



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
MEHAANIKATEADUSKOND

Soojustehnika instituut  
Soojusjõuseadmete õppetool

MSJ40LT

*Hannamary Seli*

**Põlevkiviõli tootmisel välisõhku eralduva  
süsinikdioksiidi heitkoguse arvutusmeetod**

Bakalaureusetöö

Autor taotleb  
tehnikateaduste bakalaureuse  
akadeemilist kraadi

Tallinn  
2016

## AUTORIDEKLARATSIOON

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus.

Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.

Töös kasutatud kõik teiste autorite materjalid on varustatud vastavate viidetega.

Töö valmis Andres Siirde juhendamisel

“.....” ..... 2016. a.

Töö autor

..... allkiri

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

“.....” ..... 2016. a.

Juhendaja

..... allkiri

Lubatud kaitsmisele.

..... õppekava kaitsmiskomisjoni esimees

“.....” ..... 2016. a.

..... allkiri

TTÜ soojustehnika instituut  
Soojusjõuseadmete õppetool

## BAKALAUREUSETÖÖ ÜLESANNE

2016. aasta VI semester

Üliõpilane: Hannamary Seli, 134243 MASB61

Õppekava: MASB02/09

Eriala: Soojusenergeetika

Juhendaja: prof. Andres Siirde

### BAKALAUREUSETÖÖ TEEMA:

„Põlevkiviõli tootmisel välisõhku eralduva süsinikdioksiidi heitkoguse arvutusmeetod“

„Calculation method of carbon dioxide emission intensity from shale oil production“

### Lõputöös lahendatavad ülesanded ja nende täitmise ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Täitmise tähtaeg
1	Koostada lühiülevaade Eesti kliimapoliitika suundumustest; esitada ülevaade Euroopa Liidu kasvuhoonegaaside kauplemise süsteemist.	Märts 2016
2	Lühiseletus Eesti põlevkivist ja ülevaade põlevkiviõli tootmisest.	Märts 2016
3	Analüüsida Keskkonnaministeeriumi kehtestatud määrust „Välisõhku eralduva süsinikdioksiidi heitkoguse määramismeetodid“ ja selle sobivust põlevkiviõli tootmisettevõtetele CO <sub>2</sub> emissioonide arvutamiseks ja määramiseks.	Aprill 2016
4	Esitada ja koostada arvutusmudel generaator- või poolkoksgaasi kütteväärtuse, tiheduse ja süsiniku eriheite arvutamiseks, mis vastab EVS EN ISO 6976:2005 standardile. Standardit on võimalik kasutada tänu juhendajale.	Aprill 2016
5	Koostada tahke soojuskandja meetodil töötavale seadmele põlevkiviõli-tootmise teoreetilise protsessi massibilanss ja CO <sub>2</sub> emissiooni näitearvutus.	Mai 2016

**Lahendatavad insenertehnilised ja majanduslikud probleemid:** Põlevkiviõli tootmisel eralduvate heitmete arvutusmeetodi koostamine, generaator- või poolkoksgaasi kütteväärtuse, tiheduse ja süsiniku eriheite arvutamine

**Täiendavad märkused ja nõuded:**.....

**Töö keel:** eesti keel

Kaitsmistaotlus esitada hiljemalt ..... **Töö esitamise tähtaeg**.....

**Üliõpilane:** Hannamary Seli

/allkiri/ ..... kuupäev.....

**Juhendaja:** Andres Siirde

/allkiri/ ..... kuupäev.....

# SISUKORD

AUTORIDEKLARATSIOON.....	2
BAKALAUREUSETÖÖ ÜLESANNE .....	3
SISUKORD.....	4
JOONISTE LOETELU .....	6
TABELITE LOETELU .....	7
EESSÕNA.....	8
LÜHENDID .....	9
SISSEJUHATUS .....	10
1 EESTI KLIIMAPOLIITIKA PÕHIALUSED AASTANI 2050 .....	12
2 EUROOPA LIIDU KASVUHOONEGAASIDE HEITKOGUSTEGA KAUPLEMISE SÜSTEEM .....	14
3 PÕLEVKIVIÕLITÖÖSTUS .....	16
3.1 Põlevkiviõlitööstuse toormaterjal – põlevkivi .....	16
3.2 Põlevkivivarud .....	17
3.3 Põlevkiviõli tootjad.....	20
3.4 Põlevkiviõli tootmise tehnoloogiad Eestis.....	21
4 PÕLEVKIVIÕLI TOOTMISEL VÄLISÕHKU ERALDUVA SÜSINIKDIOKSIIDI HEITKOGUSE ARVUTUSMEETOD.....	23
4.1 Generaator- või poolkoksgaasi kütteväärtuse, tiheduse ja süsiniku eriheite arvutamine.....	24
4.1.1 Generaator- või poolkoksgaasi tiheduse arvutamine .....	27
4.1.2 Generaator- või poolkoksgaasi kütteväärtuse arvutamine .....	27
4.1.3 Generaator- või poolkoksgaasi süsiniku eriheite arvutamine .....	28

5 TSK SEADMEGA PÕLEVKIVIÕLITOOTMISE TEOREETILISE PROTSESSI MASSIBILANSS JA CO <sub>2</sub> EMISSIOONI NÄITEARVUTUS .....	31
KOKKUVÕTE .....	39
SUMMARY .....	41
KASUTATUD KIRJANDUS.....	43

## JOONISTE LOETELU

Joonis 3.1 Ühe tonni põlevkivi jagunemine.....	17
Joonis 3.2 Eesti põlevkivimaardla varu jaotus seisuga 31.12.2013 .....	18
Joonis 3.3 Põlevkivimaardlad ja leiukohad .....	19
Joonis 3.4 Kaevandus- ja tööstusalad. ....	19

## TABELITE LOETELU

Tabel 3.1. Tegelikud kaevemahud aastail 2011-2014, 2015. aasta kaeveprognoos. ....	20
Tabel 3.2. Eesti põlevkivitööstuse vedelkütuse toodang vahemikul 2011-2014. ....	21
Tabel 4.1. Gaaside mooli- ja mahulised kütteväärtused .....	25
Tabel 4.2 Gaaside tihedused .....	26
Tabel 4.3. Poolkoksgaasi parameetrite arvutus, $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}^2)$ .....	29
Tabel 5.1. TSK seadmes põlevkiviõli töötlemisel saadava põlevkiviõli ja kõrvalsaaduste bilanss. ....	32
Tabel 5.2. Lähtepõlevkivi tehnilised näitajad .....	33
Tabel 5.3. Poolkoksgaasi süsiniku eriheiteteguri arvutus vastavalt poolkoksgaasi koostisele .....	35
Tabel 5.4. TSK seadmest eemaldatava tuha koguse ja sinna jääva süsiniku sisalduse arvutus. ....	36
Tabel 5.5. TSK meetodil põlevkiviõli tootmise teoreetiline protsessi massibilanss ja selle alusel CO <sub>2</sub> emissiooni näitearvutuse tulemused.....	37

## EESSÕNA

Käesolev lõputöö teema on valitud lähtuvalt autori isiklikust huvist kui ka juhendajapoolsest soovitusel. Et põlevkiviõli tootmine ning sellega kaasnevad heitmed on Eestis väga aktuaalne teema, kuid olemasolevad arvutusmeetodid heitmete määramiseks ei ole piisavad, tegeles autor süvitsi just valitud teemaga.

Autor soovib avaldada erilist tänu juhendajale, professor Andres Siirdele, kelle juhendamisel on valminud käesolev bakalaureuse lõputöö.



## LÜHENDID

CH<sub>4</sub> – metaan

CO<sub>2</sub> – süsinikdioksiid, süsihappegaas

CO<sub>2</sub> ekv – (süsinikdioksiidi ekvivalent) on 1 tonni CO<sub>2</sub> või sellega samaväärse globaalse soojenemise teguriga kogus mistahes muud Kyoto protokollis lisas A loetletud kasvuhoonegaasi

EE – Eesti Energia

EL – Euroopa Liit

EU ETS – Euroopa Liidu kasvuhoonegaasidega kauplemise süsteem

GSK – gaasiline soojuskandja

KHG – kasvuhoonegaasid

KKT – Kiviõli Keemiatööstus

MgCO<sub>3</sub> – magneesiumkarbonaat

LHÜ – lubatud heitkoguse ühik

N<sub>2</sub>O – diämmastikoksiid

TSK - tahke soojuskandja

VKG - Viru Keemia Grupp

## SISSEJUHATUS

Eesti energiaressurssidest on suurima osatähtsusega kodumaine energiaallikas – põlevkivi. Põlevkivitoodang on vastavalt Eesti Vabariigi riikliku põlevkivi arengukavaga piiratud 20 miljoni tonniga aastas [1]. Põhiosa põlevkivist tarbitakse elektrijaamades, kuid põlevkiviõlitoodangu kasv on suurendanud ka põlevkivi tarbimist õlitööstuse toorainena. [2]

Eelnevat silmas pidades tuleb tähelepanu pöörata ka asjaolule, et põlevkivitööstus on suurim kasvuhoonegaaside ja happelihmade tekitaja. Eestis emiteeritavatest KHG heitkogustest annab suurima osa (88,8 %) süsinikdioksiid ( $\text{CO}_2$ ). Teiste KHG-de roll on märgatavalt väiksem – diämmastikoksiid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) moodustab 5,3 %, metaan ( $\text{CH}_4$ ) 5,1 % ja fluoreeritud gaasid ehk F-gaasid 0,8 % koguemissioonidest. [3]

Õhuemissioonid on viimasel dekaadil üldiselt vähenenud, ent 2007. aastal hakkas KHG-de kogus taas suurenema. 2012. aastal heideti välisõhku kokku 19,2 miljonit tonni  $\text{CO}_2$  ekvivalenti kasvuhoonegaase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ). Muudest heitgaasidest olid koguselt suured, kuigi kordades väiksemad süsinikoksiidi ( $\text{CO}$ ) (162 000 tonni) ja vääveldioksiidi ( $\text{SO}_2$ ) (41 000 tonni) emissioon. [2]

Sektoritest on kõige KHG-mahukam energiamajandus (sh transport), kust pärineb 88,6 % Eesti KHG heitkogustest, sealhulgas enamik  $\text{CO}_2$  heitest. Põllumajanduse (6,6 %), tööstuslike protsesside (2,4 %), jäätmekäitluse (2,3 %) ja muude sektorite osatähtsus on palju väiksem. [4]

Kyoto protokollis raames võttis Euroopa Liit (EL) endale kohustuse vähendada aastaks 2050 KHG heitkoguseid võrreldes 1990. aasta (baasaasta) tasemega vähemalt 80 %, et piirata üleilmset kliimamuutust nii, et temperatuur ei tõuseks rohkem kui 2 °C, ning hoida ära soovimatut mõju kliimale. [5]

Euroopa Liidu tasandil on võetud selge suund üleminekule vähese  $\text{CO}_2$ -heitega majandusele. Eesmärgiks on vähendada aastaks 2050 kasvuhoonegaaside heitkoguseid

võrreldes baasaastaga 80–95 %. Eesti toetab seatud eesmärgi suunas liikumist ja olenemata sellest, et riigi praegused KHG emissioonid on oluliselt madalamad kui 1990. aastal, esitavad püstitatud eesmärgid Eestile suuri väljakutseid. [3]

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk ja ülesanne on analüüsida Eestis põlevkiviõli tootmisel emiteeritavat CO<sub>2</sub> emissioonide määramismeetodit. Eesti põlevkivitööstus on võtnud eesmärgi arendada edasi põlevkiviõli tootmist ning samuti vähendada ka põlevkivi otsepõletamist.

