

Energiatehnoloogia instituut

**ÜLEVAADE PÕLEVKIVI TERMOGRAVIMEETRILISTEST
ANALÜÜSIDEST ERINEVATES HAPNIKUVABADES
KESKKONDADES**

**AN OVERVIEW OF OIL SHALE THERMOGRAVIMETRIC
ANALYZES IN DIFFERENT OXYGEN-FREE
ENVIRONMENTS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Liisa-Maria Kruusenvald

Üliõpilaskood 179817

Juhendaja: Birgit Maaten, vanemteadur

(Tiitellehe pöördel)

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.

"....." 2020.

Autor: Liisa-Maria Kruusenvald

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"....." 2020.

Juhendaja: Birgit Maaten

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."2020 .

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Liisa-Maria Kruusenvald (*autori nimi*) (sünnikuupäev: 28.05.1997)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Ülevaade põlevkivi termogravimeetrilistest analüüsides erinevates hapnikuvabades keskkondades,

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on

Birgit Maaten,

(juhendaja nimi)

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.*

Allkirjastatud digitaalselt (*allkiri*)

29.05.2020 (*kuupäev*)

Energiatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Liisa-Maria Kruusenvald, 179817

Õppekava, peeriala: EACB17/17 Energiatehnoloogia

Juhendaja(d): vanemteadur, Birgit Maaten, +372 53 455 128

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Ülevaade põlevkivi termogravimeetristest analüüsides erinevates hapnikuvabades keskkondades

(inglise keeles) An Overview of Oil Shale Thermogravimetric Analyzes in Different Oxygen-free Environments

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Uurida termogravimeetriselise analüüsi abil erinevate hapnikuvabade keskkondade ja erinevate kuumutuskiiruste mõju põlevkivile.
2. Võrrelda analüüsitulemusi kirjanduses olevate andmetega.
3. Leida kirjanduses olevatele andmetele lisaks uut ning täiendavat informatsiooni.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Termogravimeetriseliste analüüsides teostamine.	01.01.2020
2.	Kirjanduse ülevaate koostamine.	01.03.2020
3.	Analüüsitulemuste võrdlemine.	15.05.2020

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** ".....".....2020.a

Üliõpilane: Liisa-Maria Kruusenvald Allkirjastatud digitaalselt ".....".....2020.a
/allkiri/

Juhendaja: Birgit Maaten Allkirjastatud digitaalselt ".....".....2020.a
/allkiri/

Programmijuht: Oliver Järvik Allkirjastatud digitaalselt ".....".....2020.a
/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

SISUKORD.....	5
EESSÕNA	6
Lühendite ja tähiste loetelu.....	7
SISSEJUHATUS	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
1.1 Eesti põlevkivi iseloomustus	10
1.2 Põlevkivitööstuse keskkonnamõjud	11
1.3 Põlevkivi töötlemise tehnoloogiad ja väärindamine.....	12
1.4 Põlevkivi uurimine.....	13
1.5 Termogravimeetria	13
1.5.1 Meetodi iseloomustus	13
1.5.2 TGA kasutamine põlevkivi analüüsil	15
1.6 Aktiveeritud süsi.....	16
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	18
2.1 Kasutatud aparatuur ning katsetingimused	18
2.2 Analüüsitava materjali iseloomustus.....	19
3. TULEMUSED JA ANALÜÜS	20
3.1 Analüüsid He, CO ₂ , Ar ja N ₂ keskkondades	20
3.2 Analüüsid kuumutuskiirusel 1000 °C/min CO ₂ ja N ₂ gaasikeskkondades	29
3.3 Kuumutuskiiruse mõju analüüs.....	34
KOKKUVÕTE	39
SUMMARY.....	41
Kasutatud kirjanduse loetelu	44

EESSÕNA

Käesoleva bakalaureusetöö teema sõnastati Tallina Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudi professor Alar Konisti eestvedamisel läbiviidava projekti „PSG266, Aktiveerimistingimuste mõju poorse süsiniku valmistamisel põlevkivist“ raames. Lõputöö viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudis vanemteadur Birgit Maateni juhendamisel.

Bakalaureusetöö tegeleb Eesti põlevkivi uurimisega erinevates termilistes tingimustes termogravimeetrilise analüüsi abil. Informatsiooni saamiseks teostati analüüsid erinevates hapnikuvabades atmosfäärides ning erinevatel kuumutuskiirustel, sealhulgas kasutati ka analüsaatori kiirahju, mis võimaldab kuumutuskiirust 1000 °C/min.

Autor soovib tänada Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituuti hea töökeskkonna võimaldamise eest ning vanemteadur Birgit Maatenit asjatundliku juhendamise ning omandatud kogemuse eest.

Võtmesõnad: põlevkivi, aktiivsüsi, termogravimeetriline analüüs, bakalaureusetöö.

Lühendite ja tähiste loetelu

CCS – (*carbon capture and storage*) süsiniku püüdmise ja ladustamise tehnoloogia

C^{total} – kogu süsiniku sisaldus

GSKm – gaasilise soojuskandja meetod põlevkiviõli tootmisel

MS – mass-spektromeetria

m/z – keemilise ühendi massi ja laengu suhe

S_{org} – orgaanilise väevli sisaldus

$S_{\text{püriitne}}$ – püriitse väevli sisaldus

SSA – (*specific surface area*) eripind

$S_{\text{sulfaatne}}$ – sulfaatse väevli sisaldus

S^{total} – kogu väevli sisaldus

TGA – termogravimeetriline analüüs

TGA-MS – termogravimeetriline analüüs ühendatud mass-spektromeetriaga

TG-DSC – termogravimeetria koos diferentseeriva skaneeriva kalorimeetriaga

TSKm – tahke soojuskandja meetod põlevkiviõli tootmisel

%wt - massprotsent

SISSEJUHATUS

Eestile iseloomulik väärtuslik maavara ning energiaallikas on põlevkivi, mille väärtusahel koosneb mitmetest erinevatest lülidest. Tuntumad valdkonnad põlevkivi kasutamisel on elektri ja õli tootmine, kuid väärtusahel saab tegelikult alguse juba kaevandamisest. 2018. aastal moodustas põlevkivi Eesti energiatootmises kõikidest energiaallikatest 79% ning tänu põlevkivienergeetikale on Eesti Euroopa üks energiasõltumatutest riikidest. Samas on põlevkivitööstusel ka varjukülgi, mis puudutavad eelkõige selle negatiivset mõju keskkonnale. Üks kajastatud probleemidest on põlevkivi töötlemisest järele jäänud tuha ja poolkoksi ladustamine tuhaväljadele, milles olev aluseline vesi kujutab potentsiaalset ohtu läheduses paiknevatele veekogudele. Teine palju tähelepanu saanud probleem on põlevkivitööstuse õhuheitmed, mis on innustanud riiki põlevkivist elektri tootmist vähendama, aga ka teadlasi välja töötama keskkonnasõbralikumaid ja CO₂ neutraalseid tehnoloogiaid. Põlevkivitööstuse jätkusuutlikumaks muutmisel on oluline, et tooraine leiaks kasutust võimalikult mitmel erineval keskkonnasõbralikul moel. Kuna Eesti põlevkivil moodustab suure osa koostisest süsinikku sisaldav orgaaniline aine, siis on üheks teoreetiliselt sobivaks kasutusviisiks sellest adsorbendi tootmine.

Nii põlevkivist elektri, õli kui ka sorptiivsete omadustega materjali tootmine nõuab selle termilist töötlemist. Seega on vajalik omada võimalikult head ülevaadet antud tooraine käitumisest termilisel töötlemisel erinevates tingimustes. Selleks on laialdast kasutust leidnud termogravimeetriline analüüs (TGA), mis eelkõige võimaldab jälgida materjalis toimuvaid massi, struktuuri ja temperatuuri muutuseid erinevatel termilistel tingimustel. Lisaks võimaldavad termogravimeetrilised analüsaatorid kasutada analüüsi keskkonnaks erinevaid gaase või gaasisegusid. Antud meetod on hea ka oma paindlikkuse poolest kasutamisel koos teiste analüüsimeetoditega nagu näiteks mass-spektromeetria (MS), mille abil on võimalik kindlaks teha analüüsi käigus eralduvaid ühendeid. TGA-MS abil on uuritud nii põlevkivi ja selle poolkoksi põlemis- kui ka pürolüüsi protsesse. Levinumad uurimisel kasutatud atmosfäärid on õhk, lämmastik, argoon ja süsinikdioksiid ning selle segu hapnikuga. Viimases on leitud, et suurematel CO₂ kontsentratsioonidel põlemise atmosfääris on põlevkivi mineraalse osa lagunemine teistsuguse mehhanismiga, mille tõttu on ka CO₂ eraldumine protsessi käigus väiksem. Analüüse on läbi viidud ka erinevatel kuumutuskiirustel – 1, 5, 10, 15 ja 20 °C/min. Kuumutuskiirusi on uuritud enamasti argooni või lämmastiku keskkonnas.

Käesolev bakalaureusetöö koostati projekti „PSG266, Aktiveerimistingimuste mõju poorse süsiniku valmistamisel põlevkivist” raames ning annab ülevaate põlevkivi TGA-MS analüüsides erinevates atmosfäärides ning erinevatel kuumutuskiirustel. Erinevates

gaasikeskkondades toimuvate protsesside võrdlemiseks kasutati samal kuumutuskiirusel atmosfäärina heeliumit, argooni, lämmastikku ning süsinikdioksiidi. Erinevatel kuumutuskiirustel toimuvate protsesside võrdlemiseks kasutati atmosfäärina süsinikdioksiidi ning kuumutuskiirusi 1, 5, 10, 20, 35 ja 40 °C/min. Lisaks tehti analüüse ka analüsaatori kiirahjuga süsinikdioksiidi ning lämmastiku gaasikeskkondades. Kiirahi võimaldab kuumutuskiirust 1000 °C/min, mida seni teadaolevalt ei ole veel põlevkivi analüüsimisel kasutatud. Tulemusi võrreldakse kirjanduses kajastatud tulemustega ning tuuakse välja kattuvused ja erinevused. Tulemused on kasulikuks informatsiooniks ning baasiks edasistel uurimistel, mis puudutavad põlevkivist aktiivsöe ehk sorptiivse materjali tootmist.

Võtmesõnad: põlevkivi, aktiivsüsi, termogravimeetriline analüüs, bakalaureusetöö.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Eesti põlevkivi iseloomustus

Põlevkiviks nimetatakse kivimit, mis on oma olemuselt savikas või karbonaatse koostisega peeneteraline settekivim. Põlevkivi põlevaks komponendiks on kerogeen ehk tahke orgaaniline aine, mille minimaalne sisaldus erinevates põlevkivides varieerub vahemikus 5-25%, Eesti põlevkivis hinnanguliselt 30% [1]. Eestist võib leida kahte orgaanikarikast põlevat kivimit, milleks on graptoliitargilliit ning kukersiit [2].

Eesti graptoliitargilliit, ka mustad argilliidid, on välimuselt hallikas- või mustjaspruun peeneteraline savikivim, mis moodustus hilis-kambriumi ja vara-ordoviitsiumi perioodil, umbes 480 miljonit aastat tagasi ning mille kogust Eesti maapõues hinnatakse olevat umbes 60 miljardit tonni [2], [3]. Tekkimisprotsessi käigus on Eesti graptoliitargilliiti seostunud varieeruvast koostises molübdeeni, süsinikku, reenumi, antimoni, uraani ning arseeni [3]. Suure koostise varieeruvuse ning vähese orgaanilise aine sisalduse tõttu vajab graptoliitargilliit tulevikus töötlemiseks paindlikku ja mitmekesist tehnoloogiat ning see on ka põhjus, miks antud kivimit hetkel ei kasutata [2], [3].

Kukersiit, mis on ainulaadne nimetus Eesti põlevkivile, moodustus hinnanguliselt 20 miljonit aastat hiljem kui graptoliitargilliit ning on oma põleva orgaanilise aine sisalduse poolest oluliselt rikkam [2], [3]. Suurem huvi Eesti põlevkivi vastu tekkis kütuse puudusest, mille tõi endaga kaasa esimene maailmasõda ning 1940. aastaks ulatus aastane kaevandatav maht 1,7 miljoni tonnini [4]. 2018. aasta Eesti põlevkivitööstuse aastaraamatu andmetel on siiani põlevkivi kaevandataud ligikaudu miljard tonni, põlevkivivarusid kokku on 4,8 miljardit tonni ning sellest miljard tonni hinnatakse olevat aktiivset piiranguteta kaevandatavat põlevkivi [5].

Kuiva kaubandusliku kukersiidi kerogeeni sisaldust hinnatakse vahemikku 30-50% ning ülejäänud 50-70% kuivainest moodustab mineraalne osa. Niiskusesisaldus varieerub 10-15% ulatuses [1]. Kerogeeni põlevad komponendid on süsinik ja vesinik, mille sisaldused on vastavalt 76,5-77,5% ja 9,4-9,9% [1], [2]. Ülejäänud koostise elemendid on hapnik 9,0-11,5%, väävel 1,2-2,0%, lämmastik 0,2-0,5% ja kloor 0,5-0,9% [1]. Koostise järgi hinnatakse Eesti kukersiiti üheks kerogeeni rikkaimatest põlevkividest ja seetõttu on Eesti põlevkivil ka kõrgem energeetiline potentsiaal kui keskmisel 5-25% orgaanika sisaldusega põlevkivil. 1 tonnist Eesti põlevkivist on võimalik toota 850 kWh

elektrienergiat või 125 kg põlevkiviõli ning 35 m³ uttegaasi vastavalt kütteväärtustega 39 800 kJ/kg ja 46 800 kJ/m³ [6].

Põlevkivist primaarenergia (GWh) energiatootmise osakaaluga Eestis, mis 2018. aastal oli 68,9% kõigist kütuse/energia liikidest. 2018. aastal moodustas põlevkivi 79% kõikidest energiaallikatest energiatootmises [7]. Kui võrrelda teiste Euroopa riikidega, siis Eesti oma põlevkivisektoriga on energeetiliselt kõige iseseisvam. Sõltuvus teistest riikidest oli 2017. aastal alla 15%, samas kogu Euroopa Liidu sõltuvus väljapoolt imporditavast energiast aastate vahemikus 2000-2017 oli kasvanud 47 protsendilt 55 protsendile [8].

1.2 Põlevkivitööstuse keskkonnamõjud

Üheks suuremaks komistuskiviks põlevkivi kaevandamisel ja töötlemisel on negatiivne mõju keskkonnale: maakasutus, ökoloogiline mõju, jäätmed, õhu kvaliteet, vee kvaliteet ning sotsiaalmajanduslik mõju [6]. Viimane avaldab Eestile negatiivset mõju juhul, kui põlevkivitööstust sulgema hakatakse – 2018. aastal andis põlevkivitööstus tööd 7303 inimesele [5].

Põlevkivi kaevandamise ja töötlemise tulemuseks on tagastatava pinnase maht 15-20% suurem esialgsest puutumata pinnasest. Selleks, et maapinnale jõuaks võimalikult vähe jäätmeid rakendatakse maa-alust kaevandamist ning jäätmete tagastamist, mille tulemusel jõuab pinnale vaid kasutusse minev põlevkivi. Siiski põhjustab niisugune tegevus aastakümnete pikkuseid muutusi maastiku kasutamises [6].

Igal aastal tekib põlevkivi elektrijaamade tegevuse tagajärjel 7-8 miljonit tonni aluselist tuhka, mis suunatakse tuha märg-ärastuse käigus tuhaväljadele ning settetiikidesse Narva jõe vahetus läheduses [9]. Tuha-vee suhe selles protsessis on 1:20. Antud süsteem koosneb kahest tiigist: kõigepealt suunatakse tuha-vee segu esimesse ehk ülemisse tiiki, kus toimub suurema osa tuhaosakeste settimine ning seejärel pumbatakse vesi teise ehk alumisse tiiki ülejäänud osakeste settimiseks. Viimase etapina suunatakse vesi läbi kollektorite tagasi elektrijaama, kus protsess hakkab uuesti algusest [9]. Kuna settetiikides olev vesi on tuhaga segunemise tõttu tugevalt aluseline, kujutab see ohtu Narva jõele ning sellega ühenduses olevatele veekogudele [9].

