



Narva õlithase fenoolse heitvee puhastamine granuleeritud
põlevkivituhaga
- protsessi väljatöötamine

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	10
5.4 Adsorbendi mineraloogiline koostis	10
6. Adsorptsioonikatsed.....	11
6.1 Adsorptsiooni isotermid.....	11
6.2 Adsorptsiooni kineetika	13
6.3 Fenoolse heitvee adsorptsioon	14
6. Läbilöögikõvera arvutus	19
7. Protsessi väljatöötamine.....	22
7.1 Graanulite valmistamise protsess ja omahinna arvutus	22
7.3 Adsorbtsiooniprotsess	23
8. Järeldused ja kokkuvõte	25

1. Eessõna

Sihtasutuse Keskkonnainvesteeringute Keskus (KIK) ja Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi (KBFI) vahel sõlmiti 10.01.2017 leping projekti “ Narva õlitehase fenoolse heitvee puhastamine granuleeritud põlevkivituhaga - protsessi väljatöötamine” täitmiseks.

Käesoleva projekti eesmärk on töötada välja Narva õlitehase fenoolse heitvee puhastusprotsess, kasutades selleks Narva elektrijaamade tuhka. Selleks granuleeritakse keevkihtkatelde elektrifiltrite põlevkivituhk, sünteesitakse sellest adsorbent ja hinnatakse sünteesitud materjali adsorptsioonivõimet fenoolide suhtes ja optimeeritakse protsess

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

2. Tähtsamad järeldused

- Kevvkihtkatlatuhast sünteesitud adsorbent on võimeline eemaldama õlitehase heitveest nii fenooli kui BTEX-ühendeid;
- Adsorbendi
- Sünteesitud adsorbenti on võimalik regenereerida ja uuesti kasutada.

3. Sissejuhatus

Aastas tekib Narva elektrijaamade keevkihtkatelde tuhka ca 1 miljon tonni. Tulevikus, seoses tolmpõletuskatelde väljavahetamisega kasvab see hulk veelgi. Seniajani ladestatakse enamus 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 Materjaluurigute teaduskeskuses.

Algtuha radioaktiivsus määrati Keskkonnaameti Kiirgusosakonnas.

Vee keemilised analüüsid viidi läbi Terviseameti kesklaboris.

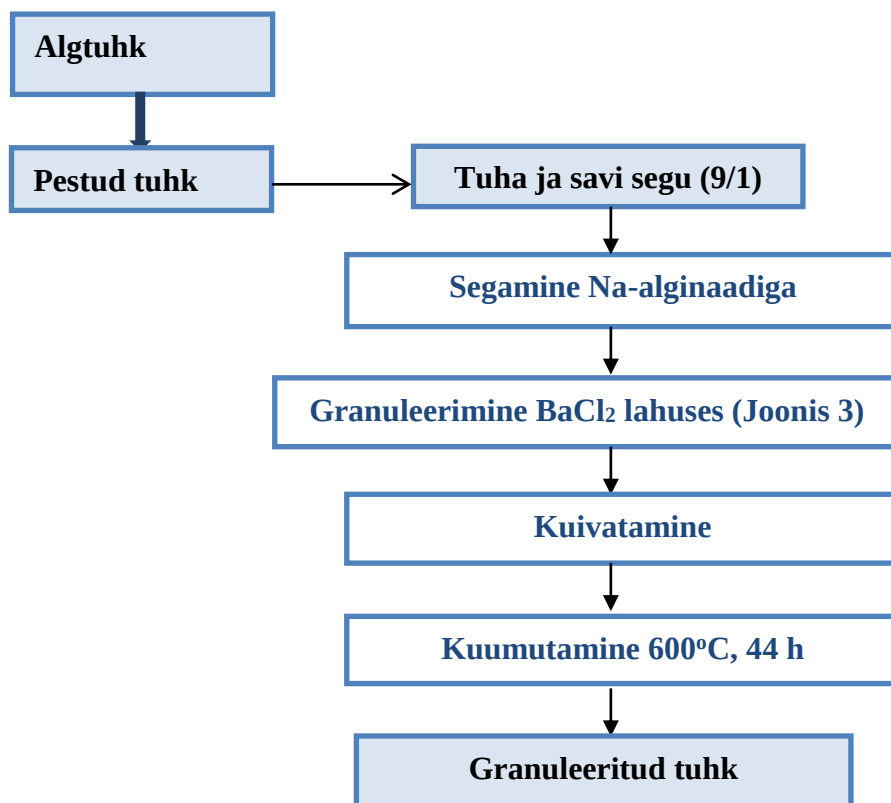
4.1 Tuha keemilise granuleerimise väljatöötamine

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 algtuhka destilleeritud 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).



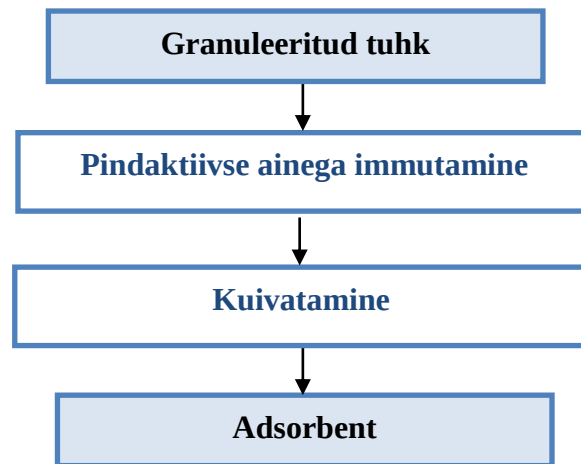
Joonis 2. Tuha granuleerimise põhimõtteline skeem



Joonis 3. BaCl₂ lahuses tahkestunud tuha graanulid.

