

A painting depicting an industrial scene. In the foreground, a tall, dark, cylindrical smokestack stands on the left. To its right is a large, multi-story building with a blue roof and yellowish walls. The building has several windows and a small arched entrance at the bottom. In the foreground, a person in a yellow shirt and red cap is walking towards the left, leading a dark horse. Behind the horse, there are two wooden carts or sleds. The sky is filled with soft, white clouds. The overall style is impressionistic with visible brushstrokes.

Ernst Jürs
Enno Reinsalu

EESTI PÕLEVKIVI TÖÖTLEMINE

2015



Ernst Jürs

Enno Reinsalu – toimetaja

EESTI PÕLEVKIVI TÖÖTLEMINE

Mäeinseneride õppematerjal

Täiendatud ja parandatud 2019

Kiviõli – Tallinn

Kaaned - Hugo Lepik. Õlitööstus, õlimaal VKG kogust

Raamat oli seotud Tallinna tehnikaülikooli projektidega:

AR 12007, Põlevkivi kadudeta ja keskkonnasäästlik kaevandamine (riiklik programm Energiatehnoloogia T&A toetamine) mi.ttu.ee/etp

MIN-NOVATION: Mining and Mineral Processing Waste Management Innovation Network (Baltic Sea Region programme 2007...2013) mi.ttu.ee/min-novation

B36 - Kivimi raimamine ja rikastamise valikmeetoditega mi.ttu.ee/rikastamine

Retsenseeris Aili Kogerman

Toimetas ja kujundas Enno Reinsalu

Viitamise ja tsiteerimise eeskuju:

Jürs, E., Reinsalu, E., 2015, Eesti põlevkivi töötlemine

Autoriõigus - Ernst Jürs, Enno Reinsalu, Tallinna tehnikaülikool

ISBN 978-9949-430-83-3 (trükis)

ISBN 978-9949-430-84-0 (pdf)

DOI: 10.13140/2.1.3041.3600

TOIMETAJA SAATESÕNA

Eesti põlevkivitehnoloogia spetsialistidel kujunes „põlevkivisajandil“ oma tehnoloogiline paradigma, mille säilitamine ja edastamine on unarusse jäänud. Termilisest töötlemisest on avaldatud üksikasjalikke venekeelseid artikleid ja kirjutatud nii mõnigi raamat, ent väheste eelteadmistega lugejale jäid need võõraks. Viimase aja üllitised põlevkivide töötlemisel alalt on ingliskeelsed, ilmunud kas akadeemilises ajakirjas *Oil Shale* või erialakonverentside toimetistes. Nende ühisjooneks on tootmissaladusi varjutav üldsõnalisus ja saavusi reklaamiv alatoon. Nii on kujunenud olukord, kus põlevkiviinseneride õpetamiseks puudub materjal, mis oleks vastuvõetav mitte ainult õppuritele, vaid sobiks ka uue põlvkonna õppejõududele.

Siin osutus päästerõngaks suure kogemuse ja erialase eruditsiooniga keemiainseneri Ernst Jürsi käsikiri, mis avaldamisvõimaluste otsinguil 2014. alguses minu kätte jõudis. Enne seda oli autor tutvustanud oma 2008. valminud lugu pealkirjaga "Põlevkivi kasutamine rohelisemaks" kõigile põlevkiviettevõtetele. Mis takistas tööstureid toimetajat ja avaldamisvõimalusi leidmast, kas käsikirja pealkiri või autori üksikasjalikkus, pole teada.

Insener Jürsi pühendatus põlevkivi termilise töötlemise keeruka, poeetiliselt öelduna – salakavala protsessi üksikasjade seletamisele ja lahenduste näitamisele oli imponeriv. Otsustasime sellest teha õppematerjali.

Et lugeja, kellel tekib soov või vajadus süüvida põlevkivi kui toorme omaduste üksikasjadesse ja sellest kivimist rohkem teaks, kirjutasin raamatusse I osa põlevkivi lasumisest, kaevandamisest, ajaloost ja rikastamisest.

Insener Jürsi kirjutatud II osa lugemisel tuleks erilist tähelepanu pöörata just neile asjaoludele, mis põhjustavad selle tööstusharu keskkonnakoormuse. Autor on neid läbivalt rõhutanud ja näidanud, mida teha, et keskkonnamõju vähendada. Ka toimetaja rõhutab – pidage neid aspekte hoolega silmas, sest parimal moel suudame keskkonda kaitsta meie, tehnoloogid, mitte keskkonnakaitsjad.

Olen säilitanud mitte ainult autori stiili, vaid ka tema rikkaliku kogemuse najal kujunenud seisukohad. Minimaalsel määral olen lisanud viiteid uuematele allikatele, mis käsikirja valmimise ajaks (2008) või muudel põhjustel ei olnud autorile kättesaadavad. Samuti olen otsinud ja lisanud illustratiivset materjali – jooniseid ning fotosid, mis kõik käsikirjas puudusid.

Käesolevas, 2019. väljaandes on parandatud esile tulnud trükivead, seejuures ka põlevkivi loodusliku niiskuse valem lk 13.

Enno Reinsalu, mäeinsener

SISU

I OSA. KAEVANDAMINE. Enno Reinsalu.....	6
1. Kukersiitpõlevkivi.....	6
1.1. Maardlad, leiukohad, lasund	6
1.2. Tööstuse kujunemine.....	8
1.2.1. Kaevandamine.....	8
1.2.2. Õlitööstus	9
1.2.3. Elektri tootmine.....	12
1.2.4. Ehitusmaterjalide tootmine	13
1.3. Põlevkivi koostis ja kvaliteet.....	13
1.4. Kaubapõlevkivi teke	15
1.4.1. Kaevis.....	17
1.4.2. Kaeviselised omadused	18
1.4.3. Kaeviselise jaotamine ehk klassifitseerimine	19
1.4.4. Käsitseerimine	19
1.4.5. Mehaaniline kuivrikastamine	19
1.4.6. Gravitatsiooniline rikastamine	20
II OSA. TERMILINE TÖÖTLEMINE. Ernst Jürs	23
2. Toodetud põlevkivi liigid ja tükisus.....	23
2.1. Põlevkivi niiskus	23
2.2. Põlevkivi olulised füüsikalised omadused	24
2.3. Põlevkivi orgaaniline osa - kerogeen	25
2.4. Kerogeeni keemiline ehitus	27
2.5. Mõningad kerogeeni füüsikalised näitajad	27
3. Põlevkivi mineraalosa	28
3.1. Mineraalosa koostis	28
3.2. Põlevkivituhk.....	29
4. Kukersiitpõlevkivi ja kerogeeni käitumine temperatuuri tõstmisel.....	31
4.1. Muutuste üldpilt.....	31
4.2. Termobituumeni saagis, koostis ja omadused	32
4.3. Lühidalt sidemeenergiatest (pürolüüsi energeetilistest alustest)	37
5. Lühiekskursioon orgaanilisse keemiasse	40
5.1. Atsüklilised ehk alifaatsed ühendid.....	40
5.1.1. Küllastatud süsivesinikud ehk alkaanid ehk parafiinid (C_nH_{2n+2}).....	40
5.1.2. Küllastumata süsivesinikud ehk alkeenid ehk olefiinid (C_nH_{2n}).....	41
5.1.3. Teised atsüklilised süsivesinikud	42

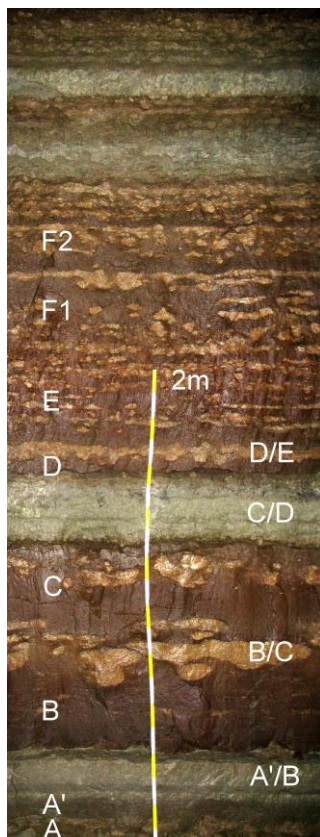
5.1.4.	Atsüklilised ehk alifaatsed hapnikühendid	43
5.2.	Tsüklilised ühendid.....	45
5.2.1.	Tsükloalkaanid ehk tsüklaanid	45
5.2.2.	Tsükloalkeenid	46
5.2.3.	Aromaatsed hüdroksühendid	47
5.2.4.	Heterotsüklilised ühendid	49
6.	Põlevkivi termilise töötlemise arenemine.....	50
6.1.	Lühidalt mujalt maailmast	50
6.2.	Uttegeneraator (G)	50
6.3.	Tunnelahi (TA).....	55
6.4.	Davidsoni pöörlev retort (PR)	56
6.5.	Tahke soojuskandjaga utteseade (TSK).....	57
6.6.	Kamberahjud (KA)	59
6.7.	Ülevaade poolkoksistamise agregaatide tööst	61
6.7.1.	Kirjanduse andmed	61
6.7.2.	Autori kogemus ja tehnoloogiline analüüs.....	63
6.7.3.	Protsesside erikulud ja kasutegurid	64
6.8.	Poolkoksistamise utteproduktid	65
6.8.1.	Toorõli	65
6.8.2.	Toorõlide fraktsioonid	67
6.9.	Utteagregaatide gaasid	71
6.10.	Utmisagregaatide uttevesi	72
6.11.	Utteprotsesside jääkproduktid.....	73
6.11.1.	Fuussid	73
6.11.2.	Poolkoks.....	74
6.12.	Utmisagregaatide võrdlus	74
6.12.1.	Utteagregaatide peamised näitajad.....	75
6.12.2.	Poolkoksistamise agregaatide ja protsesside võrdlus.....	77
6.12.3.	Kokkuvõttev hinnang agregaatidele ja protsessidele	81
6.13.	Peamised eesmärgid põlevkivi termilisel töötlemisel.....	83
6.14.	Generaatorprotsessi parendamise võimalused	83
6.15.	TSK protsessi parendamise võimalused.....	84
6.16.	Uue konstruktsiooniga agregaadiloomise vajadus.....	86
7.	Autori lõppsõna	86
8.	Allikmaterjal.....	87

I OSA. KAEVANDAMINE. Enno Reinsalu¹

1. Kukersiitpõlevkivi

1.1. Maardlad, leiukohad, lasund

Kukersiit on ülemordoviitsiumi kõige alumise, Kukruse lademe settekivim. See põlevkivi lasub Põhja-Eesti maapõues kuni meetripaksuste kihtidena, mida erinevad uurijad on kokku lugenud 30...50. Nimetus tuleb Kukruse mõisast, mille maadel seda kõigepealt uuriti ja kaevandati. Sama mõisa järgi sai nime ka põlevkivikihte kandev Kukruse lade. Põlevkivi kihid moodustavad Balti levila, kuhu kuuluvad Eesti ja Leningradi (ka Gdovi, Oudova) maardla ning Tapa, Veimarni ja Tšudovo-Babino leiukohad.



Kaevandamisväärses loetakse Kukruse lademe kõige alumisi kihte. Eestis tähistatakse neid suurtähtedega A...F (Pilt 1). Need kihid lasuvad lähestikku, olles eraldatud suhteliselt õhukeste lubjakivi kihtidega, mida omakorda tähistatakse naaberkihtide tähekoombinatsioonidega E/F...A/B või nimega: E/D (= roosa paas), C/D (= valge paas), A/B (= sinine paas).

Mõned põlevkivikihid jaotatakse alakihideks. Nii tähistatakse F-kihi alumist osa indeksiga F1 või Fa (F-alumine) ja ülemist osa F2 või F_ü (F-ülemine). A-kihi ülemise osa (maardla kesk- ja lääneosas, kus ta eristub) indeks on A'.

A...F kihtide pakki, mille paksusmaksimumid on Kirde-Eestis, nimetatakse tootsaks kihindiks. Tootus kihind moodustab Eesti põlevkivimaardla. Kihindi põhjapoolne osa on jääaegadel ära murtud ja uhutud, mistõttu enamiku kihtide suurimat paksust kohtamegi kihindi avamusjoonel. See lubab arvata, et suur osa kukersiidist on jääaegadel kaduma läinud.

Pilt 1. Tootus kihind ja põlevkivi kihid selle kohal Estonia kaevanduses

Tootus kihind ja G- ning H-kihid selle peal on kõige tüsedamad Jõhvi kõrgustikul. Seal, kus põlevkivi kiht on kõige paksem, on kukersiidis ka kõige rohkem kerogeeni. Tootsast kihindist kõrgemal lasuvate G...P-kihtide tüsedam osa on juba Pandivere pool. Ülemised kihid on õhukesed, üksteisest eraldatud paksude lubjakihtidega. P-kihist kõrgemal on mõned kihid tähistatud Rooma numbritega I...VII ja nad moodustavad Järva- ning Lääne-Virumaal lasuva Tapa põlevkivileiupaiga. Nüüdisajal ega prognoositavas tulevikus ei ole Tapa leiupaiga põlevkivi kaevandamisväärt.

¹ Enno Reinsalu õpikust Eesti mäendus, 2011

Kukersiit, nagu teisedki põlevkivid, koosneb orgaanilisest ainest ehk kerogeenist, karbonaatsest ainest ehk lubimineraalidest ja terrigeensest materjalist ehk savimineraalidest, milleks on kvarts, hüdrovilgud ja päevakivid.

Kukersiidis võib kerogeeni olla kuni 60%. Sellist kohtab üksikleidudena parimates, A-, B- ja E-kihis. Kõige vähem on kerogeeni A'- ja F_ü-kihtides. Ka vahekihtide mineraalkoostis on erinev. Vahekihid A/B ja C/D koosnevad savikast lubjakivist ning B/C ja D/E kerogeenest lubjakivist. Kerogeenne on ka vahekihtide E/F ja A/A' lubjakivi.

Põlevkivikihid ei koosne ainult kukersiidist – kihtides peitub erineval määral suletisi, mille materjal on kerogeenne lubjakivi.

Põlevkivi varu arvestust peetakse kihtide kaupa, kuid tootsas kihindis on puhtast kukersiidist ainult A- ja D-kihid. Teistes kihtides leidub suletisi, milles kerogeeni on keskmiselt 8%. Põlevkivikihtide kütvus¹ sõltubki suurel määral suletiste rohkusest – mida enam neid on, seda madalam on kihi energiasisaldus ja õli saagis.

Tootsa kihindi komponentide: kukersiidi, kihtides leiduvate suletiste ja kihtide vahel lasuva lubjakivi keskmised kvaliteeditunnused on järgnevas tabelis (Tabel 1).

Tabel 1 Põlevkivikihtide keskmised kvaliteeditunnused Eesti maardlas tootsal alal

Materjal	Kiht	Kütvus Q, MJ/kg	Kerogeeni sisaldus K, %	Mahumass d, t/m ³
Kukersiit ehk "puhas põlevkivi"	F _ü (F2)	6,67	18,9	1,72
	F _a (F1)	11,46	32,6	1,51
	E	17,51	49,7	1,28
	D	9,44	26,8	1,59
	C	14,17	40,2	1,38
	B	19,17	54,5	1,22
	A'	7,47	21,2	1,42
	A	15,12	42,9	1,37
Suletis kihtides	F, E, C, B	2,92	8,3	2,10
Kerogeenne lubjakivi	E/F, D/E, B/C, A/A'			
Savikas lubjakivi	C/D	0,63	1,8	2,45
	A/B	1,25	3,6	2,25

Kivimite: kukersiidi ja lubjakivi kütvus, kerogeenisisaldus ning mahumass ja tihedus muutuvad maardla piires vähe, kuid kihtide ja kihindi kvaliteeditunnused varieeruvad oluliselt. Maardla kaugemates osades: Narva karjääris, Peipsi lähistel ja Kiviõli ning Ubja kaevandusväljal on kihtide ja kihindi kütvus märgatavalt väiksem kui parimal alal – Kohtla-Kukruse-Jõhvi kolmnurgas. Põlevkivikihtide kvaliteedi langus äärealadel on tingitud kukersiidi vähesusest ja suurematest suletistest. Tootsa kihindi kvaliteet on maardla äärealadel madalam seetõttu, et heade B- ja E-kihi paksus on seal väiksem ning lubjakivi vahekihid paksemad.

¹ Kütvus on liitsõna 'kütteväärtus' mugavam vorm, sarnaselt mõistega toitvus = toiteväärtus.

1.2. Tööstuse kujunemine

1.2.1. Kaevandamine

Kaevandamine algas 1916. a. Sellest ajast saadik on olnud üle 20 kaevanduse (Tabel 2). 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.

Tabel 2 Eesti põlevkivikaevandused 1919...2014

Nimed	Võõrvõimude nimetus	Alustas	Lõpetas	Tootnud, mln t	Märkus
Kohtla (Järve, Pavandu)		1916	1927	0,07	
Kukruse	Werk III	1921	1967	24,5	
Kiviõli, esialgu Sala	Werk I	1922	1987	46,5	
Vanamõisa		1923	1931	0,03	
Käva, hiljem Käva 2	Werk III	1924	1972	36,5	
Küttejõu	Werk II	1925	1950	3,7	Liideti Kiviõli kaevandusega
Ubja		1926	1959	1,5	Taasavati 2005
Viivikonna	Werk IV	1936	1987	65,3	Liideti Sirgala karjääriga
Kohtla (Nõmme)	Werk V	1937	1999	46,1	
Ahtme	Kaevandus nr 10	1948	2001	77,0	
Sompa	Kaevandus nr 6	1948	1999	50,3	
Teine (Jõhvi)	Kaevandus nr 2	1949	1973	24,2	
Tammiku	Kaevandus nr 8	1951	1999	59,9	
Neljas	Kaevandus nr 4	1953	1975	23,5	
Sirgala	Karjäär nr 1	1962	2000	152,1	Liideti Narvaga
Viru	Kaevandus nr 7	1964	2013	70	
Narva	Karjäär nr 2	1970		120	
Estonia	Kaevandus nr 9	1972		170	
Aidu (Oktoobri)	Karjäär nr 3	1974	2012	80	
Põhja-Kiviõli		2003		6	
Ubja		2005		1	
Ojamaa		2013		4	
Kokku		1916...2014		≈165	±5 mln t

1.2.2. Õlitööstus

Enne II maailmasõda oli põlevkivi peamine tarbija õlitööstus ja selle haruna põlevkivi-keemiatööstus. Edukalt tegutses neli ettevõtet, mis töötlesid 60% kaevandatud põlevkivist. Õli kujunes oluliseks väljaveokaubaks, andes kuni 8% Eesti eksporditulust ¹.

Riigiettevõtte Eesti Esimene Põlevkivitööstus (alates 1936. Eesti Põlevkivi AS) alustas tööstuslikke katseid 1921. Tehase ehitamine algas 1922. Esimene õlivabrik, projekteeritud võimsusega 10 tuhat t õli aastas valmis 1924. (Tabel 3). 1922. alustas tööd Saksa investoritele kuuluv kaevandus ja õlitööstus Kiviõlis.

Aastail 1923...31 üritasid välismaised töösturid ilma erilise eduta kaevandada ning töödelda maardla lääneosas, Rakvere ja Kunda vahel lasuvat I põlevkivi. Kolmekümnendate aastate majanduskriisi vaibudes rajasid maardla keskosas oma ettevõtted Rootsi ning Inglise töösturid. Rootslased – 1936. õlitööstuse Sillamäel ja karjääri Viivikonnas ning inglased – 1937. õlitehase ja karjääri ja kaevanduse Kohtlas.

Riik toetas õlitööstust igati. Seadmete ostmine vabastati imporditollist ja neile kehtestati lühikene amortisatsiooniperiood. Bensiinile seati impordimaks ja põlevkivibensiinile riiklik hind.

Pärast II maailmasõda asuti õli- ja gaasitööstust laiendama, eelkõige selleks, et toota õli Balti sõjalaevastikule ja majapidamisgaasi Leningradile, hiljem ka Tallinnale. Seejärel, sajandi teisel poolel jäi põlevkiviõli- ja keemiatööstus elektrienergeetika varju.

Õli ja gaasi tootmiseks on otsitud, katsetatud ning kasutatud mitmeid utmistehnoloogiaid (Tabel 4). Kõik tehnoloogiad vajasid või eelistasid tükilist (25...125 mm) põlevkivi, mida saadi kaevist rikastades. Rikastamisest loobumiseks hakati katsetama ja ehitama õligerenaatoreid, mis suudaksid töödelda peenpõlevkivi. Kõige õnnestunumaks osutusid tahke soojuskandjaga (TSK) seadmed, kus põlevkivi kuumutamiseks kasutatakse utteprotsessi tahke jäägi soojust.

Kiviõli kaevanduses katsetati 1948...54 isegi allmautmist ². Töömahukuse, saagikuse ja töökindluse poolest osutus see tulutuks. Kaasnevat keskkonnasreostust eirati.

¹ 1939. 9 kuud

² Kattai, V., 2003. Põlevkivi – õlikivi, EGK, lk 72...74.

Tabel 3 Põlevkivitööstuse ettevõtted läbi aegade

Enne II maailmasõda:

Jrk nr	Aastad	Ettevõtte, kontsern, koondis või haldur	Omanik, kapitali päritolu	Tootmispaik, hallatavad ettevõtted	Põlevkivitooted
1	1916...18	Kütuse Erinõupidamise Karjäärid	Vene riik, Petrogradi kütusekomitee	Järve mõis ja Pavandu	küttekivi
2	...1917	Mutšnik ja Ko karjäär	S. Mutšnik	Kohtla-Järve	küttekivi
3	...1918	Kukruse kaevandus ¹	Boeckel & Co	Kukruse	küttekivi
4	...1918	Põhja Põlevkivi	Wolfson & Co	Kohtla-Järve	küttekivi
5	1918	<i>Internationales Baukonsortium</i>	Saksa	Kõik karjäärid	küttekivi
6	1918...36	Esimene Eesti Põlevkivitööstus	Eesti riik	Kohtla-Järve	küttekivi, õli, keemiatooted
	1936...40	AS Esimene Eesti Põlevkivitööstus	Eesti		
7	1920...21	Esimene Eesti Põlevkivitööstus	Eesti riik	Vanamõisa	küttekivi
8	1922...40	A/Ü Kiviõli	Saksa	Kiviõli	küttekivi, õli, keemiatooted
9	1923...26 1930...31	<i>Estonian Oil Development Syndicate Ltd</i>	Inglise, Eesti	Vanamõisa	õli
10	1925...40	Tallinna Tselluloosi- ja Paberivabrik	Eesti	Küttejõu	küttekivi
11	1926...40	Port Kunda		Ubja	küttekivi
12	1936...44	<i>Estländska Oljeskifferkonsortiet</i>	Rootsi	Viivikonna, Sillamäe	õli ja keemiatooted
13	1937...40	<i>The New Consolidated Cold Fields Ltd</i>	Inglise	Kohtla-Nõmme	küttekivi, õli, keemiatooted
14	1940...41	ENSV Kergetööstuse Rahvakomissariaat	NSVL	Kogu Eesti tööstus	küttekivi, õli, keemiatooted
15	1941...44	<i>Baltische Ölgesellschaft in Estland</i>	Saksa riik	Eesti ja Loode-Vene põlevkivitööstus	küttekivi, õli, keemiatooted

¹ Eesti Riigiarhiivis on põlevkivikaevanduste venekeelne kaart 25. novembrist 1918 (73-1-1261, sh 75v), millel Boeckel & Co Kukruse kaevandusest loode pool on Bržezinski kaevandus (*кону*). 'Kopi' (=koobas) tähendab väikest allmaakaevandust. Seni pole selle kohta muid andmeid kui mainitud kaart. Küll aga on leitud Kukruse kaevanduses mõistatuslik, loode suunas kulgev toestamata käik, mida ei julgetud uurida ja mis jäi kaevandatud alale.

Tabeli järg – pärast II maailmasõda

16	1944...56	ENSV Kohaliku, Põlevkivi ja Keemiatööstuse Rahvakomissariaat	NSVL	Kiviõli, Küttejõu ja Kohtla	küttekivi, õli, keemiatooted
17	1944...56	NSVL Söetööstuse Rahvakomissariaat	NSVL	Viivikonna ja uued kaevandused	kütte- ja õlikivi
18	1957...65	ENSV Rahvamajandusnõukogu	NSVL	kaevandused, karjäärid ja õlitehased	kütte- ja õlikivi, õli, keemiatooted
19	1965...91	NSVL Söetööstuse Ministeerium	NSVL	kaevandused ja karjäärid	kütte- ja õlikivi
20	1965...91	NSVL Energeetika-ministeerium	NSVL	elektri-jaamad	elektri- ja soojusenergia
21	1965...91	NSVL Naftakeemiatööstuse Ministeerium	NSVL	õlitehased	õli, gaas ja keemiatooted
22	1991...2009	Eesti Põlevkivi AS	Eesti riik	kaevandused ja karjäärid	kütte- ja õlikivi
	2009...	Eesti Energia Kaevandused AS			
23	1991...98	Kiviter AS	Eesti riik	õlitehased	õli, gaas ja keemiatooted
24	1991...	Eesti Energia AS	Eesti riik	elektri-jaamad	elektri- ja soojusenergia, õli
25	1998...	Viru Keemia Grupp AS	Eesti	Kohtla-Järve õlitööstus, Ojamaa kaevandus	õli, gaas, elekter ja keemiatooted
26	2003...	Kunda Nordic Tsement AS	Heidelberg-Cement	Ubja karjäär	küttekivi ja tsemendi toore
27	1999...	Kiviõli Keemiatööstuse OÜ	Eesti	Kiviõli õlitööstus, Põhja-Kiviõli karjäär	õli, gaas, elekter ja keemiatooted

Tabel 4 Eestis kasutatud utmistehnoloogiad ¹

Protsessi nimevariandid	Kasutas	Aastatel	Töödelnud põlevkivi, mln t	Keskmine õlisaagis, %
Pintsch'i generaator, Gaasigeneraator Püstgeneraator, Kiviter-protsess	Eesti Esimene põlevkivitööstus ⇒ VKG	Alates 1921	80,3	16
	A/Ü Kiviõli ⇒ Kiviõli Keemiatööstuse OÜ	Alates 1953	14,0	
Horisontaalne välisküttega retort Fusion-retort	Vanamõisa õlitööstus	1923...31	0,004	16
Davidsoni pöörlev retort	Kohtla Nõmme õlitehas	1931...61	1,4	19
Tunnelahi	Kohtla-Järve õlitööstus	1955...68	2,7	21
	A/Ü Kiviõli	1929...75	14,4	
	Sillamäe õlitööstus	1928...41	0,8	
Kamberahi (gaasi tootmiseks, õli oli kõrvalsaadus)	Kohtla-Järve õlitööstus	1947...87	55,9	5
Tahke soojuskandjaga generaator (TSK), Galoter, EneFit, Petroter	Kiviõli Keemiatööstus, Kiviõli Keemiatööstuse OÜ	1953...81, alates 2006	>5	13
	Eesti Energia	1980...	>10	≅13
	Viru Keemia Grupp	2010...	>2	≅13
Kokku		Kuni 2014	≅200	≅13

1.2.3. Elektri tootmine

Elektrijaamad hakkasid tarbima põlevkivi niipea, kui suudeti konstrueerida tuharikkale mineraalkütusele sobivad kolded. Tallinna elektrijaam töötas põlevkiviküttel 1923...65. Käesoleva ajani (2014) töötavad elektrijaamad Kohtla-Järve ja Kiviõli õlitööstuses. Esimene riikliku energiasüsteemi põlevkivielektrijaam tegutses Püssis 1937...73, teisena ehitatud Ahtme elektrijaam 1951...2013. Suurimad põlevkivi tarbijad on Balti (alates 1966) ja Eesti (1973) elektrijaam Narva lähistel, praeguse ühisnimega Narva Elektrijaamad AS. Viiekümne aastate jooksul on põlevkivielektrijaamades tolmküttekattlad, mis suudavad põletada suhteliselt madala kütvusega põlevkivi. 2001. algas põletusprotsessi nüüdisajastamine, elektrijaamade üleviimine keevkihtkateldele, mille tulemusel paranes põlevkivisse talletunud energia kasutamine ja vähenes heitmete hulk. Elektrijaamas kulub ühe kilovatt-tunni energia tootmiseks ligikaudu 1,4 kg põlevkivi, millele vastab energiasaagis 1,1...1,2 kWh/MJ ja energeetiline kasutegur üle 30%.

Põlevkivienergeetika kõrge oli eelmise sajandi seitsmekümne aastate lõpuaastail, kui elektri tootmiseks kasutati ära enamuse kaevandatud põlevkivist, üle 25 mln t aastas.

¹ Täpsemalt edasises

Alates kaheksakümnendatest hakkas põlevkivienergeetika hääbuma. Kui 1986. poleks olnud avariid Tšernobõli tuumajaamas, oleksid tollaste arengukavade kohaselt põlevkivielektrijaamad sajandivahetuseks kas suletud, vähendatud kohalikuks koostootmisjaamaks või rekonstrueeritud põlevkiviõlil töötavaks reservjaamaks.

1.2.4. Ehitusmaterjalide tootmine

Põlevkivituha mineraalkooslus on ligilähedane tsemendi toormele. Seda silmas pidades loodi eelmise sajandi keskel nn põlevkivituhk-portlandtsement, mille üheks komponendiks oli tolmküttel töötavate põlevkivielektrijaamade peenim, elektrifiltritega püütav tuhk. Teise põlevkivipõhise tsemendiliigina tehti lendtuha jämedamast, tsüklonites püütavast tuhast madalamargilist kukermiitsemi, mida kasutati müüritistes lubja aseainena. Levisid põlevkivituhast ja liivast koosnevad autoklaasvad põlevkivituhk-betoontooted.

Põlevkivi rikastusjääki – vähese kerogeenisisaldusega aherainet on kogu aeg kasutatud ehitusmaterjalina. Algaastail, käsitsitöö ajal, saadi põlevkivile kaasnev lubjakivi kätte tükkidena, mis sobisid müürikiviks. Neist ehitati maju Kohtla-Järve töölislinnakus ja mujalgi. Üks kaugemaid kohti on 1931...32 ehitatud Tapa kirik. Hiljem, lõhkeaine ohtra kasutamise tõttu vähenes müürikivi ilmastikukindlus, sest lahti murtud kivim jäi täis mikropragusid. Nüüdisajal tekkiv, lõhketöödest tugevalt mõjutatud rikastusjääk ei sobi töötlemata kujul muuks kui täitematerjaliks. Seoses ehituse, eriti teedeehituse kasvu ja paemaardlate hõlvamisele seatud keskkonnapiirangutega on hakatud põlevkivi rikastusjääki töötlemata ehituskillustikuks. Esimene killustikutehas rajati Aidu põlevkivikarjääri, teine Estonia kaevandusse.

1.3. Põlevkivi koostis ja kvaliteet

Põlevkivi kvaliteeti hinnatakse paljude tunnustega. Eestis ja Venemaal on peamiseks kütvus, tähisega Q ja ühikuga MJ/kg või GJ/t. Kütvus on põlevkivi massiühiku põletamisel saadava soojusenergia kogus, seega siis erieenergia. Mujal maailmas on enam levinud laboratooriumis, nn Fischeri (laboratoorses) retordis saadav õliandvus (T, %), mis hästi korreleerub põlevkivi massiühikust saadava õli kogusega utmisel ¹.

Teimimisel määratakse kõik kvaliteeditunnused kuiva põlevkivi suhtes, kuid põlevkivi on alati niiske. Vett on nii looduslikus kivimis kui ka kaevisetükkide poorides, aga ka tolmus tükkide pinnal ja vahel.

On tähele pandud, et põlevkivi looduslik niiskus korreleerub kütvusega. Ilmselt on selle taga erineva kvaliteediga kivimi erinev poorsus. Ligikaudsetes kalkulatsioonides võib põlevkivi looduslikku niiskust hinnata valemiga:

$$W = 1,27 + 1,55 Q - 0,058 Q^2, \%$$

Q on kuiva materjali kütvus, MJ/kg.

Kaubastatava põlevkivi niiskus võib olla 10...14% ja selle võrra on suurem ka kauba mahumass ².

Põlevkivi põletamisel ja utmisel kulub osa kerogeeni energiast vee aurustamiseks. Seepärast mõõdetakse kaubapõlevkivi kvaliteeti mitte ainult kütvusega, vaid ka niiskuse

¹ Tööstuslikus seadmes saadava õli saagise ja Fischeri retordis määratud õliandvuse suhe on üks peamistest utmistehnoloogia tõhususe (efektiivsuse) tunnustest. Parimal juhul võib tehnoloogiline saagis olla laboratoorsest suurem.

² Põlevkivi varu arvestatakse kuiva massi alusel. Seepärast tuleb teada, et juba põlevkivi looduslik niiskus suurendab müüdava kauba massi, rääkimata väljamisel lisanduvast lubjakivist.

sisaldusega (W). Müügitehingute jaoks on sisse viidud mõiste 'töökütvus', mis taandab kuiva põlevkivi kütvuse ja märjaks saanud kaubapõlevkivi niiskuse üheks arvuks.

Kuiva põlevkivi kütvus ja õliandvus on võrdelised kerogeeni sisaldusega. Kuna kerogeeni kütvus on 35 ± 3 MJ/kg, siis, kui pole vaja teha keerukaid arvutusi, sobib põlevkivi kütvuse määramiseks lihtne valem:

$$Q = 35 K, \text{ MJ/kg,}$$

kus K on kerogeeni osa ($100\% = 1$). Näiteks põlevkivi, milles kerogeeni on 20% ehk 0,2 osa, iseloomustab kütvus $35 \times 0,2 = 7$ MJ/kg.

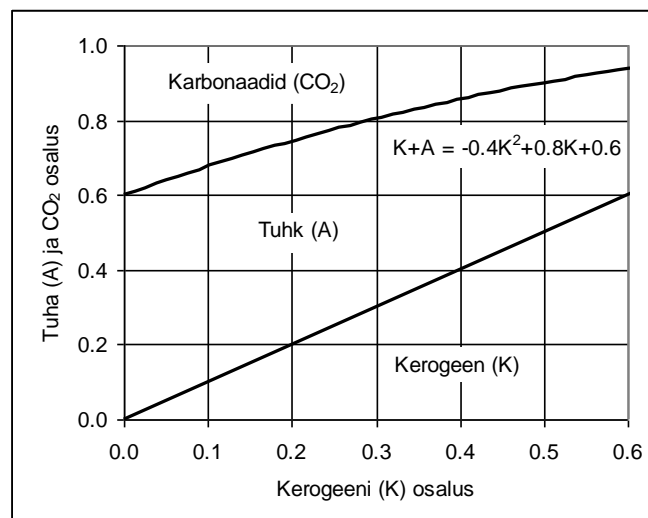
Sama lihtne on ka õliandvuse valem

$$T = 65,5 K = 1,86 Q, \%$$

Kuid täpsemad energeetilisi arvutusi tehes peab teadma, et kütuse ja õlitoorme karbonaatne komponent neelab lagunedes soojust, mistõttu põlevkivi efektiivne kütteväärus (= tõhus kütvus) on arvatust madalam¹. Efektiivse kütvuse arvutamisel võetakse lubjakivikihtide kütvusest² maha karbonaatide lagunemiseks kuluv soojus, mistõttu tolmpõletamisel, kui karbonaadid lagunevad täielikult, tuleb kaevises sisalduva C/D-kihi materjali kütvuseks võtta negatiivne suurus -1,2 MJ/kg ja A/B-kihil -0,6 MJ/kg.

Põlevkivi kasutamise seisukohalt käsitletakse põlevkivi seguna kolmest komponendist, milleks on:

- kerogeen (K), mille osalus kihindis (kukersiit + suletised + lubjakivi) ja nende komponentides võib olla 0...60%;
- termilisel lagunemisel järele jääv tuhk (A), mille moodustavad kvarts, saviaines ning karbonaatidest pärinevad kaltsium- ja magneesiumoksiidid;
- karbonaatide lagunemisel eralduv süsihappegaas (CO_2)³.



Pilt 2 Põlevkivi tehniliste komponentide jaotusdiagramm

¹ Tegelikult on põlevkivi termilise lagunemise protsess märksa keerukam – peale karbonaatide lagunemise neelab soojust veel hüdraatvee eraldumine. Samas lisab soojust püriidi põlemine, kipsi moodustumine kaltsiidist ja väevlist ning mingil määral ka kaltsiidi ühinemine silikaatidega. Täpsemalt edaspidises.

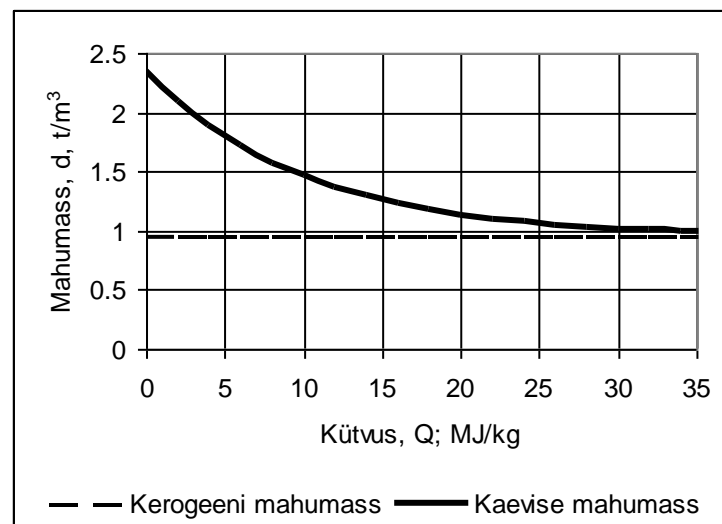
² Kuna põlevkivikihi lubjakivi sisaldab vähesel määral kerogeeni, siis on ka sellel mingi kütvus.

³ Karbonaatide lagunemisel eralduv CO_2 lisandub kerogeeni süsinikust tekkivale süsihappegaasile. Süsinik võtab hapniku õhust ja lõppkokkuvõttes emiteerib tonn põlevkivikutust enam kui tonni süsihappegaasi.

Kuigi diagramm on lihtsustatud, piisab sellest lihtsamate inseneri- ja majandusarvutuste tegemiseks. Peamine – diagramm näitab, et parema kvaliteediga põlevkivikütuse kasutamisel väheneb ärastamist vajava tuha ja atmosfääri paisatava CO₂ kogus.

Paljude arvutuste jaoks tuleb teada põlevkivi kuivainese ¹ mahumassi. Põlevkivi kolmest tehnilisest komponendist on kerogeen märksa kergem kui mineraalsed savi- ja lubiaines. Seepärast sõltub põlevkivi mahumass otseselt kerogeeni sisaldusest ja kaudselt selle mõõtarvust – kütvusest. Teisisõnu - mida enam on kivimis kerogeeni, seda kergem ta on. Seda omadust kasutatakse põlevkivikaevise separeerimiseks – raskesse vedelikku puistatud lubjakivi upub ja kergemad kivitükid tõusevad pinnale. Mida kergem on rikastamisvedelik, seda suurem osa kaevisest upub ja seda kõrgema kütvusega on produkt, mis vedeliku pealt kaubaks riisutakse.

Loogiliselt arutades peaks 0-kütvusega kaevisse mahumass olema võrdne mittepõleva osa, st vahekihtide ja suletiste lubjakivi mahumassiga ja ideaalselt puhta põlevkivi mahumass peaks olema võrdne kerogeeni mahumassiga. Selline seos on järgmisel graafikul (Pilt 3).



