



TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Instituudi nimetus

PRUUNSÖE PÕLEMISEL TEKKIVA LENDTUHA KASUTAMINE ÕHU JA VEE PUHASTAMISEL

APPLICATION OF FLY ASH FROM THE BURNING OF LIGNITE IN AIR AND WATER PURIFICATION

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Kevin Tegova

Üliõpilaskood: 203929KAKM

Juhendaja: Niina Dulova, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Marina Kritševskaja,
kaasprofessor

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

26. mai 2023

Autor: Kevin Tegova

/allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

26. mai 2023

Juhendaja: Niina Dulova

/allkirjastatud digitaalselt/

Kaitsmisele lubatud.

26. mai 2023

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Kritševskaja

/allkirjastatud digitaalselt/

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Kevin Tegova

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose *Pruunsöe põlemisel tekkiva lendtuha kasutamise õhu ja vee puhastamisel*,

mille juhendajad on Niina Dulova ja Marina Kritševskaja,

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

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

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

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

26. mai 2023

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

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kevin Tegova

Õppekava: KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia

Juhendajad: vanemteadur, Niina Dulova, 620 2854

kaasprofessor, Marina Kritševskaja, 620 2851

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Pruunsöe põlemisel tekkiva lendtuha kasutamine õhu ja vee puhastamisel*

(inglise keeles) Application of fly ash from the burning of lignite in air and water purification

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda uuringualase kirjandusega
2. Teostada saastatud vesilahuse ja õhu puhastamise kasted
3. Katsetulemuste analüüs

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teemakohase kirjanduse läbi töötamine	12.2022
2.	Veetöötuse ja õhupuhastuse katsete läbiviimine, tulemuste analüüs	03.2023
3.	Lõputöö kirjutamine ja vormistamine	05.2023

Töö keel: Eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: 26. mai 2023

Üliõpilane: Kevin Tegova 01. november 2022
/allkiri/

Juhendaja: Niina Dulova 01. november 2022
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Marina Kritševskaja 01. november 2022
/allkiri/

Programmijuht: Marina Kritševskaja 01. november 2022
/allkiri/

SISUKORD

Lühendite ja tähiste loetelu	7
1. SISSEJUHATUS.....	8
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
2.1 Ringmajandus	10
2.1.1 Jäätmete taaskasutus	11
2.1.2 Lendtuha taaskasutus.....	14
2.2 Euroopa Liidu ringmajanduse tegevuskava.....	15
2.2.1 Lendtuhk ringmajanduses	15
2.2.2 Lendtuhk EL ringmajanduses	16
2.2.3 Lendtuha füüsikalise-keemilised omadused	19
2.2.4 Lendtuha kategooriad	20
2.3 Lendtuha-põhiste adsorbentide keskkonnalased rakendused.....	22
2.3.1 Suitsugaaside töötlemine	22
2.3.2 Reovee puhastamine	24
2.4 Lendtuha-põhised katalüsaatorid keskkonnaalasteks rakendamisteks	29
2.4.1 Fotokatalüüs.....	29
2.4.2 Lendtuha-põhised fotokatalüsaatorid	30
2.5 Fentoni protsess	31
2.6 Töö eesmärgid.....	33
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	34
3.1 Kemikaalid ja materjalid	34
3.2 Katse läbiviimise meetodika	34
3.2.1 Vesilahuse töötlemine.....	34
3.2.2 Õhu puhastamise	35
3.3 Analüütilised meetodid	36
3.3.1 Vesilahuse töötlemine.....	36
3.3.2 Õhu puhastamine.....	37
4. TULEMUSED	38
4.1 Saastatud õhu puhastamine	38
4.2 Värvaine vesilahuse töötlemine	39
KOKKUVÕTE	46
ABSTRACT	48
Kasutatud kirjanduse loetelu	50

EESSÕNA

Soovin tänada vanemteadurit Niina Dulovat ja kaasprofessori Marina Kritševskajat, kes aitasid väga palju, et töö saaks õigeaegselt valmis. Lisaks soovin tänada doktorant-nooremteadur Dmitri Nikitinit katse läbiviimise juhendamises.

Lühendite ja tähiste loetelu

A₄₈₅ – Neeldumine lainepikkusel 485 nm

AOP – Süvaoksüdaktsiooniprotsessid (*Advanced Oxidation Processes*)

AO7 – Värvaine happeline oranž 7 (*Acid Orange 7*)

EL – Euroopa Liit

ESP – Elektrostaatiline filter (*Electrostatic Precipitator*)

FTIR - Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia

HO• - Hüdroksüülradikaal

LTP – Laiendatud tootjavastutuse programm

R• - Orgaaniline radikaal

TC – üldsüsinik

TIC – üldanorgaaniline süsinik

TOC – üldorgaaniline süsinik

UV-A – ultraviolettkiirgus (lainepikkusega 315 – 400 nm)

1. SISSEJUHATUS

Viimastel aastatel on ringmajanduse kontseptsioon pälvinud üha suuremat tähelepanu jätkusuutlikkuse saavutamise ja raiskamise vähendamise viisina. Ringmajandus on majandusmudel, mille eesmärk on maksimeerida ressursside väärtust, kasutades neid võimalikult kaua. Kivisöe tuhk on üks peamisi tööstusjätmeid, mis tekivad kogu maailmas söe energia saamiseks põletamise kõrvalsaadusena. Kuigi kivisöetuhka on ajalooliselt peetud jäätmetooteks, nähakse seda nüüd sagedamini kui kasulikku ressursi ringmajanduses.

Tänapäeval on keskkonnasaaste selle erinevates vormides muutunud üheks olulisemaks globaalseks probleemiks. Saasteained, nagu autode heitgaasid, tööstuslikud heitgaasid ja keemilised jätmed, põhjustavad keskkonna halvenemist. Reostatud õhu, vee ja pinnasereostus juhtumid ümbritsevad meid igast küljes. Erinevate tuhkade kasutus vee töötlemiseks ja õhu puhastamiseks on paljulubavad meetodid keskkonnareostuse vähendamiseks.

Kuna lendtuhk on raskemetallide ja lahustuvate komponentide, sealhulgas arseeni, koobalti, vase, kroomi, plii ja elavhõbeda märkimisväärse kontsentratsiooni hoidla, ei ole soovitatav liigset lendtuhka ära visata. Lendtuhajätmete väärtuslikeks ressurssideks muutmiseks on vaja uurida alternatiivseid meetodeid. Lendtuha kasutamine lisandväärtusega nanomaterjalina erinevates rakendustes, nagu reoveepuhastus ja energia tootmises katalüsaatoritena, on esilekerkiv trend. Selle põhjuseks on mitmesuguste metallioksiidide, nagu ränidioksiid ja alumiiniumoksiid, olemasolu, mida leidub lendtuhas. Neid oksiide saab kasutada adsorbentide ja katalüsaatorikandjate sünteesi prekursoridena.

Lendtuhka on mitmes ülevaateartiklis kirjeldatud kui uut, kasulikku ja kulutõhusat materjali. Lendtuha tihedus, osakeste suurus ja kuju varieeruvad oluliselt, olenevalt sellistest teguritest nagu lähteaine allikas, kasutatud kogumissüsteemid ja põletamiseelse peenestamise tase, mõjutades seeläbi selle füüsikalisi-keemilisi omadusi. Kuna lendtuhal on poorne struktuur, see sisaldab anorgaanilisi aktiivseid komponente ja osakeste suurus on väike, võib lendtuhk tõhusalt keemilist ja füüsikalist adsorptsiooni avaldada. Seetõttu on jätmetest saadud lendtuha materjali viimasel ajal kasutatud odava sorbendina suitsugaaside ja reovee puhastamisel. Suitsugaaside puhastamisel arendatakse süstemaatiliselt happegaase ja mikroraskmetalle ning reoveepuhastuses kasutatakse raskemetallide ja sünteetiliste värvainete eemaldamiseks erinevaid lendtuhast eraldatud adsorbente.

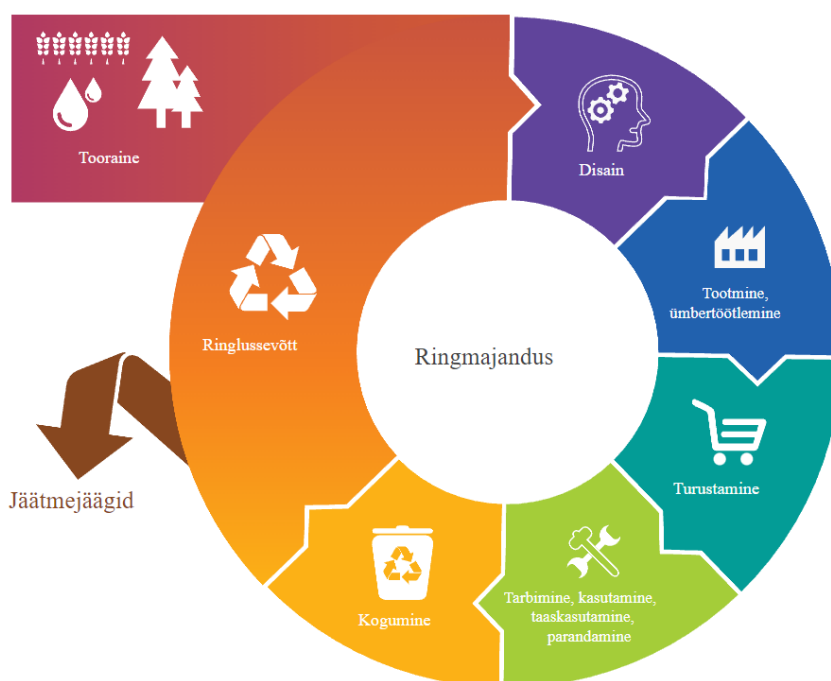
Antud töö eesmärgiks on uurida pruunsöe põlemisel tekkinud kahe erineva lendtuha adsorptsiooni ja (foto)katalüütilisi omadusi õhu ja vee töötlemisel. Võrreldi lendtuha adsorptsiooni ja lendtuhaga katalüüsitud vesinikperoksiidi oksüdatsiooni efektiivsust AO7 eemaldamisel vesilahusest. Lisaks uuriti lendtuha adsorptsiooni ja fotokatalüütilisi omadusi õhu puhastamisel atsetoonist.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Ringmajandus

Ringmajanduse kontseptsioon on viimastel aastatel pälvinud üha suuremat tähelepanu jätkusuutlikkuse saavutamise ja raiskamise vähendamise viisina. Ringmajandus on majandusmudel, mille eesmärk on maksimeerida ressursside väärtust, hoides neid võimalikult kaua kasutuses.

Traditsioonilisele lineaarsele majandusele, mis põhineb kontseptsioonil "tooda-kasuta-käitle", vastandub ringmajandus. Jäätmed tekivad lineaarse majanduse tulemusena ja visatakse seejärel ära. Pikendades materjalide kasutusiga, suurendades nende väärtust ja kasutades vähem taastumatuid ressursse, püüab ringmajandus vähendada jäätmeid (joonis 2.1). Vähendamine (reduce), taaskasutamine (reuse) ja ringlussevõtt (recycle) on "kolm R-i", millel see kontseptsioon põhineb [1].



Joonis 2.1 Ringmajanduse kontseptsioon [1]

Ringmajandus on väljakujunenud lineaarmajandusest mitmes mõttes parem [2]. Esiteks soodustab see ressursitõhusust ja jäätmete vähendamist. See võib vähendada keskkonnareostust, kasvuhoonegaaside heitkoguseid ja loodusvarade kasutamist. Teiseks julgustab see looma tipptasemel tehnikaid ja tehnoloogiaid, mis võivad suurendada ressursside kasutamise tõhusust. Kolmandaks on ringmajandusel

potentsiaal tuua kaasa uusi äriettevõtmisi ja töövõimalusi, eelkõige ringlussevõtu ja taastuenergia tööstuses.

Ringmajandus seisab silmitsi erinevate väljakutsetega, hoolimata selle eelistest. Esiteks nõuab ringmajandusele üleminek infrastruktuuri, tööstuslike meetodite ja tarbimisharjumuste põhjalikku kohendamist. See võib olla kulukas investeerida. Teiseks on oluline koostöö kõigi osapoolte, nimelt ettevõtete, valitsuste ja tarbijate vahel. Lõpuks on ringmajanduse rakendamine mõne kauba puhul keeruline, kuna mõnda materjali ei saa ringlusse võtta ega uuesti kasutada [2].

Maailmas on arvukalt näiteid ringmajanduse jõupingutustest. Üks näide on Soome nn ringbiomajanduse püüdlused [3]. Selle programmi kaudu kasutatakse metsanduse ja põllumajanduse jäätmeid uute kaupade ja teenuste, sealhulgas biomaterjalide, biokemikaalide ja kütuste loomiseks. See tegevus võib minimeerida kasvuhoonegaaside heitkoguseid, lisades samal ajal uusi töökohti.

Teine näide on Rootsi mööblimüüja IKEA kasutatav suletud ahela tehnika [4]. Selle tehnikaga hangib ettevõtte klientidelt kasutatud mööblit ja renoveerib selle edasimüügiks. Ettevõtte on lubanud 2030. aastaks kasutada ainult ringlusse võetud või taastuvaid materjale ning kasutab oma tootmisprotsessides säästvaid energiaallikaid.

Ringmajandus võib suurendada ressursitõhusust, vähendada jäätmeid ning avada uusi turge ja töövõimalusi. Ringmajandusele üleminek nõuab aga suuri investeringuid ja osalejate vahelist tihedat koostööd. Nendest raskustest hoolimata on maailmas palju ringmajanduse projekte, mis on olnud edukad, ning selles valdkonnas on palju ruumi loovusele ja edasiminekuks.

2.1.1 Jäätmete taaskasutus

Jäätmete taaskasutamine on säästva jäätmekäitluse oluline osa, mille eesmärk on vähendada jäätmete mõju keskkonnale ja säästa loodusvarasid. Ringlussevõtt on jäätmematerjalide kogumise, töötlemise ja uuteks kaupadeks muutmise protsess. Jäätmekäitluse aluseks on jäätmekäitluse hierarhia ehk idee vähendada jäätmekäitluse negatiivseid mõjusid keskkonnale (Joonis 2.2). Eelistada tuleks kõrgema taseme lahendusi hierarhias. Ringlussevõtt on hierarhia alumises osas, kusjuures prügi tekke vältimist peetakse ideaalseks. Jäätmete taaskasutamine võib toimuda mitmel erineval viisil, sealhulgas korduskasutamiseks ettevalmistamine (nt parandamine, puhastamine või täitmine) ja materjalina ringlussevõtt. Hierarhia viimane võimalus on prügilasse ladestamine [5].



Joonis 2.2 Jäätmekäitluse hierarhia [5]

Jäätmete ringlussevõtt pakub arvukalt eeliseid nii keskkonnale kui ka ühiskonnale [6]. Esiteks vähendab see prügilatesse ladustatavate jäätmete hulka, vähendades keskkonnakahju ja kaitstes loodusvarasid. Ringlussevõtt aitab ka säästa energiat ja vähendada kasvuhoonegaaside heitkoguseid. Näiteks alumiiniumpurkide ringlussevõtt võib aidata säästa kuni 95% uue alumiiniumi valmistamiseks kuluvast energiast. Kolmandaks, eriti ringlussevõtu sektoris, toob ringlussevõtt kaasa uute töökohtade ja äriväljavaadete loomise. Jäätmete ringlussevõtt on vaatamata selle eelistele endiselt silmitsi mitmete raskustega [6]. Esialgu on vaja märkimisväärseid investeeringuid infrastruktuuri kogumiseks, töötlemiseks ja ringlussevõtuks transportimiseks. Teiseks on ringlusse võetavate materjalide erineva kvaliteedi ja koguse tõttu raske usaldusväärset tarneahelat välja töötada. Kolmandaks võib saastumine vähendada taaskasutatavate ressursside väärtust, tõsta kulusid ja kahjustada kasumlikkust.

(Olme)jäätmete taaskasutamise tõhususe ja efektiivsuse suurendamiseks on loodud arvukalt tehnoloogiaid ja tehnikaid. Esiteks kasutavad materjalide taaskasutuskeskused täiustatud sortimis- ja eraldamistehnoloogiaid väärtuslike materjalide kogumiseks segajäätmete voogudest. Nendes keskustes saab töödelda suuri jäätmekoguseid ning taaskasutada ka mitmesuguseid taaskasutatavaid esemeid ja materjale, nagu plast, metall, paber ja klaas. Teiseks suunavad laiendatud tootjavastutuse programmid (LTP) jäätmekäitluse vastutuse kohalikelt omavalitsustelt tootetootjatele [7]. Tootjavastutuse programmi kohaselt peavad tootjad oma tooted nende elutsükli lõpus tagasi võtma ja ringlusse võtma. Selline lähenemine innustab tootjaid kavandama tooteid, mida on

lihtne demonteerida ja uuesti ringlusse võtta, ning vähendab kohalike omavalitsuste koormust.

Olenevalt riigist ja kauba liigist võidakse rakendada mitmeid LTP reegleid [7]. Tootjad võivad mõnes olukorras delegeerida ülesande välistele organisatsioonidele, samas kui teistes on nad kohustatud ise looma tagasivõtuprogrammid ja ringlussevõtu infrastruktuuri. LTP-poliitikasse saab lisada ka rahalisi hüvesid ja karistusi, et edendada nõuete täitmist ja takistada nõuete mittetäitmist. See, et kohalikud omavalitsused ei vastuta enam täielikult jäätmekäitluse eest, on LTP üks olulisi eeliseid. Kuna tooteid võetakse tõenäolisemalt ringlusse ning neid hoitakse eemal prügilatest ja põletusahjust, võib see aidata vähendada jäätmete keskkonnamõju. Samuti võib LTP luua uusi äriettevõtmisi ja töökohti jäätmekäitlus- ja taaskasutustööstuses. LTP-il on aga ka mõningaid raskusi [7]. Näiteks võib olla keeruline luua õiglane ja tõhus süsteem toodete ringlussevõttuga seotud kulude ja kohustuste arvutamiseks. Tootjad, kes on mures nõuetele vastavuse kulude ja võimalike mõjude pärast nende konkurentsivõimele, võivad samuti vastu seista. Lisaks võib LTP reeglite jälgimine ja rakendamine olla keeruline, eriti ülemaailmsetes tarneahelates, kus kaupu toodetakse ja müüakse mitmes riigis.