Suurim kasvuhoonegaaside tekitaja Eestis on energeetikasektor, mis 2017. aastal tekitas 88,8% kogu kasvuhoonegaaside heitkogusest [10]. Lisaks oli 2014. aastal

tekitatud CO₂ kogus inimese kohta 14,849 tonni, võrdluseks võib tuua Ameerika Ühendriigid, mille CO₂ kogus inimese kohta oli 16,5 tonni, Islandi 6,1 tonniga, Läti 3,5 tonniga [11]. Viimasesse läheb 77% Eesti eksporditavast elektrist [5]. Põlevkivi põletamine ning põlevkiviõli tootmine tekitab süsinikdioksiidi, mis on peamiseks kasvuhoonegaasiks. Süsinikdioksiid tekib põlevkivi kuumutamisel kõrgel temperatuuril, kui hakkab lagunema kivimi mineraalne karbonaatne osa [6]. On leitud, et Eesti kukersiidi otsesel põletamisel tekib 106 kg CO₂/GJ energia kohta [1]. Lisaks süsinikdioksiidile eralduvad ka vääveloksiidid, lämmastikoksiidid ning süsinikmonooksiid [6]. Protsesside käigus eralduvatest emissioonidest atmosfääri, vette ja pinnasesse oli teadlikkus tööstuse algusaastatel madal.

Tänu aastakümnete pikkusele kogemusele põlevkivitööstuses on asjakohaseid meetmed keskkonna säästmiseks juba välja töötatud ning tegeletakse aktiivselt ka uute võimaluste uurimisega [12].

1.3 Põlevkivi töötlemise tehnoloogiad ja väärindamine

Põlevkivi väärtusahel koosneb mitmetest huvitavatest lülidest. Põlevkivi karjäärade ja kaevanduste kõrvalsaadusteks on ehitusmaterjalid nagu killustik, tsement ning lubjakivi. Põlevkivi töötlemise tehase toodanguteks on õli ja kütus, peenkeemia, ehitusmaterjalid ning toore ehitusmaterjalide ja elektrodide valmistamiseks. Töötlemisest üle jäänud energia muundatakse kas elektri- ja soojusenergiaks või auruks [5].

2018. aastal oli põlevkiviõli toodang tänu kõrgele nafta hinnale rekordiline, vedades kogu Eesti keemiatööstuse tootmismahu kasvu viiendiku võrra eelmise aastaga võrreldes [13]. Põlevkiviõli tootmisel kasutatakse käesoleval ajal gaasilise soojuskandja meetodit (GSKm) ning tahke soojuskandja meetodit (TSKm) [5], [12].

Kohtla-Järve VKG AS-is ja Kiviõli Keemiatööstuse OÜ-s kasutatakse GSKm-il väljatöötatud gaasigeneraatori protsessi, mille baasil on välja töötatud erineva põlevkivi läbilaskevõimega ja konstruktsiooniga Kiviteri tehnoloogiad. TSKm tuntakse sellel baseeruva Galoter protsessi järgi, mille alusel on rakendatud Petroter, TSK-500 ja Enefit-140 ning Enefit-280 tehnoloogiad, viimane on TSKm tootmistehnoloogia edasiarendus [12].

1.4 Põlevkivi uurimine

Eestis on põlevkivi leidnud laialdast kasutust juba 20. sajandi algusest ning selle omadused, peamised probleemid ja väärtusahel on kirjeldatud eelnevates alapeatükkides. Kõigi kirjeldatud teadmiste ja probleemideni on jõutud põlevkivi põhjaliku uurimisega, mis hõlmab endas näiteks materjali omaduste ja keemilise koostise uurimist, tahkete ja vedelate kütuste analüüsi, põlevkivi termilise töötlemise tehnoloogiate arendamist ning nendega kaasnevate negatiivsete keskkonnamõjude vähendamist [14].

Antud teemade uurimiseks kasutatakse vastavalt vajadusele ning eesmärgile erinevaid meetodeid. Näiteks füüsikaliste omaduste hindamine, mikroskoopia, karbonisatsiooni test, Fischeri analüüs. Kaudsete termiliste meetoditena kasutatakse laser pürolüüsi, termogravimeetrilist analüüsi (TGA) ning termilist kromatograafiat [15].

Nagu ka alapeatükkidest 1.1-1.3 selgub, on põlevkivi uurimine Eestile siiani aktuaalne ja vajalik.

Käesolevas töös leiab uurimismeetodina lähemat käsitlemist termogravimeetria ehk termogravimeetiline analüüs.

1.5 Termogravimeetria

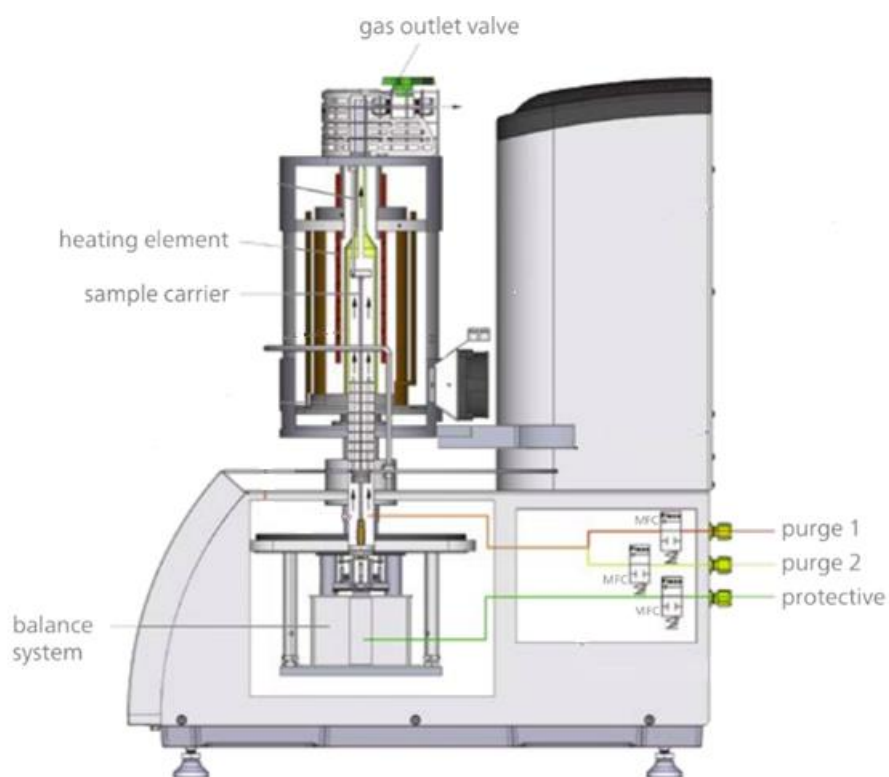
1.5.1 Meetodi iseloomustus

Teadaolevalt hakati termogravimeetria kasutama 19. sajandi esimeses pooles niiskuse sisalduse leidmiseks tekstiili kius ning Hiina siiditööstuses kvaliteedi kontrolliks. Kaasajal on termogravimeetiline analüüs leidnud kasutust laias varieeruvuses, erinevates materjalides toimuvatest oksüdatsiooni protsessidest kuni ravimite polümorfsete vormide tuvastamiseni. Meetodi kasutamist toetab ka asjaolu, et tänu väikestele proovikogustele ning heale integreeritavusele erinevate analüütiliste protsessidega, on analüütilise keemia mõistes tegemist võrdlemisi rohelise analüüsimeetodiga [16].

Termogravimeetria abil saab jälgida materjalide käitumist protsessides, mis toimuvad kuumutamise tulemusena: massi, mahu, temperatuuri, koostise ning struktuuri muutusi. Antud meetodi abil on võimalik kindlaks teha ka näiteks materjali soojusmahtuvust ja termilist stabiilsust [16].

Termogravimeetria on meetod, mis kujutab proovi massi jälgimist ajas või temperatuuri muutumise käigus. Meetodit rakendatakse termogravimeetrilise analüsaatori abil, milles proov läbib etteantud ja kontrollitud temperatuuri programmi kindlalt määratud

gaasikeskkonnas. Lühidalt – TGA mõõdab analüsaatori ahjus oleva proovi massi selle kuumutamisel või jahutamisel. Näidis termogravimeetrilise analüsaatori ehitusest on toodud Joonisel 1.1 [17]. Analüsaator koosneb lihtsustatult kütteelemendist (*heating element*), ahju paigaldatud proovihoidjast (*sample carrier*), mis on toetatud täppiskaaluga (*balance system*). Ahju sisenev ühtlane gaasivoog (*purge 1, 2 ja protective*) tekitab eksperimendi jaoks kontrollitud atmosfääri, mille keskmes asub uuritav proov ning väljub väljalaske ventiilist (*gas outlet valve*) [18]. Etteantud proovikogus paigutatakse proovihoidjasse spetsiaalse keemiliselt inertse anuma sees. Anumatena kasutatakse kõige sagedamini hea töökindluse ning mõistliku hinnaga silindrilise kujuga Al_2O_3 tiigleid, mille kõrguse ja diameetri suhe on väiksem kui 1, et kindlustada proovist eksperimendi käigus eralduvate gaaside väljumist tiiglist [16].



Joonis 1.1. Termogravimeetriline analüsaator NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® TG-DSC

Eksperimendis eralduvate ühendite analüüsiks ühendatakse TGA enamasti mass-spektromeetriaga (MS), Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopiaga, gaaskromatograafia ja mass-spektromeetriga või sarnastega [19].

1.5.2 TGA kasutamine põlevkivi analüüsil

TGA iseloomustus näitab, et tegemist on paindliku ning efektiivse analüüsimeetodiga, mis, nagu ka alapeatükis 1.4 selgub, sobib põlevkivi põlemise ning sellega seotud protsesside uurimiseks. See annab võimaluse hinnata kvantitatiivselt massikaoga seotud õli eraldumist ning võimaldab infot ja kvantitatiivseid andmeid kivimi mineraalse osa ning selle lagunemise kohta [15]. Kuna analüüsi tulemused sõltuvad nii analüüsitingimustest, nagu näiteks kuumutuskiirus või gaasikeskkond, kui ka analüüsitava materjali omadustest [16], siis leidub põlevkivi uurimiseks TGA-l mitmeid erinevaid võimalusi.

TGA-d on kasutatud näiteks Ameerika, Hiina ja Eesti põlevkivide poolkokside orgaanilise ning mineraalse koostise määramiseks [20]. Selleks kuumutati 100 ml/min õhu atmosfääris proove kõigepealt vaba niiskuse eemaldamiseks kiirusega 30 °C/min kuni 120 °C ning hoiti sellel temperatuuril 20 minutit. Orgaanilise osa määratlemisel kuumutati proove edasi 20 °C/min kuni 600 °C ning säilitati seda temperatuuri 35 minutit [20]. Sama protseduuri järgiti töös, mis uuris Ameerika, Hiina ja Eesti põlevkivi poolkoksi sorptiivset potentsiaali, kusjuures on teada, et temperatuuridel üle 620 °C hakkab toimuma põlevkivi karbonaatse osa nagu kaltsiidi, dolomiidi ja ankeriidi lagunemine, mille massikadu ei saa orgaanilise osa määratlemisel arvesse võtta [21]. Samas uuringus leiti, et kui tõsta heeliumi keskkonnas põlevkivi poolkoksi pürolüüsi temperatuuri 500 kraadilt 1000 kraadini, väheneb poolkoksi allesjäänud orgaanilise söe sisaldus umbes kolmandiku võrra [21].

Koos mass-spektromeetriga on TGA-d kasutatud näiteks Eesti põlevkivi põlemise iseloomustamiseks N₂/O₂ ja CO₂/O₂ atmosfäärides. Kõigil mõõtmistel kuumutati proov kiirusega 10 °C/min kuni 1240 °C, gaasivoos 60 ml/min. Uuringus leiti antud atmosfäärides erinevus karbonaatse osa lagunemises temperatuuridel 670-940 °C ning mass-spektromeetri abil tehti kindlaks erinevus CO₂ eraldumisel [22]. Lisaks on sama kombinatsiooni kasutatud näiteks kuumutuskiiruse ja mineraalse matriksi mõju uurimisel kerogeeni pürolüüsil põlevkivis, kus proove kuumutati 60 ml/min argooni gaasikeskkonnas rõhul 150 kPa kuni 1000 °C kuumutuskiirustega 5 °C/min ja 10 °C/min. Täheledatakse, et anorgaaniliste gaaside tekkimine algas umbes 400 °C juures ning suuremal kuumutuskiirusel toimub näiteks H₂ ja H₂O maksimaalne eraldumine 33 °C kõrgemal temperatuuril ehk 483 °C juures. Sama erinevus leiti ka CO ja C₂H₄ ning CO₂ ja C₃H₈ eraldumisel [23]. Ameerika Green Riveri maardla põlevkivi pürolüüsi kompositsioonilises ja kineetilises analüüsis viidi kuumutuskiirustega 0,5 °C/min, 1 °C/min, 5 °C/min ning 10 °C/min eksperimendid läbi 100 ml/min N₂ keskkonnas. Leiti, et kuumutuskiiruse kasv põhjustab kasvu ka süsivesinike, aromaatsete ühendite ning alkeenide eraldumise kontsentratsioonides [24].

1.6 Aktiveeritud süsi

Aktiveeritud süsi ehk aktiivsüsi on üldnimetus poorsest süsinikust materjalidele, mis erinevad oluliselt tavalisest söest [25]. Puidu põletamisel saadavat sütt on aktiivsöena kasutatud juba tsivilisatsiooni algusaegadest, ajaloos registreeritud varaseimad kasutused aktiivsöele on kütusena, puidu säilitamiseks ning mitmete haiguste leevendamiseks meditsiinis. Teadaolevalt esimese läbimurde aktiivsöe uurimise vallas tegi 1773. aastal rootsi keemik Carl W. Scheele, kes hindas puidu põletamisel saadud söe adsorptsioonivõimet sellesse imendunud gaaside hulga mõõtmisel. 18. sajandi lõppu ning 19. sajandi algusesse jääb aktiivsöe kasutuselevõtt toiduainetetööstuses suhkru valgendamisel ja aktiivsöe laialdasem kasutamine vee puhastamisel. Tänapäeval leiab aktiivsüsi samuti kasutust pulbri kujul vee puhastusel. Lisaks kasutatakse pulbri kujul aktiivsütt aina enam ka õhu puhastamisel [26].

Aktiivsüsi on mitte grafitiseeritav süsinik, mis tähendab, et seda ei saa kõrgel kuumusel töötlemisega grafiidiks muuta. See tähendab, et antud tüüpi süsinikud ei läbi kristallilise grafiidi struktuuri omandamisel karboniseerimisel vedelat faasi, vaid protsessi käigus jääb aine struktuur samaks. Aktiveeritud söe saamiseks tuleb materjali peale karboniseerimist töödelda mõne gaasiga, näiteks süsinikdioksiidiga [27]. Tavaliselt käibki aktiivsöe valmistamine kahes etapis: esimene etapp on karboniseerimine materjali termilise töötlemise käigus, et eemaldada süsinikuvabad ühendid ja toota väga väikeste algeliste pooridega süsiniku massi; teine etapp on aktiveerimine, mis kujutab endast pooride juurde tekitamist ning olemasolevate pooride suurendamist. Kusjuures teist etappi on võimalik läbi viia nii keemilises kui ka füüsikalises võtmes. Füüsikaline, teisisõnu ka termiline aktiveerimine, toimub temperatuuridel 800 - 1100 °C mõne oksüdeeriva gaasi, näiteks CO₂, õhu või auru, keskkonnas [28]. Auru kasutamine näiteks kivisöe aktiveerimisel aitab kaasa pooride tekkele, mille suurused varieeruvad laias vahemikus ning mis sobiks hästi erinevate lahuste adsorbeerimiseks [27].