Pilt 3 Põlevkivikaevise mahumassi diagramm ja valem:

$$d = 1,38 \exp(- 0.0717 Q) + 0,98, \text{ t/m}^3,$$

kus: Q on kuiva kaevisse kütvus, MJ/kg ja 0,98 on kerogeeni mahumass, t/m³.

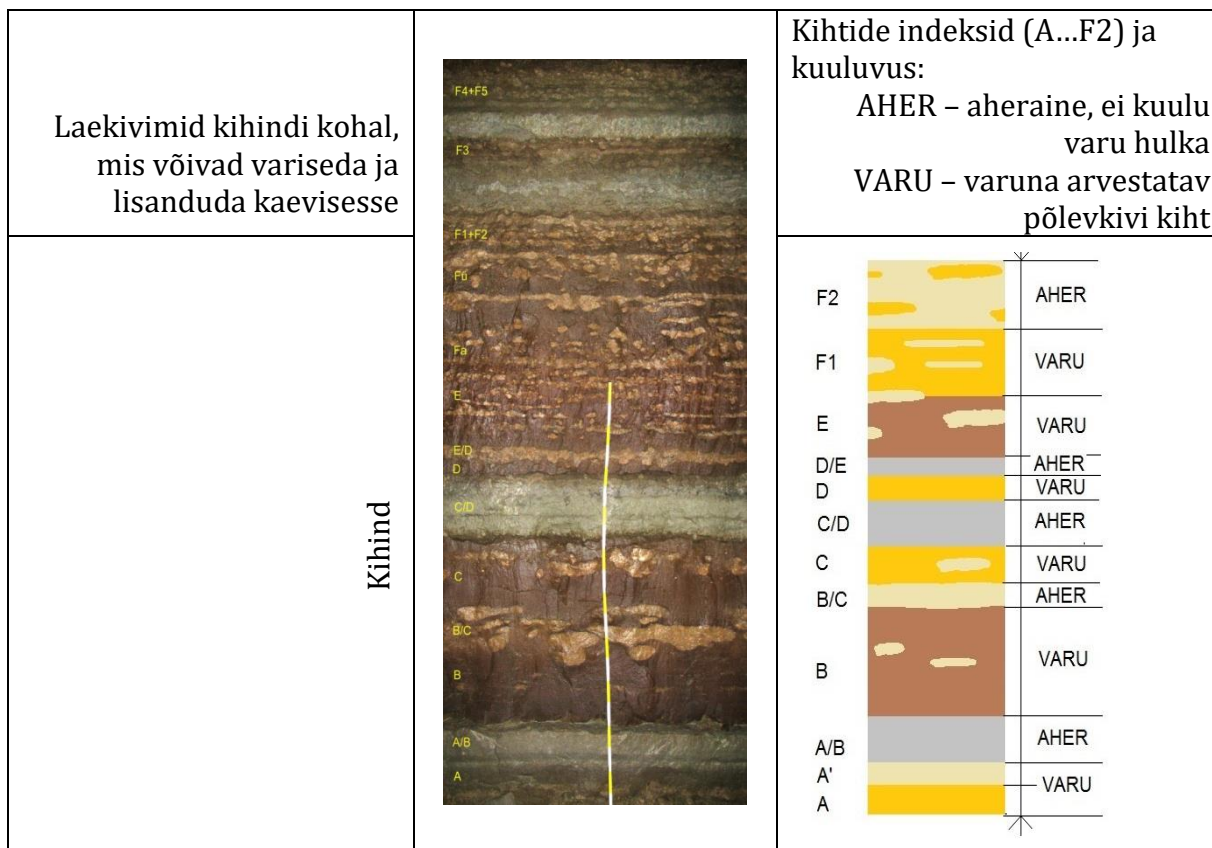
Diagrammil on ülikõrge kütvusega, st ainult kerogeenist koosneva kukersiidi mahumass 0,98 t/m³ ja mittepõleva osa, st savi- ja lubjamineeraalide mahumass on 1,38 + 0,98 = 2,3 t/m³.

See valem ei arvesta lubi- ja savimineeraalide erinevat tihedust ning pole seetõttu eriti täpne. Siiski kasutatakse seda põlevkivi geoloogilise varu arvutamisel.

1.4. Kaubapõlevkivi formeerimine

Põlevkivi lasund, mis moodustab selle maavara varu, on arvel põlevkivikihtide A...F1 kuiva massina. Kihtide sees olevad lubjakivi suletised (konkretsioonid) kuuluvad varu sisse. Vahekihid A/B...D/E, samuti kaevisesse varisev „valelagi“ F2 varu hulka ei kuulu, need on aheraine.

¹ Kõik tehted põlevkivi ja põlevkivikihi kütvuse, tootluse jt parameetrite määramiseks sooritatakse kuiva ainese suhtes, sest loodusliku põlevkivi niiskus ja seda enam kauba niiskus on muutlikud.



Pilt 4 Kihindi struktuur ja kihtide jaotumine varuks ja aheraineks

Varu on arvel plokkidena. Plokk on osa maapõuest, varu arvestuslik kogus. Ploki paksuseks on tootsa kihindi paksus. Plokkide pindala mõõdetakse tuhandete hektaritega. Eelduste kohaselt on põlevkivi varu ploki kindlate parameetritega. Tegelikult varieeruvad põlevkivi kvaliteeditunnused plokkide piires üsna arvestataval määral. Ühe ploki varu arvutamise näide on esitatud järgmise tabelina.

Tabel 5 Näide – ühe põlevkivi varuploki geoloogiliste tunnuste arvutustabel

Plokk	Estonia 1 Välja lääne- ehk loodesa												Looduslikult niiske kaevis																	
	Geoloogilised lähteandmed						Kütvus						Kuiv kaevis						Looduslikult niiske kaevis											
	Kihind	Õhuline	Paksus		Kütvus		Õli		Org		Mahu-		Massi-		Õli-		Org		Energia-		Arvut		Kütvus		Mahu-		Massi-		Energia-	
		algne	väljatav	alt	kcal/kg	GJ/t	saagis	%	sisald.	%	mass	tootlus	tootlus	tootlus	tootlus	tootlus	tootlus	tootlus	tootlus	niiskus	%	kcal/kg	GJ/t	mass	tootlus	tootlus	tootlus	tootlus	tootlus	tootlus
Muld	0	0.4	0.00			0.0	0.0	0.0	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Moreen	0	4.2	0.00			0.0	0.0	0.0	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Kalju	0	54.00	0.00			0.0	0.0	0.0	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
G/H	0	0.15	0.00			2657	11.1	19.9	29.9	1.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.4	2170	8.83	1.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H/G	0	0.20	0.00			0	0.0	0.0	0.0	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
G	0	0.15	0.00			2657	11.1	19.9	29.9	1.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.4	2170	8.83	1.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
G/F3	0	0.10	0.00			0	0.0	0.0	0.0	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F3	0	0.10	0.00			4490	4.6	8.3	12.4	1.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.2	876	3.67	2.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F3/F1-2	0	0.10	0.00			400	0.4	0.8	1.1	2.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.9	100	0.42	2.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F1-2	0	0.10	0.00			4490	4.6	8.3	12.4	1.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.2	876	3.67	2.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ebalagi	0	0.17	0.00			690	2.5	4.5	6.7	2.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.8	600	2.51	2.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Põlem	0.5	0.28	0.14	2.8	1145	4.8	8.6	12.9	1.96	0.27	0.02	0.04	1.32	7.4	913	3.92	2.12	0.30	1.13											
Põlum	1	0.38	0.38	2.7	2028	8.5	15.2	22.8	1.73	0.66	0.10	0.15	5.59	10.3	1612	6.75	1.93	0.73	4.95											
F/E	1	0.00	0.00	2.3	0	0.0	0.0	0.0	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
E	1	0.53	0.53	2.3	2533	10.6	19.0	28.5	1.63	0.86	0.16	0.25	9.14	11.2	2011	8.42	1.83	0.97	8.17											
E/D	1	0.04	0.04	1.8	589	2.5	4.4	6.6	2.14	0.09	0.00	0.01	0.21	4.7	589	2.47	2.25	0.09	0.22											
D	1	0.09	0.09	1.7	2144	9.0	16.1	24.1	1.71	0.15	0.02	0.04	1.38	10.5	1703	7.13	1.91	0.17	1.22											
D/C	1	0.27	0.27	1.6	0	0.0	0.0	0.0	2.36	0.64	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.65	0.00											
C	1	0.41	0.41	1.4	2734	11.4	20.5	30.7	1.59	0.65	0.13	0.20	7.46	11.4	2171	9.09	1.79	0.74	6.69											
C/B	1	0.11	0.11	1.0	608	2.5	4.6	6.8	2.13	0.23	0.01	0.02	0.60	4.8	608	2.55	2.24	0.25	0.63											
B	1	0.44	0.44	0.9	4394	18.4	33.0	49.4	1.35	0.58	0.20	0.29	10.93	10.2	3614	15.13	1.50	0.66	10.01											
B/A	1	0.16	0.16	0.4	0	0.0	0.0	0.0	2.36	0.38	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.38	0.00											
A'	1	0.11	0.11	0.3	1578	6.6	11.8	17.7	1.84	0.20	0.02	0.04	1.34	9.0	1257	5.26	2.02	0.22	1.17											
A/A	1	0.03	0.03	0.1	590	2.5	4.4	6.6	2.14	0.06	0.00	0.00	0.16	4.8	590	2.47	2.25	0.07	0.17											
A	1	0.11	0.11	0.1	3250	13.8	24.4	36.5	1.50	0.17	0.04	0.06	2.25	11.6	2594	10.86	1.70	0.19	2.03											
Põhi	0	1.00	0.00	0.0	0	0.0	0.0	0.0	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00	1.3	0	0.00	2.39	0.00	0.00											
Kokku / keskmine	0.53	5.34	2.82	2.8	1943	8.1	14.6	21.8	1.76	0.72	0.108	0.168	8.3	1606	6.72	1.92	0.89	5.41	36.39											

Kuiv põlevkivivaru 0.413858 5.34 2.21 2641.998 11.0594 19.82279 29.68537 1.612224 3.563014 0.706289 1.057694 39.40482 10.48329 2123.359 8.888382 1.801031 3.980278 35.37823
 Kaevisetegur, niiske kaevisa ja kuiva varu massi suhe 1.36003

Kaevanduse ja karjääri mäereraldisel on mitmeid varuplokke. Väljamise: raimamise, tarimise ja veo käigus eri plokkidest tulev, erineva kvaliteediga kaevis seguneb ja moodustab ühtse rikastamise või otse müüki suunatava kaevis voo.

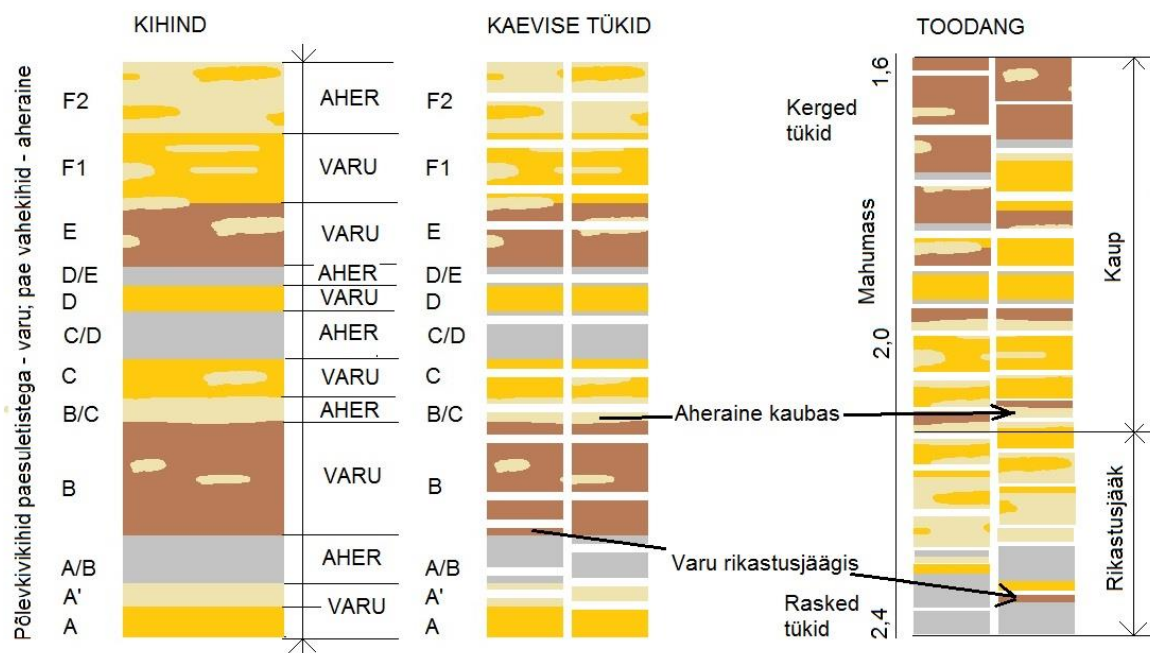
1.4.1. Kaevis

Kaevis, kaevanduses ja karjääris väljatud purustatud kivim on segu põlevkivi ja aheraine tükkidest ja tolmuks. Tolmuks loeme kaevisse kõige peenemat osa (<1 mm). Nagu hiljem näitame (Pilt 7), on kaevises tolmu enam kui 5%. Kõige jämedamad (>400 mm) on põlevkivist ja lubjakivist koosnevad kamakad.



Pilt 5 Kaevis maa all kambris

Kaevis tekib kihindist, kõigist põlevkivi kihtidest ja lubjakivi vahekihtidest. Kaevisesse lisandub alati ja kõikjal madalakvaliteedilist põlevkivi kaeveõõnte laest ja tihti ka kihindi alt (lamamist). Seda nähtust nimetatakse aherdumiseks. Eriti intensiivselt toimub see neis paigus, kus laekivimid kipuvad geoloogiliste häirete tõttu varisema. Peamine aheraine allikas on siiski põlevkivikihtide vahelised lubjakivi kihid. See, kuidas põlevkivi ja kaaskivimid oma teel kaevandusest turustamiseni segunevad, on järgmisel joonisel.

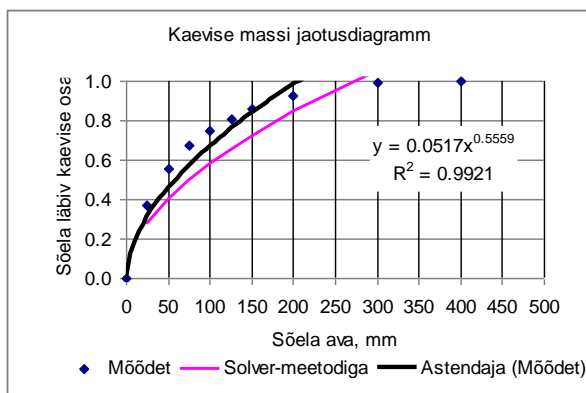


Pilt 6 Põlevkivi kihindist saab raimates kaevis ja kaevist rikastades toodang

Millised protsessid seejuures toimuvad ja kuidas neid juhitakse, sellest veidi üksikasjalikumalt järgnevas.

1.4.2. Kaevisse omadused

Raimatud (= lõhatud, irrutatud, väljatud) kaevisse peamised omadused on tükisus (lõimis, granulomeetiline koostis) ja energia sisaldus (kütvus). Nende omaduste kasutamisel tehniliste lahenduste projekteerimisel on vaja teada kaevisse massi ja energia jaotumist. Raimamisel purunevad kivimi nõrgemad erimid rohkem kui tugevamad. Seetõttu on kaevisse peenemas osa rohkem kukersiiti ja jämedamas – lubjakivi. Teisisõnu, kaevisse peenem osa kannab märksa rohkem energiat kui jämedam. Seda seaduspärasust kirjeldatakse analüütiliselt kaevisse massi- ja energiajaotusega. Massi jaotust kirjeldab astmefunktsioon. Teist olulist seost – energia jaotumist kaevisse kirjeldab veidi keerulisem, funktsioon, mille alumiseks piirväärtuseks on kaevisse kütvus. Kaevisse massi ja energia jaotuse funktsioonid, nende kuju ja parameetrid on järgmistel pildidel ¹.

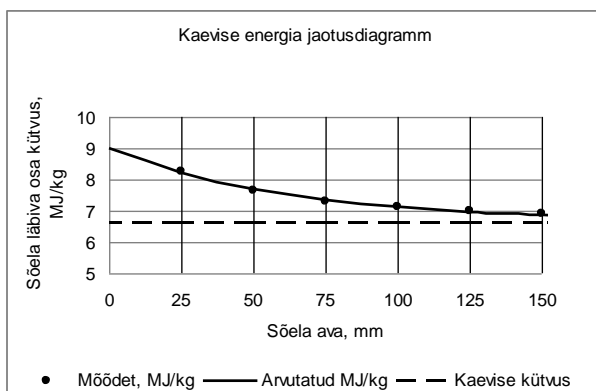


Pilt 7 Estonia kaevandusest võetud kaevisseproovi massi jaotusgraafik üleval ja jaotusparameetrid paremal ²

Trendline-meetodiga		Valem $y = Ax^n$	Solver-meetodiga	
Tolmusus, A	0.052	5.20%	0.048	4.8%
Sõredus, n	0.556		0.543	
Keskmine, x_{kesk}	58.6	mm	76.3	mm

y – sõela läbiv osa

A – tolmusus – tunnus, mis näitab, kui suur osa kaevisse läbib ava diameetriga 1 mm; sisult tolmu sisaldus kaevisse n – sõredus, parameeter, mis on seda suurem, mida ühtlasem on kaevisse tükide jaotus



Pilt 8 Erienergia (kütvuse) jaotus samas proovis; jaotusparameetrid paremal

Kaevisse energia jaotus Solver-meetodiga

Valem: $q = Q_x \exp(-kx) + Q_k$			MJ/kg
Ava, mm	Läbiva osa kütvus	$Q_x =$	2.34
	Mõõdet, MJ/kg	Arvutatud MJ/kg	
		$k =$	0.0159
		$Q_k =$	6.65

Q – sõela ava läbiva kaevisse kütvus, MJ/kg
 Q_x – ülipeene osa (0 mm) kütvuse ja kaevisse kütvuse vahe, nn rikastusefekt, MJ/kg
 Q_k – kaevisse kütvus, MJ/kg
 k – jaotusparameeter, purunemise intensiivsustegur

Jaotuseaduste alusel projekteeritakse põlevkivi rikastamine – kaevisse jaotamine erineva tükisuurusega klassideks ja erineva kvaliteediga toodeteks. Samad omadused - kaubapõlevkivi massi ja energia jaotus huvitavad tarbijaid, eriti põlevkivi õli tootjaid, sest toorme nendest omadustest sõltub töötlevate seadete jõudlus ja protsesside tõhusus. Kaubapõlevkivi massijaotuse parameetrite alusel saab leida ka termilise

¹ Jaotusfunktsioonide kasutamisel tuleb teada, et mass on looduslikult niiske, kuid energia jaotus on tuletatud kuiva materjali kütvuse kaudu

² Siin ja edaspidi leidub joonistel ja tabelites Excelile sobivaid mugandeid (mõõdet = mõõdetud, jt)

töötlemise tõhususe olulise tunnuse – töödeldava materjali eripindala (eripinna) ja selle kaudu sisemise soojusvahetuspinna (vt Tabel 32).

1.4.3. Kaevise jaotamine ehk klassifitseerimine

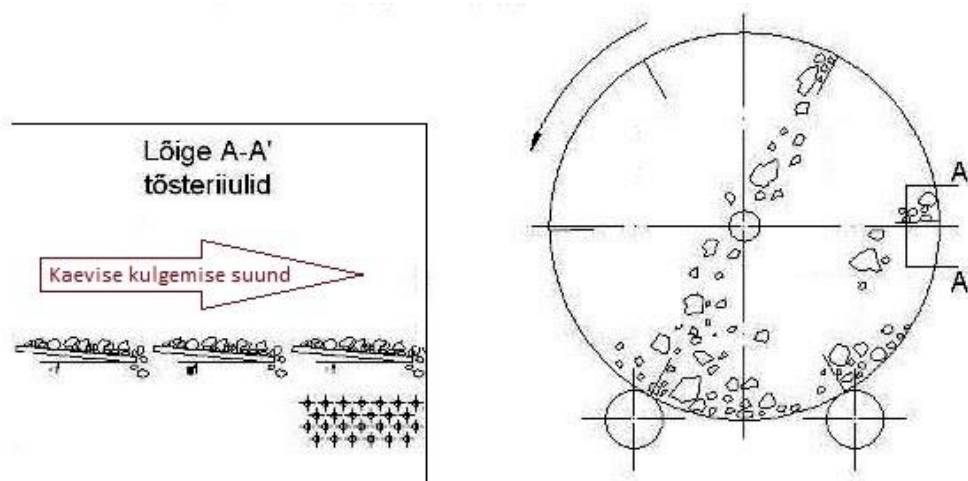
Kaevise esmase töötlemise esimene järk on klassifitseerimine, jaotamine peeneks ja jämedaks klassiks. Kuna põlevkivikaevise peenem klass on kõrgema kütvusega kui kaervis keskmiselt (Pilt 8), siis esimene sõelumine ongi mõnes mõttes rikastamine – saadakse produkt, mille kvaliteet on kõrgem kui lähtematerjalil. Sõelumisel tekkivate produktide osa ja kvaliteedi arvutamise aluseks on sõel- ja fraktsioonanalüüsi abil leitud sõelaaluse massi ja energia jaotusfunktsioonid, mida nägime eelmistel piltidel. Jaotusfunktsioonide kasutamine sõel- ja fraktsioonanalüüsides tabelite asemel on vajalik selleks, et arvutada massi ja energia jaotamist mistahes sõelte abil, et mitte siduda arvutusi vaid sõelanalüüsil kasutatud sõelte avadega.

1.4.4. Käsitsi rikastamine

Kuni 1960. aastani rikastati ainult käsitsi. Maa all sorteerisid kaevurid kaevisest välja nii lubjakivi kui ka vähese põlevkivisisaldusega kamakad ning ladusid neist lage toetavad riidad. Maa peale veetud kaervis läks purustus-sorteerimiskompleksi, kus noppimisliinil liikuvast kaevisest korjati välja nähtavad lubjakivi tükid. Seega rikastati ainult kaevist, mille tükkidesuurus oli üle >25 mm ($>1'$)¹. Käsitsi rikastatud kaubapõlevkivi kütvus oli 11...11,5 MJ/kg.

1.4.5. Mehaaniline kuivrikastamine

Valikpurustamine sõeltrumliga. Valikpurustamine kasutab ära kaevise kasuliku komponendi ehk põlevkivi ja kasutu lisandi ehk lubjakivi tugevuse erinevuse. Auklikus ($\varnothing = 25...50$ mm) pöörlevas trumlis, kuhu kaervis suunatakse puruneb põlevkivi kukkudes peeneks ja pudeneb avadest välja. Tugevam lubjakivi jääb trumli sisse ja väljub selle otsast konveierile, millega suunatakse aherainepanilasse. Tööstuslikke katseid on tehtud põlevkivikarjäärides: 1960 Viivikonnas ja 1967 Sirgalas. Mõne aja kasutati valikpurustamist ka Sompa kaevanduses. Laiemat kasutamist takistas põlevkivi suurte tükkide sitkus, mistõttu neid jäi rikastusjääki palju ja rikastuskadu suur.



Pilt 9 Sõeltrumli töö põhimõtteline skeem

¹ Ajalooliselt mõõdeti klasse tollides ('') ja nimetati sortideks: I sort oli klass 5' ... 10'; II sort oli klass 1' ... 5' ja III sort oli peenes tükisuurusega alla 1'. Esimene sort oli vedurite ja algeliste kollete küttekivi, teine sort läks õlivabrikutesse ja III sort leidis laiemat kasutamist alles vastavates kolletes.

1.4.6. Gravitatsiooniline rikastamine

Nii nimetatakse rikastamismoodust, mis kasutab ära separeeritavate kivimite erinevat tihedust.

Märgsetitamist (märgsepareerimist) kasutati Ahtme kaevanduses alates 1960 kuni ettevõtte sulgemiseni. Vastavas rikastusseadmes, setitis juhatakse kaevis (klass 25...125 mm) pulseerivasse tõusvasse veevoolu. Põlevkivi kui kergem tõuseb üles ja väljub üle läve. Lubjakivi on raskem, ei tõuse kõrgele ja juhatakse aherainena läve alt välja. Kontsentraadi kvaliteeti sai muuta läve tõstmise ja langetamisega. Seega tükid, mis koosnesid põlevkivi ja lubjakivi segust, said suunatud kas kontsentraadi või aheraine hulka. See meetod ja toonased seadmed ei separeerinud põlevkivikaevise erimeid nii hästi kui rikastamine raskes vedelikus, mis valiti Eesti järgmiseks rikastamise tehnoloogiaks.

Kuivsetitamist kasutati Venemaal, põlevkivi levila idaosas, kaevanduses nr 3. Kuivsetitamine on märgsetitamise analoog. Pulseerivaks keskkonnaks on suruõhk. Venemaal rikastati õli utmiseks kasutatavat klassi 30...100 mm. Kuivsetitamine töötleb ainult kuiva kaevist.

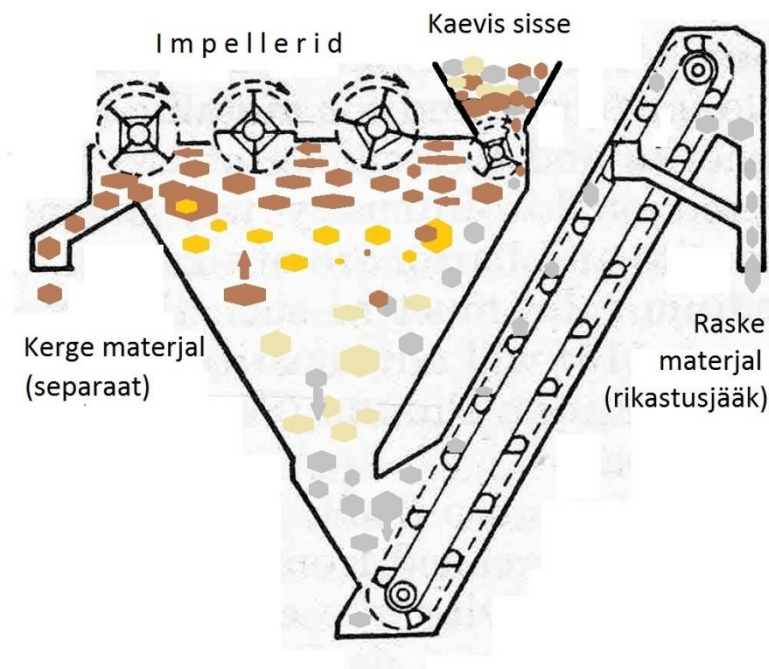
Aeg on läinud edasi ja setitamine, eelkõige märgsepareerimine pakub uusi võimalusi. Tallinna tehnikaülikoolis on teadusuuringuteks ettevõtte *Allmineral* pilootseade, millel katsetatakse erinevate, seejuures mitte ainult põlevkivi kaeviste märgsepareerimist (Pilt 10).



Pilt 10 Põlevkivikaevise pilootseadmes *Alljig S400/600x400*

Allmineral valmistab tööstuslikke seadmeid nii õhk- kui ka märgsepareerimiseks. Tallinna tehnikaülikooli katsestend on märgsepareerimise pilootseade. Sellel saadud tulemused on võrreldavad Ahtme rikastusvabrikus saavutatuga, kuid võimaldavad tehnoloogiat edasi arendada ja julgelt kavandada ning projekteerida märgsepareerimisega rikastusvabrikuid ¹

Rikastamine raskes vedelikus. Alates 1963. ehitati rikastusvabrikud, kus kaevis separeeritakse kivimi erimite mahumassi alusel. Vastavas seadmes, separaatoris puistatakse kivimaterjal (klass 25...125 mm) raskesse vedelikku, milleks on magnetiidi ja vee suspensioon. Vedeliku tihedus valitakse nii, et põlevkivi ujuks vedeliku pinnal ja lubjakivi vajuks alla.



Pilt 11 Raskevedelik-separaatori põhimõtteline skeem

Põlevkivikontsentraadi kvaliteeti saab muuta suspensiooni tihedust muutes.

Näitena on toodud järgmine tabel, milles on rikastusvabrikusse siseneva kaevise ja sellest saadavate toodete peamised kvaliteeditunnused.

¹ Täpsemalt:

- Karu, V.; Valgma, I., 2014. [Pilootseade kaevandamisest tekkinud jääkide ja jäätmete töötlemiseks ning uute kasutusala leidmiseks](#). Valgma, I.; Väizene, V.; Kolats, M.; Grossfeldt, G.; Karu, V.; Nurme, M. (Toim.). Mäendus (132 - 142). Tallinna Tehnikaülikooli mäeinstituut
- Karu, V.; Notton, A.; Gulevitš, J.; Valgma, I.; Rahe, T., 2013. [Improvement of Technologies for Mining Waste Management](#). G. Noviks (Toim.). Environment, Technology, Resources (127 - 132). Rezekne: Rezekne Augstskola Izdevnieciba
- Karu, V.; Gulevitš, J.; Rahe, T.; Roots, R.; Iskül, R.; Põlder, A., 2013. [Mining waste management of Estonian mineral resources](#). 6th International Conference on Sustainable Development in the Minerals Industry (414 - 419). Milos Conference Center
- Karu, V.; Rahe, T.; Närep, E.; Väizene, V.; Costa, J., 2013. [Pilot Unit for Mining Waste Reduction Methods](#). Environmental and Climate Technologies, 39 - 44.

Tabel 6 Rikastamisvabriku bilanss Estonia kaevanduse näitel

Produkt	Osalus kaevises, %	Kütvus, MJ/kg	Materjali voog, t/h
Kaevis sisse, 0...300 mm	100	6,53	2015
Kaevise sõelumine peeneks ja jämedaks materjaliks			
I sõelur, 125 mm			
Sõelapealne, 125...300 mm jämesepareerimisele	20	5,25	403
Sõelaalune 0...125 mm II sõelurile	80	6,85	1612
II sõelur - 25-40 mm *)			
Sõelapealne, 25-40...125 mm kesksepareerimisele	39		
Sõelaalune 0...25-40 peenkiviks	41	7,87	829
Jämeda materjali rikastamine			
Jämesepareerimine			
Sisend - klass 125...300 mm I sõelurilt	20	5,25	403
Separaat, 125...300	6	11,4	127
Rikastusjäak, 125...300	13	2,02	256
Hiib 0...2 mm	1	7,5	20
Kesksepareerimine			
Sisend - klass 25-40...125 mm II sõelurilt			
Separaat 25-40...125	15	11,4	301
Rikastusjäak 25-40...125	23	2,02	461
Hiib 0-2 mm	1	7,5	20
Peenkivi kütvuse trimmimine			
Peenkivile lisatakse separaati	8	11,4	149
Toodang			
Kaevisest saab:			
Peenkivi	49	8,4	979
Hiiba (lisatakse hiljem peenkivile)	2	7,5	40
Tükikivi	14	11,4	279
Rikastusjäaki	36	2,44	717
Bilanss kokku	100	6,13	2015
Rikastamise kasutegur (kauba ja kaevise energia suhe)	89		
Kaubatoodang jaotub:			
Peenkiviks (koos hiivaga)	79	8,4	
Tükikiviks	21	11,4	

*) Kuna sõelumise kasutegur sõltub materjali niiskusest, siis II sõeluri ava võidakse hoida түкikivi suuruse alampiiris suurem (40 mm 25 mm asemel). Sellega vähendatakse peenese osalust түкikivis. Samas suurendab see peenkivi toodangut, mis võib müügi seisukohalt olla tulus. Kui peenkivi kütvus peaks seejuures osutama lubatust madalamaks, kompenseeritakse seda separeeritud põlevkivi lisamisega (trimmimine).

II OSA. TERMILINE TÖÖTLEMINE. Ernst Jürs

2. Toodetud põlevkivi liigid ja tükisus

Nagu eelnevas näidati, ei ole tükisus (tükilisus, granulomeetriline koostis) põlevkivi kaasasündinud omadus, vaid see formeerub kaevandamise käigus. Põlevkivi kaevandamise algaastatel, kui töid tehti käsitsi, saadi põlevkivi, mille tükkide suurus varieerus väga suurtes piirides – nullist kuni viiesaja millimeetrini (0...500 mm). Vastavalt tarbijate vajadustele purustati ja sõeluti kaubapõlevkivi klassideks (sortideks):

I kl(ass) – üle 125mm (>125mm) – jäme tükikivi, mis varasematel aegadel läks väikekatlamajade ja vedurite katelde ning kodude kütteks;

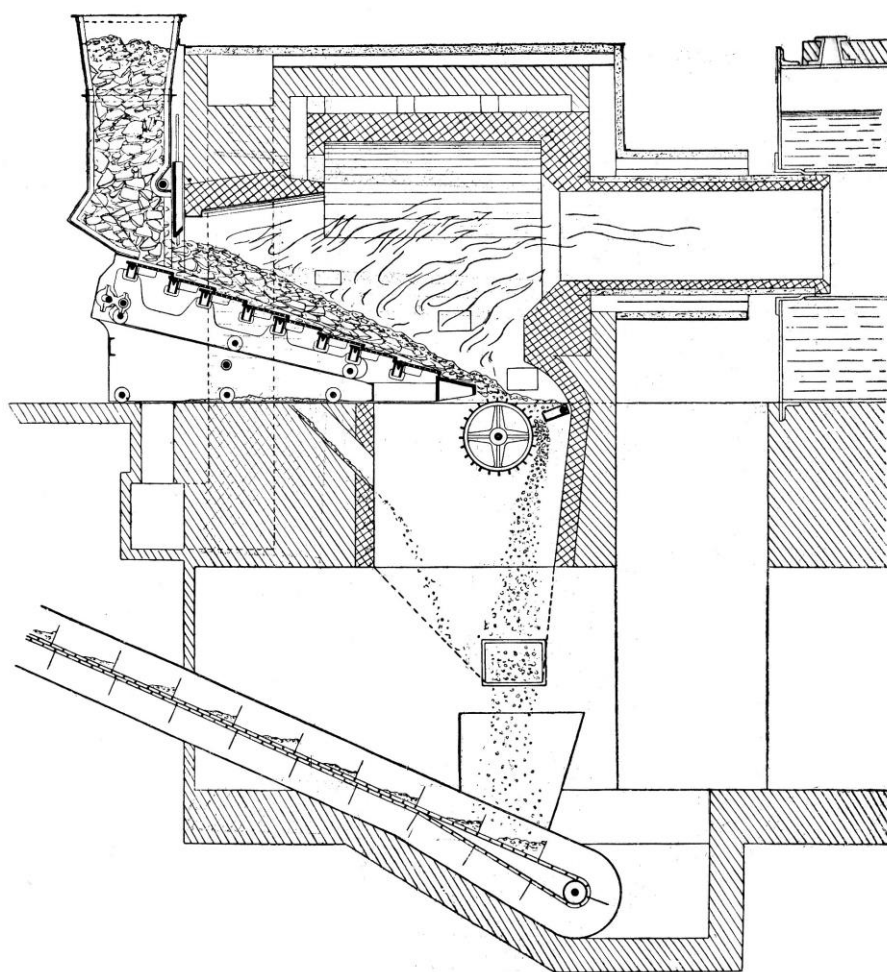
II kl – 25...125mm – tehnoloogiline põlevkivi termilisele töötlemisele gaasigeneraatorites;

III kl – 0...25mm - energeetiline põlevkivi soojuselektrijaamade kütteks ja termilisele töötlemisele tahke soojuskandjaga utteseadmetes.

Tänapäevaks on I kl põlevkivi kasutamine praktiliselt lõppenud ja kogu kaevandatav põlevkivi realiseeritakse II ja III klassina. Seoses mäetööde mehhaniseerimisega on II kl põlevkivi saagis pidevalt vähenenud ning III kl oma suurenenud. Kogu II kl põlevkivi töötatakse ümber tänapäeval juba olemasolevates gaasigeneraatorites ja reservi tuleviku jaoks praktiliselt enam pole. Mäetööde edasisel mehhaniseerimisel, kui II kl põlevkivi väljatulek veelgi väheneb, võib juba osa olemasolevatest gaasigeneraatoritest jääda ilma tooraineta. Mis puutub energeetilisse põlevkivisse, siis on ka siin, seoses tehnilise progressiga, olukord muutunud. Kui varem, põlevkivienergeetika algusaastatel, toimus põlevkivi põletamine restidel (Pilt 12) siis on tänapäevaks juurdunud juba põletamine keevas kihis ja tolmküttekolletes. Selleks purustavad energeetikud saadava energeetilise põlevkivi ise endale vajaliku peensuseni. Purustusseadmete olemasolu lubab kasutada algkivina, peale energeetilise, ka tehnoloogilist põlevkivi või mõlemat korraga. See suurendab jõujaamade töö stabiilsust häirete puhul energeetilise põlevkiviga varustamisel.

2.1. Põlevkivi niiskus

Põlevkivi looduslik niiskusesisaldus on tavaliselt piirides 8...12%. Peale põlevkivi loodusliku niiskuse kujundavad lõplikku veesisaldust kaevandamisolud ja ilmastikutingimused (vihmad, lumesulamine). Kõige märgatavam on sademete mõju kevadel ja sügisel, aga see võib aset leida ka teistel aegadel, kui esinevad tugevad vihmad, karjäärides aga isegi tugevad lumesajud talvel järgneva lume kiire sulamisega. Eriti tundlik on veega kokkupuute suhtes peenpõlevkivi, kuna siis märgub praktiliselt kogu mass ja see muutub vähem või enam märjaks pudrutaoliseks massiks. Tema niiskusesisaldus sellistes märgades tingimustes tõuseb 14...16%-ni ja üle selle. Selline põlevkivi pole enam kasutatav. Kui juba normatiivse niiskusesisaldusega põlevkivi kasutamine nõuab tarbijatelt, nii energeetikutelt kui ka töötajatelt, suure koguse lisasoojuse kulutamist, siis päris märga on vaja kuivatada juba enne kasutamist. II klassi põlevkivi kokkupuutel veega märgub ainult tükkide pind ja üldine niiskusesisaldus kasvab vähe. Kuna aga II kl põlevkivis, seda enam aga summaarses, sisaldub alati ka peenpõlevkivi, siis määrab just see üldise niiskusesisalduse ja sellega ka selle põlevkivi kasutatavuse. On samuti selge, et sellise märja põlevkivi sõelumisel, kui ta end veel üldse sõeluda lubab, jääb II kl põlevkivi tükkidele palju enam peent põlevkivi, mis töötlemisel mõjub negatiivselt tehnoloogilisele režiimile ja selle kaudu protsessi tulemustele.



Pilt 12 Ajaloolise restkolde skeem ¹

2.2. Põlevkivi olulised füüsikalised omadused

Kukersiitpõlevkivi on kollakaspruun kuni pruun, värvuse poolest kergesti eristatav kaaskivimist, aherainest, mis on halli värvi lubjakivi. Värvuse erinevust kasutati ära põlevkivi käsitsi rikastamisel ². Teiseks füüsikaliseks tunnuseks on mahumass (tihedus), millest oli juttu eespool, kus nägime ka vastavaid arvväärtusi. Seda erinevust kasutatakse ära põlevkivi gravitatsioonilisel rikastamisel – setitamisel pulseerivas vees või ujutamisel magnetiidi suspensioonis. Kolmandaks erinevuseks on põlevkivi väiksem tugevus võrreldes aherainega. Mehaanilise tugevuse erinevust kasutati rikastamisel valikpurustamisega, millest oli juttu eelmises osas. Põlevkivi väiksem tugevus ongi põhjuseks, miks suureneb peenpõlevkivi hulk kaubapõlevkivis igasuguse mehaanilise käitlemise käigus, alates mäetöödest kuni jõudmiseni tarbija punkritesse: laadimistöodel, lattu andmisel ja sealt võtmisel, purustamisel, sõelumisel, transportimisel.

