

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Aktiveeritud tuhakomposiitide mehaanilised omadused

Karmen Vits

Juhendaja Peeter Paaver

Tartu 2021

Aktiveeritud tuhakomposiitide mehaanilised omadused

Keevkihttehnoloogial põhinevate katelde kasutamine piirab tekkiva tuha taaskasutamist, muutes tuha tsementeerimis omadusi tavapärasest madalamaks. Siiski näitavad viimased uurimistööd (Paaver et al., 2021), et tuha tsementeerumise omadusi on võimalik mehaaniliselt aktiveerimise kaudu tõsta. See võimaldaks tuha taaskasutamist suuremates kogustes. Käesoleva bakalaureusetöö raames selgitati välja eelnevalt mehaaniliselt aktiveeritud Eesti põlevkivi keevkihttehnoloogia tuha baasil valmistatud katsekehade füüsikalisi ja keemilisi omadusi: paindetugevust, üheteljelist survetugevust, vastupidavust külmumistüklitele, leostumisomadusi ning poorsust.

CERCS kood: T150 – Materjalitehnoloogia, P420 – Petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Märksõnad: CFBC, põlevkivi tuhk, lendtuhk, alternatiivne tsement

Mechanical properties of activated ash composites

The use of the circulating fluidized bed combustion boilers limits the recycling of the oil shale ash by lowering the cementation properties of the ash. However, recent research (Paaver et al., 2021) shows that the cementation properties of ash can be increased through mechanical activation, which allows recycling the ash in large quantities. Within the framework of this bachelor's thesis, the physical and chemical properties of test specimens prepared based on Estonian oil shale fluidized bed technology ash that was previously mechanically activated were determined: flexural strength, uniaxial compressive strength, resistance to freezing cycles, leaching properties and porosity.

CERCS code: T150 – Material technology, P420 – Petrology, mineralogy, geochemistry

Keywords: CFBC, oil shale ash, fly ash, alternative cement

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	4
2. Teoreetiline taust.....	7
2.1 Keevkihttehnoloogia	7
2.2 Keevkiht tuha koostis.....	8
3. Materjal ja metoodika	10
4. Tulemused.....	13
4.1 Survetugevus.....	13
4.2 Paindetugevus	14
4.3 Füüsilised omadused	15
4.4 Külmutus- ja kuumutuskindlus.....	18
4.5 Leostumine.....	19
5. Arutelu	22
6. Kokkuvõte.....	25
7. Mechanical properties of activated ash composites	27
Tänuavaldused	29
Kasutatud kirjandus	30
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	31

1. Sissejuhatus

Põlevkivi kasutatakse Eestis põlevkiviõli, elektri- ja soojusenergia tootmiseks. Hetkel kasutatakse energiasektoris 80% põlevkivist otsepõletusena. Ajalooliselt on põlevkivitööstus olnud üks Eesti suurimaid tööstusharusid, kuid üha rangemaks muutuvate keskkonnapiiirangute ning süsihappegaasi heitme vähendamiskavade tõttu planeeritakse hiljemalt aastaks 2035 loobuda Eestis põlevkivielektri tootmisest ning aastaks 2040 väljub põlevkivi tervikuna Eesti energeetika valdkonnast (Vabariigi Valitsus, 2021). Eestis töötab hetkel viis soojuselektrijaama, kus aktiivselt põletatakse põlevkivi ning toodetakse põlevkiviõli. Põlevkivi kaevandavad Eestis: Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus ja kuni viimase ajani ka Kunda Nordic Tsement. 2019. aastal kaevandatud põlevkivi maht, milleks oli 12,1 miljonit tonni põlevkivi, on väikseim kogus viimase 30 aasta jooksul. Võrdluseks, et alles 2018. aastal toodi maa seest välja ligi 16 miljonit tonni põlevkivi, mis on viimaste kümnendite rekordiliseks mahuks. (Eesti Energia et al., 2018).

Kõrvuti süsihappegaasi emissioonidega on põlevkivi ekstensiivse kasutamise teiseks suureks probleemiks suur tahkete jäätmete hulk. 2018. aastal tekkis põlevkivi põletamise tagajärjel 9,4 miljonit tonni tuhka, millest taaskasutati vaid 1,9% ehk 175 000 tonni tuhka (Eesti Energia et al., 2018). 2019. aastal tekkis 6,5 miljonit tonni põlevkivi lend- ja koldetuhka, mis on märgatavalt väiksem eelmise aasta mahust. (Eesti Energia et al., 2019)

Varem liigitati Euroopa Liidu regulatsioonidest tulenevalt põlevkivi lend- ja koldetuhkasid Eesti jäätmeseaduse kohaselt ohtlikkeks jäätmeteks. Selle põhjus tulenes põlevkivi kõrgest karbonaatsete mineraalide sisaldusest, mistõttu on põlemissaadustes CaO sisaldus väga kõrge. CaO reageerimisel veega moodustub kaltsiumhüdroksiid ehk portlandiit, mille vesilahused on tugevalt leeliselised ning ohtlikud nii keskkonnale kui ka inimorganismile. (Keskkonnaministeerium, 2019)

2019. aastal teostasid Tallinna Tehnikaülikooli ja Tartu Ülikooli teadlased uuringuid, et välja selgitada põlevkivituha ohtlikkus. Uuringu tulemusena leiti, et tuhk ei ole keskkonnaohtlik. Uuringu tulemuste avalikustamisest saati on põlevkivikolde- ja lendtuhk ohtlikke jäätmete nimistust välja jäetud, mis omakorda avab võimalusi tuha efektiivsemaks ja laialdasemaks taaskasutamiseks erinevates valdkondades. (Eesti Energia et al., 2019)

Põlevkivi tuhale on viimaste aastakümnete jooksul otsitud palju erinevaid kasutusvaldkondi. 2016. aastal leiti EC LIFE+ programmi pilootprojekti OSAMAT raames, et üks sobiv kasutusviis on kasutada põlevkivituhka teedehituses pehme pinnase mass-stabiliseerimiseks ning maanteede ja raudteede vundamentide ehitamiseks. (OSMAT, 2016)

Aastal 2014 uuriti põlevkivituha võimalikku kasutust lämmastiku- ja fosfori veest ärastamisel (Keskkonnainvesteeringute keskus, 2014) ning nüüd, aastal 2020, on hakatud tuhka kasutama ka plastitööstuses täitematerjalina (Sarv, 2020). Lisaks eelmainitule kasutatakse tuhka veel ka ehitusmaterjalide tootmisel, põllumajanduses happeliste muldade neutraliseerimiseks, sadamates sadama laiendamiseks ning saastatud pinnase mass-stabiliseerimiseks ning erinevates ökoloogilistes projektides tekkiva CO₂ ja väävli sidujana. (Kuusik et al., 2017)

Olenemata laialdasest uurimistööst, ei ole senini põlevkivituhale leitud kasutusvaldkonda, mis võimaldaks suurtes mahtudes materjali taaskasutust.

Põlevkivituha mineraloogiline koostis sõltub põletamistehnoloogiast, tuhkaades esinevad erinevused tulenevad just põletustemperatuuridest. Kuni 2004. aastani rakendasid Eesti elektrijaamad veel tolmpõletustehnoloogiat, kuid nüüd asendab seda kõrgtemperatuurset (põletustemperatuurid 1200-1300 °C) tehnoloogiat tsirkuleeriv keevkihttehnoloogia. Viimases on põletustemperatuurid ainult 750-850 °C ning protsess on keskkonnasäästlikum vähendades põletamisel tekkivaid õhu-ja väävli emissioone, suurendades katelde kasutegureid, aga muutes ka tuha keemilist ja mineraloogilist koostist. (Keskkonnaministeerium, 2019)

Uute keevkihttehnoloogial põhinevate katelde kasutusele võtmine piirab paraku tuha kasutusvaldkondi, sest põlevkivi põletatakse võrreldes tolmpõletuskateldega tunduvalt madalamal temperatuuril, mis pärsib reaktiivsete kaltsium-silikaatsete mineraalide teket ning sealt pärineva tuha tsementeerimis omadused on tavapärasest madalamad.

Siiski, viimased uurimistööd (Paaver et al., 2021) näitavad, et tuha tsementeerimis omadusi on võimalik mehaanilise aktiveerimise kaudu tõsta kuni suurusjärgu võrra, mis avab potentsiaalsed uued kasutusvõimalused tsemenditööstuses, teedehituses jne.

Käesoleva töö raames uuritakse eelnevalt mehhaaniliselt aktiveeritud Eesti põlevkivi keevkihttehnoloogia tuha baasil valmistatud katsekehade füüsikalisi ja keemilisi omadusi: paindetugevust, üheteljelist survetugevust, vastupidavust külmumistüklitele, leostumisomadusi ning poorsust.

Uurimistöö tulemused võimaldavad hinnata põlevkivi tuhas valmistatud nn roheliste tsementide kasutusvõimalusi erinevate ehitusmaterjalidena, millede kasutusele võtmine võiks potentsiaalselt vähendada tsemenditööstuse CO₂ heitmeid ning suurendada põlevkivitööstuse jäätmete taaskasutavust.

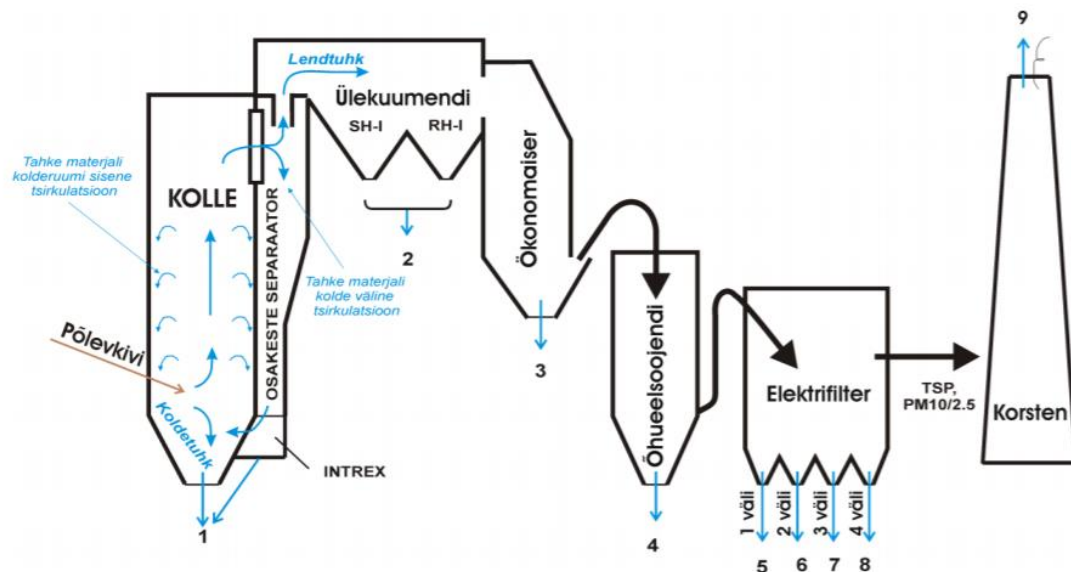
2. Teoreetiline taust

2.1 Keeskihttehnoloogia

Eestis on kasutatud põlevkivi põletamiseks kahte erinevat põletamistehnoloogiat – vananenud tolmpõletustehnoloogia ja uuem keevkihtpõletuse tehnoloogia. Antud töös keskendutakse ainult keevkihttehnoloogiale. Keeskihttehnoloogia korral on tegemist otsepõletustehnoloogia, milles kuni 25 mm tükisuurustega peenpõlevkivi põletatakse koldes tsirkuleerides 750-850 °C juures. Põlevkivi orgaanilise ainese, kerogeeni, põlemine jaguneb kaheks etapiks, esmalt põletatakse kiirelt lenduv materjal ja siis sellest tekkinud koks. Põlevkivi põletamise tagajärjel sadestub tekkinud tuhk katla põhja, seda nimetatakse koldetuhaks. Gaasivoogudega edasi kandunud lendtuhk sadestub ülekuumendis, ökonomaiseris ja õhueleelsoojendi pöördkambris ning elektrifiltris (Joonis 1). Lendtuhk moodustab 70% kogu tuhavoo massist. (Keskkonnaministeerium, 2019)