Aktiveeritud sütt saab toota pea igast süsinikku sisaldavast orgaanilisest ainest nagu näiteks puit ja saepuru, puuviljakivid, pähklikoored aga ka kivisüsi ning naftakoks. Sobiva materjali valik aktiivsöe tootmiseks sõltub enamasti selle saadavusest, hinnast, rakenduse eesmärkidest. Materjalil võiks olla ka suhteliselt väike anorgaaniliste ainete sisaldus ning seda võiks olla võimalikult lihtne aktiveerida [27]. Ühtedeks eelistatumateks materjalideks on kõvad bituumenit sisaldavad kivisöed, millest saab toota nii odavamalt aktiivsütt kui ka kallimat graanuli kujul kõva süsinikku [27], [29]. Lisaks on leitud, et kivisöe aktiivsöe saagikus on suurem kui näiteks lignotselluloosil baseeruvatel materjalidel nagu puit või pähklikoored [27].

Füüsikalise aktiveerimise teel on uuritud aktiivsöe tootmist Austraalia kivisöest. Umbes 15 g osakeste suurusega 212-250 μm proovi kuumutati 100 ml/min N_2 gaasivoos kuni 750 $^\circ\text{C}$, kuumutuskiirusega 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ vertikaalses kvartsist reaktoris. Proovi hoiti 750 $^\circ\text{C}$ juures 2 tundi selleks, et eemaldada kogu lenduv ning tõrvane materjal. Antud protsessi etapi juures tuvastati massikadu 40%. Seejärel viidi umbes 5 g järelejäänud proovist teise samasugusesse reaktorisse ning kuumutati seal 100 ml/min N_2 voos 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ kuni 800 või 900 $^\circ\text{C}$. Peale nende temperatuuride saavutamist muudeti aktiveerimiseks gaasivoog 150 ml/min CO_2 -ks. Leiti, et kuumutamine 800 kraadini oli pooride tekke seisukohalt efektiivsem kui 100 $^\circ\text{C}$ kõrgem temperatuur [29]. Teine füüsikalise aktiveerimise teel uurimus viidi läbi Kasahstani põlevkiviga. Antud töös kasutati proove, mis esmalt purustati 0,1 mm osakesteks, millest seejärel vormiti 0,8 cm diameetriga pelletid. Karboniseerimine toimus 20 ml/min Ar gaasivoos 700-750 $^\circ\text{C}$ juures 60 minutit. Aktiveerimine viidi läbi auruga 10 ml/min 850-900 $^\circ\text{C}$ juures samuti 60 minutit. Analüüside tulemused näitasid, et säärasel karboniseerimisel ja aktiveerimisel võiks Kasahstani põlevkivi hästi sobida adsorbendiks naftasaaduste, raskemetallide soolade jms. eemaldamiseks vedelast keskkonnast [30]. Lisaks on olnud vaatluse all ka põlevkivi poolkoksid – viide uurimusele on esitatud käesolevas töös ka eelnevalt [21]. Uurimuses veenduti, et ka põlevkivi poolkoksil on sorptiivse materjali potentsiaali, mille kasutamine vähendaks ohtu keskkonnale, mida siiani tekitab antud materjali tuhaväljadele ladustamine.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Käesolevas töös analüüsiti põlevkivi eesmärgiga uurida termilisel töötlemisel erinevate gaasikeskkondade ja kuumutuskiiruste mõju massi muutuse profiilile ning eralduvatele gaasidele. Lisaks võrrelda ja analüüsida eksperimentides saadud tulemusi, tuginedes kirjandusest leitud andmetele.

2.1 Kasutatud aparatuur ning katsetingimused

Kõik termogravimeetrisel analüüsid viidi läbi NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® TG-DSC analüsaatoril, mis oli ühendatud NETZSCH QMS Aëolos® mass spektromeetriga. Eralduvad gaasid suunati läbi kuumutatava kapillaari mass-spektromeetrisse, kapillaari temperatuur hoiti 300 °C juures, et ei saaks toimuda kondenseerumist. TGA-MS kombinatsioon on sobiv hindamiseks, kas erinevate ühendite eraldumine toimub pürolüüsi protsessil üheaegselt [24]. Proovihoidjatena kasutati Al₂O₃ tiigleid. Lisaks sooritati enne iga analüüsi ka tühimõõtmine, et vältida näilist massi kasvu, mis on tingitud etteantud puhtas atmosfääris pidevatel tingimustel mõõtmistest [16]. Niisugune nähtus on seotud üleslükkejõuga, mis TGA testidel tekib temperatuuri muutusest ning konduktiivsest soojusvahetusest madalamatel temperatuuridel. Proovihoidjat ja proovi ümbritsev gaas vahetab ahju seintega analüüsi alguses soojust konduktsiooni teel kiiremini, kui proov ning proovihoidja. Seetõttu tõuseb gaasi temperatuur kiiremini ning tihedus muutub väiksemaks, gaasile mõjuv üleslükkejõud kahaneb ning see tekitab proovi massi näilist kasvu [31], [32]. Kõrgematel temperatuuridel hakkab soojusvahetus toimima kiirguse teel ning temperatuur kogu ahjus muutub ühtlasemaks, mistõttu antud nähtus avaldab analüüsile vähem mõju [32]. Eksperimendid jaotusid kolme gruppi, mis erinesid kuumutuskiiruste ja kasutatud gaasikeskkondade poolest.

Esimesse gruppi kuuluvaid analüüse viidi läbi kuumutuskiirusel 20 °C/min kuni temperatuurini 1200 °C, 5.0 puhtusega (99,999%) Ar, He, N₂ ning CO₂ atmosfäärides, et uurida erinevate hapnikuvabade keskkondade mõju proovi massi muutuse profiilile ning selgeks teha, millistel temperatuuridel ja kuidas toimub protsessi vältel gaaside eraldumine. Argoon, lämmastik ja heelium on tuntud kui inertsed gaasid, mis tagavad prooviga mittereageeriva keskkonna [33], [34], [35]. Süsinikdioksiidi suuremad sisaldused CO₂/O₂ põlemise atmosfääris põlevkivi termilisel töötlemisel on näidanud, et protsessis tekkiv CO₂ kogus põlevkivi karbonaatse osa teistsugusest lagunemismehhanismist tingitult on väiksem, mille tõttu oleks niisugust atmosfääri asjakohane kasutada süsiniku püüdmist ning ladustamist kasutava ehk CCS (*carbon*

capture and storage) tehnoloogiaga põlevkivitööstuses [22]. Lisaks on CO₂ sobiv karboniseeritud materjali aktiveerimiseks [28], [29]. Soojusjuhtivuse poolest on CO₂ ning Ar sarnased, nende soojusjuhtivused 327 °C juures on vastavalt 41,6 ja 46 mWm⁻¹K⁻¹. Heelium on aga suurema soojusjuhtivusega, 327°C juures 251,6 mWm⁻¹K⁻¹ [36]. Kõikides selle grupi analüüsides kasutati summaarset gaasivoolu 60 ml/min.

Teise gruppi kuuluvad analüüsid sooritati analüsaatori kiirahjuga, mis võimaldab lineaarset kuumutuskiirust kuni 1000 °C/min, olles nii lähedasem reaalsele tööstuslikele protsessidele. Atmosfääradena kasutati puhtusega 5.0 60 ml/min N₂ ning CO₂ vooge. Eesmärk oli uurida, kuidas nii suur kuumutuskiirus võiks massi muutust ja eralduvate gaaside iseloomu mõjutada ning milliseid erinevusi võib nende protsesside käigus tekkida kahes erinevas atmosfääris.

Kolmas grupp analüüse sooritati 50 ml/min puhtusega 5.0 CO₂ gaasikeskkonnas kuumutuskiirustel: 1, 5, 10, 20, 35 ja 40 °C/min. Katsetega sooviti selgeks teha erinevate kuumutuskiiruste mõju nii proovi massi muutustele kui ka proovist eralduvatele gaasidele.

2.2 Analüüsitava materjali iseloomustus

Analüüsides kasutati Eesti põlevkivi laborinumbriga 19-221. Tegemist on Eesti põlevkiviga, mis on pärit Ojamaa kaevandusest. Materjal purustati analüüsimiseks osakesteks, suurusega <30 µm. Kõikidel analüüsidel kasutati proovi massiga ligikaudu 10 mg. Materjali koostis on esitatud massprotsentidena Tabelis 2.1.

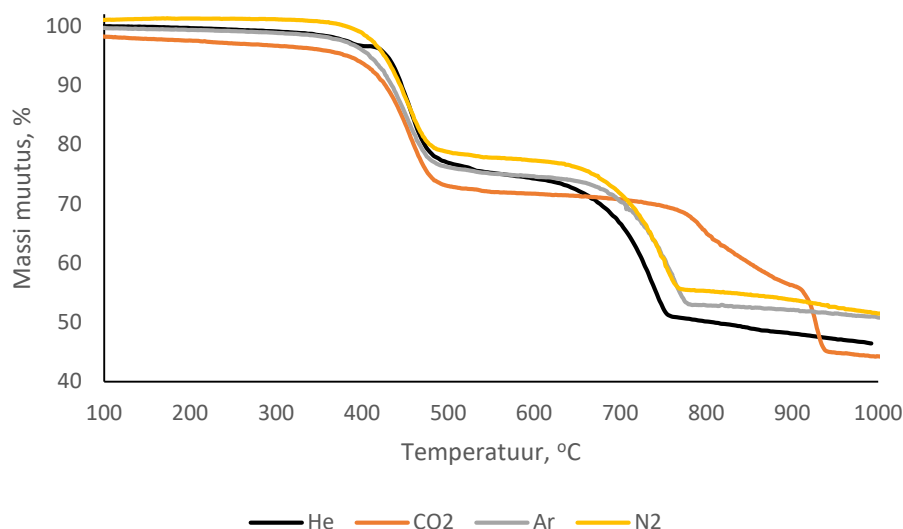
Tabel 2.1 Analüüsitava põlevkivi koostis, %wt

Analüüs	Tulemus
Analüütiline niiskus	0,44
Tuhk	51,41
C ^{total}	27,25
H	2,88
N	0,07
S ^{total}	1,64
S _{Sulfaatne}	0,09
S _{Püriit}	1,05
S _{org}	0,50
Mineraalne CO ₂	21,93
Cl sisaldus	0,099

3. TULEMUSED JA ANALÜÜS

3.1 Analüüsid He, CO₂, Ar ja N₂ keskkondades

Analüüsid viidi läbi peatükis 2.1 teises lõigus kirjeldatud tingimustel. Neli massi muutuse kõverat joonisel 3.1 kajastavad proovi massikadusid He, CO₂, Ar ja N₂ keskkondades.



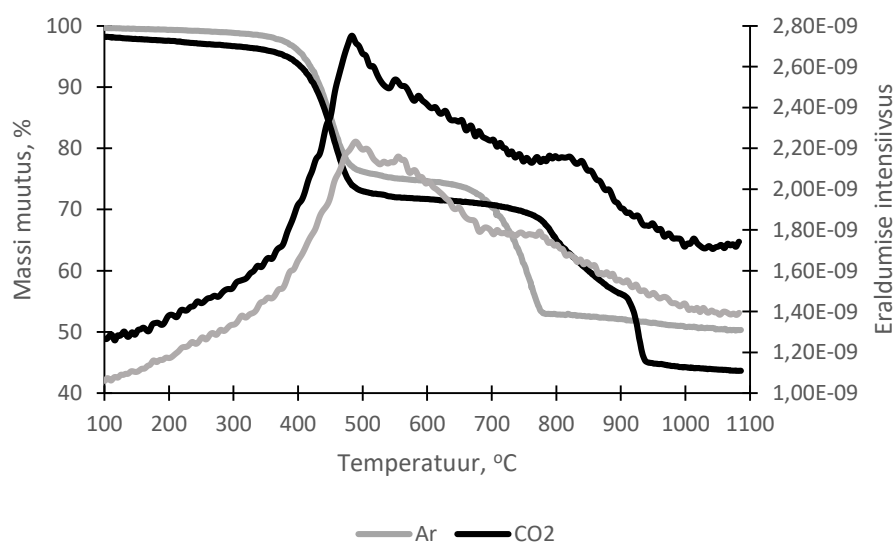
Joonis 3.1 Massi muutuse kõverad He, CO₂, Ar ja N₂ keskkondades

Põhiliselt jaguneb proovi lagunemine kahte selgelt eristatavasse astmesse. On leitud, et põlevkivi pürolüüsil madalamatel temperatuuridel kuni 200 °C esinev massikadu on tingitud niiskuse eraldumisest, samuti temperatuuridel kuni 500 °C võib vabaneda põlevkivi koostisesse kuuluvate savimineraalide struktuurne niiskus [37]. Kirjeldatud massikadu on näha ka Joonisel 3.1. Esimene selgesti eristatav massikao etapp on Joonisel 3.1 nähtav temperatuuride vahemikus 400 – 510 °C. See näitab kerogeeni lagunemist ning süsivesinike vabanemist ehk teisisõnu orgaanilise aine pürolüüsi [37], [38]. Teine märgatav aste graafikul esineb vahemikus ligikaudu 650 – 780 °C, mis on tingitud karbonaatsete mineraalide nagu kaltsiidi ja dolomiidi lagunemisest [37]. Eristuvana saab siiski esile tõsta CO₂ keskkonnas tehtud analüüsi, kus teises astmes toimuv lagunemine on jaotunud omakorda kahte etappi. Teadaolevalt stabiliseerub kaltsiit CO₂ atmosfäärides kõrgematel temperatuuridel, mille tõttu laguneb esimesena dolomiit ning seejärel kaltsiit [22]. Lisaks selgub, et temperatuuride vahemikus 400 – 715 °C on massikadu CO₂ atmosfääris suurem kui Ar, N₂ ja He atmosfäärides ning lõplikud massikaod CO₂, He keskkondades on vastavalt 56, 54%, Ar ja N₂ atmosfäärides 50% juures. Samas on kuumutuskiirusel 10 °C/min 100 % CO₂ ning Ar atmosfäärides

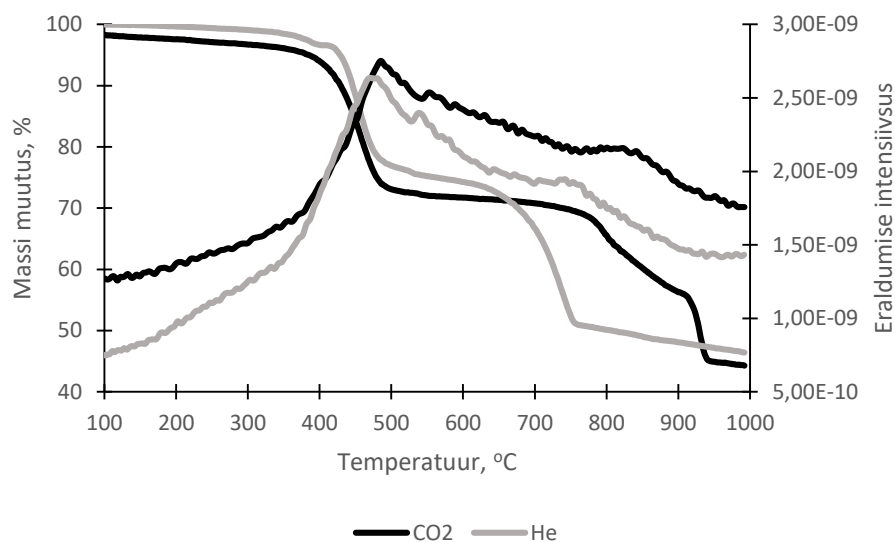
leitud, et lõplik massikadu nendes keskkondades erineb vaid umbes 1% [39]. L. Loo ja teised on põlevkivi põlemise analüüsimisel N_2/O_2 ning CO_2/O_2 keskkondades leidnud, et põlemisele, mis toimub peamiselt CO_2 keskkonnas on iseloomulik protsessi aeglustumine ning muutused karbonaatse osa lagunemisel võrreldes keskkonnaga, milles peamine gaas on N_2 , sama O_2 koguse juures [22]. Nagu Joonise 3.1 analüüsimisel selgub esineb sarnane nähtus ka 99,999% CO_2 keskkonnas võrreldes sama puhtusastmega N_2 , He ning Ar atmosfääridega.

