

Tartu Ülikool
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Ailar Pokk

**Eesti Energia uue Auvere elektrijaama elektri tootmises tekkiva
tuha koostis ja selle tsementeerumisvõime.**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Riho Mõtlep

Tartu 2017

Infoleht

Eesti Energia uue Auvere elektrijaama elektri tootmises tekkiva filtertuha koostis ja selle tsementeerumisvõime.

Käesolevas bakalaureusetöös analüüsiti uue Auvere elektrijaama filtersüsteemi tuha keemilist- ja mineraloogilist koostist ning uuriti tuha kivinemist hüdraatumisel. Pooleaastase perioodi vältel teostati erinevaid analüüse, nende hulgas XRD, XRF, üheteljeline survetugevustest, lisaks uuriti katsekehade mikrostruktuuri skaneeriv elektronmikroskoobiga. Tuha keemiline ja mineraalne koostis on analoogne Narva elektrijaamade teiste keevkihttehnoloogial põhinevate katelde tuhale. Erinevates säilitustingimustes ja vanusega tuha-vee segudest tehtud katsekehade survetugevused ulatusid 10 MPa-ni.

P420 - petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Auvere, CFB, põlevkivi, põlevkivituhk, hürdatiseerumine

Electric precipitator ash from the new Auvere power plant: its chemical and mineralogical composition and cementing properties.

In this bachelor thesis a study of chemical and mineral composition and hydration induced cementation of electric precipitator ash from new Auvere thermal power plant (TPP) was conducted. A number of analyses and tests were carried out during 180 days long survey period including X-ray diffraction, X-ray fluorescence and compression strength tests of ash-water mixtures cured for 7, 28, 91 and 180 days. The microstructure of the material was analysed additionally with scanning electron microscope. The chemical and mineral composition of Auvere ash is very similar to ash from circulating fluidized bed boilers in Eesti and Balti TPP. Ash-water mixtures developed considerable strength, reaching 10 MPa in 91 day samples.

P420 - petrology, mineralogy, geochemistry

Auvere, CFB, oil shale ash, hydration

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	4
2. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE.....	5
2.1. PÕLEVKIVI TÖÖSTUSLIKU KASUTAMISE EELNE AJALUGU EESTIS	5
2.2. PÕLEVKIVITÖÖSTUSE SÜND.....	6
2.3. PÕLEVKIVID MAAILMAS	7
2.3.1. Austraalia	8
2.3.2. Brasiilia	9
2.3.3. USA	9
2.3.4. Hiina.....	10
2.4. EESTI.....	11
2.4.1. Põlevkivi Eestis.....	11
2.4.2. Stratigraafia ja asend	11
2.4.3. Keemia	12
2.5. PÕLEVKIVI PÕLETAMINE	13
2.6. PÕLEVKIVI KASUTAMINE EESTI ELEKTRIJAAMADES	13
2.6.1. Tolmpõletustehnoloogia	14
2.6.2. Tsirkuleeriv keevkihttehnoloogia	14
2.6.3. Auvere elektrijaam	15
2.7. PÕLEVKIVITUHA KASUTAMINE	16
3. MATERJALID JA METOODIKA.....	17
3.1. PROOVIDE ETTEVALMISTUS	17
3.2. KASUTATUD UURIMISMEETODID	17
3.2.1. Survetugevuskatsed	17
3.2.2. Mineraloogiline analüüs XRD	18
3.2.3. Keemiline koostis XRF	18
3.2.4. Skaneeriv elektronmikroskoopia SEM	18
4. TULEMUSED JA ARUTELU	19
4.1. KEEMILINE KOOSTIS.....	19
4.2. JÄLGELEMENDID.....	22
4.3. MINERAALNE KOOSTIS	22
4.4. SURVETUGEVUS	23
4.5. SEM	26
5. KOKKUVÕTE	29
TÄNUAVALDUSED	29
KASUTATUD KIRJANDUS	31
LISAD	35

1. SISSEJUHATUS

Käesolevas töös kasutatakse sõna „põlevkivi“ eelkõige kukersiidi kontekstis, kui ei ole märgitud teisiti.

Põlevkivi on Eestis kaevandatud juba sada aastat (Kattai jt. 2000). Selle aja jooksul on õpitud põlevkivist tsementi valmistama, seda põletades elektri- ja soojusenergiat tootma ja selle utmisel põlevkiviõli saama. Viimasest toodetakse omakorda erinevaid kemikaale ja kütuseid. Põlevkiviõli tooteid leiab näiteks rehvidest, kosmeetikast ja isegi elektroonikaseadmetest, nagu selgus Jaanus Purga intervjuust Põhjarannikule (16.06.2014).

Põlevkivituhaga on aga teised lood. Ligikaudu 98% tekkivast tuhast ladestatakse tuhaväljadele. Ülejäänud 2% on leidnud kasutust peamiselt ehituses ja põllumajanduses (EE aastaaruanne 2016). Periooditi on tuhka kasutatud ka suuremal määral, kuid siiski vaid mõnede protsentide ulatuses. Nii nagu Reinik jt. (2014) uuringust välja tuli, sõltuvad tuha keemilised ja füüsikalised omadused tuha tootmisviisist. Erinevused tekivad erinevate tehnoloogiate kasutamisest (tolmpõletustehnoloogia, keevkihttehnoloogia), aga ka erineva kütuse põletamisest. Tuha omadustest sõltub aga selle edasine käekäik – ladustamine ja taaskasutus.

Uus Auvere elektriyaam on erinev selle poolest, et see on disainitud põletama kuni 50% ulatuses boimassi või vähemal määral muid kütuseliike (EE aastaaruanne 2016). Käesoleva töö kirjutamise hetkeks on elektriyaam küll tootnud oma esimese elektri, kuid täisvõimsusel elektritootmiseni pole veel jõutud. Uurimistöös uuritigi Auvere elektriyaama filtersüsteemi tuhka, selle keemilise ja mineraalse koostise muutust ning tsementeerumist.

Kuna Auvere elektriyaam on väga uus ja senini veel täielikult tööle rakendamata, siis praeguseks puuduvad korralikud teadmised selle tööprotsessi käigus tekkivate tahkete jäätmete koostise ja omaduste kohta, mis aga on oluline info ennustamiseks tuha käitumist pikaajalisel ladustamisel, selle tsementatsioonivõimet ja hindamiseks tuha sobivust kasutamiseks erinevate materjalide koostisosana ning seeläbi ennetada probleeme mõlema eelmainitud kasutusviisi korral. Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk oli 1) iseloomustada Auvere elektriyaamas elektritootmisel tekkiva tuha koostis, 2) tuha hüdratiseerumisele toimuvate keemiliste ja mineraloogiliste muutuste iseloomustamine ja 3) tuha tsementatsiooni kirjeldamine.

2. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE

2.1. Põlevkivi tööstusliku kasutamise eelne ajalugu Eestis

Eesti Põlevkivi avastamise aega on raske, kui mitte võimatu määrata. Seda olla karjased kasutatud lõkkematerjalina, et öösel sooja hoida, samuti olla keegi endale saunaahju ehitanud, mis peale puude süütamist põlema läks. Aga kirjalikest allikatest ei nähtu, et põlevkivi oleks majapidamistes kasutatud, tõenäoliselt kuna kivi põletamine tekitas ebameeldivat haisu. (Sepp jt. 2013)

Võimalik esmamainimine pärineb 1777. aastast Wilhelm Hupelilt kes mainis oma teoses „*Topographische Nachrichten von Lief- und Ehstland*“ õlikivi, mida ühe mõisa alt pidavat leiduma. Küll aga väärrib tähelepanu, et ta viitas sellele kivile kui õlikivile, mitte põlevkivile. Samas on viiteid, et A. J. Guldensstädt olevat oma rännakutel põlevkivi avastanud juba 1725. aastal. Samas Guldensstädt'i reisikirjades aga põlevkivist juttu ei ole. (Kattai jt. 2000, Sepp jt. 2013)

Põlevkivi teaduslik esmamainimine pärineb aastast 1789 (või 1791) von Engelhardti poolt. Tollal polnud Eesti kubermangus ei tööstust, ülikoole ega teadlasi, kes sellisest leiust huvituks. Samuti ei äratanud see suurt tähelepanu ega huvi Peterburis. (Sepp 2009)

19. sajandi teisel poolel viis Friedrich Schmidt läbi põlevkivi stratigraafilise uuringu, nimetades põlevkivi kivimkompleksi Kukruse (*Kuckers*) mõisa järgi Kukruse lademeks, millest hiljem tulenes ka Eesti põlevkivi nimi kukersiit. Schmidt avastas oma uuringute käigus, et põlevkivi sobiks kütte- ja määrdõli tootmiseks. Majanduslikku kasu ta selles siiski ei näinud, sest kõige tootsamad kihid olid oma avamusalal Kukruse mõisa kuivenduskraavides liiga õhukesed. (Kattai jt. 2000, Tammiksaar jt. 2014)

Wilhelm Johanson, kes oli esimene eesti soost põlevkivi uurija, avaldas 1898. aastal Postimehes artikli „Põlewast Kiwist“. Tegu oli esimese eestikeelse artikliga põlevkivi ja selle keemilise koostise kohta. Johansonil sisaldab põlevkivi „süsinikku 65 jagu, hapnikku 9 jagu, vesinikku 7 jagu, väävlit, merevaigu haput ja teisi olusid 1 jagu, tuhka 18 jagu.“ (Tammiksaar ja Pae 2012)

20. sajandi alguses prooviti põlevkivi kaevandada, kuid tollal puudus õli tööstuslikuks tootmiseks sobilik tehnoloogia. Lisaks sellele oli Kirde-Eesti madala asustustihedusega, mistõttu ei oleks jätkunud kohalikku tööjõudu. Tähenas see seda, et edukaks

kaevandamiseks oleks olnud vaja suuri investeeringuid. Kahjuks puudus nii riigil kui suurettevõtetel majanduslik huvi. (Kattai jt. 2000, Tammiksaar 2014)

Esimene maailmasõda tõi põlevkivi uuringud uuesti päevakorda, kuna Petrogradi varustamine Saksamaa kivisõega oli tõsiselt häiritud. Energiakriisi kartuses kutsuti kokku komitee, mille otsusega hakati taas uurima Eesti põlevkivi. Nikolay Pogrebov juhendamisel viidi läbi põlevkivi uuringud Kukruse mõisa ja Järve küla lähistel. Viimases mõõdeti kihindi paksuseks 2,71 meetrit. Seal samas alustati ka proovikaevandamist. Karjäärast kaevandati prooviks 22 vagunitäit põlevkivi, mis saadeti erinevatesse laboritesse uuringutele. Tulemused sarnanesid Schmidti avastatule – põlevkivi sobib õli tootmiseks ja nii tööstus-, kui koduahjude kütteks. Veelgi enam – põlevkivi saab kasutada kõrget kuumust nõudvate tööstusahjude kütmiseks. (Kattai jt. 2000, Tammiksaar 2014)

2.2. Põlevkivitööstuse sünn

1917. aasta alguses esitati keiser Nikolai II'le plaan hakata Tallinna rajoonis kaevandama ja töötleva põlevkivi. Valitsus kiitis põlevkivi avamaakaevandamise plaani heaks ja investeeris, hoolimata keerulisest majanduslikust ja poliitilisest olukorrast, territooriumi ostmiseks või rentimiseks 1,2 miljonit rubla. (Kattai jt. 2000)

Ettevõtmist saatsid mitmed tagasilöögid: algselt plaaniti kasutada ekskavaatoreid, kuid neid ei osatud kohapeal kokku panna ning maa riigistamine polnud nii tulemuslik kui oodati, Kirde-Eestis valitses tööjõupuudus ja sõjategevus oli jõudnud planeeritavale kaevandusele väga lähedale. Ühtede põhjuste tõttu viibis kaevandamine, teiste tõttu aga vähenes kaevandusvõimsus karjääril. (Põhijooni...)

Bolševike võimuletulekuga 1917 aasta novembris lõppes rahastus põlevkivi uurimiseks ja kaevandamiseks aga sootuks. Lisaks raskendas kaevandamist Saksa vägede sissetung Eesti aladele. Sellest hoolimata jätkus põlevkiviteemaline teadus- ja arendustegevus nii Venemaal kui Euroopas. (Tammiksaar 2014)

1918. aasta novembris võttis Eesti riik Järve kaevanduse sakslastelt üle. Ning loodi riiklik põlevkivitööstus. Reaalne kaevandamine algas erinevate asjaolude tõttu alles aasta hiljem. Huvi põlevkivi ja õli vastu kasvas sedavõrd suureks, et järgneva paarikümne aasta jooksul anti välja 33 kontsessiooni põlevkivi kaevandamiseks ja uurimiseks. (Kattai jt. 2000, Tammiksaar 2014, Põhijooni...)

