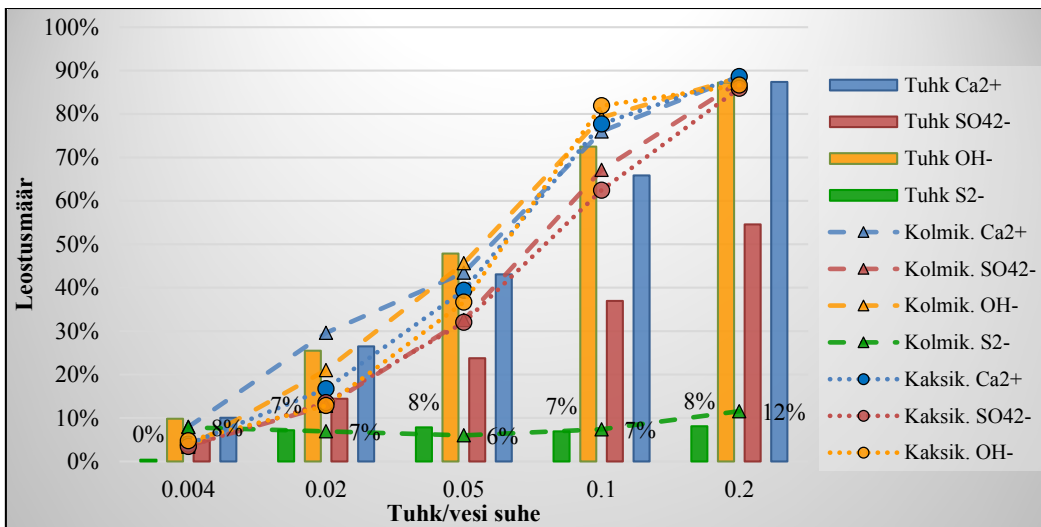
Jälgitavate ioonide leostusmäärad tuhkade mudelsüsteemides on esitatud Joonistel 5 - 7. Tuhasüsteemides nende ioonide leitud väärtused, mis ületavad 100%, näitavad teistest tuha komponentidest leostuvate vastavate ioonide osakaalu.



Joonis 5. Ioonide leostusmäärad KK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.



Joonis 6. Ioonide leostusmäärad TP tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.



Joonis 7. Ioonide leostusmäärad TSK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.

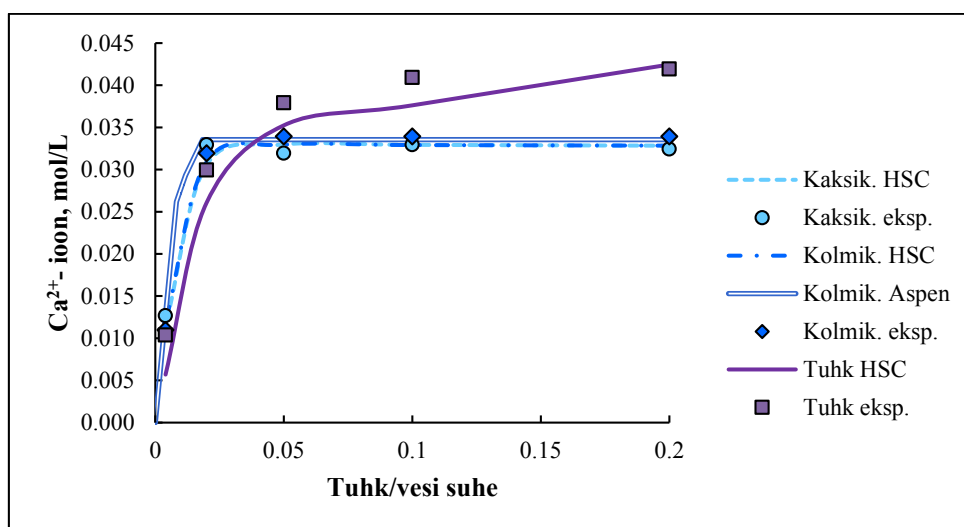
Ioonide leostusmäärad sõltuvad tuha liigist ning tuhk/vesi suhtest. Ca^{2+} -, OH^- - ja SO_4^{2-} -ioonide leostumist saab jälgida kõigis vaadeldud mudelsüsteemides. S^{2-} -ioonid on leostunud väga vähesel määral, loetavaid tulemusi saab jälgida ainult TSK tuha süsteemides. Lähtuvalt tuhkade alkoostisest eristub selgelt TSK tuhk. Tuhkade kaksik- ja kolmik-süsteemide võrdluses on lahjenduste varieerumisel leostumine ühtlasem, jäädes üldjoontes 10 - 15%-lise kõikumise piiridesse.

KK ja TP tuhasüsteemide puhul on võtmekomponentide leostumine samaväärne või suurem võrreldes vastavate kaksik- ja kolmik-süsteemidega, samuti on lahjenduste varieerumisel muutused hüppelisemad, mis on tingitud teiste tuhas sisalduvate veeslahustuvate ühendite dissotsieerumisest. TSK tuha süsteemidest on jälgitud ionide leostumine tunduvalt väiksem kui vastavatest kaksik- ja kolmik-süsteemidest, mis võib olla tingitud suhteliselt jämeda TSK tuha ebaühtlasest koostisest ning kõrgemast inertsete komponentide (mineraalid) sisaldusest (Tabel 3).

Teiste katioonide ja anioonide (nt. K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , PO_4^{3-}) sisalduste muutuseid tuha suspensioonides madalate algkontsentratsioonide tõttu [26,33] antud töös ei jälgitud.

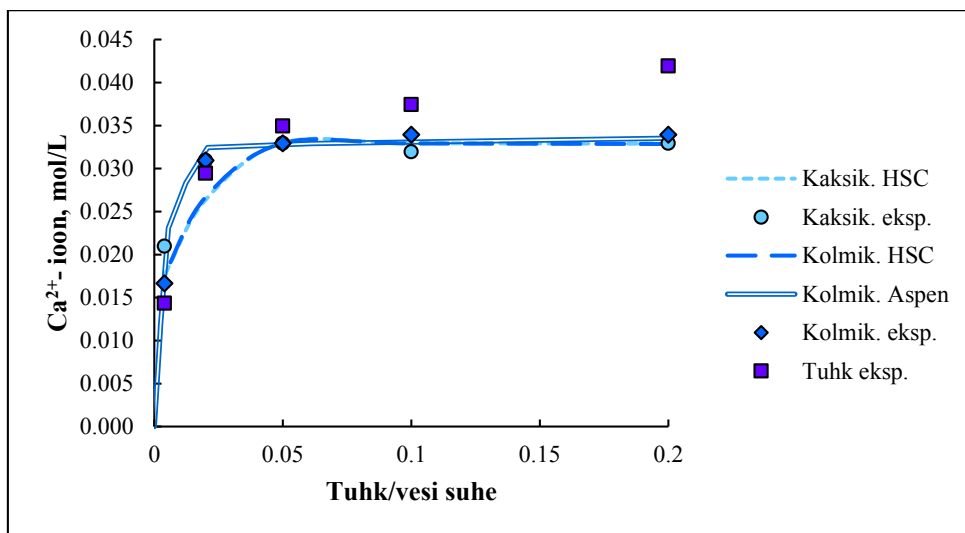
3.2.1 Ca^{2+} -ioon

KK tuhasüsteem küllastub (Joonis 8) Ca^{2+} -iooni suhtes väärtustel ~ 0.04 mol/L. Kaksik- ja kolmik-süsteemide korral on see väärtus mõnevõrra madalam ~ 0.034 mol/L. Kaksik- ja kolmik-süsteemi võrdlus näitab, et CaS sisaldus Ca^{2+} -iooni kontsentratsiooni antud süsteemis oluliselt ei mõjuta. Seda kinnitavad ka teoreetilised arvutused.

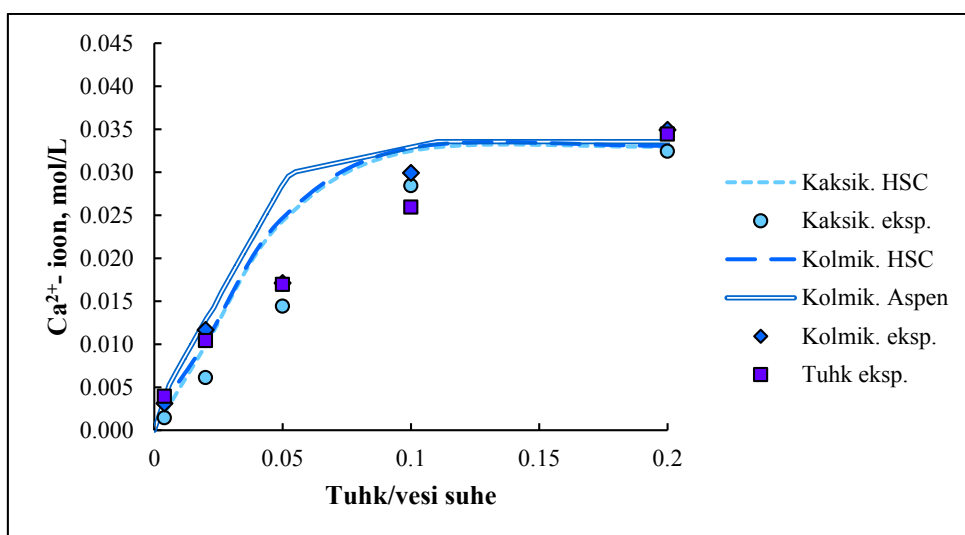


Joonis 8. Ca^{2+} -iooni tasakaal KK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.

TP ja KK tuhal baseeruvad (Joonis 9) kaksik- ja kolmiksüsteemid küllastuvad Ca^{2+} -iooni suhtes samadel väärtustel; sarnaseid väärtusi andsid ka arvutustulemused (HSC, Aspen). Tuhasüsteemides on kontsentreeritud lahjendustel Ca^{2+} -iooni mõnevõrra kõrgem tasakaaluline sisaldus tingitud ilmselt interaktsioonidest tuha teiste komponentidega, mis avaldub HSC mineraloogilise koostise muutusest (Joonis 1) ning ühtib kirjandusega [25].



Joonis 9. Ca^{2+} -iooni tasakaal TP tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.



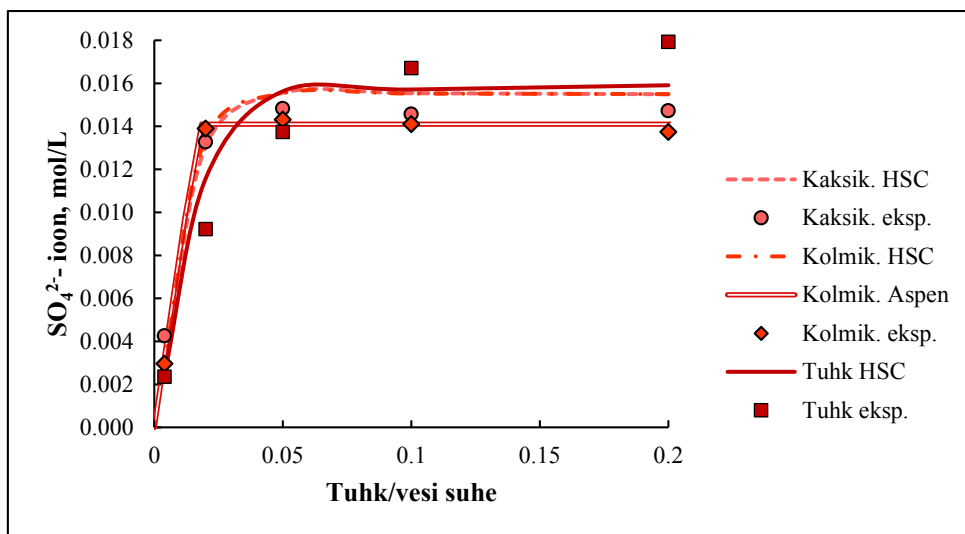
Joonis 10. Ca^{2+} -iooni tasakaal TSK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.