Tehnoloogiline protsess, mida põlevkiviõli tootmiseks kavatsetakse arendada on tahke soojuskandjaga (TSK) meetod. Põlevkiviõli tootmine on keeruline tehnoloogiline protsess, kus lisaks põlevkiviõlile tekivad kõrvalsaadustena uttegaasid, poolkoks ja heitmed, mis sisaldavad süsinikku. Antud töös koostatakse meetod põlevkiviõli tootmisel tekkivate toodete süsiniku eriheiteteguri leidmiseks. Põlevkiviõli tootmine on Euroopa Liidu mõistes Eesti unikaalsus ning EL-i direktiivides ja juhendmäärustes Eesti põlevkiviõli tooteid ei käsitleta.

# 1 EESTI KLIIMAPOLIITIKA PÕHIALUSED AASTANI 2050

Eesti on täna välja töötamas oma kliimapoliitika põhialuseid aastani 2050 (edaspidi Kliimapoliitika põhialused). Arengudokumendi eesmärgiks on kujundada ja riiklikul tasemel kokku leppida Eesti pikaajaline kliimapoliitika visioon, poliitikasuunised ja kasvuhooonegaaside vähendamise sihttasemed aastani 2050. [6]

7. augustil 2014. aastal andis Eesti Vabariigi Valitsus heakskiidu arengudokumendi "Kliimapoliitika põhialused aastani 2050" kavandi koostamiseks. Tegu on lühikese kõrgetasemelise arengudokumendiga poliitika põhialuste formaadis, mis plaanitakse kinnitada Riigikogus 2016. aasta lõpuks. [6]

Arengudokument peab sisaldama pikaajalisi poliitikasuuniseid mitmetes valdkondades: energeetikas, transpordis, tööstuses, põllumajanduses, metsanduses ja jäätmemajanduses, liikumaks Eesti pikaajalise kliimapoliitika visiooni suunas vähendada kasvuhooonegaaside heidet 2050. aastaks vähemalt 80% võrreldes baasaastaga. Lisaks määratletakse dokumendis kliimamuutuste mõjudega kohanemise (kliimamuutuste mõjudele reageerimise valmisoleku ja vastupanuvõime) pikaajaline visioon ja poliitikasuunised. [6]

Järgmisena on toodud lühiülevaade energeetikavaldkonna suunistest, millest koostatavas arengudokumendis lähtutakse:

1. Energia tarbimiskeskuste ja uute tootmisvõimsuste planeerimisel ning tarbimise ja tootmise juhtimisel lähtutakse süsteemi kui terviku tõhusast koostoimimisest.
2. Tööstuslikes protsessides rakendatakse madala CO<sub>2</sub> eriheittega tehnoloogiaid ning ressursse kasutatakse maksimaalse efektiivsusega.
3. Energiasüsteemides võrkude planeerimisel, ehitamisel, haldamisel ja rekonstrueerimisel lähtutakse süsteemi kui terviku majanduslikust ning energeetilisest efektiivsusest, et saavutada võimalikult suur energia- ja ressursitõhusus. Elektri- ja soojusvõrgud toimivad vaba turu põhimõttel, kõigil

- võrguga liitunud turuosalistel on võimalus võrgust energiat osta ja/või võrku müüa ilma diskrimineerivate piiranguteta.
4. Põlevkivi kasutamisel liigutakse üha kõrgema lisandväärtusega toodete tootmise suunas, eesmärgiga minimeerida käitlemisprotsessis tekkiv CO<sub>2</sub> heidet. Põlevkiviõli tootmisel tekkivat uttegaasi kasutatakse elektri- ja soojusenergia tootmisel, et saavutada põlevkivi kõrget energeetilise väärimdamise taset.
  5. Energeetika ja tööstuse riiklik CO<sub>2</sub> heite maksustamise poliitika põhineb üle-Euroopalisel heitkogustega kauplemise süsteemil. Täiendavaid CO<sub>2</sub> heite vähendamisele suunatud maksupoliitilisi vahendeid võib rakendada energiatööstusele ja teistele majandusharudele, mis jäävad EL-i heitkogustega kauplemise süsteemi alt välja, kui see on majanduslikult põhjendatud ja soodustab riikliku CO<sub>2</sub> heite vähenemist.
  6. Soojus- ja elektrienergia tootmisel võetakse järk-järgult kasutusele kodumaiseid taastuvenergiaallikaid, arvestades ühiskonna heaolu kasvu ning vajadust tagada energiajulgeolek ja varustuskindlus.
  7. Riik soodustab taastuvenergia tootmistehnoloogiate arendamist ning biomassi teadmispõhist, säästlikku ja jätkusuutlikku väärimdamist. [6]

## 2 EUROOPA LIIDU KASVUHOONEGAASIDE HEITKOGUSTEGA KAUPLEMISE SÜSTEEM

Kyoto protokollit ratifitseerimisega võtsid Euroopa Liidu liikmesriigid endale kohustuse vähendada kasvuhoonegaaside emissiooni hulka 8 % võrra võrreldes baasaastaga. Seda eesmärki aitab saavutada Euroopa Liidu heitkogustega kauplemise skeem (*European Union Emissions Trading Scheme* - EU ETS). [7]

Vastavalt Euroopa Parlamendi ja nõukogu direktiivile 2003/87/EÜ "Ühenduses kasvuhoonegaaside lubatud heitkogustega kauplemise süsteemi loomine ja nõukogu direktiivi 96/61/EÜ muutmine" (edaspidi: kauplemise direktiiv) algas EL liikmesriikidel alates 1. jaanuarist 2005 KHG lubatud heitkogus ühikutega kauplemine ehk EU ETS I kauplemisperiood, mida tuntakse ka eel-Kyoto kauplemisperioodina (*Commitment Period 0* - CP0). EU ETS-is osalevad käitised, mille tegevusalad ja võimsused vastavad kauplemise direktiivi lisas I<sup>1</sup> toodud nõuetele (s.t ületavad seatud piirväärtusi). [7]

Kauplemiseks pidi iga liikmesriik välja töötama esimeseks kauplemisperioodiks (2005-2007) lubatud heitkoguste riikliku jaotuskava (RJK). Vastavalt riigi vajadustele vähendada KHG-de heitkoguseid, antakse käitajatele KHG-de teatud piirkogus, mida käitajad võivad õhku paisata. Kui käitaja paiskab õhku piirkogusest vähem, siis piirkoguse ja tegeliku heitkoguse vahe võib ta maha müüa. [7]

EU ETS-i II kauplemisperiood (2008-2012) on rahvusvahelise KHG-de heitkogustega kauplemissüsteemi ehk nn Kyoto protokollit järgse kauplemise esimene periood. EU ETS-

---

<sup>1</sup> EUROOPA PARLAMENDI JA NÕUKOGU DIREKTIIV 2003/87/EÜ, 13. oktoober 2003, millega luuakse ühenduses kasvuhoonegaaside saastekvootidega kauplemise süsteem ja muudetakse nõukogu direktiivi 96/61/EÜ; [http://www.envir.ee/sites/default/files/eu\\_etsi\\_direktiiv\\_uuendatud.pdf](http://www.envir.ee/sites/default/files/eu_etsi_direktiiv_uuendatud.pdf)

i kaasatakse II kauplemisperioodil lennundussektoris kuuluvad õhusõidukite käitajad, kes ületavad täiendatud ja ühendatud kauplemise direktiivi lisa I piirväärtusi. [7]

Aastast 2013 algas EU ETS-i III kaheksa-aastane kauplemisperiood, mis oma kestuselt on võrreldes eelnevate perioodidega pikem ning on muutunud lubatud heitkoguste ühikute (LHÜ) taotlemise põhimõtteks. Sel kauplemisperioodil minnakse valdavalt üle enampakkumistele ning järk-järgult vähendatakse tasuta LHÜ-de eraldamist EU ETS-i kuuluvatele käitistele. [7]

### 3 PÕLEVKIVIÕLITÖÖSTUS

#### 3.1 Põlevkiviõlitööstuse toormaterjal – põlevkivi

Eesti põlevkivi ehk kukersiidi lähtematerjaliks on ligi 450 miljonit aastat tagasi madalas soojas ja soolases vees elutsenud merevetikad. Ladestunud vetikamatid segunesid savi- ja lubimineraalidega moodustades ajapikku orgaanilist ainet – kerogeeni – sisaldava peeneteralise settekivimi, mida tuntakse põlevkivina. [8]

Põlevkivi koosneb orgaanilisest ning anorgaanilisest ainest. Eesti põlevkivis on orgaaniline aine suhteliselt pehme ja mitteabrsiivne. Anorgaaniline osa koosneb erinevatest mineraalidest, millest tehnoloogilisest aspektist on kõige olulisemad karbonaatsed mineraalid - kaltsiit ja dolomiit. Karbonaatide lagunemisel tekib CO<sub>2</sub> (näiteks CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>) ja püriidid (väävlisisalduse tõttu). [9]

Eestis on kukersiidi kasutamisel enam kui 100-aastane ajalugu. Põlevkivi näol on tegu Eesti kõige olulisema maavaraga. Kukersiidi kvaliteet sõltub peamiselt selles sisalduva orgaanilise aine hulgast. Enim väärtust saab põlevkivist esmalt sellest õli ning seejärel kõrvalsaadustest elektrit tootes. [8]

Ühest miljonist tonnist põlevkivist saab 1,3 TWh õli ning 0,3 TWh poolkoksi ja uttegaasi soojus-elektrienergiat. Ühtlasi on võimalik põlevkivist toota erinevaid kemikaale, põlevkivituhast aga tsementi ning teisi ehitusmaterjale. [8]





Joonis 3.1 Ühe tonni põlevkivi jagunemine.

