



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**Erinevatest leiukohtadest põlevkivis süsinikdioksiidi
määramine GOST 7752 standardil ning selle võrdlemine
teiste meetoditega**

**Determination of carbon dioxide according to GOST 7752 standard in
oil shale of different deposits compared to other methods**

KEEMIASTEHNOLÓGIA ÖPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Kai-Liis Vesper

Üliõpilaskood: 178419EDKR

Juhendaja: Antonina Zguro,
lektor

Kaasjuhendaja: Dmitri

Suštšik, MSc

Kohtla-Järve, 2021

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt. Lõputöö alusel ei ole varem kutse-või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"...." 2021

Autor: Kai-Liis Vesper

/ allkiri/

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle esitatud nõuetele

"...."..... 2021

Juhendaja: Antonina Zguro

/ allkiri /

Kaasjuhendaja: Dmitri Suštšik

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud "...."2021

Kaitsmiskomisjoni esimees Antonina Zguro

/ nimi ja allkiri

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kai-Liis Vesper, 187419

Õppekava: EDKR, keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Antonina Zguro, lektor

Kaasjuhendaja: Dmitri Suštšik, keemiainsener

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Erinevatest leiukohtadest põlevkivis süsinikdioksiidi määramine GOST 7752 standardil ning selle võrdlemine teiste meetoditega

(inglise keeles) Determination of carbon dioxide according to GOST 7752 standard in oil shale of different deposits compared to other methods

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Uurida GOST 7752 standardit ja erinevaid meetodeid CO₂ määramiseks tahketes kütustes.
2. Võrrelda erinevate leiukohtade põlevkive, kas need on sobivad GOST 7752 standardi jaoks.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Meetodite otsimine/valimine/võrdlemine.	01.2021
2.	Põlevkivide proovide valimine ja ettevalmistamine	01.2021
3.	Materjalide otsimine, näidis sisukorra koostamine.	01-02.2021
4.	Kõikide meetoditega proovide analüüsimine	03-04.2021
5.	Tulemuste kirjeldamine, aruande koostamine	01-05.2021
6.	Lõputöö esitamine	05.2021

Töökeel: eesti..... Lõputöö esitamise tähtaeg:" "2021.a
Üliõpilane: Kai-Liis Vesper:" "2021.a
Juhendaja: Antonina Zguro.....:" "2021.a
Kaasjuhendaja: Dmitri Suštšik.....:" "2021.a
Programmijuht: Antonina Zguro:" "2021.a

SISUKORD

EESSÕNA	6
LÜHENDID JA TÄHISED	7
SISSEJUHATUS	8
1. PÕLEVKIVI OMADUSED	9
1.1 Leiukohtade iseloomustused	9
1.2 Põlevkivide koostis ja päritolu	11
1.2.1 Põlevkivide orgaaniline osa	12
1.2.2 Põlevkivide mineraalne osa	14
1.3 Süsinikdioksiidi sisaldus kukersiidis.....	18
1.4 Süsinikdioksiidi sisalduse määramise standardid ja meetodid	20
1.4.1 GOST 7752.....	20
1.4.2 Süsinikdioksiidi määramine TIC instrumentaal mooduliga	23
1.4.3 Termogravimeetriline meetod	23
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	25
2.1 Proovide valik	25
2.2 Kasutatavad seadmed	29
2.2.1 Titraator Mettler Toledo.....	29
2.2.2 TIC mooduliga analüüs.....	30
2.2.3 Termogravimeetria seade	32
2.3 Selekteeritud proovide analüüsi tulemused	33
2.3.1 Eesti põlevkivi proovide analüüsi tulemused	34
2.3.2 Hiina põlevkivi proovide analüüsi tulemused	34
2.3.3 Serbia põlevkivi proovide analüüsi tulemused	35
2.3.4 Jordaania põlevkivi proovide analüüside tulemused	37
2.3.5 Austraalia põlevkivi proovide analüüsi tulemused	38
2.3.6 Maroko põlevkivi proovide analüüsi tulemused	38
3. ARUTELU	40

KOKKUVÕTE	42
SUMMARY	43
KASUTATUD KIRJANDUS	44
Lisa TGA graafikud.....	47

EESSÕNA

Käesolev rakenduskõrghariduse lõputöö on valminud TalTech Virumaa Kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboris. Teema on valitud lähtuvalt sellest, et standardiga GOST 7752 on võimalik analüüsida ainult kukersiitpõlevkivi, kuid tänapäevases laboris peaks olema võimalus analüüsida ka erinevatest leiukohtadest pärit põlevkive. Teema pakkusid välja Põlevkivi Kompetentsikeskuse laborijuhataja Olga Pihl ja labori keemiainsener Maria Tšepelelevitš.

Eesmärgid lõputöö tegemiseks sai püstitatud koos kaasjuhendaja Dmitri Suštšikuga. Töös kõik kasutatavad vajalikud algproovid on pärit samast laborist. Lõputööga seonduv praktiline osa kui ka töö seadmetega on läbi viidud kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboris.

Lõputöö andmetekogumisega abistasid juhendaja, kaasjuhendaja ja laborijuhataja. Ettevõtte poolt aitasid lõputöö valmimisele kaasa kaasjuhendaja Dmitri Suštšik ja labori keemiainsener Julia Kravetskaja. Suured tänud kõikidele abistajatele laborist ning õppekava juhile Antonina Zgurole.

Võtmesõnad: süsinikdioksiidi määramine karbonaatides, GOST 7752, põlevkivi, diplomitöö.

LÜHENDID JA TÄHISED

TIC – kogu anorgaaniline süsinik

TOC – kogu orgaaniline süsinik

Süsinikdioksiid - see on mineraalkarbonaatides sisalduv süsinikdioksiid, mida leidub tahketes mineraalkütustes

TGA – termogravimeetriline analüüs (termogravimeetriline analüüs või termiline gravimeetriline analüüs (TGA) on termilise analüüsi meetod, kus proovi massi mõõdetakse aja jooksul temperatuuri muutudes

Mariniit – kaltsiumsilikaadist moodustuv mineraal, värvuselt halli kuni tumehalli või mustani, päritolult mereline põlevkivi.

Dolomiit - karbonaatne kivimit moodustav mineraal

Standard - kvaliteedi jm nõuete kogum

GOST – Vene riigi standard, viitab tehniliste kogumile standarditele mida haldab Euroopa ja Aasia standardimise, metroloogia ja sertifitseerimise nõukogu (EASC)

r – korduvmõõtmised mis on tehtud lühikese ajavahemiku jooksul samas laboris sama inimese poolt samades tingimustes

R - pikema ajaperioodi jooksul või eri laborites või eri töötajate poolt või muul moel erinevatel tingimustel tehtud mõõtmised

Analüütiline niiskus – niiskusesisaldus põlevkivi proovides, mille osakeste suurus on väiksem kui 0,2 mm, viiakse laboratooriumi niiskusega tasakaalu

GSKmeetod (GSKm) – gaasilise soojuskandja meetod

TSKmeetod (TSKm) – tahke soojuskandja meetod

TCD – soojusjuhtivuse detektor, mida tavaliselt kasutatakse gaasikromatograafias – kvantitatiivse määramise jaoks

POC – puhastatav orgaaniline süsinik

NPOC – puhastamatu orgaaniline süsinik

DOC - lahustunud orgaaniline süsinik

NDOC - lahustumata orgaaniline süsinik

ppm (*parts per million*) – märgib aine sisaldust miljonis osas segus (tervikus), 10^{-6}

SISSEJUHATUS

Süsinikdioksiid ehk CO₂ on põhiline kasvuhoonegaas, mis on iseenesest kõige tavalisem põlemisprotsessi kaasprodukt. CO₂ hulk õhus sõltub kivimite murenemisest, organismide kõdunemisest, taimestiku arengustaadiumist ja liigilisest koosseisust, metsatulekahjustest ning viimasel ajal üha enam inimese majandustegevusest – fossiilsete kütuste põletamistest. [26]

Põlevkivi põletamisel eraldub õhku suurkogus süsinikdioksiidi. Põlevkivi koosneb nii orgaanilisest, kui ka mineraalsest osast. Mineraalne osa sisaldab karbonaate ning süsihappegaasi eraldub ka karbonaatsete kivimite lõhustumisel. Iga põlevkivitööstuse toimimiseks on vajalik määrata CO₂ sisaldust põlevkivis.

Praeguse aja laboritest on võimalik analüüsida kõikidest leiukohtadest pärit põlevkive. Standard GOST 7752 „Põlevad põlevkivid, karbonaatide süsinikdioksiidisisalduse kiirendatud määramise meetod“ on igapäevases kasutuses Põlevkivi Kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboris. Kahjuks meetodi kirjeldus vastab ainult Eesti põlevkivi ehk kukersiidi analüüsimisele. Labor teeb koostööd teiste riikidega kogu maailmast ja sellepärast on analüüsimiseks tihti välismaise päritoluga proovid.

Lõputöö eesmärgiks on tõestada, et töös kasutatav standard GOST 7752 on sobilik erinevatele põlevkividele. Esmalt on vajalik uurida kas antud standardit saab kasutada teise päritoluga põlevkivides. Teiseks püstitatud eesmärgiks on uurida GOST 7752 standardit ja erinevaid meetodeid CO₂ määramiseks põlevkivides. Oleme valinud teisteks meetoditeks:

- modifitseeritud GOSTi meetod – määramine titraatoriga
- üldanorgaanilise süsiniku (TIC) sisalduse määramine
- termogravimeetriline analüüs

Tuleviku perspektiivis saab töö materjalide järgi arendada edasi Põlevkivi Kompetentsikeskuse sisemeetodit ning uurida ja analüüsida täpsemalt teiste leiukohtade põlevkive. Seetõttu annab meetodika võrdlemine hea ülevaate millist analüüsi karbonaatide määramiseks edasiselt laboris kasutada.

Lõputöö koosneb kolmest osast. Esimeses osas kirjeldatakse süsinikdioksiidi sisaldust põlevkivis, kust see tuleb ja kuidas mõjub keskkonnale. Samuti antakse lühikesed ülevaated erinevatest CO₂ määramise meetoditest. Teine osa on eksperimentaalne, kus selgitatakse kuidas valiti uurimustöö jaoks põlevkivid, lisaks kirjeldatakse uuringu käigus kasutatud seadmeid. Töö lõppeb kokkuvõtva arutelu ning arvamusega, kas seatud eesmärgid on täidetud ja sobivad saadud tulemustega.

1. PÕLEVKIVI OMADUSED

1.1 Leiukohtade iseloomustused

Eesti põlevkivi

Põlevkivi on Eesti tähtsaim maavara ja põlevkivivaru kuulub riigile. Eesti põlevkivimaardlad asuvad Ida- ja Lääne-Virumaal ning on jaotatud 23-ks maardlaosaks ehk kaeve- ja uuringuväljaks. Kõik enamused Eesti kaevandused ja karjäärid paiknevad põhiliselt Ida-Virumaal, Lääne-Virumaale jääb vaid Ubja vana kaevandus ja praegune Ubja karjäär. [1]

Eestis on varusid kokku 2017.a aruande seisuga 4 668 652,9 tonni põlevkivi, mis omakorda jaguneb aktiivseteks ja passiivseteks varudeks. Aktiivset varu on Eestis 1 293 613,4 tonni ning passiivset 3 375 039,5 tonni. Kogu aktiivse ja passiivse Eesti põlevkivivarude väärtuseks teeb kokku see ligikaudu 208 miljardit eurot. [2]

Eesti põlevkivitööstus on üks Eesti mõjukamatest tööstusharudest, mis on tähtis nii riigi energeetika põhivarustajana kui ka otsese ja kaudse tööandjana (eelkõige Virumaal). Põlevkivi kasutatakse Eestis eelkõige elektritootmiseks, kuid sellest valmistatakse ka põlevkiviõli ning keemiatoteid. Eestis algas kaevandamine 1916. aastal. Esmalt kasutati põlevkivi tahke kütusena vedurite kolletes, siis Tallinna elektrijaamas ja Kunda ning Aseri tsemenditehastes, seejärel lubja- ja tellisevabrikutes, suuremates paberi- ning tselluloositehastes, tekstiilivabrikutes ja mujal. Üleminek toimus sedavõrd, kuivõrd Eesti masinatehastes Ilmarine, AS Franz Krull jt konstrueeriti ning valmistati põlevkivile sobivaid koldeid. Eelmise sajandi kahekümnendatel aastatel sai peamiseks kasutajaks õlitööstus. [3]

Hiina põlevkivi

Hiina kiiresti kasvav majandus on muutnud selle riigi maailma suurimaks energiatarbijaks ja tootjaks. Hiinas on maailma suurim hüdroelektrijaam ja üks suurimaid põlevkiviõli tootjaid maailmas. Hiina põlevkivivarud sisaldavad ligikaudu 328 miljardit barrelit põlevkiviõli. Teadaolevaid põlevkivimaardlaid on Hiinas praegu kokku 80. Kaks olulisemat põlevkivimaardlat on Fushun ja Maoming. 1961. aastal tootis Hiina kolmandiku oma õlist just põlevkivist. Hiina ettevõttele Fushun Mining Group kuuluvad ka maailma ühed suuremad põlevkiviõli tootvad tehased, mis toodavad aastas umbes 350000 tonni õli. Hiinas on mandri põlevkivis enim levinud mineraalid savimineraalid, kvarts, päevakivid, kaltsiit, sideriit ja püriit, millest kvarts ja päevakivi moodustavad keskmiselt 47,6% ning savi- ja karbonaatmineraalid vastavalt 46,1 ja 14,1%. Savimineraalidest on kaoliniidil suhteliselt kõrge sisaldus, millele järgneb illiit ja smektiit segakihiga mineraalid, Dalianhe põlevkivi ületab aga kaoliniidisisaldusega Maomingi, Yaojie ja Dongshengi põlevkivi (57%). Analüüsides on kasutatud Maomingist pärit põlevkivi. [4]

Serbia põlevkivi

Põhiliste geoloogiliste uuringute käigus tuvastati Serbias 21 põlevkivi maardlat. Kokku üle 4,7 miljardi tonni põlevkivi. Nendes maardlastes on mitmesuguste omaduste ja õlisaagise erinevustega põlevkivi. Suurimad ärilise potentsiaaliga hoiused on Aleksinac ja Vina-Zubetin.

Aleksinaci maardlat on rohkem uuritud võrreldes teiste maardlatega. Sealses paigas ulatuvad varud ligi 2,0 miljardit tonnini. Nende keskmine orgaanilise aine sisaldus on umbes 20% ja õli sisaldus 10%. Esialgsed analüüsid ja uuringud näitasid, et põlevkivi saab kaevandada nii maapealse kui ka maa all kaevandamise meetoditega. Aleksinaci põlevkivi esialgne hindamine näitab, et põhimõtteliselt saab seda termiliselt töödelda, kasutades Eestis kasutuses olemasolevaid kaubanduslikke põlevkivi töötlemise tehnoloogiaid. Viru Keemia Grupp AS (VKG) Eesti tuvastas Aleksinaci maardla potentsiaali ja näitas üles huvi põlevkivi kaevandamise ja töötlemise vastu. [5]

Serbias on arvukalt põlevkivi maardlaid, kuid neid on uuritud erinevatel tasanditel. Serbias on kõige olulisemad põlevkivi basseinid Aleksinac, Vranje, Senoni tektoonkaevik, Valjevo-Mionica, Lääne Morava, Kruševac, Babušnica, Kosanica, Niš ja Levač. [5]

Jordania põlevkivi

Jordaniale kuuluvad maailmas suuruselt viiendad põlevkivivarud, milles sisalduv õlikogus ulatub 102 miljardi barrelini. Põlevkivi leidub rohkem kui 60% Jordania territooriumist ja uuringutekohaselt võivad mõnes maardlas põlevkivikihid olla isegi sadade meetrite paksused. Põlevkivi on seal kergesti kättesaadav ning seetõttu on seda võimalik kaevandada avakarjäärides. Jordaanias valitseb tugev energiadefitsiit, mistõttu importis Jordania näiteks 2013. aastal üle 90% vajaminevast energiast välisriikidest. Naftat ja gaasi Jordaanias ei leidu ja seetõttu on riik sõltunud Egiptuse gaasitarnetest. Paraku on gaasitarneed mitmel korral katkenud. Seetõttu otsib Jordania võimalusi, kuidas võtta kasutusele kohalikud ressursid, et madalamate kuludega endale ise vajalikku energiat toota. 2006. aastal sõlmis Jordania valitsus memorandumid kolme põlevkiviettevõttega, kes soovisid uurida Jordania põlevkivi kolmes erinevas maardlas. Need ettevõtted olid Royal Dutch Shell, Enefit ja Jordan Energy and Mining. Enefit arendab põlevkiviprojekti Attarat Um Ghudrani maardlas. 2007. aastal sõlmis Jordania valitsus memorandumi ka Brasiilia Petrobrasi ning mitme teise ettevõttega. [6]

Austraalia põlevkivi

Austraalia põlevkivimaardlad ulatuvad väikestest ja mittemajanduslikest kuni kaubandusliku arengu jaoks piisavalt suureks. Austraalia "demonstreeritud" põlevkivivarud on kokku 58 miljardit tonni, millest saab kätte umbes 3,1 miljardit tonni naftat (24 miljardit barreli). [7]

