

TTÜ energiatehnoloogia instituut

**PÕLEVKIVI POTENTSIAALNE KATALÜÜTILINE
MÕJU ERINEVATE PUITUDE GAASISTAMISELE
KASUTADES TERMOGRAVIMEETRILIST
ANALÜÜSI**

**POTENTIAL CATALYTIC EFFECT OF OIL SHALE ON THE
GASIFICATION OF DIFFERENT TYPES OF WOOD USING
TERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Kristiina Angela Kelder

Üliõpilaskood: 178958EACB

Juhendajad: Birgit Maaten, vanemteadur
Mari Sulg, doktorant-nooremteadur

Tallinn 2021

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

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

"14" jaanuar 2021

Autor: Kristiina Angela Kelder (allkirjastatud digitaalselt)

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

"14." jaanuar 2021

Juhendaja: Birgit Maaten (allkirjastatud digitaalselt)

Juhendaja: Mari Sulg (allkirjastatud digitaalselt)

Kaitsmisele lubatud

"....."202... .

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Kristiina Angela Kelder (sünnikuupäev: 24.07.1998)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Põlevkivi potentsiaalne katalüütiline mõju erinevate puitude gaasistamisele kasutades termogravimeetrilist analüüsi“,

mille juhendajad on Birgit Maaten ja Mari Sulg,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

_____ (allkiri)

_____ (kuupäev)

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kristiina Angela Kelder, 178958EACB

Õppekava, peeriala: EACB, Keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia, energiatehnoloogia peeriala

Juhendajad: vanemteadur, Birgit Maaten, 6203919

doktorant-nooremteadur, Mari Sulg, 6203903

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Põlevkivi potentsiaalne katalüütiline mõju erinevate puitude gaasistamisele kasutades termogravimeetrilist analüüsi*

(inglise keeles) *Potential catalytic effect of oil shale on the gasification of diferent types of wood using thermogravimetric analysis*

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Katseliselt uurida põlevkivi potentsiaalset katalüütilist mõju
2. Leida võimalikke erinevusi puuliikide vahel
3. Teha järeldusi sõltuvalt gaasianalüüsist

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema ja katsete plaani kokkuleppimine	13.04.2020
2.	Katsete läbiviimine	1.12.2020
3.	Lõputöö kaitsmisavalduse esitamine	13.12.2020
4.	Lõputöö esitamine	14.01.2021

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: "14" jaanuar 2021 a

Üliõpilane: K.A.Kelder (allkirjastatud digitaalselt) "14" jaanuar 2021 a
/allkiri/

Juhendaja: B.Maaten (allkirjastatud digitaalselt) "14" jaanuar 2021 a
/allkiri/

Juhendaja: M.Sulg (allkirjastatud digitaalselt) "14" jaanuar 2021 a
/allkiri/

Programmijuht: O. Järvik (allkirjastatud digitaalselt) "14" jaanuar 2021 a
/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

EESSÕNA	7
Lühendite ja tähiste loetelu	8
SISSEJUHATUS	9
1 Analüüsimeetodid	10
1.1 Termogravimeetria	10
1.1.1 Keskkond	10
1.2 Massispektromeetria	10
2 Biomass.....	12
2.1 Koostis	12
2.1.1 Tselluloos	13
2.1.2 Hemitselluloos	14
2.1.3 Ligniin.....	14
2.2 Puit.....	15
2.2.1 Harilik mänd	15
2.2.2 Arukask	15
2.2.3 Hariliku männi ja arukase koostise võrdlus	16
3 Põlevkivi	17
3.1 Põlevkivi koostis ja omadused	17
4 Termiline töötlemine	19
4.1 Põlevkivi termiline töötlus	19
4.2 Pürolüüs	19
4.2.1 Biomassi pürolüüs	20
4.2.2 Põlevkivi pürolüüs	21
4.3 Gaasistamine	21
4.3.1 Biomassi gaasistamine	21
4.3.2 Katalüsaatorid gaasistamisel.....	22
4.3.3 Mineraalsete ainete mõju biomassi gaasistamisele.....	23
5 Eksperimentaalne osa	24
5.1 Katse käik.....	24
5.2 Proovide koostise võrdlus	25
5.3 Termogravimeetria	25
5.3.1 Puiduproovid ja põlevkivi.....	25
5.3.2 Harilik mänd	26
5.3.3 Arukask	28
5.3.4 Proovide võrdlus ja kokkuvõte	29
5.4 Massispektromeetria	30

5.4.1 Harilik mänd - koor	31
5.4.2 Harilik mänd - puit	34
5.4.3 Arukask - koor	36
5.4.4 Arukask - puit.....	39
5.4.5 Võrdlus ja MS analüüsi kokkuvõte	42
KOKKUVÕTE	43
CONCLUSION.....	45
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	47
LISA 1 Proovide andmed	49

EESSÕNA

Lõputöö teema pakkusid välja TalTechi vanemteadur Birgit Maaten ning doktorant Mari Sulg, et uurida põlevkivi potentsiaalset katalüütilist mõju puidu biomassile kasutades termogravimeetrilist analüüsi. Autor soovib tänada lõputöö juhendajat Birgit Maatenit olulise panuse eest lõputöö valmimisel ning samuti soovib esile tõsta kaasjuhendaja Mari Sulgi panust.

Autor tänab koostöö eest Tallinna Tehnikaülikooli energiatehnoloogia instituuti, mille tulemusena oli võimalik teostada lõputööks vajalikud katsed.

Võtmesõnad: Biomass, puit, põlevkivi, gaasistamine, termogravimeetriline analüüs, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

Amü – aatommassiühik

KK – kasekoor

KP – kasepuit

Mass% - massiprotsent

MK – männikoor

MP – männipuit

MS – massispektromeetria

PK – põlevkivi

TGA – termogravimeetiline analüüs

SISSEJUHATUS

Järjest enam pööratakse tähelepanu keskkonna probleemide lahendamisele ning jätkusuutlikule arengule. Euroopa Liidus on seatud eesmärgiks saavutada aastaks 2050 süsinikuneutraalsus. Kliimaeesmärkide saavutamiseks on taastuenergiaallikate uurimine ja ressursside tõhus kasutamine muutunud prioriteediks. Arvestades Eesti geograafilist asukohta, kliimaatilisi tingimusi ja ressursside kättesaadavust, on biomass üks perspektiivikamaid taastuenergia allikatest.

Eestis on üheks olulisemaks maavaraks põlevkivi, mida kasutatakse peamiselt energia- ning õlitööstuses. Biomassi gaasistamisel on uuritud erinevaid leelismuldmetalle sisaldavaid katalüsaatoreid, sealhulgas ka põlevkivituhka, kuid Eesti põlevkivi katalüütilist mõju pole varasemalt hinnatud. Töös uuritakse põlevkivi potentsiaalset katalüütilist mõju biomassi gaasistamisele termogravimeetrilisel analüüsil.

Bakalaureusetöö teoreetilises osas antakse ülevaade eksperimentaalses kasutatud analüüsimeetoditest - termogravimeetriast ning massispektromeetriast. Analüüsitakse ja kirjeldatakse biomassi ning põlevkivi termilist töötlemist. Lisaks antakse ülevaade biomassi gaasistamisel kasutatavatest katalüsaatoritest.

Eksperimentaalses uuritakse põlevkivi mõju biomassi gaasistamisele. Mõju hindamiseks teostatakse katsed männi- ja kasepuidu proovidega, kasutades termogravimeetrilist analüsaatorit, mis on ühendatud massispektromeetriga.

Lõputöö väljund on termogravimeetrilise analüüsi käigus katseliselt määrata põlevkivi katalüütiline mõju biomassi gaasistamisele.

1 Analüüsimeetodid

1.1 Termogravimeetria

Termogravimeetiline analüüs (TGA) on termiline analüüsimeetod, milles mõõdetakse analüüsitava proovi massimuutuse sõltuvust temperatuurist ja/või ajast. Analüüsid viiakse läbi kindlalt defineeritud keskkonnas, jälgides soovitud temperatuuriprofiili. [1]

Erinevate efektide tulemusel võib analüüsitava proovi mass langeda või tõusta. Massimuutust võivad esile kutsuda näiteks aurustumine, oksüdeerumine, pürolüüs ja erinevad keemilised reaktsioonid. [1]

Üleslükkejõud võrdub keha poolt välja tõrjutud massiga. Üleslükkejõud ei ole termogravimeetrilise analüüsi käigus stabiilne, kuna gaasi tihedus on sõltuvuses temperatuurist. Mistõttu ilma korrektsioonita tõuseks iga proovi mass kuumutamisel. Üleslükkejõu kompenseerimiseks kasutatakse tühimõõtmist. Prooviga tiigli mõõtetulemustest lahutatakse maha tühiproovi mõõtetulemus. Ka proovi massi tihedus võib sama efekti tulemusena muutuda. Seda ei kompenseerita seetõttu, et analüüsi käigus kasutatavad proovikogused on nii väikesed, et antud mõõtmiste puhul pole selleks vajadust. Lisaks võimaldab tühimõõtmine ka temperatuurierinevuste kaudu soojusefektide suurust määrata. [1]

1.1.1 Keskkond

Massimuutuse sõltuvuse mõõtmiseks peab TGA puhul proov olema keskkonnaga kontaktis. Selleks, et uurida erinevate keskkondade mõju proovile, on analüsaatoritel enamasti võimalik kasutada korraka mitut gaasi. [1]

Kaalu kaitsegaasi kasutatakse, et kaitsta kaalu võimalike korrosiivsete ühendite eest, mis mõõtmise käigus tekivad. Oluline on, et kaal oleks pidevalt stabiilses keskkonnas. Selleks gaasiks kasutatakse inertset gaasi, enamasti lämmastikku või argooni. [1] Lõputöös kasutati kaitsegaasina lämmastikku kuluga 10 ml/min.

1.2 Massispektromeetria

Massispektromeetria (MS) on analüüsimeetod, mille abil on võimalik tuvastada keemilisi elemente või ühendeid nende aatommassi järgi. Analüüsitava gaasi komponendid ioniseeritakse. Seejärel ioniseeritud ühendid liiguvad vaakumkambrisse, kus elektri- või magnetväljas eraldatakse osakesed vastavalt nende massi-laengu suhte järgi (m/z).

Detektoris tuvastatakse kindla massi-laengu suhtega ioonid ning tulemuseks on massispekter. [2]

Massispektromeeter koosneb proovi sisestus mehhanismist, ionisatsiooniallikast, analüsaatorist ja detektorist. [2]

Joonis 1.1 kujutab osakese trajektoori magnetväljas. MS analüüsil liigub laetud osake q läbi magnetvälja B kiirusega v . Osakesele mõjuv jõud F mõjutab osakese liikumistrajektoori proportsionaalselt tema massilaengu suhtele. [2]



Joonis 1.1. Osakese liikumine magnetväljas [2]

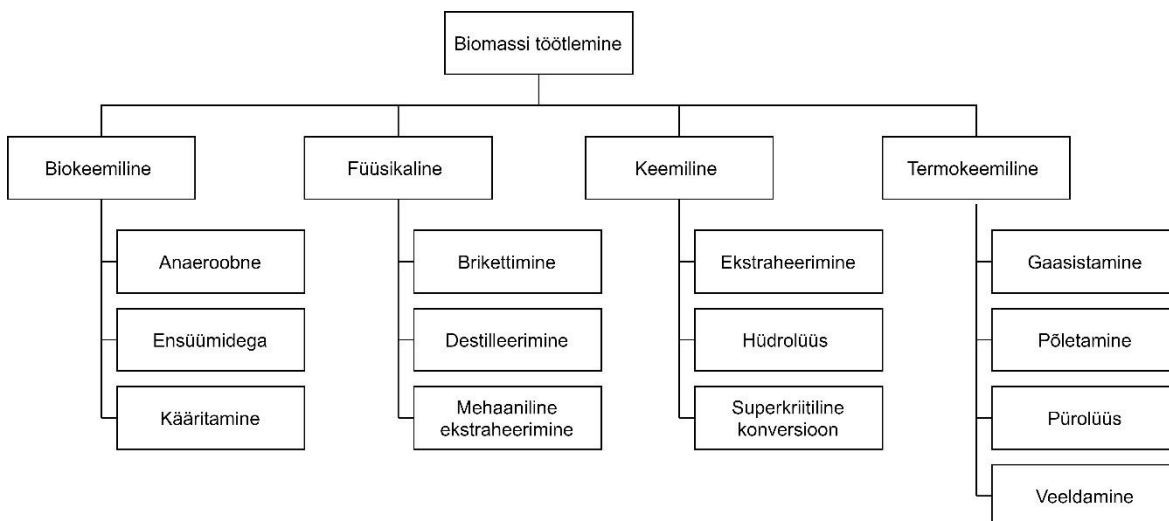
Kuna erinevatel ainetel võib olla sama molaarmass, siis võivad mõningad spektrijooned kattuda ning on raske tuvastada, milline ühend täpselt piiki tekitab. Näiteks võivad sama signaali anda süsinikmonooksiid ja lämmastik, mille mõlema piik tekib 28 amü juures. Selleks, et täpselt tuvastada, milline ühend vabaneb, on võimalik koos massispektromeetriaga kasutada näiteks gaaskromatograafiat. [2]

2 Biomass

Biomass on laialdaselt levinud ressurss, mida kasutatakse soojuse, elektrienergia ja ka biogaasi tootmiseks. Biomassiks loetakse näiteks puitu, põllumajandus- ja metsandusjätmeid ning vetikaid. [3]

Igal aastal suudetakse toodetud biomassist efektiivselt energiaks üle kanda vaid 5% ehk 13,5 miljardit tonni, see aga on võrdväärne 26% maailma energia tarbest [4]. Eestis toodeti 2019. aastal puiduhakkest ja jätmetest 1247 GWh elektrienergiat, see on 16,5% kogu elektrienergia toodangust. Soojusenergiat aga 2676 GWh, mis on 59,2% kogu soojusenergiatoodangust. [5] Kuna taimede kasvul fotosünteesi käigus seotakse süsihappegaas atmosfäärist ning energia tootmise käigus vabaneb sama süsihappegaas, loetakse biomassist energia tootmist süsinikuneutraalseks. [3]

Alloleval joonisel on kujutatud biomassi erinevad töötlemisviisid (Joonis 2.1). Bakalaureusetöös on keskendunud puidu termokeemilise muundamise uurimisele.



