

CONCLUSION

A non-isothermal experimental study using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) was conducted to investigate Estonian oil shale (OS). The analyses were performed in regular (N_2/O_2) and oxy-fuel (CO_2/O_2) atmospheres with various oxygen ratios (10, 20 and 30 %).

The influence of different combustion atmospheres is outlined as following:

- No visual differences of the ashes were noticed

The influence of different oxygen ratios:

- The ignition temperature does not depend on the oxygen ratio;
- The higher O_2 ratio in the gas mix decreased the temperatures of maximum mass loss speed during combustion phase and the temperatures of burn-out;
- The decomposition of carbonaceous minerals depends minimally on oxygen ratio.

The differences between regular and oxy-fuel atmosphere:

- The ignition temperature stays similar;
- The burn-out temperature increases in the oxy-fuel atmosphere; especially when the oxygen content is low (the difference is ~ 50 °C);
- The decomposition of carbonaceous minerals occurred in the regular atmosphere in one mass loss step (between 670-822 °C). In the oxy-fuel atmosphere decomposition of carbonaceous minerals occurred in two reaction steps in the temperature ranges of 728-790 °C and 910-960 °C;

Some differences between the TG and the DSC measurements were noticed:

- The DSC recorded the ignition temperature earlier than TG
- DSC did not record thermal activity between the peaks of decomposition of carbonaceous minerals, but TG showed a small mass loss.

The QMS measurements allowed identifying a number of combustion gases and the separation time of the gases: CO₂, CO, H₂O, SO₂, HCl and other organic compounds. Specifying the organic compounds still needs further and more precise research.

The experimental analysis of Estonian OS with TG-DSC-QMS provided new data about the occurring processes and separating gases during the combustion process. More profound analysis of the QMS data may reveal more about the forming organic gases. In the near future the impact of heating rate has to be determined. Similar analyses have to be conducted on Estonian oil shale pyrolysis and on co-combustion with coals and bio-fuels. The analysis will help to determine the impact of different fuels on large combustion devices, and on the environment.

KOKKUVÕTE

Magistritöö annab ülevaate Eesti põlevkivi põlemiskarakteristikute laboratoorsest uuringust.

Eksperimendid viidi läbi diferentsiaalse skaneeriva kalorimeetriga varustatud termogravimeetrilise analüsaatoriga. Seadmega oli sama-aegselt ühendatud ka kvadrupool massspektromeeter protsessi käigus eralduvate gaaside analüüsiks. Analüüsides viidi läbi tavalises (N_2/O_2) ja oxy-fuel (CO_2/O_2) keskkonnas erinevate hapniku sisalduste juures (10, 20 ja 30 %).

Antud tulemuste analüüsил tehti järgmised tähelepanekud:

erinevates põlemiskeskondades tekkinud tuhad olid visuaalselt sarnased;

Hapniku kontsentratsiooni mõju põlevkivi põlemisele:

- süttimistemperatuur ei sõltunud hapniku kontsentratsioonist;
- suurem hapniku kontsentratsioon vähendas maksimaalse massikao ja põlemise lõpptemperatuuri;
- hapniku kontsentratsiooni mõju karbonaatide lagunemisele oli minimaalne.

Erinevused tavalises ja oxy-fuel atmosfääris põlemisel:

- süttimistemperatuur ei muutunud;
- põlemine lõppes oxy-fuel atmosfääris hiljem, eriti kui hapnikusisaldus oli madal (erinevus $\sim 50^\circ C$);
- karbonaadid lagunesid tavalises atmosfääris ühes etapis (temperatuuri vahemikus $670\text{--}822^\circ C$). Oxy-fuel atmosfääris toimus karbonaatide lagunemine kahes astmes: temperatuurivahemikes $728\text{--}790^\circ C$ ja $910\text{--}960^\circ C$;

TGA ja DSC mõõtmistel märgati mõningaid erinevusi:

- DSC registreeris soojuse eraldumist enne kui TGA vastavat massikadu;
- Karbonaatide lagunemisel oxy-fuel keskkonnas registreeris DSC kaks täiesti eraldiseisvat reaktsioonitsooni, TGA mõõtmised näitasid massikadu ka reaktsioonitsoonide vahel.

QMS analüüsi tulemusena tuvastati järgnevate gaaside eraldumine ja nende eraldumisaeg: CO_2 , CO , H_2O , SO_2 , HCl ning erinevad orgaanilised ühendid. Orgaaniliste ühendite täpsem määratlemine nõuab edasist analüüsi ja keerukamat andmetöötlust.

Eksperimentaalne analüüs TG-DSC-QMS seadmega andis uusi andmeid põlevkivi põlemisprotsessi kohta ja selle käigus eralduvatest ühenditest. Sarnased analüüsides tuleb läbi

viia ka Eesti põlevkivi pürolüüsi ja koospõletamisel biokütustega ja erinevate sütega, et hinnata võimalikke mõjusid keskkonnale ja põletusseadmetele laboratooriumis, enne tööstuslike katseid.