Põletamise järel eemaldatakse tekkinud koldetuhk kolde põhjast. Suurem osa lendtuhast eemaldatakse elektrifiltritest (Joonis 1). Elektrifiltrit kasutatakse gaasivoost tuhaosakeste eraldamiseks andes neile elektrilaengu. Selle meetodi abil saab kinni püüda väiksemaid kuni 1 µm suuruseid tuhaosakesi ning seejärel need süsteemist eemaldada. Osa lendtuhast eemaldatakse veel ka ülekuumendist, ökonomaiserist ning õhueleelsoojendist. (Keskkonnaministeerium, 2019)

Tuhk eemaldatakse koldest ja filtritest kasutades kas kuivtuha- või märgtuhaärastus meetodit. Eestis on peamiselt kasutusel märgtuhaärastus, mis võrreldes kuivtuhaärastusega vähendab tuha taaskasutusvõimalusi kuna märgtuhaärastuse tulemusena muutub tuha mineraloogiline- ja keemiline koostis. Joonisel 1 on toodud välja keevkihttehnoloogia tööpõhimõtte ning lend- ja koldetuha teke. (Keskkonnaministeerium, 2019)



Joonis 1. MWel plokk koos 2x FW CFBC (ENEFIT ENERGIATOOTMINE AS, EEJ ja BEJ)
(Keskkonnaministeerium, 2019)

2.2 Keevkiht tuha koostis

Keevkiht tuha koostist iseloomustab madal CaO sisaldus, mis on põhjustatud madalast põlemistemperatuurist, mille juures ei toimu täielik põlevkivis leiduvate karbonaatsete mineraalide (kaltsiit ja dolomiit) lagunemine. Kaltsiit hakkab lagunema temperatuuril 895 °C ja dolomiit temperatuuril 750 °C. Antud tehnoloogia puhul põletatakse peenpõlevkivi temperatuuril 750-850 °C juures ning sõltuvalt põletamistehnoloogiast on tekkivate tuhaosakeste kuju ja suurus erinev. Keevkihttehnoloogial tekkivate tuhaosakeste kuju on korrapäratu, poorne ning pinnalt konarlik. Tuhaosakeste suurus varieerub vahemikus 0,045 mm kuni 10 mm. (Keskkonnaministeerium, 2019)

Tuhkade keemiline koostis sõltub põlevkivi orgaanilisest ja mineraloogilisest koostisest. Keevkihttehnoloogia tuhkade keemilises koostises sisaldub 26-50% Ca, 4-5% Mg, 25-34% ränioksiidi, 2-11% Al, 4% Fe ja 0,5% Ti. Kaltsiumi sisaldus tuhas väheneb koldetuhast kuni elektrifiltris kinni püütud tuhaosakesteni. Tuhas esineb kaltsium kaltsiidina, vaba CaO ja sekundaarsete Ca-silikaatide koostistes. Magneesium esineb tuhas vaba MgO ja Ca-Mg silikaatidena. Mg sisaldus tuhas on varieeruv, see sõltub looduslikust dolomiidi sisaldusest põlevkivis. Räni esineb tuhas kvartsi ja teiste primaarsete silikaatidena, aga ka reaktiivsete

sekundaarsete Ca(Mg)-silikaatide ja amorfse klaasina. Si sisaldused koldetuhas (< 20%) on tavaliselt madalamad. Alumiiniumi sisaldus kasvab tuha fraktsioonide vähenemise suunas. Fe esineb tuhas kas hematiidi või Ca-Al-ferriidina. Raua sisaldus tuhas on stabiilne ning selle kontsentratsioon suureneb koldetuhkade 3%-lisest sisaldusest kuni elektrifiltri 5%-le. Titaani sisaldus on üldiselt stabiilne, seda leidub tuhas kas Fe-oksiidi või vilguliste mineraalide struktuuri koostises või Ti-oksiidina (<0,2%). Raskmetallide (sh Hg, Ni, Zn, Cu, Ba, U, Th) sisaldused tuhas on madalad ning üldjuhul ei ületa seatud normaalpiire. Kõige kõrgemaid raskmetallide sisaldusi leidub elektrifiltrites. Üldine trend näitab, et raskmetallide sisaldus suureneb mida väiksemaks läheb tuhaosakeste fraktsioon. (Keskkonnaministeerium, 2019)

Eesti põlevkivi mineraloogilise koostise moodustavad põhiliselt kvarts, päevakivi, savimineraalid ning karbonaatmineraalid. Põlevkivituhkade mineraloogiline koostis sõltub põlevkivi põletamisetehnoloogiast. Keevkiht tuha mineraloogilist koostist iseloomustab kõrge (8-18%) vaba CaO (lubi) sisaldus koldetuhas. Vaba CaO sisaldus sõltub põlevkivi kütteväärtusest, mida suurem on kütteväärtus, seda väiksem on lubja sisaldus tuhas. Keevkiht kateldes põletamise tagajärjel laguneb dolomiit täielikult, kuid kaltsiit ja savimineraalid lagunevad ainult osaliselt. Osaline lagunemine on põhjustatud madalast põletamise temperatuurist. Sellest tulenevalt on terrigeensete mineraalide hulk keevkiht tuhas suurem võrreldes tolmpõletus meetodiga. Keevkihttehnoloogia iseärasuseks on kõrgem sulfaatide sisaldus anhüdriidi (CaSO_4) näol. See tuleneb tõhusast gaasilise SO_4 sidumisest, kus vaba CaO seotakse Ca-silikaatfaasidega. (Keskkonnaministeerium, 2019)

3. Materjal ja metoodika

Katsetel kasutatav keevkiht tuhk pärineb Eesti Energia Balti elektrijaama kaheksanda ploki katlast. Antud tuha füüsikalisi omadusi ja keemilist ning mineraalset koostist on varem analüüsitud Neudorf (2020) ja Paaver et al. (2021) poolt.

Varasemad uurimistööd (Paaver et al., 2021) näitavad, et keevkiht tuhad ei oma töötlemata kujul märkimisväärset reaktiivsust ning segades veega jäävad survetugevused peale 7 päevast tardumist <10 MPa. Samas tõstab survetugevust oluliselt tuha aktiveerimine jahvatamisel (Paaver et al., 2021). Käesolevas töös kasutati mehhaaniliselt aktiveeritud tuhka ning enne katsekehade valmistamist jahvatati tuhk 20 mm läbimõõduga metallkuulidega 500 ml jahvatusanumas (RETCH PM100) 4 minuti jooksul kiirusel 500 pööret minutis.

Jahvatatud tuhk segati kausides kokku liivaga vahekordades 0%, 25%, 50%, 75% ning iga 100 grammi tuha kohta lisati segule 40 g vett. Katses kasutati 50-50 segu 0mm-0.8mm ja 0.63mm-2mm sõelutud ehitusliivadest. Tuhamaterjalist tehtud katsekehade paralleelselt valmistati võrdluseks kehad harilikust CEM-I 42.5R standardiga portlantsemendist, mille puhul kasutati tootjapoolset soovituslikku veekogust. Kolmes korduses valmistatud segud valati suurusega 3x3x3cm vormidesse survetugevuse katsete ja 16x4x4cm vormidesse paindetugevuse katsete jaoks ning asetati üheks minutiks vibreerivale plaadile, et saavutada täielik ilma õhumullideta täidetud vorm. Katsekehad kuivasid 7 ja 28 päevase perioodi jooksul toatemperatuuri juures, satureeritud õhuniiskuse juures kinnises kastis.

Katsekehade määrati üheteljeline surve- ja paindetugevus, poorsus, vastupidavus külmumis- ja kuumatsükklitele ning leostumine. Kõik mehaaniliste omaduste katsed viidi läbi Tartu Ülikooli geoloogiaosakonna sedimentoloogialaboris.

Survetugevuse kui ka paindetugevuse hindamiseks kasutati Matest 250kN servopluss automaatset survepressi. Survetugevuse mõõtmiseks rakendati katsekehale pidevat $20 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ suurusega koormust kuni keha purunemiseni.

Vastupidavust külmumistsükklitele määrati 12 külmumistsükli alusel. Algselt asetati katsekeha -18 °C külmutuskappi ning lasti sellel 12 tundi külmuda. Peale katsekeha külmutamist asetati katsekehad 12 tunniks 20 °C õhutemperatuuriga ruumi sulama. Külmumis-sulamistsükli korraldus järgest 12 korda ning määrati katsekehade survetugevus ülalkirjeldatud meetodil.

Kuumuse mõju hindamiseks asetati katsekehad kuumutusahju 105 °C juurde 14 päevaks misjärel määrati kehade survetugevus.

Tardunud katsesegude füüsikaliste omaduste erikaal (G_s), tihedus (ρ), poorsustegur (e), poorsus (n), kuivmahukaal (γ_d) ja mahukaal (γ_n) leidmiseks mõõdeti vormist võetud kindla ruumalaga katsekehad kuival, vee all ning niiskelt.