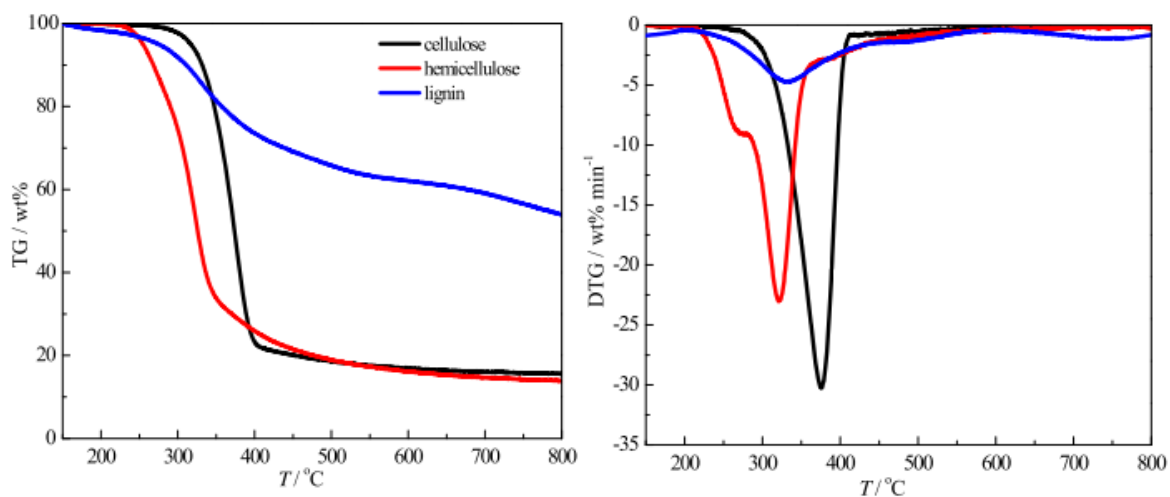
Joonis 2.1 Biomassi töötlemine [6]

2.1 Koostis

Elementaarkoostiselt koosneb biomass peamiselt süsinikust, vesinikust ja hapnikust. Need kolm elementi annavad kokku üle 95% kuivainest. Peale nende kolme on puitkütuse elementaarkoostises veel väiksemas koguses lämmastikku ja väävlit. Erinevat tüüpi biomassi süsiniku ja lendosade sisaldus on suhteliselt sarnane, kuid tuha sisaldus võib varieeruda. Enamasti on puidus tuha sisaldus väiksem võrreldes põllumajandusliku biomassiga. Väikeses koguses leidub biomassis anorgaanilisi komponente, näiteks kaaliumit, kaltsiumi ja naatriumi. [7], [8]

Biomass koosneb põhiliselt tselluloosist, hemitselluloosist, ligniinist ja lisaainetest, näiteks tuhk ja proteiinid. Enamasti on tselluloosi osakaal suurim, 40-60 mass% kuivainest, hemitselluloosi ja ligniini osakaalud on vastavalt 20-40 ja 10-25 mass% kuivainest. [9]

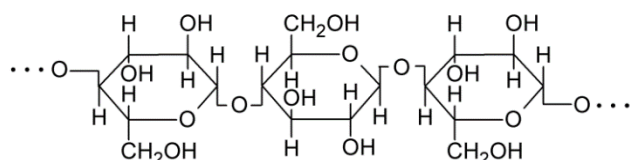
Lihtsustatult on võimalik kirjeldada biomassi termilise lagunemise karakteristikat läbi temas sisalduvate põhikomponentide osakaalude. Samas on tuvastatud, et mõningane interaktsioon erinevate komponentide vahel siiski on. Olenemata sellest on põhikomponentide, tselluloosi, hemitselluloosi ja ligniini, sisaldus olulise mõjuga. [9] Joonisel 2 on näidatud tselluloosi, hemitselluloosi ja ligniini termoanalüütilised kõverad. Joonise vasakul pool on kujutatud massikao kõverad ning paremal massikao esimese tuletise omad.



Joonis 2.2. Tselluloosi, hemitselluloosi ja ligniini termoanalüütilised kõverad [9]

2.1.1 Tselluloos

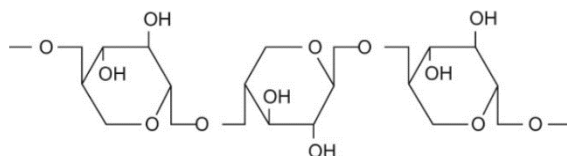
Tselluloos on süsivesinik, mis on puidu ja teiste biomassi liikide peamine koostisosa. Tselluloos on pika korrastatud ahelaga looduslik polümeer, mis koosneb glükoosijääkidest $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Joonis 2.3). Tselluloos on kõrge polümerisatsiooniastmega (<10 000) ning kõrge molekulmassiga (<500 000). Tulenevalt tselluloosi ahela korrapärasest struktuurist on tselluloos tugev ning kõrge termilise vastupidavusega. Tselluloosi lagunemine on mitmeastmeline kompleksne protsess, mis toimub peamiselt temperatuurivahemikus 260-410 °C. Massikadu on suurim, 30 %/min, temperatuuri 375 °C lähedal. [6], [9]



Joonis 2.3 Tselluloosi struktuur [10]

2.1.2 Hemitselluloos

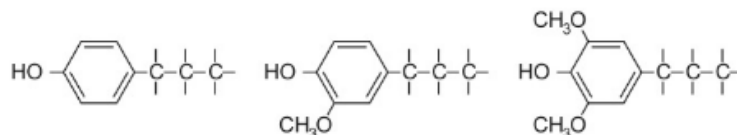
Hemitselluloos on hargnenud ahelaga heteropolüsahhariid (Joonis 2.4). Tulenevalt hargnenud ahelast on hemitselluloosi hüdrolüüs kerge. Hemitselluloosi koostis erineb biomassi liigiti. Erinevalt tselluloosist koosneb hemitselluloos mitmetest lihtsuhkrutest, näiteks d-ksüloos ja d-glükoos. Hemitselluloosi üldine keemiline tähistus on $(C_5H_8O_4)_n$. Hemitselluloosi polümeerisatsiooniaste on võrreldes tselluloosiga madalam, <100-200. Hemitselluloos laguneb kergelt ning peamine massikadu toimub temperatuurivahemikus 210 kuni 370 °C. Lagunemine toimub kahe osaliselt kattuva sammuna; esimese piigi maksimum on 270 °C läheduses ja teise piigi maksimum 320 °C juures. Madal lagunemistemperatuur tuleneb aine juhuslikust struktuurist. [3], [6], [9]



Joonis 2.4 Hemitselluloosi struktuur, ksülaan [3]

2.1.3 Ligniin

Kolmas peamine komponent, ligniin, on suure molekulmassiga kompleksne polümeer, mis koosneb fenüülpropaani struktuuriühikutest (Joonis 2.5). Ligniinis on mitmeid stabiilseid aromaatsed tuumi ning hargnemisi, mille tõttu on erinevalt teistest põhikomponentidest lagunemine jaotatud suurde vahemikku. Lagunemine toimub temperatuurivahemikus 300 °C kuni 600 °C aeglase massikao kiirusega <4,7 %/min. [3], [6], [9]



Joonis 2.5 Ligniini peamised struktuuriühikud [3]

2.2 Puit

Puit on oluline tooraine, mida kasutatakse peamiselt paberi-, energia- ja mööblitööstuses. Töös uuritud mänd ja kask on Eestile olulised puuliigid. 41,2% RMK metsamaa pindalast on männipuud ning 30% kasepuud. 2018. aasta andmetel on 32% uuendusraiemahust mänd ning 24% kask. [11], [12]

Tabelis 2.1 on toodud puidu elementaarkoostis. Elementaarkoostiselt sisaldavad puit ja koor peamiselt süsinikku, vesinikku, hapnikku ja lämmastikku. Puidu koostis oleneb puidu liigist, bioloogilisest varieeruvusest ning kasvutingimustest. Puit koosneb peamiselt tselluloosist, ligniinist ja hemselluloosist. Puidu koor on puu kõige välimine kiht. Puidu koostis on 15-45% tselluloosi ja 15-40% ligniini. Puidu väliskoor võib sisaldada erinevaid vahajaid materjale. Puidukoore tuha sisaldus varieerub liigiti, okaspuude ja kase tüvekoore tuhasisaldus on ligikaudu 2,4-2,6%. Tuhk koosneb peamiselt kaltsiumi ja kaaliumi sooladest ning tuhasisaldus on koostises tunduvalt kõrgem võrreldes puiduga. [12], [13]

Tabel 2.1 Puidu ja koore elementaarkoostis, mass% kuivaines [7]

Element	Puit	Koor
C	48-50	51-66
H	6,0-6,5	5,9 - 8,4
O	38 - 42	24,3 - 40,2
N	0,5 - 2,3	0,3 - 0,8
S	0,05	0,05
Cl	< 0,01	0,01 - 0,03

2.2.1 Harilik mänd

Harilik mänd (*Pinus sylvestris*) on okaspuu, mis on levinud üle Euraasia, kasvades alates merepinnast kuni 2600 m kõrgusel. Harilik mänd on tugev ning kergesti töödeldav puu, mida kasutatakse näiteks ehituses, mööbli- ja paberitööstuses. Lisaks kasutatakse seda liivakate muldade stabiliseerimiseks. Harilik mänd suudab kasvada kehva, toitainetevaese mullaga piirkondades ning üle elada põua- ja külmaperioodid. Mänd on tundlik õhusaastele ning soolarikastele tuultele.[14]

2.2.2 Arukask

Arukask (*Betula verrucosa*) on kiire kasvuga lehtpuu, mille iseloomulikuks tunnuseks on valge koor. Arukask on levinud üle kogu Euroopa, Vahemeremaadest kuni Kesk-Siberini. Heleda tooniga puitu kasutatakse vineeri ja paberi tootmiseks ning küttepuna.[15]

2.2.3 Hariliku männi ja arukase koostise võrdlus

Järgnevas tabelis on toodud hariliku männi ja arukase koostise erinevused. Mõlematel liikidel on suhteliselt sarnane tselluloosi sisaldus. Üldiselt on okaspuud suurema ligniini sisaldusega kui heitlehtsed puud. Hariliku männi ligniini sisaldus on 6 protsendipunkti võrra suurem arukasest. Samas on arukase hemitselluloosi sisaldus kõrgem hariliku männi omast. [16]

Tabel 2.2 Hariliku männi ja arukase koostis, mass% [16]

Koostisaine	Harilik mänd	Arukask
Hemitselluloos	29	32
Ligniin	28	22
Tselluloos	40	41

3 Põlevkivi

Põlevkivi on pruun, kollakas, hall või must settekivim, mis sisaldab mineraalset ja orgaanilist osa ehk kerogeeni. Põlevkivi loetakse tahkeks fossiilseks kütuseks. [17]

Eestis leiduvat põlevkivi nimetatakse kukersiidiks. Nimetus pärineb Kukruse mõisast, maa-alalt, kust esmalt põlevkivi uuriti ja kaevandati. Põlevkivi on Eesti tööstussektoris laialdast kasutust leidnud nii elektri- ja õlitootmiseks kui ka keemiatööstuses. [18]

Põlevkivi on Eestis kaevandatud 1916. aastast ning kaevandusmahud on ligikaudu 15-18 miljonit tonni aastas. Põlevkivi on Eestis peamiselt kasutatud elektritootmiseks, ligikaudu 80% kaevandatud põlevkivist tarbitakse soojuselektrijaamades. Põlevkivienergeetika kõrgajal, seitsmekümnendate aastate lõpus, kasutati elektri tootmiseks üle 25 miljoni tonni põlevkivi aastas. Kolm suurimat põlevkivi tarbivat soojuselektrijaama on Balti Elektriijaam, Eesti Elektriijaam ja Auvere Elektriijaam. Tulenevalt põlevkivis sisalduvast suurest mineraalsest osast on tekkiva tuha kogus energiaühiku kohta 1,5 kuni 5 korda suurem võrreldes kivisöe või ligniidielektrijaamadega. [18]

Teine oluline põlevkivi kasutusvaldkond on põlevkiviõli tootmine, 19% kaevandatud põlevkivist kasutatakse põlevkiviõli tootmiseks. Eesti esimene põlevkiviõli vabrik valmis juba aastal 1924. Tänapäeval tegelevad põlevkiviõli tootmisega Viru Keemia Grupp, Eesti Energia AS ja Kiviõli Keemiatööstuse OÜ. Ligikaudu 99% Eestis kaevandatud põlevkivist kasutatakse elektri- ja soojusenergia ning põlevkiviõli tootmiseks. [18], [19]

3.1 Põlevkivi koostis ja omadused

Kukersiit koosneb kerogeenist ning lubi- ja savimineraalidest (Joonis 3.1). Kerogeeni sisaldus kukersiidis on kuni 60%. Põlevkivi koostis ja sellest tulenevad omadused varieeruvad erinevates kihtides oluliselt. Põlevkivi mahumass oleneb otseselt kerogeeni sisaldusest; mida vähem on kerogeeni, seda suurem mahumass, kuna kerogeen on kergem mineraalsetest savi- ja lubiainetest. Tabelis 3.1 on toodud kerogeeni elementaarkoostis. [18]

Tabel 3.1 Kerogeeni elementaarkoostis, mass% [18]

Element	Sisaldus
C	77,5
H	9,7
O	11,1
N	0,2
S	1,5

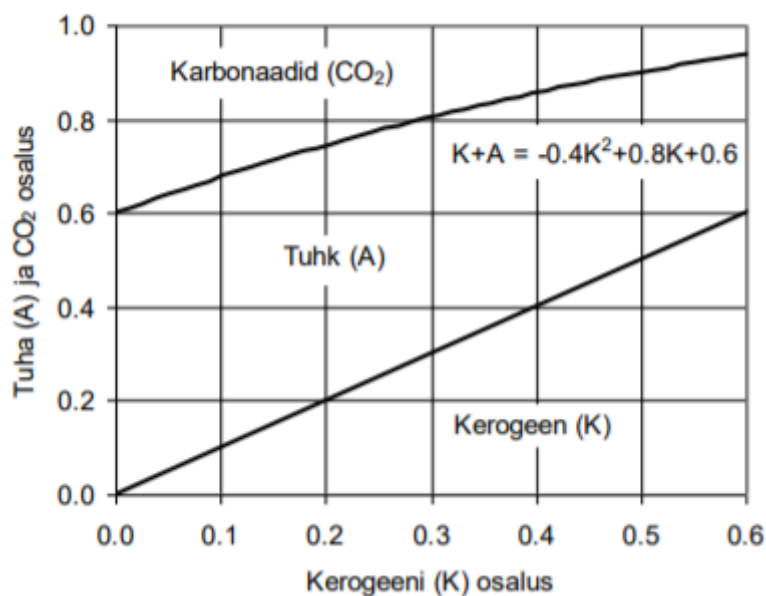
Põlevkivi mineraalosa peamised komponendid on karbonaadid, savimineraalid ja kvarts. Ligi kaks kolmandikku põlevkivi mineraalsest osas on karbonaadid. Põlevkivis on karbonaatide sisaldus 25-50%. Karbonaadid lagunevad kuumutamisel, lagunemisprotsessid on endotermilised ning protsessi käigus eraldub süsihappegaas. Tabelis 3.2 on esitatud ülevaade peamistest mineraalidest põlevkivi mineraalses osas. [18]

Tabel 3.2 Põlevkivi mineraalse osa peamiste mineraalide sisaldused, mass% [18]

Mineraalid	Sisaldus
CaCO ₃ (CaO +CO ₂)	56,8-64,0
MgCO ₃	1,9-5,2
SiO ₂	8,5-14,7
Alumosilikaadid	12,6
Ortoklass	4,7-8,5
CaO "orgaaniline"	0,4
MgO "orgaaniline"	0,2

Eestis kaevandatud põlevkivi kütteväärtus jääb vahemikku 7,0-10,9 MJ/kg. Madala kütteväärtuse tõttu puudub põlevkivil ekspordipotentsiaal energeetilise maavarana. [18], [19]

Põlevkivi sulamispunkt on seotud põlevkivis sisalduva mineraalse osa koostisega. Suure Al₂O₃ ja SiO₂ sisaldusega põlevkividel on kõrgem sulamispunkt. Eesti kukersiidi deformatsiooni temperatuur on 1300 °C ja sulamispunkt 1430 °C. [17]



Joonis 3.1 Põlevkivi tehniliste komponentide jaotusdiagramm [18]

4 Termiline töötlemine

Biomassi termokeemilised põhiprotsessid on põletamine, pürolüüs, torrefitseerimine, veeldamine ja gaasistamine. Tabelis 4.1 on toodud ülevaade protsessidest.