¹ Paul N. Kogerman, 1927. The Oil Shale Industry of Estonia, Ministry of Trade & Industry, Tartu

² Teadaolevalt üritati kunagi põlevkivi ja lubjakivi värvuse erinevust rõhutada rohelise, ilmselt monokromaatilise valgusega noppimislinde kohal. See polevat meeldinud noppijatele, olevat halvasti mõjunud silmadele ja tervisele üldiselt.

Tabel 7 Kaubapõlevkivi klassid

Tükisuurus, mm	Tööniiskus, %	Orgaanilise aine sisaldus, %	Puistemass, t/m ³
+125	10	38...40	0,97...1,01
25...125	10	37...38	1,00...1,08
<25	12...13	33...34	1,02...1,08

Kütvus on harilikult 7,5...15 MJ/kg. Kukersiit on paremaid põlevkiviliike maailmas orgaanilise aine sisalduse (keskmiselt 35%) ja suure õlisaagise poolest kerogeenist (65...70%).

Põlevkivi **soojusmahtuvus** on ligikaudu 1,05 J/kg°C. Võrreldes vee soojusmahtuvusega (ligikaudu 4,2 J/gK°) on see neli korda väiksem. See tähendab, et põlevkivi temperatuuri tõstmiseks on vaja neli korda vähem soojust kui vee temperatuuri tõstmiseks. Samal ajal on ka vee auramissoojus väga kõrge – 2,26 MJ/kg. See näitab ilmekalt, et protsesside, nii põletamise kui ka termilise töötlemise efektiivsuse tõstmiseks on vaja neisse suunata võimalikult vähese niiskusesisaldusega põlevkivi.

Näitaja, mis tugevalt mõjutab põlevkivi kasutamise protsesse on **soojusjuhtivus**. Kukersiidi kohta on teada selle väärtus 0,14 W/m.°K. On ka andmed mitmesuguse kerogeenisaldusega põlevkivi soojusjuhtivusest erinevatel temperatuuridel (0, 20, 50 ja 100°C), tükkides ja pulbrilisel kujul. Nende alusel teame et 35% kerogeeni sisaldusega põlevkivi soojusjuhtivus tükkides on 1,72...1,75 korda suurem kui pulbrilises põlevkivis. Sedagi on vaja meeles pidada enne kui asuda utteagregaadi projekteerimisele. Üldises olukorras orienteerumiseks toome ära ka mõnede teiste põlevkivile lähedaste ainete/materjalide soojusjuhtivused: vesi – 0,6; muld (sõltuvalt niiskusest) – 0,15...1,31; graniit – 1,7...4; marmor – 2,5; kvarts – 7...12. Ja ka kahe ehitusmaterjali soojusjuhtivuse, mida läheb vaja hiljem: tellis – 0,15...1,31; süsinikteras – 36...54.

Näeme, et põlevkivi soojusjuhtivus on lähedane mulla ja tellisega soojusjuhtivusega ja sellest teha järelduse, et ta kuulub väikese soojusjuhtivusega materjalide hulka. Ja kuna see on nii, siis tuleks põlevkivi töödelda võimalikult väikese tükisuurusega ja võimalikult õhukeses töökihis. Süsinikterase, kui metalli, soojusjuhtivus on muidugi väga kõrge, mistõttu ta on heaks seinamaterjaliks kaudse küttega aparatuurides, kui protsessi temperatuurid tema kasutamist võimaldavad.

2.3. Põlevkivi orgaaniline osa - kerogeen

Kukersiitpõlevkivi¹ kasulik komponent, orgaaniline osa, kerogeen kujutab endast orgaanilistes lahustites praktiliselt lahustumatut amorfsset 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%². On kindlaks tehtud, et kerogeenil on järgmine keskmine koostis³: süsinik – 77,5%, vesinik – 9,7%, hapnik – 11,1%, lämmastik – 0,2% ja väävel –

¹ Edasises kasutame mõiste 'kukersiitpõlevkivi' asemel 'põlevkivi', sest teisi põlevkiviliike, näiteks Eestis leiduvat graptoliitargilliti me siin ei käsitleta.

² Гувергриц, М., Бродская, Б., Эленурм, А., Галынкев, И., Куйв, К., Лаос, Т., Маргусте, М., Милк, А., Паалме, Л., Степанов, И., Тягунов, Б. 1966. Термическая переработка сланца-кукерсита, Институт химий АН ЭССР (монография).

³ Agu Aarna, 1965. Põlevkivikeemia probleeme Eesti NSV-s. Kirjastus "Eesti Raamat" Tallinn.

1,5%. 68% viimasest on püriitne, 5% sulfaatne ja 27% orgaaniline ¹. Et pilt oleks täielik, mainime veel, et kerogeenis leidub vähesel määral ka kloori (0,24...0,73%), vanaadiumi ja teisi taimedes ja loomsetes organismides sisaldunud elemente. Arvatakse, et C-aatomeid kerogeeni makromolekulis on miinimum 100 või pigem isegi 200...300 ning molekulkaal vähemalt 3000...5000, igal juhul mitte alla 1500...2000. Elementide võimalike omavaheliste seostega tutvume lähemalt edaspidi.

Kerogeenile on iseloomulik kõrge hapnikusisaldus, ning selle arvel väiksem süsiniku ja vesiniku sisaldus, võrreldes naftaga. Et nafta elementaarkoostis oleks võrdlemiseks käepärast, toome selle ära ka siin: süsinikku – 82...87%, vesinikku – 11...14%, hapnikku kuni 1,2%, väävlit – 0,1...5%, lämmastikku kuni 1,7% ja vähesel hulgal (harilikult alla 0,001%) vanaadiumi, fosforit, kaaliumi jt, nagu kerogeeniski.

Vesiniku ja hapniku sisalduse hindamiseks kerogeenis on absoluutse sisalduse asemel kasulikum kasutada nende suhet süsinikusse. Need arvud lubavad paremini orienteeruda erinevate kütuste ja nende ümbertöötamise produktide võrdlemisel. Arvutame need siin praegu välja nii kerogeenile kui ka naftale. Mõlema puhul kasutame selleks ülaltoodud sisalduste keskmisi väärtusi. Niisiis arvutuste tulemused:

Kütus	Elementaarkoostis (%)			Suhe	
	C	H	O	H/C	O/C
Kerogeen	77,5	9,7	11,1	0,125	0,143
Nafta	84,5	12,5	1,2	0,148	0,014

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 koosseisu on ka väävliühendid, sisaldus poolkoksis muudab selle loodusele kahjulikuks. Siit tulenebki looduskaitse nõue vähendada orgaanilise aine sisaldust poolkoksis. Saab selgeks üks peamine ülesanne põlevkivi termilisele töötlemisele – protsess tuleb teostada nii, et poolkoksi jääks võimalikult vähe orgaanilist ainet ja see sisaldus sealjuures vastaks kaasaegsetele normidele. Lisaks looduse reostamisele näitab kõrge orgaanilise aine sisaldus poolkoksis ka loodusvara halba, ebaefektiivset kasutamist, mis juba iseenesest nõuab parendamist.

Suur hapnikusisaldus kerogeenis (kümme korda kõrgem kui naftas) segab põlevkivist kütuseproduktide saamist, vähendab nende saagist ja halvendab kvaliteeti. Kvaliteedi tõstmiseks tuleb utteproduktidega läbi viia täiendavaid füüsikalisi operatsioone ja keemilisi reaktsioone. Teisest küljest võimaldab kõrge hapnikusisaldus kerogeenist saada rikkaliku gamma mitmesuguseid väärtuslikke hapnikühendeid (fenoolid, ketoonid jt). See teeb põlevkivi unikaalseks tooraineks tööstusele. Peale termilise töötlemise on kerogeeni kasutamiseks välja töötatud (Aleksandra Fomina ²) veel keemiline meetod - tema kontsentraadi oksüdeerimine, mis võimaldab saada hinnalisi, hästi defineeritud keemiaprojekte – kahealuselisi orgaanilisi happeid.

¹ Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н., 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

² http://et.wikipedia.org/wiki/Keemia_Instituut

2.4. Kerogeeni keemiline ehitus

Orgaanilisest keemiast teame, et keemilist ühendit moodustavad elemendid paiknevad omavahel kindla seaduspärasuse kohaselt. Sellist elementide ja nende rühmituste paiknemist nimetatakse keemiliseks ehituseks. Milline see on kerogeenil, seda on paljude aastate jooksul uurinud paljud teadlased. Agu Aarna ja Endel Lippmaa on esitanud süsiniku jaotuse kohta järgmised andmed ¹:

süsinik aromaatsetes tsüklites	18%
süsinik hüdroaromaatsetes (naftensetes) tsüklites	50...75%
süsinik alifaatsetes (parafiinsetes) ahelates	7...32%

Agu Aarna ja Karl Urovi hilisemad uurimused on näidanud, et kerogeenis esineb ka kaksiksidemeid (-CH=CH-).

Oluline on hapniku aatomite funktsionaalsuse küsimus. Siiani läbiviidud uurimuste kohaselt võib hapniku aatomite jaotuse kerogeenis lugeda järgmiseks ²:

hapnik alkoholi hüdroksüülis (-OH)-	29,4%
hapnik orgaanilistes hapetes (-COOH)	1,3%
hapnik karbonüülühmas (=CO)	13,3%
hapnik eeterrühmas (C-O-C)	40,0%
hapnik esterrühmas (-COOC-)	16,0%

Ülaltoodud arvud annavad mõningase ettekujutuse kerogeeni võimaliku keemilise ehituse kohta, kuid need ei luba veel koostada tema struktuurvalemit. Aga võib ka olla, et tänapäeval, arvestades analüüsimeetodite ja -tehnikate kiiret arengut, on see juba olemas. Nii või naa, saame toodud arvude põhjal teha järelduse, et kerogeen on väga huvitav ja paljulubav materjal, millest on võimalik saada palju tähtsaidprodukte. Käesolevas töös käsitleme põhiliselt siiski ainult põlevkivi termilise töötlemise probleeme ja saadavaidprodukte, kuna need on praegu kõige aktuaalsemad.

2.5. Mõningad kerogeeni füüsikalised näitajad ³

Erikaal (tihedus), g/cm ³ (t/m ³)	1,11 ^{+0,03} _ _{0,07}
Soojusmahtuvus, J/kg. °K	1,58
Kütvus, MJ/kg:	
Q _ü	37,3
Q _a	35,2

Näeme, et kerogeeni erikaal on üle kahe korra väiksem kui lubjakivil (Tabel 1). Nagu juba eespool mainisime, loob see head eeldused põlevkivi rikastamiseks. Veel näeme, et puhta (aherainevaba) kerogeeni kütvus on väga kõrge – isegi kõrgem kui kivisöel, mis on 34...36 MJ/kg ega jää palju maha ka nafta kütvusest (46 MJ/kg). See näitab kui väärtuslik on meie tähtsaim maavara. Tema efektiivseks kasutamiseks on vaja ainult kerogeeni vabastada aherainest. See on põhimõtteliselt lihtne, kuid praktikas siiski mitte kerge ülesanne. Kuid ka mitte võimatu. Ülla eesmärgi nimel tasub igal juhul veel mõelda, kuidas seda teha ja sealjuures võimalikult lihtsalt ning minimaalsete kulutustega. Võib kohe öelda, et selle küsimuse lahendamise efektiivsus on nii kõrge, et kulutused peaksid end õigustama igal juhul, sest see tõstab põlevkivi kasutamise efektiivsust nii energeetikute kui ka töötajate juures. Siis on nad nõus ja võimelised maksma põlevkivi

¹ Agu Aarna, 1965. Põlevkivikeemia probleeme Eesti NSV-s. Kirjastus "Eesti Raamat" Tallinn.

² sama

³ Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н., 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

est ka kõrgemat hinda ¹. Uue olukorra peamiseks väärtuseks oleks aga see, et järsult väheneks kasvuhoonegaaside paiskamine õhku.

Põlevkivi soojusmahtuvus on väike, kuid ta on siiski 1,8 korda kõrgem kui lubjakivi soojusmahtuvus mis on 0,21 J/kg. °K. Rikastatud põlevkivi kasutamine annaks positiivse efekti, kuna suurem osa protsessi antavast soojusest läheb sel juhul kerogeeni, mitte lubjakivi temperatuuri tõstmiseks ja selle lagundamisprotsesside läbiviimiseks. See alandab soojuse (kütuse) (eri)kulu nii põletamisel kui ka termilisel töötlemisel tunduvalt.

3. Põlevkivi mineraalosa

3.1. Mineraalosa koostis

Põlevkivi mineraalosa koosneb peamiselt karbonaatidest, savimineraalidest ja kvartsist. Vähem leidub püriiti ja markasiiti (mõlemad valemiga FeS₂) ja teisi mineraale.

Peamiste mineraalide sisaldus erinevate uurijate andmetel on mõningal määral erinev, seepärast anname need siin nende arvude vahemikena. Need oleksid järgmises tabelis ².

Tabel 8 Põlevkivi mineraalosa peamiste mineraalide sisaldus erinevate allikate andmeil

	Alampiir, %	Ülempiir, %
Karbonaadid: CaCO ₃ (CaO+CO ₂)	64,0	56,8
MgCO ₃	1,9	5,2
Kvarts SiO ₂	8,5	14,7
Alumosilikaadid (identifitseerimata)	12,6	
Ortoklass K ₂ O. Al ₂ O ₃ . 6SiO ₂	8,5	4,7
Limoniit 2Fe ₂ O ₃ . 3H ₂ O		2,7
Kips CaSO ₄	0,8	
Markasiit, FeS ₂		4,5
Püriit, FeS ₂	3,1	
CaO "orgaaniline"	0,4	
MgO "orgaaniline"	0,2	

Väiksemates kogustes on veel K, Na, Ti, V, Mn jt elemente sisaldavaid mineraale.

Arvudest näeme, et suures ülekaalus põlevkivi mineraalosas on karbonaadid – 62,0...66% 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 kül. Teine on see, et karbonaadid ei ole lihtsalt passiivne (inertne) komponent, mida tuleb põlevkivi põletamisel ja ka termilisel töötlemisel kuumutada protsesside töötemperatuurini, kulutades selleks soojust, mis alandab protsessi termilist kasutegurit (efektiivsust). Karbonaadid on ka aktiivsed, alludes ise kõrgetele temperatuuridele ja lagunevad. Lagunemisprotsessid on endotermilised, so nõuavad toimumiseks soojust, mis omakorda viib protsesside efektiivsuse alanemisele. Utreeritult võiks öelda, et põlevkivi kui vaese kohaliku kütuse põletamist soojus-elektrijaamades soojus- ja elektrienergia

¹ Tallinna tehnikaõlikoolis tehtud uuringud on näidanud, et kõrgema kvaliteediga põlevkivi hind peaks tõusma vähemalt poolteist korda kiiremini kui kauba kütvus või potentsiaalne (laboratoorne) õliandvus. Seni ei ole tarbijad sellega nõus olnud. Kõrgema kütvusega põlevkivi tootmisel kasvaks ka kaevandamis- ja rikastuskadu – orgaanilise osa (kerogeeni) jääk maapõues ja aheraines (toimetaja).

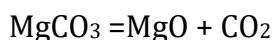
² Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н., 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

saamiseks oleks õigem nimetada kasvuhoonegaaside (CO₂) tootmise protsessiks, kus protsessiks vajalik soojus saadakse põlevkivis leiduva kerogeeni põlemisest. Soojuse ülejääk kasutatakse soojus- ja elektrienergia tootmiseks. Väga karm ütlemine, aga nii ju tegelikult on. Järelduseks siit jälle juba varem väljaöeldud soovitus – kasutada tuleb põlevkivi võimalikult rikastatult.

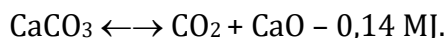
Lähemalt käsitleme karbonaatidega ja väävliit sisaldavate mineraalidega kuumutamisel toimuvaid protsesse edasises.

3.2. Põlevkivituhk

Põlevkivi mineraalosas leiduvad karbonaadid (CaCO₃ ja MgCO₃) lagunevad nõrgemal või tugevamal kuumutamisel, eraldades süsihappegaasi (CO₂) vastavalt võrranditele:



Kuna põlevkivi mineraalosa peamiseks komponendiks on kaltsiumkarbonaat, siis vaatleme lähemalt just esimest reaktsiooni. Kuna selline lagunemisreaktsioon on endotermiline, siis lisame talle juurde ka soojusefekti ning saame



Vaadeldava reaktsiooni tasakaal saabub süsihappegaasi teatava kindla partsiaalarõhu juures. Selle “tasakaalarõhu” väärtused erinevatel temperatuuridel on järgmised ¹:

Temperatuur, °C	500	600	700	800	900	1000
Rõhk, mm Hg	0,11	2,35	25,3	168	773	2710

Et nihutada saabunud tasakaalu vasakule, so CaCO₃ väiksema lagunemise suunas, tuleb kas alandada temperatuuri või vähendada moodustunud CO₂ evakueerimise intensiivsust, et mitte vähendada sellega liialt tema partsiaalarõhku. Kuna põlevkivi utmisel tekkivad uttegaasid (aurud + gaasid, sh CO₂) on vaja utteagregaadist eemaldada, ja seda võimalikult ilma takistusteta, siis tuleb seda teha optimaalse alarõhuga. Karbonaatide lagunemise reguleerimise peamiseks faktoriks jääb seega temperatuur. Milliseid temperatuure on võimalik kasutada, arvestades kerogeeni käitumist kuumutamisel, näeme edaspidi.

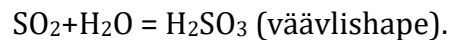
Karbonaatide lagunemiseks kuluva soojushulga lähemaks hindamiseks teeme mõned arvutused. Ühe grammooli CaCO₃ (M=100) lagunemiseks kulub soojust 0,14 MJ. Ühele kilomoolile (100 kg) on kulu seega 145 MJ ja 1 tonnile – 1,45 GJ. Kui nüüd arvestada, et põlevkivis on karbonaatide sisaldus 50% ja laguneb neist utmisel samuti 50%, siis saame, et 1t põlevkivi termilisel töötlemisel kulub karbonaatide lagunemisele soojust 1,45*0,5*0,5=0,362 GJ = 362 MJ. Põlevkivi põletamisel, kus karbonaatide lagunemine on praktiliselt täielik, eriti kui põletatakse tolmpõlevkivi, on soojuse kulu sellele 0,72 GJ/t ².

Nüüd siis veel väävliühendite (püriit, markasiit) muundumisest kuumutamisel. Põlevkivi termilisel töötlemisel, kus kuumutamine toimub praktiliselt hapnikuvabas keskkonnas, lagunevad püriit ja markasiit metallide sulfiidideks ja vabaks väävliks. Metallide sulfiidid lähevad poolkoksi koosseisu. Vaba väävel kõrgel temperatuuril ja leeliselises keskkonnas ühineb uttegaasides oleva vesinikuga, moodustades väävelvesiniku (H₂S), mis läheb uttegaaside koosseisu. Põlevkivi põletamisel, mis toimub hapniku keskkonnas, põlevad kõik väävliühendid, andes metallide oksiide ja vääveldioksiidi (SO₂). Metallide

¹ Glinka, N., 1959. Üldine keemia. Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn

² Vt ka 1.3 Põlevkivi koostis ja kvaliteet

oksiidid lähevad tuha, vääveldioksiid aga suitsugaaside koosseisu. Siin on õige koht juhtida tähelepanu põlevkivi utmise (poolkokstamise) generaatorprotsessile. Selles toimub põlevkivi kuumutamine otsemeetodil – soojuskandja, milleks on generaatorgaasi (pärast kondensatsiooni läbimist) põletamisel tekkivad suitsugaasid, läbipuhumisega generaatoris olevast utetavast põlevkivikihist. Suitsugaasides sisaldub vääveldioksiid, mis on väävelvesiniku põlemisprodukt. Põlevkivikihi läbimisel seguneb soojuskandja uttegaasidega. Peale uut kondensatsiooni läbimist saadakse uus generaatorgaas. Selles aga süsinikdioksiidi enam ei sisaldu - ta kõik taandus generaatoris leelises keskkonnas uuesti väävelvesinikuks. Nii toimub see generaatorprotsessi puhul pidevalt. Kui uttegaasi, mis suunatakse põletamisele katlamajadesse ja jõujaamade kateldesse, ei puhastata väävelvesinikust, siis seal põletamisel põleb väävelvesinik samuti vääveldioksiidiks ja sellena satub siit suitsugaaside koosseisus õhku (atmosfääri), kutsudes esile happelihmasid vastavalt võrrandile:



Väävlishape on ebapüsiv ja muutub õhuhapniku toimele peagi väävelhappeks.

Et happelihmasid vältida, on vaja väävelvesinikku sisaldavaid gaasid puhastada temast enne põletamist, või siis suitsugaasid peale põletamist vääveldioksiidist. Milline variant on otstarbekohasem, tuleb otsustada igal konkreetsel juhul eraldi.

Siinkohal on õige aeg tagasi tulla põlevkivi ja kerogeeni koostise juurde. Kui üldväävli sisaldus kerogeenis on kuni 1,5% ja kerogeeni enda sisaldus kukersiidis keskmiselt 25%, siis kukersiidi väävlisisalduseks $1,5 \cdot 0,25 = 0,38\%$. Kui see arv korrutada 20 miljoni tonniga, mis on praegu seatud piiriks põlevkivi aastasele tarbimisele ¹, siis saame selles sisalduva väävli koguseks 76 tuhat tonni. Peale põlevkivi ümbertöötamist ja põletamist jaotub see poolkoksi, põlevkivituha, õlide ja teiste produktide ning suitsugaaside vahel. Õlides sisalduv väävel läheb nende põletamisel samuti vääveldioksiidina atmosfääri. Poolkoksis ja tuhas sulfiidide ning sulfaatidena sisalduv väävel on suhteliselt ohutu – neid võime vaadelda kui looduslikke mineraale. Halvem on olukord muidugi poolkoksis leiduvate raskete väävlit sisaldavate süsinikühenditega. Et nende negatiivset mõju loodusele vähendada, on vaja nende sisaldust poolkoksis vähendada, esialgu vähemalt kaasaegsetele normidele vastavaks, või suunata kohe kuumalt põletamisele, kasutades saadava soojuse samuti utteprotsessi vajadusteks. Muidugi kaasneb sellega samuti vajadus puhastada põlemisgaasid (suitsugaasid) seal leiduvast vääveldioksiidist. Põlevkiviõlis sisalduva väävliga võime praegu (2014.) veel rahul olla, kuna see on väiksem kui naftamasuutides ja teisteski fraktsioonides sisalduv. Teistes produktides sisalduv väävel halvendab nende kvaliteeti ja nõuab tema eemaldamist nendest, mis tähendab ohtlike jäätmete tekkimist. Need nõuavad utiliseerimist.

¹ 20 mln t on praegu (2014) põlevkivi väljatava varu lubatav ülempiir. Tarbitava põlevkivi mass, milles peale kukersiidi on märkimisväärne kogus niiskust ja aherainet, võib olla suurem (toimetaja).

Analüüsimaaks põlevkivituha probleemi, toome kõigepealt ära tema koosseisu:

Põlevkivituha koosseis, %						
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O (Na ₂ O) jt
31,0	39,0	7,8	5,8	4,5	4,5	7,4
Metallide sisaldus oksiidides, %						
	71,47	52,91	39,98	60,32		83,02 (74,17)
Metallide sisaldus, arvatuna põlevkivile, %						
	27,87	4,13	2,32	2,71		6,14 (5,49)
Metallide sulamistemperatuur, °C						
	851	659	1535	651		63 (97,7).

Arvudest näeme, et peamisteks komponentideks põlevkivituhas on CaO (põletatud lubi) ja ränioksiid, mis tuleneb juba põlevkivi tekkeloost. Nendele langeb 70% põlevkivituha koosseisust. Koos teiste komponentidega (metallide oksiididega) on selline segu tooraineks mitmesuguste ehitusmaterjalide tootmiseks: tsement, silikaat- ja silikaltsiitellised, põlevkivituhast autoklaavimisel saadavad ehitusplokid jt. Arvud on toodud selleks, et kellelgi võib tekkida huvi ja soov eraldada tuhandest mõni nendest metallidest.

Põlevkivituhk ise sulab väga laias temperatuurivahemikus – 1150...1500 (1790)°C, olenevalt mineraalne sisaldusest põlevkivis. Sulamisel saadav produkt kuulub klaaside hulka. Sula tuha fileerimisel saadakse kiudmaterjal – mineraalvatt, mis on hea soojusisolatsioonimaterjal. Teda toodeti varem Ahtme Soojuselektrijaama Kohtla mineraalvatitsehhis (1971. a – 181 tuhande m³).

4. Kukersiitpõlevkivi ja kerogeeni käitumine temperatuuri tõstmisel

4.1. Muutuste üldpilt

Kukersiitpõlevkivi ja kerogeeni käitumist kuumutamisel on uurinud paljud teadlased. Kõige suurema panuse sellesse on andnud Paul Kogermann, Karl Luts, Aleksandr Dobrjanski, Karl Kask, A. Aarna, E. Lippmaa, A. Fomina, Mark Gubergrits jt. Nende tööde tulemustele toetub ka järgnev üldpilt põlevkivi käitumisest kuumutamisel.

Kui alustada põlevkivi temperatuuri tõstmist, siis eraldub temast kõigepealt niiskus – hügrokoopne vesi. See toimub temperatuuril 105...130°C. Samuti eraldub põlevkivisse okludeerunud (seotud) süsinikdioksiid CO₂.

Termilise lagunemise alguseks loetakse põlevkivi värvuse muutumist tumedamaks ja lõhna ilmumist, mis toimuvad juba temperatuuril 170...180°C ja intensiivistuvad temperatuuri edasisel tõusul üha enam. Rebenevad lahti kerogeeni makromolekuli perifeersed, hapnikku ja väävlit sisaldavad funktsionaalsed rühmad, aga juba ka vesinik. Viimase eraldumist mõjutab põlevkivis leiduv savijas komponent. Eralduvad gaasid CO₂, H₂S, CO, H₂ ja veeaur. Pürogeense vee aktiivne eraldumine algab temperatuuril 270...290°C.

Temperatuurivahemikus 320...390°C toimub kerogeeni makromolekuli depolümeerisumise – bitumeniseerumise. Tekib asfalditaoline mass – esmane püroehk termobituumen, mis on juba lahustuv benseenis, veel paremini väävelsüsinikus, kuid ei ole nendel temperatuuridel veel täielikult lenduv – saab väljuda agregaadist aurugaasisegu koosseisus ainult osaliselt.

Edasisel temperatuuri tõusmisel toimub kerogeeni depolümeerimisproduktide krakkumine (raskeõlide lagunemine kergemateks)¹. Tekivad mitmesuguse keemistemperatuuriga süsivesinikud, algul kergemad, edasi järjest raskemad. Nendes lahustub ka esmane pürobituumen, moodustades sekundaarse pürobituumeni. Tekkinud süsivesinikud, hapnikühendid ja teised nn sekundaarsed aurustuvad komponendid on juba võimelised lenduma, seega minema aurugaasisegu koostisse, alates kergematest. Gaasi ilmub metaan ja teised küllastatud süsivesinikud, suureneb vesiniku sisaldus gaasis. See on seda suurem mida kõrgem on temperatuur. Temperatuuril 400°C on see kaks, 450°C juures kolm, aga 500°C juures juba neli korda suurem, kui 350°C juures. See on tingitud sellest, et esialgu on vesinikku selleks veel küllaldaselt. Edaspidi, kui vesiniku varud vähenevad, suureneb küllastumata süsivesinike väljatulek, saagis.

Pärast aurude kondenseerimist saadakse süsivesinike vedel segu - toorõli. Mittekondenseerunud süsivesinikud ja gaasid moodustavad põlevkivigaasi. Kuna kerogeeni krakkumine, samuti produktide termiline lagunemine ja pürolüüs² toimuvad edasi, siis jätkub ka gaasiliste komponentide, sh väävelvesiniku (H₂S), eraldumine, mis kõik satuvad põlevkivigaasi koostisse. Jätkub samuti pürogeense vee tekkimine ja eraldumine. Funktsionaalsete rühmade eraldumine ja/või ümberpaiknemine, aga ka molekulide radikaalide polümeerisumine ja kondenseerumine, viib ühete ainete kadumisele ja teiste tekkimisele. Lõppkokkuvõttes väljuvad utteagregaadist kõik ühendid, mis selleks antud temperatuuril võimelised on. Kõik ülejäänud jäävad poolkoksi.

Kõige tähtsamaks küsimuseks siinjuures on vesiniku käitumine erinevatel temperatuuridel ning kuumutamiskiirustel. Sellest oleneb nii saadava õli kogus (tehniline saagis) kui ka tema koostis ja omadused, aga ka gaasi kogus ning koostis ja kütvus. Sellega on tihedalt seotud veel termilise töötlemise jääkprodukti - poolkoksi omadused, eelkõige orgaanilise aine sisaldus temas. See on seotud asjaoluga, et mida rohkem vesinikku väljub agregaadist ilma süsinikuta, seda enam jääb süsinikku poolkoksi, kuna ta üksi, ilma vesinikuta, aga ka hapnikuta, pole lenduv. Viimaseid on poolkoksis aga juba väga vähe. Mõõda ei saa vaadata ka tehnoloogilise režiimi mõjust tekkivate hapnikuühendite koosseisule, nii pürogeenses vees (uttevees) kui ka õlis.

4.2. Termobituumeni saagis, koostis ja omadused

Põlevkivi kuumutamisel toimuv kerogeeni bituumeniseerumine ja termobituumenis toimuvad protsessid on põlevkivi termilise töötlemise võtmeküsimus. Kogutud andmed toome järgnevas tabelis, protsessi peamisi parameetrid illustreerib diagramm Pilt 13.

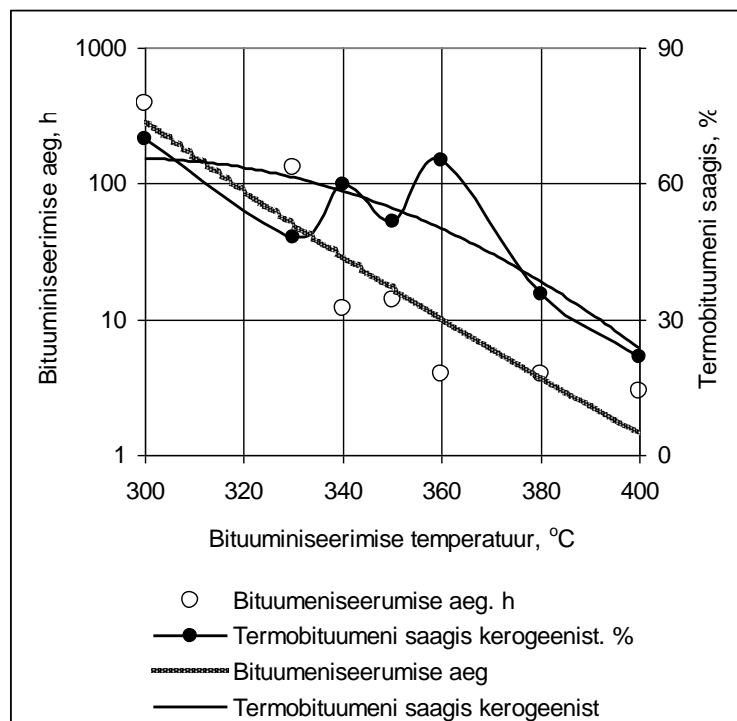
Tabelist ja diagrammilt näeme, et termobituumeni teke toimub juba temperatuuril 300°C, kuid see on veel väga aeglane - 387 h. Tekkinud termobituumeni molekulkaal on suur. Suur on samuti saagis, mis on iseenesest huvitav selle temperatuuri kohta. Huvitav on samuti see, et see termobituumen destilleerub rõhul 2 mmHg juba temperatuuril 301°C. Destillaat on kergem ja väiksema molekulkaaluga kui hiljem, kõrgemal temperatuuril (360°C) tekkiva termobituumeni, mille keemistemperatuur on juba kõrgem (354°C) ja vesinikusisaldus suurem (9,4% 8,8% vastu 300°C juures), destillaat. Edasi kasvab destillaadi erikaal veelgi, kuid molekulkaal juba langeb, nii destillaadi, eriti aga termobituumeni enda oma. Kasvab fenoolide sisaldus destillaadis.

¹ [Krakkima](#) - raskõlised (termiliselt, katalüütiliselt) kergõlised saamiseks ümber töötama.

² [Pürolüüs](#) - aine muundumine kõrgel temperatuuril, termolüüs, ka nafta ning põlevkiviõli fraktsioonide ja tahkekütuste termilisel lagundamisel tekkivate tõrvade v. õlide töötlemine kõrgel temperatuuril.

Tabel 9 Termobituumeni saagis, koostis ja omadused ¹.

Näitaja	Bituumeniseerumise temperatuur, °C								
	300	330	340	350	360	380	400	350...360	
Bituumeniseerumise aeg, h	387	132	12	14	4	4	3	-	
Termobituumeni saagis kerogeenist, %	69,8	48,2	59,8	51,6	65,0	35,6	21,6	71,3	
Elementaarne koostis, %:	C	85,1	86,9	83,8	85,7	83,8	85,3	84,5	81,8
	H	8,8	8,4	9,8	8,4	9,4	8,9	8,9	8,7
	S	0,3	0,4	0,5	0,3	0,5	0,5	0,6	0,5
	O + N	5,8	4,3	5,9	5,6	6,3	5,3	6,0	9,5
Molekulkaal M	1300	805	1240	703	1030	651	486	350	
Termobituumeni destillatsioon 2 mmHg juures keemistemperatuur, °C									
	310				354	360			
destillaadi saagis, %	8,8				22,0	39,1			
erikaal d ₄ ²⁰	0,984				1,013	1,024			
molekulkaal M	320				332	265			
fenoolide sisaldus, %	43				46	54			
Termobituumeni poolkoksistamise									
Produktide saagis, %:	Õli	56,2				62,4	54,3	64,3	55,1
	Vesi	5,0				3,0	3,0	3,0	0,6
	Gaas	6,6				7,5	6,2	5,9	18,0
	Koks	13,9				17,7	21,9	22,1	26,9
	Kaod	18,3				9,4	14,4	5,7	
Õli erikaal d ₄ ²⁰					0,96	0,954	0,977		
Fenoole õlis, %	54				26	31	30	17,7	



Pilt 13. Tabel 9 andmete illustratsioon

¹ Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

Temperatuuri tõustes termobituumeni moodustumise aeg väheneb ja jõuab tehniliselt sobiva väärtuseni (4h) 360°C juures. Termobituumeni saagis kerogeenist, mis 300°C juures oli 69,8%, vahepeal langeb, siis aga tõuseb uuesti ja jõuab 360°C juures 65%-ni, edasi aga hakkab uuesti langema, nüüd, arvatavasti, juba ressursside ammendumise tõttu. Temperatuurivahemikus 350...360°C moodustub termobituumenit kerogeenist 71,3%. Maksimaalseks võimalikuks saagiseks loetakse 74...76%. Enamus uurijaid on saanud termobituumenit temperatuuridel 300...450°C ja isegi veel kitsamas, 340...380°C vahemikus. Optimaalseks temperatuuriks loetakse 360°C. Kui temperatuur tõuseb kuni 400°C, siis eraldub veel mõningane kogus õli, aga 450°C juures see praktiliselt lõpeb. Kerogeeni lagunemine sellistel madalatel temperatuuridel on väga rõõmustav, sest see avab tee protsessi läbiviimisele palju ökonoomsemalt – kulutada vähem soojusenergiat, seega kütust. Ja nagu me eespool juba nägime, ei toimu nendel temperatuuridel praktiliselt veel karbonaatide lagunemist. See tähendab, et on palju väiksem ka kasvuhoonegaasi – süsinikdioksiidi (CO₂) tekkimine ja atmosfääri sattumine.

Aarna ja Kask andmetel koosneb termobituumen struktuursetest lülidest, mis sisaldavad aromaatsid ringe (keskmine molekulkaal $M = 400...500$), mis on ühendatud hapniksildadega, ja madalmolekulaarsest osast ($M = 260...360$), mis ei erine poolkoksistamise õlist. Aromaatse süsiniku sisaldus termobituumenis on kõrgem kui kerogeenis ja hinnatakse ligikaudu 50%-le.

K. Kask ja Vello Mihkelson on uurinud hapniku jaotumist termobituumeni funktsionaalsetes rühmade vahel. Termobituumeni proovis $M \sim 780$ (C_{54,8}H_{69,4}O₃) saadi järgmised tulemused ¹, %:

Karboksüülrühmades	1,0
Hüdroksüülrühmades	47,7
Karbonüülrühmades	13,3
Eeterrühmades	21,0
Määramata funktsioonid	17,0

Kokku 100,0

On teada ka termobituumeni järgmised näitajad ²:

Pehmenemistemperatuur	99,3°C
Happearv	35,0
Seebistisarv	89,5
Joodarv	85,8
Erikaal 15°C juures	1,239

Samas allika viitematerjalil [Puksov] saanud teise proovi jaoks joodarvud suurusega 150...220. Rühmkoostise uurimisel saadi järgmised tulemused, %:

Malteenid ja petroleenid	29
Asfalteenid	18,4
Karbeenid	52,6

A. Fomina on uurinud ka Narva jõe taguse, Gdovi (Ouduva) maardla põlevkivi termobituumeni elementaarkoostist ja saanud järgmises tabelis toodud tulemused.

¹ Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат

² Добрянский, А. Ф., 1947. Горючие сланцы СССР. Ленгостоптехиздат. (Viidatavad allikad selles: Попов, Tsõbasov, Puksov)

Tabel 10 Gdovi (Oudova) põlevkivi termobituumeni elementaarkoostis erinevatel temperatuuridel ¹

Temperatuur	Elementaarkoostis, %						Suhted	
	C	H	N	S	O	Tuhk	H/C	O/C
350	81,02	9,46	0,46	0,80	8,26	0,27	0,117	0,102
375	82,52	9,10	0,48	0,93	6,9	0,33	0,110	0,084
400	82,35	7,59	0,47	0,78	6,81	0,56	0,092	0,083
425	86,93	7,12	0,61	0,87	4,47	0,71	0,082	0,051
450	88,28	6,83				0,79	0,077	

Omalt poolt lisasime vesiniku (H) ja hapniku (O) suhted süsinikusse (C).

Nendeski arvudes peegeldub see, et mida kõrgem on temperatuur, seda rohkem vesinikku väljub H₂, CH₄ ja veena ning seetõttu tema sisaldus termobituumenis väheneb. Kiirenevalt toimub see juba temperatuuril üle 375°C, hapniku sisalduse vähenemine isegi veel varem. Viimase uus vähenemise kiirenemine toimub temperatuuril üle 400°C. Sama põlevkivi kerogeeni termilisel käitlemisel tekkiva gaasi saagist ja koostist erinevatel temperatuuridel on samuti uuritud. Andmed toome järgmises tabelis.