Poorsuse arvutamiseks kasutati Archimedese seadust. Selleks jagati pooride ruumala (V_p) proovimaterjali koguruumalaga (V_b). Poorimaht saadi jagatisena, kus märja katsekeha kaal ($W_{m\ddot{a}rg}$) lahutati kuiva katsekeha kaalust (W_{kuiv}) ning seejärel jagati saadud väärtus vee tihedusega ($\rho_{vesi} = 1.00 \text{ g/cm}^3$). Proovimaterjali kogu mahu saamiseks lahutati veest üleküllastunud katsekeha kaal vee all oleva katsekeha kaalust ($W_{vee \text{ all}}$) ning jagati veetihedusega.

$$V_p = \frac{W_{m\ddot{a}rg} - W_{kuiv}}{\rho_{vesi}};$$

$$V_b = \frac{W_{m\ddot{a}rg} - W_{vee \text{ all}}}{\rho_{vesi}};$$

$$n = \frac{V_p}{V_b}.$$

Poorsuseteguri saamiseks jagati poorsus (protsentides) sajast protsendist lahutatud poorsusega:

$$e = \frac{n}{(100\% - n)}.$$

Katsekehade tiheduse saamiseks lahutati veest üleküllastunud katsekeha mass ($W_{m\ddot{a}rg}$) vee all olevast katsekeha massist ($W_{vee \text{ all}}$), mis järel jagati üleküllastunud katsekeha kaal saadud tulemusega. Tiheduse saamiseks korrutati tulemus läbi vee tihedusega.

$$\rho = \frac{W_{m\ddot{a}rg}}{W_{m\ddot{a}rg} - W_{vee \text{ all}}} \times \rho_{vesi}.$$

Mahukaal (γ_n) arvutati kasutades eelnevalt saadud tihedust. Selleks korrutati tihedus (ρ) gravitatsiooniteguriga ($g = 9,8 \text{ m/s}^2$). Mahukaalu mõõtühikuks on kN/m^3 .

$$\gamma_n = \rho \times g.$$

Kuivmahukaal (γ_d) näitab proovimaterjali tahkete osakeste kaalu ja proovimaterjali kogumahu (V_p) suhet. Kuivmahukaalu mõõtühikuks on g/cm^3 .

$$\gamma_d = \frac{W_{kuiv}}{V_b}.$$

Erikaal näitab proovimaterjali tahke faasi kaalu (W_{kuiv}) ja ruumala (V_k) suhet. Erikaal on ühikuta suurus. Erikaal saadi Archimedese seadust kasutades, kus algselt lahutati veest üleküllastunud katsekeha kaal (W_{marg}) kuivast katsekehakaalust (W_{kuiv}) ning see järel jagati kuiva katsekeha kaal saadud tulemusega (V_k):

$$V_k = W_{\text{kuiv}} - W_{\text{marg}} ;$$

$$Gs = \frac{W_{\text{kuiv}}}{V_k} .$$

Leostumiskatse BS EN 12457-2 abil hinnati materjali leostuvust 1:10 materjal/vesi suhtes 24h jooksul. Leostumiskatsetes kasutati katsekehi, mida kasutati eelnevalt survetugevuse katsel. Katse alguses proovimaterjal purustati ja uhmerdati ahhaatuhmris peenemaks. Klaaskolvi kaaluti 20g materjali, lisati 200g demineraliseeritud vett ning asetati 24 tunniks loksutile. Peale 24 tunni möödumist tsentrifuugiti 5000rpm 10 min, et eraldada tahke osis. Tsentrifuugitud lahusest määrati proovi pH ja elektrijuhtivus ning Agilent 4210 MP-AES spektromeetriga põhikatioonide sisaldused ning ionkromatograafia meetodil Tartu Ülikooli Keskkonnakeemia laboris Metrohm 930 CoMPact IC Flex 1 kromatograafia anioonide sisaldused.

Katsetes kasutatud jahvatamata keevkiht tuha keemilise koostise (Tabel 1) moodustavad peamiselt SiO_2 , CaO ja Al_2O_3 sisaldudes tuhas vastavalt 35.2 wt%, 29.8 wt% ning 8.47 wt%. Lisaks mainitule sisaldab tuhk veel ka märgatavalt suuremat SO_3 (6.47 wt%) sisaldust ning teisi oksiide massiprotsentides. (Paaver, et al., 2021)

Tabel 1. Jahvatamata keevkihttuha keemiline koostis massiprotsentides (wt%) (Paaver, et al., 2021)

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	L.O.I
35.19	8.47	0.49	3.98	0.06	29.81	5.07	0.11	4.25	0.15	6.47	4.71

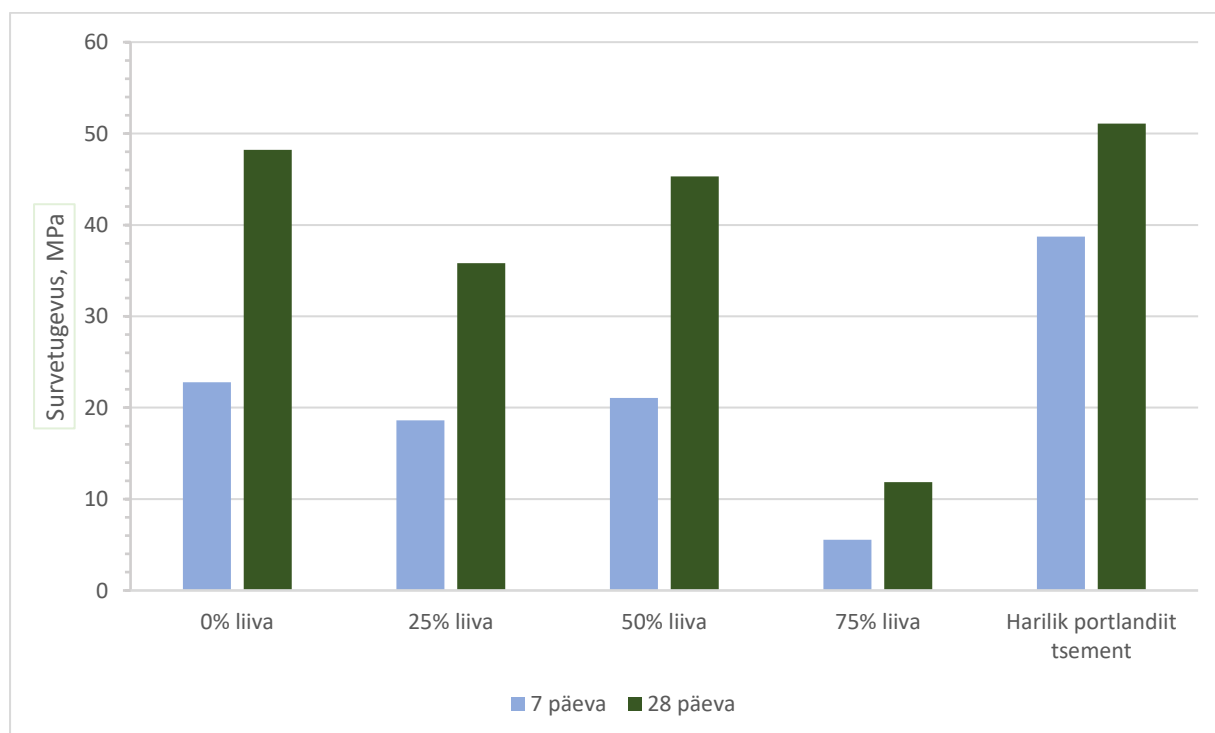
Keevkiht tuha mineraloogilist koostist iseloomustab kõrge terrigeensete mineraalide sisaldus. Antud tuha mineraloogiline koostise moodustavad kvarts (16 wt%), K-päevakivi (11 wt%), K-vilgukivi (7 wt%), kaltsiit (10 wt%), anhüdriit (9 wt%), periklaas (4 wt%), vaba lubi (8 wt%). Amorfse silikaatklaasi sisaldus tuhas on keskmiselt 15-20 wt%. Kaltsiidi olemasolu mineraloogilises koostises näitab karbonaatsete mineraalide mittetäielikku lagunemist. (Paaver, et al., 2021)

4. Tulemused

4.1 Survetugevus

Survetugevust mõõdeti 7 ja 28 päeva jooksul tardunud katsekehadel. Joonisel 2 on näidatud survetugevuste keskmised väärtused segudes erineva liiva sisaldustega. Survetugevus kasvas ajas kõikidel segudel. 28 päeva tardunud katsekehad olid oluliselt tugevamad võrreldes 7 päeva tardunud katsekehadest. Kõige väiksema kasvu survetugevuse osas läbis 75% liiva sisaldav segu, mille survetugevus tõusis 5,56 MPa-lt peale 7 päeva tardumist 11,87 MPa-ni 28 päeval. Kõige vastupidavam oli 0% liiva sisaldav segu, mille survetugevus tõusis 7 ja 28 päeva võrdluses 22,78 MPa-lt 48,2 MPa-ni. Samal ajal saavutasid portland tsemendist katsekehad keskmiselt survetugevused 38,7 ja 51,1 MPa vastavalt peale 7 ja 28 päeva tardumist.

Vaadates 28 päeva tardunud katsekehade tulemusi, siis nii 0% kui ka 50% liiva sisaldavad segud olid tugevuselt sarnased hariliku portlandiit tsemendi survetugevusega. 28 päeva tardunud segud muutusid keskmiselt 93,3% vastupidavamaks suuremale survetugevusele võrreldes algselt 7 päeva tardunud tulemustega.



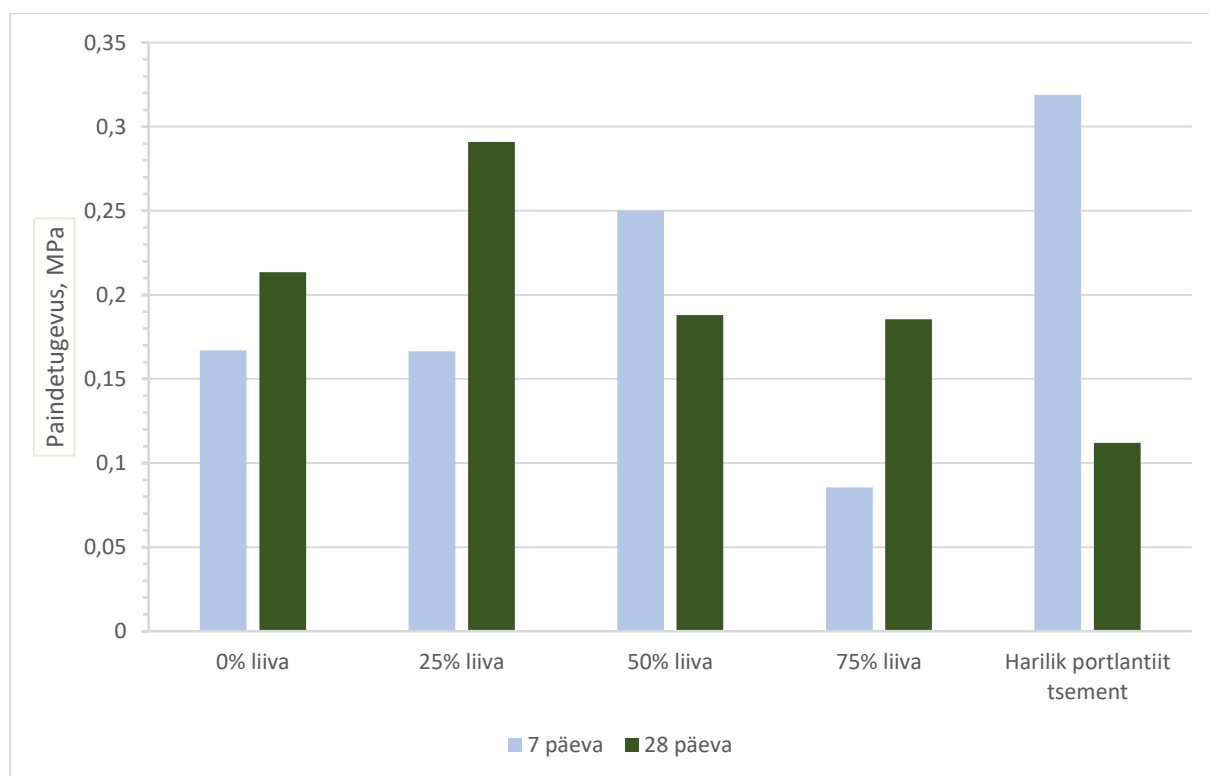
Joonis 2. Üheteljelised tuhasegude survetugevused erinevate liiva sisaldustega pärast 7 ja 28 päeva tardumist. Võrdluseks on toodud harilik portlandiit tsemendi survetugevused peale 7 ja 28-päevast tardumist.