Austraalia on suur ebatraditsiooniline ja praegu mittetootev identifitseeritud põlevkiviõli ressurss 131 600 PJ, mis võib potentsiaalselt kaasa aidata tulevasele naftavarustusele, kui majanduslikest ja keskkonnaprobleemidest üle saada. Suurem osa ärilist huvi pakkuvatest Austraalia põlevkiviõlivarudest asub Queenslandis Gladstone'i ja Mackay läheduses. Kaubanduslikku huvi pakkuvad paksud kenosoika lakustriini põlevkivimaardlad (lamosiit) asuvad peamiselt Gladstone'i ja Mackay lähedal asuvates kitsastes ja sügavates ekstensioonibasseinides. Erineva kvaliteediga põlevkivimaardlad esinevad ka Uus-Lõuna-Walesis, Tasmaania ja Lääne-Austraalias Permi, Kriidi ja Kensoia ajastu settes. [8]

Maroko põlevkivi

Maroko põlevkivimaardlad moodustavad umbes 3,5% maailma teadaolevatest põlevkivivarudest. Marokos on teada kümme põlevkivimaardlat. Suurem osa kohalikest maardlatest ladustati ülem-kriidiajal ja on mariniidid. Neist olulisemad asuvad Tarfaya (Maroko edelaosas) ja Timahdit (Atlase keskmäestik). [9]

Timahditi maardla, mis asub Rabatist umbes 250 km kagusel, on umbes 70 km pikkune ja 4–10 km laiune ala kirdesuunalises sünkroonis. Põlevkivi paksus jääb vahemikku 80–170 m. Niiskusesisaldus jääb vahemikku 6–11 protsenti ja väävlisisaldus keskmiselt 2 protsenti. Põlevkivi varude koguarv on hinnanguliselt 18 miljardit tonni 196 km² suurusel alal; õli saagikus jääb vahemikku 20–100 l/t ja keskmiselt 70 l/t. [9]

1.2 Põlevkivide koostis ja päritolu

Põlevkivi on settekivim, mis koosneb umbes 10–65% orgaanilistest ainetest, mida nimetatakse kerogeeniks. Kivis leidub 20 kuni 70% karbonaatmineraale ja 15 kuni 60% terrigeenseid mineraale nagu näiteks kvarts, päevakivid ja savimineraalid. [10]

Põlevkivi on võimalik jaotada selle järgi, kuidas kivi kunagi ladestus. Enimlevinud klassifikatsiooni järgi jaotatakse maailma põlevkivid nende tekke põhiselt kolme suurde gruppi: merelise, järvelise ja maismaalise tekkega põlevkivid. Enamik uuritud põlevkive on tekkinud veekogude põhjas ja kuuluvad kahe esimese nimetud liigi alla. Orgaaniline lubjarikas sete - kukersiit - mida leidub Eestis ja Loode-Venemaal, on pärit madalama kuni ülem-ordoviitsiumi vanuses setetest. Kukersiit, tasmaniit ja mariniit on merekivide tüübid, aga näiteks järvedest leitud kivimit nimetatakse lakratsiiniks. Lakratsiinikeskkonnast pärinevad põlevkivid moodustusid peamiselt magevees, soolases või riimvees elavatest vetikatest. Lamosiit ja torbaniit on samuti mageveejärvedes moodustunud põlevkivid, mis on seotud lakrustikeskkonnaga. Tasmaniit on saanud oma nime piirkonna avastamise järgi, see leiti Austraaliast Tasmaania saarelt. Lamosiidi maardlates leiduvad maailma ühed suurimad põlevkivimoodustised. Torbaniidi maardlaid leidub peamiselt Šotimaal, Austraalias, Kanadas ja Lõuna-Aafrikas. Merekeskkonnast pärit põlevkivid tekkisid vetikate ja planktoni ladestustest. Kukersiiti on leitud Balti

põlevkivibasseinist Eestis ja Venemaal. Mariniiti, mis on üks suuremaid põlevkivi liike, leidub keskkondades, kus kunagi olid laiad ja madalad mered. Madalates rabades ja soodes, kus oli vähem hapnikku, moodustusid maismaakeskkondadest pärinevad põlevkivid. [10]

Keemiliselt koosneb mineraalainete sisaldus peamiselt ränist, kaltsiumist, alumiiniumist, magneesiumist, rauast, naatriumist ja kaaliumist, mis omakorda moodustavad silikaadid, karbonaadid, oksiidid ja sulfiidid. Orgaanilise aine keemiline koostis on väga erinev. Peamiselt leidub seal keerukaid orgaanilisi molekule, mis sisaldavad vesinikku ja süsinikku, samuti teatud kogustes heteroaatomeid: hapnikku, lämmastikku ja väävlit. [11]

Heteroaatomelementidel on oluline mõju põlevkivist ekstraheeritud õli omadustele, mõjutades sageli rikastamis- ja rafineerimisprotsesse ning erinevatest piirkondadest ja erinevast geoloogilisest päritolust põlevkivid on nende oluliste elementide sisalduse poolest mõnikord tuntud. Näiteks on Eesti kukersiit hapnikurikas. Soolastes järvekeskkondades, näiteks Ameerika Ühendriikide lääneosa põlevkivides tekkinud kivim kipub olema lämmastikurikas, samas kui Marokos, Egiptuses, Iisraelis ja Jordaania leiduvad merepõlevkivid on väävlirikkad. [15]

1.2.1 Põlevkivide orgaaniline osa

Põlevkivis sisalduv orgaaniline aine on peamiselt kerogeen, bakterite poolt muudetud taime- ja loomajäänuste tahke produkt, mis ei lahustu traditsioonilistes naftalahustites. Rikkaim põlevkivi on värvuselt pruunist mustani. Rikkalikul põlevkivil on madal tihedus ja see on tuleohtlik ning põleb tahmaleegiga. Väline struktuur on tavaliselt laminaarne; ristlõige näitaks vaheldumisi tumedamaid ja heledamaid kihte või varse, mis on omistatud orgaaniliste ainete sadestumisest. Orgaanilisi aineid määratletakse peamiselt kui orgaanilisi ühendeid, mis on otseselt või kaudselt saadud elusorganismide rakkudest või kudetest. Põlevkivimite puhul on need enamasti fütoplanktoni organismid, teiste energiaallikate, näiteks kivisöe puhul koosneb orgaaniline aine valdavalt puudest, pöösastest, sõnajalgadest või lehtedest saadud terrigeensest materjalist. Mineraalseid luustiku osi, nagu luude fragmente või kestasid, ei omistata orgaanilisele ainele. [11]

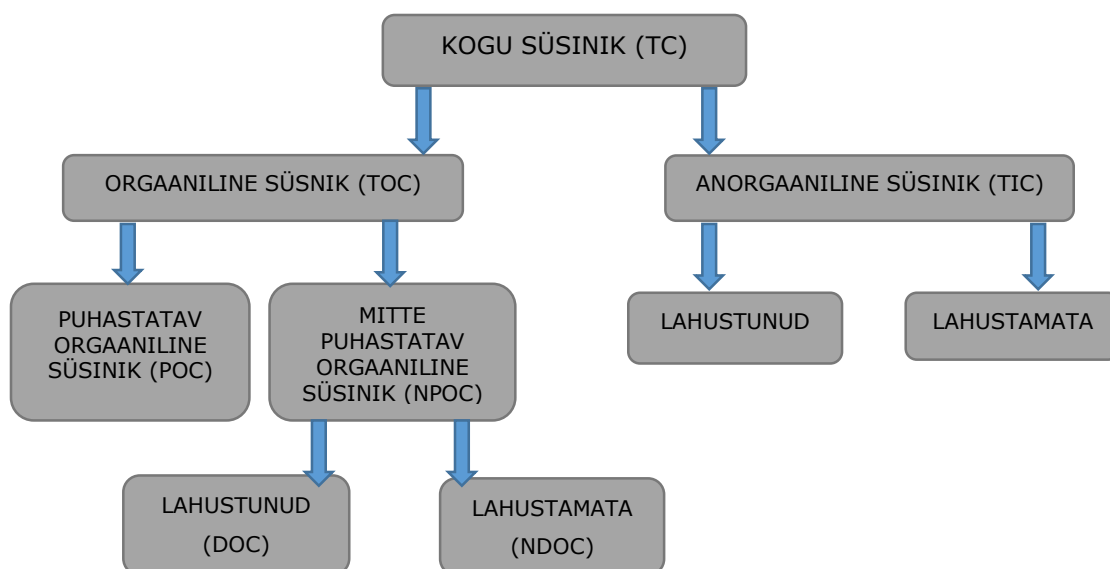
Kukersiitpõlevkivi kasulik komponent, orgaaniline osa, - kerogeen - kujutab endast orgaanilistes lahustites praktiliselt lahustumatut amorfset kõrgmolekulaarset tahket ainet. Tema elementaarne koostis kõigub erinevates kihtides vähe. Näiteks mahuvad kahe peamise elemendi – süsiniku ja vesiniku sisaldused piiridesse vastavalt 77,1-77,8% ja 9,49-9,82%. Kerogeenile on iseloomulik kõrge hapnikusisaldus, ning selle arvelt väiksem süsiniku ja vesiniku sisaldus, võrreldes naftaga. [15]

Kerogeeni väiksem vesinikusisaldus tingib tema tahke agregaatoleku. Tema termilisel töötlemisel ei jätku vesinikku kogu kerogeenis sisalduva süsiniku viimiseks utmise

lendproduktide koosseisu. Seda olukorda nimetatakse "vesinikunäljaks". Olukorda süvendab veel see, et osa vesinikku väljub protsessist veena ja väävelvesinikuna, st ilma süsinikuta. Osa süsinikku väljub siiski ka ilma vesinikuta – süsinikoksiidi ja –dioksiidina. Kokkuvõttes jääb osa süsinikku siiski kasutamata, satub poolkoksi ning puistangutesse. Kõrge süsiniku, õigemini igasuguse kõrgmolekulaarse orgaanilise aine, mille koosseisus on ka väävlühendid, sisaldus poolkoxsis muudab selle loodusele kahjulikuks. Siit tulenebki looduskaitse nõue vähendada orgaanilise aine sisaldust poolkoxsis. Saab selgeks üks peamine ülesanne põlevkivi termilisele töötlemisele – protsess tuleb teostada nii, et poolkoxsi jääks võimalikult vähe orgaanilist ainet ja see sisaldus sealjuures vastaks kaasaegsetele normidele. Lisaks looduse reostamisele näitab kõrge orgaanilise aine sisaldus poolkoxsis ka loodusvara halba, ebaefektiivset kasutamist, mis juba iseenesest nõuab parendamist.[15]

Orgaanilise aine sisaldust väljendatakse protsentuaalse osana kivimis sisalduvast orgaanilisest süsinikust (TOC). Süsiniku on võimalik jaotada kolmeks osaks. Lühend TIC tähendus on *total inorganic carbon* ehk süsiniku kogus, mis vabaneb happega töötlemise abil. TC tähendab *total carbon* ehk süsiniku hulk, mis sisaldab proovis kõikide vormidena-orgaaniline, anorgaaniline ja element süsinik. TOC tähendus inglise keeles - *total organic carbon* ehk süsiniku kogus, mis on muutunud põlemisel CO-ks ja mis ei vabanenud happega töötlemisel. [13]

TOC on muutunud oluliseks parameetriks, mida kasutatakse olemasolevate orgaaniliste ühendite üldise taseme jälgimiseks. See on juhtunud vaatamata otsese kvantitatiivse seose puudumisele kogu orgaanilise süsiniku ja olemasolevate orgaaniliste ühendite üldkontsentratsiooni vahel ning peegeldab orgaanilise saastatuse ligikaudse taseme hõlpsasti mõõdetava üldnäitaja olemasolu olulisust. Paljudel juhtudel kasutatakse TOC-d orgaanilise sisalduse muutuste või muutuste puudumise pideva jälgijana. Seda ka põlevkivides. [14]



Joonis 1.1 Lihtsustatud skeem kogu süsinikust [13]

TOC arvutamiseks lahutatakse kogu süsiniku kogusest leitud anorgaanilise süsiniku kogus. Teise võimalusena TOC leidmiseks on võimalik liita puhastatav ja puhastamata orgaaniline süsinik. Viimasena liidetakse lahustunud ja lahustamata orgaaniline süsinik. Summadena näevad need välja nii:

- $TOC = TC - TIC$
- $TOC = POC + NPOC$
- $TOC = POC + DOC + NDOC$

TOC-d mõõdetakse väga erinevates kontsentratsioonides väga erinevates süsteemides. Tasemed varieeruvad igas tüübis suuresti, kuid üldiselt võivad need ulatuda sub-ppb tasemest ülipuhtas vees laboratoorsete ja mikroelektrooniliste rakenduste jaoks kuni sadade ppm-ini heitvees ja protsessivoogudes). Paljude nende süsteemide puhul ei anna TOC üksi piisavalt teavet. Süsinikku sisaldavad ühendid võivad esineda erineval kujul ja nende osakaal võib olla kriitiline. Ligikaudu 10% TOC-st on kolloidides, peamiselt humiinhapetes ja erinevates mineraalides. Veel 10–20% on orgaaniliste ainete lagunemisel tekkivad väikesed molekulid. [14]

1.2.2 Põlevkivide mineraalne osa

Kukersiit sisaldab märkimisväärses koguses süsinikku ja terigeenseid aineid. Nende sisaldust põlevkivis nimetatakse mineraalseks osaks. Kerogeeni elementaarne koostis ja mineraalosade keskmine koostis on esitatud tabelides 1.1 ja 1.2 järgnevalt:

Tabel 1.1 Põlevkivi kerogeeni ja mineraalse osa koostis [12]

KEROGEENI ELEMENTKOOSTIS, %		MINERAALSE OSA KOOSTIS, %			
		LIIVA-SAVI OSA		KARBONAADI OSA	
C	76,0-77,5	SiO ₂	59,8	CaO	48,1
H	9,4-9,9	CaO	0,7	MgO	6,6
S	1,2-2,0	Al ₂ O ₃	16,1	FeO	0,2
N	0,2-0,5	Fe ₂ O ₃	2,8	CO ₂	45,1
O	9,0-11,0	TiO ₂	0,7		
Cl	0,5-0,9	MgO	0,4		
H/C	1,48	Na ₂ O	0,8		
		K ₂ O	6,3		
		FeS ₂	9,3		
		SO ₃	0,5		
		H ₂ O	2,6		

Eesti kukersiidis on kõrge vesinikusisaldus (9,7%) ja madal lämmastikusisaldus (0,3%) orgaanilises osas. C/H massisuhe on 8, mis on lähedane vedelkütustele. Väavli sisaldus kukersiidi orgaanilises aines on 1,6%. Niiskusesisaldus on 9-12% ja kütteväärtus jääb 8–10

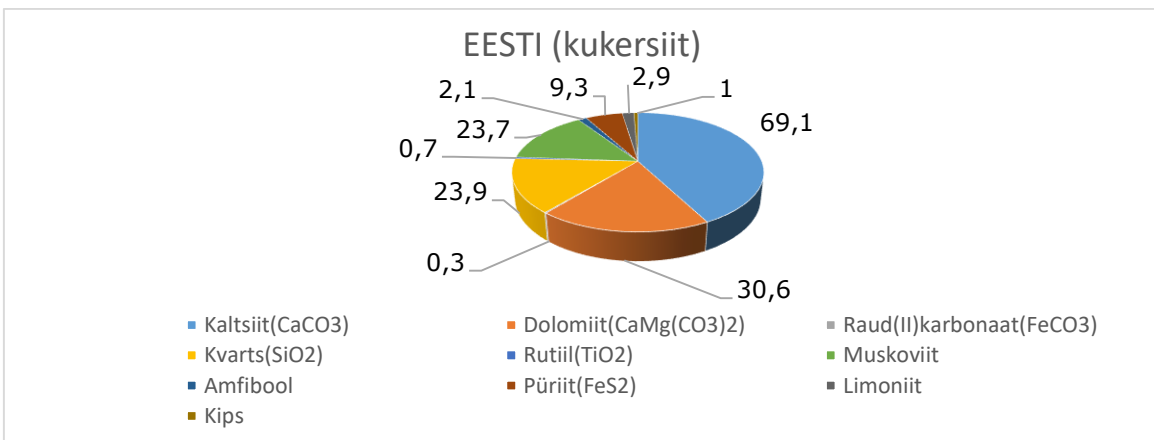
MJ/kg vahemiku, mis on madalam kui muude kütuste puhul (kivisüsi - 22,5 MJ/kg, maagaas - 33,5 MJ/m³, turbabrikett - 16,5 MJ/kg). [12]

Tabel 1.2 Mineraalsete ühendite sisaldus kukersiidis [12]

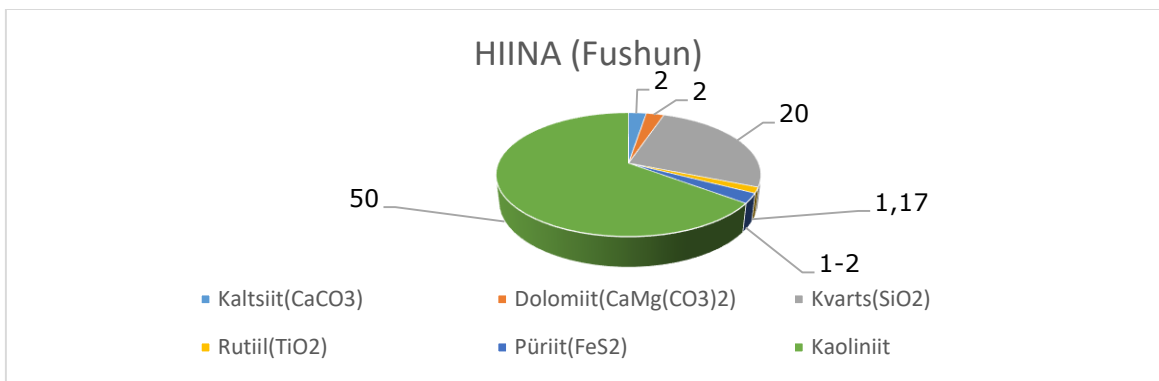
MINERAAL	VALEM	SISALDUS, %
Kaltsiit	CaCO ₃	58,2
Dolomiit	CaMg(CO ₃) ₂	12,6
Kvarts	SiO ₂	11,8
Püriit	FeS ₂	3,4
Päevakivi	K[AlSi ₃ O ₈]; Na[AlSi ₃ O ₈]; Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	4,0
Illiit	K _y Al ₄ (Si _{8-y} ,Al _y)O ₂₀ (OH) ₄	10,0