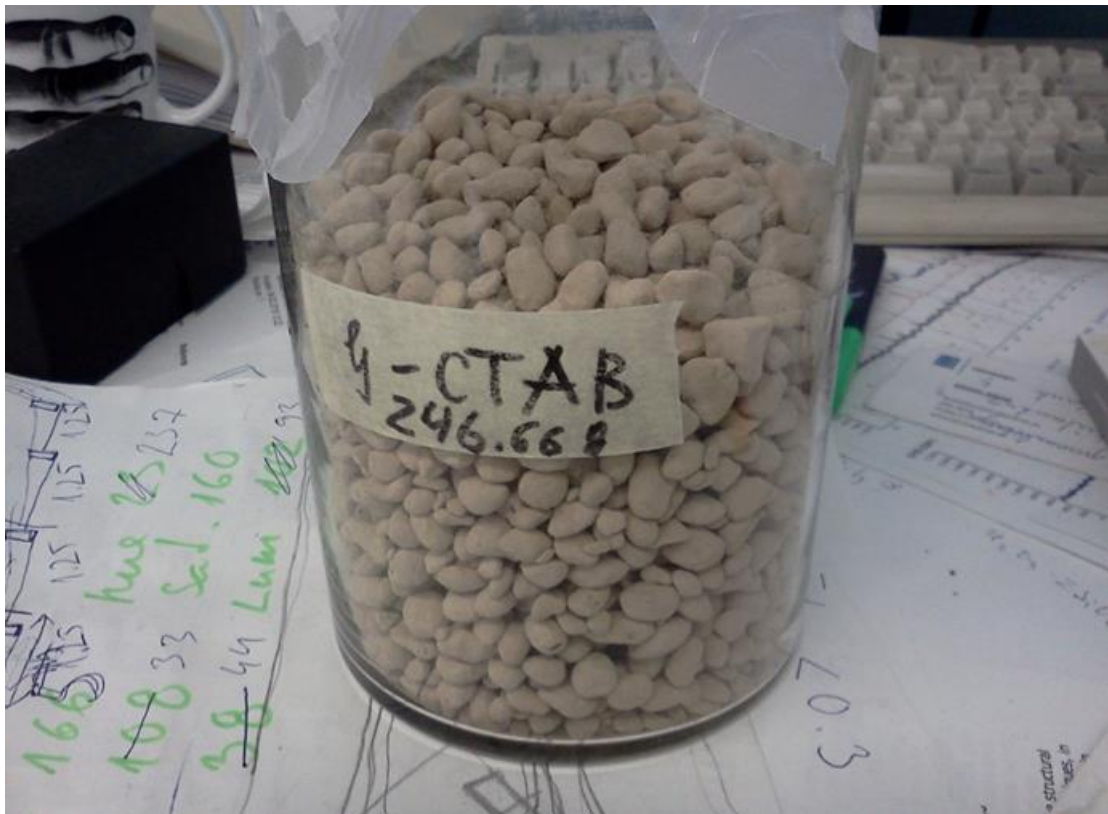
4.2 Adsorbendi süntees

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).