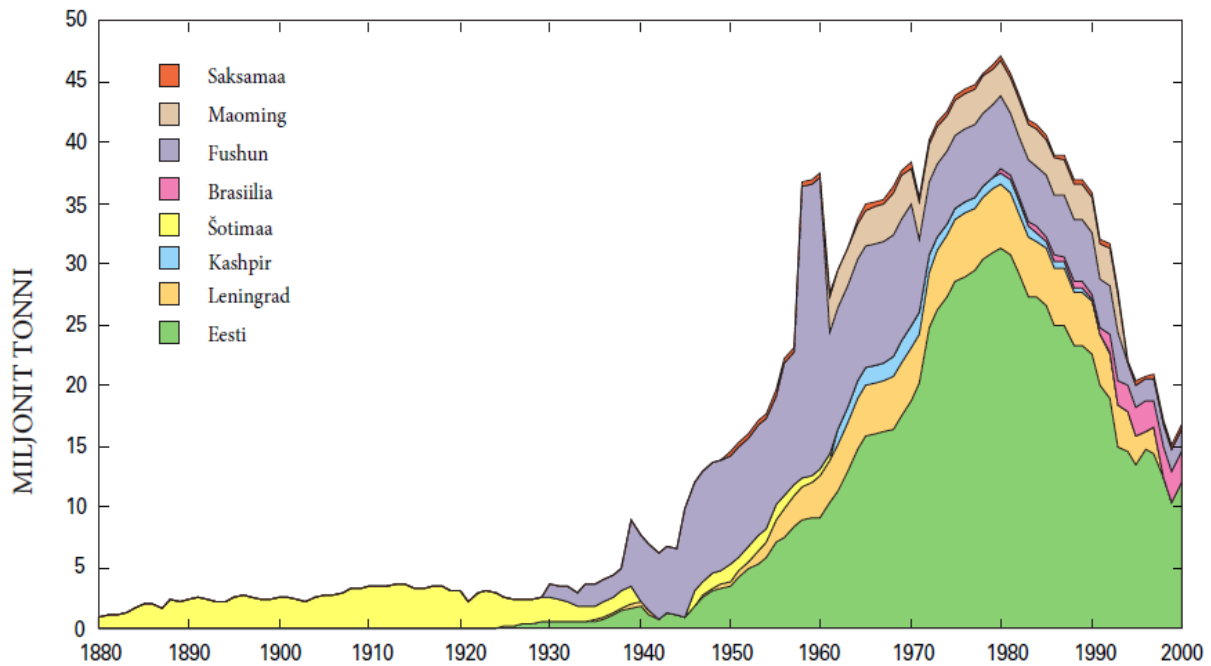
Senised olemasolevad tehnoloogiad ei sobinud Eesti põlevkivi töötlemiseks ning põlevkivi utmiseks vajalikud retordid tuli alles projekteerida ja ehitada. Eesti põlevkivitööstuse tellimisel konstrueeriti Julius Pintsch AG (Saksamaa) tehastes uut tüüpi retortid. 1924. aasta 23. detsembril lõpetati seadmete monteerimine ja uus põlevkivist õli utmise tehas oligi valmis. Seda hetke saab lugeda ka põlevkivitööstuse sünniks. Kuni selle ajani kasutati põlevkivi vaid tsemendi tootmiseks või tahke kütusena majapidamistes ja vedurites. (Kattai jt. 2000, Põhijooni...)

Samal aastal sai alguse ka põlevkivienergeetika kui 1913. aastal ehitatud Tallinna elektrijaam pani tööle esimesed põlevkiviga köetavad katlad (Saks ja Vennik 2013, Põhijooni...).

2.3. Põlevkivid maailmas

Põlevkivi leidub mitmel pool üle maailma. Päritolult on põlevkivid tekkinud erinevates settekeskkondades, nii järvelises, merelises kui kontinentaalses keskkonnas, taimejäänuste või vetikate kuhjumisel. Põlevkivide vanused varieeruvad kambriumist kuni kvaternaari ajastuni (Dyini 2006).

Põlevkivi on settekivim, mis sisaldab arvestataval hulgal orgaanilist ainet, peamiselt kerogeeni, millest on võimalik utmisel toota märkimisväärses koguses põlevkiviõli ja -gaasi. Lisaks orgaanilisele osale, sisaldavad maailma erinevad põlevkivid mineraalse osana terrigeennset ja/või karbonaatset komponent (Kattai jt. 2000, Qian ja Yin 2010). Põlevkivi globaalsed varud esitatakse tihtipeale õli toodanguna barrelites. Rahvusvahelise Energiaagentuuri ülevaates (World Energy Outlook, 2010) hinnatakse globaalset põlevkivi ressursi 5 triljoni barrelini, millest umbes 1 triljon on kaevandamisväärne. Kuigi põlevkivid on defineeritud üldiselt kui madalakvaliteetne fossiilne kütus, eriti võrreldes konventsionaalse toornaftaga, siiski on selle suured reservid see, mis on pakkunud ja pakub ka edaspidi majanduslikku huvi.



Joonis 1. Põlevkivi kaevandamine maailmas: Saksamaal, Hiinas Maoming'i ja Fushun'i leiukohtades, Brasiilias, Šotimaal, Venemaal Kashpir'i ja Leningrad'i leiukohtades ning Eestis, tonnides (Qian ja Yin 2010)

2.3.1. Austraalia

Austraalia leiukohad on erineva suuruse ja varieeruva kvaliteediga. Austraalia põlevkivid pärinevad Kambriumist ja Paleogeenist. Kõik leiukohad jäävad Austraalia idaossa. Aktiivset põlevkivi kaevandamist Austraalias ei toimu, kuigi 1990-date jooksul jõuti põlevkivi utmise piloot-tehase rajamiseni. See projekt aga pandi keskkonnakaitselistel ja majanduslikel kaalutlustel kalevi alla. (World Energy Outlook, 2010)

Austraalia põlevkivi kutsutakse torbaniidiks, mida leidub mitmel pool maailmas, Austraalias aga Ida-Queenslandis. Torbaniit tekkis mandrijärvede kinnikasvamisel. Austraalia torbaniidimaardlad on suure õlisaagiga – kuni mitusada liitrit õli tonni kivimi kohta ning keskmine toodang jäi vahemikku 220 kuni 250 liitrit tonni kivimi kohta. (Dyni 2006, Qian ja Yin 2010)

Tasmaniiti leidub, nagu nimigi ütleb, Tasmaania saarel, aga ka näiteks Ameerika Ühendriikides (Hackley ja Kus 2015) ja Taanis (Petersen jt. 2017) Päritolult on tasmaniit mereline sete, koosnedes peamiselt permiaegsete ainuraksete vetikate jäänustest. Tasmaniiti kaevandati 20. sajandi alguses (Dyni 2006, Qian ja Yin 2010).

Toolebuci põlevkivi tekkis kriidiajastu merelises keskkonnas. Leidub Queenslandis. Antud põlevkivi võib sisaldada ka märkimisväärsel hulgal uraani, vanaadiumi ning molübdeniiti (Lewis jt. 2010). Toolebuci põlevkivi kaevandamine võib kerkida päevakorda naftahinna olulisel tõusul või uue parima saadavaloleva tehnoloogia loomisel (Dyni 2006).

Põlevkivi uuringud viiakse Austraalias seniajani läbi ja kuigi varusid peetakse perspektiivikateks, ei ole nende kaevandamine hetkel majanduslikult tasuv. Suuri lisakulutusi tooks juurde ka kaevandamiseks ja töötlemiseks vajalikku infrastruktuuri loomine (Cook 2013)

2.3.2. Brasiilia

Brasiilia põlevkiviresursid ületavad oluliselt Eesti omasid (Altun jt. 2016), kuid majanduslikel kaalutlustel kättesaadav osa on võrreldav Eesti ressursiga. Kokku on Brasiilias avastatud 9 leiukohta, millest Paraiba Valley ja Irati põlevkivi on majanduslikult perspektiivikaimad. Õlisaagised on oluliselt väiksemad võrreldes kukersiidiga, jäädes alla 10%. 1999. aastal toodeti Brasiilias 195000 tonni põlevkivi (Altun jt. 2006).

2.3.3. USA

Ameerika Ühendriikides asuvad maailma suurimad teadaolevad põlevkivivarud. USA põlevkivi varude hulka hinnatakse 4,5 triljoni barrelini (õlisaagise järgi), millest kasutatav oleks u 1 triljon barrelit, ehk valdav osakaal maailma põlevkivivarudest. USA põlevkivivarude vanus varieerub eelkambriumist kuni tertsiarini. Tähtsaimad varud on eotseeniaegne Green River formatsioon, mis laiub üle mitme USA osariigi. Lisaks leidub devoni aegseid musti kiltasid USA idaosas. (Dyni 2006, Qian ja Yin 2010)

Green River Formation

Eotseeni ajal oli Green Riveri regioonis kaks suurt järve. Soe ja aluseline järvevesi oli ideaalseks kasvualaks tsüanobakteritele, mis tõenäoliselt moodustavad suurema osa orgaanilisest ainest Green River põlevkivist. Green Riveri põlevkivi laiub kahes suuremas basseinis kokku 6750 ruutkilomeetri suurusel alal ja kihi paksus Piceance Uinta basseinis on 180 meetrit. Õlisaagis on keskmiselt ligikaudu 10 protsenti. Lisaks põlevkivile on kihistus rohkelt nahkoliiti, mis on soodatööstuses tähtis tooraine, ja dawsoniiti, millest on võimalik toota alumiiniumi. (USGS 2005, Qian ja Yin 2010)

Devoni-Mississippi mustad kildad

Devoni-Mississippi mustad kildad tekkisid, nagu nimigi ütleb, peamiselt ülem-devonis. Sel ajal asus USA idakallas troopilises kliimavöötmes, mis tekitas soodsad olud elu vohamiseks nii vees kui selle ümbruses maismaal. Orgaanika on valdavalt amorfne mass ja on peaaegu võimatu määrata orgaanikarikka muda päritolu. Siiski arvatakse, et põhiosa moodustavad planktonilise vetika jäänused. Orgaanikat on kivimis kuni 17%, kohati isegi rohkem. (Rimmera jt. 2004)

2.3.4. Hiina

Hiina on eesti kõrval teine aktiivselt põlevkivivarusid kasutav ja kasutusse võttev riik maailmas. Hiina põlevkivivarusid hinnatakse 720 miljardi tonni suuruseks, kuid tõestatud varusid on ainult 36 miljardit tonni. Samas toimuvad Hiinas ulatuslikud põlevkivi varude ja kasutamise uuringud ning prognoosvarude ja ressursside hulk kasvavad pidevalt. Põlevkiviõli varusid hinnatakse 48 miljardi tonni suuruseks. Hiina tähtsaimad põlevkivi maardlad on Fushun ja Maoming. (Qian ja Yin 2010)

Fushun

Fushun on Hiina tähtsaim soe ja põlevkivi leiukoht. Fushuni basseini eotseeniaegsed söed moodustusid soos, mis hiljem järveks muutus. Sinna järve settisid tänase päeva põlevkivi moodustav orgaanika. Põlevkivikihi paksus on 45-200 meetrit ja õlisaagis on 2 kuni 16 protsenti. Koguvarusid hinnatakse 3,5 miljardi tonni suuruseks. (Qian ja Yin 2010)

2.4. Eesti

2.4.1. Põlevkivi Eestis

Eesti tähtsaim maavara, kukersiit tekkis ligikaudu 460 miljonit aastat tagasi kesk-ordoviitsiumi aegkonnas. Orgaaniline aine on peamiselt moodustunud rohevetika *Gloeocapsomorpha prisca* jäänustest, mis on suguluses tänapäeva tsüanobakteritega, kuid kukersiidis leidub suurel hulgal ka muid fossiile. Põhiosa põlevkivist asub Kukruse ja Uhaku lademetes, kus kukersiidikihid vahelduvad lubjakivivahekihtidega. Kukersiidiilminguid on ka Kunda lademes (Aaloe jt. 2006, Kattai jt. 2000). Bauert (2006) järgi settis kukersiidi ja lubjakivi kompleks madalmerelistes rannikulähedastes tingimustes.

Eestis põletatakse põlevkivi elektri- ja soojusenergia tootmiseks, tsemenditööstuses nii toorainena kui tahke kütusena ja keemiatööstuse toorainena põlevkiviõli ja selle produktide tootmiseks. Põlevkivi tööstusharu turgutab ka kaudselt majandust läbi töötajatele palga maksmise. Tööstusharu loodud lisandväärtust aastal 2015 hindas Ernst ja Young (2014) oma uurimuses ligikaudu 4%-ni kogu Eesti sisemajanduse kogutoodangust.