Põlevkivi on laialt levinud üle kogu maailma, kuid erinevate maardlate põlevkivid võivad tunduvalt erineda üksteisest välimuse, koostise ja omaduste poolest. Maavara leiukohast sõltumata domineerib enamus kivides mineraalne osa. Põlevkivi mineraalosa koostis võib aga tugevasti erineda olenevalt lasumuse sügavusest ja maardlast. Kivimit moodustavad komponendid võivad olla põhiliselt esindatud savi-karbonaat-, savikarbonaat-, räni-, ja ränisavi materjalina. [12]

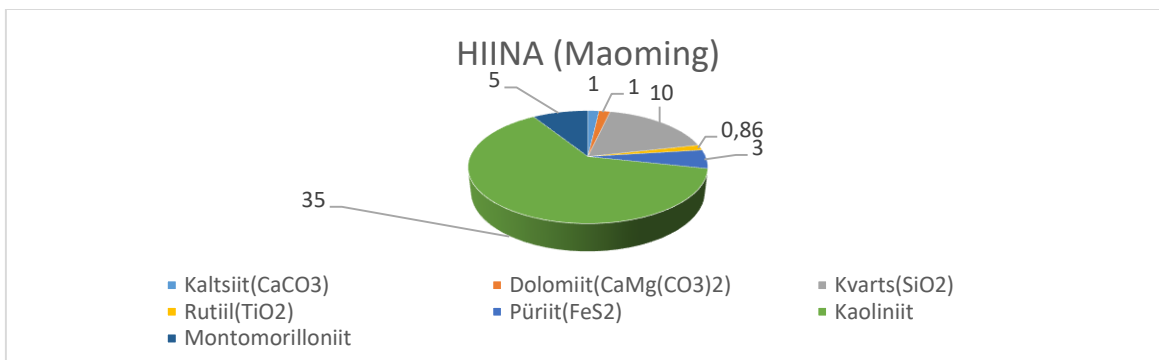
Karbonaatmineraalid leidub eraldiseisvate kihtidena või jaotuvad lubjakivide lisadena põlevkivimoodustistes. Erinevate leiukohtade põlevkivides esinevad nendele isemoodi mineraloogilised koostised. Anorgaaniliste oksiidide ja mineraalse osa koostis on toodud joonistel 1.2 – 1.7:



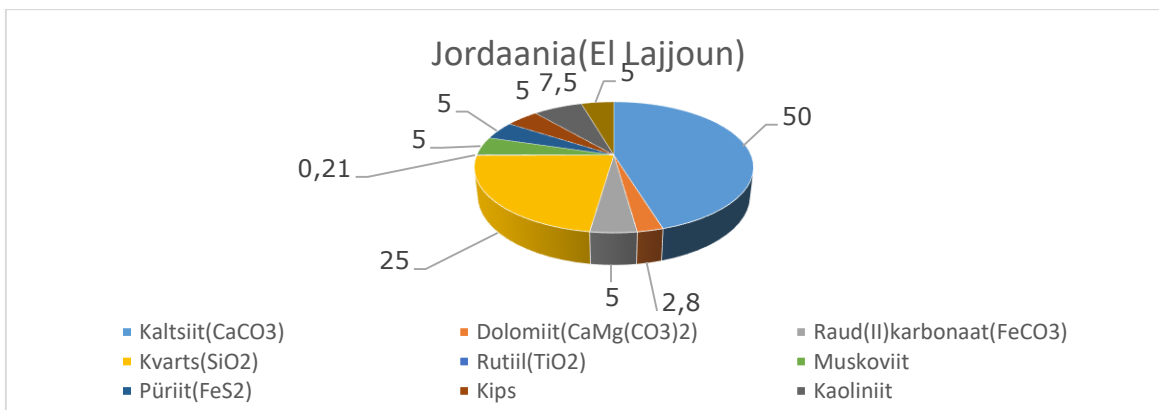
Joonis 1.2 Kukersiidi mineraloogiline koostis [17]



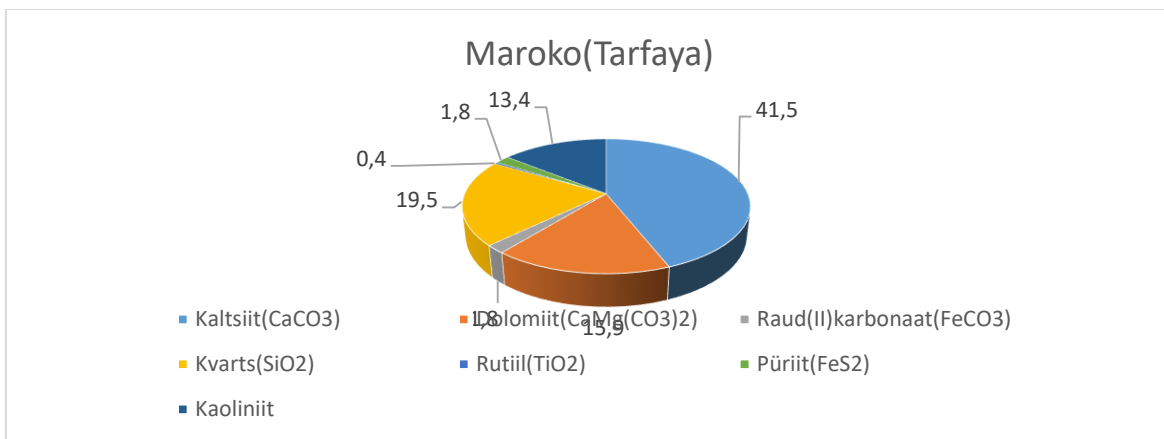
Joonis 1.3 Hiina (Fushun) põlevkivi mineraloogiline koostis [18]



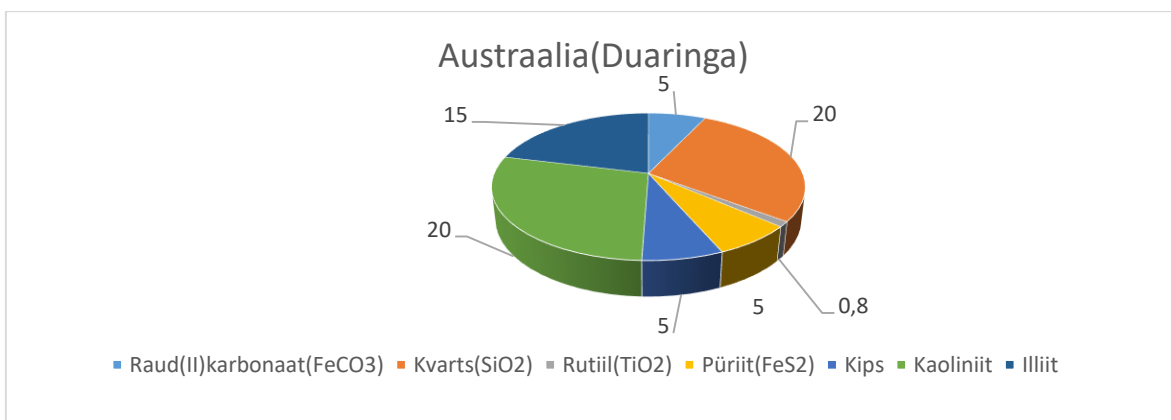
Joonis 1.4 Hiina (Maoming) põlevkivi mineraaloloogiline koostis [18]



Joonis 1.5 Jordaania mineraloogiline koostis [19]



Joonis 1.6 Maroko kukersiidi mineraloogiline koostis [20]



Joonis 1.7 Austraalia põlevkivi mineraloogiline koostis [21]

Mineraalidel on ka oma klassifikatsioon ehk vastavalt nende negatiivselt laetud keemilisele koostisosale ehk anioonrühmale. Näiteks karbonaatide rühma kuuluvad need mineraalid, mille keemilisest valemist leiame (CO₃). [12]

Joonistelt 1.2-1.7 näeme, et suures ülekaalus kukersiidi mineraalosas on karbonaadid – ehk kaks kolmandikku. Kõigi teiste osaks jääb üks kolmandik. Põlevkivile üleviiduna moodustab karbonaatide sisaldus, olenevalt rikastamise astmest, 25...50%. See tähendab, et vaeses, rikastamata põlevkivis ei ole peamiseks komponendiks mitte kerogeen, vaid hoopis karbonaadid. Kuid see on asja üks külg. Teine on see, et karbonaadid ei ole lihtsalt passiivsed (inertsed) komponendid, mida tuleb põlevkivi põletamisel ja ka termilisel töötlemisel kuumutada protsesside töötemperatuurini, kulutades selleks soojust, mis alandab protsessi termilist kasutegurit (efektiivsust). Lagunemisprotsessid on endotermilised, st nõuavad toimumiseks soojust, mis omakorda viib protsesside efektiivsuse alanemisele. Teisiti sõnastades on põlevkivi kui vaese kohaliku kütus, kus selles leiduva kerrogeeni põletamisel soojus-elektrijaamades saadakse soojus- ja elektrienergiat, kuid selle tootmis protsessi tagajärjel eraldub palju kasvuhoonegaase (CO₂). Soojuse ülejääk kasutatakse soojus- ja elektrienergia tootmiseks.

Järelduseks siit varem väljaöeldud soovitus – kasutada tuleb põlevkivi võimalikult rikastatult. [22]

Kõikide põlevkiviliikide koostises on ülekaalus räniühendid, kuid Eesti, Jordaania ja Maroko maardlate põlevkivi iseloomustab karbonaatosu suurendatud sisaldus, samal ajal Hiina, Austraalia ja Serbia põlevkivi on esindatud savimaterjalidena.

Hiina leiukohtadest pärit põlevkivide mineraalide koostis näitab suure protsentuaalse sisaldusega kaoliniiti, mis on savimineraal (vt. Joonis 1.3 ja joonis 1.4). Jooniselt 1.6 on näha, et ka Austraalia põlevkivi mineraalosa ülekaal langeb kaoliniidile. Savimineraal on pehme, tavaliselt valge mineraal (dioktaeedriline kihtsilikaatsavi), mis tekib alumiiniumsilikaatide keemilisel murenemisel. Eri paigus üle maailma võib see raudoksiidi sisalduse tõttu värvuda roosa-oranži-punaseks, andes sellele eristatava roostekarva värvuse. Kergemas kontsentratsioonis annab see kaoliinile valge, kollase või heleoranži värvitooni. [23]

Silikaatide järel on maakooses levinuimad mineraalid süsinikku sisaldavad ühendid ehk karbonaadid (nendest koosnevad nt lubjakivi ja marmor), mõne metalse elemendi ja hapniku ühendid ehk oksiidid (paljud olulised maakmineraalid) ja väävlit sisaldavad ühendid ehk sulfiidid (neist kõige levinum on püriit ehk kassikuld). Mittesilikaatsed mineraalid moodustavad maakoore massist umbes 8%. [24]

Kõikides mineraalkoostistes on suuremal või vähesel määral esindatud silikaatide rühm. Enim leidub seda Austraalia, Jordaania ja Maroko mineraalide koostises (Vt. Joonis 1.6, joonis 1.7, joonis 1.8). Kvartsi ülekaal muudest mineraalidest jääb 20-28% vahemiku. Kvarts on silikaatne kivimit moodustav mineraal, mis on päevakivile sarnase levikuga. [24]

Maroko põlevkivi koostise üks suurim komponent on ka dolomiit (Vt. Joonis 1.6), mis on esindatud kõikidel joonistel vahemikus 2-17%. Dolomiit ise kuulub ka karbonaatsete kivimite hulka, teisisõnu nimetatakse seda „dolokiviks“. [24]

1.3 Süsinikdioksiidi sisaldus kukersiidis

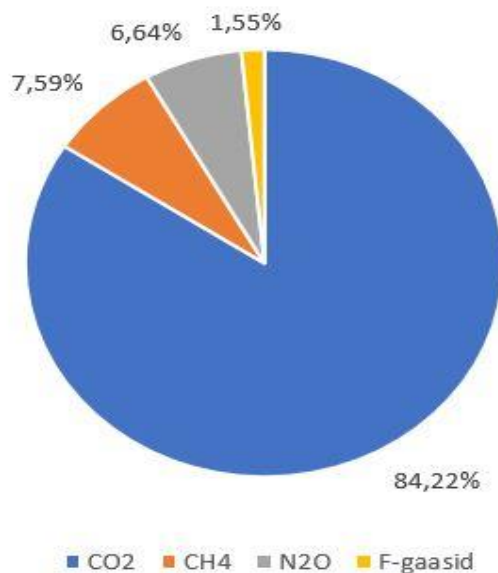
Põlevkivi põletamisel eraldub CO₂ kõige efektiivsemalt. Eesti suurimaks saasteallikaks pole pürolüüsi protsessid, kus põlevkivi töödeldakse põlevkiviõliks, vaid soojus -ja elektri jaamad, kus kukersiiti kasutatakse kütteallikana. CO₂ saaste protsenti hoiab kõrgel energeetika valdkond, kuna põlevkivi põletamisel eraldub suur kogus orgaanilist ja karbonaatset süsiniku.

Eesti kukersiit põlevkivist toodetakse kütuseid kolmes õlitööstuseettevõttes, mis kasutavad selleks erinevat tüüpi utteseadmeid. Eesti on üks maailma suurimaid põlevkiviõli tootjaid. Põlevkiviõli tootmist käsitletakse põlevkivi otse põletamisest jätkusuutlikuma väärindamisviisina, mistõttu on viimastel aastatel huvi põlevkiviõli tootmise vastu oluliselt kasvanud. Põlevkiviõli tootmisel on Eestis kasutusel kaks utmismeetodit:

- GSKmeetod (GSKm)–gaasilise soojuskandja meetod;
- TSKmeetod (TSKm)–tahke soojuskandja meetod.

Põlevkiviõli tootmisel nii GSK kui ka TSK meetodil on CO₂ heitmete seisukohast oluliseks sisendvooks tooraine –põlevkivi. Põlevkivi koostis ja omadused on kõikuvad, mistõttu tehakse õlitööstuses regulaarseid kütuseanalüüse. Põlevkivi koostisest sõltub olulisel määral põlevkiviõli tootmisprotsessiga kaasnev CO₂ heide. Põlevkivi termilisel töötlemisel karbonaatide lagunemisega eraldub täiendav kogus CO₂. Karbonaatide lagunemisaste mõjutab oluliselt põlevkiviõli tootmisel väljutatavat CO₂ heidet. [25]

Eesti osakaal kasvuhoonegaaside tekkes on maailma mastaabis väga väike. Euroopa Liidu liikmesriikide kasvuhoonegaaside heitkogusest moodustab Eesti osa umbes 0,4 protsenti. Energeetikasektor on suurim kasvuhoonegaaside allikas Eestis. 2019. aastal pärines 83,5 protsenti Eesti kasvuhoonegaaside heitkogusest energeetika valdkonnast. Suurem osa energeetikasektori KHG heitkogustest – 99,8 protsenti - pärineb kütuste põletamisest ja ainult 0,2% on hajusheide. Sektor hõlmab nii elektri- ja soojatootmise, tööstuse, transpordi, äri- ja avaliku sektori, kodumajapidamiste kui ka põllumajanduse kütuste kasutust. [26]



Joonis 1.8 Kasvuhoonegaaside heide Eestis gaaside järgi, 2019 [26]

Peamine kasvuhoonegaas Eestis on süsinikdioksiid (CO₂) (vt. Joonis 1.8), mis 2019. aastal moodustas 84,2 protsenti (12,3 miljonit tonni CO₂ ekvivalenti) summaarsest Eesti kasvuhoonegaaside heitkogusest. Sellele järgnesid metaan (CH₄) 7,6 protsenti (1,1 miljonit tonni CO₂ ekvivalenti) ja dilämmastikoksiid (N₂O) 6,6 protsendiga (1,0 miljonit tonni CO₂ ekvivalenti). [26]

1.4 Süsinikdioksiidi sisalduse määramise standardid ja meetodid

Järgnevalt on välja toodud Põlevkivi Kompetentsikeskuses laboris kasutatavad meetodid süsinikdioksiidi määramiseks põlevkivis. Laboris on kasutuses üks akrediteeritud standard GOST 7752, lisaks veel modifitseeritud titraatoriga analüüs. Võrdleme seda standardit TIC mooduli analüüsiga ja TGA meetodiga.

1.4.1 GOST 7752

See standard on mõeldud põlevkivis sisalduva karbonaatide süsinikdioksiidi analüüsiks. Täpsemalt öeldes on katsemeetod ette nähtud süsinikdioksiidi sisalduse kiirendatud määramiseks põlevkivis, lisaks sobib standard süsinikdioksiidi määramiseks nende rikastamissaadustes ja põlevkivi kihtidega kaasnevates kivimikihtide karbonaatides. [27]

Standard viitab dokumentidele:

- EVS 668:2018. Põlevkivi niiskuse määramine;
- GOST 7752–74. Põlevad põlevkivid. Karbonaatide süsinikdioksiidisisalduse kiirendatud määramise meetod.