TSK tuha süsteemides (Joonis 10) ei ole katsete käigus Ca^{2+} -ioon jõudnud stabiliseeruda, vaid tõuseb kuni tuhk/vesi suhteni 0.2. TSK tuhas on algne Ca-ühendite sisaldus madalam võrreldes teiste tuhkadega (Tabel 3), veeslahustuvaid Ca-ühendeid on vähem ning suspensioon ei jõua

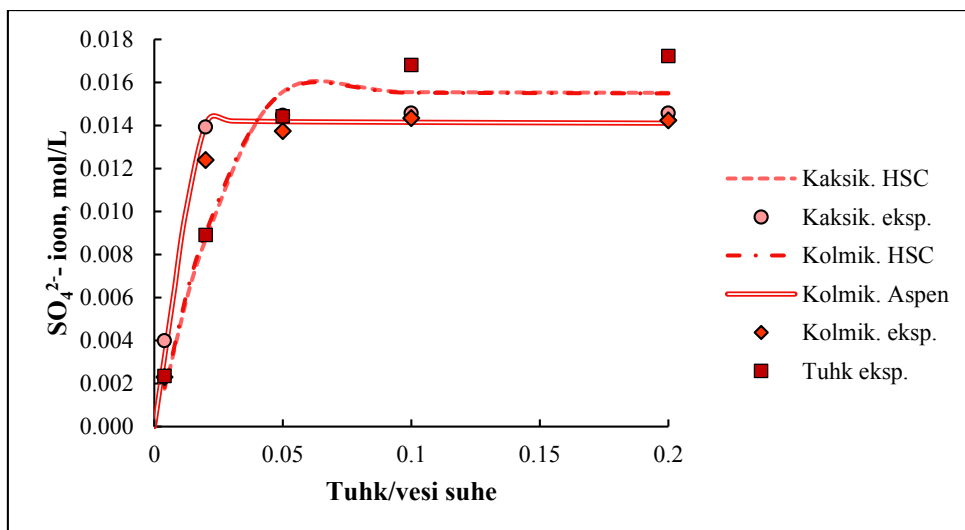
<1/5 lahjenduste juures Ca^{2+} -iooni suhtes küllastumiseni. TSK tuha puhul jäävad katselised tulemused enamikel lahjendustel allapoole arvatatud väärtusest, mis võib olla tingitud katsevigadest või ei ole 3-tunnine katseaeg antud süsteemis tasakaalu saavutamiseks piisav.

3.2.2 SO_4^{2-} -ioon

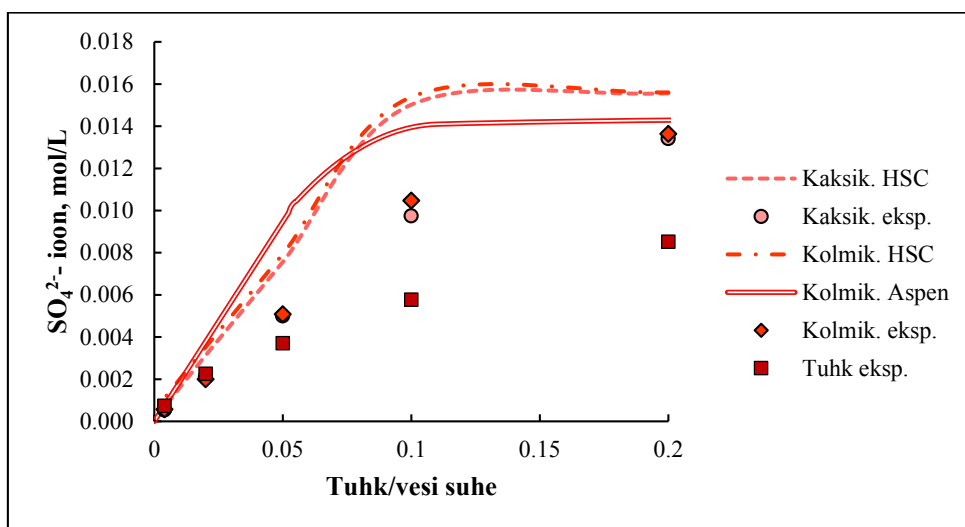
SO_4^{2-} -ioon saavutab KK ja TP tuha kaksik- ja kolmiksüsteemides (Joonis 11 ja Joonis 12) küllastuse juba 1/20 lahjendusel (TP tuha baasil täielikult peale 1/20 lahjendust). Sarnaselt Ca^{2+} -iooniga saavutab SO_4^{2-} -ioon küllastustasakaalu reaalsetes KK ja TP süsteemides võrreldes mudelsüsteemidega mõnevõrra kõrgemal väärtusel. Põhjus võib olla S^{2-} -iooni oksüdeerumisest sulfaadiks, tõstes viimase väärtust, mida näitavad ka HSC arvutuslikud tulemused, andes kolmiksüsteemidest kõrgemaid väärtusi. KK tuha süsteemide korral tõuseb sulfaadi sisaldus õrnalt veel 1/5 lahjenduse juures, mis on tingitud SO_4^{2-} -iooni leostumisest teistest tuhas olevatest algsetest väevli allikatest.



Joonis 11. SO_4^{2-} -iooni tasakaal KK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.



Joonis 12. SO_4^{2-} -iooni tasakaal TP tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.



Joonis 13. SO_4^{2-} -iooni tasakaal TSK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.

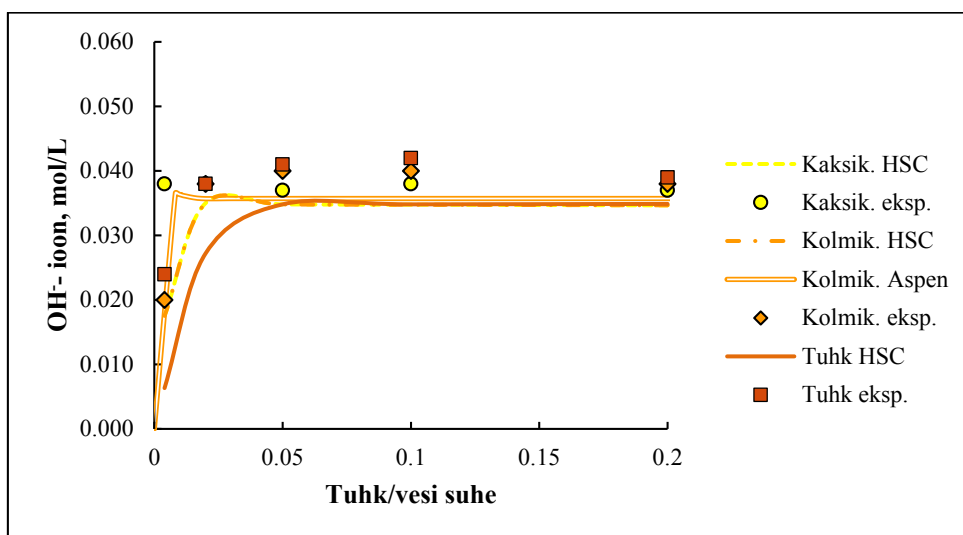
TSK tuha süsteemides (Joonis 13) näitavad arvutuslikud tulemused SO_4^{2-} -iooni stabiliseerumist küllastunud süsteemis (tuhk/vesi suhtel 0.1) väärtusel 0.015 mol/L, kuid sarnaselt Ca^{2+} -iooni kontsentratsiooniga jäävad katselised tulemused mõnevõrra madalamale. Seejuures on SO_4^{2-} -iooni leostumine just reaalsetes TSK tuha süsteemides madalam, esinedes algselt tuhas mõne teise kaltsiumsulfaadi kristallvormina. Samuti kõrge sulfiidi algne kontsentratsioon annab vesisüsteemile aluselise reaktsiooni ja S^{2-} -iooni oksüdeerumine SO_4^{2-} -iooniks on pärsitud, olles seotud pigem tiosulfaatidena. Seda näitavad ka varasemad tulemused [23].

TSK tuha kõrgema sulfiidse väavli sisalduse tõttu toimub viimase aeglase oksüdeerumine sulfaadiks (võrrand (26)), mis on võimendatud tuhaosakeste suure poorsuse tõttu. Seetõttu ei

stabiliseeru SO_4^{2-} -ioon ka 1/5 lahjendusel, olles 0.0085 mol/L. Oksüdeeruva sulfiidi mõju sulfaadi kontsentratsioonile on näha võrreldes kolmik- ja tuhasüsteeme, kus TSK tuha kolmiksüsteemi sulfaadi sisaldus on nähtavalt kõrgem tuhasüsteemi omast, mida ei ilmne KK ja TP tuha süsteemidest. Seega, mida suurem on CaS algkogus suspensioonis, seda rohkem dissotsieerub lahusesse sulfidioone ja seda rohkem on ka oksüdeeritud vorme.

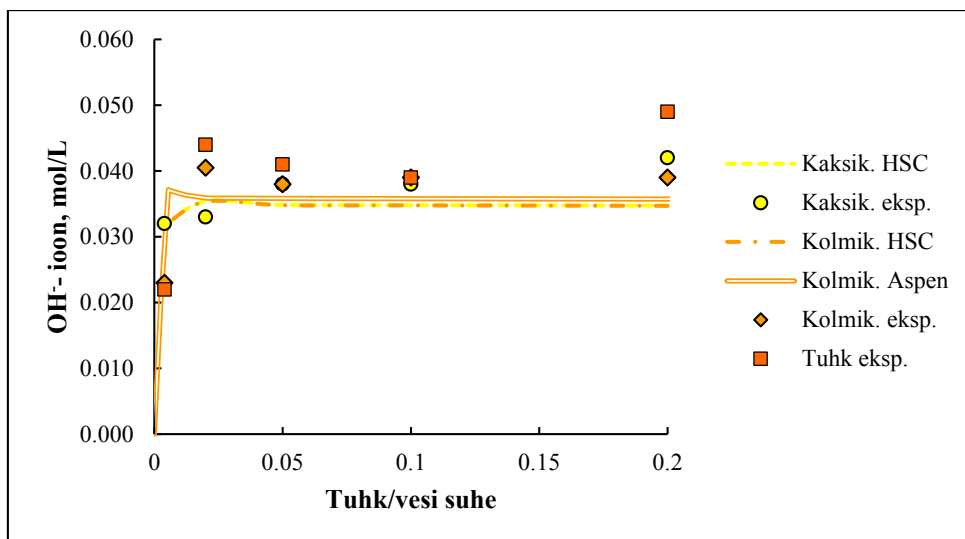
3.2.3 OH-ioon

Kaksiksüsteemides puudub CaS soola dissotsiatsioon ja sellele järgnev prootonite liitmine sulfiid- ja vesiniksulfidioonide poolt (võrrandid (23) ja (24)), mistõttu OH-iooni sisaldus on pisut madalam. Kolmik- ja tuhasüsteemide vastavad väärtused langevad kokku, mis näitab, et OH-iooni peamiseks allikaks on $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



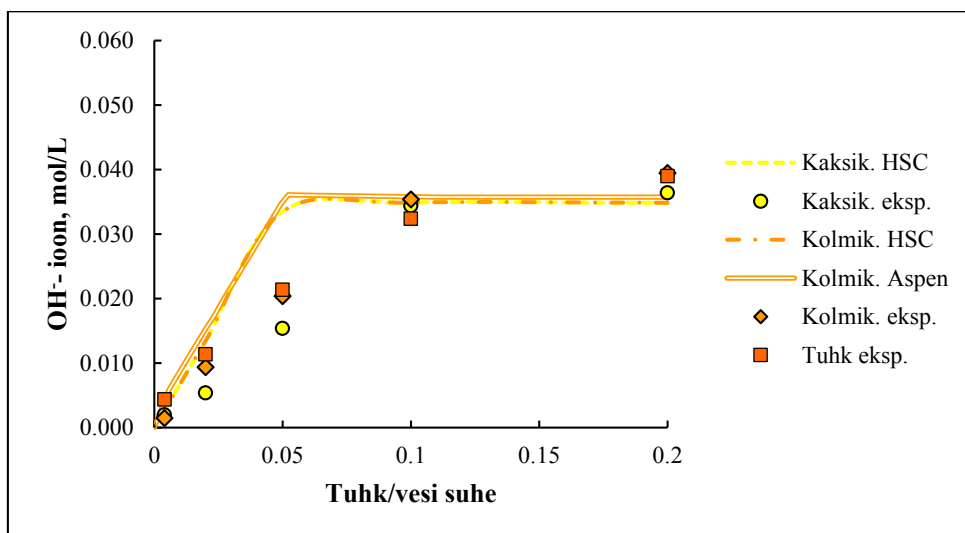
Joonis 14. OH-iooni tasakaal KK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.