Lõpuks saab keerulisi jäätmematerjale, nagu plast, jagada osadeks, kasutades tehnoloogiaid, nagu keemiline ringlussevõtt, mis võimaldab neid uute toodete loomiseks ümber kasutada [8]. Nende tehnoloogiate abil saab vältida mitmeid mehaanilise ringlussevõtu puudusi, nagu saastumine ja lagunemine. Keemiline ringlussevõtt omakorda kasutab keemilisi protsesse keerukate jäätmematerjalide osadeks lagundamiseks, et neid saaks uuesti kasutada uute toodete loomiseks. Kemikaalide ringlussevõtu tehnoloogiad hõlmavad muu hulgas pürolüüsi, depolümerisatsiooni ja gaasistamist [8]:

- pürolüüs on jäätmete töötlemise protsess ilma hapnikuta, et materjali lagundamisel saaks kasuliku kõrvalproduktina toota õli või gaasi;
- Depolümerisatsioon on plastide lammutamine monomeerseteks komponentideks, mida saab seejärel rafineerida ja kasutada teistes uutes plasttoodetes;
- gaasistamine on jäätmematerjali kuumutamise protsess hapniku olemasolul, et tekitada gaas, mida saab kasutada energia või kemikaalide tootmiseks.

Keemilisel ringlussevõtul on mitmeid potentsiaalseid eeliseid [8]. Näiteks, taastades rohkem ressursse võib see suurendada jäätmete ringlussevõtu tõhusust.

Ringlusse võetud materjalid võivad uute kaupade valmistamisel asendada esmaseid ressursse, võib see vähendada fossiilkütuste kasutamist. Kemikaalide ringlussevõtul on aga ka raskusi [9]. Seega nõuab see investeringuid töötlemise infrastruktuuri, mis on kallis. Samuti on kemikaalideks ringlusse võetavate jäätmematerjalide kvaliteet ja kogus piiratud, mis võib vähendada tehnoloogia mastaapsust. Lõpuks võib kemikaalide ringlussevõtt avaldada mõju keskkonnale, eraldades kasvuhoonegaase või ohtlikke kõrvalsaadusi.

2.1.2 Lendtuha taaskasutus

Sõe põletamisel energia saamiseks järel saaduseks on kivisöetuhk üks peamisi kogu maailmas tekkivatest tööstusjäätmetest [10]. Kuigi ajalooliselt on kivisöetuhka peetud jäätmeteks, peetakse seda nüüd sagedamini ringmajanduses kasulikuks ressursiks.

Kivisöetuhka kasutatakse ehitustööstuses portlandtsemendis asendajana (maailmas levinuim tsemendi tüüp) asendajana, mis on selle üks populaarsemaid rakendusi [11]. Kuna portlandtsement on märkimisväärne süsinikuheite allikas, minimeerib kivisöetuhka kasutamine betoonis nii jäätmeteket kui ka betoonitootmise keskkonnamõju. Telliste ja plaatide tootmine on veel üks potentsiaalne kivisöetuhha rakendus [10]. Savi ja muid materjale saab kombineerida kivisöetuhaga, et luua kvaliteetseid ehitusmaterjale, mis on kergemad ja vastupidavamad kui tavalised tellised ja plaadid. Kuna vajatakse vähem esmaseid ressursse, tehakse ehitamise ajal keskkonnale üldiselt vähem kahju. Kivisöetuhka saab lisaks ehitamisele kasutada ka põllumajanduses mullalisandina [12]. Taimede kasvuks vajalikke olulisi elemente, sealhulgas kaaliumi, kaltsiumi ja magneesiumi, võib leida kivisöe tuhast. Põllumajandustootjad võivad oma põllumajandustegevuses kasutada keemiliste väetiste, millel on keskkonnale negatiivne mõju, asemel kivisöetuhka. Lisaks saab kivisöetuhaga valmistada klaasi ja keraamikat. Kivisöetuhha kasutamine nendes toodetes mitte ainult ei vähenda jäätmete teket, vaid alandab ka sulamistemperatuuri [10].

Samuti võib söekütteil töötavate elektrijaamade jäätmete (lendtuhk) taaskasutamine väärtuslike kummitoodete (nt konveierilintide) valmistamiseks olla keskkonnasõbralik lahendus, mis tagab jätkusuutliku arengu. Hiljutised uuringud on näidanud, et lendtuha kasutamine erinevates kummireseptides, mida kasutatakse konveierilintide valmistamiseks, võib suurendada konveierilindi katkemise pikenemist 35% ja kulumiskindlust 64% võrra [13]. Samuti saab lendtuha kasutusvõime parandamiseks saavutada selle neeldumisvõime muutmise, suurendades pindu ja pooride keskmist mahtu [13].

Vaatamata ringmajanduse potentsiaalile söetuhka ressursina kasutada, on sellega raskusi [14]. Üks peamisi raskusi on lendtuha raskmetallide keskkonda imbumise võimalus. Selle probleemi lahendamiseks on vaja rangeid eeskirju ja direktiive, et tagada kivisöetuha õige käitlemine ja kõrvaldamine.

2.2 Euroopa Liidu ringmajanduse tegevuskava

EL on seadnud ringmajandusele üleminekuks väljakutsuvad eesmärgid. Euroopa Komisjon võttis 2020. aastal vastu uue ringmajanduse tegevuskava, mis näeb ette tervikliku lähenemisviisi jätkusuutliku majanduskasvu soodustamiseks, ressursitõhususe parandamiseks ja jäätmete vähendamiseks [15]. Strateegia nõuab meetmeid, mis suurendavad taaskasutatavate materjalide ja taastuenergia kasutamist, edendavad säästvat tootmist ja tarbimist ning suurendavad toodete disaini ja vastupidavust.

Õigusaktid, millega seatakse eesmärgid jäätmete vähendamiseks, ringlussevõtu määra tõstmiseks ja järk-järgult prügilatesse ladestamise lõpetamiseks, on samuti osa EL-i ringmajanduse paketist [12]. Programm nõuab näiteks 65% olmeprügi ringlussevõttu aastaks 2035 ja 55% kõigist olmejäätmetest 2025. aastaks ning taaskasutatavate jäätmete prügilasse ladestamise keelustamist aastaks 2025. EL on samuti rakendanud poliitikat, et julgustada ringlusse võetud materjalide kasutamist mitmetes tööstusharudes, sealhulgas pakendamisel ja ehituses. [15]

EL on eraldanud oma NextGenerationEU taastamispaketi ning teadus- ja innovatsiooniprogrammi Horisont 2020/Europe kaudu märkimisväärset hulga rahalisi vahendeid, et aidata üleminekul ringmajandusele [16]. Parimate tavade vahetamiseks ja säästva arengu edendamiseks püüab EL soodustada ka rahvusvahelist koostööd ringmajandusega seotud probleemide lahendamisel. Sel eesmärgil on ta loonud partnerlussuhteid mitme rahva ja piirkonnaga.

2.2.1 Lendtuhk ringmajanduses

EL-i ringmajanduse tegevuskava sisaldab meetmeid söetuhajäätmete käitlemisega tegelemiseks. Lendtuhk ja koldetuhk on söeküttel töötavate elektrijaamade kõrvalsaadus ning sisaldavad raskmetalle ja muid saasteaineid, mis võivad nõuetekohase käitlemise korral põhjustada keskkonna- ja terviseriske [17].

Selle probleemi lahendamiseks on ELi eesmärk kehtestada kõikides liikmesriikides söetuhajäätmete käitlemise ühtlustatud reguleeriv raamistik [15]. EL kavatses soodustada ka kivisöetuha jäätmete korduskasutamist ja ringlussevõttu loodusvarade asendajana ehitusmaterjalides, nagu betoon ja tsement. Lisaks kavatses EL edendada

uuenduslike tehnoloogiate väljatöötamist ja kasutuselevõttu söetuhajäätmete ohutuks ja säästvaks käitlemiseks. See hõlmab selliseid tehnoloogiaid nagu süsinikdioksiidi kogumine ja säilitamine, mis suudavad koguda söekütteil töötavate elektrijaamade süsinikdioksiidi heitkoguseid ja säilitada need maa all. Üldiselt püüab ELi ringmajanduse tegevuskava vähendada kivisöetuha mõju keskkonnale ja tervisele, edendades samal ajal nende ohutut ja säästvat käitlemist ning soodustades nende korduskasutamist ja ringlussevõttu [15].

Tabel 2.1 võrdleb lendtuhha tootmist ja kasutamist. Hiina, maailma suurim tootja, toodab 600 miljonit tonni lendtuhka aastas ja kasutab sellest 70%. India toodab 226 miljonit tonni lendtuhka ja tarbib 83% [18]

Tabel 2.1 Lendtuhha tootmine ja kasutamine maailmas [18]

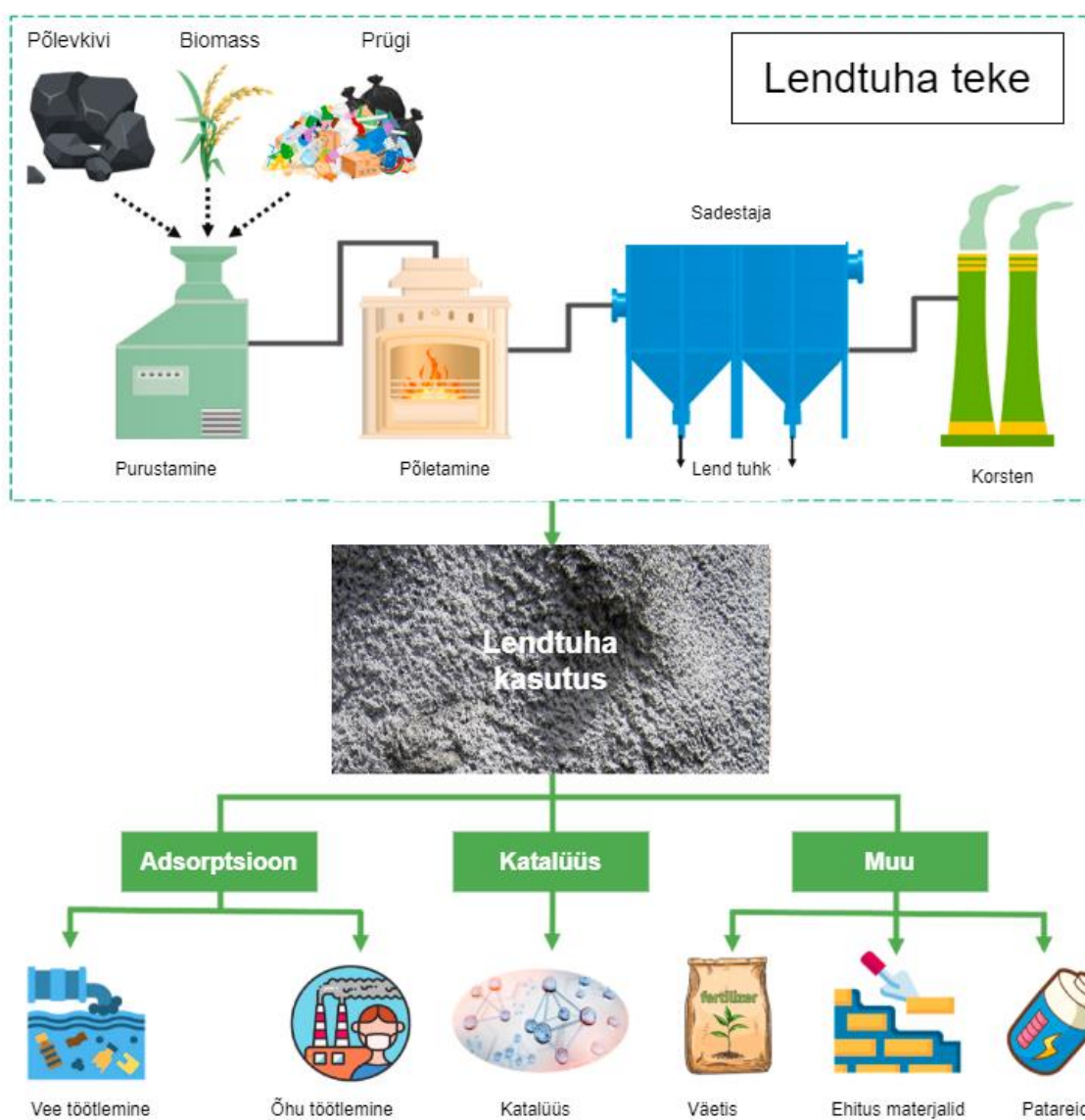
Riik	Tootmine (10 ⁶ t a ⁻¹)	Utiliseerimine (10 ⁶ t a ⁻¹)	Utiliseerimise (%)
Austraalia (2020)	6	1,983	33
Hiina (2016)	600	420	70
Venemaa (2021)	22	2,2	10
Lõuna-Korea (2021)	9,4	8	85,1
India (2020)	226,13	187,81	83,05
Jaapan(2021)	12	12	100
Poola (2019)	3,26	2,82	86,7
USA (2019)	30	17,4	58

Keskkonnamõjude seisukohalt võib kivisöetuha ladestamine põhjustada pinnase ja põhjavee saastumist ning õhusaastet kahjulike ainete, nagu raskmetallid ja radionukliidid, eraldumisest [17]. Lisaks võib kivisöetuha ebaõige kõrvaldamine ohustada inimeste tervist ja elusloodust, eriti ladestuskohtade läheduses.

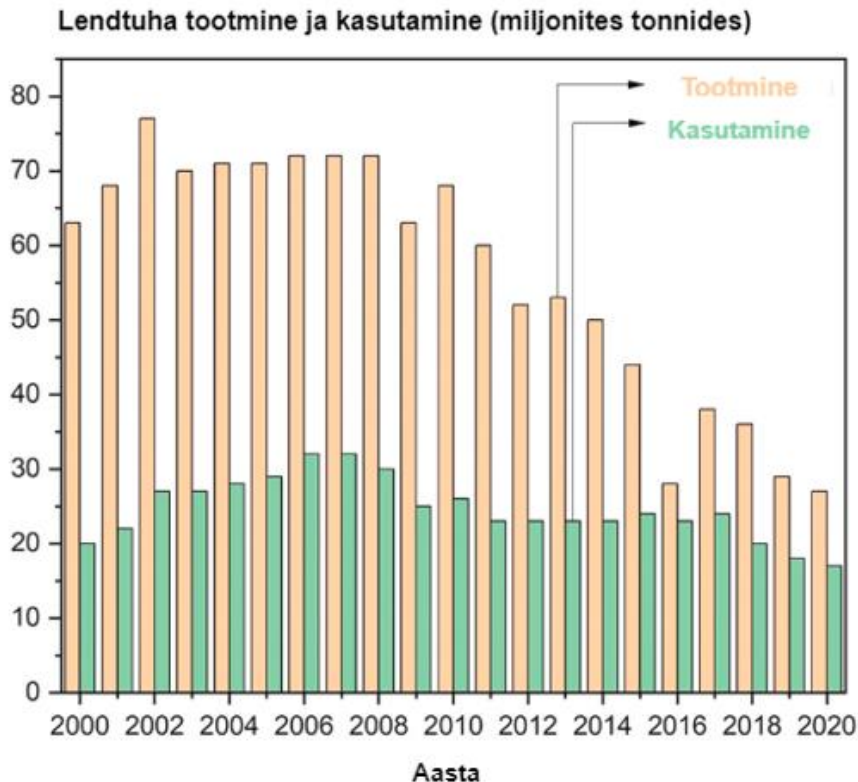
2.2.2 Lendtuhk EL ringmajanduses

Kuigi soojuselektrijaamad toodavad suure osa maailmas vajaminevast elektrienergiast, vabanes igal aastal üle maailma märkimisväärne kogus söe, biomassi ja olmejäätmete põletamisel tekkivat soovimatut lendtuhka, 0,75–1 miljard tonni [19]. Näiteks oli 2015.

aastal Hiinas söe lendtuhha aastane heitkogus ligikaudu 620 miljonit tonni [20]. Joonis 2.3 näitab elektrostaatilisest filtrist (*Electrostatic Precipitator, ESP*) kogutud lendtuhha teket soojuselektrijaamas [21]. Elektriijaamade äravisatud lendtuhha saab tõhusalt kasutada paljudes rakendustes, nagu keskkonnatöötlus, jäätmete saneerimise ja energia tootmise katalüüs, samuti väetis ja ehitusmaterjalide tootmine [21]. Kuigi pool lendtuhha kogustest kasutatakse ära teedehituses, tellisetööstuses ja betoonitööstuses, ladestatakse ülejäänud osa praegu prügilatesse ja tiikidesse (joonis 2.4) ja seega põhjustab see arvukalt keskkonnaprobleeme, nagu pinnase ja vee saastumine ning suure maa-ala hõivamine [19]. Alates 2008. aastast on ülemaailmne lendtuhha tootmine veidi vähenenud, samas kui lendtuhha kasutamine jäi suhteliselt stabiilseks [22].



