

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI  
MATEMAATIKA-LOODUSTEADUSKOND  
KEEMIAINSTITUUT

# **Põlevkivi hapnikus- põletamise alused.**

**Magistritöö**

**Märten Lukk**

Juhendaja: Andres Triikkel,  
Anorgaaniliste materjalide  
teaduslaboratoorium,  
professor

Rakenduskeemia ja biotehnoloogia õppekava YASM02/12

Tallinn 2015

## SISUKORD

Sissejuhatus .....	3
1 Kirjandusülevaade .....	5
2 TÖÖ EESMÄRK .....	14
3 MATERJALID JA MEETODID .....	15
3.1 Tähistused .....	15
3.2 Proovide valik ja ettevalmistus .....	15
3.3 Proovide iseloomustus .....	16
3.4 Termiline analüüs koos gaasifaasi koostise määramisega .....	17
4 Tulemuste analüüs .....	18
4.1 Põlemisreaktsioonide termodünaamiline analüüs .....	18
4.2 Gaasifaasi koostise mõju põlevkivi ja poolkoksi termooksüdatsioonile .....	26
4.3 Gaasifaasi analüüs .....	31
4.4 Põlevkivituha analüüs .....	41
Kokkuvõte .....	45
5 Abstract .....	47
6 Kasutatud Kirjandus .....	49

## SISSEJUHATUS

Eesti Põlevkivi, kukersiit, on maavara, mis on tekkinud Ordoviitsiumi ajastu madalas meres kuhjunud orgaanilisest settest, ligi pool settest on moodustunud mikroorganismide lagunemisjääkide segunemisel savi- ja lubiainete lisanditega. Põlevkivile kütteväärtuse annab koostises olev orgaaniline aines- kerogeen, mis on tekkinud merevees esinenud sinivetikatest (tsöanobakterid). Vees toimus orgaanilise materjali lahustumine oksüdeeriva hapniku mõjul ning merepõhjas rõhu all keemilised muutused, mille järel mineraalosaga segunenud kiht on vee surve all tihenenud ning omandanud kindla kuju.[1]

Eestis on põlevkivi peamiselt kahes maardlas Kirde-Eestis, kaevandatakse ainult Eesti maardlast, mis ulatub ka osaliselt Venemaa Föderatsiooni territooriumile. Tapa maardla põlevkivi on madala kvaliteediga ning asub sügaval, seega sealt kaevandamist ei toimu. Ajalooliselt on põlevkivist toodetud kütteõli, immutusõli ja madalamargilist autobensiini ning kõrvalproduktina on saadud gaasi. [1] Suurimad kaasaegsed põlevkivitarbijad on soojuselektrijaamad, 2014 aastal toodeti kuni 90% Eesti energiast põlevkivist.[2] Põlevkivi on välja pakutud Euroopa süveneva energiavarustuse ebastabiilsuse üheks potentsiaalseks lahenduseks.[3]

Jordaania leidub põlevkivi rohkem kui 60%-il riigi territooriumist, kusjuures kaks enim uuritud maardlat, El Lajjun ja Sultani, omavad põlevkivi 90% ulatuses kõrgemates kihtides, mis võimaldavad avatud karjääriga kaevandamist.[4] Hetkel on Eesti huvid seotud Attarat Umm Ghudran maardlaga, kus Eesti Energia tütarfirma Attarat Power Company on sõlminud Jordaania valitsusega lepingu põlevkiviõlielektrijaama loomiseks.[5]

Sarnaselt on ka Ameerika ühendriikides võetud kaalumisele põlevkivil põhinev energia ning selle peamiseks väljundiks on Utah osariigi Green River maardla põlevkivi. Selles maardlas on hinnanguliselt 3 trilljonit barrelit kättesaadavat põlevkiviõli, mis on ligikaudu võrdne ülejäänud maailmas olevate koguarudega.[6]

Põlevkivi põletamine on seotud CO<sub>2</sub> heitmetega tulenevalt orgaanilise osa põlemisproduktidest, kui ka mineraalses osas olevate karbonaatide lagunemisest. Eesti, Jordaania ja Utah põlevkivid on kõik kaltsiidirikkad, mineraalne CO<sub>2</sub> varieerub vahemikus 17-21%. CO<sub>2</sub> kontsentratsioon atmosfääris on tõusnud tööstusrevolutsiooni eelse 220 ppm pealt rohkem, kui 400 ppm peale ning CO<sub>2</sub> on üks peamisi kasvuhuonegaase, mille vähendamine on üks Euroopa Liidu prioriteete. Seega on võimalik Eesti tööstuse keskkonnasõbralikumaks muutmisega müüa kvoote Euroopa Liidu Emissioonid Turul.[7]

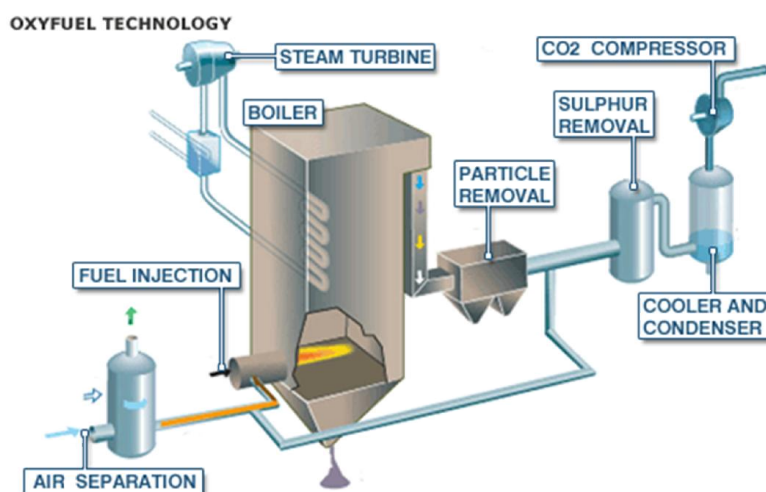
Seoses Eesti kuulumisega Euroopa Liitu kehtib ka Eesti energiatootmisele Euroopa Liidu keskkonnapoliitika, mis on seadnud endale eesmärgiks vähendada kasvuhuonegaaside emissioone 20% aastaks 2020 võrreldes 1990. aasta seisuga. Lisaks on paika pandud kõrgemad eesmärgid aastateks 2030 ja 2050, 40% ja 80% kasvuhuonegaaside emissiooni vähendamist vastavalt. Samuti on riiklikult paika pandud emissioonide lagiväärtused nelja kõige levinuma atmosfääripollutandi jaoks: vääveldioksiid, lämmastikoksiidid, ammoniaak ja lenduvad orgaanilised ühendid.[8]

Emissioonide vähendamiseks on mitmeid võimalusi. Saab kasutada süsinikuvabu energiaallikaid nagu päikese-, tuule-, geotermaalenergia jt. Teine võimalus on kasutada vähese süsinikusisaldusega energiaallikaid nagu maagaas ja teatud biomassienergia vormid. Kolmandaks on võimalik rakendada efektiivsemat CO<sub>2</sub> püüdmistehnoloogiat olemasolevale energiatootmisele. Üks võimalus parandada CO<sub>2</sub> püüdmist on kasutada hapnikus-põletamist. Kirjandusallikad ja pooltööstuslikud katsed on näidanud, hapnikus-põletamise puhul suuremat CO<sub>2</sub>, lämmastikühendite ja SO<sub>2</sub> kontsentratsiooni suitsugaaside voos. Tulenevalt püüdmistehnoloogiate efektiivsusest suurema kontsentratsiooni puhul on oluline uurida selle tehnoloogia sobimist Eesti jaoks strateegilise tähtsusega põlevkivi põletamisel.

Käesoleva töö eesmärk on uurida põlevkivi hapnikus-põletamise põhialuseid ja selle tehnoloogia rakendamise spetsiifikat erinevate põlevkivide ja nende poolkoksude puhul.

# 1 KIRJANDUSÜLEVAADE

Efektiivse CO<sub>2</sub> sidumise eelduseks on sellekõrge kontsentratsioon. Hapnikus-põletamine on üks võimalik tehnoloogia CO<sub>2</sub> kontsentreerimiseks põlemisprotsessist väljuvas gaasivoos.[9] Hapnikus-põletamist on uuritud laboratoorsel tasemel kiviõie puhul ning on ka olemas mõned pilootseadmed. Esialgsed tulemused on näidanud, et hapnikus-põletamine on konkurentsivõimeline viis vähendada CO<sub>2</sub> emissioone.[10] Hapnikus-põletamise põhimõtteline skeem on esitatud joonisel 1.



Joonis 1. Hapnikus põletamise skeem. (<http://www.reuk.co.uk/print.php?article=Carbon-Capture-and-Storage.htm>)

Hapnikus-põletamisel eraldatakse õhust hapnik, mis liigub boilerisse koos retsirkuleeritud suitsugaasidega. Edasi läbivad suitsugaasid lendtuhest puhastamise ning osa suitsugaase suunatakse protsessi tagasi. Väljuvad suitsugaasid puhastatakse väävlist, vesi kondenseeritakse ning CO<sub>2</sub> komprimeeritakse. Peamised erinevused võrreldes õhus põletamisega on hapniku tootmine ning suitsugaaside retsirkuleerimine.

Olulisemad Oxyfuel põlemisprotsessi erisused on järgmised [10]–[15].

- ~30% põlemisgaasi mahust on hapnik, 60% ringlev suitsugaas. Hapniku liig on tavaliselt 3-5%.

- Suur CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O sisaldus põhjustab suurema kiirgusvõime, mistõttu saab soojusvaheteid läbivate gaaside mahtu vähendada 30% võrra.
- Suitsugaaside hulk on oluliselt väiksem peale tsirkuleerimist.
- Kõrged SO<sub>x</sub> ja NO<sub>x</sub> ppm kontsentratsioonid, kuna suitsugaaside maht on väiksem.
- Protsessis on energiakadu, kuna suitsugaaside komprimeerimine ja hapniku tootmine vajavad energiat.

Hapnikus põletamist on võimalik rakendada tavalise tolmpõletusega elektrijaama puhul, seega tehnoloogiliselt pole kasutuselevõtt keeruline. Kasutades hapnikus-põletamist suureneb CO<sub>2</sub> kontsentratsioon suitsugaasides 70%-ni ning peale veeauru kondenseerimist on seda võimalik eraldada jahutamise ja komprimeerimisega, millele järgneb transport ning ladustamine.[10] Tehnoloogiliste muudatustena on vaja hapniku tootmist, suitsugaaside tsirkuleerimist ja CO<sub>2</sub> kogumist. Lisaks oleks kasulik omada ladustamiskohta läheduses, mida on uuritud küll Leedus, kuid kahjuks Eestis ei leidu.

Lisaks tavalistele elektrijaamadele on hapnikus-põletamist kaalutud ka ühe võimalusena tahke soojuskandjaga põlevkiviõli tootmises tekkivate emissioonide vähendamiseks. Põlevkiviõli tootmisel sellel meetodil kasutatakse tahke soojuskandjana protsessis tekkivat tuhka, mis initseerib põlevkivis leiduva kerogeeni pürolüüsiprotsessi ning kerogeeni lagunemisel tekib põlevkiviõli, gaas ja tahke jääk - poolkoks. Tekkinud poolkoks suunatakse tsirkuleerivasse keevkihtkatlasse põletamisele, kus toodetakse protsessis vajaminevat energiat.[16][17] Poolkoksi põletamisel keevkihtkatlas hapnikus-põletamise tingimustel on potentsiaali vähendada protsessist väljuva CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ja SO<sub>2</sub> emissiooni.

Simuleeritud 600 MWth jaama efektiivsuse testimisel hapnikus-põletamise tingimustel vaadeldi kivisöe tolmpõletust kuiva, poolkuiva ja märja retsirkuleeritud

gaaside voo puhul. Üldiselt ei mõjuta retsirkuleeritud suitsugaaside voo suhe jaama efektiivsust. Suurimat mõju efektiivsusele avaldab õhu lekkimine põlemisprotsessi. Vaadeldes süsteemi efektiivsust hapniku kontsentratsiooni jaotumise küljelt on poolkuiva retsirkuleeritud suitsugaasi voo puhul efektiivsus kõrgem ning tõuseb ka ohutus, mis tõstab selle süsteemi esile praktilisemana, kui teised kaks süsteemi. Happeliste ühendite kastepunkt kasvas süsteemis koos niiskuse sisaldusega, ja kuna hapnikus-põletamisel tekib mahult vähem suitsugaase, siis olid kõikide süsteemide puhul kastepunktid 20-35°C kõrgemad, kui õhus põletamisel.[18]

Eraldi on uuritud vee interaktsiooni püriidiga lagunemise ja oksüdeerumise aspektist hapnikus põletamisel. Suurendades vee hulka CO<sub>2</sub> arvelt, tõusis püriidi konversioon, efekt oli eriti hästi jälgitav puhta CO<sub>2</sub> keskkonnas, kuid kandus üle ka tavalise hapnikus-põletamise atmosfääri(30%O<sub>2</sub>/70%CO<sub>2</sub>). Mitte-oksüdeerivas keskkonnas nihkusid pürolüüsiprotsessi alg- ja lõpptemperatuurid madalamale vee partsiaalarõhu suurenemisel, samuti intensiivistus püriidi termiline lagunemine. Tahke osa analüüsil leiti, et vee esinemine süsteemis soodustas läbi oksüdeerumise hematiidi teket. Samuti tõusis väevli vabanemine niiskuse tõustes, selle põhjusena pakuti välja püriidi lagunemisel pürroitiidi reageerimist veega, et moodustuks magnetiit, H<sub>2</sub>S ja SO<sub>2</sub>. Püriidi esmane transformatsioon paraneb oluliselt vee juuresolekul, kuid lõpp-produktid ei muutu mingi vee sisalduse puhul atmosfääris.[19]

Hapniku tootmine on üks olulisemaid energia lisakulu allikaid.[10] Kuna õhu lahutusseadmed on kulukad, siis on ka selle puhul oluline eri tehnoloogiate analüüs. Tehnoloogiad jagunevad kaheks – mittekrüogeenseteks meetoditeks ning krüogeenseteks meetoditeks. Mittekrüogeensetest on olulisemad adsorptsioon, keemilised protsessid, polümeermembraanid ja ioon-transportmembraanid, samas krüogeensed meetodid põhinevad õhu mitmeastmelisel krüogeensel destillatsioonil. Esmalt õhk komprimeeritakse ning puhastatakse, järgneb jahutamine temperatuurini -185°C ja rektifikatsioonikolonnis lahutamine erinevate keemistemperatuuridega komponentideks(sh. argoon, mis on kasulik kõrvalprodukt).[20]

Hapnikus-põletamiseks on välja pakutud eraldi krüogeenne õhu separeerimisprotsess hapniku eraldamiseks, mis kasutab protsessi energiat paremini ära sidudes tekkinud soojust. Protsessi simulatsioonid näitasid, et vajaminev energia oli 19,0 kJ/mol-O<sub>2</sub>, mis oli 20,2% madalam, kui tavalise protsessi puhul, kus toodetakse hapniku madala puhtusega (95%) kompressorite 90%-lise adiabaatilise efektiivsuse juures. Lisaks näidati efektiivsuse analüüsiga, et nii tavalise protsessi, kui ka uue välja pakutud protsessi puhul langes energia vajadus kompressorite adiabaatilise efektiivsuse tõustes, mis langetas peakondensaatori miinimumtemperatuuri vahemikku ja alandas toodetud hapniku puhtust, mis pole hapnikus-põletamise puhul oluline.[21]

Kineetiliste parameetrite uurimisel leiti, et konversiooni mehhanismi modelleerimiseks on sobilik D3 Janderi mudel, mis on kolmedimensioonilise difusiooni mudel. Mudeli sobivust eksperimentaalsete andmetega kontrollite reaktsiooni kineetiliste parameetrite, ekpsonendieelse teguri ja aktivatsioonienergia, hindamisel. Aktivatsioonienergiad jäid kivisöe puhul uuritud proovidel vahemikku 111-317 kJ/mol, kusjuures hapniku kontsentratsiooni varieeriti vahemikus 10-60% hapnikus-põletamise tingimustel.[22]