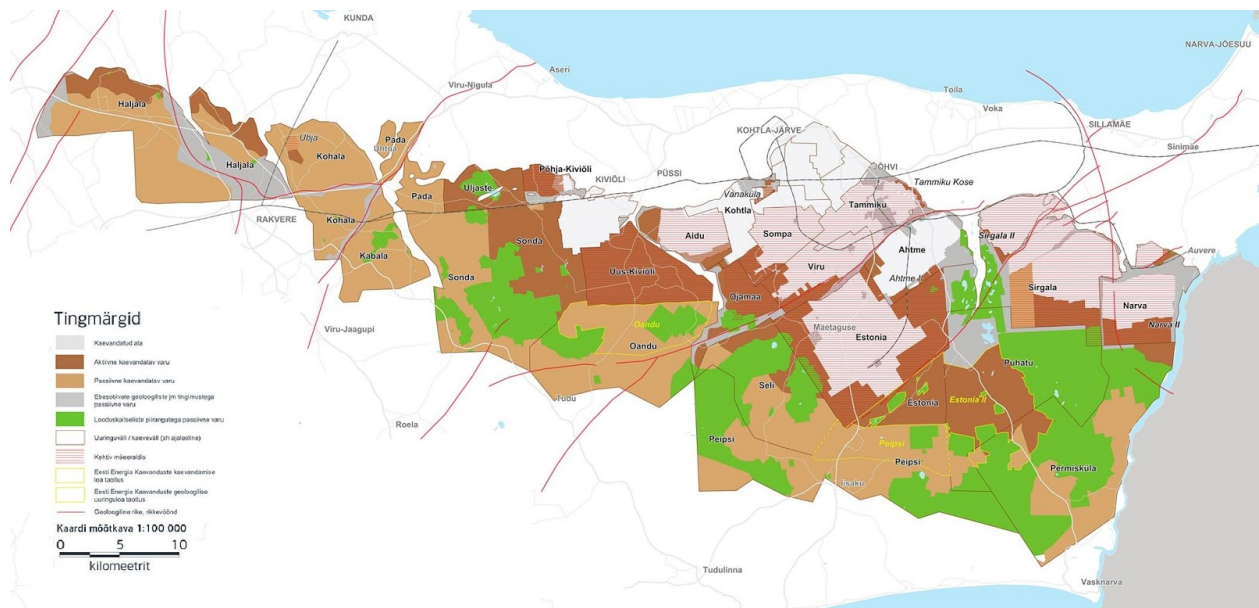
Eestis leidub ka graptoliitargiliiti, rahvakeeli diktüoneema- või musta kilt. Graptoliitargiliit sisaldab lisaks orgaanilisele ainele paljusid raskmetalle, sh uraani jt haruldasi muldmetalle. Graptoliitargilliidi kütteväärtus ja õlisaagis on kukersiidist viletsamad. Keskkonnakaitselistest ja sotsiaal-majanduslikest kaalutlustest lähtuvalt puudub graptoliitargilliidil praegu majanduslik tähtsus. (Hade ja Soesoo 2014)

2.4.2. Stratigraafia ja asend

Põlevkivi jaguneb Tapa ja Eesti leiukoha vahel. Tapa leiukoht levib Lääne-Virumaal, Järvamaal ja Harjumaal, jäädes suures osas Pandivere veekaitseala piiresse. Tapa leiukoha võimaliku tootsa kihindi moodustavad Peetri kihistiku kihid III-VIII. Kihid ise asuvad Eesti leiukohast 6-8 meetri kõrgusel. Orgaanilise aine sisaldus jääb vahemikku 10 kuni 25 protsenti ja õlisaagis on 9-13%. Leiukohal pole hetkel majanduslikku tähtsust. (Kattai jt. 2000)

Eesti põlevkivimaardla (Joonis 2) tootsa kihindi moodustab Kiviõli kihistik koos kihtidevaheliste lubjakivist vahekihtidega. Leiukoha pindala on ligikaudu 3000 ruutkilomeetrit ja see jätkub teisel pool Narva jõge Leningradi leiukohana. Eesti poole jääva leiukoha pindala on ligikaudu 1700 ruutkilomeetrit. Tootsa kihindi paksus jääb 1,6 ja 2,9

meetri vahele. Kihi paksus väheneb lõuna- ja läänesuunas (Kattai jt. 2000). Aastal 2013 hinnati Eesti põlevkivimaardla varuks 4750 milj. tonni, millest 1040 milj. tonni arvestatakse aktiivseks tarbevaruks. (Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030)



Joonis 2. Kaart Eesti põlevkivimaardlatest. Tingmärgid: (ülalt alla) kaevandatud ala, aktiivne kaevandatud varu, passiivne kaevandatud varu, ebasobivate geoloogiliste tingimustega passiivne varu, looduslike piirangutega passiivne varu, uuringuväli/kaevuväli (sh. ajalooline), kehtiv määraldis, Eesti Energia Kaevanduste kaevandamiseloatootlus, Eesti Energia Kaevanduste geoloogilise uuringuloatootlus, geoloogiline rike või rikkevöönd. (https://www.energia.ee/-/doc/8457332/tehnoloogia/kaevandamine/maardla_kaart.jpg)

2.4.3. Keemia

Kuigi kukersiidi koostis varieerub kihiti, koosneb see peamiselt kolmest koostisosast: orgaaniline aine, karbonaatne- ja terrigeenne materjal. Kahjulikuks peetakse kloori-, väevli- ja lämmastikuisaldust, mis põhjustavad töötlemisel ahjude kiiremat kulumist ja ohtlikumaid heitmeid. Võrreldes maailma põlevkividega on kukersiidi väevli- ja lämmastikuisaldused suhteliselt madalad. (Ots 2004, 2007)

Põlevkivi orgaanilise osa moodustab kerogeen, mis on kõrgmolekulaarne keemiliselt vastupidav ja orgaanilistes lahustes praktiliselt lahustumatu ühend. Põlevkivis leidub kerogeeni enamasti 30–70%. H/C vahekord on suhteliselt suur – kuni 1,51, millest tulenevalt on kivimi õlisaagis laboratoorses tingimustes 22–25%. Kuumutamisel üle 500°C hakkab kerogeen lagunema andes saadusteks põlevkiviõli ja -gaasi. Vähesel määral (<2%) esineb põlevkivis ka bitumoid, ehk orgaanilistes lahustes lahustuvaid aineid. (Kattai jt. 2000, Qian ja Yin 2010)

Karbonaatse materjali osakaal kõigub kukersiidis 15–70% piires. Kui enamasti on tegemist vähese dolomiidisisaldusega kaltsiidiga, tõuseb dolomiidi sisaldus Eesti maardla idaosas kuni 10%-ni. Rikke- ja karstivööndites on lubjakivi reeglina täielikult dolomiidistunud. Karbonaatse materjali osakaal suureneb lääne ja lõunasuunas, kihistus ka suunaga üles poole. (Kattai jt. 2000)

Kolmest põhikomponendist varieerub terrigeense materjali hulk kõige vähem (15%–40%). Ida ja lõuna suunad suureneb illiidi ehk hüdrovilgu hulk, lääne suunas aga kvartsi ja päevakivide hulk. (Kattai jt. 2000)

2.5. Põlevkivi põletamine

Orgaanilise aine kõrgest sisaldusest tingituna on kukersiiti võimalik põletada energia saamiseks. Tänapäeval kasutatava kaubapõlevkivi kütteväärtus jääb vahemikku 7,8 – 11,0 MJ/kg. Võrdluseks, näiteks kasepuidu kütteväärtus on 17,9 MJ/kg ja kuuse kütteväärtus on 18,6 MJ/kg (Grünther jt. 2012). Põlevkivi aeroobsel põlemisel põleb ära valdav osa orgaanikast ja lendub mineraalidesse seotud vesi. (Ots 2007, Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030)

Alles jäävad tööstusjäätgid – mittepõlev mineraalne karbonaatne ja terrigeenne materjal, ehk tuhk, mis tuleb paigutada mujale. Jääkide hulk moodustab ligikaudu 50% algsest massist. Seetõttu pole kukersiidi ekspordimine majanduslikult mõttekas. Sellest hoolimata sobib ta kaevanduskoha läheduses soojus- ja elektrienergia, põlevkiviõli või tsemendi tootmiseks, mis kõik omavad kukersiidist palju suuremat ekspordiväärtust. (Kattai jt. 2000, Ots 2007, Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030)

2.6. Põlevkivi kasutamine Eesti elektrijaamades

Elektrienergiat toodetakse põlevkivi otsepõletamisel ja põlevkivi töötlemisel tekkiva uttegaasi põletamisel, nii mõlemaid eraldi kui ka koos kasutades. Tihti toodetakse koos elektrienergiaga ka soojusenergiat. Aastal 2012 oli põlevkivielektri osakaal 85,8% kogu Eesti elektrienergia tarbimises. Aastal 2015 oli see näitaja langenud 77%-ni. Lisaks toodeti 2015. aastal põlevkivielektri jaamades 47% Eesti soojusenergiast. Selleks kasutati 2015. aastal 17,9 miljonit tonni põlevkivi (Eesti statistika aastaraamat 2016, Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030)

2.6.1. Tolmpõletustehnoloogia

Tolmpõletus (inglise keeles *Pulverized Firing*, PF) on enimlevinud viis fossiilsete kütuste põletamiseks. 1949. aastal käivitati esimene tolmpõletuse tehnoloogial põhinev põletusahi, mis ehitati Kohtla-Järvele. Tollal läks kasutusele katel, mis oli algselt mõeldud pruunsöe põletamiseks. Tulemus ei olnud rahuldav – põlevkivituhk paabus katla seintele takistades sedasi soojusülekanne ja põhjustades korrosiooni. 1959. aastal Narva külje all avati Balti soojuselektrijaam, milles võeti kasutusele juba spetsiaalselt Eesti põlevkivi põletamiseks mõeldud katlad. Aastast 1966 varustab see Narva linna ka soojusenergiaga. Tolmpõletuskateldes kasutatakse peeneksjahvatatud põlevkivi ning temperatuur kateldes küündib 1400 – 1500 kraadini, mistõttu toimuvad seal olulised muutused põlevkivi mineraalsete faasidega (Kattai jt. 2000, Ots 2007).

Üle 60 aasta kasutusel olnud tehnoloogiat on põhjalikult uuritud ja täiustatud. Viimase paari aastakümne jooksul on palju investeeritud nende energiablokkide keskkonnaohutumaks muutmise nimel, arendades tuhapäüüreid ja suitsugaasidest väävliühendite eemaldamist. Samas on need sammud kaasa toonud teataval määral suurendanud CO₂ heidet ja tuha hulka. (Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030)

2.6.2. Tsirkuleeriv keevkihttehnoloogia

Uus suund põlevmaavarade termilisel töötlemisel, eelkõige põletamisel, on tsirkuleeriva keevkihi (inglise keeles *Circulating Fluidized Bed*, CFB) katelde kasutamine. Eestis käivitati esimesed keevkihtkatlad 2005. aastal, kui üks tolmpõletusel töötav energiablokk nii Balti kui Eesti SEJ-s asendati CFB kateldega. (EE aastaaruanne 2015, EE aastaaruanne 2016, Ots 2007)

Tehnoloogia põhineb eelpurustatud tahke faasi juhtimisel läbi suspensioneeriva faasi – vedeliku või gaasi. Keskkond peab olema põlevkivi süttimistemperatuurist veidi kõrgem, et tagada lisatava põlevkivi pidev süttimine. Keevkihtkatelde temperatuur jääb vahemikku 800 kuni 900 kraadi, mis on oluline parameeter jäätmete hulga ja koostise tekkimise osas. (Konist jt. 2013)

Võrreldes tolmpõletusega on keevkihtkatlad oluliselt keskkonnasäästlikumad. Kütusekulu on võrreldes tolmpõletusega 22% väiksem ja seetõttu ka tuhka ~25% vähem kui tolmpõletustehnoloogia kasutamisel. CO₂ eriheide vähenes tänu vähenenud kütusekulule 1,01

tonnini megavatttunni kohta, ehk 7% vähem kui tolmpõletuse tehnoloogiaga. (Plamus jt. 2011)

Tänu madalamale temperatuurile jõuab CaO siduda endaga peaaegu kogu vääveldioksiidi, mistõttu on SO₂ heitme hulgad peaaegu olematud. NO_x heitmed, mis on põlemistemperatuuriga võrdelises seoses, on 20 – 30% väiksemad. Tänu vähenenud happeliste oksiidide heitmete hulgale on katelde remondimaht väiksem kui tolmpõletus kateldel. (Konist jt. 2013, Ots 2007)