Joonis 2.3 Lendtuhha materjali väljalaskeprotsess ja sellega seotud lendtuhapõhised rakendused [21]



Joonis 2.4 Ülemaailmse lendtuha tootmise ja kasutamise kogus 20 aasta jooksul [22]

Kuna lendtuhk sisaldab tohutul hulgal lahustuvaid koostisosi ja toksilisi raskmetalle, nagu arseen, elavhõbe, vask, koobalt, kroom ja plii, ei ole ülemäärase koguse lendtuha kõrvaldamine eelistatud ja seega on lendtuha jäätmeteid kasulik muuta väärtuslikeks materjalideks [22]. Lendtuha kasutamine lisandväärtusega nanomaterjalina erinevates rakendustes, nagu reoveepuhastus ja energiatootmine, on tõusev trend, kuna lendtuhk sisaldab ka mitmesuguseid intrigeerivaid ja atraktiivseid metallioksiide, nagu ränidioksiid ja alumiiniumoksiid, mida saab kasutada sünteesi lähteainetena adsorbentide ja katalüsaatorikandjate jaoks [22]. Eelkõige näitavad lendtuhast saadud adsorbendid, nagu geopolümeer ja tseoliit, kõrget eemaldamistõhusust värvainete eemaldamisel [23] [24].

Mitmetes ülevaateartiklites on lendtuhka kirjeldatud kui uut, kasulikku ja odavat materjali [25] [26]. Näiteks vaadati põhjalikult läbi erinevad tootmismeetodid lendtuhast membraanide valmistamiseks ning ettevalmistatud membraanide rakendused õli-vees emulsiooni ja reoveepuhastuse jaoks. Siiski on vähe või üldse mitte ühtegi ülevaatedokumenti, mis kirjeldaks põhjalikult lendtuha hiljutist rakendamist seotud keskkonna- ja energiaaspektides, nt lendtuhast saadud materjalide tõhusat kasutamist adsorptsioonis, katalüütilistes reaktsioonides ja muudes uutes rakendustes (nt pinnase tervendamine ja akud).

2.2.3 Lendtuha füüsikalised-keemilised omadused

Lendtuha füüsikalised-keemilised omadused, sealhulgas tihedus, osakeste suurus ja kuju, varieeruvad suuresti sõltuvalt lähteaine allikast, kasutatavatest kogumissüsteemidest ja enne põletamist peenestamise määrast [27]. Üldiselt on lendtuhk sfäärilise kujuga pulbriline ja poorne materjal. Lendtuha värvus võib olla hall või tume, olenevalt põletamata süsiniku lähteainete hulgast ja kasutatud põlemistehnikate tüübist. Tabelis 2.2 on kokku võetud ka teised lendtuha olulised füüsikalised omadused.

Tabel 2.2 Lendtuha füüsikalised omadused [28]

Omadus	Väärtus
Osakese suurus	0,001–0,075 mm
Värvus	Hall või tume
Niiskuse sisaldus	7,75 wt%
Pindala	170–1000 m ² kg ⁻¹
Tihedus	1,12–1,28 g cm ⁻³

Keemiline koostis, eriti süsiniku ja raua sisaldus, on üks olulisemaid lendtuha tihedust mõjutavaid tegureid [28]. Süsiniku koguse suurenedes täheldatakse lendtuha tiheduse vähenemist. Seevastu rauasisalduse tõus toob kaasa lendtuha tiheduse tõusu.

Lendtuha peamised komponendid on ränidioksiid, alumiiniumoksiid, kaltsiumoksiid, raudoksiid, magneesiumoksiid ja põlemata süsinik, mis moodustavad umbes 90% lendtuhast. Peale selle sisaldab lendtuhk mikroelementidena ka Mg, Na, K, S ja Ti. Lendtuhk koosneb paljudest põllumajanduses vajalikest toitainetest, nimelt Mn, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, B, P ja S; lendtuhas leidub aga muid ohtlike elemente, sealhulgas Pb, Cr, Hg, V, Ni, Ba ja As [29].

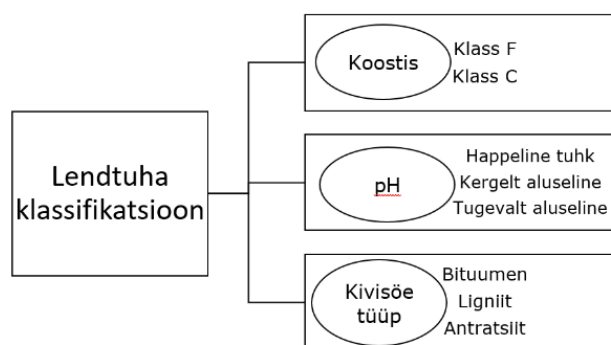
Mis puutub lendtuha materjali kristallstruktuuri, siis väidetavalt kuulus sellele alumiiniumi- ja ränirikka koostisega amorfne faas, mulliit ja kvarts [30]. Lendtuha kristallstruktuur võib mõjutada selle rakendamist. Tuvastatud faaside põhjal kasutatakse toore lendtuha töötlemiseks erinevaid sünteesiviise. Näiteks võib tseoliidi valmistamisel lahustina toimiv NaOH muuta mulliidi ja kvartsi kristallstruktuuri ning tekitada seeläbi lahustuvat aluminaati ja silikaati [30].

Nagu eelnevalt mainitud, koosneb lendtuhk paljudest erineva kontsentratsiooniga metallioksiididest. Seega on oluline suurendada lendtuha peamiste ja kasulike komponentide tõhusat kasutamist, samal ajal kui muude ohtlike elementide kahjulikku mõju mikrokogustes tuleks eemaldada. Kui see ohtlike elementide eemaldamine on

korralikult tehtud, võib lendtuhk olla majanduslikult elujõuline ja kasutatav materjal või lähteaine paljudes rakendustes.

2.2.4 Lendtuha kategooriad

Kivisöe põlemisel tekkiv lendtuhk klassifitseeritakse laialdaselt kolme peamise viisi alusel, nimelt pH, kivisütt moodustava lendtuha tüübi ja keemilise koostise alusel, nagu on näha joonisel 2.5 [31] [32]. Esiteks eristatakse lendtuhka sõltuvalt pH väärtusest ja Ca/S suhtest kolme rühma: happeline tuhk (pH 1,2–7), nõrgalt aluseline tuhk (pH 8–9) ja tugevalt aluseline tuhk (pH 11–13). Lendtuha elektrijuhtivus, mis sõltub lahustunud soolade komponendi kontsentratsioonist, on aluseline lendtuha puhul tavaliselt kõrgem kui happelise lendtuha puhul.



Joonis 2.5 Lendtuha klassifikatsioon pH, keemilise koostise ja põlemisprotsessides kasutatava söe tüübi alusel. Klassid F ja klass C võivad näidata erineva CaO sisaldusega lendtuha tüüpi ja põlemisel kasutatava kivisöe allikat [31, 32]

Teiseks kasutatakse lendtuha kategoorias selliseid söe lähteaineid, millest söe põletamisel tekib lendtuhk. Eelkõige on neli erinevat lendtuha rühma: bituminoosne kivisüsi, ligniit, sub-bituminoosne kivisüsi ja antratsiit. Bituminoosse kivisöe lendtuhk koosneb ränidioksiidist, raudoksiidist, kaltsiumist ja alumiiniumoksiidist koos erineva koguse süsinikuga. Võrreldes bituminoosse kivisöe lendtuhaga on pruunsöes ja sub-bituminoosses kivisöe lendtuhas suurem magneesium- ja kaltsiumoksiidi sisaldus, kuid väiksem raudoksiidi, ränidioksiidi ja süsiniku sisaldus [33]. Nelja sötüübi keemilist koostist võrreldakse tabelis 2.3.

Tabel 2.3 Nelja erineva söekategooria keemiline koostis [25]

Koostis	Söe tüüp			
	Bituminoosne kivisüsi	Sub-bituminoosne kivisüsi	Ligniit	Antratsiit
Al ₂ O ₃ (%)	5-44	20-30	20-30	18-36
SiO ₂ (%)	20-63	40-60	20-60	28-57
Fe ₂ O ₃ (%)	10-40	4-10	4-10	3-16
CaO (%)	0,2-12	5-30	5-30	1-27
SO ₃ (%)	0-4	0-2	0-10	0-9
MgO (%)	0-5	1-6	3-10	1-4
K ₂ O (%)	0-3	0-4	0-4	0-4
Na ₂ O (%)	0-4	0-2	0-6	0-1
LOI (%) (kaod süütamisel)	0-15	0-3	0-5,7	1-12,92

Kuna lendtuhk eraldub söe põletamisel, mõjutavad mitmed tegurid, sealhulgas kasutatavad põlemisprotseduurid, põletatava söe tüüp ja jahutusmeetodid pärast põletamist, oluliselt moodustunud lendtuha keemilist ja mineraloogilist koostist [34]. Seega jaguneb lendtuhk keemilise koostise ja Ameerika Testimis- ja Materjaliühingu standardi (ASTM C618-92a) alusel kahte rühma: klass F ja klass C. Klass F näitab bituminoosse kivisöe ja antratsiidi põletamisel tekkiva lendtuha tüüpi, mis sisaldab vähem kui 10 massiprotsenti CaO ja üle 70 massiprotsenti Al₂O₃, SiO₂ ja Fe₂O₃ koostisosi. Seevastu C-klassi lendtuhk tekib madala kvaliteediga kivisöe, näiteks sub-bituminoosse kivisöe ja pruunsöe põletamisel. Seda tüüpi lendtuhk sisaldab rohkem kui 20 massiprotsenti CaO ja selle Al₂O₃, SiO₂ ja Fe₂O₃ koguprotsent on 50–70 massiprotsenti [35].

Lendtuhas sisalduvate komponentide täpne tuvastamine ja nende koostise protsendi mõõtmine on iga lendtuha materjali tüübi jaoks sobivate rakenduste otsustamisel väga oluline. Adsorbentide või katalüsaatoritena kasutatava lendtuha materjalide eeltöötlemise meetodid sõltuvad samuti lendtuha lähteainete koostisest ja klassifikatsioonist.

2.3 Lendtuha-põhiste adsorbentide keskkonnalased rakendused

Kuna lendtuhal on poorne struktuur anorgaaniliste aktiivsete koostisosade ja väikeste osakeste suurusega, võib lendtuhk tõhusalt näidata nii keemilist kui ka füüsikalist adsorptsiooni [36]. Seetõttu on jäätmetest saadud lendtuha materjale viimasel ajal kasutatud odavate adsorbentidena suitsugaaside ja reovee puhastamiseks. Suitsugaaside töötlemisel arendatakse süstemaatiliselt nii eralduvate happeliste gaaside kui ka raskmetallide jälgede püüdmist, reoveepuhastuses kasutatakse raskmetallide ja sünteetiliste värvainete eemaldamiseks erinevaid lendtuhast saadud adsorbente [36].

2.3.1 Suitsugaaside töötlemine

CO_x ja SO_x gaaside adsorptsioon

Hiljuti tõi tavapärase elustiili ja majanduse kiire kasv kaasa ülemaailmse energiakasutuse olulise suurenemise. Fossiilkütuste liigse põletamise tõttu, et täita maailma energiavajadust, juhiti elektri jaama korstnatest välja arvukalt SO_x ja CO_x sisaldavaid suitsugaase [37]. Nende soovimatult happeliste gaaside emissioon võib tõsta kasvuhoonegaaside hulka, mis põhjustavad liustike sulamist ja merepinna tõusu [29]. Seetõttu on oluline tööstusest pärinevate suitsugaaside tõhus töötlemine.

Santa Catarina ülikooli teadlased sünteesisid söe lendtuhast edukalt kahte tüüpi tseoliite, nimelt sünteetilise X-tüüpi tseoliiti ja sünteetilise A-tüüpi tseoliiti, CO₂ adsorbeerimiseks, kasutades leelisfusioon-hüdrotermilist meetodit [38]. Eelkõige hõlmab kaheetapiline meetod lendtuha liitmist NaOH-ga, millele järgneb hüdrotermiline etapp. Mõlemal tseoliidil oli võrreldav CO₂ adsorptsioonivõime kaubanduslike tseoliitidega ning sünteetilise X-tüüpi tseoliidi adsorptsioonivõime (1,97 mmol g⁻¹) oli parem kui sünteetilisel A-tüüpi tseoliidil (1,37 mmol g⁻¹). Nimelt saab sünteetilisi tseoliite tõhusalt ringluse võtta termilise aktiveerimise teel viie adsorptsiooni- ja desorptsioonitsükli jooksul väikese, alla 3% kaoga [38].

Lõuna-Aafrika kivisöe põletamisel saadud lendtuhast on sünteesitud mitmeid tõhusaid adsorbente, nimelt NaX-tüüpi ja NaA-tüüpi tseoliite ning hüdrotaaltsiiti CO₂ püüdmiseks [39]. Erinevalt teistest NaX-tüüpi tseoliitidest, millel on väidetavalt püramiidne, oktaedriline morfoloogia, oli toodetud NaX-tüüpi tseoliit hierarhiline morfoloogia, mis sisaldas plaaditaoliste struktuuridega moodustatud pallitaolisi klastreid vahemikus 63–99 nm. Sellel hierarhilisel morfoloogial võivad olla väiksemad difusioonipiirangud kui kuupkujul. Seega oli NaX-tüüpi tseoliit parim adsorbent süsinikdioksiidi lühiajaliseks adsorptsiooniks madalal temperatuuril. NaX-tüüpi tseoliidi suurem CO₂ eemaldamise

efektiivsus tulenes ka suurest eripinnast ja suurest välispinnast vastavalt 257 ja 28 m² g⁻¹ [39].

Tööstuslikus tootmises on SO_x praegu üks ohtlikumaid suitsugaasides eralduvaid komponente ja suurem osa SO_x emissioonidest pärineb energeetikast [40]. Happeliste SO_x gaaside liigne eraldumine atmosfääri võib põhjustada elukeskkonnale ja inimeste tervisele mitmeid kahjulikke tagajärgi, nagu korrosioon, happevihmad, happelise sudu teke, astma ja hingamisteede haigused. Seetõttu viidi hiljuti läbi arvukalt adsorptsiooniprotsesside uuringuid, et leevendada SO_x heitkoguseid enne elukeskkonda sattumist [41].

Raskmetallide jääkide adsorptsioon

Lisaks CO₂ ja SO_x sidumisele suitsugaaside heitkogustes lendtuha-põhiste materjalide kasutamisega on võimalik saavutada ka raskmetallide (nt arseeni ja elavhõbeda) jälgede eemaldamine suitsugaasidest. Elavhõbe on ohtlik aine, millel on kõrge neuroloogiline toksilisus ja mis eraldub peamiselt jäätmete põletamisel ja kivisöe põletamisel, eriti söe küttel töötavates elektrijaamades [42]. Elavhõbeda reostus on praegu ülemaailmne keskkonnaprobleem, kuna elavhõbe võib akumulieruda toiduahelates ja elusorganismides, millel on palju kahjulikke tagajärgi keskkonnale ja inimeste tervisele. Seetõttu on paljud katsed keskendunud elavhõbeda eemaldamisele suitsugaasidest adsorptsiooni abil.

Ma Lingjun kasutas üheastmelist superkriitilist hüdrotermilist meetodit magnetiliste tseoliidi adsorbentide tootmiseks kolmest erinevast jäätmeallikast, nimelt keevkihis söe põletamisel tekkivast lendtuhast, alumiiniumisulatustehasest vabanevast punasest mudast ja terasetehase terasrübust [43]. Need toorained jahvatati kuuljahvatusega ja segati erinevates vahekordades. Valmistatud magnetilisi tseoliidi adsorbente kasutati elementaarse Hg⁰ eemaldamiseks simuleeritud suitsugaasist fikseeritud kihi kolonnis. Nad leidsid, et 11–15% raudoksiidi sisaldaval tseoliidil oli suurepärane Hg adsorptsiooni efektiivsus. Hg eemaldamise tõhususe parandamiseks hinnati selles töös ka HCl-ga modifitseeritud tseoliidi materjale, mis näitasid üle 80% Hg sidumisest. Hg⁰ eemaldamise mehhanism järgis Eley-Rideali mehhanismi, milles HCl eeladsorptsioon moodustas aktiivsed kloori liigid ja parandas seega Hg⁰ adsorptsiooni [43].

Söeküttel töötavast elektrijaamast (1000 MW) eralduva elavhõbeda töötlemisel viisid teadlased läbi nii adsorptsiooni katsed fikseeritud kihiga reaktoris, mille siseläbimõõt oli 20 mm, kui ka tööstuses mastaabis kasutatavas reaktoris elavhõbeda adsorptsiooniprotsess [44]. Nad kasutasid ja modifitseerisid selles töös lendtuha sorbente, kuna lendtuha pulbri põlemata süsinikkomponent võib suurendada Hg

adsorptsiooni. Ehtne lendtuhk muudeti naatriumbromiidi lisamisega suure energiatarbega kuulveskis. See bromiidiga reguleeritud lendtuhk koos mehaanilise modifikatsiooniga näitas väidetavalt kõrgeimat Hg adsorptsiooniefektiivsust 94,8%, millele järgnes mehaaniliselt modifitseeritud lendtuhk elavhõbeda eemaldamise efektiivsusega 90,5%, samas kui algse lendtuha jõudlus oli kõige väiksem. Parenenud Hg adsorptsiooni võib seostada mehaaniliselt modifitseeritud proovide purunenud pinnaga, samas kui põlisel lendtuha materjalil oli skaneeriva elektronmikroskoobi kujutiste põhjal sile pind. Pärast adsorptsiooniga töötlemist võivad heitgaasid vastata USA elektri jaamade elavhõbeda ja õhu toksilisuse standardite nõuetele [44] [45].