4.2 Paindetugevus

Paindetugevust mõõdeti nii 7 kui ka 28 päeva seisnud katsekehadel. Katsetulemused (Joonis 3) näitasid, et 28 päeva tardunud katsekehad on tugevamad kui 7 päeva tardunud katsekehad. Jooniselt 3 on näha, et 7. päeval mõõdetud harilik portlandiit tsement kui ka 50% liiva sisaldav segu on teiste katsekehadega võrreldes tugevamad, pidades vastu vastavalt 0,32 MPa ja 0,25 MPa paindetugevusele. Kõige madalamad tulemused saadi 7 päeva korral 75% liiva sisaldanud seguga 0,085 MPa ja 28 päeva puhul harilik portlandiit tsemendiga 0,112 MPa.

Võrreldes 7 päeva kuivanud katsekehade tulemusi 28 päeva kuivanud tulemustega kasvas 25% liiva sisaldava segu paindetugevus 74,7%, ainult tuhka sisaldava segu paindetugevus 89,7% ning 75% liiva sisaldav segu tõus oli 116,9%. Seevastu langes 50% liiva sisaldava segu paindetugevus 24,8% ning harilik portlandiit tsemendi korral 64,9%.

28 päeva kuivanud katsekehade paindetugevus kasvas keskmiselt 93,7% ja langes keskmiselt 44,8% (k.a harilik portlandiit tsement) 7 päeva kuivanud katsekehadest.

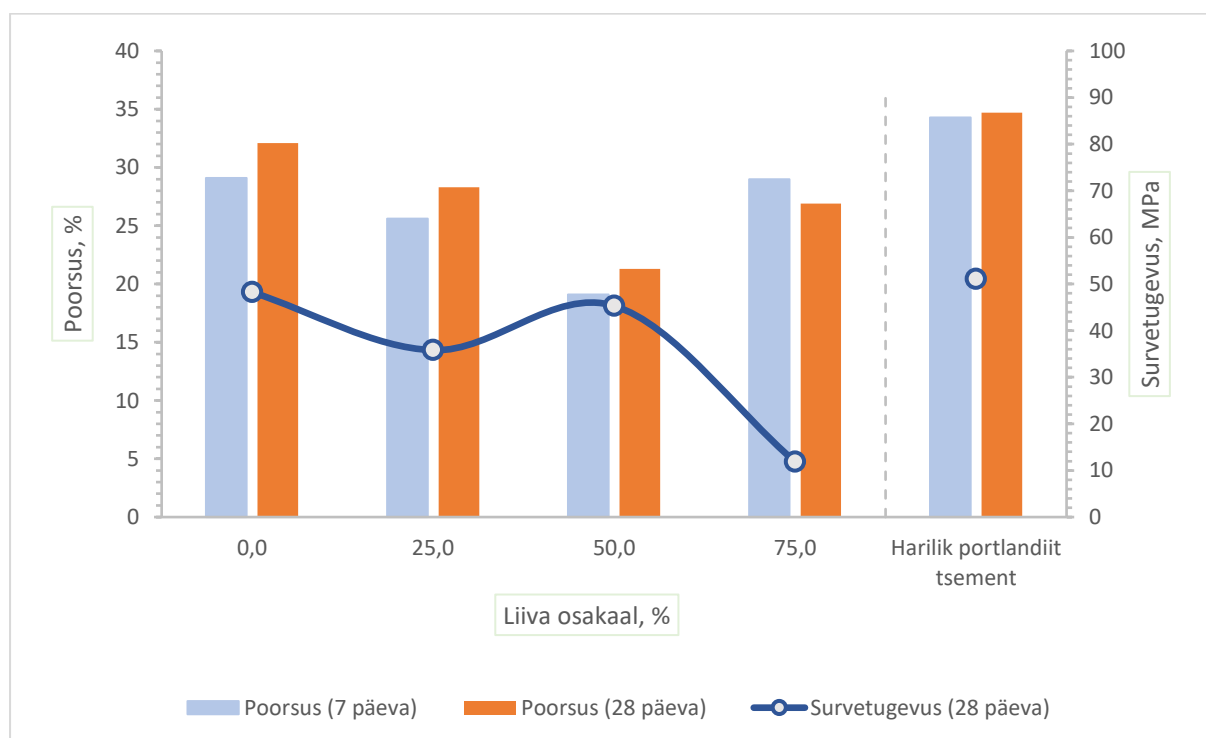


Joonis 3. Tuhasegude paindetugevused erinevate liiva sisaldustega pärast 7 ja 28 päeva tardumist. Võrdlusena on toodud hariliku portlandiit tsemendi paindetugevus pärast 7 ja 28-päevast tardumist.

4.3 Füüsilised omadused

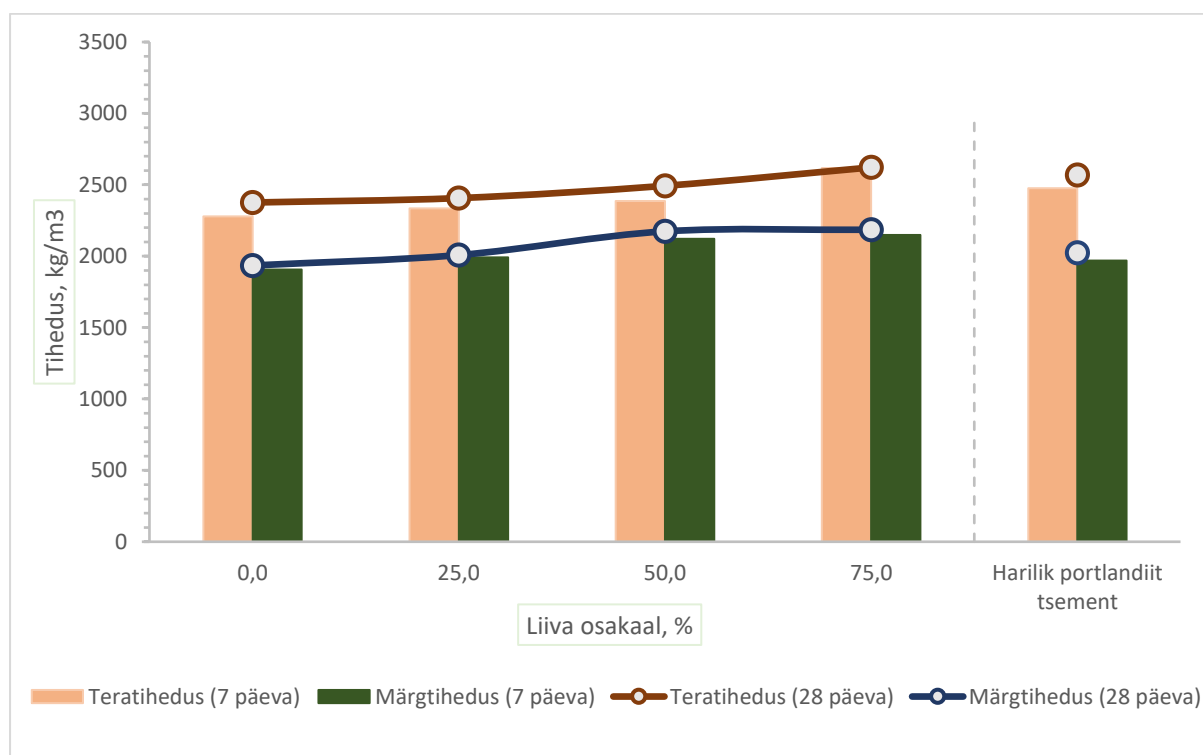
Poorsus näitab kui suure osa moodustavad poorid materjali koguruumalast. Jooniselt 4 on näha, et suurt poorsuste erinevust nii 7 kui ka 28 päeva tulemuste vahel ei ole. Kõige suurem poorsuse protsent oli harilikul portlandiit tsemendil, mille poorsus oli 34,3% peale 7 päeva tardumist ja 34,6% pärast 28 päeva tardumist. Nädal aega tardunud katsekehade poorsused jäid vahemikku 19,1-34,7%, kuid 28 päeva tardunud katsekehade poorsus vahemikku 21,3-34,6%. Keskmiselt kasvas poorsus ajas 4,5%. Kõige väiksem poorsus saadi nii 28 (21,3%) kui 7 päeva (19,1%) korral 75% liiva sisaldava seguga. Ainult tuhka sisaldav segu poorsus on sarnane harilik portlandiit segule, nende katsekehade poorsuse erinevus 7 päeva korra on 17,8% ning 28 päeva juures 8,0%.

Poorsustegur sõltub sellest, kuidas on proovimaterjali osakesed paigutunud. Suuri erinevusi 7 ja 28 päeva seisnud katsekehade tulemuste vahel ei olnud. Kõige suurem poorsustegur oli harilik portlandiit tsemendil pärast 7. päeva (0,52) kui 28. päeva (0,53) seismist. 7 päeva tardunud katsekehade saadud väärtused jäid vahemikku 0,23-0,52. Kõige väiksem poorsustegur oli 50% liiva sisaldaval segul nii peale 7 (0,23) kui ka 28 päeva seismist (0,27). 28 päeva seisnud poorsustegurid jäid vahemikku 0,27-0,53. 28 päeva tardunud katsekehade poorsustegur tõusis 7 päeva seisnud katsekehadega võrreldes 6%.



Joonis 4. Erinevate liiva sisaldustega segude poorsus koos survetugevuse tulemustega pärast 7 ja 28 päeva tardumist.

Tihedus kirjeldab proovimaterjali kogumass ja koguruumala suhet. Antud töös käsitletakse kahte liiki tihedust: märgtihedus ning teratihedus. Joonisel 5 on näidatud nii 7 kui 28 päeva tardunud katsekehade tulemused. 28 päeva tardunud katsekehade tihedus on suurem võrreldes 7 päeva tardunud katsekehadega. 7 päeva seisnud märgtiheduse tulemused jäid vahemikku 1906-2148 kg/m³, kus kõrgeim väärtus oli 75% liiva sisaldaval segul. Kõige väiksemad väärtused oli ainult tuhka (1906 kg/m³) ja 25% liiva (1993 kg/m³) sisaldaval segul. 28 päeva tardunud segude märgtihedused kasvasid keskmiselt 1,86% ajas, antud tiheduste väärtused jäid vahemikku 1935-2185 kg/m³. Kõige kõrgem tulemus oli 75% liiva sisaldav segul. 7 päeva seisnud katsekehade teratihedused olid vahemikus 2279-2617 kg/m³. Kõige kõrgem tulemus saadi nii 7 kui 28 päeva juures 75% liiva sisaldanud segul. Kõige väiksemad väärtused nii 7 kui 28 päeva korral olid ainult keevkiht tuhka (2279 kg/m³; 2376 kg/m³) ja 25% liiva (2336 kg/m³; 2407 kg/m³) sisaldavatel segudel.