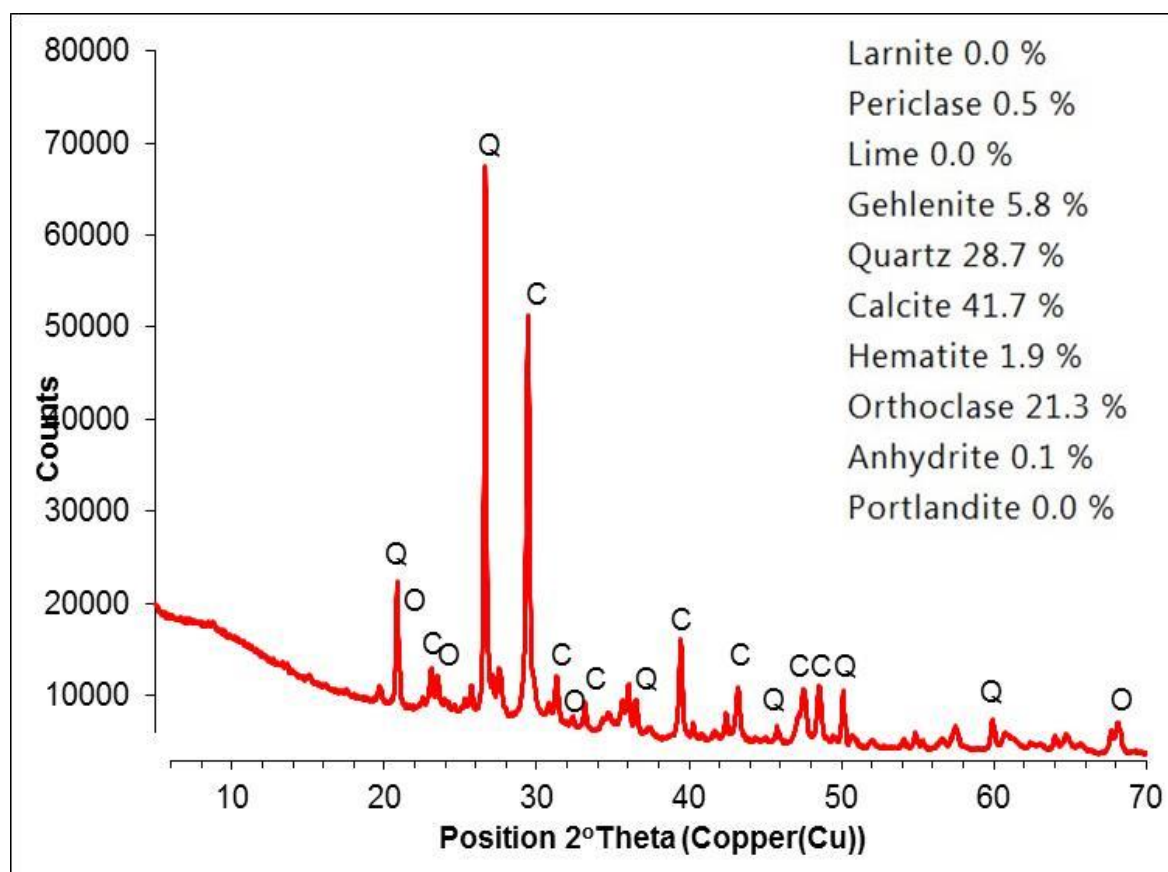


Joonis 5. Pindaktiivse ainega töödeldud ja kuivatatud adsorbent

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 anhidriidi 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.

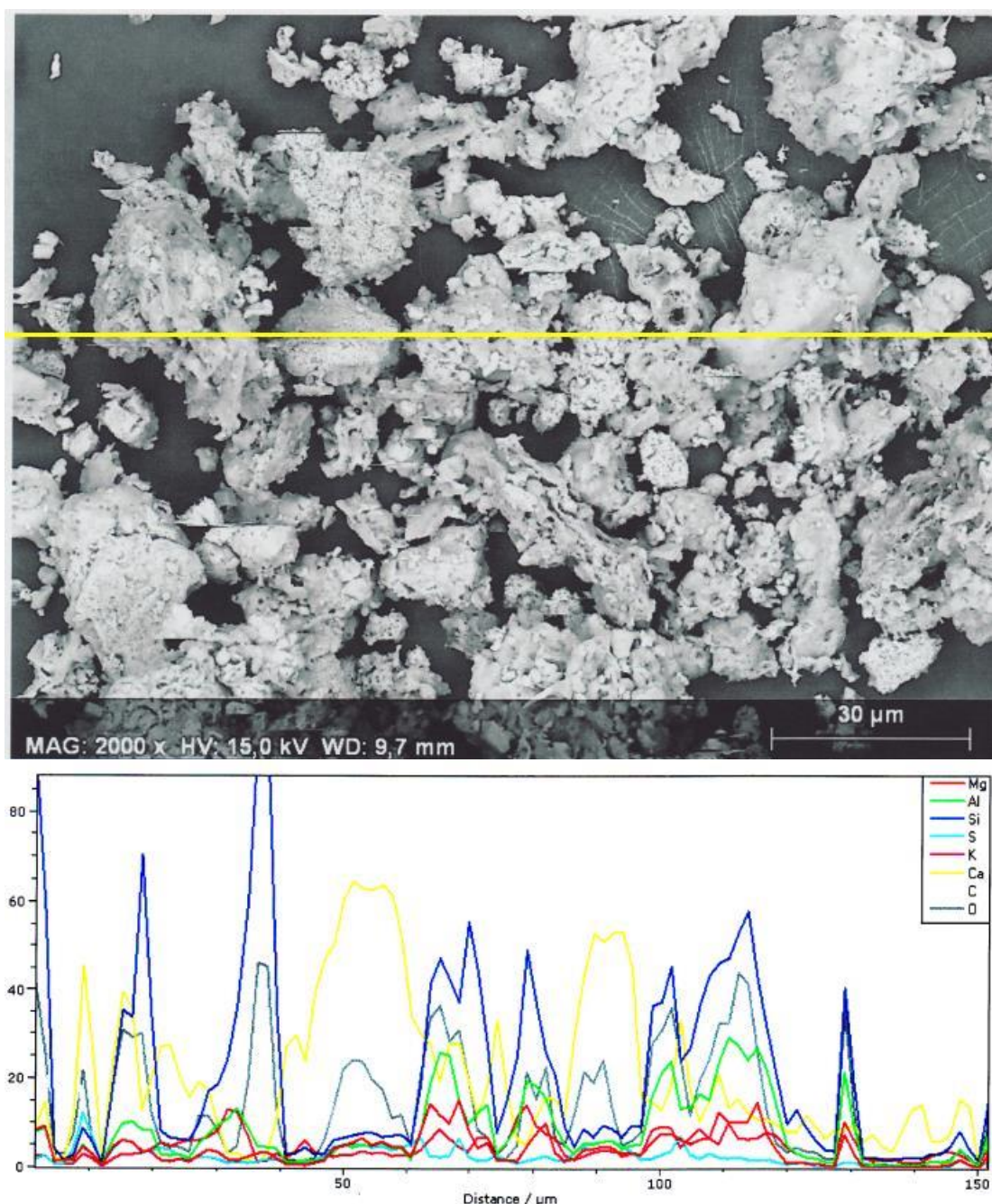
Tabel 3. Jälgelementide sisaldus algtuhas

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 arvutatud järgmise valemi järgi¹

$$I = \frac{C_{Ra\ 226}}{300} + \frac{C_{Th\ 232}}{200} + \frac{C_{K\ 40}}{3000}$$

kus $C_{Ra\ 226}$, $C_{Th\ 232}$ ja $C_{K\ 40}$ 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	0.68

Aktiivsusindeksi järgi on algtuhk ohutu algmaterjal sorbendi valmistamiseks.