2.3.2 Reovee puhastamine

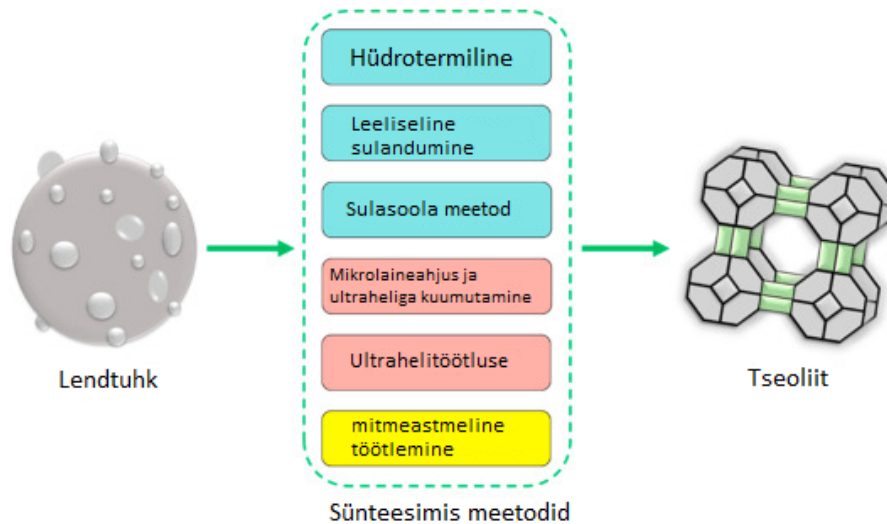
Ülemaailmne keskkonnasaaste on praegu muret tekitava kiirusega üks enim esilekerkivamaid probleeme, samas kui veereostusega tuleb kiiresti tegeleda, kuna veeheites on ohtralt kahjulikke aineid, sealhulgas mürgiseid raskmetalle ja värvaineid. Need saasteained avaldavad veorganismidele ja inimestele oluliselt negatiivset mõju. Seetõttu kasutatakse veesaasteainete kõrvaldamiseks või sisalduse vähenemiseks enne väljalaskmist laialdaselt mitmeid meetodeid, sealhulgas lahustiga ekstraheerimine, adsorptsioon, membraan separatsiooniprotsess, sadestamine, elektrodialüüs ja ionivahetustehnoloogiad [46]. Nende protsesside hulgas peetakse adsorptsiooni suhteliselt odavaks ja keskkonnasõbralikuks meetodiks ning kõige universaalsemaks ja lihtsaimaks lähenemisviisiks ohtlike ainete töötlemiseks vesikeskkonnas [47].

Adsorptsiooniprotsessi hinnatakse tavaliselt mitme olulise teguri alusel, nagu lahuse pH, temperatuur, aeg, saasteainete esialgne kontsentratsioon ja adsorbendi koormus ning seega saab hinnata või välja pakkuda adsorptsioonivõime, isotermi, kineetilisi mudeleid ja adsorptsioonimehhanismi [48]. Hiljuti avaldati kirjanduses palju aruandeid raskmetallide ja värvainete eemaldamise kohta lendtuhast saadud materjalidega, nagu lendtuhapõhine geopolümeer, tseoliit ja lendtuha komposiit (tabel 2.4). Kuigi lendtuhka saab kasutada adsorbendina reovee töötlemiseks sobivate füüsikalise-keemiliste omaduste tõttu, saab toore lendtuha adsorptsioonivõimet asjakohaste modifitseerimismeetoditega oluliselt parandada. Näiteks nagu on näha jooniselt 2.6, on laialdaselt rakendatud mitmeid meetodeid toorlendtuha muundamiseks tseoliitideks, millel on parem adsorptsioonivõime [48].

Tabel 2.4 Raskmetallide adsorptsiooniks kasutatud modifitseeritud lendtuha materjalide kokkuvõte ja värvainete adsorptsiooniks kasutatud modifitseeritud lendtuha sorbentide kokkuvõte [49].

Adsorbent	Adsorbeeritav	Kontsentratsiooni lävipiir	Modifitseeritud adsorbendi meetod	Adsorptsiooni tingimused				Maks. Adsorptsioonivõime (mg g ⁻¹)	Adsorptsiooni isoterm	Adsorptsiooni kineetika
				pH	Aeg (min)	Adsorbaadi algkontsentratsioon (mg l ⁻¹)	Adsorbendi koormus (g l ⁻¹)			
Lendtuhapõhine geopolümeer	Cu	1300 ppb	Mitmeastmeline töötlemine	6	120	140	2	152	Langmuir	Pseudo 2. järk
Lendtuhaast saadud tseoliit			Leeliseline sulamisprotsess	5	120	100–700	10	53,5		
Leelistega modifitseeritud lendtuhk	Zn	3.0 mg l ⁻¹	Leeliseline sulamisprotsess	4	50	100	4	15,06		
Kivisöelendtuhaast sünteesitud NaP tseoliit			Mitmeastmeline töötlemine	5	120	150	2,5	46,54		
NaOH-ga modifitseeritud lendtuhk (NaOH-LT)	Pb	15 ppb	Leeliseline sulamisprotsess	6	30	30–500	2	141,38		

Lendtuhapõhine geopolümeer			Leeliseline sulamisprotsess	3	150	600	4	111,11	
Lendtuhapõhine faujasiit			Mitmeastmeline töötlemine	3	150	800	4	142,86	
Kivisöelendtuhk	Ni	0.02 mg l ⁻¹	Mitmeastmeline töötlemine	7	180	100	2	57,74	
Lendtuhk	Cr	100 ppb	Mitmeastmeline töötlemine	2	240	350	0,6	41,32	Langmuir ja Freundlich
Värvainete adsorptsioon									
MgO-ga ühendatud lendtuha komposiit	Reaktiivne must 5	-	-	10	90	50	0,1	48.78	Langmuir
Puidumetsa biomassi lendtuhk	Metüleensinine	-	-	2-12	30	125-250	5-12,5	45.8	Langmuir
Lendtuha modifitseerimine koos Ca(OH) ₂ /Na ₂ FeO ₄	Metüüloranž	-	-		40	50	4	67,9	Freundlich



Joonis 2.6 Erinevad sünteesimeetodid tseoliidi tootmiseks lendtuhast. Tseoliidi valmistamisel kasutatakse laialdaselt üheastmelisi meetodeid, nagu ultrahelitöötlus ja mikrolainete abil põhinevad lähenemisviisid, samas kui tseoliidi materjalide omaduste parandamiseks kasutatakse mitme üheetapilise protseduuri kombineerimist, mida nimetatakse mitme astmeliseks modifikatsiooniks [49]

Raskmetallide adsorptsioon

Raskemetallid väikestes kogustes, sealhulgas Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr, Hg ja As, on tuntud kui ohtlikud ained [50]. Nende bioakumuleerumine elusorganismides ja biolagunematus võivad ohustada organismi talitlushäireid [51]. Seetõttu on ülioluline tööstuspiirkondadest ja inimtegevusest pärit raskmetallidega saastunud vee töötlemine, kasutades erinevaid lähenemisviise, eriti lihtsat ja kulutõhusat adsorptsiooniprotsessi [52].

Näiteks, raskmetallide hulgas on vask üks levinumaid raskmetalle, mis vabaneb peamiselt galvaniseerimis-, sulatus-, keemia- ja kaevandustööstusest. Vask on väga oluline biosünteesi jaoks ning seda kasutatakse loomastiku ja taimestiku toitumisena, vase liigne olemasolu või omastamine põhjustab aga toksikoloogilisi probleeme, nagu neurotoksilisus, apoptoos ja kopsuvähk [53]. Jordaania teadlased valmistasid lendtuhast amorfse geopolümeeri, mida kasutatakse sorbendina vase sidumiseks reovees [54]. Kõrgema poorse struktuuriga amorfse geopolümeeri moodustumine võib suurendada vase adsorptsioonivõimet. Uuriti ka adsorptsiooniparameetrite rolli, nimelt tahke aine/vedeliku suhet, kokkupuuteaega, pH-d, adsorbaadi esialgset kontsentratsiooni ja temperatuuri. Maksimaalne Cu^{2+} omastamisvõime saavutati pH 6 juures ja eemaldamise efektiivsus saavutas sama pH väärtuse juures 88,21%. Suuremate pH väärtuste kui 6 korral täheldati aga vastupidist suundumust Cu^{2+} ionide $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -ks sadenemise tõttu. [54]

Värvainete adsorptsioon

Lisaks tööstusreovee raskmetallide saastumisele on laialdaselt levinud ka värvilised lisandid, nagu looduslikud ja sünteetilised värvained. Paljudes tööstusharudes nagu nt tekstiili-, plasti-, kummi-, tselluloosi- ja paberitööstuses, töödeldakse vees sisalduvaid värvaineid adsorptsiooniga, et tagada jätkusuutlikus [55]. Värvid liigitatakse tavaliselt kolme põhikategooriasse, mis hõlmavad katioonseid (põhivärvid), anioonseid (happelised, reaktiivsed ja otsesed värvained) ja mitteioonseid või dispergeerivaid värvaineid [56]. Värvainete aromaatsete ühendite esinemine vees võib häirida päikesevalguse ülekandumist vette ja seega vähendada fotosünteesi võimet ja mõjutada sellega seotud vee toidutsükli [57]. Lisaks on värvained ületatud kontsentratsioonipiiri korral väga tsütotoksilised, kantserogeensed ja mutageensed veorganismidele ja inimestele. Seetõttu on tööstuslike värvainete eemaldamine enne vesikeskkonda sattumist kohustuslik. Tabelis 2.3 on kokku võetud erinevate lendtuhest pärinevate tseoliitide katsetingimused, adsorptsioonivõime, kineetilised ja isotermilised mudelid värvainete eemaldamisel.

2.4 Lendtuha-põhised katalüsaatorid

keskkonnavalasteks rakendamisteks

Lendtuhk on rikas mineraalsete ühendite, nimelt Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , MgO ja SiO_2 poolest ning sellel on arvukalt silmapaistvaid füüsikalisi-keemilisi omadusi, sealhulgas suur pindala ja poorne struktuur, kõrge termiline stabiilsus ja leebed regenereerimistingimused kasutatud materjalidele, mida kantakse lendtuhale [58] [59]. Seetõttu on lendtuhka viimasel ajal kasutatud katalüsaatori alusmaterjalina mitmesugustele katalüütilistele reaktsioonidele, nt orgaaniliste saasteainete lagundamine süvaoksüdatsiooniprotsessidega (*Advanced Oxidation Process, AOP*). Viimastel aastatel on erilist tähelepanu pööratud süvaoksüdatsiooniprotsesside uurimisele ja rakendamisele. Nende meetodite ühiseks tunnuseks on see, et need võimaldavad tekitada kõrge reaktsioonivõimega hüdroksüülradikaale (HO^\bullet), mis reageerivad peaaegu kõigi orgaaniliste ühenditega. Enamiku orgaaniliste mikrosasteainete lagundamise kõrge efektiivsuse tõttu peetakse nüüdisaegseid oksüdatsioonimeetodeid tavapärase meetoditega võrreldes üha enam lootustandvamaks alternatiivseks töötlemismeetodiks. Fentoni protsess on süvaoksüdatsiooniprotsess.

2.4.1 Fotokatalüüs

Mõiste fotokatalüsaator on kombinatsioon kahest sõnast: footoniga seotud foto ja katalüsaator, mis on aine, mis muudab selle juuresolekul reaktsioonikiirust. Seetõttu on fotokatalüsaatorid materjalid, mis muudavad valgusega kokkupuutel keemilise reaktsiooni kiirust. Seda nähtust nimetatakse fotokatalüüsiks. Fotokatalüüs hõlmab reaktsioone, mis toimuvad valguse ja pooljuhi kasutamiseega. Substraati, mis neelab valgust ja toimib keemiliste reaktsioonide katalüsaatorina, tuntakse fotokatalüsaatorina. Kõik fotokatalüsaatorid on põhimõtteliselt pooljuhid. Fotokatalüüs on nähtus, mille käigus pooljuhtmaterjali valgusega kokkupuutel tekib elektron-auk paar [60].

Fotokatalüütilised reaktsioonid võib reagentide füüsikalise oleku põhjal jagada kahte tüüpi [60]:

- Homogeenne fotokatalüüs: kui nii pooljuht kui ka reagent on samas faasis, st gaasilises, tahkes või vedelikus, nimetatakse selliseid fotokatalüütilisi reaktsioone homogeenseks fotokatalüüsiks.

- Heterogeenne fotokatalüüs: kui nii pooljuht kui ka reagent on erinevates faasides, klassifitseeritakse sellised fotokatalüütilised reaktsioonid heterogeenseks fotokatalüüsiks.

On näidatud, et pooljuhtidel põhinev fotokatalüüs on keskkonna puhastamisel tiptasemel lähenemisviis. Oma ainulaadsete omaduste tõttu võib TiO₂ nimetada parimaks pooljuhtide fotokatalüsaatoriks. Hübriidse TiO₂ genereerimiseks saab TiO₂ kombineerida mitmesuguste materjalidega, sealhulgas metallide, mittemetallide, väärismetallide ja muude fotokatalüsaatoritega. Hübriidse TiO₂ töötlemine parandab materjali omadusi, suurendades TiO₂ fotokatalüütilisi omadusi. Kuna TiO₂ saab kombineerida mitmesuguste materjalidega, saab luua suure hulga erinevate struktuuriliste, keemiliste ja füüsikaliste omadustega hübriidseid TiO₂ fotokatalüsaatoreid, millest igaühel on konkreetne kasutusala [61].

2.4.2 Lendtuha-põhised fotokatalüsaatorid

Visa jt [62] sünteesisid lendtuha-WO₃ komposiite, kasutades pehmet hüdrotermilist töötlust. Valmistatud komposiite kasutati fotokatalüsaatoritena värvainete Bemacid Red (Bemacid Rot, BR) ja Bemacid Blue (Bemacid Blau, BB) fotokeemiliseks lagundamiseks. Kuna algne lendtuhk sisaldab väidetavalt väikeses koguses TiO₂ (1,07%), võib selle kasuliku ja fotoaktiivse komponendi kombineerida WO₃-ga, et luua tõhus pooljuhtfotokatalüsaator. Leiti, et samaaegne adsorptsioon ja fotodegradatsioon võivad saavutada BB värvi kõrge eliminatsiooniefektiivsuse, umbes 70%. Lisaks vastasid adsorptsiooni ja adsorptsiooniga kombineeritud fotokatalüüsiga töötlemise katseandmed hästi pseudo-teise järgu kineetilise mudeliga mitme saasteainete kõrvaldamiseks. See tähelepanek näitas, et adsorptsioon oli katalüütilise reaktsiooni mehhanismi piirav etapp.

Teises uuringus [63] kasutati lendtuhal põhinevat anorgaanilist polümeerkomposiiti adsorbendina ja fotokatalüsaatorina Rodamiin B (Rh-B) värvaine vastavaks püüdmiseks ja lagundamiseks. Lendtuhest saadud anorgaaniline polümeer sünteesiti geopolümerisatsiooniprotsessi abil. Selle fotokatalüsaatori hinnanguline keelutsooni laius oli umbes 3,72 eV, mis viitab pooljuhi iseloomule. Rh-B algkontsentratsioonil 30 mg l⁻¹ oli saasteaine adsorptsiooni ja fotodegradatsiooni protsesside eemaldamise efektiivsus vastavalt kuni 62,45% ja 31,62% ning seega täheldati mõlema etapi sünergilist efektiivsust umbes 94%.

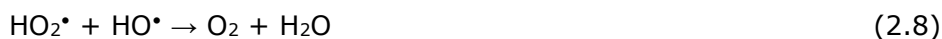
2.5 Fentoni protsess

Fentoni reagenti avastas 1894. aastal H.J.H. Fenton. See on H_2O_2 ja Fe^{2+} soola segu, millel on teatud tingimustel tugevad oksüdeerivad omadused enamiku orgaaniliste ühendite suhtes [64]. Haber-Weissi teooria, mis eeldab hüdroksüülradikaalide teket Fentoni reaktsioonis, on kõige aktsepteeritud teooria. Algne Haber-Weissi mehhanism põhineb eeldusel, et Fentoni reaktsioon on radikaalne reaktsioon ja seega on selle reaktsiooni reagentid ja saadused vabad radikaalid. H_2O_2 ja Fe^{2+} reaktsiooni tulemusena tekivad hüdroksüülradikaalid, millel on kõrge reaktsioonivõime ja tugevad oksüdeerivad omadused, mis tulenevad HO^\bullet kõrgest oksüdatsioonipotentsiaalst [65].

Saadud hüdroksüülradikaalid reageerivad mitteselektiivselt peaaegu kõigi orgaaniliste ühenditega ja oksüdeerivad need vaheproduktideks nagu alkoholid, karboksüülhapped või aldehüüdid ning seejärel veeks ja süsinikdioksiidiks [66]. Üldiselt võib Fentoni reaktsiooni esitada reaktsioonivõrrandiga (2.1).

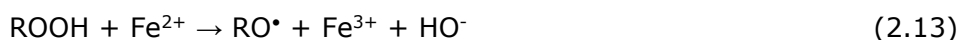


Fentoni reaktsiooni kulg on aga keeruline ja koosneb reaktsioonidest, mida kirjeldavad võrrandid (2.1-2.9).

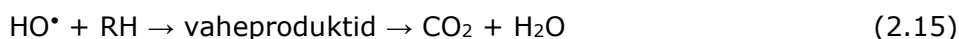


Orgaaniliste ühendite oksüdatsioon Fentoni protsessis seisneb moodustunud hüdroksüülradikaalide reaktsioonis saasteaine molekulidega (RH) vastavalt reaktsioonidele (2.10-2.14) [67].





HO[•] eemaldab vesinikuaatomi orgaanilise ühendi molekulist, luues orgaanilise radikaali (R[•]). Seejärel see radikaal reageerib keskkonnas oleva hapnikuga, moodustades radikaali ROO[•] ja Fe³⁺ ioonidega redutseerides need Fe²⁺-ks. Orgaaniline peroksiidradikaal (ROO[•]) reageerib seejärel orgaanilise substraadi molekuliga, moodustades teise orgaanilise radikaali (R[•]). Ainete keemilised muundumised, mis toimuvad Fentoni reaktsiooni käigus, põhjustavad molekulmassi järkjärgulist vähenemist. Orgaaniliste ühendite lagunemist saab üldiselt esitada võrrandiga (2.15) [68].