Tabel 11 Uttegaasi saagis ja koostis erinevatel temperatuuridel ²

Temperatuur °C	Gaasi saagis, l/kg	sealhulgas (mahuprotsentides)					
		H ₂ S	CO ₂	CO	H	C _n H _m	CH ₄
250	1,42	0	80,5	0	2,2	0	0
300	0,88	3,6	65,5	5,0	8,7	0	10,8
350	4,73	15,0	55,4	10,2	5,2	0	13,7
400	9,40	36,3	21,8	20,3	10,1	6,7	17,1
450	23,0	20,4	19,8	13,4	18,0	7,0	19,0
500	39,0	14,3	17,8	5,7	22,0	10,0	35,0
550	46,0	13,8	15,1	7,1	19,5	9,8	37,3
600	48,0	12,2	14,7	8,5	13,8	8,5	43,9

Näeme, et 250°C juures on gaasi saagis veel väike, aga selles on väga kõrge süsinikdioksiidi (CO₂) sisaldus. See on seotud okludeerunud gaaside eraldumisega põlevkivist. Selles gaasis sisaldub juba ka vesinik. 300°C juures on gaasi saagis väiksem kui 250°C juures, mis on seotud okludeerunud (= ühinenud) gaaside hulga vähenemisega – CO₂ hulk gaasis väheneb. See vähenemine jätkub ka temperatuuri edasisel tõusul. Nüüd on selle kaudseks põhjuseks ka teiste gaaside ilmumine gaasi. Nendeks on väävelvesinik (H₂S), süsinikoksiid (CO) ja juba ka metaan (CH₄). Nende gaaside eraldumine algab juba temperatuuril alla 300°C ja suureneb edasisel temperatuuri tõusul üha enam. Väävelvesiniku ja süsinikoksiidi eraldumine on suurim temperatuuridel 350...450°C. Metaani sisaldus gaasis kuni temperatuurini 450°C jääb 20% piiridesse, siis aga kasvab järsult ja jõuab 600°C juures juba 44%-ni. Küllastumata süsivesinikud ilmuvad gaasi 400°C juures (tegelikult juba natuke varem) ja jäävad edaspidi piiridesse 5...10%. Samas temperatuurivahemikus suureneb järsult ka vesiniku eraldumine. See lubab järeldada, et need mõlemad - vesiniku ja küllastumata ühendite eraldumine, aga ka metaani eraldumise suurenemine, on omavahel seotud. Saab selgeks, et just selles temperatuurivahemikus väljub süsteemist väga palju vesinikku, mis viib

¹ sama mis eelmine

² Добрянский, А. Ф., 1947. Горючие сланцы СССР. Ленгостоптехиздат., viidatav autor Nihamov.

õlisaagise vähenemisele ja gaasisaagise suurenemisele ning, mis veelgi olulisem, orgaanilise aine sisalduse suurenemisele poolkoksis, sest osa järelejäävaid raskeid süsivesinikke ja ka hapnikühendeid pole väikese vesiniku ja hapniku sisalduse tõttu enam võimelised lenduma. Siit järeldus, et utmisel ei tohi kasutada temperatuure üle 450°C, võib-olla, et isegi mitte üle 400...430°C.

Fomina on uurinud veel kerogeeni erikaalu kuumutamise käigus. Kuni 350°C-ni erikaal suureneb, kuna mass paakub – väheneb tema poorsus. Temperatuurivahemikus 350...500°C toimub erikaalu järsk suurenemine lenduvate väljumise ja jäägi rikastumise tõttu mineraalainega. 500...650°C juures erikaalu tõus aeglustub, aga üle selle temperatuuri tõuseb uuesti.

Nüüd veel kuumutamise kiiruse mõjust protsessi tulemustele. Andmed selle mõju kohta termobituumeni tekke dünaamikale toome järgmises tabelis.

Tabel 12 Termobituumeni moodustumise dünaamika erinevatel kuumutamise kiirustel ¹

Kuumutamise kiirus 12°/min			Kuumutamise kiirus 50°/min		
Temperatuur, °C	Saagis kerogeenist, %		Temperatuur, °C	Saagis kerogeenist, %	
	Bituumen	Lenduvad		Bituumen	Lenduvad
274	5,17	3,02	425	20,5	12,4
356	7,15	6,08	450	35,8	25,2
420	20,9	21,4	475	43,5	48,7
442	35,6	45,3	510	2,5	85,1
444	43,4	48,4			
472	5,4	72,5			
486	3,2	79,0			

Tabelist näeme, et aeglasemal kuumutamisel on nii bituumeni kui ka lenduvate saagis suurem kui kiiremal kuumutamisel. Sealjuures tekivad nad ennaktempos – väiksematel temperatuuridel. See on veel kord kinnituseks sellele, et põlevkivi termilist töötlemist tuleb teostada madalatel temperatuuridel – mitte üle 450°C, vajadusel veelgi vähendades kuumutamise kiirust.

On huvitav ka teada, kuidas mõjutab kuumutamise kiirus saadava õli ja gaasi saagist ja nende koostist. On allikaid, milles on toodud andmed kuumutamise kiirustel 5 ja 50° minutis, mõlemad temperatuurini 525°C. Lõpptemperatuur on küll liiga kõrge, parem oluks 400, 425 või 450°C. Toome andmed ära järgmises tabelis. Kahjuks ei sisalda allikas andmeid poolkoksi, eriti tema orgaanilise aine sisalduse kohta.

Tabel 13 Poolkoksisistamise kiiruse mõju õli ja gaasi saagisele ja koostisele ².

°C /min	Õli			Gaas	Gaasikoostis, massi %					
	Saagis, %	Tihedus, g/cm ³	Fenoolide sisaldus, %		Saagis, massi %	CO ₂ +H ₂ S	C _n H _m	C ₂ H ₄	CO	H ₂
5	65,8	0,955	39,9	11,6	40,9	12,7	2,7	6,9	0,7	36,1
50	71,1	0,968	51,0	12,1	41,4	16,0	3,5	7,9	0,6	30,6

¹ Гувергриц, М., Бродская, Б., Эленурм, А., Галынкев, И., Куйв, К., Лаос, Т., Маргусте, М., Милк, А., Паалме, Л., Степанов, И., Тягунов, Б. 1966. Термическая переработка сланца-кукерсита, Институт химий АН ЭССР (монография).

² Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

Kuna lõpptemperatuur (525°C) on kõrge mõlemal juhul, siis on arvud üksteisele sarnased mõlemal kiirusel. Siiski võib ära märkida seda, et suuremal kiirusel on fenoolide sisaldus õlis tunduvalt suurem. Siit võime oletada, et hapniku väljumine termobituumenist, mida me nägime varem (Tabel 10), toimubki fenoolidena ja seda tugevamini, mida suurem on kuumutamise kiirus. Kuna fenoolide erikaal on suurem kui õli süsivesinikosal, siis aitab see kaasa ka õli üldise erikaalu kasvule ja mõlemad koos õli saagise kasvule. Gaasis kasvab suuremal kiirusel küllastumata süsivesinike (olefiinide) sisaldus ja väheneb küllastatud süsivesinike (alkaanide) sisaldus võrreldes aeglase kuumutamisega. Sellised tulemused suuremal kiirusel on sarnased utmise tulemustega kõrgemal temperatuuril. Ja eks suurema kuumutuskiiruse saavutamiseks pidigi küttepinna temperatuur olema kõrgem, mis ei jätnud oma mõju avaldamata temaga otsekokkupuutes olevale põlevkivile ja sellega ka utmise üldistele tulemustele.

On huvitav ära tuua veel ka termobituumeni küllastumatuse (mitteküllastatuse) aste isotermaalisel kuumutamisel 360°C juures olenevalt ajast ¹:

Väljapidamise (hoidmise) aeg, h	0...0,6	0,6...1,0	1...2	2 ...3
Küllastumatuse aste	20,8	25,5	29,5	30,4

Näeme, et väljapidamise aja pikenedes küllastumatuse aste suureneb, mis on hästi kooskõlas ka ülalöelduga. See on seotud veel ka sellega, et pikema aja jooksul jõuab rohkem küllastatud ühendeid süsteemist lahkuda või kaotada osa oma vesinikust ja muutuda küllastumata ühenditeks. Sellega on siin veel üks oluline seos kuumutamise temperatuuri ja aja vahel, mida võib kasutada olenevalt sellest, milliseid utteprodukte rohkem soovitakse saada.

4.3. Lühidalt sidemeenergiatest (pürolüüsi energeetilistest alustest)

Oleme juba palju teada saanud põlevkivi ja tema peamiste koostisosade – kerogeeni ja lubjakivi koostise, omaduste ja käitumise kohta kuumutamisel. Viimane põhineb teadlaste-uurijate teostatud uurimistööde ja läbiviidud katsete tulemustel. See on olnud suur ja väga tänuväärne töö. See aitab paremini organiseerida ja läbi viia tööstuslikke protsesse ja saada nendest paremaid tulemusi. Kuid ikkagi on sellest veel vähe. Nägime kui palju igasuguseid muundumisi toimub kerogeeni makromolekuliga, samuti tema krakkumisproduktidega, aga ka põlevkivi mineraalse osaga kuumutamisel erinevatel temperatuuridel. Küsimus on selles, kas oleks neid protsesse võimalik ka ette näha? Selline võimalus on tõesti olemas – selle määravad ära juba looduse enda seadused. Õieti neist kõik algabki. Inimene nende seaduste vastu ei saa. Ta saab omi tegevusi paremaks, kiiremaks ja efektiivsemaks muuta ainult sellega, et ta võimalikult hästi õpib tundma loodusseadusi ja tegutseb siis kooskõlas nendega. Praegusel juhul tuleb jutt looduse poolt määratud sidemeenergiatest.

Nagu me juba eespool nägime, ei paikne elementide aatomid keemilises ühendis mingis juhuslikus ja kaootilises segus, vaid nad moodustavad kindla ehitusega fragmente, mis kõik on omavahel seotud kindlate sidemetega. Nii on see kõikide ühenditega. Anorgaaniliste ühendite (põlevkivi puhul tähendab see tema mineraalse osa komponente) puhul esineb peamiselt iooniline, elektrovalentne ehk heteropolaarne side. Nende ühendite moolides hoiavad ioone koos elektrostaatilisid jõud. Orgaanilistes ühendites esineb tavaliselt kovalentne ehk homöopolaarne side, mis on moodustunud kahest elektronist, milliseid kasutavad ühiselt kaks aatomituumat. Nii on see ka

¹ Гувергриц, М., Бродская, Б., Эленурм, А., Галынкев, И., Куйв, К., Лаос, Т., Маргусте, М., Милк, А., Паалме, Л., Степанов, И., Тягунов, Б. 1966. Термическая переработка сланца-кукерсита, Институт химий АН ЭССР (монография).

kerogeeni puhul. Kuna aga kerogeeni makromolekul on küllaltki suur, siis on suur ka sidemete arv tema molekuli moodustavate fragmentide vahel, funktsionaalsete rühmade ja nende radikaalide vahel, aga ka nende endi vahel, ja lõpuks veel elementide aatomite vahel. See teeb kogu sidemete süsteemi väga keeruliseks. Veelgi keerulisemaks teeb asja see, et igal konkreetsetel sidemel on oma energeetiline väärtus (suurus). Mida suurem see on, seda tugevam on side, ja vastupidi – mida väiksem on sidemeenergia, seda nõrgem on selline side. Sealjuures oleneb sidemeenergia suurus veel sellest, millistes ühendites: süsivesinikud (alifaatsed – küllastatud ja küllastumata, tsüklilised – naftensed ja aromaatsed), hapnikühendid (fenoolid, ketoonid, alkoholid, orgaanilised happed, estrid, eetrid ja paljud teised), asuvad need aatomid, funktsionaalsed rühmad ja radikaalid. Nad olenevad veel ka sellest, millisel kohal ahelas, ka kõrvalahelas, või millisel kohal tsükliliste ühendite ringides nad asuvad. Ja veel olenevad nad sellest, millise sideme (üksikside, kaksik- või kolmikside) juures nad on, ja veel teistestki olukordadest. Seega on pilt üsna keeruline ja orienteerumine selles raske. Meile on siit vaja teadmiseks võtta see, et

ainete lagundamisel rebenevad kõigepealt need sidemed, mille sideme-energia on väiksem, sest nende lõhkumisele kulub vähem energiat.

See tähendab, et selline lõhustumine viib üha püsivamate ühendite tekkimisele. Kerogeeni kuumutamisel tähendab see seda, et viimastena jäävad järele kõrgeltkeevad, vähe vesinikku ja hapnikku sisaldavad mittelenduvad üendid või juba vaba süsinik ise. Need ongi need orgaanilised ained, mis lähevad utmise jääkprodukti – poolkoksi koostisesse, halvendades tema kvaliteeti ja muutes ta loodusele kahjulikumaks.

Et saada ettekujutust sidemeenergiate suurusest, toome siin ära mõned nendest tabelis,

Tabel 14. Orgaaniliste ainete sidemeenergiad ¹:

Sideme tüüp	Sideme-energia, MJ	Sideme tüüp	Sideme-energia, MJ
C-C	0,33	C-N amiinides ja nitroühendites	0,28
C=C	0,59	C=N	0,35
C≡C atsetüleenis	0,82	C-Cl	0,32
C-H parafiinides	0,41	C=S	0,23
olefiinides	0,42	O-H	0,82
atsetüleenides, HCN-s, CHCl ₃ -s	0,40	S-H	0,36
C-O	0,33	N-N	0,05
C=O		N-H NH ₃ -s ja amiinides	0,39
aldehüüdides ja ketoonides	0,71	N-O	0,26
rühmas COOH	≅1,51	N=O	0,81
HCOOH-s	1,46		
rühmas COOC	1,37		
formiaatides	1,31		

Tabelist näeme, kui suured on sidemeenergia suuruste erinevused üksik-, kaksik- ja kolmiksideme puhul. Samal tasemel üksiksidemega süsinikuga on ka üksikside hapnikuga, arvatavasti hüdroksüülrühmaga. Kaksikside hapnikuga aldehüüdides ja

¹ Чичибабин А. Е., 1963. Основные начала органической химии, Том 1. Гос. научно-техническое издательство химической литературы, Москва.

ketoonides on kaks korda tugevam, teistes ühendites isegi juba 4...4,5 korda. Nõrgemad kui side C-C on sidemed C-N amiinides ja nitroühendites, C-Cl, C=S, N-O ja eriti N-N, natuke tugevamad aga C=N, S-H ja N-H ammoniaagis ja amiinides, aga juba üle kahe korra tugevamad – O-H ja N=O. Nende arvude põhjal ongi esimesteks lahkujateks kerogeeni makromolekulist kahevalentne väävel, lämmastik amiinidena ning kloor. Hakkavad purunema üksiksidemed süsinikuaatomite vahel, mis tähendab juba süsivesinike lendumise algust, kõigepealt metaani. Peagi järgneb vesiniku eraldumine amiinidest ja liitumine juba eraldunud ning veel eralduvate hüdroksüülrühmadega veeks. Natuke hiljem lisandub vesinikku veel tioühenditest, veel vähe hiljem alkaanidest (parafiinidest) ja juba ka olefiinidest ning teistest ühenditest. Vabanenud väävel moodustab metallide ioonidega sulfide, kõrgematel temperatuuridel aga vesinikuga väävelvesiniku. Veelgi kõrgemal temperatuuril eralduvad karbonüül- ja aldehüüdrühmade hapnik süsinikust ning vesinik hüdroksüülrühmade hapnikust, kahevalentne hapnik lämmastikust ja süsiniku aatomid üksteisest kolmiksideme juures. Veel palju kõrgematel temperatuuridel lõhustuvad hapniku kaksiksidemed süsinikuga karboksüül- ja esterrühmades.

Teades seda, võime enam-vähem ette kujutada sidemete purunemise järjekorda, kuid ei saa veel öelda, millisel temperatuuril või kuumutamise kiirusel nad just toimuvad. Seda ei saa täpsustada ka mingite soojustehniliste arvutustega, kuna me ei tea, milliseid keemilisi sidemeid kerogeeni makromolekulis kui palju on. Asja teeb keerulisemaks veel see, et põlevkivi kuumutamisel ei toimu ju mitte ainult sidemete purunemised, vaid ka uute sidemete tekkimine – sidemete purunemisel vabanevad elementide ioonid, funktsionaalsed rühmad ja radikaalid ühinevad omavahel, moodustades uusi ühendeid. Nendel reaktsioonidel on igaühel oma soojuslik efekt, mis võivad olla nii endo- kui ka eksotermilised, ja kogu protsessi energeetiline pilt muutub veelgi määramatumaks. Tegelikult ei olegi meil vaja teada saada iga konkreetse sideme purunemise või uue tekkimise seost temperatuuri taseme ja tõstmise kiirusega, vaid nende koosmõju. Selle väljaselgitamiseks on ainult üks kindel tee – tööstuslike katsete teostamine. Nendeks on vaja rajada tööstuslik agregaat, mis kõige paremini suudab kindlustada need kuumutamise tingimused, millisteni jõudsimis eespool, kui vaatlesime kerogeeni käitumist kuumutamisel, ja sellel režiimi varieerimisega leida kõige optimaalsem. Hindamise aluseks on saadavate produktide ja jääkproduktide saagised ja nende analüüsid.

Ja veel mõned sidemeenergiad, antud moolide kohta (MJ/mool). See näitab, et need on määratud mingites kindlates ainetes, milliseid aga antud (näidatud) ei ole. Kuna arvud on aga väga huvitavad, siis toon nad ära ka siin ¹:

C _{arom} – C _{arom}	2,06	C _{arom} – C _{alif}	0,33	C _{alif} – H	0,39
C _{arom} – H	0,43	C _{alif} – C _{alif}	0,30	C _{alif} – O	0,31

Näeme veel kord kui palju tugevam on side süsiniku aatomite vahel aromaatses tsüklites (tuumades).

¹ Гувергриц, М., Бродская, Б., Эленурм, А., Галынкев, И., Куйв, К., Лаос, Т., Маргусте, М., Милк, А., Паалме, Л., Степанов, И., Тягунов, Б., 1966. Термическая переработка сланца-кукеерсита, Институт химий АН ЭССР (монография).

5. Lühiekskursioon orgaanilisse keemiasse

Teeme selle ekskursiooni selleks, et paremini teada põlevkivi utmisel tekkivate peamiste ühendirühmade – süsivesinike ja hapnikühendite füüsikalisi ja keemilisi omadusi ning süsiniku, vesiniku ja hapniku omavahelised suhted nendes.

5.1. Atsüklilised ehk alifaatsed ühendid

5.1.1. Küllastatud süsivesinikud ehk alkaanid ehk parafiinid (C_nH_{2n+2})

Tabel 15 Tähtsamate alkaanide füüsikalised omadused ¹

Nimetus	Valem	Sulamis-temperatuur, °C	Keemistemperatuur, °C	Tihedus, d_4^{20}	Suhe H/C	M
Metaan	CH ₄	-182,5	-161,5	0,416*	0,336	16
Etaan	CH ₃ -CH ₃	-183,3	-88,6	0,546*	0,252	30
Propaan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	-187,7	-42,1	0,500	0,223	44
Butaan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-138,3	-0,5	0,579	0,210	58
Isobutaan	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₃	-159,4	-11,7	0,557	0,210	58
Pentaan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-129,7	36,1	0,626	0,210	72
Isopentaan	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	-159,9	27,9	0,620	0,210	72
Neopentaan	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -CH ₃	-16,6	9,5	0,591	0,210	72
Heksaan	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	-95,3	68,7	0,659	0,196	86
Heptaan	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	-90,6	98,5	0,684	0,192	100
Oktaan	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	-56,8	125,7	0,703	0,189	114
Nonaan	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	-53,6	150,8	0,718	0,189	128
Dekaan	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	-29,7	174,0	0,730	0,182	142
Dodekaan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	-9,6	216,2	0,749	0,182	170
Tetradekaan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	5,9	253,6	0,763	0,180	198
Heksadekaan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	18,2	287,1	0,773	0,178	226
Oktadekaan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	28,2	316,1	0,776	0,177	255
Eikodekaan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	36,5	342,7	0,777	0,175	284
Triakontaan	CH ₃ -(CH ₂) ₂₈ -CH ₃	66,5	446,4	0,780	0,174	423

* keemistemperatuuril

Tabelist näeme, et alkaanid (neid nimetatakse veel ka metaanirea süsivesinikeks) on erikaalult kerged ained. Viis esimest nendest ja veel neopentaan on gaasilised, järgmised kuni pentadekaanini (C₁₅) on vedelikud ning alates heksadekaanist – tahked vahataolised ained. Hargnenud ahelaga ühenditel on madalam keemistemperatuur kui sama süsiniku aatomite arvuga hargnemata ahelaga ühenditel. Põlevkivi utmisel lähevad rea esimesed liikmed ja neopentaan (kui ta üldse aurugaasisekus esineb) paratamatult gaasi koostisesse, õlisse aga järgnevad, pentaanist kuni pentadekaanini. Parafiinid C₂₀...C₇₀ esinevad tehnilises parafiinis.

Alkaanid ei lahustu vees, kuid madalamad alkaanid lahustuvad hästi orgaanilistes lahustites. Homoloogilise rea kõrgemad liikmed lahustuvad ka orgaanilistes lahustites halvasti. Seoses sellise lahustuvuse vähenemisega muutub aktuaalseks tahkete

¹ August Siim, 1963. Orgaaniline keemia. Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn

parafiinide tegelik lahustuvus sama metaanirea vedelates parafiinides. Asi on selles, et kuni temperatuurini 450°C keevad, seega lenduvad, alkaanid süsiniku aatomite arvuga kuni 30. Kui need kõik on võimelised lahustuma eelnevates vedelates alkaanides, siis jäävad ju ka need, nn tahked parafiinid, siiski vedelate parafiinide koosseisu ja suurendavad sellega õli saagist. See osa aga, mis enam ei lahustu, on utmisprotsessis ebameeldiv sellepolest, et kutsub esile aparatuuri ja torustike ummistumist.

Gaasilistel alkaanidel ei ole lõhna, vedelatel (C₅...C₁₅) on bensiini lõhn, kõrgemad alkaanid on lõhnata ühendid.

Gaasilised ja vedelad alkaanid on väärtuslikud komponendid gaasilistes ja vedelates kütustes (bensiin, ligroiin, petrooleum, diiselmootor jt), kuna omavad kõrget kütvust. Isoühenditel (hargnenud ahelaga ühendid) on lisaks veel head antideetonatsioonilised omadused (oktaanarv).

Alkaanid on inertsed, vähese reaktsioonivõimega ühendid. Kõrgetel temperatuuridel lagunevad nad siiski väiksema molekulmassiga küllastunud ja küllastumata süsivesinikeks. Viimased on juba palju reaktsioonivõimelisemad ja seepärast vaatleme neid edaspidi veel eraldi. Praegu juhime tähelepanu sellele, et suuremate molekulide (mitte ainult alkaanide, vaid ka teiste ühendite) lagunemine kõrgematel temperatuuridel väiksemateks väärib suurt tähelepanu, sest selle protsessi tulemused võivad meie jaoks olla nii positiivsed kui ka negatiivsed. Kui lagunevad suured mittelenduvate ühendite molekulid väiksemateks – juba lenduvateks, siis on see kasulik, kuna suurendab sihtproduktide – õli ja gaasi väljatulekut ning vähendab poolkoksi jääva orgaanilise aine hulka. Kui aga lõhustuvad juba lenduvad ühendid (vedelikud), siis muudab see õli ja gaasi vahekorda, viimase kasuks. Kõigi lõhustumiste tulemusena läheneb orgaaniline aine poolkoxsis oma koostiselt üha enam vabale süsinikule, mida edasise kuumutamisega lenduvaks muuta pole enam võimalik ega katsed selleks ka otstarbekohased, kuna tekitab juurde veel enam vaba süsinikku juba kergemate molekulide lõhustamise ning vesiniku ja hapniku kaotamise tõttu. Seega omab utteprotsessi optimaalsete parameetrite väljaselgitamine ja kasutuselevõtmine väga suurt tähtsust. Temperatuuri mõju karbonaatide lagunemisele nägime juba eespool. Sealgi veendusime selles, et on vaja vältida ülearu kõrgeid temperatuure.

Nüüd veel vesiniku ja süsiniku suhtest alkaanide molekulides. Näeme, et eriti vesinikurikkad on just rea esimesed liikmed, eelkõige esimene liige – metaan. Edasi see näitaja järjest väheneb, aga ikkagi peame enda jaoks tegema järelduse, et mida karmim on utmisprotsessi temperatuurirežiim, seda rohkem väljame vesinikku termobituumenist ja juba ka vedelatest produktidest gaasi, seda rohkem väheneb õli tehniline saagis, seda suuremaks muutub orgaanilise aine sisaldus poolkoxsis.

Süsiniku sisaldust poolkoxsis on võimalik vähendada veeauru viimisega kontakti kuuma poolkoxsiga ehk nn veegaasiprotsessi teostamisega. See on kasulik otse kahest seisukohast: aitab saada poolkoxsis leiduvast süsinikust ja veest lenduvaid põlevaid gaase – süsinikoksiidi ja vesinikku (mõlemad gaasid on kõrge kütvusega), ning tekkiv vesinik aitab leevendada “vesinikunälga” utmisprotsessis. Veegaasiprotsess on aga endotermiline, so nõuab täiendava soojust viimist protsessi. Vaatleme seda võimalust lähemalt veel edaspidi.

5.1.2. Küllastumata süsivesinikud ehk alkeenid ehk olefiinid (C_nH_{2n})

Alkeenid on süsivesinikud, millele C-aatomite ahelas on ainult üks kaksikside. Neid nimetatakse veel ka etüleenirea süsivesinikeks. Toome nende andmed järgmises tabelis.

Tabel 16 Tähtsamate alkeenide füüsikalised omadused ¹

Nimetus	Valem	Sulamis-temperatuur, °C	Keemistemperatuur, °C	Tihedus, d ₄ ²⁰	Suhe H/C	M
Eteen	CH ₂ =CH ₂	-169,2	-103,7	0,570*	0,168	28
Propeen	CH ₃ -CH=CH ₂	-185,2	-47,7	0,514*	0,168	42
1-buteen	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	-185,3	-6,3	0,595*	0,168	56
cis-2-buteen	CH ₃ -CH=CH-CH ₃	-138,9	3,7	0,621*	0,168	56
trans-2-buteen	CH ₃ -CH=CH-CH ₃	-105,5	0,9	0,604*	0,168	56
2-metüül-1-propeen	(CH ₃) ₂ -C=CH ₂	-140,3	-6,9	0,594*	0,168	56
1-penteen	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH=CH ₂	-165,2	30,0	0,641	0,168	70
1-hekseen	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH ₂	-139,8	63,5	0,673	0,168	84
1-hepteen	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH ₂	-119,0	93,6	0,697	0,168	98
1-okteen	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH ₂	-101,7	121,3	0,715	0,168	112
1-detseen	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH ₂	-66,3	170,6	0,741	0,168	140
1-oktadetseen	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -CH=CH ₂	17,6	314,8	0,790	0,168	252

* keemistemperatuuril

Tabeli andmetest näeme, et alkeenide tihedused ei erine palju alkaanide omadest, on aga nendest siiski natuke suuremad. See on loogiline, sest sisaldavad nad ju vähem vesinikku kui alkaanid. Rea esimesed liikmed (C₂...C₄) on gaasid, järgmised (C₅...C₁₇) vedelikud ning alates C₁₈-st tahked ained. Alkeenide keemistemperatuurid on ligikaudu 5°C võrra madalamad kui vastavate alkaanide keemistemperatuurid. Alkeenid ei lahustu vees, kuid lahustuvad hästi orgaanilistes lahustites. Seega on ka siin aktuaalne küsimus tahkete alkeenide lahustuvusest eelnevates vedelates alkeenides, aga ka vedelates alkaanides, kuna utmisel saadavas põlevkiviõlis esinevad nad mõlemad.

Nagu näeme tabeli andmetest, on H ja C suhe kõikides alkeenides ühesugune, mis tuleneb juba nende valemist.

Küllastumata süsivesinikud on väga reaktsioonivõimelised ühendid. See võimaldab saada nende baasil paljusid uusi ühendeid ja produkte. Kõiki neid võimalusi me siin vaatama ei hakka, kuna meid huvitavad praegu kõigepealt põlevkivi termilise töötlemise küsimused. Mainime siiski veel vaid seda, et mitmesuguste katalüsaatorite manulusel liituvad alkeenide molekulid üksteisega – polümeeriseeruvad. Sellise polümeeriseerumise tulemusena saadakse muude materjalide kõrval ka mitmeid kiud- ja kilematerjale, nagu meile kõigile tuttavad polüetüleen ja polüpropüleen.

5.1.3. Teised atsüklilised süsivesinikud

Küllastumata atsükliliste ühendite hulka kuuluvad veel teisedki süsivesinikud. Nendeks on ühendid, millede molekulides on rohkem kui üks kaksiksida. Vastavalt molekulides sisalduvate kaksiksidemete arvule on selliste ühendite üldised valemid C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nN_{2n-6} jne. Tähtsamad nendest on kahe kaksiksidemega ühendid, **alkadieenid** (dieenid, diolefiinid). Alkadieenide füüsikalised omadused on sarnased alkeenide omadega. Alkadieenidel on kõrgem keemistemperatuur ja suurem tihedus kui vastava süsiniku aatomite arvuga alkeenidel ja alkaanidel. Alkadieenide keemilised omadused on üldiselt

¹ Hugo Raudsepp, 1967. Orgaaniline keemia, Valgus, Tallinn

sarnased alkeenide omadustega. Lähemalt me neid vaatlema ei hakka, kuna selliseid ühendeid põlevkivi utteproduktides on vähe.

Veel kuuluvad küllastumata atsükliliste ühendite hulka süsivesinikud, millede molekulides esineb süsiniku aatomite vahel kolmikside. Nende nimeks on **alkiinid**, ka **alküünid**. Nende üldvalemiks on C_nH_{2n-2} . Homoloogilise rea esimese liikme etüüni (etiini) ehk atsetüleenini järgi nimetatakse neid ka atsetüleenirea süsivesinikeks. Homoloogilise rea kolm esimest liiget on gaasid, järgmised vedelikud ja alates C_{16} -st tahked. Alkiinide keemistemperatuurid on kõrgemad vastavate alkaanide ja alkeenide keemistemperatuuridest. Vees lahustuvad alkiinid halvasti, orgaanilistes lahustites hästi. Alkiinidel on intensiivsem lõhn kui vastavatel alkaanidel ja alkeenidel. Keemiliselt on nad samuti väga reaktsioonivõimelised, eriti liitumisreaktsioonideks. See võimaldab neid laialdaselt kasutada keemilises sünteesis. Alkiinid polümeriseeruvad hapete toimel, moodustades tsüklilisi süsivesinikke. Atsetüleen polümeriseerub kergesti $CuCl$ manulusel, kusjuures moodustuvad dimeerid ja trimeerid.

On olemas ka alkiine, milledes rööbiti esinevad nii kolmik- kui ka kaksiksidemed.

Ka alkiine me lähemalt vaatlema ei hakka eespool juba toodud põhjusel.

Kõiki eelmises kahes punktis käsitletud küllastumata süsivesinikke väljendatakse tavaliselt ühise valemiga C_mH_n , varasemal ajal C_nH_m .

5.1.4. Atsüklilised ehk alifaatsed hapnikühendid

Alkoholid. Nad võivad olla nii küllastatud kui ka küllastumatud, ühe või mitme hüdroksüülrühmaga. Kuna hüdroksüüli sisseviimine süsivesiniku molekulisse suurendab süsivesiniku lahustuvust vees, siis ongi alkoholid vees hästi lahustuvad üendid, homoloogiliste ridade esimesed liikmed isegi piiramatus vahekorras. Vees hea lahustuvuse tõttu satuvad alkoholid uttegaasidest uttevee koostisse. Kuna neid utmisprotsessis tekib aga väga vähe, siis ei hakka me neid siin lähemalt vaatlema. Mainime vaid, et küllastatud ühevalentsete alkoholide ehk alkanoolide erikaal on ligilähedaselt 0,8 ja keemistemperatuurid vahemikus $65...138^{\circ}C$. Ühevalentsed küllastumatud alkoholid ehk alkenoolid ei ole püsivad; nad isomeriseeruvad tekke momendil kas aldehüüdideks või ketoonideks. Hapendumisel muutuvad ka küllastatud alkoholid kergesti karbonüülderivaatideks: primaarsed alkoholid – aldehüüdideks, sekundaarsed - ketoonideks.

Karbonüülühendid. Nagu juba nägime, on nendeks aldehüüdid ja ketoonid. Neis ühendites sisaldub kahevalentne keto- ehk karbonüülrühm $=C=O$, milles hapnik on süsinikuga seotud kaksiksidemega. Kui see rühm asub C-aatomite ahelas, siis nimetatakse neid ühendeid ketoonideks, kui ahela otsas, siis aldehüüdideks. Karbonüülrühma sisalduse tõttu on aldehüüdid ja ketoonid väga aktiivsed üendid. Neile on omased rida hapendus-taandus-, liitumis-, asendus-, kondensatsiooni- ja polümerisatsioonireaktsioone. Formaldehüüdi ehk metanaali ($HCHO$) 37%-line vesilahus (formaliin) leiab laialdast kasutamist keemilises sünteesis – fenoolformaldehüüdvaigud jt. Ketoon propanoon ehk atsetoon ($CH_3-CO-CH_3$; keemistemperatuur $56,5^{\circ}C$, erikaal 0,792) on hea lahusti nitrovärvidele. Ketoone toodeti varasemal ajal Kiviõli kombinaadis.

Karboon- ehk karboksüülhapped. Karboksüülhapped on tähtsad üendid, sest neid leidub väga sageli looduses, kas ehedalt või estritena. Nad tekivad aldehüüdide, primaarsete alkoholide ja mitmete teiste ühendite oksüdeerumisel ja nad sisaldavad karboksüülrühma $-COOH$. Karboksüülhapete nimekiri on küllaltki pikk. On olemas nii küllastunud kui ka küllastumata happed ja veel ka dikarboksüülhapped, millede molekulis esineb kaks karboksüülrühma. Põlevkivi utteproduktide hulgas esineb

küllastunud karboksüülhappeid, seepärast vaatleme nende füüsikalisi ja keemilisi omadusi veidi lähemalt.

Tabel 17 Tähtsamate karboksüülhapete füüsikalised omadused ¹

Nimetus	Valem	Sulamis-temperatuur, °C	Keemistemperatuur, °C	Tihedus, d ₄ ²⁰
Metaanhape, sipelghape	HCOOH	8,25	100,5	1,232
Etaanhape, äädikhape	CH ₃ -COOH	16,6	118,5	1,049
Propaanhape, propioonhape	CH ₃ -CH ₂ -COOH	-20,7	141,1	0,992
Butaanhape, võihape	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	-3,1	163,0	0,959
2-metüülpropaanhape, isovõihape	CH ₃ -CH(CH ₃)-COOH	-47,0	154,4	0,949
Pentaanhape, palderjanhape	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	-34,5	186,0	0,939
2, 2-dimetüülpropaanhape	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -COOH	35,3	163,7	0,905
Heksaanhape, kaproonhape	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	-1,5	205,3	0,922
Heptaanhape, enanthape	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	-10,5	223,0	0,918
Oktaanhape, kaprüülhape	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	16,2	237,5	0,910
Dekaanhapekapriinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	31,5	268,4	0,886
Dodekaanhape, lauriinhape	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	44,3	225,0	0,874

Tabeli andmetest näeme, et rea liikmete sulamis- ja keemistemperatuurid tõusevad C-aatomite arvu suurenemisel, sealjuures on rea esimese liikme – metaanhappe keemistemperatuur juba 100,5°C. Huvitav on rea liikmete tiheduse käitumine C-aatomite arvu kasvamisel. Rea esimestel liikmetel on see kõrge – suurem kui 1,0, edasi aga hakkab vähenema. Rea esimesed homoloogid C₁...C₃ on terava lõhnaga värvuseta vedelikud, mis segunevad veega igas vahekorras, seega satuvad põlevkivi utteproduktide (aurugaasisegu) kondenseerimisel uttevette. Molekulkaalu suurenemisel lahustuvus vees väheneb, kõrgemad happed vees ei lahustu. Happed C₄...C₉ on õlisarnased vedelikud, alates C₁₀-st vahataolised tahked ained. Keemiliselt on karboonhapped üldiselt väga aktiivsed ühendid. Karboksüüli reageerimisel moodustuvad karboonhapete funktsionaalsed derivaadid: soolad, anhüdriidid, happehalogeniidid, happeamiidid ja estrid. See lubab neid laialdaselt kasutada keemilises sünteesis paljude uute ainete valmistamiseks. Karboonhapete kaltsiumsoolade utmisel saadakse ketoone ja aldehüüde. Karboonhapete suurel keemilisel aktiivsusel on ka negatiivne külg. Orgaanilised happed kuuluvad küll nõrkade hapete hulka, kuid vaatamata sellele on nad ikkagi väga korrosiivsed, eriti rea esimesed liikmed. Põlevkivi utmisproduktide käitlemisel ilmneb see eriti uttevette defenoleerimisel. Defenoleerimata uttevee puhul, kui temas on sees veel fenoolid, on olukord enam-vähem talutav, kuna fenoolid on korrosiooni inhibiitoriks, kuid defenoleeritud uttevesi on juba tuntavalt korrosiivsem. Olukorda süvendab veel see, et ekstraheerimiseks kasutatava butüülatsetaadi regenereerimisel ekstraktist laguneb selles protsessis kasutatavatel temperatuuridel osaliselt butüülatsetaat ise ja moodustub samuti äädikhape. Lisaks muule on butüülatsetaadil ja äädikhappel ühesugune keemistemperatuur, mistõttu neid on raske üksteisest eraldada ja

¹ Hugo Raudsepp, 1967. Orgaaniline keemia, Valgus, Tallinn

äädikhapet süsteemist välja viia. Sipelghape dekarboksüleerub kuumutamisel temperatuurini 160°C, andes CO₂ ja H₂.

5.2. Tsüklilised ühendid

Nagu eelnenus nägime, kuulub kerogeeni süsinikust alifaatsetesse ahelatesse 7...32%, ja aromaatssetesse tsüklitesse 18%. Ei ole piisavalt andmeid, kui palju aromaatsset süsinikust kuulub monotsüklilistele ja kui palju polütsüklilistele (kondenseerunud) ühenditele, samuti kui palju süsivesinikele ning kui palju mingitele heterotsüklilistele ühenditele. Suurem enamus süsinikust kuulub hüdroaromaatssetesse tsüklitesse. Hüdroaromaatsseteks ühenditeks nimetatakse tsükloheksaani ja tema derivaate. Varem on tsükloalkaane nimetatud veel polümetüleenideks, sest nad sisaldavad ainult metüleenrühmi -CH₂-. Naftakeemias nimetatakse neid veel nafteenideks.

Kuna tsüklilistesse süsivesinikesse kuulub suur osa kerogeeni süsinikust, siis tutvume nende tähtsamate esindajatega lähemalt.

