



Narva elektrijaamade
keevkihtkatelde tuha granuleerimine, sorbendi süntees ja
kasutamine heitvee puhastamisel

Sisukord

1. Eessõna	3
2. Tähtsamad järeldused	3
3. Sissejuhatus	3
4. Materjalid ja meetodid	3
4.1 Tuha keemilise granuleerimise väljatöötamine	4
4.2 Adsorbendi süntees	6
5. Tulemused	7
5.1 Algtuha mineraloogiline koostis	7
5.2 Algtuha keemiline koostis	7
5.3 Algtuha radioaktiivsus	9
5.4 Adsorbendi mineraloogiline koostis	10
6. Adsorptsioonikatsed	11
6.1 Adsorptsiooni isotermid	11
6.2 Adsorptsiooni kineetika	13
6.3 Saastunud sadevee adsorptsioon	14
6.4 Fenoolse heitvee adsorptsioon	15
6. Järeldused ja kokkuvõte	19

1. Eessõna

Sihtasutuse Keskkonnainvesteeringute Keskus (KIK) ja Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) vahel sõlmiti 18.12.2014 leping projekti “Narva elektrijaamade keevkihtkatelde tuha granuleerimine, sorbendi süntees ja kasutamine heitvee puhastamisel” täitmiseks.

Käesoleva projekti eesmärk on uurida Narva elektrijaamade põlevkivi keevkihtpõletustehnoloogial põhinevate katelde elektrifiltrite tuha kasutamist Narva õlitehase fenoolse heitvee puhastamisel. Selleks granuleeritakse keevkihtkatelde elektrifiltrite põlevkivituhk, sünteesitakse sellest adsorbent ja hinnatakse sünteesitud materjali adsorptsioonivõimet fenoolide suhtes.

Uuringu vastutav täitja on PhD Janek Reinik ja täitja PhD Natalja Irha KBFI Keemilise füüsika laborist.

2. Tähtsamad järeldused

- Narva elektrijaamade keevkihtkatelde põlevkivituhka on võimalik granuleerida, kasutades antud töös väljatöötatud meetodit;
- Keevkihtkatlatuhast sünteesitud adsorbent on võimeline eemaldama õlitehase heitveest nii fenooli kui BTEX-ühendeid;
- Sünteesitud adsorbenti on võimalik regenereerida ja uuesti kasutada.

3. Sissejuhatus

Aastas tekib Narva elektrijaamade keevkihtkatelde tuhka ca 1 miljon tonni. Tulevikus, seoses tolmipõletuskatelde väljavahetamisega kasvab see hulk veelgi. Seniajani ladestatakse enamuse põlevkivituhka elektrijaamade läheduses paiknevatele tuhaväljadele.

Põlevkivi termilisel töötlemisel ning saadud toorõli edasisel töötlemisel tekib fenoolvett (Tabel 1). mis vajab eraldi käitlemist.

Tabel 1. Narva õlitehase fenoolvees sisalduvad ühealuselised fenoolid (Terviseameti kesklabor)

Näitaja	Keskmine sisaldus, mg/L	95-% usaldusvahemik, mg/L
Fenool	722	155
o-Kresool	403	122
p,m-Kresool	609	91

4. Materjalid ja meetodid

Fenoolvesi tarniti KBFI-le Eesti Energia AS Narva õlitehasest.

Põlevkivituhk (CFB ESP I) koguti Balti elektrijaama keevkihtkatla esimesest elektrifiltrist 28.08.2014.

Sorbent sünteesiti ja adsorptsioonikatsed teostati KBFI Keemilise füüsika keskkonnakeemia laboris.

Na-alginaat ja pindaktiivne aine tarniti HNK Analüüsitehnika OÜ poolt. Alginaati ekstraheeriti ka Eesti põisadrust. Vetikad (põisadru) koguti Keila-Joa ja Merivälja rannikuveest (Joonis 1).



Joonis 1. Põisadru kogumine Keila-Joal suvel 2015, pesemine ja kuivatamine KBFI laboratooriumis

Algtuha põhi- ja jälgelementide koostis määrati TTÜ Geoloogia instituudis. Algtuha ja sorbendi mineraloogiline koostis määrati KBFI Keemilise füüsika laboris.

Algtuha skaneeriva elektronmikroskoobi pilt ja energiadispersiivne röntgenmikroanalüüs teostati TTÜ Materjaliuuringute teaduskeskuses.

Algtuha radioaktiivsus määrati Keskkonnaameti Kiirgusosakonnas.

Vee keemilised analüüsid viidi läbi Terviseameti kesklaboris.