Eralduvate gaaside analüüsil vaadeldi ühendeid, mille massi ja laengu suhted (m/z) olid 2 (H_2), 18 (H_2O), 33 ja 34 (H_2S), 39, 42 ja 43 (süsivesinike fragmendid), 44 (CO_2) ning 64 (SO_2). Antud fragmendid on valitud lähtuvalt Eesti põlevkivi koostisest, mis on välja toodud peatükis 1 ja proovi koostisest, mille esitab tabel 2.1. Kuna lämmastik on TGA analüüsidel laialdaselt kasutatav keskkond ning tulemused sarnanevad kirjanduses kajastatuga, siis leiavad N_2 keskkonnas tehtud analüüsid antud alapeatükis vähem kajastust.

Orgaanilise aine lagunemise etapi lõpus näitasid kõigis keskkondades eraldumise intensiivistumist H_2O (Joonised 3.2 ja 3.3) ning süsivesinikud. Küll aga toimub H_2O eraldumine argoonis ja lämmastikus võrreldes CO_2 ja He atmosfääridega hiljem. Lisaks on eraldumist kõikides keskkondades näha ka karbonaatse osa lagunemise etapis, mida seostatakse omakorda CO_2 eraldumisega, mille käigus osa vabanenud vesinikku seotakse veeks [23].

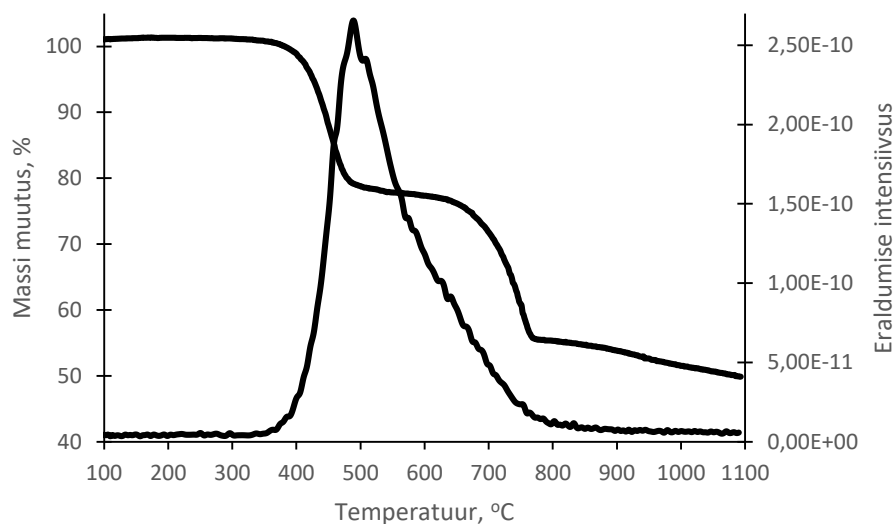


Joonis 3.2 H_2O eraldumine Ar ja CO_2 keskkondades

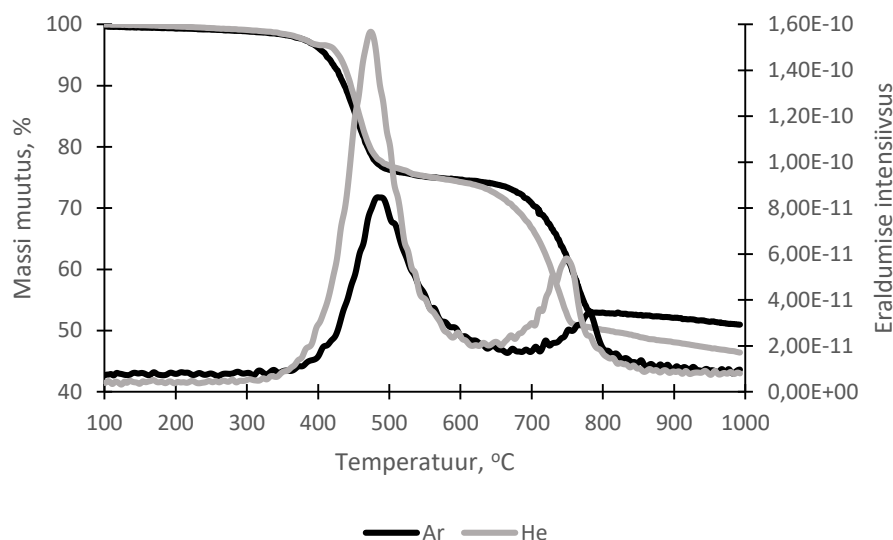


Joonis 3.3 H₂O eraldumine CO₂ ja He keskkondades

Süsivesinike selgemalt eristatavad teravad piigid esinesid He, Ar ja N₂ keskkondades. Joonistelt 3.4 ja 3.5 on näha intensiivsuse maksimumväärtusi orgaanika lagunemisel. Samas esinesid He ja Ar keskkondades massi ja laengu suhte 43 puhul märgatavad piigid ka anorgaanilise aine lagunemise lõpus.

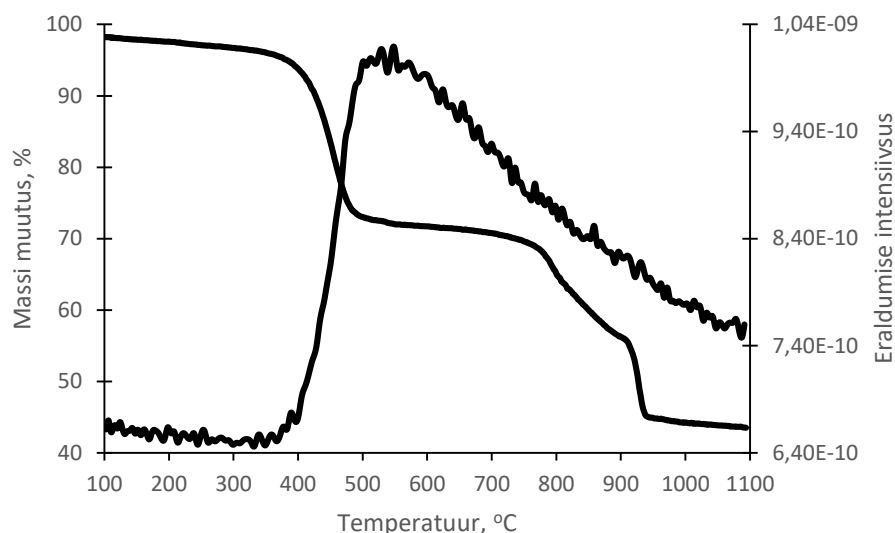


Joonis 3.4 Süsivesiniku fragmendi $m/z=39$ eraldumine N₂ keskkonnas



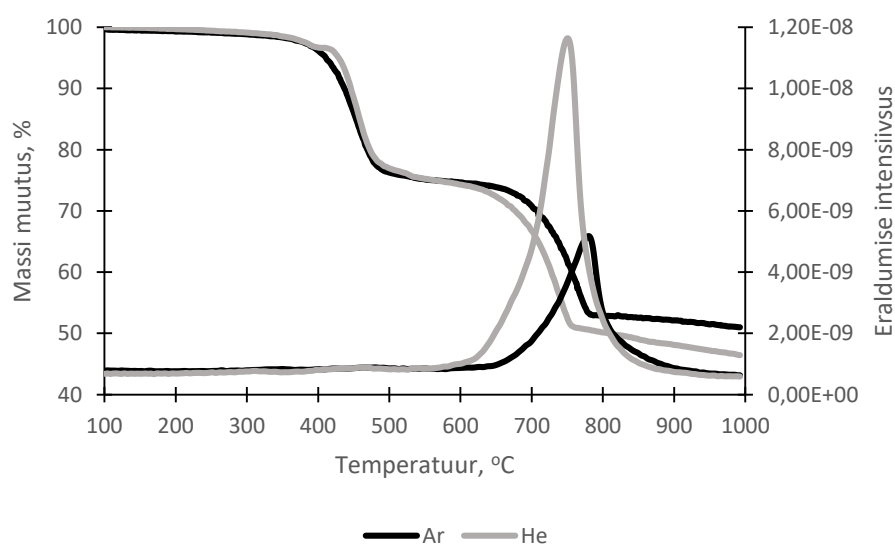
Joonis 3.5 Süsivesiniku fragmendi $m/z=43$ eraldumine Ar ja He keskkondades

Kõige varem, temperatuuril umbes 360 °C hakkas süsivesinike eraldumise intensiivsus kasvama He atmosfääris ning kõige hiljem, sarnaselt H_2O eraldumisele, Ar ja N_2 keskkondades. CO_2 -s oli m/z 42 ja 43 kujud võrreldes teiste keskkondadega laiemad ning graafikute maksimumväärtused esinesid kerogeeni ja karbonaatse osa lagunemise vahel, temperatuuridel 550 – 580 °C. Edasistel temperatuuridel võtsid mõlema fragmendi intensiivsused antud keskkonnas laugema alanemistendentsi (Joonis 3.6). Laiemaid piike on täheldatud mõõtmistel süsinikdioksiidi ja hapniku segus ning atmosfääri vahetamisel 100% CO_2 vastu nähti hoopis piikide teravnemist [39]. Samas uuringus aga leiti veel, et puhtas CO_2 keskkonnas on eraldumised nihkunud kõrgematele temperatuuridele, mis sarnanevad ka käesolevate analüüside temperatuuride suurusjärgudega. Viidatud uuringus peetakse kirjeldatud piigi esinemise põhjuseks oksüdatsiooni ning aurustumise faasi käigus toimuvaid keerukaid keemilisi protsesse. Kuna antud analüüsidel on kasutatud hapnikuvaeseid keskkondi, siis teoreetiliselt ei tohiks termilise töötlemise käigus oksüdatsiooni toimuda. Samas võib olla hapnikuvaeses atmosfääris oksüdeerumine võimalik kütuses eneses sisalduva O_2 tõttu [39]. Käesolevas töös alapeatükis 3.3, aga uuritakse veel CO_2 keskkonnas ka kuumutuskiiruste mõju, mis võib samuti anda seletust laiematele piikidele.

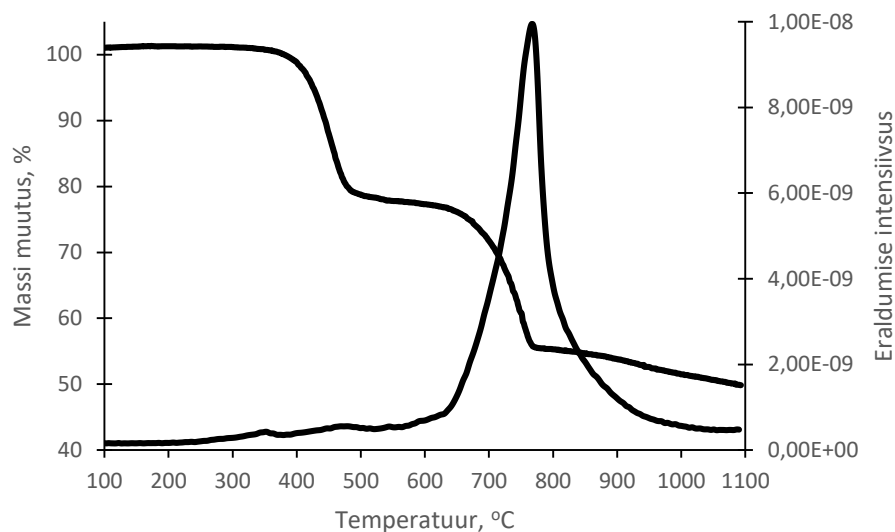


Joonis 3.6 Süsivesiniku fragmendi $m/z=42$ eraldumine CO_2 keskkonnas

CO_2 intensiivsuste puhul on selged eraldumised He, Ar ja N_2 keskkondades seotud karbonaatsete mineraalide lagunemisega (Joonis 3.7 ja 3.8). CO_2 atmosfääris süsinikdioksiidi eraldumise tulemusi ei kajastata, kuna tegemist on analüüsikeskkonnaga ning antud ühendi intensiivsus on kõrge kogu analüüsi vältel. Teada on, et antud keskkonnas toimub CO_2 kontsentratsiooni langus, mida seostatakse süsinikmonooksiidi taseme tõusuga kaasnevate reaktsioonidega [38]. Veel on leitud, et kõrgemad CO_2 väärtused esinevad temperatuuridel alla $600\text{ }^\circ\text{C}$, mis võivad viidata karboksüülhapete ning estrite lagunemisele [23].

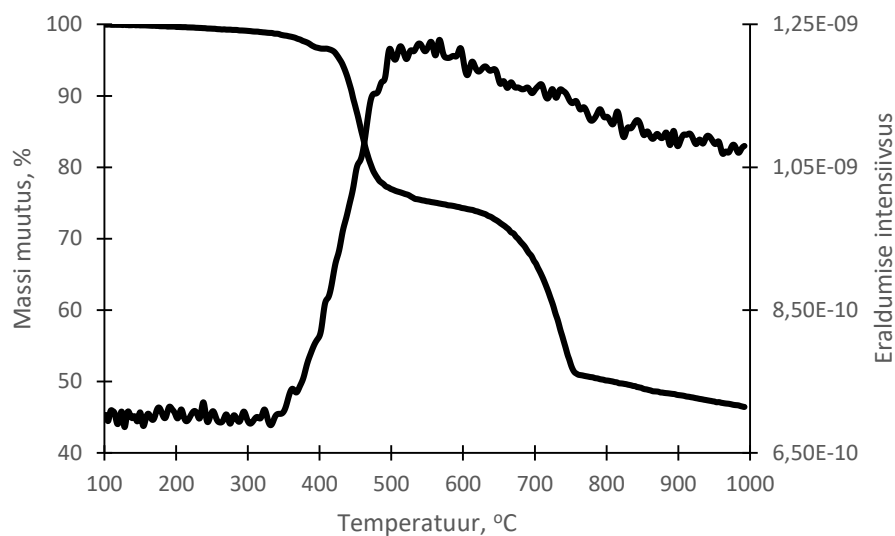


Joonis 3.7 CO_2 eraldumine Ar ja He keskkondades



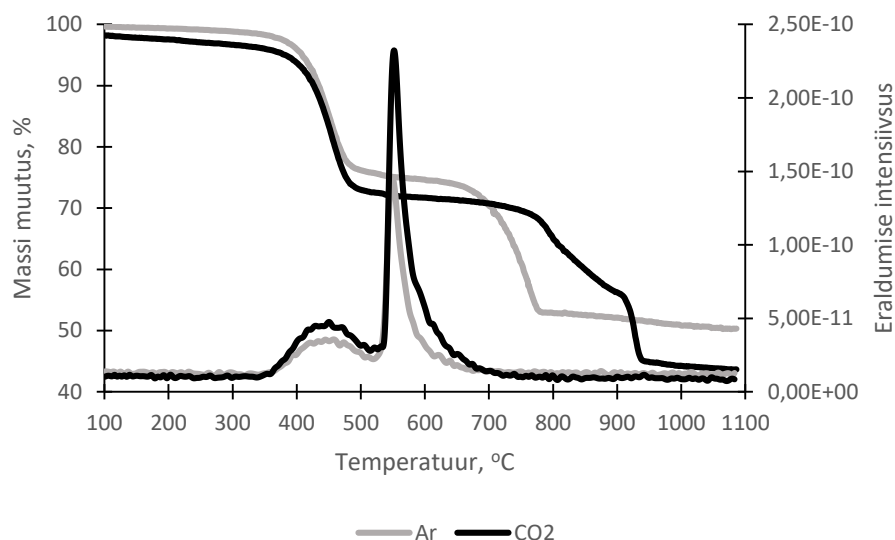
Joonis 3.8 CO₂ eraldumine N₂ keskkonnas

Joonisel 3.6 kajastatuga sarnaste kujudega eraldub kõigis analüüsitud atmosfäärides vesinik. Heeliumis (Joonis 3.9) algab eraldumine kõige varem – umbes 345 °C juures, süsinikdioksiidis ning lämmastikus kõige hiljem – umbes 380 °C juures ning argoonis ligikaudu 370 °C juures. Intensiivsuste maksimaalsed väärtused on kõige kõrgemal temperatuuril Ar keskkonnas, 600 °C juures. He-s ning CO₂-s on suurimad väärtused vastavalt 570 °C ja 585 °C juures, N₂-s, sarnaselt He keskkonnale, 570 °C juures. H₂ eraldumise intensiivsuse kasvu vahemikus umbes 400 – 490 °C ning 550 – 740 °C leiti ka kuumutuskiirustel 5 ja 15 °C/min argooni keskkonnas teostatud mõõtmistel [23]. Viidatud töös seostati madalamas temperatuuripiirkonnas H₂ eraldumist pürolüüsi reaktsiooniga, milles toimub bituumeni ehk põlevkivi puhul kerogeeni õliks formuleerumine ning kõrgemas temperatuurivahemikus pürolüüsi reaktsioonidega süsiniku jääkidega, mis jäid üle pärast esmast kerogeeni lagunemist.