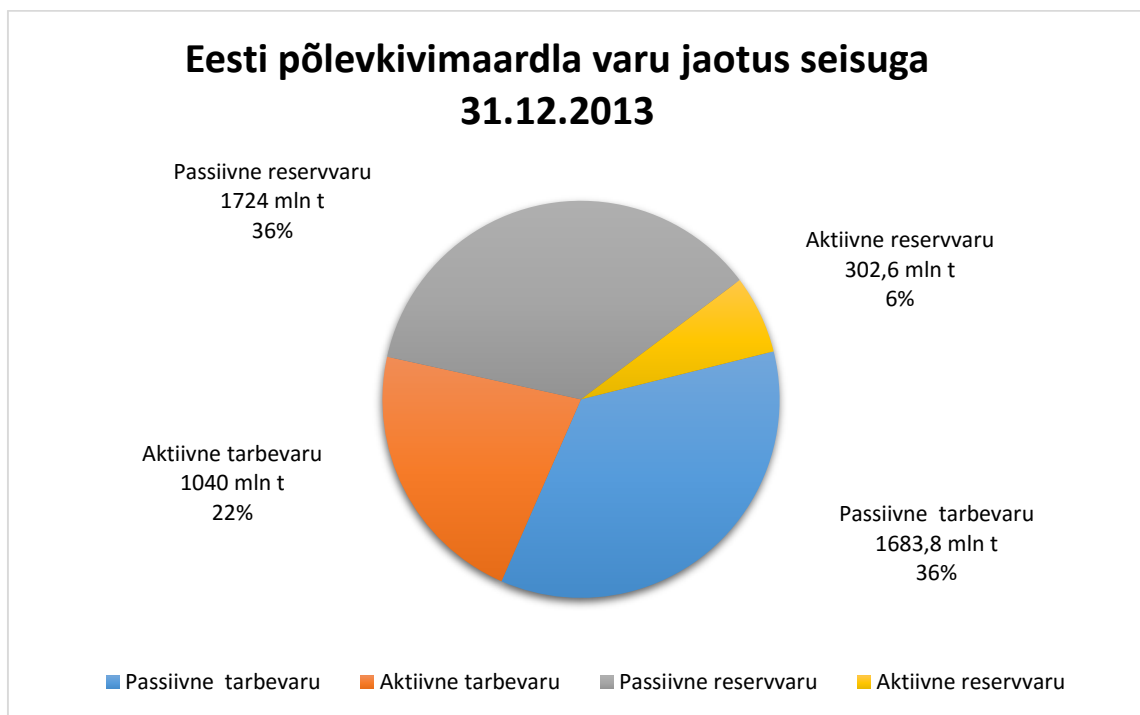
Põlevkivivarusid arvesse võttes asub Eesti järjestuses 10. kohal. Teadaolevalt on Eesti põlevkivi õlisaagikus maailma kõrgeim, kuna Eesti põlevkivikihti ei ole mõjutanud suur rõhk või temperatuur, annab kohalik põlevkivi 16-23%-list õlisaaki. Täna võib Eesti põlevkivitööstus pidada arenenuimaks maailmas, siin kaevandatakse 50% kogu maailma põlevkivist. [8]

### 3.2 Põlevkivivarud

Maavaravaru arvestust peetakse keskkonnaregistri maardlate nimistus, mille vastutav töötleja on Keskkonnaministeerium ning volitatud töötleja Maa-amet. Maavaravaru on geoloogilise uurituse taseme järgi jaotatud tarbe- ja reservvaruks ning kasutamisevõimalikkuse ja majandusliku tähtsuse alusel aktiivseks ning passiivseks varuks. [10]

Põlevkivivaru arvutatakse põlevkivikihtide summana, milles määrava tähtsusega on põlevkivikihi leviku pindala, kihindi põlevkivikihtide summaarne paksus (koos kuni 5 cm paksuste lubjakiviläätsede ja -suletistega) ning põlevkivi kvaliteet, mida näitab kuiva massi kütteväärtus ja mahumass kuivas olekus. [10]

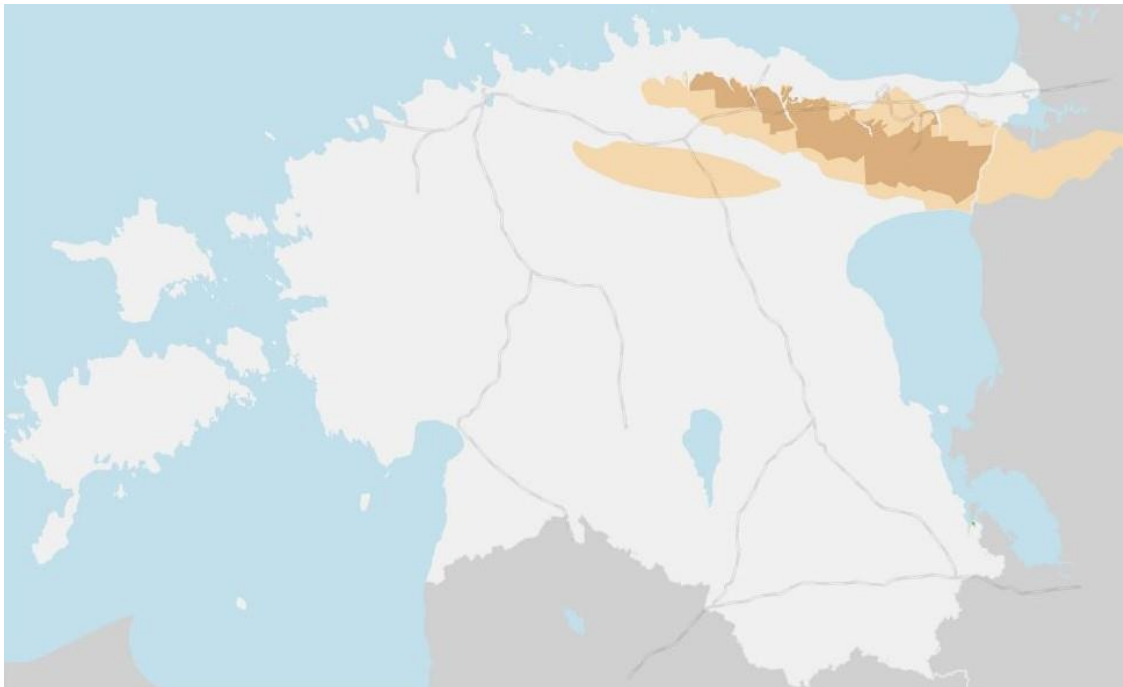
2013. aasta 31. detsembri seisuga oli maavaravarude koondbilansi andmetel Eesti põlevkivimaardla põlevkivivaru 4 750,4 miljonit tonni, millest aktiivset tarbevaru oli 1040,0 miljonit tonni, aktiivset reservvaru 302,6 miljonit tonni, passiivset tarbevaru 1683,8 miljonit tonni ja passiivset reservvaru 1724,0 miljonit tonni (Joonis 3.2). [10]



Joonis 3.2 Eesti põlevkivimaardla varu jaotus seisuga 31.12.2013. [10]

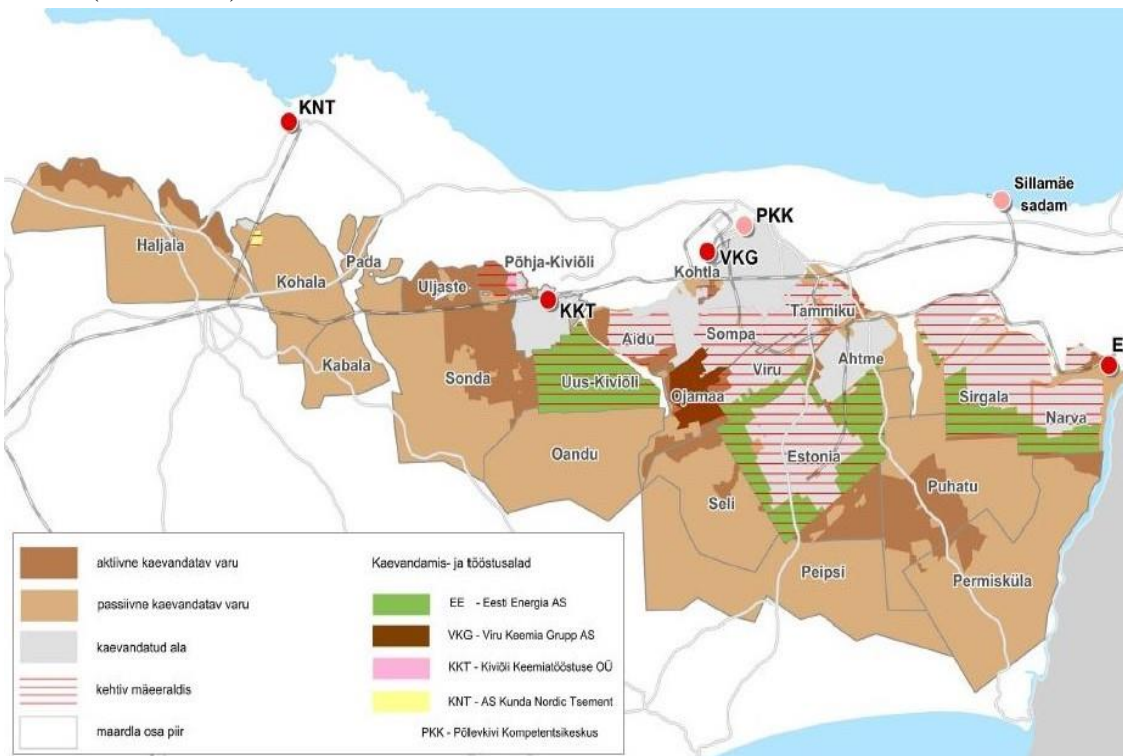
Viimase sajandi jooksul on Eesti maapõuest kaevandatud veidi üle miljardi tonni põlevkivi. Praegusest 4,8 miljardi tonni suurusest põlevkivivarust on 1,2 miljardit tonni looduskaitsealaste alade all. Arvestades tänaseid kaevandusmahte, jätkub Eesti 1,3 miljardi tonnisest aktiivsest piiranguteta varust põlevkivi hinnanguliselt pooleks sajandiks. [8]