Tabel 4.1 Termokeemilise muundamise protsesside karakteristikud [20]

Protsess	Temperatuur, °C	Rõhk, MPa
Veeldamine	250-330	5-20
Pürolüüs	300-600	0,1-0,5
Põletamine	700-1400	≥0.1
Gaasistamine	500-1300	≥0.1
Torrefitseerimine	200-300	0,1

4.1 Põlevkivi termiline töötlus

Põlevkivi temperatuuri tõstmisel eraldub esmalt niiskus. Temperatuurivahemikus 105-130 °C toimub peamiselt ainult kuivamine, kuna vee aurustamiseks kulub palju energiat, tõuseb põlevkivi temperatuur selles vahemikus aeglaselt. Põlevkivi värvus muutub tumedamaks temperatuurivahemikus 170-180 °C. Eralduma hakkavad kerogeeni hapnikku ja väävlit sisalduvad ühendid. Eralduvad gaasid on CO₂, H₂S, CO, H₂ ja H₂O. Temperatuurivahemikus 270-290 °C algab pürogeense vee eraldumine. Kerogeeni makromolekulid depolümeeriseeruvad vahemikus 320-390 °C. Temperatuuri edasisel tõstmisel toimub krakkumine ehk raskeõlid lagunevad kergemateks. Aurude kondenseerumisel moodustub toorõli ning mittekontendseerunud süsivesinikest ja gaasidest tekib põlevkivigaas. Moodustuvad erinevad süsivesinikud. Vesinikusisaldus gaasis suureneb temperatuuri kasvuga. Lõpuks eralduvad gaasilised produktid uttegaasiga ning ülejäänud ühendid jäävad termilise töötlemise jääkprodukti ehk poolkoksi. Erinevad etapid võivad osaliselt ka toimuda paralleelselt. [18]

4.2 Pürolüüs

Pürolüüsiks nimetatakse aine termilist lagunemist ilma hapnikuta keskkonnas või keskkonnas, milles on piisavalt väike kogus hapnikku, et ei esineks gaasistamist. Pürolüüsi käigus toimuvad erinevad protsessid, näiteks kuivamine, isomerisatsioon, aromatiseerimine ja kondenseerumine. Kuumutamise käigus suuremad molekulid lagunevad ning pürolüüsi saadusteks on erinevad gaasilised ained; peamiselt süsihappegaas, veeaur, vingugaas, süsivesinikud; vedelikud; peamiselt raskemad süsivesinikud ja vesi; ning tahked ained; peamiselt süsi. Pürolüüsi peamine kasutusala on vedelkütuste või kemikaalide tootmine. [21]

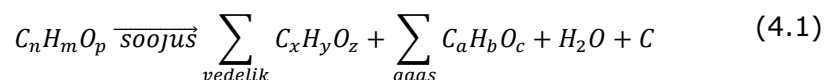
Pürolüüsi võib jagada madal- ja kõrgtemperatuuriliseks ning nende protsesside produktid on erinevad. Kõrgtemperatuurilise pürolüüsi peamine saadus on gaas, madaltemperatuurilise pürolüüsi korral aga tõrv või õli. Kõrge kuumutuskiiruse juures väheneb söe moodustumine, kuna suuremad komponendid lagunevad gaasilisteks produktideks. [22] Lisaks temperatuurile on kuumutuskiirusel oluline mõju. Kiirema kuumutamise käigus tekib rohkem lenduvaid komponente. Pürolüüsi mõjutab ka aine osakeste suurus, suuremate osakeste temperatuur tõuseb aeglasemalt. [22] Järgnevas tabelis on esitatud põlevkivi ja hakkpuidu pürolüüsiproduktid 500 °C juures. Eralduvate komponentide hulgast on jäätud välja vesi.

Tabel 4.2 Pürolüüsi produktid massprotsentides 500 °C juures [22]

Aine	Madala küttevääruusega gaas	Õlid	Tuhk/süsi/biosüsi
Põlevkivi	4	16	80
Hakkpuit	23	19	27

4.2.1 Biomassi pürolüüs

Biomassi pürolüüs toimub enamasti temperatuurivahemikus 300-650 °C ning protsessi võib kirjeldada järgneva üldise reaktsioonivalemi abil:



Biomassi koostis mõjutab oluliselt pürolüüsi saagist. Biomassi kolm peamist komponenti, hemitselluloos, ligniin ja tselluloos, lagunevad erinevates temperatuurivahemikes. Peamisteks lenduvate komponentide allikateks lignotsellulooses biomassis on tselluloos ja hemitselluloos, millest esimene on kondenseeritava auru peamiseks allikaks ning teine tekitab peamiselt mitte-kondenseeruvaid gaase ning vähem tõrva. Tulenevalt ligniini koostises olevatest aroamatsetest osadest laguneb ligniin aeglaselt, olles peamine panustaja tõrva tekkesse. [21]

Pürolüüsi võib jagada nelja etappi. Pürolüüsi esimene etapp on kuivatamine, mis toimub kuni 100 °C juures. Madalal temperatuuril kuumutamise eemaldub vaba niiskus, mis aurustub. Teine etapp toimub temperatuurivahemikus 100-300 °C, mil eralduvad madala molekulmassiga gaasid, näiteks CO ja CO₂. Selles staadiumis toimub torrefitseerimine. Kolmas etapp toimub temperatuuridel üle 200 °C. Suuremad biomassi molekulid lagunevad tõrvaks, kondenseeritavateks ning mitte-kondenseeritavateks gaasideks. Viimane staadium ehk järellagunemine toimub temperatuurivahemikus 300-900 °C. Etapid võivad osaliselt kattuda. [21]

4.2.2 Põlevkivi pürolüüs

Põlevkivi pürolüüsi võib jagada kahte etappi. Esmalt moodustub kuumutamise tagajärjel pürolüütiline bituumen, seejärel toimub selle lagunemine õliks, gaasiks ning tahkeks jäägiks. Kukersiidis moodustub pürobituumen temperatuurivahemikus 350-410 °C. Kerogeeni lagunemist mõjutab põlevkivis leiduv mineraalosa, kuna kuumutamise käigus kerogeenist tekkinud õli reageerib sellega. Ka mineraalse osa komponendid lagunevad pürolüüsi käigus, näiteks eraldub karbonaatide lagunemisel süsinikdioksiid. [17]

Esmalt rebenevad madalama energiaga sidemed lagunemise käigus. Vastavalt sidemeenergia suurustele lagunevad kerogeeni makromolekulist esmalt kahevalentne väävel, lämmastik amiinidena ja kloor. Lagunema hakkavad ka üksiksidemed süsinikuaatomite vahel ning eralduvad süsivesinikud. Lisaks sidemete purunemisele toimuvad pürolüüsi käigus ühinemised; reageerivad funktsionaalsed rühmad, ioonid ja vabad radikaalid. [18]

4.3 Gaasistamine

Gaasistamine on protsess, mille käigus süsinikku sisaldavad materjalid, sealhulgas biomass, muundatakse gaasilisteks kütusteks ja erinevateks keemilisteks ühenditeks. Gaasistamise puhul on oluline gaasistamise keskkonna valik, peamiselt gaasistatakse õhu, süsinikdioksiidi, hapniku või auru keskkonnas. Kui keskkonna hapniku kogus ületab stöhhiomeetrilist kogust, siis läheb gaasistamine üle põlemiseks. Gaasistamist viiakse läbi 700 °C või kõrgema temperatuuri juures. [22], [23]

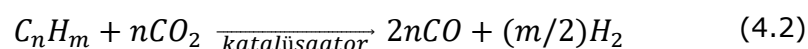
4.3.1 Biomassi gaasistamine

Gaasistamist võib üldiselt jagada kolmeks etapiks. Esmalt toimub kuivatamine. Iga kilogramm niiskust võtab minimaalselt ligikaudu 2260 kJ lisaenergiat aurustamiseks, mistõttu kasutatakse gaasistamiseks enamasti eelkuivatatud biomassi, mille niiskus jääb alla 20%. Järgmiseks etapiks on termiline lagunemine või pürolüüs, mille käigus suuremad süsivesinikud lagunevad väiksemateks. Pürolüüsi üheks produktiks on tõrv, mis tekib kondenseeruvate aurude kondenseerimisel. Tõrv on organiliste ühendite kompleksne segu, mis koosneb polüaromaatsetest süsivesinikest. Selle moodustumine ei ole soovitatav, kuna tõrv ja sellest moodustuvad aerosoolid põhjustavad korrosiooni ning vähendavad soojusvahetite ja filtrite efektiivsust. Viimases etapis toimub lagunenud ainete gaasistamine. Selles etapis toimuvad keemilised reaktsioonid süsivesinikega. Biomassi gaasistamise saaduseks on biogaas, milles sisaldub, näiteks H₂, CO ja CO₂. Gaasistamise etapid võivad kattuda ning puudub järsk üleminek ühelt etapilt teise. [22]-[24]

4.3.2 Katalüsaatorid gaasistamisel

Biomassi gaasistamisel võib kasutada erinevaid katalüsaatoreid, nii mineraalseid kui ka sünteetilisi. Katalüsaatoreid kasutatakse biomassi gaasistamisel peamiselt tõrva või metaani koguse vähendamiseks produktgaasis. Biomassi gaasistamisel aitavad katalüsaatorid parandada süngaasi kvaliteeti ja suurendada vesiniku sisaldust. Katalüsaatoreid võib kasutada primaarselt, lisades katalüsaatori otse reaktorisse, või sekundaarselt gaasi puhastamiseks. [23]–[25]

Tõrva ja kondenseeritud süsivesinike võib katalüsaatori pinnal reformida. Protsessi käigus tekib juurde vesinikku ning süsinikmonooksiidi. Üheks võimalikuks reaktsiooniks on reaktsioon süsinikdioksiidiga, mida nimetatakse süsinikdioksiid- või kuivreformimiseks. Reaktsiooni võib kirjeldada järgneva reaktsioonivõrrandiga, milles C_nH_m tähistab tõrva. [23]



Reaktsiooni tulemusel väheneb tõrva kogus ning suureneb gaasiliste produktide saagis ning kütteväärtus. Lisaks süsinikdioksiidile on reformimiseks võimalik kasutada ka veeauru. [23]

Katalüsaatori valimisel on oluline katalüsaatori hind, efektiivsus ja vastupidavus deaktiveerumisele. Biomassi gaasistamisel kasutatavad katalüsaatorid jagatakse kolme kategooriasse [23]:

1. Leelismuldmetall katalüsaatorid
2. Leelismetall katalüsaatorid
3. Nikli baasil katalüsaatorid

Leelismuldmetall katalüsaatorite alla kuuluvad kaltsiumi sisaldavad ühendid. Uuringud on näidanud, et kaltsium ja kaltsiumiühendid toimivad katalüsaatoritena süsinikku sisaldavate materjalide gaasistamisel ning võivad reaktiivsust tõsta. Näiteks on leelismuldmetall katalüsaator karbonaatne mineraal dolomiit $CaMg(CO_3)_2$, mis aitab protsessis tõrva lagundada. Dolomiidi eeliseks on odavus ning kättesaadavus. [23], [26]

Biomassi gaasistamisel võib kasutada leelismetall katalüsaatoreid, näiteks kaaliumkarbonaati (K_2CO_3) ja naatriumkarbonaati (Na_2CO_3). Leelismetall katalüsaatorid võivad vähendada metaani sisaldust produktgaasis. [23]

Kaltsiumi- ja kaaliumiühendite lisamine puidu gaasistamisele tõstab lineaarselt reaktsiooni kiirust. [27] Samas võib nende ühendite lisamisel gaasistamise lõpus reaktsioonikiirus väheneda, kuna pinnale tekkiv karbonaatide kiht takistab difusiooni.

Kaltsiumoksiid (CaO) toimib süsinikdioksiidi absorbendina, mis võimaldab muuta biomassi gaasistamist süsinikunegatiivseks. [25]

Kasutada saab ka nikli baasil katalüsaatoreid, mis vähendavad tõrva kogust. Nikkel on laialdaselt kättesaadav ja efektiivne katalüsaator, kuid võrreldes dolomiidiga on see kallim. Nikkelkatalüsaatorid on tundlikud gaasistamisel tekkivale divesiniksulfiidile. [23], [24]

4.3.3 Mineraalsete ainete mõju biomassi gaasistamisele

Ühed tüüpilisemad mineraalsed katalüsaatorid on dolomiit ja oliviin, mille katalüütiline efekt tuleneb kaltsiumi ja magneesiumiühendite sisaldusest. [23], [24] Põlevkivi peamisteks mineraalideks on kaltsiumiühendid. [18] Seetõttu püstitati töös hüpotees, et põlevkivi on võimalik kasutada katalüsaatorina või lisaainena gaasistamisel.

Varasemalt on uuritud põlevkivituha ja kivisöe mõju biomassi gaasistamisele. Lõputöös kasutati sarnast TGA töörežiimi kui põlevkivituha kasutavas uuringus. Proovid kuumutati lämmastikus kuluga 100 ml/min kuumutuskiirusega 50 °C/min toatemperatuurilt temperatuurini 850 °C. Temperatuuri saavutamisel vahetati lämmastikuvoog CO₂ voo vastu. Kõrgemal rõhul sooritatud katses näidati, et kaltsiumoksiid ja süsinikdioksiid moodustasid kaltsiumkarbonaadi alltoodud reaktsiooni käigus. [25], [26]



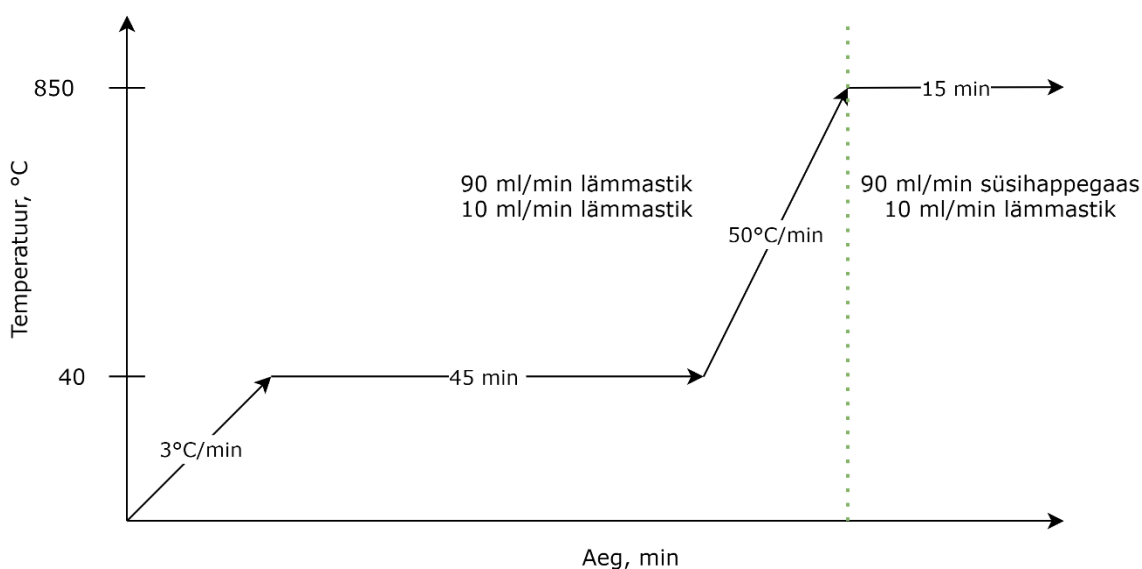
Vastavalt Le Chatelier'i printsiibile on tasakaal produktide pool kõrgematel rõhkudel. 0,9 atm rõhu puhul kaltsiumoksiid ei reageerinud süsinikdioksiidiga, samas 1 atm rõhu korral tekkis reaktsioon ning jäämass tõusis. Katse käigus tähendati mõningast põlevkivituha katalüütilist efekti biomassi gaasistamisele. [26]

5 Eksperimentaalne osa

5.1 Katse käik

Katsed sooritati Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudi laboris. Analüüside teostamiseks kasutati Netzsch termogravimeetrist analüsaatorit STA 449 F3 Jupiter, mis oli ühendatud massispektromeetriga Netzsch QMS 403 D Aëolos. Proov kaaluti Sartorius M2P kaalul kaalutisega $5 \pm 0,5$ mg. Proov kuumutati analüsaatori kiirahjus järgneva temperatuuri profiiliga (Joonis 5.1).