5.2.1. Tsükloalkaanid ehk tsüklaanid

Tabel 18 Tähtsamate tsükloalkaanide füüsikalised omadused ¹

Nimetus	Valem	Sulamis- temperatuur, °C	Keemis- temperatuur, °C	Tihedus,	Suhe H/C
Tsüklopropan	C ₃ H ₆	-127,6	-32,8	0,681*	0,168
Metüülsüklopropan	C ₄ H ₈		4,5	0,691**	0,168
Tsüklobutaan	C ₄ H ₈	-90,2	12,6	0,703	0,168
Metüülsüklobutaan	C ₅ H ₁₀		36,3	0,693	0,168
Tsüklopentaan	C ₅ H ₁₀	-93,2	49,3	0,745	0,168
Metüülsüklopentaan	C ₆ H ₁₂	-142,5	71,8	0,749	0,168
Tsükloheksaan	C ₆ H ₁₂	6,5	80,7	0,779	0,168
Metüülsükloheksaan	C ₇ H ₁₄	-126	100,8	0,769	0,168
Tsükloheptaan	C ₇ H ₁₄	-8,1	118,5	0,811	0,168
Tsüklooktaan	C ₈ H ₁₆	14,8	150,7	0,836	0,168
Tsüklononaan	C ₉ H ₁₈	10,8	178,4	0,850	0,168

* - keemistemperatuuril; ** - temperatuuril -20°C

Tabelist nähtub, et rea esimesed liikmed tsüklopropan ja tsüklobutaan on gaasid, alates tsüklopentaanist vedelikud ja alates tsüklooktaanist tahked ained. Vees tsükloalkaanid ei lahustu. Alitsükliliste ühendite füüsikalised omadused on lähedased sama süsiniku aatomite arvuga alifaatsete ühendite füüsikalistele omadustele. Tsükloalkaanidel on siiski 10...15°C võrra kõrgemad keemistemperatuurid kui vastavatel alkaanidel. Ka on neil suuremad tihedused. Alates tsüklopentaanist sarnanevad tsüklaanid keemilistelt omadustelt alkaanidega, mis väljendub nende väheses aktiivsuses. Neile on omased asendus-, mitte liitumisreaktsioonid. Tsüklopropan ja tsüklobutaan on ebapüsivad ühendid. Nad annavad asendus- ja liitumisreaktsioone, mille puhul tsükkel katkeb.

Kui tsükloheksaani auru juhtida temperatuuril 300°C üle platinakatalüsaatori, siis dehüdrogeniseerub ta bensooliks. Et see reaktsioon võimaldab suurendada aromaatssete süsivesinike sisaldust süsivesinike segus, siis nimetatakse seda protsessi katalüütiliseks aromatiseerimiseks. Vastupidi, kui bensooli ja vesiniku segu juhtida temperatuuril 110°C üle sama katalüsaatori, siis hüdrogeniseerub bensool tsükloheksaaniks. Lisaks

¹ Hugo Raudsepp, 1967. Orgaaniline keemia, Valgus, Tallinn

saadakse veel täiendav kogus vesinikku, mis põlevkivi termilisel töötlemisel oleks igati tervitatav.

Vaatleme tsüklaanide dehüdrogeniseerumisprotsessi veel vähe laiemalt. Kui küllastatud tsüklaanide tsüklist eemaldada 2, 4 või rohkem H-atomit, moodustuvad küllastumata tsükilised ühendid – tsükloalkeenid, mis vastavad üldvalemitele C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} jne. Tsükloheksaanist näiteks tekivad süsivesinikud tsükloheksaan C_6H_{10} , tsükloheksadien C_6H_8 ja tsükloheksatrien C_6H_6 ehk benseen (bensool). Põlevkivi utteproduktidele on iseloomulikud kõrvalahelatega (metüül-, etüül-, propüül- jt) benseeni derivaadid. Need varieeruvad veel kõrvalahelate arvu ja asukoha järgi orto-, meta- ja paraühenditeks. Kahe metüülrühmaga benseeni derivaate nimetatakse ksüleenideks (varem ksüloolideks). Esinevad samuti orto(o-), meta(m-) ja para(p-) vormina. Radikaali C_6H_5 -nimetatakse fenüülradikaaliks, radikaali $-C_6H_4$ - fenoleenradikaaliks (o-, m-, p-), radikaali $CH_3-C_6H_4$ - tolüülradikaaliks (o-, m-, p-), radikaali $(CH_3)_2C_6H_3$ - ksüüülradikaaliks, radikaali $C_6H_5-CH_2$ - bensüülradikaaliks, radikaali $C_6H_5-CH_2-CH_2$ - fenetüülradikaaliks. Muidugi on neid veel mitmeid teisigi.

5.2.2. Tsükloalkeenid

Tabel 19 Tähtsamate benseeni homoloogide iseloomustus ¹

Empiiriline valem	Ratsionaalne valem	Nimetused	Keemistemperatuur, °C	Tihedus d_4^{20}	Suhe H/C
C_6H_6	C_6H_6	Benseen, bensool	80,4	0,879	0,084
C_7H_8	$C_6H_5-CH_3$	Tolueen, toluool, metüülbenseen	110	0,866	0,096
C_8H_{10}	$C_6H_4-(CH_3)_2$	1,2-dimetüülbenseen, o-ksüleen	144	0,874	0,105
C_8H_{10}	$C_6H_4-(CH_3)_2$	1,3-dimetüülbenseen, m-ksüleen	139	0,864	0,105
C_8H_{10}	$C_6H_4-(CH_3)_2$	1,4-dimetüülbenseen, p-ksüleen	138	0,861	0,105
C_8H_{10}	$C_6H_5-C_2H_5$	Etüülbenseen, etüülbensool	136	0,867	0,105
C_9H_{12}	$C_6H_3-(CH_3)_3$	1,2,3-trimüülbenseen	175	0,865	0,112

Tabelis toodud ühendid on kõik vedelikud, mis on kergemad kui vesi. Huvitav on, et see on võimalik nii väikese vesiniku suhte puhul süsinikusse. Vees nad ei lahustu, küll aga orgaanilistes lahustites (eetris, kloroformis). Suure C-sisalduse tõttu põlevad tugevasti suitseva leegiga. Õhu ja bensooliauru segu on kergesti süttiv. Bensooli ja tema homoloogide "aromaatne loomus" väljendub nende võimes: 1) anda kergesti asendusreaktsioone, 2) kergesti nitreeruda ja 3) kergesti sulfureeruda. Bensoolituum on hapendajate suhtes väga püsiv. Kergesti hapenduvad aga bensooli homoloogide külghelad, andes aromaatsid karboonhappeid. Hüdroksüüli sisseviimine bensoolituumu muudab ühendid happeliseks (tekivad fenoolid).

Looduses esineb hulk süsivesinikke ja nende derivaate, millede molekulides sisaldub mitu bensoolitsükli. Vastavalt sellele, kuidas bensoolitsükliid on omavahel ühinenud, jagatakse neid liitunud (näiteks difenüül) ja kondenseerunud ühenditeks (näiteks naftaliin, antratseen). Lähemalt me neid praegu vaatlema ei hakka, ehkki oleks huvitav teada, millised neist esinevad kerogeeni tooraines ja millised muundumised toimuvad

¹ August Siim, 1963. Orgaaniline keemia. Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn

nendega kerogeeni moodustumise protsessis ning edasi juba kerogeeni termilisel töötlemisel.

5.2.3. Aromaatsed hüdroksüühendid

Aromaatseid hüdroküühendeid nimetatakse fenoolideks, kui hüdroksüülrühm asendab vesiniku aatomit aromaatses tuumas, ja aromaatseteks alkoholideks, kui hüdroksüülrühm on kõrvalahelas. Fenoolide hüdroksüülrühmal on alkoholide hüdroksüülrühmaga võrreldes mõned eriomadused, mistõttu fenoolide ja aromaatseid alkohole vaadeldakse eraldi. Viimaseid me selles töös lähemalt ei vaatle, kuna nende osatähtsus võrreldes fenoolidega on palju väiksem.

Aromaatseid hüdroksüühendeid, mis sisaldavad hüdroksüüli aromaatses tuumas, nimetatakse fenoolideks homoloogilise rea esimese liikme fenooli järgi. Fenoolide leidub looduses niihästi seotult (glükosiididena ja parkainetena) kui ka vabalt (tümool). Neid sisaldub loomorganismides (adrenaliin, türosiin, türoksiin). Fenoolide struktuurid esinevad ka puidus, turbas, kiviõies ja põlevkivis. Nende ainete utmisel tekivad seepärast mitmesugused fenoolid. Eriti iseloomulik on see just põlevkivile. Veel on iseloomulik see, et nende peamisteks esindajateks on just mitmesugused alküülfenoolid (külgahelatega).

Põlevkivi utmisel tekkivad fenoolid jaotatakse ühealuselisteks ja kahealuselisteks vastavalt tuumas (tuumades) esinevate hüdroksüülrühmade arvule. Neid nimetatakse veel ka mono- ja difenoolideks. Utteproduktides sisalduvad nad nii õlis kui ka uttevees, kusjuures ühealuselised fenoolid eelistatult õlis, kahealuselised aga uttevees. Õlist eraldatakse fenoolid töötlemisel leelise – naatriumhüdroksiidi lahusega. Tekkinud vees lahustuv fenolaat eraldatakse vees mittelahustuvatest süsivesinikest ja lõhustatakse väävehappe või CO₂ abil ning saadakse vabad fenoolid. Utteveest eraldatakse fenoolid ekstrheerimisel lahustiga, tavaliselt butüülatsetaadi või mõne teise estriga. Saadud ekstraktist regenerereeritakse lahusti kuumutamise (destillimise) teel ja saadakse fenoolide segu ehk summaarsed fenoolid. Need lahutatakse fraktsioonideks destillimise (rektifitseerimise) teel vastavalt kasutusalaadele. Puhaste individuaalsete fenoolide saamiseks on vaja summaarseid fenoolide või nende üksikuid fraktsioone täiendavalt töödelda peenrektifitseerimise, kristallimise, erilahustitega töötlemise (ekstraheerimise) teel või teistel meetoditel.

Siinjuures rõhutame kohe veel, et uttevetede defenoleerimine (fenoolidest vabastamine) on vajalik vaatamata sellele, kas püütud fenoolide kasutatakse või ei. See tuleneb sellest, et fenoolid on loodusele kahjulikud ja neid sisaldavat heitvett ei tohi veekogudesse) lasta enne, kui fenoolide sisaldus vees on viidud vastavaks kehtestatud normidele.

Tabel 20 Fenoolide füüsikalisi konstante ¹

Nimetus	Ratsionaalne valem	Sulamis-temperatuur, °C	Keemistemperatuur, °C	d ₄ ²⁰	H/C	O/C
Fenool	C ₆ H ₅ -OH	42	182	1,071 (25°C)	0,084	0,111
o-kresool	CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	31	191	1,048	0,096	0,095
m-kresool	CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	11	203	1,034	0,096	0,095
p-kresool	CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	35	202	1,035	0,096	0,095
Pürokatehhin	C ₆ H ₄ (OH) ₂	104	240	1,344	0,084	0,222
Resortsiin	C ₆ H ₄ (OH) ₂	110	276	1,272 (15°C)	0,084	0,222
Hüdrokinoon	C ₆ H ₄ (OH) ₂	170	285	1,332 (15°C)	0,084	0,222
Pürogallool	C ₆ H ₃ (OH) ₃	133	309	1,453 (40°C)	0,084	0,333
Floroglutsiin	C ₆ H ₃ (OH) ₃	209	-	-	0,084	0,333
Oksühüdrokinoon	C ₆ H ₃ (OH) ₃	140	-	-	0,084	0,333
Tümoool	C ₁₀ H ₁₃ -OH	51	253	-	0,118	0,067

Tabeli andmetest näeme, et fenoolid, peale m-kresooli, on tavalisel temperatuuril kristalsed ained. Hüdroksüüli sisseviimine suurendab aromaatsete süsivesinike lahustuvust – ühevalentsed (ühealuselised) fenoolid lahustuvad vees raskesti, mitmealuselised kergesti. Molekuli suurenemisega tõusevad sulamis- ja keemistemperatuurid ning erikaal. Kresooli isomeeride keemistemperatuurid on väga lähedased, seetõttu on neid destilleerimisel raske üksteisest eraldada. Nende segu on pruun, iseloomuliku lõhnaga, veega mitte segunev vedelik, mida nimetatakse toorkresooliks. Puhastatud kresooli isomeeride segu nimetatakse trikresooliks.

Vesiniku suhe süsinikusse on enamvähem benseeni derivaatide tasemel ja sellega samuti tunduvalt väiksem kui tsükloalkanidel, mis muidugi on ka loogiline. Samuti on loogiline see, et hüdroksüülrühmade arvu kasvuga molekulis kasvab hapniku suhe süsinikusse.

Fenoolid dissotsieeruvad tugevamini kui alkoholid ja on seetõttu väga nõrga happe loomusega ühendid. Fenoolid reageerivad, peale mõne erandi, samuti nagu alkoholid. Nad moodustavad fenolaate, estreid ja eetreid, annavad asendusreaktsioone ja hapenduvad kergesti. Fenoolide nendes reaktsioonides on siiski mõned erinevused ja peale selle on fenoolidele omased veel mõned reaktsioonid, mida alkoholid ei anna (värvusereaktsioonid, sulfureerumine ja nitreerumine). Fenoolid kui aromaatsed ühendid sulfureeruvad ja nitreeruvad kergesti, hapenduvad väga kergesti juba õhuhapniku toimel. Hapendumisel tekivad keeruka koostisega mitmesuguse värvusega ühendid. See võimaldab mitmeid fenoolide identifitseerida värvuse järgi.

Fenooli kasutatakse suurtes kogustes lõhkeainete, värvainete, ravimite, fenoolformaldehüüdvaikude ja desinfektsioonivahendite valmistamiseks. Fenolaate kasutatakse puidu immutamiseks. Kresooli kasutatakse desinfektsioonivahendite, värvide, lõhkeainete ja plastmasside valmistamiseks. Väga laialdaselt kasutatakse tänapäeva keemilises sünteesis resortsiini (resortsinooli).

¹ August Siim, 1963. Orgaaniline keemia. Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn

Fenoolide osa lõpetamiseks teeme veel mõned arvutused fenoolide empiiriliste valemite põhjal. Võtame nende arvutuste aluseks ühe monofenooli – kresooli ja ühe difenooli – resortsinooli. Arvutades nende valemite põhjal välja elementide sisalduse nendes kaaluprotsentides, saame järgmised arvud:

Fenooli nimetus	C	H	O
Kresool	77,8	7,4	14,8
Resortsinool	67,7	6,4	25,8

Näeme, et nende fenoolide elementaarkoostis on väga lähedane kerogeeni elementaarkoostisele. See lubab sama öelda ka teiste fenoolide kohta. See omakorda viib meid järeldusele, et kerogeen oma olemuselt ongi rohkem tooraine fenoolide kui süsivesinike saamiseks. See on põlevkivi unikaalne omapära. See paneb erilise rõhu fenoolide kasutamise tähtsusele ja sunnib meid sellele eesmärgile palju rohkem tähelepanu pühendama. Seni, kuni me seda veel küllaldaselt ei suuda, lohutab meid see, et fenoolid on samuti põlevad ained ja kasutatavad kütusena. Nende kütvus on küll väiksem kui süsivesinikel (ca 25...27MJ/kg), kuid nad saavad ikka kasutatud ja ei jää loodust reostama. Tegelikult toimub see nii juba praegugi, kuna fenoolide tarbimine on väike. Selle põhjuseks on see, et nende kvaliteet ei vasta momendil veel tänapäeva kõrgetele nõuetele.

5.2.4. Heterotsüklilised ühendid

Heterotsüklilisteks nimetatakse niisuguseid tsüklilisi ühendeid, millede tsüklites sisaldub peale C-aatomite veel teisi aatomeid, nn heteroaatomeid, milledeks kõige sagedamini on N, O ja S. Selliseid ühendeid esineb rohkesti looduses, nii taim-, kui ka loomorganismides, mis täidavad seal mitmesuguseid füsioloogilisi funktsioone

Heterotsüklilistel ühenditel on orgaanilises keemias suur tähtsus. Viimastel aastatel on tuntud heterotsükliliste ühendite hulk väga tugevasti suurenenud. Heterotsükliliste ühendite praktiline tähtsus kasvab üha – neid kasutatakse värvainete, sünteetilise kautšuki, ravimite, herbitsiidide, tehiskiudude, vitamiinide, hormoonide jne tootmisel.

Heterotsüklilised ühendid jaotatakse kahte rühma:

- alifaatse loomusega heterotsüklilised ühendid – aliheterotsüklilised ühendid;
- aromaatsed heterotsüklilised ühendid.

Heterotsüklilisi ühendeid süstematiseeritakse tsüklit moodustavate aatomite arvu, heteroaatomite loomuse ja arvu järgi. Üldiselt on kõige püsivamad 5- ja 6-liikmelised heterotsüklid. Kuna 6-liikmelised tsüklid on iseloomulikud just ka kerogeeni moodustavate fragmentide hulgas ja kerogeeni molekulis sisalduvad nii N, O ja S, siis on igati tõenäoline oodata põlevkivi utteproduktide hulgas ka neid elemente sisaldavaid heteroühendeid. Ja üks kerogeen isegi ole üks suuremolekuline heteroühend.

Lähemalt me heteroühendeid antud töös vaatlema ei hakka. Mainime vaid seda, et põlevkivi utteproduktide juures jäävad meile paratamatult ette lämmastikku sisaldavad heteroühendid – püridiin ja tema derivaadid. Püridiin C_5H_5N on veega igas vahekorras segunev iseloomuliku (üsna ebameeldiva) lõhnaga värvusetu vedelik. Keemistemperatuur on 115°C. Kasutatakse lahustina, sünteesides ja piirituse denatureerimiseks. Keemilistelt omadustelt on püridiin aromaatses loomusega tertsiarne amiin. Hüdrolüüsib vee toimel, eraldades OH^- -ioone, mistõttu tema vesilahused on nõrga aluselise reaktsiooniga. Püridiin annab asendusreaktsioone, sulfureerub ja nitreerub. Püridiinituum on hapendajate suhtes väga püsiv, tema homoloogid aga hapenduvad kergesti vastavateks karboonhapeteks. Püridiini

derivaatide hulk on väga suur. Paljud neist on suure bioloogilise ja terapeutilise tähtsusega.

6. Põlevkivi termilise töötlemise arenemine

6.1. Lühidalt mujalt maailmast ¹

Põlevkivi on teatud ja kasutatud kogu ajaloolise aja vältel. Tööstusliku kasutamise dokumenteeritud alguseks võib lugeda põlevkivist tõrva ajamist Tiroomis (Austria) 14. saj keskel. 1694. patenteeriti põlevkivi utmine Inglismaal. 1838. hakati Prantsusmaal põlevkivist tootma lambiõli. Šoti põlevkivitööstus alustas 1862. Alates 19. saj keskpaigast on kaevandatud ja kasutatud põlevkivi (tähestikulises järjekorras) Austraalias, Brasiilias, Eestis, Hiinas, Hispaanias, Lõuna-Aafrikas, Rumeenias, Rootsis, Saksamaal, Šveitsis, USA-s, Uus-Meremaal, Venemaal jm.

Teadaolevalt kasutati Eestimaal põlevkivi esmakordselt 1870. a. Kukruse mõisas kütteks. 20. saj tõrjus naftatööstus põlevkiviõli tootmise kõrvale ja enamikus riikides see ka lõpetati. Mõningast elavnemist on täheldatud sõdade ajal. I maailmasõja ajal hakati põlevkivi kasutama Eestimaa kubermangus, millest sai alguse Eesti põlevkivitööstus (Eesti Põlevkivi). Enne II maailmasõda alustas põlevkiviõli tootmist Jaapan okupeeritud Hiinas, sõja ajal Saksamaa okupeeritud Tšehhis. Samal ajal toodeti põlevkiviõli ka Rootsis. Pärast II maailmasõda hääbus põlevkivitööstus pea kõikjal uuesti. Märkimisväärne tööstus säilis vaid NSVL-s ja Hiinas, kes üldse on olnud suurimad põlevkivi kasutajad. Teadaolevad suurimad põlevkivi aastatoodangud on:

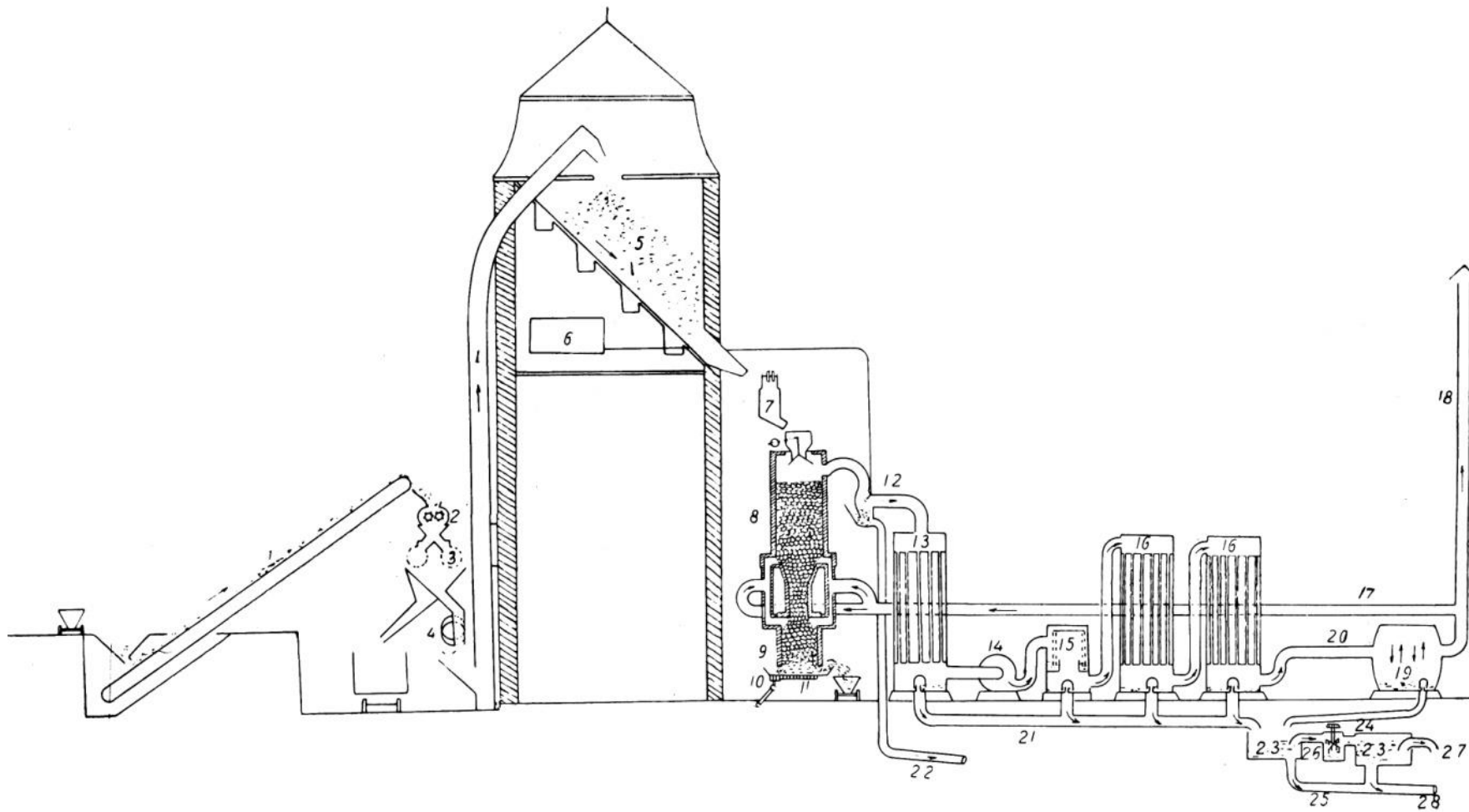
- Hiinas nn suure hüppe ajal 1958...60 a 24 mln t ja mõningail andmeil 20. saj seitsmekümnendail aastail üle 70 mln t.
- NSVL-s üle 35 mln t, sealhulgas: Eestis 1980. a 31,3 mln t, Narva jõe taga Leningradi (Oudova) maardlas 1976. a 5,2 mln ja 1971. a Kašpiri maardlas Saraatovi lähistel 1,8 mln t; Kašpiri põlevkivikaevandused suleti 1995.a.
- Šotimaal 1913. a 3,3 mln t; lõpetati 1962. a
- Rootsis ligikaudu 2 mln t 20. saj kuuekümnendail; lõpetati 1966. a.
- Hispaanias ligikaudu 1 mln t 20 saj viiekümnendail; lõpetati 1966. a
- Prantsusmaal 1950. a 0,5 mln t; lõpetati 1957. a;
- Austraalias 1947. a 0,35 mln t; lõpetati 1952;
- Lõuna-Aafrika Vabariigis 0,25 mln t; lõpetati 1962. a.

6.2. Uttegeneraator (G) ²

Eestis said esimesteks agregaatideks põlevkivi termilisel töötlemisel uttegeneraatorid, millised ehitati Kohtla-Järvele rajatud ettevõttes "Riigi Põlevkivitööstus". Nende eeskujuks olid Saksamaal pruunsöe ja turba ümbertöötamiseks, eelkõige gaasistamiseks kasutatavad gaasigeneraatorid. Seetõttu nimetatakse uttegeneraatoreid põlevkivi ümbertöötamiseks tihti samuti gaasigeneraatoriteks, ehkki nende põhitoodanguks ei ole gaas, vaid siiski õli.

¹ Toimetaja lisatud alapunkt. Lisaks loe: Vello Kattai, 2003. Põlevkivi – õlikivi, EGK, ptk 3. Lühiülevaade põlevkivi kasutamisest maailmas, lk 28...33.

² Siin ja edaspidi tähistavad suurtähed G, TA, PR, TSK ja KA reaktorite tüüpe



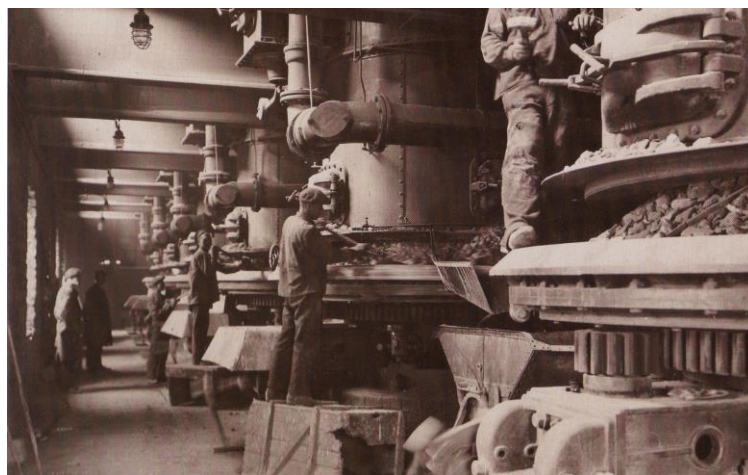
Pilt 14 Ajaloolise Kohtla püstgeneraatori skeem ¹.

Nagu näha, pole õlitööstuse sümbol, kelpkatusega paekivist laotud torn mitte generaatorihoone, vaid toormepunker

¹ Paul N. Kogerman, 1927. The Oil Shale Industry of Estonia, Ministry of Trade & Industry, Tartu

Pilt 14 ¹:

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1. Põlevkivi konveier | 14. Imiventilaator |
| 2. Purusti, vähendas sorteerimata põlevkivi tükisuurust | 15. Tõrva eraldaja |
| 3. Sõelur, eraldas toormeks klassi 25...125 mm | 16. Kondensor |
| 4. Toorme kuivati | 17. Jahe gaas |
| 5. Toorme punker | 18. Gaas |
| 6. Seade raskeõli lisamiseks protsessi | 19. Kergõli pesur |
| 7. Toorme jaotamise vagonett | 20. Kondenseerumata kergõli ja gaas |
| 8. Retordi utmiskamber | 21. Õli ja vesi |
| 9. Retordi põletuskamber | 22. Raskeõli paaki |
| 10. Tuha (poolkoksi) vastuvõtutaldrik (tuhataldrik) | 23. Eralduspaak |
| 11. Õhu sisend | 24. Õli pesur |
| 12. Päis | 25. Heitvesi |
| 13. Jahuti | 26. Õli toodanguks |
| | 27. Õli toodanguks |
| | 28. Heitvesi |



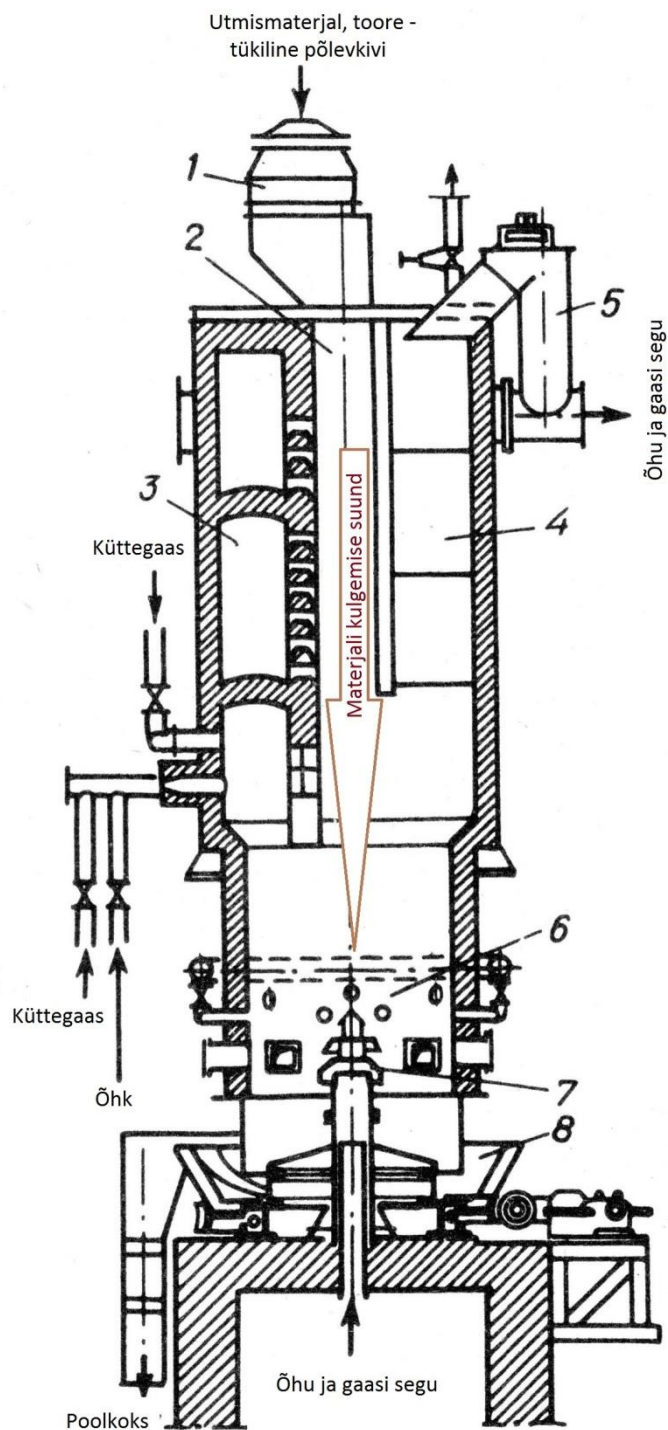
Pilt 15 Tuha välja laadimine tuhataldrikult ²

Generaator kujutab endast vertikaalset metallsilindrit, milles põlevkivi liigub ülalt alla raskusjõu mõjul. Soojuskandja (suitsugaasid) läbib põlevkivikihi risti. Soojuskadude vähendamiseks ja ohutuks teenindamiseks, aga ka korpuse kaitseks kõrgete temperatuuride eest on generaatori korpus seest vooderdatud kuumuskindlatest šamotttellistest kihiga.

Generaatori kasutamine põlevkivi utmiseks (poolkoksistamiseks) ei läinud sugugi lihtsalt. Selle peamiseks põhjuseks oli põlevkivi omadus bituumeniseeruda temperatuuri tõusmisel, millega ei sobinud kokku suure hulga soojuskandja (kuumade suitsugaaside) läbipuhumine põlevkivi kihist – otseküte. Kulus palju aastaid teadlaste ja praktikute visa tööd, et leida generaatorile põlevkivi utmiseks sobiv konstruktsioon ja selline temperatuurirežiim, mis kindlustaks generaatori stabiilse töö. Katsetuste tulemusena jõuti lõpuks soojuskandja põikvooluga generaatori tüübini, mis on ehituselt lihtne ja eksploatatsiooniliselt töökindel (Pilt 16).

¹ Skeemi toonaste ingliskeelsete mõistete eestindamisel on üritanud vältida vahepeal kasutusse tulnud vene tehnilise keele mõju (toimetaja)

² Repro almanahhist Kukersiit ja konnatahvel, Eesti Energia, 2014



Pilt 16 Kohtla-Järve põikvooluga püstgeneraatori skeem ¹.

Pildil: 1 – toitmissalv ehk laadimiskarp, 2 – utmiskamber (-šaht), 3 – soojuskanduri („kuum“) kamber, 4 – utteproduktide („külm“) kamber, 5 – gaasipõlv – toorgaasi äravool, 6 - gasifikaator, 7 – puhumispea, 8 – tuhataldrik.

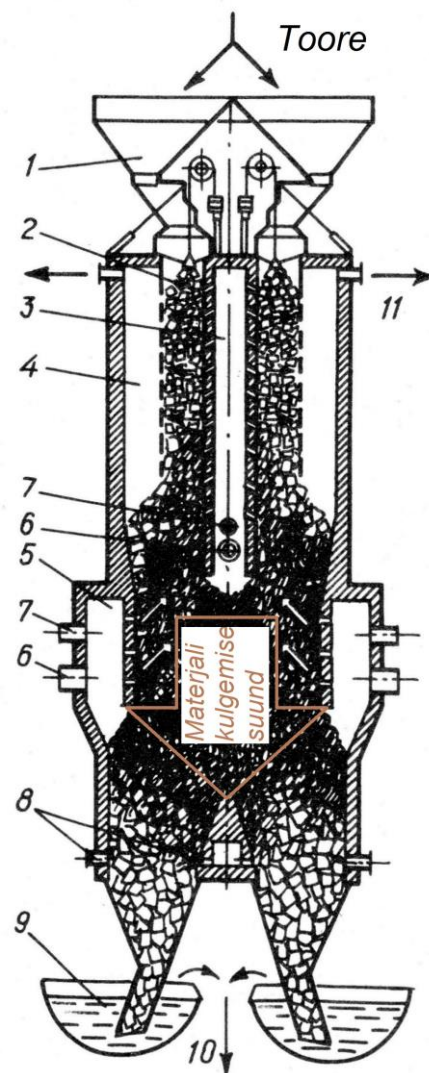
¹ Рокс, И., 1987. Технология переработки горючих сланцев. Химия, Ленинград, 95 с. Kiviõli põikvooluga generaator on mõnevõrra erinev (toimetaja).

Põlevkivi kihi paksus generaatoris on rikka põlevkivi puhul 1,0...1,2 m, lahja põlevkivi puhul kuni 1,8 m. Tema töö on hästi mehhaniseeritav ja automatiseeritav, mis on ka täielikult realiseeritud. Bituumeniseerumis-staadiumi probleemidest saadi üle kuumutamise kiiruse tõstmisega, et kiiresti läbida temperatuurivahemik 300...400°C. Selleks tuli tõsta nii soojuskandja hulka (generaatori normaalseks tööks peab see olema üle 1000m³/t põlevkivi kohta) kui ka tema temperatuuri (800...900°C). Positiivse efekti sel eesmärgil andsid samuti generaatori sisse ehitatud abikolded, mis aitasid kütta generaatori nii külma kui ka kuuma poolt täiendavalt, ning parandada sellega põlevkivi läbiutmist. Poolkoks allutati gaasistamisele generaatori alaosas – gasifikaatoris, kasutades selleks gasifitseerivate agentide (õhk, veeaur, gaas) andmist gasifikaatorisse. Ühe generaatori esialgselt läbilaskelt 30t/ööp jõuti läbilaskeni 200t/ööp. Palju aastaid töötab Kohtla-Järvel ka generaator läbilaskega 1000t/ööp (järgmisel pildil).

Pilt 17 Suurima töötlemisvõimsusega (1000 t/ööp) generaator ¹

Pildil:

1. Toorme (tükk-põlevkivi) laadimisseade
2. Utmiskamber
3. Keskmise kambri soojuskanduri ettevalmistamiseks ja jaotamiseks
4. Uttegaaside kogumiskamber
5. Külgmised kütiskambrid
6. Gaasipõletid
7. Ringlusgaasi sisend soojuskanduri tegemiseks
8. Ringlusgaasi sisendid tahke jäägi jahutamiseks
9. Tühjendusseade
10. Tahke jääk
11. Toorgaasi äravool



Generaatoris kasutatakse ümbertöötamiseks tükipõlevkivi tükisuurusega 25...125mm. Peenpõlevkivi (<25mm) sattumine generaatorisse rikub normaalse tehnoloogilise režiimi vähemal või suuremal määral. Normaalse põlevkivi ja tehnoloogilise režiimi puhul on tööperiood pikk – pool aastat kuni aasta ja enamgi.

Õli tehniline saagis generaatoris moodustab 75% laboratoorsest saagisest. Saadakse ainult raske- ja (kerge-)kesköli. Soojuskandja (suitsugaaside) segunemise tõttu

¹ Роокс, И., 1987. Технология переработки горючих сланцев. Химия, Ленинград, 95 с

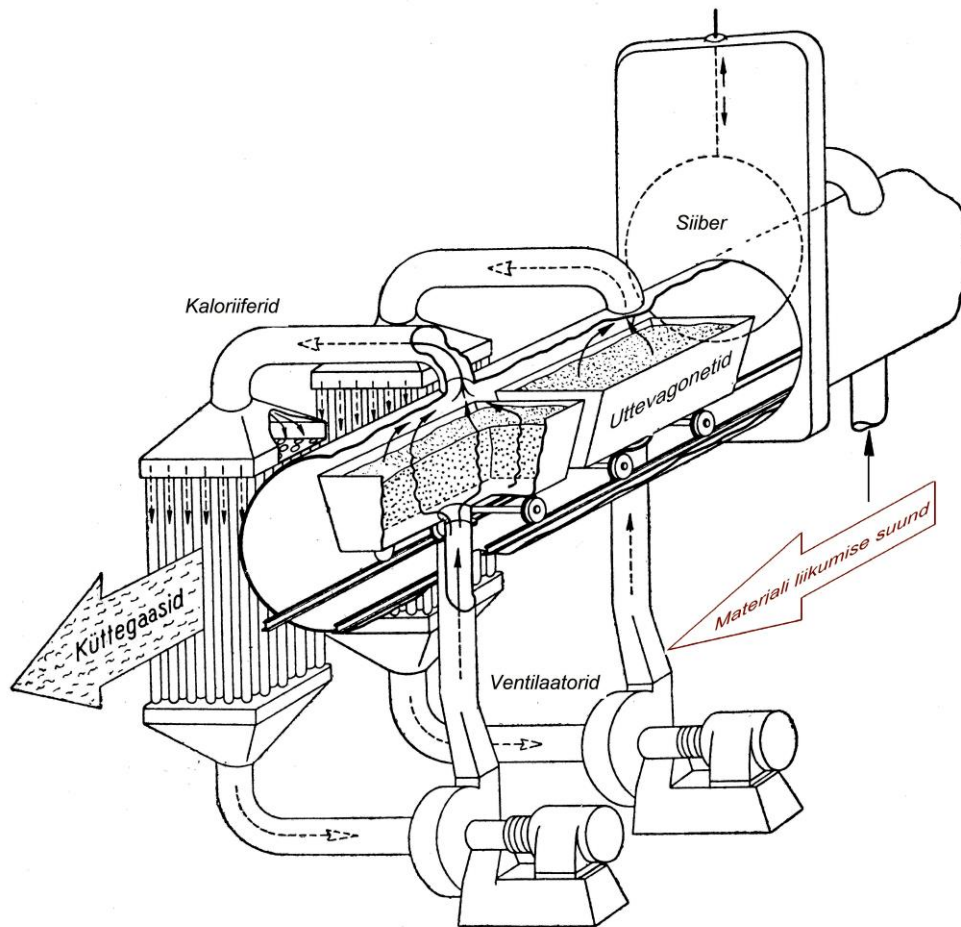
uttegaasidega on saadava generaatorgaasi kütvus madal - $Q_{\dot{u}} = 3,2...4,1 \text{ MJ/m}^3$. Lämmastiku sisaldus gaasis on kõrge - 63...65%. Suure koguse soojuskandja läbipuhumine põlevkivihist generaatoris põhjustab suure hulga peene põlevkivi- ja tuhatolmu väljakandmise generaatorist, mis koos kondenseerunud raskete õliproduktidega ja veega moodustavad palju tootmisjääki - fuusse.