Hapnikus põletamise puhul muutub nii põlemisreaktsioonide kineetika, kui ka soojusvahetus, kuna lämmastiku soojusmahtuvus on madalam, kui CO<sub>2</sub>-l. Kahekümne söeproovi reaktiivsuste võrdlemisel termilise analüüsi meetodil tehti kindlaks, et 21%O<sub>2</sub>/79%CO<sub>2</sub> keskkonnas nihkusid massikao kiiruse kõvera piigid pigem kõrgemate temperatuuride suunas võrreldes 21%O<sub>2</sub>/79%N<sub>2</sub> keskkonnaga.[23] Seega põlemisprotsess kulgeb hapnikus-põletamise tingimustel väikese viivitusega ning tulenevalt CO<sub>2</sub> suuremast soojusmahtuvusest jääb nii gaaside, kui ka kütuseosakeste temperatuur madalamaks võrreldes õhus põletamisega. Hapniku difusioonikiirus CO<sub>2</sub> keskkonnas on madalam kui lämmastikus, mis aeglustab samuti põlemiskiirust.[10]



Lisaks on uuritud CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni ja kuumutuskiiruse mõju kivisöe koksile minnes õhus põletamiselt hapnikus-põletamisele. CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni muutused mõjutasid lisaks koksi saagisele ka koksi struktuuri esimeste hapnikus-põletamise faasides. Oli võimalik saavutada suurem massikadu kasutades suurema CO<sub>2</sub> sisaldusega atmosfääri. FT-Raman spektroskoopia uuringud näitasid, et koksile struktuurid, mis on tekkinud esimestes hapnikus-põlemise etappides on oluliselt erinevad õhus põletamise tingimustel saadud koksist ning võivad muutuda enam kokku surutuks ja hapnikurikkamaks CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni tõustes. [24]

Hapniku kontsentratsiooni mõju hapnikus-põletamisele ja oksüdatsiooni kineetilistele parameetritele on uuritud mitmete söeproovide baasil. Tulemused näitavad põlemisprotsessi intensiivsuse langust söe süsinikusisalduse ja tiheduse tõusuga. Hapniku kontsentratsiooni suurendamine vahemikus 10-40% muutis protsessi intensiivsemaks, kuid edasise kontsentratsiooni tõstmisega intensiivsuse tõus aeglustus.[22] See intensiivistumine tuleneb hapniku sisaldusest ning on ühesugune nii õhus, kui CO<sub>2</sub> keskkonnas. Koksi oksüdatsioon algab temperatuuril ~400°C ning selle intensiivsus kasvab oluliselt temperatuuri suurenedes. Peale maksimumi saavutamist hakkab intensiivsus langema, kuna hakkab reageerima vähemreaktiivne koksi osa.[10][25]

Laboratoorset uurimist on märkimisväärsel hulgal teostatud termilise analüüsiga, seda nii atmosfääri rõhul, kui ka ülerõhul. Süsinikdioksiidi partsiaalrõhu tõus vähendab kaltsiumkarbonaadi lagunemist mineraalses osas omades mõju reaktsiooni kineetikale ning nihutab lagunemist kõrgematele temperatuuridele, mis võimaldab ka põlevkivi puhul eeldada madalamat CO<sub>2</sub> emissiooni. Samuti omab CO<sub>2</sub> kõrge kontsentratsioon mõju süsinikmonoksiidi tekke- ning sidumiskiirustele reaktsioonides, kuid selle nähtuse mõju on võimalik oluliselt vähendada tõstes hapniku kontsentratsiooni. Tulemused näitavad, et gaasikeskkonna muutus mõjutab nii põlemisreaktsioonide kineetikat, kui ka soojusülekanne.[26]–[28]

Kirjanduse andmetel on hap-põlet tingimustes tekkinud tuhk suhteliselt madala süsinikusisaldusega võrreldes õhus põletamisega.[26], [29]

On näidatud et reaktsioonikiirus langeb kütuse tuhasisalduse tõustes. Kõrge CO<sub>2</sub> sisaldus koksistunud süsiniku osakese ümbruses võib viia gaasistamisreaktsiooni(1) osatähtsuse suurenemiseni, mis suurendab süsiniku massikadu.



Samas on näidatud, et alla 900°C ei mõjutanud CO<sub>2</sub> oluliselt söe põlemiskineetikat, kuid see võib muutuda oluliseks tolmpõletuse reaalsel temperatuuridel 1400°C juures. [10], [26] Termiline analüüs on näidanud, et pürolüüsi intensiivsus on sarnane N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> sisaldusega keskkonna puhul, kuid CO<sub>2</sub> puhul algab 760°C juures massikao suurenemine, mis võib olla tingitud gaasistamisreaktsioonist.

Söe „vanuse“ ehk kvaliteediklassi mõju on selgitatud süsteemide koks-O<sub>2</sub> ja koks-CO<sub>2</sub> reaktsioonikiiruse määramise abil. Suurem oksüdatsioonikiirus esines madalama klassi söeproovide puhul, mida selgitas eripinna analüüs. Madalama klassi söe puhul esines kõrgem makropooride kontsentratsioon, mis tingis kõrgema reaktiivsuse. Koksiosakeste temperatuuri varieerimisel täheldati koks-CO<sub>2</sub> interaktsioon intensiivistumist kõrgetel temperatuuridel ja kõrge süsinikdioksiidi partsiaalrõhu puhul. Madalamatel temperatuuridel domineeris hapniku reaktsioon koksiga, kuid temperatuuridel üle 900°C gaasistamisreaktsioon, mis viitab hapniku ja CO<sub>2</sub> konkureerivale rollile reaktsioonis koksiga.[30]

Eksperimentaalselt on näidatud, et NO<sub>x</sub> mass energiaühiku kohta hapnikus-põletamisel on madalam võrreldes õhus põletamisega, kus lämmastikoksiidide emissioon on maksimaalne.[10], [31] O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> kontsentratsioonide varieerimisega leiti, et kõrgem hapniku sisaldus suurendab ka NO<sub>x</sub> emissiooni. Suitsugaaside retsirkuleerimine põhjustab samas suurema NO<sub>x</sub> kontsentratsiooni boileris suitsugaaside väiksema mahu tõttu. [31] Võrreldes õhus põletamisega saab NO<sub>x</sub>

emissioone aga vähendada eeldatavalt kuni kolmandiku võrra. [25], [32] Seda on võimalik seletada tsirkuleeriva  $\text{NO}_x$  redutseerumisega HCN ja  $\text{NH}_3$  tekkega leegis või boileris vahelduvates oksüdeerivates ja redutseerivates tsoonides. [33]

Pilootseadmes teostatud katsete põhjal on  $\text{SO}_x$  ppm sisaldus kuni kolm korda suurem hapnikus-põletamisel. Lisaks sellele ei sõltu  $\text{SO}_x$  kontsentratsioon oluliselt retsükli suunatava suitsugaasi suhtarvust. Termodünaamika põhjal ei tohiks  $\text{SO}_x$  emissioon sõltuda põletamistehnoloogiast, kuid katsetulemustes on näha väävliühendite emissiooni langust võrreldes õhus põletamisega. See võib tingitud olla  $\text{SO}_3$  suuremast kontsentratsioonist ning selle paremast sidumisest tahkesse faasi.[31] On oht, et püriidi ja sulfaatide sisalduse tõttu tõuseb põlevkivi puhul  $\text{SO}_x$  emissioon, seda eriti madala hapnikusisalduse või kõrgete temperatuuride puhul. [28]

Kõrge hapnikusisaldusega hapnikus-põletamist on uuritud seoses emissioonide langetamisega. Analüüsi 0.1MWth hapnikus-põletamise tingimustes töötava tsirkuleeriva keevkihiga katla emissioone kasutades hapnikukogust 50%, primaarvoo ja sekundaarvoo keskmisena. Madalamal sekundaarvoo osakaalul täheldati paranenud  $\text{SO}_2$  püüdmist, kuid kütuse lämmastiku konversioon  $\text{NO}_x$  tekkega tõusis. Samuti leiti, et astmeline põletamine, kus langetatakse primaarvoo hapniku kontsentratsiooni hoides üldkontsentratsiooni stabiilsena langetab  $\text{SO}_2$  püüdmiseefektiivsust, kuna langeb põlemistemperatuur. Leiti ka, et mõistlikult madal hapniku liig keevkihtkatlas hapnikus-põletamisel on oluline, kuna siis väheneb nii lämmastiku konversioon kui tõuseb  $\text{SO}_2$  püüdmise efektiivsus.[34]

Gaasi väiksemast mahust tingituna on ka tahkete osakeste kontsentratsioon suitsugaasides kõrgem. Võrreldes õhus põletamisega võib tolmu kontsentratsioon olla kuni 1,5 korda kõrgem. Tahkete osakeste suurusjaotus ei erinenud oluliselt õhus põletamisest.[10] Võis täheldada põhjatuha hulga suurenemist hapnikus-põletamisel ning lendtuhk oli peenem, tulenevalt aeglasemast gaasivoost, mis ei suuda kanda suuremaid osakesi. Lendtuhk sisaldas mõnevõrra rohkem väävliühendeid, mis langeb

kokku suurema  $\text{SO}_x$  ppm sisaldusega suitsugaasis. Nende väevliühendite sadestumine võib olla korrosiooni allikas.[10], [33]

Minnes õhus põletamiselt hapnikus-põletamise tingimustele ei ole märgata olulisi muutusi lendtuha ja põhjatuha keemilises koostises, kui jätta kõrvale naatrium, kaalium ja väävel. Keskkond ei avaldanud mõju tuha sadestumise võimekusele, kuid hapnikus-põletamise tingimustel oli märgata alla  $10\mu\text{m}$  suurusega osakeste kontsentratsiooni tõusu keskkonnas. Oluline on märkida, et  $21\%\text{O}_2/79\%\text{CO}_2$  keskkonnas on märgata oluliselt kõrgemat tuha sadestumist ning  $10\mu\text{m}$ -st väiksemate osakeste kontsentratsiooni kasvu. [35]

Kuna kivisüsi erineb oluliselt põlevkivist, siis on põlevkivi hapnikus põletamist uuritud kivisõega võrdluses ning ka õhus põletamisega võrdluses. Eesti põlevkivi puhul puudusid märkimisväärsed erisused tavapärastel temperatuuridel kütuseproovide oksüdeerimisel võrreldes  $\text{Ar/O}_2$  nn „õhu“ atmosfääri  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  hapnikus-põletamise tingimustega. Samuti puudusid erinevused oksüdeeritud materjali koguses ning tekkinud produktides. Veel on oluline, et  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  atmosfääris tüüpilise hapnikus-põletamise  $\text{CO}_2$  sisalduse korral nihkub  $\text{CaCO}_3$  lagunemine temperatuuridele üle  $900^\circ\text{C}$  võrreldes  $700\text{-}810^\circ\text{C}$ -ga õhus põletamisel, mis võimaldab vähendada  $\text{CO}_2$  emissiooni põlevkivi mineraalosast ning vähendada kaltsiumkarbonaadi lagunemise endotermilist efekti energiabilansile.[36]

Jordaania El-Lajjun maardla põlevkivi hapnikus-põletamise tingimuste analüüsiks on tehtud katsed 20 KW „Once Through“ tüüpi boileriga, kus läbi puhutav atmosfäär oli  $27\%\text{O}_2/73\%\text{CO}_2$ . Katsetes ei toimunud suitsugaasi retsirkuleerimist. Leiti, et selle põlevkivi põletamine hapnikus-põletamise tingimustel on teostatav, kuna selles atmosfääris saavutatakse täielik põlevkivi põlemine nii 3%, kui ka 1% hapniku liia puhul. Süsinikmonooksiidi kontsentratsioon põlemistsoonis oli oluliselt kõrgem, tõenäoliselt tulenevalt gaasistamisreaktsioonist, samas väljuvate gaaside voos oli CO kontsentratsioon alla 100 ppm. CO kontsentratsiooni madalana hoidmiseks on vajalik

hapniku liig. Sarnaselt kivisöele märgati NO<sub>x</sub> ja SO<sub>2</sub> emissioonide langust. SO<sub>2</sub> emissioonides märgati langust kuni 30%. [37]

Tulenevalt USA seadusandlusest uuritakse Utah põlevkivi puhul kasutusvõimalusi mõnevõrra erinevatel alustel. Kõige olulisem parameeter on nn well-to-wheel põhimõte, mis mõõdab emissioone tootmisest tarbimiseni. Utah põlevkivi puhul leiti, et kasvuhoonegaaside emissioon suureneb ja netto energiatagastus väheneb hapnikus-põletamisel võrreldes traditsiooniliste kütustega. Emissioonid in-situ tehnoloogiate puhul on kõrgemad, kui teistes sarnastes uuringutes, kuid mujal pole laiemalt uuritud in-situ tehnoloogiaid. Protsessi efektiivsuse analüüs toob välja kütuse kvaliteedi olulisuse, retortimisprotsessi valiku (*ex-situ* tehnoloogiate puhul) ja põlevkivi läbitavuse vedelike poolt (*in-situ* tehnoloogiate puhul). Esmaste uuringute põhjal annab hapnikus-põletamise abil vähendada well-to-wheel kasvuhoonegaaside emissiooni *ex-situ* juhtude 22-34%(põlevkivi) ja 11-23% (õliliiiv). In-situ tehnoloogiate puhul ei osutunud hapnikus-põletamine oluliselt paremaks, kuna emissiooni langus oli vahemikus 2-11%, mis ei võimalda olla vastavuses madala süsinikusisaldusega kütuste standarditega. Tulenevalt protsessi energiakulust, siis ei ole hapnikus-põletamisega toodetud energial võimalik võistelda madala kasvuhoonegaasi emissiooniga kütustega.[38]

Hapnikus-põletamist on uuritud mitmetes töodes võimalusena tolmpõletusel põhinevate kivisöe elektrijaamade emissioonide vähendamiseks, kuid hapnikus-põletamise spetsiifika oleneb paljuski põletatava kütuse orgaanilise ning mineraalse osa koostisest. Põlevkivi põletamist on küll uuritud kirjanduses, kuid puudub täielik ülevaade erinevate põlevkivide oksüdeerimisprotsessist hapnikus-põletamise keskkonnas. Sellest tulenevalt on käesoleva töö eesmärk uurida erinevusi hapnikus-põletamise tingimustes erinevate põlevkiviproovide puhul.

## 2 TÖÖ EESMÄRK

Tulenevalt vajadusest muuta olemasolevat energiatööstust keskkonnasäästlikumaks on oluline vähendada süsinikdioksiidi, lämmastikoksiidide ja vääveloksiidi emissioone. Selle eesmärgi saavutamise üks võimalusi on põlevkivi hapnikus-põletamine, mida pole veel piisavalt uuritud. Seega on hapnikus-põletamise peamiste erisuste selgitamine oluline, et jõuda arusaamisele muutuste osas, mida toob kaasa üleminek hapnikus-põletamise tingimustele nii Eesti kui muude leiukohtade põlevkivide, aga ka nende poolkokside puhul.

Sellest lähtuvalt on käesoleva uurimustöö eesmärkideks

- Gaasifaasi ja tahke faasi koostise esmane termodünaamiline analüüs hapnikus-põletamise tingimustel lähtudes olulisematest komponentidest;
- Eesti, Jordaani ja Utah põlevkivi ning Eesti ja Utah põlevkivi poolkoksi hapnikus-põletamise spetsiifika selgitamine;
- Hapnikus-põletamisel eri proovide puhul tekkivate gaaside koostise ja eraldumise temperatuuripiirkondade määramine ja kirjeldamine;
- Eesti, Jordaani ja Utah põlevkivi ning Eesti ja Utah põlevkivi poolkoksi hapnikus-põletamisel tekkivate tuhade koostise ja omaduste analüüs;

### 3 MATERJALID JA MEETODID

#### 3.1 Tähistused

- TC – Kogu proovis sisalduv süsinik, % (total carbon, ISO-9556)
- TIC – Proovis sisalduv mitteorgaaniline (karbonaatne) süsinik, %
- TOC – Proovis sisalduv orgaaniline süsinik (TC - TIC), %
- LOI – Massikadu kuumutamisel ( $t = 900^{\circ}\text{C}$ ), %
- $Q_b^d$  – Proovi ülemine kütteväärtus (HHV), MJ/kg
- $W^a$  – Niiskussisaldus kütuse tarbimisaines, %
- FTIR – Fourier Teisendusega Infrapunane Spektroskoopia
- OSE – Eesti põlevkivi
- OSJ – Jordaania põlevkivi
- OSU2 – Utah põlevkivi
- SCE – Eesti põlevkivi poolkoks
- SCU2 – Utah põlevkivi poolkoks
- $\text{CO}_2^M$  – Mineraalne (karbonaatne)  $\text{CO}_2$ , %
- R – Kütuse orgaaniline osa, %
- M – Kütuse mineraalne osa, %

#### 3.2 Proovide valik ja ettevalmistus

Selle uurimistöö proovideks valiti kolm põlevkivi ning kaks poolkoksi. Põlevkivi pärineb Narva elektrijaamade keskmisest tarbimispõlevkivist, Jordaania põlevkivi Attarat Umm Ghudran maardlast ning Utah põlevkivi Green River Basin maardlast. Poolkoksiproovid pärinevad Enefit 140 protsessist ning Utah põlevkivi pürolüüsijäägist.