Meetod põhineb põlevkivikarbonaatide lagunemisel vesinikkloriidhappega keetmise ajal ja pärast seda selles protsessis eraldunud süsinikdioksiidi määramiseks happe liia kaaliumhüdroksiidiga kolorimeetrilise või potentsiomeetrilise tiitrimisega. [27]

Analüüsitavad proovid valmistatakse ette EVS 668:2018 standardi järgi. Vajalik proovis niiskuse määramine.

Kaaliumhüdroksiidi konfitsendi määramiseks viiakse läbi kaaliumvesinikftalaadi (KHP) tiitrimisega esmase standardi abil. Kaalutakse umbes 500 mg kaaliumvesinikftalaati ja lahustatakse 100 ml deioniseeritud/destilleeritud vees tiitrimisklaasi. Käsitsi tiitrimiseks tiitritakse kaaliumvesinikftalaadi lahus 0,5 M kaaliumhüdroksiidiga, kasutades indikaatorina fenoolftaleiini indikaatorlahust (lõpp-punkt, siis kui lahus roosa). Seejärel registreeritakse tiitrimise lõpp-punkti saavutamiseks kasutatud titrandi maht 0,1 ml täpsusega. Automaatse tiitrimise korral reguleeritakse tiitrimisparameetrid nii, et tiitrimine oleks dünaamiline, tiitrimiskiirus oleks normaalne (keskmine) ja lõpukriteerium oleks 1 EQ kalle väärtusega 700 mV/ml. Tiitritakse kaaliumvesinikftalaadi lahus 0,5M kaaliumhüdroksiidiga. Registreeritakse tiitrimise lõpp-punkti saavutamiseks kasutatud titrandi maht 0,001 ml täpsusega. Pärast tiitrimist luuakse tiitrimiskõver ja tiitrija (või kasutaja ise käsitsi tiitrimise korral) arvutab tulemuse. [27]

Võrrandi 1.1 abil arvutatakse kaaliumhüdroksiidi molaarsus:

$$M = \frac{10^3 \cdot m}{204,2 \cdot V} \quad (1.1) [27]$$

kus

M - 0,5 M kaaliumhüdroksiidi molaarsus, mol/l;

m - keeduklaasi kaalutud kaaliumvesinikftalaadi mass, g;

V - lõpp-punkti saavutamiseks kasutatud kaaliumhüdroksiidi lahuse maht, ml;

204,2 - kaaliumvesinikftalaadi molekulmass, g/mol;

10^3 - tegur moolide/ml ümberarvestamiseks moolideks/l.

Molaarsuse muutuste tuvastamiseks tuleb kaaliumhüdroksiidi lahust standardiseerida vähemalt iga päev.

Kaaluda kaalupudelisse 0,2 mg täpsusega umbes $1 \pm 0,1$ g katsekogus proovide puhul, mille eeldatav süsiniku sisaldus on kuni 25%, või $0,5 \pm 0,01$ g proovide kaalumisel eeldatav CO₂ sisaldus on üle 25%. Katsekogus viiakse 250 ml koonilisse kolbi. Võetud portsjoni täpne mass määratakse kaalupudeli massivahe järgi enne ja pärast põlevkivi kolbi viimist. Koonilisse kolbi lisatakse 20 ml destilleeritud vett koos prooviga. Seejärel lisatakse täpselt 25 ml soolhappe lahust. Kooniline kolb asetatakse õhukondensaatori külge. Kui uuritav proov on veega halvasti niisutatud, tuleks enne soolhappe lisamist lisada 1 ml alkoholi. Kolvi sisu soojendatakse ja keedetakse 15 minutit.

NB! Tuleb vältida tugevat keemist! Kolbi jahutatakse ettevaatlikult veega. Loputatakse õhukondensaatori sisepinnalt hapet veega (~70 ml). Seejärel eemaldatakse kondensaator ja loputatakse lihvklaasi vuugid ettevaatlikult veega umbes 20-30 ml. Määramine lõpetatakse kas käsitsi või automaatse tiitrimise meetodil. [27]

Käsitsi tiitrimise meetod

Büretti loputatakse 0,5 mol/l kaaliumhüdroksiidiga, seejärel täidetakse bürett 0,5 mol/l kaaliumhüdroksiidiga. Kolbi suspensioonile lisatakse viis tilka fenoolftaleiini lahust. Vesinikkloriidhappe liig tiitritakse kaaliumhüdroksiidi lahusega. Lõpp-punkt saavutatakse siis, kui lahus muutub nõrgalt roosaks, mis ei kao 0,5–1 minuti jooksul. Kui suspensioonid on tumedat värvi, tiitrida lahust aeglaselt, et lõpp-punkti täpsemalt määrata.

Märkus: Kui suspensioonid on väga tumedat värvi, filtreerige lahus läbi volditud filtri, peske filter põhjalikult pesuveega kloriidi-ioonist negatiivse reaktsioonini). [27]

Automaatne tiitrimismeetod

Seadet reguleeritakse vastavalt tootja juhistele, et tagada tiitrimise lisamise dünaamiline režiim. Lõpp-punkt kinnitatakse pH väärtusele 8,3. Tiitrimisparameetrid reguleeritakse nii, et esialgne tiitrimiskiirus platoo piirkonnas oleks 2 ml/min ja tiitrimiskiirus lõpp-punkti piirkonnas väheneks 5 µl/min. Enne analüüsi kalibreeritakse elektrod vastavalt tootja juhistele puhvleid kasutades. Büretti loputatakse 0,5 mol/l KOH-ga vähemalt 3 korda, eemaldades süsteemist õhumullid. Pärast jahutamist viiakse kolvi sisu ettevaatlikult 250 ml tiitrimisnõusse. Pestakse koonilist kolbi umbes 20-50 ml veega ja lisatakse pesuvedelikud tiitrimise keeduklaasi. Keeduklaas asetatakse tiitrimisalusele. Elektrod kastakse lahusesse. Lahus tiitritakse 0,5 M kaaliumhüdroksiidiga, automaatne tiitrimine lõpetatakse, kui signaal saavutab pH 8,3. Pärast tiitrimise lõppu loputatakse elektrod ja büreti ots veega. Elektroodi kasutamise ajal hoitakse seda päevas vees. Pärast analüüsi loputatakse büretti veega vähemalt 3 korda. Büretti ei jäeta kaaliumhüdroksiidi lahusesse! Elektrod loputatakse veega. Elektroodi hoitakse pikaajalises hoius, kaas peal, kork tuleb täita piisavalt 3 mol/l KCl-ga. [27]

Manuaalse ja automaatse tiitrimise tulemuste väljendamine karbonaatide süsinikdioksiidisaldus analüütilises põlevkivi proovis arvutatakse võrrandi 1.2 abil:

$$(CO_2) = \frac{0,011(V_1K_1 - V_2K_2) \cdot 10}{m}, \quad (1.2) [27]$$

kus

0,011 – süsinikdioksiidi mass karbonaatides, mis vastab 1 ml täpselt 0,5 mol/l kaaliumhüdroksiidi lahusele, g;

V_1 - 0,5 mol/l soolhappe lahuse maht, testimiseks võetud, ml;

K_1 - koefitsient soolhappe lahuse muundamiseks täpselt 0,5 mol/l lahuseks;

V_2 - vesinikkloriidhappe liigse neutraliseerimiseks kasutatud 0,5 mol/l kaaliumhüdroksiidi lahuse maht, ml;

K_2 - koefitsient kaaliumhüdroksiidi lahuse teisendamiseks täpselt 0,5 mol/l lahuseks; m — uuritava osa mass, g.

Tabel 1.3 Karbonaatide süsinikdioksiidi sisaldus,% [27]

Süsinikdioksiidi sisaldus karbonaatides %	Maksimaalne vastuvõetav erinevus tulemuste vahel,%	
	Korduvus	Korratavus
Up to 10	0,3	0,5
<10 - 25	0,5	0,7
<25 - 35	0,7	0,9

Tabelis 1.3 näidatud korduvus tähendab, et kui korduvmõõtmised on tehtud lühikese ajavahemiku jooksul samas laboris sama inimese poolt samades tingimustes, on tegemist korduvusega. Kui pikema ajaperioodi jooksul või eri laborites või eri töötajate poolt või muul moel erinevatel tingimustel on läbiviidud analüüs räägitakse korratavusest. Tabelis toodud väärtusi tuleks jälgida vastavalt süsinikdioksiidi sisalduse järgi karbonaatides. [27]

1.4.2 Süsinikdioksiidi määramine TIC instrumentaal mooduliga

Meetod põhineb põlevkivikarbonaatide lagunemisel veisinnikloriidhappega kuumutamisel reaktorist ning pärast selles protsessis eraldunud CO₂ kantakse heliumi abil kolbist läbi soojusjuhtivus detektorisse.

TIC määramiseks peab olema mõõdetav proov kõigepealt kaalutud „paati“. Proovi maksimaalne kaalutis võib olla kuni 2g, kuid tavaliselt võtame proovi analüüsiks 25-50 mg, sõltuvalt proovi tihedusest. Mass sisestatakse tarkvarasse "vario MACRO cube". Analüüsi alustatakse sümbolil "single" klõpsates. Pärast infrapunaanduri või TCD detektori automaatset nullimist pannakse proov „vanniga“ TIC-reaktorisse ja proov loputatakse vähesse vee abil reaktorisse. Pärast proovi sisestamist doseerib seade ise veisinnikloriidhappe ja kandegaasi. Kuumutamine toimub temperatuurini 50°C. Kandegaas voolab läbi erinevate kuivatamis -ja imamisetaappide ning seejärel analüüsitakse TCD-detektoris süsinikdioksiidi suhtes. TIC kontsentratsioon arvutatakse integraalväärtuse põhjal ja mõõtmise kalibreerimisteguri abil. Pärast analüüsi lõppu tulemus salvestub automaatselt. Analüüs kestab kokku 15-20 minutit, mis sõltub massist ja anorgaanilise süsiniku sisaldusest proovis. [28]

1.4.3 Termogravimeetriline meetod

Meetod põhineb proovi massi jälgimises isotermilise või dünaamilise temperatuuri skaneerimise ajal õhus, lämmastikus, hapnikus või spetsiaalses atmosfääris. Saadud mass-temperatuuri graafik näitab materjalide aurustumist, polümeeride lagunemist ning täiteainete ja tahma olemasolu. TGA on kasulik vahend materjalide termilise stabiilsuse ja nende koostise teabe

uurimiseks. Kaalukaotuse temperatuur on oluline, et mõista, kuidas materjal ekstreemsetes tingimustes ellu jääb. Seadme erinevate atmosfäärade abil on võimalik kindlaks teha, kui palju proovis on tahma ja anorgaanilisi täiteaineid. Nende vahenditega saab mõõta veekadu, lahusti kadu, plastifikaatori kadu, dekarboksüülimist, pürolüüsi, oksüdeerumist, lagunemist, täiteaine massiprotsenti, süsinik-nanotorudele järelejäänud metallilise katalüütilise jäägi kogust ja massi% tuhka. [29]

Kasutatud aparatuuriks on termogravimeetria analüsaator Mettler-Toledo TGA 1. Varasematest uuringutest on teada, et põlevkivi proovide uuringu standardtingimusteks sobib kuumutuskiirus 20 K°/min ja kandegaasi lämmastiku lisamise kiirus 20 ml/min. Valitud temperatuurivahemik võimaldab jälgida põlevkivi mineraalosa (karbonaatide) lagunemist. Tavameetodis on kasutuses 10 K°/min. [30]

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Proovide valik

TalTech Virumaa Kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskuse arbitraaži laost leiab mitmeid ja mitmeid lõputöös esindatud riikide proove. Kompetentsikeskuse laborisse on aastate jooksul analüüsimiseks saadetud palju erinevaid põlevkive kogu maailmast. Proove säilitatakse laos teatud aeg. Millised põlevkivid valisime praktilise osa jaoks, sõltus küllaltki põlevkivide parameetritest. Põhilised näitajad mida vaadatakse põlevkivides on tuhasust, kütteväärtus, elementkoostis ja ka süsinikdioksiidi sisaldus. Muidugi on leiukohtade tellimused väga erinevad, sellepärast ka järgnevate tabelite parameetrid erinevad üksteisest. Kui põlevkivides orgaanilise aine sisaldus on madalam, siis on ka põlevkivide tuhasus suurem ning kütteväärtus väiksem. Järgnevates tabelitest on näha tulemuste võrdlemist ning millised proovid osutusid valikuks analüüsimisel.

Tabel 2.1 Eesti põlevkivide parameetrid

Analüüs	Proovi nimetus			
	O.S.-642/2	O.S.-874	O.S.-1163	O.S.-1219
Kütteväärtus Q_b^d	9,548	13,054	1,723	9,309
Tuhasus, A^d , 815 °C	50,1	47,1	58,2	48,4
Süsinikdioksiid, $(CO_{2min})^d$	22,1	16,3	34,6	25,3
C^d	27,16	32,77	14,69	26,27
H^d	2,548	3,748	0,408	2,301
N^d	0,05	0,1	0	0,07
S^d	1,538	1,42	0,790	2,675

Proovide valikuks said neli Eesti põlevkivi väga erinevate päritoludega (vt Tabel 2.1). Tabelis nimetatud põlevkivid O.S.-874 ja O.S.-1219, on pärit TSK-seadme proovide kogumikust Kiviõli Keemiatööstuselt ja labori kontrollproov O.S.-642/2 on pärit Kiviteri seadme proovidest III.sort. Tulemustest võib näha, et üks põlevkivi on teistest nõnda erinev, et CO₂ tulemus on lausa 10 korda suurem. Seetõttu, et tegemist on lubjakivi rikka põlevkiviga. Kuna põlevkivi paasid jooksevad kihiti lubjakiviga, siis tihti ettevalmistamisel satub lubjarikkaid kihte proovi. Eesti kõik põlevkivid on iseloomustavalt suure karbonaatide sisaldusega.

Tabel 2.2 Serbia põlevkivide parameetrid

Analüüs	Proovi nimetus				
	BD-2 07	BD-2 27	BD-2 31	BD-2 35	BD-2 39
Kütteväärtus Q_b^d	5,722	5,297	0,079	15,379	4,493
Tuhasus, A^d, 815 °C	75,0	73,5	92,2	55,2	78,5
Lenduvainete sisaldus, V^d	25,3	27,2	9,2	37,1	23,4
Süsinikdioksiid, (CO_{2min})^d	8,8	11,2	2,4	5,4	10,4
C^d	14,8	15,6	1,2	34,2	11,6
H^d	2,0	1,7	0,7	3,4	1,3
N^d	0,6	0,4	0,3	0,9	0,3
S^d	2,52	3,56	0,23	6,59	3,34
S orgaaniline	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S püriit	2,50	3,54	0,23	6,60	3,35
S sulfaatides	0,04	0,06	0,02	0,05	0,06
Sulfaadid kui SO_3	0,10	0,15	0,05	0,13	0,15

Tabelis 2.2 on näha Serbia leiukohtade analüüsi tulemustest, et proovide valik on väga erinev. Oleme valinud proovid mille parameetrid erinevad üksteisest väga suurelt. Näiteks vaadates tabelist proovi nimetusega BD-2 31 on tuhasisaldus väga suur võrreldes teistega ning sealjuures vastab väide tõele, et mida suurem tuhasus seda väiksem kütteväärtus. Võime arvata, et proovis on esindatud suur hulk savimineraale.

Tabel 2.3 Jordaania põlevkivide parameetrid

Analüüs	Proovi nimetus								
	AM007176	AM007180	AM007181	AM009182	AM006231	AM006235	AM006236	AM006250	AM006264
Kütteväärtus Q_b^d	3,068	7,668	5,740	9,194	3,956	6,648	8,481	4,847	3,431
Tuhasus, A^d, 815 °C	81,5	59,4	55,8	51,9	66,7	70,5	63,0	75,0	78,4
Lenduvainete sisaldus, V^d	9,1	20,4	15,9	25,4	13,4	15,8	21,7	13,8	8,7
Süsinikdioksiid, (CO_{2min})^d	9,9	19,6	25,9	22,3	22,2	14,0	16,1	13,2	12,7
C^d	9,47	20,97	20,20	25,83	14,89	17,49	21,39	13,69	11,11
H^d	0,74	1,86	1,51	2,26	0,99	1,59	2,17	1,14	0,78
N^d	0,14	0,44	0,38	0,59	0,35	0,41	0,52	0,25	0,20
S^d	1,86	3,78	3,13	4,51	2,69	3,10	3,99	2,71	1,92
S püriit	0,15	0,3	0,25	0,28	0,31	0,34	0,44	0,19	0,13
S sulfaatides	0,07	0,17	0,15	0,46	0,59	0,12	0,17	0,1	0,08
S orgaaniline	1,64	3,31	2,73	3,77	1,79	2,64	3,38	2,42	1,71
SiO2 (%)	47,55	16,32	8,54	8,62	26,26	37,49	25,90	34,39	42,93
TiO2 (%)	0,03	0,11	0,09	0,07	0,13	0,10	0,13	0,05	0,03
Al2O3 (%)	0,78	2,75	2,40	1,44	3,19	2,35	3,24	1,18	0,79
Fe2O3 (%)	0,81	1,09	0,78	0,90	0,99	0,83	1,17	0,82	0,73
MnO (%)	0,011	0,005	0,003	0,004	0,003	0,002	0,003	0,008	0,008
MgO (%)	0,24	0,55	0,62	0,52	0,84	0,59	0,67	0,29	0,24
CaO (%)	20,77	29,64	37,94	33,49	30,09	20,39	23,10	25,12	22,95
Na2O (%)	0,21	0,21	0,20	0,35	0,33	0,34	0,33	0,23	0,18
K2O (%)	0,10	0,22	0,19	0,19	0,34	0,33	0,43	0,16	0,10
P2O5 (%)	5,48	2,96	2,88	0,78	1,14	2,28	2,25	5,98	5,57

Põlevkivi Kompetentsikeskus on aastaid teinud rahvusvahelist koostööd Jordaaniaga, kus alles mõni aasta tagasi avati uus labor. Seetõttu oli arhiivist võimalik leida täpsemaid analüüse tehtud proovidega. Siin juures jälgisime samuti, et antud proovide tulemused erineksid üksteisest. Tabelist 2.3 on märgata, et kui silikaatide sisaldus proovis on suur, siis on kütteväärtus põlevkivil madalam, seda just sellepärast, et orgaanilise osa kogus on proovis väiksem.

