

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Ökoloogia ja Maateaduste Instituut

Geoloogia osakond

Eelika Kiil

**EESTI ELEKTRIJAAAMADE TUHA POTENTSIAAL SULFOALUMINAAT-  
TSEMENDI TOOTMISEKS**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Martin Liira

Kalle Kirsimäe

Tartu 2018

## **INFOLEHT**

### **Eesti elektriijaamade tuha potentsiaal sulfoaluminaat-tsemendi tootmiseks**

Eesti on maailmas esikohal põlevkivi kaevandamises, kasutamises ja ka põlevkivitööstuse jäätmete tekitamises. Tsementide tootmine on üheks perspektiivsemaks põlevkivituha taaskasutuse valdkonnaks. Käesolevas bakalaureusetöös analüüsiti Eesti põlevkivituha potentsiaali sulfoaluminaat-tsemendi valmistamiseks. Katseperioodil valmistati erinevate lisandite kogustega ja töötlustega katsekehasid, et leida optimaalne lisatava reaktiivse alumiiniumi sisaldus tsementeeruva faasi, ettringiidi, moodustumiseks.

Märksõnad: *sulfoaluminaat-tsement, ettringiit, põlevkivituhk*

CERCS kood: P420 - petroloogia, mineraloogia, geokeemia

### **The potential of Estonian power plants ash to produce sulfoaluminate cement**

Estonia is the world's leader in oil shale mining, exploitation and production of oil shale waste. The production of cement is one of the prospects how to convert oil shale ash into reusable material. In this bachelor thesis a study of the potential for usage of Estonian oil shale ash to produce sulfoaluminate cement was conducted. During the trial period different test pieces with different additives and treatment were made to find an optimal amount of reactive aluminium to form cementitious phase – ettringite.

Keywords: *sulfoaluminate cement, ettringite, oil shale ash*

CERCS code: P420 – petrology, mineralogy, geochemistry

## SISUKORD

1. SISSEJUHATUS.....	4
2. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE .....	6
2.1. Tsemenditööstus maailmas .....	6
2.2. Eesti põlevkivituhk ja selle kasutusvõimalused.....	7
2.2.1. Auvere elektrijaam .....	9
2.3. Sulfoaluminaat-tsement .....	10
2.3.1. Eelised ja probleemid .....	11
2.3.2. Ettringiit.....	12
3. MATERJALID JA METOODIKA .....	13
3.1. Lähtematerjalid ja tuhasegude katsed .....	13
3.2. Analüütilised uurimismeetodid.....	14
4. TULEMUSED JA ARUTELU.....	16
4.1. Tulemused.....	16
4.1.1. Mineraalne koostis.....	16
4.1.2. Skaneeriva elektronmikroskoobiga mikromorfoloogia ja koostise uuring.....	24
4.1.3. Survetugevus .....	27
4.2. Arutelu .....	28
5. KOKKUVÕTE.....	31
TÄNUAVALDUSED.....	32
SUMMARY .....	33
KASUTATUD KIRJANDUS .....	34
LISAD .....	36

## 1. SISSEJUHATUS

Eesti on maailmas esikohal põlevkivi kaevandamises, kasutamises ning paraku ka põlevkivitööstuse erinevat tüüpi jäätmete tekitamises. Põlevkivisektor on Eesti suurim kasvuhoonegaaside õhku paiskaja, samuti tekib siin igal aastal ligikaudu 8,8 miljonit tonni põlevkivitööstuse tahkeid jäätmeid millest vaid 4,5% (Keskkonnaministeerium, 2015) taaskasutatakse. Ajalooliselt on Eesti põlevkivitööstuses tekkivat tuhka kasutatud põldude lupjamiseks, stabiliseeriva sideainena teedehituses ja siini on üheks taaskasutusvaldkonnaks tsemendi tootmine - põlevkivituhk on üheks komponendiks Kunda Nordic Tsement tehases valmistatavas Portland-põlevkivitsemendis.

Seoses uute, keev-kihis põletamise tehnoloogiat kasutatavate põlevkivikatelde juurutamisega, mis algas enam kui 10 aastat tagasi ning vanade tolmpõletuskatelde sulgemisega järgneva viie aasta jooksul, on järjest vähemaks jäänud tolmpõletuskatelde kõrgetemperatuurilist (<1200 °C juures klaasistunud) elektrifiltertuhka, mis on sobilik Portland-põlevkivitsemendi valmistamiseks. Samas on tsemendi tootmine üheks perspektiivsemaiks põlevkivituha taaskasutuse valdkonnaks, sest erinevate sideainete järgi pidev ja kasvav vajadus on tsemendi viinud maailmas kasutuse poolest vee järel teisele kohale. Tavalise Portland-tsemendi tootmine on suure kasvuhoonegaaside jalajäljega (teisel kohal peale fossiilsete kütuste põletamise) ning nii kiirelt areneva maailma nõudlusele vastamiseks kui ka ökoloogilise jalajälje vähendamiseks oleks vaja luua uut tüüpi tsemendilaadseid sideaineid. Üheks selliseks on sulfoaluminaat-tsemendid, mis on maailmas veel üsna vähetuntud alternatiivsed sideained. Sulfoaluminaat-tsemendi tootmiseks on võimalik kasutada erinevaid lähteaineid, sealhulgas tööstusjäätmeid nagu põlevkivituhk.

Käesoleva uurimuse eesmärgiks oli selgitada Eesti põlevkivituha sobivus sulfoaluminaat-tsemendi ehk ettringiit-tsemendi valmistamiseks. Kuigi ettringiit on tavaline mineraal hüdratiseerunud Eesti põlevkivituhas, siis ei ole põlevkivituha keemiline koostis sobilik sulfoaluminaat-tsemendi sünteesiks ilma seda modifitseerimata. Uuringu algselt püstitatud hüpoteesiks oli, et suhteliselt madal lahustuva alumiiniumi sisaldus Eesti elektrijaamade tuhas on limiteeriv faktor sulfoaluminaat-tsemendi tootmiseks ning sünteesiprotsessi on vajalik lisada alumiiniumirikast materjali, mis võimaldaks kiiret primaarse ettringiidi moodustumist ning piisava esmase tugevuse saavutamist. Moodustuv betoon oleks survetugevuselt võrreldav

tavatsemendist valmistatud mörtide ja kergbetooniga, aga samas tootmisprotsessilt keskkonnasõbralikum.

Töö konkreetseteks eesmärkideks on:

- 1) hinnata Eesti põlevkivituha potentsiaali sulfoaluminaat-tsemendi valmistamiseks;
- 2) leida optimaalne lisatava reaktiivse alumiiniumi sisaldus sulfoaluminaat-tsemendis tsementeeruva faasi, ettringiidi, moodustumiseks.

## 2. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE

### 2.1. Tsemenditööstus maailmas

Tsement on maailmas kasutuse poolest vee järel teisel kohal olev aine ja massi poolest enim toodetud produkt. Seega, kui me ei kujuta ette elu ilma veeta, siis me ei saa ette kujutada ka maailma ilma tsemendita. Kombineerides seda vee ja mineraalagregaatidega saame tsementeeruvaid aineid nagu näiteks betooni. Tänapäeva arenenud ühiskond nõuab elukeskkonda, mille rajamine oleks mõeldamatu ilma tsementeeruvate materjalideta. Viimase 65 aastaga on tsemendi järele nõudlus kasvanud 34 korda, samal ajal on inimkonna populatsioon kasvanud vaid kolmekordseks. Aastal 2015 toodeti maailmas 4,6 miljardit tonni tsementi, mis teeb 626 kg inimese kohta. (Scrivener, Vanderley, & Gartner, 2016)

Tsemendi traditsiooniline vorm on Portland-tsement (inglise keeles *ordinary Portland cement* ehk OPC), mis sisaldab >90% Portland-tsemendi klinkrit, mille tootmisprotsess sisaldab endas savi ja lubjakivi segu jahvatamist ja kaltsineerimist. Saadud klinkrile lisatakse jahvatamisel 3-5% kipsi. Kogu protsessis tekib ühe tonni klinkri kohta 842 kg CO<sub>2</sub>-te. Fossiilkütuste põletamine tsemendi tootmisprotsessis moodustab 40% tsemendi valmistamisel tekkivast CO<sub>2</sub> emissioonist, ülejäänud vabaneb peamiselt lubjakivi kaltsineerimisel, mis on keemiline protsess ja mida pole võimalik lahendada lihtsalt energiatõhususe tõstmisega. Seepärast on vaja leida alternatiive vähendamaks lubjakivi osakaalu tsemendis, sest praegusel hetkel vastutab tsemenditööstus ligikaudu 10% kogu inimtekkelise CO<sub>2</sub> emissiooni eest. (Scrivener, Vanderley, & Gartner, 2016)

Energiatõhususe tõstmise alternatiiviks on erinevate täiteainete ja lisandite kasutamine ning seeläbi uut tüüpi tsementide loomine. Selle kaudu on võimalik vähendada nii energiatarbimist kui ka suurendada tootlikkust ilma, et peaks ehitama uusi põletusahjusid. Kõige tavalisem tsemendis kasutatav täiteaine on peaaegu inertne lubjakivi, kuid klinkri asendajateks sobivad ka erinevad tööstuse kõrvalproduktid nagu malmi tootmisel tekkiv granuleeritud räbu (inglise keeles *granulated blast furnace slag* ehk GBFS) ja lendtuhk (inglise keeles *fly ash* ehk FA), mis tekib söe põletamisel elektri tootmiseks. (Scrivener, Vanderley, & Gartner, 2016)

Portland-tsement ei ole juhuslikult tõusnud maailmas enim kasutatud materjaliks. Klinkrit moodustavad faasid ja nende käitumine hüdratiseerumisel täidavad sideainele olulisi kriteeriume (Scrivener, Vanderley, & Gartner, 2016):

- Tekkiva hüdraadi maht (ruumala) peab olema suurem kui lahustuval tsemendil;

- Hüdraate moodustavad ioonid peavad olema võimelised migreeruma algsest osakesest veega täidetud ruumi;
- Hüdraadid peavad olema vähelahustuvad, et olla stabiilsed pika ajaperioodi vältel.