Proovide ettevalmistus oleneb proovide ettevalmistusest saabudes. Suuremate tükkidena saanud põlevkivi puhul sai esmalt materjal purustatud lõugpurustis.

Seejärel võeti keskmine proov, mis läks jahvatamisele suurde kuulveskisse koos (läbimõõt 25 cm, 54 kuuli suurusega 3-4 cm). Väiksemate tükkidena saabunud proovidega toimus 30 min jahvatamine keraamilises kuulveskis (läbimõõt 10 cm, 25 kuuli suuruses 1,5-2 cm). Analüüsiks jahvatati 5-10g proovi ühe kuuliga vibroveskis ning kuivatati 105°C juures 4 tundi. Tekkinud nn. keskmiste proovide fraktsioonilist koostist ei määratud, kuid proovid läbisid sõela avaga 200 µm. Üksikute katsete puhul olid kasutusel ka keskmisest proovist eraldatud kitsamad fraktsioonid.

### 3.3 Proovide iseloomustus

Põlevkiviproovide omadused uuriti Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumis teostatud analüüsidega ning need erinevad oluliselt.

Tabel 1. Proovide iseloomustus

	OSJ	OSE	SCE	OSU2	SCU2
<b>Q<sub>b</sub><sup>a</sup>, MJ/kg</b>	5,11	11,8	0,81	6,15	0,44
<b>Sisaldus, %mass</b>					
<b>W<sup>a</sup></b>	0,61	-	-	0,51	0,03
<b>Elemendid</b>					
<b>N<sup>d</sup></b>	<0.05	<0.05	<0.05	0,5	0,1
<b>C<sup>d</sup></b>	17,4	30,2	11,5	19,4	3,1
<b>H<sup>d</sup></b>	1,6	3,3	0,2	2,0	0,1
<b>S<sup>d</sup></b>	2,6	1,5	1,4	0,4	0,5
<b>TC</b>	18,6	32,0	11,7	21,1	3,21
<b>TIC</b>	5,8	5,06	8,96	4,79	1,63
<b>TOC</b>	12,8	26,9	2,71	16,3	1,58
<b>LOI</b>	34,7	38,7	31,9	36,3	8,24
<b>100-LOI</b>	65,3	61,3	68,1	63,7	91,8
<b>CO<sub>2</sub><sup>M</sup> (TIC-st)</b>	21,3	18,5	32,8	17,6	5,97

Eesti põlevkivi ülemine kütteväärtus on ligikaudu kaks korda suurem, kui kahe teise põlevkivi puhul, samuti on orgaanilise süsiniku hulk oluliselt suurem. Utah



põlevkivi puhul on väävlisisaldus oluliselt madalam, kui teistes põlevkivides, kuid samas on lämmastikuisaldus 10 korda kõrgem, kui detekteerimispiir. Jordaania põlevkivil on kõige madalam süsinikuisaldus ning temast jääb kõige rohkem tuhka, samuti sisaldab see oluliselt rohkem väävlit. Poolkoksiproovidest on Eesti poolkoksi kütteväärtus ligi kaks korda kõrgem, koos sellega on kõrgem ka süsinikuisaldus, kuid ka mineraalne CO<sub>2</sub>, mis iseloomustab karbonaatse osa sisaldust. Utah poolkoks sisaldab vähem väävlit, kuid rohkem lämmastikku (Tabel 1).

### **3.4 Termiline analüüs koos gaasifaasi koostise määramisega**

Termiline analüüs on teostatud Setaram Setsys Evo – 1750 termoanalüsaatoril. Kõikide katseseeriade puhul kasutati standardset 100 µl plaatinatiiglit ning proovi massi 30,5±0,5mg, kasutati temperatuuritõusu kiirust 20k/min ning muudeti gaasifaasi koostist(30%O<sub>2</sub>/70%CO<sub>2</sub> ja 100%CO<sub>2</sub>). Registreeriti massikao (TG) kõverad ning soojusefekte kirjeldavad diferentsiaalse termilise analüüsi (DTA) kõverad. Eralduvate gaaside analüüs teostati 200°C-ni kuumutatud ühendusliini abil termoanalüsaatori külge ühendatud infrapunase Nicolet 380 FTIR spektromeetriga. FTIR spektrid registreeriti lainearvude vahemikus 4000-400 cm<sup>-1</sup> resolutsiooniga 4cm<sup>-1</sup> ja nelja skanneerimise keskmise võtmisega. Spektrogrammid registreeriti kõigi katsete puhul (vt. katseseeriade kirjeldusi allpool). Spektrogrammide analüüsiks kasutati HS Aldrich Vapor andmebaasi (ThermoScientific OMNIC Software Suite, Litsentsi Nr. 110412213).

Tekkiva tahke faasi (tuha) suurema koguse saamiseks kasutati elektrilist toruahju RSR 120-1000/13, mis omab keerlevat reaktortoru ja gaasidevoo kontrollmehhanismi.

## 4 TULEMUSTE ANALÜÜS

### 4.1 Põlemisreaktsioonide termodünaamiline analüüs

Termodünaamiline analüüs viidi läbi tarkvaraga HSC Chemistry 8.[39]

Analüüsil arvutati tasakaalusegude koostist hapnikus-põletamise tüüpilistes tingimustes erinevatel temperatuuridel lähtudes põlevkivi keskmisest koostisest[40] varieerides peamiste komponentide kontsentratsioone gaasifaasis. Toodi välja muutused mõnedes alamsüsteemides, näiteks püriit jt väävli- ja rauühendid.

Gaasifaasi koostis( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  sisaldus ja  $\text{O}_2$  liig) valiti lähtuvalt soovituslikest hapnikus-põletamise tingimustest.[10] Suitsugaasides koostis valiti TTÜ anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumist teostatud mudelarvutuste tulemuste alusel, mis pole veel avaldatud.

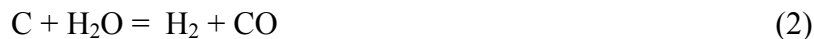
Tabel 2. Põlevkivi orgaanilise osa koostis[41]

Kütteväärtus, (MJ/kg)		Element koostis, (%)					
HHV	LHV	C	H	O	N	S	Cl
36.6	34.5	77.45	9.7	10.01	0.33	1.76	0.75

Arvutuste baasiks sai võetud 100kg kuiva põlevkivi, milles on 30,3% orgaanilist osa ning 69,7% mineraalset osa. Arvutuste põhjal (Tabel 2 andmetel) hinnati süsiniku hulgaks 2 kmol. Kasutades liigõhutegurit  $\lambda=1,2$  on järelikut oksüdeerimiseks vaja 2,4 kmoli hapnikku. Seda varieeriti kui süsteemi lisati teised elemendid (vesinik) Hapnikus-põletamise tavatingimustel on gaaside ruumalaline suhe 30% $\text{O}_2$ /70% $\text{CO}_2$ , selle põhjal saadakse  $\text{CO}_2$  koguseks 5,6 kmol.

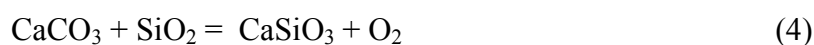
Tasakaalusegudest lihtsaimasse süsteemi valiti  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ , S ja C, kus vesiniku, süsiniku, püriidi ja väävli kogused tulid põlevkivi koostisest. Eesmärgiks analüüsida eraldi raua- ja väävliühendite tasakaale hapnikus-põletamise tingimustel. Peamine komponent tasakaalusegus on  $\text{CO}_2$ , lisaks on seal märkimisväärne hulk vett

ja ka süsinikmonooksiidi (Joonis 2, a). Süsinikmonooksiidi hulk hakkab antud süsteemis kasvama alates temperatuurist 300°C ning on seotud gaasistamisreaktsiooniga läbi reaktsioonide (2) ja (3). Süsinik kaob süsteemist ~500°C juures. Madalamatel temperatuuridel (alla 550°C) leidub gaaside segus vähesel hulgal (max ~0,017 kmol) metaani.



Väiksemal hulgal tekib tasakaalusegusse vesinikku (Joonis 2, b) temperatuurini 500°C, kuid keevkiht põletamise temperatuuril 850°C on vesiniku kogus tasakaaluolukorras juba madalam, kui süsteemi sisse minev vesiniku kogus (1,47 kmol). Väävlühenditest kõige suurem hulk on H<sub>2</sub>S-i (Joonis 2, c), kuigi SO<sub>2</sub> hulk hakkab tõusma temperatuuril 800°C, siis pole vaadeldaval temperatuuril (850°C) veel tasakaalusegus SO<sub>2</sub> kontsentratsioon oluliselt jõudnud tõusta. Püriidist, mis kaob süsteemist temperatuuridel üle 700°C, tekivad rauaühendid FeO ja Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nende hulgad on ligikaudu võrdsed (~0,05 kmol).

Järgmises süsteemis on sisse toodud lisaks ühenditele eelmisest süsteemist ka CaCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ja SiO<sub>2</sub>, kuid pole sisse antud vett, eeldades, et Ca, Mg hüdroksiidid pole kõrgemal temperatuuril püsivad. Siin oli eesmärgiks jälgida karbonaatide lagunemist ning kvartsi ja tekkiva CaO reaktsioone. Erinevalt eelmisest süsteemist on näha CO<sub>2</sub> hulga stabiliseerumist kõrgematel temperatuuridel, mitte langust (Joonis 3, a) tingituna karbonaatide lagunemisest. CaCO<sub>3</sub> lagunemine ei ole lõplik temperatuuril 850°C, kuid on näha, et lagunemine toimub kahes etapis (Joonis 3, b). Esimene samm võib olla seotud SiO<sub>2</sub> reageerimisega reaktsiooni (4) järgi, teine samm on seotud CaO tekkega reaktsiooni (5) põhjal.





Vee esinemine on seotud kahe ainega süsteemis, vesiniku ja divesiniksulfiidiga, kuna madalama vee kontsentratsiooni puhul tõuseb nende hulk süsteemis.

Madalatel temperatuuridel tekib tahkes faasis  $\text{MgSiO}_3$ , kuid keevkihtpõletuse temperatuuril on Mg tasakaaluolukorras valdavalt MgO-na (Joonis 3, c). Kaltsiidi lagunemisel tekkiv CaO aga reageerib kvartsiga moodustades silikaate – nii CaO kui  $\text{CaSiO}_3$  on püsivad kõrgemal temperatuuril. Samuti on näha vähesel hulgal CaS teket (max 0,06 kmol), kuid kõrgematel temperatuuridel üle 1000°C hakkab selle arvelt süsteemi ilmuma  $\text{SO}_2$ .

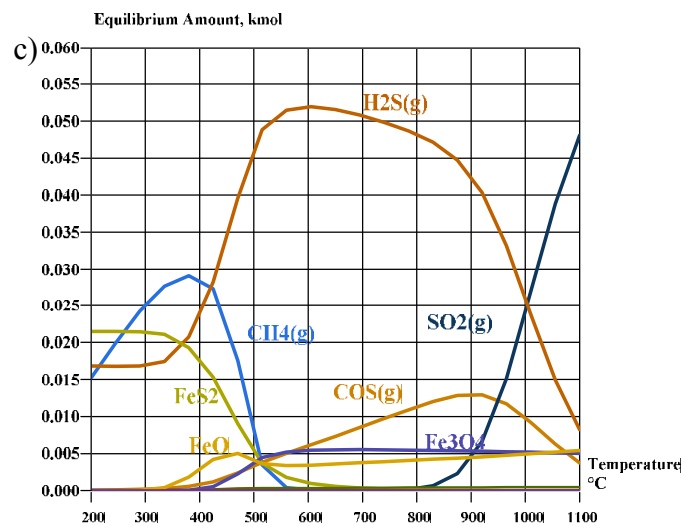
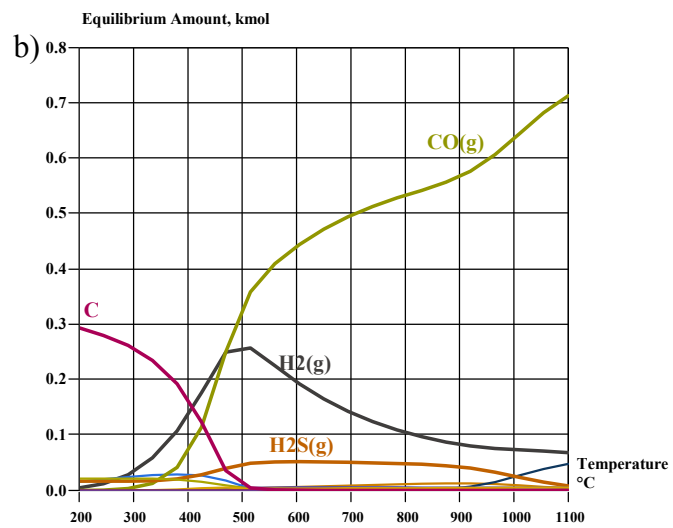
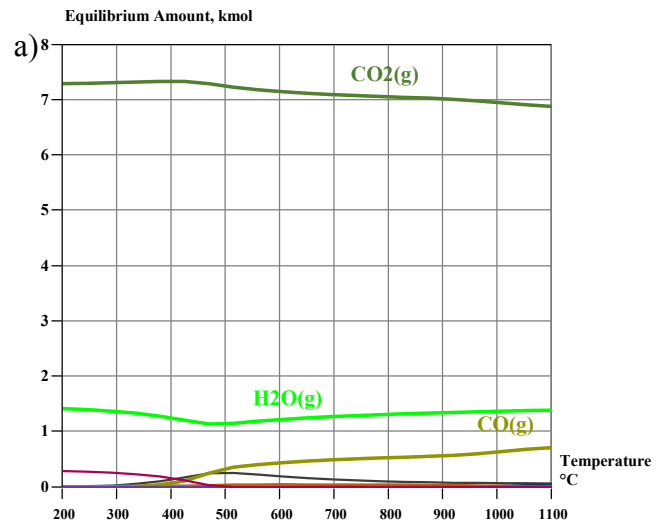
Kolmandas süsteemis on toodud sisse vesi, vähendades samaaegselt  $\text{CO}_2$  hulka. On näha, et  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{O}$  hulk tasakaalusegus temperatuurist eriti ei sõltu (Joonis 4,a). Vesi on mõjutanud enam CO teket, üldine kogus on madalam vaadeldud vahemikus ja teke on nihkunud kõrgematele temperatuuridele vastavalt reaktsioonile (3). Samas on vesiniku ja  $\text{H}_2\text{S}$  sisaldus gaasifaasis oluliselt suurem (Joonis 4,b). Vee mõju tahke faasi komponentidele tasakaaluolekus puudub või on minimaalne – peamised komponendid tasakaalusegus on CaO, MgO,  $\text{CaSiO}_3$  ja FeO (Joonis 4,c).

Lisaks on veel vaadeldud kolmandas süsteemis temperatuuril 850°C fikseeritud produktide käitumist retsirkuleeritavate gaaside voos, eesmärgiga hinnata, kuidas muutuvad tasakaalud lahkuvate gaaside voos, kus hapnik on juba ära reageerinud ja on süsteemis vastavalt oma liiale (3%). Vaadeldud on aineid, mille kogus kolmanda süsteemi tasakaalusegus oli üle 0,01 kmol temperatuuril 850°C. Kuna  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{O}$  hulgad püsivad stabiilsed ja on määratud suitsugaaside koostisega, siis pole nende sisaldusi siin välja toodud. Oluline muutus on, et  $\text{SO}_2$  teke liigub madalamatele temperatuuridele ning algab juba 500°C juures, vastavalt reaktsioonile (6) (Joonis 6,a), millele viitab samaaegne  $\text{H}_2\text{S}$  sisalduse vähenemine.