KK tuha süsteemides (Joonis 14) on kaksik- ja kolmik- ning tuhasüsteemides OH-iooni küllastunud väärtus ~ 0.041 mol/L. Kokkulangevus mudelsüsteemide vahel on hea, mis näitab, et teistest komponentidest peale $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ei leostu OH-ioone.



Joonis 15. OH⁻iooni tasakaal TP tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.

TP tuha süsteemides (Joonis 15) on märgata kõrgemat hüdroksiidiooni sisaldust (maksimaalselt 0.049 mol/L) võrreldes vastava kolmiksisüsteemi väärtustega. See viitab asjaolule, et tuhakoostises on komponente, mis annavad lahusesse lisa OH⁻ioone. Ka 1/5 lahjendusel ei pruugi 3-tunnine leostusperiood olla piisav iooni tasakaalustumiseks.



Joonis 16. OH⁻iooni tasakaal TSK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.

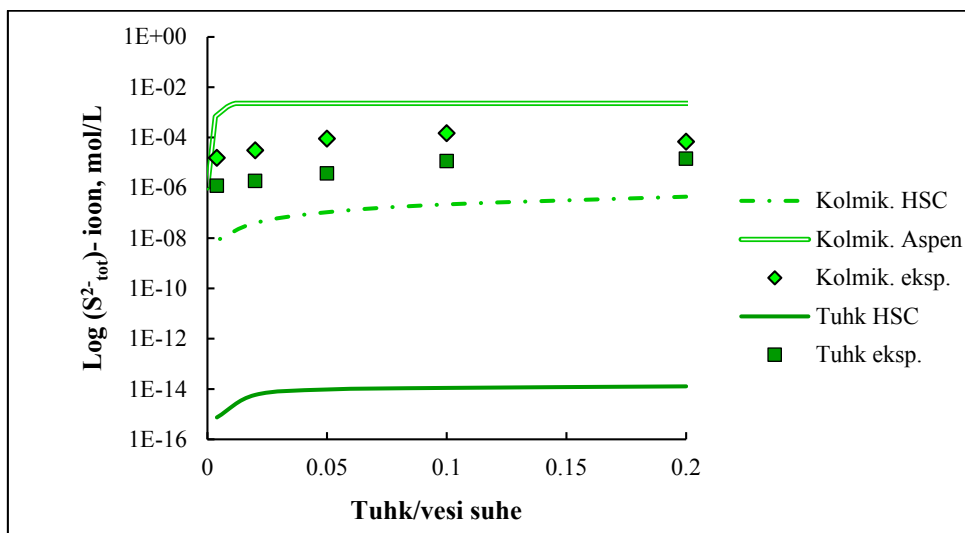
TSK tuha süsteemides (Joonis 16) on kokkulangevus kaksik- ja kolmik- ning tuhasüsteemide vahel suurim, mis on seotud tuha algse koostisega - veelahustuvate komponentide sisaldus on madalam ning rohkem esineb lahustumatuid mineraale. Samas saavutavad süsteemid küllastustasakaalu siiski tuhk/vesi suhte 0.2 juures väärtustel ~0.040 mol/L sarnaselt teisele

tuhkadele, mis on põhjendatav OH⁻-ioonide sisalduse kompenseerimisega S²⁻-iooni üleminekul vesiniksulfiidideks.

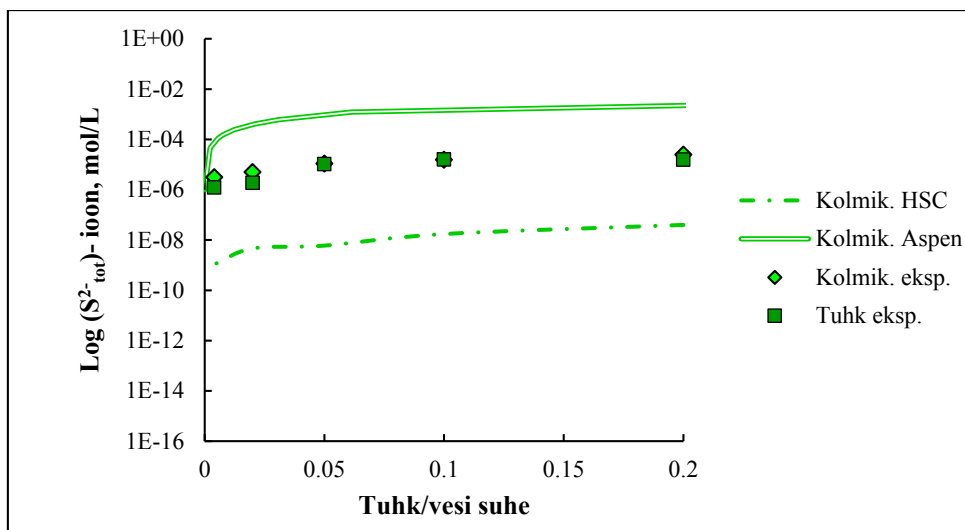
Kõikides küllastunud mudelsüsteemides on OH⁻-iooni väärtus ligikaudu võrdne Ca²⁺-iooni väärtusega (lähtudes elektroneutraalsuse bilansist), seega toimub hüdroksiidiooni tasakaalustumine peamiselt Ca(OH)₂ dissotsiatsiooni (võrrand (18)) arvelt.

3.2.4 S²⁻-ioon

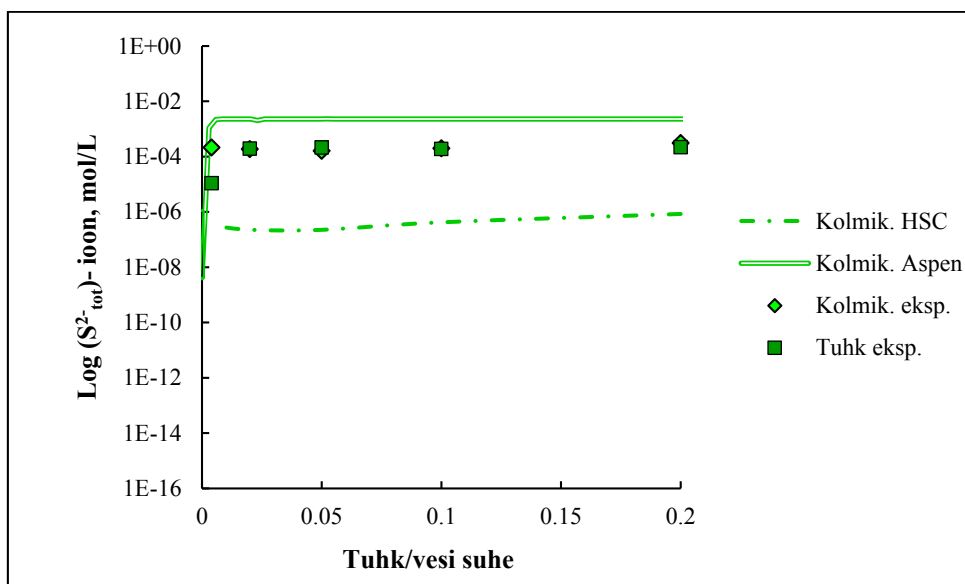
Eksperimentaalselt saadud kolmik- ja tuhasüsteemide tasakaalsed sulfiidi väärtused KK ja TP tuhkade korral (Joonis 17 ja Joonis 18) langevad kokku küllaltki suurel määral, stabiliseerudes väärtustel vastavalt ~1.50E-05 ja ~1.60E-06 mol/L. Väärtuste proportsionaalne vahe on kooskõlas sulfiidi sisaldusega algtuhkades. Arvutuslikud Aspeni tulemused on kõrgemad, mis on tingitud gaasifaasi väljajätmisest arvutusmudelist ja fikseeritud puhta CaS lahustuvusega (0.0029 mol/L) [22]. Seega ei ole arvestatud võimaliku gaasilise H₂S kogustega. Arvutused HSC-ga on seetõttu jällegi mõnevõrra madalamad, kuna osa sulfiidi eraldub gaasi faasina, osa jääb vaheoksüdeeritud vormidesse (nt. tiosulfaadid) või oksüdeerub sulfaadiks. Viimast saab põhjendada ka kõrgemate arvutuslike SO₄²⁻-iooni väärtustega (Joonised 11 - 13).



Joonis 17. S²⁻-iooni tasakaal KK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.



Joonis 18. S²⁻-iooni tasakaal TP tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.



Joonis 19. S²⁻-iooni tasakaal TSK tuhal baseeruvates mudelsüsteemides.

TSK tuha süsteemides (Joonis 19) saavutab S²⁻-iooni tasakaalse kontsentratsiooni juba 1/50 lahjendusel, mis on tingitud kõrgest CaS sisaldusest alges tuhas. Tuha- ning kolmiksüsteemi väärtused langevad kokku. TSK tuha süsteemides on S²⁻-iooni väärtused pea 20x kõrgemad kui KK ja TP tuha süsteemides vaatamata asjaolule, et sulfiidse väevli sisaldus algtuhkades ei erine samal määral. Sellest järeldub, et TSK tuhast on CaS leostumine soodustatud, mis tõstab selle keskkonnaohtlikust looduses.

3.3 Tasakaalukonstandid

Katselistest ja arvutuslikest tulemustest leitud tasakaalukonstandid võrranditele (28) - (31) molaarsuste baasil saab esitada järgmiselt [40,41]:

$$K_{eq1} = [Ca^{2+}]_{sum} \cdot [OH^-]_{sum}^2 \quad (34)$$

$$K_{eq2} = [Ca^{2+}]_{sum} \cdot [SO_4^{2-}] \quad (35)$$

$$K_{eq3} = [Ca^{2+}] \cdot [S^{2-}]_{sum} \quad (36)$$

$$K_{eq4} = \frac{[HS^-] \times [OH^-]}{[S^{2-}]} \quad (37)$$

Tasakaalukonstandi K_{eq4} leidmine (võrrand (37)) katsetulemustest mõõdetud väärtustele ei ole otse arvatav, sest spektrofotomeetiline analüüs võtab arvesse kõiki lahuses olevaid sulfiidi vorme, väljendatuna S^{2-}_{tot} -na. Seetõttu on vajalik sulfiidsete vormide eristamine, mida võimaldavad arvutused HSC ja Aspeni-ga. Järgnev tuletuskäik võimaldab arvutatud mudelsüsteemide K_{eq4} tulemuste kaudu leida ka katseandmete erinevate sulfiidivormide sisaldused [22].