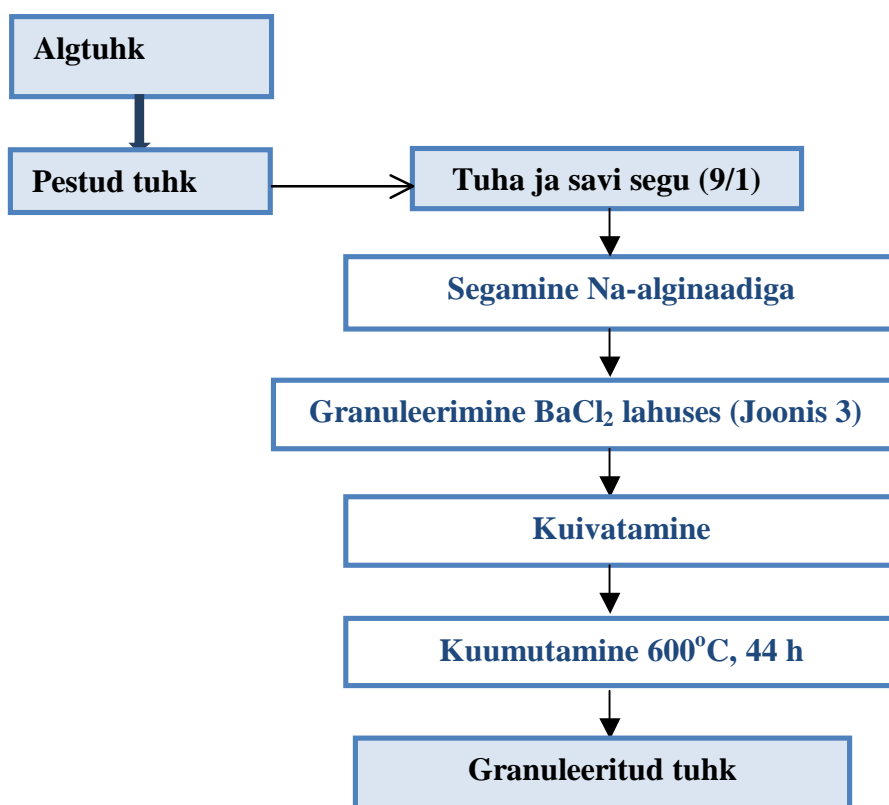
4.1 Tuha keemilise granuleerimise väljatöötamine

Töö üheks eesmärgiks oli muuta põlevkivituhk tolmuwabaks ja kergesti käideldavaks tooteks. Samas ei olnud töö eesmärgiks tuhka kivistada ehk betoneerida. Selleks meetodiks sobib väga hästi granuleerimine.

Puhas tuhk on väga aluselise reaktsiooniga, seetõttu pesti algtuhkadestilleeritud veega, kuni filtraadi pH oli ca 9. Samuti seoses asjaoluga, et puhtast tuhast valmistatud graanulid ei püsinud stabiilsena, lisati tuhale pärast pesemist 10 massi-% savi.

Tuha ja savi segule lisati vett ja Na-alginaati. Graanulite saamiseks tilgutati segu BaCl_2 lahusesse. Graanulid kuivatati ja kuumutati $600\text{ }^\circ\text{C}$ juures 44 h. Graanulite keskmine läbimõõt oli 4-6 mm.

Pestud tuhk granuleeriti järgmise skeemi alusel (Joonis 2).



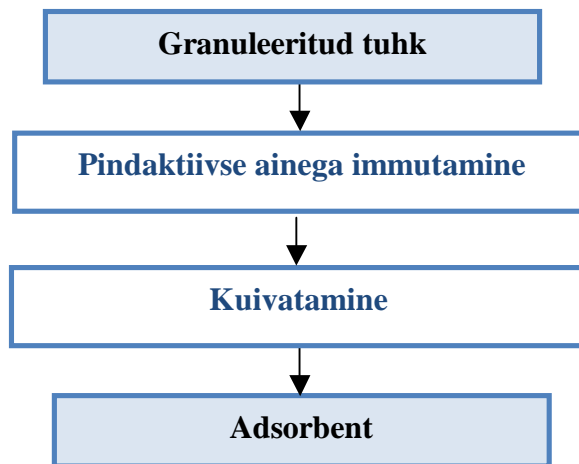
Joonis 2. Tuha granuleerimise põhimõtteline skeem



Joonis 3. BaCl₂ lahuses tahkestunud tuha graanulid.