1. Kuumutamine kiirusega 3 °C/min temperatuurini 40 °C ;
2. Temperatuuri 40 °C hoidmine 45 minutit;
3. Kuumutamine kuumutuskiirusega 50 °C/min temperatuurini 850 °C ;
4. Keskkonnavahetus parameetritele 90 ml/min CO_2 ja 10 ml/min N_2 ;
5. Temperatuuri 850 °C hoidmine 15 minutit.



Joonis 5.1 Analüüside kasutatud temperatuuriprofiil

Kogu katse vältel ja katsete vahel oli pidevalt tagatud kaalu kaitsegaasi, lämmastiku vool 10 ml/min kaalule. Analüüsidesega alustamisel sooritati esmalt tühimõõtmine baasväärtuste määramiseks. Tühimõõtmise väärtuseid kasutati maksimaalselt kahe järjestikuse päeva mõõtmiste korrigeerimiseks. Katsetati kahe erineva puidu prooviga: harilik mänd ja arukask. Puitu ja puidukoort analüüsiti eraldi. Esmalt uuriti ainult männi- ja kaseproove, seejärel mõõdeti proove, millest 10%, 20% ja 30% moodustas põlevkivi. Mõõtetulemusi analüüsiti MS Excelis ja Proteus tarkvaraga.

5.2 Proovide koostise võrdlus

Möödetavate puitude ja põlevkivi koostis oli varasemalt määratud energiatehnoloogia instituudi laboris ning mõõtetulemused on toodud lisas 1. Mõõtmistulemused kinnitasid kirjanduses esitatud tuha sisalduse väärtust – puidukooses on puidust märkimisväärselt suurem tuha sisaldus. Kooreproovide tuhasisaldus kuivaines on üle 1% ning puiduproovide tuhasisaldus on 0,29 ja 0,33%. Männikooses üle kahe korra rohkem tuhka kui kasekooses, vastavalt 3,05% ja 1,37%. Oluline on lendosade sisaldus - koore lendosade sisaldus on väiksem võrreldes puiduga. Kuna mineraalsete ühendite hulk puidukooses on suurem võrreldes puiduga, on suurem ka tuha kaltsiumisisaldus. Samuti erinevad mineraalide sisaldused ka liigiti. Näiteks männikoore kaltsiumisisaldus on 188% suurem kasekoorest (12 927 ppm ja 4489 ppm) ning kasepuidu kaltsiumisisaldus on 44% suurem männipuidust (1036 ppm ja 718 ppm). Ligniini, tselluloosi ja hemitselluloosi väärtusi ei määratud kasutatud proovidele, vaid kasutatakse kirjanduslikke hinnangulisi väärtuseid.

5.3 Termogravimeetria

Järgnevates alapeatükkides on analüüsitud TGA mõõtmiste tulemusi. Paralleelmõõtmiste kattumise korral on graafikutel toodud vaid ühe mõõtmise tulemused. Graafikutel on kasutatud lühendid männikoore (MK), männipuidu (MP), kasekoore (KK), kasepuidu (KP) ja põlevkivi (PK) tähistamiseks. Numbriliselt on graafikul tähistatud esmalt biomassi ning seejärel põlevkivi osakaal. Töös mõõdetud paralleelmõõtmiste tulemused on kantud tabelitesse 5.1-5.5.

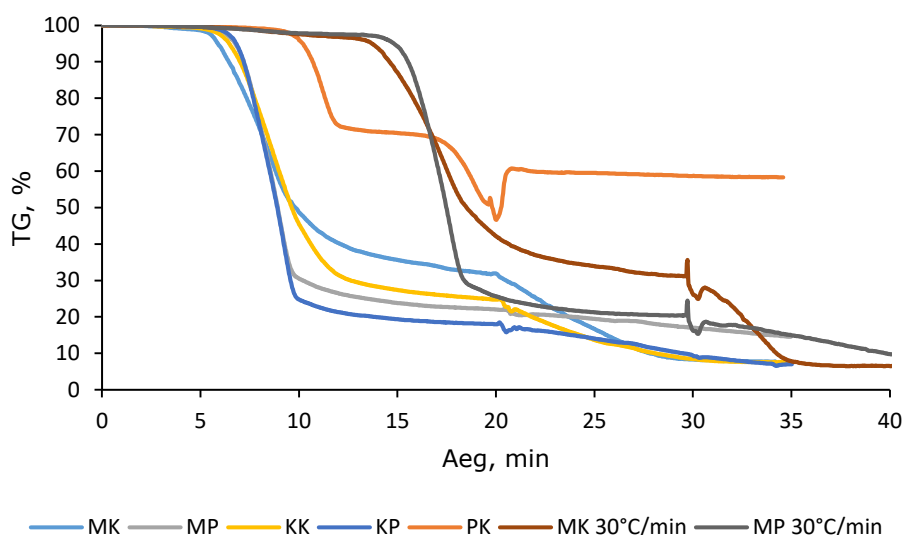
5.3.1 Puiduproovid ja põlevkivi

Puidu ja põlevkiviproovide TG analüüsi tulemused on esitatud joonisel 5.2. Kõikide kase- ja männiproovide massikadu on intensiivseim temperatuuri vahemikul 200-400 °C. Kooreproovide lagunemine algab puiduproovidest varem, kooreproovide puhul ligikaudu 210 °C puidul aga 280 °C. Puiduproovide massikadu on järsem ning toimub väiksemas ajavahemikus. Temperatuuril 430 °C on puiduproovide jääkmass alla 30%, kuid samas kooreproovidel üle 40%. Trendi on võimalik seletada puidu suurema tselluloosi sisaldusega, mistõttu puiduproovide lagunemine sarnaneb enam puhta tselluloosi lagunemisele. [9]

Männikoore ligniinisaldus on kirjanduslike allikate põhjal suurem kui kasel. Sarnane trend on näha mõõtetulemustes - männi puhul on massikao kõver laugem, mis on sarnasem puhta ligniini kõverale. [9]

Erandlikult käitub männipuidu proov, mille mõlema paralleelmõõtmise jääkmass oli märkimisväärselt kõrgem teistest proovidest. Kuna puiduproovi tuhasus on väiksem puidukoorest, oleks ootuspärane puiduproovi madalam jääkmass. Lisaks kiirahju kasutamisele viidi mõned võrdluskatsed läbi veeaurahjuga kuumutuskiirusega 30 °C/min. Tulemustest on näha, et mõlemal juhul saavutatakse sarnased lõppmassid kui tavapäraste parameetritega mõõtes. Trendi lõplikuks kinnitamiseks peab kordama katseid algtingimustel.

Põlevkivi erineb biomassist märkimisväärselt mineraalainete sisalduselt. Põlevkivi massikadu algab biomassist hiljem ning on eristatav kahe etapina. Peale gaasivahetust on märgata, et proovi mass tõuseb, mis tähendab, et reaktsioonil CaO-ga seotakse keskkonnas olevat CO₂.



Joonis 5.2 Puidu ja põlevkivi proovide TG analüüsi tulemused

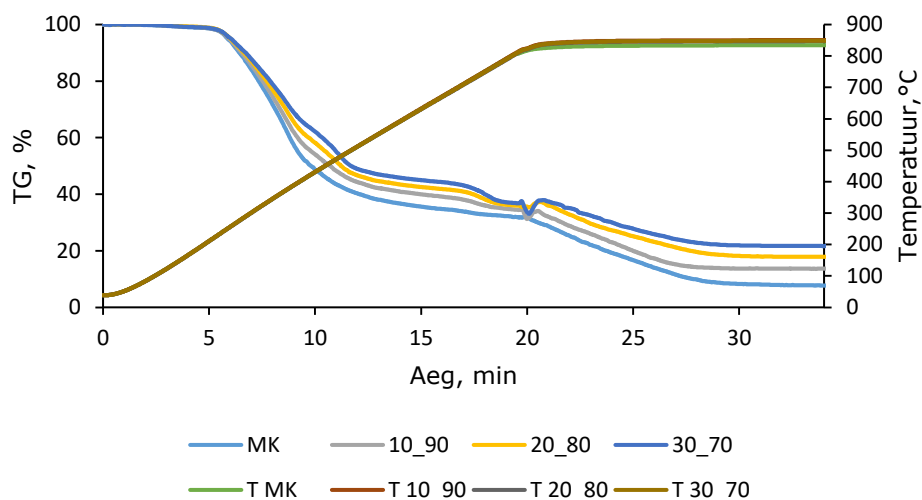
Tabel 5.1 Põlevkivi TG analüüsi paralleelmõõtmiste tulemused

Proov	Lõppmass, %	Standardhälve, %	Keskmine, %
1_PK	58	0.48	59
2_PK	59		
3_PK	59		

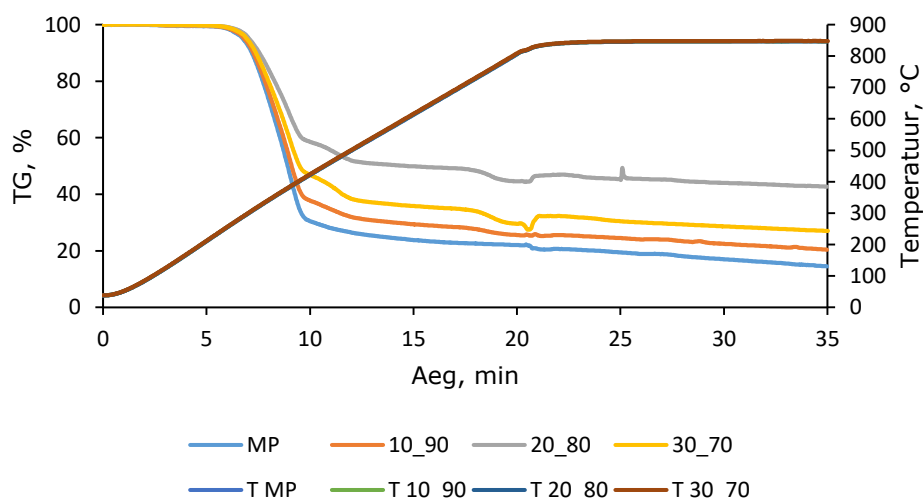
5.3.2 Harilik mänd

Põlevkivi lisamisel proovide massikadu väheneb (Joonis 5.3-5.4). See on ootuspärane ja tuleneb proovi mineraalosa suurenemisest ning ka sellest, et põlevkivi lisamisel seotakse keskkonnast süsinikdioksiidi. [26], [28] Männikoore proovi lõppmass oli keskmiselt 8%. 10% põlevkivi osakaalu juures tõusis lõppmass 81%, 20% juures 143% ja 30% juures 196% võrreldes lisandita prooviga. Kui põlevkivita proovi puhul oli

hariliku männi puidu proovi lõppmass keskmiselt 13%, siis 10% põlevkivi lisandi juures tõusis lõppmass 55%, 20% lisandi juures, 223%, 30% lisandi juures 120%, lisandita prooviga võrreldes. Ebaharilik on väiksem massikadu 20% lisandil võrreldes 30%-ga. Tegemist on tõenäoliselt katseveaga ning trendi kinnitamiseks on oluline korrata katset.



Joonis 5.3 Harilik mänd – koor TG analüüsi tulemused



Joonis 5.4 Harilik mänd – puit TG analüüsi tulemused

Tabel 5.2 Harilik mänd – koor TG analüüsi paralleelmõõtmiste tulemused

Proov	Lõppmass, %	Standardhälve, %	Keskmine, %
1_MK	8	0.44	8
2_MK	7		
3_MK	8		
4_MK	7		
1_10_90_PK_MK	14	0.08	14
2_10_90_PK_MK	13		

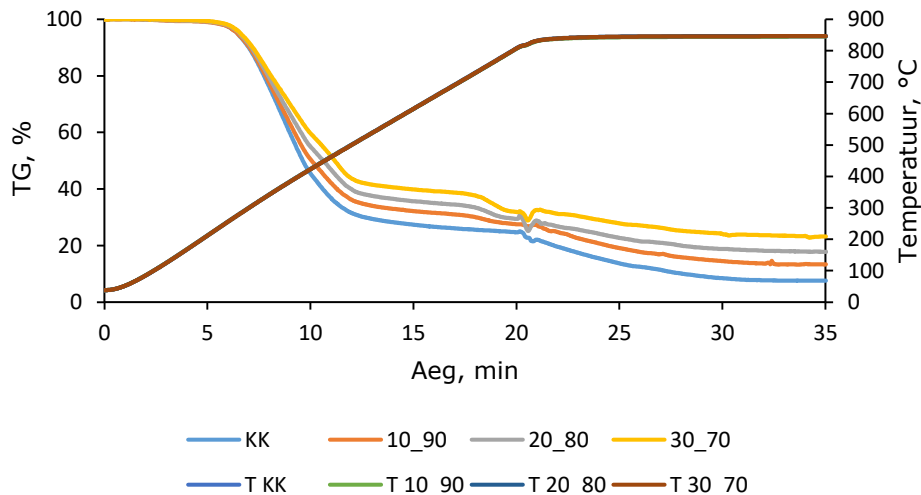
Proov	Lõppmass, %	Standardhälve, %	Keskmine, %
1_20_80_PK_MK	18	0.39	18
2_20_80_PK_MK	19		
1_30_70_PK_MK	22	0.50	22
2_30_70_PK_MK	23		

Tabel 5.3 Harilik mänd - puit TG analüüsi paralleelmõõtmiste tulemused

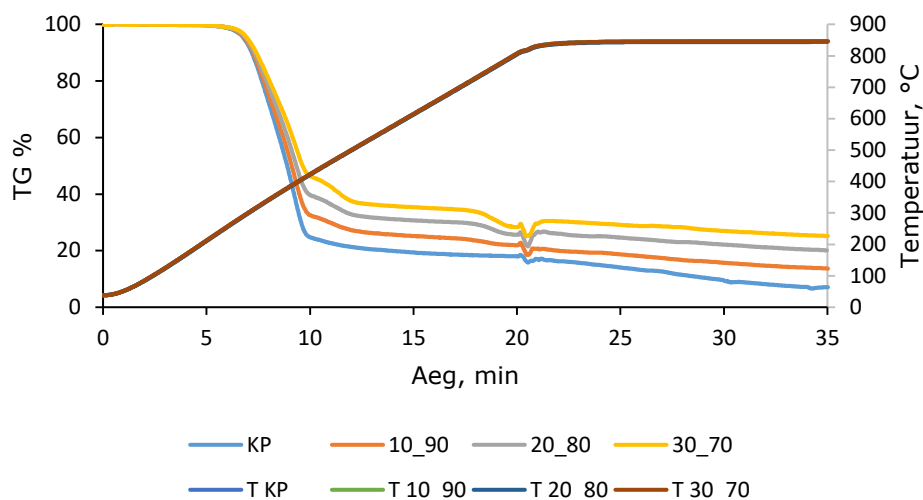
Proov	Lõppmass, %	Standardhälve, %	Keskmine, %
1_MP	15	1.48	13
2_MP	12		
1_10_90_PK_MP	20	0.22	20
3_10_90_PK_MP	20		
1_20_80_PK_MP	43	0.46	42
2_20_80_PK_MP	42		
1_30_70_PK_MP	27	1.64	29
2_30_70_PK_MP	30		

5.3.3 Arukask

Sarnaselt männile põlevkivi lisamisel arukase proovi massikadu väheneb (Joonis 5.5-5.6). Kui kooreproovi korral oli lõppmass keskmiselt 7%, siis 10% põlevkivi sisaldusega tõusis lõppmass 78%, 20% lisandi korral, 145%, 30% lisandi korral 211%, võrreldes kooreprooviga. Puiduproovi puhul oli lõppmass keskmiselt 7% ning 10% põlevkivi osakaalu juures tõusis lõppmass 109%, 20% korral 204%, 30% korral 295%.