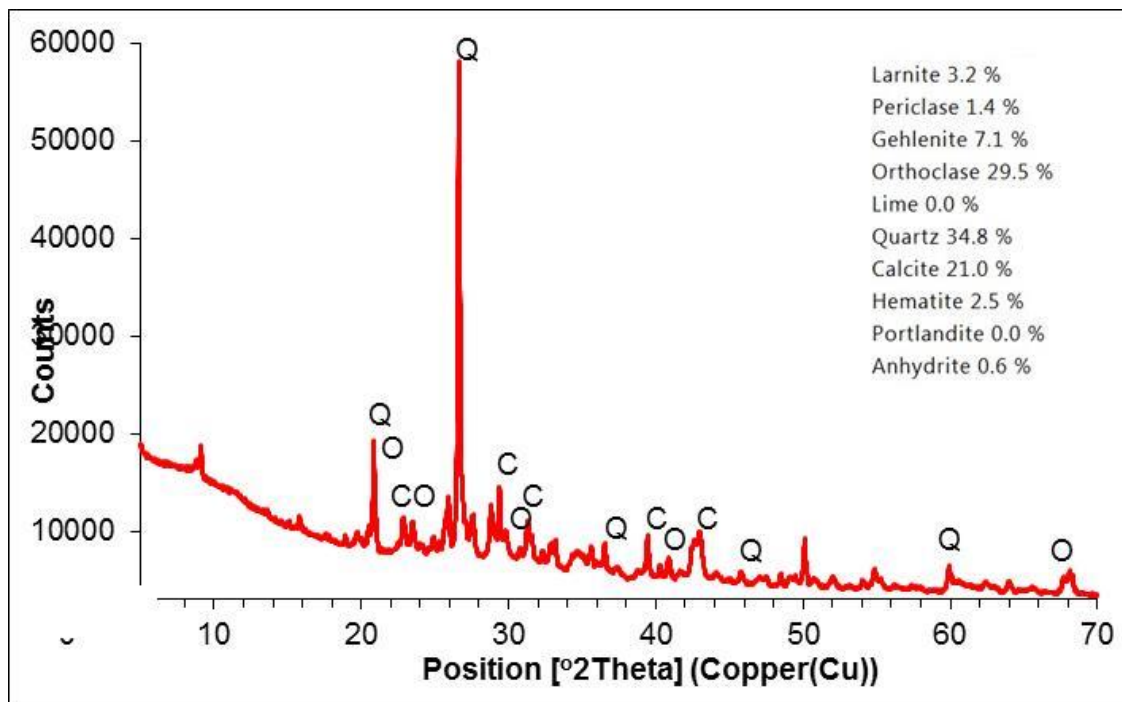
5.4 Adsorbendi mineraloogiline koostis

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 mudellahusega.

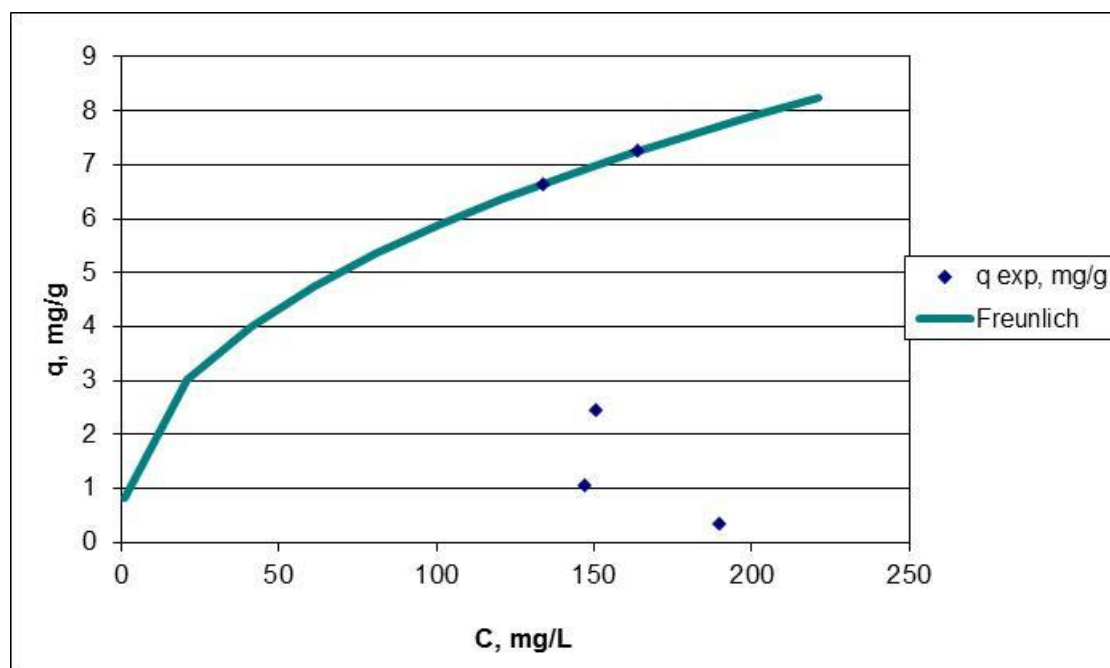
6.1 Adsorptsiooni isoterimid

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



Joonis 9. Tasakaalne adsorptsioonikatse mudellahusega.