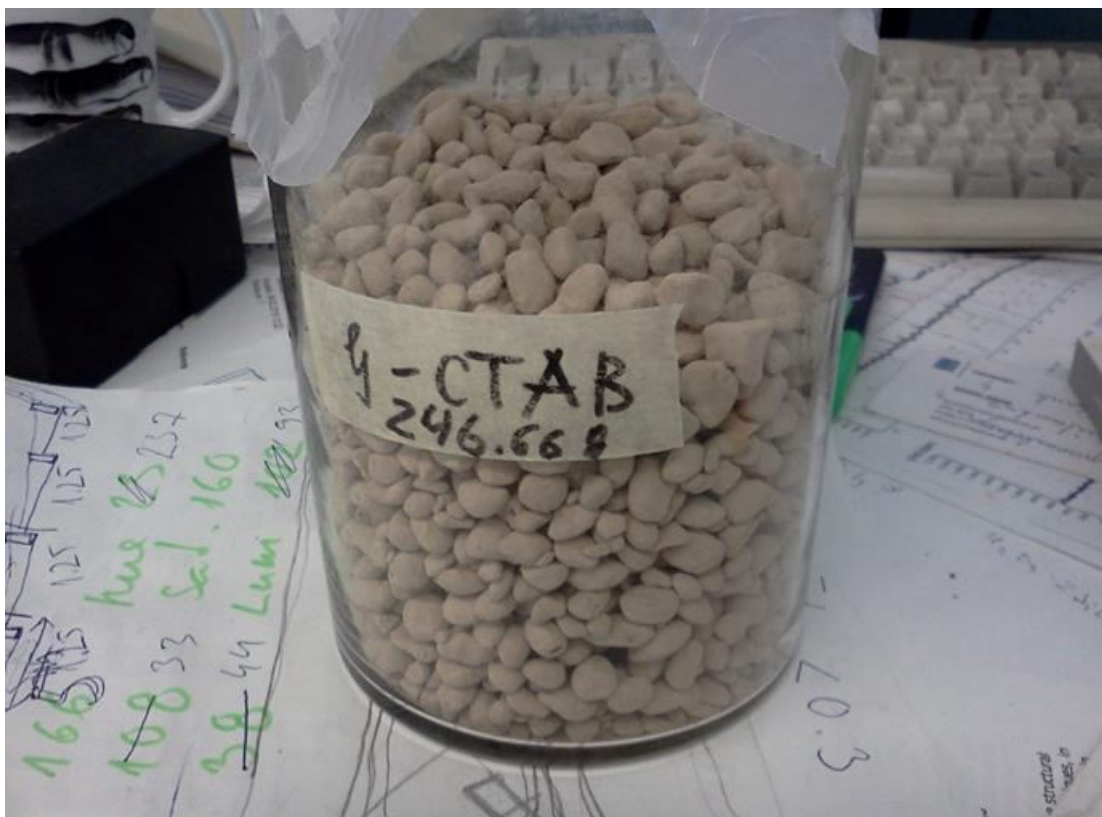
4.2 Adsorbendi süntees

Pindaktiivse aine impregneerimiseks adsorbendi pinnale immutati kuumutatud graanuleid tsetrimoonium bromiidi ($(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$) lahuses ja sorbent kuivatati toatemperatuuril (Joonis 4).



Joonis 4. Adsorbendi sünteesi põhimõtteline skeem

Pindaktiivse ainega immutatud ja kuivatatud adsorbent näeb välja alljärgnevalt (Joonis 5).

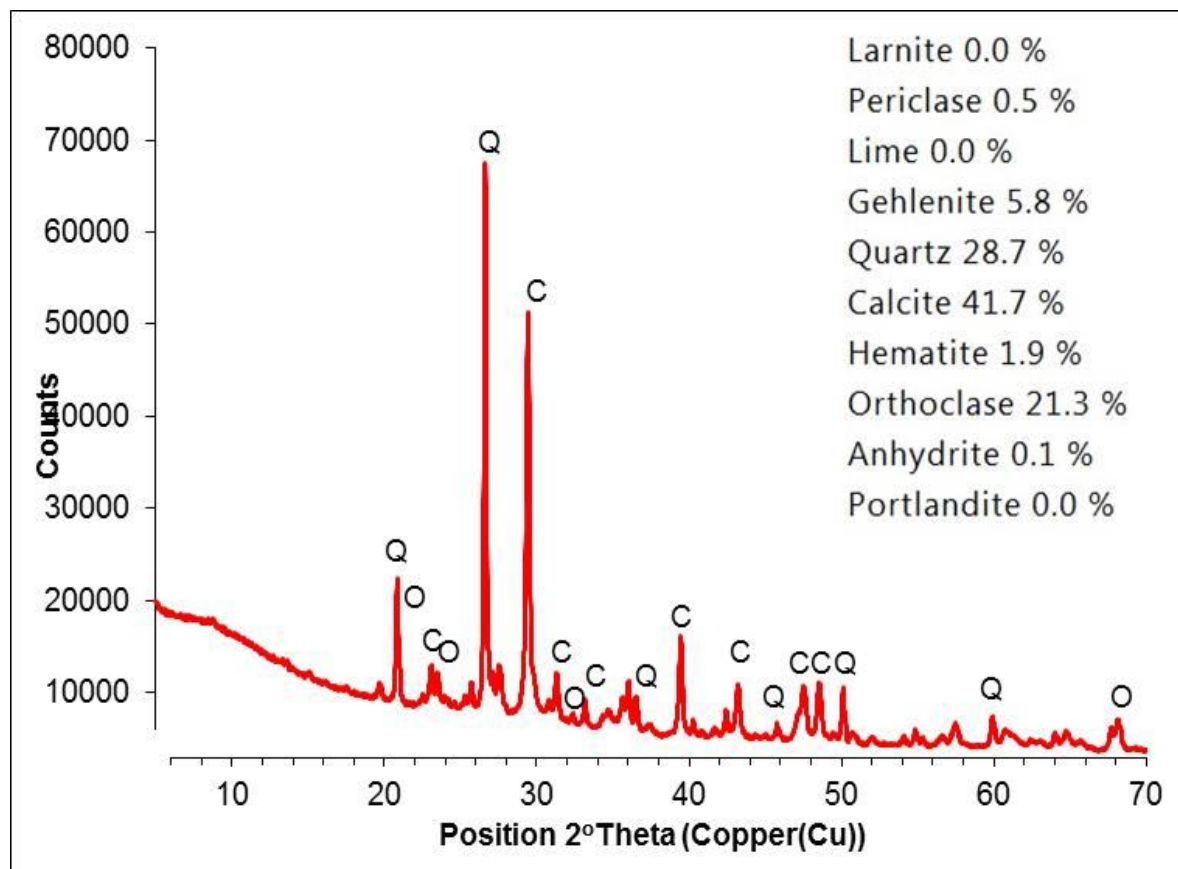


Joonis 5. Pindaktiivse ainega töödeldud ja kuivatatud adsorbent

5. Tulemused

5.1 Algtuha mineraloogiline koostis

Tuha põhikomponentidena tuvastati kaltsiit, kvarts ja ortoklass (Joonis 6). Mineraloogiline koostis määrati röntgen-difraktomeetrilisel meetodil X'pert³ Powder (PANalytical).