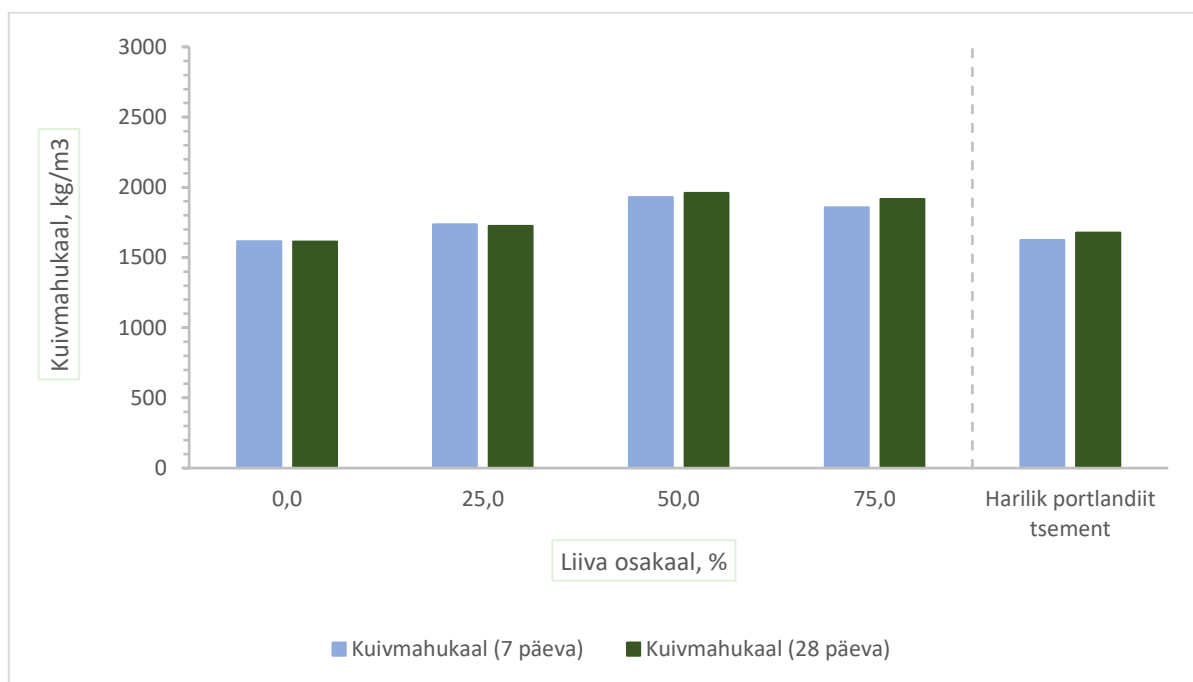


Joonis 5. Erinevate tuhasegude tera- ja märgtihedus pärast 7 ja 28 päevast tardumist.

Mahukaal arvutati eelnevalt saadud tiheduse tulemuste alusel. Katsetulemused näitavad, et kõige kõrgemad mahukaalu väärtused saadi nii peale 7 kui ka 28 päevast tardumist 75% liiva sisaldaval segul, vastavalt 21,07 kN/m³ ja 21,44 kN/m³. Kõige väiksem mahukaal oli 0% liiva

sisaldaval segul, kus 7. päeva tulemuseks saadi $18,7 \text{ kN/m}^3$ ning 28. päeva tulemuseks $18,9 \text{ kN/m}^3$. 28 päeva seisnud katsekehade tulemused jäid vahemikku $18,9\text{-}21,44 \text{ kN/m}^3$, kuid 7 päeva seisnud katsekehade tulemused jäid vahemikku $18,7\text{-}22,07 \text{ kN/m}^3$. 28 päeva kuivanud katsekehade mahukaalud oli 1,85% suurem 7 päeva kuivanutest. Harilik portlandiit tsemendist saadud mahukaalud olid 7 päeva juures $19,32 \text{ kN/m}^3$ ning 28 puhul $19,83 \text{ kN/m}^3$.

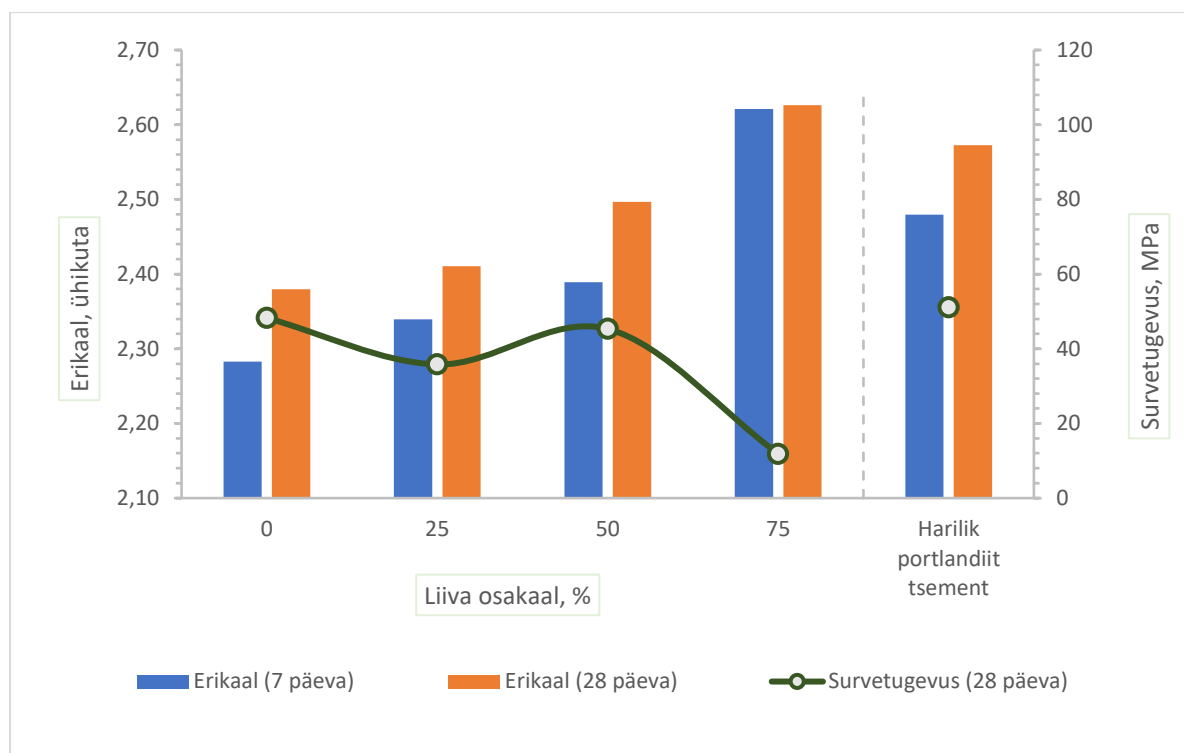
Kuivmahukaalu tulemused näitavad (Joonis 6), et 7 päeva seisnud katsekehade tulemused on sarnased 28 päeva tardunud tulemustele. Suurem erinevus tuleb 75% liiva sisaldava segu korral, kus kuivmahukaalude erinevus on 3,12%. 7 päeva seisnud katsekehade kuivmahukaalud jäid vahemikku $1616\text{-}1931 \text{ kg/m}^3$. 28. päeva tulemused jäid vahemikku $1614\text{-}1961 \text{ kg/m}^3$. Kõige suurem kuivmahukaal oli 50% liiva sisaldanud segul nii 7 kui 28 päeva korral. Kokkuvõtvalt oli 28 päeva tulemused 1,42% kõrgemad 7 päeva seisnud katsekehadest. Harilik portlandiit tsemendi kuivmahukaal tõusis peale 28 päeva seismist 1626 kg/m^3 pealt 1677 kg/m^3 -ni.



Joonis 6. Erinevate liiva osakaaluga tuhasegude kuivmahukaal pärast 7 ja 28 päeva tardumist.

Erikaalu arvutati nii 7 kui 28 päeva seisnud katsekehade kohta. 7 päeva seisnud katsekehade erikaal jäi vahemikku 2,28-2,48 (Joonis 7). Kõige suurem erikaal oli 75% liiva sisaldaval segul peale 7 päeva (2,48) kui 28 päeva (2,63) seismist. 28 päeva seisnud katsekehade erikaal jäi vahemikku 2,38-2,63. Kõige väiksemad tulemused olid nii 7 kui 28 päeva seismist ainult tuhka sisaldaval segul (2,28; 2,38) kui ka 25% liiva (2,34; 2,41) sisaldaval segul. Erikaal tõusis 7

päeva tulemustega võrreldes keskmiselt 3,3%. Jooniselt 7 on näha, et mida suurem on materjali erikaal, siis seda suurem on ka survetugevus (v.a. 75% liiva sisaldav segu). Mõlemad füüsikalised omadused on koos ajas kasvavad.



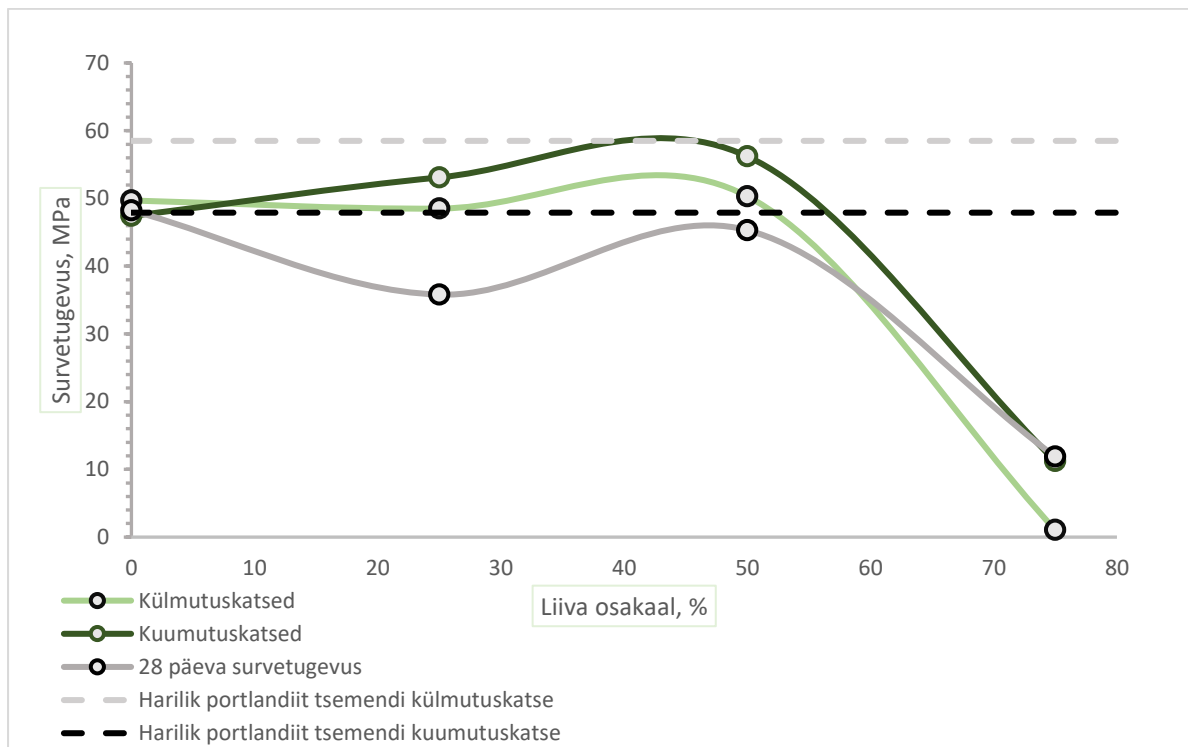
Joonis 7. Erinevate tuhasegude erikaal koos survetugevusega pärast 7 ja 28 päeva tardumist.