Joonis 5.5 Arukask – koor TG analüüsi tulemused



Joonis 5.6 Arukask – puit TG analüüsi tulemused

Tabel 5.4 Arukask - koor TG analüüsi paralleelmõõtmiste tulemused

Proov	Lõppmass, %	Standardhälve, %	Keskmine, %
1_KK	8	0.18	7
2_KK	7		
1_10_90_PK_KK	13	0.08	13
2_10_90_PK_KK	13		
1_20_80_PK_KK	18	0.38	18
2_20_80_PK_KK	19		
1_30_70_PK_KK	23	0.05	23
2_30_70_PK_KK	23		

Tabel 5.5 Arukask - puit TG analüüsi paralleelmõõtmiste tulemused

Proov	Lõppmass, %	Standardhälve, %	Keskmine, %
1_KP	7	0.49	7
3_KP	6		
1_10_90_PK_KP	14	1.01	14
2_10_90_PK_KP	15		
3_10_90_PK_KP	12		
1_20_80_PK_KP	20	0.30	20
2_20_80_PK_KP	20		
1_30_70_PK_KP	25	0.41	26
2_30_70_PK_KP	26		
3_30_70_PK_KP	26		

5.3.4 Proovide võrdlus ja kokkuvõte

Peamised erinevused koore ja puiduproovides tulenevad nende komponentide erinevustest. Kooreproovide massikao kõver on laugem - sarnanes rohkem ligniini

kõverale. Puiduproovide massikadu on järsem, mis on sarnane tselluloosi omale. Kasepuidu jääkmass oli männipuiduga võrreldes väiksem, mis võiks tuleneda kasepuidu väiksemast ligniini sisaldusest. Samuti algas kooreproovide lagunemine varem, mis võib viidata tselluloosi paremale stabiilsusele kui ligniinil. See on kooskõlas kirjanduslike tulemustega. [9], [21]

Kõikide mõõdetud proovide jääkmass suurenes põlevkivi lisandi hulga suurendamise korral. Allolevas tabelis on näidatud põlevkivi lisandiga proovide võrdlus põlevkivita proovi massikao erinevusest (Tabel 5.6). Jääkmassi suurenemine on ootuspärane ja tuleneb proovi mineraalosa suurenemisest ning ka sellest, et põlevkivi lisamisel seotakse keskkonnast süsinikdioksiidi. [26], [28]

Tabel 5.6 Põlevkivi lisandiga proovide massikao erinevus võrreldes põlevkivita prooviga, %

Põlevkivi lisandi osakaal	Männikoor	Männipuit	Arukase koor	Arukase puit
10%	81	55	78	109
20%	143	223	145	204
30%	196	120	211	295

Üleüldiselt käitus männipuidu proov teistest puitudest erinevalt, olles märkimisväärselt suurema jääkmassiga. Lisaks kiirahju kasutamisele viidi mõned võrdluskatsed läbi veeauruahjuga kuumutuskiirusega 30 °C/min. Selle mõõtmise tulemusel täheldus sarnane trend. Täiendavaks trendi kinnitamiseks on oluline katset algtingimustel korrata.

5.4 Massispektromeetria

Proovide puhul mõõdeti spektrit m/z 2 kuni m/z 105, kuid töös hinnati kuue erineva massi-laengu suhtega ühendite spektrit, mis on toodud tabelis 5.7. Laiem mõõtespekter võimaldab teostatud katseid vajadusel täiendavalt uurida.

Tabel 5.7 Massi-laengu suhetele vastavad eralduvad ühendid

Massi-laengu suhe	Eralduvad ühendid
2	H ₂
33	CH ₃ OH ₂ ⁺ , SH ⁺ , CH ₂ F
34	H ₂ S, OH+OH, nitroühendid
39	C ₃ H ₃ ⁺ , aromaatsed ühendid
44	CO ₂ , C ₂ H ₆ N ⁺ , C ₂ H ₄ O ⁺ , C ₃ H ₈ ⁺ , CH ₄ Si
64	SO ₂

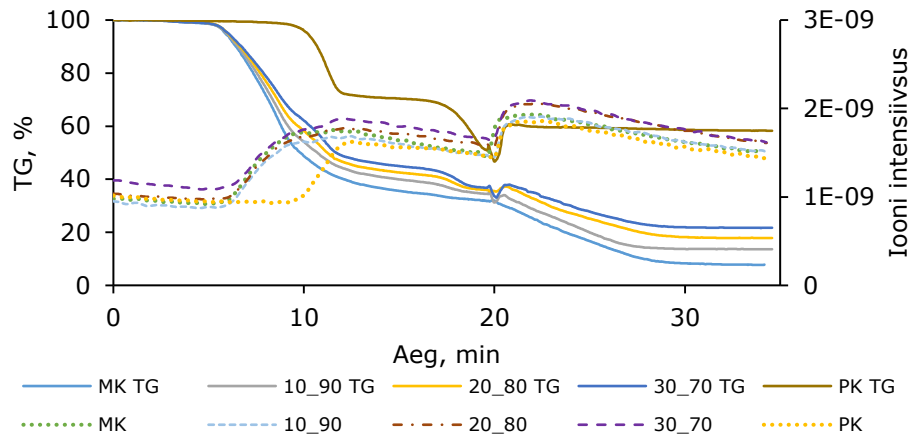
MS analüüs on kvalitatiivne, seetõttu on tulemustest võimalik tuvastada ainult eraldumise trend. Kvantitatiivsete tulemuste saamiseks on võimalik kasutada gaaskromatograafiat.

M/z 44 ehk CO₂ eraldumist kujutatakse ainult kuni gaasivahetuseni, mil on võimalik analüüsida proovist eralduvat CO₂-e. Kirjanduse alusel eraldub katalüütilise mõju tõttu rohkem CO-d, kuid seda ei ole võimalik lõputöö mõõtmistel eristada, sest mõõtmise toimus lämmastiku keskkonnas ning CO ja lämmastiku massi ja laengu suhe kattuvad. [23] CO eraldumise uurimiseks peaks katseid sooritama lämmastikust erineva inertse gaasi keskkonnas.

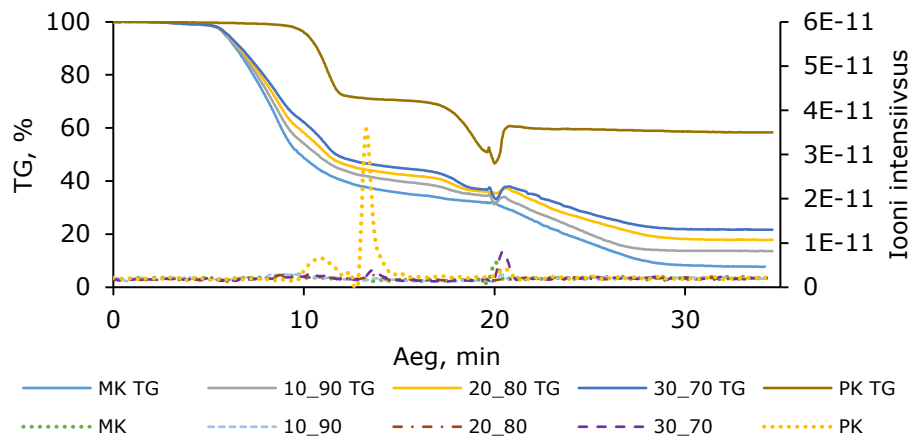
5.4.1 Harilik mänd - koor

Hariliku männi kooreproovide massispektromeetria tulemused on esitatud joonistel 5.7-5.12.

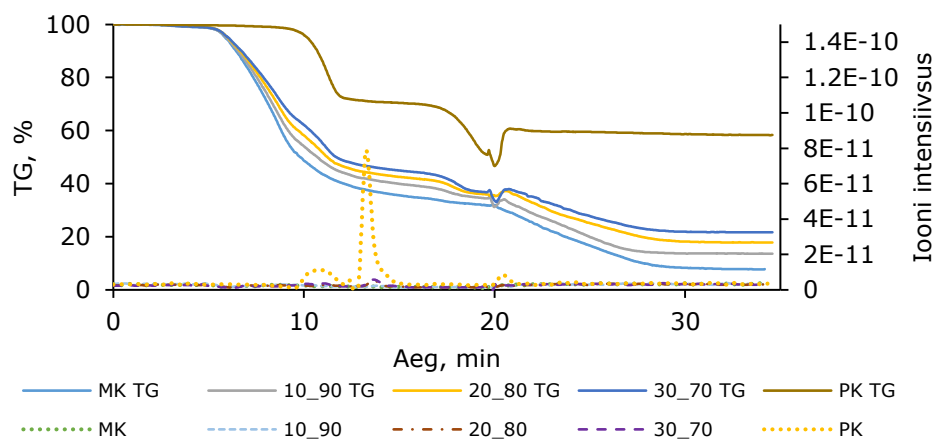
Vesiniku (m/z 2) eraldumine toimub kahes etapis. Esimene etapp algab koore massikao algusega sarnasel ajal, temperatuuril ligikaudu 250 °C ja teine etapp peale gaasivahetust. Suurema põlevkivi sisaldusega proovide vesiniku eraldumise intensiivsus on suurem. M/z 33, millele vastavad SH⁺ ja CH₃OH₂⁺ ioonid, graafikult on näha eraldumist kogu mõõteperioodi vältel. Iooni intensiivsus tõusis puidu lagunemise ajal. Suurema põlevkivi osakaaluga proovidel on märgata piiki temperatuuril 540 °C. Lisaks on näha mõningast tõusu iooni intensiivsuses peale gaasivahetust. M/z 34 (H₂S ja OH+OH) puhul tõuseb iooniintensiivsus peale gaasivahetust. Suurema põlevkivi lisandiga proovidel esineb piik temperatuuril 575 °C, mis tuleneb põlevkivi lisandist. M/z 39 ehk C₃H₃ eraldumise piik esineb 380-500 °C, mis on võrdväärne puidu massikao peamise piirkonnaga. Mõningast intensiivsuse kasvu on märgata ka peale gaasivahetust, kuid see on kordades väiksem varasemate piikide väärtustest. M/z 44 ühendite, millele vastab ka CO₂, eraldumine suureneb puidu massikao algusega ning kõik proovid järgivad sarnast trendi. M/z 64 puhul on märgata, et peale gaasivahetust jääb ainult kooreproovi intensiivsus konstantseks, samas põlevkivi lisandiga proovides suureneb eraldumine, mis on ka eeldatav, kuna m/z 64 on SO₂ indikaator ning väevli sisaldus põlevkivis on kordades suurem võrreldes puiduproovidega.