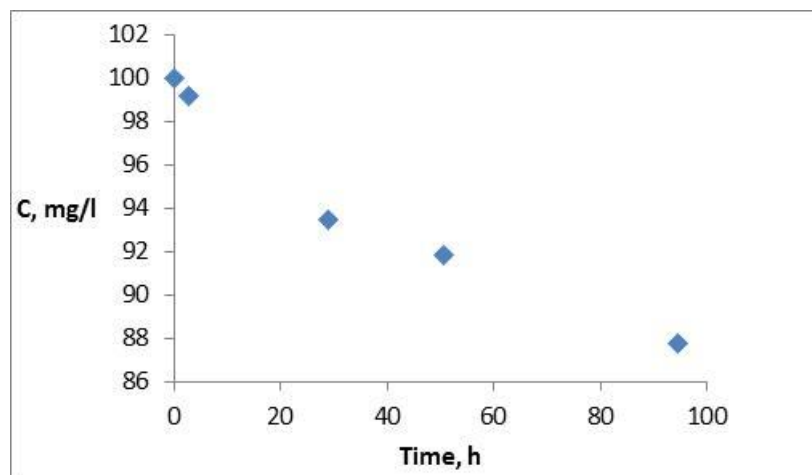
Fenooli sisaldus lahuses määrati spektrofotomeetriliselt lainepikkusel 508 nm (Shimadzu UV-VIS-NIR-Spectrophotometer UV-3600Plus). Adsorptsiooni isotermi kirjeldati Freundlichi võrrandiga $q = k_f c^n$ ja tulemused on esitatud järgmisel joonisel (Joonis 10).



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).



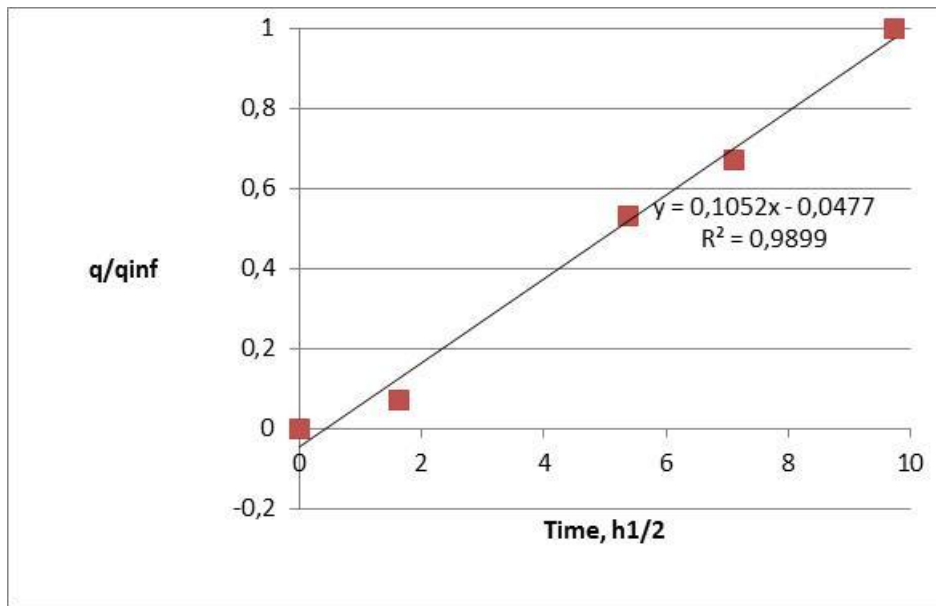
Joonis 11. Fenooli adsorptsiooni kineetika katse pindaktiivse ainega immutatud granuleeritud tuha (G-CTAB) pinnal.

Fenooli diffusioon 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 diffusiooni koefitsient, R osakeste raadius (0.0015 m) ja B katseline koefitsient.

Fenooli diffusioon osakeste pinnal arvutati graafiliselt (: $\bar{q}/q_{\infty}$ 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 Fenoolse heitvee adsorptsioon

Töös kasutati sünteesitud adsorbenti Eesti Energia AS Narva õlitehase fenoolse heitvee puhastamisel. Proovid tarniti metallkontainerites 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 meetodika järgi ei saanud lahuste KHT-d (COD-cr) määrata.



Joonis 14. Fenoolse heitvee adsorptsioonikatse.

Fenoolse heitvee adsorptsioonikatsete tulemused on esitatud Tabel 6 ja Tabel 7.

Tabel 6. Fenoolse heitvee esimese adsorptsioonikiatse 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	-
Hüdokinoon	<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 7. Fenoolse heitvee II adsorptsioonikatse tulemused (C_{ads}=307 g/L).

Komponent	Alglahtus, mg/L	Adsorbendiga lahtus, 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	-
Hüdokinoon	<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. Läbilöögikõvera arvutus

Adsorberi dimensioneerimiseks kasutatakse läbilöögi kõverat ehk väljuva vee kontsentratsiooni. Narva linna ühisveevärgi ja -kanalisatsiooni kasutamise eeskirja järgi on ühiskanalisatsiooni juhitava kliendi reovees ja/või sademevees sisalduvate 1-aluseliste fenoolide lubatud väärtuseks 2.5 mg/L^2 . Ehk fenoolne heitvesi tuleb puhastada sellise tasemeni.

Heitvee puhastamiseks kasutatakse tavaliselt kahte adsorberit, kus üks töötab ja teist regenereeritakse (. See tagab pideva veepuhastusprotsessi.



Joonis 15. Veepuhastuse adsorbeerid³

² Narva Linnavolikogu määrus nr 30 (Vastu võetud 03.08.2006) Ühisveevärgi ja -kanalisatsiooni kasutamise eeskiri. RT IV, 22.05.2013, 23

³ <http://www.sulfidecontrol.com.au/about.html>

Selleks, et dimensioneerida adsorberit on vaja teada protsessi parameetreid. Kliendi teatel tekib Narva Õlitehases ca 16 m³/h fenoolset heitvett päevas, fenoolide sisaldusega kuni 1 791.1 g/m³.