CaS dissotsiatsioonil vees tekib sama palju Ca^{2+} -ioone ja S^{2-} -ioone.

$$[Ca^{2+}] = [S^{2-}]_{sum} = [HS^-] + [S^{2-}] \quad (38)$$

S^{2-} - ja HS^- -ioonid reageerivad veega (võrrandid (23) - (24)), sidudes vesinikioone. Tasakaalu nendele reaktsioonile saab kirjeldada läbi aluseliste konstantide [41]:

$$K_{b2} = \frac{[HS^-] \times [OH^-]}{[S^{2-}]} \quad (39)$$

$$K_{b1} = \frac{[H_2S] \times [OH^-]}{[HS^-]} \quad (40)$$

Küllastunud mudelsüsteemides jääb K_{b2} väärtus konstantseks. Aspeni ja HSC K_{b2} väärtused on vastavalt 0.0476 mol/L ja 0.0446 mol/L.

Lähtudes elektroneutraalsuse tingimusest moodustub uuritavate tuhakomponentide dissotsiatsioonisaaduste (võrrandid (28) - (32)) kohaselt (jättes välja H₂S moodustumise võrrandi (24) järgi) laengute bilanss järgmiselt:

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad (41)$$

Kuna S²⁻-ioon seob veest vesinikioone momentaanselt, võib [H⁺] kontsentratsiooni mitte arvestada. Bilanss teisendub järgmiseks:

$$2[Ca^{2+}] \approx 2[S^{2-}] + [HS^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad (42)$$

Sulfiidsete väävlivormide eristamiseks, tähistame võrrandis (42) nende summa A*-ga, ülejäänud liikmed A-ga. Eeldusel, et A ≈ A*, saame võrrandiliikmete ümberpaigutamisel:

$$A = 2[Ca^{2+}] - [OH^-] - 2[SO_4^{2-}] \quad (43)$$

$$A^* = 2[S^{2-}] + [HS^-] \quad (44)$$

Eksperimentaalselt saame A* avaldada kui S²⁻_{tot}.

$$A^* = [S^{2-}]_{tot} \quad (45)$$

Uus vesiniksulfiid ([HS⁻]^{*}) avaldub võrrandist (44):

$$[HS^-]^* = [S^{2-}]_{tot} - 2[S^{2-}]^* \quad (46)$$

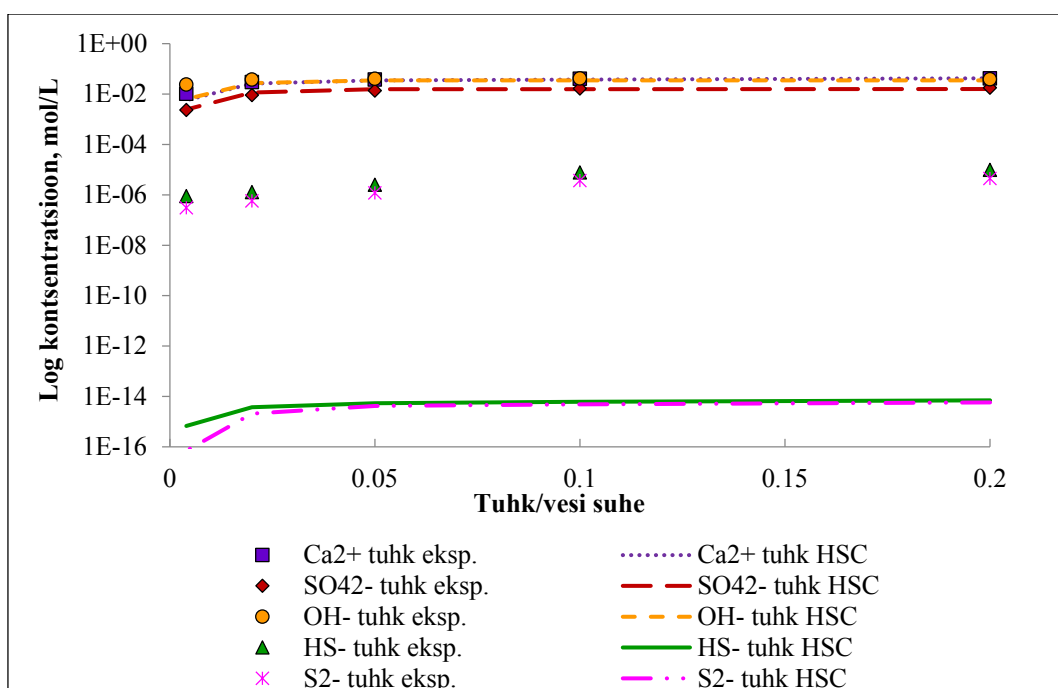
Asendades tuletatud [HS⁻]^{*} võrrandi (46) valemisse (39), on uue sulfidiiooni ([S²⁻]^{*}) sisaldus leitav järgmiselt:

$$[S^{2-}]^* = \frac{[S^{2-}]_{tot}}{2 + \frac{Kb_2}{[OH^-]}} \quad (47)$$

Kuna erinevate tuha- ja kolmiküsteemide pH kõikumine on piisavalt väike, mistõttu sellest sõltuv sulfiidivormide tasakaalne jaotus on analoogne kõikides süsteemides [23], on leitud K_{eq4} väärtus kõikide tuhade kolmik- ja tuhasüsteemidele vastavalt 0.0457 mol/L ja 0.0461 mol/L,

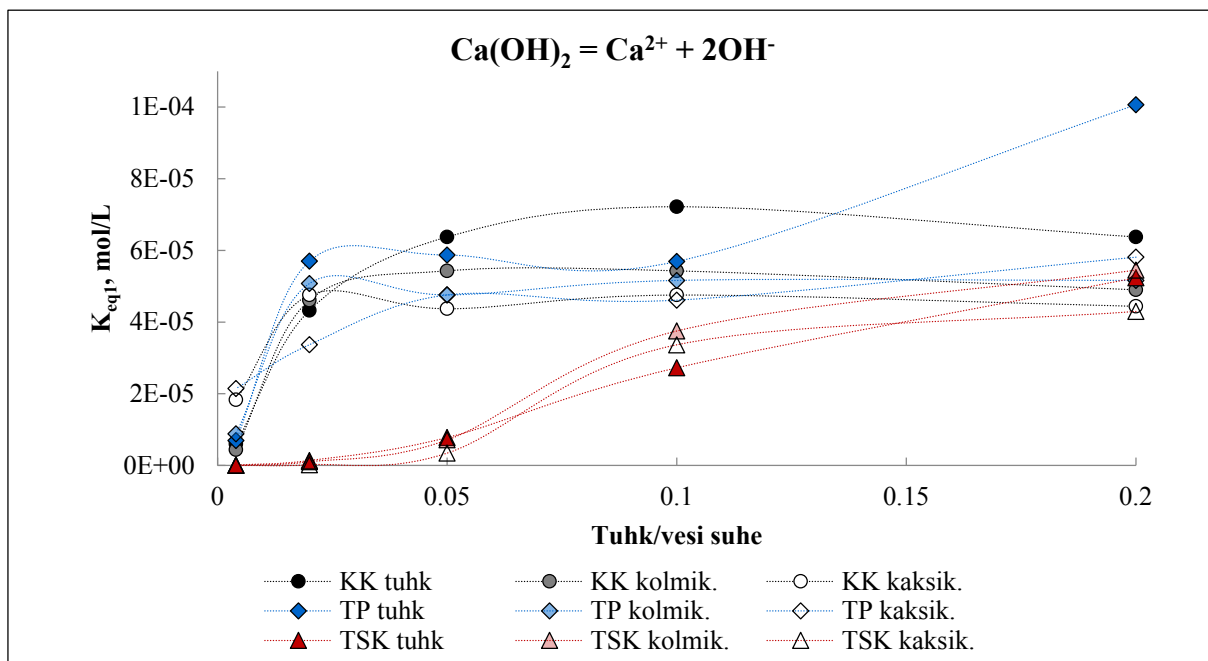
arvutatuna A^* kaudu. Arvutused tuginedes A -le annavad negatiivseid tasakaalukonstandi väärtusi, mis näitab teiste ionide (nt karbonaatide ja vaheoksüdeeritud väävlivormide) esinemist antud süsteemis, mida tuleks arvestada leostusmehhanismis selleks, et eeldus $A = A^*$ kehtiks ka reaalsetes tuhasüsteemides.

Arvutatud $K_{eq4} = 0.0461$ mol/L kaudu on võimalik eristada eksperimentaalseid S^{2-} - ja HS^- -iooni väärtusi (võrrandid (46) ja (47)), et iseloomustada kõikide mudelist (võrrandid (28) - (32)) osavõtivate ionide leostuskäitumine võrreldud tuhjade vesisüsteemides. Järgnevalt on toodud võtmekomponentide leostusmudeli ionikoostis KK tuha näitel (Joonis 20); viimasel on proportsionaalsuse esiletõstmiseks ionide logaritmitud kontsentratsioonid.



Joonis 20. KK tuhal baseeruva leostusmudeli ionikoostis.

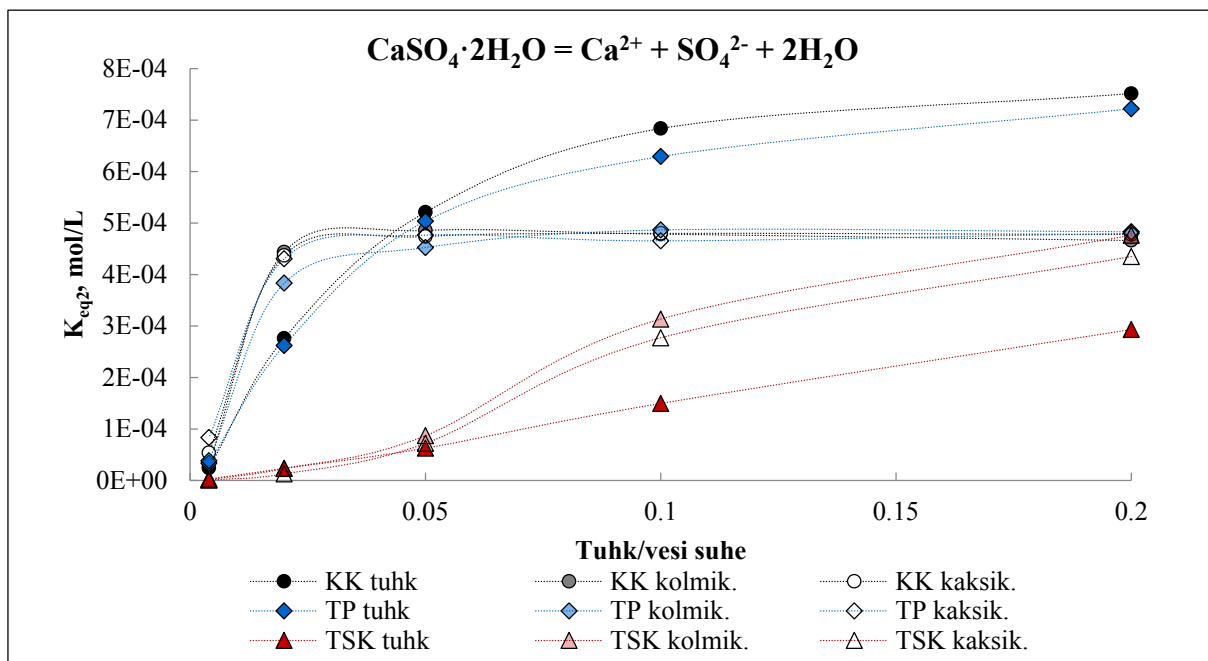
Tasakaalukonstandid katsetulemustele, arvutatuna võrrandite (34) - (36) järgi on esitatud allolevatel joonistel.