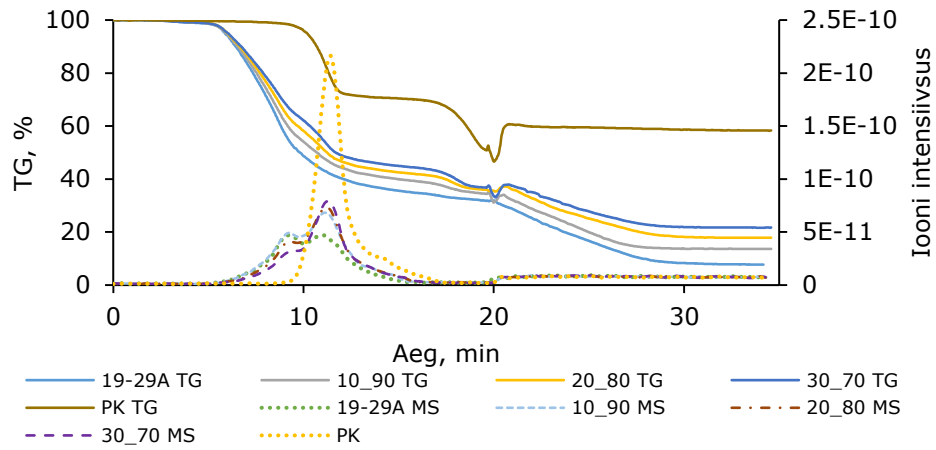
Joonis 5.7 Harilik mänd - koor m/z 2



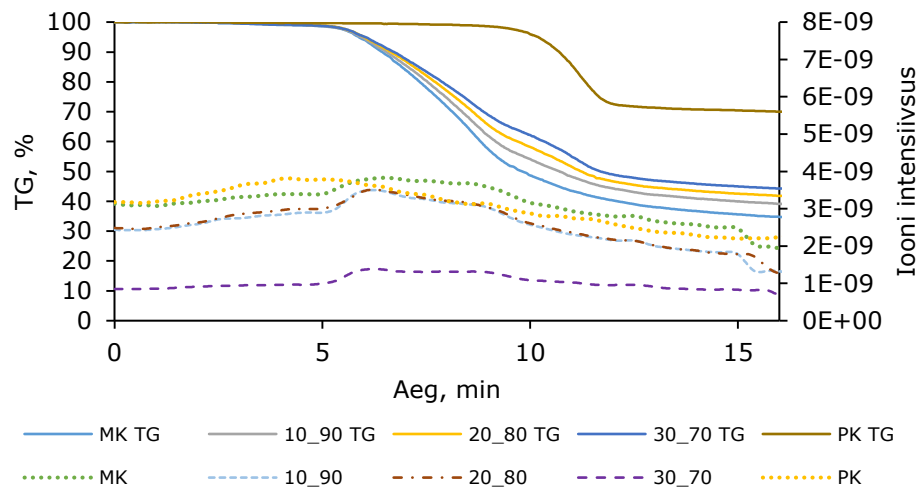
Joonis 5.8 Harilik mänd - koor m/z 33



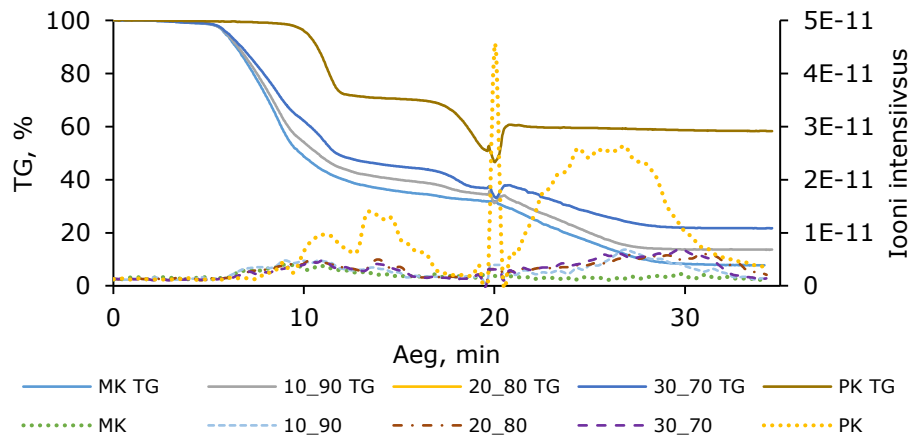
Joonis 5.9 Harilik mänd - koor m/z 34



Joonis 5.10 Harilik mänd - koor m/z 39



Joonis 5.11 Harilik mänd - koor m/z 44

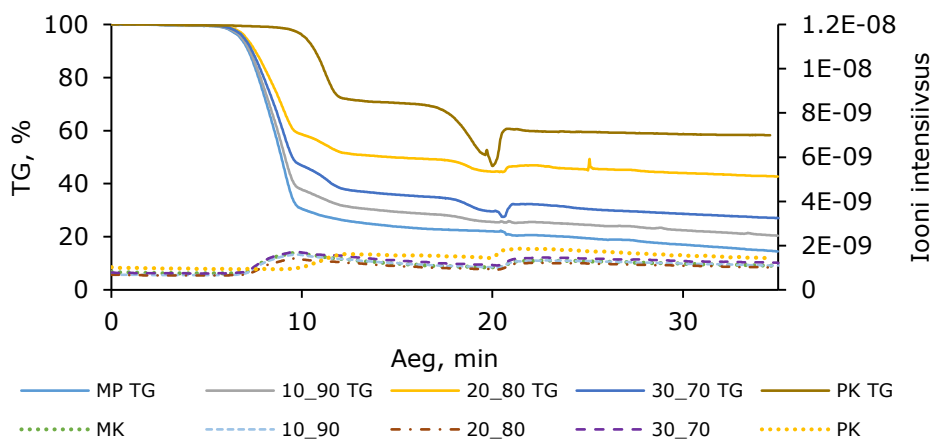


Joonis 5.12 Harilik mänd - koor m/z 64

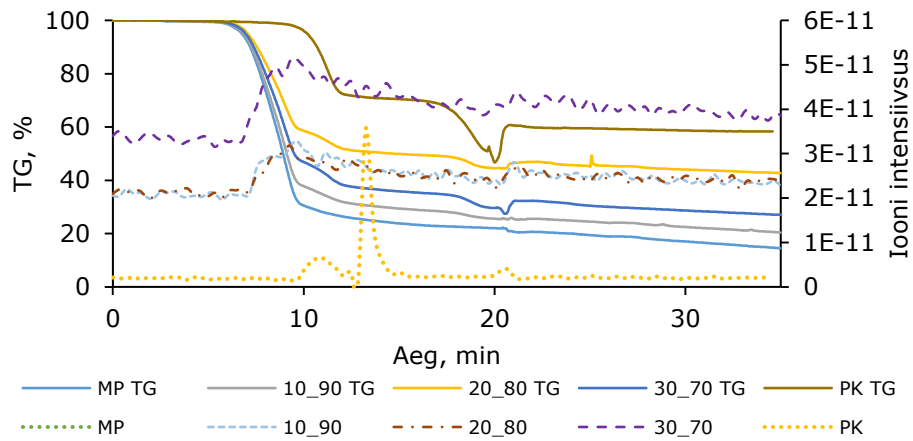
5.4.2 Harilik mänd - puit

Hariliku männi puiduproovide massispektromeetria tulemused on esitatud joonistel 5.13-5.18.

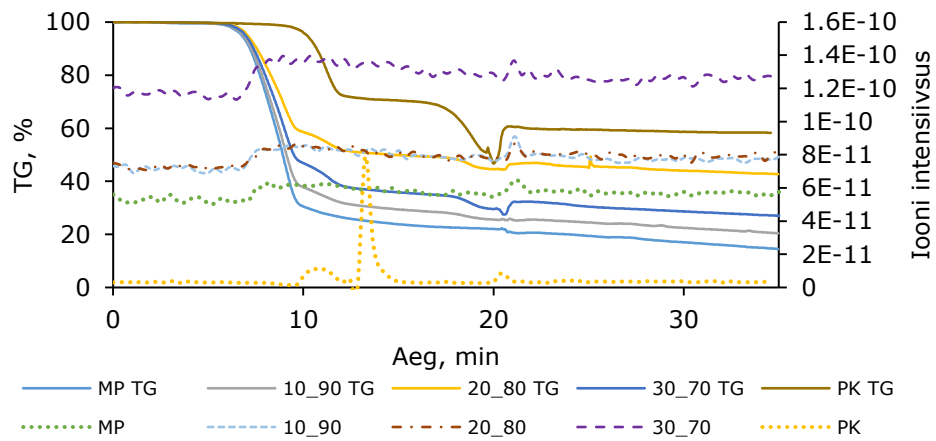
Vesiniku eraldumine toimub kahe etapina. Märgatav intensiivsuse kasv toimub temperatuuril ligikaudu 280 °C ning peale gaasivahetust. Kõige suurem intensiivsus on suurima põlevkivilisandiga proovil. M/z 33 ehk SH⁺ ja CH₃OH₂, eraldumine on suurim temperatuuril 300 °C ja peale seda toimub järkjärguline intensiivsuse vähenemine. Puidu proovidel on sarnane trend ning suurimat intensiivsust näitab suurima põlevkivilisandiga proov. Kõikide puidu proovide puhul on täheldatav sarnane trend m/z 34 ionide (SH₂⁺, OH+OH) eraldumisel ning suurim intensiivsus on suurima põlevkivi osakaaluga proovil. M/z 39 ehk C₃H₃ eraldumine on intensiivseim vahemikus 300-570 °C. Peale gaasivahetust esineb mõningane tõus intensiivsuses. Ainult puiduproovil esineb ühe tipuga piik, põlevkivi lisandiga proovide puhul esineb piigil kaks tippu. M/z 44 ühendite puhul, milleks on ka CO₂, on kõigil proovidel sarnane trend. Puiduroovis jääb m/z 64 (SO₂ indikaator)iooni intensiivsus stabiilseks peale gaasivahetust. Põlevkiviga proovidel toimub eraldumine, mis on eeldatav arvestades põlevkivist tulenevat suuremat väävlisisaldust.



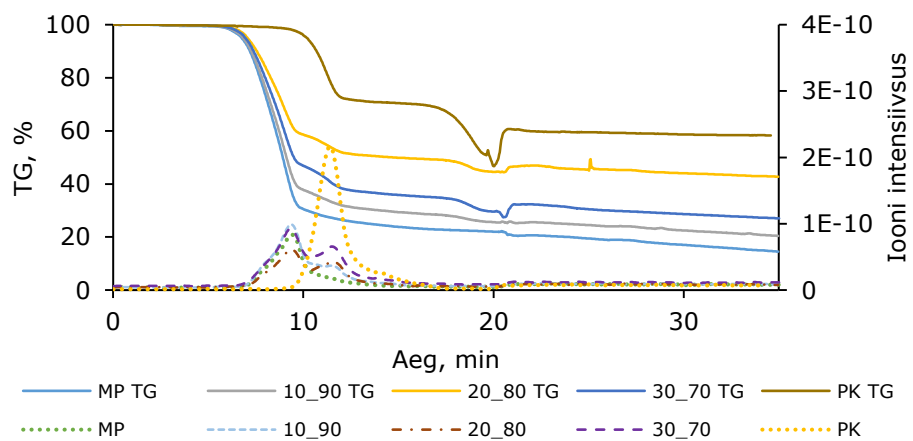
Joonis 5.13 Harilik mänd - puit m/z 2



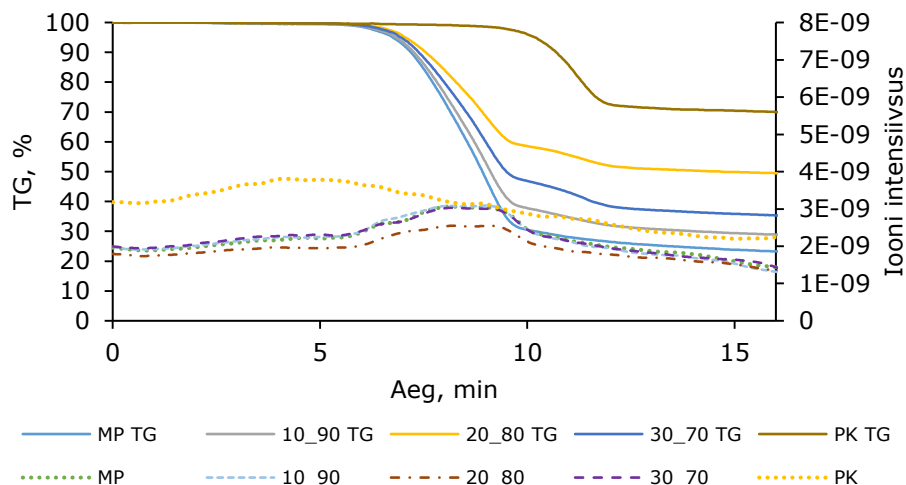
Joonis 5.14 Harilik mänd - puit m/z 33



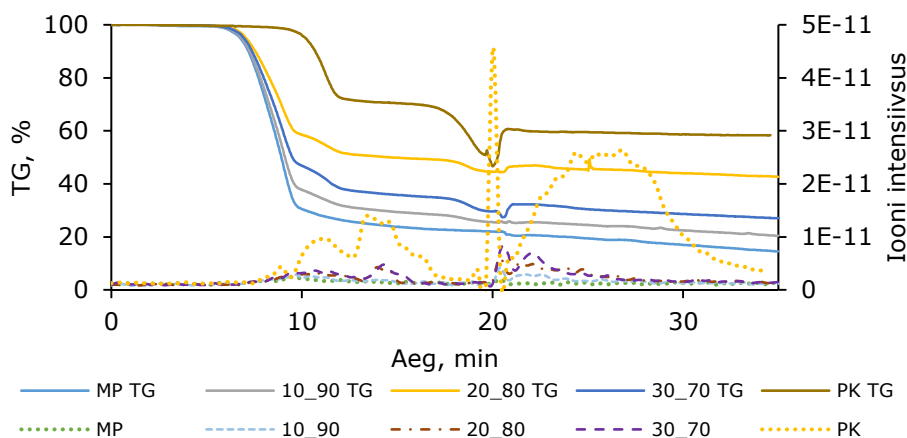
Joonis 5.15 Harilik mänd - puit m/z 34



Joonis 5.16 Harilik mänd - puit m/z 39



Joonis 5.17 Harilik mänd - puit m/z 44



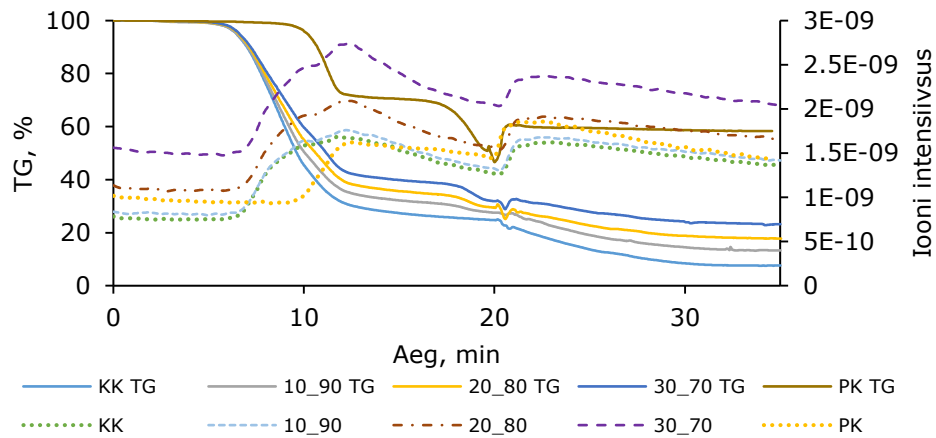
Joonis 5.18 Harilik mänd - puit m/z 64

5.4.3 Arukask - koor

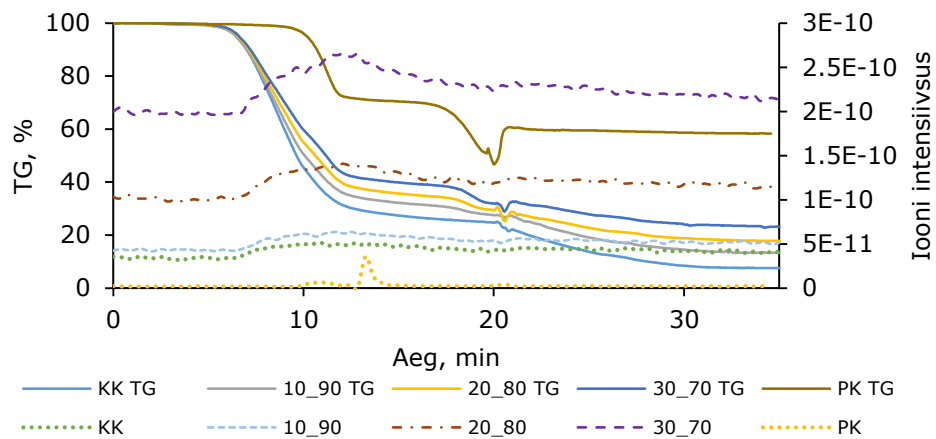
Arukase kooreproovide massispektromeetria tulemused on kujutatud järgnevatel joonistel 5.19- 5.24.

Arukase koore vesiniku eraldumine toimub kahes etapis. Kõige suurem on intensiivsus suurima põlevkivi osakaaluga proovis. Sarnane trend esines männikoorel. M/z 33, millele vastavad CH_3OH_2^+ , SH^+ , CH_2F^+ ioonid, eraldumise trend on koore proovidel sarnane. Suurim iooni intensiivsus esineb suurima põlevkivi osakaaluga proovi puhul. Võrreldes männikoorega on arukase proovide intensiivsus suurem. M/z 34 (H_2S , $\text{OH}+\text{OH}$) eraldumise trend on sarnane kõigi proovide puhul. Suurim iooni intensiivsus esineb suurima põlevkivi osakaaluga proovil. Võrreldes männikoorega on arukase proovide intensiivsus suurem.

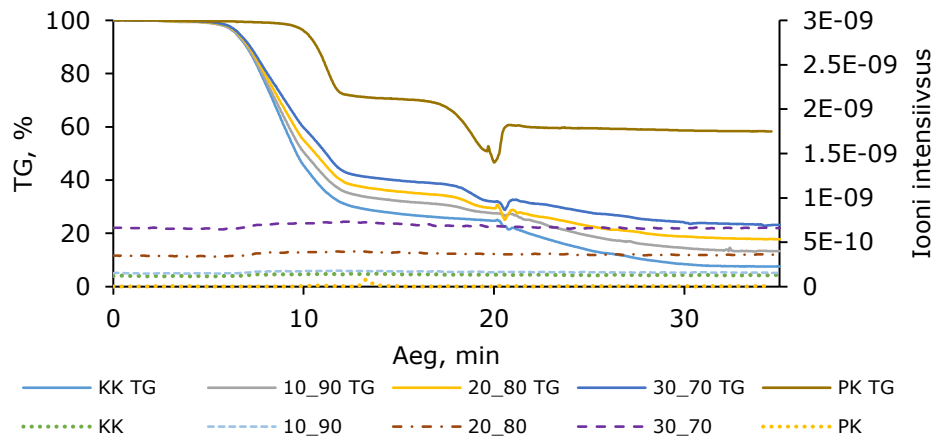
M/z 39 ehk C_3H_3 eraldumine on intensiivsem vahemikus 300-600 °C. Peale gaasivahetust esineb mõningane tõus intensiivsuses. Võrreldes männikoorega on arukase proovide intensiivsus suurem. M/z 44 ühendite, sh CO_2 , eraldumise trend on proovidel küllaltki sarnane. Põlevkivi lisandiga proovidel on märgata m/z 64 (SO_2 indikaator) suuremat intensiivsust peale gaasivahetust, mis tuleneb põlevkivi suuremast väävlisisaldusest.