Läbilöögikõvera arvutuseks kasutati käesolevas töös Rice meetodit⁴. Vajalikud sisendid on adoptiooni isotermi koefitsient, fenooli difusioon adsorbendi pinnal ja vedelikus, veefaasi viskoossus ja tihedus, vedeliku kiirust adsorbendiosakeste vahel, kolonni kõrgus ja vaba ruumi osakaal adsorberi kihis (Tabel 8). Modelleerimisel muudeti kolonni kõrgust nii, et saavutatakse väljuva vee fenoolide sisaldus 2.5 mg/L 12 h jooksul arvestusega, et vedeliku voolukiirus on 384 m³/d.

Tabel 8. Läbilöögikõvera modelleerimise sisendfaili andmed

Parameeter	Ühik	Väärtus
Poorsus	-	0.4064
Vedeliku viskoossus	Pa x s	9.47x10 ⁻⁴
Lineaarne isotermi konstant	kg m ³ tahke/kg m ³ vesi	35
Diffusioon adsorbendil	m ² /s	2.99x10 ⁻¹³
Diffusioon vedelikus	m ² /s	9.1x10 ⁻⁸
Vedeliku kiirus (kolonni läbimõõt 2 m)	m/s	1,3x10 ⁻³
Algkontsentratsioon	kg/m ³	1.79
Tahke aine tihedus	kg/m ³	813
Osakeste keskmine läbimõõt	m	1.0x10 ⁻²
Kolonni pikkus	m	hinnatav

Modelleerimisel selgus, et mõistliku suurusega adsorberiga ei ole võimalik fenoolset heitvett antud tingimustel puhastada. Nt. 20 m pikkuse ja 2 m diameetriga adsorberist hakkab heitvesi läbi tulema (ca 44 tunni jooksul) fenoolide sisaldusega kohe 50% algsisaldusest. Isegi kui panna kõrvuti mitu adsorberit ei suuda adsorbent sellise fenoolide sisaldusega ja vooluhulgaga hakkama saada ja läbilöögikõver algab algsisaldusest 40% (670 mg/L) ehk fenoolne heitvesi tuleb adsorberist läbi. Heitvee juhtimiseks veepuhastusjaama peab selle sisaldus olema väiksem kui 2.5 mg/L⁵.

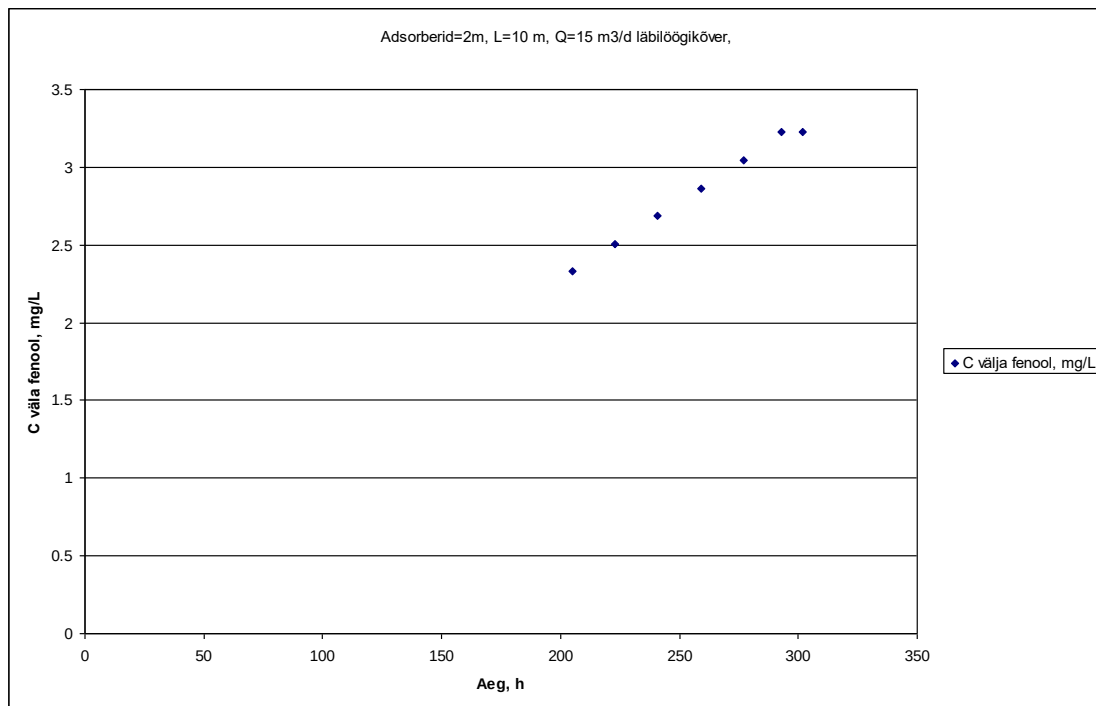
Käesolevaga näidatakse teoreetiliselt, kuidas on võimalik saavutada normidele vastav heitvesi.

- Selleks tuleb tekkiv fenoolne heitvesi jaotada 25 adsorberi vahel.
- Pideva puhastamise jaoks on vaja lisaks paigaldada 25 adsorberit, mida regenereeritakse samal ajal kui teised töötavad,
- Iga adsorberi läbimõõt on 2 m ja pikkus 10 m.
- Ühte adsorberisse läheb 25,5 tonni adsorbenti ehk süsteemi peale kokku 1276 tonni.

⁴ Rice, R. G. Approximate solutions for batch, packed bed tube, and radial flow adsorbers – comparison with experiments. *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1982, 83.