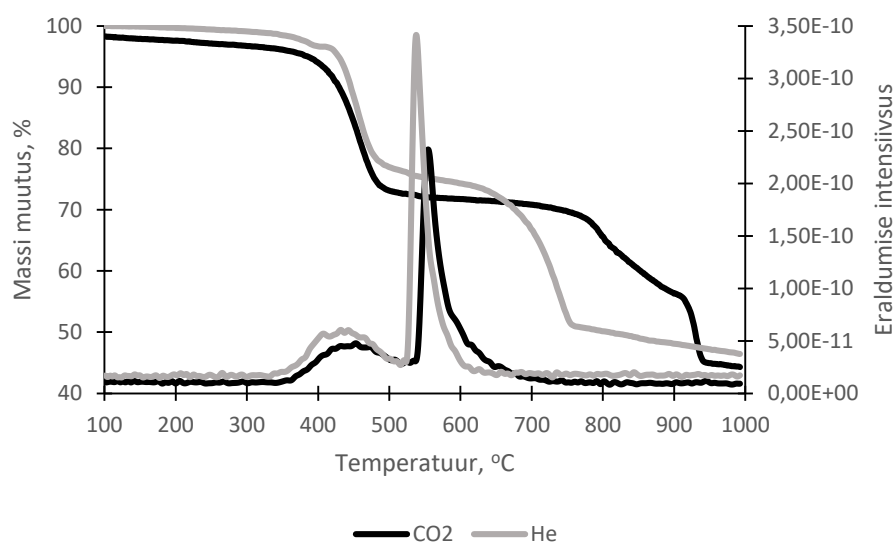


Joonis 3.9 H₂ eraldumine He keskkonnas

Küllaltki sarnaste kujudega kõigis analüüsitud keskkondades on H₂S intensiivsuste graafikud (Joonised 3.10 ja 3.11) maksimumidega vahemikus 540 – 550 °C. Kõigil graafikutel esines eraldumine ka temperatuuridel 355 – 515 °C. Mõlemad piigid esinevad He keskkonnas antud vahemikes madalamatel temperatuuridel. Üldiselt langevad saadud tulemused kokku ka kirjanduses olevate N₂ keskkonnas sooritatud analüüside tulemustega, mis viitavad, et enamus põlevkivis sisalduvast väävlist esineb orgaanilisel kujul, sulfiididena. Lisaks jääb osaliselt antud vahemikku ka püriidi, mis kuulub samuti lisaks dolomiidile ja kaltsiidile teataval määral põlevkivi mineraalsesse koostisesse, lagunemine [16].



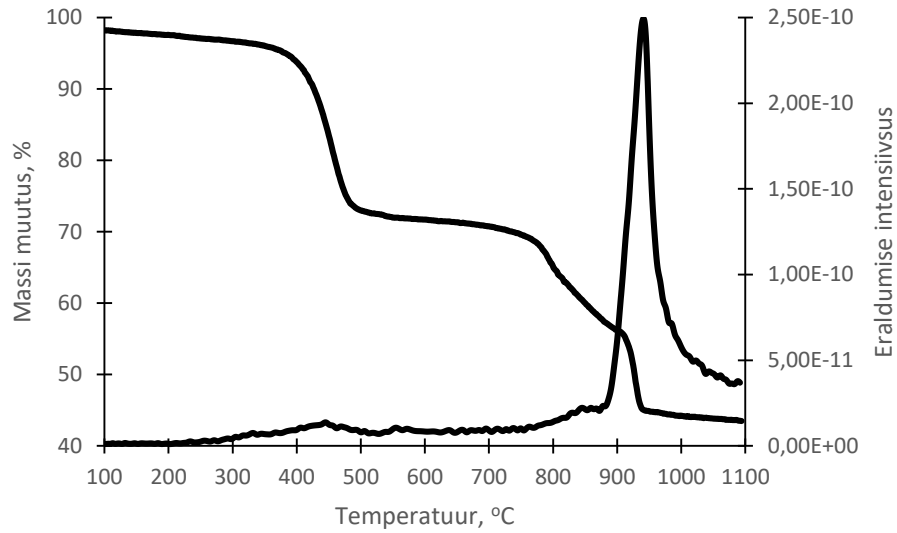
Joonis 3.10 H₂S eraldumine Ar ja CO₂ keskkondades



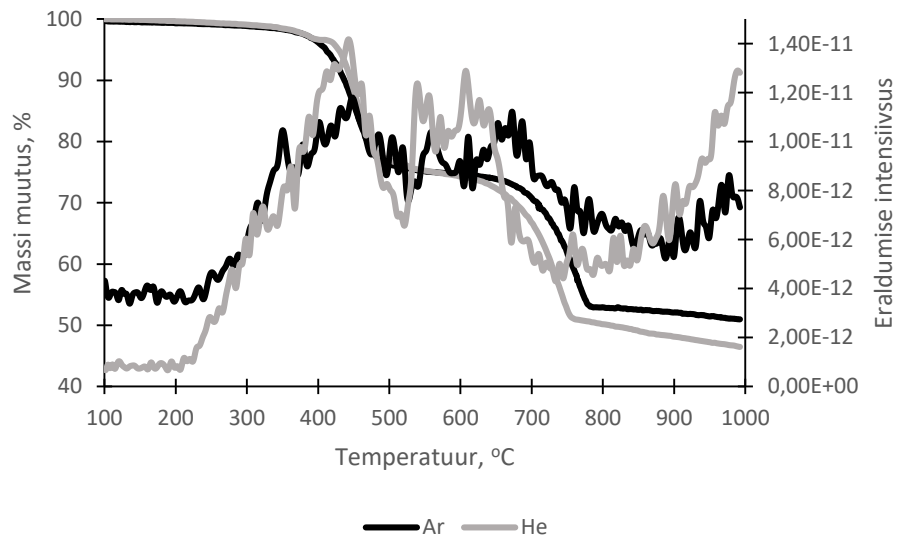
Joonis 3.11 H₂S eraldumine CO₂ ja He keskkondades

m/z 64, mis vastab ühendile SO₂, konkreetset eraldumise piiki näeb neljast keskkonnast ainult CO₂-s (Joonis 3.12) ja seda maksimumväärtusega umbes 940 °C juures. Varasemalt on leitud, et puhtas CO₂ keskkonnas, kuumutuskiirusega 10 °C/min, esineb intensiivsemate eraldumiste näol kaks SO₂ piiki, millest esimene viitab orgaanilise väevli lagunemisele vahemikus 380 - 570 °C ning teine, vahemikus 890 - 1100 °C, mida seostatakse sulfaatide või sulfiidide lagunemisega [39]. Võrreldes ainult He ning Ar keskkondades tehtud mõõtmisi (Joonis 3.13), on näha intensiivsuste kasvu vastavalt alates 225 °C ja 260 °C juurest, signaal on korrapäratum, piigid laiemad ja ühtlasemad,

heeliumis temperatuurini 645 °C ja argoonis 690 °C. Ka neis kahes keskkonnas on kõnealuse ühendi eraldumise kuju sarnane, kuid heeliumis jällegi veidi varasem, intensiivsema ja kiirema iseloomuga. Lisaks sarnanevad need andmed N₂ atmosfääris sooritatud mõõtmiste tulemuste kirjeldusega [16].



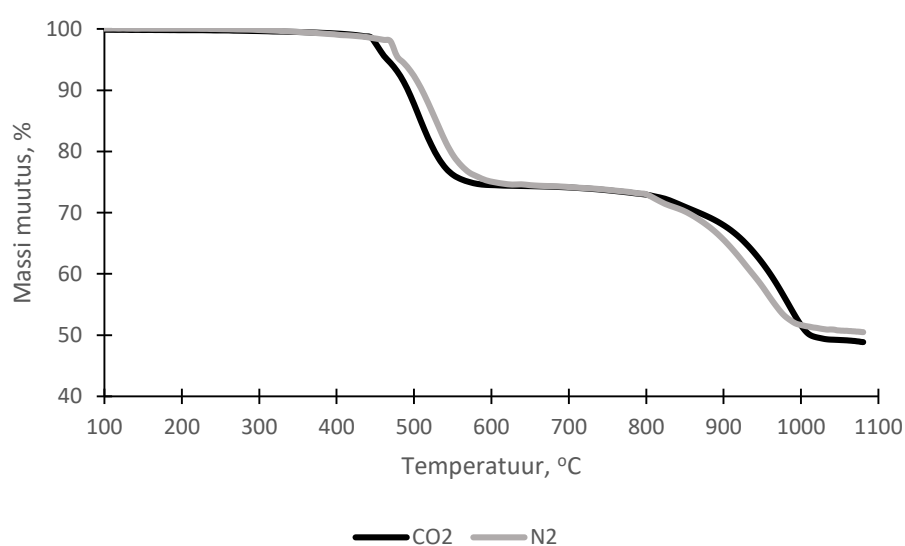
Joonis 3.12 SO₂ eraldumine CO₂ keskkonnas



Joonis 3.13 SO₂ eraldumine Ar ja He keskkondades

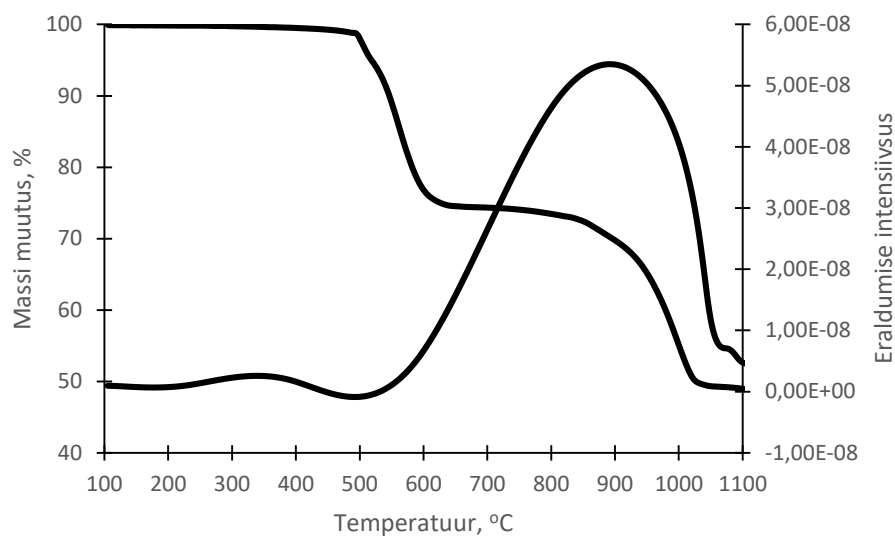
3.2 Analüüsid kuumutuskiirusel 1000 °C/min CO₂ ja N₂ gaasikeskkondades

Kuumutuskiirusel 1000 °C/min on massi muutuse kõverad mõlemas keskkonnas peaaegu kattuvad. Antud tingimustes saab eeldada, et ka massi muutus toimub kiiremini [40]. Kui väikestel kuumutuskiirustel on anorgaanilise osa lagunemine CO₂ keskkonnas silmnähtavalt kahes astmes, siis antud analüüsidel toimub vastav protsess ühes astmes (Joonis 3.14). Lisaks on üldine massikadu antud kuumutuskiirustel ligikaudu 5-7% väiksem, kui 20 °C/min tehtud analüüsidel He ning CO₂ keskkondades.

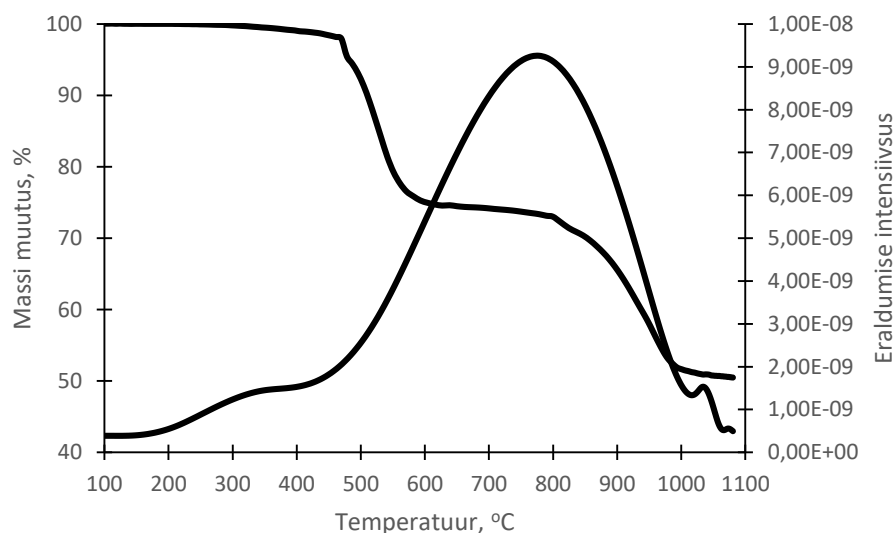


Joonis 3.14 Massi muutused kuumutuskiirusel 1000 °C/min CO₂ ja N₂ keskkondades

Eralduvatele gaasidele on antud kuumutuskiirusel iseloomulikud laiad piigid. H₂O eraldumine toimus mõlemas keskkonnas põlevkivi karbonaatse osa lagunemise jooksul. Süsinikdioksiidis toimub antud etapp hiljem ehk kõrgematel temperatuuridel, samas on mõlemas keskkonnas H₂O intensiivsusele vastav piik sarnase kujuga (Joonised 3.15 ja 3.16). Võrreldes madalamate kuumutuskiirustega, näiteks 20 °C/min, on antud analüüsidel vee eraldumine mõlemas keskkonnas eristatav konkreetse piigina, mille maksimum N₂-s esineb umbes 310 °C ning CO₂-s 400 °C kõrgematel temperatuuridel. Koos vee eraldumisega algab mõlemas keskkonnas ka vesiniku intensiivistumine, mille eraldumise maksimum langeb samuti kokku vee maksimumiga, kuid mille eraldumise kuju sarnaneb H₂ intensiivsuse graafikutega analüüsitud madalamatel kuumutuskiirustel.