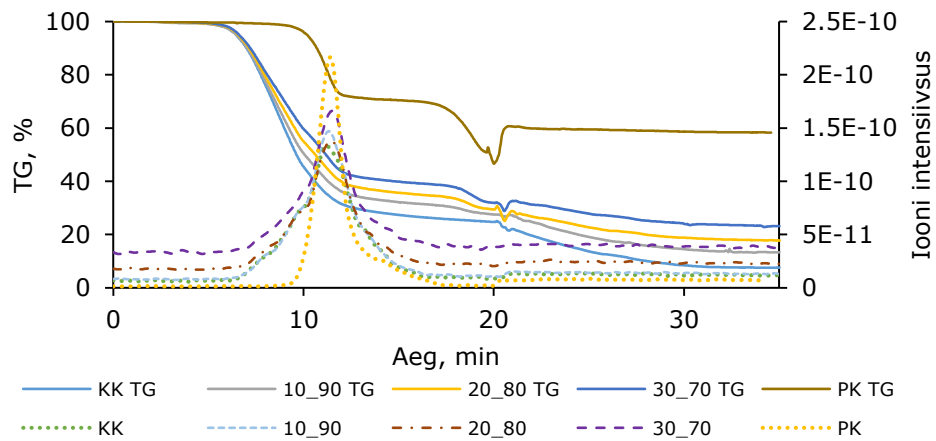
Joonis 5.19 Arukask - koor m/z 2



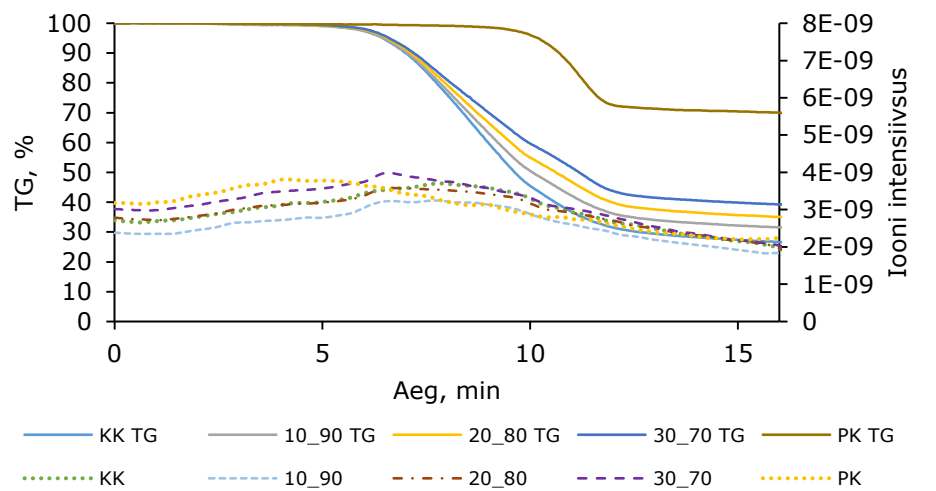
Joonis 5.20 Arukask - koor m/z 33



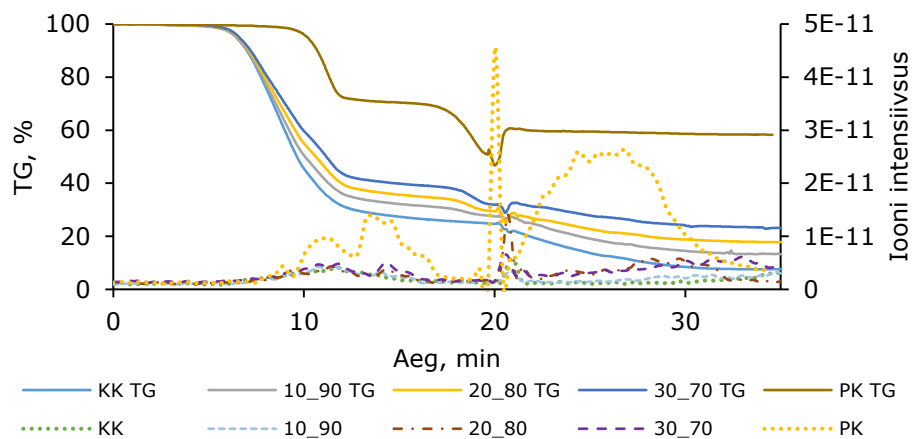
Joonis 5.21 Arukask - koor m/z 34



Joonis 5.22 Arukask - koor m/z 39



Joonis 5.23 Arukask - koor m/z 44



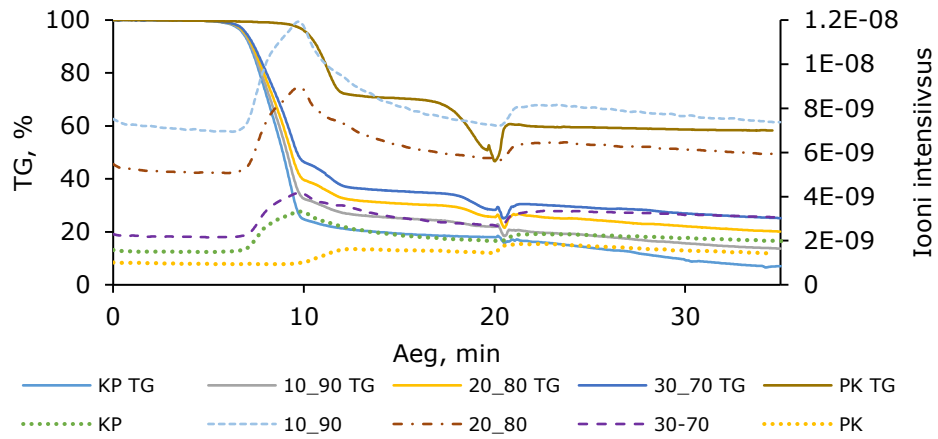
v

Joonis 5.24 Arukask - koor m/z 64

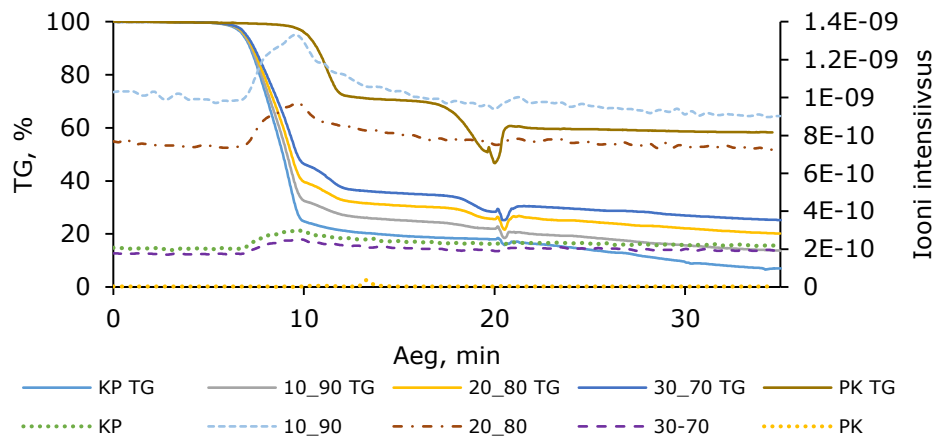
5.4.4 Arukask - puit

Arukase puiduproovide massispektromeetria tulemused on kujutatud järgnevatel joonistel 5.25-5.30.

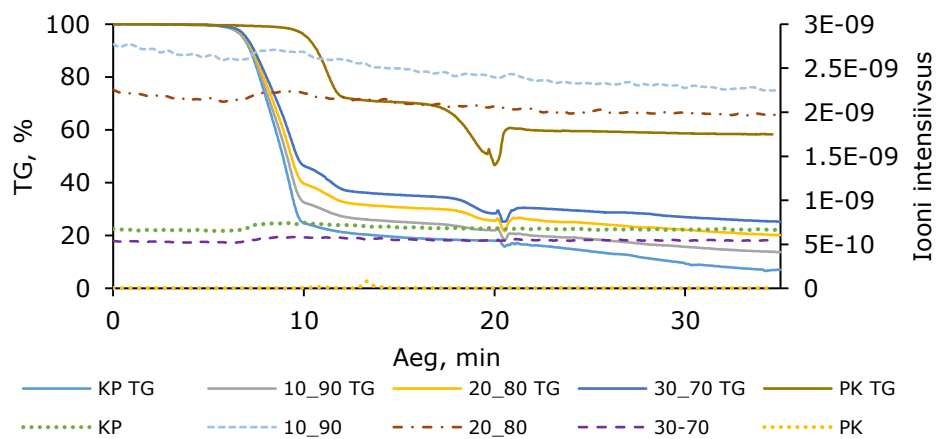
Põlevkivi lisandit sisaldavate proovide vesiniku eraldumise intensiivsus on suurem võrreldes puiduprooviga. Võrreldes männipuiduga on arukase vesiniku iooni intensiivsus kõrgem. M/z 33 (SH^+ ja CH_3OH_2^+) eraldumise trend on proovidel sarnane ning suurim iooni intensiivsus esineb suurima põlevkivi osakaaluga proovil. Eraldumise trend on sarnane männipuidule, kuid intensiivsus on arukase proovidel suurem. M/z 34 (H_2S) korral on eraldumise trend sarnane. Suurim iooni intensiivsus esineb põlevkivi lisandiga proovi puhul. Võrdluses männipuidu prooviga on iooni intensiivsus arukase puhul kõrgem. M/z 39 (C_3H_3) eraldumise trend on sarnane. Eraldumine on intensiivseim vahemikus 300-540 °C. Eraldumise trend on sarnane männipuidule, kuid iooni intensiivsus on kõrgem. Sarnaselt männipuidule on m/z 44 (CO_2) eraldumise trend sarnane kõikidel katsetel. Põlevkivi lisandiga proovidel on märgata m/z 64 (SO_2 indikaator) korral suuremat intensiivsust, mis tuleneb põlevkivi suuremast väävlisisaldusest



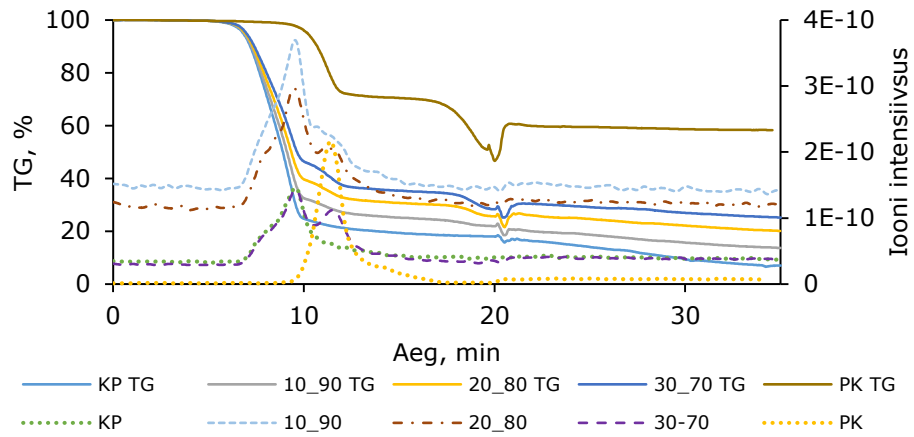
Joonis 5.25 Arukask - puit m/z 2



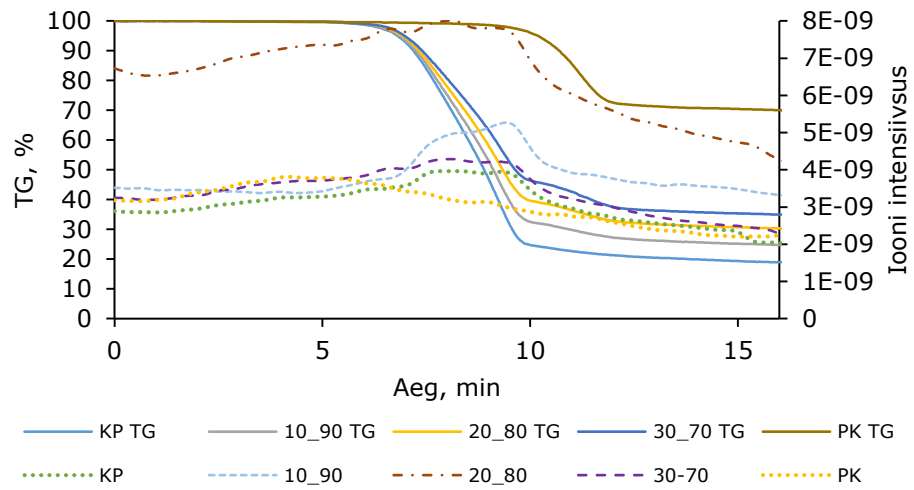
Joonis 5.26 Arukask - puit m/z 33



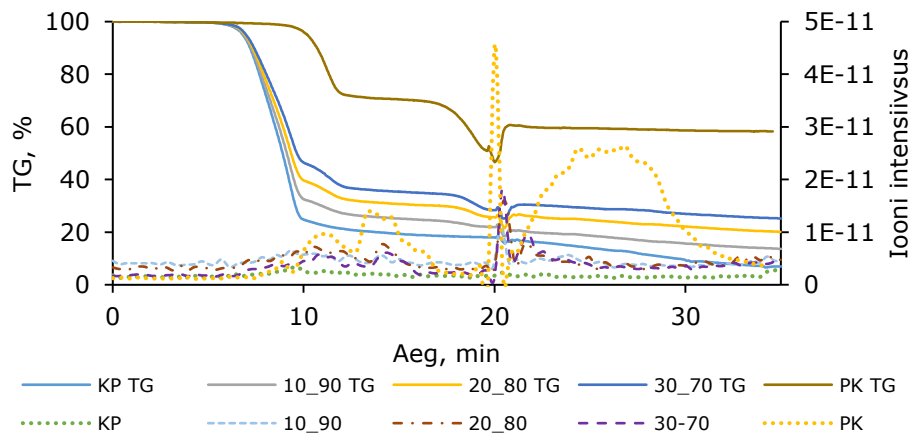
Joonis 5.27 Arukask - puit m/z 34



Joonis 5.28 Arukask - puit m/z 39



Joonis 5.29 Arukask - puit m/z 44



Joonis 5.30 Arukask - puit m/z 64

5.4.5 Võrdlus ja MS analüüsi kokkuvõte

Analüüsi tulemuste põhjal on märgata ühendite eraldumisel sarnaseid trende, mis on ka ootuspärane. Põlevkivi sisaldusega proovidel esines suurem SO₂ intensiivsus (m/z 64), kuna põlevkivi väävlisisaldus on biomassi omast suurem (Tabel 8 - 9).

Biomassi katalüsaatorite eesmärk on vähendada puidu tõrva teket ning suurendada selle arvelt CO ja vesiniku teket. [23] Seetõttu on katsetes esinev vesiniku suurem eraldumine indikaator põlevkivi katalüütilisest mõjust biomassile.