⁵ Narva Linnavolikogu määrus nr 30 (Vastu võetud 03.08.2006) Ühisveevärgi ja -kanalisatsiooni kasutamise eeskiri. RT IV, 22.05.2013, 23

- Fenoolne heitvesi hakkab adsorberist läbi tulema ca 200 tunni pärast algsisaldusega 2,33 mg/L (Joonis 15).
- Efektiivne tööaeg on 18 h, siis tõuseb välja vee fenoolide sisaldus üle 2.5 mg/L, pärast seda tuleb adsorber regenereerida.
-



Joonis 15. Adsorberi (d=2 m, L=10 m) läbilöögikõver juhul kui fenoolset heitvett (c=1790 mg/L) juhitakse adsorberisse 15 m³/d.

7. Protsessi väljatöötamine

7.1 Graanulite valmistamise protsess ja omahinna arvutus

Graanulite valmistamise protsess on lihtsasti ühendatav tuhaärastussüsteemiga.

Na-alginaadiga toodetud meliorandi tööstusliku valmistamise hind, EUR/t ligikaudne. Tootmisvõmsus 100 000 t graanuleid/a
Tuhka kasutus 62500 t/a

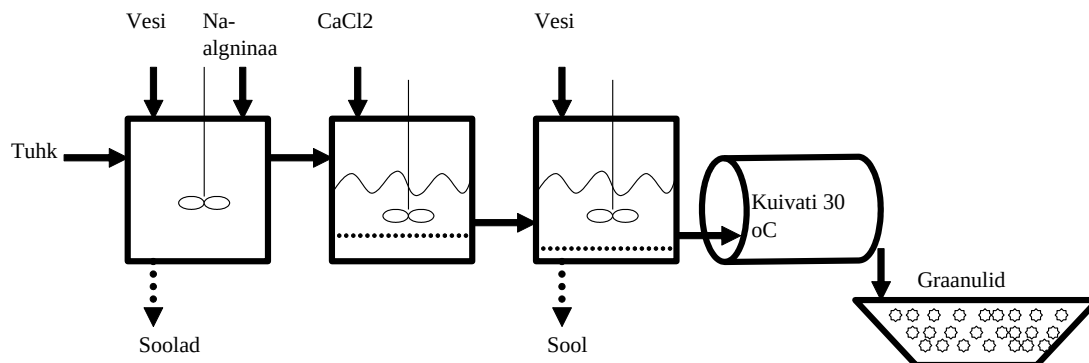
	1 t graanulite valmistamiseks hulk	1 t valmistamiseks, EUR
Tuhka	0.625 t	
Na-alginaat 1)	0.4 t	80
CaCl ₂ 2)	0.022 t	2.2
H ₂ O pöördosmoos	14 m ³	7
Amort. ca	1 t	0.1
Elekter	20 kw h t	0.2
Tööjõud	1 t	0.48
Kokku	EUR/t	89.98
Ettenägematud kulud 10 %		9.00
KOKKU EUR/t hinnanguliselt		98.98 EUR

Pildlikult ühe tonni graanulite valmistamine

625 kg tuhka
7 m³ vett
600 kg pestud tuhka
2 m³ vett
400 kg Na alginaati
pumpamine 5 kWh
2 m³
2 m³
2 m³ tuhasuspensiooni
22 kg CaCl₂
5 m³ pesuvett
sõelumine
kuivatamine 15 kWh
1 tonn graanuleid
NaCl sool kasutusse jäätörjes nt.

Tehas 100 000 EUR
10 aastane toodang 1 000 000 ton

- https://www.alibaba.com/product-detail/cmc-technical-grade-sodium-carboxyl-methyl_1164795318.html
- https://www.alibaba.com/product-detail/Technical-Grade-Calcium-Chloride-74-flake_60404033697.html
- http://www.water-wastewater.com/pages/ro_desc.html