Joonis 6 Algtuha mineraloogiline koostis (Q-kvarts, O- ortoklass, C-kaltsiit)

5.2 Algtuha keemiline koostis

Põhielementide koostis määrati proovidest röntgenfluorestsents meetodil. Tulemused on esitatud Tabel 2. Mõõtmisel kasutati „Bruker AXS S4 Pioneer“ röntgenfluorestsents spektromeetrit. Proovikogus oli 2 grammi sulatatud tabletil ning 8 grammi pressitud pulbertabletil. Kuumutuskadu, 920°C juures määrati 1 grammist proovimaterjalist.

Põlevkivi tuha koostises on valdavalt SiO₂, Al₂O₃, ja K₂O, mis on kooskõlas tuvastatud kvartsi ja ortoklassi komponentidega ning CaO ja SO₃, kajastavad kaltsiidi, lubja ja anhüdrüidi sisaldust.

Tabel 2. Tuha keemiline koostis massiprotsentides

Näitaja	%
LOI920°C	5.17
SiO ₂	35.06
TiO ₂	0.50
Al ₂ O ₃	8.39
Fe ₂ O ₃	4.68
CaO	30.96
MgO	5.59
MnO	0.06
P ₂ O ₅	0.14
K ₂ O	3.49
Na ₂ O	0.16
Cl (%)*	0.31
SO ₃	5.51

Cl (%)* - mõõdetud pulbertabletist, sest kuumutamisel lendub, LOI920°C – kuumutuskadu temperatuuril 920°C

Jälgelementide sisaldused esitatud proovides määrati ICP-MS meetodil. Tulemused on esitatud Tabel 3 Mõõtmisel kasutati „Thermo Scientific X-Series 2“ spektromeetrit. Proovikogus oli 0.2 grammi.

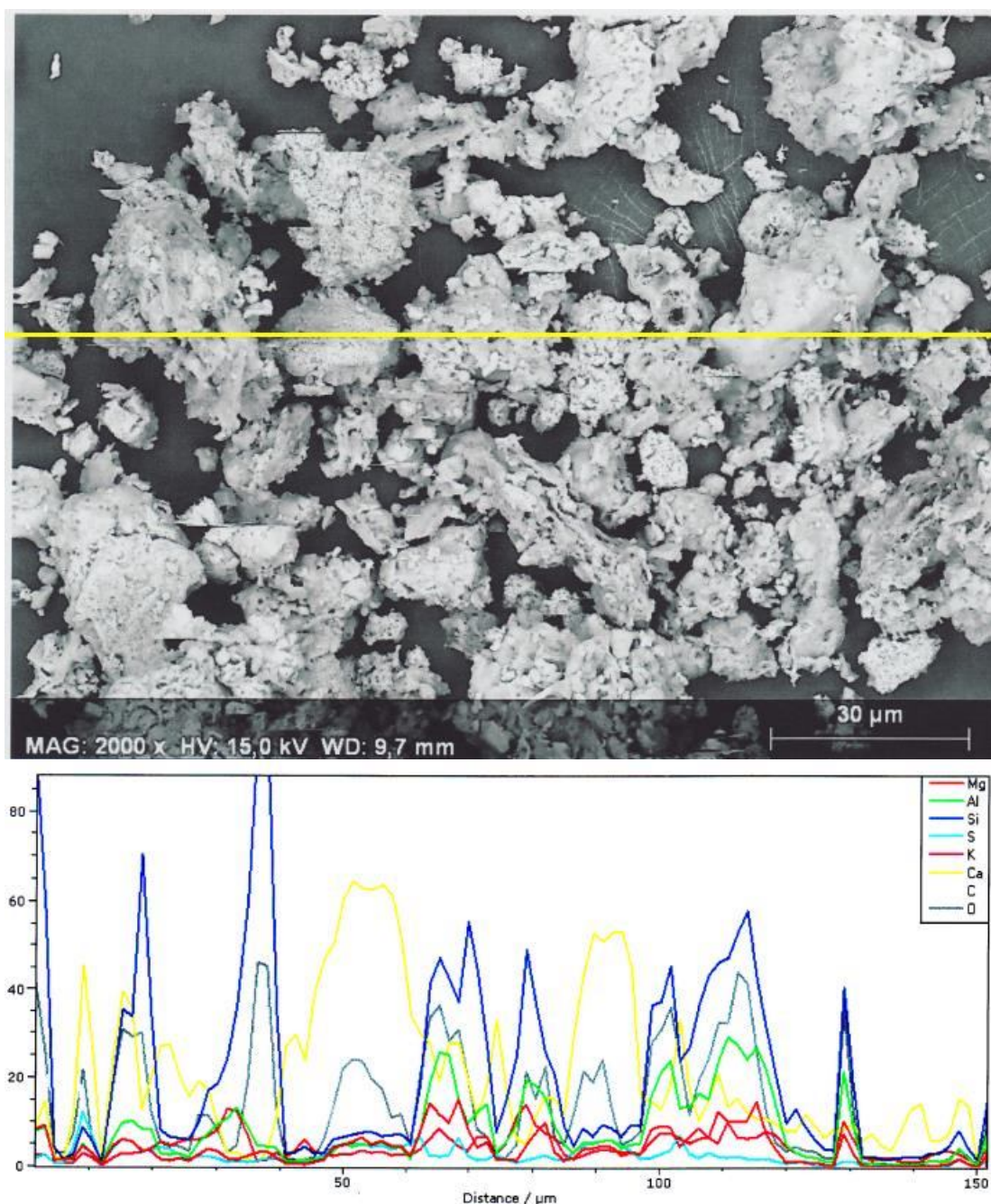
Tabel 3. Jälgelementide sisaldus algtuhas