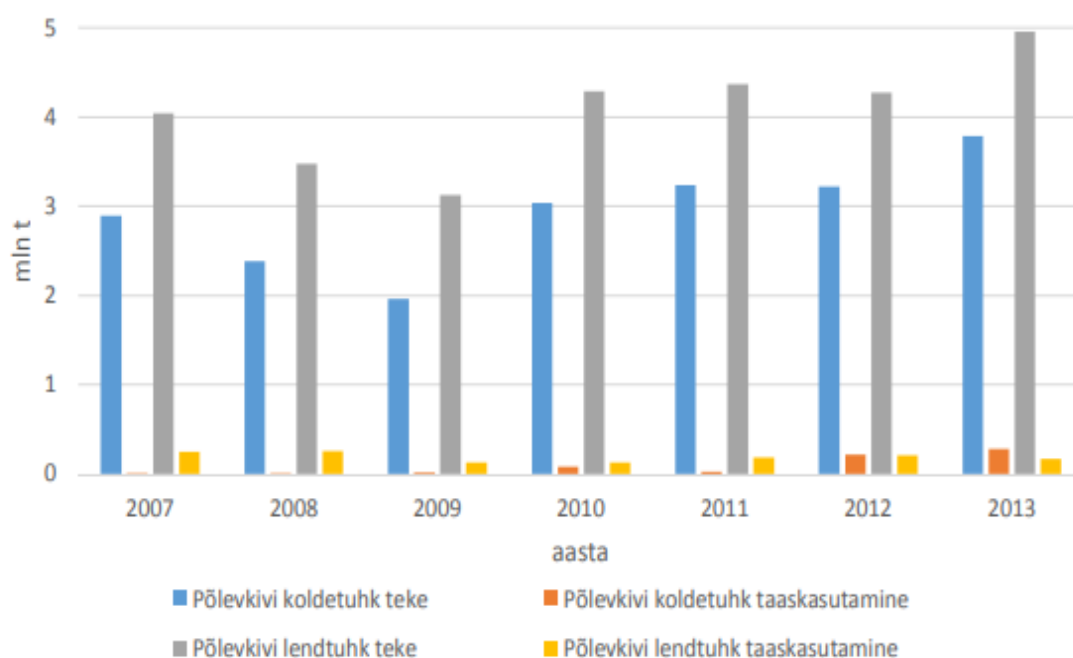
Nendele tingimustele ei vasta naatriumi ja kaaliumi hüdraatfaasid, sest neil on kõrge lahustuvus. Teisest küljest ei sobi raua ja magneesiumi ioonid, sest neil on vähene liikuvus leeliselistes tingimustes. Portland-tsemendi faasid on moodustunud räni, kaltsiumi ja alumiiniumi ühenditest, mis täidavad neid tingimusi. Selles kolmekomponendilises süsteemis on reaktiivsed mineraalid kaltsiumsilikaadid ( $C_3S$  ehk aliit ja  $C_2S$  ehk beliit) ning kaltsiumaluminaadid või sulfoaluminaadid ( $C_3A$  ehk trikalsiumaluminaat,  $C_{12}A_7$  ehk dodekakaltsium-heptaaluminaat,  $CA$  ehk kaltsiumaluminaat ja  $C_4A_3S$  ehk kaltsiumsulfoaluminaat ehk *ye'elimate*). (Scrivener, Vanderley, & Gartner, 2016)

Klinkri kõige olulisemateks faasideks on beliit ja aliit, millest esimene annab esialgse tugevuse ja vastutab kiire kivinemise eest, samas kui aliit annab suurema osa tsemendi-betooni lõpptugevusest. Kuigi Ca-aluminaatidel ja sulfoaluminaatidel baseeruvad tsemendid ei ole samaväärse lõpptugevusega, siis on need piisavalt heade omadustega, et leida kasutamist erinevate täitemasside, ehitusplokkide ja mörtide valmistamisel.

## **2.2. Eesti põlevkivituhk ja selle kasutusvõimalused**

Eestis on põlevkivi kaevandatud juba üle saja aasta ning selle ajaga on meil tekkinud maailmas ainulaadne põlevkivisektor. Peamised põlevkivi kasutusvaldkonnad on välja kujunenud juba ajalooliselt, hõlmates nii tsemendi, elektri- ja soojusenergia kui ka põlevkiviõli tootmist. Põlevkivi aastane lubatud kaevandusmaht on hetkel 20 miljonit tonni (Riigikogu, 2016) ja see jaotatakse kaevandusloa alusel erinevate ettevõtete vahel. Kuna põlevkivi kasutamine on valdkonniti väga spetsiifiline, siis on iga haru endale välja arendanud vajalikud tehnoloogiad ja tehnilised seadmed. Eesti põlevkivi on oma madala kütteväärtuse ja suure mineraalosa sisalduse tõttu majanduslikult otstarbekas kasutada vaid kaevanduste ja karjääride läheduses paikneva tööstuse toormena. Põlevkivi väärtuse tõstmiseks tuleb seda vääridada ning hea ekspordipotentsiaal on põlevkiviõlil, keemiatoodetel ja elektrienergial. (Keskkonnaministeerium, 2015)

Põlevkivi kasutamise ja väärimisega kaasnevad erinevad jäätmed: põlevkivituhk, poolkoks, pigijäätmed (fuussid) ning aheraine (põlevkivi rikastamisjääd), mille kasutamine on olnud siiani vähene, kuigi aheraine kasutust võiks vähemalt lühiajaliselt tõsta suurte taristuprojektide nagu Rail Baltica ehitamine. Põlevkivituhka tekib igal aastal erinevates sektorites kokku umbes 9 miljonit tonni ning oma omaduste ja koostise poolest on see väga varieeruv. Põlevkivituha taaskasutuse osakaal aastate lõikes on erinev, kuid jääb selgelt väga madalaks, näiteks aastal 2013 taaskasutati tekkinud 8,8 miljonist tonnist vaid 4,5%, (joonis 1). (Keskkonnaministeerium, 2015)



Joonis 1. Põlevkivi koldetuha ja lendtuha teke ning taaskasutus aastatel 2007-2013, Keskkonnaagentuur (Keskkonnaministeerium, 2015).

Tuha taaskasutuse traditsioonilised valdkonnad on ehitus, ehitusmaterjalide tootmine ja põldude lupjamine. Põlevkivituha uute potentsiaalsete kasutusvaldkondadena võib välja tuua järgmised (Keskkonnaministeerium, 2015):

- 1) tarduvate segude abil kaevandamisalade tagasitäitmine,
- 2) stabilisaator teedehituses,
- 3) ehituskeraamika,

- 4) tsemendi tootmine,
- 5) mulla modifikaator,
- 6) sorbendid.

Eestis kogu kaevandatavast põlevkivist umbes 1% läheb tsemendi tootmisesse AS Kunda Nordic Tsement poolt, kuid seda kasutatakse seal vaid klinkriahjudes tehnoloogilise kütusena. Samas on AS Kunda Nordic Tsement üks suurim põlevkivituhha taaskasutaja, sest seal kasutatakse AS Narva Elektriijaamad tolmpõletuskatelde elektrifiltrite tuhka ühe tsemendi tootmise komponendina. Siiski on nende aastane tuhanõudlus kuni 100 tuhat tonni, kuid uute elektriijaamade põletustehnoloogiate ja katelde kasutuselevõtuga on tuha koostis muutunud ning põlevkivituhha võimalik edasine kasutus on kahtluse all (Keskkonnaministeerium, 2015).

### **2.2.1. Auvere elektriijaam**

2011. aastal algas Ida-Virumaal Auvere külas uue modernse keevkihttehnoloogial põhineva elektriijaama ehitus, mis on senistest oluliselt keskkonnasäästlikum. Selles, 300-megavattise võimsusega elektriijaamas on võimalik kasutada põlevkivi asemel kuni 50% ulatuses hakkepuitu, kuni 30% ulatuses turvast ja kuni 10% ulatuses põlevkivigaasi ning toota aastas maksimaalselt 2,2 TWh elektrienergiat, ehk jaam suudab katta ligikaudu neljandiku Eesti aastasest elektritarbimisest. (Eesti Energia, 2017).

Kuigi Auvere elektriijaam on elektrit tootnud juba alates 2015. aasta maikuust, on selle üleandmine Eesti Energiale planeeritud alles 2018. aasta II kvartalis, sest 2016. aastal selgus, et suurte võimsustel töötades ületab elektriijaam tolmunormi ning seetõttu paigaldati 2017. aastal uued kottfiltrid. (Eesti Energia, 2017)

Kuna Auvere elektriijaam on alles hiljuti rajatud ja see ei ole töötanud täisvõimsusel, siis puuduvad selles tekkiva tuhha kohta pikaajalised ja piisavalt usaldusväärsed andmed. Samas on elektriijaama planeeritud kasutusaeg 30 aastat (Pulkinen, 2015) ning seega tekib uut tüüpi tuhka pikaajaliselt ja sellele tuhale on vaja leida parim võimalik taaskasutus.

Aastas suudab toota Auvere elektriijaam maksimaalsel võimsusel töötades 2,2 Twh elektrit. Selleks kulub tavarežiimis 10,56 miljonit tonni põlevkivi. Kuna uue tehnoloogia abil asendatakse pool vajaminevast kütusest biomassiga, siis kulub mõlemat 5,28 miljonit tonni. Tuhka tekib

põlevkivi põletamisel umbes pool (42-47%) ja see on umbes 2,64 miljonit tonni ning biomassist kuni 7% ehk umbes 0,37 miljonit tonni. Kokku teeks see 3 miljonit tonni tuhka igal aastal, ehk ligikaudu kaks korda vähem tänu biomassi kasutamisele. Samuti on oluline, et kui Auvere töötaks täisvõimsusel, jääks kasutamata 5,28 miljonit tonni põlevkivi ning sellega õhku paiskamata ligikaudu 9,65 miljonit tonni vähem fossiilset süsihappegaasi. (Eesti Energia, 2012)

Kui eeldame, et saaksime kogu tekkiva tuha ära kasutada, tootes sellest midagi reaalselt, nagu näiteks kergplokke, siis ROCLITE OÜ andmetel saaks põlevkivielektrijaama lendtuhast toota 39 tuhande tonni tuha kohta 100 tuhat m<sup>3</sup> plokke (kulub ka muid tooraineid). Samasuguse suhte korral saaksime aastas toota Auvere tuhaga 7,7 miljonit m<sup>3</sup> plokke ehk võrdluseks tuues ROCLITE 300/200 (300x200x600 mm, ploki maht oleks 0,036 m<sup>3</sup>) plokke saaks toota ligikaudu 214 miljonit tükki (Roclite OÜ).

### **2.3. Sulfoaluminaat-tsement**

Sulfoaluminaatsed- e. ettringiit-tsemendid (SAT, inglise keeles *sulfoaluminate cement* ehk SAC) on esmakordselt mainitud 1970. aastatel, peamiselt on seda siiani kasutatud Hiinas ja Jaapanis, vähemal määral USAs. Sulfoaluminaat-tsemendid on kõrge alumiiniumi sisaldusega tsemendid, mille koostist võib väljendada valemiga  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$  ning mis tekib, kui kaltsiumaluminaat reageerib kaltsiumsulfaadiga. (Phair, 2006)

Sulfoaluminaatse tsemendi siduv faas koosneb peamiselt ettringiidist, monokaltsium sulfoaluminaathüdraadist, ferriidist ja alumiiniumoksiidi geelist. Klinkri ehk paakumiseni põletatud toorainesegu tootmiseks on vaja lubjakivi, boksiiti (alumiiniumimaak) ja kipsi, mis on segatud ja kuumtöödeldud pöörlevas kaltsineerimisahjus. (Phair, 2006)

Auvere elektrijaamas elektri tootmisel tekkiva põlevkivituha keemilist koostist iseloomustab suur räni- ja kaltsiumiühendite osakaal, keskmiselt 36,4% ja 28,3% (tabel 1). Samuti leidub tuhas ca 10% alumiiniumoksiidi. (Pokk, 2017)

Tabel 1. Auvere elektriijaama põlevkivituha keskmine keemiline koostis (wt%) (Pokk, 2017).

SiO <sub>2</sub>	36,4%
CaO	28,3%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,6%
SO <sub>3</sub>	5,6%
K <sub>2</sub> O	4,4%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3%
MgO	4,2%

Tuha lenduvate komponentide sisaldus on üsna väike, millele viitab madal kuumutuskaoväärtus 4,8% (Pokk, 2017). Auvere tuha põhikomponentide sisaldused vastavad sulfoaluminaat-tsemendi nõudmistele ja seega omab tuhk potentsiaali sulfoaluminaat-tsemendi tootmiseks.