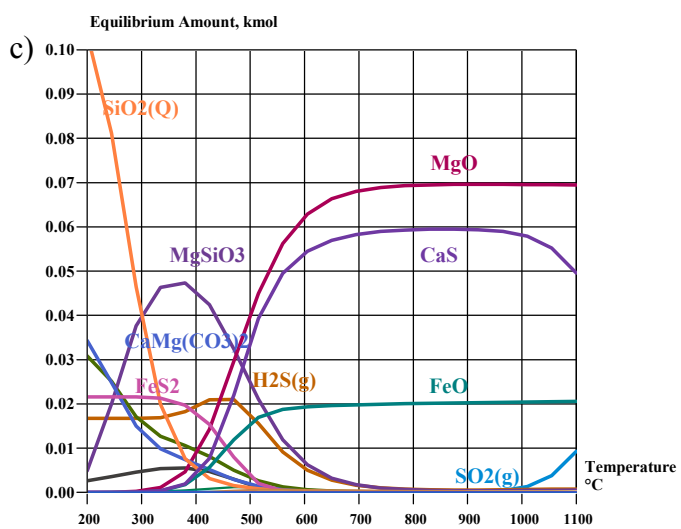
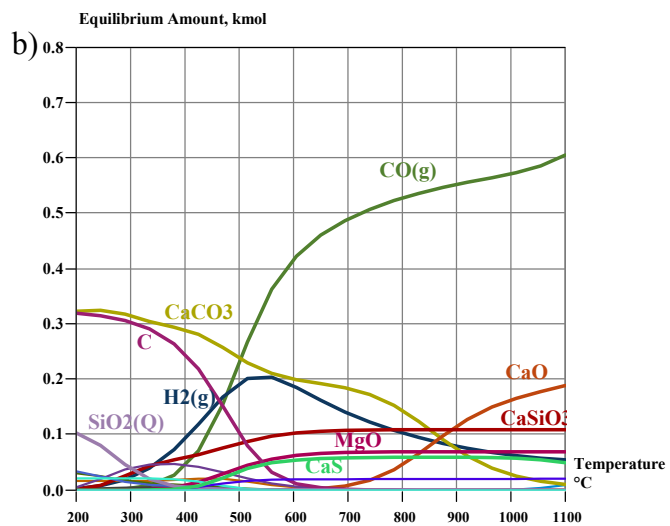
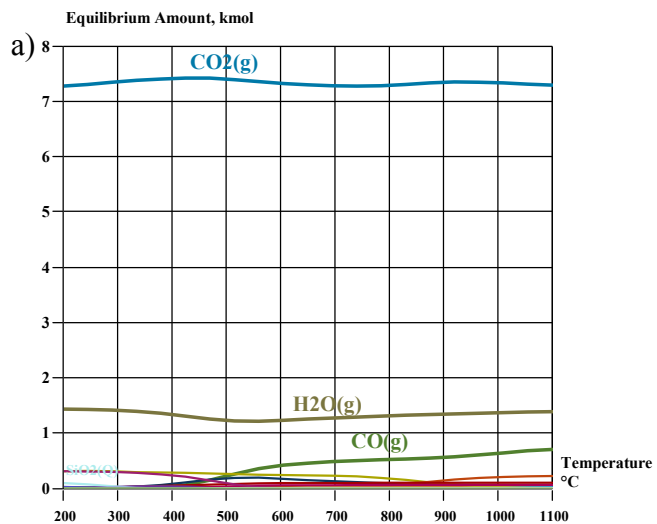


CO<sub>2</sub> sisalduse tasakaaluline hulk tõuseb suitsugaasides ja tahkete ainete süsteemis (Joonis 5,b). Huvitav on, et CaSO<sub>4</sub> on püsiv (0,075kmol) kogu uuritud temperatuurivahemikus, seega ei ole nendel tingimustel gaasifaasi tekkiv SO<sub>2</sub> seotud CaSO<sub>4</sub> lagunemisega. Teiste komponentide tasakaalulised hulgad jäävad eelmiste süsteemidega võrreldes muutumatuks (Joonis 5,c).

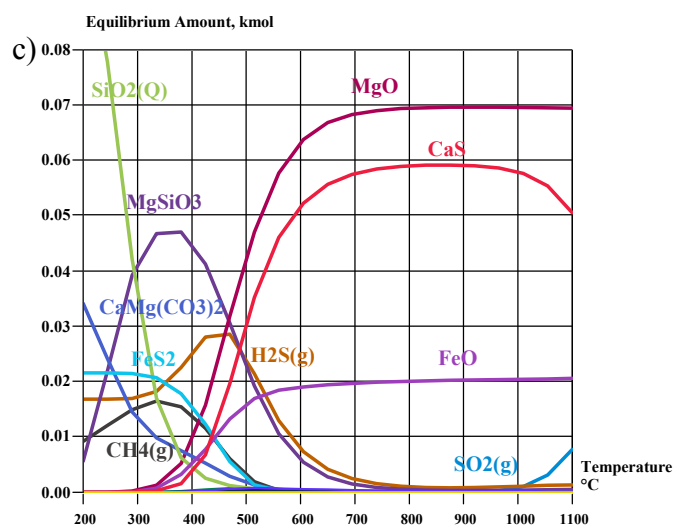
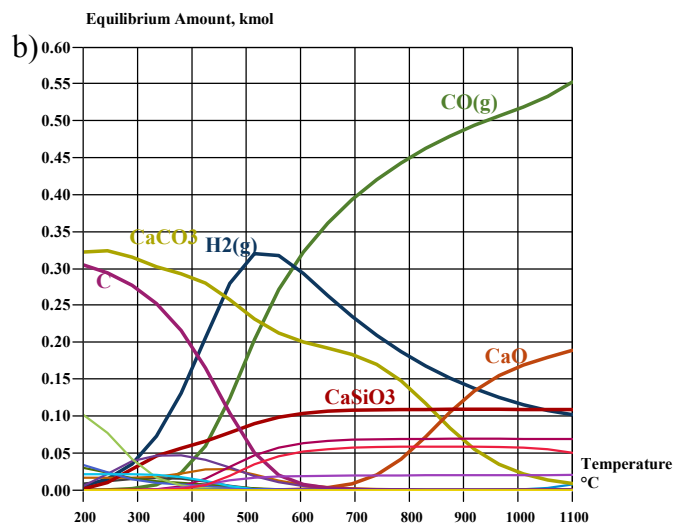
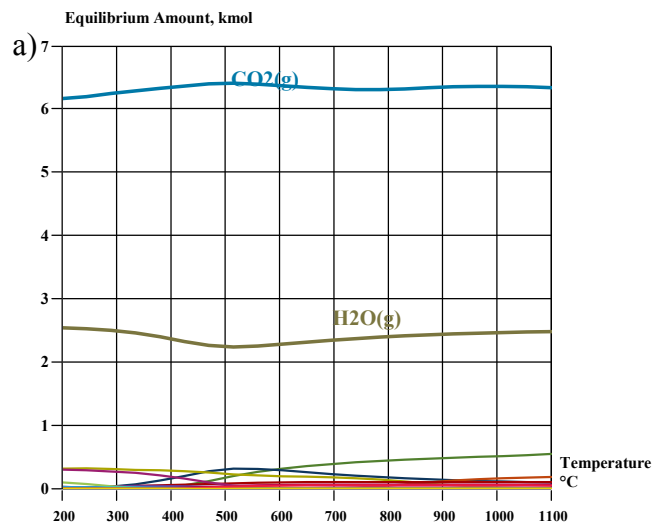
Termodünaamilises analüüsis on peamised gaasifaasi komponendid CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ja CH<sub>4</sub>. Keevkihtpõletuse temperatuuridel esinevad neist CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O ning arvestaval hulgal ka süsinikmonooksiidi. Teised komponendid ilmuvad tasakaalusegusse madalamatel (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ja CH<sub>4</sub>) või kõrgematel temperatuuridel (SO<sub>2</sub>). Seega keskkonna seisukohast oluliste komponentidena tekib termodünaamika põhjal peamiselt CO<sub>2</sub> ja CO.



Joonis 2. Väevli- ja rauaühenditega seotud komponentide tasakaalulised hulgid hapnikus-põletamise tingimustel vahemikus a)0-8 kmol, b)0-0,8 kmol ja c)0,06-0 kmol sõltuvalt temperatuurist

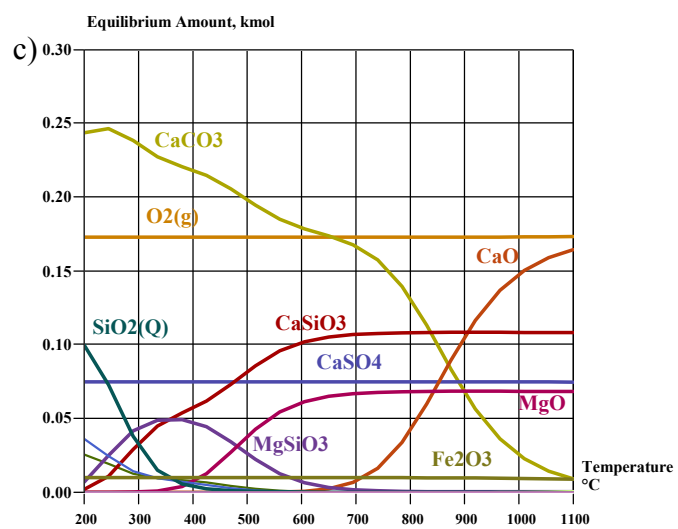
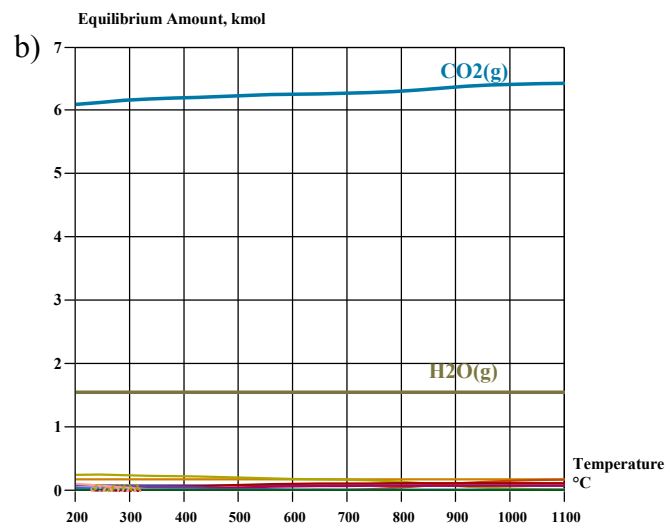
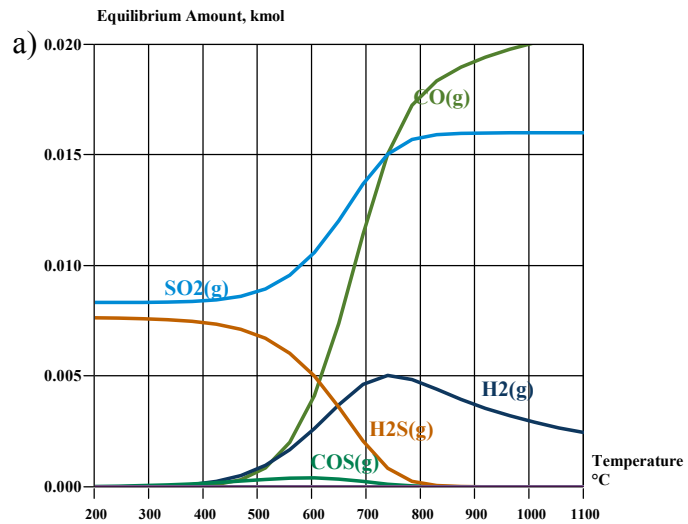


Joonis 3. Valitud komponentide tasakaalulised hulgad hapnikus-põletamise tingimustel ilma veeta gaasifaasis.



Joonis 4. Valitud komponentide tasakaalulise hulga hapnikus-põletamise tingimustel veega gaasifaasis

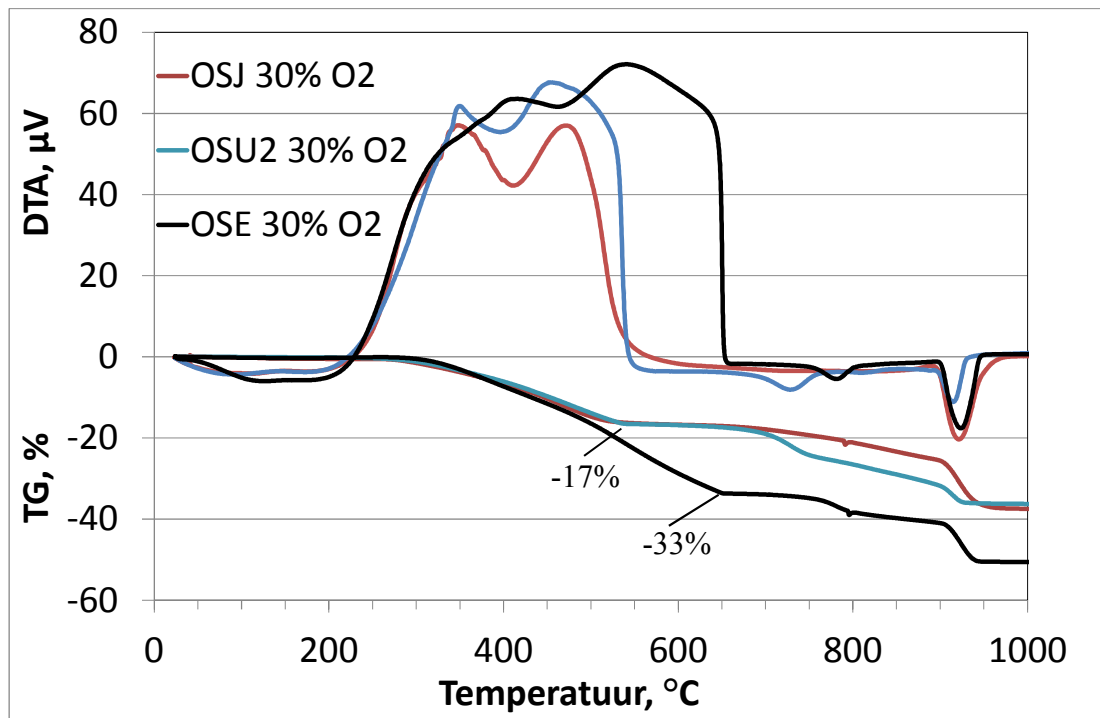




Joonis 5. Hapnikus-põletamise tingimustes tekkinud gaasilistele (a) ja tahketele (b,c) ainetel tasakaalsed hulgad suitsugaasides sõltuvalt temperatuurist.

## 4.2 Gaasifaasi koostise mõju põlevkivi ja poolkoksi termooksüdatsioonile

Esimeses katseseerias on vaadeldud kolme põlevkiviproovi (OSE, OSU2 ja OSJ) käitumist hapnikus-põletamise tingimustel (30%O<sub>2</sub>/70%CO<sub>2</sub>). Joonisel 6 on võimalik näha termooksüdatsioonil toimuva massikao (TG) ja sellega kaasneva soojusefekti (DTA) sõltuvust temperatuurist kuumutuskiirusel 20 K/min.