6.3. Tunnelahi (TA)

Järgmiseks agregaadiks, mida hakati kasutama põlevkivi poolkoksistamiseks, oli tunnelahi. Need võeti kasutusele Kiviõlis, hiljem ka Sillamäel ja Kohtla-Järvel. Ehkki tunnelahju konstruktsioon on keerulisem, läks tema juurutamine kiiresti. Esimese katseahju võimsuseks oli 75 t põlevkivi ööpäevas (1927.). Edasi ehitati Kiviõlis juba tööstuslikud ahjud võimsusega 350 ja 450 t/ööp, Sillamäel - 280 t/ööp. Konstruktsioon püsis praktiliselt muutumatuna kogu eksploateerimise aja.

Tunnelahi kujutab endast horisontaalset metallsilindrit diameetriga 2 m ja pikkusega 60 m, milles liiguvad põlevkiviga laaditud uttevagonetid, milliseid liigutatakse hüdraulilise süsteemi abil kindla graafiku järgi.

Tunnelahjus töödeldi samuti II klassi (sordi) põlevkivi 25...125 mm. Aurugaasisegu ühtlasemaks jaotamiseks uttevagonettides kaetakse II kl põlevkivi pealt nn "pähkelkiviga" 25...40mm¹.



Pilt 18 Tunnelahju ühe sektsiooni põhimõtteline ehitus²

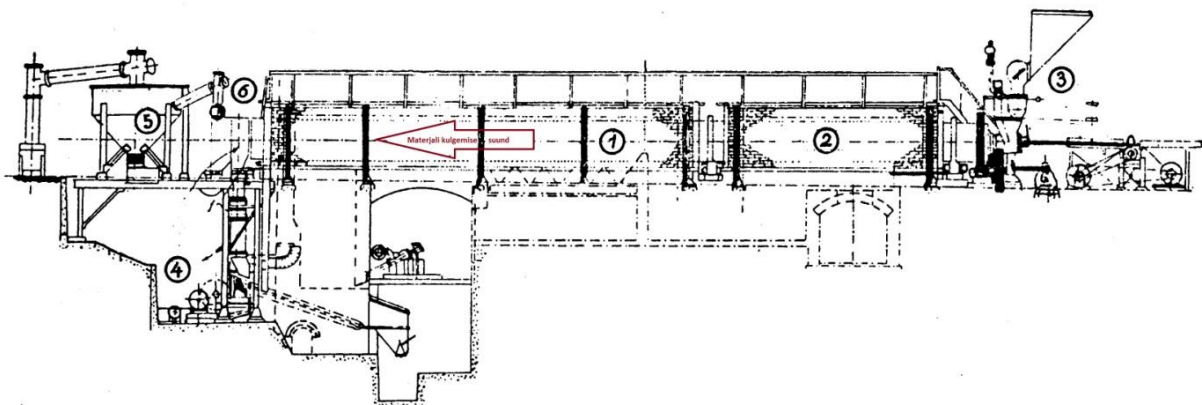
¹ Teadaolevalt üritati Sillamäel kasutada utmiseks ka põlevkivist veeretatud pelletteid (pabulaid)

² Agu Aarna, Karl Kask, Alfred Reier, Ilmar Öpik, 1954. Põlevkivi, Tallinn, 191 lk.

Tunnelahi töötas kaudsel küttel. See tähendab, et soojus soojuskandjalt, milleks olid küttegaasid, ja mis siin saadi peenpõlevkivi, hiljem ka tunnelahjugaasi ja generaatorgaasi segu põletamisel, kanti üle põlevkivile, õigemini – utmisel tekkivale aurugaasisegule läbi metalltorude seina ülekuumendites (kalorifeerides). Kuumutatud aurugaasisegu aga puhuti uttevagonettides läbi põlevkivikihi (kihi paksus 0,8 m) tsirkulatsiooniventilaatoritega. Selline kombineeritud küttesüsteem tagas, et aurugaasisegu ei lahjenenud suitsugaasidega ja kõik utteproduktid olid naturaalsed ning kõrge kvaliteediga. Tunnelahju väärtuseks oli veel see, et aurugaasisegu paljukordne tsirkuleerimine läbi ülekuumendite (maksimaalne temperatuur 480°C) allutab ta tuntavale pürolüüsile ja tunnelahjust saadakse lisaks raske- ja kerge-keskõlile, mis on generaatorist saadavad ainukesed õlid, veel kergeõli, ahjubensiini (bensiinifraktsiooni) ja gaasbensiini ning kõrge kütvusega on ka järelejääv gaas – $Q_{\text{ü}} = 33...38 \text{ MJ/m}^3$. Õli tehniline saagis tunnelahjus oli kõrge, praktiliselt laboratoorse saagise tasemel või kõrgemgi. Kõigile nendele positiivsetele näitajatele vaatamata tunnelahjud suleti. Põhjusteks olid seadme suur metallimahukus, energiamahukus, aga ka rasked ja kahjulikud töötingimused mõningatel töökohtadel. Tunnelahju töösükkel oli lühike – praktiliselt üks kuu, misjärel tuli protsess peatada ja seade puhastada. Tunneli, mehhanismide ja vagonettide puhastamine nendele kogunenud koksist oli raske ja tervist kahjustav käsitsitöö.

6.4. Davidsoni pöörlev retort (PR) ¹

See agregaat juurutati Kohtla-Nõmmel (4 tk) ja ekspuateriti 30 aastat (1931...61). Pöörlev retort töötab kaudse küttega. Tööelemendiks oli 23 m (75 jala) pikkune ja 1,2 m läbimõõduga metallsilinder, mis pöörles kiirusega 0,57 p/min. Trumli sees liikusid kraabitsad, mis takistasid koksi tekkimist seintele. Väljastpoolt köeti silindrit suitsugaasidega, temperatuuril kuni 700°C. Gaasid saadi põlevkivi, kuuma poolkoksi ja gaasi põletamisel koldes.



Davidsoni pöörlev retort. 1 – utmiskamber; 2 – küttekolle; 3 – laadimisseade; 4 – poolkoksi väljalaadimisseade; 5 – tolmueraldamise kamber; 6 – auru- ja gaasisegu väljajuhtimise toru.

Davidson's revolving retort: 1 – distillation chamber; 2 – heating chamber; 3 – loader; 4 – semi-coke unloader; 5 – dedusting chamber; 6 – gas and steam mixture outlet.

Pilt 19 Davidsoni pöörleva retordi skeem ²

Protsessi selgitav tsitaat O. Tedrelt ¹: "Lahkudes retordist lähevad õliaurud kondensatsiooni, mille esimeses astmes vedelduvad raske õlid (kütteõlid); järgmises

¹ Vanamõisa õlivabriku tehnoloogia kohta pole eriti täpseid andmeid, kuid Paul Kogermani [1927] kirjelduse kohaselt oli ka nende nn *Fusioon*-retort (Tabel 4 Eestis kasutatud utmistehnoloogiad) pöördretordi erim.

² Kattai, V., 2003. Põlevkivi – õlikivi, EGK, lk 72...74.

kondensatsioonistmes vedelduvad kergemad õlid, nende seas ka bensiin. See kondensaat läheb destilleerimisele, kus ta lahutatakse kütteõliks, pesuõliks ja bensiiniks. Õliaurud aga lähevad edasi kolmandasse kondensatsioonistmesse, kus nad külma soola lahusega jahutatakse allapoole 0°C; siin saadakse kondensaadina nn. gaasbensiini. Edasi lähevad õliaurud pesutornidesse, kus neid pestakse õliga, mis on jahutatud alla 0°C. Pesutornidest läbiläinud gaas on veel kaunis suure põlemisväärtusega; ta kasutatakse ära sel teel, et gaas juhi takse retordi alla selle kütmiseks. Toorõli ning pesuõli destillatsioonist saadud bensiin juhitakse rafineerimisvabrikusse, kus ta enne müügile saatmist puhastatakse."

Davidsoni retordi positiivseks küljeks oligi just poolkoksi kohene põletamine, mis andis lisasoojust ning viis miinimumini orgaanilise aine sattumise tuhamäkke (jäätmeoidlasse). Aurugaasisegu maksimaalne temperatuur oli 450°C. Pöörleva retordi tööperiood oli kolm kuud, õli tehniline saagis – 87,5% laboratoorsest. Saadavad produktid olid sarnased tunnelahjust saadavatega. Pöörlevate retortide sulgemise põhjuseks oli nende väike utmisvõime – ainult 25 t/ööp ja sellest tingitud ebaökonoomsus.

6.5. Tahke soojuskandjaga uttesead (TSK)

Meetod töötati välja Moskva Energeetika Instituudis (ENIN) ja kohandati põlevkivi töötlemiseks koostöös Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituudi, Kiviõli Põlevkivikeemia Kombinaadi ja Põlevkivi Instituudiga. Esimesed pooltööstuslikud katsed teostati 1949...56 Tallinnas "Ilmarise" tehase territooriumil asuval pilootseadmel, mille nominaalne utmisvõime oli 2,5...3 t põlevkivi ööpäevas. Katsete tulemuste alusel ehitati Kiviõlis katseseade nominaalvõimsusega kuni 200 t põlevkivi ööpäevas, tingnimega UTT-200². Katseid sellel teostati 1954...61. Katsetulemuste põhjal ehitati 1962. juba 500-tonnise võimsusega seade (TSK-500), mille katsetamine algas 1963. Nende katsete käigus lahendati palju tehnilisi probleeme ja saavutati seadme stabiilne töö ning produktide vastuvõetav kvaliteet. Katsetulemused said aluseks projekteerimisülesande koostamiseks Eesti Soojuselektrijaama juurde rajatavatele seadmetele³. Ehitati kaks tahke soojuskandjaga seadet võimsusega 3 tuhat t põlevkivi ööpäevas (UTT-3000). Kestva modifitseerimise ja täiustamise tulemusel osutus see seadmetüüp edukaks. Eesti Energia brändimuutuse ajal 2009. aastal sai uuendatud TSK-tehnoloogia nimeks Enefit 140. Indeks 140 on seadme nominaalne tunnivõimsus (t/h).

põlevkivile kuuma tuhaga, mis saadakse poolkoksi põletamisel aerofontaalkolde (AFC) ning segatakse põlevkiviga pöörlevas reaktoris, kus toimub ka utmine. Võrreldes generaatoritega on olukord siin palju parem seetõttu, et ei toimu uttegaaside lahjendamist suitsugaasidega ja TSK gaas on kõrge kütvusega. Mainime aga kohe, et ka tahke soojuskandjaga on omad probleemid – suur osa tuhasta on väga peenike ja läheb kergesti kaasa nii aurugaasiseguga reaktorist kui ka suitsugaasidega aerofontaankoldest. Esimesel juhul viib see produktide, eriti raskeõli, tuhasisalduse tõusule, teisel juhul aga suurele tuhasisaldusele seadme heitgaasides. Et seda ei oleks, on seadmel vajalikud

¹ Teder, O., 1937. Põlevkivi tootmisest ja töötlemisest Eestis. Tehnika Kõigile nr 8 ja 9. Toonase tehnikakeele näitena toodud tsitaadi mõisted, keelendid ja lauseehitus on teadlikult jäetud kaasajastamata (toimetaja).

² Vene keelest: **УТТ** (*Установка с Твердым Теплоносителем*), eesti keeles **TSK** (Tahke Soojuskandjaga Seade) töötlemisvõimsusega 200 t tooret ööpäevas.

³ Eelmise sajandi kaheksakümnendate aastate alguse plaanid nägid ette 1995. aastaks kuni 12 tuhandetonnise TSK tüüpi agregaadi (UTT-1000) ehitamist Narva. Uttegaasidest kavandati sünteesida keemiatooteid. Toorme hankimiseks projekteeriti kolm kaevandust: Kuremäe, Permisküla ja Uus-Kiviõli Kohalik teadlaskond tõrjus kava jõuliselt. Põhjused ja olukord olid sarnased kui kaheksakümnendate lõpul fosforiidi-kampaania ajal, kuid üldsus ei olnud veel piisavalt julge meelt avaldama Kavade hääbusid, nagu fosforiidi puhulgi, nõukogude majanduse pankrotis (toimetaja)..

võimsad puhastussüsteemid – tsüklonid ja filtrid. Et need omakorda hästi töotaksid, peavad nad olema kindlalt soojuslikult isoleeritud, et nendes ei toimuks aurude kondenseerumist. Saadud õlid nõuavad täiendavat puhastamist ning fuussid utiliseerimist. TSK-3000 seadmel toimub viimane nende andmisega tagasi reaktorisse.

TSK seadmel on võimalik tehnoloogilist režiimi varieerida, olenevalt sellest, millist produkti eelistatult soovitakse saada. Nn õlirežiimi puhul on temperatuur reaktoris 470...550°C, gaasirežiimi puhul 650...750°C. Muidugi võib töötada ka nende vahepeal. Temperatuuri reguleerimine toimub põlevkivi ja tuha omavahelise suhte muutmise teel. Oma rolli mängib ka põlevkivi viibimise aeg reaktoris. Protsessist ülejäävat soojust kasutatakse põlevkivi ettekuivatamiseks, auru tootmiseks ja teistel eesmärkidel. Tuha temperatuur on kõrge – kuni 900°C.

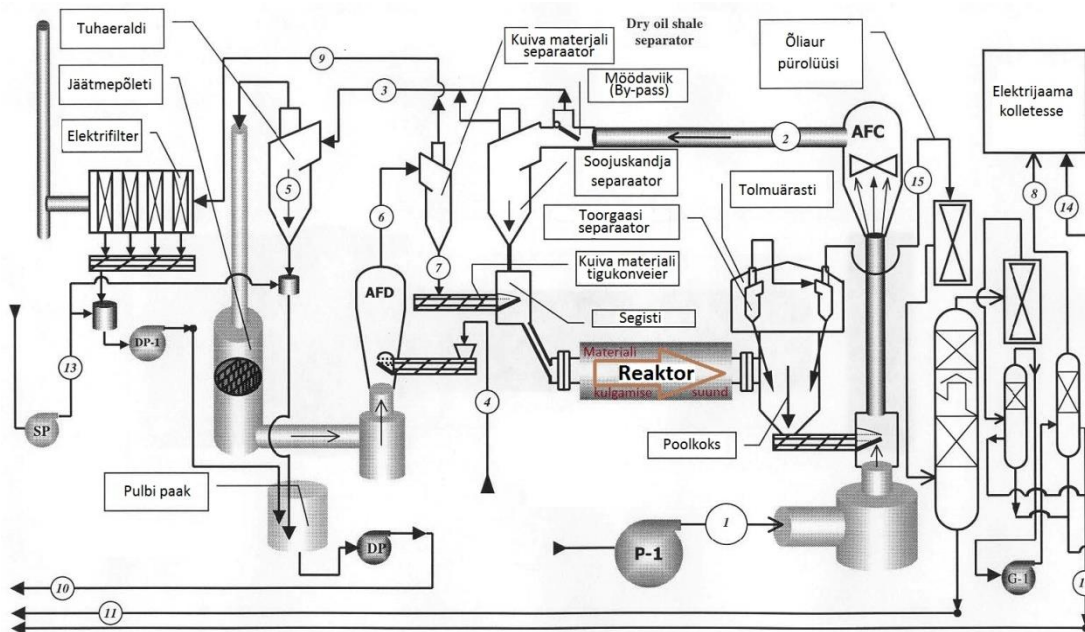
Tahke soojuskandjaga utteseade töötab otsekütteil. Utmiseks vajalik soojus antakse

Kahe režiimi kasutamine suurema õli või gaasi saagise saamiseks on siinkohal jällegi kinnituseks sellele, et kõrgem temperatuur utmisel viib osa vedelate utteproduktide suuremale pürolüüsile ja sellega õlisaagise vähenemisele ning gaasisaagise suurenemisele. Sellega kaasnev orgaanilise aine sisalduse tõus poolkoksis viib vajadusele muuta aerofontaankolde tööd ning ümber reguleerida soojuse tarbijate töö. Nende foonil muutuvad ka protsessi kasutegurid.



Pilt 20 Enefit 280 õlitehase ehituse üldvaade ¹

¹ Repro almanahhist Kukersiit ja konnatahvel, 2014, Tallinn



Pilt 21 UTT-3000 (Enefit 140) põhimõtteline skeem ¹

Pildil: **Reaktor** – pöörlev reaktor (trummel); **AFC** – (*aerofountain combustor*) aerofontaankolle; **AFD** – (*aerofountain dryer*) uttematerjali (põlevkivi) aerofontaankuivati; **P-1** – ventilaator; **DP** – tuhapulbi pump; **DP-1** – elektrifiltrite sette pump; **SP** – selitatud ringlusvee pump; **G-1** – gaasi tsentrifugaalpuhur.

Materjalide vood skeemil: 1 – suruõhk aerofontaankoldesse; 2 – tahke soojuskandur jäätgaasiga; 3 – tuhk ja jäätgaas pärast pürolüüsiks vajaliku soojuskanduri eraldamist; 4 – toore (materjal, põlevkivi); 5 – tuhk pärast kolmeastmelist separeerimist tsüklonites; 6 – kuiva materjal (põlevkivi) jäätgaasiga; 7 – kuiv materjal pärast kolmeastmelist separeerimist tsüklonites tigukonveierile (reaktori toiturile); 8 – (poolkoks)gaas elektriamaa kolletesse; 9 – jäätgaas elektrifiltrites puhastamiseks; 10 – tuhapulbi elektriamaa tuhaärastussüsteemi; 11 – raskeõli mahutitesse; 12 – veetustatud kergõli mahutitesse; 13 – selitatud ringlusvesi 14 – fenoolvesi elektriamaa kolletesse, kahjutustamiseks; 15 – puhastatud õliaur kondensatsioonisüsteemi.

6.6. Kamberahjud (KA)

Kamberahjud olid seadmed põlevkivist **majapidamisgaasi** tootmiseks. Kamberahju kasutamise idee pärineb koksitööstusest, kus selliseid ahje kasutatakse juba kaua. Katsepatarei põlevkivi gaasistamiseks ehitati Kohtla Järvel 1946 ². Katseandmete alusel projekteeriti ja ehitati 1948. juba tööstuslike kamberahjude I plokk, mis käivitati 1948. novembris. Sellele järgnes juba suuremate plokkide ehitamine.

Gaasistamiseks on vaja põlevkivi temperatuur kambrites kiiresti tõsta kõrgele - protsessi lõpuks 900°C-ni. Selle tagamiseks on vajalik soojuskandja, milleks on generaatorgaasi põletamisest saadud suitsugaasid, kõrge temperatuur – 1220...1270°C. Soojuskandja antakse kambrite-vahelistesse vaheseintesse, mis on valmistatud tulekindlatest dinastellistest ³. Seega on küte kaudne – läbi seina. Kambri põhja kuumale koksile antakse vee- ja õliauru segu, millega saadakse veel täiendav kogus gaasi – toimub

¹ Golubev, N., 2003. Solid oil shale heat carrier technology for oil shale retorting; Oil Shale, Vol. 20, No. 3 Special, pp. 324-332.

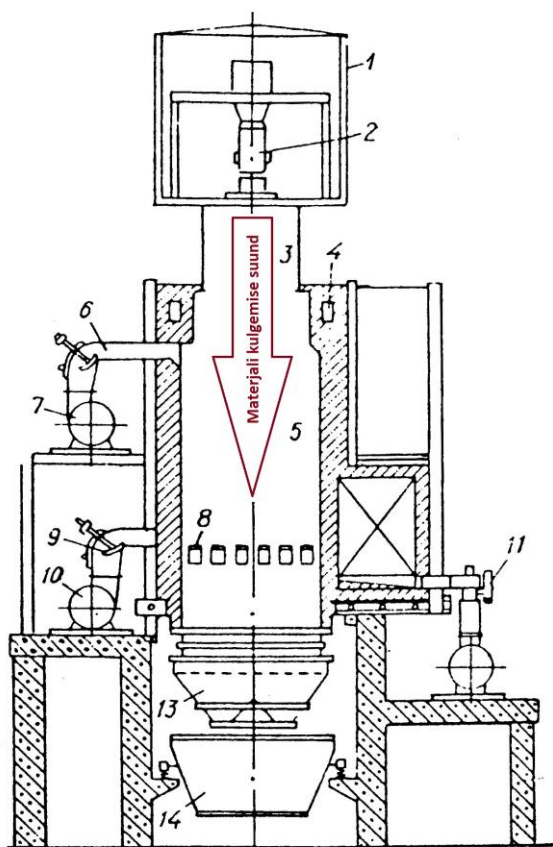
² Põlevkivi töötlemiseks sobiv kambarahi konstrueeriti nõukogude Venemaal enne II maailmasõda: Žunko, V. I., Zaglodin L. S., 1935. NSVL autoritunnistus nr 42027 (toimetaja).

³ Peamiselt ränidioksiidist koosnev tulekindel tellis, ingl *dinas brick*.

nn veegaasiprotsess. Põlevkivi gaasistamise tulemusel saadakse kõrge kütvusega gaas, mis puhastatakse gaasbensiinist ja väevlist, komprimeeritakse (surutakse kokku, saadakse surugaas) ning suunatakse tarbijatele. Gaasist eraldatav gaasbensiin on rikas aromaatsete süsivesinike poolest. Teda kasutati autobensiini valmistamisel, mida toodeti Kiviõli Põlevkivikeemiakombinaadis, ning bensooli ja toluooli tootmiseks Kohtla-Järve Põlevkivitöötlemise Kombinaadis.

Kui Eestit hakati varustama loodusliku gaasiga, vähenes põlevkivigaasi tootmine järkjärgult ning lõpuks lõpetati hoopis – kamberahjud seisati ja on tänaseks juba ka lammutatud.

Kamberahjud olid eelkõige gaasi saamiseks, kuid selle kõrval saadi ka vedelprodukte – õli ning gaasbensiini. Nende erisaagised 1t põlevkivi kohta on: õli – 35...40 kg, gaasbensiini – 18...20 kg. Gaasi enda erisaagis on 320...360 nm³.¹



Kamberahju skeem. 1 – kambrite kattesild; 2 – vagonett; 3 – laadimisseade
4 – õhukanal; 5 – kamber; 6, 9 – gaasipõlv; 7, 10 – ülemine ja alumine bariljett; 8 –
gaasikogumise kanal; 11 – õhu-gaasiklapp; 13 – koksi väljalaadimisseade; 14 – vagonett.
Scheme of chamber ovens: 1 – cover of chambers; 2 – bogie; 3 – loader; 4 –
air passage; 5 – chamber; 6, 9 – gas knee bend; 7, 10 – upper and lower foul mains; 8 –

Pilt 22 Kamberahju ehitus skemaatiliselt²

¹ nm³ – normaalkuupmeeter, ka m³ STP (standard temperature and pressure); gaasi mahu mõõtühik normaal- ehk standardtingimuste juures, milleks on temperatuur 273,15 °K ja rõhk 101,3 kPa (ehk temperatuuril 0 °C ja absoluutsel gaasi rõhul 1,01325 baari). Gaasi kogus, mis täidab mahu 1 m³ gaasi temperatuuril 0 °C ja absoluutsel gaasi rõhul 1,01325 baari.

² Kattai, V., 2003. Põlevkivi – õlikivi, EGK, lk 72...74. Bariljett (барильет) on koksiahjude element, mille ülesanne on koguda, ühtlustada ja jahutada kambri tuletavat gaasi ning eraldada sellest tõrv, õli ja fuussid. Sobiv eestikeelne vaste võiks olla 'kogur' (toimetaja).

6.7. Ülevaade poolkoksistamise agregaatide tööst

6.7.1. Kirjanduse andmed

Tabel 21 Seadmed Viktor Jefimovi ¹ andmeil ²

Põlevkivi termilise töötlemise seadmed aastatel 1921...2002 (V. Jefimovi andmetel)

Tehase asukoht	Seadme nimetus	Retortide (ahjude) arv	Ühe seadme läbilaske võime t/ööp	Seadme töötamise aeg	
				käikulaskmine	lõpetamine
Kohtla-Järve	eksperimentaalne "J. Pintschi" retort	1	8	1921	1924
	I õlitehas (GGJ-1)	6	33	1924	1985
	II õlitehas (GGJ-2)	8	40	1936	1985
	III õlitehas (GGJ-3)	16	40	1938	1998
	GGJ-3* taaskäivitamine	16	40	2000	
	IV õlitehas (GGJ-4)	20	45	1943	1998
	GGJ-4* taaskäivitamine	20	45	1999	
	tööstuslik-katseretort (GGJ-1)	1	100	1946	1955
	V õlitehas (GGJ-5)*	12	100	1951	
	generaator* GGJ-5 juures	1	1000	1981	
	kamberahjud (KA)	276	15	1948	1987
	tunnelahjud (TA)	2	400	1956	1968
	VI õlitehas (GGJ-6)	2	1000	1987	1998
Vanamõisa	"Fusiooni" retort (FR)	1	20	1925	1925
Kiviõli	eksperimentaalne tunnelahi	1		1926	1930
	tööstuslik-katsetunnelahi	1	75	1927	1928
	tööstuslik tunnelahi (TA)	2	250	1929	1975
	tööstuslik tunnelahi (TA)	2	350	1937	1975
	uttegeneraator (GG)	6	100	1953	1998
	uttegeneraator (GG)	2	100	1963	1998
	GGJ* taaskäivitamine	8	100	1999	
	tahke soojuskandjaga seade TSK-200	1	200	1953	1963
	seade TSK-500	1	500	1963	1981
Sillamäe	tööstuslik tunnelahi (TA)	1	270	1928	1941
	tööstuslik tunnelahi (TA)	1	500	1938	1941
Kohtla-Nõmme	"Davidsoni" retort (RD)	4	25	1931	1961
	"Davidsoni" retort (RD)	4	25	1934	1961
Narva (Eesti SEJ)	tahke soojuskandjaga seade TSK-3000*	1	3000	1980	
	seade TSK-3000*	1	3000	1984	

*seadmed olid töös 1. jaanuaril 2003

¹ Viktor Jefimov (13. XII 1930 – 11. XI 2002), Põlevkivi Instituudi kauaaegne asedirektor.

² Kattai, V., 2003. Põlevkivi – õlikivi, EGK, originaalist kopeeritud tabel 5.5. Autor ei kinnita nende andmete täielikku õigsust ja toimetaja ei vastuta mõistete eest.

Tabel 22 Termilise töötlemise saadused Viktor Jefimovi andmeil ¹

Põlevkivi termilise töötlemise saaduste iseloomustus (V. Jefimovi andmetel)

Näitajad	Mõõt- ühik	Kohtla- Nõmme (RD)	Kohtla-Järve			Kiviõli		Narva TSK*
			KA	GGJ-5*	GGJ-6	TA	GGJ*	
Seadme läbilaskevõime	t/ööp	24	17,5	182	927	388	155	3000
Õlikivi:								
tööniiskus	%	8,0	8,5	8,7	8,9	9,0	8,0	12,0
laboratoorne õlisaagis	%	20,2	23,7	24,3	24,3	23,5	24,3	19,1
kütteväärtus pommi järgi	MJ/kg	11,22	13,52	13,82	13,82	13,36	13,82	10,88
	kcal/kg	2680	3230	3300	3300	3190	3300	2600
Põlevkiviõli:								
tööstuslik õlisaagis	%	15,5	4,9	16,4	16,4	20,8	16,5	13,0
% labori õlisaagisest	%	88,8	22,6	74,0	74,0	97,5	74,5	77,4
Gaas:								
väljatulek	m ³ /t	100	348	507	434	20	450	50
põlemissoojus	MJ/m ³	15,2	16,7	3,6	3,6	27,3	4,0	53,9
Tahke jääk:								
väljatulek	kg/t	650	630	580	580	648	580	530
kütteväärtus pommi järgi	MJ/kg	3,98	5,8	2,72	3,89	2,68	4,18	1,26
	kcal/kg	950	1390	650	930	640	1000	300
süsinikdioksiid	%	25,4	10,6	12,3	12,0	25,5	17,5	11,6
kuumutamistuhk	%	63,4	73,8	76,2	76,0	65,3	70,3	85,7
põlevaine	%	11,2	15,6	11,5	12,0	9,2	12,2	2,7
sh õli hulk	%	0,5...1,0	0	1,0...2,0	1,0...2,0	0,4...0,5	1,0...2,0	0

* seadmed töötavad seisuga 01.01.2003

KA – kamberahjud; GGJ – gaasigeneraatorite jaam; TA – tunnelahjud; TSK – tahke soojuskandjaga seade; RD – “Davidsoni” retort

TTÜ Soojustehnika instituudi ekspertide kogutud andmed TSK tulevikukavadest ²

Eesti Energia õlitööstuse tulevikuplaanid ³:

- 2014. üks Enefit-280 ja kaks Enefit-140 õlitehast
- 2020. kolm Enefit-280 ja kaks Enefit-140 õlitehast
- 2025. viis Enefit-280 ja kaks Enefit-140 õlitehast
- 2030. kaheksa Enefit-280 ja kaks Enefit-140 õlitehast

Viru Keemia Grupi tegevuskava TSK seadmete rakendumise osas:

- 2015. VKG Oil AS Petroter I
- 2016. VKG Oil AS Petroter III
- 2020. VKG Oil AS Petroter IV

Kiviõli Keemiatööstus OÜ tulevikuplaanid TSK seadmete osas:

- 2014. kaks TSK-500 õlitehast;
- 2020. neli TSK-500 õlitehast;
- 2025. kuus TSK-500 õlitehast;
- 2030. kaheksa TSK-500 õlitehast.

¹ Kattai, V., 2003. Põlevkivi – õlikivi, EGK, originaalist kopeertitud tabel 5.4. Tähiste 'GGJ' ja 'G' erinevusest: 'GGJ' sisaldab mõistet 'gaasigeneraator', mis pole õige, sest tegu on ikkagi õli, mitte gaasi genereeriva seadmega. Seepärast kasutame edasises tähist 'G' (toimetaja)

² Konist, A. 2014. [Põlevkiviõli tootmisel tekkiva uttegaasi kasutusvõimaluste uuring; TTÜ soojustehnika instituudi uuringu aruanne.](http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/f/f2/Uttegaasi_kasutusvõimalused_FINAL_140127_(2).pdf)

[http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/f/f2/Uttegaasi_kasutusvõimalused_FINAL_140127_\(2\).pdf](http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/f/f2/Uttegaasi_kasutusvõimalused_FINAL_140127_(2).pdf)

Sellised olid töösturite kavad 2014. kevadel. Kuidas need realiseeruvad, sõltub mitte ainult olukorrast õliturul ja keskkonnapiirangutest vaid ka tehnoloogide võimekusest seadmeid evitada ja protsesse käigus hoida (toimetaja).

³ Kava realiseerumisel loodetakse toota 10 miljonist tonnist põlevkivist enam kui 8 mln barrelit õli [http://www.ceri-mines.org/documents/28thsymposium/presentations08/PRES_17-1_Mikk_Harri.pdf]

6.7.2. Autori kogemus ja tehnoloogiline analüüs

Võtame lähema vaatluse alla neli peamist agregaat: seni töötavad generaatorid (edasises tähisega G) ja tahke soojuskandjaga seadmed (TSK) ning juba seisatud tunnelahju (TA) ja pöörleva retordi (PR). Episoodiliselt võib esineda andmeid ja fakte ka kasutusel olnud kamberahjude (KA) kohta. Suletud agregaatide ja nende tehnoloogiate käsitlemise selleks, et saada võrdlev ülevaade otsese ja kaudse küttega agregaatide plussidest ja miinustest. Alustame andmetest produktide saagiste kohta. Ajaloolistel põhjustel on andmed üsna lünklikud ja raskesti ühildatavad.

Tabel 23 Põlevkivi poolkoksisamise produktide saagised ¹

Produktid	Saagis kerogeenist, %				Erisaagis kg/t, gaasil nm ³ /t				
	G	TSK *	TA	PR	G	TSK*	TA	PR	KA ²
Õli + fuussid	54,8	55,2 /28,3	69,0	58,4	170	182 /93	199	192	50...60
s. h. fuussid					10				
Gaasbensiin	4,5...5,5	5,7 /2,7	4,5		10	15/16			27...29
Gaas	15...20	14,9 /40,6	8,1		560	40...50	26	80...120	290...310
Uttevesi	10,8		6,1		340	40	62...87		200
Poolkoks ja kaod	25...27		20,9		590		640...680		

* TSK kohta murruna antud andmetes käivad arvud lugejas õlirežiimi, nimetajas – gaasirežiimi kohta.

Tabelist näeme, et vähe on andmeid fuusside ja uttevee kohta Ilmselt on neile teiste, nõ sihtproduktide – õli ja gaasi kõrval vähem tähelepanu pööratud või lihtsalt vähem aega jätkunud. Mis puutub poolkoksi, siis TSK ja PR puhul teda otseselt polegi, kuna ta põletatakse ära kohe protsessi käigus. Andmeid järelejääva tuha koguse ja kvaliteedi kohta ka pole, pealegi seguneb see PR puhul veel kütteks kasutatava põlevkivi põlemisel tekkiva tuhaga.

Mida võime välja lugeda nendest andmetest, mis tabelis olemas on? Õlisaagiselt kerogeenist ja erisaagiselt on esirinnas kaudse küttega agregaadid – TA ja PR. Otseküttega agregaatidest on TSK õlirežiimil parem generaatorist, gaasirežiimil aga jääb viimasele alla.

Mis puutub gaasbensiini saagisesse, siis on toodud arvud mõningal määral eksitavad. Asi on selles, et laboratooriumis on gaasbensiini eraldatud nii õlist kui ka gaasist, pole aga selge kui palju sellest on üks või teine. Eriti silmatorkav on see generaatorite puhul, kuna õlis teda pole, aga gaasis leiduv kaob selle suurde kogusesse.

Kui vaatame gaasi saagist, siis näeme, et pilt on praktiliselt vastupidine õlile – suurim on see generaatoril (gaasiline soojuskandja, mis seguneb uttegaasidega) ning järgneb

¹ Allikad:

- 1) Роокс, И., 1987. Технология переработки горючих сланцев. Химия, Ленинград, 95 с..
- 2) Гувергриц, М., Бродская, Б., Эленурм, А., Галынкев, И., Куйв, К., Лаос, Т., Маргусте, М., Милк, А., Паалме, Л., Степанов, И., Тягунов, Б. 1966. Термическая переработка сланца-кукеерсита, Институт химий АН ЭССР (монография). Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработк горючих слфнцев, Гостоптехиздат.

Lisaks: Kattai, V., 2003. Põlevkivi – õlikivi, EGK, lk 59, viitega: Viktor Jefimovi andmed.

² Rikk, E. Põlevkivi ümbertöötamise tehnoloogia dinastelistest kamberahjudes. Kandidaadiväitekiri. TPI, Tallinn. 1966. 256 lk (käsikiri). Need andmed lisas toimetaja.

gaasirežiimil töötav TSK. Ühine põhjus mõlemal on veel see, et soojuskandja temperatuur neil on kõrgem kui kaudse küttega agregaatidel.

Suur uttevee saagis generaatoritel on seotud auru andmisega gasifikaatorisse ja poolkoksi kustutamise tuhatdrikus vees, kust aurud lähevad aurugaasisegusse.

6.7.3. Protsesside erikulud ja kasutegurid

Järgnevalt vaatleme kulutusi, mis on seotud protsesside teostamisega poolkoksistamise agregaatides. Anname need 1 tonni õli kohta, et oleks arvesse võetud nii tooraine (põlevkivi) kui ka energeetilised kulutused. Kõigi nende põhjal näeme, millised on kasutegurid vaadeldavatel protsessidel. Andmed on tabelis.

Tabel 24 Tooraine ja energia erikulu poolkoksistamise agregaatidel ¹

Kulu nimetus	Ühik	Erikulu 1 t õli kohta			
		G	TSK	TA	PR
Põlevkivi	t/t	5,9	5,5/10,75	5,0	5,2
Tingkütus	t/t	0,15	-	0,4	0,05
Elektrienergia	kWh/t			260...320	83
Elektrienergia + aur	GJ/t	15,9	4,2/ 9,6	18	
Aur	MJ/t			2,1...2.5	1,8
Õhk	m ³ /t	400...450			
Vesi	m ³ /t			3...9	

Lähteandmete nappusel on ka selles tabelis tühjad kohad. Ka olemasolevad andmed on antud väga erinevas väljenduses. Selleks, et saada neid vähegi "ühise mütsi" alla, on mõnega tehtud väikesi ümberarvutusi.

Põlevkivi erikulu on pöördväärtus õli erisaagisest. Väiksem on see tunnelahjudel (TA), järgnevad pöörlev retort (PR), TSK õlirežiimil ja viimasena generaatorid (G).

Tingkütuse erikulult on konkurentsilt esikohal samuti TA. Teisel kaudse küttega agregaadil – pöörleval retordil, mis põletab ära utmisel tekkiva poolkoksi ning kasutab saadud soojuse retordi kütmiseks, on kütuse erikulu kaheksa korda väiksem. Otseküttega agregaatidest ei ole TSK-l üldse eraldi kütuse kulu, kuna poolkoksi põletamisel saadavast soojusest jätkub täielikult protsessi vajaduseks ja seda jääb veel ülegi. Seda võib kasutada teistel eesmärkidel. Sellest, kui hästi seda tehakse, oleneb seadme üldine (lõplik) kasutegur. Generaatoritel on kütuse erikulu kolm korda suurem kui pöörleval retordil, aga samal ajal ligi kolm korda väiksem kui tunnelahjudel.

Tabelist on näha TA suur elektrienergia erikulu. Seda põhjustavad paljud elektrimootorid: tsirkulatsiooniventilaatoritel, suitsuimejatel, sõeltel, pumpadel, hüdraulikapumpadel, ventilaatoritel, köisteel jt. Osal agregaatidest on elektrienergia kulu antud koos aurukuluga – teistes ühikutes. Ka see on suurim TA-l. Suur on see ka generaatoritel. Siin on selle põhjusteks auru andmine gasifikaatorisse ja suure võimsusega mootorid ekshausteritel, õhu- ja teistel ventilaatoritel, köisteel, lisaks veel pumpadel jt.

Tabelist on hästi näha väga suur õhu kulu generaatorprotsessile, mis on seotud generaatorgaasi põletamisega soojuskandja saamiseks protsessile ning auru-õhu segu valmistamiseks gasifikaatorisse andmiseks. Teiste agregaatide õhukulu kohta andmeid

¹ Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р. Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

ei leidnud. Võib olla, et neid polegi, sest neid lihtsalt ei fikseerita. See võib nii olla juhtudel, kui õhku kasutatakse jahutamiseks (õhkjahutajad), või põlemisprotsessidele, milliseid teostatakse ilma õhu mehaanilise andmiseta.

Tabel 25 Erinevate utteseadmete kasutegurid, %¹

Kasuteguri liik	Seadme tüüp			
	G	TSK	TA	PR
Keemiline	71...73	72...76	85	62(?)
Termiline	69...71	76	64	
Energeetiline	64...66	78	55	61

Tähised on samad: G – generaatorid, TSK – tahke soojuskandjaga seadmed, TA – tunnelahjud ja PR – pöörlev retort.