### 2.3.1. Eelised ja probleemid

Sulfoaluminaat-tsemente kasutatakse rakendustes, kus on oluline kiire tsementeerumine, varajane sideaine tugevuse saavutamine ja/või vajumi kompenseerimine. Sõltuvalt koostisest võib SATi pikaajaline tugevus ületada Portland-tsementi ning need võivad saavutada 28 päeva tugevuse kohati juba 24 tunniga (eriti geopolümeersete materjalide korral). Seetõttu sobiks sulfoaluminaat-tsement näiteks sillatekkide, lennujaama radade ja maanteede ehituseks, kus just sellised omadused on nõutud. (Phair, 2006)

Lisaks eelnevale on sulfoaluminaat-tsementidel ka ökoloogilised eelised. Nimelt kaasneb SAT tootmisega minimaalne CO<sub>2</sub> teke ning SAT tootmiseks on vaja ligikaudu 20% madalamaid temperatuure kui Portland-tsemendi puhul. Energia kokkuhoid tuleneb ka võimalusest kasutada tahkeid jäätmeid (nt kaevandusjäätmed, tuhk jne), millel on suur sulfaatide kontsentratsioon. (Phair, 2006)

Sulfoaluminaat-tsemendil esineb ka probleeme – süsihappegaasi mõjul toimuva karboniseerumise käigus seotakse õhust CO<sub>2</sub>-te vaba kaltsiumkarbonaadi (CaCO<sub>3</sub>) tekkeks ning reageerivas süsteemis ei ole piisavalt Ca ettringiidi tekkeks. Karboniseerumise tagajärjel võivad esineda probleemid tsemendi maatriksi pragunemisega, näiteks hilinevad ettringiidi tekkel (inglise keeles *delayed ettringite formation* ehk DEF), mis võib viia thaumasiidi kiire moodustumiseni (Phair, 2006). Thaumasiit liidab oma struktuuri väga suurel hulgal kristallivett ning paisumise käigus lõhub ümbritsevat sideainestruktuuri (Helves, 1996). Samuti on senini

takistanud sulfoaluminaat-tsementide laialdasemat kasutamist rahvusvahelise konsensuse puudumine standardite ja nimetuste osas (Phair, 2006).

### 2.3.2. Ettringiit

Ettringiit on kaltsiumsulfoaluminaatmineraal, mis on sulfoaluminaat-tsemendi koostises kõige olulisem sideaineline faas. Mineraali keemilise koostise võib kokku võtta valemiga  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26(\text{H}_2\text{O})$  ning see kuulub ettringiidi gruppi. Ettringiit on heksagonaalse süngoonia mineraal, millel on täiuslik lõhenevus ning klaasi läige. Ettringiidi kristallid on enamasti prismalised ja paiknevad kihiliselt, olles kuni 20 cm pikad, harvem moodustuvad dipüramidaalseid kiude. Makroskoopiliselt on mineraal värvuselt läbipaistev (dehüdreeritud läbipaistmatu), harvem valkjast või kollane ning lahustub osaliselt vees. (Anthony, Bideaux, Bladh, & Nichols, 1990)

Ettringiit on saanud nimetuse oma esialgse leiukoha järgi Saksamaal Ettringenis. Looduslikult tekib see metamorfiseerunud lubjakivides tardkivimi intrusiivide läheduses ning mineraali larniidi murenemisel sulfaadirikkas vees. Ettringiiti leidub looduses üsna piiratud kujul, peamisteks looduslikeks leiukohtadeks on (Anthony, Bideaux, Bladh, & Nichols, 1990):

- Saksamaal - Ettringer-Bellerbergi vulkaan Mayeni piirkonnas ja Schellkopf Brenki piirkond;
- Prantsusmaal – Boisséjour Clermont-Ferrandi piirkond;
- Iirimaal – Scawt Hill Larne'i piirkond;
- Iisraelis – Hatrurimi formatsioon;
- Lõuna-Aafrikas - N'Chwaning'i karjäär Kurumani piirkonnas;
- Ameerika Ühendriikides – Crestmore'i karjäär Californias ja Lucky Cuss kaevandus Arizonas.

Vaatamata piiratud levikule looduses on ettringiit vägagi tavaline mineraal hüdreeritud tsementides (tüüpiliselt tähistatakse Aft faasina -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$ ). Ettringiidi tekkeks on vaja, et hüdreeritud tsemendis reageeriks omavahel sulfaat (kõige tavalisem on kips) ja kaltsiumaluminaat. Ettringiidi teket tsemendis mõjutavad temperatuur, õhuniiskus ja vabade kaltsiumsilikaatide olemasolu. (Portland Cement Association, 2001)

### 3. MATERJALID JA METOODIKA

#### 3.1. Lähtematerjalid ja tuhasegude katsed

Sulfoaluminaat-tsemendi sünteesiks kasutati Auvere elektriijaama filtertuhka, millest valmistati erinevate lisandite kogustega ja töötlustega katsekehad. Kokku valmistati 20 katsekeha (korduskatsetega koos 28) PVC torudesse kõrgusega 3,2 cm ja diameetriga 1,5 cm. Kuna põlevkivituhk on veega segamisel isetsementeeruvate omadustega, siis ei ole otsest vajadust aktivaatori kasutamiseks. Kuna aga lisatud alumiiniumi soolad võivad vajada lisaaktiveerimist, siis kasutati ühes katseseerias leelisaktiveerimist 1 molaarse NaOH lahusega.

Alumiiniumi sisalduse tõstmiseks lisati tuhkadele erinevates kogustes bömiiti [AlO(OH)]. Samuti kasutati ühes katseseerias alumiiniumi allikana naatriumaluminaati ( $Al_2O_3+Na_2O$ ). Valmistatud katsekehad säilitati kas veega küllastatult või 100% õhuniiskuse keskkonnas. Veega küllastamise puhul lasti proovidel tahkuda avatult üks päev õhu käes ja seejärel paigutati vette. Katsekehad, mida säilitati 100% õhuniiskuse keskkonnas, hoiti suletud klaasanumas, milles oli avatud veeklaas. Mõlemal juhul seisis katsekehad 7 päeva vastavates hoiutingimustes ning nädala aja möödumisel määrati katsekehadel üheteljeline survetugevus.

Kuna tsemendi valmistamisel kasutatakse sideainena paakumiseni põletatud toorainesegu ehk klinkrit, siis valitud proovide seeriale tehti klinkerдамiskatse temperatuuril 1200 °C 3 tundi, mille järel klaasistunud mass jahutati kiiresti võimalike tekkivate mittetasakaaluliste klinkrimineraalide säilitamiseks.

Valmistatud katsekehade seeriad:

1. Auvere elektriijaama tuhk, lisatud bömiiti (lühendatult Al) 5%, 10% ja 20% ning vesi, vee ja tsemendi (V/T) suhe 1, proov hoitud veega küllastatud olekus (lühendatult hyd). Kuivatatud temperatuuril 105 või 60 °C.
2. Auvere elektriijaama tuhk, lisatud bömiiti 5%, 10% ja 20% ning vesi, V/T suhe 0,64, proov hoitud veega küllastatud olekus. Klinkerdatud 1200 °C juures.
3. Auvere elektriijaama tuhk, lisatud bömiiti 5%, 10% ja 20% ning vesi, V/T suhe 0,64, proov hoitud 100% õhuniiskuse keskkonnas (lühendatult veeaur). Kuivatatud temperatuuril 105 °C ja korduskatse kuivatatud 50 °C juures 7 päeva.
4. Auvere elektriijaama tuhk, lisatud naatriumaluminaati (lühendatult NaAl) 5%, 10% ja 20% ning vesi, V/T suhe 0.64, proov hoitud 100% õhuniiskuse keskkonnas.

Kuivatatud temperatuuril 105 °C 24 tundi ja korduskatse kuivatatud 50 °C juures 7 päeva.

5. Auvere elektri jaama tuhk, lisatud bömiiti 5%, 10% ja 20% ning 1 molaarne NaOH lahus, NaOH ja tsemendi suhe 0,64, proov hoitud 100% õhuniiskuse keskkonnas  
Kuivatatud temperatuuril 60 °C 7 päeva.

Tabel 2. Loodud katsekehad.

Seeria	Nimetus	Tuha kogus, g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> või NaAl kogus, g	Vee või NaOH kogus, g
I	Kontroll	25		25
	Al <sub>5</sub> +hyd	23,75	1,25	25
	Al <sub>10</sub> +hyd	22,5	2,5	25
	Al <sub>20</sub> +hyd	20	5	25
II	Kontroll	25		16
	Al <sub>5</sub> +hyd+1200 °C	23,75	1,25	16
	Al <sub>10</sub> +hyd+1200 °C	22,5	2,5	16
	Al <sub>20</sub> +hyd+1200 °C	20	5	16
III	Kontroll	25		16
	Al <sub>5</sub> +veeaur	23,75	1,25	16
	Al <sub>10</sub> +veeaur	22,5	2,5	16
	Al <sub>20</sub> +veeaur	20	5	16
IV	Kontroll	25		16
	NaAl <sub>5</sub> +veeaur	23,75	1,25	16
	NaAl <sub>10</sub> +veeaur	22,5	2,5	16
	NaAl <sub>20</sub> +veeaur	20	5	16
V	Kontroll	25		16
	NaOH+Al <sub>5</sub> +veeaur	23,75	1,25	16
	NaOH+Al <sub>10</sub> +veeaur	22,5	2,5	16
	NaOH+Al <sub>20</sub> +veeaur	20	5	16

### 3.2. Analüütilised uurimismeetodid

Segude mineraalne koostis määrati röntgendifraktsiooni (XRD) meetodil eelnevalt homogeniseeritud ja kuni keskmise terasuuruseni <5 µm ahhaatuhmris peenestatud materjalist. Enne preparaatide valmistamist kuivatati katsekehasid 50-70 °C (osadel juhtudel 105 °C) juures 24 tundi kuni 7 päeva. Tasapinnalised proovitabletid analüüsiti XRD difraktomeetril Bruker D8

Advance ja tulemuste interpretatsioon tehti Rietveldi analüüsil, kasutades Bruker AXS Topas 4.1 tarkvara.

Segude, sealhulgas klinkerdatud masside mikromorfoloogia ja koostise uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) Zeiss Evo15MA. Sökilele kantud pulbreid või klaasistunud masse vaadeldi madalvaakumi režiimis ning keemilise koostise määramiseks kasutati Oxford X-MAX energiadispersiivset analüütilist süsteemi.

## 4. TULEMUSED JA ARUTELU

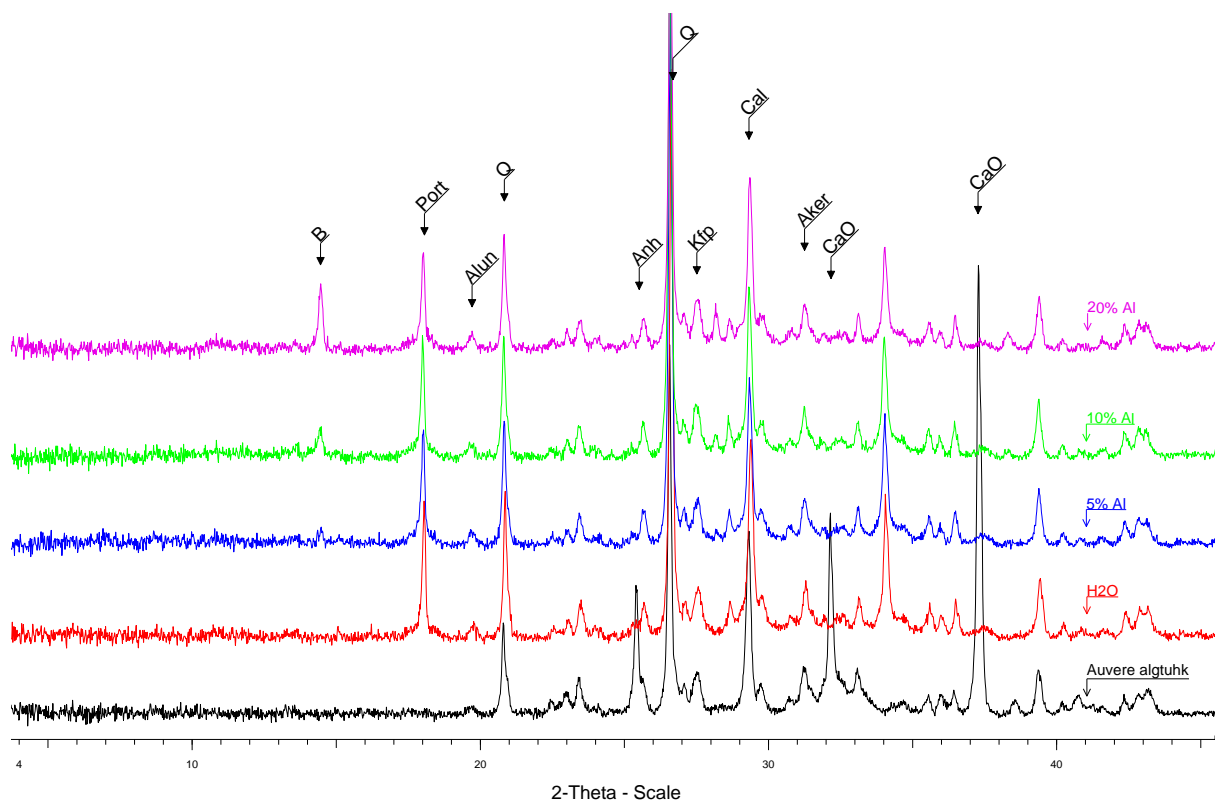
### 4.1. Tulemused

#### 4.1.1. Mineraalne koostis

Mineraloogilise (XRD) analüüsi tulemused on toodud lisas 1 ja näidatud joonistel 2-11 koos XRD difraktogrammidega.