Tabel 2.4 Maroko põlevkivide parameetrid

Analüüs	Proovi nimetus					
	ERR2-02	ERR2-04	AGH1-01	AGH1-07	AGH1-10	AGH2-01
Kütteväärtus Q_b^d	4,913	1,728	3,961	1,670	3,462	2,381
Tuhasus, A^d, 815 °C	55,5	64,0	54,0	55,0	60,2	55,6
Lenduvainete sisaldus, V^d			32,0	23,8	29,5	26,2
Süsinikdioksiid, $(CO_{2min})^d$	32,1	30,6	34,6	36,0	28,6	35,5
C^d	20,2	13,5	19,3	15,9	16,8	16,6
H^d	1,6	0,9	1,3	0,9	1,4	1,2
N^d	0,2	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1
S^d	1,63	0,79	1,38	0,78	1,20	1,06
S orgaaniline	1,19	0,45	1,22	0,57	0,78	0,72
S püriit	0,30	0,15	0,08	0,09	0,32	0,24
S sulfaatides	0,13	0,19	0,07	0,12	0,10	0,10

Tabel 2.4 näitab, et Maroko põlevkivide süsinikdioksiidi sisaldus on üksteistele proovides küllaltki sarnane. Võttes näitese proovid AGH1-01 ja AGH1-10 on võimalik täpsemalt vaadelda, et kütteväärtus on nendes kahes proovis kõrgem ning analüüside tulemused näitavad, et ka süsiniku sisaldus kõrgem.

Tabel 2.5 Austraalia põlevkivide parameetrid

Analüüs	Proovi nimetus					
	GOS-G1046	GOS-G1049	GOS-G1055	GOS-G1059	GOS-G697	GOS-G702
Õli	0,9	2,4	4,6	5,6	3,8	6,4
Poolkoks	96,6	94,9	91	89,6	92,7	88,4
Vesi	0,9	0,7	1,2	1,0	0,8	1,0
Gaas + kaod	1,6	2,0	3,2	3,8	2,7	4,2
Niiskus, 105 °C	1,1	0,7	0,8	1,0	0,6	0,9
Kütteväärtus, Q_b^d	0,9811	2,2273	4,8480	6,0996	3,8119	7,1657

Austraalia proovidega on teostatud täpsemad analüüsid. Uttimise saagisega määrati proovis õli, poolkoksi, vee ja gaasi sisaldus. Ülal toodud Tabelist 2.5 on näha, et kui proovis oleva süsiniku sisaldus on suurem siis õli koguse saadus on samuti suurem. Enamus Austraalia proove on kõrge mineraalse osa sisaldusega, sellest ka kõrgem poolkoksi protsent pärast analüüsi.

Tabel 2.6 Hiina põlevkivide parameetrid

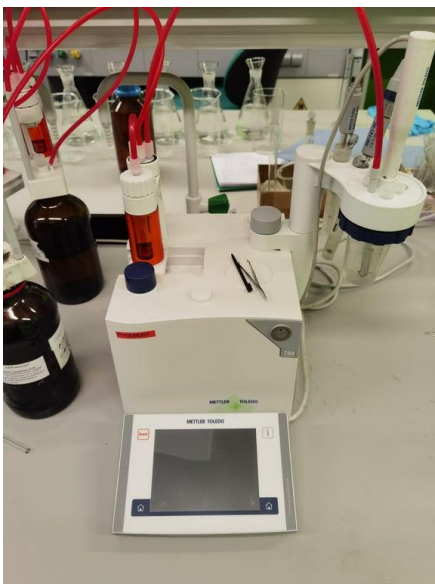
Analüüs	Proovi nimetus		
	Chines Oil Shale	LOW	UP
Kütteväärtus Q_b^d	18,788	6,6047	10,4383
Tuhasus, A^d , 815 °C	43,1	73,6	64,1
Süsinikdioksiid, $(CO_{2min})^d$	5,7	8,3922	7,2481
C^d	42,2	16,21	24,45
H^d	4,7	1,858	2,667
N^d	1,1	0,36	0,63
S^d	0,86	0,828	0,994
Oxygen, O	3,8	-	-
$C_{combustible} = C_{organic}$	40,6	-	-

Hiina proovide valik oli üsna kesine, laboris on teostatud ainult ühe prooviga rohkelt analüüse, teised kaks proovi osutusid juhuslikuks valikuks, kuna analüüsides olid teada vaid süsinikdioksiidi sisaldus (vt Tabel 2.6). Praktilise osa käigus viisime läbi LOW ja UP proovidega täiendavad analüüsid nagu kütteväärtus, tuhasus ja elementkoostis.

2.2 Kasutatavad seadmed

Praktilises osas kasutati põhiliselt kolme seadet. Esmalt viidi analüüsid läbi titraator Mettler Toledoga, seejärel üldanorgaanilise süsiniku sisalduse määramine TIC mooduliga ning viimasena termogravimeetria seadmega Mettler Toledo.

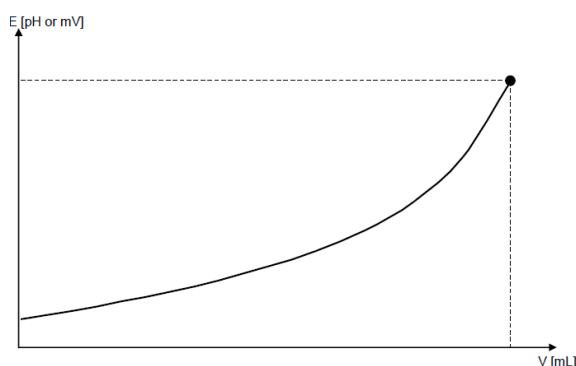
2.2.1 Titraator Mettler Toledo



Joonis 2.1 Automaattitraator, mudel T50 (autori foto)

GOST 7752 standardis on kirjutatud, et analüüsi on võimalik läbi viia samuti automaatse tiitrimisega. Analüüside käigus on võrreldud oma vahel nii käsitsi tiitrimist kui ka automaatset tiitrimist, kas korduvus ja korratavus peavad paika.

Analüüsi algus on täpselt samasugune nagu käsimeetodil, vahe seisneb selles kuidas lahust tiitritakse. Pliidil kuumutades jääb orgaaniline osa alles ning karbonaadid ja silikaadid lahustuvad happes. Pärast kuumutamist proovid jahutatakse (~70 ml veega), seejärel seadistatakse titraator. Titraatorit tuleb kalibreerida vastavalt seadistatud programmile. Esmalt pH 4 lahusega, siis pH 7 lahusega ja lõpetuseks pH 9 lahusega. Kui kalibreerides pH tase jääb 7-9 vahele, siis oli kalibreerimine edukas. Lisaks jälgime ka millivolte, mis ei tohi jääda alla -50 mv/Ph kohta. Millivoldid tähistavad elektroodi potentsiaali muudatust. [31]



Joonis 2.2 Graafik pH taseme sõltuvus titrandi mahust (V, ml) [31]

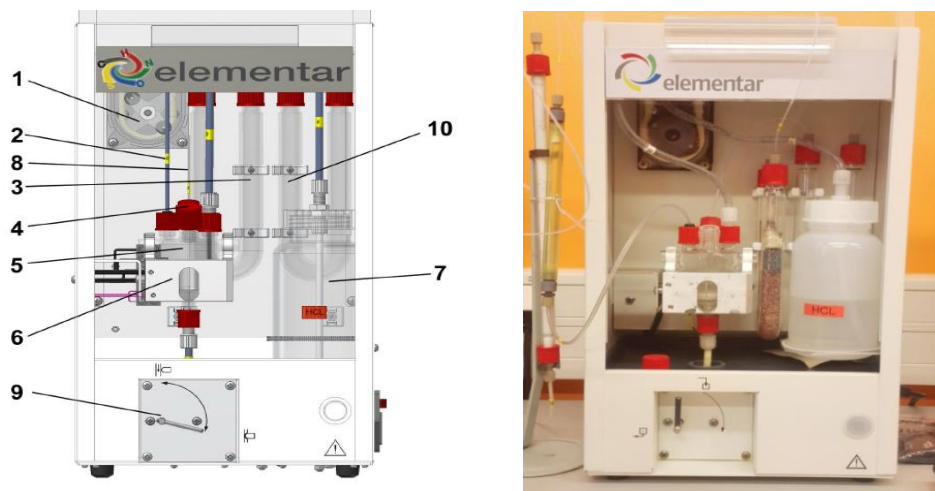
Pärast seda eemaldame titraatori büretist vee ning asendame kaaliumhüdroksiidi lahusega. „Rinse“ ehk loputusfunktsiooni korratakse kolm korda ja jälgida tuleks, et torudes pole õhumulle. Kui titraator on seadistatud võib jätkata analüüsiga tavapärasel viisil. Analüüsi lõpp on saavutatud kui pH=8.

Lõpp-punkti tiitrimisel on see eelis, et seda on lihtne mõista, see on tavaliselt üsna kiire ja lähedane käsitsi tiitrimisele. Parameetri tiitrimise suurimad puudused on, et see ei pruugi kokku langeda „tõelise“ tulemusega ning nõuab tavaliselt elektroodi regulaarset reguleerimist ja sõltub sageli temperatuurist. Temperatuurisõltuvus tuleneb asjaolust, et mõõdetud pH sõltub temperatuurist. Tulemusena on vaja mõõta proovi temperatuuri ja kompenseerida kõik muutused, kui need sellest erinevad mõõdetud elektroodi reguleerimise ajal. [31]

2.2.2 TIC mooduliga analüüs

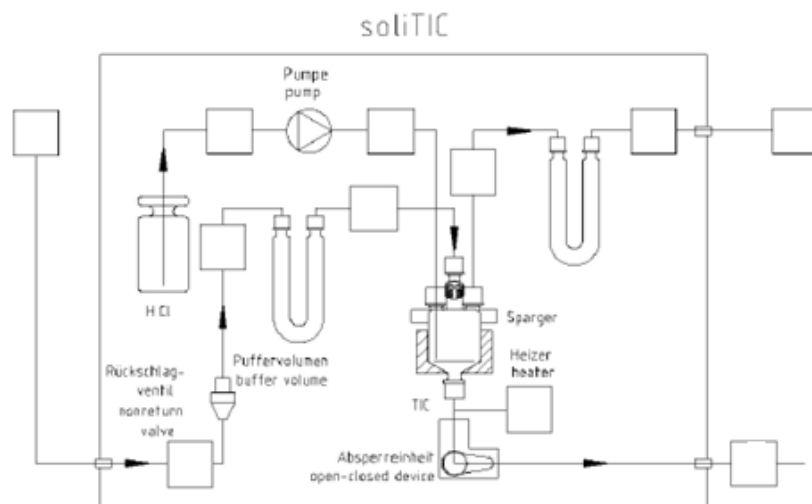
TIC moodul - modulaarse kujunduse tõttu võib ahju ja analüsaatori vahele panna kogu anorgaanilise süsiniku (TIC) mooduli. TIC määramiseks töödeldakse proovi TIC moodulis happega. TIC ja üldsüsinikku (TC) saab alternatiivselt analüüsida ilma muudatusteta. [32]

TIC analüüs - TIC mooduliga analüüsi jaoks töödeldakse proovi happega TIC-mooduli sees olevas Erlenmeyeri kolvis. Hape lagundab proovis olevad karbonaadid, tekitades CO₂. Heeliumi voog puhastab CO₂ kolbist läbi U-toru soojusjuhtivus detektorisse. [32]



Joonis 2.3 Anorgaanilise süsiniku reaktor; (autori foto) [28]

1. hape doseerimine;
2. gaasivoolu väljalaske mõõtmise;
3. (U-tube) - puhvri maht;
4. proovi sisselaskeava;
5. anorgaanilise süsiniku reaktor;
6. kuumutaja;
7. happemahuti;
8. gaasivarustus;
9. jäätmete lüliti;
10. U-toru HCl absorberiga



Joonis 2.4 Funktsionaalne diagramm TIC moodulist [28]

Analüüsi käik

1. Lülitada sisse moodul, vahetada voolikud ümber. Esimeseks sissetulev vool ja teiseks väljaminev vool. Mõlemad vahetada heeliumi toru vastu. Heeliumi gaasivool avada. Kontrollida, et kõik ühendused on korrektsed.
2. Kontrollida üle korgid. Arvutis vajutada „*Leak test*“. Seade ise mõõdab kontrollib leket torudes. Rõhunäitaja peab olema 1500-1600 mbar. Leket ei tohi olla üle 20mbar! Kui tulemus ületab 20mbar, tuleb kontrollida torud üle ning sooritada uus test.
3. „*Run In*“ kaks tühja proovi. Seade teeb ise, ainult vajuta „*contnue*“. Ooteaeg umbes 7 minutit ja siis korrata sama tegevust „*blank test*“.
4. Kaaluda „vannikesse“ 25 mg CaCO_3 ja lisada see reaktorisse. Pärast seda kaaluda tühjas „vannis“ jääk. Sisestada massid arvutisse ja vajuta „*start single analys*“ ja „*contnue*“.
5. Ooteaeg umbes 7 minutit ja edasi tuleks jälgida rõhku, oodata pildi ilmumist ekraanile koos õpetusega. Jälgida rõhku! Ei tohi minna alla 800 mbar
6. Pärast analüüsi puhastada reaktor veega vähemalt 2 korda. Jälgida, et reaktori seintel poleks osakesi.
7. Muuta massid arvutis „*Modify*“ alt ning kirjutada massid ka vihikusse. [28]

2.2.3 Termogravimeetria seade

Peamiselt koosneb termogravimeeter proovipannist, mida toetab täpne kaal. Selle alusele asetatakse proov, mis katseajaks läheb ahju ning seda siis vastavalt seadme programmile kuumutatakse või jahutatakse. Proovi massi jälgitakse katseajal graafikul. Proovi puhastusgaas kontrollib proovikeskkonda. See gaas võib olla inertne või reaktiivne gaas, mis voolab üle proovi ja väljub heitgaasina. [29]



Joonis 2.5 TGA analüsaator; (autori foto) [29]

TGA töötab ümbritseva õhu temperatuuril ja kõrgemal temperatuuril 1000°C. Analüsaator suudab tuvastada kaalu muutusi umbes 1 miljoni grammini. Termogravimeetriliseks analüüsiks peab proov olema tahke või vedel. Proovi hoitakse inertses proovinõus. Tüüpilised polümeeripõhised proovid kaaluvad 10 kuni 20 milligrammi, anorgaanilised ja metallproovid aga kuni 40 kuni 50 milligrammi. [29]

Tabel 2.7 TGA kiiruste võrdlus

	Reg. 1219			Reg. 874	
	10 K/min	20 K/min		10 K/min	20 K/min
Samm	-25,50%	-25,25%	Samm	-14,90%	-14,86%
	-4,4631 mg	-4,0439 mg		-3,9432 mg	-2,8723 mg
Jääk	49,54%	48,22%	Jääk	50,63%	49,33%
	8,6721 mg	7,7219 mg		13,3985 mg	9,5338 mg
Algus	738,84 °C	758,93 °C	Algus	724,28 °C	739,86 °C
Lõpp	808,17 °C	832,53 °C	Lõpp	793,65 °C	812,03 °C
Vasak piir	612,77 °C	612,77 °C	Vasak piir	587,22 °C	587,50 °C
Parem piir	847,78 °C	878,85 °C	Parem piir	831,74 °C	871,00 °C

Esimene programm on 10 K/min, mida kasutatakse tavapäraselt PKK laboris, kuid kuna uuringu käigus soovisime saada väga lähedast vastust teiste meetoditega, langetasime valiku kiirendatud meetodile ehk 20 K/min. Välja toodud kahe Eesti proovi tulemuste võrdlus kahel TGA meetodil (vt Tabel 2.7).

2.3 Selekteeritud proovide analüüsi tulemused

Järgnevas peatükis on kõik tulemused esitatud kokkuvõtva tabelina, igal meetodil on oma osa. Süsinikdioksiidi määramiseks kasutati GOST 7752 standardit nii käsimeetodil kui ka titraatoriga. Peale standardi tulemuste on tabelites lisatud veel TIC mooduliga analüüs ja TGA

meetodiga analüüs. Tabelisse on lisatud tulbad keskmise tulemusega, tähistatud CO₂^d tähendab, et süsinikdioksiidi tulemus on esitatud kuivalbaasil. Lisaks on tabelitest tähistatud tulp STDEV ehk standardhälve, mis märgistab vastuse hajuvust keskmise tulemuse ümber. Iga meetodi osasse tabelis on ka märgitud tulp delta (Δ) ehk, mis näitab tulemuste vahelist erinevust. Meetodi korduvus (r) ja korratavus (R) on esitatud Tabelis 2.8.