4.4 Külmutus- ja kuumutuskindlus

Külmutus- ja kuumutuskindlus näitab nii madalate kui ka kõrgete temperatuuride mõju katsekehadele. Antud katsetes kasutati 28 päeva tardunud katsekehi. Joonis 8 näitab, et külmatsüklid ei avaldanud mõju katsekehadele ning nende vastupidavus survetugevusele ei muutunud tugevamaks ega ka nõrgemaks välja arvatud tuhk-liiv segudes, kuhu oli lisatud 75% tuhka. Kõige nõrgemaks osutus 75% liiva sisaldav segu, mille üks katsekehast lagunes külmutus-sulamiskatses ja teisel mõõdeti survetugevus peale külmutustsükli lävimist 1,05 MPa. Samas ei mõjutanud selle segu survetugevust kuumutamine 105 °C juures ning peale 2 nädalast seismist oli survetugevus 11,2 MPa.

Kuumutuskindluse korral muutus 25% ja 50% liiva sisaldanud segude survetugevus suuremaks (Joonis 8). Algselt purunesid katsekehad vastavalt 35,8 ning 45,31 MPa juures, kuid peale katsekehade kuumutust suurenes antud segude survetugevused 53,1 ja 56,2 MPa-ni. Peale kuumutustsükli tõusis antud katsekehade survetugevuste tulemused keskmiselt 34,9%. 75%

liiva ja 0% liiva sisaldavate segude survetugevused ei muutunud peale kuumutustsükli, vaid jäid samaks.

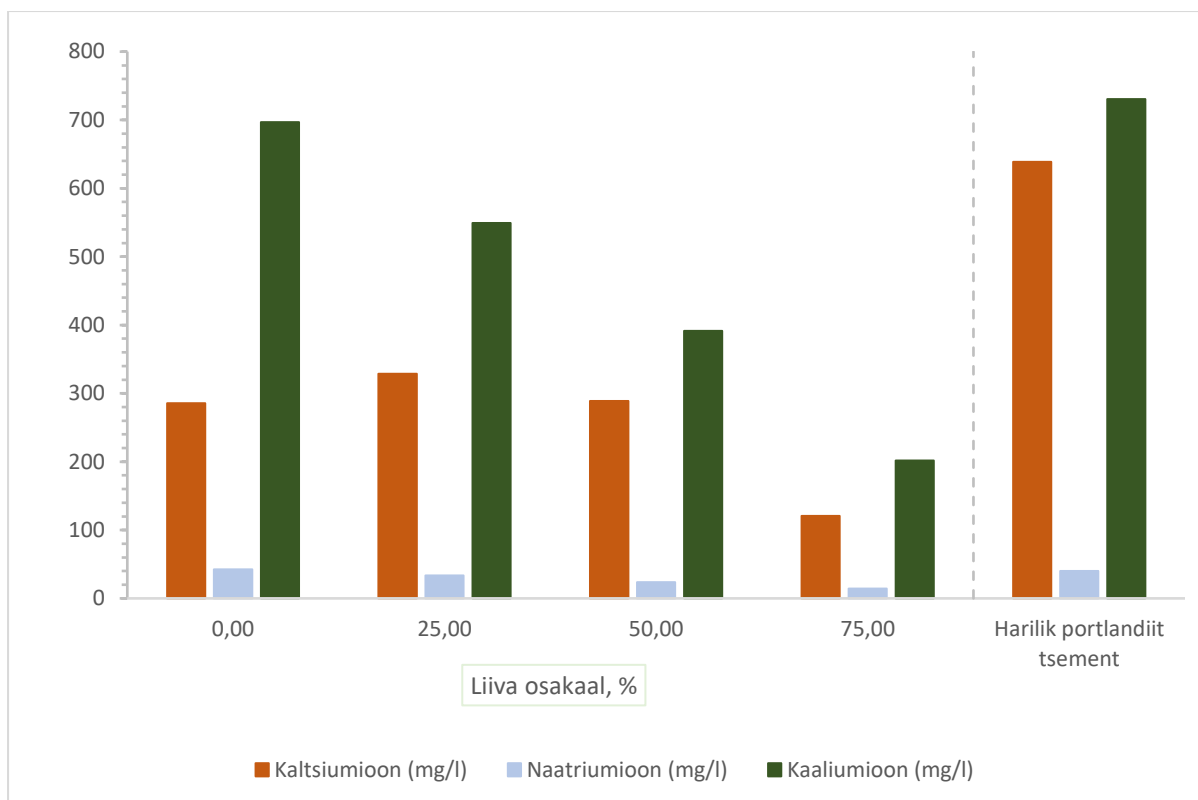


Joonis 8. Erinevate segude vastupidavus külma- ja kuumakindlusele pärast 7 ja 28 päeva tardumist.

4.5 Leostumine

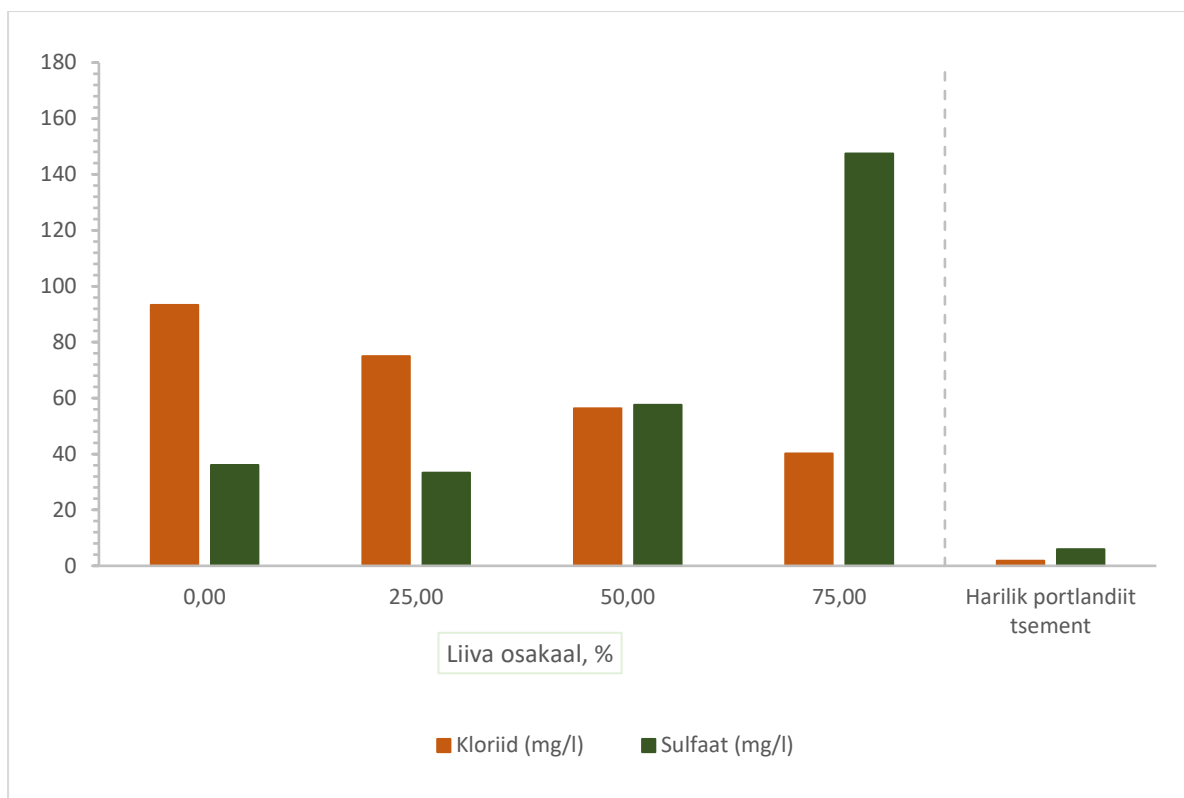
Leostumise katses rakendati katsekehi, mida eelnevalt kasutati survetugevuse katsel. Leostumise katse tulemusel selgitati proovimaterjalist kergesti vabanevate peamiste katioonide ja anioonide sisaldused.

Uuritud segudes varieerusid Ca^{2+} sisaldused vahemikus 120,6-639 mg/l, kus kõige kõrgem väärtus oli harilikul portlandiit tsemendil ning madalam väärtus 75% liiva sisaldaval tuhasegul (Joonis 9). Kõige kõrgem Na^+ -i sisaldus oli ainult keevkiht tuhka sisaldaval segul (42,6 mg/l), kuid kõige vähem Na^+ -i sisaldas 75% liiva sisaldav segu (14,2 mg/l). K^+ -i sisaldus oli suurim harilik portlandiit tsemendi korral (730,7 mg/l), kuid samuti ka ainult keevkiht tuhka sisaldaval segul (697,0 mg/l). Väiksem K^+ sisaldus on 75% liiva sisaldaval segul (201,6 mg/l), kui ka 50% liiva sisaldaval segul (319,6 mg/l).



Joonis 9. Erinevate segude kaltsiumiooni, naatriumiooni ja kaaliumiooni sisaldused 24-tunnises leostuskatses (tahkis-vedelik suhe 1:10) peale 28 päevast tardumist.

Anioonidest domineerisid leovees Cl^- ja SO_4^{2-} . Kõige kõrgem kloriidi sisaldus on ainult keevkiht tuhka sisaldaval segul, kus leovee kloriidi sisalduseks saadi 93,3 mg/l. Kloriidi sisaldused jäid vahemikku 1,815-93,3 mg/l. Kõige madalamad kloriidi sisaldused saadi harilik portlandiit tsemendi (1,815 mg/l) ja 75% liiva sisaldanud seguga (40,17 mg/l). Sulfaadi sisaldused leovees jäid vahemikku 5,92-147,4 mg/l. 75% liiva sisaldavas segus saadi sulfaadi sisalduseks 147,4 mg/l, mis oli kaks korda kõrgem teiste segude väärtustest. Sulfaati leidis kõige vähem harilik portlandiit tsemendis (5,9 mg/l) ja 25% liiva sisaldavas segus (33,3 mg/l). Võrreldes teiste segudega, sisaldas harilik portland tsement kõige madalamaid anioonide sisaldusi. Jooniselt 10 on näha, et kloriidi sisaldus segus väheneb liiva osakaalu suurenedes. Vastupidiselt kloriidile, mida suurem oli liiva osakaal segus, seda rohkem sulfaati antud segus leidis.