Fentoni töötlemisel toimub peale orgaaniliste ühendite oksüdatsiooni ka koagulatsioon, kuna reaktsiooni käigus tekivad lisaks hüdroksüülradikaalidele ka Fe³⁺ ioonid, mis sadestuvad Fe(III)hüdroksiidi kolloidina [69]. Seega tekib suures koguses tahket rauda sisaldavat ohtlikku setet, mis vajab korralikku töötlemist ja erikäitlust [70]. Raudoksühüdroksiidi muda moodustumise vähendamiseks kasutatakse heterogeenseid tahkeid rauda sisaldavaid aktivaatoreid, nagu tseoliidid [71], savid [72], aktiivsöe tugi [73], raudoksiidid, mineraale [74] ja nullvalentset rauda [75] ning rauarikka muda [76] taaskasutamist. Eelnevate meetodite rakendamine tagab suure jõudlusega oksüdatsiooni pikema aja jooksul, kuna raud on immobiliseeritud heterogeensete aktivaatorite kihtidevahelises ruumis. Lisaks saab neid tahkeid aineid puhastatud rooveest kergesti eraldada ja seejärel uuesti kasutada.

2.6 Töö eesmärgid

Antud magistritöö eesmärgiks on anda ülevaade pruunsöe põlemisel tekkiva lendtuha kasutamisest õhu ja vee puhastamisel ning uurida lendtuha adsorptsiooni võimet saasteainete suhtes. Veepuhastamisel uuritakse värvaine happeline oranž 7 (*Acid Orange 7*, AO7) adsorptsiooni lendtuhale ja heterogeense Fenton-sarnase protsessi efektiivsust antud värvaine suhtes, nii pH 3 kui ka reguleerimata neutraalse pH juures. Õhu töötlemisel uuriti samuti atsetooni adsorptsiooni ja fotokeemilist oksüdatsiooni.

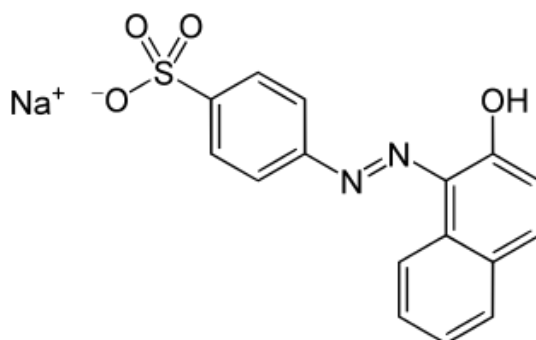
Töö põhieesmärkideks on:

1. Võrrelda lendtuha adsorptsiooni ja lendtuhaga katalüüsitud vesinikperoksiidi oksüdatsiooni efektiivsust AO7 eemaldamisel vesilahusest;
2. Uurida lendtuha adsorptsiooni ja fotokatalüütilisi omadusi, mis on seotud õhu töötlemisega;
3. Hinnata töötlemisparameetrite muutuste mõjusid saasteaine oksüdeerimisele uuritud protsessides.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Kemikaalid ja materjalid

Happeline oranž 7 ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, värvainesisaldus $\geq 85\%$, joonis 3.1), vesinikperoksiid (H_2O_2 , PERDROGEN™, $\geq 30\%$), naatriumsulfit (Na_2SO_3 , $\geq 98\%$), raudsulfaadiheptahüdraat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $\geq 99\%$), naatriumhüdroksiid ($NaOH$, $\geq 98\%$) ja väävelhape (H_2SO_4 , 95-98%) osteti firmalt Sigma-Aldrich. Kõiki kemikaale kasutati ilma täiendava puhastamiseta, valmistades lahused bidestilleeritud vees ($>18,2 M\Omega cm$).



Joonis 3.1 AO7 struktuur

Pruunsöe põletamisel tekkiv lendtuhk saadi elektriijaama (Teplárna Plzeň, Tšehhi Vabariik) kahest elektrostaatilisest filtrist ESP K1 ja ESP K3 (tabel 3.1).

Tabel 3.1 Pruunsöe põlemisel tekkiva lendtuha füüsikalised-keemilised omadused (analüüsid viidi läbi Praha Tšehhi Tehnikaülikoolis)

Proov	Oksiidide sisaldus, %				BET eripind, $m^2 g^{-1}$
	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
ESP K1	4,558	7,44	30,41	52,97	12,47
ESP K3	4,768	6,03	30,55	50,66	4,82

3.2 Katse läbiviimise meetodika

3.2.1 Vesilahuse töötlemine

Adsorptsiooni ja Fenton-sarnase oksüdatsiooni katsed viidi läbi perioodilises režiimis ümbritseva toatemperatuuril ($23 \pm 1 ^\circ C$). AO7 lahuseid ($33 mg l^{-1}$, 0,4 l) töödeldi 0,6-liitrisel silindrilisel klaasreaktoris 2 tundi pidevalt segades kiirusel (magnetsegaja

pöördesagedus 500 p min^{-1}), mis oli piisav tuhaosakeste ühtlaseks jaotumiseks ja täielikuks suspensiooniks. Töötlemiskatsed viidi läbi puhverdamata lahuses reguleerimata pH $6,2 \pm 0,1$ ja reguleeritud pH $3 \pm 0,05$ juures. Happelise pH väärtuse saamiseks kasutati $0,1\text{-}1 \text{ M}$ väävelhappe vesilahuseid. Heterogeensete Fenton-sarnaste töötlemiskatsete puhul lisati AO7 lahusele esmalt teatud kogus lendtuhka ja segati umbes $0,5\text{-}1$ minut, seejärel käivitati oksüdatsioon vesinikperoksiidi lisamisega. Adsorptsiooni- ja oksüdatsioonikatsed viidi läbi ESP K1 kontsentratsioonidel $0,5, 1, 1,5$ ja 2 g l^{-1} ning ESP K3 kontsentratsioonidel 1 ja 2 g l^{-1} . Heterogeensetes Fenton-sarnastes oksüdatsioonikatsetes varieerus vesinikperoksiidi kontsentratsioon vahemikus $0,5$ kuni 4 mM . Proovid võeti eelnevalt kindlaksmääratud ajavahemike järel ja filtreeriti läbi $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ poorisuurusega filtri (CA, Whatman®). Oksüdatsiooni peatamiseks lisati üldorgaanilise süsiniku (TOC) analüüsiks Na_2SO_3 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{SO}_3^{2-}]$ moolsuhe $1/10$).

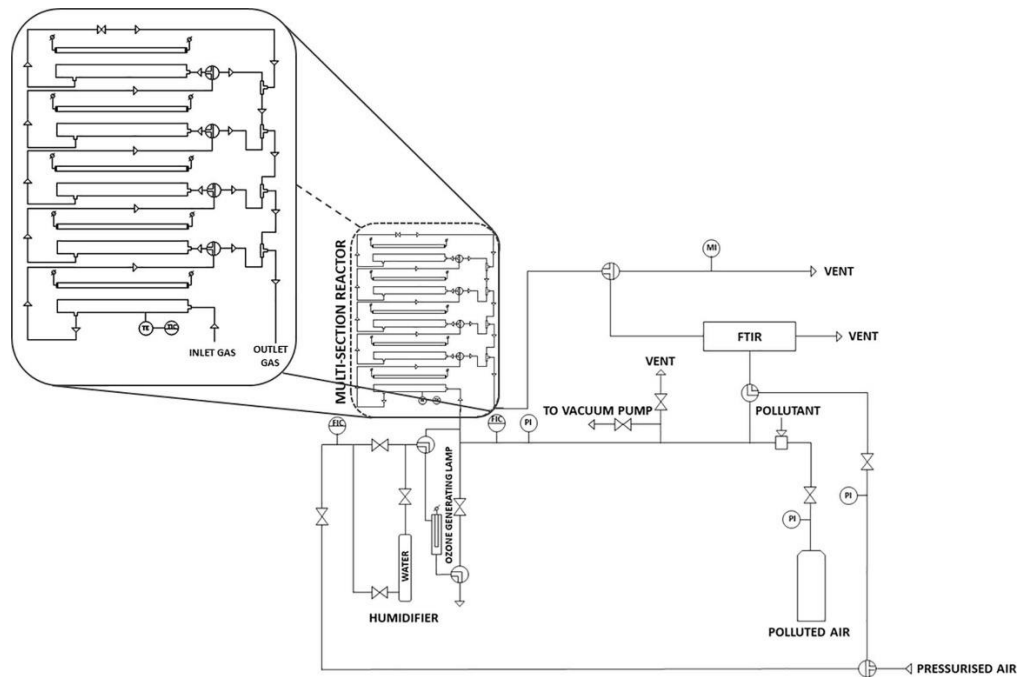
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ töötlus viidi läbi sarnastel tingimustel heterogeense Fenton-sarnase töötlemisega – töölahuse maht $0,4 \text{ l}$, AO7 vesilahus kontsentratsioon 33 mg l^{-1} , magnetsegaja pöördesagedus 500 p min^{-1} . Esmalt reguleeriti töölahuse pH väärtuseni 3 , mis järel lisati teatud kogus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ja oodati selle täielikku lahustumist umbes 1 min . Viimasena lisati oksüdatsiooni alustamiseks teatud kogus H_2O_2 . Proovide võtmine eelnevalt kindlaks määratud ajavahemike järel viidi läbi sama põhimõtte kohaselt, mida juba varem kirjeldatud.

Katsed olid enamasti dubleeritud; lõplikud andmed näitavad vähemalt kahe paralleelse mõõtmise keskmisi tulemusi, mis sobivad 5% veaga.

3.2.2 Õhu puhastamise

Atsetooniga saastunud õhku (sisendkontsentratsioon $15 \pm 2 \text{ ppm}$; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) töödeldi lendtuha juuresolekul UVA-kiirguse all pidevas fotokatalüütilises reaktoris. Lendtuha kaalutised massiga $2,5$ ja 4 g asetati klaasplaatidele.

UVA luminofoorlamp (Philips, Actinic T8) võimsusega 15 W asetati reaktori kohale 6 cm kõrgusele. Kiiritustihedus $3,5 \text{ mW cm}^{-2}$ mõõdeti klaasplaadi pinna tasemele vastaval kaugusel fiiberoptilise spektromeetriga (USB-2000+UV-VIS-ES), kasutades koosinuskorrektorit (CC-3-UV-VIS). Reaktori sisemised ristlõike mõõtmed ja pikkus on vastavalt $0,9 \times 4,9 \text{ cm}$ ja $29,5 \text{ cm}$, mille tulemuseks on 130 ml maht. Klaasi seinapaksus on $0,2 \text{ cm}$. Katseseadme skeemi leiab jooniselt 3.2.



Joonis 3.2 Katseseade (FIC – gaasivoolu regulaatorid, MI – gaasi niiskusmõõtur, PI – manomeetrid, TE – termopaar, TIC – temperatuuri regulaator [77])

Vastav kogus saasteainet süstiti ballooni, mis oli eelnevalt vakumeeritud. Atsetoonil lasti aurustuda 20 minutit, seejärel täideti paak suruõhuga rõhuni 3 baari ja jäeti 90 minutiks seisma, et tasakaalustada kontsentratsiooni kõikumisi. Seejärel suunati see reaktorisse, kus lenduvate orgaaniliste ühendite kontsentratsiooni jälgiti Fourier' teisendusega infrapunaspetskoopia (FTIR) abil. Alkoksentratsioonide mõõtmiseks jäeti reaktor välja ja gaasisegu suunati otse FTIR gaasikambrisse. Atsetooni adsorptsiooni tuvastati nähtava valguse all lendtuhal 30 minutit, seejärel lülitati sisse UV-lamp.

Lambi kuumuse ja reflektori kasutamisega hoitud temperatuur reaktoris oli $41 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, mõõdetuna temperatuuriregulaatoriga (Omega, CN9000A). Gaasi voolukiirust reguleeriti voolumõõteventiiliga (Swagelok, SS-6MG-MM) ja mõõdeti massivoolumõõturiga (Kobold, MAS-1009-A). Voolukiirus $0,5 \text{ l min}^{-1}$ vastas 16 s viibimisaajale. Suhteline õhuniiskus (RH) oli $6 \pm 1 \text{ } \%$ ($1,2 \text{ g m}^{-3}$), mis määrati temperatuuril $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ hügromeetri/psühromeetriga (TPI, 597).

3.3 Analüütilised meetodid

3.3.1 Vesilahuse töötlemine

A07 neeldumine lainepikkusel 485 nm (A_{485}) mõõdeti Helios β spektrofotomeetriga (Thermo Electron Corporation). Üldorgaaniline süsinik (TOC) arvatati üldsüsiniku (TC) miinus kogu üldanorgaaniline süsinik (TIC), mida mõõdeti TOC analüsaatoriga multi

N/C® 3100 (Analytik Jena) 20 ml proovides, mille süstimismaht oli 500 µL iga korduse kohta. pH mõõdeti digitaalse pH/ioonmeetriga (Mettler Toledo S220).

Kontsentreeritud PERDROGEN™ ~30% vesinikperoksiidi lahusest valmistati H₂O₂ töölahus, lahjendades seda bidestilleeritud veega. Seejuures enne iga uut katset kontrolliti töölahuse kontsentratsiooni spektrofotomeetriliselt. Vesinikperoksiidi töölahuse kontsentratsioon mõõdeti spektrofotomeetriliselt lainepikkusel λ = 254 nm, kasutades kontsentratsioon arvutamiseks valemit (3.1).

$$C = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad [M] \quad (3.1)$$

A – mõõdetud absorptsioon

ε – molaarne absorptsiooni koefitsient (19,6 L mol⁻¹ cm⁻¹)

l – küveti pikkus (1 cm)

Üldraua kontsentratsioon lahuses määrati o-fenantroliini meetodi abil. Selleks lisati katseklaasi 4,5 ml uuritavat proovi ning 0,5 ml o-fenantroliini komplekslahust. Üldraua kontsentratsioon määrati 2 tunni möödumisel spektrofotomeetriliselt lainepikkusel λ = 492 nm.

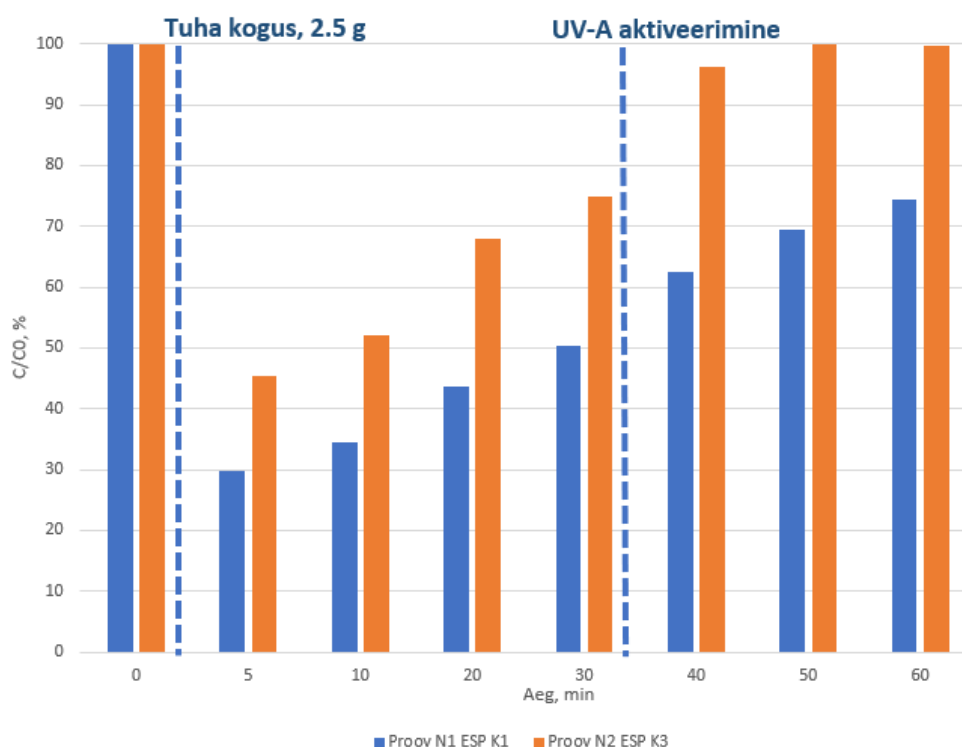
3.3.2 Õhu puhastamine

Saasteaine kontsentratsiooni reaktorist väljuvas gaasivoolus analüüsiti FTIR-spektroskoopia abil (Interspec, 200-X) Specac Tornado 8-m 1,33 l gaasiküvetiga vahemikus 500–4000 cm⁻¹. Spektrid koguti kaks korda iga 10 minuti järel. Kvantitatiivseks analüüsiks mõõdeti atsetooni piigid IR vahemikus 1250–1177 cm⁻¹. Kõik piigid integreeriti tarkvara Essential FTIR (Operant LLC) ja kvantitatiivse andmebaasi (FDM, HiRes VPFTIR for Quant) abil. Atsetooni lagunemist UV-kiirguse käes lendtuha puudumisel ei täheldatud.