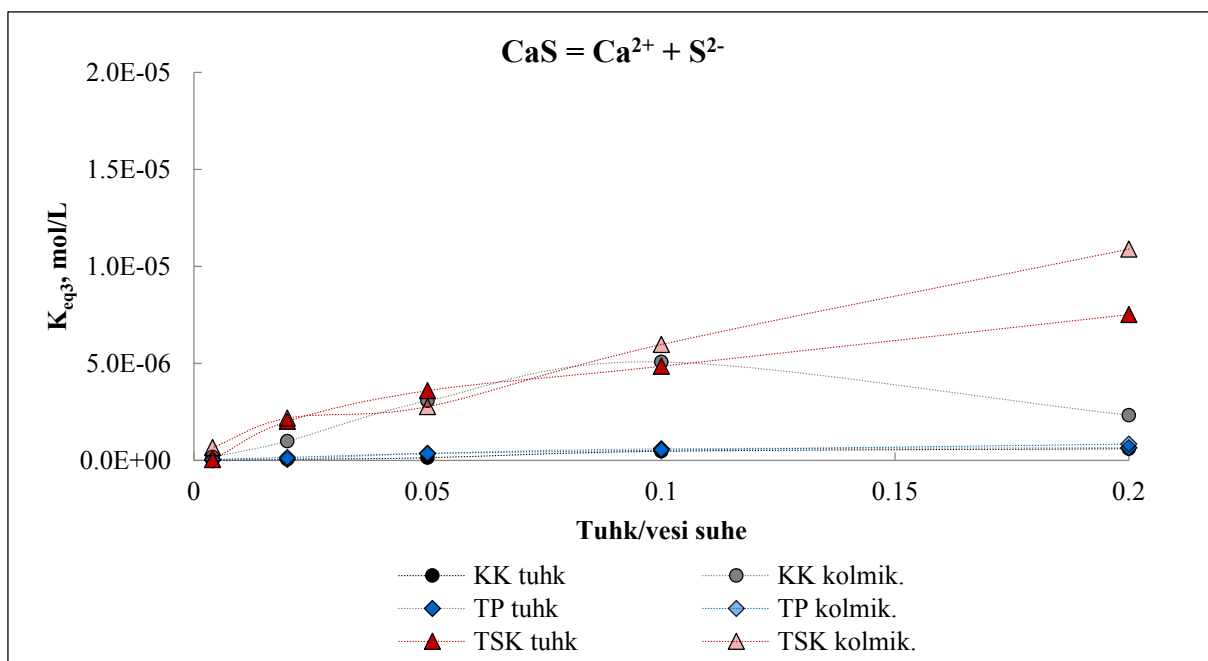
Joonis 21. Tasakaalukonstandi K_{eq1} väärtused mudelsüsteemides.

K_{eq1} väärtused (Joonis 21) KK ja TP tuhkadel baseeruvates mudelsüsteemides, $\sim 6E-05$ mol/L, jäävad konstantseks juba tuhk/vesi suhte 1/50 juures, mis viitab Ca(OH)_2 piisavalt kõrgetele sisaldustele algtuhkades ning difusioonist tingitud takistuste puudumisele. Kõige ühtlasemad väärtused nii kaksik- ja kolmik- kui ka tuhasüsteemides esinevad TP tuha korral, v.a. TP tuhasüsteemil 1/5 lahjendusel, mis võib olla tingitud analüüsi veast. Küllastunud TSK tuha süsteemides (1/5 lahjendus) on K_{eq1} väärtus $\sim 5E-05$ mol/L.

Sarnaseid trende võib märgata ka kipsi dissotsiatsioonikonstandi kujunemisel (Joonis 22). KK tuhasüsteemides stabiliseerub K_{eq2} alates tuhk/vesi suhtest 0.1 väärtusel $\sim 7E-04$ mol/L; viimase kaksik- ja kolmiksüsteemide ning TP tuha mudelsüsteemides ilmneb sama tuhk/vesi suhtel 0.05 väärtustel $\sim 5E-04$ mol/L. Kipsi tasakaalukonstandid on üldiselt ühe suurusjärgu võrra suuremad, mis väljendab kipsi (jt sulfaadiühendite) tugevamat dissotsiatsiooni ionideks. Vaadeldud TSK tuha süsteemides K_{eq2} väärtus ei stabiliseeru, sest sulfaatioonide sisaldus ei jõua vaadeldud tuhk/vesi suhete juures küllastuseni.



Joonis 22. Tasakaalukonstandi K_{eq2} väärtused mudelsüsteemides.



Joonis 23. Tasakaalukonstandi K_{eq3} väärtused mudelsüsteemides.

CaS dissotsiatsioonil (Joonis 23) esinevad kõrgeimad väärtused $\sim 1\text{E}-05$ ja $\sim 8\text{E}-06$ vastavalt TSK tuha kolmik- ja tuhasüsteemis, mis on kooskõlas algse tuha omadustega ning katsetest leitud S^{2-} iooni leostusmääruga. KK ja TP tuhal baseeruvate mudelsüsteemide K_{eq3} väärtused on suurusjärgu võrra madalamad, stabiliseerudes väärtustel $\sim 7\text{E}-07$ mol/L.

Võrreldud tuhjade tasakaalukonstandid uuritud tuhk/vesi süsteemides on erinevad, mis on tingitud ionide varieeruvatest leostusmääradest (Joonised 5 - 7). Selleks, et arvatud tasakaalukonstandid kirjeldaksid reaalselt olukorda tuha-veesisüsteemides, leiti keskmised väärtused küllastunud süsteemides, mis KK ja TP tuha puhul vastavad tuhk/vesi suhetele 0.05 - 0.2 ning TSK tuha puhul 0.2. Vastavad teoreetiliste arvutuste ja eksperimentaalsete katsete väärtused on esitatud Tabelis 5.

Tabel 5. Keskmised tasakaalukonstandid tuha mudelsüsteemidele.

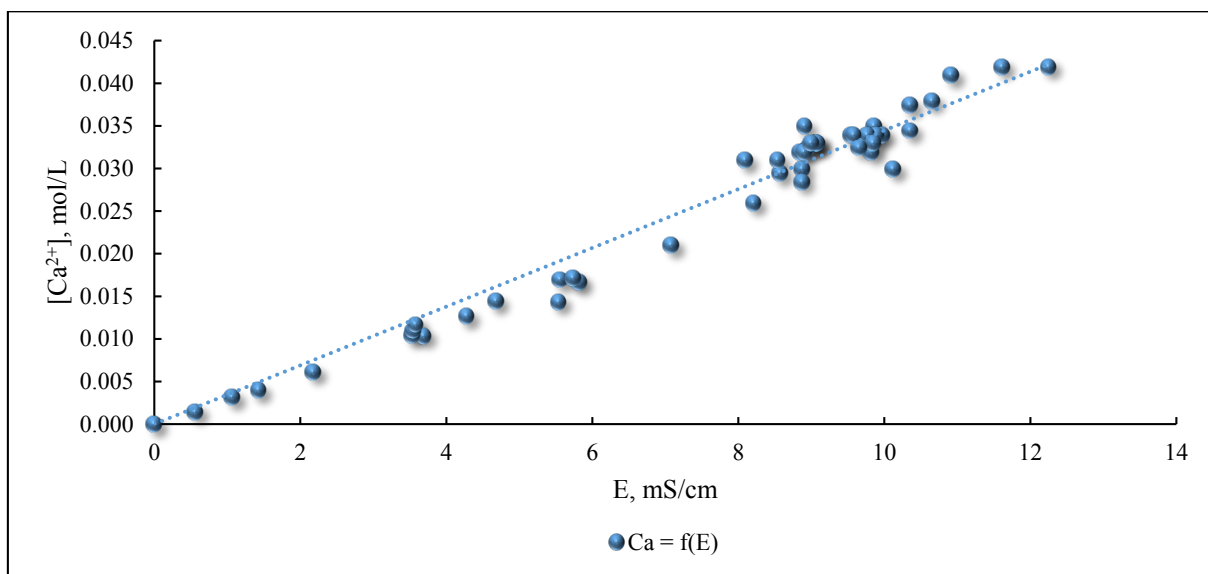
<i>Tasakaalu- konstant K_{eq}, mol/L</i>	<i>Eksperimentaalne</i>			<i>Arvutuslik</i>			
				Aspen		HSC	
KK tuha mudelsüsteemid							
	<i>Tuhk</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Kaksik.</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Tuhk</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Kaksik.</i>
<i>K_{eq1}</i>	6.66E-05	5.25E-05	4.52E-05	4.28E-05	4.67E-05	3.97E-05	3.98E-05
<i>K_{eq2}</i>	6.52E-04	4.77E-04	4.77E-04	4.73E-04	6.06E-04	5.10E-04	5.11E-04
<i>K_{eq3}</i>	4.05E-07	3.49E-06	-	7.68E-05	4.31E-16	8.42E-09	-
<i>K_{eq4}</i>	4.61E-02	4.57E-02	-	4.76E-02	4.37E-02	4.61E-02	-
TP tuha mudelsüsteemid							
	<i>Tuhk</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Kaksik.</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Tuhk</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Kaksik.</i>
<i>K_{eq1}</i>	7.21E-05	5.03E-05	5.06E-05	4.28E-05	-	3.98E-05	3.99E-05
<i>K_{eq2}</i>	6.18E-04	4.74E-04	4.74E-04	4.73E-04	-	5.10E-04	5.12E-04
<i>K_{eq3}</i>	5.36E-07	5.78E-07	-	7.68E-05	-	6.88E-10	-
<i>K_{eq4}</i>	4.61E-02	4.57E-02	-	4.76E-02	-	4.62E-02	-
TSK tuha mudelsüsteemid							
	<i>Tuhk</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Kaksik.</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Tuhk</i>	<i>Kolmik.</i>	<i>Kaksik.</i>
<i>K_{eq1}</i>	5.24E-05	5.45E-05	4.30E-05	4.28E-05	-	4.02E-05	4.00E-05
<i>K_{eq2}</i>	2.93E-04	4.76E-04	4.35E-04	4.73E-04	-	5.16E-04	5.13E-04
<i>K_{eq3}</i>	7.52E-06	1.96E-05	-	7.68E-05	-	2.81E-08	-
<i>K_{eq4}</i>	4.61E-02	4.57E-02	-	4.76E-02	-	4.61E-02	-

Esitatud tasakaalukonstandid järgivad tuhkades sisalduvate Ca-ühendite leostusmehhanismi ning kehtivad küllastunud süsteemidele. Neid väärtusi saab kasutada baasina tuha leostusreaktorite tööparameetrite väljatöötamisel ning pideva protsessi kujundamisel.

3.4 Empiirilise seose tuletus Ca^{2+} -iooni kontsentratsiooni hindamiseks põlevkivituha leostumisel

Kasutades MS Exceli andmetötluse võimalusi on Ca^{2+} -iooni kui olulisima leostuvaiooni sisalduse leidmise kohta esitatud empiiriline regressioonvõrrand, tuginedes eksperimentaalselt mõõdetud ionide ja üldistele protsessi iseloomustavate parameetrite (elektrijuhtivus, pH) väärtustele.

Kolme tuha tasakaalukatsetest mõõdetud Ca^{2+} -iooni ja elektrijuhtivuse (E) lineaarne seos on esitatud alljärgnevalt:



Joonis 24. Tasakaalukatsete Ca^{2+} -iooni sõltuvus E ja pH väärtustest.

Arvestades Ca^{2+} -iooni ja E vahelist lineaarset seost, kus vabaliige on võrdsustatud nulliga, avaldub see korrelatsiooniteguriga $R^2 = 0.9702$ järgmiselt:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0034 \cdot E \quad (48)$$

Esitatud empiirilise seos kehtib mõõdetud elektrijuhtivuste vahemikus 0.56 mS/cm - 12.25 mS/cm. Küllaltki kõrge regressioonkoefitsiendi väärtus näitab, et lahuse elektrijuhtivus on tugevalt mõjutatud Ca^{2+} -iooni sisaldusest lahuses.