Element	Sisaldus, mg/kg tuha kohta
Cd	<1.0
Hg	<0.5
Tl	<0.1
Pb	70.18
Th	11.93
U	6.70
Be	1.40
V	50.76
Cr	52.55
Mn	474.60
Co	5.00
Ni	44.16
Cu	8.90
Zn	21.15
As	9.02
Se	<1
Rb	96.55
Sr	337.50
Mo	5.27
Sn	4.04
Sb	5.69
Ba	352.60

*arvutatud XRF mõõtmistulemustest

Tuha jälgelementide sisaldus on kooskõlas kirjandusandmetega Narva Elektriijaamade Balti Soojuselektriijaama keevkihtkatla elektrifiltri esimese välja kohta .

Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) pilt keevkihtkala tuhast ja selle lineaarne energiadiispersiivne röntgenmikroanalüüs (EDX) piki kollast joont näitab, et terade elementaarkoostis on erinev (Joonis 2). Analüüs teostati Zeiss HR FESEM Ultra 55 elektronmikroskoobiga, mis on varustatud Rontec EDX-XFlash 3001 detektoriga



Joonis 7. SEM/EDX lineaarne analüüs keevkihtkatla tuhast.

5.3 Algtuha radioaktiivsus

Radioaktiivsuse analüüsiks kasutatud meetodiks on gamma-spektromeetria IEC 1452:1995 ning seadmeks gamma spektromeeter HPGe detektor. Tulemused on esitatud Tabel 4. Aktiivsus-kontsentratsiooni indeks on arvatud järgmise valemi järgi¹

$$I = \frac{C_{Ra226}}{300} + \frac{C_{Th232}}{200} + \frac{C_{K40}}{3000}$$

kus C_{Ra226} , C_{Th232} ja C_{K40} on vastavate isotoopide aktiivsus-kontsentratsioonid (Bq/kg) ehitusmaterjalides. Näiteks tuha aktiivsusindeks on 0.68:

$$I_{CFBESP} = \frac{50}{300} + \frac{31}{200} + \frac{1070}{3000} = 0.68$$

Tabel 4. Algtuhas määratud radionukleiidide kontsentratsioon (Bq/kg) ning aktiivsusindeks.

Aktiivsus-kontsentratsioon	Kontsentratsioon (Bq/kg)
Isotoop	
Cs-137	<0.55
K-40	1070±107
Ra-226	50±3
Th-232	31±3
Aktiivsus-indeks <i>I</i>	0.68

Aktiivsusindeksi järgi on algtuhk ohutu algmaterjal sorbendi valmistamiseks.

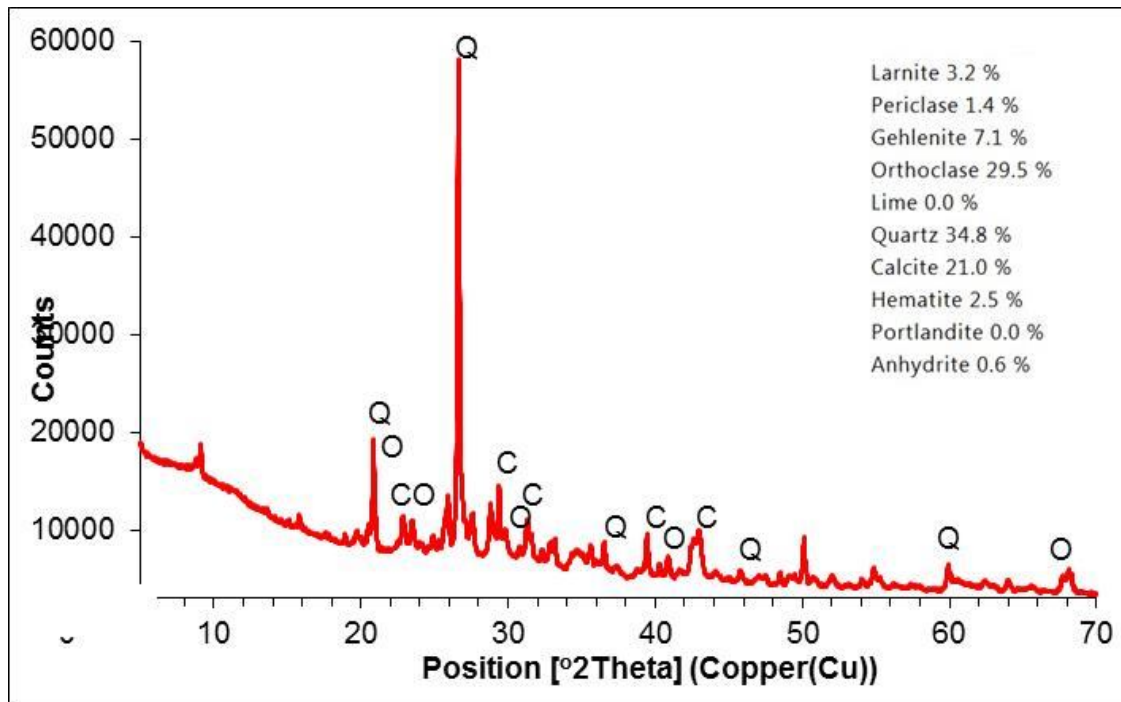
5.4 Adsorbendi mineraloogiline koostis

Adsorbent sünteesiti vananenud (karboniseerunud) algtuhast ja lubja sisaldus oli 0. Tulemused on esitatud Tabel 5.