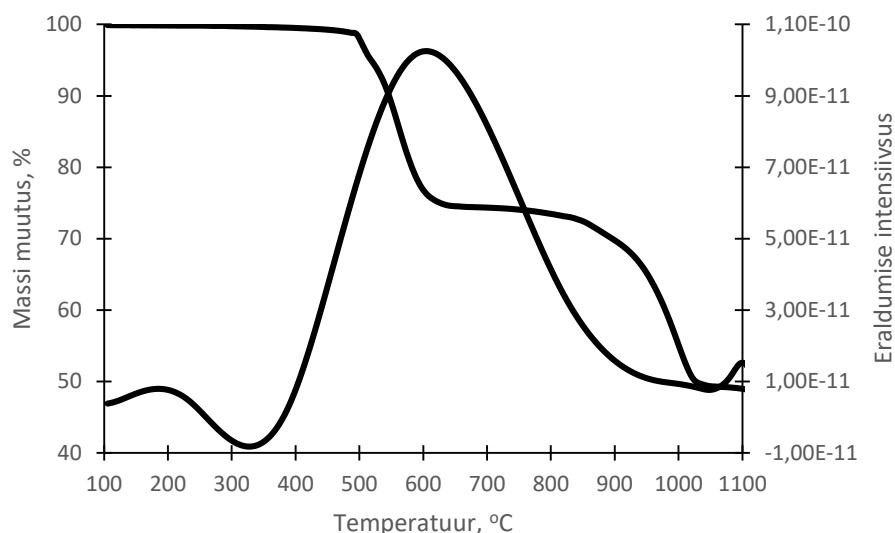


Joonis 3.15 H₂O eraldumine CO₂ keskkonnas kuumutuskiirusel 1000 °C/min



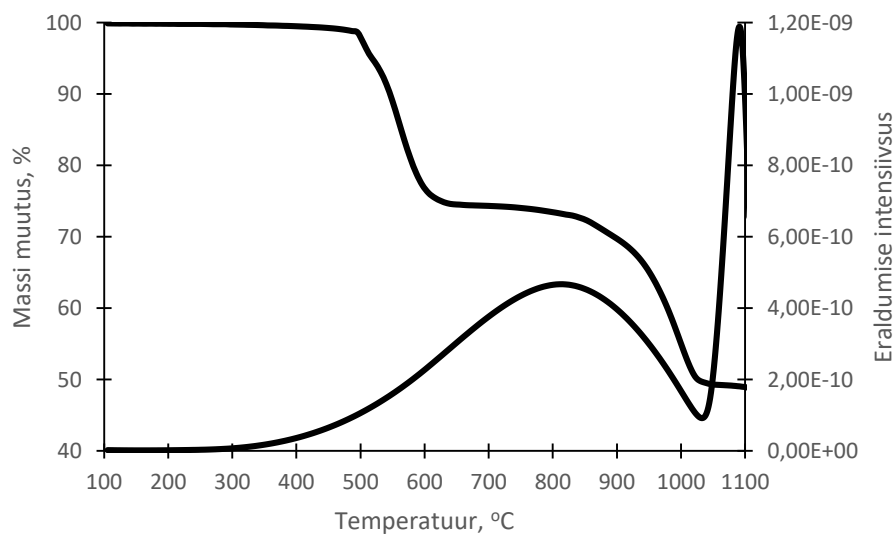
Joonis 3.16 H₂O eraldumine N₂ keskkonnas kuumutuskiiruse 1000 °C/min

Vesiniksulfiidi intensiivsuse kõver N₂ atmosfääris langeb temperatuurivahemiku ning piigi kuju poolest peaaegu kokku vee eraldumisega samas keskkonnas. CO₂ keskkonnas on H₂S eraldumine nihkunud aga madalamatele temperatuuridele ehk antud ühend hakkab eralduma varem kui vesi ning viitab orgaanilise väevli lagunemisele. Joonis 3.17 näitab H₂S eraldumist süsinikdioksiidi atmosfääris. Võrreldes antud joonist joonisega 3.10, võib täheldada, et piigi maksimumväärtused asuvad massi muutuse kõvera suhtes erinevates kohtades – kuumutuskiirusel 1000 °C/min on piik liikunud rohkem orgaanilise osa lagunemise poole, samas kui kiirusel 20 °C/min asub piik kahe lagunemisetapi vahel.

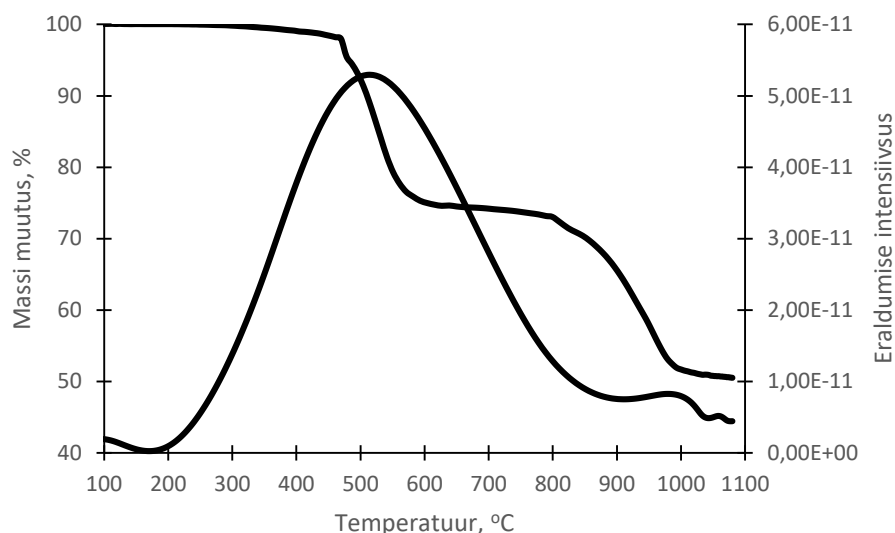


Joonis 3.17 H₂S eraldumine CO₂ keskkonnas kuumutuskiirusel 1000 °C/min

Vääveldioksiidi maksimaalne intensiivsus esineb CO₂ atmosfääris temperatuuril 1090 °C (Joonis 3.18), punktis, kus massi muutus on saavutanud ühtlase taseme ehk enam oluliselt ei muutu. Niisugust nähtust selgitada on keeruline, võib oletada, et tegu on mõne SO₄ sisaldava mineraali lagunemisega. Antud analüüsidel on, erinevalt kuumutuskiirusega 20 °C/min sooritatud mõõtmisest CO₂-s, näha kahte vääveldioksiidi piiki. SO₂ maksimaalne väärtus N₂ keskkonnas on tuvastatud umbes 550 °C juures (Joonis 3.19). Antud joonistelt võib täheldada, et SO₂ eraldub lämmastikus orgaanika ning süsinikdioksiidis anorgaanilise aine, näiteks püriidi, lagunemisel.

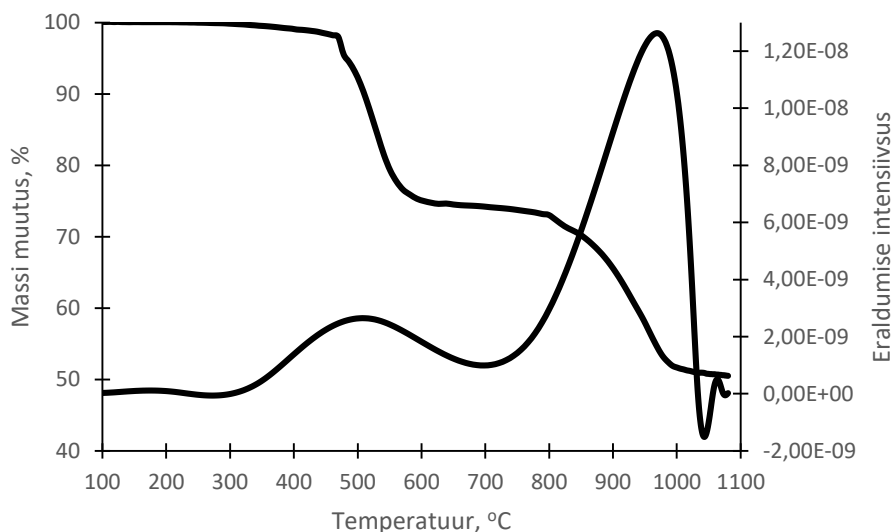


Joonis 3.18 SO₂ eraldumine CO₂ keskkonnas kuumutuskiirusel 1000 °C/min



Joonis 3.19 SO₂ eraldumine N₂ keskkonnas kuumutuskiirusel 1000 °C/min

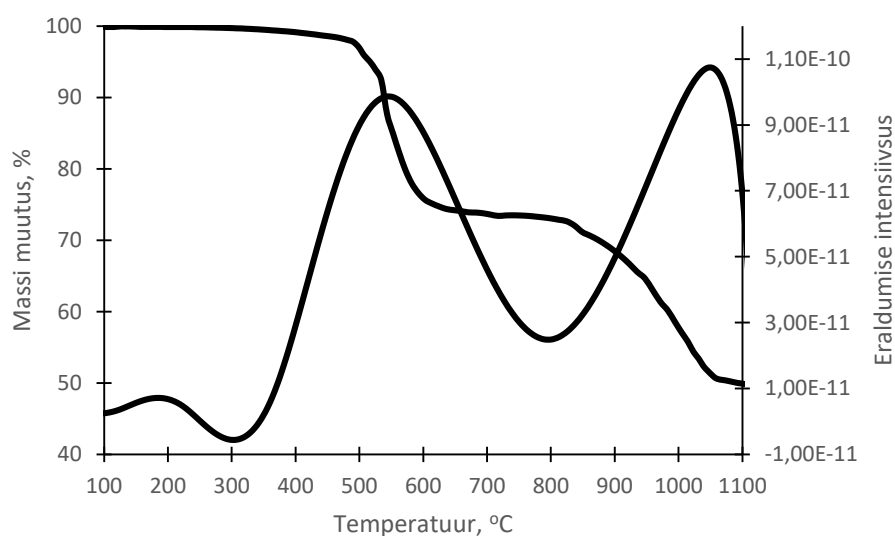
CO₂ intensiivsuse kõver N₂ atmosfääris (Joonis 3.20) näitab, et põhiline eraldumine toimus mineraalse aine lagunemisel. Süsinikdioksiidis CO₂ eraldumisi ei kuvata, sest tegemist on analüüsikeskkonnaga ning vastava gaasi intensiivsus liiga suur, et näha CO₂ eraldumisel adekvaatseid tulemusi.



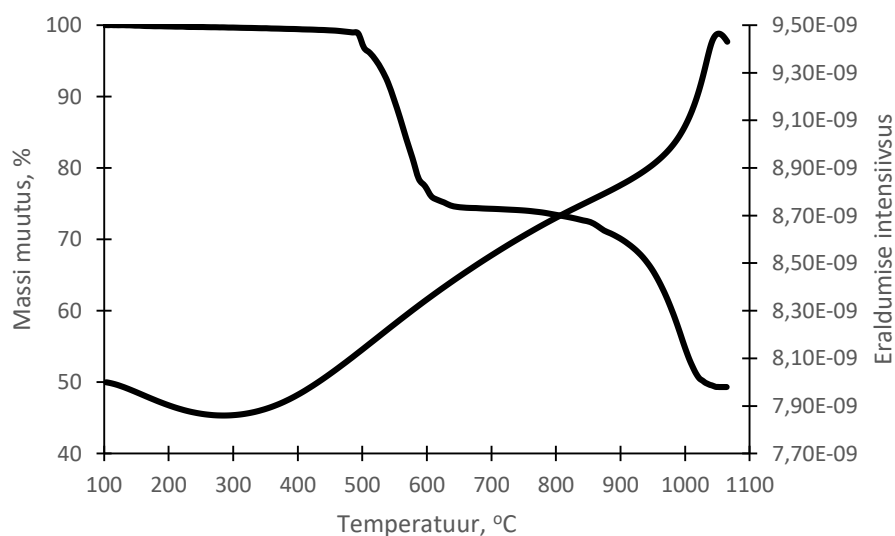
Joonis 3.20 CO₂ eraldumine N₂ keskkonnas kuumutuskiirusel 1000 °C/min

Möödetud süsivesinike fragmentide (m/z 39, 41, 42, 43 ja 55) eraldumine mõlemas keskkonnas toimus kerogeeni lagunemise etapis. Fragmendi m/z 43 puhul on lämmastikus märgata kahte sarnase intensiivsusega piiki mõlemas massikao astmes

(Joonis 3.21). Ka kuumutuskiirusel 20 °C/min esines Ar ja He keskkondades m/z 43 puhul teine piik põlevkivi karbonaatse osa lagunemisel. Temperatuuridel, kus m/z 43 teine piik esines, on vähe tõenäoline, et eralduva fragmendi puhul on tegemist orgaanilise ainega. Süsinikdioksiidis näeb intensiivsuse kasvamise algust juba 380 °C juures, kusjuures maksimaalne väärtus saavutatakse alles 1050 °C juures (Joonis 3.22), kui märgatavaid massi muutuseid enam ei toimu. Siinkohal on samuti vähetõenäoline, et temperatuuridel üle 800 °C oleks tegemist orgaanilise fragmendiga. Analüüsitud madalamate kuumutuskiirustega võrreldes on graafiku tõus sujuvam.

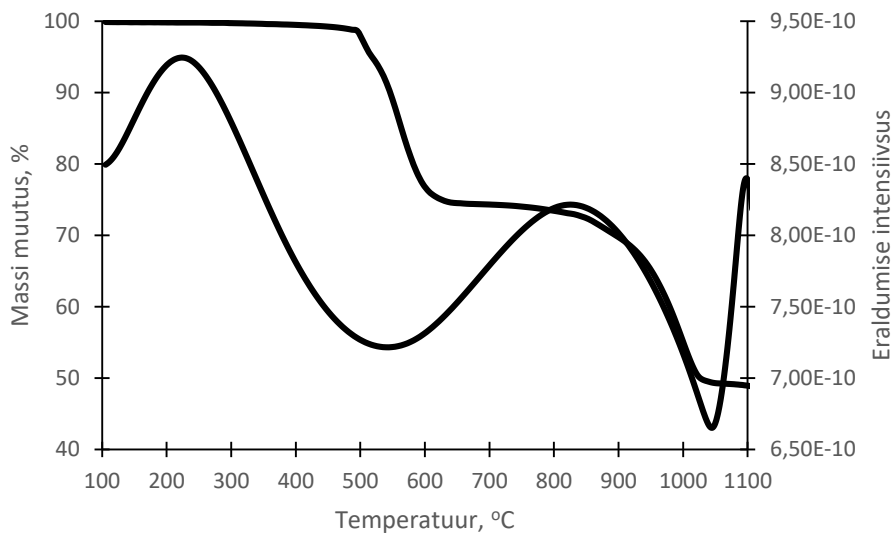


Joonis 3.21 Süsivesiniku fragmendi m/z=43 eraldumine N₂ keskkonnas kuumutuskiirusel 1000 °C/min.



Joonis 3.22 Süsivesiniku fragmendi m/z=43 eraldumine CO₂ keskkonnas kuumutuskiirusel 1000 °C/min.

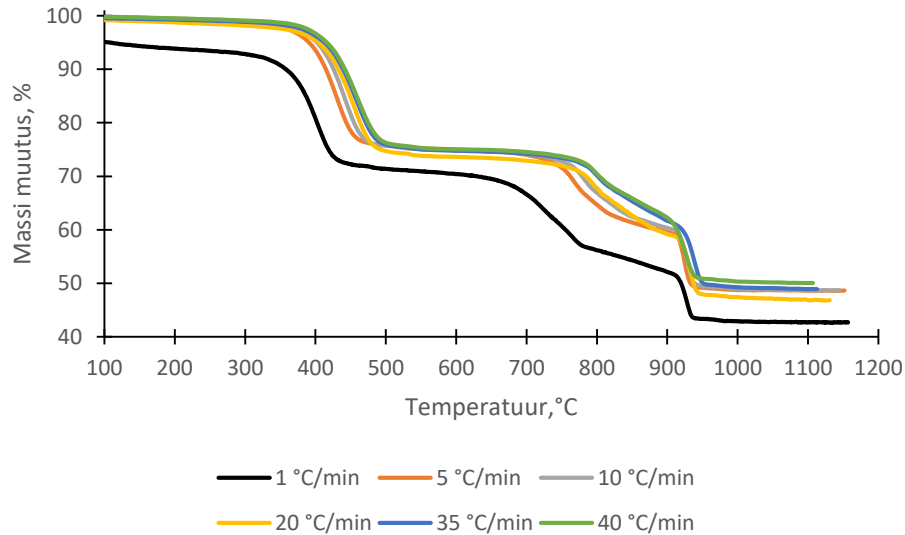
Välja võib tuua ka O₂ intensiivsuse graafiku, mis mõlemas keskkonnas omab ebatavalist lainelist kuju. Joonisel 3.23 on näidatud hapniku molekuli eraldumine CO₂ atmosfääris. Käesoleva ühendi puhul langeb massi ja laengu suhe küll kokku hapniku molaarmassiga, kuid tegemist võib olla ka vesiniksulfiidiga [41].