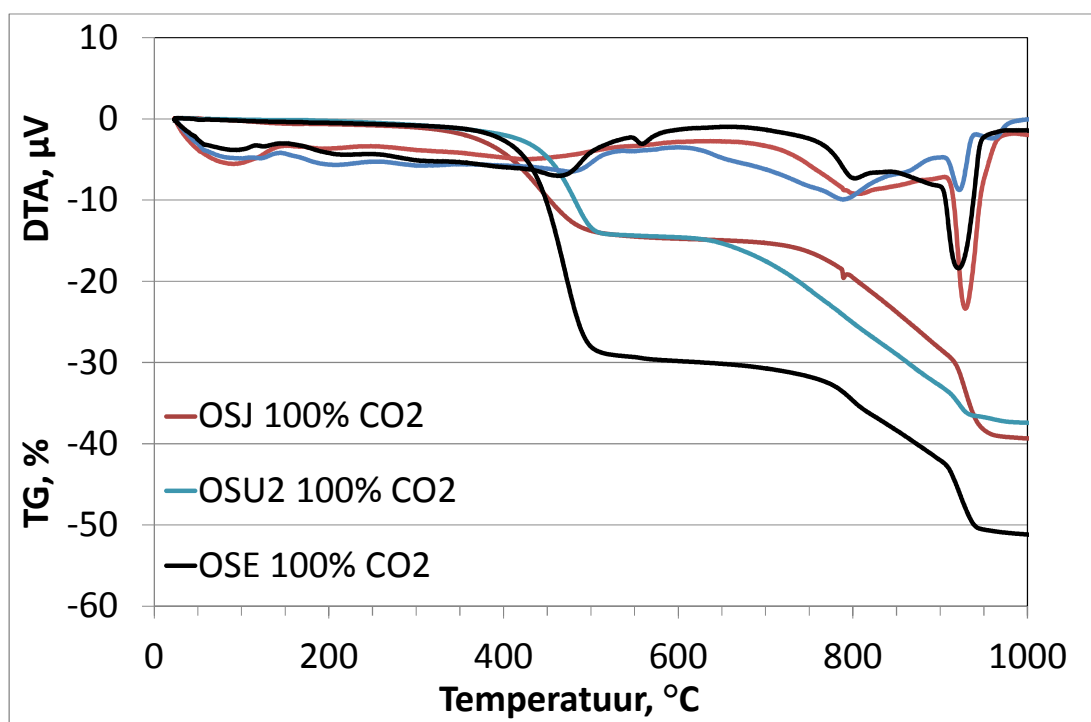


Joonis 6. Katseseeria 1 põlevkiviproovide termilise analüüsi kõverad: soojusefekti (DTA) ja massikao (TG) sõltuvus temperatuurist keskkonnas CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Kõigi kolme proovi puhul algab oksüdeerumine 220°C juures, kuid Eesti põlevkivi soojusefekti kirjeldav piik lõppeb oluliselt kõrgemal temperatuuril, mis tuleneb tõenäoliselt suuremast kerogeeni sisaldusest. Kusjuures kõikide proovide puhul on tegemist omavahel liidetud topeltpiikidega. Esimene võib viidata esmasele intensiivsele lendainete, kergemate süsivesinike eraldumisele. Teine termobituumeni ja koksi oksüdatsioonile. Pisem piik, mis esineb OSU2 puhul 720°C juures ja OSE-l 770°C juures viitab tõenäoliselt MgCO<sub>3</sub> lagunemisele, kuigi nii suur temperatuuride lahknevus on huvitav ja vajab täiendavat analüüsi. Samuti on DTA kõrveratel näha endotermi vahemikus 890-940°C, mis tuleneb CaCO<sub>3</sub> lagunemisest. Kusjuures Utah põlevkivi puhul on endoterm väiksem ning lõppeb varem, mis tähendab, et CaCO<sub>3</sub>

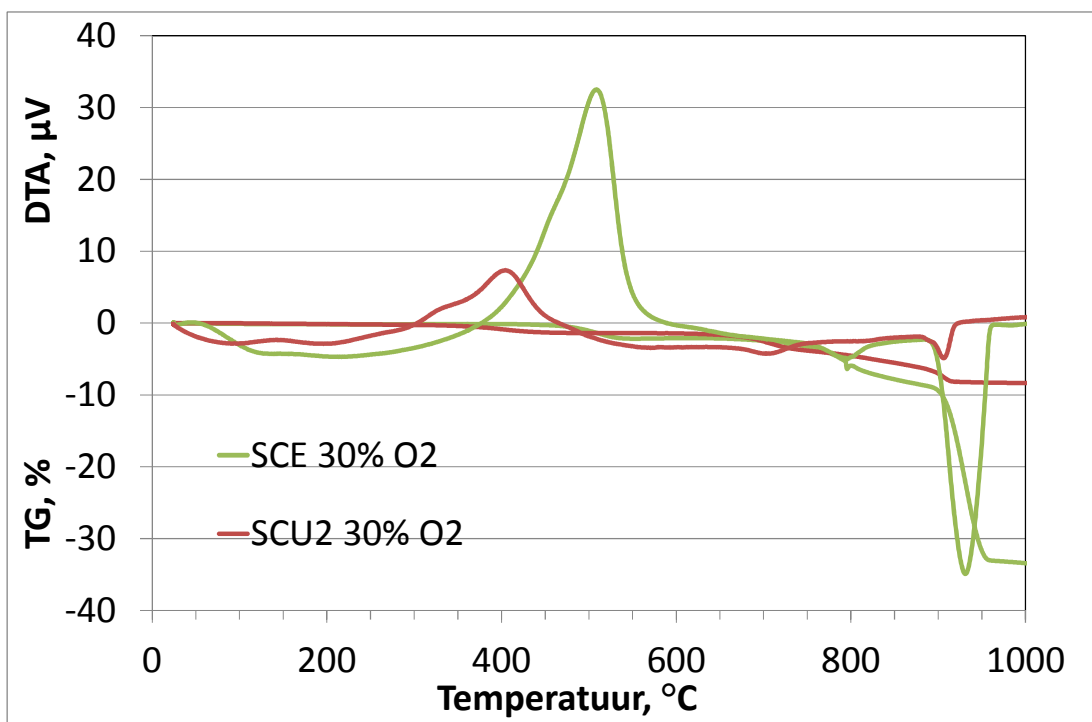
sisaldus on väiksem ja vähem energiat läheb kaduma selle põlevkivi täielikul põletamisel. Oluline on märkida, et OSU2 puhul esineb ka märkimisväärne endoterm temperatuuril 720°C. Võttes arvesse, et hapnikus-põletamisel on põlemistemperatuur madalam, siis on võimalik tõsta protsessi energiaefektiivsust ning vähendada CO<sub>2</sub> emissiooni nende kütuste mineraalosast, kui õnnestub vältida või vähendada CaCO<sub>3</sub> lagunemist viies kütuse termooksüdatsiooni läbi temperatuuridel alla 900°C.

Vaadeldes massikadu, siis on näha, et see toimub kõikide proovide puhul kahe suurema sammuna. Esimeses etapis toimub orgaanilise osa termooksüdatsioon ning teine etapp on seotud karbonaatse osa lagunemisega. Esimene samm kestab Eesti põlevkivi puhul kõige kõrgema temperatuurini (640°C), samuti toimub Eesti põlevkivil siin kõige suurem massikadu -33%, võrreldes -17%-ga Jordaania ja Utah proovidel temperatuuril 540°C. Jälgides MgCO<sub>3</sub>-ga seotud vahemikku, siis on näha, et kõige suurem massikadu selles piirkonnas on Utah proovil, kuid Jordaani proovi puhul see etapp peaaegu puudub, mis viitab Utah proovi suuremale magnesiidi või dolomiidi sisaldusele. Eesti põlevkivi puhul on lõplik massikadu kõige suurem (50,5%), OSU2 ja OSJ lõplik massikadu on 36,2% ja 37,4% vastavalt, mis on korrelatsioonis nende orgaanilise ja karbonaatse osa sisaldustega.



Joonis 7. Katseseeria 2 põlevkiviproovide termilise analüüsi kõverad: soojusefekti ja massikao sõltuvus temperatuurist keskkonnas 100% CO<sub>2</sub>.

Hapnikuvabas keskkonnas on kõikide põlevkiviproovide soojusefekt negatiivne (Joonis 7). Saab eristada kahte põhilist endotermi, kuid OSJ puhul on see minimaalne. Samas on sarnaselt hapnikus-põletusele näha, teistest oluliselt suuremat endotermi 925°C juures, mis viitab kaltsiidi lagunemisele. OSU2 puhul on 780°C juures olev endoterm suurem, kui 915°C juures, tõenäoliselt on seal tegu MgCO<sub>3</sub> lagunemisega, mida leidub ka proovis rohkem. Ka selles keskkonnas on Eesti põlevkivi massikadu kõige suurem (51%), kuid Jordaania põlevkivi puhul (39,2%) on massikadu kasvanud rohkem, kui Utah põlevkivi puhul (37,3%).

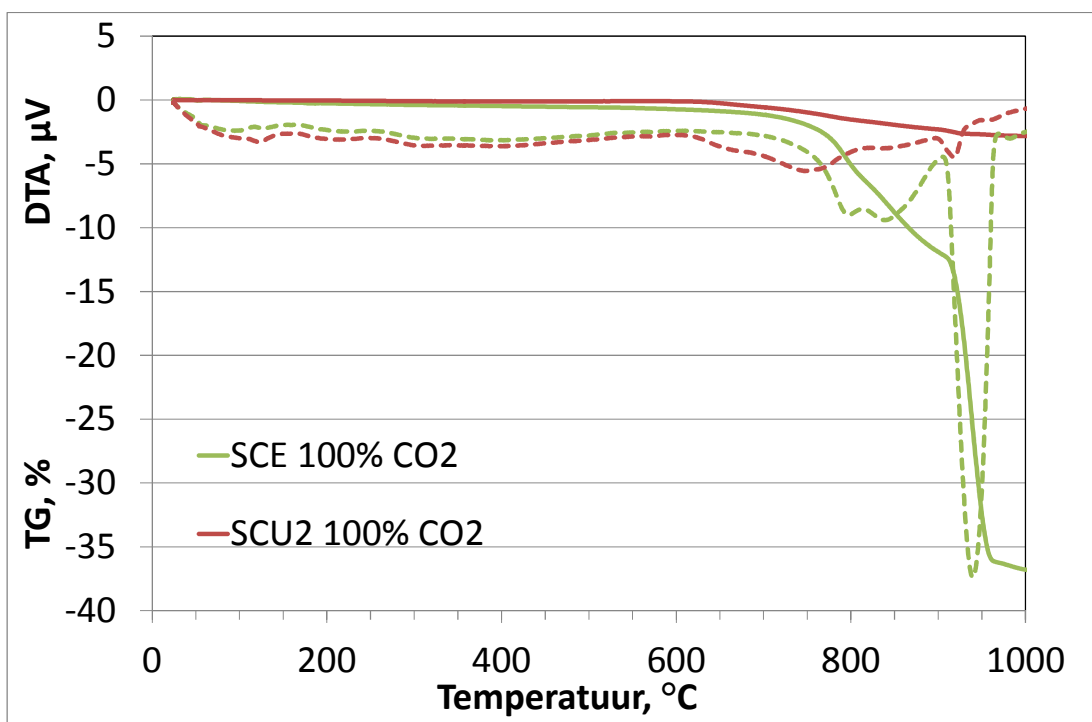


Joonis 8. Katseseeria 3 poolkoksiproovide termilise analüüsi kõverad: soojusefekti (DTA) ja massikao (TG) sõltuvus temperatuurist keskkonnas CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Kuna poolkoks põlevkiviõli tootmisest on keskkonda saastav, siis põletatakse poolkoksi enne ladestamist. Võrreldes poolkoksiproove hapnikus-põletamise tingimustel (Joonis 8) on SCE puhul eksoterm DTA kõveral oluliselt suurem, kui SCU2 puhul, mis viitab oluliselt suuremale orgaanika sisaldusele. Samas SCE puhul algab põlemine ~400°C juures ning eksotermi piik on temperatuuril 500°C, kuid SCU2 eksoterm asub temperatuuril 400°C juures ning katab laiemat temperatuurivahemiku. SCE puhul on temperatuuril 930°C endoterm, mis on oluliselt intensiivsem võrreldes SCU2 piigiga (900°C). Kuna nii orgaanika

lagunemisega seotud eksoterm ja karbonaatide lagunemise endoterm on SCE puhul oluliselt suuremad, kui SCU2-l, siis on tõenäoline, et SCU2 on läbinud põhjalikuma termotöötuse. Hapnikus-põletamise tingimustel olid OSE ja OSU2  $\text{CaCO}_3$  lagunemisele vastavad endotermid küll erinevad, kuid siiski oli OSU2 endoterm seal oluliselt sarnasem suuruselt Eesti proovile, mis viitab sarnasele karbonaatide sisaldusele ning langeb kokku tabelis 1 toodud LOI ja TIC protsentidega. Seega on SCU2 puhul karbonaatne osa termotöötuse käigus osaliselt juba lagunenu.

Vaadeldes massikadu on see mõlemal proovil madalamatel temperatuuridel minimaalne, -2,1% SCE ning -1,3% SCU2 puhul. Alles karbonaatide lagunemise juures toimub SCE puhul järsk muutus. Orgaanilise osa lagunemise juures jääb massikadu minimaalseks võrreldes karbonaatse osa lagunemisega, mis iseloomustab madalat orgaanika jääksisaldust.



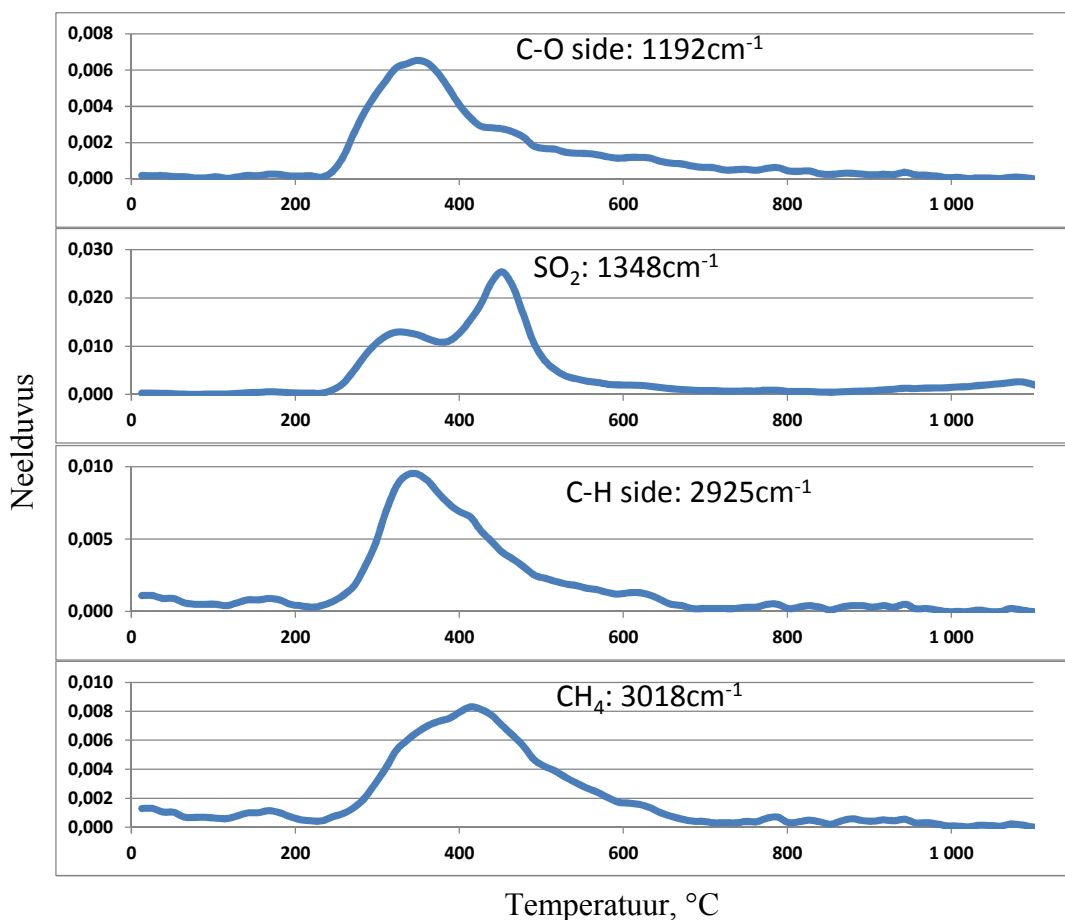
Joonis 9. Katseseeria 4 poolkoksiproovide termilise analüüsi kõverad: soojusefekti ja massikao sõltuvus temperatuurist keskkonnas 100%  $\text{CO}_2$ .

$\text{CO}_2$  keskkonnas (Joonis 9) on mõlema poolkoksiproovi puhul protsess endotermiline kogu katse vältel. Temperatuuril 775-885°C on Eesti poolkoksil märgata väikest kaksikpiiki, mis on tõenäoliselt seotud  $\text{MgCO}_3$  lagunemisega ja gaasistamisreaktsiooni osatähtsuse kasvuga, SCU2 puhul jääb see piik vahemikku

635-790°C. Võrreldes hapnikus-põletamisega on SCE gaasistamisreaktsiooni ja karbonaatse osa termilise lagunemise intensiivsus vähenenud ~11%. SCE massikadu on suurenenud 33% pealt 36%-ni. SCU2 puhul on massikadu vähenenud 8,3%-lt 2,7%-ni.