Tsirkuleeriva keevkihiga kateldes põletatakse kaubapõlevkivi kütteväärtusega 8,0 – 11,0 MJ/kg. Samuti saab keevkihtkateldes põletada kõrgema rikastusastmega põlevkivi või koos põlevkiviga ka muid kütuseid. (Plamus jt. 2011, Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030)

2.6.3. Auvere elektrijaam

Lisaks olemasolevatele keevkihttehnoloogial töötavatele energiablokkidele Balti ja Eesti elektrijaamas alustas Eesti Energia 2011. aasta suvel uue nüüdisaegsel keevkihttehnoloogial töötava 300 MW elektrijaama rajamist Auverre Eesti elektrijaama kõrvale. Elektrijaama hakati katsetama juba 2015. aastal, hoolimata faktist, et General Electric polnud jaama üle andnud, sest jaam ei vastanud heitmete piirnormidele. 2017. juuliks peaks elektrijaamale paigaldatama täiendavad kottfiltrid. Jaam antakse üle hiljemalt 2017 oktoobris. (EE aastaaruanne 2015, EE aastaaruanne 2016)

"Uus elektrijaam võimaldab lisaks põlevkivile kasutada kuni 50% ulatuses ulatuses biomassi, kuni 20% ulatuses turvast ja kuni 10% ulatuses põlevkivi uttegaasi." Kasutades 50% ulatuses biomassi, jäävad heitmed tänapäevase gaasipõletusjaama tasemele (EE aastaaruanne 2016). Samas jääb biomassi kasutamise osakaal olulisel määral sõltuma riiklikest taastuveneergetikale suunatud toetusmehhanismidest. Kuna elektrijaamas kasutatava kütuse päritolu, st põlevkivi ja biomassi vahetamine, jääb tõenäoliselt varieeruma, mõjutab see ka põletamise käigus tekkivate heitmete, eelkõige tuhade, koostist ja omadusi, mis omakorda mõjutab oluliselt selle tuha hilisemat käitlust ladestamisel ja võimalikku taaskasutust.

2.7. Põlevkivituha kasutamine

Põlevkivi on põletatud tsemendi saamiseks 19. sajandi viimastest aastatest saati. Põlevkivituhka sisaldavad näiteks Tallinna Teletorn ja Sosnovõi Bori aatomielektriijaam (Kikas ja Laur 1999). Elektriijaamades põletatud tuhk aga ladustati elektriijaamade vahetusse lähedusse, nägemata sellel mingitki majanduslikku väärtust. Tänapäevalgi taaskasutatakse tekkivat põlevkivituhka vaid mõne protsendi ulatuses. (EE aastaaruanne 2016, Kuusik jt. 2012)

Põlevkivituhhal on teada head sideainelised omadused ja seda on pikaajaliselt kasutatud tsemenditootmises lisaainena. Sarnasele tulemusele jõudis KFBI oma 2014. aasta uurimuses Eesti põlevkivi kohta, milles leiti: „Keevkihtkatla tuhast valmistatud tsemendid vastavad CEM II standardile.“ Narva elektriijaamades põletatud põlevkivi vastab kvaliteedile EVS 927:2015 ja seda lisatakse ka tsementidele. Siiski jääb see alla portlandtsemendile (Raado jt. 2011). Arutelu ja uurimise all on ka mõtte kasutada põlevkivituhka kaevanduskäikude taastamiseks (Uibu jt. 2016).

Suurtes kogustes kasutati tuhka 1970-ndatel ja 80-ndatel pinnase mass-stabiliseerimiseks teede ehitusel. 2010. aastal käivitati pilootprojekt tuha katsetamiseks teedehituses nii mass-kui kihtstabiliseerimiseks ja kasutamiseks katendi osana. Projekt viidi lõpule eelmisel aastal ja selle tulemused on paljulubavad. Pehmete pinnaste mass-stabiliseerimise eesmärgil on põlevkivituhka kavas kasutada ka Tallinn-Tartu maantee ja Rail Baltica ehitamisel ning sellesuunalised uuringud praegu käivad. (OSAMAT Final Report)

Selle aluseliste omaduste tõttu on hakatud tuhka taas kasutama happeliste põldude lupjamiseks. Peeneteralisel lendtuhal on kiirem toime põldude pH tõstmisel kui lubjakivil, kuid väiksem kasulike elementide, näiteks kaaliumi, sisaldus kui näiteks puutuhhal (Dmeyer jt. 2001, Kuuse 2016). Ka võib tuhka kasutada heitvee puhastamiseks, sest põlevkivituhk on võimeline siduma erinevaid aineid, eriti sobib see liigse fosfori eemaldamiseks heitveest (Kaasik 2007, Reinik 2015). Lisaks on tehtud mitmeid muid teadus-arendusuuringuid põlevkivituhkade võimalike kasutusvõimaluste kohta.

3. Materjalid ja meetodika

3.1. Proovide ettevalmistus

Käesolevas bakalaureusetöös kirjeldatud ja eksperimentaalsetes katsetes kasutatud tuhk pärineb uue Auvere elektrijaama filtersüsteemist ning on kogutud 2016. aasta juulis. Töös iseloomustati värsket tuha mineraalset ja keemilist koostist, milleks kasutati röntgendifraktsioon ja röntgen-fluoresents-spektromeetria meetodeid. Tuha ladestamisel elektrijaamade tuhaväljadel on väga oluline selle kivinemise potentsiaal hüdraatumisel. Tuha sideaineliste omaduste hindamiseks ja selle käigus toimuvate keemilise ja mineraalse koostise muutuse uurimiseks tehti hüdratiseerumise katsed, mille jaoks valmistati tuha – vee segud, vahekorras 1 osa tuhka ja 0,8 osa vett. Valmistatud segud valmistati kolmes paralleelis ja säilitati kolme erineva säilituskeskkonna tingimustes, milleks olid õhkuiv (*D-dry*), 100% õhuniiskuse juures (*S-saturated*) ja veega küllastunult (*W-wet*). Igast proovist tehti analüüsid 7 päeva möödumisel, 28 päeva möödumisel, 91 päeva möödumisel ja 180 päeva möödumisel. Proovide tähistused viitavad niisiis segude säilitustingimustele ja säilitusajale – nt TS28 viitab tuhk (T) – saturated (S) – 28 päeva. Analüüsimiseks valitud proovidel määrati mineraalne ja keemiline koostis röntgendifraktsioon ja röntgenfluoresents-spektromeetria meetodil ning materjali mikrostruktuuri uurimiseks kasutati skaneerivelektronmikroskoopi.

3.2. Kasutatud uurimismeetodid

3.2.1. Survetugevuskatsed

Tuha kivinemisprotsesside uurimiseks valmistatud segud valati 10x10x10cm suurustesse vormidesse. Säilitustingimused valiti vastavalt võimalikele tingimustele tuhaladestus – pindmine kiht, mis on osaliselt läbikuivav, infiltratsioonivöönd, osaliselt veega küllastunud ja allpool ladestustes püsivat veetaset täielikult veega küllastunud tingimused.

Katsekehadele e. segudele tehti üheteljeline survetugevustest vastavalt standardile CEN ISO/TS 17892-7:2004, segude tsementeerumisvõime mõõtmiseks. Katsekehade survetugevus mõõdeti peale 7, 28, 91 ja 180 päeva möödumist ülalpool kirjeldatud säilitustingimuste juures.

Enne survetugevuse mõõtmist lasti kehadel kaks tundi nõrguda. Katse käigus mõõdeti katsekehade lõplik purustav koormus. Survetugevuskatsed viidi läbi Rudus AS Tartu betoonitehases Servotronic C-0100S seadmega Geotest Instrument Co-lt.

3.2.2. Mineraloogiline analüüs XRD

Peale survetugevuskatseid võeti proovi edasiseks keemiliseks ja mineraloogiliseks kirjeldamiseks igast erineva hoiustamistingimusega katsekehast esinduslik proov. Kokku analüüsiti 13 proovi. Segude mineraalne faasikoostis määrati röntgendifraktsiooni (XRD) meetodil eelnevalt homogeniseeritud ja kaheastmeliselt kuni keskmise terasuuruseni <math><10\ \mu\text{m}</math> volframkarbiidist töökehadega kuulveskis Fritsch Pulverisette 6 jahvatatud materjalist, mida peenestati XRD preparaate valmistamiseks täiendavalt ahhaatuhmris keskmise terasuurse <math><5\ \mu\text{m}</math> saavutamiseks. Tasapinnalised proovitabletid analüüsiti Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnas XRD difraktomeetril Bruker D8 Advance. Mineraalide kvalitatiivne ja kvantitatiivne interpretatsioon tehti Rietveld analüüsil, kasutades Bruker AXS Topas 4.1 tarkvara.

3.2.3. Keemiline koostis XRF

Keemilise analüüsi tarbeks käideldi proove sarnaselt mineraloogilise analüüsi jaoks valmistatud proovidega. Analüüs viidi läbi erineva säilitustingimuste juures hoitud ning 7, 91 ja 180 päeva vanustest proovides. 28 päeva vanuste proovide puhul põhikomponente ei analüüsitud. Analüüsi tegemiseks pressiti proovid pelletiteks, põhikomponendid analüüsiti Bruker S8 Tiger röntgenfluoressents-spektromeetriga NPM Silmet AS-is ja jälgelemendid analüüsiti Rigaku Primus II XRF-ga Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas.

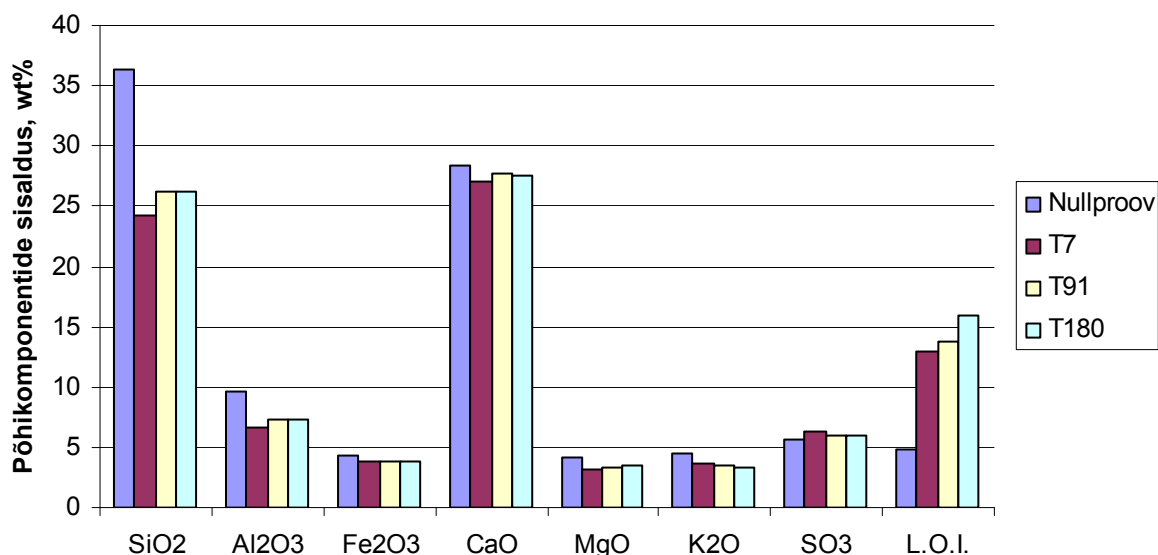
3.2.4. Skaneeriv elektronmikroskoopia SEM

Skaneeriv elektronmikroskoopia võimaldab uurida materjali mikrostruktuuri. Survetugevuse katsetes kasutatud katsekehade purustatud materjalist võeti juhuslikku valimisse tükid, mis kuivatati $105\ ^\circ\text{C}$ juures vähemalt 24 h. Peale kuivatamist tekitati proovile värske murdepind. Ettevalmistamise käigus liimiti värske murdepinnaga proovitükid proovihoidjale kasutades söekilet ning kaeti $15\ \text{nm}$ paksuse juhtiva plaatina kihiga elektronmikroskoobi kujutise laadumise vältimiseks. Proovide mikrostruktuuride vaatlemiseks kasutati TÜ Geoloogia osakonna elektronmikroskoopi Zeiss Evo 15 MA.