Selgitamaks teiste lahuses olevate ionide ning lahuse pH mõju Ca^{2+} -iooni kontsentratsiooni ennustamiseks on kasutatud Exceli funktsiooni *LINEST*. Funktsiooni on eksperimentaalsete katsetulemuste (Lisa 3 Tabel 7, Lisa 4 Tabel 8 ja Lisa 5 Tabel 9) ionide ning mõõdetud

elektrijuhtivuse ja pH väärtused sisestatud muutujatena. Analoogselt on joone võrrandi vabaliige võrdsustatud 0-ga. Vastavast võrrandist avaldub Ca^{2+} -iooni kontsentratsioon korrelatsiooniteguriga $R^2 = 0.9986$ järgmiselt:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.00258 \cdot E - 0.00004 \cdot \text{pH} + 0.64349 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + 0.01494 \cdot [\text{OH}^-] \quad (49)$$

Vaatamata kõrgele korrelatsioonile, on esitatud võrrandiga Ca^{2+} -iooni sisalduse leidmiseks vajalik kõikide muutujate väärtuste olemasolu. Võrrandi lihtsustamiseks on analoogsetel tingimustel funktsiooniga *LINEST* leitud Ca^{2+} -iooni sõltuvus E ja pH väärtustest. Vastav võrrand ($R^2 = 0.9957$) on:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.00374 \cdot E - 0.00021 \cdot \text{pH} \quad (50)$$

Võrrand kehtib pH väärtuste vahemikus 11.00 - 12.66. Nagu selgub, ei lange võrrandi lihtsustumisel korrelatsiooniteguri väärtus märgatavalt, millest järeldub, et teiste lahuses olevate negatiivsete ionide mõju E väärtustele on minimaalne. Arvestades asjaolu, et elektrijuhtivuse ja pH väärtuste otse lahusest mõõtmine on kergesti teostatav, on antud töös Ca^{2+} -iooni sisalduse ennustamiseks valitud võrrand (50). Viimast saab ka üle kanda pideva leostusprotsessi mehhanismi väljatöötamiseks vajalike kineetikaparameetrite leidmiseks.

3.4.1 Empiirilise võrrandi usaldusväarsuse hindamine

Esitatud võrrandi (50) usaldusväarsuse hindamiseks on teostatud funktsiooni *LINEST* statistiliste näitajate analüüs.

Tulemuste juhuslikkuse kontrollimiseks, vaatamata kõrgele determinatsioonikordajale, tuleb võrrelda *LINEST* väljundsuurust *F* funktsiooni *FINV* väärtusega, mis tugineb väitel, et y ja x muutujate vahel seos puudub. Vastav väärtus on leitav järgmiselt:

$$\text{FINV} = (\alpha; \nu_1 = n - d_f; \nu_2 = d_f) \quad (51)$$

kus α on ekslike järelduste tõenäosus seosete olemasolu suhtes, ν_1 ja ν_2 on vabadusastmed, n on andmepunktide arv ja d_f on *LINEST* väljundsuurus, mis näitab vabadusastmete arvu. Kui

väljundsuurus F on suurem kui $FINV$ väärtus, on väide muutujate seotuse kohta ümber lükatud.

Funktsiooniga $FDIST$ saab leida juhuslike kõrgemate F väärtuste esinemise tõenäosust järgmiselt:

$$FDIST = (F; \nu_1 = n - d_f; \nu_2 = d_f) \quad (52)$$

Mida väiksem $FDIST$ väärtus, seda väiksem on tõenäosus, et F väärtus esinemine on juhuslik.

Võrrandiliikmete tõusukoefitsientide olulisuse hindamiseks Ca^{2+} -iooni arvutamisel kasutatakse t -statistilisi näitajaid t_{stat} ja funktsiooni $TINV$, mis leitakse järgmiselt:

$$t_{stat} = \frac{m_n}{se_n} \quad (53)$$

$$TINV = (\alpha; d_f) \quad (54)$$

kus m_n on muutuja tõusukoefitsient ja se_n on muutuja standardviga. Selleks, et tõusukoefitsient oleks oluline, peab selle t_{stat} absoluutväärtus olema suurem kui funktsiooniga $TINV$ saadud väärtus.

Eelpool esitatud näitajate arvutustulemused võrrandile (50) on esitatud alljärgnevas tabelis.

Tabel 6. Ca^{2+} -iooni kontsentratsiooni võrrandi statistiliste näitajate väärtused.

	α	n	d_f	ν_1	ν_2	F	$FINV$	$FDIST$	t_{stat}	$TINV$	
$[Ca^{2+}]$	0.05	45	43	2	43	5009.0	3.214	1.15E-51	m_1 37.357	m_2 3.091	2.017

Arvutatud statistilistest tulemustest on näha, et $LINEST$ väljundparameetri F väärtus on palju suurem $FINV$ väärtusest, millest järeldub, et võrrandis kasutatavate muutujate y ja x vahel on olemas kindel seos. Samuti on $FDIST$ väärtus väga väike, mis toetab asjaolu, et sedavõrd suure F väärtuse juhusliku esinemise tõenäosus on kaduvväike. Võrreldes t_{stat} näitajaid elektrijuhtivusele ja pH väärtustele, ilmneb, et mõlema parameetri tõusukoefitsiendid on olulised, kuna on suuremad kui $TINV$ väärtus. Seejuures omab suuremat kaalu elektrijuhtivuse tõusukoefitsient ($m_1 > m_2$), mida veidi parandab pH liikme oma.

Teostatud analüüsi põhjal võib järeldada, et esitatud võrrand (50) sobib küllaltki hästi Ca^{2+} -iooni kontsentratsiooni leidmiseks põlevkivituha leostusvees mõõdetavate elektrijuhtivuse ja pH väärtuste põhjal. Seos baseerub kolme erineva põlevkivituha tasakaalukatsete tulemustel, mida saab kasutada Ca^{2+} -iooni sisalduse leidmiseks erinevates segunenud põlevkivituhkade vesisüsteemides (nt. hüdrotranspordivees).

KOKKUVÕTE

Eesti kõige laialdasemalt kasutatav maavara on kohalik põlevkivi, mis on toormeks nii elektri kui ka põlevkiviõli tootmisel. Põlevkivi ulatusliku töötlemismahu (suurusjärgus umbes 20 mln t/aastas) tagajärjel tekib märkimisväärt kogustes tahkeid jäätmeid, mida peaaegu täies ulatuses ladestatakse keskkonda hüdrotranspordi teel. Põlevkivi mineraloogilisest koostisest tingituna tõttu tekib kivi ümbertöötlemisel ligikaudu 50% tuhka, millele hetkel laiem taaskasutus puudub. Jäätmeladestute pidev kasv on suurenevaks koormuseks nii keskkonnale kui ka inimestele.

Töö raames uuriti põlevkivituhas sisalduvate võtmekomponentide - CaO, CaSO₄, CaS - leostuskäitumist vesisüsteemides. Teoreetilised arvutused (HSC Chemistry v7.1 ja Aspen Plus v8.6) ning eksperimentaalsed katsed on teostatud ühtsetel tingimustel (atmosfääri rõhul, 25°C). Põhjalikumaks arusaamaks eelpool nimetatud komponentide käitumisest veega kokkupuutel on nende leostumist uuritud nii mudel- kui ka reaalsete tuhasüsteemide koosseisus. Teoreetiliste ja katseliste tulemuste võrdluses on välja toodud võtmekomponentide leostusiseloomad ning seletatud toimuvat kemismi. Tuginedes saadud tulemustele on esitatud leostusmehhanismi mudel ning arvutatud tasakaalukonstandid.

Uuritavad tuhad pärinevad elektritootmisest tolmpõletus- ja keevkihtpõletustehnoloogiast (vastavalt TP ja KK) ning õlitööstusest tahke soojuskandja tehnoloogiast (TSK). Uuritud TP ja KK tuhkasid iseloomustab kõrge vaba lubja (CaO, kuni 25%) ning sulfaadi (peamiselt CaSO₄-na, kuni 11%) sisaldus, TSK tuhas on kõrgendatud sulfiidse väavli sisaldus (~2%), mis teatud tingimustel võib keskkonda eralduda mürgise gaasina (H₂S). Veega kokkupuutel muutub tuha suspensioon tugevalt aluseliseks (pH > 12), sisaldades erinevaid potentsiaalselt ohtlikke ühendeid. Peamise ioonina leostub vette Ca²⁺-ioone.

Teoreetiliste arvutustulemuste korreleerumine katseandmetega reaalses tuhasüsteemides näitab, et põlevkivi mineraalsete jäätmete leostumist mõjutavad peamiselt just valitud mudelkomponendid (Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O, CaS), lubades fikseerida leostumise piirid etteantud tingimustel. Esitatud mudeli alusel leitud tasakaalukonstantide abil on võimalik leida vedelfaasi koostis erinevatel tuhkaadel baseeruvatele vesisüsteemidele. Eksperimentaalselt mõõdetud elektrijuhtivuste ja pH väärtuste matemaatiliste seoste kaudu on esitatud Ca²⁺- kui peamise iooni empiiriline võrrand, mida saab kasutada viimase kontsentratsiooni hindamiseks vesisüsteemides.

Töös püstitatud eesmärgid saavutati ning saadud tulemused on kooskõlas teoreetiliste arvutuste ning eksperimentaalsete katsetega. Antud tulemusi saab rakendada baasmaterjalina tuha ning analoogsete aluseliste jäätmete leostusdünaamika koostamisel ning protsesside väljatöötamisel, eesmärgiga neutraliseerida potentsiaalselt ohtlikke jäätmeid või toota väärtuslikku toormaterjali (CaCO_3 , CaSO_4), vähendades seeläbi koormust keskkonnale.

SUMMARY

The most extensively used natural resource in Estonia is local oil shale which is used as fuel for electricity as well as shale oil production. Processing of oil shale at about 20 mln t per year is accompanied by vast amounts of mineral wastes which currently are almost entirely deposited in the ash fields by hydrotransportation. Due to the genesis and composition of the oil shale about 50% of the initial material is formed as mineral residue during the thermal processing of the rock. Increasing waste plateaus pose a growing risk to the surrounding areas and people.

The aim of the current work was to investigate the leaching behaviour of key components - CaO, CaSO₄, CaS - residing in the oil shale ash. Theoretical calculations (HSC Chemistry v7.1 and Aspen Plus v8.1) as well as experimental investigation were performed under same conditions (25°C, atmospheric pressure). The leaching of the key components was studied in composition of model binary and ternary as well as real ash systems. The leaching characteristics of the abovementioned key components were discussed based on theoretical calculations and experimentally obtained values. Relying on the data, leaching mechanism with corresponding equilibrium constants is presented.

The selected ashes originate from the pulverized firing (in Estonian TP) and fluidized bed (in Estonian KK) combustion technologies used in the electricity production and solid heat carrier technology (in Estonian TSK) of shale oil production. The TP and KK ashes are rich in free lime (CaO up to 25%) and sulphate (mainly as CaSO₄ up to 11%) while the TSK ash is characterized by elevated content of sulphides (approx. 2%). The latter can at certain conditions form gaseous H₂S which is very toxic. In contact with water, strongly alkaline (pH > 12) leachates are formed where the leaching of Ca²⁺-ion is of most significant.

The values of observed ions (Ca²⁺, SO₄²⁻, OH⁻, S²⁻) in the studied systems coincide quite well. This draws to conclusion that the overall leaching process is mostly controlled by the hydration of the selected key components, allowing us to define the extent of the process at given conditions. Calculated equilibrium constants can be used to determine ion concentrations in the leachates. Also, an equation was proposed for estimating the Ca²⁺-ion concentrations based on measured electrical conductivity and pH values at equilibrium state.