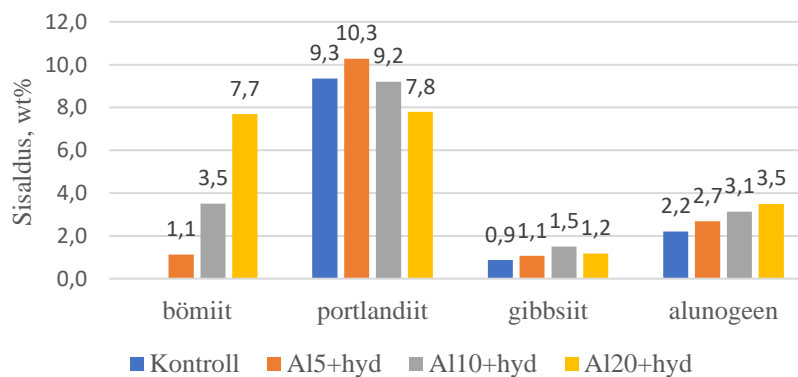
Ettringiiti tekkis kõigis tuhasegudes, kuhu oli lisatud bömiiti ja hoitud proovi 100% õhuniiskuse keskkonnas. Samuti tekkis ettringiiti kahes ilma lisanditeta kontrollkatsetes 100% õhuniiskuse keskkonnas. Uued faasid tekkisid nii naatriumaluminaadi kui NaOH lisamisega ning samuti klinkerdamiskatsel 1200 °C juures, kus toimus segude põhimõtteline ümberkristalliseerumine.

Joonistel 2 - 5 toodud katsete tulemused näitavad, et bömiidi kujul reaktiivse alumiiniumi lisamine mõjutab mineraalsete faaside muutuseid väga väikestes piirides. Röntgendifraktomeetriliselt tuvastatava bömiidi sisaldus kasvab segudes vastavalt lisatud hulgale 1,1 kuni 7,7%-ni. Mõningane muutus on portlandiidi sisalduses, mis 5% bömiidi lisamisega näitab väikest sisalduse kasvu, kuid lõpuks ikkagi langeb suuremate koguste Al lisamisega. Kuigi gibbsiidi ilmumine näitab bömiidi lahustumist/hüdratiseerumist, siis ei ole Al vabanemine lahusesse 7 päeva jooksul viinud ettringiidi tekkeni.



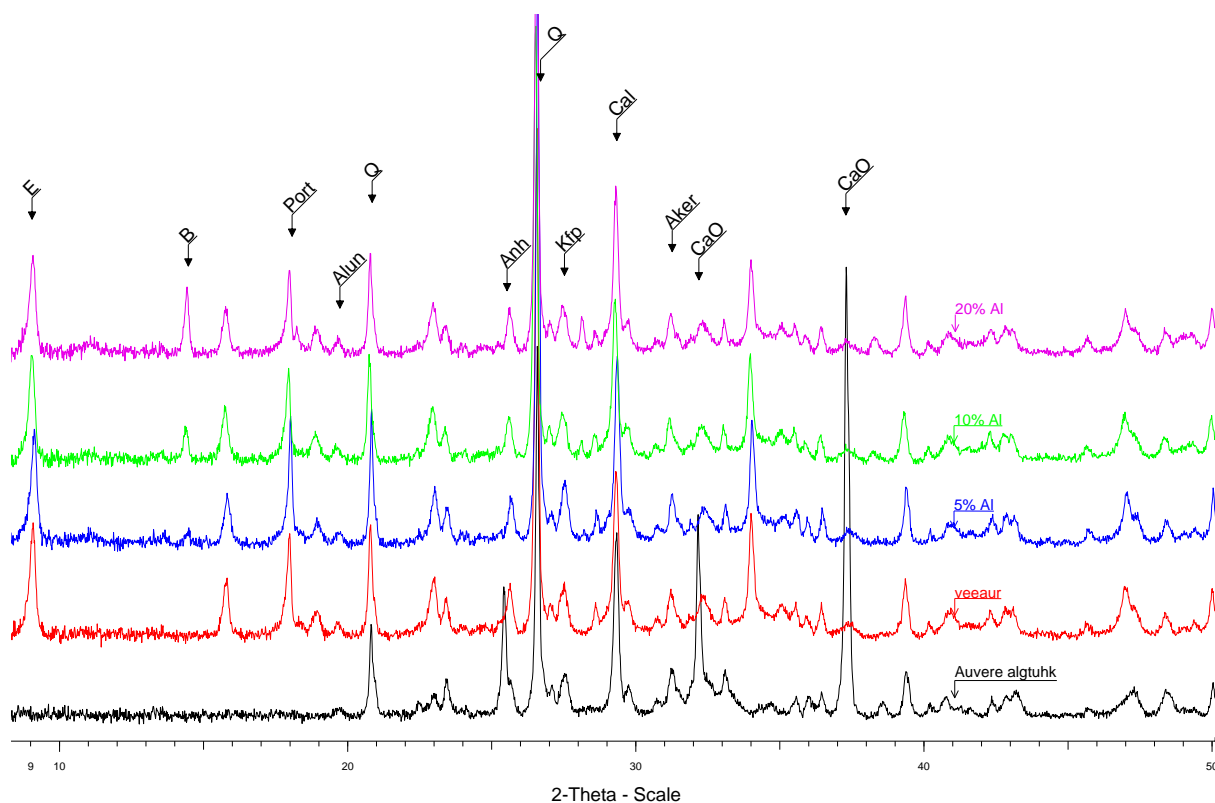
Joonis 2. Katseseeria bömiidiga veega küllastatud keskkonnas – XRD kõverad. Tähisted: B – bömiit, Port – portlandiit, Alun – alunogeen, Q – kvarts, Anh – anhüdriit, Kfp – K-päevakivi, Cal – kaltsiit, Aker – akermaniit, CaO – lubi.

### Tuhk, bömiit ja vesi, veega küllastatud keskkond



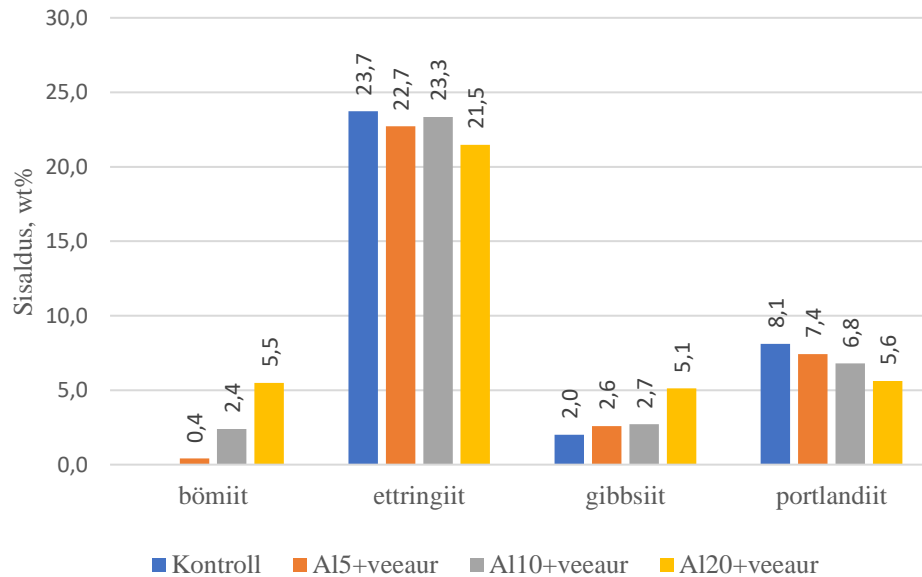
Joonis 3. Põhifaaside sisaldused - katseseeria bömiidi lisamisega veega küllastatud keskkonnas.

Ka 100% õhuniiskuse juures hoitud katseseeria näitab, et bömiidi kujul reaktiivse alumiiniumi lisamine sisuliselt ei mõjuta ettringiidi tekkimist. Bömiidi sisaldus kasvab segudes vastavalt lisatud hulgale 0,4 kuni 5,5% ning segudesse ilmub ka gibbsiit, mille sisaldused kasvavad samas progressioonis. Samal ajal jääb ettringiidi sisaldus kõigis segudes peale 7-päevast hüdratiseerumist 21-23% piirsesse. Mõningane muutus on portlandiidi sisalduses, mis langeb Al lisandumisega ligikaudu 8% kuni 5%-ni. Kuigi gibbsiidi ilmumine näitab bömiidi lahustumist/hüdratiseerumist, siis arvatavasti ei ole Al vabanemine lahusesse 7 päeva jooksul piisav täiendava ettringiidi tekitamiseks ning ettringiidi osakaal on isegi kõrgem segudes, kuhu Al ei lisatud.