Joonis 3.23 O₂ eraldumine CO₂ keskkonnas kuumutuskiirusel 1000 °C/min.

3.3 Kuumutuskiiruse mõju analüüs

Erinevate kuumutuskiiruste mõju proovide masside muutustele on kajastatud Joonisel 3.24. Analüüsid sooritati alapeatüki 2.1 viimases lõigus kirjeldatud tingimustel.



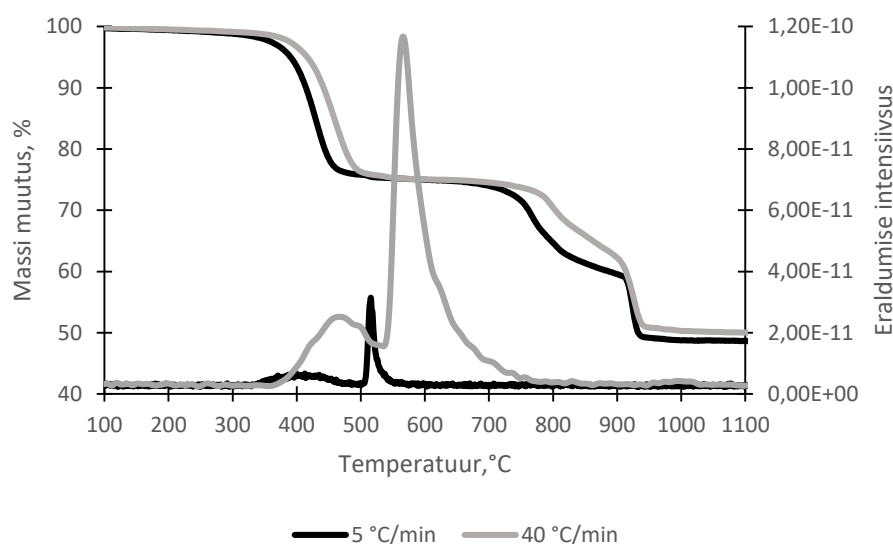
Joonis 3.24 Proovide masside muutused kuumutuskiirustel 1, 5, 10, 20, 35 ja 40 °C/min

Graafikult on näha, et suuremal kuumutuskiirusel toimub massikadu vastavalt kõrgematel temperatuuridel, mis on ka igati ootuspärane [42]. Kõige selgemini eristatav on kõige madalam kuumutuskiirus. Võrreldes teiste analüüsides, mille puhul kerogeeni pürolüüsi alguseid on keeruline üksteisest eristada, algab kuumutuskiirusel 1 °C/min antud lagunemise etapp umbes 35 °C varem. Protsessi etapis, kus proovi massikadu ulatub ligikaudu 33%, on kuumutuskiiruse 5 °C/min puhul temperatuur umbes 470 °C, 40 °C/min puhul aga 490 °C. Seega on võib järeldada, et suurem kuumutuskiirus kasvatab temperatuuri erinevust proovi osakeste pindade ning sisemuse vahel ja mõjutab seeläbi soojuslevi osakese pinnalt osakese sisemusse [23]. Kirjeldatud olukorda kajastab ka näiteks see uuring [24]. Erinevust võib näha ka lõplikes massikadudes – kõige suurem kadu, 58%, leidis aset ka kõige aeglasemal kuumutuskiirusel. 40 °C/min analüüsil oli massikadu 8% väiksem ehk 50%. Ülejäänud analüüsid, nagu ka Jooniselt 3.23 näha, jäävad sinna vahemikku.

Käesoleva alapeatüki analüüsides käigus vaadeldi lisaks eksperimentaalses osas eelnevalt kajastatud eralduvatele ühenditele (v.a SO₂) ka molekule ja fragmente, mille m/z väärtused on 28 (N₂), 32 (O₂), 12 (C), 16 (O), süsivesinikud 41, 39 ja 55. Kuna antud analüüsid on tehtud CO₂ keskkonnas, siis on gaaside eraldumise graafikud sarnased peatükis 3.1 analüüsitud gaaside eraldumiste kirjeldustega CO₂ atmosfääri kohta. Kuumutuskiiruste kasvades liiguvad intensiivsuste suurimad väärtused massi muutuse kõvera suhtes mõnevõrra edasi ehk eraldumine algab hiljem. Seega on üldjoontes gaaside eraldumise intensiivsused koos massikaoga nihkunud suuremate kuumutuskiiruste mõjul kõrgematele temperatuuridele. Lisaks tuleb välja, et

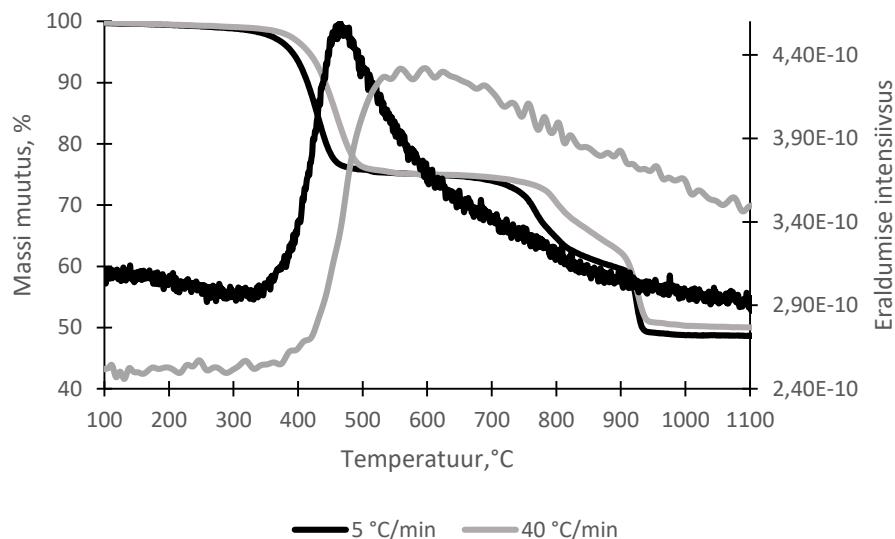
kuumutuskiirustel 5 ja 10 °C/min on gaaside eraldumise piigid valdavalt konkreetsemad ning teravamad. Tulemustest aga nähtub, et kuumutuskiirusel 1 °C/min on gaaside eraldumist protsesside aegluse tõttu keerulisem tuvastada. Ka kirjanduses on eralduvate gaaside analüüsidel võrreldud kuumutuskiirusi alates 5 °C/min [23], [24].

Sarnaselt eelnevatele kirjeldatud analüüsidele tuleb ka siin kõikide analüüsidel vesiniksulfiidi eraldumine esile kitsa ning terava piigina, mis on hea konkreetsemaks võrdlemiseks. Joonis 3.25 näitab selgelt piikide nihkumist koos massikaoga kuumutuskiirustel 5 ja 40 °C/min. Kui 5 °C/min puhul on intensiivsuse maksimumväärtus 515 °C juures, siis 40 °C/min puhul on see liikunud temperatuurini 570 °C.



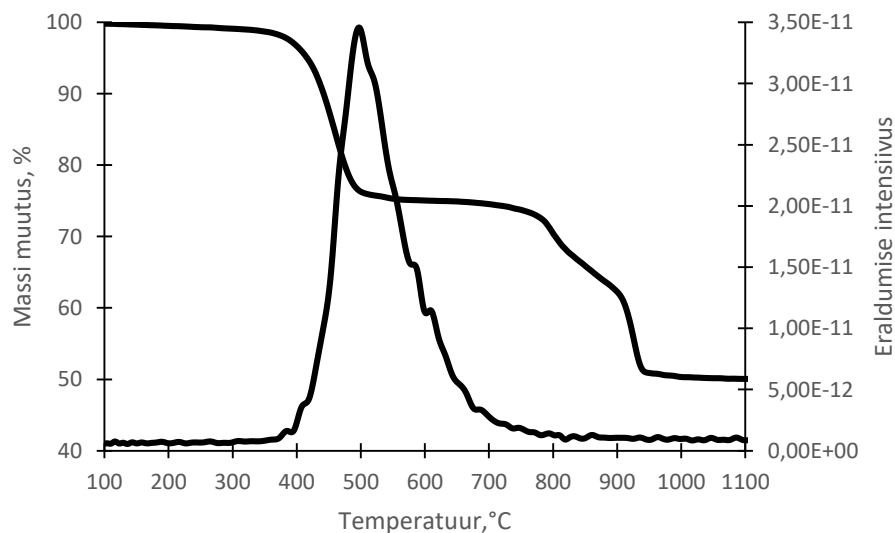
Joonis 3.25 H₂S eraldumine kuumutuskiirustel 5 ja 40 °C/min

Süsivesiniku fragmendi m/z 42 puhul avaldas kuumutuskiiruse kasv mõju eraldumise piigi kujule. Mida kiirem oli temperatuuri tõus, seda laiem ning aeglasema langusega oli piik. Olukorda kujutab Joonis 3.26, mis võrdleb kuumutuskiirusi 5 ja 40 °C/min. Piigi laienemine kuumutuskiiruse kasvuga toimus kõikide vaadeldavate eralduvate gaaside puhul.



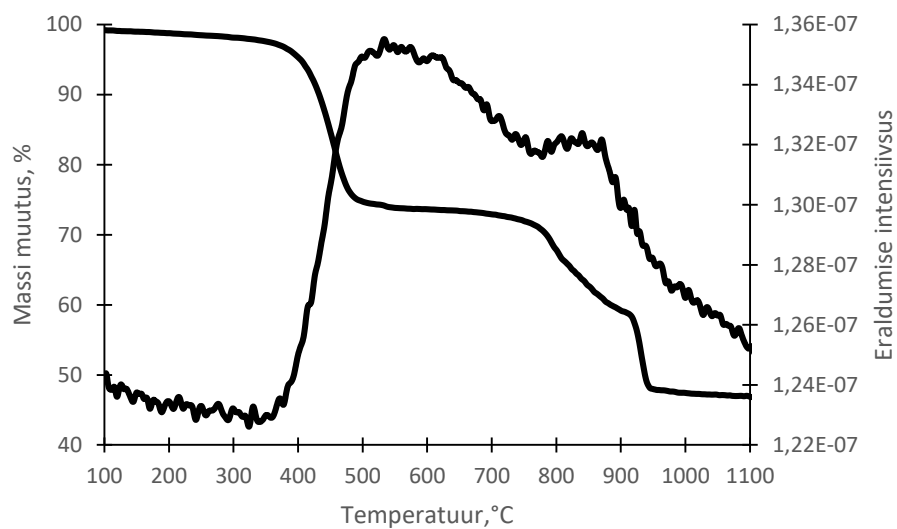
Joonis 3.26 Süsivesiniku fragmendi $m/z=42$ eraldumine kuumutuskiirustel 5 ja 40 °C/min

Teised süsivesinikud eraldusid, sarnaselt fragmendile m/z 42, orgaanilise aine lagunemisetapi lõpus. Teravamad piigid kõigil kuumutuskiirustel esinesid fragmentidel m/z 55, 41 ning 39. Joonisel 3.27 on kajastatud fragmendi massi ja laengu suhtega 55 eraldumine. Antud ühendi puhul ei olnud piigi laienemine, sarnaselt vesiniksulfiidi eraldumisele, niivõrd märkimisväärne.



Joonis 3.27 Süsivesiniku fragmendi $m/z=55$ eraldumine kuumutuskiirusel 40 °C/min

Ka hapniku ja süsiniku aatomite ning lämmastiku molekulide eraldumine on põhiliselt seotud orgaanilise aine lagunemisega. Kuumutuskiirustel 20 ja 35 °C/min oli märgata kerget N₂ intensiivistumist ka dolomiidi lagunemise käigus nagu nähtub Joonisel 3.28.



Joonis 3.28 N₂ eraldumine kuumutuskiirusel 20 °C/min

KOKKUVÕTE

Põlevkivi uurimisega tuleb jätkuvalt tegeleda, sest see on Eestile nii energeetilises kui ka majanduslikus mõttes ülioluline maavara. Arvestatav on ka põlevkivitööstuse sotsiaalmajanduslik mõju - 2018. aastal töötas põlevkivisektoris üle 7000 inimese. Eeskätt on üha suurem vajadus muuta põlevkivitööstust keskkonnasõbralikumaks ning jätkusuutlikumaks. Sektori tekitatud keskkonnamõjude tõttu on oluline, et kõnealuse maavara kasutamise väärtusahel sisaldaks rohkem lülisid, mis oleksid keskkonna heaolu suhtes positiivsel kohal. Nii on Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudis käivitatud projekt, mille raames soovitakse selgeks teha võimalusi põlevkivist adsorbendi ehk aktiivsöe tootmiseks. Põlevkivi sobivust sorptiivseks materjaliks on toetanud näiteks uuring, milles teostati füüsikaline karboniseerimine ja aktiveerimine Kasahstani põlevkiviga. Lubav on olnud ka Hiina, Ameerika ja Eesti põlevkivi poolkoksides sorptiivset potentsiaali uurinud töö.

Kuna põlevkivist füüsikalisel teel karboniseeritud ja aktiveeritud söe tootmine nõuab tooraine termilist töötlemist ning antud protsessi on võimalik läbi viia erinevates tingimustes, siis on kasulik omada informatsiooni nende tingimuste mõjust põlevkivile. Üks niisuguste uuringute jaoks kasutatavaid levinud meetodeid on termogravimeetria, mille abil on võimalik jälgida protsessis toimunud proovi struktuuri, mahu, massi ning temperatuuri muutuseid. Termogravimeetrilise analüsaatoriga on võimalik ühendada ka näiteks mass-spektromeetrit, mis võimaldab kindlaks teha analüüsi käigus eraldunud ühendeid. Käesoleva bakalaureusetöö uurimismeetodiks on termogravimeetriline analüüs koos mass-spektromeetriaga. Analüüside üheks eesmärgiks on põlevkivile erinevate termiliste tingimuste mõju uurimine – selgitada, millist mõju avaldavad toorainele erinevad atmosfäärid ning kuumutuskiirused. Teine eesmärk on analüüside tulemusi võrrelda nii omavahel kui ka kirjandusest leitud andmetega. Kolmas eesmärk on analüüsides leida senistele uuringutele uut ning täiendavat informatsiooni.

Analüüsid viidi läbi kolmes erinevas grupis. Esimesse gruppi kuuluvad mõõtmised sooritati sama kuumutuskiirusega, kuid erinevates atmosfäärides, milleks oli heelium, argoon, lämmastik ning süsinikdioksiid. Teise gruppi kuuluvad analüüsid tehti analüsaatori kiirahjuga kuumutuskiirusel 1000 °C/min. Antud kuumutuskiirust ei ole autori andmetel varem põlevkivi analüüsimisel kasutatud. Erinevate gaasikeskkondade mõju võrdlemiseks antud kuumutuskiirusel sooritati ühed mõõtmised lämmastiku ning teised mõõtmised süsinikdioksiidi atmosfääris. Kolmandasse gruppi kuuluvad analüüsid viidi läbi süsinikdioksiidi keskkonnas, kuid erinevatel kuumutuskiirustel, milleks olid 1, 5, 10, 20, 35 ja 40 °C/min.