4. TULEMUSED

4.1 Saastatud õhu puhastamine

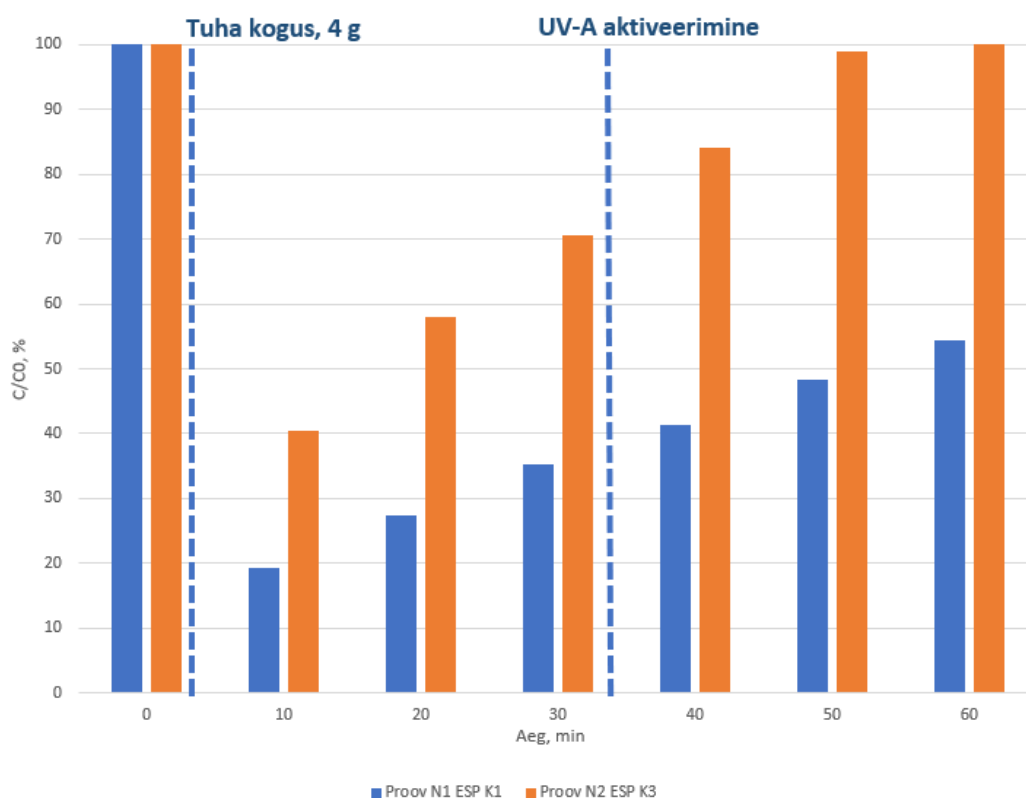
Joonisel 4.1 on välja toodud lendtuhkade ESP K1 ja ESP K3 adsorptsiooni ja fotokatalüütilised omadused. ESP K3 tuhk oli väiksema adsorbeerimis võimega kui ESP K1 tuhk. Viieks minutiks suutis ESP K1 tuhk kaaluga 2,5 g eemaldada õhu voolust 70% atsetoonist ja ESP K3 tuhk kaaluga 2,5 g eemaldada õhu voolust 54%. Katses on näha, et tuhkade adsorptsiooni võime alanes peale viiete minutit, pärast mida hakkas väljuvas õhus atsetooni kogus tõusma. 30. minutil oli väljuvas õhus atsetooni ESP K1 puhul 50% ja ESP K3 puhul 25% esialgsest kontsentratsioonist. Peale 30 minutit lüüti UV-A lamp sisse. Fotokatalüütilist efekti ei toimunud ja atsetooni kogused tõusid edasi. 60. minutil oli väljuvas õhus atsetooni ESP K1 puhul 74% ja ESP K3 puhul 100% võrreldes algkontsentratsiooniga.



Joonis 4.1 Lendtuhkade ESP K1 j ESP K3 adsorptsiooni ja fotokatalüütilised omadused (Atsetooni algkontsentratsioon 15 ppm, õhuvool 0,5 l min⁻¹, viiebaeg reaktoris 16 s, lendtuha kaal 2,5 g)

Lendtuha koguste suurendamisel (joonis 4.2) ka adsorbeeritud atsetooni kogus suurenes ootuspäraselt. Kümneks minutiks suutis ESP K1 lendtuhk kaaluga 4 g eemaldada õhu voolust 81% atsetoonist ja ESP K3 lendtuhk kaaluga 4 g eemaldada õhu

voolest 60%. 30. minutil oli väljuvas õhus atsetooni ESP K1 puhul 35% ja ESP K3 puhul 71% algkontsentratsioonist. Peale 30 minutit lüüti UV-A lamp sisse. Fotokatalüütilist efekti ei täheldatud ja atsetooni kogused tõusid edasi. 60 minutil oli väljuvas õhus atsetooni ESP K1 puhul 54% ja ESP K3 puhul 100% võrreldes algkontsentratsiooniga.



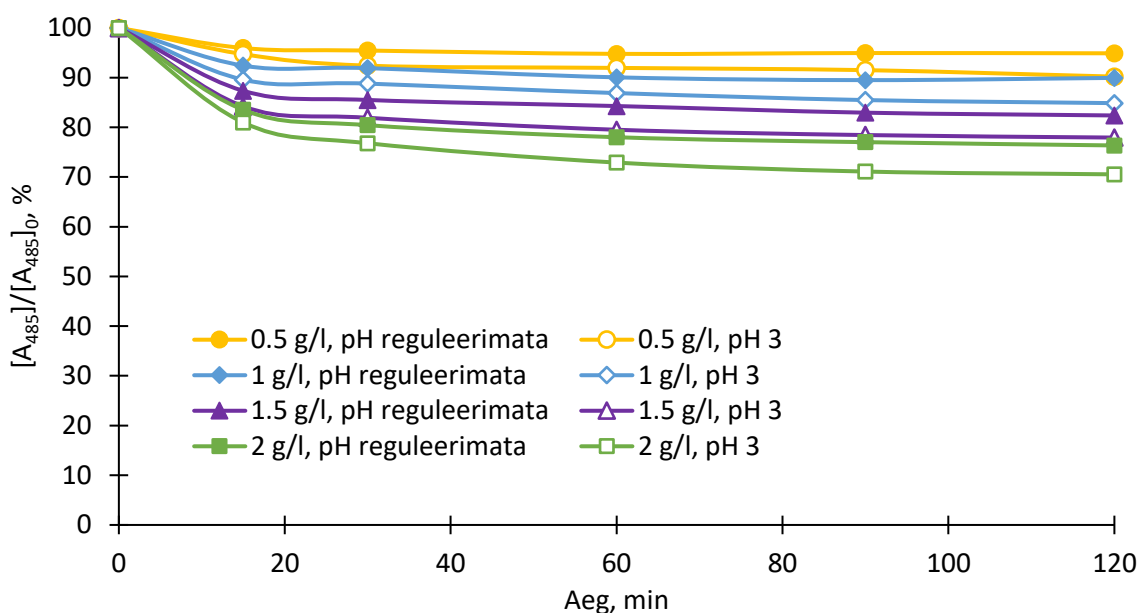
Joonis 4.2 Lendtuhkade ESP K1 ja ESP K3 adsorptsiooni ja fotokatalüütilised omadused (Atsetooni algkontsentratsioon 15 ppm, õhuvool 0.5 l min⁻¹, viibe aeg reaktoris 16 s, tuhakaal 4 g)

4.2 Värvaine vesilahuse töötlemine

Et hinnata pruunsöe lendtuha kasutatavust vesinikperoksiidi katalüsaatorina, uuriti AO7 vesilahuse heterogeenset Fenton-sarnast töötlemist. H₂O₂/lendtuha süsteemi võimaliku sünergilise efekti demonstreerimiseks uuriti esmalt H₂O₂ oksüdatsiooni ja sihtühendi adsorptsiooni heterogeensele katalüsaatorile. Aktiveerimata vesinikperoksiidi oksüdatsiooni pimekatse viidi läbi [H₂O₂]₀ = 1 mM ja reguleerimata algse pH juures. Tulemused näitasid, et A₄₈₅ väärtus vähenes pärast 2-tunnist töötlemist tühiselt.

AO7 adsorptsiooni efektiivsust uuriti ESP K1 proovil erinevate annuste ja pH väärtuste juures. Joonisel 4.3 välja toodud andmetelt näeme, et 0,5 g l⁻¹ ja reguleerimata pH juures vähenes A₄₈₅ väärtus 5,1% 2 tunni jooksul. Sama lendtuha kontsentratsiooni ja

pH 3 juures vähenes A_{485} väärtus 9,8%. Kõige suurem A_{485} väärtuse vähenemine 23,6% ja 29,5% tekkis ESP K1 kontsentratsioonil 2 g l^{-1} vastavalt reguleerimata pH ja pH 3 juures. Üldiselt paranes AO7 adsorptsioon kasutatud lendtuha koguse suurenemisega. Mõnevõrra paranenud adsorptsiooni pH 3 juures võib seletada happelises keskkonnas dissotsieerumata fenoolsete ja sulfoonrühmadega AO7 molekulaarstruktuuris (joonis 3.1), mis aitavad molekulide neutraalse elektrilaengu tõttu kaasa paremale adsorptsioonile. Osaliselt deprotoneeritud molekulid neutraalsetes lahustes võivad omakorda tõrjuda suspensiooni osakeste negatiivselt laetud pinnad.

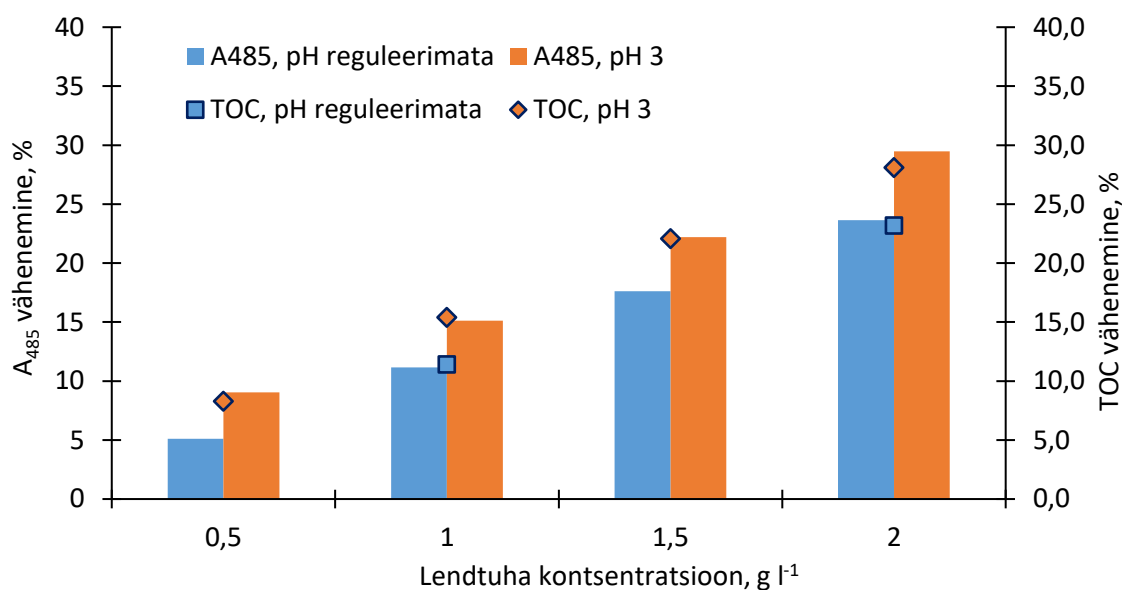


Joonis 4.3 A_{485} vähenemine ajas adsorptsiooni käigus erinevatel ESP K1 kontsentratsioonidel ja pH väärtustel ($[AO7]_0 = 33 \text{ mg l}^{-1}$)

ESP K1 adsorptsiooni tulemused A_{485} suhtes ja TOC eemaldamine pärast 2-tunnist töötlemist on näidatud joonisel 4.4. Nagu A_{485} puhul, parandas lendtuha doosi suurendamine TOC eemaldamist. Lisaks, TOC vähenes paremini pH 3 juures, kui reguleerimata pH juures. Jooniselt 4.4 näeme, et kontsentratsioonil 1 g l^{-1} kohta ja pH 3 juures eemaldub 15,4% TOC-i ja A_{485} väärtus langeb 15,1%. Samal ESP K1 doosil reguleerimata pH juures TOC ja A_{485} vähenenime oli vastavalt 11,4% ja 11,2%. Lendtuha doosi kahekordistamine 2 g l^{-1} -le andis pH 3 juures tulemuseks TOC ja A_{485} eemaldamise vastavalt 28,1% ja 29,5%. Reguleerimata pH korral näitas adsorptsioon TOC ja A_{485} eemaldamist 23,2% ja vastavalt 23,6%.

Nimelt on nii AO7 kui ka TOC eemaldamisel samad protsendiväärtused, mis kinnitab mõõtmiste täpsust. Adsorbendi uuritud annuste puhul ei olnud eemaldatud adsorbaadi kogus parimal juhul suurem kui 6 mg g^{-1} , keskmiselt 5 mg g^{-1} . AO7 eemaldamine

suureneb proportsionaalselt adsorbendi annuse suurenemisega, mis näitab, et lendtuha adsorptsioonikohad on täielikult hõivatud, kui neid on üsna piiratud arv.



Joonis 4.4 A₄₈₅ ja TOC vähenemine adsorptsiooni käigus erinevatel ESP K1 kontsentratsioonidel ja pH väärtustel ([AO7]₀ = 33 mg l⁻¹, t = 120 min)

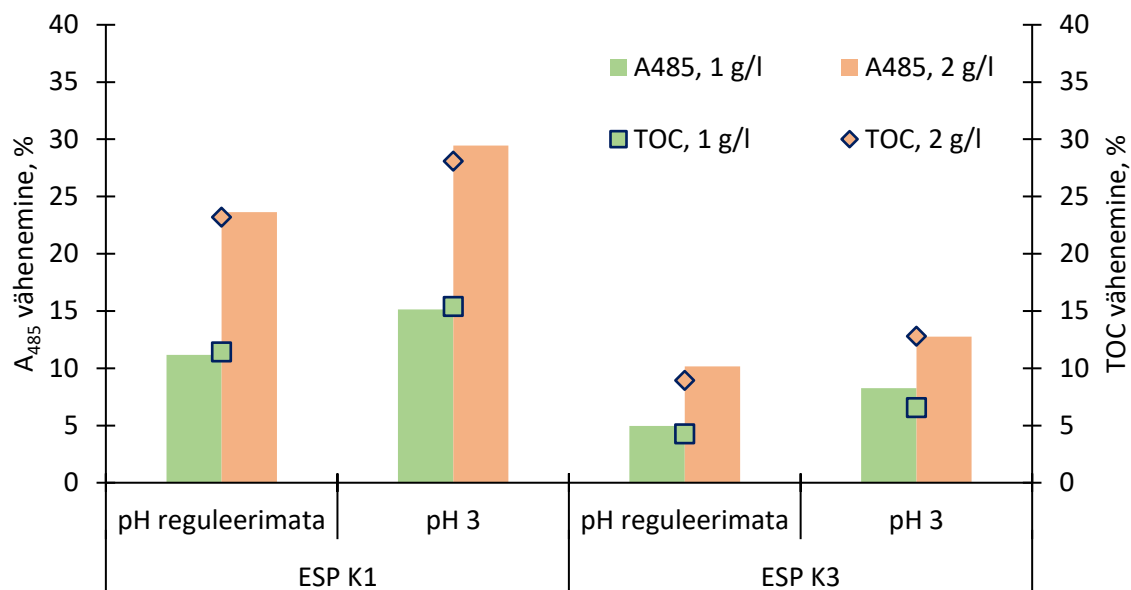
Joonisel 4.5 on välja toodud proovide ESP K1 ja ESP K3 adsorptsiooni võime erinevatel lendtuha kontsentratsioonidel ja pH väärtustel. Tulemuste järgi adsorbeerib ESP K1 lendtuha paremini kui ESP K3 lendtuha. Näiteks, reguleerimata pH juures ja kontsentratsioonil 1 g l⁻¹ eemaldas ESP K1 lendtuha A₄₈₅ 11,2 % ja TOC 11,4%. Samadel töötlemistingimustel eemaldas ESP K3 lendtuha A₄₈₅ 5% ja TOC 4,3%. pH 3 juures ja kontsentratsioonil 2 g l⁻¹ eemaldas ESP K1 lendtuha A₄₈₅ 29,5% ja TOC 28,1% ning ESP K3 lendtuha A₄₈₅ 12,7% ja TOC 12,8%.

ESP K1 omast 2,6 korda väiksema eripinnaga lendtuha proovi kasutamine (tabel 3.1) näitas samuti tagasihoidlikku adsorptsioonivõimet, mis ei ületa 2,1 mg g⁻¹, st ~2,5 korda väiksem kui ESP K1 omal. Seega on saadud tulemused üsna kooskõlas eripinna eeldatava adsorptsioonivõimega.

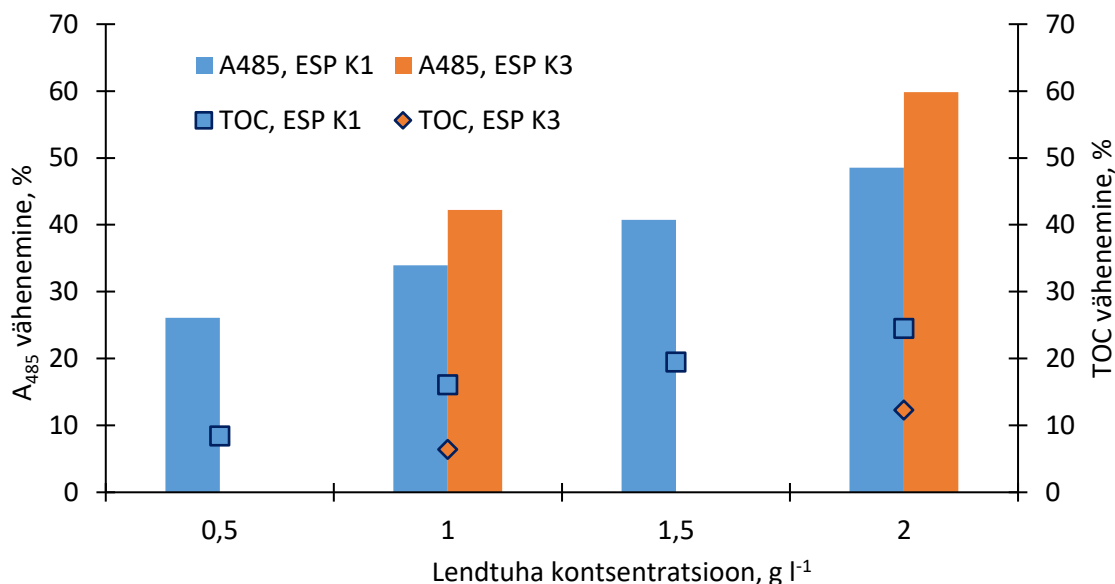
Fenton-sarnane töötlemine viidi esmalt läbi reguleerimata neutraalse pH juures vesinikperoksiidi kontsentratsiooniga 1 mM ja lendtuha ESP K1 doosiga 1 g l⁻¹. Tulemused näitasid A₄₈₅ ja TOC vähenemise efektiivsuse ebaolulist paranemist võrreldes adsorptsiooniga samades töötlemistingimustes.