### 4.3 Gaasifaasi analüüs

Termiline analüüs oli kombineeritud termoanalüsaatorist lahkuvate gaaside analüüsiga kasutades IR spektroskoopiat. Gaasifaasi analüüsi tõttu olid kasutusel suuremad proovi kogused ning kuumutuskiirus 20K/min. Analüüs on raskendatud gaasides sisalduva CO<sub>2</sub> ja vee tõttu, kuna nad omavad mitmetes lainearvude piirkondades piike ning muudavat paljude ühendite, rühmade ja sidemete detekteerimise keeruliseks. Põhilised segavad piigid asuvad 2200-2400 cm<sup>-1</sup> juures ning 3500 cm<sup>-1</sup>-st suuremate lainearvudel ning 750 cm<sup>-1</sup>-st väiksematel lainearvudel.



Joonis 10. Valitud emissiooniprofilid eri lainepikkustel proovi OSE oksüdeerimisel keskkonnas O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> hapniku kontsentratsioonil 30%.

Joonisel 10 on välja toodud OSE oksüdeerumisel kõige selgemad ühendite temperatuuriprofilid hapnikus-põletamise tingimustel. C-O sideme valentsvõnkumise temperatuuriprofil, mis seostub alkoholide ja fenoolidega, omab kõige suuremat intensiivsust 340°C juures, mis langeb kokku põlevkivis oleva orgaanilise

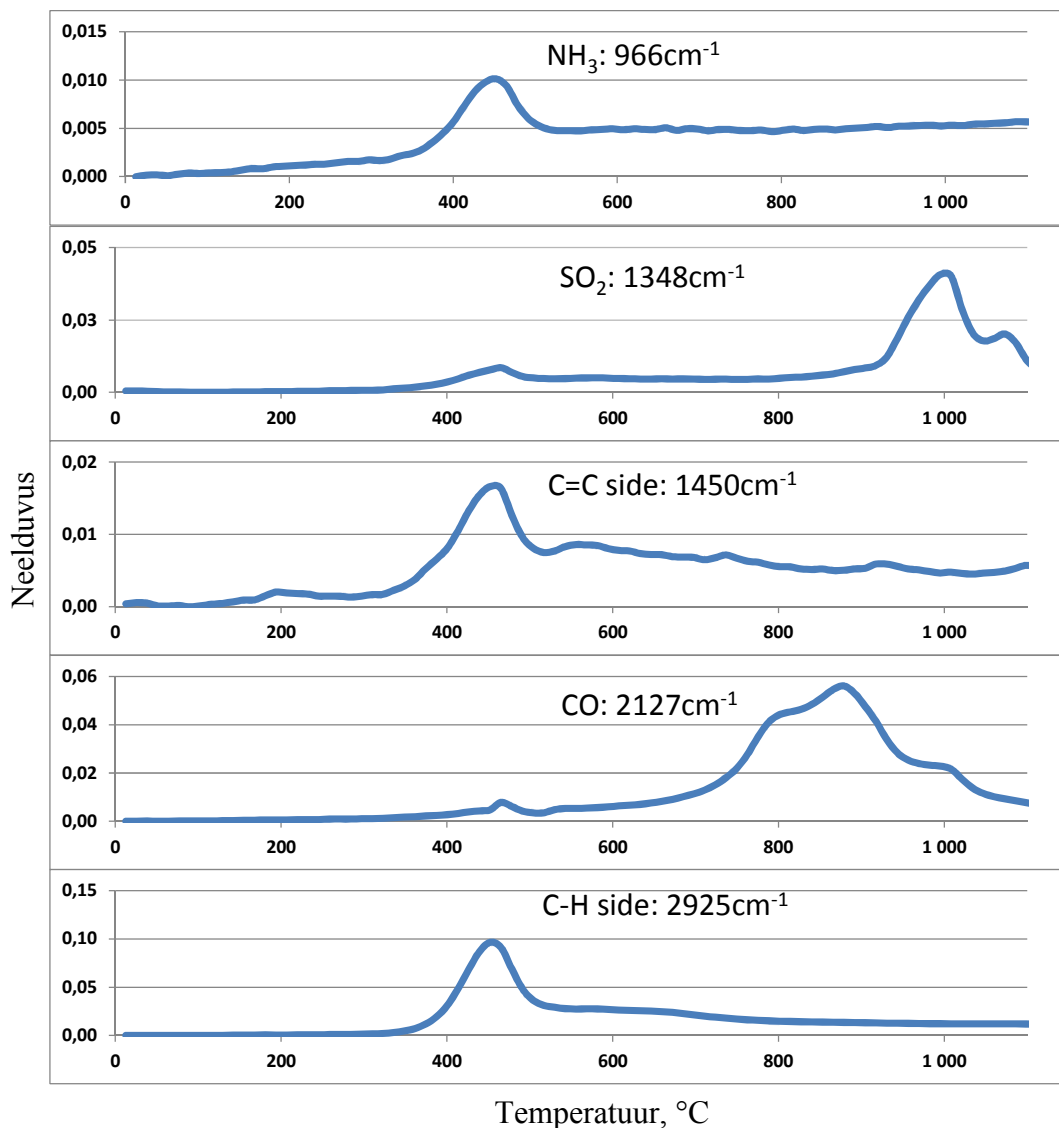
osa lenduvate ühendite eraldumise piigiga vaadeldes DTA kõverat joonisel 6. SO<sub>2</sub> profiil omab maksimume 320°C ja 450°C kraadi juures, esimene maksimum on tõenäoliselt seotud kütuse orgaanilises osas oleva väavli eraldumisega ning teine püriitse ja muu väavli reaktsioonidega.

C-H sideme valentsvõnkumisele vastava emissiooniprofiili maksimum temperatuuril 335°C langeb kokku lenduva orgaanika eraldumisega ning see eraldumine kestab temperatuurini 650°C, teisalt C-O sidemele vastaval profiilil on intensiivsus langendud nulli alles keevkiht põletuse temperatuurist kõrgematel temperatuuridel. CH<sub>4</sub> eraldumist kirjeldav profiil saavutab maksimumi temperatuuril 410°C, mis langeb kokku orgaanilise osa oksüdatsiooni piigiga joonisel 6, seega on tõenäoline, et metaan tekib kerogeeni oksüdeerimisel. Ka termodünaamikast on näha, et sel temperatuuril on tasakaalusegus märkimisväärne kogus metaani.

Sama proovi pürolüüsil hapnikuvabas CO<sub>2</sub> keskkonnas (Joonis 11) on näha, et SO<sub>2</sub> eraldub kahes astmes, eraldumine püriitse osa lagunemisel ning teiste väavliühendite reaktsioonidel sõltub oluliselt hapnikust keskkonnas, kuna maksimum, mida võib osaliselt seostada püriitse osaga on liikunud temperatuuridele üle 950°C. Lisaks on selle maksimumi intensiivsus emissiooniprofiilis oluliselt kasvanud. Esimene maksimum on seotud ilmselt orgaanilise osa väavliga, mille vabanemine on nihkunud kõrgemale temperatuurile ning toimub laiemas vahemikus (maksimum 450°C juures). Näha on ka ammoniaagi eraldumist.

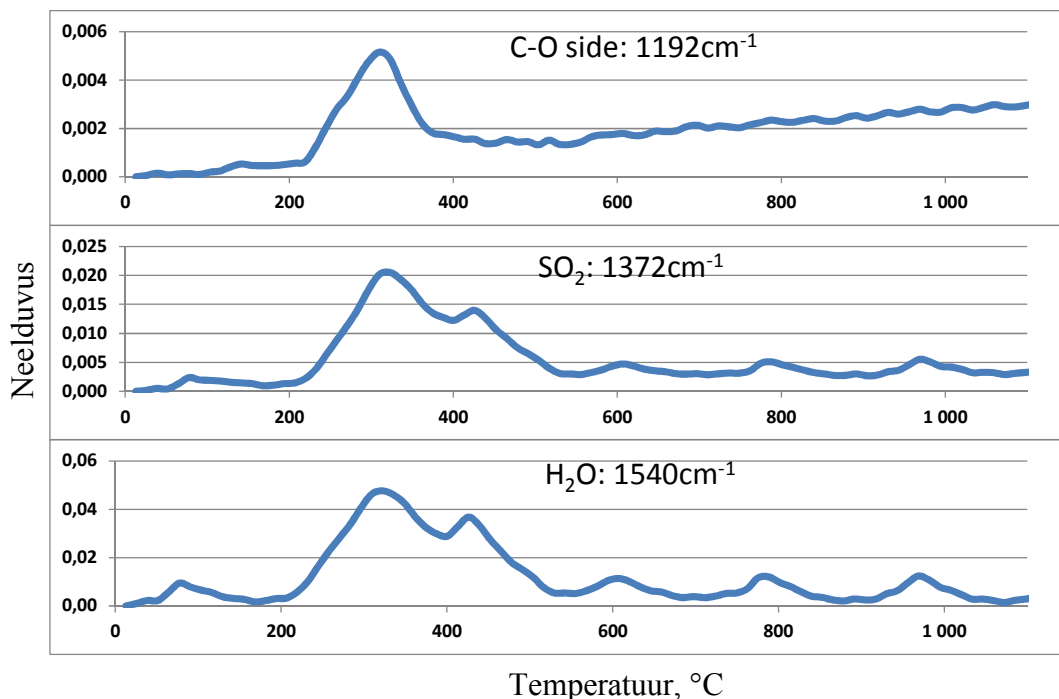
Orgaanika eraldumises on 100%-ses CO<sub>2</sub> keskkonnas lisandunud suitsugaasidesse ka C=C side, mis viitab aromaatsetele ühenditele, mis enam ei oksüdeeru. Nii C=C sideme, kui ka C-H sideme profiil langevad kokku OSE esimese massikao etappiga Joonisel 7, kuid nende intensiivsus ei lange madalaks peale piiki vaid eraldumine kestab kogu katse vältel.





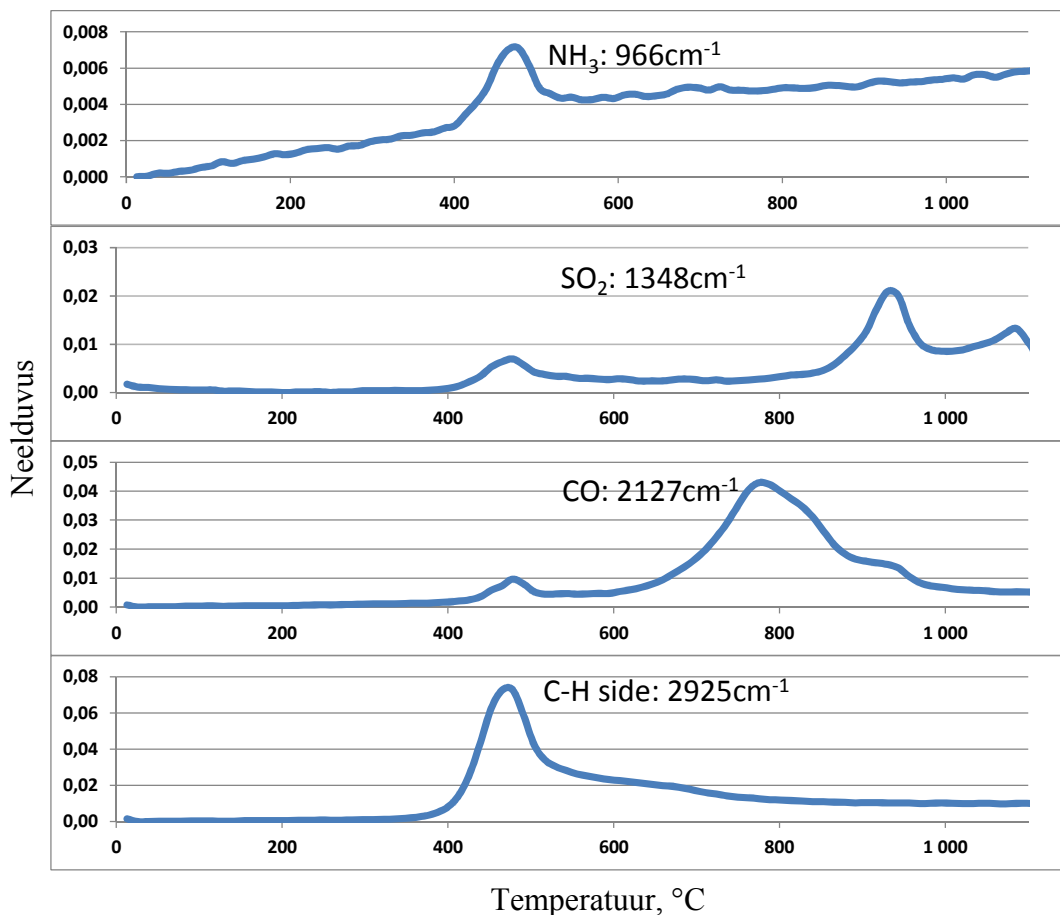
Joonis 11. Profilid eri lainepikkustel proovi OSE pürolüüsil keskkonnas 100% CO<sub>2</sub>.

CO eraldumine algab koos lenduva orgaanikaga pürolüüsistaadiumis, kuid saavutab olulise taseme alles temperatuuridel üle 700°C ning langeb kokku karbonaatse osa lagunemisega, mis viitab gaasistamisreaktsiooni osakaalu tõusule nendel temperatuuridel kui ka karbonaatse CO<sub>2</sub> lisandumise tõttu süsteemi. On võimalik eristada kolme järku CO emissioonispektril, kusjuures kolmas maksimum (~1000°C) langeb kokku SO<sub>2</sub> profiili maksimumiga.



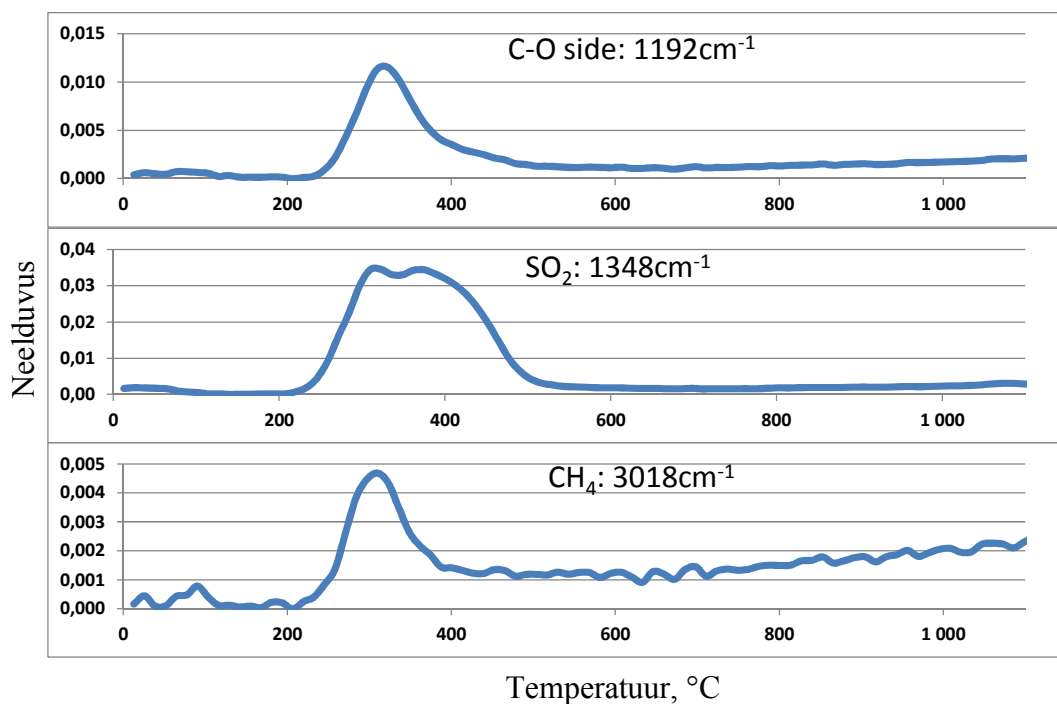
Joonis 12. Profiilid eri lainepikkustel proovi OSU2 oksüdeerimisel keskkonnas  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  hapniku kontsentratsioonil 30%.