The objectives of the current work were achieved. The results provide a setpoint for describing the kinetics of dissolution and composing complete oil shale ash or similar alkaline wastes leaching models. Implementing new methods for waste neutralization and/or valorization is of key importance for reducing environmental impacts of the oil shale industry.

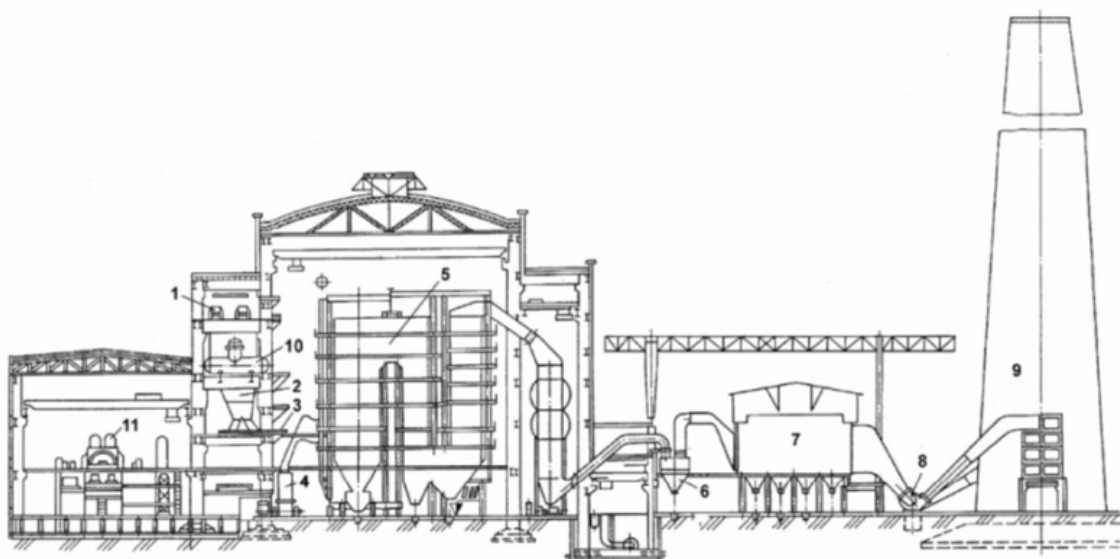
KASUTATUD KIRJANDUS

1. Bachmann, M., Ilp, R., Kilk, K., Kopti, M., Leies, E., Loorents, K., Metusala, T., Nõgene, M., Sipelgas, K., Sirkel, E., Sokmann, T., Tammiksaar, E., Vennik, E. Kukersiit ja konnatahvel: meie energia lugu. Tallinna Raamatutrükikoda. Tallinn: Motor, 2014.
2. Ots, A. Oil shale fuel combustion. Tallinna Raamatutrükikoda. Tallinn. 2006. 833.
3. VKG aastaraamat 2014. Viru Keemia Grupp [WWW] <http://www.vkg.ee> (viimati 20.04.2015).
4. Reinik, J., Irha, N., Steinnes, E., Piirisalu, E., Aruoja, V., Schultz, E., Leppänen, M. Characterization of water extracts of oil shale retorting residues from gaseous and solid heat carrier processes, Fuel Processing Technology, 2015, 131, 443 - 451.
5. Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016 - 2030. Keskkonnaministeerium, 2014. [WWW] http://www.envir.ee/sites/default/files/arengukavas_eelnou_okt_2014.pdf (viimati 10.05.2015).
6. Saether, O. M., Banks, D., Kirso, U., Bityukova, L., Sorlie, J. E. The chemistry and mineralogy of waste from retorting and combustion of oil shale. Energy, Waste and the Environment. A Geochemical Perspective. London: Geological Society Special Publications, 2004, 236, 263 - 284.
7. Plamus, K., Soosaar, S., Ots, A., Neshumayev, D. Firing Estonian Oil Shale of Higher Quality in CFB Boilers - Environmental and Economic Impact, Oil Shale, 2011, 28, 1S, 113 - 126.
8. Konist, A., Pihu, T., Neshumayev, D., Siirde, A. Oil shale pulverized firing: boiler efficiency, ash balance and flue gas composition, Oil Shale, 2013, 30, 1, 6 - 18.
9. Eesti Energia aastaaruanne 2014. Eesti Energia. [WWW] <http://www.energia.ee> (viimati 12.04.2015).
10. VKG aastaraamat 2013. Viru Keemia Grupp [WWW] <http://www.vkg.ee> (viimati 12.05.2015).
11. VKG Säästva Arengu Aruanne 2013. Viru Keemia Grupp [WWW] <http://www.vkg.ee> (viimati 20.04.2015).
12. Kallaste, P. Tasakaalud süsteemis põlevkivituhk - vesi. Bakalaureusetöö, 2013, Tallinn, Tallinna Tehnikaülikool.
13. Kuusik, R., Uibu, M., Kirsimäe, K. Characterization of oil shale ashes formed at industrial-scale CFBC boilers, Oil Shale, 2005, 22, 4S, 407 - 419.

14. Kuusik, R., Uibu, M., Kirsimäe, K., Mõtlep, R., Meriste, T. Open-air deposition of Estonian oil shale ash: formation, state of art, problems and prospects for the abatement of environmental impact, *Oil Shale*, 2012, 29, 4, 376 - 403.
15. Brooks, M. W., Lynn, S. Recovery of calcium carbonate and hydrogen sulfide from waste calcium sulfide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 4236 - 4242.
16. Carcia - Calzada, M., Marban, G., Fuertes, A.B. Decomposition of CaS particles at ambient conditions, *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 1661 - 1674.
17. Meriste, T. Elektritootmise arengusuunad, EEES erialapäev 2007. [WWW] [http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/8/8e/Meriste, T. Elektritootmise arengusuunad. 2007.pdf](http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/8/8e/Meriste_T_Elektritootmise_arengusuunad_2007.pdf) (viimati 10.05.2015).
18. Eesti Energia: Enefit-tehnoloogia, [WWW] <https://www.enefit.com/et/technology-home> (viimati 02.05.2015)
19. Golubev, N. Solid oil shale heat carrier technology for oil shale retorting, *Oil Shale*, 2003, 20, 3, 324 - 332.
20. Han, X., Kulaots, I., Jiang, X., Suuberg, E. M. Review of oil shale semicoke and its combustion utilization, *Fuel*, 2014, 126, 143 - 161.
21. Elenurm, A., Oja, V., Tali, E., Tearo, E., Yanchilin, A. Thermal processing of dictyonema argillite and kukersiite oil shale: transformation and distribution of sulfur compounds in pilot-scale galoter process, *Oil Shale*, 2008, 25, 3, 328 - 334.
22. Tamm, K., Uibu, M., Kallas, J., Kallaste, P., Velts, O., Kuusik, R. Thermodynamic and kinetic study of CaS in aqueous systems, *Fuel Processing Technology*, 2015, (*avaldamisel*).
23. Tamm, K., Kuusik, R., Uibu, M., Kallas, J. Transformations of sulfides during aqueous carbonation of oil shale ash, *Energy Procedia*, 2013, 37, 5905 - 5912.
24. Mõtlep, R., Sild, T., Puura, E., Kirsimäe, K. Composition, diagenetic transformation and alkalinity potential of oil shale ash sediments, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184, 567 - 573.
25. Liira, M., Kirsimäe, K., Kuusik, R., Mõtlep, R. Transformation of calcareous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions, *Fuel*, 2009, 88, 712 - 718.
26. Velts, O., Uibu, M., Rudjak, I., Kallas, J., Kuusik, R. Utilization of oil shale ash to prepare PCC: leachability dynamics and equilibrium in the ash-water system, *Energy Procedia*, 2009, 1, 4843 - 4850.
27. Uibu, M. Abatement of CO₂ emissions in Estonian oil shale-based power production. Doktoritöö, 2008, Tallinn, Tallinna Tehnikaülikool.

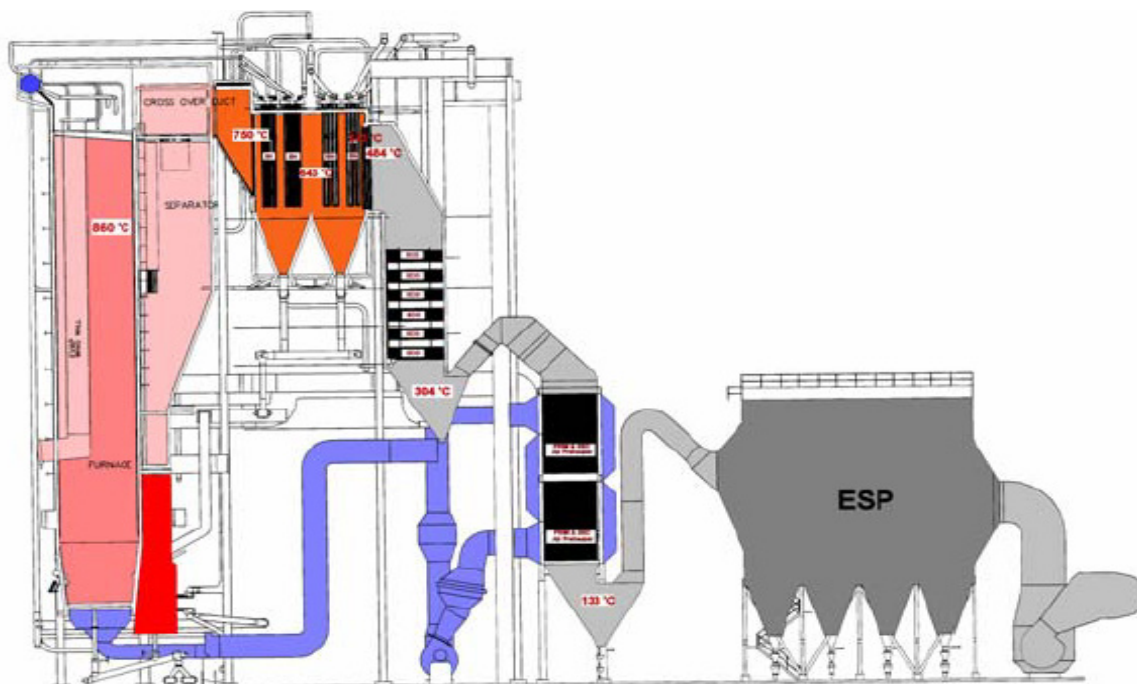
28. Ritchie, I. M., Bing-An, X. The kinetics of lime slaking, *Hydrometallurgy*, 1990, 23, 377 - 396.
29. Freyer, D., Voight, W. Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 - based salts, *Monatshefte für Chemie*, 2003, 134, 693 - 719.
30. Talviste, P., Sedman, A., Mõtlep, R., Kirsimäe, K. Self-cementing properties of oil shale solid heat carrier retorting residue, *Waste Management & Research*, 2013, 31, 6, 641 - 647.
31. Reispere H. J. Vaba lubja määramise meetodika põlevkivituhas. TPI toimetised, seeria A., 1966, 245, 73 - 76.
32. Eesti Standard EVS 664:1995, Tahkkütused. Üldväävli ja tema sidevormide määramine. Eesti Standardiamet, 1995, 6 - 9.
33. Aavik, J. Tuhavee omaduste selgitamine kaltsiumkarbonaadi sadestustingimuste optimeerimiseks. Magistritöö, 2011, Tallinn, Tallinna Tehnikaülikool.
34. HSC Chemistry 7.11. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database and flowsheet simulation. License No. 70780. Antti Roine 09006-ORC-J.Outotec Research Center, 1974 - 2011. 2011.
35. Aspen Plus User Guide, in, 2000.
36. International Standard ISO 6058:1984, Water quality - Determination of calcium content - EDTA titrimetric method.
37. International Standard ISO - 9963-1: 1994(E), Water quality - Determination of alkalinity - Part 1: Determination of total and composite alkalinity.
38. Palm, U., Past, V. Füüsikaline keemia. Valgus. Tallinn. 1974. 503.
39. Uibu, M., Tamm, K., Velts, O., Kallaste, P., Kuusik, R., Kallas, J. Utilization of oil shale combustion wastes for PCC production: modelling $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolution kinetics in aqueous systems, *Fuel Processing Technology*, 2015, (*avaldamisel*).
40. Yuan, T., Wang, J., Li, Z. Measurement and modelling of solubility for calcium sulfate dihydrate and calcium hydroxide in NaOH/KOH solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 297, 129 - 137.
41. Zekker, I., Tenno, T., Selberg, A., Uiga, K. Dissolution modeling and experimental measurement of $\text{CaS}-\text{H}_2\text{O}$ binary system, *Chinese Journal of Chemistry*, 2011, 29, 11, 2327 - 2336.