Tabel 5. Tuha ja adsorbendi mineraalne koostis.

Mineraal		Algtuhk	Adsorbent pindaktiivse ainega
CaCO₃	Calcite	41.7	21.0
CaO	Lime	0.0	0.0
CaSO₄	Anhydrite	0.1	0.6
Ca₂SiO₄	Larnite	0.0	3.2
MgO	Periclase	0.5	1.4
KAlSi₃O₈	Orthoclase	21.3	29.5
Fe₂O₃	Hematite	1.9	2.5
SiO₂	Quartz	28.7	34.8
Ca₂Al₂SiO₇	Gehlenite	5.8	7.1
Ca(OH)₂	Portlandite	0.0	0.0

¹ COUNCIL DIRECTIVE 2013/59/EURATOM of 5 December 2013 laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, and repealing Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom and 2003/122/Euratom.



Joonis 8. Adsorbendi mineraloogiline koostis (Q-kvarts, O- ortoklass, C-kaltsiit).

6. Adsorptsioonikatsed

Adsorptsioonikatsed tehti nii mudellahusega kui fenoolse heitvee ja saastunud sadeveega.

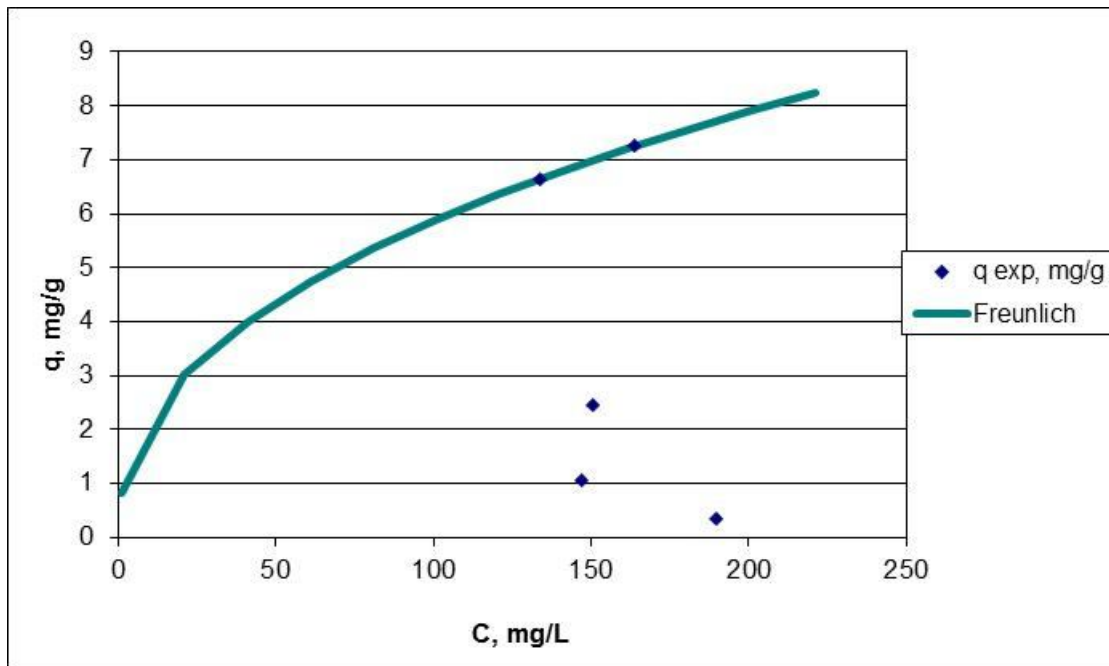
6.1 Adsorptsiooni isoterimid

Tasakaalses adsorptsioonikatses määrati sünteesitud materjali adsorptsiooni isoterimid fenooli suhtes labori tingimustes (temp. 20 °C, 24 h) - Joonis 9 ja Joonis 10.



Joonis 9. Tasakaalne adsorptsioonikatse mudellahusega.

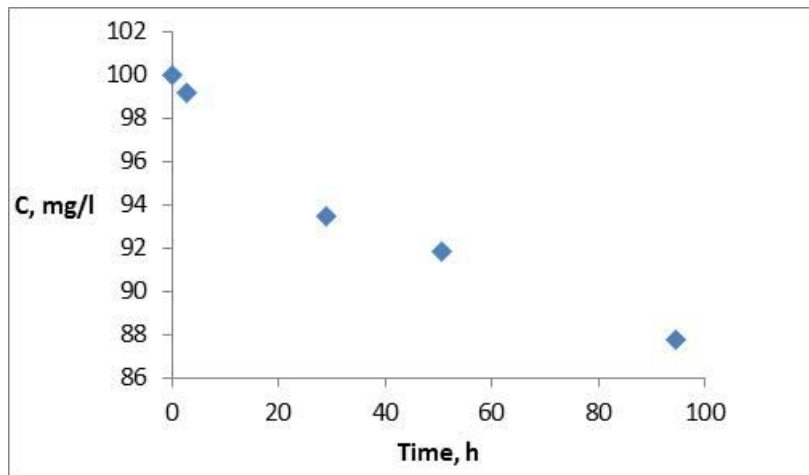
Fenooli sisaldus lahuses määrati spektrofotomeetriselt lainepikkusel 508 nm (Shimadzu UV-VIS-NIR-Spectrophotometer UV-3600Plus). Adsorptsiooni isotermi kirjeldati Freundlich'i võrrandiga $q = k_f c^n$ ja tulemused on esitatud järgmisel joonisel (Joonis 10).