Katsete tulemuste analüüsil on märgata trend SH⁺, CH₃OH₂⁺, H₂S, C₃H₃ (m/z 33, 34 ja 39) ühendite suuremast intensiivsusest põlevkivi lisandiga proovide korral. Eralduvad gaasilised ühendid on samuti indikaatoriks katalüütilise mõju suurenemisest, kuna suureneb gaasiliste komponentide hulk. Arukase korral oli nendele massi-laengu suhetele vastavate ühendite iooni intensiivsus männipuidust kõrgem, mis võib tuleneda arukase suuremast hemitselluloosi sisaldusest. [21]

KOKKUVÕTE

Nii biomass kui ka põlevkivi on Eestile olulised ressursid, mille potentsiaali uurimine ja rakendamine on majandusliku arengu ning sõltumatuse seisukohast jätkuvalt aktuaalsed. Varasemalt on uuritud põlevkivituha ja kivisöe mõju biomassi gaasistamisele, kuid põlevkivi katalüütilist mõju biomassi gaasistamisele uuritakse esmakordselt.

Lõputöö eesmärk oli uurida põlevkivi potentsiaalset katalüütilist mõju biomassi gaasistamisele. Lõputöö teoreetilises osas anti ülevaade eksperimentaalses kasutatavatest analüüsimeetoditest, biomassi ja põlevkivi termilisest töötlemisest, keskendudes pürolüüsile ja gaasistamisele ning biomassi gaasistamisel kasutatavatest katalüsaatoritest.

Lõputöö läbiviimiseks teostati Tallinna Tehnikaülikooli energiatehnoloogia instituudi laboris mõõtmised männipuidule ja -koorele ning arukase puidule ja koorele kasutades termogravimeetrilist analüüsi ja massispektromeetriat. Esmalt teostati mõõtmised männi, kase ja põlevkivi proovidele ning seejärel põlevkivilisandiga proovidele. Lõputöö eksperimentaalses keskenduti saadud mõõtmistulemuste analüüsile ja kirjeldamisele.

Termogravimeetrilisel analüüsil vähenes antud tingimustel nii kase kui ka männiproovide summaarne massikadu põlevkivi lisamisega, see on seletatav proovide mineraalosa suurenemise ning ka sellega, et põlevkivi lisamisel seotakse keskkonnast süsinikdioksiidi. Peamised koore- ja puiduproovide mõõtetulemuste erinevused tulenesid nende koostise erinevustest. Kooreproovide massikao kõver oli laugem, sarnanedes ligniini kõverale. Seevastu puiduproovide massikadu oli järsem, sarnanedes tselluloosi omale.

Männipuidu jääkmass oli suurem võrreldes männikoorega. Samas oli kooreproovi tuhasus suurem, millest võiks vastupidiselt mõõtetulemustele eeldada suuremat jääkmassi. Lisaks kiirahju kasutamisele viidi mõned võrdluskatsed läbi veeauruahjuga kuumutuskiirusega 30 °C/min. Selle mõõtmise tulemusel täheldus sarnane trend. Trendi täiendavaks kinnitamiseks on oluline edaspidi korrata katsed algtingimustel.

Põlevkivi potentsiaalse katalüütilise mõju üks olulisimaid indikaatoreid on vesiniku eraldumise suurenemine. Mõõtmistulemuste graafikutel on märgata trend, et nii kase kui ka männiproovide korral on vesiniku eraldumine intensiivsem põlevkivi lisandiga proovidel. Samuti suurenes massi-laengu suhtega 33 (CH_3OH_2^+ , SH^+ , CH_2F), 34 (H_2S , $\text{OH}+\text{OH}$) ja 39 (C_3H_3^+) ühendite eraldumine, mis näitab gaasiliste komponentide

suuremat eraldumist. Nende ühendite eraldumise intensiivsus oli kaseproovidel kõrgem, see tuleneb kase suuremast hemitselluloosi sisaldusest võrreldes männiga.

Lõputöös kasutati ainete eraldumise hindamiseks massispektromeetriat, mille abil oli võimalik hinnata eralduvate ainete trendi, kuid mitte kogust. Edasisel uurimisel on oluline kasutada eralduvate ainete koguste hindamiseks kvalitatiivset analüüsi, näiteks gaaskromatograafiat. Gaaskromatograafia kasutamine võimaldab määrata katalüütilise efekti suuruse, mis annab olulist infot põlevkivi võrdlemiseks teiste biomassi katalüsaatoritega. Katalüütilise efekti esinemisel peaks suurenema ka süsinikmonooksiidi eraldumine, mille uurimine lõputöös kasutatavate parameetrite puhul ei olnud võimalik, kuna katses kasutati lämmastiku keskkonda. Süsinikmonooksiidi eraldumise uurimiseks on võimalik sooritada täiendavaid katseid teistsuguses inertse gaasi keskkonnas.

CONCLUSION

Both biomass and oil shale are important resources for Estonia, the potential of which remains relevant for economic development and independence. The impact of oil shale ash and coal on biomass gasification has been studied in the past, but the catalytic effect of oil shale on biomass gasification is being researched for the first time.

The aim of the thesis was to examine the potential catalytic effect of oil shale on biomass gasification. The theoretical part of the thesis gave an overview of the analytical methods used in the experimental part, thermochemical conversion of biomass and oil shale, focusing on pyrolysis and gasification and catalysts used in the gasification of biomass.

In the experimental part pine and birch wood and bark samples were analyzed using thermogravimetric analysis and mass spectrometry in the laboratory of the Department of Energy Technology in Tallinn University of Technology. First, measurements were made on samples of pine, birch and oil shale followed by biomass samples with oil shale. The experimental part of the thesis focused on analyzing and describing the measurement results.

During the thermogravimetric analysis the mass loss of both birch and pine samples decreased as a result of adding oil shale. This can be due to the increase in the mineral content of samples and that CaO in oil shale may react with carbon dioxide. The main differences in mass loss curves were caused by the differences in sample composition. The mass loss of bark samples was flatter – similar to the lignin mass loss curve. On the other hand, wood samples exhibited steeper mass loss – similar to pure cellulose.

The residual mass of pine wood was higher than that of pine bark. The ash content of the bark sample was higher, which, on the contrary to the measurement outcomes, should result in higher residual mass. An additional test with lower heating rate was performed. The tests indicated similar results. To confirm the trend, it is important to repeat the experiments under the original conditions.

One of the most important indicators of the potential catalytic effect is the increase in hydrogen release intensity. The measurements indicate that in both birch and pine samples hydrogen release intensifies with adding oil shale. Furthermore, compounds with mass-to charge ratio of 33 (CH_3OH_2^+ , SH^+ , CH_2F), 34 (H_2S , $\text{OH}+\text{OH}$) and 39 (C_3H_3^+) exhibited increased ion intensity, which indicates increase of gaseous compounds. Birch samples had higher ion intensity due to higher hemicellulose content compared to pine.

With mass spectrometry it is possible to assess the trend of release but not the quantity of substances. To assess the size of the catalytic effect and compare oil shale to other biomass catalysts, quantitative analysis like gas chromatography could be used. Biomass catalysts should increase the release of carbon monoxide. It was not possible to assess the potential increase in carbon monoxide at the parameters used in the thesis, as nitrogen atmosphere was used. To further investigate carbon monoxide release it is possible to perform the analysis in different inert gas environment.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] I. Samples ja R. Conversion, „10 - Thermogravimetric Analysis“, lk 162–186, 2018.
- [2] G. S. Patience, „Gas and Liquid Concentration“, *Exp. Methods Instrum. Chem. Eng.*, lk 265–306, 2013, doi: 10.1016/b978-0-444-53804-8.00008-3.
- [3] P. Basu, „Chapter 3 Biomass characteristics“, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*, 2018, lk 49–91.
- [4] O. Oladokun, B. B. Nyakuma, ja A. Ahmad, „Fundamental Theories and Kinetic Models for the Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass Wastes“, lk 123–151, 2019, doi: 10.4018/978-1-7998-0369-0.ch007.
- [5] „Elektrijaamade toodang ja energia tootmiseks tarbitud kütus“. [Online]. Available at: <http://andmebaas.stat.ee/Index.aspx?lang=et&DataSetCode=KE033>. [Vaadatud: 11-nov-2020].
- [6] P. Pant, K.K Mohanty, „Biomass, Conversion Routes and Products - An Overview“, *Transformation of Biomass Theory to Practice*, 2014.
- [7] V. Vares, P. Muiste, S. Soosaar, ja T. V. Vares, *Biokütuse kasutaja käsiraamat*. 2005.
- [8] S. Wang ja Z. Luo, *1. Biomass components and characteristics*. 2016.
- [9] C. Quan, N. Gao, ja Q. Song, „Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization“, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, kd 121, lk 84–92, 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.07.005.
- [10] „Tselluloos“. [Online]. Available at: [http://entsyklopeedia.ee/meedia/tselluloos_\(keemia\)1/tselluloos_ee91](http://entsyklopeedia.ee/meedia/tselluloos_(keemia)1/tselluloos_ee91). [Vaadatud: 11-nov-2020].
- [11] RMK, „Rmk aastaraamat 2018“, 2019.
- [12] „Raskmetallide ja halogeenitud orgaaniliste ühendite leidumine Eesti päritolu puidus Aruanne“, 2020.
- [13] C. J. Biermann, „Wood and Fiber Fundamentals“, *Handb. Pulping Papermak.*, lk 13–54, 1996, doi: 10.1016/b978-012097362-0/50006-6.
- [14] „Pinus sylvestris“. [Online]. Available at: <http://www.euforgen.org/species/pinus-sylvestris/>. [Vaadatud: 03-nov-2020].
- [15] „Betula pendula“. [Online]. Available at: <http://www.euforgen.org/species/betula-pendula/>. [Vaadatud: 03-nov-2020].
- [16] P. Križan, „1. Introduction“, *Densification Process of Wood Waste*, 2015, lk 1–11.
- [17] *Oil shale -petroleum Alternative*. China Petrochemical Press, 2010.

- [18] E. Jürs, *EESTI PÕLEVKIVI TÖÖTLEMINE*. 2015.
- [19] TalTech ja Tartu Ülikool, „Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuring“, 2019.
- [20] Prabir Basu, „Chapter 1“, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 2018, lk 1–27.
- [21] P. Basu, „Chapter 5“, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction - Practical Design and Theory (3rd Edition)*, 2018, lk 155–187.
- [22] J. Rezaian ja N. . Cheremisinoff, *Gasification Technologies - A Primer for Engineers and Scientists*. 2005.
- [23] P. Basu, „Chapter 7 Gasification Theory“, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 2018, lk 211–262.
- [24] Y. Richardson, M. Drobek, A. Julbe, J. Blin, ja F. Pinta, *Biomass Gasification to Produce Syngas*. 2015.
- [25] S. Yusup *et al.*, *Emerging technologies for biofuels production*. 2019.
- [26] S. Link *et al.*, „Catalytic effect of oil shale ash on CO₂ gasification of leached wheat straw and reed chars“, *Energy*, kd 152, lk 906–913, 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.04.013.
- [27] M. Perander *et al.*, „Catalytic effect of Ca and K on CO₂ gasification of spruce wood char“, *Fuel*, kd 150, lk 464–472, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.062.
- [28] TalTech energiatehnoloogia instituut, „Labori katsetulemused“. 2019.

LISA 1 Proovide andmed

Tabel 8 Puiduproovide koostis [28]

Meetod:	Seadmed	Analüüs	Harilik mänd - koor	Harilik mänd - puit	Arukask - koor	Arukask - Puit
EVS-EN ISO 18134	Memmert ja Nabertherm RT120	Analüütiline Niiskus, %	4,78	8,47	3,67	7,73
EVS-EN ISO 18122	Nabertherm L9	Tuha sisaldus kuivaines, %	3,05	0,33	1,37	0,29
ISO 18123	Nabertherm	Lendosad, %	71,1	85,20	80,1	86,90
Arvutuslik		Seotud süsinik, %	21,04	14,47	18,53	12,81
Puidu/koore sisaldus, %			10,66	89,34	12,69	87,31
EVS-EN ISO 16948	Elemental analyser Vario Macro	C, %	52,79	50,12	56,34	49,31
		H, %	6,08	6,59	7,00	6,62
		N, %	1,19	0,19	0,44	0,08
EVS-EN ISO 16994	Dionex ICS-1000 Ion Chromatography	S, %	0,05	0,01	0,02	0,0067
Arvutuslik		O, %	36,89	42,77	34,83	43,70
EVS-EN ISO 16994	Dionex ICS-1000 Ion Chromatography	Cl, %	0,008	0,006	0,018	0,0074
EVS-EN ISO 18125	Calorimetric systems IKA 2000C ja IKA 5000C	Kuivaine ülemine kütteväärtus, MJ/kg	21,40	20,04	24,18	19,94
		Kuivaine alumine kütteväärtus, MJ/kg	20,08	18,61	22,66	18,1
ISO/TS 16996	Rigaku ZSX Primus II, ppm	Al	87	16	102	14
		K	2095	530	606	473
		Na	29	16	38	12
		Ca	12947	718	4489	1036
		Si	102	28	163	21
		Mg	459	241	703	421
		Fe	186	41	184	39
	P	310	103	195	51	
ISO/TS 16996, ISO 16968	Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS, ppm	Mn	48	6	201	44
		Zn	50	6	157	14
		Cr	138,2	0,3	59,9	0,3
		Ni	91,4	0,1	31,0	0,3
		Sr	15,7	1,4	10,5	2,5

Meetod:	Seadmed	Analüüs	Harilik määnd - koor	Harilik määnd - puit	Arukask - koor	Arukask - Puit
		Ti	3,5	-	2,4	2,1
		Cu	14,4	1,0	5,2	0,2
		Pb	0,2	0,1	0,4	0,5
		Mo	16,9	0,1	3,6	0,0
		V	0,8	-	0,4	-
		Co	1,5	0,0	1,0	0,2
		Cd	0,0	-	0,2	0,1
		As	0,0	-	-	-
		Sb	0,1	0,0	0,0	0,0
		Se	0,1	-	0,1	0,0

% - massiprotsent

Tabel 9 Põlevkivi füüsikalise-keemilised parameetrid – 1 [28]

Proovi nimetus	Ojamaa põlevkivi
Analüütiline niiskus, %	0,44
Pommi kütteväärtus, J/g	9722,5
Kuumutuskadu 550, %	31,36
Tuha sisaldus 815 (kuivaines), %	51,41
Karbonaatne CO ₂ , %	21,93
C, %	27,25
H, %	2,88
N, %	0,07
S, %	1,64
Sulfaatne S, %	0,09
Püriitne S, %	1,05
Cl, %	0,10
Deformatsiooni temperatuur, °C	1394
Sfääri temperatuur, °C	1399
Poolsfääri temperatuur, °C	1412
Voolamistemperatuur, °C	1437
Kuumutuskadu 920, %	49,32

% - massiprotsent

Tabel 10 Põlevkivi füüsikalise-keemilised parameetrid – 2 [28]

Element/oksiid	Massiprotsent,
	m/m (%)
Na ₂ O	0,096
MgO	4,127
Al ₂ O ₃	3,033
SiO ₂	15,382
P ₂ O ₅	0,114
K ₂ O	1,446
CaO	22,786
TiO ₂	0,170
MnO	0,036
Fe ₂ O ₃	1,990
V	0,002
Cr	0,003
Co	0,001
Ni	0,002
Cu	0,001
Zn	0,001
As	0,001
Br	0,006
Rb	0,006
Sr	0,011
Y	0,000
Zr	0,039
Nb	0,000
Ba	0,003
Pb	0,005