LISAD

**EESTI JÕUJAAMA RISTLÕIGE.**

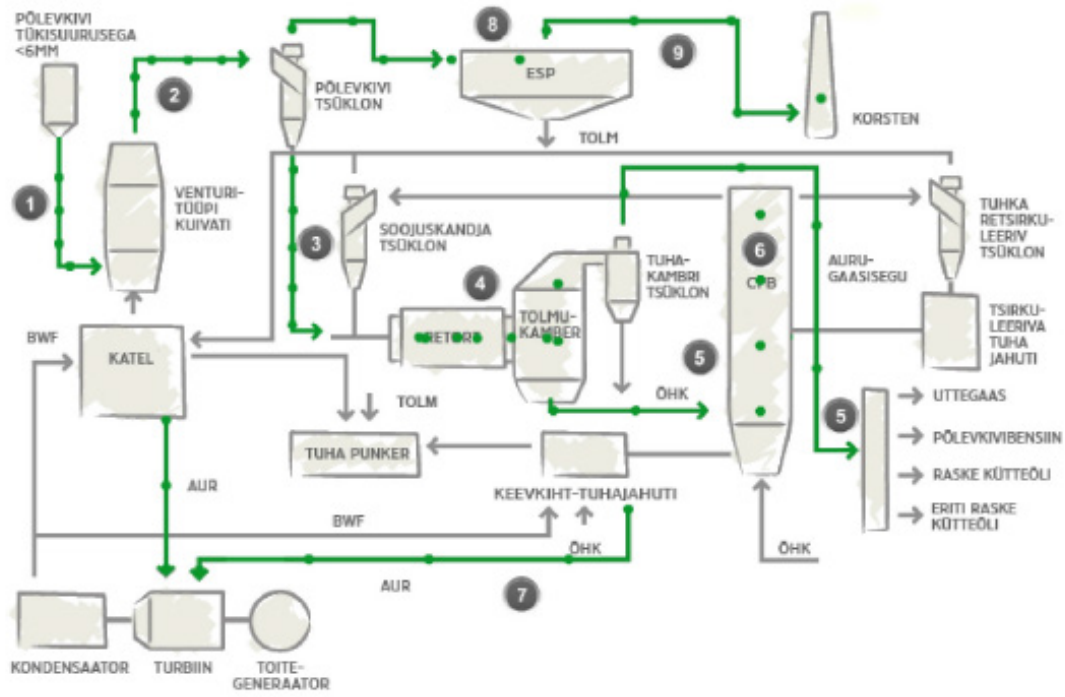
1 – lintkonveier, 2 – põlevkivi punker, 3 – kütuse sөөtja, 4 – veski koos separaatoriga, 5 – katel, 6 – tuha tsüklonid, 7 – elektrifilter, 8 – tõmbeventilaator, 9 – korsten, 10 – toitevee deaeraator, 11 – auruturbiin.

Joonis 25. Tolmpõletusploki tehnoloogiline skeem [2].



Joonis 26. Keelkihtpõletusseadme tehnoloogiline keem [17].

Enefit280 protsess



Joonis 27. Enefit280 protsessi tehnoloogiline skeem [18].

Tabel 7. KK tuha mudelsüsteemide arvutuslikud ja katselised tulemused, mol/L.

Mudel- süsteem	Tuhk/vesi suhe	E^1		pH		Ca^{2+}		SO_4^{2-}		OH^-		$S^{2-}_{tot}{}^2$	
		Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC
Binaarne	1/5	8.96	12.54	12.61	0.0328	0.0324	0.0155	0.0147	0.0347	0.0370	-	-	
	1/10	9.07	12.54	12.53	0.0329	0.0329	0.0155	0.0146	0.0348	0.0380	-	-	
	1/20	8.85	12.54	12.51	0.0330	0.0319	0.0156	0.0148	0.0348	0.0370	-	-	
	1/50	9.07	12.54	12.53	0.0306	0.0329	0.0131	0.0133	0.0350	0.0380	-	-	
	1/250	4.28	12.24	12.36	0.0115	0.0127	0.0027	0.0043	0.0175	0.0380	-	-	
Ternaarne	1/5	9.97	12.54	12.34	0.0328	0.0339	0.0155	0.0137	0.0347	0.0380	4.43E-07	6.86E-05	
	1/10	9.89	12.54	12.31	0.0329	0.0339	0.0155	0.0141	0.0348	0.0400	2.19E-07	1.50E-04	
	1/20	9.77	12.54	12.35	0.0329	0.0339	0.0155	0.0143	0.0348	0.0400	1.07E-07	9.04E-05	
	1/50	9.82	12.54	12.30	0.0309	0.0319	0.0134	0.0139	0.0350	0.0380	4.00E-08	3.12E-05	
	1/250	3.55	12.24	12.17	0.0118	0.0110	0.0031	0.0030	0.0175	0.0200	7.99E-09	1.56E-05	
Tuhk	1/5	11.61	12.54	12.35	0.0425	0.0419	0.0159	0.0179	0.0349	0.0390	1.27E-14	1.43E-05	
	1/10	10.92	12.54	12.39	0.0376	0.0409	0.0157	0.0167	0.0348	0.0420	1.10E-14	1.15E-05	
	1/20	10.65	12.54	12.41	0.0352	0.0379	0.0156	0.0137	0.0348	0.0410	9.55E-15	3.74E-06	
	1/50	10.12	12.43	12.42	0.0261	0.0299	0.0116	0.0092	0.0272	0.0380	5.82E-15	1.87E-06	
	1/250	3.69	11.80	12.42	0.0057	0.0104	0.0025	0.0024	0.0063	0.0240	7.43E-16	1.22E-06	

¹ Elektri juhtivus, mS/cm² $S^{2-}_{tot} = S^{2-} + HS^- + H_2S$

Tabel 8. TP tuha mudelsüsteemide arvutuslikud ja eksperimentaalsed tulemused, mol/L.

Mudel-süsteem	Tuhk/vesi suhe	E^I		pH		Ca^{2+}		SO_4^{2-}		OH^-		S^{2-}_{tot} ²	
		Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC
Binaarne	1/5	9.08	12.54	12.63	0.0329	0.0329	0.0155	0.0146	0.0347	0.0420	-	-	
	1/10	8.90	12.54	12.61	0.0330	0.0319	0.0156	0.0146	0.0348	0.0380	-	-	
	1/20	9.00	12.54	12.60	0.0330	0.0329	0.0156	0.0145	0.0348	0.0380	-	-	
	1/50	8.09	12.55	12.59	0.0264	0.0309	0.0087	0.0139	0.0354	0.0330	-	-	
	1/250	7.08	12.50	12.56	0.0176	0.0210	0.0018	0.0040	0.0318	0.0320	-	-	
Ternaarne	1/5	9.54	12.54	12.33	0.0329	0.0339	0.0155	0.0142	0.0347	0.0390	3.96E-08	2.49E-05	
	1/10	9.58	12.54	12.38	0.0329	0.0339	0.0155	0.0143	0.0348	0.0390	1.72E-08	1.56E-05	
	1/20	9.85	12.54	12.33	0.0329	0.0329	0.0155	0.0137	0.0348	0.0380	5.97E-09	1.09E-05	
	1/50	8.54	12.55	12.35	0.0267	0.0309	0.0090	0.0124	0.0353	0.0405	4.61E-09	4.99E-06	
	1/250	5.82	12.50	12.10	0.0177	0.0167	0.0018	0.0023	0.0318	0.0230	1.08E-09	3.12E-06	
Tuhk	1/5	12.25	-	12.50	-	0.0419	-	0.0172	-	0.0490	-	1.56E-05	
	1/10	10.35	-	12.51	-	0.0374	-	0.0168	-	0.0390	-	1.59E-05	
	1/20	9.86	-	12.51	-	0.0349	-	0.0144	-	0.0410	-	1.03E-05	
	1/50	8.57	-	12.53	-	0.0294	-	0.0089	-	0.0440	-	1.87E-06	
	1/250	5.54	-	12.29	-	0.0143	-	0.0023	-	0.0220	-	1.22E-06	

¹Elektrijuhtivus, mS/cm² $S^{2-}_{tot} = S^{2-} + HS^- + H_2S$

Tabel 9. TSK tuha mudelsüsteemide arvutuslikud ja katselised tulemused, mol/L.

Mudel- süsteem	Tuhk/vesi suhe	E^1		pH		Ca^{2+}		SO_4^{2-}		OH^-		$S^{2-}_{tot}{}^2$	
		Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC	Eksp.	HSC
Binaarne	1/5	9.66	12.54	12.32	0.0330	0.0324	0.0156	0.0134	0.0348	0.0364	-	-	
	1/10	8.87	12.54	12.30	0.0325	0.0284	0.0150	0.0097	0.0349	0.0344	-	-	
	1/20	4.68	12.53	12.05	0.0243	0.0144	0.0076	0.0050	0.0335	0.0154	-	-	
	1/50	2.18	12.13	11.71	0.0099	0.0061	0.0031	0.0021	0.0135	0.0054	-	-	
	1/250	0.56	11.43	11.00	0.0020	0.0015	0.0007	0.0005	0.0027	0.0020	-	-	
Ternaarne	1/5	8.91	12.54	12.66	0.0331	0.0349	0.0156	0.0136	0.0349	0.0395	8.49E-07	5.61E-04	
	1/10	8.87	12.54	12.65	0.0328	0.0299	0.0154	0.0105	0.0349	0.0354	4.23E-07	2.00E-04	
	1/20	5.74	12.53	12.33	0.0247	0.0171	0.0079	0.0051	0.0335	0.0204	2.26E-07	1.62E-04	
	1/50	3.58	12.13	11.96	0.0102	0.0117	0.0035	0.0020	0.0135	0.0094	2.28E-07	1.87E-04	
	1/250	1.07	11.43	11.61	0.0033	0.0031	0.0011	0.0006	0.0027	0.0015	3.22E-07	2.12E-04	
Tuhk	1/5	10.35	-	12.24	-	0.0344	-	0.0085	-	0.0390	-	2.18E-04	
	1/10	8.21	-	12.38	-	0.0259	-	0.0058	-	0.0324	-	1.87E-04	
	1/20	5.56	-	12.20	-	0.0170	-	0.0037	-	0.0214	-	2.12E-04	
	1/50	3.53	-	11.96	-	0.0104	-	0.0023	-	0.0114	-	1.93E-04	
	1/250	1.43	-	11.51	-	0.0040	-	0.0007	-	0.0044	-	1.09E-05	

¹Elektrijuhtivus, mS/cm² $S^{2-}_{tot} = S^{2-} + HS^- + H_2S$