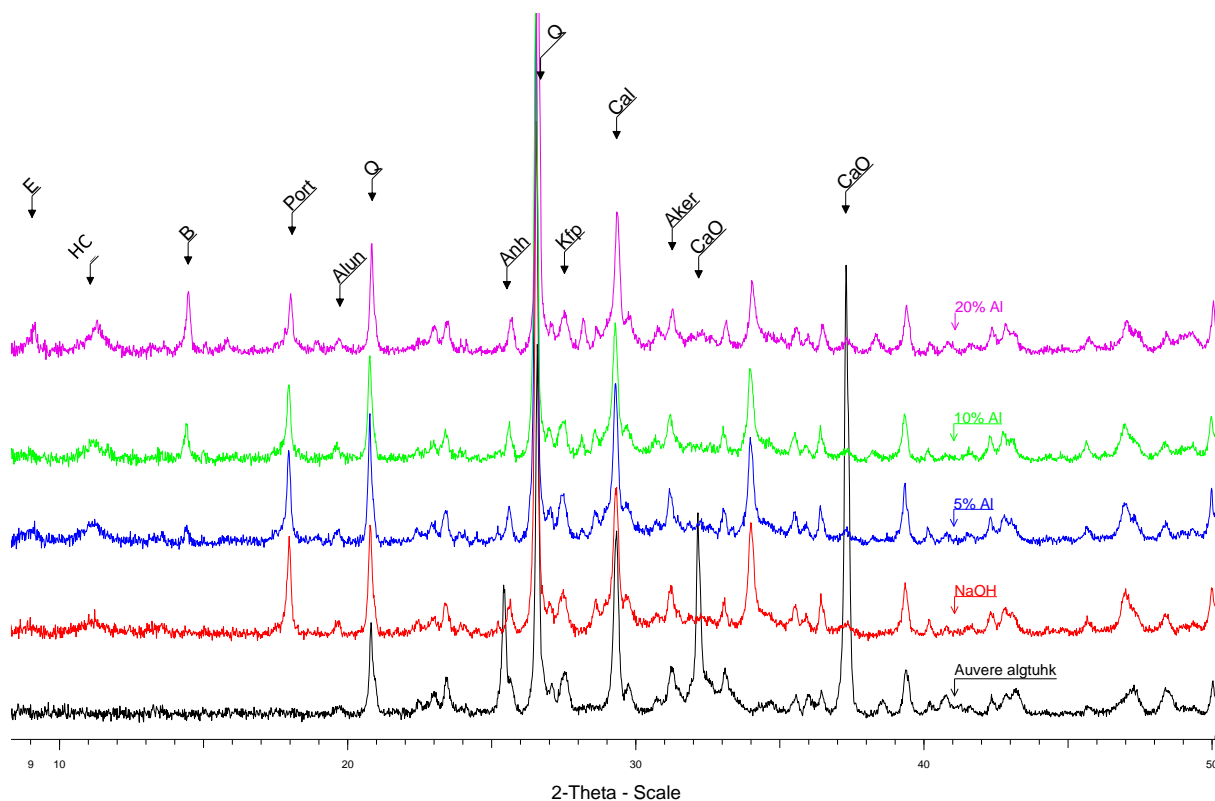
Joonis 4. Katseseeria bömiidiga 100% õhuniiskuse keskkonnas – XRD kõverad. Tähisted: E – ettringiit, B-bömiit, Port – portlandiit, Alun – alunogeen, Q – kvarts, Anh – anhüdroit, Kfp – K-päevakivi, Cal – kaltsiit, Aker – akermaniit, CaO – lubi.

### Tuhk, bömiit ja vesi, 100% õhuniiskuse keskkond



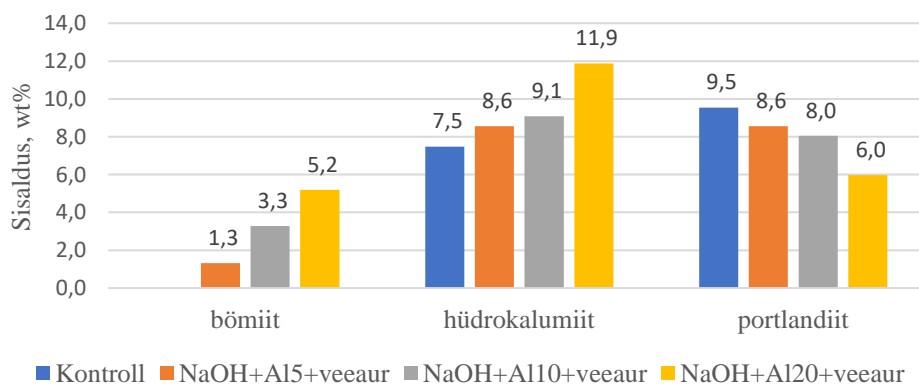
Joonis 5. Põhifaaside sisaldused - katseseeria bömiidiga 100% õhuniiskuse keskkonnas.

Ettringiiti ei moodustunud segudes, kuhu peale bömiidi lisati ka leeliselisuse tõstmiseks ja Al-faasi lahustumise hõlbustamiseks 1 molaarset Na-hüdroksiidi (joonised 6 ja 7). Bömiidi sisaldus kasvab segudes vastavalt lisatud hulga 1,3 kuni 5,2%. Ettringiidi asemel moodustus hüdrokalmiit, mille sisaldused kasvavad koos Al lisamisega 7% kuni 12%-ni. Koos hüdrokalmiidi sisalduse kasvamisega langeb vastastrendis portlandiidi sisaldus 9,5% kuni 6%-ni.



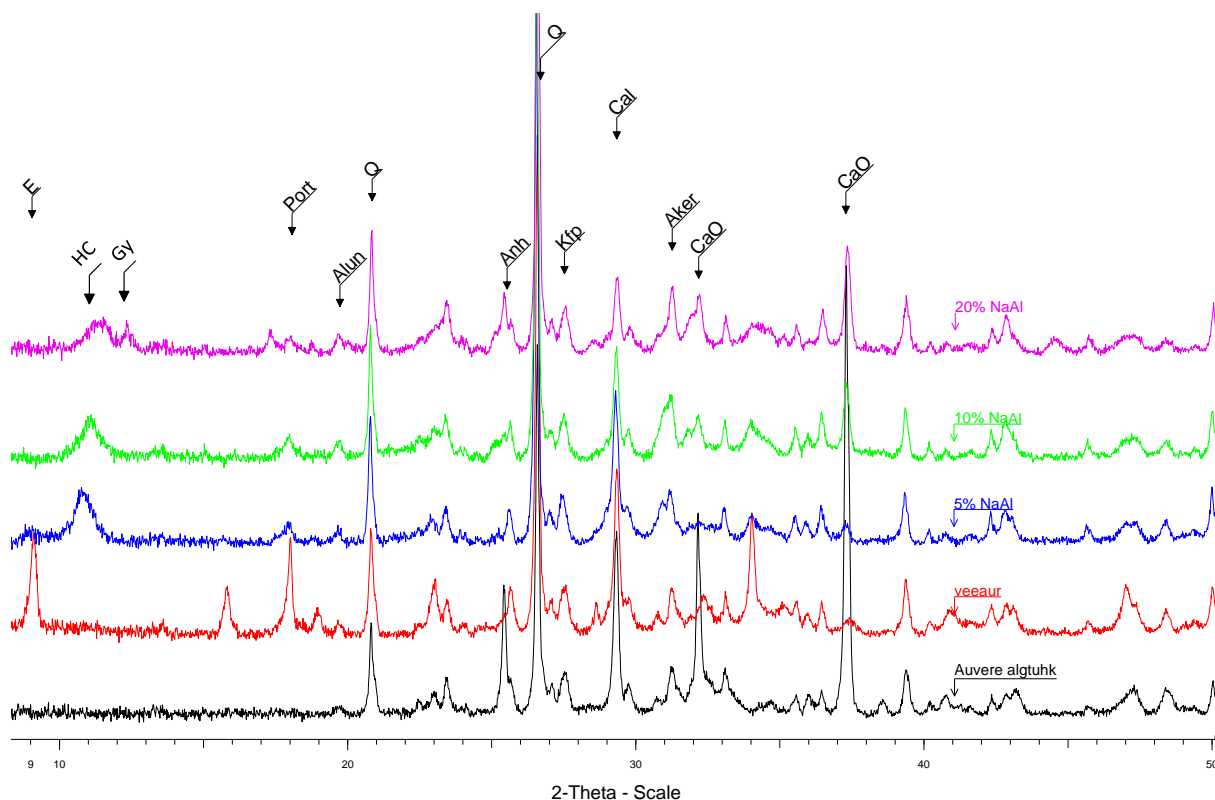
Joonis 6. Katseseeria NaOH-ga 100% õhuniiskuse keskkonnas – XRD kõverad. Tähisted: E – ettringiit, HC – hüdrokalumiit, B-bömiit, Port – portlandiit, Alun – alunogeen, Q – kvarts, Anh – anhüdrüit, Kfp – K-päevakivi, Cal – kaltsiit, Aker – akermaniit, CaO – lubi.

### Tuhk, bömiit ja NaOH, 100% õhuniiskuse keskkond



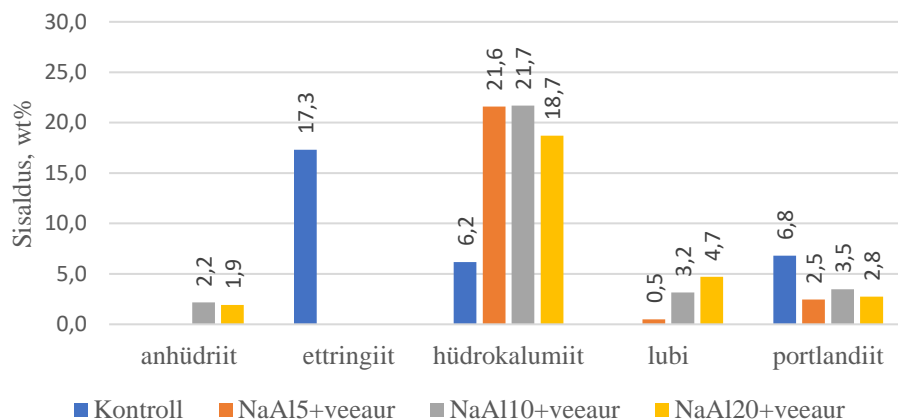
Joonis 7. Põhifaaside sisaldused - katseseeria bömiidi ja NaOH lahusega 100% õhuniiskuse keskkonnas.

Sama olukord, st ettringiiti ei moodustunud, ilmnnes segudes, kuhu lisati alumiiniumi allikana naatriumaluminaati. Ettringiit tekkis vaid lisanditeta tuhas ning kogu lisatud alumiinium läks ka siin hüdrokalmiidi tekkeks, mida antud katseseerias tekkis ka kõige rohkem 22-19%. Na-aluminaadi katseseerias jäid alles anhüdriit ja lubi, mis on algtuha koostises ning mida ei ole üheski teises katseseerias (v.a klinkerdamiskatse).



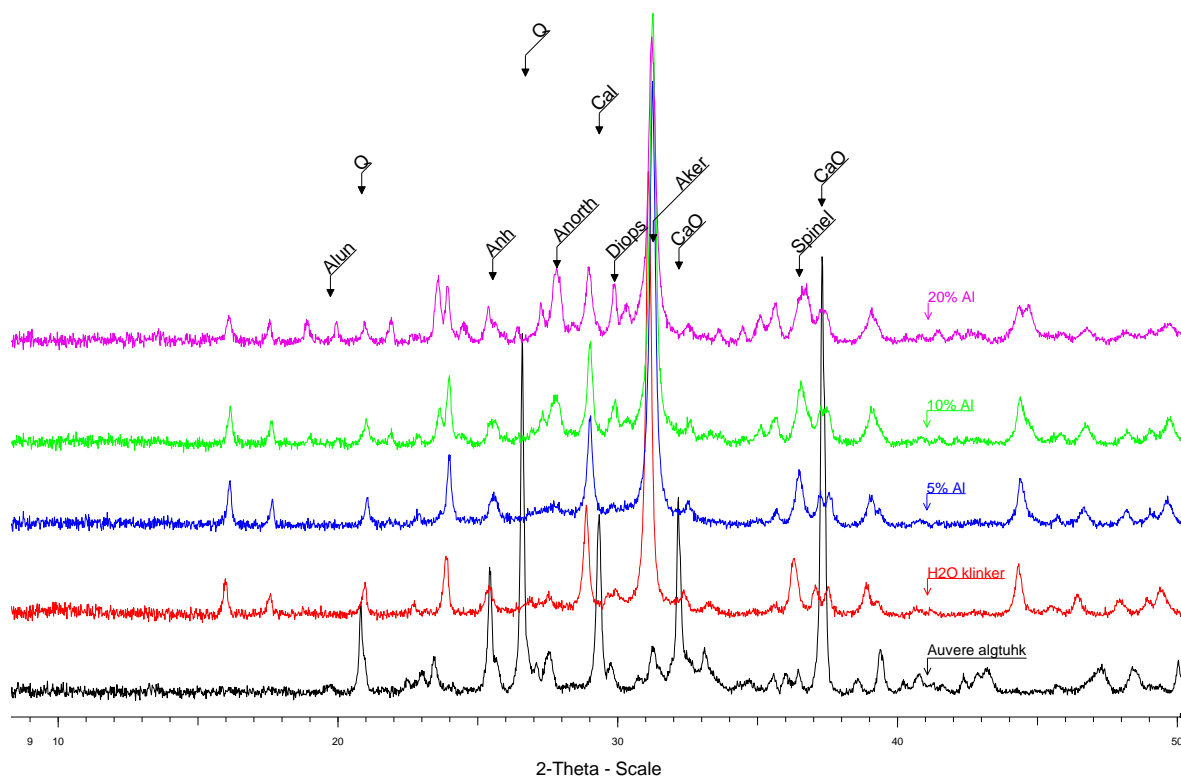
Joonis 8. Katseseeria naatriumaluminaadiga 100% õhuniiskuse keskkonnas. Tähisted: E – ettringiit, HC – hüdrokalmiit, Gy – kips, Port – portlandiit, Alun – alunogeen, Q – kvarts, Anh – anhüdriit, Kfp – K-päevakivi, Cal – kaltsiit, Aker – akermaniit, CaO – lubi.