Nagu on näidatud joonisel 4.6, parandas pH reguleerimine 3-ni heterogeenses Fentonile sarnases süsteemis märgatavalt A₄₈₅ eemaldamist võrreldes adsorptsiooniga. TOC

eemaldamine näis omakorda olevat sarnane adsorptsioonikatsetes täheldatuga (joonis 4.4).



Joonis 4.5 A₄₈₅ ja TOC vähenemine adsorptsiooni käigus erinevatel ESP K1 ja ESP K3 kontsentratsioonidel ja pH väärtustel ([AO7]₀ = 33 mg l⁻¹, t = 120 min)



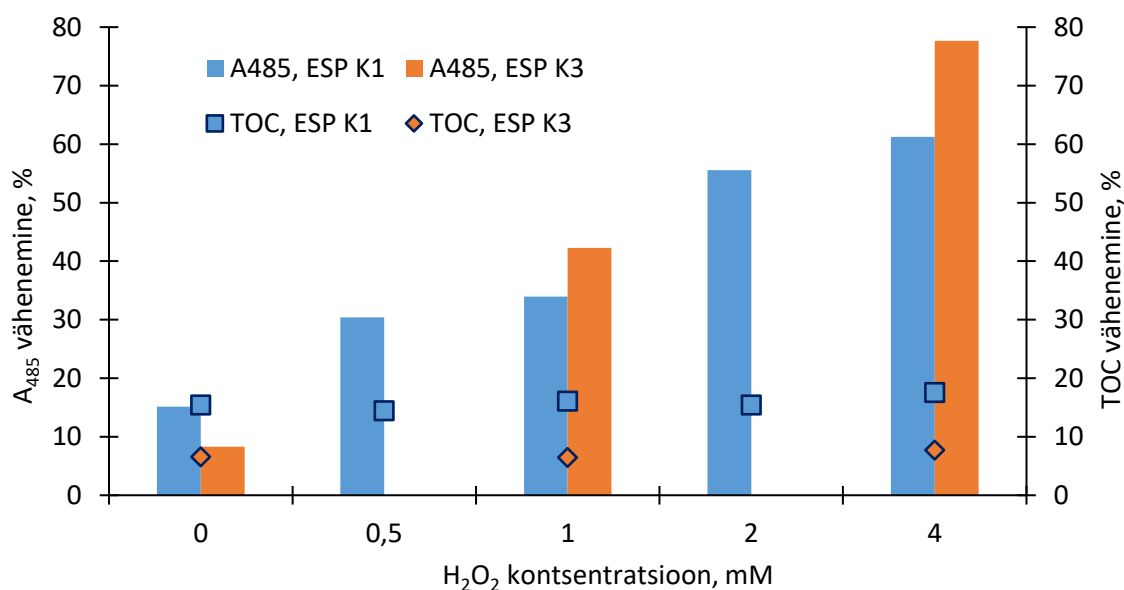
Joonis 4.6 A₄₈₅ ja TOC vähenemine Fenton-sarnasel töötlemisel lendtuha erinevatel kontsentratsioonidel ([AO7]₀ = 33 mg l⁻¹, [H₂O₂]₀ = 1 mM, pH = 3, t = 120 min)

Erinevate kontsentratsioonidega lendtuha proovide mõju uuriti fikseeritud vesinikperoksiidi kontsentratsioonil 1 mM. Näiteks, ESP K1 kontsentratsioonil 1 g l⁻¹ vähenes A₄₈₅ ja TOC väärtus vastavalt 34% ja 16,1%. Samadel töötlemistingimustel

ESP K3 puhul vähenes A_{485} ja TOC väärtus vastavalt 42,2% ja 6,4%. Lendtuha kontsentratsiooni edasine 2-kordne suurenemine põhjustas ESP K1 puhul A_{485} ja TOC eemaldamise vastavalt 48,5% ja 24,5%. ESP K3 proovi puhul täheldati 59,9% ja 12,3% A_{485} ja TOC eemaldamist.

Seetõttu eemaldatakse AO7 kiiremini kui selle oksüdatsiooni vaheproduktid, mis näitab AO7 vastuvõtlikkust hüdroksüülradikaali oksüdatsiooni suhtes. ESP K1-ga sarnase mineraalse koostisega väiksema eripinnaga tuhaproov ESP K3 annab AO7 oksüdatsiooni suurema efekti, kuigi annab adsorptsioonikatsete käigus TOC eemaldamisel ESP K1. See tähelepanek on seletatav raua mõnevõrra suurema leostumisega ESP K3 proovi puhul, mis soodustab homogeense Fenton-sarnase süsteemi mõju töötamise üldisele efektiivsusele.

Vesinikperoksiidi kontsentratsiooni mõju AO7 eemaldamise efektiivsusele heterogeenses Fenton-sarnases süsteemis lendtuha katalüsaatori fikseeritud doosiga 1 g l⁻¹ on näidatud joonisel 4.7.



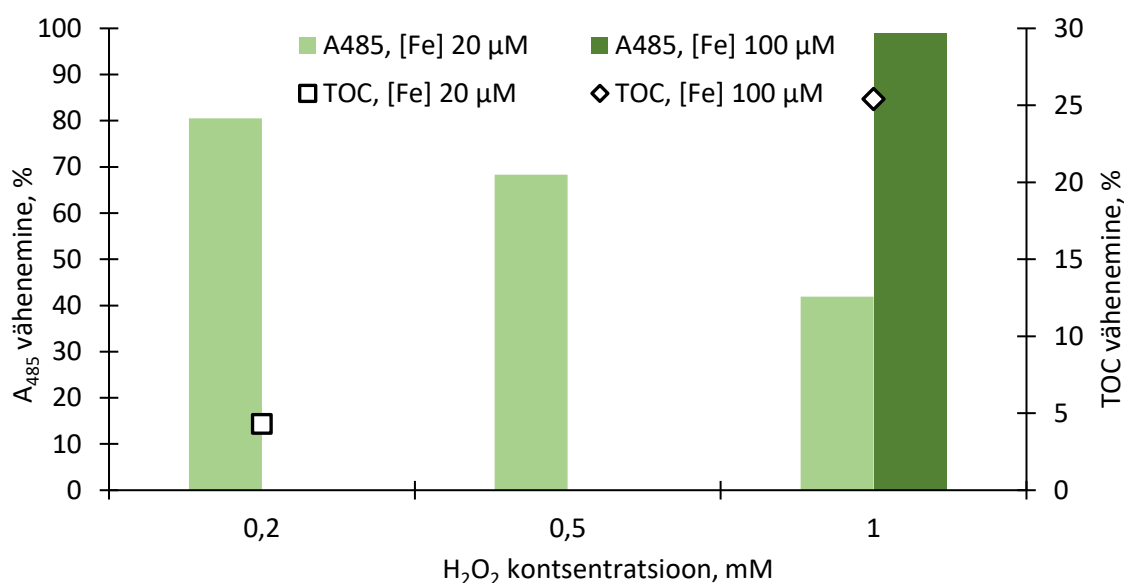
Joonis 4.7 A_{485} ja TOC vähenemine Fenton-sarnase töötlemise käigus erinevatel H_2O_2 kontsentratsioonidel ($[AO7]_0 = 33 \text{ mg l}^{-1}$, $[lendtuha]_0 = 1 \text{ g l}^{-1}$, pH 3, $t = 120 \text{ min}$)

Tulemused näitasid A_{485} eemaldamise olulist paranemist vesinikperoksiidi kontsentratsiooni suurenemisega. Vastavalt saavutati A_{485} eemaldamine ESP K1 puhul 34% ja 61,3% ning ESP K3 puhul 42,2% ja 77,7% H_2O_2 kontsentratsioonidel vastavalt 1 ja 4 mM. Need andmed tõestavad veenvalt, et ESP K3 lendtuha proovi katalüütiline võime ületab ESP K1 katalüütilise võime, vaatamata esimese 2,6 korda väiksemale eripinnale (tabel 3.1). Seoses sihtühendi mineraliseerumisega näitasid saadud

tulemused, et sõltumata kasutatud vesinikperoksiidi kontsentratsioonist oli TOC eemaldamine vahemikus 14,4-17,6% ja 6,4-7,7% vastavalt ESP K1 ja ESP K3 puhul (joonis 4.7). Seetõttu võib järeldada, et H₂O₂/lendtuha süsteem eemaldab kergesti tekstiilivärvi, kuid selle efektiivsus AO7 ja selle oksüdatsiooni vaheproduktide mineraliseerimisel on piiratud.

ESP K3 kõrgema katalüütilise aktiivsuse põhjuste väljaselgitamiseks võrreldes ESP K1-ga viidi läbi ka katsed raua leostumise kohta mõlema lendtuha proovi puhul selles uuringus kasutatud maksimaalses annuses, nimelt 2 g l⁻¹ ja pH 3 juures. Tulemused näitasid, et pärast 2-tunnist leostumiskatset oli üldraua kontsentratsioon ESP K1 ja ESP K3 puhul vastavalt ≤0,7 mg l⁻¹ ja ≥0,8 mg l⁻¹. Need andmed kinnitavad hüpoteesi efektiivsemast homogeensest Fenton-sarnasest oksüdatsioonist ESP K3-l põhineva puhastussüsteemi puhul.

Et hinnata homogeense Fenton-sarnase süsteemi toimivust lendtuha katalüüsitud H₂O₂ töötlemisel, uuriti ka H₂O₂/Fe²⁺ protsessi efektiivsust mõõdetud lahustunud Fe_{total} väärtustele lähedastel rauakontsentratsioonidel (joonis 4.8).



Joonis 4.8 A₄₈₅ ja TOC vähenemine Fenton-töötamise käigus erinevatel H₂O₂ kontsentratsioonidel ([AO7]₀ = 33 mg l⁻¹, pH 3, t = 120 min)

Saadud tulemused näitasid veenvalt vajadust optimeerida H₂O₂/Fe²⁺ molaarsuhet, et ületada vesinikperoksiidi liigse kontsentratsiooniga hüdroksüülradikaalide eemaldamise probleeme [66].

Võrdluseks uuriti ka Fentoni oksüdatsiooni efektiivsust optimaalse [H₂O₂]/[Fe²⁺] moolsuhte 10/1 juures [66]. Sellest tulenevalt viis raua kontsentratsiooni suurenemine

20 μM -lt 100 μM -le fikseeritud $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ mM}$ juures AO7 värvitumise olulise paranemiseni vastavalt 41,9%-lt 99%-le. Teisest küljest vesinikperoksiidi kontsentratsiooni suurendamine 0,2 mM-lt 1 mM-le fikseeritud optimaalse $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ moolsuhtega 10/1 andis tulemuseks TOC eemaldamise märkimisväärse paranemise vastavalt 4,3%-lt 25,0%-le.

KOKKUVÕTE

Magistritöö eesmärk oli uurida pruunsöe põlemisel tekkiva lendtuha kasutamist õhu ja vee puhastamisel. Töös saadud adsorptsiooni, Fenton-sarnase, Fentoni protsessi ja fotokatalüüsi tulemusi võrreldi, et leida kõige sobivam töötlemismeetodid ESP K1 ja ESP K3 lendtuha kasutuseks AO7 värvainega saastatud vee ja atsetooniga saastatud õhu puhastamiseks. Katsete käigus uuriti erinevate heterogeense katalüsaatori ja oksüdandi dooside ning pH väärtuse mõju sihtühendi lagundamise efektiivsusele.

Lendtuha kasutamine saastunud õhu puhastamisel osutus ebatõhusaks. ESP K3 lendtuhk oli väiksema adsorbeerimis võimega, kui ESP K1 lendtuhk. Viieks minutiks suutis ESP K1 kaaluga 2,5 g eemaldada õhu voolust 70% atsetoonist ja ESP K3 kaaluga 2,5 g eemaldada õhu voolust 54%. Fotokatalüütilist efekti ei toimunud (peale 30 minutit lülitati UV-A lamp sisse) ja 60. minutil oli väljuvas õhus atsetooni ESP K1 puhul 74% ja ESP K3 puhul 100% võrreldes algkontsentratsiooniga. Ootuspäraselt suurenes adsorbeeritud atsetooni kogus lendtuha koguse suurendamisega.

Et hinnata pruunsöe lendtuha kasutatavust vesinikperoksiidi katalüsaatorina, uuriti AO7 vesilahuse heterogeenset Fenton-sarnase töötlemist. AO7 adsorptsiooni efektiivsust uuriti ESP K1 ja ESP K3 proovidel erinevate dooside ja pH väärtuste juures. Tulemuste järgi adsorbeerib ESP K1 lendtuhk paremini kui ESP K3 lendtuhk. Näiteks, pH 3 juures ja kontsentratsioonil 2 g l^{-1} eemaldas ESP K1 lendtuhk A_{485} 29,5% ja TOC 28,1% ning ESP K3 lendtuhk A_{485} 12,7% ja TOC 12,8%. Erinevate kontsentratsioonidega lendtuha proovide mõju Fenton-sarnase süsteemi efektiivsusele uuriti fikseeritud vesinikperoksiidi kontsentratsioonil 1 mM. Näiteks, ESP K1 kontsentratsioonil 1 g l^{-1} vähenes A_{458} ja TOC väärtus vastavalt 34% ja 16,1%. Samadel töötlemistingimustel ESP K3 puhul vähenes A_{458} ja TOC väärtus vastavalt 42,2% ja 6,4%. Vesinikperoksiidi kontsentratsiooni mõju AO7 eemaldamise efektiivsusele H_2O_2 /lendtuhk süsteemis oli positiivne. Vastavalt saavutati A_{485} eemaldamine ESP K1 puhul 34% ja 61,3% ning ESP K3 puhul 42,2% ja 77,7% vesinikperoksiidi kontsentratsioonidel vastavalt 1 ja 4 mM. Sõltumata kasutatud vesinikperoksiidi kontsentratsioonist oli TOC eemaldamine lähedane adsorptsiooni tulemustele.

Hindamiseks homogeense Fentonile sarnase süsteemi mõju H_2O_2 /lendtuha süsteemi üldisele efektiivsusele, uuriti ka Fentoni protsessi efektiivsust mõõdetud lahustunud Fe väärtustele lähedastel rauakontsentratsioonidel. Saadud tulemused näitasid veenvalt vajadust optimeerida $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molaarsuhet.

Selle uuringu tulemused näitasid, et pruunsöe põlemisel tekkinud lendtuhal on AO7 Fenton-sarnases oksüdatsioonis katalüütilised omadused. Läbiviidud katsed paljastavad ka tuhakatalüsaatorite kasutamise lõpetamata suundumused: mõlemad uuringus kasutatud lendtuha ja vesinikperoksiidi kontsentratsioonid näitasid oksüdatsiooni kasvutrendi ilma eeldatavate kasvupiirideta. See näitab, et katalüsaatori ja oksüdandi lisamine võib anda kiirema ja sügavama puhastusefekti kontsentratsioonide edasisel valikul, mis võib osutada vajalikuks, kui ilmneb praktiline vajadus lendtuha kasutamisel.

ABSTRACT

The aim of the master's thesis was to investigate the use of fly ash generated during the burning of lignite in air and water purification. The results of adsorption, Fenton-like, Fenton process and photocatalysis obtained in the work were compared to find the most suitable treatment methods for the use of ESP K1 and ESP K3 fly ash for purification of water contaminated with AO7 dye and air contaminated with acetone. During the experiments, the effect of different heterogeneous catalyst and oxidant dosages as well as pH value on the degradation efficiency of the target compound was investigated.

The use of fly ash in purification of polluted air proved to be ineffective. ESP K3 fly ash had a lower adsorption capacity than ESP K1 fly ash. By the fifth minute, ESP K1 weighing 2.5 g was able to remove 70% of acetone from the air stream and ESP K3 weighing 2.5 g was able to remove 54% from the air stream. It can be seen from the experiment that the adsorption capacity of the fly ashes decreased after five minutes, after which the amount of acetone in the outgoing air began to increase. There was no photocatalytic effect (after 30 minutes the UV-A lamp was switched on) and at 60 minutes, acetone in the exhaust air was 74% for ESP K1 and 100% for ESP K3 compared to the initial concentration. As expected, the amount of adsorbed acetone increased when the amount of ash was increased.

To evaluate the applicability of lignite combustion fly ash as a hydrogen peroxide catalyst, heterogeneous Fenton-like treatment of AO7 aqueous solution was investigated. The adsorption efficiency of AO7 was investigated on ESP K1 and ESP K3 samples at different dosages and pH values. According to the results, ESP K1 fly ash adsorbs better than ESP K3 fly ash. For example, at pH 3 and a fly ash concentration of 2 g l⁻¹, the removal of A₄₈₅ and TOC was 29.5% and 28.1% for ESP K1, and 12.7% and 12.8% for ESP K3, respectively. The effect of fly ash samples with different concentrations on the efficiency of the Fenton-like system was studied at a fixed hydrogen peroxide concentration of 1 mM. For example, at ESP K1 concentration of 1 g l⁻¹, A₄₈₅ and TOC values decreased by 34% and 16.1%, respectively. In the case of ESP K3 at the same treatment conditions, the values of A₄₈₅ and TOC decreased by 42.2% and 6.4%, respectively. The effect of hydrogen peroxide concentration on AO7 removal efficiency in the H₂O₂/fly ash system was positive. Accordingly, the A₄₈₅ removal of 34% and 61.3% for ESP K1 and of 42.2% and 77.7% for ESP K3 was achieved at H₂O₂ concentration of 1 and 4 mM, respectively. Regardless of the hydrogen peroxide concentration used, the removal of TOC was in the range of 14.4-17.6% and 6.4-7.7% for ESP K1 and ESP K3, respectively.