Kuumutuskiirustel kuni 40 °C/min saadi küllaltki ootuspäraseid tulemusi – kuumutamise kiiruse kasvuga nihkusid massi muutused kõrgematele temperatuuridele ning CO₂ atmosfääris toimus põlevkivi karbonaatse osa lagunemine kahes astmes. Lisaks toimusid enamus protsesse He keskkonnas kiiremini, mis viitas He paremale soojusjuhtivusele. Ühendite eraldumise suhtes oli erinevusi märgata CO₂ gaasikeskkonnas. Ära võib märkida vääveldioksiidi eraldumise, mis erines kirjanduses olevate andmetega. Analüüsidel tuvastati antud ühendi selge eraldumine kaltsiidi lagunemisel, kirjanduses aga lisaks sellele veel ka eraldumine orgaanika lagunemisel. Siinkohal tasub märkida, et kirjanduses kajastatud analüüs teostati 10 °C/min väiksema kiirusega. Kuumutuskiiruse kasvuga täheldati lisaks massi muutuste nihkumisele veel eralduvate gaaside piikide nihkumist koos massi muutusega. Lisaks toimus ka piikide laienemine. Kirjandusest on teada kuumutuskiiruste mõju põlevkivile analüüs Ar keskkonnas ning sel puhul säärast piikide laienemist nagu käesolevas töös ei täheldatud. Analüüsidel kuumutuskiirusega 1000 °C/min oli tähelepanuväärne CO₂ keskkonnas põlevkivi karbonaatse osa lagunemine, mis toimus kahe astme asemel ühes astmes. Antud nähtus on tõenäoliselt tingitud protsessi suure kiiruse tõttu. Vee eraldumise põhjal võis järeldada, et CO₂-s leiavad protsessid aset hiljem ning kõrgematel temperatuuridel kui N₂-s, samas on H₂S eraldumise puhul olukord teine – H₂S hakkab CO₂-s eralduma varem kui vesi.

Autori hinnangul kinnitasid arvestatav osa analüüside tulemustest kirjanduses saadaolevaid uuringuid ning tuleb teadvustada, et tulemuste üks-ühele kattumine ei saagi olla võimalik, kuna sel juhul peaksid ka mõõtmistingimused olema täielikult identsed. Arvatavasti võiks ülevaatlikuma pildi saamiseks niisuguseid analüüse põlevkiviga erinevates tingimustes läbi viia veel teisigi. Hetkel on üldiselt terminiliste tingimuste mõju põlevkivile nii-öelda kaardistavaid teadusartikleid vähe. Nende hulka võiks tulevikus kuuluda ka rohkem analüüse väga suurte kuumutuskiirustel. Autor leiab, et rohkem võiks süvitsi minna CO₂ gaasikeskkonna mõjude uurimisel, sest nii lagunemise kui ka eralduvate ühendite iseloom on antud tingimusel märgatavalt teistsugune.

Bakalaureusetöö on baasinformatsiooniks aktiveerimistingimuste mõju põlevkivile uurimiseks, kuna annab massi muutuste ning eralduvate ühendite näol teadmisi põlevkivis toimunud muutustest karboniseerimise protsesside vältel. Heaks informatsiooniks oleks analüüs veeauru sisaldavas keskkonnas, mis antud lõputöösse kahjuks ei mahtunud. Huvitav oleks teada sarnaste tingimuste mõju ka põlevkivi eripinnale.

SUMMARY

Oil shale exploration must continue to be pursued, as it is a crucial mineral resource for Estonia in both energetic and economic terms. The socio-economic impact of the oil shale industry is also taken into account - in 2018, more than 7,000 people worked in the oil shale sector. Above all, there is a growing need to make the oil shale industry more environmentally friendly and sustainable. Due to the environmental impacts of the sector, it is important that the value chain for the use of these resources includes more links that are positive for the well-being of the environment. Thus, a project has been launched at the Institute of Energy Technology of Tallinn University of Technology, within the framework of which it is desired to clarify the possibilities for the production of adsorbent or activated carbon from oil shale. The suitability of oil shale as a sorptive material has been supported, for example, by a study in which physical carbonation and activation was performed with Kazakh oil shale. The work investigating the sorptive potential of Chinese, American and Estonian oil shale semi-cokes has also been promising.

As the production of physically carbonized and activated coal from oil shale requires thermal treatment of the raw material and this process can be carried out under different conditions, it is relevant to have information on the effect of these conditions on oil shale. One of the common methods used for such studies is thermogravimetry, which can be used to monitor changes in the structure, volume, mass and temperature of the sample in the process. It is also possible to connect, for example, a mass spectrometer to the thermogravimetric analyzer, which makes it possible to identify the compounds released during the analysis. The research method of this bachelor's thesis is thermogravimetric analysis with mass spectrometry. One of the aims of the analyzes is to study the effect of different thermal conditions on oil shale - to find out what effect different atmospheres and heating rates have on the raw material. The second goal is to compare the results of the analyzes with each other and with the data found in the literature. The third goal is to find new and additional information for the existing research.

The analyzes were performed in three different groups. Measurements in the first group were performed at the same heating rate, but in different atmospheres, which were helium, argon and carbon dioxide. The analyzes in the second group were performed using a high heating rate furnace with a heating rate of 1000 °C/min. To the best of the author's knowledge, this heating rate has not been used in the analysis of oil shale before. To compare the effect of different gaseous environments at a given heating rate,

one measurement was performed in a nitrogen atmosphere and the other in a carbon dioxide atmosphere. The third group analyzes were performed in a carbon dioxide environment, but at different heating rates of 1, 5, 10, 20, 35 and 40 °C/min.

At heating rates of up to 40 °C/min, quite expected results were obtained - with the increase of the heating rate, the changes of mass shifted to higher temperatures and in the CO₂ atmosphere the carbonate part of oil shale decomposed in two stages. In addition, most processes took place faster in the He environment, suggesting better thermal conductivity in He. Differences in the release of compounds were observed in the CO₂ gas environment. Emissions of sulfur dioxide may be noted, which differed from the literature. The assays showed a clear release of the compound upon decomposition of the calcite, and in the literature also a release on the decomposition of the organic. It is worth noting that the analysis reported in the literature was performed at a lower rate of 10 °C/min. As the heating rate increased, in addition to the shift in mass change, a shift in the peaks of the released gases with the change in mass was observed. In addition, the peaks expanded. An analysis of the effect of heating rates on oil shale in the Ar environment is known from the literature, and in this case such an expansion of peaks as in the present work was not observed. In the analyzes with a heating rate of 1000 °C/min, the decomposition of the carbonate part of oil shale in the CO₂ environment was remarkable, which took place in one stage instead of two. This phenomenon is probably due to the high speed of the process. Based on the release of water, it could be concluded that the processes in CO₂ take place later and at higher temperatures than in N₂, while the situation is different in the case of H₂S release - H₂S starts to evaporate in CO₂ earlier than water.

According to the author, a considerable part of the results of the analyzes confirmed the studies available in the literature, and it must be taken into account that it is not possible to overlap the results, as in this case the measurement conditions should be completely identical. Probably, in order to get a more comprehensive picture, such analyzes with oil shale could be performed under different conditions. At the moment, in general, there are few so-called mapping research articles on the impact of thermal conditions on oil shale. These could include more analyzes at very high heating rates in the future. The author considers that more could be done in the study of the effects of CO₂ in the gaseous environment, because the nature of both decomposition and released compounds is significantly different under this condition.

The bachelor's thesis is the basic information for studying the effect of activation conditions on oil shale, as it provides knowledge about changes in oil shale during

carbonization processes in the form of changes in mass and released compounds. Information about analysis results in an environment containing water vapor, which unfortunately did not fit in this dissertation, would also be of assistance. It would be interesting to know the effect of similar conditions on the specific surface area (SSA) of oil shale.

Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] M. Veiderma, „Estonian oil shale-resources and usage“, *Oil Shale*, kd 20, nr 3, lk 295–303, 2003.
- [2] A. Aaloe, H. Bauert, ja A. Soesoo, *Eesti põlevkivi*. Tallinn, 2006.
- [3] E. Lippmaa, E. Maremäe, A. T. Pihlak, ja R. Agurauja, „Estonian graptolitic argillites - Ancient ores or future fuels?“, *Oil Shale*, kd 26, nr 4, lk 530–539, 2009, doi: 10.3176/oil.2009.4.08.
- [4] J. R. Dyni, „Geology and resources of some world oil-shale deposits: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005–5294“, Virginia, 2006.
- [5] Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus, ja TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus, *EESTI PÕLEVKIVITÖÖSTUSE AASTARAAMAT 2018*. Tallinn, Kohtla-Järve, Kiviõli: Eesti Energia, Viru Keemia Grupp, Kiviõli Keemiatööstus, TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus, 2018.
- [6] J. Francu, B. Harvie, B. Leanen, A. Siirde, ja M. Veiderma, „Policy Department Economic and Scientific Policy A study on the EU oil shale industry - viewed in the light of the Estonian experience“, Brussels, 2006.
- [7] E. Statistikaamet, „KE024: Energiabilanss kütuse või energia liigi järgi, teradžauli“. [Online]. Available at: <http://andmebaas.stat.ee/?lang=et>. [Vaadatud: 02-märts-2020].
- [8] Eurostat, „Energy dependency rate (%)“. [Online]. Available at: <https://ec.europa.eu/eurostat/cache/infographs/energy/bloc-2c.html>. [Vaadatud: 02-märts-2020].
- [9] T. Pihu, A. Konist, E. Puura, M. Liira, ja K. Kirsimäe, „Properties and environmental impact of oil shale ash landfills“, *Oil Shale*, kd 36, nr 2, lk 257–270, 2019, doi: 10.3176/oil.2019.2.01.
- [10] Keskkonnaministeerium, „Kui palju Eestis kasvuhoonegaase tekib?“ [Online]. Available at: <https://www.envir.ee/et/eesmargid-tegevused/kliima/rahvusvaheline-aruandlus/kui-palju-eestis-kasvuhoonegaase-tekib>. [Vaadatud: 02-märts-2020].
- [11] T. W. Bank, „CO2 emissions (metric tonns) per capita - Estonia“. [Online]. Available at: https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.CO2E.PC?end=2014&locations=EE&name_desc=true&start=2001. [Vaadatud: 02-märts-2020].
- [12] S. A. Keskkonnainvesteeringute, „Eesti Põlevkiviõli tootmise parim võimalik tehnika“, 2013.
- [13] Majandus- ja Kommunikatsiooniministeerium, „2018 . AASTA MAJANDUSÜLEVAADE Tallinn 2019“, Tallinn, 2019.
- [14] „Structure of the Department 1. Laboratory of Oil Shales in Tallinn“, *Oil Shale*, kd 22, nr 1, lk 81–87, 2005.
- [15] P. F. V. Williams, „Oil shales and their analysis“, *Fuel*, kd 62, nr 7, lk 756–771, 1983, doi: 10.1016/0016-2361(83)90025-X.
- [16] B. Maaten, „The Composition and Reactivity of Different Oil Shales and the Products Formed During Thermal Treatment“, Tallinn University of Technology, 2018.
- [17] NETZSCH-Gerätebau GmbH, „Simultaneous Thermal Analyzer – STA 449 F1 Jupiter®“, <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/>, 2017. [Online]. Available at:

- <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f1-jupiter/>. [Vaadatud: 25-märts-2020].
- [18] D. M. Finkelstein, R. E. Schumacker, ja R. G. Lomax, „A Beginner’s Guide to Thermogravimetric Analysis“, *Technometrics*, kd 47, nr 4, lk 522–522, 2005, doi: 10.1198/tech.2005.s328.
- [19] MettlerToledo, „Thermal Analysis UserCom 45“, *UserComs*, nr 45, lk 1–24, 2017.
- [20] C. Culin *et al.*, „Reactivities of American, Chinese and Estonian oil shale semi-cokes and argonne premium coal chars under oxy-fuel combustion conditions“, *Oil Shale*, kd 36, nr 3, lk 353–369, 2019, doi: 10.3176/oil.2019.3.01.
- [21] I. Külaots, J. L. Goldfarb, ja E. M. Suuberg, „Characterization of Chinese, American and Estonian oil shale semicokes and their sorptive potential“, *Fuel*, kd 89, nr 11, lk 3300–3306, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.05.025.
- [22] L. Loo, B. Maaten, A. Siirde, T. Pihu, ja A. Konist, „Experimental analysis of the combustion characteristics of Estonian oil shale in air and oxy-fuel atmospheres“, *Fuel Process. Technol.*, kd 134, lk 317–324, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.12.051.
- [23] Y. Huang, C. Fan, X. Han, ja X. Jiang, „A TGA-MS investigation of the effect of heating rate and mineral matrix on the pyrolysis of kerogen in oil shale“, *Oil Shale*, kd 33, nr 2, lk 125–141, 2016, doi: 10.3176/oil.2016.2.03.
- [24] P. Tiwari ja M. Deo, „Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA-MS“, *Fuel*, kd 94, lk 333–341, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.018.
- [25] J. Bergmann, „Akiivsüsi, kellele ja milleks?“, *Kekkonnatehnika*, kd 53, nr 3, lk 41–43, 2009, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [26] J. Y. Chen, *Activated Carbon Fiber and Textiles*, 1. tr. Austin: Woodhead Publishing, 2016.
- [27] H. Marsh ja F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, 1. tr. Elsevier Science, 2006.
- [28] V. Hernandez-Montoya, J. Garca-Servin, ja J. Ivn, „Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons“, *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon*, 2012.
- [29] A. Ahmadpour ja D. D. Do, „The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation“, *Carbon N. Y.*, kd 34, nr 4, lk 471–479, 1996, doi: 10.1016/0008-6223(95)00204-9.
- [30] B. T. Ermagambet, B. K. Kasenov, N. U. Nurgaliyev, M. K. Kazankapova, Z. M. Kasenova, ja A. M. Zikirina, „Adsorbent Production Using Oil Shale from the Kendyrlyk Deposit“, *Solid Fuel Chem.*, kd 52, nr 5, lk 302–307, 2018, doi: 10.3103/S036152191805004X.
- [31] Cement Science, „Buoyancy Effect of TGA Experiment“, 2013. [Online]. Available at: <https://www.cementscience.com/2013/04/buoyancy-effect-of-tga-experiment.html>. [Vaadatud: 09-apr-2020].
- [32] Thermal Analysis & Surface Solutions GmbH, „Buoyancy Phenomenon in TGA Systems“.
- [33] Royal Society of Chemistry, „Helium“. [Online]. Available at: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/2/heliumHelium>. [Vaadatud: 09-apr-2020].
- [34] Royal Society of Chemistry, „Argon“. [Online]. Available at: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/18/argon>.

- table/element/18/argon. [Vaadatud: 09-apr-2020].
- [35] Royal Society of Chemistry, „Nitrogen“. [Online]. Available at: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/7/nitrogen>. [Vaadatud: 09-apr-2020].
- [36] M. L. Huber ja A. H. Harvey, „Thermal Conductivity of Gases“, 2017. [Online]. Available at: <https://www.nist.gov/publications/thermal-conductivity-gases>. [Vaadatud: 09-apr-2020].
- [37] P. T. Williams ja N. Ahmad, „Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis“, *Appl. Energy*, kd 66, nr 2, lk 113–133, 2000, doi: 10.1016/S0306-2619(99)00038-0.
- [38] M. Mu, X. Han, B. Chen, ja X. Jiang, „Oxidation characteristics of the semicoke from the retorting of oil shale and wheat straw blends in different atmospheres“, *Oil Shale*, kd 36, nr 1, lk 43–61, 2019, doi: 10.3176/oil.2019.1.04.
- [39] C. R. Yörük, „Experimental and Modeling Studies of Oil Shale Oxy-fuel Combustion.“, Tallinn University of Technology, 2016.
- [40] E. Füglein, „High-Speed Furnace“, *Measurement*, 2009. [Online]. Available at: https://d2brmtk65c6tyc.cloudfront.net/media/thermal-analysis/application-literature/ANL_004_High-Speed-Furnace.pdf?1426281752&Policy=eyJTdGF0ZW1lbnQiOiI7IjI9cmNlIjoiaHR0cHM6XC9cL2QyYnJtdGs2NWM2dHljLmNsb3VkZnJvbnQubmV0XC9tZWRpYVvvdGhlcm1hbC1hbmFseXNpc1. [Vaadatud: 25-märts-2020].
- [41] NIST Chemistry WebBook, „Hydrogen sulfide“, 2018. [Online]. Available at: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=H2S&Nolon=on&Units=SI&cMS=on>. [Vaadatud: 23-mai-2020].
- [42] S. Vyazovkin *et al.*, „ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations“, *Thermochim. Acta*, kd 590, lk 1–23, 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036.