4. Tulemused ja arutelu

4.1. Keemiline koostis.

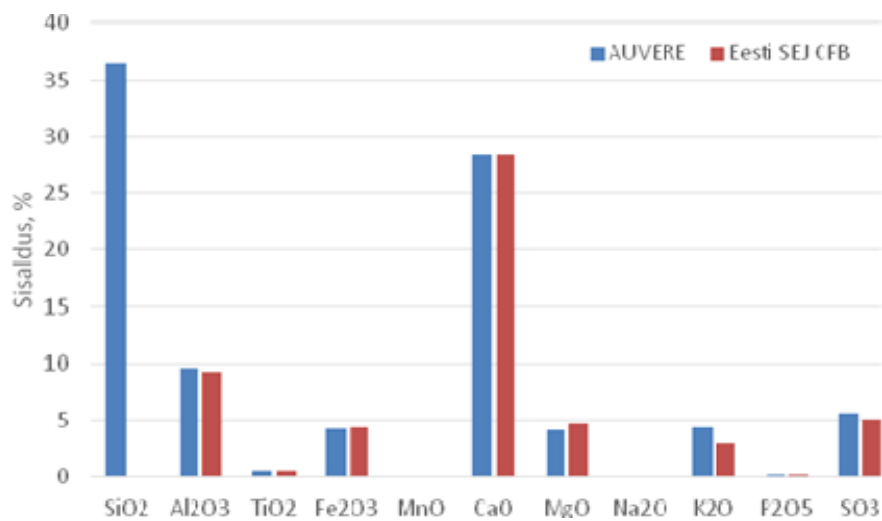
Värske tuha keemilises koostises valdab SiO_2 ja CaO , moodustades mõlemad suurusjärgus kolmandiku tuha keemilisest koostisest, vastavalt 36,4 ja 28,3% (Joonis 3). Ja mis eelkõige pärinevad kütusena kasutatava põlevkivi terrigeenselt ja karbonaatsest osast. Samuti määrab ülejäänud tuha keemilise koostise põlevkivi mineraalne aines, Üsna suure sisaldusega on veel Al_2O_3 sisaldus (9,6%). Vähem leidub juba Fe_2O_3 ja MgO , K_2O ja SO_3 -e, vastavalt 4,3%, 4,2%, 4,4% ja 5,6%. Kuumutuskadu (LOI) on 4,8%, mis viitab üsna väiksele lenduvate komponentide sisaldusele (Joonis 3, Lisad 1).



Joonis 6. Põhikomponentide sisaldused proovide erinevate säilitustingimuste aritmeetilise keskmisena. Puudu olid TD7 ja TS7 proovid ja neid keskmiste arvutamisel ei arvestatud.

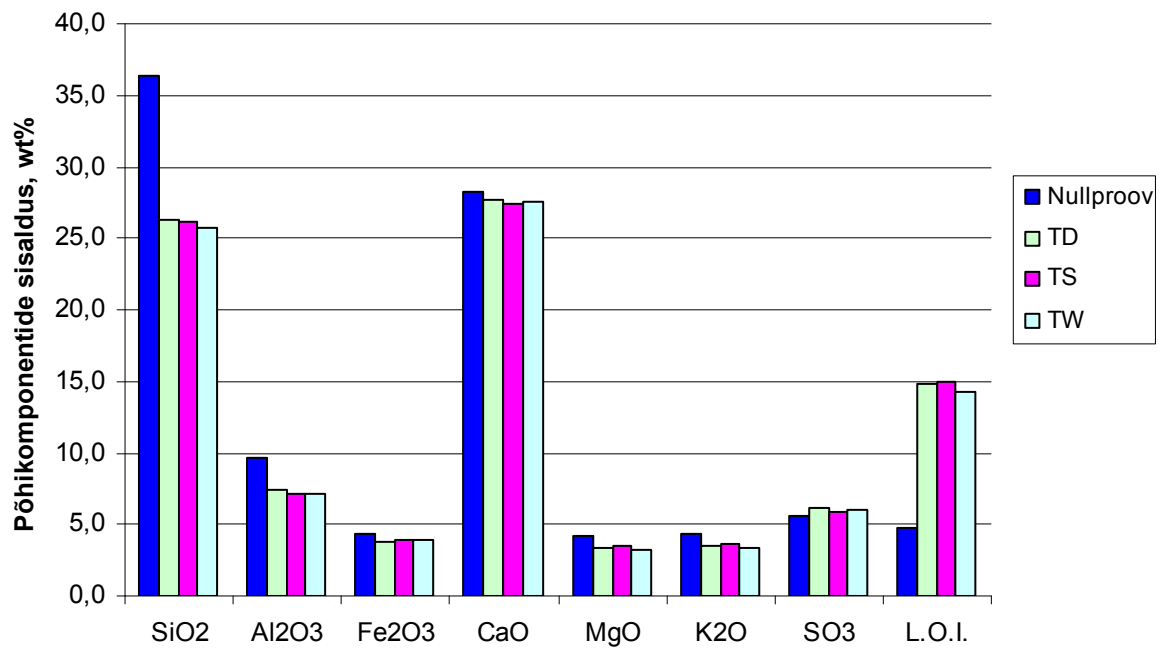
Kuigi Auvere elektrijaam käivitati 2015. aastal, ei ole see siiani saavutanud oma nominaalvõimsust. Lisaks on elektrijaamas kasutatav tehnoloogia projekteeritud kasutama suures koguses biomassi, mille reaalne hulk põletatava kütuse hulgas tõenäoliselt saab varieeruma olulistest piirides. Need asjaolud aga mõjutavad termilise töötlemise protsessis tekkiva tuha koostist ning võib eeldada tuha koostise ja omaduste muutlikust ajas, sõltuvalt siis kasutatavast kütusest ja sellest tuleneva põlemisprotsessi eriärasustest. Käesolevas töös kasutatud tuhaproovide koostise ja omaduste kirjeldamine seega ei hakka tõenäoliselt täpselt kirjeldama Auvere elektrijaama tuha vastavaid näitajaid. Samas varieeruvad tuhade koostised ka Eesti Energia teistes elektrijaamades samade katelde lõikes. Võttes aluseks

Bitjukova jt (2010) uuringus toodud Eesti elektrijaamas käigus oleva keevkihtkatlast pärinevate filtertuhkade koostise, saab hinnata Auvere elektrijaamast, pärast selle täielikku tööle hakkamist, tuleva tuha erinevate komponentide võimalikku varieeruvuse piire. Auvere elektrijaama filtertuha koostise kõrvutamisel Bitjukova jt (2010) tulemustega (Joonis 4) selgub, et varieerumine põhikomponentides on väike, mistõttu võib arvata, et käesolevas töös uuritud tuhk kirjeldab põhikomponentide piires hästi Auvere elektrijaama tuhka ka siis kui elektrijaam on rakendatud töösse selle nominaalvõimsuses.



Joonis 4. Auvere elektrijaama tuha põhikomponentse keemilise koostise võrdlus Eesti elektrijaama CFB katlast pärineva tuhaga Bitjukova jt, 2010 andmetel. Viimase andmetest puudub Si₂O väärtused.

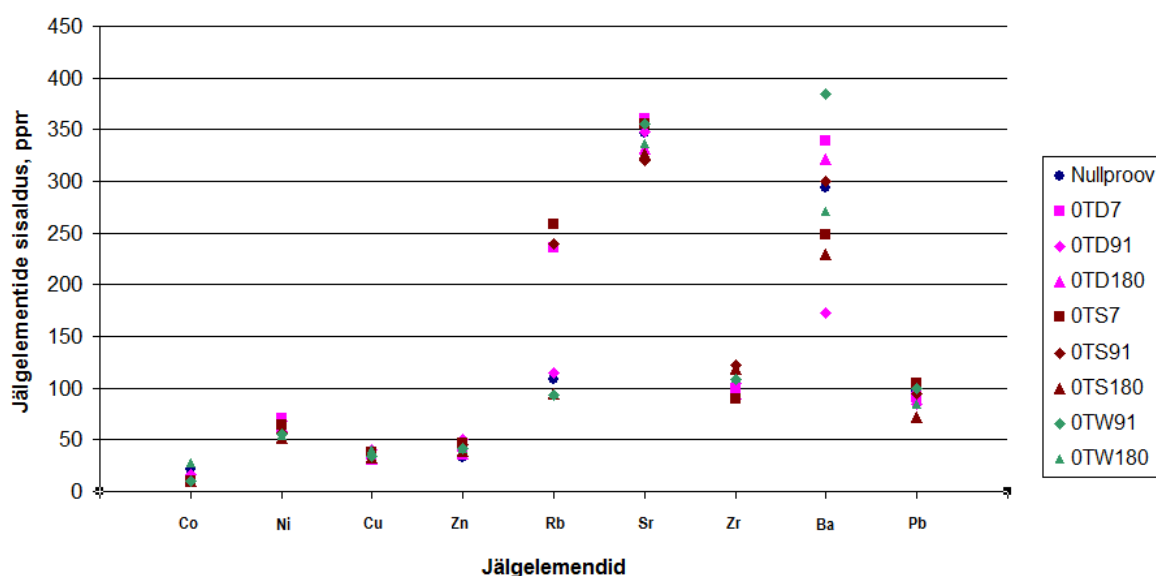
Märgatavaim muutus tuha segamisel veega toimub kuumutuskao (LOI) ehk lenduvate komponentide sisalduse tõusus, 4,8%-lt 13 kuni 16%-ni. Seda muutust saab seletada mineraalsete faasidega toimuvate muudatuste kaudu, kus esmasel segamisel veega toimub CaO hüdratiseerumine ja Ca-hüdroksiidi (portlandiit) moodustumine, mis hakkab aeglaselt karboniseeruma. Vastavalt suureneb veega segamisel, võrreldes algtuhaga, LOI väärtus (Joonis 3), mille sisaldus uuritud segudes aeglaselt kasvab segude pikajalisel hoidmisel. Segude hoidmistingimused (kuiv, küllastunud, vees) ei avalda mõju põhikomponentide sisaldustele (Joonis 5). Põhikomponentide suhtvahekordades on muutused marginaalsed, va kõrgem SiO₂ sisaldus värskes tuhas.



Joonis 5. Põhikomponentide sisaldused erineva vanusega seeriade aritmeetiliste keskmistena. Puuduvad TD7 ja TS7 proovid ja neid keskmiste arvutamisel ei arvestatud.

4.2. Jälgelemendid

Jälgelementidest domineerivad Rb, Sr ja Ba, vastavalt 108 ppm, 347 ppm ja 294 ppm. Need komponendid on võrreldes teiste jälgelementidega põlevkivi tuhkaades alati kõrgeenenud sisaldustega (Joonis 6, R Mõtlet suulised andmed). Üldiselt tuha hüdraatumisel (st segamisel veega) märgatavaid trende jälgelementide sisaldustes ei ole märgata. Kuigi sisaldused varieeruvad kohati suurtes piirides on see tõenäoliselt seletatav tuha üldise heterogeensusega.



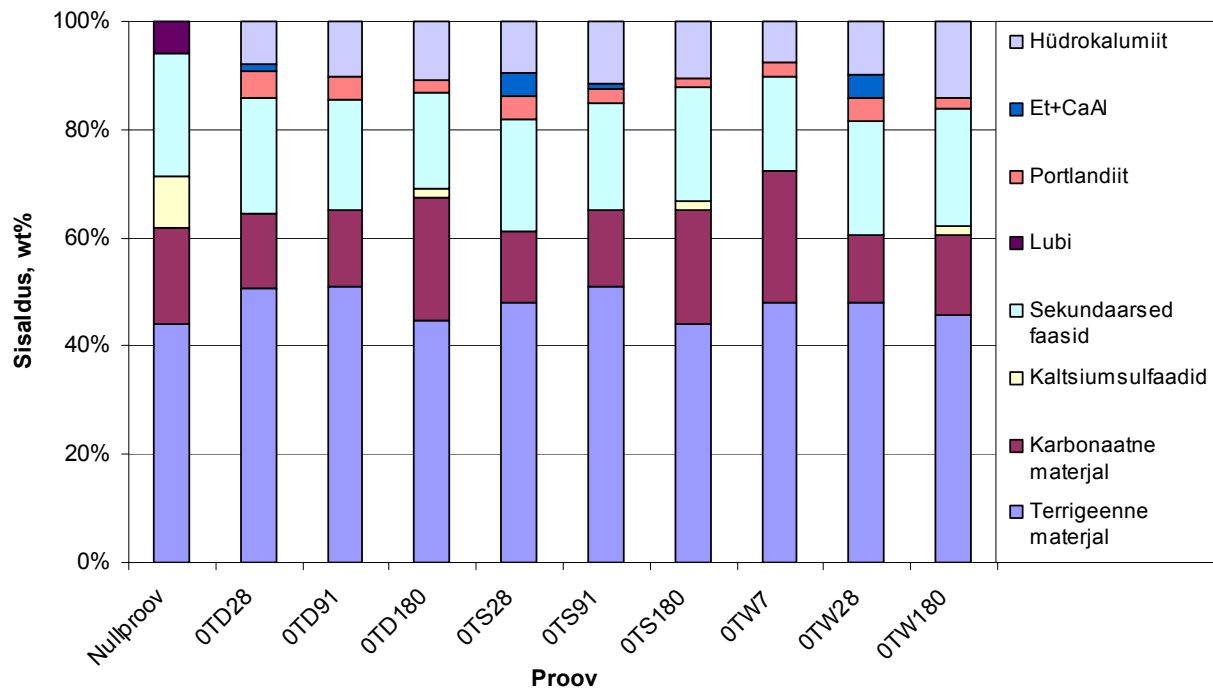
Joonis 6. Jälgelementide sisaldused proovides. Puudub proov TW7 ja jälgelemente ei analüüsitud 28 päeva vanustes proovides.