To evaluate the effect of a homogeneous Fenton-like system on the overall effectiveness of the H₂O₂/fly ash system, the efficiency of the H₂O₂/ Fe²⁺ process was also investigated at iron concentrations close to the measured dissolved Fe values. The obtained results convincingly demonstrated the need to optimize the H₂O₂/ Fe²⁺ molar ratio.

The results of this study showed that the lignite combustion fly ashes exhibit catalytic properties in AO7 Fenton-like oxidation. The conducted experiments also reveal the unfinished trends in the fly ash catalysts application: both concentrations, the heterogenous catalyst and hydrogen peroxide used in the study, showed an increasing trend in oxidation without expected growth limits. This indicates that the addition of the catalyst and the oxidant may provide a faster and deeper treatment effect at a further selection of concentrations, which may be required once a practical need in the fly ash use appears.

Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] Euroopa parlament (2015) Artist, *Ringmajanduse konseptsioon*. Euroopa parlament.
- [2] Euroopa parlament, 11 March 2020. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1583933814386&uri=COM:2020:98:FIN>. [Kasutatud 04.04.2023].
- [3] Soome Valitsus (2022) Available: <https://www.bioeconomy.fi/facts-and-contacts/the-finnish-bioeconomy-strategy/>. [Kasutatud 04.04.2023].
- [4] IKEA, Available: <https://www.ikea.com/gb/en/this-is-ikea/sustainable-everyday/>. [Kasutatud 04.04.2023].
- [5] Keskkonnaministeerium (2021) *Jäätme heirarhia*, Tallinn: Keskkonnaministeerium.
- [6] European Environment Agency (2011) „Recycling industry can boost the European economy,” European environment agency, Copenhagen.
- [7] Eunomia Research & Consulting Inc, „Extended Producer,” Eunomia Research & Consulting Inc, Brooklyn, NY , 2021.
- [8] Plastics Europe, 21 March 2021. Available: <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/recycling/mechanical-recycling/>. [Kasutatud 04.04.2023].
- [9] J. Kubiczek, W. Derej, B. Hadasik, A. Matuszewska (2023) „Chemical recycling of plastic waste as a mean to implement the circular economy model in the European Union,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 406, pp. 1-3.
- [10] M. Petrovic, Z. Fiket (2022) „Environmental damage caused by coal combustion residue disposal: A,” *Chemosphere*, vol. 299, 134410.
- [11] J. Simpson (2022) „Decarbonizing Cement,” *ASH at work*, vol. 1, pp. 6-9.
- [12] M. Ilves „Põlevkivituha kui lubiväetise mõju mulla,” Eesti Maaülikool, Tartu, 2020.
- [13] M. Oleksik, D. Dobrotă, C. S. Dimulescu, O. Dumitraşcu, R. Petraşcu (2023) „Advanced use of waste rubber and fly ash to ensure an efficient circular economy,” *Ain Shams Engineering Journal*, 102264.
- [14] R. Garavaglia, P. Caramuscio (1994) „Coal Fly-Ash Leaching Behaviour and Solubility Controlling Solids,” *Studies in Environmental Science*, vol. 60, pp. 87-102.
- [15] European Commission (2020) „A new Circular Economy Action Plan For a cleaner and more competitive Europe,” European Commission, Brussels.
- [16] European Commission, 11 November 2020. Available: https://research-and-innovation.ec.europa.eu/funding/funding-opportunities/funding-programmes-and-open-calls/horizon-europe_en. [Kasutatud 05.04.2023].
- [17] Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituut ja Tartu Ülikooli Geoloogia osakond, 1 Juuli 2019. Available: <https://envir.ee/media/4080/download>. [Kasutatud 26.04.2023].

- [18] D. Kumar Nayak, P. P. Abhilash, R. Singh, R. Kumar, V. Kumar (2022) „Fly ash for sustainable construction: A review of fly ash concrete and its beneficial use case studies,” *Cleaner Materials*, vol. 6, 100143.
- [19] A. Dindi, D. V. Quang, L. F. Vega, E. Nashef, M. R. M. Abu-Zahra (2019) „Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage,” *CO₂ Utilization*, vol. 29, pp. 82-102.
- [20] F. Yan, J. Jiang, K. Li, N. Liu, X. Chen, Y. Gao, S. Tian (2017) „Green Synthesis of Nanosilica from Coal Fly Ash and Its Stabilizing Effect on CaO Sorbents for CO₂ Capture,” *Environmental Science & Technology*, vol. 51, pp. 7606-7615.
- [21] T. Czech, A. Marchewicz, A. T. Sobczyk, A. Krupa, A. Jaworek, Ł. Śliwiński, D. Rosiak (2020) „Heavy metals partitioning in fly ashes between various stages of electrostatic precipitator after combustion of different types of coal,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 133, pp. 18-31.
- [22] I. V. Joseph, L. Tosheva, A. M. Doyle (2020) „Simultaneous removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, 103895.
- [23] Ö. Açıslı, İ. Acar, A. Khataee (2022) „Preparation of a surface modified fly ash-based geopolymer for removal of an anionic dye: parameters and adsorption mechanism,” *Chemosphere*, vol. 295, 133870.
- [24] A. R. K. Gollakota, V. S. Munagapati, V. Volli, S. Gautam, J.-C. Wen, C.-M. Shu (2021) „Coal bottom ash derived zeolite (SSZ-13) for the sorption of synthetic anion Alizarin Red S (ARS) dye,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 216, 125925.
- [25] K. P. Goswami, K. Pakshirajan, G. Pugazhenti (2022) „Process intensification through waste fly ash conversion and application as ceramic membranes: A review,” *Science of The Total Environment*, vol. 808, 151968.
- [26] Q. Fu, W. Xu, X. Zhao, M.-X. Bu, Q. Yuan, D. Niu (2021) „The microstructure and durability of fly ash-based geopolymer concrete: A review,” *Ceramics International*, vol. 47, pp. 29550-29566.
- [27] S. Zahi, A. R. Daud (2011) „Fly ash characterization and application in Al-based Mg alloys,” *Materials and Design*, Elsevier, pp. 1337-1346.
- [28] M. Jayaranjan (2014) „Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash,” *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Springer, pp. 67–486.
- [29] M. Tiwari, S. K. Sahu, R. C. Bhangare, P. Y. Ajmal, G. G. Pandit (2014) „Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique,” *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier, pp. 53-57.
- [30] X. He, B. Yao, Y. Xia, H. Huang, Y. Gan, W. Zhang (2020) „Coal fly ash derived zeolite for highly efficient removal of Ni²⁺ in wastewater,” *Powder Technology*, vol. 367, pp. 40-46.
- [31] A. Bhatt, S. Priyadarshini, A. A. Mohanakrishnan, A. Abri, M. Sattler, S. Techapaphawit (2019) „Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review,” *Case Studies in Construction Materials*, vol. 11, e00263.

- [32] H. P. Jambhulkar, S. M. S. Shaikh, M. S. Kumar (2018) „Fly ash toxicity, emerging issues and possible implications for its exploitation in agriculture; Indian scenario: A review,” *Chemosphere*, vol. 213, pp. 333-344.
- [33] J. S. Gaffney, N. A. Marley (2009) „The impacts of combustion emissions on air quality and climate – from coal to biofuels and beyond,” *Atmospheric Environment*, Elsevier, pp. 23-36.
- [34] C. Belviso (2018) „State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: a focus on zeolite synthesis processes and issues,” *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, pp. 109-135.
- [35] V. Gadore, M. Ahmaruzzaman (2021) „Tailored fly ash materials: a recent progress of their properties and applications for remediation of organic and inorganic contaminants from water,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 41, 101910.
- [36] A. Shoumkova, V. Stoyanova (2013) „Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal,” *Fuel*, vol. 103, pp. 533-541.
- [37] M. Rathnayake, P. Julnipitawong, S. Tangtermsirikul, P. Toochinda (2018) „Utilization of coal fly ash and bottom ash as solid sorbents for sulfur,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 202, pp. 934-945.
- [38] T. F. de Aquino, S. T. Estevam, V. O. Viola, C. R. M. Marques, F. L. Zancan, L. B. Vasconcelos, H. G. Riella, M. J. R. Pires, R. Morales-Ospino, A. E. B. Torres, M. Bastos-Neto, C. L. Cavalcante (2020) „CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes,” *Fuel*, vol. 276, 118143.
- [39] G. N. Muriithi, L. F. Petrik, F. J. Doucet (2020) „Synthesis, characterisation and CO₂ adsorption potential of NaA and NaX,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 36, pp. 220-230.
- [40] A. M. Kisiela, K. M. Czajka, W. Moroń, W. Rybak, C. Andryjowicz (2016) „Unburned carbon from lignite fly ash as an adsorbent for SO₂ removal,” *Energy*, vol. 116, pp. 1454-1463.
- [41] Y. Mathieu, L. Tzanis, M. Soulard, J. Patarin, M. Vierling, M. Molière (2013) „Adsorption of SO_x by oxide materials: A review,” *Fuel Processing Technology*, vol. 114, pp. 81-100.
- [42] Y. Peng, T. Wang, Y. Gu, J. Wang, Y. Zhang, W.-P. Pan (2021) „Impact of the mercury removal system using modified fly ash on particulate matter emission,” *Fuel*, vol. 301, 121054.
- [43] L. Ma, L. Han, S. Chen, J. Hu, L. Chang, W. Bao, J. Wang (2019) „Rapid synthesis of magnetic zeolite materials from fly ash and iron- containing wastes using supercritical water for elemental mercury removal from flue gas,” *Fuel Processing Technology*, vol. 189, pp. 39-48.
- [44] S. Wang, Y. Zhang, Y. Gu, J. Wang, X. Yu, T. Wang, Z. Sun, Z. Liu, C. E. Romero, W.-P. Pan (2019) „Coupling of bromide and on-line mechanical modified fly ash for mercury removal at a 1000 MW coal-fired power plant,” *Fuel*, vol. 247, pp. 179-186.
- [45] X. Geng, Y. Duan, S. Zhao, J. Hu, W. Zhao (2021) „Mechanism study of mechanochemical bromination on fly ash mercury removal adsorbent,” *Chemosphere*, vol. 274, 129637.

- [46] Y. Liu, G. Wang, L. Wang, X. Li, Q. Luo, P. Na (2019) „Zeolite P synthesis based on fly ash and its removal of Cu(II) and Ni(II) ions,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, pp. 341-348.
- [47] S. Panda, I. Aggarwal, H. Kumar, L. Prasad, A. Kumar, A. Sharma, D.-V. Vo, D. V. Thuan, V. Mishra (2021) „Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, p. 2487–2525.
- [48] C. Li, P. Zhang, L. Zeng, L. Yu, D. Li (2023) „Study on preparation of glass-ceramics from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash and chromium slag,” *Journal of Building Engineering*, vol. 68, 106080.
- [49] H.-H. T. Nguyen, H. T. Nguyen, S. F. Ahmed, N. Rajamohan, M. Yusuf, A. Sharma, P. Arunkumar, B. Deepanraj, H.-T. Tran, A. Al-Gheethi, D. N. Vo (2023), „Emerging waste-to-wealth applications of fly ash for environmental remediation: A review,” *Environmental Research*, vol. 227, 1158002023.
- [50] U. O. Aigbe, K. E. Ukhurebor, R. B. Onyancha, O. A. Osibote, H. Darmokoesoemo, H. S. Kusuma (2021) „Fly ash-based adsorbent for adsorption of heavy,” *Journal of material reasearch and technology*, vol. 14, pp. 2751-2774.
- [51] Y. Cui, Q. Ge, X.-Y. Liu, T.-S. Chung (2014) „Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions,” *Journal of Membrane Science*, vol. 467, pp. 188-194.
- [52] A. Bashir (2019) „Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 17, pp. 729-754.
- [53] G. Malandrinos (2014) „Cu(II)–histones interaction related to toxicity-carcinogenesis,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 262, pp. 55-71.
- [54] M. S. Al-Harahsheh (2015) „Fly ash based geopolymers for heavy metal removal: A case study on,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 1669-1677.
- [55] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang (2014) „Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 209, pp. 172-184.
- [56] K. Amela, M. A. Hassen, D. Kerroum (2012) „Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye,” *Energy Procedia*, vol. 19, p. 286–295.
- [57] X. Wang, C. Jiang, B. Hou, Y. Wang, C. Hao, J. Wu (2018) „Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes,” *Chemosphere*, vol. 206, pp. 587-596.
- [58] O. A. Z. Sahraei, K. Gao, M. C. Iliuta (2020) „Application of industrial solid wastes in catalyst and chemical sorbent development for hydrogen/syngas production by conventional and intensified steam reforming,” *New Dimensions in Production and Utilization of Hydrogen*, pp. 21-55.
- [59] S. Wang, F. Zhang, Q. Cai, L. Zhu, Z. Luo (2015) „Steam reforming of acetic acid over coal ash supported Fe and Ni catalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 11406-11413.

- [60] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, S. C. Ameta (2018) „Chapter 6 - Photocatalysis,” *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, pp. 135-175.
- [61] S. P. Chimmikuttanda, A. Naik, M. S. Akple, R. Singh (2022) „Processing of hybrid TiO₂ semiconducting materials and their environmental application,” *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation*, Elsevier, pp. 277-300.
- [62] M. Visa, C. Bogatu, A. Duta (2015) „Tungsten oxide – fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 289, pp. 244-256.
- [63] M. El Alouani, S. Alehyen, H. El Hadki, H. Saufi, A. Elhalil, O. K. Kabbaj, M. Taibi (2021) „Synergetic influence between adsorption and photodegradation of Rhodamine B using synthesized fly ash based inorganic polymer,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 24, 101136.
- [64] H. J. H. Fenton (1894) „LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron,” *Journal of the Chemical Society*, vol. 65, pp. 899-910.
- [65] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave (1951) „Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 67, pp. 462-500.
- [66] M. Kowalczyk, T. Kamizela, K. Parkitna, M. Milczare (2022) „Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review,” *Chemosphere*, vol. 296, 134041.
- [67] K. Barbusiński (2004) „Intensification of the wastewater treatment process and stabilization of excess sludge using Fenton's reagent,” *Scientific Papers*, vol. 50, pp. 866-870.
- [68] A. Krzysztozek, J. Bogacki, J. Naumczyk (2011) „Study on removal of heavy metals from landfill leachate by Fenton's process and modified Fenton's process,” *Engineering and Environmental Sciences*, vol. 51, pp. 36-42.
- [69] J. Gawdzik, J. Latosińska, M. Żygadło (2012) „Application of Fenton for the landfill leachate treatment,” *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, vol. 14, pp. 21-26.
- [70] C. T. Benatti, A. C. S. da Costa, C. R. G. Tavares (2009) „Characterization of solids originating from the Fenton's process,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, pp. 1246-1253.
- [71] S. Queirós, V. Morais, C. S. D. Rodrigues, F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira (2015) „Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor,” *Separation and Purification Technology*, vol. 141, pp. 235-245.
- [72] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia (2010) „Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, pp. 1-26.
- [73] F. Duarte, V. Morais, F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira (2013) „Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 232, pp. 34-41.

- [74] Y. Zhang, K. Zhang, C. Dai, X. Zhou, H. Si (2014) „An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 244, pp. 438-445.
- [75] Y. Segura, F. Martínez, J. A. Melero, J. L. G. Fierro (2015) „Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 269, pp. 298-305.
- [76] G.-M. Cao, M. Sheng, W.-F. Niu, Y.-L. Fei, D. Li (2009) „Regeneration and reuse of iron catalyst for Fenton-like reactions,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, pp. 1446-1449.
- [77] M. Kask, J. Bolobajev, M. Krichevskaya (2020) „Gas-phase photocatalytic degradation of acetone and toluene, and their mixture in the presence of ozone in continuous multi-section reactor as possible air post-treatment for exhaust from pulsed corona discharge,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 399, 125815.
- [78] ACAA (2020) „Coal Combustion Products Production & Use Reports,” American Coal Ash Association, Denver.
- [79] T.-L. Chen (2019) „Development and deployment of integrated air pollution control, CO₂,” *Environmental Pollution*, vol. 252, pp. 1464-1475.
- [80] D. R. Strossi Pedrolo, L. K. de Menezes Quines, G. de Souza, N. R. Marcilio (2017) „Synthesis of zeolites from Brazilian coal ash and its application in SO₂,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 4788-4794.
- [81] F. Wang, Y. Zhang, Z. Mao (2020) „High adsorption activated calcium silicate enabling high-capacity adsorption for sulfur dioxide,” *New journal of chemistry*, vol. 27, pp. 11879-11886.
- [82] C. Belviso (2018) „State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 65, pp. 109-135.
- [83] Y. Zhao, W. Qiu, C. Yang, J. Wang (2017) „Study on a Novel Oxidation Process for Removing Arsenic from Flue Gas,” *Energy Fuels*, vol. 31, pp. 693-698.
- [84] B. Song, M. Song, D. Chen, Y. Cao, F. Meng, Y. Wei (2020) „Retention of arsenic in coal combustion flue gas at high temperature in the presence of CaO,” *Fuel*, vol. 259, 116249.
- [85] J. Jiang, Z. Li, Y. Wang, X. Zhang, K. Yu, H. Zhang, J. Zhang, J. Gao, X. Liu, H. Zhang, W. Wu, N. Li (2020) „Rapid determination of cadmium in rice by portable dielectric barrier,” *Food Chemistry*, vol. 310, 125824.
- [86] X. Zhao, H. Zhao, X. Huang, L. Wang, F. Liu, X. Hu, J. Li, G. Zhang, P. Ji (2021) „Effect and mechanisms of synthesis conditions on the cadmium adsorption,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 223, 112550.
- [87] G. Li, B. Wang, Q. Sun, W. Q. Xu, Y. Han (2017) „Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 252, pp. 105-115.
- [88] T. S. Malarvizhi, T. Santhi (2013) „Lignite fired fly ash modified by chemical treatment for adsorption of zinc from aqueous solution.,” *Research on Chemical Intermediates*, vol. 39, p. 2473-2494.