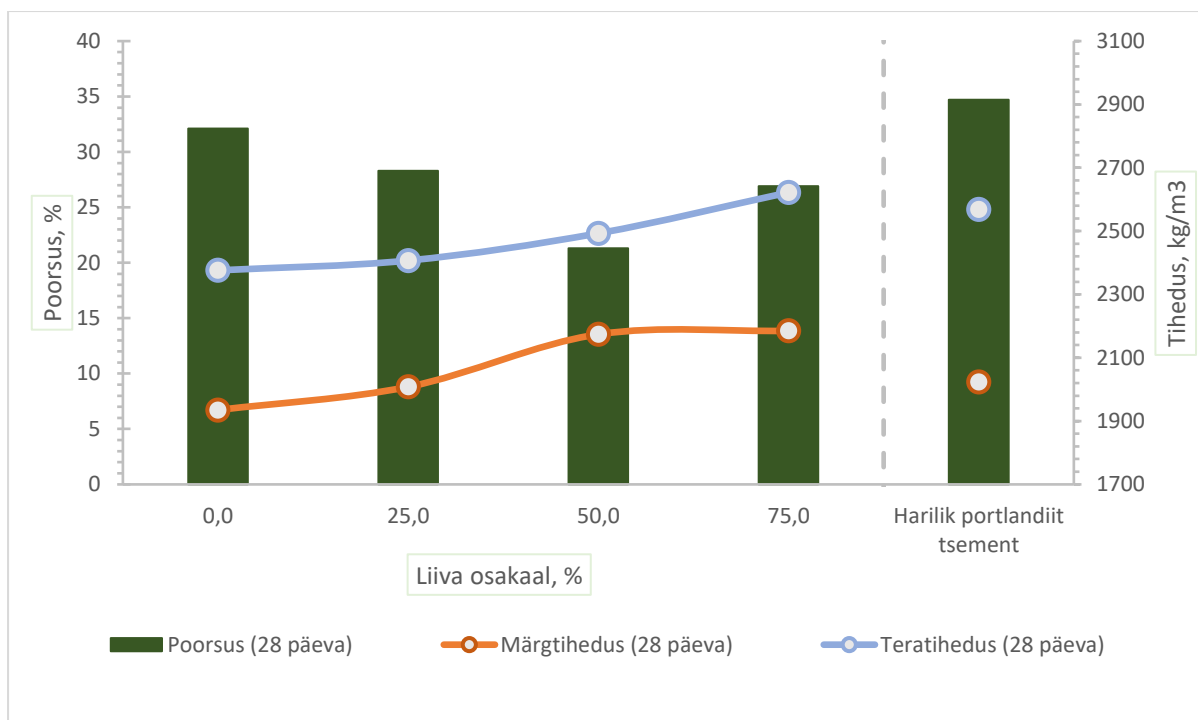
Joonis 10. Erinevate segude kloriidi ja sulfaadi (mg/l) sisaldused pärast 28 päeva tardumist.

5. Arutelu

Survetugevuse kui ka paindetugevuse tulemused näitavad, et mida rohkem liiva sisaldab proovimaterjal, seda nõrgem on antud materjal survetugevuse kui ka paindetugevuse suhtes. Sellisel juhul tekitavad liivaosakesed proovimaterjali väikseid õhuga täidetud tühimikke. Need tühimikud vähendavad materjali tugevust ning materjal muutub ebastabiilseks survetugevuse/paindetugevuse suhtes, samas takistavad suured liivaosakesed materjalis väiksemate mõrade edasi levimist. Üldiselt, ei mõjuta tuha asendamine liivaga survetugevuse tulemusi juhul, kui tuha % jääb alla 50. Kõikides segudes survetugevused kui ka paindetugevused kasvasid ajas. Survetugevuste puhul on märkimisväärne, et 28 päeva tardunud katsekehade survetugevustest ainult keevkiht tuhka sisaldav segu kui ka 50% liiva sisaldav segu on tugevuselt sarnased hariliku portlandiit tsemendiga. Paindetugevuselt sarnanevad tuhast valmistatud kehade survetugevused üldiselt tsemendi paindetugevusega ning 28 päeva juures neid isegi ületades, kuid peab arvestama, et mõõdetud tsemendi paindetugevus on võrreldes üldise standardiga anomaalselt väike ja võib olla mõjutatud erinevatel aegadel valmistatud kehade tahenemisprotsessil muutuvast õhuniiskusest.

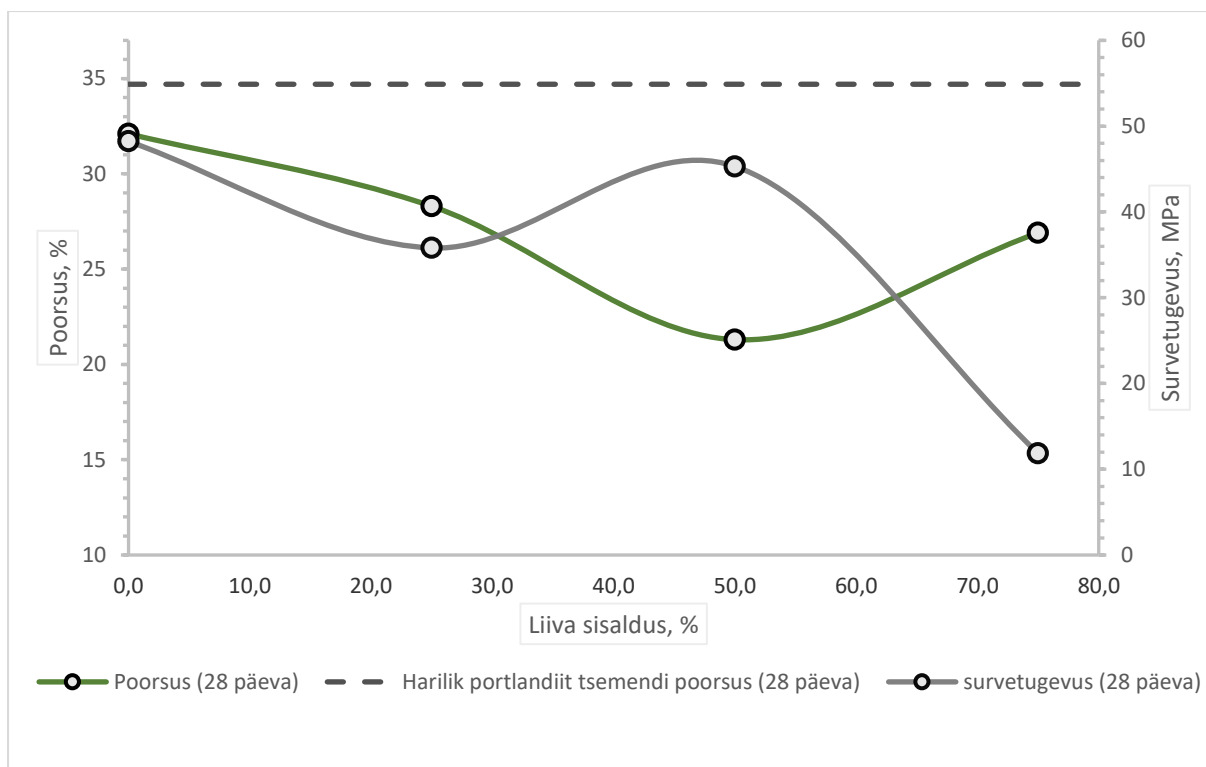
Külmumistsükliid ei avaldanud olulist mõju tuhasegude katsekehadele. Materjali külmumine ei muutnud proovimaterjali oluliselt tugevamaks ega ka nõrgemaks väljaarvatud tuhasegudes liivaga kus liiva osakaal oli 75%. Vastupidiselt ootustele tõusis kuumutamisel osade kehade survetugevus (25% ja 50% liiva sisaldavad segud) keskmiselt 34,9% esialgsetest katsekehadest, kuid seda saab selgitada edasise hüdratiseerumisega, sest kuumutamise katse kestis mitu nädalat ning on teada, et selles perioodis kestab katsekehade tsementeerumis protsess edasi.

Tiheduste väärtused kasvasid samuti ajas ning 28 päeva tardunud katsekehade tihedused olid kõrgemad võrreldes 7 päeva tardunud katsekehadega. Liiva osakaalu suurenedes tõusis ka katsekehade tihedus. Kõige väiksem märgtihedus ja teratihedus oli ainult tuhka sisaldaval segul, kui ka 25% liiva sisaldaval segul. Kõige suurem märg- ja teratihedus oli 75% liiva sisaldaval segul. Jooniselt 11 on näha, et proovimaterjali tiheduse suurenedes väheneb materjali poorsus (v.a. 75% liiva sisaldava segu puhul). 75% liiva sisaldavas segus on palju tühimikke, mistõttu ei ole materjali survetugevus ka nii kõrge.



Joonis 11. Erinevate liiva sisaldustega segude poorsus, tera- ja märgtihedus peale 28 päeva tardumist.

Samas ei muutunud kuivmahukaal, mis oli võrreldes nii pärast 7 kui 28 päeva tardumist sarnased. Liiva osakaal mõjutas kuivmahukaalu, mida rohkem liiva segu sisaldas, seda kõrgem oli proovimaterjali kuivmahukaal. Võrreldes saadud väärtusi harilik portlandiit tsemendiga, siis olid kõik tulemused peale ainult keevkiht tuhka sisaldav segu kõrgemad tsemendist. Oodatult kahanes liiva osakaaluga segu poorsus. Samas 75% liiva sisaldava segus ei olnud tuha kogus piisav, et täita jämedate liiva osakeste vahele tekkinud suuri tühimikke, saadud tulemus oli sarnane ainult keevkiht tuhka sisaldanud seguga. Saadud tulemused jäid alla harilik portlandiit tsemendi poorsustest (<34,7%). Jooniselt 12 on näha, et mida kõrgem on materjali poorsus, siis seda väiksem on selle materjali vastupidavus survetugevusele. Suure poorsuse korral on materjalis rohkem tühja pooriruumi, mis põhjustab katsekeha kiiremat purunemist.



Joonis 12. Erinevate tuhasegude poorsus ja survetugevus peale 28 päeva seismist.

Erikaalu määramisel saadud tulemused näitavad, et mida suurem on liiva osakaal tuhasegus, seda kõrgem on proovimaterjali erikaal. Kõige suurem erikaal oli 75% liiva sisaldaval segul (2,63), see on sarnane liiva erikaalule (2,68). Harilik portlandiit tsemendi erikaal oli kõrgem kõigist teistest segudest (v.a. 75% liiva sisaldav segu). Erikaal on seotud survetugevusega. Mida suurem on erikaal, seda suurem on ka materjali survetugevus.

Leostumise tulemused näitasid, et mida suurem oli liiva osakaal tuhasegus, seda rohkem sulfaati sisaldas segus, mis on tavaline tuhast leostuv anioon. Võrreldes tuhasegude leostumist hariliku portlandiit tsemendiga oli tsemendisegus kloriidi ja sulfaadi sisaldus küll madalam, aga portlandiit tsemendist leostus samas rohkem kaltsiumit.

6. Kokkuvõte

Keevkihttehnoloogial põhinevate katelde kasutus piirab oma madala põletamistemperatuuriga tuha taaskasutamist, pärssides reaktiivsete kaltsium-silikaatsete mineraalide teket ja muutes tuha tsementeerimis omadusi tavapärasest madalamad.

Viimased uurimistööd (Paaver et al., 2021) näitavad, et tuha tsementeerumis omadusi on võimalik mehaanilise aktiveerimise kaudu kuni suurusjärgu võrra tõsta, mis võimaldaks potentsiaalselt uusi tuha taaskasutamisevõimalusi erinevates valdkondades.