Tabeli arvud pärinevad kirjandusest kus polnud PR termilist kasutegurit. Seletamatu on ka selle agregaadid nii madal keemiline, aga ka energeetiline kasutegur. Viimast võib siduda, arvatavasti, seadme väikese võimsusega, samal ajal suhteliselt suure elektrienergia ja auru erikuluga. TSK energeetilise kasuteguri kohta on öeldud, et soojuse utiliseerimisel võib see olla veel 5% suurem. Tunnelahjudel on kõrge keemiline kasutegur, aga väike energeetiline kasutegur. Suhteliselt madal on ka termiline kasutegur, arvatavasti küllaltki suure auru kulu tõttu lüüsisesse.

6.8. Poolkoksistamise utteproduktid

Võtame siin vaatluse alla produktid: õli, gaasi, uttevee ja poolkoksi (jäägi). Vaatleme ka õli fraktsioonilist koostist ning fraktsioonide omadusi. Andmed vt Tabel 26.

6.8.1. Toorõli²

Andmeallikates aastatest 1954...73, ei olnud andmeid TSK toorõli kohta. Siiski võime öelda, et selle õli näitajad on võrreldavad TA toorõli näitajatega, välja arvatud suurem tuha sisaldus.

Erikaalult on G toorõli raskem kui TA ja PR toorõlid. See on ka arusaadav, sest temas puuduvad või on väga vähe kergemaid fraktsioone, millised on olemas TA ja PR õlides, samuti TSK õlis. G õli veega lähedane erikaal on väga ebamugav veel sellepärast, et on raske läbi viia settimisprotsesse mehaanilistest lisanditest ja veest vabanemiseks. See on aga hädavajalik, kuna just G, aga ka TSK õlid, eelkõige muidugi raske- ja keskõli, ilma selleta ei ole kasutatavad, sest just nende õlide tuhasus – mõlemad on pärit otseküttega agregaatidest, on suurem kui TA ja PR õlidel. Soojuskandja põikvooluga generaatorist kantakse tolmana välja ca 0,5% põlevkivist. Arusaadavalt on suuremad ka G õli molekulaal, leektäpp ja koksistatavus.

¹ Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

² Toorõli on parem mõiste kui 'summaarsed õlid' [Петухов, Е., Мёлдер, Л., 1988. Термины в химии и технологии горючих сланцев, Горючие сланцы (Oil Shale), 5\3, с. 314...323]

Tabel 26 Toorõli ¹

Näitaja	Ühik	G	TA	PR
Erikaal d ²⁰ ₂₀	kg/m ³	980...1020	952	951
Molekulkaal		280	235	220
Tingviskoossus				
20°C juures	°E		6...10	5,9
50°C juures	°E	6...11	1,6...1,9	
Leektäpp	°C	50...70	10	10
Hangumistäpp	°C	<-20	<-20	<-20
Koksisatavus	%	6	4,1	2,5
Tuhasisaldus	%	0,5...3,0	0,07	<1,2
Fraktsioonkoostis				
k. a.	°C	130	55	65
kuni 200°C keeb	%m	3	22	20
kuni 250°C keeb	%m	11	30	29
kuni 300°C keeb	%m	25	39	42
kuni 350°C keeb	%m	47	56	64
Elementaarkoostis				
C	%	83,0	82,4	82,5
H	%	9,7	10,2	10,3
O	% (O+N)	6,3	6,4	6,0
S	%	1,0	0,3	1,0
N	%		0,7	0,2
H/C		0,117		0,124
Kütvus: Q _ü	MJ/kg	39,8	40,6...41,6	40,8
Q _a	MJ/kg	37,6		
Rühmkoostis				
süsivesinikud	%	20	30	
hapnikühendid	%	60	55	
sh fenoolid ja happed	%	25	25	
neutraalsed O-ühendid	%	35	30	
väävliühendid	%	5	5	
asfalteenid	%	15	10	

¹ Барцевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

Kamberahjude kohta on ka muid, vähem kontrollitud andmeid ¹ :

Näitaja	Ühik	KA
Tihedus	g/cm ³	1,088
Tingviskoossus	°E	1,7
Fraktsioonkoostis		
kuni 200°C keeb	%m	3,0
kuni 377°C keeb	%m	70
Rühmkoostis		
neutraalsed O-ühendid	%	24,3
parafiinsed ja nafteensed ühendid	%	4,8

Põlevkiviõli üheks eeliseks naftaga võrreldes on tema väiksem viskoossus. See teeb tema kasutamise mugavamaks. Kui võrrelda omavahel erinevate utteagregaatide õlisid, siis näeme siiski seda, et G toorõli on viskoossem kui TA ja PR õlid – tema tingviskoossus 50°C juures on sama või kõrgemgi, kui TA ja PR õlidel 20°C juures.

Hangumistemperatuur on kõikide agregaatide õlidel alla -20°C, mis, sarnaselt viskoossusega, kergendab tema kasutamist võrreldes naftaga.

6.8.2. Toorõlide fraktsioonid

Tehnikas on laialdaselt kasutusel mineraalõlide jaotamine keemispriiride järgi järgmisteks fraktsioonideks:

bensiooni fraktsioon	50...200°C
petrooleumi fraktsioon	175...275°C
diislikütuse fraktsioon	200...350°C
masuudi fraktsioon	üle 300°C

Ettevõtetes kasutatakse õlide võrdlemiseks veel ka järgmiste fraktsioonide sisaldust: kuni 180°C, 180...230, 230...320, 320...360 ja üle 360°C.

Kui nüüd vaatleme utmisagregaatide toorõlide fraktsioonkoosseise, siis näeme, et G õlil bensiniifraktsioon praktiliselt puudub. TA ja PR õlil on selle sisaldus hea – 20...22%. Bensiniifraktsioon on olemas ka TSK õlis. Märgime aga kohe, et autobensiinile vajalikku käivitusfraktsiooni – kuni 79°C keevat osa ei leidu vajalikus koguses nendeski. Kuni 250°C keevat osa on TA ja PR õlides kolm korda rohkem kui G õlis, kuni 300°C keevat osa 1,5 korda. Need fraktsioonid on potentsiaalseks tooraineks ligroiini, kerge ja raske kerosiini (petrooleumi), diislikütuse, ahjukütuste jt produktide tootmiseks.

Kui vaadelda agregaatidel saadavaid ja eraldi kogutavaid fraktsioone, siis saame neid iseloomustavate peamiste näitajate kohta pildi, mis on toodud järgnevates tabelites.

¹ Toimetaja lisa allikast: Help, K. , 1960. Kamberahjude põlevkivi ümbertöötamise protsessi uurimine. Kandidaadiväitekiri, TPI, Tallinn, 1960, 230 lk (käsikiri).

Tabel 27 Generaatoriõli fraktsioonide iseloomustus ¹

Näitaja	Ühik	Keskõli	Raskeõli
Tihedus 20°C juures	g/cm ³	<1,00	>1,00
Veesisaldus	%	<2	<3
Tingviskoossus 80°C juures	°E	<3	<6
Leektäpp	°C	91...125	112...150
Tuhasisaldus	%	<0,2	<2
Mehaanilised lisandid	%	<0,5	2...5

Nagu andmetest näeme, sisaldub mõlemas fraktsioonis vesi ja mehaanilised lisandid – põlevkivi-, koksi- ja tuhatolm. Nendest on õlid vaja vabastada valmisproduktide valmistamise käigus. Puhastamist raskendavad õlide 1-lähedane erikaal ja arvestatav viskoossus. Esimese puhastuse läbib aurugaasisegu juba bariljetitsükklis, kus generaatorist väljuvat aurugaasisegu pestakse (ja ka jahutatakse) raskeõliga või veega piserdamise teel. Puhastatud õlid veel destilleeritakse, et tagada valmisproduktidele vajalikud keemisiirid. Aurugaasisegu ja õlide puhastamise käigus tekkivad fuussid nõuavad omaette utiliseerimist.

Ehkki aurugaasisegu kondenseerimise käigus saadakse ainult kesk- ja raskeõli, on siiski alust rääkida ka generaatorprotsessis tekkivast gaasbensiinist. Eraldi vedelfraktsioonina teda ei saada, sest ta jääb generaatorgaasi koostisesse. Sealt on teda eraldatud ja määratud tema näitajad. Toome need ära ka järgmises tabelis.

¹ Роокс, И., 1987. Технология переработки горючих сланцев. Химия, Ленинград, 95 с.

Tabel 28 Generaatorite gaasbensini iseloomustus ¹

Näitaja	Ühik	Väärtus
Erikaal d^{20}_{20}	g/cm^3	0,751
Molekulkaal	100	
Elementaarkoostis:		
C	%	85,4
H	%	13,4
S	%	0,8
O+N	%	0,6
H/C		0,157
Kütvus $Q_{\text{ü}}$	MJ/kg	45,8
Fraktsioonkoostis (massi alusel)		
Keemise algus	°C	42
10%	keeb üle °C	61
20%	keeb üle °C	68
30%	keeb üle °C	77
40%	keeb üle °C	84
50%	keeb üle °C	90
60%	keeb üle °C	100
70%	keeb üle °C	113
80%	keeb üle °C	125
90%	keeb üle °C	140
Keemise lõpp	°C	147 (94%)
Rühmkoostis (massi alusel)		
parafiinsed süsivesinikud	%	14
nafteensed süsivesinikud	%	9
Olefiinsed süsivesinikud	%	28
tsükloolefiinsed süsivesinikud	%	26
dieensed süsivesinikud	%	2
stürool	%	1
tiofeenid	%	2
aromaatsed süsivesinikud	%	9
Hapnikühendid:		
küllastumatud	%	3
küllastatud	%	4
Tundmatud väävliühendid	%	2

Nagu me andmetest näeme, on generaatorite gaasbensiin raskem kui tunnelahjude gaasbensiin. Väiksem on parafiinsete ja nafteensete süsivesinike sisaldus. Küllastumatute ühendite sisaldus on mõlemas enam-vähem ühel tasemel. Gaasbensiooni eraldamine generaatorigaasist tööstuslikus ulatuses alandaks viimase niigi madalat kütvust veelgi ja süvenevad probleemid tema põletamisega.

¹ Барцевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

Tabel 29 Tunnelahjude õli fraktsioonide iseloomustus ¹

Näitaja	Ühik	Gaas- bensiin (GB)	Ahju- (toor-) bensiin (AB/TB)	Kerge- õli (KeÕ)	Keskõli (KÕ)	Raske- õli (RÕ)
Erikaal d ²⁰ ₂₀	g/cm ³	0,66...0,76	0,789	0,862	0,995	1,036
Keskmine molekulkaal		75	107	141	250	307
Viskoossus: 40°C juures	cP				60	1060
80°C	"					51,8
Hangumistemperatuur	°C				-15	-6
Leektäpp Martens- Penski järgi	°C	<-20	<-20	9	80	123
Fraktsioonkoostis (massi alusel)						
	°C	27	55	72	215	236
kuni 100°C keeb üle	%	95	18,5			
kuni 200°C keeb üle	%		82	42,5		
kuni 300°C keeb üle	%			90	20	3
kuni 350°C keeb üle	%				55	39
Elementaarkoostis:						
C	%		82,75	82,58	82,04	82,43
H	%		12,72	11,70	9,70	9,15
S	%	0,83	0,97	0,97	0,63	0,62
O+N	%		3,56	4,75	7,63	7,80
H/C			0,154	0,142	0,118	0,111
Rühmkoostis:						
küllastumatud süsivesinikud	%	58,5				
Aromaatsed	%	3,5				
parafiinsed ja nafteensed	%	38,0				
Kütvus Q _ü	MJ/kg	48,1	44,0	42,5	40,0	39,6
Veesisaldus	%	0	0	0,3	0,4	0,3
Mehaanilised lisandid	%	0	0	0,01	0,11	0,1
Tuhasisaldus	%	0	0		0,02	0,12
Koksistatavus	%	0	0	0,65	3,70	7,6
Fraktsioonide saagis toorõlist (Kiviõli tehases)	%	5...6	7...9	21...25	8...12	52...62

Tabeli andmetest näeme, et kergeste fraktsioonide näol on TA toorõlis arvestatav kogus kergeid süsivesinikke. Kuni 200°C-ni keeb kogu gaasbensiin, 82% ahjubensiniist ja veel 42,5% kergeõlist. Kuni 300°C-ni keevaid on peale gaasbensiini ja ahjubensini veel 90% kergeõlist, arvestamata 20% keskõlis. Nendel on kõrge kütvus – üle 41 MJ/kg, gaasbensiinil isegi 48 MJ/kg. Väävlisisaldus on nendes kergetes fraktsioonides suurem kui kesk- ja raskeõlis. See tähendab seda, et kui nendest fraktsioonidest toota mingeid

¹ Барцевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих слфнцев. Гостоптехиздат.

produkte, siis on vaja nad eelnevalt väävlisest vabastada. Suur küllastumata süsivesinike sisaldus on aga oht vaigude tekkeks produktides. Väävlisisaldus kesk- ja raskeõlis on tasemel, mis praegu veel vastab kütteõlile ja masuutidele lubatud normidele. Hapniku ja lämmastiku summaarne sisaldus suureneb raskemate fraktsioonide suunas. Lisandite (vesi, mehaanilised lisandid, tuhk) sisaldus rasketes fraktsioonides on väike, mis lubas viimaseid realiseerida ka ilma täiendava puhastamiseta.

6.9. Utteagregaatide gaasid

Toome siin ära gaaside iseloomustuse ainult kahel agregaadil - generaatoritel ja tunnelahjudel. Esimene neist on otse-, teine kaudse küttega. Andmed on tabelis.

Tabel 30 Generaatorite, tunnelahjude ja kamberahjude gaaside iseloomustus¹

Näitaja	Ühik	G	TSK ²	TA	KA ³
Komponentide sisaldus massiprotsentides: CO ₂ + H ₂ S keskmine	%	23,3		23,6 piirid: CO ₂ (18...25) H ₂ S (7...10)	17
CO	%	4,6	11	7,4 (6,0...8,0)	10,6
O ₂	%	0,8	0.17 *	1,2 (0,8...1,2)	0,8
H ₂	%	5,3	18	5,63 (4...6)	28,6
N ₂	%	61,5	2	5,0 (3,1...7,1)	19,6
olefiinid (alkeenid)	%	0,7		10,0 (8,5...12,0)	6,3
parafiinid (alkaanid)	%	3,8		27,1 (21,3...28,3)	17,1
Kütvus Q _ü	MJ/nm ³	3,22 (3,1...4)	46,8	33,5 (kuni 38)	16,7

* koos argooniga

Tabeli andmetest näeme peamist erinevust G ja TA gaaside vahel – väga suur N₂ sisaldus generaatorgaasis, mis on 12 korda suurem kui TA gaasis. See tingibki G gaasi sellise madala kütvuse. Selle arvel on väike ka teiste komponentide sisaldus. Näiteks, kui arvutada G gaasi CO₂ + H₂S sisaldus ümber gaasile, mille koostises on samuti 5% lämmastikku nagu TA gaasis, siis oleks temas nende komponentide sisaldus juba 31,5%. See on 1,33 korda kõrgem kui TA gaasis. Veel kerkib üles küsimus gaaside komponentide summast – G gaasil on see 100%, aga TA gaasil ainult 79,9%. Milles on asi? Ühes allikas ongi antud ka TA gaasi N₂ sisalduseks hoopis suuremad arvud – 20-30%. Nendega, juba ainult esimesegagi, saaksid bilansid kokku. Aga ikkagi – mis on nende arvude taga? Või on asi lihtsalt selles, et tabeli andmed ei arvesta gaasis sisalduvat gaasbensiini. Kui see arvesse võtta, lisada, siis kasvavad märgatavalt süsivesinike sisaldused ja bilanss saab kokku.

¹ Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Госгостехиздат.

² Lisatud allikastest:

1) Konist, A., 2014. Põlevkiviõli tootmisel tekkiva uttegaasi kasutusvõimaluste uuring; TTÜ soojustehnika instituudi uuringu aruanne.

[http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/f/f2/Uttegaasi_kasutusv6imalused_FINAL_140127_\(2\).pdf](http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/f/f2/Uttegaasi_kasutusv6imalused_FINAL_140127_(2).pdf)

2) Mikk, H., Estonian Solid Heat Carrier Technology (TSK) as a Development Platform for Oil Shale Processing [http://www.ceri-mines.org/documents/28thsymposium/presentations08/PRES_17-1_Mikk_Harri.pdf] (toimetaja)

³ Lisatud allikast: Aarna, A., 1989. Põlevkivi. Valgus, Tallinn, 143, lk 102 (toimetaja).

Mis puutub TSK gaasi, siis märgime, et see gaas sisaldab võrreldes teistega, rohkem küllastumatuid süsivesinikke. See on tingitud sellest, et põlevkivi kuumutamise tingimused selles protsessis on eriti karmid – peene põlevkivi kiire segunemine kuuma tuhaga ning järsk temperatuuri tõus. Selle kinnituseks on, peale gaasi koostise, veel ka tema kõrge kütvus – 42...46 MJ/m³.

6.10. Utmisagregaatide uttevesi

Uttevesi on põlevkivi termilise töötlemise ajaloo jooksul läbinud mitmesuguseid staatusi. Algul oli ta tavaline jääkprodukt, mis mingisugust kasutamist ei leidnud ja lasti koos teiste heitvetega mööda kraave jõgedesse ja edasi merre. Kui teadlaste uurimistööde tulemusena selgus, milliseid aineid need veed sisaldavad ja mida need ained endast kujutavad, sai selgeks, et ühest küljest on need ained vägagi mürgised ja neid ei tohi veekogudesse lasta, teisest küljest aga väga kasulikud, millede baasil saab toota palju väärtuslikke produkte. Töötati välja meetodid ja protsessid nende ainete, eelkõige fenoolide, püüdmiseks uttevetest ja nendest valmisproduktide tootmiseks. Juurutati vete bioloogiline järepuhastus ning lõpetati puhastamata heitvete laskmine merre. Fenoolide kasutamine sai nii suure ulatuse, et nad tõusid põlevkivi utteproduktide hulgas isegi esikohale. Tegeleti intensiivselt nende toodangu suurendamisega. Kahjuks ei suutnud aga summaarsete fenoolide ja isegi nende üksikute fraktsioonide baasil valmistatud toodang vastu pidada üha kasvavatele kvaliteedinõuetele ja fenoolide kasutamine vähenes miinimumini. Uueks tõusuks on vaja jõuda kõrge puhtusastmega individuaalsete ühendite tootmiseni.

Andmeid uttevete kohta on avaldatud allikates vähe. Fenoolide sisaldus G uttevees on tavaliselt 4...10 g/l, TA uttevees 12...22 g/l. Teiste komponentide sisalduse kohta G uttevees (Kiviõli) on veel järgmised andmed (g/l):

Alused, ümberarvestatuna ammoniaagile	0,50
Ketoonid, ümberarvestatuna atsetoonile	0,06
Happed, ümberarvestatuna äädikhappele	0,80
Fenoolid	0,76
Mittelenduv jääk – kuni 150°C	0,36

Pole selge, millisel meetodil on need arvud saadud. Näib isegi, et fenoolide sisalduses on suurusjärgu võrra eksitud (koma nagu vales kohas). 7,6 g/l oleks usaldusväärsem. Veel on kirjanduses leitav uttevee ühendite/ainete suhteline sisaldus (Tabel 31), kuid ei ole tuvastatav, millise agregaadiga veega on tegemist.

Tabel 31 Mõningate ainete suhteline sisaldus uttevees ¹

Ühendirühma nimetus	Komponendi nimetus	Komponendi sisaldus rühmas %
Kahealuselised fenoolid	Dimetüülresortsiinid	100
Ühealuselised fenoolid	Fenool	15
	o-kresool	12
	m, p-kresoolid	23
	Ksüleenoolid	20
	Kõrgemad fenoolid	30
Happed	Sipelgahape	1
	Äädikhape	90
	Propioonhape	7
	n-õlihape	2
Ketoonid	Atsetoon	85
	Metüületüülketoonid	12
	Kõrgemad ketoonid	3
Alused	Ammoniaak	90
	Püridiin ja pikoliinid	2
	Lutidiinid	5
	Kõrgemad alused	3

On olemas ka uttevees leiduvate ühendite sisalduse kohta teisi andmed (g/l). Ka nende kohta pole öeldud, millise vee kohta need käivad. Võib vaid arvata, et generaatorite uttevee kohta.

Ühealuselised fenoolid	0,91
Kahealuselised fenoolid	5,81
Atsetoon	0,19
Happed	0,41

Kuna uttevesi eraldatakse õlist settimise teel, siis jääb sinna tavaliselt ikka ka väike kogus õli. See on vaja veest eemaldada enne suunamist defenoleerimisele võimalikult täielikult, sest vastasel juhul halvab ta defenoleerimise seadme töö ja rikub saadavate fenoolide kvaliteedi.

6.11. Utteprotsesside jääkproduktid

Põlevkivi termilise töötlemise jääkproduktideks on fuussid ja poolkoks. Järgnevalt vaatleme lähemalt, mida nad endast kujutavad.

6.11.1. Fuussid

Fuussid on eelkõige otseküttega agregaatide jääkprodukt – just nendes tekib neid kõige rohkem. Selle peamine põhjus on selles, et utteagregaatidest kantakse välja palju peent põlevkivi-, poolkoksi- ja tuhatolmu. Generaatoritel on selle peamiseks põhjuseks suur soojuskandja hulk, mis puhutakse läbi põlevkivi-poolkoksi kihi, TSK seadmel aga selle tolmu osakeste väga väikesed mõõtmed, mistõttu neid on väga raske ja keeruline

¹ Барщевский, М. М., Безмозгин, Е. С., Шапиро, Р., Н. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.

eraldada aurugaasisegust. Teistel agregaatidel tekib fuusse utmisprotsessis palju vähem. Kõigil seadmetel moodustuvad fuussid veel õlimahutite põhjas, kuhu setivad õlides sisalduvad mehaanilised lisandid ja vesi. Veel tekivad fuussid õlide puhastamise käigus.

Fuusse iseloomustavaid andmeid avalikes allikates ei leidn. Generaatorite fuusside kohta võib öelda, et neis sisaldub enamvähem võrdset hulgal vett, tahkeid osiseid (mehaanilisi lisandeid) ning raskeid pigitaolisi ühendeid. Viimastes on palju süsinikku, vähesel määral hapnikku ja vesinikku, aga ka väävliit ja muid elemente. Õlide puhastamise käigus tekkivad fuussid sisaldavad lisaks veel ka õli ning isegi bensiini, mida kasutati puhastamisprotsessis seadmise kiirendamiseks.

6.11.2. Poolkoks

Poolkoks, mida tihti kutsutakse ka koksi-tuhajäägiks, vahel aga lihtsalt tuhaks¹, on põlevkivi termilise töötlemise protsessi jääkprodukt, kuid teda iseloomustavad andmed pakuvad meile suurt huvi, kuna nad annavad tähtsat informatsiooni selle kohta, kui täiuslik on utmisprotsess ja kui hästi ta on teostatud. Ja veel ka selle kohta, kui ohtlik või mitteohtlik on see jääk meile ja meid ümbritsevale looduskeskkonnale. Peamisteks näitajateks selleks on tema orgaanilise aine, sh isegi õli, ja kahjulike ainete, eelkõige väävliühendite, sisaldus, aga ka viimaste liigiline koosseis. Tähtsat informatsiooni annab samuti karbonaatide lagunemise aste.

Eelmise sajandi 50...60-datel aastatel, kui töötasid ainult väikese võimsusega generaatorid, oli orgaaniliste (põlevate) ainete sisaldus poolkoksis väikesed – ainult 1,7 kuni 5,4%. Hiljem, kui töötasid juba võimsamad generaatorid, utmisvõimega 200 ja 1000 t/ööp, on orgaaniliste jääkide sisaldus poolkoksis, olenevalt režiimist, piirides 7...11 või 9...13%. Kui võtta normiks 6%, siis on need arvud sellega võrreldes kahekordsed.

Poolkoksis määratakse ka laboratoorne õlisisaldust, mis otseselt näitab utmisprotsessi läbiviimise täiuslikkust, lõpetatust. Õlisisaldus G poolkoksis on piirides 0...2%.

Üheks näitajaks poolkoksi iseloomustamiseks on karbonaatse CO₂ sisaldus, mis näitab kui palju on peale utmisprotsessist väljumist poolkoksis säilinud veel karbonaate. Režiimil poolkoksi gaasistamisega on CO₂ sisaldus poolkoksis 12...17%, ilma gaasistamiseta – 18...22%. Karbonaatide lagunemise aste on vastavalt 75 ja 65%.

Tuhasisaldus G poolkoksis vastavalt nendele režiimidele on 74...78 ja 67...71%, teiste allikate kohaselt 88,8...89,5%. Nendes proovides on CO₂ sisaldus 10,0...10,6%.

TA poolkoksi kohta mingeid analoogseid andmeid ei leidnud, va põlevate ainete sisaldus Kohtla-Järve tunnelahjude poolkoksis – 9,8%. See arv aga ei ole iseloomulik TA poolkoksile tervikuna – tavaliselt on see väiksem.

6.12. Utmisagregaatide võrdlus

Püüame nüüd võrrelda utmisagregaatide ja nende tööd omavahel, et saada paremat ettekujutust nende plussidest ja miinustest. Selleks koondame kõigi agregaatide peamised näitajad kokku järgnevasse koondtabelisse, et oleks lihtsam ja ülevaatlikum seda ettekujutust saada.

¹ Poolkoksi tuhaks nimetamine ja nende panilate („mägede“) tuhamägedeks pidamine kuulub rahvakeelde (toimetaja)

6.12.1. Utteagregaatide peamised näitajad

Tabel 32 Utteagregaatide peamiste näitajate koondtabel

Näitaja	Ühik	G	TA	PR	TSK
Nominaalne utmismvõime – protsessis kasutatava materjali (toorme, põlevkivi) ¹ kulu ööpäevas	t/ööp	200...1000	350...450	25	500...3000
Agregaadi mõõtmed:					
pikkus	m	11,8/7,9 ¹⁾	60...67	23/19 ²⁾	³⁾
läbimõõt	m	4,4/3,9 ⁴⁾	2,0	1,25	
Materjali kihi paksus retordis	m	1,0...1,8 ⁵⁾	0,8	0,4...0,5	-
Materjali liigutamise viis agregaadis (kulgemise suund)		Vertikaalne, raskusjõu mõjul	Horisontaalne, tõukuriga	Horisontaalne reaktori pöörlemisel väikese kalde all	
Väline soojusvahetus-pindala ⁶⁾	m ²	30/60	720...930	73,5	
Materjali agregaadis viibimise aeg	h	(10...13) / (4...8) ⁷⁾	2,2...2,5	8	
Temperatuur:					
soojuskandjal	°C	800...950	350...950	600...700	<900
materjalil	°C	300...700	80...480	<450	470...750
Soojuskandja tsirkulatsioonikordus		1	<60 ⁸⁾	1	1
Õli tehniline saagis materjalist	kg/t	162...174	190...217	192	93...184
Õli saagis laboratoorsest saagisest	%	73...76	98...101	87,5	
Õli fraktsioonid ⁹⁾		KÕ, RÕ	GB – RÕ	TB – RÕ	TB – RÕ
Gaasi saagis materjalist	m ³ /t	460...575	23...29	80...120	40...50
Gaasi kütvus	MJ/m ³	3,1...4,1	33...38	15,2	>46
Gaasis gaasbenssiini	g/m ³	15...25	420...440		
Uttevee saagis materjalist	kg/t	300...450	61,5...87,5		40
Fenoolide sisaldus uttevees	g/l	4...8(14)	17...22		
Fuusse	kg/t	10			
Poolkoksi	kg/t	570...650	640...690		
Poolkoksis sisaldub:					
orgaanikat	%	7...13	3...8		
õli	%	0...2			

¹ Põlevkivi on kivim, millest tekib utmise **toore**, töödeldav **materjal** (vt Pilt 6). Utmismaterjal sisaldab erineval määral lubjakivi, mistõttu tehnilises tekstis ei ole korrektne tooret samastada põlevkiviga. Siiski, kui tuleb rõhutada, millisest materjalist (põlevkivist, kerogeenist, laboratoorsest proovist jne) on jutt, võib tooret nimetada ka põlevkiviks. Insenerid saavad aru (toimetaja).

Tabeli järg

Näitaja	Ühik	G	TA	PR	TSK
Erikulu 1t õlile:					
tooret	t/t	5,9	5,0	5,2	5,5/10,75
elektrienergiat	kWh/t		260...320	83	
kütust (tingtonnides)	t/t	0,15	0,4	0,05	
auru	MJ/t			1,8	
vett	m ³ /t		3...9		
õhku	m ³ /t		400...450		
Kasutegurid:					
keemiline	%	71...73	85	62	72...76
termiline	%	69...71	64	60,8	76
energeetiline (üldine)	%	64...66	55	61	78

1) Arv lugejas on generaatori üldine kõrgus, nimetajas – uttesahti kõrgus. Mõlemad puudutavad 200 t/ööp läbilaskega soojuskandja põikvooluga generaatorit.

2) Arv lugejas on retordi üldine pikkus, nimetajas – köetava osa pikkus.

3) TSK seadme, ei 500 ega 3000t/ööp läbilaskega reaktori kohta, avalikes allikates andmeid puuduvad, samuti kui ka muud andmeid selle seadme kohta, mis tabelis puuduvad.

4) Arv lugejas on uttesahti väline diameeter, nimetajas – sisemine.

5) 1000t/ööp läbilaskega generaatoris on kaks kihti põlevkivi, nende vahel üks ühine kuum kamber ja kaks “külma” poolt aurugaasisegu vastuvõtuks ja väljamiseks generaatorist.

6) Väliseks soojusvahetuspinnaks on võetud generaatoritel uttesahti diameetri ja köetava osa kõrguse korrutis – põlevkivikihi esipind, tunnelahjudel kuivatuse, II lüüsi ja uttesahti ülekuumendite (kalorifeeride) soojusvahetuspind, pöörleval retordil - kirjanduses antud soojusvahetuspind. Peale välise pinna on oluline ka sisemine soojusvahetuspindala, mille moodustavad agregaadis töödeldava materjali tükkide ja peenosised pind. Seda täpselt välja arvutada on äärmiselt raske, praktiliselt võimatu ¹. Tinglikult võib lugeda, et sisemine soojusvahetuspind ruumiühiku kohta (mahuline eripindala) on kõikides agregaatides, mis töötavad sama klassi põlevkivil, ühesugune. Sealjuures peab teadma seda, et peenpõlevkivil on see palju suurem, kui tükikivil ².

7) Arv lugejas tähendab põlevkivi generaatoris viibimise üldist aega, nimetajas – uttesahtis viibimise aega.

8) Soojuskandja rollis on siin tegelikult aurugaasisegu. Tema tsirkulatsiooni korduse all mõeldakse tsirkuleeriva aurugaasisegu hulga suhet tema süsteemist välja – kondensatsiooni suunatavasse kogusesse.

9) Õli fraktsioonide tähised vt Tabel 29

¹ Teades töödeldava materjali tükisuse parameetreid, on eripindala ja sisemise soojusvahetuspinna arvutuslik määramine vajaduse korral võimalik; loe 1.4.2 Kaevise omadused (toimetaja).

² Klassi 25...125 mm tükkide keskmine tükisuurus (mahukeskmise, mediaan) on umbes 60 mm ja klassil 0...25 mm on see ligikaudu 5 mm. Materjali eripindala on pöördvõrdeline tükisuurusega, järelikult peenpõlevkivi eripindala on 12 korda suurem kui tükikivil (toimetaja).

6.12.2. Poolkoksistamise agregaatide ja protsesside võrdlus

Põlevkivi utmisvõime poolest on praegu (2014) esikohal töötavad Enefit 280 (TSK nominaalse tootlikkusega 280 t/h) ja 1000t generaator (G) utmisvõimega 1000 t/ööp \cong 40 t/h. Järgneb varem kasutuses olnud tunnelahi (TA), mis peale evitamist oli saanud juhtivaks agregaadiks ja jäi selleks kuni 1000t generaatori, TSK-500 ja TSK-3000 ehitamiseni ning evitamiseni¹. Mõõtmelt oli TA küll suurim, kuid ta oli sealjuures siiski küllaltki kompaktne seade, tema tehnoloogiline protsess hästi kontrollitav ja juhitav. G- ja TSK seadmete põhiagregaadid on väiksemad, kuid tervikuna muutuvad need seadmed keeruliseks ja isegi kohmakaks põhiagregaatide teenindamiseks vajalike kõrvalseadmete tõttu. Generaatoritel on nendeks võimsad gaasi- ja õhuventilaatorid, bariljetisüsteem (kogurid) ning kondensatsioonisüsteem – suured on jahutajad ning suure diameetriga gaasitorud. Kõik see tuleneb sellest, et soojuskandjaks on gaas – kuumad suitsugaasid, ja tema vajalik kogus on väga suur. Vaatamata bariljetisüsteemi olemasolule ei tule saadavad õlid ikkagi küllalt puhtad ning nende täiendavaks puhastamiseks on vajalik eraldi õlide puhastamise seade. Peale puhastamist on vaja õlide ja bensiini segu uuesti destilleerida vajalikeks fraktsioonideks.

TSK seadme teevad keeruliseks nii aurugaasisegu kui ka suitsugaaside puhastamine kaasakantud peenest tuhast, milleks on vajalikud võimsad tsüklonid ja filtrid.

Nii generaatorite kui ka TSK seadmetel peavad olema seadmed fuusside käitlemiseks – utiliseerimiseks. TA pääses sellest sulgemisega enne kui keelati fuusside jäätmehooldlasse läkitamine. Siiski oluks fuusside käitlemise seadme võimsus väiksem, kuna fuusside kogus oli väike.

Põlevkivikihi paksus agregaadis on kõige suurem generaatoris, järgnesid tunnelahi ja pöörlev retort. TSK seadmel sellist kihti otseselt ei eksisteeri, kuna reaktorisse antav põlevkivi segatakse kohe sisseantava soojuskandjaga, kuuma tuhaga.

Põlevkivi edasiliikumine agregaadis on kõige ratsionaalsem vertikaalses generaatoris, kus see toimub raskusjõu toimetel. Ilma energiakuluta ei saa aga siingi läbi – seda on vaja tuhataldrikute (Pilt 16) mootoritele. Edasiliikumise kiirust, olenevalt utmisprotsessi käigust, on võimalik reguleerida – tuhataldriku pöörlemiskiiruse muutmise teel. TA vagonette liigutati hüdraulikasüsteemi abil, mis nõudis elektrit hüdraulikapumpadele. Vagonettide edasiliikumise kiirust reguleeriti ajavahemiku pikkuse muutmisega edasinihete vahel. PR-s ja TSK seadme reaktoris toimub materjali edasinihutamine agregaatide, millised on väikese kalde all, pöörlemisega. Energiakulu selleks on suhteliselt väike. Pöörlemiskiirused on konstantsed. Režiimi reguleeritakse põlevkivi ja/või soojuskandja doseerimiskoguse muutmise teel.

Väline soojusvahetuspind antud tähenduses on suurim TA-l, järgnevad PR ja G. TSK seadmel selline väline soojusvahetuspind puudub.

Sisemine soojusvahetuspind on tegelikult põlevkivi, aga ka lubjakivitükkide ja väiksemate osakeste pind. Selle suurus on praktiliselt määramatu, kuna me ei tea konkreetselt ei nende tükkide ja osakeste arvulist jaotust ega nende mõõtmeid². Võime öelda ainult seda, et mida peenem on põlevkivi, seda suurem on see pind ja vastupidi.

¹ TSK-3000 tüüpi moderniseeritud ja modifitseeritud seadmete uued nimed on Eesti Energia Enefit 140 ja Viru keemia Grupil Petroter (toimetaja).

² Nagu varem märgitud, osakeste kogupinna ja eripindala määramine on võimalik nende jaotusparameetrite alusel, kuid arvutustulemused jäävad üsna ligikaudseks (toimetaja).

Seda pinda vähendab põlevkivi, eriti peenkivi, paakumine agregaadis temperatuuri tõustes, nõ "pesade" moodustumine. See on eriti iseloomulik generaatorprotsessile.

Sisemine soojuse ülekanne (levik) põlevkivikihis oleneb peale soojusvahetuspinna veel materjalide kerogeeni ja lubjakivi soojusjuhtivusest. Nagu me eespool nägime, on see mõlemal väike. Seetõttu on soojuse üle- (edasi-) kanne seda väiksem, mida jämedam on põlevkivi ja mida paksem on põlevkivikiht agregaadis. Suure tüki rolli satuvad ka paakunud "pesad".

Põlevkivi viibimise aeg utteagregaaadi kuivatus- ja utmistsoonis on suurim PR-I, järgnevad G, TA ja TSK.

Väga huvitav on teave agregaatide töötemperatuuridest. Soojuskandja maksimaalne temperatuur on kolmel agregaadil: G, TA ja TSK, praktiliselt ühesugune – 900...950°C. Selle kasutamine on aga kõikidel agregaatidel erinev. Põikvooluga generaatoritel tuleb soojuskandja (suitsugaasid) selle temperatuuriga läbi kuuma seina avade ja satub kohe kontakti põlevkiviga kogu tema kihi kõrguses. Põlevkivi temperatuur, mis üleval on praktiliselt võrdne ümbritseva ruumi temperatuuriga, hakkab tõusma, eriti kiiresti just kuuma seina juures, kus soojuskandja temperatuur on kogu aeg sama 900°C. Üsna pea saavutab see põlevkivi allapoole liikudes temperatuuri 500 ⇒ 600 ⇒ 700°C ja ilmselt enamgi kraadi. Kuumalt poolelt "külma" poole (vt Pilt 16) suunas liikudes väheneb soojuskandja temperatuur kiiresti, põlevkivi temperatuur aga tõuseb aeglaselt, sest soojuskandja temperatuur järjest langeb. Põlevkivi temperatuur "külmal" poolel allapoole liikudes muidugi ka kasvab, kuid aeglasemalt kui kuumal poolel ja gasifikaatorisse jõudes jääbki see madalamaks kui kuumal poolel. Olukorra parandamiseks kasutatakse "külmal" poolel lisakollet. Lisakollet kasutatakse ka kuuma poole gasifikaatoris, kuid siin peamiselt veegaasiprotsessi soojusevajaduse katmiseks. Sama eesmärki teenib aurühusegu andmine generaatorisse. Temperatuuride reguleerimiseks generaatoris antakse sinna veel nn tagasigaasi. Külmal poolelt generaatorist väljuva aurugaasisegu temperatuur peab jääma vahemikku 200...300°C. Andes hinnangut generaatoris põlevkivikihis olevale temperatuuriväljale, peame nentima, et see on ebaratsionaalne – erinevad põlevkivikihid, nii vertikaalsed kui ka horisontaalsed, saavad erineva koguse soojust ja läbivad erinevaid temperatuure. See jätab paratamatult oma jälje põlevkivi läbiutmise täiuslikkusele ja poolkoksi kvaliteedile, samuti karbonaatide lagunemisele. Sealjuures me enamasti ei teagi neid temperatuure, millised on põlevkivikihi erinevates kohtades, neid ei mõõdetata. Tehnoloogilise režiimi normeeritud parameetritena on määratud ainult soojuskandja temperatuur kuumal poolel (enne sisenemist põlevkivikihti) ja aurugaasisegu temperatuur generaatorist väljumisel, milliseid siis ka jälgitakse ja kasutatakse tehnoloogilise protsessi juhtimiseks.