4.3. Mineraalne koostis

Värske tuha mineraalses koostises domineerivad termilise töötlemise käigus säilinud kvarts ja kaaliumpäevakivid, kokku 45,1% ja kaltsiiti (15,7%) (Joonis 7, Lisad 2). Värske tuha puhul on tegemist eelkõige primaarse kaltsiidiga, kuna temperatuurid katlas ei ole piisavad kogu karbonaatse faasi lagunemiseks. Küll aga on karbonaatide ja neis esineva püriidi lagunemise arvel tekkinud vaba lupja ja anhüdriiti, millede kontsentratsioonid olid vastavalt 5,8% ja 9,2%. Lisaks tekib rida sekundaarseid Ca-silikaatseid faase: C2S ehk beliit, merviniit, akermaniit, millel on oma roll tuha tsementeerumisvõimes.

Auvere tuha hüdratiseerumise esimeseks ja kõige kiiremaks reaktsiooniks on vaba CaO (kustutamata lubja) hüdratiseerumine portlandiidiks, mis algab juba seismisel õhu käes ning viiakase lõpuni veega küllastamisel. Ning selle hilisem karboniseerumine Ca-karbonaadiks.

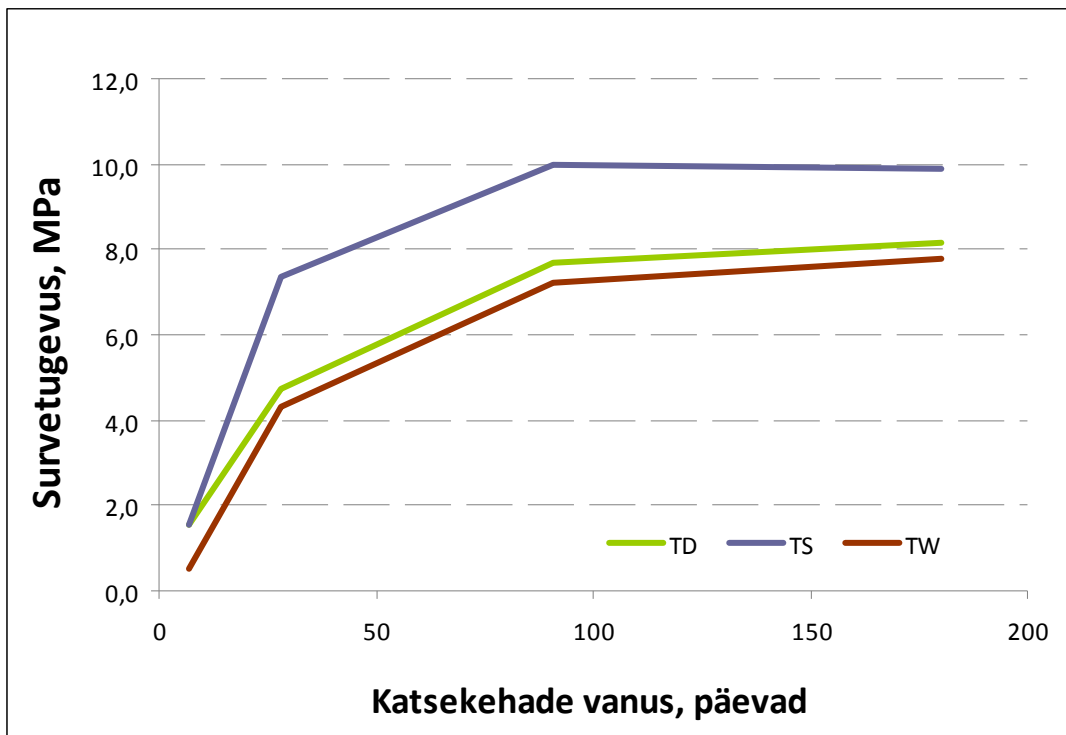
Teiseks kaob kuivas tuhas esinev anhüdriit (CaSO_4), mille arvelt hakkab tekkima nii Ca-Al-monosulfaadi kui ka ettringiidi faas. Monosulfaat on jäljena tuvastatav juba 7 päeva vanustes segudes ning ettringiit 28 päeva vanustes segudes (Lisa 2). Mõlema faasi tekkimine on seotud anhüdriidi hüdratiseerumisel ja reageerimisel alumosilikaatsetest faasidest (savimineraalid, klaasjad massid) lahustuva alumiiniumi kompleksidega. Ettringiit ja Ca-Al-monosulfaat on aga ebastabiilsed faasid ja aegamisi asendatakse stabiilse kaltsiidi ning lõpuks ka kipsiga.



Joonis 7. Uuritud tuha ja selle veega segude mineraalne koostis. Joonise loetavuse huvides on grupeeritud nõ sarnased mineraalsed faasid. Mineraalsest analüüsist puuduvad järgmised proovid: TS7, TD7 ja TW91.

4.4. Survetugevus

Survetugevuse katsed näitavad proovikehade tugevuse tõusu kogu uuritud aja vältel. Küllastunud õhuniiskuse juures säilitatud proovid saavutasid suurimad survetugevuse väärtused, jõudes 10 MPa juba 91 päeva möödudes. Teised proovid saavutasid 180 päevase katseperioodi lõpuks kõvaduse ~8 MPa. (Joonis 8)



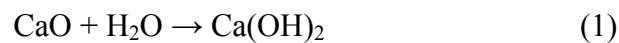
Joonis 8. Tuhaproovide üheteljelise survetugevuse katsetulemused. TD – õhkuivas hoitud proov; TS – küllastunud õhuniiskuse juures hoitud proov; TW – vees hoitud proov.

Põletamise käigus moodustuvad erinevad tsementeerumist põhjustavad mineraalsed faasid, nt vaba lubi ning sekundaarsed Ca-silikaadid, milledest osad on klinkermineraalid, nt C2S ehk beliit. Kõikide segude survetugevuse tõus proovide vanuse kasvades on seletatav hüdraatumis- ja karboniseerimisreaktsioonidest tuleneva tsementeerumisega, mis hakkab toimuma materjali kokkupuutel veega.

Erinevused tsementeerumiskiiruste ja -ulatuste vahel on seletatavad limiteerivate faktoritega. Kuivades tingimustes hoitud proovid seisid kuivaltp õhu käes, mistõttu ei olnud proovi sisemuses piisavalt vett või veeauru klinkermineraalide hüdraatumiseks. Kuna tuhasegu proovikehal oli kokkupuude atmosfäärse CO₂-ga, sai toimuda karboniseerumine vastavalt hüdraatumise ulatusele. Proov TW aga oli täpselt vastupidises olukorras – pooriruumis oli vett küllaga, kuid vee tõttu oli süsihappegaasi ligipääs piiratud. Toimus klinkermineraalide hüdraatumine, kuid karboniseerumine oli raskendatud. Samuti, nagu betoonidegi puhul, võib liigne vesi põhjustada klinkermineraalide lahustumist ja täiendavat mikropoorsuse teket. Mõlemad nähtused vähendavad materjali survetugevust. TS proovide seerias on näha oluliselt kiiremat ja ulatuslikumat tsementeerumist. Erinevalt eelmisest kahest seeriast oli pooriruumis

veeauru ja lisaks ka suhteliselt hea õhuvahetus atmosfääriga. Toimusid nii hüdraatumine kui karboniseerumine.

Lubja hüdraatumisel moodustub portlandiit (Ca(OH)_2), mis omakorda karboniseerub kaltsiidiks atmosfääris leiduva süsihappegaasi mõjul (Valemid 1 ja 2). Nende reaktsioonide toimumine on selgelt jälgitav ka katsetulemustes, kus kõigepealt kaob ära CaO, tekib portlandiit, mille hulk väheneb aja jooksul ja samal ajal on jälgitav kaltsiidi sisalduse tõus.

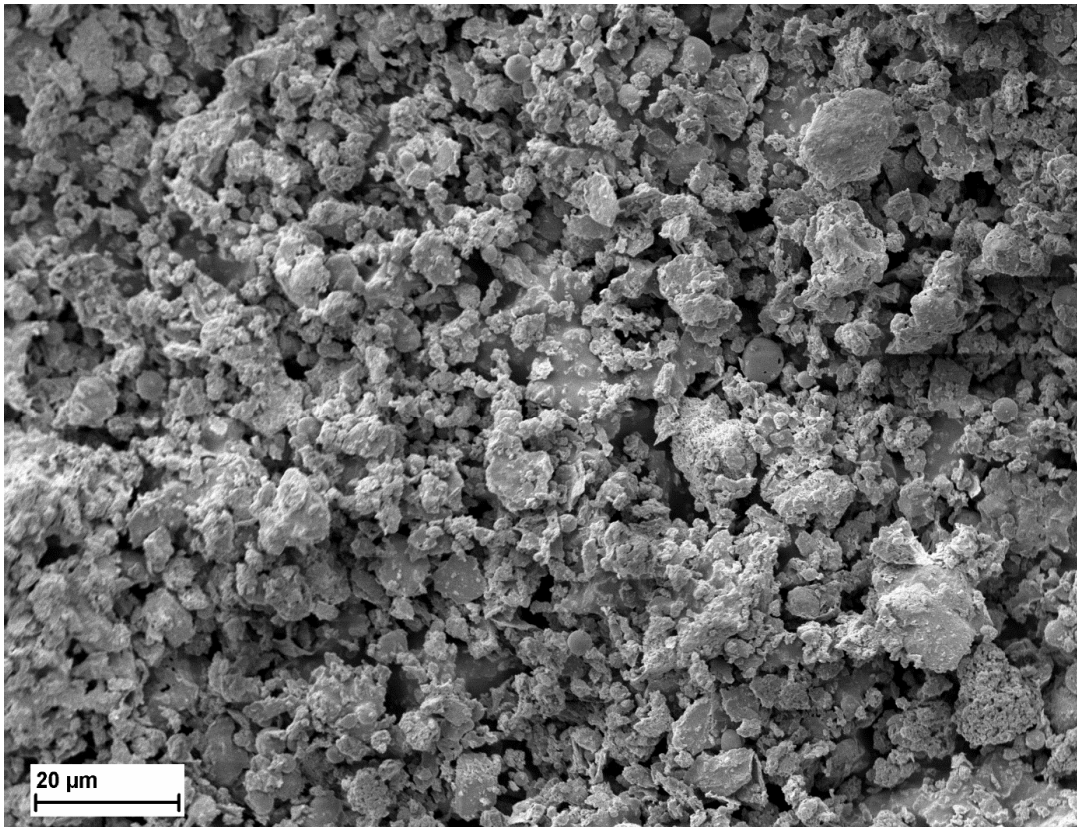


Kuna katsekehadel oli kokkupuude atmosfääri süsihappegaasiga, toimus portlandiidi karboniseerumine suhteliselt kiiresti. Tuhaplatoode sisemuses kestab see protsess ilmselt kauem, sest sügavamates tuhakihtides on piiratud õhuvahetus atmosfääriga. Seda on näha ka tänapäevastes tuhaplatoodes, kus karboniseerunud on eelkõige pindmine kiht. CO_2 sisenemisest pooriruumi ja osalemist reaktsioonis näitab ka tuhasegude oluliselt suurem kuumutuskadu võrreldes kuiva tuhaga.