Käesoleva töö raames selgitati välja uue mehaaniliselt aktiveeritud materjali tugevusomadused, vastupidavuse külmumistsükklitele, kuumakindluse ja leostumise ning paindetugevuse, mida siiani ei ole varasemalt uuritud, kuid on lisaks survetugevusele äärmiselt olulised parameetrid materjali kasutusvõimaluste hindamiseks.

Selleks valmistati kolmes korduses suurusega 3x3x3 ja 4x4x4 katsekehad, kus keevkiht tuhk segati liivaga vahetult 0%, 25%, 50% ja 75%. Seejärel jäeti katsekehad 7 ja 28 päevaks tarduma kinnisesse kasti. Võrdluseks valmistati katsekehad CEM-I 42.5R portlandiit tsemendist. Seejärel määrati katsekehade survetugevus, paindetugevus, leostumine, külmumis- ja kuumutuskindlus ning füüsikalised omadused (erikaal, poorsus, poorsustegur, kuivmahukaal, mahukaal).

Survetugevus kasvas ajas. Kõige suurema muutuse läbis ainult tuhka sisaldav segu, mille survetugevus tõusis 22,78 MPa-lt 48,2 MPa-ni. Paindetugevus oli madalaim harilik portlandiit tsemendil, tõustes 0,085 MPa-lt 0,112 MPa-ni, samas jäi ainult 50% liiva sisaldava segu paindetugevus 7 ja 28 päeva järel vahemikku 0,25-0,32 MPa. Poorsused jäid peale 28 päeva tardumist vahemikku 21,3-34,6%, tõustes 4,5% esialgsetest poorsusest. Suuri erinevusi poorsusteguri vahel ei olnud, kõige suurem poorsustegur oli harilik portlandiit tsemendil peale nii 7 (0,52) kui 28 päeva (0,53) tardumist. Märghiheduse väärtused jäid vahemikku 1935-2185 kg/m³ ning teratiheduse väärtused vahemikku 2279-2262 kg/m³ pärast 7 ja 28 päeva tardumist. Mahukaalu tulemused näitasid, et 7 päeva seisnud katsekehade tulemused olid sarnased 28 päeva tardunud tulemustele, kõige suurem mahukaal peale 28 päeva tardumist oli 75% liiva sisaldaval segul (21,44 kN/m³) ja väiksem ainult tuhka sisaldaval segul (18,9 kN/m³). Katsekehade kuivmahukaalud jäid peale 28 päeva tardumist vahemikku 1614-1961 kg/m³. 28 päeva seisnud katsekehade erikaal jäi vahemikku 2,38-2,63, mida suurem oli erikaal, seda suurem oli ka katsekeha vastupidavus survetugevusele. Külmutustsüklid ei avaldanud olulist

mõju katsekehadele, kuid kuumutustsüklid tõstsid katsekehade survetugevust (25% ja 50% liiva sisaldavad segud). Leostumise tulemused näitasid, et anioonidest domineerisid leovees Cl^- (1,815-93,3 mg/l) ja SO_3^{2-} (5,93-147,4 mg/l) ning katioonidest Na^+ (14,2-39,9 mg/l), Ca^{2+} (120,6-639 mg/l) ja K^+ (201,6-730 mg/l).

Töö tulemusel saab hinnata, et mehaaniliselt aktiveeritud lendtuha omadused on võrreldavad hariliku CEM1-42.5R standardiga portlandiit tsemendiga. Peale 28 päevast tardumisperioodi on erinevused surve ja paindetugevuses marginaalsed ning erinevad hinnatud keskkonnafaktorid olulisel määral kehade füüsikalisi omadusi ei mõjutanud. Tuhast valmistatud katsekehad ostusid sama vastupidavaks külmumistsüklitele, kuumutamisele ja leostumiskatsetele kui harilik portlandiit tsement.

Kuigi saavutatud tulemused survetugevustes, füüsikalistes omadustes ja keskkonnateguritele vastupidavuses viitavad potentsiaalsetele kasutusvõimalustele portlandiit tsemendi täielikuks või osaliseks aseaineks ning komposiit seguna kergplokkide valmistamiseks, mis annavad põhjust kindlasti selle tööga jätkamiseks ja edasisteks uuringuteks. Hetkel on tegemist siiski väga väiksemahulise laboratorsete katsetega ning suures skaalas võivad paljud materjali omadused juba näiteks tulenevalt tuha jahvatustehnoloogia erinevustest suurtes mahtudes erineda. Seega peaks edasine uurimistöö keskenduma katsete skaala suurendamisele ja päris maailma aplikatsioonide katsetamisele

7. Mechanical properties of activated ash composites

The use of the circulating fluidized bed combustion boilers limits the recycling of the oil shale ash because of its low combustion temperature, which is inhibiting the formation of reactive calcium silicate minerals and lowers the cementation properties of the ash. In this work, there were determined mechanically activated oil shale ash mechanical properties: resistance to freezing cycles, heat resistance, leaching, and flexural strength. These properties have not been studied before, yet are extremely important parameters for the material's application evaluation.

Recent research (Paaver et al., 2021) shows that the cementation properties of ash can be increased through mechanical activation, which could potentially open up new possibilities for recycling oil shale ash in various fields.

Triplicated specimens were prepared in size 3x3x3 and 4x4x4, in which the circulating fluidized bed combustion (CFBC) oil shale ash was mixed with sand in proportions of 0%, 25%, 50% and 75%. The test specimens were then left for 7 and 28-day solidification in a closed box. For comparison, test specimens were prepared from CEM-I 42.5R standard Portlandite cement. The compressive strength, flexural strength, leaching, resistance to freezing and heating, and physical properties (specific gravity, porosity, porosity factor, dry bulk density, bulk density) of the test specimens were measured.

Compressive strength increased over time. The largest change was in the mixture containing only ash, which increased from 22.78 MPa to 48.2 MPa. The flexural strength was the lowest for ordinary Portlandite cement, rising from 0.085 MPa to 0.112 MPa, while the mixture containing only 50% sand remained between 0.25 and 0.32 MPa after 7 and 28 days. The porosities ranged from 21.3 to 34.6% after 28 days of solidification, increasing by 4.5% from the original porosity. There were no large differences between the porosity factors, the highest porosity factor was ordinary Portlandite cement after both 7 (0.52) and 28 days (0.53) of setting. Wet density values ranged from 1935 to 2185 kg/m³ and grain density values ranged from 2279 to 2262 kg/m³ after 7 and 28 days of setting. The dry bulk weights of the test specimens ranged from 1614 to 1961 kg/m³ after 28 days of solidification. The bulk density results showed that the 7-day test specimens were similar to the 28-day solidified results, with the highest bulk density after 28 days of setting being 75% sand-containing mixture (21.44 kN/m³) and the lowest for the ash-only mixture (18.9 kN/m³). The specific gravity of the 28-day test specimens ranged from 2.38 to 2.63. The higher the specific gravity was, the bigger was test specimens

compressive strength value. Freezing cycles did not have a significant effect on the test specimens, although the heating cycles increased the compressive strength of the test specimens (25% and 50% sand mixtures). The leaching results showed that the dominating anions were Cl^- (1.815-93.3 mg/l) and SO_3^- (5.93-147.4 mg/l) and from kations Na^+ (14.2-39.9 mg/l), Ca^{2+} (120.6-639 mg/l) and K^+ (201.6-730 mg/l).

As a result of the work, it can be estimated that the properties of mechanically activated fly ash are comparable to the standard CEM1-42.5R standard Portlandite cement. After a 28 day long setting period, the differences in uniaxial compressive strength are marginal and the different environmental factors assessed did not significantly affect the physical properties of the bodies. The test specimens made from the ash were as resistant to freezing cycles, heating and leaching tests as ordinary Portlandite cement.

Although the results obtained in terms of uniaxial compressive strength, physical properties and resistance to environmental factors suggest potential use as a complete or partial substitute for Portlandite cement and as a composite mix for lightweight blocks, will certainly provide a basis for further work and research. At present, however, these are very small-scale laboratory tests and on large scale results in material properties can vary. For example, when using different ash milling technologies while using different amounts of oil shale ash, can its characteristics differ on a large scale. Therefore, further research should focus on scaling up experiments and testing real-world applications.

Tänuavaldused

Töö autor soovib eelkõige tänada oma juhendajat Peeter Paaverit, kes toetas ning abistas töö valmimist igas etapis. Lisaks tuhat tänu Kalle Kirsimäe ja Päärn Paistele, kes igatpidi toetasid ja aitasid kaasa bakalaureusetöö valmimisele.

Kasutatud kirjandus

Eesti Energia aastaaruanne 2019. Vaadatud: 08.11.2020, https://www.energia.ee/-/doc/8644186/ettevotest/aastaaruanne/pdf/EE_AA_2019.pdf

Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus, Tallinna Tehnikaülikooli Virumaa Kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus. (2018). *Eesti põlevkivitööstuse aastaraamat 2018*. Lk 16-18.

Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Tallinna Tehnikaülikooli Virumaa Kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus. (2019). *Eesti põlevkivitööstuse aastaraamat 2019*. Lk 14-23.

Keskkonnainvesteeringute Keskus, (2014). *Põlevkivitööstuse jäätmete kasutamine lämmastiku ja fosfori ärastamiseks reoveest*. Tallinna Tehnikaülikooli Virumaa Kolledž, Põlevkivi Kompetentsikeskus. Kohtla-Järve.

Keskkonnaministeerium, (2019). *Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuring*. Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia Instituut, Tartu Ülikooli geoloogia osakond. Tallinn.

Kuusik, R., Meriste T., Pototski A., (2012). *Põlevkivituha kasutamise laiendamiseks on käivitunud mitu uut projekti*. Keskkonnatehnika, lk 8-9.

Neudorf, G., (2020). *Strength performance of mechanically activated Ca-rich CFBC fly ash pastes with added silica*. Magistritöö geoloogias.

OSMAT projekt 2010-2016, (2016). *Pilootprojekt põlevkivituha rakendamise võimaluste uurimiseks teede-ehituses*. Vaadatud: 28.10.2020, <http://www.osamat.ee/et/index.html>

Paaver, P.; Paiste, P.; Liira, M.; Kirsimäe, K. (2021). Mechanical Activation of the Ca-Rich Circulating Fluidized Bed Combustion Fly Ash: Development of an Alternative Binder System. *Minerals*, 11 (1), artnr 3. DOI: 10.3390/min11010003.

Sarv, M. Ö. (2020). *Põlevkivituhk sai rohelise tule plastitööstuses kasutamiseks*. Tallinna Tehnikaülikool. Vaadatud: 08.11.2020, <https://old.taltech.ee/ttu-uudised/uudised/ulikool-5/polevkivituhk-sai-rohelise-tule-plastitoostuses-kasutamiseks-2/>

Vabariigi Valitsuse kodulehekülg (2021). Vaadatud 17.04.2021: <https://valitsus.ee/valitsuse-eesmargid-ja-tegevused/valitsemise-alused/koalitsioonilepe>

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Karmen Vits

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Aktiveeritud tuhakomposiitide mehaanilised omadused,

mille juhendaja on Peeter Paaver,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **01.06.2023** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Karmen Vits

01.06.2021