Eestis on kaks peamist põlevkivimaardlat, need asuvad Kirde-Eestis (Joonis 3.3). Suurima paksusega põlevkivikihid peituvad Rakvere ja Narva vahelisel alal, nn Eesti leiukohas, kuhu on tööstused põlevkivi kättesaamiseks rajandis nii allmaa- kui pealmaakaevandused. Et Väike-Maarja ja Ambla vahelises nn Tapa leiukohas lasub madalakvaliteetne põlevkivi sügaval, siis seal põlevkivi ei kaevandata. [8]



Joonis 3.3 Põlevkivimaardlad ja leiukohad. [8]

Järgmisel joonisel on märgitud erinevate kaevandus- ja tööstusalade asukohad Kirde-Eestis (Joonis 3.4).



Joonis 3.4 Kaevandus- ja tööstusalad. [8]

Tabel 3.1 toob välja tegelikud kaevemahud (tuh t)\* ja aastamäära protsendid põlevkivitööstuses aastail 2011-2014, samuti ka kaeveprognosi 2015. aastaks.

\*Kadudeta geoloogiline varu

Tabel 3.1. Tegelikud kaevemahud aastail 2011-2014, 2015. aasta kaeveprognos. [8]

Kaevandajad	Lubatud aastamäär (tuh t)	2011	2012	2013	2014	2015 prognoos (tuh t)
Eesti Energia	15 010	14 478 96%	13 124 87%	11 830 79%	11 614 77%	11 722
Viru Keemia Grupp	2 772	647 23%	1 097 40%	2 344 85%	2 483 90%	2 600
Kiviõli Keemiatööstus	1 980	637 32%	615 31%	755 38%	1 058 53%	907
Kunda Nordic Tsement	238	146 61%	107 45%	98 41%	113 47%	106
KOKKU	20 000	15 908	14 943	15 027	15 268	15 335

### 3.3 Põlevkiviõli tootjad

Eestis on kolm ettevõtet, kes toodavad põlevkiviõli:

- EE (Eesti Energia) Õlitööstus AS,
- VKG (Viru Keemia Grupp) Oil AS,
- KKT (Kiviõli Keemiatööstus) Oil OÜ.

Eesti on üks maailma suurimatest põlevkiviõli tootjatest. Põlevkivist saadav õli on sünteetiline nafta, selle kättesaamiseks tuleb põlevkivi kuumutada. Eestil on selle tehnoloogia kasutamisel ja arendamisel sajandipikkune kogemus. Täna on kohalikel põlevkiviettevõtetel kasutusel parim saadaolev põlevkiviõli tootmise tehnoloogia maailmas. [8]

Tänu suurtele investeeringutele uutesse õlitechastesse ja keskkonda said ettevõtted aastal 2014 toota 760 000 tonni põlevkiviõli, mis on 12% enam kui 2013. aastal. Põhiosa sellest eksporditi. Põlevkiviõli kasutatakse põhiliselt laevakütusena ja katlamajades. [8]

Tabel 3.2 toob välja Eesti põlevkivitööstuse vedelkütuste toodangu (tuh t) vahemikul 2011-2014.

Tabel 3.2. Eesti põlevkivitööstuse vedelkütuse toodang vahemikul 2011-2014. [8]

Vedelkütuse tootja	2011	2012	2013	2014
Eesti Energia	184	209	214	265
Viru Keemia Grupp	311	325	358	433
Kiviõli Keemiatööstus	62	62	56	62
KOKKU	557	596	628	760

Põlevkiviõli tootmise kasulikkust ja ekspordikasvu mõjutab tugevalt naftabarreli hind maailmaturul. Nafta hind hakkas langema 2014. aastal. Naftabarreli hind kukkus 64% ning nii Brenti toornafta kui kütteõli keskmine hind jõudis viimaste aastate madalaimale tasemele. Aastal 2015 langus jätkus [8]. 2016. maikuu lõpuks on hind barreli kohta jõudnud 49,3 USA dollarini. [11]

### 3.4 Põlevkiviõli tootmise tehnoloogiad Eestis

Põlevkivi töötlemiseks Eestis on kasutatakse kahte tehnoloogilist protsessi – gaasilise soojuskandjaga (GSK) ja tahke soojuskandjaga (TSK) õli tootmine. Antud protsessid erinevad teineteisest mitmeti – nii tehniliselt kui ka kasutatava põlevkivi omaduste ning kvaliteedi poolest. Põlevkiviõli tootmisel tekib kõrvalproduktina suur kogus uttegaasi, mille kvaliteet sõltub põlevkiviõli tootmistehnoloogiast. [10]

GSK seadmetel kasutatakse põlevkivi tükisuurusega 25-125 mm ning kütteväärtusega 11-12 MJ/kg. Sellise kvaliteediga saab üksnes mäemassi rikastamisega või selektiivsel kaevandamisel fraktsiooni 0-25 mm väljasõelumisega. Seega said eelmainitud ettevõtted kasutada ainult Estonia ja Viru kaevandustest ning Aidu ja Põhja-Kiviõli karjääridest pärit kaubapõlevkivi. [10]

TSK seadmetel kasutatakse peenpõlevkivi tükisuurusega 0-25 mm (k.a põlevkivi kaevandamisel ning ümberlaadimisel tekkiv tolm), kuid samuti saab kasutada tükipõlevkivi, seda eelnevalt vajaliku peensusastmeni purustades. Ka kütteväärtus võib olla GSK meetodiga võrreldes madalam. TSK seadmed kasutavad madala kütteväärtusega kaubapõlevkivi nagu tolmpõletuskatladki, kuid võivad töötada ka rikastatud kaubapõlevkivil. Nõnda on EE Õlitööstus AS-il ja Eesti Elektri jaamal ühine kütuse vastuvõtu-etteandesüsteem ning põlevkiviladu. [10]

Seadmed, mis põhinevad GSK meetodil, töötavad hetkel VKG Oil AS-is ning KKTO OÜ-s. TSK meetodil töötavad seadmed nii EE Õlitööstus AS-is kui ka VKG Oil AS-is, samuti on katsetusjärgus väikse võimsusega seade KKTO OÜ-s. [10]

Viimastel aastatel on GSK seadmeis kasutatud ligikaudu 2000-2100 tuhat tonni kaubapõlevkivi aastas. See tähendab, et on kasutatud vaid olemasolevaid generaatorseadmeid. TSK seadmetes seevastu kasvas kaubapõlevkivi kasutus viimastel aastatel ligi 2,4 korda, ca 1000 tuhandelt tonnilt 2400 tuhandele tonnile. Kasvu põhjuseks on EE Õlitööstuse AS-i olemasolevate TSK seadmete efektiivsemaks muutmine, 2010. aastal said TSK seadmed endale ka VKG Oil AS ning KKTO OÜ. [10]

## 4 PÕLEVKIVIÕLI TOOTMISEL VÄLISÕHKU ERALDUVA SÜSINIKDIOKSIIDI HEITKOGUSE ARVUTUSMEETOD

Eestis on Keskkonnaministeeriumi määruse järgi kehtestatud kord, kuidas määrata välisõhku eralduva süsinikdioksiidi heitkogused. Määrus on kehtestatud „Välisõhu kaitse seaduse“ § 46 lõige 1 alusel. Viimases on kirjas, et:

„(1) Saasteainete heitkoguste määramise korra ja määramise meetodid kehtestab valdkonna eest vastutav minister määrusega.“ [12]

„(2) Kui saasteaine heitkoguse määramiseks ei ole määramismeetodid käesoleva paragrahvi lõike 1 kohaselt kehtestatud, võib saasteaine heitkoguse määramiseks kasutada rahvusvaheliselt üldtunnustatud või saasteloa, keskkonnakompleksloa või jäätme-põletamist käsitleva jäätmeloa andja hinnatud muud sarnast meetodikat, mille kasutamiseks annab kirjaliku nõusoleku Keskkonnaministeerium.“ [12]

Eelnevast lähtudes ei ole määruses kirjeldatud, kuidas tuleks määrata põlevkiviõli tootmisel tekkivale poolkoksgaasile või generaatorgaasile süsiniku eriheidet. Määruses esitatud süsiniku eriheiteteguri arvutusvalem maagaasile ei sobi poolkoks- ega generaatorgaasile.

Maagaas koosneb põhiliselt metaanist ( $\text{CH}_4$ ) ning määruses on eriheiteteguri määramiseks lähteandmed antud gaasi mahukoostise järgi. Generaator- või poolkoksgaas koosneb keerulistest süsivesinikest, sisaldab sealjuures ka süsinikdioksiidi. Gaasikomponentide tihedused on erinevad ja kasutada tuleks gaasi massikoostist. Järgnevas alapeatükis esitatakse arvutusmeetodika, mida võiks kasutada poolkoksgaasile süsiniku eriheiteteguri arvutamiseks.