### Tuhk, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+NaOH ja vesi, 100% õhuniiskuse keskkond



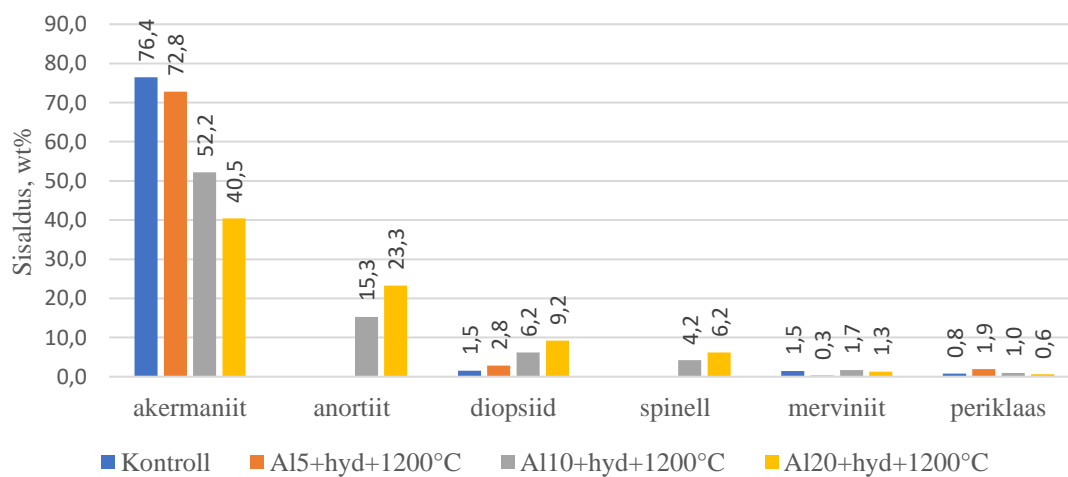
Joonis 9. Põhifaaside sisaldused – katseseeria naatriumaluminaadiga 100% õhuniiskuse keskkonnas.

Tsemendiklinkri valmistamiseks tehtud klinkerdamiskatsete segudes muutub domineerivaks kristalliliseks faasiks CaMg-silikaat akermaniit (76-40%), mille sisaldus väheneb siiski Al koguse suurenemisel (joonised 10-11). Samuti ilmub täiendavalt juurde periklaas, mille sisaldus jääb 1-2% piirile. Samuti tekivad klinkerdamisel merviniit (alla 2%) ja diopsiid (1,5-9%). Al sisalduse 10 ja 20% juures tekivad spinell ja Ca-alumo silikaat, mis on lähedane Ca-päevakivi struktuuriga ning mille sisaldus kasvab Al koguse suurenemisega. Spinelli sisalduse kasvuga suureneb klinkris klaasifaasi osakaal (Lin, et al., 2017). Al lisamise kasvuga suurenes samuti Ca-Mg silikaadi diopsiidi sisaldus 2-9%. Paraku ei moodustunud klinkerdamisel täiendavalt nn klinkerfaase – C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S ja Ca-ferriit, mis hüdratiseerumisel moodustavad geeljaid C-S-H masse, mis vastutavad tsemendi tugevuse tekkimise eest



Joonis 10. Katseseeria bömiidiga veega küllastatud keskkonnas, klinkerdatud 1200 °C juures. Tähisted: Alun – alunogeen, Q – kvarts, Anh – anhüidriit, Kfp – K-päevakivi, Anorth – Ca-silikaat, Cal – kaltsiit, Diops – diopsiid, Aker – akermaniit, CaO – lubi, Spinel - spinell.

### Tuhk, bömiit ja vesi, veega küllastatud keskkond, klinkerdatud

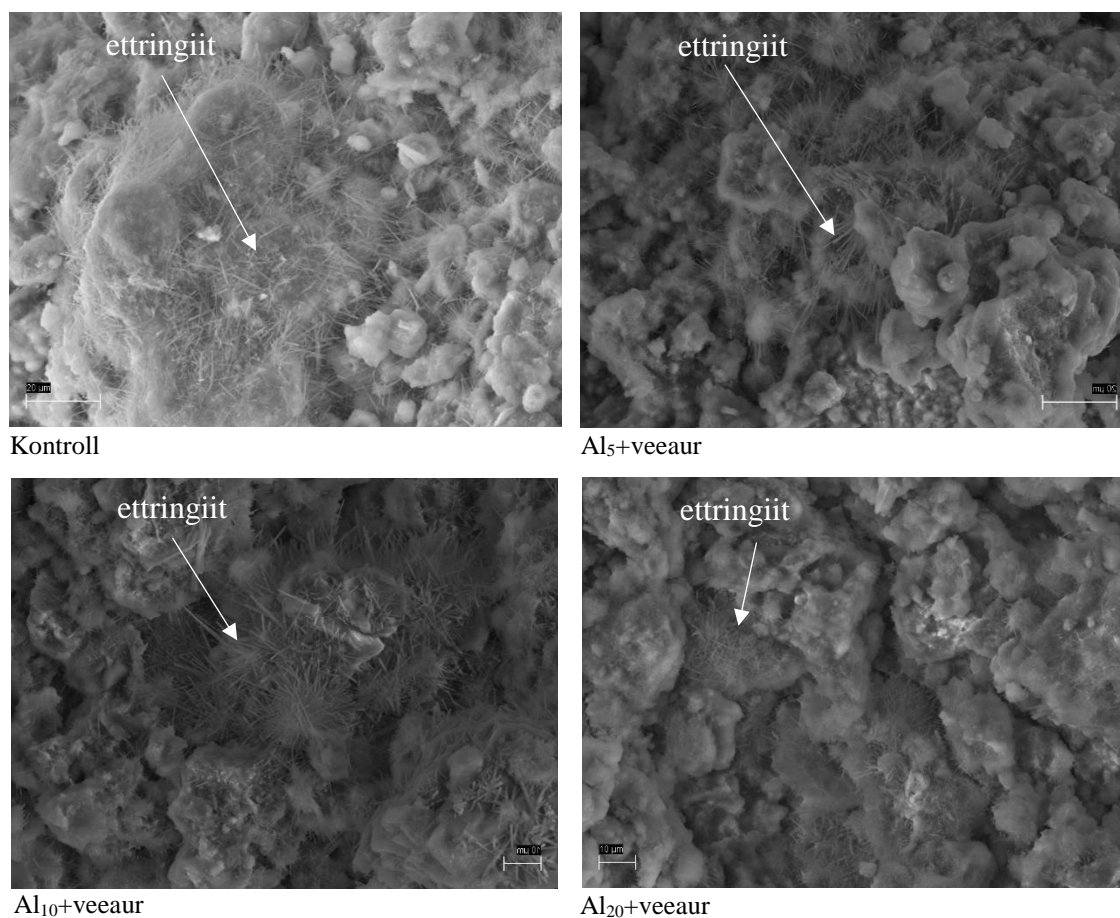


Joonis 11. Põhifaaside sisaldused - katseseeria bömiidiga veega küllastatud keskkonnas. Klinkerdatud 1200 °C juures.

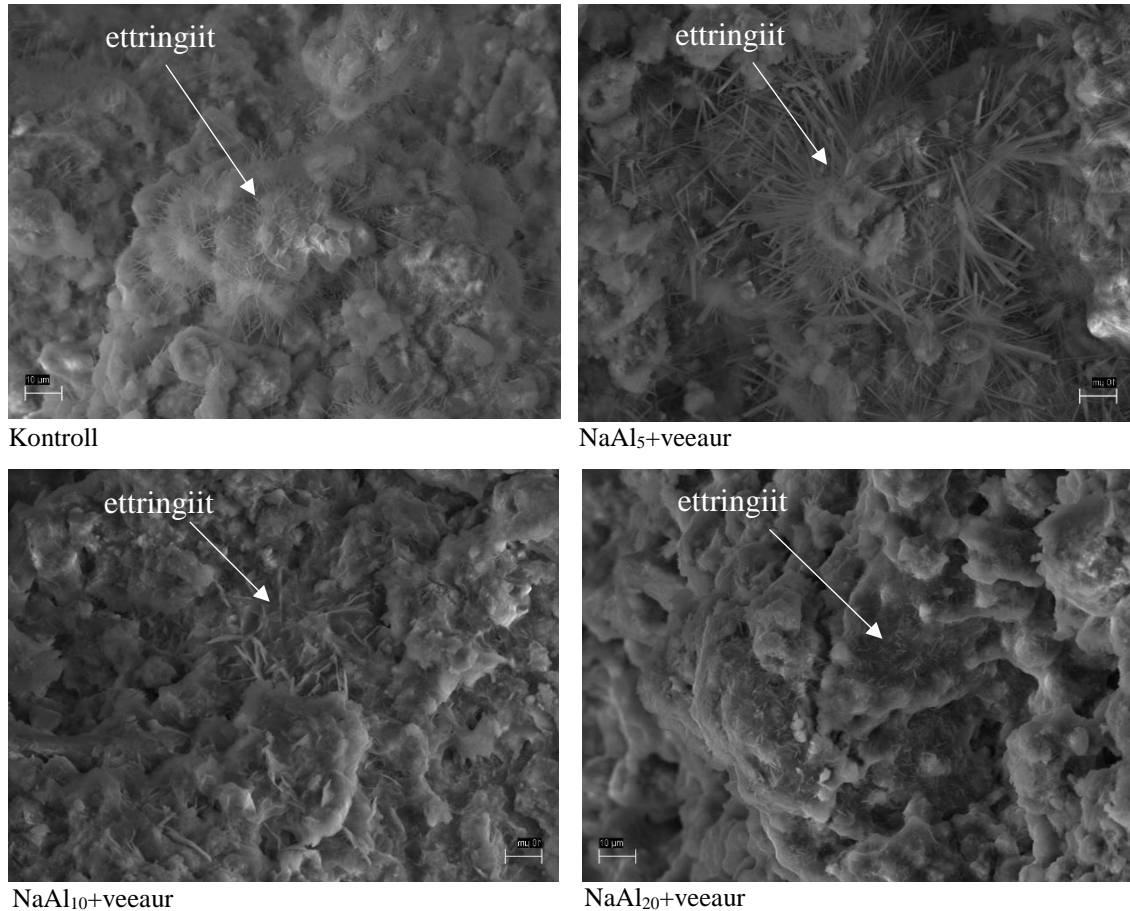
#### 4.1.2. Skaneeriva elektronmikroskoobiga mikromorfoloogia ja koostise uuring

Valitud proovikehadest tehtud pulbrite ja klinkerdamiskatse masside mikrostruktuuri uurimiseks ning XRD analüüsi tulemuste kontrolliks kasutati skaneerivelektronmikroskoopiat (SEM).