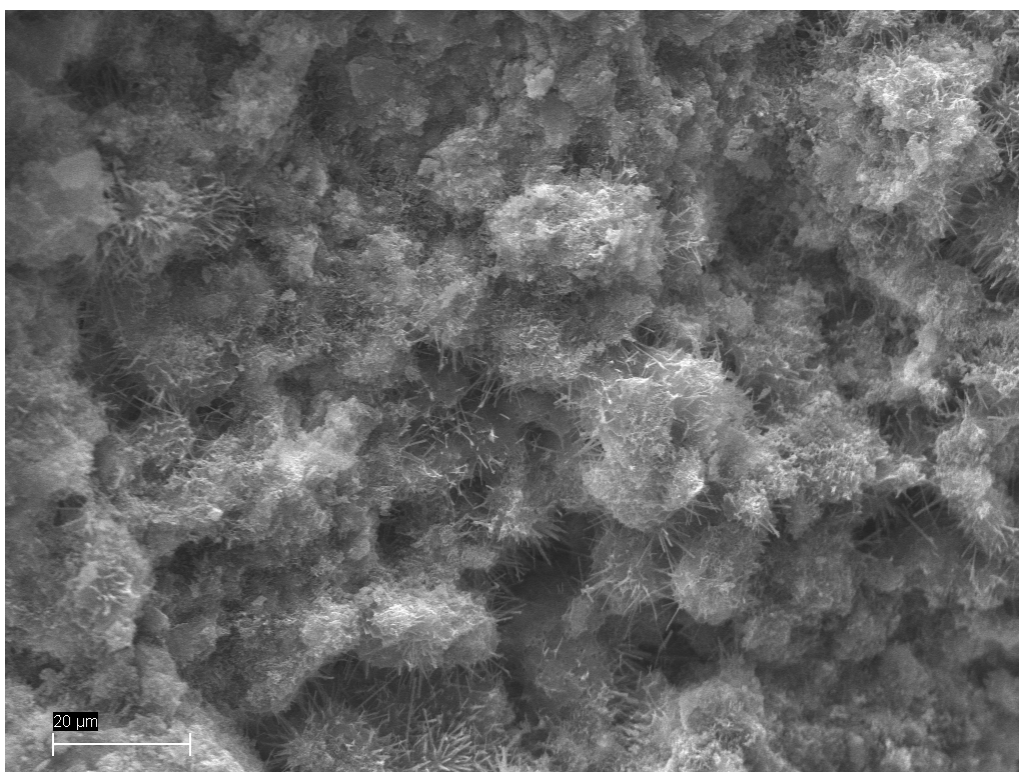
Lisaks tekkisid tuhasegudes ka ettringiit ja Ca-Al-monosulfaat. Need on tsementeeruvad faasid, mis panustavad tuhasegu tsementeerumisse ja seda just hüdratiseerumise algfaasis. Kuna need on ebastabiilsed faasid, siis avatud süsteemides nende säilivus on piiratud. Ettringiidi teke algab koheselt tuha hüdraatumisel, kuid XRD meetodiga võib olla alguses probleeme ettringiidi tuvastamisega tema kristalliseerituse tõttu.

4.5. SEM

Skaneeriv elektronmikroskoobiga on näha segude mikrostruktuurid. Joonisel 9 on toodud värske tuha pilt, kus on näha lahtisi tuhaosakesi avatud pooriruumiga. SEM uuring kinnitab mineraloogilise ja keemilise analüüsi tulemusi ning näitab, kuidas pooriruumis on kasvanud ettringiidi nõeljad kristallid, mis seovad tuhaosakesed ühtseks monoliidiks. Ettringiidi nõeljad kristallid tekivad kohe ja on 7-päevastes proovides juba võimalik tuvastada (Joonis 10).

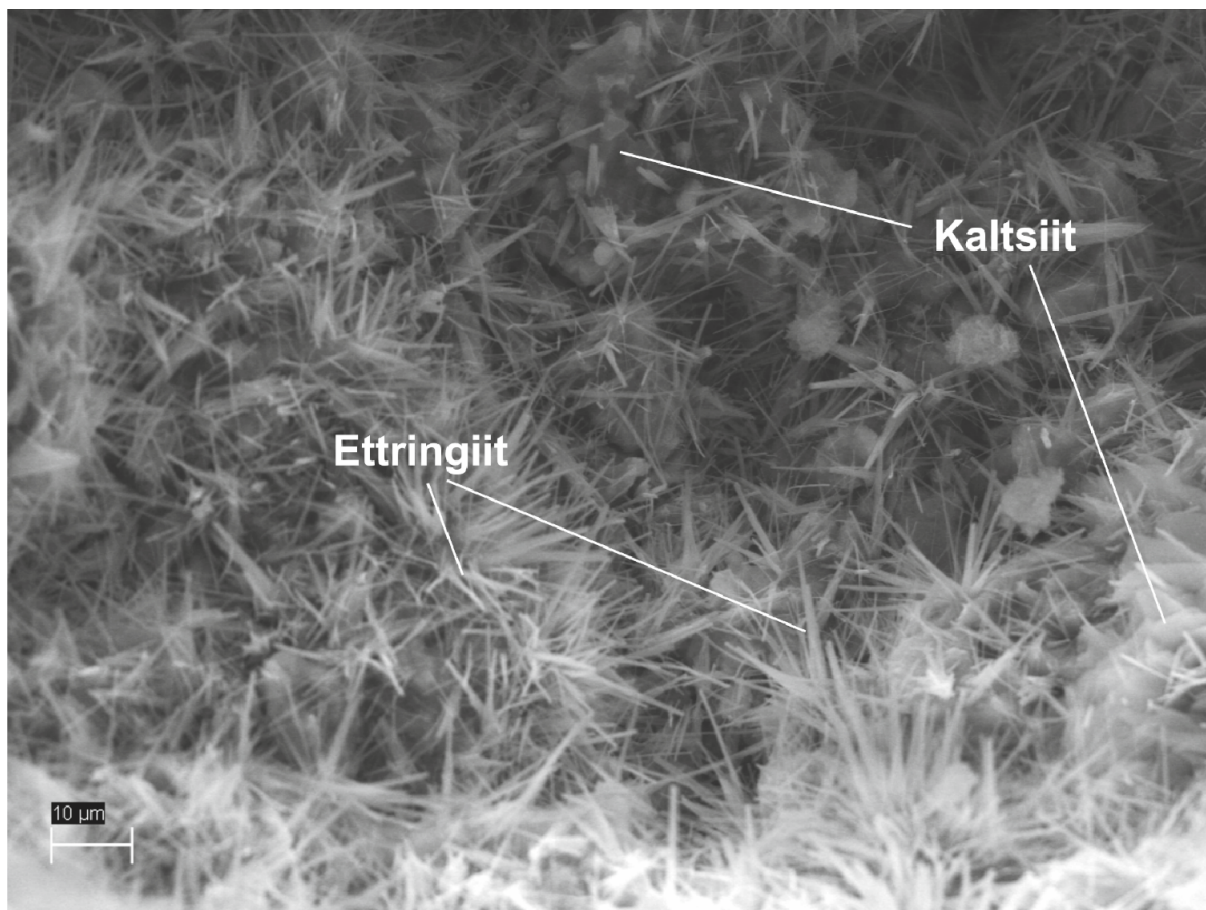


Joonis 9. Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) pilt värskest tuhast.



Joonis 10. Proovi TW7 mikrostruktuuri sekundaarelektronide kujutis. Suurendus 2000x. Juba seitsme päeva vanuses proovis on võimalik tuvastada ettringiidi nõeljate kristallide kasvamist tuhasegude pooriruumis, mis seob tuhaosakesed ühtseks monoliitseks massiks.

Vanemates proovides on Ca-Al-sulfaatide kristallide võrgustik tihedam ja paremini välja arenenud (Joonis 11). See avaldub ka survetugevuskatsetes, mille tulemused paranesid ajas. Lisaks on vanemates katsekehades nähe sekundaarse mikrokristallilise kaltsiidi ja vateriidi kasvamine tuhaosakeste pinnal.



Joonis 11. 91 päeva vanuse proovi TS91 mikrostruktuuri sekundaarelektronide kujutis. Näha on tihe ettringiidi nõiujate kristallide võrgustik ning sekundaarse kaltsiidi kasvamine tuhaosakeste pinnal.

5. Kokkuvõte

Uurimistöös uuriti Auvere elektrijaama filtersüsteemi tuhka, selle keemilise ja mineraalse koostise muutumist ajas erinevatel keskkonnatingimustel ning tsementeerumist.

Töös iseloomustati värske tuha mineraalset ja keemilist koostist, milleks kasutati röntgendifraktsioon (XRD) ja röntgen-fluoresentspektromeetria (XRF) meetodeid. Tuha sideaineliste omaduste uurimiseks segati tuhk veega ja hoiustati kolmel erineval tingimusel: õhkkuivalt, 100% õhuniiskuse käes ja vee sees. Segude tsementeerumise uurimiseks tehti katsekehadele kindlaksmääratud ajavahemike tagant üheteljeline survetugevustest. Lisaks sellele kirjeldati katsekehade mineraalset ja keemilist koostist. Survetugevuse katsekehade küljest võeti juhuslikud tükid mille mikrostruktuuri uuriti skaneeriv elektronmikroskoobiga (SEM). Võrdlvalt uuriti ka kuiva tuha proovi.

180 päeva pikkuse uurimisperioodi lõpuks saavutasid tuhad survetugevuse 8 – 10 MPa. Kõige kiiremini ja ulatuslikumalt tsementeerus küllastunud veeauru tingimustes seisnud katseseeria. Liigse vee kohalolu prooviseerias põhjustas nõrgemat tsementeerumist võrreldes kuivemate seeriatega. Põhikomponentide hulk oli võrreldav Eesti SEJ CFB kateldest pärineva tuhaga. Kuigi tuha keemiline koostis jäi suhteliselt muutumatuks hoolimata hoiutingimustest, muutus tuha mineraalne koostis ajas vastavalt sellele, kuidas kulgesid hüdraatumis- ja karboniseerimisreaktsioonid. Skaneeriv elektronmikroskoobiga on võimalik jälgida sekundaarsete autigeensete mineraalide teket ja tuha mikrostruktuuride arengut.

Tuha kirjeldamine võimaldab hinnata tuha sobivust kasutamiseks erinevate materjalide või kemikaalide koostisosana, ennustada tuha käitumist pikaajalisel ladustamisel tuhaväljadele ja ennetada võimalikke probleeme mõlema kasutusviisi korral.

Tänuavaldused

Marian Külaviir kes teostas SEM uuringud

Ainar Varinurm, kes jagas väärtuslikke ajalooteemalisi allikaid

Tiina Mandel, kes oli igakülgse toeks lõputöö kirjutamise raskeimatel hetkedel

Summary

Electric precipitator ash from the new Auvere power plant: its chemical and mineralogical composition and cementing properties.

In this bachelor thesis a study of chemical and mineral composition and hydration induced cementation of electric precipitator ash from new Auvere thermal power plant (TPP) was conducted. Mineral composition was studied using X-ray powder diffraction (XRD). Chemical composition was analyzed for main components and trace elements using X-ray fluorescence (XRF) method. In order to analyze cementation and change of composition of hydrated oil shale ash (OSA) the sampled ash was mixed with water and stored in three different conditions mimicing natural conditions: air dry as top layer, saturated air as infiltration layer, and in wet conditions as in below water table. To measure the extent of cementation uniaxial compression test was conducted on specimen 7, 28, 91, and 180 days after mixing OSA with water.

After 180 days curing period the specimen reached to compressive strength of 8-10 MPa. Saturated air series showed the fastest and the most extensive cementation while specimens from wet conditions showed the lowest results due to excess pore water. Main chemical components were similar to ash from CFB boiler in Eesti power plant. Chemical composition of ash was independent of conditions of deposition. Mineralogical composition, however changed in time depending on the extent of carbonization and hydration reactions. Authigenesis of secondary minerals and microstructure of ash can be observed using SEM.

Characterization of OSA makes it possible to evaluate its aptitude to be used in various products and to predict its behaviour in ash fields during long term deposition, and to preclude any potential problems that may arise during aforementioned uses.