## 4.1 Generaator- või poolkoksgaasi kütteväärtuse, tiheduse ja süsiniku eriheite arvutamine

Generaator- või poolkoksgaasi kütteväärtuse, tiheduse ja süsiniku eriheite arvutamisel on aluseks võetud EESTI STANDARD EVS-EN ISO 6976:2005 [13] ning järgmiste elementide aatommassid:

$$C = 12.011$$

$$H = 1.00794$$

$$O = 15.9994$$

$$N = 14.00674$$

ja konstandid:

$$\text{absoluutne temperatuur } T = t + 273.15 \text{ K,}$$

$$\text{normaalne rõhk } p = 101.325 \text{ kPa,}$$

$$\text{universaalne gaasikonstant } R = 8.31451 \text{ J/mol}\cdot\text{K.}$$

Gaaside tiheduse ja kütteväärtuse määramiseks on välistingimustest sõltuvalt kasutatud reaalgaasi oleku võrrandit [13]:

$$p \cdot V_m = Z(T,p) \cdot R \cdot T \quad (1)$$

kus  $p$  - absoluutne rõhk, kPa;

$T$  - absoluutne (termodünaamiline) temperatuur, K;

$V_m$  - gaasi moolmaht,  $\text{m}^3/\text{kmol}$ ;

$R$  - universaalne gaasikonstant,  $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ;

$Z(T,p)$  - parandustegur, mis sageli võetakse üheks.

Normaalse rõhu ja  $Z(T,p) \approx 0$  puhul saame võrrandist (1) tuletada:

$$1/V_m = p / R \cdot T = k_T \quad (2)$$

Kui  $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ , siis  $k_{273.15} = 101.325/8.31451/273.15 = 0.04461478$ , ( $V_m = 22.4141 \text{ m}^3/\text{kmol}$ );



kui  $t = 15\text{ °C}$ , siis  $k_{288.15} = 101.325/8.31451/288.15 = 0.042292$ , ( $V_m = 23.6452\text{ m}^3/\text{kmol}$ );  
 kui  $t = 20\text{ °C}$ , siis  $k_{293.15} = 101.325/8.31451/293.15 = 0.041571$ , ( $V_m = 24.05523\text{ m}^3/\text{kmol}$ ).

Gaaside mahulised alumised kütteväärtused saab leida järgmise valemiga:

$$Q_{gi}^f = k_T \cdot Q_{mi}^f, \text{ MJ/m}^3 \quad (3)$$

kus  $k_T = p/RT$

$Q_{mi}^f$  – vastava gaasi mooli alumine kütteväärtus (Tabel 4.1), kJ/mol.

Tabel 4.1 toob välja erinevate gaaside alumised moolilised kütteväärtused  $Q_{mi}^f$  (mis temperatuuride piirkonnas  $t = 0\text{-}25\text{ °C}$  erinevad väga vähe) [13] ja mahulised kütteväärtused.

Tabel 4.1. Gaaside mooli- ja mahulised kütteväärtused

Gaas		Gaasi mooli kütteväärtus $Q_{mi}^f$ , kJ/mol	Gaasi mahuline alumine kütteväärtus, $Q_{gi}^f$ , MJ/m <sup>3</sup>		
			0 °C	15 °C	20 °C
		1	2=1×k <sub>273.15</sub>	3=1×k <sub>288.15</sub>	4=1×k <sub>293.15</sub>
Süsinikdioksiid	CO <sub>2</sub>	0	0	0	0
Väävelvesinik	H <sub>2</sub> S	517.99	23.11	21.9070	21.5334
Lämmastik	N <sub>2</sub>	0	0	0	0
Hapnik	O <sub>2</sub>	0	0	0	0
Süsinikmonooksiid	CO	282.9	12.6215	11.9645	11.7604
Vesinik	H <sub>2</sub>	241.79	10.7874	10.2259	10.0515
Argoon	Ar	0		0	0
Metaan	CH <sub>4</sub>	802.71	35.8127	33.9485	33.3695
Etaan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1428.13	63.7157	60.3989	59.3688
Etüleen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1256.9	56.0763	53.1572	52.2506
Propaan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2043.3	91.1614	86.4159	84.9420
Propeen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1959.6	87.4271	82.8760	81.4625
Alleen	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1937	86.4188	81.9202	80.5231
n-Butaan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2653	118.363	112.2015	110.2879
Isubutaan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2569.4	114.6332	108.6658	106.8125

Butadien	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	3246.8	144.8552	137.3146	134.9727
Pentaan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3250.8	145.0337	137.4838	135.1389
1-Penteen	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	3100	138.3058	131.1061	128.87
Isopreen	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	3017.6	134.6295	127.6212	125.4446
Heksaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4163.2	185.7402	176.0713	173.0684
Tsükloheksaan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3689.4	164.6017	156.0332	153.3719
Tsüklohekseen	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	3307.91	147.5815	139.8991	137.5129
n-Heptaan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	4501.9	200.8512	190.3957	187.1485
Hepteen	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	4465.8	199.2407	188.8690	185.6478
Touleen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3910.3	174.4571	165.3756	162.5551
n-Oktaan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	5116.2	228.2581	216.3759	212.6856
Okteen	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	5074.9	226.4155	214.6292	210.9687

Gaaside tiheduste arvutamise valem:

$$\rho_i = k_T \cdot M_{gi}, \text{ kg/m}^3 \quad (4)$$

kus  $k_T = p/RT$

$M_{gi}$  - vastava gaasi moolmass, kg/kmol.

Tabel 4.2 Gaaside tihedused

Gaas	Gaasi molekulmass $M_{gi}$ kg/kmol	Süsinik moolis $M_{Ci}$ kgC/kmol	Gaasiliste komponentide tihedused $\rho_i$ , kg/m <sup>3</sup>		
			0 °C	15 °C	20 °C
	1	2	3=1×k <sub>273.15</sub>	4=1×k <sub>288.15</sub>	5=1×k <sub>293.15</sub>
CO <sub>2</sub>	44.010	12.011	1.9635	1.8613	1.8295
H <sub>2</sub> S	34.076	0	1.5203	1.4411	1.4166
N <sub>2</sub>	28.013	0	1.2498	1.1848	1.1645
O <sub>2</sub>	31.999	0	1.4276	1.3533	1.3302
CO	28.010	12.011	1.2497	1.1846	1.1644
H <sub>2</sub>	2.016	0	0.0899	0.0853	0.0838
Ar	39.948	0	1.7823	1.6895	1.6607
CH <sub>4</sub>	16.043	12.011	0.7157	0.6785	0.6669
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.070	24.022	1.3416	1.2717	1.2500

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.054	24.022	1.2516	1.1865	1.1662
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.097	36.033	1.9674	1.8649	1.8331
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.081	36.033	1.8774	1.7797	1.7493
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	40.064	36.033	1.7874	1.6944	1.6655
ΣC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.122	48.044	2.5931	2.4581	2.4162
ΣC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.108	48.044	2.5032	2.3729	2.3325
ΣC <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54.090	48.044	2.4132	2.2876	2.2486
ΣC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.150	60.055	3.2190	3.0514	2.9994
ΣC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70.134	60.055	3.1290	2.9661	2.9156
ΣC <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68.117	60.055	3.0390	2.8808	2.8317
ΣC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.175	72.066	3.8447	3.6446	3.5824
ΣC <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.161	72.066	3.7548	3.5594	3.4987
ΣC <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	82.144	72.066	3.6648	3.4740	3.4148
ΣC <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.204	84.077	4.4706	4.2379	4.1656
ΣC <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98.186	84.077	4.3805	4.1525	4.0817
ΣC <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.138	84.077	4.1107	3.8967	3.8303
ΣC <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.231	96.088	5.0964	4.8311	4.7487
ΣC <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112.213	96.088	5.0064	4.7457	4.6648

#### 4.1.1 Generaator- või poolkoksgaasi tiheduse arvutamine

Gaasi tiheduse arvutamise valem:

$$\rho_g = \sum k_T \cdot x_i \cdot M_{gi}/100, \text{ kg/m}^3 \quad (5)$$

kus  $k_T = p/RT$ ;

$x_i$  – gaasilise komponendi sisaldus gaasi proovis, mahu %;

$M_{gi}$  – gaasilise komponendi moolmass, kg/kmol;

#### 4.1.2 Generaator- või poolkoksgaasi kütteväärtuse arvutamine

1. Gaasi mahuline alumine kütteväärtus:

$$Q_g^r = \sum x_i \cdot Q_{gi}^r/100, \text{ MJ/m}^3 \quad (6)$$

kus  $x_i$  – gaasilise komponendi sisaldus gaasi proovis, mahu %;

$Q_{gi}^r$  – gaasilise komponendi alumine kütteväärtus, MJ/m<sup>3</sup>.

2. Gaasi massi alumine kütteväärtus:

$$Q_{gk}^r = Q_g^r / \rho_g, \text{ MJ/kg} \quad (7)$$

kus  $Q_g^r$  - gaasi mahuline alumine kütteväärtus, MJ/m<sup>3</sup>;

$\rho_g$  – gaasi tihedus (Valem 5), kg/m<sup>3</sup>.

#### 4.1.3 Generaator- või poolkoksgaasi süsiniku eriheite arvutamine

1. Gaasi proovi moolmass:

$$M_g = \sum x_i \cdot M_{gi} / 100, \text{ kg/kmol} \quad (8)$$

kus  $x_i$  – gaasilise komponendi sisaldus gaasi proovis, mahu%;

$M_{gi}$  – gaasilise komponendi moolmass (Tabel 4.3), kg/kmol.

2. Süsiniku sisaldus gaasi proovis:

$$M_C = \sum x_i \cdot M_{Ci} / M_g, \text{ kaalu\%} \quad (9)$$

kus  $x_i$  – gaasilise komponendi sisaldus gaasi proovis, mahu %;

$M_{Ci}$  – gaasilise komponendi süsiniku sisaldus, kgC/kmol (Tabel 4.2);

$M_g$  – gaasi proovi moolmass (Valem 8), kg/kmol.

3. Gaasi süsiniku eriheide (eriheitetegur):

$$q_C = 10 \cdot M_C / Q_{gk}^r, \text{ tC/TJ} \quad (10)$$

kus  $M_C$  - süsiniku sisaldus gaasi proovis (Valem 9), kaalu%

$Q_{gk}^r$  - gaasi proovi alumine kütteväärtus (Valem 7), MJ/kg.

Järgnevalt esitatakse arvutusnäide (Tabel 4.3) ühe vabalt valitud poolkoksgaasi süsiniku eriheite leidmiseks.