TSK seadmel on temperatuurid mõõdetavad aerofontaalkoldes (seega ka soojuskandjal) ja reaktoris, kus valitseb utmistemperatuur. Siin on kogu põlevkivi massi temperatuuri tõus kiire. Mis temperatuurini ta tõuseb, see oleneb kasutatavast režiimist. Valdavalt on see üle 550°C. Soojuskandja kontakt põlevkiviga on ühekordne. See on üks põhjus, mis tõukab kasutama kõrgemaid temperatuure kui oleks optimaalne.

Tunnelahjudel oli põlevkivi temperatuurist vagonettides väga hea ülevaade, kuna mõõdeti ülekuumenditest tuleva soojuskandja (aurugaasisegu) temperatuuri enne ja pärast vagonetti pooltel kuivatuse- ja uttekohtadel. Muidugi on ka need temperatuurid nõ väljastpoolt otsest põlevkivikihti, kuid nende erinevused on väikesed ja põlevkivi tegelik temperatuur igal mõõdetaval kohal jääb nende temperatuuride vahele, mis on ikkagi väga täpne. Nende temperatuuride hoidmine ja õlisaagise jälgimine olenevalt režiimist pakkus nii inseneridele kui ka operaatoritele otse sportlikku huvi. Tulemuste

analüüs andis uusi ideid tehnoloogilise režiimi edasiseks täiustamiseks, mis iseenesest on väga suur väärtus.

TA temperatuurirežiimi hindamisel on vaja tingimata toonitada veel tema kõige suuremat väärtust – originaalsust. See seisneb selles, et, vaatamata soojusandja (suitsugaaside) kõrgele algtemperatuurile, ei ületa tegeliku soojuskandja (aurugaasisegu), seega ka põlevkivi temperatuur kogu protsessi vältel 480°C ja sellegi tasemeni tõuseb temperatuur aeglaselt. Seega on hästi täidetud see põlevkivi termilise töötlemise peamine nõue, et õli hea tehnilise saagise saamiseks on vaja põlevkivi temperatuuri tõsta aeglaselt ja jääda sealjuures võimalikult madalate temperatuuri väärtuste juurde. TA tegelik õlisaagis ja selle võrdlus laboratoorse saagisega kinnitab seda veenvalt. Protsessi teeb efektiivseks soojuskandja (aurugaasisegu) paljukordne tsirkulatsioon uttevagonettide ja ülekuumendite vahel.

Analoogiline oli olukord ka pöörleval retordil. Siin liikus soojuskandja (suitsugaasid) põlevkivi suhtes vastuvoolu, aga kuna soojuskandja algtemperatuur oli madalam (600...700°C), siis ka siin ei ületanud põlevkivi temperatuur retordis 450°C ning temperatuuri tõus oli suhteliselt aeglane. Protsessi efektiivsus, võrreldes tunnelahjudega, oli aga väike. Selle peamiseks põhjusteks olid halvad soojuse ülekande tingimused ja igasuguse tsirkulatsiooni puudumine.

Mis puutub soojuskandja tsirkulatsiooni generaatorites (G), siis on siin olukord väga vastuoluline. Ühest küljest on põlevkivikihist läbipuhutav soojuskandja hulk väga suur – üle 1000m³ 1t põlevkivi kohta, aga tsirkulatsiooniks seda nimetada ei saa, kuna selline soojuskandja andmine on ju sisuliselt ühekordne. Peale 1,1 m paksuse põlevkivikihi läbimist suundub soojuskandja koos lisandunud aurugaasiseguga, temperatuuriga 200...300°C, kondensatsiooniosakonda jahutamisele 50...60°C-ni ja õliaurude kondenseerimisele. Peale kondensatsiooni läbimist läheb lahja jääkgaas (sisaldab 63...65% lämmastikku ja 14...15% süsihappegaasi) uuele põletamisele soojuskandja saamiseks ning tagasigaasiks. Nii kestab see seni, kuni generaatorisse on antud kogu vajalik kogus soojuskandjat. Ebaratsionaalne ja ebaloogiline on sellise skeemi juures see, et generaatorist väljuva aurugaasisegu koostises oleva soojuskandja jahutamisele, mida polekski vaja teha, kui soojuskandja oleks aurugaasisegust lahus, kulub suur kogus jahutusagente (vesi, õhk) ja elektrienergiat, aga uuele kasutusringile minnes on selle temperatuurikao katmiseks vaja kulutada (põletada) täiendav kogus gaasi. Sellised kulud ei räägi protsessi efektiivsuse kasuks. Võidakse öelda, et ballastainete suur sisaldus gaasis tõstab tema mahtu ja on seega kasulik soojusvahetusele, aga kas see end ära tasub, kui arvestada sellega kaasnevat ülaltoodud lisakulutusi, on uurimata. Märkimata ei saa jätta sedagi, et selline suur aurugaasisegu lahjendus inertgaasidega raskendab kergemate süsivesinike kondenseerimist, kuna nende partsiaalrõhk sellises lahjas segus on väike. Sellepärast jääbki gaasbensiin generaatorprotsessi puhul just gaasi koostisse. Suurtest gaasi kogustest tingitud suured gaasi kiirused kondensatsioonisüsteemis põhjustavad veel õliudu tekkimise, mille püüdmine nõuab jälle lisaseadmeid ja -kulutusi.

Õli tehnilise saagise ja õli saagise põhjal laboratoorsest saagisest reastuvad agregaadid ühesuguselt – TA, PR, TSK ja G. Sealjuures puuduvad generaatoriõlis kerged fraktsioonid. See määrab generaatoriõlide kasutamise peamiselt kütteõlidenä, sealjuures viimasel ajal suurtes kogustes lisatuna naftamasuutidesse nende vedeldamiseks ning viskoossuse vähendamiseks. Olukorda parandab õlide destillatsioon, mis lubab toota siiski ka kergemaid õliprodukte (mitmesugused pehmemid, nerosiin jt) ning destillatsioonijäägi baasil väärtuslikku põlevkivi elektroodkoksi. Teise praegu tegutseva agregaadid – TSK õlid on kasutatavad analoogselt, sealjuures on kergete fraktsioonide ressursid suurem. Peamiseks tingimuseks TSK õlide

kasutamisel on nende eelnev põhjalik puhastamine nendes sisalduvatest mehaanilistest lisanditest ja tuhast ning siis destilleerimine vajalikeks fraktsioonideks.

Gaasi saagise poolest põlevkivi kohta on konkurentsilt esikohal generaatorid, seda selle arvel, et gaasi koostisse jääb osa soojuskandjat (lämmastik). Selletõttu on aga gaasi kütvus väga väike. Gaasi saagiselt järgnevad generaatoritele PR, TSK ja TA. Pöörleva reaktori puhul on see saagis isegi seletamatult suur – 80...120 m³/t (Tabel 23). Jääb mulje, et need andmed ei käi tavalise jooksva retordigaasi kohta, vaid mingi muu, kuna ka teised andmed selle proovi kohta on ebaloomulikud selle protsessi jaoks. Nendeks on lämmastiku sisaldus gaasis – 47...61% ja ka hapniku sisaldus – 2...7%. Antud kütvus 15,2 MJ/m³ on arusaadav sellise gaasi koostise jaoks, aga see ei saa olla tõene tavalise retordigaasi kohta, sest selles ei saa ju olla nii palju lämmastikku ega ka hapnikku. Huvitavad on andmed TSK gaasi kohta. See on ju agregaat otseküttega, aga gaasi saagis ja tema kütvus on hoopis erinevad G vastavatest näitajatest. See tuleneb sellest, et soojuskandjaks, millega põlevkivi utmisel otseselt kokku puutub, on tahke aine, mitte gaas nagu generaatoris. Lisaks sellele olenevad nii gaasi saagis kui ka tema kütvus sellest, millist režiimi, kas õli- või gaasirežiimi utmisel kasutati.

Gaasbensiini sisaldusest generaatorigaasi oli juttu juba eespool. Tema kõrge sisaldus TA gaasis tingis selle, et seadme juurde tuli ehitada eraldi gaasbensiiniseade, kus gaasi jahutamiseks ja gaasbensiini kondenseerimiseks kasutati ammoniaagil töötavat jahutusseadet.

Uttevee saagis põlevkivist generaatorprotsessis on viis korda suurem kui TA-l, aga fenoolide sisaldus vees 2...4 korda väiksem. Kui kasutada uttevee koguse ja tema fenoolide sisalduse korrutist, siis näeme, et generaatorprotsessis tekib fenooli rohkem kui TA protsessis. Võib vist eksimata öelda, et see on seotud suure koguse hapniku sisseviimisega protsessi: CO₂ gaasi põletamisest pea- ja abikolletes, auru-õhu ja/või auru-gaasi segu andmine gasifikaatorisse, veeaur tuhataldrikust. Kõikide õhuandmiste juures jääb veel küsimus selle õhu, õigemini temas sisalduva hapniku, kasutamisest. Milline on (liig)õhutegur) gaasi põletamisel – ülejääv hapnik läheb juba generaatoris olevate süsivesinike põlemisele või hapnikühendite moodustamisele. Ka gasifikaatorisse antav õhk (hapnik), mis on ette nähtud poolkooksis leiduva süsiniku põletamiseks (tema sisalduse vähendamiseks poolkooksis), kulutatakse, arvatavasti, eelkõige gaasiliste põlevate ainete, mitte tahke süsiniku, põlemisele või jällegi hapnikühendite moodustamisele. Viimaste tekkeks on siin head tingimused gasifikaatoris leiduvate reaktsioonivõimeliste küllastumata süsivesinike olemasolu tõttu. Kõik need momendid on aga seotud juba õli ja gaasi saagisega, gaasi koostise ja kütvusega ning hapnikühendite koostise ja saagisega.

Suurem kogus lahjemat uttevett tähendab suuremaid kulutusi uttevete defenoleerimisel, võrreldes TA-ga, ja saadavate fenoolide kõrgemat omahinda.

Erinevates agregaatides utmisprotsesside majandusliku külje võrdlevaks hindamiseks koostame järgmise tabeli, kuhu võtame nende erikulud ja kasutegurid ning orienteeruva hinnangu nende keskkonnamõjule. Võrdlemise aluseks reastame utteagregaadid iga näitaja järgi 1-st kuni 4-ni, alustades parimast ja lõpetades halvimaga. Lõpptulemusena kogub iga agregaat mingi summa. Agregaat, mille summa on väikseim, on parim, mille suurim – halvim. Arusaadavalt käib see hinnang ka agregaatides toimuvate protsesside kohta. Kahjuks ei jätku aga arvused ja osa neist on võetud hinnanguliselt, ekspertide üldisele ettekujutusele protsessidest. Need arvud on sulgudes.

Tabel 33 Utmisprotsesside suhteline majanduslik ja ökoloogiline võrdlus

Näitaja	Agregaadi tingnimetus			
	G	TA	PR	TSK
Erikulud:				
põlevkivi (toore)	4	1	2	3
elektrienergia	(3)	4	1	(2)
kütus	3	4	2	1
aur	(4)	(3)	2	(1)
vesi	(4)	3	(1)	(2)
õhk	4	(2)	(1)	(3)
Erikulude hinnete summa	(22)	(17)	(9)	(12)
Kasutegurid				
keemiline	3	1	4	2
termiline	2	3	4	1
energeetiline (üldine)	2	4	3	1
Kasutegurite hinnete summa	7	8	11	4
Utmisprotsesside keskkonnaohtlikkus	(4)	(2)	(1)	(3)
Kõik näitajad kokku	(33)	(27)	(21)	(19)

Sellise hindamise alusel osutub parimaks TSK-seade, temale ligilähedane on pöörlev retort (PR), järgneb tunnelahi (TA) ja kõige ebatõhusamaks ning ebaotstarbekamaks võib pidada ajaloolist generaatorprotsessi (G). Kuigi selline lähenemine on ligikaudne, seda enam, et osa algarve on puudulikud, annab see siiski ettekujutuse protsesside tõhususest ja otstarbekusest.

6.12.3. Kokkuvõttev hinnang agregaatidele ja protsessidele

Põlevkivi poolkoksistamise esmaseks eesmärgiks on algusest peale olnud vedelkütuste saamine. Kuna ala oli uus ja otseselt põlevkivi töötlemiseks puudusid nii seadmed kui ka tehnoloogiad, siis oli loomulik, et hakati proovima kasutada selleks teistel kütustel ja protsessidel juba töötavaid või sealgi veel katsetatavaid agregaatide ja protsesse. Kuna aga meie põlevkivi erineb kivisöest, pruunsöest, turbast ja isegi teistest põlevkividest nii oma orgaanilise aine sisalduse, koostise ja omaduste kui ka mineraalosa sisalduse ja selle koostise ning omaduste tõttu, siis ei läinud selline laenatud seadmete ja tehnoloogiate juurutamine sugugi lihtsalt ja kiiresti – paljugi tuli ümber teha ja kohandada just kukersiitpõlevkivi ümbertöötamiseks. Kiiresti läks see esimestest agregaatidest tunnelahjudega ja pöörleva retordiga, aeglasemalt generaatoritega. Nägime juba ka nende plusse ja miinuseid. Viimaste tõttu on juba ammu suletud pöörlevad retordid ja tunnelahjud. Konkreetsed põhjused tööme ära samuti eespool. Mõlemad need agregaadid olid kaudse küttega. Kas see tähendab seda, et kaudse küttega agregaadid ongi oma aja ära elanud? Pöörleva retordi puhul tuleb sellega nõustuda, kuna tema tootlikkus oli ikka liiga väike. Tunnelahjude tootlikkus oli aga hea. Ja tehnoloogilisel protsessil oli mitmeid eeliseid, mida otseküttega agregaatidel ei ole: suurem õli tehniline saagis ja selle saagise olek laboratoorse saagise tasemel, ka kergemate fraktsioonide saamine, õlide parem kvaliteet - koostis ja puhtus, gaasi kõrge kütvus, uttevee kõrgem fenoolide sisaldus jt. Tunnelahjude sulgemise tingis nende kõrge metalli- ja energiamahukus ning rasked ja kahjulikud töötingimused mõningatel töökohtadel, mis olid seotud kahjulike gaaside ja aurude eraldumisega poolkoksist töökoha õhku. Mainisime juba varem ka seda, et seoses kamberahjude ehitamisega gaasi tootmiseks Kohtla-Järvel, suleti sealsed tunnelahjud.

Siis oli vaja juurde ehitada generaatoreid, et tagada kamberahjude kütmiseks vajalik generaatorgaas. Siit sai alguse ka idee ehitada veelgi võimsamad generaatorid.

Summaarselt võimsuselt jäävad generaatorid nüüd (2014) alla TSK-seadmetele mida ka tulevikus arendatakse hoogsalt (vt 6.7.1 viimane lõik). Töötlemise seisukohalt ¹ on see tingitud sellest, et generaatorprotsessi puudused on tõsisemad kui TSK-seadmeil. Vaatlesime neid juba eespool: väikseim õli saagis, nii tehniline kui ka võrreldes laboratoorsega; ainult keskmiste ja raskete fraktsioonide saamine; nende tuhasus; suur fuusside väljatulek ja probleemid nende utiliseerimisega; gaasi madal kütvus ja tema suur ballastainete – lämmastiku ja süsinikdioksiidi sisaldus, mis teeb raskeks tema põletamise ja võimatuks puhastamise väävelvesinikust; suure võimsusega gaasitransportimise seadmed ja suure läbimõõduga gaasitorud, mis tähendab suurt energia- ja metallikulu; soojuse ebaratsionaalne kasutamine jt. Peamiseks tuleb sealjuures lugeda kõrget ümbritseva keskkonna saastamise taset: poolkoks tootja juures ning SO₂ ja CO₂ gaasi põletamisest omatarbeks ning tarbijate juures. Sõna otseses mõttes vastu taevast läheb tohutu kogus väävlit, mis gaasi puhastamisel võiks muutuda kaubaks – kas elementaarseks väävliks või väävelhappeks. Need negatiivsed küljed kaaluvad kaugelt üle generaatori positiivsed küljed – konstruktsiooni lihtsuse, kerge mehhaniseeritavuse ja automatiseeritavuse ning selle tagajärjel lihtsa ekspluateerimise.

TSK seade on parem kui generaator, sest tema puhul ei ole soojuskandjaks mitte gaas vaid tahke aine. Kuna aga selle temperatuur on samuti kõrge ja selle mõju, tingituna kiirest segunemisest põlevkiviga, veelgi karmim, on sellel protsessil samasugune negatiivne mõju kerogeeni lagunemisele kui generaatorprotsessilgi – pürolüüsi kõrge tase. See viib süsivesinike kiirele ja sügavale lagunemisele, mille tagajärjel saadakse küll rikas gaas, langeb aga õli tehniline saagis ja suureneb süsiniku sisaldus poolkoks. Suurem süsiniku sisaldus poolkoks annab põletamisel rohkem soojust ja tõstab tuha temperatuuri ning olukord süveneb veelgi. Normaliseerimiseks (soojusbilansi tasakaalustamiseks) on vaja kas tõsta põlevkivi läbilasku (kui/kuni seda lubavad teised tingimused) või viia osa soojust protsessist välja – kasutada teistel eesmärkidel. Sellest oli juttu juba eespool. Seda saab teha aga ainult juhul, kui selleks on loodud vastavad võimalused. Küsimusel on tihe seos ka kasutatava põlevkivi orgaanilise aine sisalduse ja niiskusega. Lõppkokkuvõttes peegeldub kõik seadme kasutegurites, samuti ka saadavate produktide (eelkõige õli ja gaasi) iseloomustuses. Peamiseks keskkonnaprobleemiks TSK seadmel on heitgaasides leiduvad SO₂, CO₂ ja lendtuhk. Tõsiseks probleemiks on samuti saadava õli raskemate fraktsioonide kõrge tuhasisaldus ning suured kulutused nende, aga eelnevalt juba ka aurugaasisegu puhastamisele tuhast.

Omades võrdlevaid andmeid põlevkivi poolkoksistamise agregaatide, nii praegu töötavate kui ka juba suletute kohta, ja hinnangut nendes toimuvatele protsessidele, saab teha valiku, mida nende juures lugeda positiivseks ja soovitatavaks kasutada ka edaspidi, ja vastupidi, mida negatiivseks, mida ei tohiks kasutada, kui me tahame omada head, kaasaja nõuetele vastavat põlevkivi termilise töötlemise protsessi. Viimaste puhul on vaja mõelda, kas ja kuidas on võimalik vältida nende negatiivseid külgi või muuta neid paremaks. Siinjuures kerkib kohe küsimus, kui keeruliseks see läheb - millised on kulutused ja aeg abinõude realiseerimiseks, milline on saavutatav efekt ning millise aja jooksul tehtud kulutused end ära tasuvad. Mõõda ei saa muidugi vaadata ka küsimusest, kui realiseeritavad üldse on soovitatavad abinõud. Et kõigi nende küsimuste juurde asuda,

¹ Töötlemise seisukohast esile toodud püstgeneraatorite puudustele lisandub kasvav rahaline toormekulu – tükikivi (klassi 25...125) tootmise ja rikastamise kallinemine ning sellest tulenev kõrge hind (toimetaja)

on meil vaja kõigepealt fikseerida need eesmärgid, milledeni jõuda või milledele läheneda me tahame.

6.13. Peamised eesmärgid põlevkivi termilisel töötlemisel

1. Põlevkivi kui hinnalise maavara, energiakandja maksimaalne ärakasutamine kvaliteetsete vedelate ja gaasiliste kütuste, samuti teiste vajalike produktide nagu lahustid, pehmenid, bituumenid, koks, fenoolid, hapnikühendid jt tootmiseks.
2. Termilise töötlemise ja teiste protsesside teostamine minimaalse kahjuga inimeste tervisele ja ümbritsevale keskkonnale.
3. Termilise töötlemise ja teiste protsesside teostamine minimaalsete kulutustega – maksimaalsete võimalike kasuteguritega.
4. Küsimuses - kvaliteet või kvantiteet, peab eelistatud olema kvaliteet. Majanduslik efektiivsus peab tulenema protsesside tehniliste näitajate paranemise, toodagu kvaliteedi tõusu ja keskkonnale negatiivse mõju (seega saastemaksude) vähenemise arvelt.

6.14. Generaatorprotsessi parendamise võimalused

Nagu me eespool nägime, tulenevad generaatorprotsessi negatiivsed küljed just protsessi enda põhiolomusest – protsessi varustamisest vajaliku soojusega otseküttel gaasilise soojuskandjaga. Kunagi, põlevkivitööstuse alguspäevil, oli see ju isegi progressiivne. Siis ei olnud aktuaalsed veel ei heitmed atmosfääri ja veekogudesse, ei fuussid, mis saadeti jäätmete sekka. Algul, väikeste mahtude juures, ei olnudki need kõik veel eriti tunnetatavad. Edasi, põlevkivi ümbertöötamise mahtude kasvades ning protsessi intensiivistamisel suurema toodangu saamiseks, muutus olukord juba vastuvõtmatuks. Riik hakkas kehtestama saastenorme ja -trahve, loodusvarade kasutamise makse, millede suurus oleneb kasutamise efektiivsusest. See viis olukorra mõningasele paranemisele. Kuid pole välistatud uute sanktsioonide kehtestamine. Võimalused nendega hakkama saada praeguse tehnoloogilise protsessiga on minimaalsed, et mitte öelda otse – võimatud.

Et veidigi leevendada olukorda generaatorprotsessi negatiivsete külgedega, pakuksin siin välja mõned abinõud, mis võiksid olukorda parandada:

1. Kasutada utmiseks generaatoris väiksema maksimaalse tükisuurusega ja kitsama granulomeetrilise koostisega põlevkivi minimaalse peenpõlevkivi sisaldusega. Paraneks ja kiireneks põlevkivi läbikuumenemine põlevkivikihis. Lahendus olaks ka erinevates generaatorites erineva tükisuurusega, kuid kitsa granulomeetrilise koostisega põlevkivi kasutamine.
2. Vähendada põlevkivikihi paksust generaatoris – paraneb temperatuuriväli põlevkivikihis.
3. Alandada soojuskandja temperatuuri ja vähendada tema andmise intensiivsust - “pehmeneb” temperatuurirežiim, vähenevad pürolüüs ja karbonaatide lagunemine, väheneb orgaanika sisaldus poolkoksis, väheneb soojuse kulu protsessile, väheneb tolmu väljakanne generaatorist.
4. Kontrollida (mõõta) temperatuurivälja vähemalt ühe generaatori põlevkivikihis, et saada ülevaade selle tegelikust olukorrast erinevatel režiimidel. See võimaldaks paremini analüüsida parameetrite mõju protsessi tulemustele ning välja töötada abinõusid protsessi edasiseks parendamiseks.
5. Kontrollida ja analüüsida kõik õhu (hapniku) andmised generaatorisse, nii põletitesse soojuskandja valmistamiseks kui ka puhujatesse, et veenduda nende

õigsuses (vastavuses vajalike kogustega). Selle taga seisab õli tehniline saagis, gaasi koostis ja kütvus.

6. Pidada silmas, et generaatorite poolkoks on kasutatav tsemendi ja põlevkivituhkplokkide tootmises. Tema kasutamise eelis lubjakivi ees on väiksem karbonaatide sisaldus – õhku paisatakse vähem süsinikdioksiidi. Poolkoksis sisalduv jääkorgaanika põletatakse tsemendi tootmise protsessis. Probleemiks jääb siin aga see, et juhul kui generaatorite poolkoksi orgaanilise aine sisaldus ei hakka vastama uutele kehtestatavatele normidele, siis tuleks tsemendi tootmiseks ära kasutada kogu generaatorprotsessis tekkiv poolkoks.

Kõik need abinõud, arusaadavalt, ainult leevendavad olukorda. Täielikult likvideerida kõiki generaatorprotsessi negatiivseid külgi pole võimalik protsessi olemuse tõttu.

6.15. TSK protsessi parendamise võimalused

See protsess on kujunemas juhtivaks põlevkivitöötlemises. See sunnib meid eriti põhjalikult suhtuma kõikidesse probleemidesse, mis on seotud selle agregaadiga töoga. Millised need on, nägime juba eespool. Suur kergendus on see, et nende hulgas puuduvad suure koguse gaasilise soojuskandja kasutamisega, täpsemalt – tema segunemisega aurugaasiseguga seotud probleemid. Nende asemel on esikohale kerkinud aga teised, mitte sugugi lihtsamad probleemid. Peamiseks nendest on suur tuhatolmu väljakanne agregaadist. See on ühtaegu nii toodangu kvaliteedi kui ka looduse saastamise küsimus. Viimase juurde kuulub samuti suurte koguste CO₂ ja SO₂ paiskumine atmosfääri. Ja veel fuusside probleem. Nende utiliseerimiseks on viimasel ajal hakatud kasutama nende andmist tagasi reaktorisse. See on üldiselt hea lahendus, kuna fuussides leiduvad süsivesinikud ja teisedki ühendid satuvad uuesti lenduvate hulka ja sellega kas õli, gaasi või uttevee koostisesse. Osa süsinikku ja väevliühendeid jääb küll poolkoksi koostisesse ja põletamisel aerofontaalkoldes annavad CO₂ ning SO₂, mis koos suitsugaasidega satuvad samuti atmosfääri. Viimast aitab püüda suitsugaasides leiduv tuhk. Et see ei satuks atmosfääri, on vaja ta gaasidest eraldada tsüklonites ja filtrites võimalikult täielikult. Poolkoksi põletamisel tekkiva tuha põhimass transporditakse jäätmeoidlasse. Kui see toimub hüdrauliliselt, siis tekib suur kogus Ca sooli sisaldavat, õnneks siiski küllaltki madala kontsentratsiooniga, vett (need soolad on vees vähe lahustuvad), mis ei tohiks sattuda pinna- ega põhjavette, samuti veekogudesse, et mitte halvendada nende kvaliteeti. Teisest küljest on need soolad aga loodusliku iseloomuga (karbonaadid ja sulfaadid) ja nende saatmine tagasi loodusesse - veekogudesse ja kaevandustesse, kust nad ju ongi võetud, võiks olla igati aktsepteeritav. Kui aja jooksul osa neist sooladest langebki lahusest (veest) välja, siis setivad nad veekogude-kaevandusvete põhja ja sinna ka jäävad, midagi kurja põhjustamata. Pikema aja jooksul täituksid nendega kaeveõõnsused ja lakkaks (väheneks) maapinna vajumine. Sellest seisukohast lähtudes oleks hüdrauliline TSK tuha transport ikkagi õigem, kuna sel juhul jääks ära suur lendtuha sattumine atmosfääri, mis kaasneb tuha pneumaatilise transpordiga. Selleks tarvitata vesi on kasutatav korduvalt. Tuhaväli on vaja ümbritseda valliga (nii see tegelikkuses peakski käima), et tekiks basseini, kus tuhapulp saab settida väga heades tingimustes – suurel pinnal ja väikese settimisteedekonnaga, ja kust puhas (tuhavaba) vesi tuleb tagasi tsükli algusesse. Mäkke antud märg tuhk, mis tegelikult on ju oma enamuses kaltsium- ja magneesiumhüdroksiidid - Ca(OH)₂ ja Mg(OH)₂, mis aja jooksul ühinevad süsinikdioksiidiga (CO₂) õhust ja moodustuvad jälle karbonaadid, milledest nende ringkäik põlevkivitööstuses ju algaski. Settinud puhta vee võib siis lasta ka veekogudesse ja vanadesse kaevandustesse. Viimasel juhul ei tohi see, arusaadavalt, segada töötavate kaevanduste ega karjääride tööd. Kuiva pneumotuhaeralduse puhul jääb peamiseks probleemiks kuiva tolmuva ning kõrge temperatuuriga materjali transport ning seda saatva lenduva tuha püüdmine. Ja mainime siinkohal kohe ka seda,

et samuti utmisprotsessi intensiivistamiseks kasutusele võetavad (võetud) protsessid nn “keevas kihis” ja “pseudovedeldatud” olekus, kannatavad samade puuduste käes.

Mida siis teha, et protsessi paremaks muuta? Küsimus pole sugugi kerge teha, sest mõned lähtetingimused, millised me eespool toodud arutlustes lugesime ebasoovitavateks, on siin, jällegi protsessi olemusest tulenevalt, kindlalt paigas. Nendeks on soojuskandja kõrge temperatuur ja tema kiire kokkupuude ning segunemine reaktorisse antava põlevkiviga. Esimene kujuneb poolkoksi põlemisel aerofontaalkoldes ja on seda kõrgem, mida rohkem on poolkoksis orgaanilist (põlevat) ainet. Seda on seal aga seda rohkem, mida kõrgem on temperatuur reaktoris. Tulemusena tekib, lisaks kõrgele temperatuurile, ka soojuse ülejääk. Kui see leiab kasutamist, on olukord veel aktsepteeritav, aga kui ei, ja soojuse ülejääk läheb atmosfääriõhu ja veekogude “kütteks”, on olukord juba paha. Kõrge temperatuur aerofontaalkoldes tähendab veel seda, et toimub karbonaatide praktiliselt täielik lagunemine, mida saadab kogu CO₂ paiskumine õhku. Selliselt lähtepositsioonilt startides püüame nüüd formuleerida abinõud, mis olukorra paremaks muudaksid. Need oleksid järgmised:

1. Töötada valdavalt õlirežiimil ja sealgi võimalikult madalal temperatuuril - 400...500°C. See annab suurema õlisaagise ja vähem gaasi. Gaasi kütvus on sealjuures ju ikkagi kõrge – gaasirežiimil on gaasi kütvus ülemäära suur. Poolkoksi jääks vähem orgaanilist ainet. See viib lähemale tasakaalustatud soojusbilansile protsessis. Madalamad temperatuurid on “tervislikumad” ka aparatuurile.
2. Kasutada utmiseks põlevkivi tükisuuruse alumise piiriga 3(5)mm (praeguse 0 mm asemel), et vähendada peene lendtuha teket ja väljakannet¹. Paraneb lendtuha granulomeetria koosseis (väheneb väga peente osakeste sisaldus), paraneb seadme tsüklonite ja filtrite töö ning selle efektiivsus. See on väga oluline ka sel juhul, kui tuha transportimiseks hakatakse kasutama pneumotransporti. Väljasõelutav peenkivi 0...3(5)mm jääks sel juhul energeetikutele, kes nagunii jahvatavad kasutatava põlevkivi tolmuks ja põletavad siis sellena. Põlevkivitükkide ülemiseks mõõtmeks võib jääda 25mm, et mitte vahetada ka seda sõela.
3. Protsessist väljuva tuha soojuse kasutamiseks, ühtlasi tema temperatuuri alandamiseks, kasutada torukimp-vesijahutajaid, mida katsetati juba TSK-500 seadmel. Nendes ringlevat jahutusvett saab kasutada ettevõtte hoonete, samuti asulate kütmiseks. Õige töövariandi valikuga (töö tuhaga täidetud torudevahelise ruumiga) ja temperatuuride mõõtmisega saab neile kindlustada soovitava töörežiimi ja stabiilse töö. Põhimõtteliselt võivad jahutajad olla nii horisontaalsed kui ka vertikaalsed, kuid ohutuse seisukohalt on eelistatavamad siiski horisontaalsed – nende puhul saab jahutajate “pead” torulaudadega tuua aparaatidest välja.
4. Puhastada seadmel peale aurugaasisegu kondenseerimist jääv gaas enne põletamisele suunamist väävelsesinikust. Gaasi väikese koguse tõttu on see igati reaalne. Sealjuures pole tähtis, kas gaas põletatakse oma ettevõtte tarbijate juures või suunatakse teistele tarbijatele. Selle gaasi puhastamine, võrreldes suitsugaaside puhastamisega SO₂-st, on eelistatum seetõttu, et gaaside maht on väiksem, gaasid puuduvad segavad mehaanilised lisandid (need püütakse kinni juba enne kondensatsiooni tsüklonites või satuvad fuusside ja õlide koosseisu kondenseerimise

¹ Klassi >3 mm tootmine on võimalik kasutades märgsõelumist. Kui vaadata massijaotuskõverat (Pilt 7), siis näeb, klassi 0...3 mm on kaevises palju, klassis 0...25 mm veelgi rohkem, kuni 30%. Üks lahendus oleks peene kaevises pesemine, kuid siis tekib suur hulk hiiba, mis nõuab suuremahulist hiivatööstust. Teisisõnu – seda probleemi saab lahendada vaid kütuse tootjate ja tarbijate koostöös (toimetaja).

käigus) ja saadakse lisaks veel ka realiseeritav produkt – elementaarne väävel, või mõni muu (väävelhape), olenevalt valitavast puhastamise protsessist.

5. TSK seadme tuhk on samuti kasutatav tsemendi ja põlevkivituhkplokkide tootmises. Sealjuures on tema eeliseks, võrreldes lubjakiviga, see, et temas praktiliselt pole enam karbonaate – need lagundati juba TSK protsessis, ega ka orgaanilist ainet, mis on ebasoovitatav nende toodete koosseisus. Nende jäägid kõrvaldatakse veel nende materjalide (tsemendi) tootmise käigus. See asjaolu annab TSK tuha kasutamisele nende materjalide (tuhaplokkide) tootmisel eelise ka generaatorite poolkoksi ees. Sealjuures ei ole seos tuha koguse (varu) ja kasutamiskoguse vahel jäik – kasutatakse vastavalt tootmisvõimsustele, ülejääk võib minna tuhapanilasse, sest tema orgaanilise aine sisaldus seda ei takista.

6.16. Uue konstruktsiooniga agregadi loomise vajadus

Nüüd, olles läbi vaadanud kasutusel olevate põlevkivi poolkoksistamise protsesside parendamise võimalused, oleme ikkagi veendunud, et nende rakendamine ei likvideeri, vaid ainult leevendavad neid. Osalise paranemise taustal jäävad protsesside põhilised negatiivsed küljed alles ja nendega tuleb praktikas pidevalt kokku puutuda, nendega tegeleda, sealjuures arvestatavaid kulutusi kandes. Arvestamata ei saa jätta ka sellise praktika negatiivsete tagajärgede mõju töötajate, aga ka ümbritsevate asumite elanike psüühikale. Kõik see tõukab mõttele, et ikkagi on vaja tegeleda ka täiesti uue agregadi loomisega, mis paremini vastaks eelpool (6.13) välja toodud eesmärkidele. Üheks selliseks agregaadiks võiks olla torukimp-retort (TRK), mille kirjeldus, loomise võimalused ning katsetamise tulemused olid toodud 2008. valminud käsikirjas "Põlevkivi kasutamine rohelisemaks", käsikirjas, mille esimesest osast kujunes käesolev teks.

7. Autori lõppsõna

Sellised saidki mõtted meie tähtsaimast maavarast ja tema parima kasutamise võimalustest. Sündisid need heast soovist kuidagi ka omalt poolt kaasa aidata nende küsimuste arutamisel ja üleskerkinud küsimustele lahenduste leidmisel. Loodan väga, et väljaöeldud mõtted leiavad laiemat vastukaja ja saavad edasiste arutelude objektiks. On selge, et arvamused saavad olema nii positiivsed kui ka negatiivsed, kuid vaidlustes selgub tõde. Omalt poolt olen valmis osalema kõikidel sellistel aruteludel, kus kõne all on need küsimused.

Kahjuks on aega otsuste tegemiseks jäänud juba väga vähe. Seepärast on nüüd vaja kõik arutelud läbi viia kiiresti, kuid see ei tohi kahjustada tehtavate otsuste kvaliteeti. Otsuste põhjal peavad sündima konkreetsed tegutsemis- ja abinõudeplaanid. Siis saavad selgemaks vajalike tööde maht ja maksumus, samuti nende realiseerimiseks vajalik aeg. Ja muidugi abinõude juurutamisest saavutatavad efektid - nii tehnilised, ökoloogilised kui ka majanduslikud.

8. Allikmaterjal

- Aarna, A., 1965. Põlevkivikeemia probleeme Eesti NSV-s. Eesti Raamat, Tallinn.
- Aarna, A., 1989. Põlevkivi. Valgus, Tallinn, 143, lk 102.
- Aarna, A.; Kask, K.; Reier, A.; Öpik, I. 1954. Põlevkivi, Tallinn, 191 lk.
- Glinka, N., 1959. Üldine keemia. Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn.
- Golubev, N., 2003. Solid oil shale heat carrier technology for oil shale retorting; Oil Shale, Vol. 20, No. 3 Special, pp. 324-332.
- Help, K., 1960. Kamberahjudes põlevkivi ümbertöötamise protsessi uurimine. Kandidaadiväitekiri, TPI, Tallinn, 1960, 230 lk.
- Karu, V.; Gulevitš, J.; Rahe, T.; Roots, R.; Iskül, R.; Põlder, A., 2013. [Mining waste management of Estonian mineral resources](#). 6th International Conference on Sustainable Development in the Minerals Industry (414 - 419). Milos Conference Center
- Karu, V.; Notton, A.; Gulevitš, J.; Valgma, I.; Rahe, T., 2013. [Improvement of Technologies for Mining Waste Management](#). G. Noviks (Toim.). Environment, Technology, Resources (127 - 132). Rezekne: Rezekne Augstskola Izdevnieciba
- Karu, V.; Rahe, T.; Närep, E.; Väizene, V.; Costa, J., 2013. [Pilot Unit for Mining Waste Reduction Methods](#). Environmental and Climate Technologies, 39 - 44.
- Karu, V.; Valgma, I., 2014. [Pilootseade kaevandamisel tekkinud jääkide ja jäätmete töötlemiseks ning uute kasutusvalade leidmiseks](#). Kogumikus Mäendus, TTÜ mäeinstituut, 132-142.
- Kattai, V., 2003. Põlevkivi – õlikivi, EGK, lk 72...74.
- Kogerman, P. 1927. The Oil Shale Industry of Estonia, Ministry of Trade & Industry, Tartu.
- Konist, A. 2014. Põlevkiviõli tootmisel tekkiva uttegaasi kasutusvõimaluste uuring; TTÜ soojustehnika instituudi uuringu aruanne. [http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/f/f2/Uttegaasi_kasutusvõimalused_FINAL_140127_\(2\).pdf](http://www.energiatalgud.ee/img_auth.php/f/f2/Uttegaasi_kasutusvõimalused_FINAL_140127_(2).pdf)
- Mikk, H., Estonian Solid Heat Carrier Technology (TSK) as a Development Platform for Oil Shale Processing http://www.ceriines.org/documents/28thsymposium/presentations08/PRES_17-1_Mikk_Harri.pdf
- Raudsepp, H., 1967. Orgaaniline keemia, Valgus, Tallinn.
- Reinsalu, E., 2011, Eesti mäendus, TTÜ, 186 lk.
- Siim, A., 1963. Orgaaniline keemia. Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn.
- Teder, O., 1937. Põlevkivi tootmisest ja töötlemisest Eestis. Tehnika Kõigile, 8; 9.
- Барщевский, М.; Безмозгин, Е.; Шапиро, Р. 1963. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостоптехиздат.
- Гувергриц М.; Бродская, Б.; Эленурм, А.; Галынкев, I.; Куйв, К.; Лаос, Т.; Маргусте, М.; Милк, А.; Паалме, Л.; Степанов, I.; Тягунов, Б. 1966. Термическая переработка сланца-кукерсита, Институт химий АН ЭССР.
- Добрянский, А., 1947. Горючие сланцы СССР. Ленгостоптехиздат.
- Роокс, И., 1987. Технология переработки горючих сланцев. Химия, Ленинград, 95 с.
- Чичибабин А.; 1963. Основные начала органической химии, Том 1. Гос. научно-техническое издательство химической литературы, Москва.