SEM uuringu käigus vaadeldi katseseeriaid, kus oli XRD meetodil tuvastatud ettringiidi sisaldus. Valitud seeriad olid bömiidi või naatriumaluminaadiga segatud 100% õhuniiskuse keskkonnas hoitud prooviseeriad. Lisaks juba teadaolevatele proovidele, mille ettringiidi sisaldus oli tuvastatud XRD analüüsil, selgus, et ettringiidi-tüüpi nõelad olid tekkinud ka proovikehades, kus oli kasutatud 100% õhuniiskuse keskkonnas naatriumaluminaati 5, 10 ja 20 wt% ulatuses.

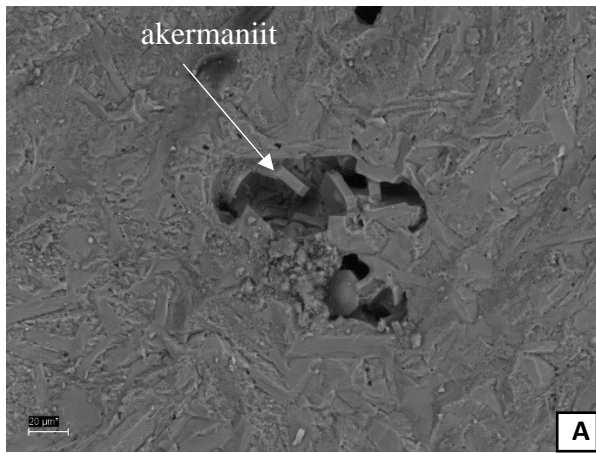


Joonis 12. Ettringiidi-tüüpi nõelad on tuvastatavad kontrollkatses ning Al sisalduste 5 ja 10 wt% juures. Al sisalduse 20 wt% juures, on ettringiidi nõelad selles seerias kõige väiksemad, kuid siiski nähtavad.



*Joonis 13. Ettringiidi-tüüpi nõeljate kristallitide paiknemine kontrollkatses ning segudes Na-aluminaadiga 5 ja 10 wt% juures. Na-aluminaadi sisaldusel 20 wt% on ettringiidi nõelad näha üle kogu proovi, kuid need on „nanokristallilised“.*

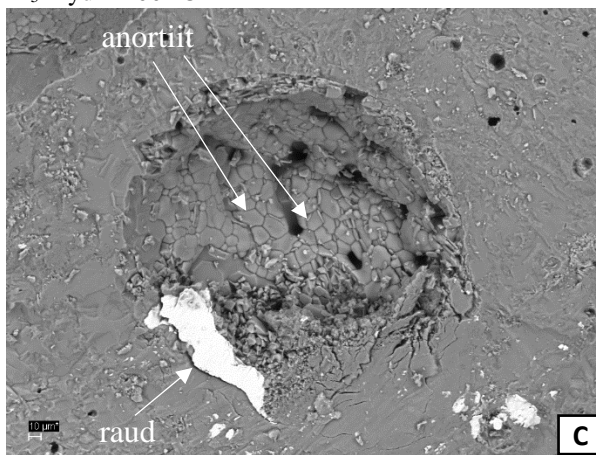
Klinkerdatud proovides näitas SEM uuring materjali olulist klaasistumist ning uute mineraalsete faaside teket. Klinkerdamiskatse tulemusena oli kõigis proovides kõrge akermaniidi sisaldus (76-40%), mis avaldus massiliselt üle proovi plaatjate kristallagregaatidena. Samuti tuvastati anortiidi tüüpi Ca-alumosilikaat, spinell ja vollastoniit. Kõrgema aluminaadi lisandiga segudes oli täheldatavad osaliselt sulanud-kärjelise struktuuriga aluminaadi jäänukeid, mis avaldusid SEM kujutistel tumedate laikudena (joonis 14, F)



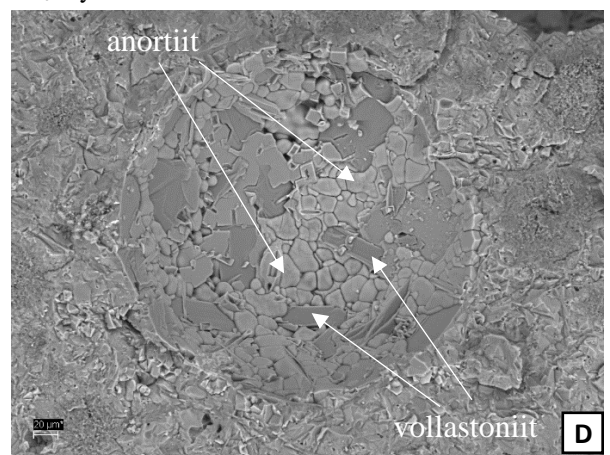
Al<sub>5</sub>+hyd+1200 °C



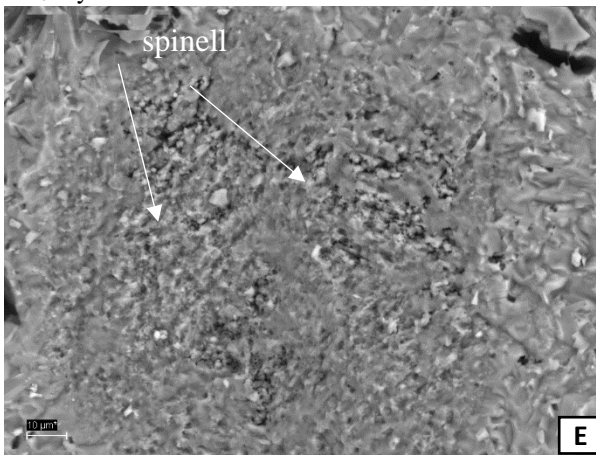
Al<sub>10</sub>+hyd+1200 °C



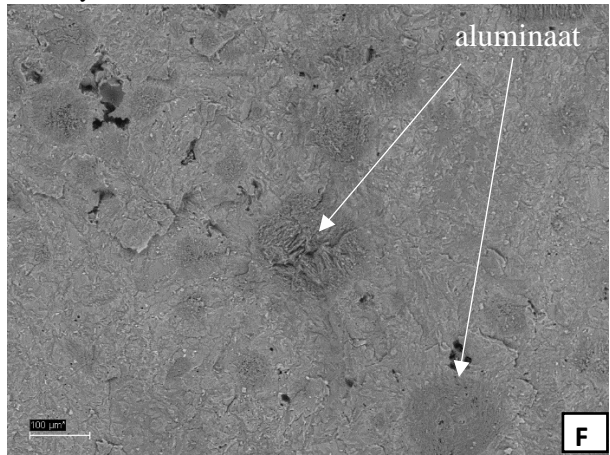
Al<sub>10</sub>+hyd+1200 °C



Al<sub>20</sub>+hyd+1200 °C



Al<sub>20</sub>+hyd+1200 °C



Al<sub>10</sub>+hyd+1200 °C

Joonis 14. Klinkerdamiskatsel tekkinud mineraalid.

### 4.1.3. Survetugevus

Valmistatud segudel kontrolliti paralleelselt koostise määramisega ka üheteljeline survetugevus peale 7-päevast seismist (tabel 3). Survetugevuse katset ei tehtud 1200 °C juures valmistatud klinkrist, sest selles ei moodustunud täiendavaid klinkermineraale, mis oleksid mõjutanud tsementeerumist.

Tabel 3. Üheteljeline survetugevus

Seeria	Segu	Survetugevus (N)	Survetugevus (MPa)	Kommentaar
I	Kontroll	1107	6,3	Ei ole ahjus kuivatatud, lihvimisel esines roosa värvus
	NaOH+Al <sub>5</sub> +veeaur	799,7	4,5	
	NaOH+Al <sub>10</sub> +veeaur	954,2	5,4	
	NaOH+Al <sub>20</sub> +veeaur	1087,8	6,2	
II	Kontroll	609,9	3,5	Ei ole ahjus kuivatatud, Al <sub>20</sub> +veeauru katsekehas olid mullid sees
	Al <sub>5</sub> +veeaur	498,7	2,8	
	Al <sub>10</sub> +veeaur	577,8	3,3	
	Al <sub>20</sub> +veeaur	492,2	2,8	
III	Kontroll	447,5	2,5	Ei ole ahjus kuivatatud
	NaAl <sub>5</sub> +veeaur	1043,1	5,9	
	NaAl <sub>10</sub> +veeaur	433,6	2,5	
	NaAl <sub>20</sub> +veeaur	225,3	1,3	
IV	Kontroll	112,8	0,6	105 °C juures kuivatatud 24 tundi
	Al <sub>5</sub> +hyd	86,9	0,5	
	Al <sub>10</sub> +hyd	83	0,5	
	Al <sub>20</sub> +hyd	90,6	0,5	

Kõige suuremad survetugevused 6,3-4,5 MPa saavutati esimeses seerias, kus oli kasutatud leelisaktiveerimist NaOH abil 100% õhuniiskuse keskkonnas ning antud seeria kõige tugevam katsekeha oli tavaline tuhk koos naatriumhüdroksiidiga. Siiski peab arvestama, et lisanditega saavutati sisuliselt sama tulemus, mis veega segatud kontrollkatses ning NaOH lisandi osakaalu suurenemisega survetugevuse hoopis alanesid. Bõmiidi lisamisega survetugevused langesid, kuid viimases katsekehas oli survetugevus taas sama samal tasemel nagu kontrollkatses. Survetugevuse poolest tõuseb esile ka kolmanda seeria katsekeha, kus oli kasutatud 10 wt% naatriumaluminaati

100% õhuniiskuse keskkonnas ning saavutatud survetugevus oli 5,9 MPa. Ülejäänud sama seeria survetugevused jäävad samale tasemele nagu teises seerias ning on vahemikus 1,3-3,5. Neljanda katseseeria puhul ei omandanud katsekehad suuremat survetugevust kui 0,6 MPa.

## 4.2. Arutelu

Antud töö tulemused näitavad, et sulfoaluminaat-tsemendi sünteesiks kasutatud alumiiniumisoolad ei aidanud kaasa ettringiidi tekkele tuhas. Lisatud bömiiti ei õnnestunud segudes täielikult aktiveerida ning seda jäi reageerimata kujul proovidesse alles, millest annab tunnistust XRD meetodil määratud (jääk)bömiidi sisalduse kasv vastavalt lisatud hulgale. Osaliselt toimus bömiidi hüdratiseerumine ning gibbsiidi tekkimine, kuid ka see ei mõjutanud positiivselt ettringiidi teket. Seega võime väita, et valitud alumiinium ei olnud antud katsete jaoks piisavalt reaktiivne. Ka segude aktiveerimine tugeva leelise lahusega (NaOH) ei tõstnud Al-faaside lahustuvust ning reaktiivsust kuigi Al-hüdroksiidi lahustuvus kasvab eksponentsiaalselt leeliselises keskkonnas.

XRD analüüsi tulemused näitasid, et ka segudes, kus tuvastati ettringiidi teke, jäi selle sisaldus vahemikku 18-23 wt%, mis ei ole piisav SAT tsementatsiooni tekkimiseks. Lisaks tuleb järeldada, et kõige intensiivsem oli ettringiidi tekkimine tuhas, mis oli aktiveeritud ainult veega ja hoitud 100% õhuniiskuse keskkonnas. Veega küllastatud keskkond ning ennekõike leelisaktiveerimine pärssisid ettringiidi teket. SEM uuringus tuvastati ettringiidi-tüüpi nõeljad kristallid ka teistes segudes, kuid need nanokristallilised moodustised ei tekitanud tsementatsiooniks vajalikku omavahel põimunud mikroskoopiliste ettringiidikristallide võrgustikku, mis oleks oodatud SAT tüüpi sideaines.