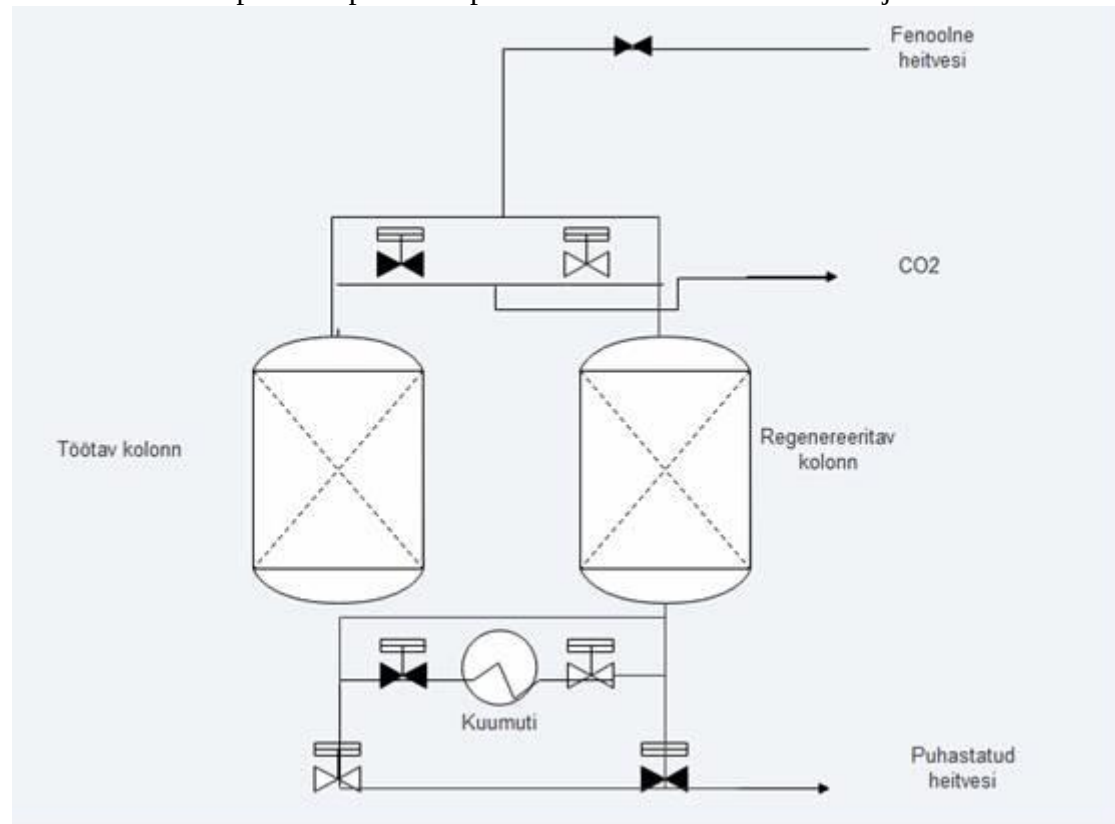


Joonis 16. Graanulite valmistamise protsess

Graanulite valmistamise omahind on ca 100 €/tonn

7.3 Adsorptsiooniprotsess

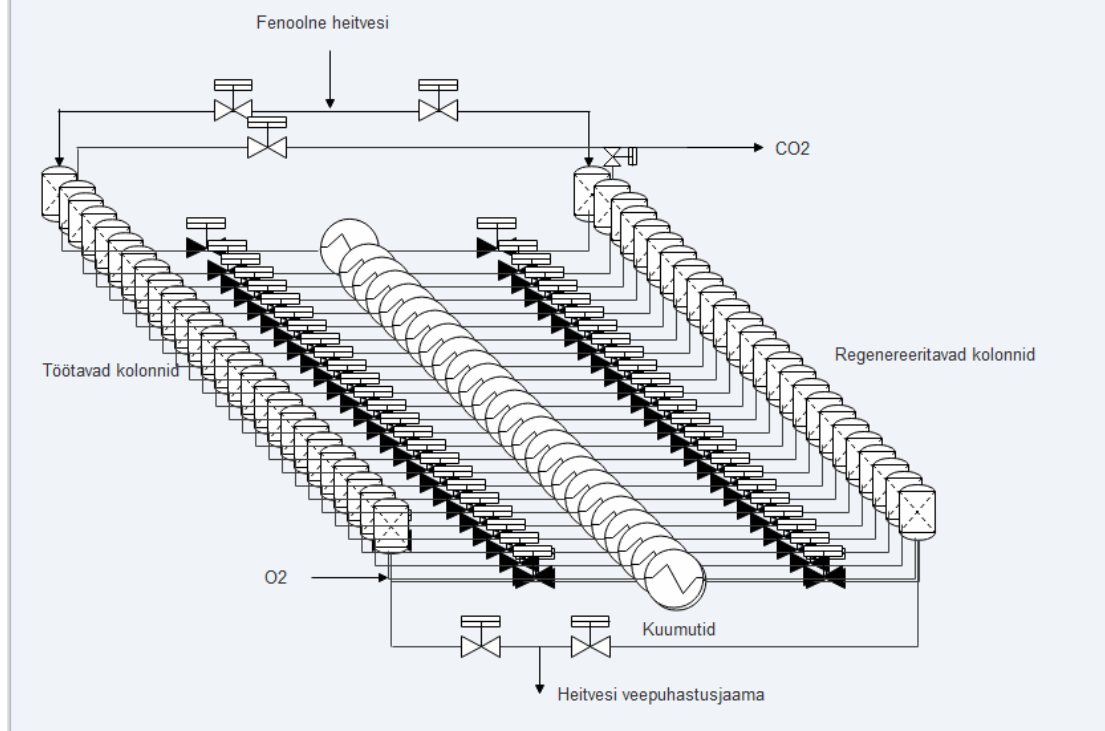
Fenoolse heitvee puhastusprotsessi põhimõtteline skeem on toodud joonisel 17.



Joonis 17. Fenoolse heitvee puhastusprotsess adsorptsiooni meetodil - üks element.

Kolonnide dimensioneerimises peab arvestama läbilöögikõveraga ehk adsorberi efektiivse tööajaga. Modelleerimisel selgus, et süsteemi toimimiseks antud tingimustel on vaja 25 töötavat kolonni ja 25 regenereeritavat kolonni. Adsorberite dimensioniks on $d=2\text{m}$ ja $L=10\text{m}$.

Fenoolse heitvee puhastusprotsess



Joonis 18, Fenoolse heitvee eelpuhastusprotsess

8. Järeldused ja kokkuvõte

- Põlevkivituhk granuleeriti kasutades keemilist meetodit – Na-alginaadi sadestamist tuha pinnal Ba-alginaadina ja alginaadi lagundamine ahjus 600 °C juures.
- 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.
- Fenoolse heitvee koguse (360 m³/d) ja fenoolide sisalduse (1.7 kg/m³) on heitvee efektiivseks eelpuhastamiseks vajalik 50 adsorberiga puhastussüsteem.
- Iga adsorberi mõõdud on - läbimõõt 2 m ja pikkus 10 m.
- Igasse adsorberisse paigutatakse 25.5 t adsorbenti.
- Adsorberite efektiivne tööaeg on 18 h, siis tõuseb väljuva vee fenoolide sisaldus üle 2.5 mg/L, pärast seda tuleb 25 adsorberit regenereerida
- Selleks on soovitatav tõsta adsorberite temperatuuri ca 150 °C ja lisada süsteemi hapnikku - märghapendus.
- Arvestade fenoolse heitvee kogust ja koostist ei ole adsorptsiooniprotsess ilmselt kõige kuluefektiivsem meetod antud heitvee puhastamiseks.