Tabel 4.3. Poolkoksgaasi parameetrite arvutus,  $t = 0\text{ °C}^2)$

Gaasi koostise komponent	Komponendi sisaldus gaasis, $x_i$ mahu%	Moolmass, $M_{gi}$ kg/kmol	Süsinik moolis, $M_{Ci}$ kgC/kmol	Osa-mool-mass, $M_{gii}$ kg/kmol	Süsiniku sisaldus gaasis, $M_{Ci}$ kaalu%	Gaasi osatihedus, $\rho_i$ (kg/m <sup>3</sup> )	Gaasi kütteväärtus, $Q_{gi}^r$ MJ/m <sup>3</sup>	Gaasi osakütteväärtus, $Q_{gii}^r$ MJ/m <sup>3</sup>
1	2	3	4	5=2·3/100	6=2·4/Σ5	7=2·3·k <sup>1)</sup> /100	8	9=2·8/100
CO <sub>2</sub>	10.980	44.0098	12.011	4.832276	3.890	0.216		0
H <sub>2</sub> S	3.200	34.0759		1.0904282	0.000	0.049	23.11	0.73952
N <sub>2</sub>	3.660	28.0134		1.0252904	0.000	0.046		0
O <sub>2</sub>	0.000	31.9988		0	0.000	0.000		0
CO	7.320	28.0104	12.011	2.0503613	2.593	0.091	12.6215	0.9238938
H <sub>2</sub>	13.730	2.0159		0.2767803	0.000	0.012	10.7874	1.48111
Ar	0.180	39.9480		0.0719064	0.000	0.003		0
CH <sub>4</sub>	13.730	16.0428	12.011	2.2026709	4.864	0.098	35.8127	4.9170837
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.150	30.0696	24.022	2.7513721	6.483	0.123	63.7157	5.8299866
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9.150	28.0538	24.022	2.5669227	6.483	0.115	56.0763	5.1309815
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.660	44.0965	36.033	1.6139326	3.890	0.072	91.1614	3.3365072
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7.320	42.0806	36.033	3.0803028	7.779	0.137	87.4271	6.3996637
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0.030	40.0640	36.033	0.0120192	0.032	0.001	86.4188	0.0259256
ΣC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.550	58.1220	48.044	0.900891	2.196	0.040	118.363	1.8346265
ΣC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4.710	56.1080	48.044	2.6426868	6.674	0.118	114.6332	5.3992237
ΣC <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1.290	54.0900	48.044	0.697761	1.828	0.031	144.8552	1.8686321
ΣC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.110	72.1503	60.055	0.8008681	1.966	0.036	145.0337	1.6098741
ΣC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2.940	70.1344	60.055	2.0619514	5.207	0.092	138.3058	4.0661905
ΣC <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1.500	68.1177	60.055	1.0217655	2.657	0.046	134.6295	2.0194425
ΣC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.480	86.1754	72.066	0.4136419	1.020	0.018	185.7402	0.891553
ΣC <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.080	84.1613	72.066	0.067329	0.170	0.003	164.6017	0.1316814
ΣC <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0.150	82.1436	72.066	0.1232154	0.319	0.005	147.5815	0.2213723
ΣC <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.640	100.2040	84.077	0.6413059	1.587	0.029	200.8512	1.2854477
ΣC <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	2.180	98.1860	84.077	2.1404548	5.406	0.095	199.2407	4.3434473
ΣC <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.200	92.1380	84.077	0.184276	0.496	0.008	174.4571	0.3489142
ΣC <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.340	114.2309	96.088	0.3883851	0.964	0.017	228.2581	0.7760775
ΣC <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.220	112.2130	96.088	0.2468686	0.623	0.011	226.4155	0.4981141
Kokku	99.500			33.906	67.126	1.513		54.07927

<sup>1)</sup>  $k_{273.15} = 0.04461478$  ( $t = 0\text{ °C}$ )

2) (arvutusmeetod, mis on toodud käesolevas töös; vastab TSK seadmetele)

Valitud poolkoksgaasi parameetrid:  $M_g = \sum x_i \cdot M_{gi} = 33.906 \text{ kg/kmol}$ .

Tabelis 4.3 toodud andmetest saab järgnevalt esitada:

Poolkoksgaasi kütteväärtuse  $Q_g^r = 54.07927 \text{ MJ/m}^3$  ning tiheduse  $\rho_g = 1.513 \text{ kg/m}^3$ .

Ühtlasi saab arvutada alumise kütteväärtuse gaasi massile:

$$Q_{gk}^r = Q_g^r / \rho_g = 54.0792 / 1.513 = 35.75043 \text{ MJ/kg}.$$

Tabeli 4.3 järgi on süsiniku massiline sisaldus gaasis  $M_C = 67.126$  kaalu%. Samuti saab välja arvutada süsiniku eriheiteteguri:

$$q_C = 10 \cdot M_C / Q_{gk}^r = 10 \cdot 67.126 / 35.75043 = 18.77643 \text{ tC/tJ}.$$

Esitatud meetodikat tuleks kasutada põlevkivi poolkoksgaaside süsiniku erihteite arvutamiseks.

## 5 TSK SEADMEGA PÕLEVKIVIÕLITOOTMISE TEOREETILISE PROTSESSI MASSIBILANSS JA CO<sub>2</sub> EMISSIOONI NÄITEARVUTUS

Põlevkiviõli tootmise tooraineks TSK meetodil on põlevkivi. Korstnast paiskuvat CO<sub>2</sub> heite näol on tegu valdavas osas protsessiheitel, mida seiratakse pidevseireseadme abil. Mõõtmismeetodiks on väljuva CO<sub>2</sub> koguse mõõtmine pidevseireseadme abil: määratakse väljuvate gaaside maht ning suitsugaasis sisalduva CO<sub>2</sub> kontsentratsioon.

Pidevseire tulemusi kontrollitakse massibilansi alusel arvutuslikult. Arvutusmeetodi aluseks on tootmisprotsessi sisend- ja väljundvoogude süsiniku massibilanss. Tarvis on mõõta ja teostada arvutused järgnevatele massivoogudele, ühtlasi arvutatakse neis oleva orgaanilise süsiniku kogus:

- lähtepõlevkivi,
- tootetud põlevkiviõli,
- heitprodukt – poolkoksgaas,
- heitprodukt – gaasbensiin,
- tuhk ja selles sisalduv orgaaniline süsinik ning karbonaatsus.

Korstnagaasidesse jääva süsiniku kogus ( $tC_{\text{emission}}$ ) arvutakse järgmiselt:

Suitsugaasidesse jääv CO<sub>2</sub> on võrdne lähtepõlevkivi süsiniku kogus miinus tootetud põlevkiviõli miinus heitproduktidesse jääv süsiniku kogus (poolkoksgaas, gaasbensiin, tuhk).

Massibilanssi järgi määratud CO<sub>2</sub> heitkogus ( $tCO_2$ ) arvutatakse süsiniku heitkogusest ( $tC_{\text{emission}}$ ) järgnevalt:

$$tCO_2 = tC \cdot 44/12 \quad (11)$$

Järgnevalt esitatakse CO<sub>2</sub> emissiooni määramiseks arvutusnäide TSK õlitootmiseseadme protsessi massivoogude alusel. Aluseks võetakse, et TSK seadmel toodetakse õli ühest miljonist tonnist põlevkivist. Lähteandmed on võetud VKG Petroter seadmete andmeist (majandusaasta aruanded, keskkonnanaruanded) ning on teisendatud kogustele, mis vastavad ühele miljonile tonnile põlevkivile põlevkiviõli tootmiseks.

Järgnevalt on toodud 1 miljoni tonni põlevkivi töötlemisel saadud tooted ja kõrvalsaadused (Tabel 5.1).

Tabel 5.1. TSK seadmes põlevkiviõli töötlemisel saadava põlevkiviõli ja kõrvalsaaduste bilanss.

Nimetus	Kogus, t, 1000 Nm <sup>3</sup>
Põlevkivi,t	1000000
Poolkoksgaas, Nm <sup>3</sup>	33000
Gaasbensiin,t	8500
Õli, t	126669

Tabelis 5.1 on näha, et õlisaagis lähtepõlevkivi suhtes on 12,7 % (126669,16 tonni õli/1000000 põlevkivi), poolkoksgaasi kogus on 33 normaalkuupmeetrit (Nm<sup>3</sup>) 1 tonni põlevkivi kohta, poolkoksgaas sisaldab 258 grammi (8500/33000) bensiinilähedast kondensaati Nm<sup>3</sup> poolkoksgaasi kohta. Toodud massikogused vastavad TSK seadmeid kirjeldavatele tootmisandmetele.

Kasutatud põlevkivi tarbimisaine kütteväärtus on 8,04 MJ/kg ja niiskus 13,55 %. Siin arvestatakse, et põlevkivi on seisnud kuhjas ja niiskunud. Reaalselt leiab selline olukord aset näiteks VKG Petroter seadmetel.



Tabelis 5.2 toome lähtepõlevkivi tehnilise iseloomustuse, mida määratakse laboris. Andmed tabelis on teoreetilised ning vastavad Eesti põlevkivi keskmistele näitajatele.

Tabel 5.2. Lähtepõlevkivi tehnilised näitajad

Põlevkivi alumine kütteväärtus, MJ/kg	8,04
Põlevkivi niiskus, %	13,6
Lähtekivi karbonaatsus, %	18,8
Kuiva kivi tuhasus, %	52,2
Kuiva kivi karbonaatsus, %	21,7
Süsiniku sisaldus kuivas kivis, %	23,1

Lähtepõlevkivi süsiniku eriheide ( $q_c$ ) arvutatakse vastavalt määrusele „Välisõhku eralduva süsinikdioksiidi heitkoguse määramismeetod“. Konkreetne valem on toodud määruises paragrahvis 6 „Eesti põlevkivi süsiniku eriheite arvutamine“:

$$CEF_M = 10[C^r + k(CO_2)^r_M \cdot 12/44]/Q^r, \text{ tC/TJ}, \quad (12)$$

kus  $Q^r$  – põlevkivi alumine kütteväärtus, MJ/kg;

$C^r$  – põlevkivi süsinikusisaldus, %;

$(CO_2)^r_M$  – põlevkivi mineraalse süsinikdioksiidi sisaldus, %;

$k$  – põlevkivi karbonaatse mineraalne lagunemisaste.