Vaadeldes proovi OSU2 profiile (Joonis 12) sarnanevad need üldiselt proovile OSE.  $\text{SO}_2$  profiilil on näha, et esimene maksimum on intensiivsem. Seega on orgaanikast vabaneva väävli ( $310^\circ\text{C}$ ) osakaal suurem, kui püriitse lagunemisest ja muudest reaktsioonidest pärineva väävli oma ( $425^\circ\text{C}$ ). Veeprofiil on sarnase kujuga vääveldioksiidile, kuid tõenäoliselt on vee päritolu siiski kõik orgaanikast. C-O sidemele vastav profiil saavutab maksimumi  $310^\circ\text{C}$  juures, kuid vastava sidemega ühendite eraldumine jätkub mingil määral katse lõpuni. Üldiselt on profiil sarnane OSE C-O profiilile.



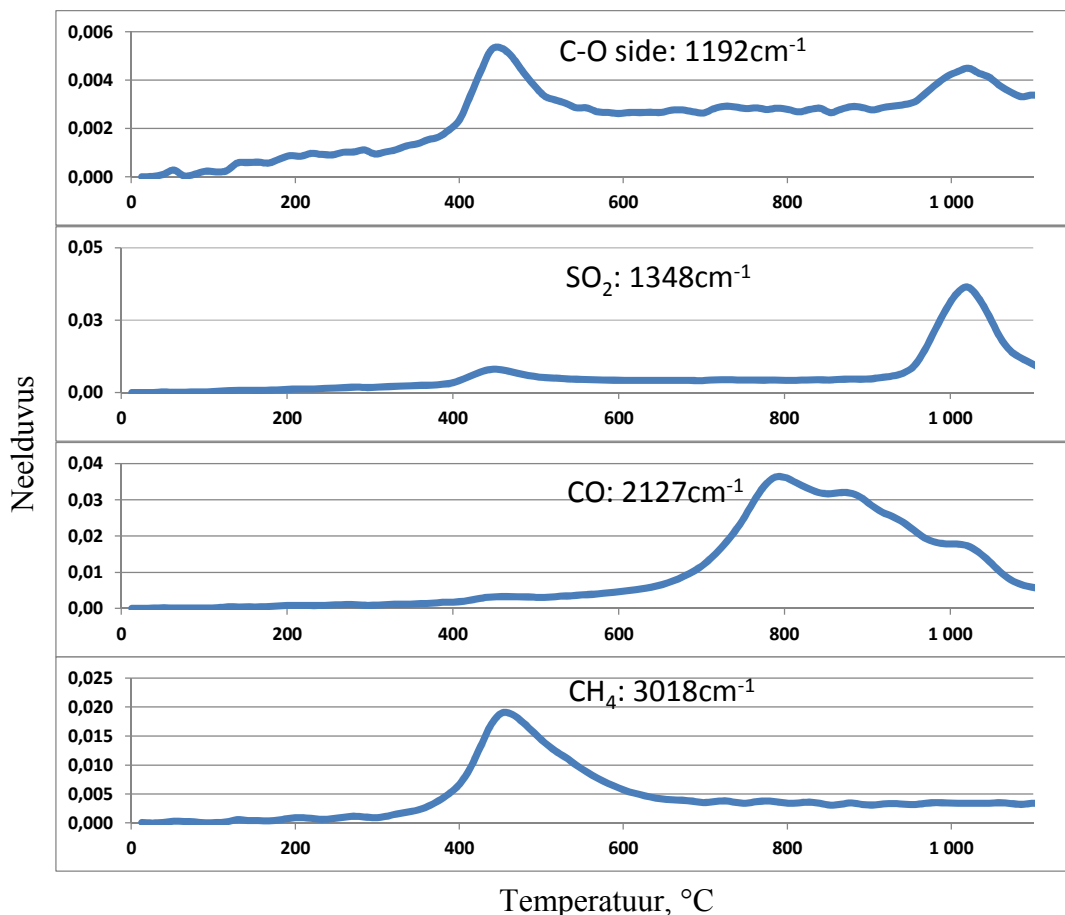
Joonis 13. Profiidid eri lainepikkustel proovi OSU2 pürolüüsil keskkonnas 100% CO<sub>2</sub>.

OSU2 pürolüüsiprotsessi (Joonis 13) vaadates on näha mitmel lainepikkusel sarnasusis OSE pürolüüsiga. Ammoniaagi profiil on sarnase kujuga - maksimum 390°C juures. SO<sub>2</sub> profiilil on 930°C juures asuv maksimum madalam võrreldes OSE-ga, mis langeb kokku proovi madalama väävlisisaldusega. OSU2 puhul tekib süsinikmonooksiidi vähem ning selle teke on liikunud madalamale temperatuurile. C-O sidemele vastava profiili põhjal saab öelda, et vastavate ühendite eraldumine on vähemintensiivne.



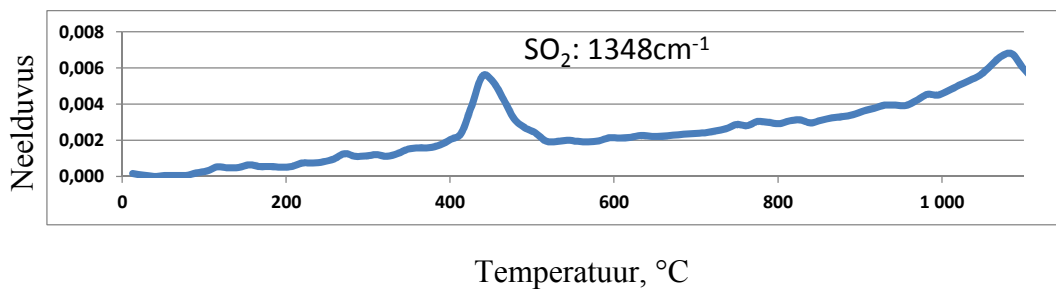
Joonis 14. Profiilid eri lainepikkustel proovi OSJ oksüdeerimisel keskkonnas  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  hapniku kontsentratsioonil 30%.

Proovi OSJ (Joonis 14) puhul on  $\text{SO}_2$  emissiooniprofiili maksimum kõrgem mõlemast teisest põhiproovist, mis on seotud proovi suurema väävlisisaldusega. Samuti toimub orgaanikas oleva väävli ja püriitses osaga seonduva väävli eraldumine väiksema vahega ( $310^{\circ}\text{C}$  ja  $360^{\circ}\text{C}$ ). Metaani profiilil leidub küll maksimum temperatuuril  $300^{\circ}\text{C}$ , kuid intensiivsus on madal ja temperatuurivahemik kitsas. C-O sidemele vastava maksimumi ( $310^{\circ}\text{C}$ ) intensiivsus on suurem teistest proovidest, mis viitab suuremale lenduva orgaanika sisaldusele.



Joonis 15. Profiidid eri lainepikkustel proovi OSJ pürolüüsil keskkonnas 100%  $\text{CO}_2$ .

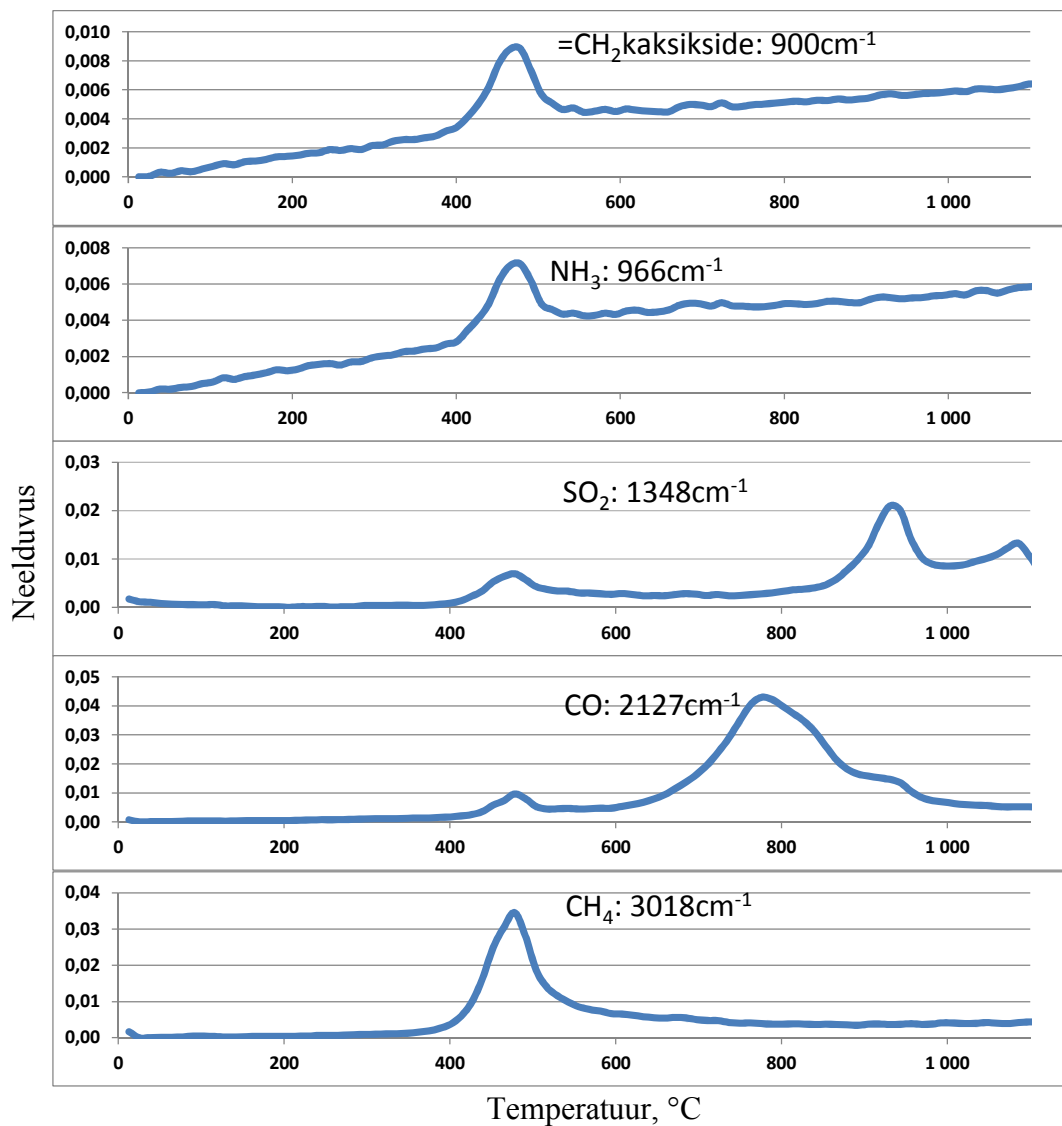
Proovi OSJ kuumutamisel  $\text{CO}_2$  keskkonnas (Joonis 15) on C-O sidemele vastavas emissiooniprofiilis kaks maksimumi: 440°C ja 1010°C juures. Esimene maksimum esineb ka teiste proovide puhul, kuid kõrgema temperatuuri maksimumi tekkepõhjused ei ole kergesti tuvastatavad. Sarnaselt teistele proovidele on 1010°C juures asuv  $\text{SO}_2$  maksimum intensiivsem, kui hapnikus-põletamise tingimustel, kuid maksimum esineb kitsamas temperatuurivahemikus. CO eraldumine algab temperatuuril 400°C, kuid saavutab maksimaalse intensiivsuse alles temperatuuril 790°C. Kuigi maksimumi maksimaalne intensiivsus on madalam, kui OSE puhul, siis kokkuvõttes eraldub OSJ puhul rohkem süsinikmonooksiidi, kui teiste proovide puhul. Metaani eraldumine saavutab maksimumi 450°C juures ning väiksemahuline eraldumine toimub katse lõpuni.



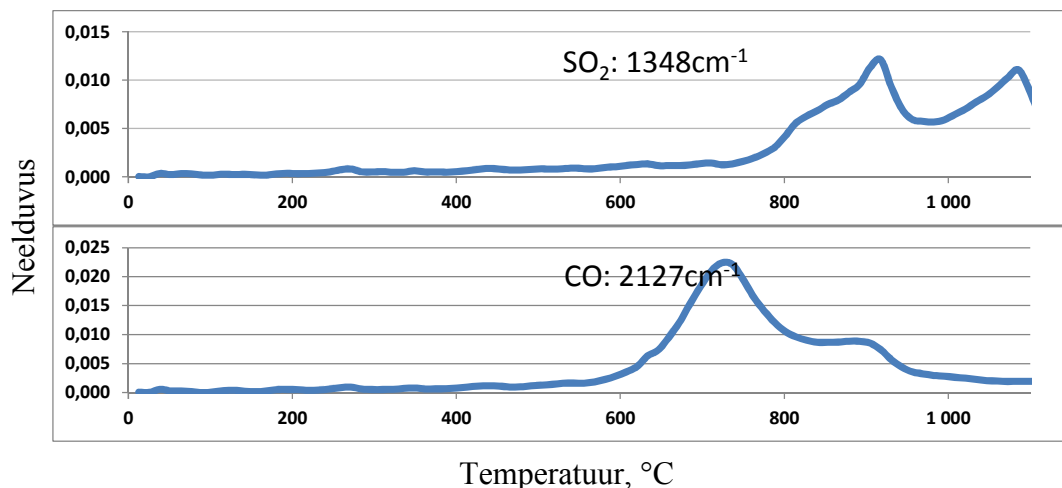
Joonis 16. Profiil lainepikkusel  $1348\text{cm}^{-1}$  proovi SCE oksüdeerimisel keskkonnas  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  hapniku kontsentratsioonil 30%.

Vaadeldes SCE termooksüdatsiooni hapnikus-põletamise tingimustel (Joonis 16), on ainus analüüsimiseks sobiv profiil  $\text{SO}_2$  emissiooniprofiil, mis omab maksimume temperatuuridel  $440^\circ\text{C}$  ja  $1070^\circ\text{C}$ . Ka siin on esimene maksimum tõenäoliselt orgaanikas leiduva väevli oksüdeerimisest ning teine seostatav muude väevliühendite reaktsioonidega.

Vaadeldes SCE pürolüüsi 100%-ses  $\text{CO}_2$ -s (Joonis 17) on huvi pakuivad profiile oluliselt rohkem. Nii ammoniaagi, kui ka  $\text{C}=\text{CH}_2$  sideme temperatuuriprofiil omavad maksimumi temperatuuri  $465^\circ\text{C}$  juures ning eraldumine kestab kogu katse vältel.  $\text{SO}_2$  eraldumine on oluliselt intensiivsem, kui hapnikus-põletamise tingimustel ning on peamiselt nihkunud kõrgemale temperatuurile ( $930^\circ\text{C}$ ), vähesel määral toimub ka eraldumist  $480^\circ\text{C}$  juures.  $\text{CO}$  eraldumine toimub kahel temperatuuril  $480^\circ\text{C}$  vähesel määral ja intensiivsemalt alates temperatuurist  $650^\circ\text{C}$ . Metaani eraldumine omab maksimumi samuti  $480^\circ\text{C}$  juures, kusjuures intensiivsus on oluliselt suurem võrreldes põlevkiviproovidega.



Joonis 17. Profiid eri lainepikkustel proovi SCE pürolüüsil keskkonnas 100% CO<sub>2</sub>.



Joonis 18. Profiidid eri lainepikkustel proovi SCU2 pürolüüsil keskkonnas 100% CO<sub>2</sub>.

SCU2 puhul pole hapnikus-põletamise tingimustel võimalik fikseerida huvipakkuvaid orgaanilise osaga seostatavaid profile, kuna tegemist on praktiliselt tuhaga.

Pürolüüsis tekkiv SO<sub>2</sub> emissioon on proovi SCU2 puhul madalam (Joonis 18), kui SCE puhul, kuid eraldumine algab varem ning temperatuuril 1090°C on lisandunud etapp, kus intensiivsus on sama kõrge tavalise peamise eraldumisega 900°C juures. Vaadeldes CO profiili on näha eraldumist kahe sammuna, 725°C juures asuva sammu maksimum on oluliselt suurem hilisemast 890°C juures lõppeva sammu maksimumist. Kuigi ka teiste proovide puhul on seda sammu võimalik aimata, siis on SCU2-l see paremini eristatav.



#### 4.4 Põlevkivituha analüüs

Et saada suuremas koguses tuhaproove, valmistati toruahjus hapnikus-põletamisele lähedastel tingimustel 800°C juures tuhaproovid kõikidest antud töös uuritavatest proovidest. Tuhaproovidele teostati keemiline, silikaatanalüüs ja röntgendifraktsioonanalüüs.