Tabel 2.8 Korduvus ja korratavus

r (korduvus)			R (korratavus)		
<10%	10-25%	25-35%	<10%	10-25%	25-35%
0,30	0,50	0,70	0,50	0,70	0,90

2.3.1 Eesti põlevkivi proovide analüüsi tulemused

Kukersiidiga tehtud analüüsid kulgesid tavapäraselt, kuna Eesti proovidel on hea nakkuvus veega, siis analüüsi alguses vee lisamisel probleeme ei tekkinud. See tähendab, et põlevkivi segunes veega hästi. Süsinikdioksiidi sisaldus oli valitud proovides väga erinev.

Tabel 2.9 Eesti põlevkivi analüüsides tulemused

MEETOD	GOST 7752, käsitsi			GOST 7752, titraator				TIC moodul				TGA	
	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	Δ, %
O.S.-642/2	22,28	22,3	0,02	21,86	21,93	0,09	0,37	22,42	22,3	0,19	0,01	22,7	-0,42
	22,31			22,15									
O.S.-874	16,38	16,3	0,10	15,65	15,78	0,18	0,53	16,27	16,1	0,28	0,23	14,9	1,45
	16,24			15,88									
O.S.-1163	35,31	35,4	0,13	35,15	35,45	0,42	-	36,08	36,1	0,01	-	35,3	0,06
	35,49			35,75				36,09					
O.S.-1219	25,36	25,4	0,10	25,27	25,28	0,01	0,15	25,98	25,8	0,28	-	25,3	0,18
	25,50			25,29				25,58					

Eesti põlevkivi nelja valitud prooviga viidi läbi neli analüüsi ja neli erinevat meetodit. Esimese ja teise osa tulemused on saadud kasutades standardit GOST 7752. Kolmas osa tabelis näitab tulemusi, mis on saadud TIC mooduliga ning neljandas tabelis on näha TGA seadme tulemused. Neljast proovist ühel nimetusega O.S.-874 tulemus ei jäänud TGA analüüsiga korratavuse piiridesse (vt Tabel 2.9).

2.3.2 Hiina põlevkivi proovide analüüsi tulemused

Hiina proovide analüüsimine võttis rohkem aega kui mõne teise leiukoha põlevkiviga. Värvuselt tumedam pruun põlevkivi ei ole vees ega happes hästi nakkuv. GOST'i standardile vastavalt pidi esimese kahe analüüsi jaoks kasutama alkoholi tilkasid, et proovid seguneksid veega.

Tabel 2.10 Hiina põlevkivi tulemused

MEETOD	GOST 7752, käsitsi			GOST 7752, titraator				TIC moodul				TGA	
Reg.nr	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	Δ, %
Chines O.S	5,55	5,49	0,09	5,91	5,99	0,11	-	6,02	6,08	0,08	-0,60	5,4	0,04
	5,42			6,06				6,14					
LOW	7,03	6,95	0,11	7,40	7,40	0,01	-	8,10	8,06	0,06	-1,11	5,9	1,05
	6,87			7,39				8,02					
UP	6,79	6,73	0,08	6,73	6,73	0,00	0,00	7,25	7,25	0,01	-0,52	5,7	0,99
	6,67			6,73				7,24					

Proovid olid „iseloomult“ väga homogeensed, seetõttu ei jäänud delta (Δ)% korratavuse piiridesse. Karbonaatide sisaldus kolmes proovis oli väike. Korduvuse ja korratavuse saavutamine tekitas kõigi kolme põlevkiviga probleeme (vt Tabel 2.10). Kuna proovid on suure süsiniku sisaldusega, siis näiteks TIC moodulit kasutades pidi analüüsimiseks sisestama vahel lausa neli paralleelsust.

2.3.3 Serbia põlevkivi proovide analüüsi tulemused

Serbia põlevkivis on esindatud savimineraalid, seetõttu oli proovide analüüsimine keerukam ja aeganõudev. Proovid segunesid veega väga halvasti ning mõnel korral vajasis filtreerimist, et pärast kuumutust poleks lahuses suuri kokkukleepunud põlevkivi tükikesi.

Tabel 2.11 Serbia põlevkivi analüüsi tulemused

MEETOD	GOST 7752, käsitsi			GOST 7752, titraator				TIC moodul				TGA	
Reg.nr	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	Δ, %
BD-2 07	8,85	8,87	0,03	9,16	9,14	0,04	-	8,46	8,41	0,07	0,46	6,6	2,30
	8,89			9,11				8,36					
BD-2 27	11,21	11,20	0,02	11,11	11,09	0,04	0,11	10,53	10,68	0,21	0,52	9,1	2,11
	11,18			11,06				10,82					
BD-2 31	1,84	1,81	0,05	2,29	2,44	0,21	-	2,58	2,46	0,18	-0,65	0,8	1,06
	1,77			2,59				2,33					
BD-2 35	5,21	5,30	0,12	5,62	5,63	0,01	-	6,66	6,64	0,04	-1,34	4,1	1,18
	5,38			5,63				6,61					
BD-2 39	10,31	10,42	0,16	11,09	11,06	0,04	-	10,21	10,33	0,17	0,09	8,2	2,21
	10,53			11,03				10,45					

Käsimeetodi analüüsi käigus oli märgata proovides BD-2 31 ja BD-2 39 pärast aluse lisamist, et suspensioon oli roheka tooniga. Kirjandusest leitud viide: „Koks sisaldab aeg-ajalt kollakasrohelisi tükke osaliselt sulanud räbu, mis koosneb kõrgtemperatuurilistest Ca-Mg silikaatidest - diposiidist, entstaadist ja erinevatest klinkermineraalidest (β -C2S, C3S, merwiniit ja Ca-ferriitide jäljed).“ [4] Kuna Serbia proovid on savimineraalide rikkad, siis sellest ka selline värvi muutus antud proovidel. Leitud süsinikdioksiidi protsent oli proovides väga kõikuv. Delta tulbas (vt Tabel 2.11) on erinevusi korratavusega. Proovid nimetusega BD-2 31 ja BD-2 39 käsimeetodi analüüs ületab veidi korratavuse piire. Eriti suur erinevus on tulbas TGA, kus süsinikdioksiidi sisaldus on palju väiksem võrreldes teiste saadud tulemustega.

2.3.4 Jordaania põlevkivi proovide analüüside tulemused

Jordaania proovide nakkuvus vee ning happega oli hea. Analüüsimiseks oli proove valitud üheksa ning ühegi prooviga ei tekkinud probleeme. Jordaania põlevkivi sarnaneb omadustelt väga Eesti ja Maroko põlevkividele.

Tabel 2.12 Jordaania põlevkivi analüüsi tulemused

MEETOD	GOST 7752, käsitsi			GOST 7752, titraator				TIC moodul				TGA	
	Reg.nr	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d
AM007176	10,1	10,01	0,13	10,19	10,26	0,09	-0,24	10,03	9,87	0,2	0,14	9,7	0,36
	9,92			10,32				9,71					
AM007180	19,48	19,49	0,01	19,88	19,96	0,11	-0,46	19,18	19,29	0,1	0,21	19,4	0,09
	19,50			20,03				19,39					
AM007181	26,95	26,96	0,01	27,29	27,39	0,13	-0,42	26,96	27,16	0,3	-0,20	27,4	-0,41
	26,97			27,48				27,36					
AM009182	22,79	22,80	0,01	22,58	22,64	0,08	0,16	22,79	22,87	0,1	-0,07	24,6	-1,79
	22,81			22,7				22,94					
AM006231	21,89	21,92	0,04	22,41	22,36	0,07	-0,44	22,37	22,36	0,0	-0,43	21,7	0,19
	21,95			22,31				22,34					
AM006235	13,84	13,84	0,01	14,26	14,34	0,11	-0,50	13,76	13,76	0,0	0,08	12,1	1,72
	13,83			14,42				13,76					
AM006236	15,86	15,82	0,06	16,05	16,06	0,01	-0,25	15,80	15,85	0,1	-0,04	15,0	0,79
	15,77			16,07				15,90					
AM006250	12,9	12,87	0,05	12,97	12,98	0,01	-0,11	12,69	12,64	0,1	0,23	12,6	0,28
	12,83			12,98				12,58					
AM006264	12,76	12,73	0,05	12,74	12,88	0,20	-0,15	12,35	12,40	0,1	0,33	12,6	0,09
	12,69			13,02				12,45					

Jordaania proovidega analüüsid viidi läbi kõigi nelja meetodiga. (vt tabel 2.12) Tulemuste r ja R on paigas esimesel kolmel analüüsil. Süsinikdioksiidi sisaldus jääb 12-27% vahele. Tulbas TGA on märgistatud punasega korratavuse piiridest välja jäävad vastused. Üheksast proovist kolmel ei kattunud CO₂ tulemus võrreldes teiste analüüside vastustega.

2.3.5 Austraalia põlevkivi proovide analüüsi tulemused

Austraalia proovid on samuti valitud küllaltki suure erinevusega. Olenemata sellest, et tegu olid *seinast-seina* proovidega kulgesid analüüsid hästi. Proovid lahustuvus vees oli hea. Erinevused märgitud tabelis punasega.

Tabel 2.13 Austraalia põlevkivi analüüsi tulemused

MEETOD	GOST 7752, käsitsi			GOST 7752, titraator				TIC moodul				TGA	
	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	Δ, %
GOS-G1046	16,61	16,59	0,03	16,42	16,38	0,06	0,21	16,52	16,45	0,11	0,15	13,4	3,18
	16,57			16,37									
GOS-G1049	33,78	33,82	0,05	33,97	33,90	0,10	-0,09	34,56	34,52	0,06	-0,70	33,9	-0,05
	33,85			33,83				34,47					
GOS-G1055	22,06	22,05	0,01	22,03	22,06	0,04	-0,01	22,19	22,25	0,08	-0,20	21,1	0,94
	22,04			22,08				22,31					
GOS-G1059	20,26	20,25	0,01	20,25	20,25	0,00	0,00	20,04	20,06	0,03	0,19	19,5	0,77
	20,24			20,25				20,08					
GOS-G697	28,10	28,14	0,05	27,51	27,66	0,21	0,48	28,10	28,08	0,03	0,06	27,9	0,23
	28,17			27,80				28,06					
GOS-G702	19,35	19,34	0,01	18,86	18,87	0,01	0,47	19,41	19,40	0,02	-0,05	18,1	1,26
	19,33			18,88				19,38					

Tulemustes R jääb vahemiku, mis standardis lubatud. Olemuselt sarnanes Austraalia põlevkivi kukersiidile, värvuselt pruunikas, veega hästi segunev ning kõrge karbonaatide sisaldusega. Esimeses kolmes tulbas süsinikdioksiidi tulemused paigas nii delta kui standardhälve jäid korratavuse piiridesse (vt Tabel 2.8). TGA tulbas ainult kaks tulemust kattuvad teiste analüüsi tulemustega. (vt Tabel 2.13)

2.3.6 Maroko põlevkivi proovide analüüsi tulemused

Maroko põlevkivis on taas palju savimineraale. Analüüside tegemine võttis rohkem aega. Selle leiukoha põlevkivide eeltehtud tulemustes on näha, et süsiniku sisaldus oli väga suur kõigis seitsmes proovis. Süsiniku struktuur on lühike ja kerge, seetõttu on proovil halb nakkuvus ja lahustuvus. Mõned tabelis näidatud tulemused ei jää korratavuse piiridesse.

Tabel 2.14 Maroko põlevkivi analüüsi tulemused

MEETOD	GOST 7752, käsitsi			GOST 7752, titraator				TIC moodul				TGA	
	Reg.nr	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d	CO ₂ ^d , kesk	STDEV	Δ, %	CO ₂ ^d
ERR2-02	30,64	30,6	0,01	30,48	30,6	0,18	0,04	31,20	30,9	0,39	-0,28	32,4	-1,76
	30,65			30,73				30,65					
ERR2-04	29,32	29,3	0,04	29,20	29,2	0,04	0,12	29,23	29,4	0,23	-0,11	29,7	-0,36
	29,26			29,14				29,56					
AGH1-01	34,54	34,5	0,08	33,71	33,8	0,11	0,70	34,86	34,6	0,32	-0,15	36,2	-1,74
	34,43			33,87				34,41					
AGH1-07	36,13	36,2	0,16	36,45	36,3	0,18	-0,08	37,69	37,5	0,34	-1,21	40,1	-3,85
	36,36			36,20				37,21					
AGH1-10	28,20	28,3	0,13	29,09	29,1	0,01	-0,81	28,99	28,8	0,33	-0,47	29,8	-1,49
	28,38			29,10				28,53					
AGH2-01	35,83	35,9	0,03	36,80	36,7	0,11	-0,88	37,69	37,5	0,34	-1,60	37,6	-1,73
	35,87			36,65				37,21					

Kahel proovil on vaja teostada kordus analüüs, sest modifitseeritud titraatori meetodis leidub erinevusi, üldjuhul on teiste riikidega saadud tulemused titraatoriga sobinud. TIC mooduliga analüüsides valmistasid probleeme proovid nimetusega AGH1-07 ja AGH2-01. Ainult prooviga ERR2-04 oli kõigi nelja analüüsiga tulemus sama. (vt Tabel 2.14). Teised saadud TGA tulemused on Maroko proovidega jällegi veidi kõrgemad.

3. ARUTELU

Käesolevas töös analüüside teostamisel Põlevkivi Kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboris katsetati ühte standardit ning kahte meetodit süsinikdioksiidi määramiseks erinevate leiukohtade põlevkivides. Esimeses praktilises pooles kasutati standardit GOST 7752 käsimeetodit ja modifitseeritud titraatoriga meetodit. Tulemused on kajastatud peatükis 2.3 tabelitena, igal leiukohal oma kokkuvõttev tabel. Esimeses osas tabelis on välja toodud tulemused käsimeetodi kohta, mille uurimuse tulemusena selgub, et GOST 7752 käsimeetodiga saab analüüsida Jordaaniast, Austraaliast ja Hiinast pärit põlevkive. Serbia ja Maroko põlevkividega esines probleeme nii analüüside alguses näiteks neid vee ja happega segades, kui ka analüüside käigus, sest proovide vastused ei jäänud ettenähtud korratavuse piiridesse. Nende kahe riigi proovidega pidi läbi viima korduv analüüse. Serbia proovidega BD-2 31 ja BD-2 39 ei õnnestunud titraatoriga saada täpselt samasugust tulemust nagu käsimeetodiga (vt peatükk 2.3). Võime arvata, et automaatselt tiitrimisel peab tähelepanu pöörama just tiitrimisgraafikule, kus peaks täpse vastuse saamiseks lõpp-punkti lõpetama kas näiteks pisut varem või pisut hiljem. Lisaks Maroko leiukohast pärit proovidega läbi viidud titraatori analüüsi tulemused ei jäänud samuti korratavuse piiridesse. Maroko ja Serbia põlevkividega peaks läbi viima veel korduval analüüse ning seadistama titraatori lõpp-punkti teisti. Titraatoriga analüüsi käigus võib tulemustele suurt mõju avaldada temperatuuri kõikumine proovis ja kindlasti peaks jälgima täpsemalt elektroodi korrasolekut. Kas elektrood on täidetud soolalahusega ja kalibreeritud vastavalt juhistele.

Üldanorgaanilise süsiniku sisalduse määramise meetodis esines probleeme Hiina, Serbia ning Maroko põlevkivide analüüsimisega. Proovid olid väga homogeensed ning lõhustutsid vees ja ka kuumutamisel reaktoris väga halvasti. Mõne prooviga pidi analüüsi teostama kuni nelja paralleelsusega, et proovide korduvus sobiks. Hiina leiukohast pärit ühe prooviga nimetusega LOW ei õnnestunud korduvkatsetel korratavus piiridesse jääda (vt Tabel 2.9). Serbia riigi põlevkivid nimetusega BD-2 31 ja BD-2 39 (vt Tabel 2.10) ei jäänud korratavuse piiridesse. Need tulemused ei kattu eesmärgiga. Eesmärgiga, et TIC mooduli analüüsiga on võimalik saada samad süsinikdioksiidi tulemused kui käsimeetodiga. Võime arvata, et erinevust mõjutab näiteks proovi kuumutamise aeg ja/või proovi analüüsimisel kasutatav happe kontsentratsioon. TIC reaktoris kasutame 5% soolhappe lahust kuid analüüsimisel käsimeetodis 0,5 M lahust. Tulevikus peaks proovima sama kontsentratsiooniga hapet mõlemas analüüsis. Antud uurimustöö järel on võimalik GOST 7752 standardiga võrdselt teostada TIC mooduliga analüüsi ainult Eesti, Jordaania ja Austraalia leiukohast pärit proovides, sest nende vastused jäid kõik korratavuse piiridesse.