Kasutatud kirjandus

- Altun, N.E., Hicyilmaz, C., Hwang, J.Y., Bagci, A.S. and Kok, M.V., Oil shales in the world and Turkey; reserves, current situation and future prospects: a review. *Oil Shale*, 2014, 23(3), lk.211-228.
- Bitjukova, L., Mõtlep, R., Kirsimäe, K. Composition of oil shale ashes from pulverized firing and circulating fluidized-bed boiler in Narva thermal power plants, Estonia. *Oil Shale*, 2010, 27(4), lk. 339-353.
- Cook, P, Beck, V., Brereton, D., Robert Clark, R., Fisher, B., Kentish, S., Toomey J., and Williams, J. Unconventional gas production: a study of shale gas in Australia. Australian Council of Learned Academies Engineering energy 2013
- Demeyer, A., Voundi Nkana J.C., Verloo, M. G. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* 77 (2001) 287-295
- Dyni, J.R. Geology and resources of some world oil-shale deposits: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005–5294, 42 lk.
- Eesti Energia aastaaruanne 2015. Eesti Energia 2015 Saadaval: https://www.energia.ee/-/doc/10187/pdf/concern/annual_report_2015_est.pdf (22.04.2017)
- Eesti Energia aastaaruanne 2016. Eesti Energia 2016 Saadaval: https://www.energia.ee/-/doc/8457332/ettevottest/investorile/pdf/annual_report_2016_est.pdf (25.04.2017)
- Eesti statistika aastaraamat 2016. Statistikaamet 2016 Saadaval: https://www.stat.ee/valjaanne-2016_eesti-statistika-aastaraamat-2016 (28.04.2017)
- Ernst ja Young Baltic AS. Estonian oil shale mining and oil production: macroeconomic impacts study. 2014
Saadaval;
https://energiatalgud.ee/img_auth.php/6/64/EY._Estonian_oil_shale_mining_and_oil_production_macro_economic_impacts_study.pdf (30.04.2017)
- Gamzejev, E. Põlevkivist tehtud rehvid, juuksevärvid ja ekraanid. *Põhjarannik* 16.06.2014
Saadaval: <http://pr.pohjarannik.ee/?p=10672> (05.05.2017)

- Günther, B., Gebauer, K., Barkowski, R., Rosenthal, M., Bues, C.-T. Calorific value of selected wood species and wood products. *European Journal of Wood and Wood Products* 2012 70:755–757
- Hackley, P.C. and Kus, J., Thermal maturity of Tasmanites microfossils from confocal laser scanning fluorescence microscopy. *Fuel*, 2015, 143, lk. 343-350.
- Hade, S., Soesoo, A. Estonian Graptolite Argillites Revisited: A Future Resource? *Oil Shale*, 2014, Vol. 31, No. 1, lk. 4–18
- <http://stratigraafia.info/glossary.php?keyword=Kukruse+lade> (11.05.2017)
- Kaasik, A., Vohla, C., Mõtsep, R., Mander, U., Kirsimäe, K. Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*, 2007, 42(4-5), lk 1315-1323.
- Kattai, V., Saadre, T., Savitski, L. Eesti põlevkivi: geoloogia, ressurs, kaevandamistingimused. Eesti Geoloogiakeskus, Akadeemia Trükk, 2000
- KBFI (Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut). Narva Elektri jaamade keevkihtkatelde tuha ja tuhki/tsemendisegude vastavus Portland-põlevkivitsemendi standarditele ja keskkonnaohutuse uuring. 2014.
- Kikas, V., Laur, T., Portland- ja põlevkivitsemendi sünnilugu. *Ajakiri Ehitaja* 1/1999
- Konist, A., Pihu, T., Neshumayev, D., Külaots, I. Low Grade Fuel - Oil Shale and Biomass Co-Combustion in CFB Boiler. *Oil Shale*, 2013, Vol. 30, No. 2S, lk. 294–304
- Kuuse, K. Põlevkivituhk saab põllul lubiväetisena uue elu. *Maaelu* 20. aprill 2016 Saadaval: <http://maaelu.postimees.ee/3663951/polevkivituhk-saab-pollul-lubivaetisena-ue-elu> (17.05.2017)
- Kuusik, R., Uibu, M., Kirsimäe, K., Mõtsep, R., Meriste, T. Open-Air Deposition of Estonian Oil Shale Ash: Formation, State of Art, Problems and Prospects for the Abatement of Environmental Impact. *Oil Shale*, 2012, Vol. 29, No. 4, lk. 376–403
- Lewis, S.E., Henderson, R.A., Dickens, G.R., Shields, G.A. and Coxhell, S., The geochemistry of primary and weathered oil shale and coquina across the Julia Creek vanadium deposit (Queensland, Australia). *Mineralium Deposita*, 2010, 45(6), pp. 599-620.

- OSAMAT Final Report. 15.11.2016 Saadaval: <http://osamat.ee/et/dokumendid/aasta-2011-dokumendid/68-osamat-final-report151116> (23.04.2017)
- Ots, A. Estonian oil shale properties and utilization in power plants. *Energeetika* 2007 nr. 2 lk. 8-18
- Ots, A. Oil Shale Combustion Technology. *Oil Shale*, 2004, Vol. 21, No. 2
- Petersen, H.I., Hertle, M. and Sulsbrück, H., Upper Jurassic–lowermost Cretaceous marine shale source rocks (Farsund Formation), North Sea: Kerogen composition and quality and the adverse effect of oil-based mud contamination on organic geochemical analyses. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 173, lk. 26-39.
- Plamus, K., Soosaar, S., Ots, A., Nneshumayev, D. Firing Estonia Oil Shale of Higher Quality in CFB Boilers - Environmental and Economic Impact. *Oil Shale*, 2011, Vol. 28, No. 1S, lk. 113–126
- Põhijooni Põlevkivitööstuse arengust Eestis. Koostanud Tammiksaar E., VKG Saadaval: <http://www.vkg.ee/cms-data/upload/ajalugu/pohijooni-polevkiviolitoostuse-arengust-eestis.pdf> (10.05.17)
- Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030. Keskkonnaministeerium 2015 Saadaval: https://www.riigiteataja.ee/aktiis/3180/3201/6002/RKo_16032016_Lisa.pdf# (15.04.2017)
- Qian, J., Yin, L. *Oil Shale – Petroleum Alternative*. China Petrochemical Press 2010
- Raado, L.-M., Tuisk, T., Rosenberg, M., Hain, T. Durability Behavior of Portland Burnt Oil. *Oil Shale*, 2011, Vol. 28, No. 4, lk. 507–515
- Reinik, J. Narva elektrijaamade keevkihtkatelde tuha granuleerimine, sorbendi süntees ja kasutamine heitvee puhastamisel. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut 2015
- Reinik, J., Irha, N., Steinnes, E., Urb, G., Jefimova, J., Piirisalu, E. Release of 22 elements from bottom and fly ash samples of oil shale fueled PF and CFB boilers by a two-cycle standard leaching test. *Fuel Processing Technology* 124 (2014) 147–154
- Rimmera, S.M., Thompsona, J.A., Goodnighta, S.A., Roblb, T.L. Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian–Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 215 (2004) 125– 154

- Saks, K., Vennik, E. Eesti üks vanimaid elektrijaamu saab 100-aastaseks. Eesti Energia 24.03.2013 Saadaval: <https://www.energia.ee/uudised/avaleht/-/newsv2/2013/03/24/eesti-uks-vanimaid-elektrijaamu-saab-100-aastaseks> (08.05.2017)
- Sepp M. Piiludes põlevkivitööstuse hälli. Eesti Loodus 2009/11 Saadaval: http://www.loodusajakiri.ee/eesti_loodus/artikkel3025_2993.html (05.05.2017)
- Sepp M., Pae T., Tammiksaar, E. Põlevkivi avastati hoopis esmakordselt Lääne-Virumaal? Teadusseminar: Põlevkivi avastati hoopis esmakordselt Lääne-Virumaal? 27.03.2013
- Smadi M. M., Haddad, R. H. The use of oil shale ash in Portland cement concrete. Cement ja Concrete Composites 25 (2003) 43–50
- Smith, M.E., Singer, B. and Carroll, A., 40Ar/39Ar geochronology of the Eocene Green River Formation, Wyoming. Geological Society of America Bulletin, 2003, 115(5), lk. 549-565.
- Tammiksaar, E. The Birth of the Estonian Oli Shale Industry - Links to Russia and Scotland. Oil Shale, 2014, Vol. 31, No. 2, lk. 195–206
- Tammiksaar, E., Pae, T. Esimene eestlasest põlevkiviuurija oli Wilhelm Johanson. Eesti Loodus 2012/11 Saadaval: http://www.eestiloodus.ee/artikkel4905_4880.html 06.05.2017)
- Uibu, M., Somelar, P., Raado L.-M., Irha, N., Hain T., Koroljova, A., Kuusik, R. Oil shale ash based backfilling concrete – Strength development, mineral transformations and leachability. Construction and Building Materials 102 (2016) 620–630
- Vastavustunnistus Nr 0254, väljastaja Tallinna Tehnikaülikooli Sertifitseerimisasutus Saadaval: https://www.energia.ee/-/doc/8457332/veel/tuhk/pdf/ehituslik_poletatud_polevkivi_vastavustunnistus.pdf (17.05.2017)
- Veinjärv, R. Arendustest Narva elektrijaamades. Eesti Energia konverents: Arendustest Narva elektrijaamades 13.06.2014 Saadaval: http://engine.koduleht.net/templates/estis/files/mdl_files.php/2014.06.13__Narva_elektrijaamade_arendused.pdf (14.05.2017)
- Wilhelm Hupel Topographische Nachrichten von Lief- und Ehistland. 1777 2. köide lk 532
- World Energy Outlook, 2010. International Energy Agency. 738 lk. Saadaval: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/weo-2010.html> (16.05.17)

LISAD.

1) XRF analüüs, keemiline koostis

Põhikomponendid, wt% - XRF analüüs, NPM Silmet AS

Proov	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	F	Cl	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	L.O.I.
AUVERE, alg	36.4	9.6	0.5	4.3	0.05	28.3	4.2	0.10	4.4	0.2	5.6	<0.2	0.4	<0.005	0.009	4.8
0TD7																
0TD91	26.2	7.3	0.5	3.9	0.10	27.7	3.4	0.10	3.6	0.1	6.1	<0.2	0.3	<0.005	0.010	13.6
0TD180	26.3	7.4	0.4	3.7	0.05	27.7	3.4	0.09	3.4	0.1	6.1	<0.2	0.3	<0.005	0.010	16.0
0TS7																
0TS91	26.2	7.2	0.4	3.9	0.10	28.0	3.2	0.10	3.7	0.1	6.0	<0.2	0.3	<0.005	0.014	13.7
0TS180	26.1	7.1	0.4	3.8	0.05	26.9	3.7	0.20	3.5	0.1	5.8	<0.2	0.3	<0.005	0.008	16.1
0TW7	24.3	6.7	0.4	3.9	3.10	27.1	3.1	0.08	3.6	0.1	6.3	<0.2	0.3	<0.005	<0.005	13.0
0TW91	26.5	7.3	0.4	3.9	0.05	27.7	3.4	0.10	3.2	0.1	6.0	<0.2	0.3	<0.005	0.010	14.1
0TW180	26.5	7.2	0.4	3.9	0.05	27.9	3.3	0.09	3.3	0.1	5.9	<0.2	0.3	<0.005	0.008	15.5

2) XRD analüüs, mineraloogia

AUVERE

kristalliiliste faaside sisaldus, wt%, tr - jäljed (<0.4 wt%)

Proov/Faas	Calcite	Dolomite	Lime	Portlandite	Periclase	Anhydrite	Vaterite	Quartz	K-feldspar	Mica	C2S	Merwinite	Wollastonite	Akermanite	Hematite	Etringite	Ca-Al-sulphate	Hydrocalumite	Nordstrandite	Gypsum
AUVERE, alg	15.7		5.8		5.7	9.2	1.5	22.6	18.3	1.5	5.9	4.6	0.8	4.8	2.7					
0TW7	21.0			2.6	1.0		2.7	21.3	17.0	8.8	7.2	0.5	1.2	7.2	1.7		tr	7.4		
0TS7																				
0TD7																				
0TW28	9.8	1.4			2.1		1.0	20.8	17.6	8.6	5.7	3.8	3.7	5.5	2.2	1.2	3.1	9.6		
0TS28	10.0	1.2		4.2	1.6		2.0	19.7	16.2	11.0	5.8	3.2	4.3	5.3	2.0	2.2	2.3	9.2		
0TD28	11.7	1.1		4.9	2.3		0.8	22.2	17.9	9.3	5.3	3.7	3.7	5.6	2.3	tr	1.3	7.7		
0TW91																				
0TS91	10.9	1.5		2.3	1.2		1.6	22.3	17.4	10.2	6.1	2.2	2.6	7.4	1.9	1.0		11.4		
0TD91	11.5	1.1		4.0	1.7		1.2	22.6	17.1	10.1	5.2	3.2	2.6	7.5	2.1			10.0		
0TW180	9.9	3.5		2.0	2.0		1.2	22.8	13.9	8.1	3.5	2.1	4.3	6.8	2.0			13.9	2.4	1.7
0TS180	16.2	1.9		1.5	2.4		2.7	23.4	16.6	3.0	4.1	1.9	4.7	5.9	2.2			10.4	1.8	1.5
0TD180	15.4	1.7		2.2	2.1		5.0	22.1	16.9	4.7	3.7	1.5	4.1	4.8	2.2			10.7	1.4	1.5

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ailar Pokk (sünnikuupäev: 09.02.1991), annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Eesti Energia uue Auvere elektrijaama elektri tootmises tekkiva tuha koostis ja selle tsementeerumisvõime.“

mille juhendaja on Riho Mõtlep

1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
3. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 19.05.17