Karbonaatide lagunemisaste arvutatakse lähtepõlevkivi ja tuhaanalüüsidega määratud suuruste järgi järgmise valemi abil:

$$k = 1 - \frac{(CO_2)_{\text{tuhk}}^D / A_{\text{tuhk}}^D}{(CO_2)_M^D / A_M^D}, \quad (13)$$

kus  $(CO_2)_M^D$  – kuiva põlevkivi mineraalse süsinikdioksiidi sisaldus, %;

$(CO_2)_{\text{tuhk}}^D$  – kuiva tuha mineraalse süsinikdioksiidi sisaldus, %;

$A_M^D$  – kuiva põlevkivi tuhasus, %;

$A_{\text{tuhk}}^D$  – kuiva tuha tuhasus, %;

Laboratoorsete andmete alusel saadakse karbonaatide lagunemisastmeks 0,1.

Märkus. Ettevõtte on kasutanud lähtepõlevkivi süsiniku eriheite ( $q_c$ ) arvutamiseks nn põlevkivi parandatud kütteväärtust ehk kütteväärtuse suurenemisega seoses karbonaatide lagunemata jäämisega ( $dQ_c$ ) ei arvestata.

$$dQ_c = 0,0406 \cdot (1 - k_{CO_2}) \cdot (CO_2)_m^r \quad (14)$$

Tootmisettevõtte ja nende laborid määravad tavaliselt põlevkivi alumist kütteväärtust. Parandatud kütteväärtus on aga mõeldud kasutamiseks näiteks katlatehnikas kolde soojusülekanne arvutustes.

Põlevkiviõlitootmise protsessi massibilanss ja selle alusel  $CO_2$  emissiooni arvutuses parandatud kütteväärtuse kasutamine võib põhjustada segadust. Oluline on teada, et kui arvutuste aluseks on võetud kas alumine või parandatud kütteväärtus, siis kogu  $CO_2$  bilansi arvutusel tuleb hiljem absoluutsete väärtuste leidmisel kasutada väärtust, mida kasutati ka eritegurite leidmisel.

Tabelis 5.2 toodud andmete alusel määratud lähtepõlevkivi süsiniku eriheide ( $q_c$ )= 25,48 tC/TJ.

Toodetud põlevkiviõli kütteväärtus määratakse laboris. Summaarne põlevkiviõli koosneb bensiini-, diisli-, kerge masuudi fraktsioonist, raskeõlist, destillatsioonijäägist ja tsirkulatsioonioõlist.

Süsiniku eriheitetegur ( $CEF_{\text{õli}}$ ) ja põlevkivifraktsioonide süsiniku sisaldus ( $C_{\Sigma}$ ) määratakse järgmise valemiga:

$$CEF_{\text{õli}} = 10 \cdot C_{\Sigma} / Q_{\text{õli}}^r, \text{ tC/TJ} \quad (15)$$

Kuna põlevkivi summaarse õli väärtus (39 MJ/kg) vastab raske kütteõli kütteväärtusele, siis võib ka toodetud põlevkiviõli keskmiseks süsiniku eriheiteteguriks ( $CEF_{\text{õli}}$ ) võtta 21,1 tC/TJ. See on vastavuses Eestis kehtiva keskkonnaministri määrusega „Välisõhku eralduva süsinikdioksiidi heitkoguse määramismeetod“.

Samuti võetakse eelnevalt mainitud määruse lisast 2 toodud eriheitetegur gaasbensiinile, milleks on 18,9 tC/TJ. Arvestades, et gaasbensiini kütteväärtus on 43,6 MJ/kg, vastab see lisas 2 toodud bensiini väärtusele. Juhul, kui on võimalus laboris määrata nii summaarse õli kui ka gaasbensiini süsiniku sisaldus, tuleks kasutada labori väärtusi.

Tabel 5.3. Poolkoksgaasi süsiniku eriheiteteguri arvutus vastavalt poolkoksgaasi koostisele

Poolkoks-gaasi koostis	Komponendi sisaldus gaasis, $x_i$ mahu%	Süsinik moolis, $M_{c_i}$ kgC/kmol	Tihedus (kg/Nm <sup>3</sup> )	Tiheduse-määr (kg/Nm <sup>3</sup> )	Süsiniku sisaldus gaasis, mahu%	Süsiniku sisaldus gaasis, kaalu%	Gaasi kütteväärtus $Q_{seg}^r$ (MJ/Nm <sup>3</sup> )	Gaasi osakütteväärtus (MJ/Nm <sup>3</sup> )
1	2	3	4	5=2·4/100	6=2·3	7=6·4/Σ5	8	9=2·8/100
CO <sub>2</sub>	9,5181	0,27	1,9635	0,1869	2,5976	3,9646		
H <sub>2</sub> S	2,4292		1,5203	0,0369			23,11	
N <sub>2</sub>	5,5153		1,2498	0,0689				
O <sub>2</sub>	0,1807		1,4276	0,0026				0,5614
CO	9,287	0,43	1,2497	0,1161	3,9824	3,8684	12,6215	0
H <sub>2</sub>	12,5213		0,0899	0,0113			10,7874	0
CH <sub>4</sub>	14,9467	0,75	0,7157	0,107	11,1902	6,2252	35,8127	1,1722
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8,658	0,8	1,3416	0,1162	6,9166	7,2127	63,7157	1,3507
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11,9687	0,86	1,2516	0,1498	10,2438	9,9658	56,0763	5,3528
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,7883	0,82	1,9674	0,0549	2,2834	3,4919	91,1614	5,5165
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	8,235	0,86	1,8774	0,1546	7,045	10,2807	87,4271	6,7116
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,9826	0,83	2,5931	0,0255	0,8122	1,6371	118,363	2,5419
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5,2882	0,86	2,5032	0,1324	4,5327	8,8195	114,6332	7,1996
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3,8405	0,83	3,219	0,1236	3,1967	7,9984	145,0337	1,163
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	3,8405	0,86	3,129				138,3058	6,062
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		0,88	3,6648				147,5815	5,57
Kokku	100			1,2865		63,464		
Summaarne kütteväärtus		Gaasi tihedus		Summaarne kütteväärtus				43,2
43,202	MJ/Nm <sup>3</sup>	1,287	kg/Nm <sup>3</sup>	33,58	MJ/kg			
Poolkoksigaasi heitetegur								18,9

Tahke soojuskandja meetodil (TSK) töötav põlevkiviõli toomisseadmes tekkinud poolkoksigaas sisaldab mahuliselt 9-10% CO<sub>2</sub>. Siinkohal esitatakse hüpotees, et see CO<sub>2</sub> kogus on tekkinud põhiliselt utmisprotsessis põlevkivi mineraalosas oleva magneesiumkarbonaatide (MgCO<sub>3</sub>) lagunemisest. Utmisprotsess toimub keskmiselt temperatuuril 480 °C, kui TSK, mis suunatakse utmisretorti, omab temperatuuri 780 – 800 °C. Õhukeskkonnas algab nii kaltsiitide kui dolomiitide lagunemine temperatuuril 625–675 °C [15]. Eesti põlevkivi karbonaatses osas on ca 15-16 % just magneesiumkarbonaate.

Juhul, kui karbonaatide lagunemistaset määratakse käesolevas töös esitatud valemi (13) alusel, mille üheks muutujaks on laborianalüüsidega määratud tuha mineraalne süsinikdioksiidi sisaldus (%), on võimalik teha viga. Nimelt osa karbonaate (magneesiumkarbonaate) on lagunened retordis ja see osa süsinikdioksiidi ei emiteeru korstna kaudu. Hüpoteesi tõestuseks oleks vaja läbi viia eksperimentaalne katse, kus määratakse mineraalne süsinikdioksiidi sisaldus nii tuhas kui ka retordist eemaldatavast poolkoksist.

Spekulatiivne arvutus, eeldusel, et 1 tonni põlevkivi ümbertöötlemisel õliks tekib ca 35 normaalkuupmeetrit Nm<sup>3</sup> poolkoksigaasi, mis sisaldab 9 – 10 % CO<sub>2</sub>-te, kinnitab hüpoteesi, ja tekitab vajaduse eksperimentaalseks tõestuskatseks.

Järgnevas tabelis 5.4 on toodud TSK seadmest eemaldatava tuha koguse ja sinna jääva süsiniku sisalduse arvutus, mis põhineb massibilansil. Arvestatakse, et tuhka jääva põlemata süsiniku sisaldus on 1,75 %. Samuti arvestatakse, et karbonaatsed mineraalid lagunevad 10%.

Tabel 5.4. TSK seadmest eemaldatava tuha koguse ja sinna jääva süsiniku sisalduse arvutus.

Kuiva põlevkivi mass, tonni	864500
Kuiva kivi tuhasus, %	52,2
Kuiva kivi karbonaatsus, %	21,7
Tuhka, tonni	451269
Karbonaatses CO <sub>2</sub> , tonni	187834,238

Orgaanikat kokku, tonni	225396,763
Orgaanilist süsinikku lähtekivis, tonni	180344,232
Tuhka jääv orgaaniline süsinik, %	1,75
Karbonaatide lagunemisaste, %	10
Tuhka koos lagunemata karbonaatidega, tonni	620319,814
Tuhka koos orgaanilise süsinikuga, tonni	631368,767
Orgaanilist süsinikku tuhas, tonni	11048,953

Korstnagaasidesse jääv süsiniku kogus kui süsiniku heitkogus ( $tC_{\text{emissioon}}$ ) on arvutatav järgmiselt:

$$tC_{\text{emissioon}} = tC_{\text{põlevkivi}} - tC_{\text{õli}} - tC_{\text{pkg}} - tC_{\text{gb}} - tC_{\text{tuhk}} \quad (16)$$

Lähtepõlevkivi süsiniku kogusest lahutatakse maha toodetud põlevkivisse jääv süsinik ning samuti heitproduktidesse jääv süsinik.