Termogravimeetrisel analüüsis alustasime süsinikdioksiidi määramist tavapäraselt programmil ehk 10°C/min, kus analüüs kokku kestab ~95minuti. Selle protsessi käigus selgus,

et täpset tulemust käsimeetodiga ei saavutatud ning otsustasime muuta programmi pisut kiiremaks. Võrdluseks on toodud tabel peatükis 2.2.3 kahes kiiruse erinevustest (vt Tabel 2.7) Lisasime kraade juurde ning jätkasime analüüsi meetodiga 20°C/min, kus analüüs kokku kestab ~75minuti. Eesti proovides neljast ühel ei õnnestunud saavutada kummalgi temperatuuril samasugust tulemust GOST 7752 standardi ega TIC mooduliga (vt Tabel 2.9). Jordaania riigi proovidest üheksast kolmel kiirendatud programmil ei jäänud vastused korratavuse piiridesse (vt Tabel 2.12). Hiina proovidest toimis kiirendatud programm kahel proovil nimetusega Chines Oil Shale ja UP proovides. Serbia leiukohast pärit põlevkivides ei jäänud ükski termogravimeetrilise analüüsiga vastus korratavuse piiridesse. Austraalia ja Maroko põlevkivides andid programm ainult kahel proovil sarnase vastuse teiste meetoditega (vt Tabel 2.13; Tabel 2.14) Enam jaolt kõik TGA tulemused olid reaalsest CO₂ tulemusest väiksemad.

Lõputöö lisas on toodud termogravimeetrilise analüüsi kokkuvõtavad graafikute joonised. Kõikide leiukohtade tulemused on koondatud eraldi graafikule. Esimene graafiku joon kus on märgistatud vahemik kahe punase kriipsuga näitab proovis niiskuse sisaldust, teine „piik“ näitab proovis orgaanilise osa sisaldust ning kolmas „piik“ näitab mineraalset osa, kus lõhustuvad karbonaadid.

Seega võib järeldada, et kuna algne standard GOST 7752 sobib ainult kukersiit põlevkivile siis lõputöö eesmärk, leida sobivus teiste leiukohtade põlevkividele, sai leitud käsimeetodi näol. Miks Serbia ja Maroko vastused ei jäänud korratavuse piiridesse vajaks täpsemat uurimist. Tuleviku mõttes peaks analüüse veel jätkama ja leidma põhjused miks termogravimeetrilise meetodi tulemused niivõrd erinevad teistest meetoditest. Kui lõputöö eesmärgiks oli leida GOST 7752 standardile vastavad erinevaid meetodeid CO₂ määramiseks tahketes kütustes siis järeldusena on titraatori meetodit võimalik kasutada Eesti, Hiina, Jordaania ja Austraalia põlevkividega. Serbia ja Maroko proovidega tuleks läbi viia täiendavat uurimustööd. TIC moodulit saab kasutada Eesti, Austraalia ja Jordaania proove analüüsides.

KOKKUVÕTE

Käesoleval lõputööl on püstitatud kaks eesmärki. Esmalt uurida GOST 7752 standardit ja erinevaid meetodeid CO₂ määramiseks tahketes kütustes. Teisalt võrrelda erinevate leiukohtade põlevkive, kas need on sobivad GOST 7752 standardiga analüüsimiseks.

Kõigepealt kirjeldati olemasolevat GOST 7752 standardit ning teisi kasutatavaid meetodeid Põlevkivi Kompetentsikeskuse laboris. Analüüside käigus leiti sobivad analüüsiprotsessid erinevate leiukohtade põlevkividele algse standardi asendamiseks. Lisaks esitati kõik tulemused tabelitena iga maardlaga eraldi ning vastavalt meetoditele. Diplomitöö tulemusena leiti, et uuritava standardiga on võimalik analüüsida teistest leiukohtadest pärit põlevkive ning lisaks on võimalik analüüsida Eesti, Jordaania ning Austraalia põlevkive modifitseeritud titraatoriga. Analüüsi käigus on näha, et TIC moodulit võib kasutada samuti Eesti, Jordaania ja Austraalia põlevkivides süsinikdioksiidi leidmiseks. Serbia, Maroko ja Hiina põlevkividega teostatud analüüsid titraatori ja TIC mooduli kasutamisega vajaks veel lisa uurimist, kuna kohati analüüside korratavus oli mõndadel proovidel paigast. Termogravimeetriline meetod ei andnud soovitud tulemusi ning vajaks tuleviku perspektiivis edasiarendust.

Lõputöö tulemusena on võimalik edaspidi kasutada kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboris süsinikdioksiidi määramiseks GOST 7752 standardit ka teiste leiukohtade põlevkivides ning alternatiiv meetodina modifitseeritud titraatorit ning üldanorgaanilise süsiniku määramise moodulit teatud põlevkivides. Need järeldused võimaldavad labori igapäeva tööd rohkem lihtsustada ning annavad kindlustunde uutele klientidele välismaalt, et saadud analüüsi tulemused on usaldusväärsed.

SUMMARY

This dissertation has two goals. First, study the GOST 7752 standard and various methods for the determination of CO₂ in solid fuels. On the other hand, oil shale with a comparatively different location, which is necessary for analysis according to the GOST 7752 standard.

First, the existing GOST 7752 standard and other vehicles using it are described in the laboratory of the Oil Shale Competence Center. In the course of the analyzes, suitable analysis processes were found to replace the original standard for oil shale from different deposits. In addition, all results were tabulated for each deposit separately and according to methods. With a modified titrator of Estonian, Jordanian and Australian oil shale, it is possible to analyze oil shale from other deposits and other possible analysis from other deposits. In the course of the analysis, it can be seen that the TIC module can also be used to emit carbon dioxide in Estonian, Jordanian and Australian oil shales. The titrators and TIC modules of the Serbian, Moroccan and Chinese oil shale analyzes need further investigation, as in some cases the analyzes were corrected in some samples. The thermogravimetric method did not give the desired results and further development is needed.

For the purpose of the diploma thesis, it is possible to use the GOST 7752 standard for the determination of carbon dioxide in fuels in oil shale of other deposits as well as in modified titrators of alternative methods and in general inorganic carbon determination modules. These findings will further simplify the day-to-day work of the laboratory and provide reassurance to new clients abroad to make the results of the analysis reliable.

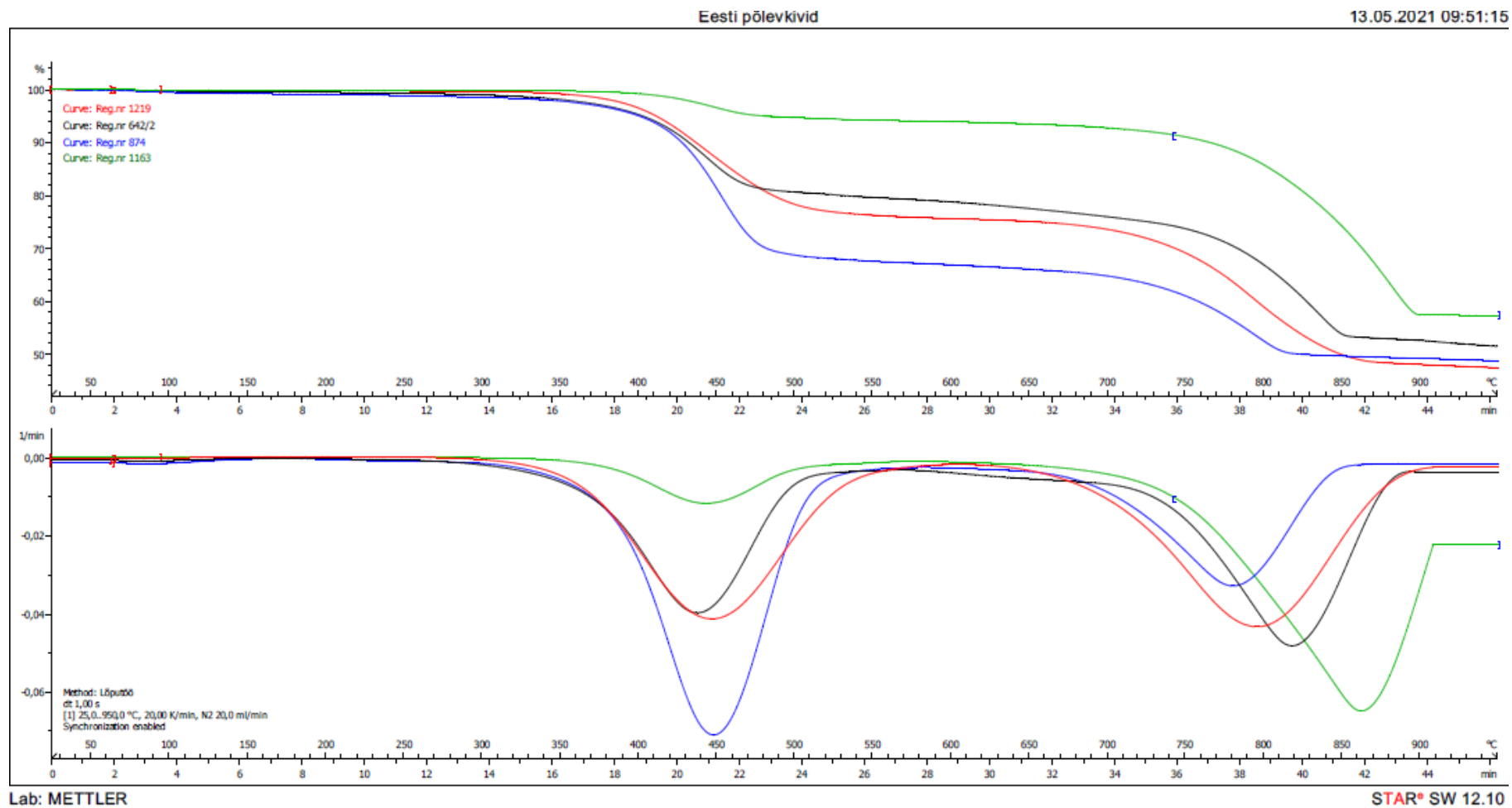
KASUTATUD KIRJANDUS

1. Eesti põlevkivi maardlad [online] https://www.envir.ee/sites/default/files/arengukava_eelnou.pdf (20.01.2021). (veebiartikkel)
2. Eesti põlevkivi varud [online] <https://eestigeoloog.ee/kategooriad/arvamus/polevkivi-vaartus-100-miljardit-eurot> (25.04.2021) (veebilehekülg)
3. Eesti põlevkivi energeetilise kasutamise parimavõimalikutehnikauuring [online] https://www.envir.ee/sites/default/files/pvt_lopparuanne_02.01.2017.pdf (04.04.2021). (uurimustöö)
4. Hiina (Fushun ja Maoming) Joonis 1.2 http://vana.kirj.ee/public/oilshale_pdf/2017/issue_1/Oil_Shale-2017-1-15-41.pdf (22.02.2021). (veebiartikkel)
5. Serbia põlevkivi [online] https://kirj.ee/public/oilshale_pdf/2009/issue_4/oil-2009-4-451-462.pdf (15.04.2021). (veebilehekülg)
6. Jordaania põlevkivi tutvustus [online] https://www.kirj.ee/public/oilshale/10_bsieso_2003_3s.pdf (12.04.2021). (veebilehekülg)
7. Austraalia põlevkivi tutvustus [online] <https://geology.com/usgs/oil-shale/australia-oil-shale.shtml> (12.04.2021). (veebilehekülg)
8. Austraalia põlevkivi tutvustus [online] <https://www.ga.gov.au/scientific-topics/energy/resources/petroleum-resources/oil-shale> (15.04.2021) (veebiartikkel)
9. Maroko põlevkivi tutvustus [online] <https://et.limehousetownhall.org.uk/183-morocco-oil-shale-deposits.html> (26.04.2021). (veebilehekülg)
10. Oil Shale background [online] <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/oil-shale/> (20.01.2021). (veebiartikkel)
11. Formation and composition of oil shale [online] <https://www.britannica.com/science/oil-shale> (21.01.2021). (veebiartikkel)
12. Life Cycle Analysis of the Estonian Oil Shale Industry [online] http://media.voog.com/0000/0037/1265/files/082_life_cycle_analysis_of_oil_shale_industry_of_estonia_03_12_05_ff-1.pdf (04.03.2021). (veebiartikkel)
13. Basics of total organic carbon analyses [online] <https://instrumentationtools.com/basics-of-total-organic-carbon-toc-analyzers/> (05.03.2021). (veebiartikkel)
14. Total organic carbon [online] <https://www.elgalabwater.com/blog/total-organic-carbon-toc> (05.03.2021). (veebilehekülg)
15. Eesti põlevkivi töötlemine ; Mäeinseneride õppematerjal <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:Ok0Gbm3jeOMJ:https://digikog>

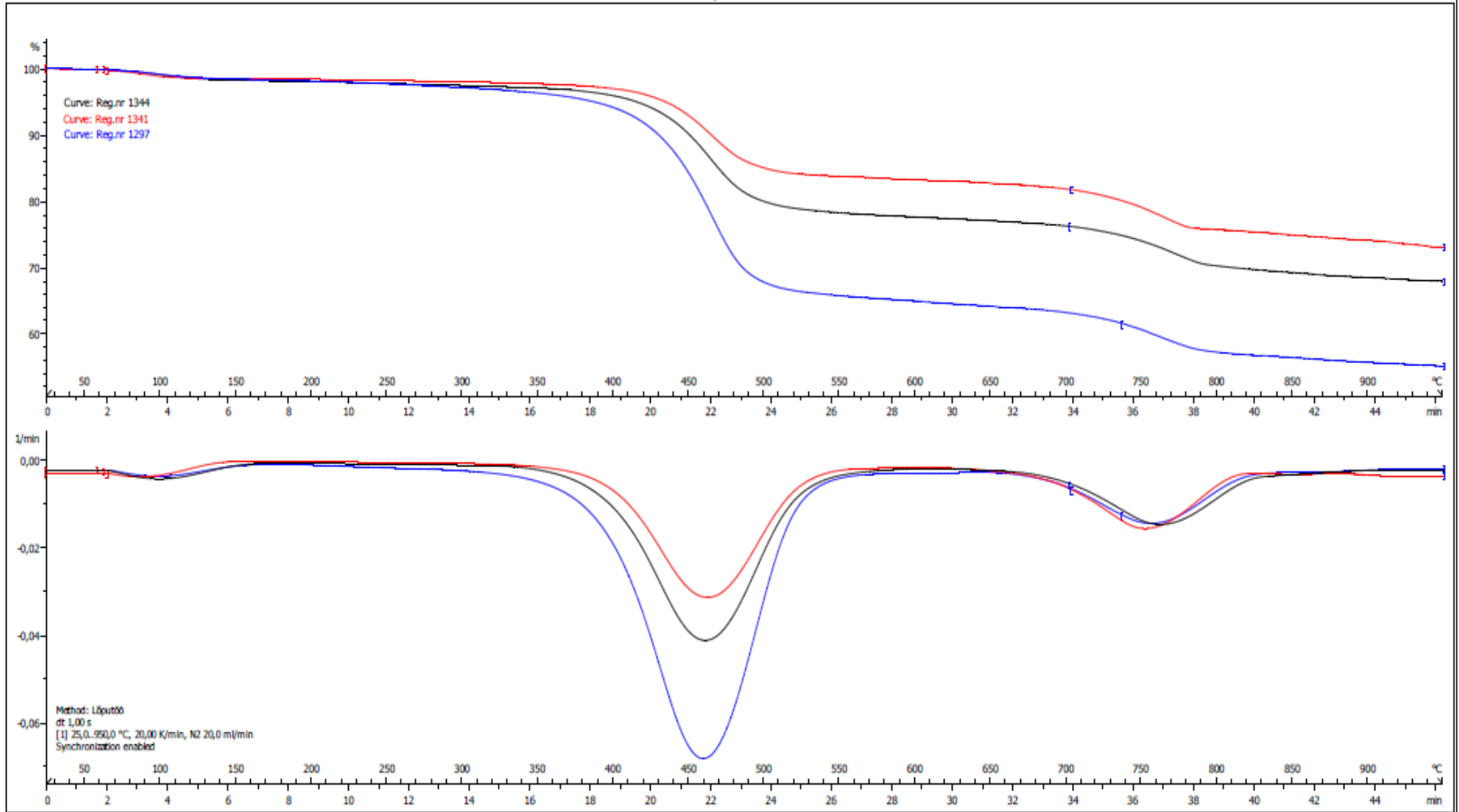
- u.taltech.ee/et/Download/88a2bc60-f1a3-4e7b-bfcd-c9b2d2f1110f+&cd=5&hl=et&ct=clnk&gl=ee (08.03.2021). (uurimustöö)
16. Põlevkivi keemiline koostis [online] https://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/27643/plevkivi_keemiline_koostis.html (22.01.2021). (veebilehekülg)
 17. Kukersiidi mineraloogiline koostis Рудина М.Г., Серебрянникова Н.Д., Справочник сланцепереработчика, Издательство «Химия», Ленинград, 1988, стр. 23 – 24 (22.02.2021). (raamat)
 18. Hiina Fushun ja Maoming mineraloogiline koostis Jialin Qian, Liang Yin, Oil Shale – Petroleum Alternative, China Petrochemical Press, China, 2010, pp. 15, 49 – 53, 98 – 101 (22.02.2021). (raamat)
 19. Jordaania (El Lajjoun) mineraloogiline koostis [online] <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/15567030701468175> (22.02.2021). (veebiartikkel)
 20. Maroko (Tarfaya) mineraloogiline koostis [online] http://www.nra.gov.jo/images/stories/pdf_files/Updated_Report_2006.pdf (23.02.2021). (veebilehekülg)
 21. Austraalia (Duaringa) mineraloogiline koostis [online] <https://ro.uow.edu.au/cgi/viewcontent.cgi?article=2110&context=theses> (24.02.2021). (uurimustöö)
 22. MINERAL COMPOSITION OF ESTONIAN OIL SHALE [online] <https://www.kirj.ee/public/oilshale/oil-2007-3-2.pdf> (16.02.2021). (veebiartikkel)
 23. Kaoliniit [online] <https://kivid.info/568> (17.03.2021) (veebilehekülg)
 24. Kivimite koostis [online] <http://0209test.weebly.com/maakoore-koostis.html> (27.03.2021). (veebilehekülg)
 25. Põlevkiviõli tootmisel tekkiva CO₂ heitkoguse määramise meetodika uuring [online] https://www.envir.ee/sites/default/files/polevkivioli_tootmisel_tekkiva_co2_heitkoguse_m_aaramise_meetodika_uuring.pdf (28.03.2021). (veebiuuring)
 26. Kasvuhoonegaaside teke Eestis [online] <https://www.envir.ee/et/eesmargid-tegevused/kliima/rahvusvaheline-aruandlus/kui-palju-eestis-kasvuhoonegaase-tekib> (05.04.2021). (veebiartikkel)
 27. Combustible shales. Method for the accelerated determination of carbon dioxide content of the carbonates. GOST 7752, lk 3-6 (06.04.2021). (standard)
 28. Operating instructions vario MACRO cube – Variants, lk 198-230 (08.04.2021). (kasutusjuhend)