Joonis 10. Fenooli adsorptsiooni isotherm, $k_f=0.429$; $1/n=0.813$

6.2 Adsorptsiooni kineetika

Fenooli adsorptsiooni kineetikat pindaktiivse ainega immutatud granuleeritud tuha (G-CTAB) pinnal uuriti mudellahusega $C_{in} = 100$ mg fenooli/L. Lahuse maht oli 400 mL, Sorbenti kasutati 20 g 400 mL. 1L pudelit loksutati 65 rpm labori temperatuuril (20 °C) 95 tundi ja proovid (5 mL) võeti kindlaksmääratud ajaperioodil (Joonis 11).



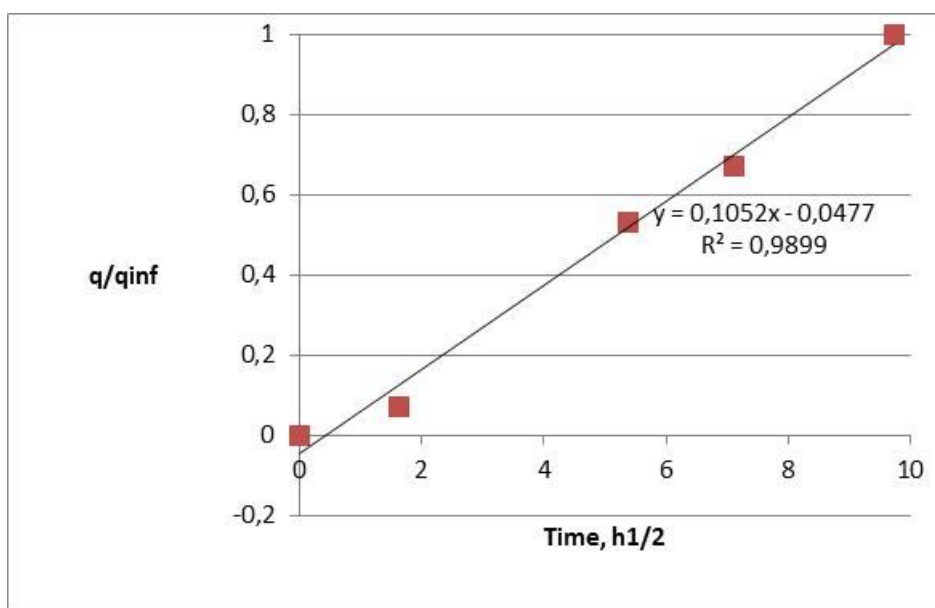
Joonis 11. Fenooli adsorptsiooni kineetika katse pindaktiivse ainega immutatud granuleeritud tuha (G-CTAB) pinnal.

Fenooli difusioon adsorbendi pinnal määrati Crank'i valemiga:

$$\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} = 6 \left(\frac{D_e t}{R^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + B \right]$$

kus \bar{q} ja q_{∞} on keskmised fenooli kontsentratsioonid adsorbendi pinnal igal ajahetkel ja lõpmatuses, D_e difusiooni koefitsient, R osakeste raadius (0.0015 m) ja B katseline koefitsient.

Fenooli difusioon osakeste pinnal arvutati graafiliselt (: \bar{q}/q_{∞} vs ruutjuur ajast annab sirge kaldega $6(D_e/\pi R^2)^{1/2}$ - Joonis 12.



Joonis 12. Fenooli difusioonikoefitsiendi graafiline arvutus $D_e = 2.99 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

6.3 Saastunud sadevee adsorptsioon

Selleks, et hinnata sünteesitud adsorbendi sobivust vee puhastamisel, kasutati adsorbenti ka reaalse fenoolidega saastunud sadevee puhastamisel.

Saastunud sadevesi sisaldas nii ühe kui kahealuselisi fenooli. Adsorptsioonikatse viidi läbi 1 L pudelis, loksutis (100 rpm), temperatuuril 8 °C, 48 h. Adsorbendi kontsentratsioon oli 10 g/L. Adsorptsioonikatse tulemused on toodud Tabel 6.

Tabel 6. Sadevee puhastamise tulemused

Näitaja	Ühik	Sadevesi	Puhastatud sadevesi	Puhastusaste, %
Fenool	µg/L	1022.8	700.2	32
1-aluselised fenoolid	µg/L	1069.1	859.7	20
2-aluselised fenoolid	µg/L	257.1	21.8	92
Fenoolindeks	mg/L	1.326	0.88	34
BHT	mgO ₂ /L	90	59	34
KHT	mgO ₂ /L	263	237	10
BHT/KHT	%	34	24	

6.4 Fenoolse heitvee adsorptsioon

Töös kasutati sünteesitud adsorbenti Eesti Energia AS Narva õlitechase fenoolse heitvee puhastamisel. Proovid tarniti metallkonteinerites Eesti Energia AS-I poolt (Joonis 13). Proovid olid väga intensiivse lõhnaga, koosnesid tumedast õlisest faasist ja rohekast vesifaasist.