Tabelis 5.5 on toodud TSK meetodil põlevkiviõli tootmise teoreetiline protsessi massibilanss ja selle alusel CO<sub>2</sub> emissiooni näitearvutuse tulemused.

Tabel 5.5. TSK meetodil põlevkiviõli tootmise teoreetiline protsessi massibilanss ja selle alusel CO<sub>2</sub> emissiooni näitearvutuse tulemused

	Nimetus	Kogus, t, 1000 Nm <sup>3</sup>	Q <sub>ri</sub> , MJ/kg, MJ/Nm <sup>3</sup>	Soojus-hulk, TJ	CEF, tC/TJ	C, kogus, t	tCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> jaotus koos tuhka jääva süsinikuga, %
		1	2	3=1·2/103	4	5 = 3·4	6=5·44/12	
1	Põlevkivi,t	1000000	8,04	8044,08	25,48	205003	751679,2	751679
2	Poolkoks- gaas, Nm <sup>3</sup>	33000	43,2	1425,65	18,9	26943,8	98793,82	98794
3	Gaasbensiin,t	8500	43,59	370,49	18,9	7002,33	25675,22	25675
4	Õli, t	126669,2	39,19	4964,48	21,1	104751	384085,3	384085

5	Vesi t ( $W_r=13,55$ )	135500						
6	Orgaanilisest süsinikust tuhas arvutuslik C ja CO <sub>2</sub>					11049	40512,83	40513
CO <sub>2</sub> emissioon tonnides TSK õlitootmisseadme suitsukorstnast, (t/ mln t põlevkivi kohta)							202612	

TSK seadmel antud töös valitud sisend- ja väljundandmete alusel arvatud CO<sub>2</sub> heitkogus on 202 612 tonni. Ehk 1 miljonist tonnist põlevkivist õlitootmisel emiteeriti antud arvutusnäite tulemusena 202612 tonni CO<sub>2</sub>-te. Et protsessiheitmete korral deklareeritakse CO<sub>2</sub> emissioone toote kohta, siis saadakse tulemuseks 1,6 tonni CO<sub>2</sub> 1 tonni põlevkiviõli kohta.

Kliimapoliitika koostajad kasutavad sageli oma näidetes CO<sub>2</sub> koguseid kasutatud kütuse soojushulga kohta ehk tCO<sub>2</sub>/TJ. Tavaliselt on kütuse soojushulga arvutamisel kasutatud alumist kütteväärtust. Lähtudes ülaltoodust, saab antud töös toodud arvutusnäite alusel selleks väärtuseks 25,19 tCO<sub>2</sub>/TJ.

## KOKKUVÕTE

EL-i tasandil võetud kindel suund üleminekule madala CO<sub>2</sub>-heitega majandusele. Arengudokumendi „Kliimapoliitika põhialused aastani 2050“ alusel liigutakse Eesti pikaajalise kliimapoliitika visiooni suunas vähendada KHG-de heidet vähemalt 80 % aastaks 2050 võrreldes 1990. aasta tasemega.

Põlevkiviõli tootmine on Eestis aasta-aastalt kasvanud, seega vajab see valdkond täpseid meetodeid, kuidas õlitootmisel tekkivaid heitekoguseid määrata. Hetkel pole selleks asjakohaseid arvutusmeetodeid piisavalt.

Põlevkiviõli tootmine on keeruline tehnoloogiline protsess, kus lisaks põlevkiviõlile tekivad kõrvalsaadustena uttegaasid, poolkoks ja heitmed, mis sisaldavad süsinikku. Tahke soojuskandja meetodil (TSK) põlevkiviõli tootmine on otsese CO<sub>2</sub> emissiooniga. CO<sub>2</sub> emissioon tekib poolkoksist TSK tootmisel.

TSK tootmine toimub õliretordist eemalduva poolkoksi järel oksüdeerumisel või põletamisel, mille käigus eraldub CO<sub>2</sub>. Kuna põlevkiviõli tootmiseseadmed peavad kuuluma KHG-de lubatud heitkogustega kauplemise süsteemi, siis tuleb ettevõtetel seirata emiteeritav CO<sub>2</sub> emissioon. Koos pidevseirega on kontrollimiseks vajalik koostada arvutusmeetod. Käesolevas töös esitati põlevkiviõli tootmisel emiteeritava CO<sub>2</sub> emissiooni arvutusmeetod TSK meetodil töötavale põlevkiviõli tootmiseseadmele.

Koostati põlevkiviõli tootmisprotsessi sisendite ja väljundite süsinikubilanss ning selle alusel määrati arvutusmeetod tõenäolise CO<sub>2</sub> emissiooni kohta.

Eestis on Keskkonnaministeeriumi (KKM) poolt kehtestatud määruse järgi kord, kuidas määrata välisõhku eralduva süsinikdioksiidi heitekoguseid [12], kuid see määrus ei kohandu põlevkiviõli tootmisprotsessile, vaid hoopis kütuse põletamisele.

Uudsenä on antud bakalaureuse lõputöös koostatud põlevkiviõli tootmisel kõrvalproduktina tekkiva poolkoksgaasi süsiniku eriheiteteguri määramismetoodika. Esitatud metoodika on sobilik ka Kiviter-protsessil põlevkiviõli tootmiseseadmel tekkiva

generaatorgaasi süsiniku eriheiteteguri määramiseks. Esitatud metoodikat on soovituslik kasutada kehtestatud KKM-i määruse paranduseks.

Töös püstitatakse hüpotees, et osa karbonaate (magneesiumkarbonaate) on lagunened retordis ja see osa CO<sub>2</sub>-te ei eraldu korstna kaudu. Hüpoteesi tõestamiseks on vaja läbi viia eksperimentaalne katse, kus määratakse mineraalne süsinikdioksiidi sisaldus nii tuhas kui ka retordist eemaldatavas poolkooksis.

Koostatud arvutusmetoodikas kasutatakse põlevkivis sisalduva süsiniku eriheiteteguri määramisel põlevkivi alumist kütteväärtust, mitte karbonaatide lagunemissoojust arvestavat parandatud kütteväärtust. Töös tuuakse põhjendus, miks on põlevkiviõli tootmisel otstarbekam kasutada just põlevkivi alumist kütteväärtust.



## SUMMARY

At the level of the European Union, the policy is directly moving to a competitive low-carbon economy. The key target is an overall 80 % GHG emissions reduction by 2050.

Shale oil production in Estonia has increased year by year, so this area needs accurate methods to determine the emission quantities from the oil production. At the moment, there is not enough appropriate calculation methods developed.

Shale oil production is a complex technological process where the addition of by-products arising from shale retorting gas, semi-coke, and waste containing carbon. Solid heat carrier process of shale oil production has direct CO<sub>2</sub> emissions. CO<sub>2</sub> emissions arise from semi-coke in the production of solid heat carrier.

The shale oil production inputs and outputs of the carbon balance were drawn up, and on the basis of the balance the probable CO<sub>2</sub> emission was determined.

In Estonia the ministry of the environment has established an ordinance, how to determine the emissions of carbon dioxide emitted into the ambient air, but this regulation does not conform to the shale oil production process, but rather to the combustion of the fuel.

As a novelty of this bachelor thesis, the calculation method of the carbon emission factor (CEF) has been evolved. The method is also suitable for the CEF of the generator gas emerging from Kiviter-process. The methodology is recommended to the Ministry of the Environment to revise existing legislation.

The hypothesis stated that some of the carbonates (magnesium carbonates) has decomposed in retort and this part of CO<sub>2</sub> does not emit through the stack. To confirm this hypothesis it is necessary to carry out the experimental test - determine the mineral amount of carbon dioxide in the ash as well as in the removable semi-coke.

In the calculations, the lower calorific value of the oil shale has been used to determine the CEF, not the higher calorific value. It is also explained why it is better to use lower calorific value in the production of shale oil.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] „Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2008-2015“, Keskkonnaministeerium, Tallinn, 2008.
- [2] "Eesti Statistika Aastaraamat 2015", Tallinn: Statistikaamet, 2015.
- [3] *"Eesti võimalused liikumaks konkurentsivõimelise madala süsinikuga majanduse suunas aastaks 2050"*, Tallinn, 2013.
- [4] *National Inventory Report 2012*.
- [5] *"Kliimapoliitika põhialused aastani 2050. Energeetika ja tööstuse valdkonna mõjude hindamine"*, 2016.
- [6] Keskkonnaministeeriumi koduleht "Kliimapoliitika põhialused aastani 2050", <http://www.envir.ee/et/eesmargid-tegevused/kliima/kliimapoliitika-pohialused-aastani-2050-0>. (28. mai 2016).
- [7] Keskkonnaministeeriumi koduleht, "Euroopa Liidu kasvuhoonegaaside heitkogustega kauplemise süsteem", <http://www.envir.ee/et/euroopa-liidu-kasvuhoonegaaside-heitkogustega-kauplemise-susteem>. (28. mai 2016).
- [8] "Eesti põlevkivitööstuse aastaraamat 2014", Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus, TTÜ Virumaa Kolledži põlevkivi kompetentsikeskus, 2014.
- [9] *Eesti Põlevkiviõli tootmise parim võimalik tehnika*, Tallinn, 2013.
- [10] *"Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030"*, Tallinn: Keskkonnaministeerium, 2016.

- [11] <http://www.oil-price.net/>. (30. mai 2016).
- [12] Riigiteataja, "Välisõhu kaitse seadus", <https://www.riigiteataja.ee/akt/V%C3%95KS>. (29. mai 2016).
- [13] EESTI STANDARD EVS-EN ISO 6976:2005, Eesti Standardikeskus.
- [14] R. Kuusik, A. Triikkel, Tallinna Tehnikaülikool, keemiatehnika instituut "Eesti lubjakivid ja dolomiidid vääveldioksiidi sorbendina", *"Keskkonnatehnika"*, 2003.
- [15] „Riigiteataja „Välisõhku eralduva süsinikdioksiidi heitkoguse määramismeetod“, <https://www.riigiteataja.ee/akt/12757215>. (14. mai 2016).
- [16] Keskkonnaministeriumi koduleht, "European Union Greenhouse Gas Emissions Trading Scheme", <http://www.envir.ee/en/european-union-greenhouse-gas-emissions-trading-scheme>. (28. mai 2016).