29. Termogravimeetiline analüüs [online] https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf (10.04.2021). (kasutusjuhend)
30. PKK koosatud seadme kasutamishüüsed TGA STAR SYSTEM kohta METTLER TOLEDO, lk 1-6 (07.04.2021). (kasutusjuhend)
31. Titraatori kasutusjuhend
32. TIC mooduliga analüüs [online] <https://www.eltra.com/applications-elemental-analysis/knowledge-base/carbon-analysis/> (10.04.2021) (veebilehekülg)

Lisa TGA graafikud



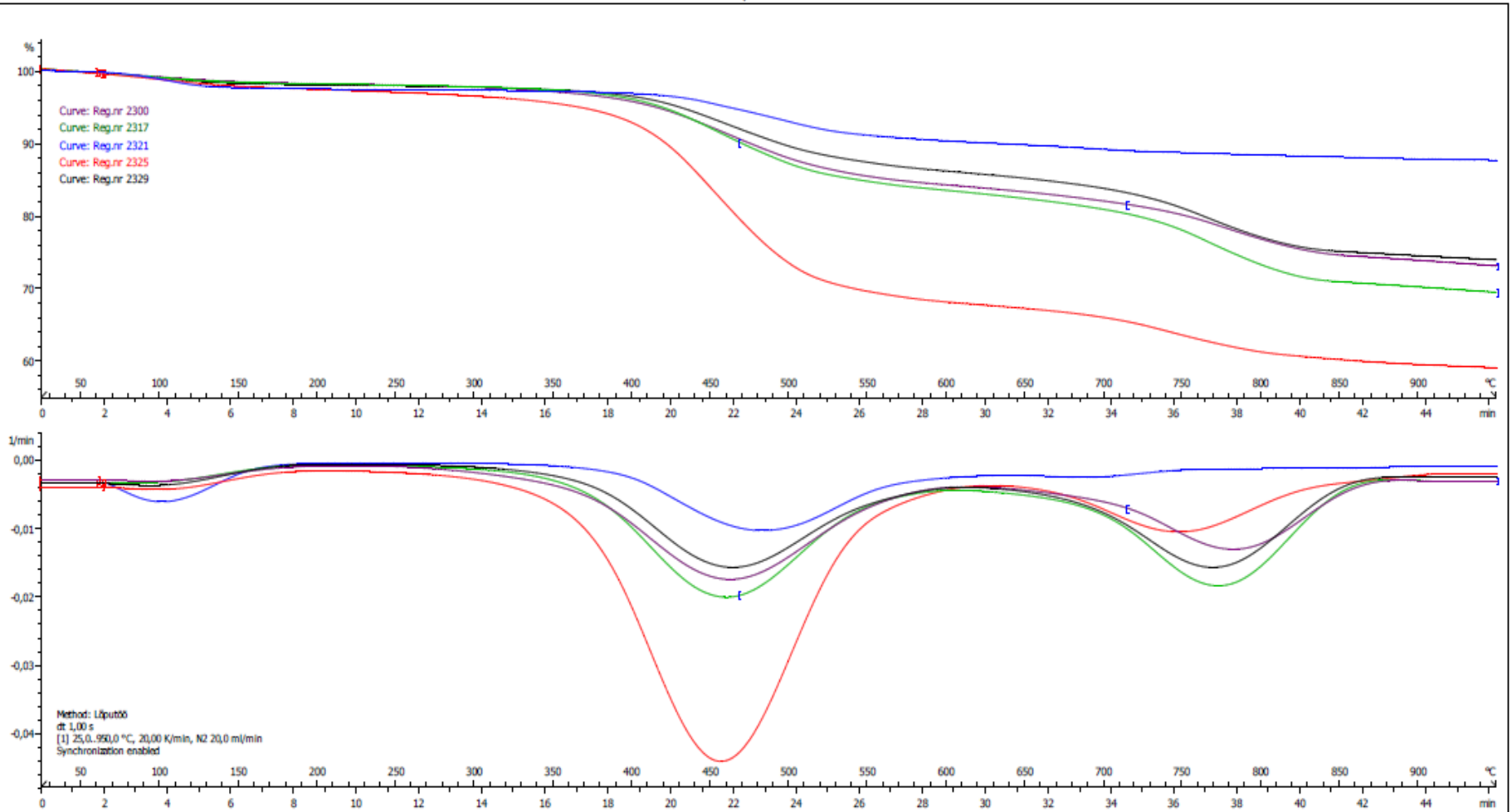
Joonis.1 Eesti põlevkivi termogravimeetriline graafik



Lab: METTLER

STAR® SW 12.10

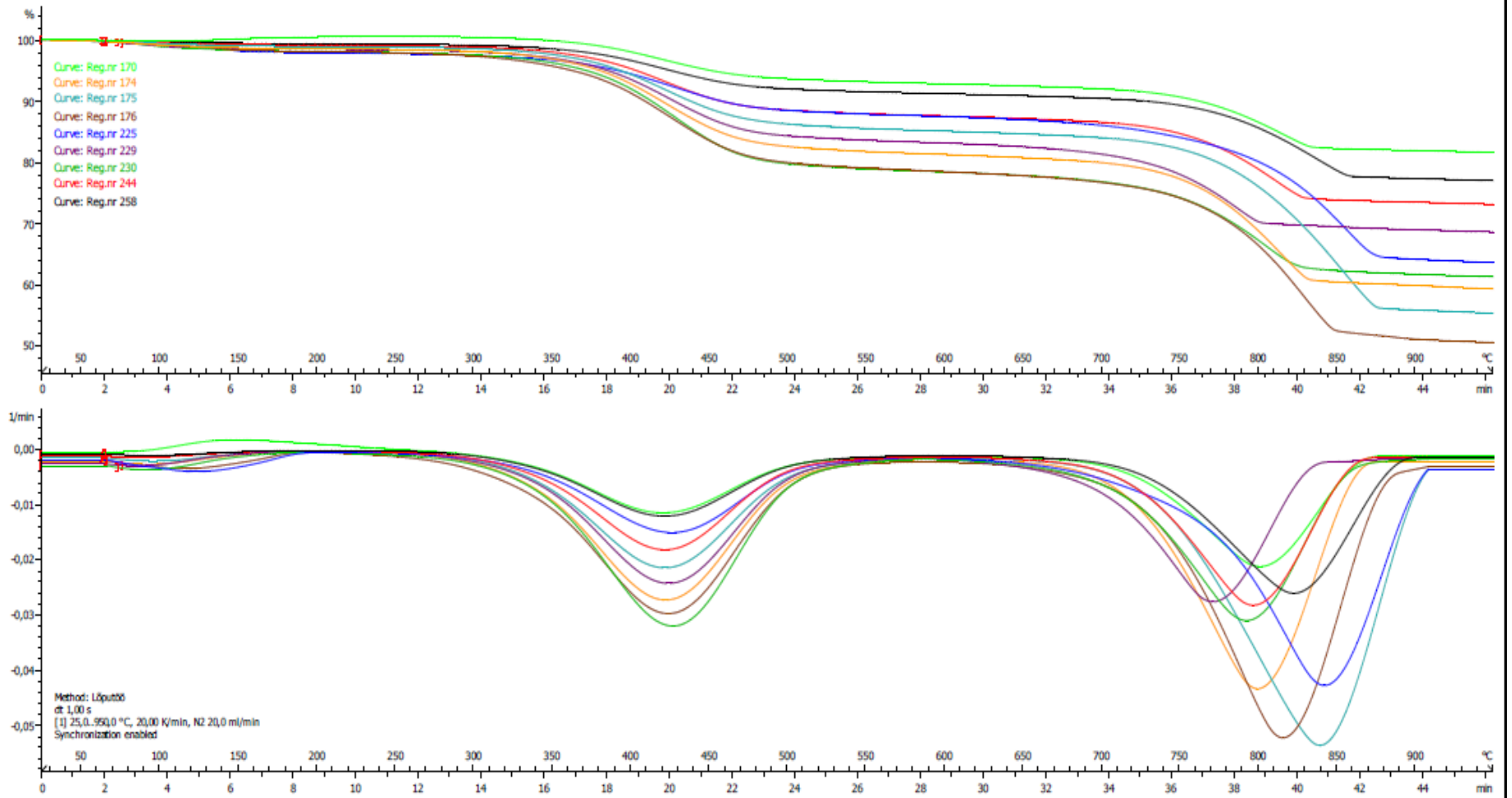
Joonis.2 Hiina põlevkivi termogravimeetriline graafik



Lab: METTLER

STAR® SW 12.10

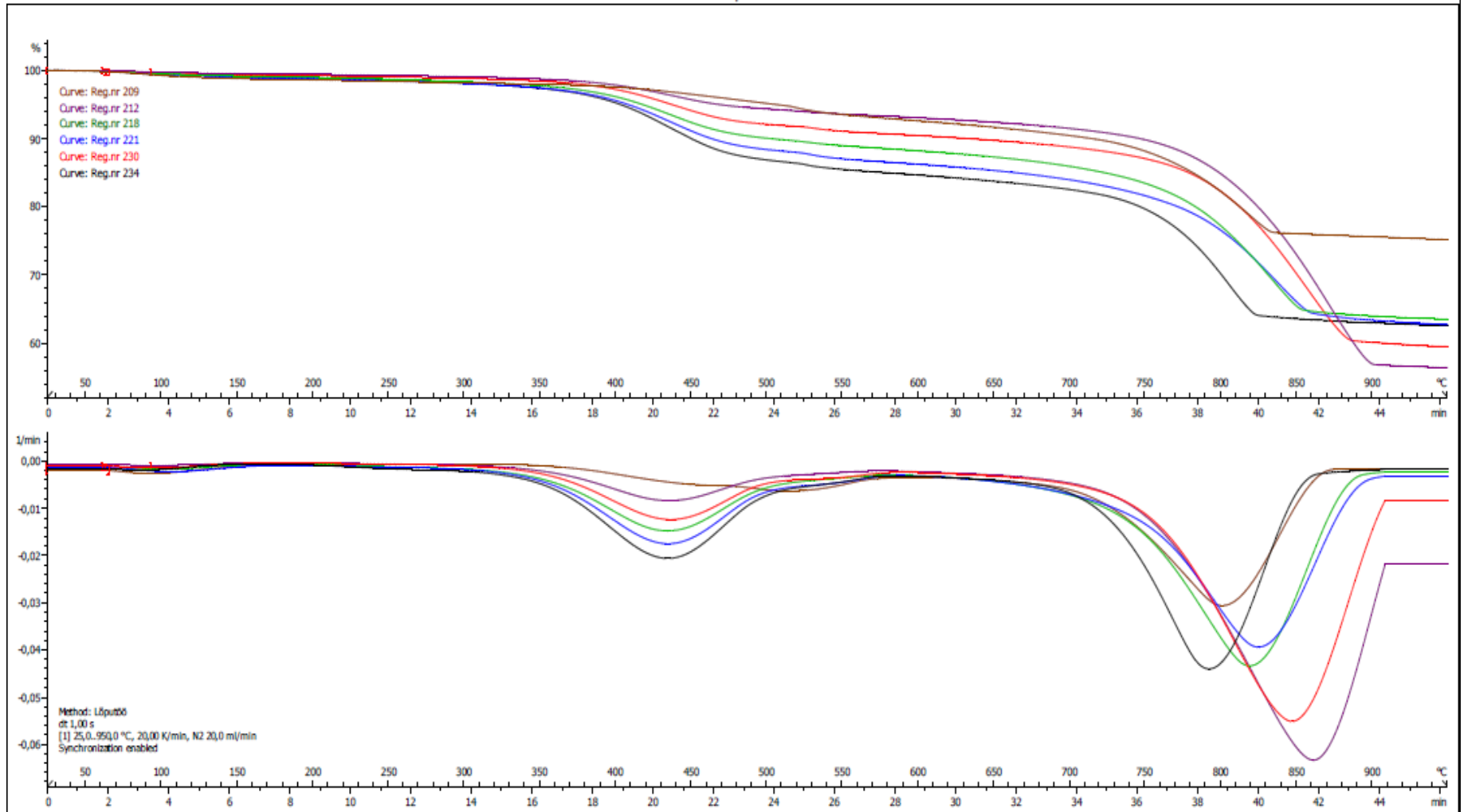
Joonis.3 Serbia põlevkivi termogravimeetriline graafik



Lab: METTLER

STAR® SW 12.10

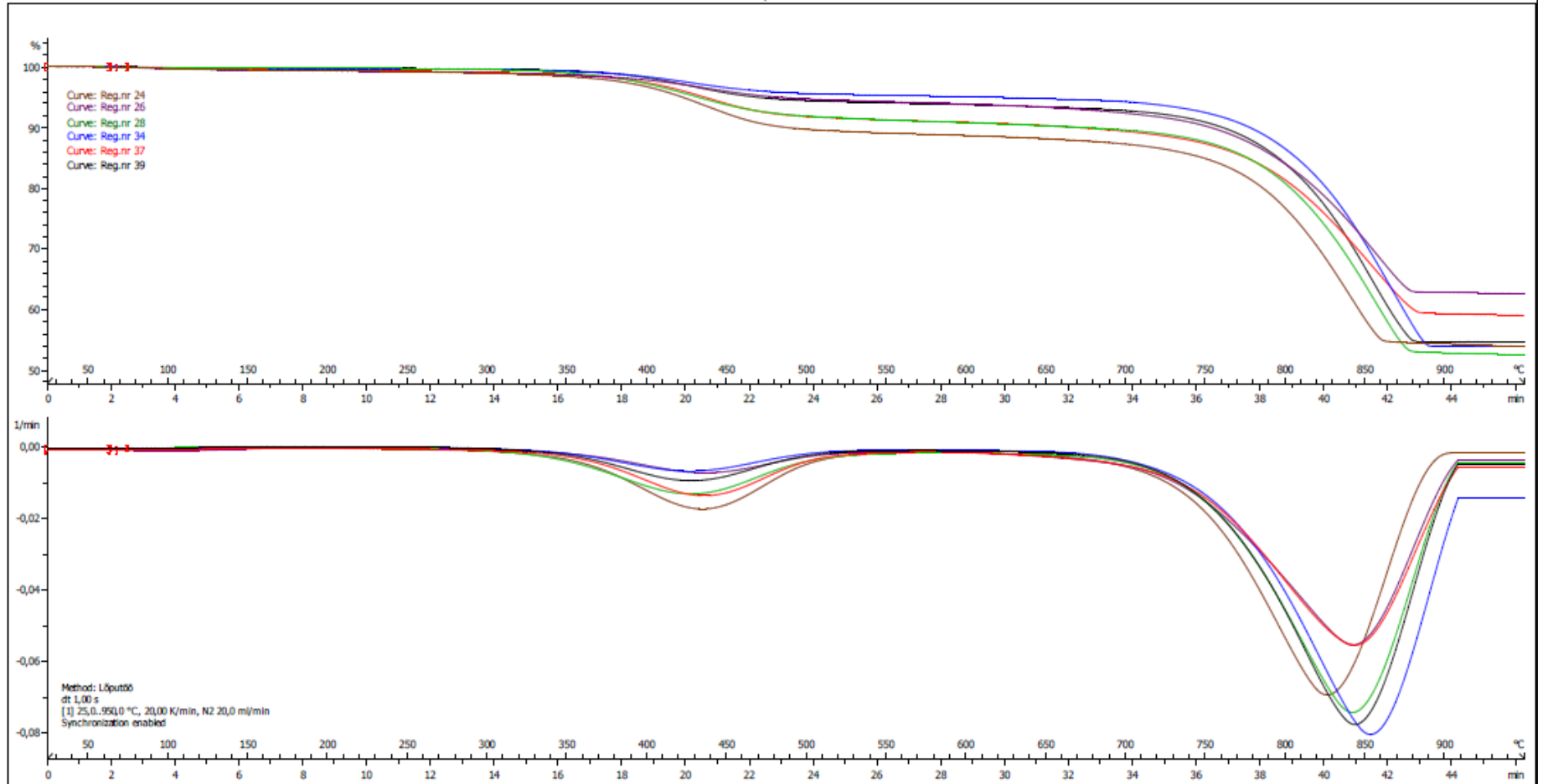
Joonis.4 Jordaania põlevkivi termogravimeetriline graafik



Lab: METTLER

STAR® SW 12.10

Joonis.5 Austraalia põlevkivi termogravimeetriline graafik



Lab: METTLER

STAR® SW 12.10

Joonis.6 Maroko põlevkivi termogravimeetriline graafik