Joonis 13. Narva õlitööstuse fenoolne heitvesi

Adsorptsioonikatsed fenoolse heitveega viidi läbi jahedas (temp. 7-8 °C), loksutades heitvett 1L pudelites 24 h ca 100 rpm. Katseid ei olnud võimalik läbi viia siseruumides, seoses lõhnahäiringuga (Joonis 14). Adsorbendi kontsentratsioon oli 128 ja 307 g/L. Mõlemas katses hoiti üks alglahuse pudel külmkapis, ühte proovi

loksutati ilma adsorbendita (blank) ja ühte adsorbendiga. Pudelid viidi kohe pärast katse lõppu Terviseameti kesklaborisse, kus määrati fenoolid komponentide kaupa ja BTEX-ühendid. Laboris kasutuses oleva meetoodika järgi ei saanud lahuste KHT-d (COD-cr) määrata.



Joonis 14. Fenoolse heitvee adsorptsioonikatse.

Fenoolse heitvee adsorptsioonikatsete tulemused on esitatud Tabel 7 ja Tabel 8.

Tabel 7. Fenoolse heitvee esimese adsorptsioonikatse tulemused (Cads=128 g/L).

Komponent	Alglahus, mg/L	Adsorbendiga lahus, mg/L	Puhastusaste, %
Kahealuselised fenoolid	<0.005	<0.005	-
3,4-Dimetüülfenool	<0.005	<0.005	-
2,4;2,5-Dimetüülfenool (sum)	<0.005	<0.005	-
Resortsinool	<0.005	<0.005	-
5-Metüülresotsiin	<0.005	<0.005	-
3,5-Dimetüülfenool	<0.005	<0.005	-
Hüdrokinoon	<0.005	<0.005	-
2,6;2,3-Dimetüülfenool (sum)	<0.005	<0.005	-
Pürokatehhool	<0.005	<0.005	-
beeta-Naftool	<0.005	<0.005	-
2,5-Dimetüülresortsiin	<0.005	<0.005	-
Ühealuselised fenoolid	1 791.1	214.2	88
Fenool	566.2	143.5	75
p,m-Kresool (sum)	699.3	48.8	93
o-Kresool	525.6	21.9	96
Benseen	3 867.2	299.4	92
Tolueen	4 073.3	1 224.7	70
Etüülbenseen	1 379.8	636.1	54
Ksüleenide summa	1 882.5	907.2	52

Tabel 8. Fenoolse heitvee II adsorptsioonikatse tulemused (Cads=307 g/L).

Komponent	Alglahus, mg/L	Adsorbendiga lahus, mg/L	Puhastusaste, %
Kahealuselised fenoolid	<0.005	<0.005	-
3,4-Dimetüülfenool	<0.005	<0.005	-
2,4;2,5-Dimetüülfenool (sum)	<0.005	<0.005	-
Resortsinool	<0.005	<0.005	-
5-Metüülresotsiin	<0.005	<0.005	-
3,5-Dimetüülfenool	<0.005	<0.005	-
Hüdrokinoon	<0.005	<0.005	-
2,6;2,3-Dimetüülfenool (sum)	<0.005	<0.005	-
Pürokatehhoon	<0.005	<0.005	-
beeta-Naftool	<0.005	<0.005	-
2,5-Dimetüülresortsiin	<0.005	<0.005	-
Ühealuselised fenoolid	1675.9	699.6	58
Fenool	877.5	421.4	52
p,m-Kresool (sum)	518.0	179.3	65
o-Kresool	280.3	98.9	65
Benseen	19 125.6	1328.1	93
Tolueen	28 856.5	4497.8	84
Etüülbenseen	22 462.9	2 195.2	90
Ksüleenide summa	30 776.78	2 214.7	93

Pärast katset oli adsorbent kaetud õlise kihiga. Graanulid regenereeriti ahjus 600 °C juures (Joonis 15) ja pinnale impregneeriti uuesti pindaktiivne aine.



Joonis 15. Adsorbent pärast katset (vasak) ja regenereerimist (parem)

6. Järeldused ja kokkuvõte

- Põlevkivituhk granuleeriti kasutades keemilist meetodit – Na-alginaadi sadestamist tuha pinnal Ba-alginaadina ja alginaadi lagundamine ahjus 600 °C juures.
- Na-alginaadi toormaterjaliks sobib Eesti rannikuvees leiduv põisadru (*Fucus vesiculosus*).
- Tulemuseks on kerakujulised graanulid.
- Graanulite mehaaniliste omaduste parandamiseks tuleb algtuhale lisada vähemalt 10 massi% savi.
- Algtuha leovee pH tuleb viia vähemalt 9-ni, vastasel juhul alginaat laguneb juba lahuses.
- Samuti tuleb algtuhast välja pesta vees lahustuvad tahked osakesed.
- Impregneerides graanulite pinnale sobiva pindaktiivse aine on võimalik puhastada erinevaid orgaanilisi saasteaineid.
- Sünteesitud adsorbent on efektiivne nii fenoolide kui BTEX-ühendite suhtes.
- Adsorbenti on võimalik pärast kasutamist regenereerida ja uuesti kasutada.