Kuigi antud uuringu tulemused ei andnud positiivset tulemust, on võimalik selle alusel välja töötada edasine uurimisprogramm Eesti põlevkivituhas sulfoaluminaat-tsemendi sünteesimiseks:

**Reaktiivne alumiinium** – Bömiiti ja ennekõike Na-aluminaati käsitletakse tüüpiliselt reaktiivse alumiiniumi vormidena, kuid läbiviidud katseseeriad näitasid, et lahustuva Al lisandumine mitte ei soodustanud, vaid pärssis ettringiidi moodustumist. Seetõttu võib oletada, et vastupidiselt eeldatud hüpoteesile ei ole Al kättesaadavus põlevkivituhas ettringiidi teket piiravaks tingimuseks.

**Leelisaktivatsioon** – Leelisaktivatsioon NaOH-ga näitas üheselt, et ettringiidi tekkimine surutakse alla ning selle asemel hakkab moodustuma hüdrokalumiit, mis on samuti üks võimalikest tsementatsioonil tekitavatest hüdraatfaasidest, kuid selle mehhaanilised omadused ja sisaldused ei ole võrreldavad tõeliste SAT sideainetega. Seega ei ole võimalik vähemalt antud süsteemis kasutada tugevaid aluseid. Kuna leeliselise keskkonna saavutamise vajadus on dikteeritud ettringiidi tekkimiseks vajalike keskkonnatingimustega ( $\text{pH} > 10$ ), siis on alternatiivina mõeldav kasutada aktiveerimist leeliskarbonaatidega (nt sooda, potas jn).

**Erinevad mineraalsed lisandid** – Ettringiidi tekkeks soovitud keemilise koostise saavutamiseks ning vajalike reaktiivsete komponentide lisamiseks on võimalik kasutada jahvatatud savi (Al- ja Si-allikas) ning kipsi (S-allikas), milleks saab kasutada kohalikke looduslikke varasid (savi) ja tööstusjäätmeid (elektrijaamade väävlipüüdurite tuhad).

**Temperatuuriparameetrid** – Kuna ettringiidi lagunemine on tundlik juba natukene kõrgemate temperatuuride suhtes, ettringiit hakkab lagunema kõrgemal temperatuuril kui  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja optimaalne on temperatuur  $50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Portland Cement Association, 2001), siis on oluline jälgida katsete läbiviimiseks kasutatava keskkonna temperatuuri, et soodustada suurekristalliliste ettringiidi kristallagregaatide tekkimist.

**Vesitsementtegur** – Sideainete tardumisel on oluline jälgida vee ja sideaine vahekorda. Vee ja tsemendi suhe peaks olema võimalikult väike, ideaalis oleks tegur 0,35, kuid enamlevinud on vee-tsemendi vahekord 0,45-0,65 (Betonimeister AS). Samas ei ole SAT käitumine ja ettringiidi tekkimiseks kõige sobilikum vee-sideaine vahekord teada ning vajaks selgitamist edasistes uuringutes.

**Erinevate kivistumiskiirust kontrollivate lisandite kasutamine** - Tsemendi omadusi saab muuta erinevaid kemikaale lisades. Plastifikaatorite abil saab muuta tsemendis kasutatava vee hulka väiksemaks, samuti on erinevaid kemikaale, mille abil muuta tsemendi tardumiskiirust aeglasemaks või kiiremaks ning lisada võib ka erinevaid kiude, näiteks mikropragude vähendamiseks, millede mõju ettringiidi eelistatud tekkele ei ole samuti teada ning millede selgitamine on vajalik edaspidises uurimisprogrammis.

**Keskkonna pH** - Ettringiidi moodustumine sõltub otseselt keskkonna pH-st ja ettringiit on stabiilne pH väärtustel 9,8-12,8. Seega on ettringiidi tekkeks vajalik kõrgenenud pH, kuid samas

sõltub ka ettringiidi morfoloogia tekkekeskkonna pH-st ning kõrgematel pH väärtusel ja kõrgema üleküllastuse tingimustes moodustuvad progresseeruvalt lühemad ja väiksemad kristalliidid (Stegemann, et al., 2012).

**Klinkerdamise protsessi temperatuur ja kestus** – SAT klinkri tootmiseks kasutatakse üldjuhul temperatuure 1160-1200 °C (Phair, 2006), kuid osadel juhtudel ka kasutatud kõrgemat temperatuuri kuni 1250 °C. Samuti tuleks klinkerdamist proovida erinevatest segudest (nt 100% õhuniiskuse keskkonnas 7 päeva hoitud proov) ning erinevate protsesside kestustega.

## 5. KOKKUVÕTE

Kuna Eesti on maailmas esikohal põlevkivi kaevandamises, kasutamises ning paraku ka põlevkivitööstuse erinevat tüüpi jäätmete tekitamises, siis peame me olema esikohal ka jäätmete taaskasutuses. Tsementide tootmine on üheks perspektiivsemaiks põlevkivituha taaskasutuse valdkonnaks. Seoses uute, keev-kihispõletamise tehnoloogiat kasutatavate põlevkivikatelde juurutamisega, on järjest vähemaks jäänud veel viimaseid aastaid töötavate tolmpõletuskatelde kõrgetemperatuurilist (<1200 °C juures klaasistunud) elektrifiltertuhka, mis on sobilik Portland-põlevkivitsemendi segude valmistamiseks. Seega on vajadus luua uut tüüpi tsemendilaadseid sideaineid ning üheks selliseks võimaluseks on sulfoaluminaat-tsementide (SAT) süntees, mille tootmiseks on võimalik kasutada erinevaid lähteaineid, sealhulgas tööstusjäätmeid, nagu põlevkivituhk. Kuna SAT tüüpi sideainete tootmiseks kulub vähem energiat ja selle CO<sub>2</sub> heitmed on väiksemad, siis saaks selliselt vähendada ka tsemenditööstuse ökoloogilist jalajälge.

Katsete läbiviimisel kasutati Auvere elektrijaama tuhka ning tulemused näitavad, et sulfoaluminaat-tsemendi sünteesiks kasutatud alumiiniumisoolad ei aidanud kaasa SAT jaoks vajaliku ettringiidi tekkele tuhas. Lisatud alumiiniumi ei õnnestunud segudes täielikult aktiveerida ning seda jäi reageerimata kujul proovidesse alles. Lisaks tuleb järeldada, et kõige intensiivsem oli ettringiidi tekkimine tuhas, mis oli aktiveeritud ainult veega ja hoitud 100% õhuniiskuse keskkonnas. Veega küllastatud keskkond ning ennekõike leelisaktiveerimine pärssisid ettringiidi teket. Mikrostruktuuride uuringus tuvastati ettringiidi-tüüpi nõeljad kristallid ka teistes segudes, kuid need nanokristallilised moodustised ei tekitanud tsementatsiooniks vajalikku omavahel põimunud mikroskoopiliste ettringiidikristallide võrgustikku, mis oleks oodatud SAT tüüpi sideaines. Kuigi antud uuringu tulemused ei andnud positiivset tulemust, on selle alusel võimalik välja töötada edasine uurimisprogramm Eesti põlevkivituhas sulfoaluminaat-tsemendi sünteesimiseks.

## **TÄNUAVALDUSED**

Töö autor soovib tänada oma juhendajaid igakülgse abi eest ning Peeter Paaverit ja Jaan Aruvälja analüüside teostamise eest.

## **SUMMARY**

### **The potential of Estonian power plants ash to produce sulfoaluminate cement**

As Estonia is the world's leader in oil shale mining, exploitation and also the production of oil shale waste, we must also be at the forefront of waste recycling. The production of cement is one of the prospects how to convert oil shale ash into reusable material.

Due to the introduction of new oil shale boilers, production of the ash, which is suitable to produce mixtures of Portland burnt shale cement has been decreasing. Thus, there is a need to create a new type of cementitious binders and one option is sulfoaluminate cements (SAC), where we could use industrial waste such as oil shale ash. As the use of SAC-type binders take less energy and CO<sub>2</sub> emissions are lower, this could also reduce the carbon footprint of the cement industry.

In this bachelor thesis a study of the potential for usage of Estonian oil shale ash to produce SAC was conducted. Auvere thermal power plant ash was used during the trial period, when different test pieces with different additives and treatments were made to find an optimal amount of reactive aluminium to form cementitious phase – ettringite. The results show that the aluminium salts used to synthesize sulfoaluminate cement did not contribute to the formation of the ettringite – a phase needed for SAC. Added aluminium was not completely activated in the mixtures and remained unactivated in samples. In addition, it should be concluded that the most intense formation of ettringite was in ashes that was activated only with water and stored in a 100% humidity environment. The water-saturated environment and alkaline activation inhibited the formation of ettringite. In the scanning electron microscope study, ettringite-type needle-like crystals were also detected in other mixtures, but these nanocrystalline structures did not produce the microscopic ettringite crystals net which would be expected in the SAC type binder. Although the results of this study did not lead to a positive result, based on this work it is possible to develop a further research program for the synthesis of sulfoaluminate cement from the Estonian oil shale ash.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., & Nichols, M. C. (1990). *Ettringite. Handbook of Mineralogy*. Kasutamise kuupäev: 01. 04 2018. a., allikas Mineral Data Publishing: <http://www.handbookofmineralogy.org/>
- Betoonimeister AS. (2016). *Vesitsemmentegur*. Kasutamise kuupäev: 21. 05 2018. a., allikas <http://betoonimeister.ee/vesitsemmentegur/>
- Eesti Energia. (2012). Eesti Energia aastaaruanne. Eesti.
- Eesti Energia. (2017). Eesti Energia aastaaruanne. Eesti.
- Helves, H. (1996). Ajalooliste lubimörtide uurimise analüütilisi probleeme. *Magistritöö*. Tartu Ülikool.
- Keskkonnaministeerium. (2015). Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030. Tallinn.
- Lin, X., Yan, W., Ma, S., Chen, Q., Li, N., Han, B., & Wei, Y. (2017). Corrosion and adherence properties of cement clinker on porous periclase-spinel refractory aggregates with varying spinel content. *Ceramics International*, 4984-4991.
- Phair, J. W. (2006). Green chemistry for sustainable cement production and use. *Green chemistry*, 8, 763-768. doi:10.1039/b603997a
- Pokk, A. (2017). Eesti Energia uue Auvere elektrijaama elektri tootmises tekkiva tuha koostis ja selle tsementeerumisvõime. *Bakalaureusetöö*. Tartu Ülikool.
- Portland Cement Association. (2001). Concrete. Information. *Ettringite Formation and the Performance of Concrete*. Kasutamise kuupäev: 21. 05 2018. a., allikas [http://www.cement.org/docs/default-source/fc\\_concrete\\_technology/is417-ettringite-formation-and-the-performance-of-concrete.pdf?sfvrsn=412](http://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/is417-ettringite-formation-and-the-performance-of-concrete.pdf?sfvrsn=412)
- Pulkkinen, S. (2015). *Investeeringute tasuvuse hindamine*. Tallinn: Tallinna Tehnikaülikool.
- Riigikogu. (27. 10 2016. a.). Maapõueseadus. Eesti: Riigi Teataja.
- Roclite OÜ. (2017). *ROCLITE*. Kasutamise kuupäev: 23. 04 2018. a., allikas <https://roclite.ee/omadused/>
- Scrivener, K. L., Vanderley, J. M., & Gartner, E. M. (2016). Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub>, cement-based materials industry. Paris: United Nations Environment Programme.

Stegemann, J., Russell, M., Zhou, Q., Bai, Y., Rani, L. A., & Ijeoma, M. (2012). Acid resistance of ettringite-based material. *WASCON 2012 - Towards effective, durable and sustainable production and use of alternative materials in construction*. Gothenburg.



**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks  
tegemiseks**

Mina, Eelika Kiil,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose “Eesti elektriyaamade tuha potentsiaal sulfoaluminaat-tsemendi tootmiseks”, mille juhendajad on Martin Liira ja Kalle Kirsimäe,
  - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace´i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 30.05.2018