Silikaatanalüüs on teostatud Eesti geoloogiakeskuse laboris ning tulemused on esitatud tabelis 3.

Tabel 3. Tuhaproovide silikaatanalüüs.

Komponent		OSE 800 1-3	OSU2 800 1-3	OSJ 800 1-3	SCE 800 1-3
SiO <sub>2</sub>	%	23.80	37.20	34.16	7.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	“	5.28	7.35	2.97	1.62
CaO	“	34.96	25.98	37.08	48.89
MgO	“	5.15	8.57	1.16	4.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	üld “	3.70	3.16	1.03	2.14
TiO <sub>2</sub>	“	0.31	0.27	0.15	0.11
MnO	“	0.053	0.046	<0.007	0.054
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	“	0.17	0.23	3.16	0.15
S <sub>üld</sub>	“	1.25	0.63	1.28	1.33
S <sub>sulfaatne</sub>	“	1.18	0.45	0.98	1.16
K <sub>2</sub> O	“	2.56	1.96	0.52	0.71
Na <sub>2</sub> O	“	0.13	3.07	0.47	0.10
K.k.	“	17.90	8.26	14.71	28.48

Vastavalt silikaatanalüüsi tulemustele, on tuhaproovide peamised komponendid SiO<sub>2</sub> ja CaO, st kvarts, CaO ja mitmed kaltsiumi sisaldavad silikaadid. Kuumutuskadu, mis iseloomustab peamiselt mineraalse CO<sub>2</sub> sisaldust, varieerub proovidel tugevalt. Utah põlevkivi kuumutuskadu on oluliselt madalam, kui teistel proovidel, st selle proovi tuhas on karbonaate vähem ning vastavalt on olnud nende lagunemisaste termilise töötuse käigus kõrgem. See on seletatav kõrgema MgCO<sub>3</sub> sisaldusega, mis laguneb madalamal temperatuuril. Kõige kõrgem MgO/CaO suhe ongi proovidest OSU2 puhul, mis tuli välja ka selle proovi termogrammilt, kus esines piik, mida sai seostada MgO tekkega MgCO<sub>3</sub> või CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> lagunemisel. OSE ja SCE kuumutuskadu on samas kõrgem kaltsiidi arvelt. SCE kõrge kuumutuskadu seab kahtluse alla selle poolkoksi järelpõletamise otstarbekuse. Teiselt poolt võib just hapnikus-põletamisel jääda suur osa sellest tahkesse faasi.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sisaldus on Jordaania põlevkivi puhul oluliselt kõrgem, kui teiste proovide puhul, mis võib piirata selle tuha kasutamist näiteks tsemenditööstuses. Eesti proovide puhul on nii üldise, kui ka sulfaatse väevli sisaldus suurem, mis võib samuti takistada tuha utiliseerimist. OSJ sisaldab ligikaudu kolm korda vähem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kui teised proovid, samas OSE-s on selle sisaldus ka OSU2-st pisut kõrgem. Kõrge Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus tähendab sageli sulafaaside tekke soodustamist madalamatel temperatuuridel, mis võib viidata probleemidele sadestiste tekkega katla soojusvahetuspindadel nende põlevkivide põletamisel.

Saadud tuhaproovide kvantitatiivse XRD analüüsi tulemused on esitatud tabelis 4. Analüüsi erivõtted võimaldavad määrata ka amorfse faasi sisalduse proovides. XRD analüüs on teostatud Tartu Ülikooli geoloogiaosakonnas.

Tabel 4. Tuhkade XRD kvantitatiivne analüüs.

	OSE 800	OSJ 800	OSU2 800	SCU2 800	SCE 800
Amorfne faas,%	30,9	44,3	51,1	17,4	16,1
Kvarts,% (SiO <sub>2</sub> )	9,5	11,2	5,3	8,5	2,5
Kaltsiit,% (CaCO <sub>3</sub> )	26	21,3	9,4	13,6	56,2
Lubjakivi,% (CaCO <sub>3</sub> )	5	0,7	-	-	4,9
Periklaas,% (MgO)	5,9	-	5,2	7,5	4
Hematiit,% (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,4	1	1,3	1,2	2,9
K-päevakivi,% (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	5,5	1	4	6,6	1,3
Portlandiit, (Ca(OH) <sub>2</sub> )	-	-	-	-	0,9
Anhüdroit,% (CaSO <sub>4</sub> )	3,8	1	0,5	0,9	4
Iliit,% (KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> )	2,4	-	-	2,6	-
C <sub>2</sub> S beta ,% (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	5,4	12,4	9,2	18	4,5
Akermaniit,% (Ca <sub>2</sub> Mg(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ))	-	0,5	tr.	1	1
Merwiniit,% (Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	1,6	-	1,1	1,7	1
Plagioklass,% (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	0,7	-	10,6	18,9	-
Wollastoniit, (CaSiO <sub>3</sub> )	-	1,2	1,6	2	-
Apatite F-,% (Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F)	-	5,1	-	-	-

Proovide XRD tulemused näitavad suurt amorfse faasi osakaalu saadud tuhkades (kvarts, silikaadid), mis teeb mõnevõrra ebatäpseks muude faaside sisalduse võrdleva analüüsi. Samas näeb kvalitatiivselt siiski ära põhilised mineraalid tekkinud tuhas.

Jordaania ja Eesti proovide puhul on kaltsiidi sisaldus suur (21-26%), kuid Utah proovides on selle sisaldus alla 15%. Samuti ei leidu Utah proovides lubjakivi. See võimaldab järeldada suuremaid CO<sub>2</sub> emissioone selle põlevkivi hapnikus-põletamisel võrreldes teiste põlevkividega tulenevalt Mg karbonaatide suuremast sisaldusest. Eesti proovides on oluliselt madalam beta-kaltsiumsilikaadi sisaldus, mis näitab, et sekundaarsete kaltsiumsilikaatide teke pole hapnikus-põletamise tingimustes prevaleeriv, kuna vaba kaltsiumoksiidi tekib sellel temperatuuril vähem kui õhuspõletamisel. Samas näitas termodünaamiline analüüs kaltsiumsilikaatide püsivust kõrgematel temperatuuridel. Seega on temperatuurirežiimi valik olulise tähtsusega, et minimiseerida CO<sub>2</sub> emissiooni põlevkivi mineraalsest osast. CaSO<sub>4</sub> sisaldus proovides OSE ja SCE on kuni 4 korda suurem Jordaania ja 8 korda suurem Utah proovist, samas on OSJ algproov väevlirikas. Seega on Eesti proovide tuhas oluliselt rohkem SO<sub>2</sub> seotud anhüdriidiks. Jordaania põlevkivi puhul aga võib SO<sub>2</sub> emissioon saada probleemiks. Silikaatidest esineb kõige enam kvartsi ja Beliidi beta vormi(C<sub>2</sub>S beta).

Tuhas ei leidu erinevalt algproovidest enam püriiti ja kloriiti. Vähenenud on dolomiidi hulk, sest MgCO<sub>3</sub> laguneb madalamal temperatuuril ja ka termodünaamiline analüüs näitas nendel temperatuuridel MgO püsivust.

Tabel 5. Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumis teostatud tuhakade analüüs

	OSE 800	SCE 800	OSU2 800	SCU2 800	OSJ 800
<b>TC, %</b>	4,4	7,0	2,1	2,1	3,7
<b>LOI, %</b>	18,6	25,1	7,7	8,0	13,9
<b>CaO vaba, %</b>	2,4	8,7	0,6	7,7	2,0

Tabelis 5 on toodud tuhaproovide süsinikusisaldus, kuumutuskadu ning vaba CaO. On näha, et Eesti poolkoksil on ligi veerandi ulatuses kadu põletamisel ning põlevkiviproovidest suurem vaba CaO sisaldus. Samuti on üldine süsinikusisaldus suurim (seda peamiselt karbonaatse süsiniku arvelt). Võrreldes Utah põlevkivi ja poolkoksi tuhaproove on näha, et süsinikusisaldus ja kadu põlemisel on üldiselt

sarnased ning erinevus on vabas kaltsiumoksiidis. Seega on selle poolkoksi kasutamine põletamiseks ebamõistlik, kuna muutub ainult vaba CaO sisaldus, mis viitab karbonaatide mittesoovitavale lagunemisele.

Võrreldes tööstusliku keevkihtpõletuse tuhaga, mille andmed pärinevad kirjandusest[42], siis on laborikatsetes saadud tuhas kuni 4 korda vähem CaO, vaadates ka  $\text{CO}_2^M$  on näha, et karbonaatide lagunemisaste on elektriijaama tuhas oluliselt kõrgem, mis tuleneb sellest, et hapnikus-põletamisel peaks saama vältida karbonaatide lagunemist. Vaadates elektriijaama tuha  $\text{CaSO}_4$  sisaldust, siis see on seal kaks korda suurem. See tähendab, et  $\text{SO}_2$  sidumine tahkesse faasi on keevkihtkatlas õhus-põletamisel olnud suurem. Sekundaarsete silikaatide sisaldus on hapnikus-põletamise tuhas kuni 5 korda madalam võrreldes tuhaga, mis on saadud tööstuslikult tolmpõletuse kõrgetel temperatuuridel. Samas kvartsi sisaldus on kolm korda kõrgem. Järelikult ei toimu hapnikus-põletamisel nii intensiivset üleminekut sekundaarseteks silikaatideks.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas magistritöös uuriti termilise analüüsi meetodil erinevate põlevkivide ja nende poolkokside termooksüdatsiooni spetsiifikat hapnikus-põletamise tingimustele vastavates gaasikeskkondades. Termodünaamilise analüüsi abil hinnati tüüpilise koostisega kukersiidi hapnikus-põletamisel tekkivate tasakaalusegude koostis nii tahke kui gaasifaasi osas. Selgitati põlevkivi orgaanilise ja mineraalse osa peamiste komponentidega hapnikus-põletamisel toimuvate muutuste temperatuuripiirkonnad ning analüüsiti eralduvate gaaside koostisi ja eraldumise temperatuurivahemikke. Anti seejuures tekkivate tuhjade esmane iseloomustus.

Termodünaamiline analüüs näitas, et olulised muutused gaasifaasi koostises toimuvad ligikaudu 400°C juures, kus algab mitmete mineraalse osa komponentide lagunemine või muud reaktsioonid. SO<sub>2</sub> hakkas tekkima temperatuuridel üle 1000°C, samas CO ilmus tasakaalusegusse juba 400°C juures. Üks CO tekke põhjuseid madalamatel temperatuuridel on gaasistamisreaktsioon, mida näitab ka H<sub>2</sub> hulk tasakaalusegus.

Termiline analüüs näitas, et Eesti põlevkivi on kerogeeni suurema sisalduse tõttu hapnikus-põletamisel oluliselt suurema soojusefekti (st kütteväärtuse) ning massikaoga, kui Utah ja Jordaania põlevkiviproovid, mis üldjoontes käituvad sarnaselt. Poolkokside puhul sisaldas Eesti poolkoks oluliselt rohkem lagunemata karbonaatset osa. Oluline temperatuur on 900°C, kuna sellest madalamal temperatuuril põletades on võimalik vältida CaCO<sub>3</sub> lagunemist ja mineraalse CO<sub>2</sub> teket hapnikus-põletamisel. Samuti on võimalik mõjutada põletamisprotsessi energiabilanssi, kuna kaltsiumkarbonaadi lagunemine on endotermiline protsess.

Gaasifaasi analüüsiga, tehti kindlaks mitmed eralduvad ühendid ning rühmad. Samuti määrati nende eraldumise temperatuuriprofiilid. Üldjoontes olid peamiste eralduvate ühendite emissiooniprofiilid erinevate põlevkiviproovide puhul sarnased. Minnes hapnikus-põletamiselt 100% CO<sub>2</sub> keskkonda nihkus täiendava koguse SO<sub>2</sub> eraldumine temperatuuridele üle 900°C. Süsinikmonooksiidi eraldumine kasvas alates 700°C ning on seotud gaasistamisreaktsiooni osatähtsuse tõusuga.

Elektrilises pöörleva reaktoriga toruahjus valmistati hapnikus-põletamise tingimustes suuremad tuhaproovid, mille omadused määrati silikaatanalüüsi ja röntgendifraktsioonanalüüsiga. Eesti põlevkivist saadud laboratoorses tuhas on oluliselt rohkem  $\text{CaSO}_4$ , mis viitab  $\text{SO}_2$  sidumisele tuhas, kuid mõnevõrra vähem kui elektrijaamas tavapõletuse keevkihttuhas. Tuha koostises on kõrge  $\text{CaCO}_3$  sisaldus, mis näitab viimase madalamat lagunemisastet hapnikus-põletamisel.

Röntgendifraktsioonanalüüsiga tehti kindlaks, et erinevad komponendid võivad proovide vahel varieeruda suurel määral, kvantitatiivse koostise hindamine on raskendatud amorfse faasi kõrge sisalduse tõttu.

Käesolev uurimistöö näitas, et hapnikus-põletamine on edukalt rakendatav kõikide uuritud põlevkiviproovide puhul ning loob eeldused  $\text{CO}_2$  emissiooni vähendamiseks energiatootmises.

## 5 ABSTRACT

Oxyfuel combustion is a technology that provides us with the opportunity to reduce carbon dioxide emissions into the atmosphere through improved carbon capture opportunities while burning fuels. The process uses recirculated flue gas combined with pure oxygen for the combustion process, which leads to a nitrogen free stream of flue gases consisting mainly of CO<sub>2</sub> and water vapor.

Thermodynamic analysis showed that one important temperature in regards to gas phase changes was 400°C, because at higher temperatures many different transformations take place in the gas and solid phases. SO<sub>2</sub> was bound into solid phase up to temperatures over 1000°C, while CO appeared in the gas phase at around 400°C. One of the reasons for CO being present at lower temperatures is the gasification reaction, which can be seen also by the changing amount of H<sub>2</sub> in the system.

Thermal analysis of different oil shales showed that Estonian oil shale has a significantly larger exotherm area (heating value) and higher mass loss in oxyfuel combustion because of increased kerogen level in the material, when compared to Jordanian and Utah oil shale. When talking about semicokes, Estonian semicoke contained significantly higher levels of undecomposed CaCO<sub>3</sub>. An important temperature was 900°C, because when burning at lower temperatures it can be possible to avoid the decomposition of CaCO<sub>3</sub> and energy loss due to this endothermic reaction in a greater extent than in conventional combustion.

Evolved gas analysis was performed and several key compounds and groups were identified. The main components were similar for all samples. When moving from oxyfuel combustion to 100% CO<sub>2</sub>, the emission of SO<sub>2</sub> increased at temperatures above 900°C. CO emissions started to rise at temperatures above 700°C and can be attributed to the increased importance of the char – CO<sub>2</sub> reaction.

Analysis of the ash samples obtained showed that Estonian oil shale produced ash with higher CaCO<sub>3</sub> content, but also with higher CaSO<sub>4</sub> content, which allows to conclude that more SO<sub>2</sub> is being captured as compared with sulphur-rich Jordanian

OS. However, comparing with conventional combustion SO<sub>2</sub> emissions may slightly increase as the content of free CaO in ash is lower.

The results of this research allow to conclude that oxyfuel combustion can be a promising method for oil shale, especially, calcite-rich oil shale, in order to reduce CO<sub>2</sub> emissions in electricity production.



## 6 KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M. Iskar, “Eesti maavarad,” *TÜ geoloogiamuuseumi koduleht*, 2011. [Online]. Available: <http://www.ut.ee/BGGM/maavara/pqlevkivi.html>.
- [2] “Elektri tootmine - Eesti Energia.” [Online]. Available: <https://www.energia.ee/polevkivist-elektri-tootmine>. [Accessed: 04-May-2015].
- [3] G. Erbach, “Shale gas and EU energy security,” 2014. [Online]. Available: <http://epthinktank.eu/2014/12/18/shale-gas-and-eu-energy-security/>. [Accessed: 02-May-2015].
- [4] Y. M. Hamarneh, J. Alali, and S. Sawaqed, “Oil shale resources development in Jordan,” *Report*, no. November, p. 101pp, 2006.
- [5] “Jordania - Enefit,” *Eesti energia koduleht*, 2015. [Online]. Available: <https://www.enefit.com/et/jordan>. [Accessed: 19-Mar-2015].
- [6] A. K. Mittal, “UNCONVENTIONAL OIL and Gas Production: Opportunities and Challenges of Oil Shale Development,” 2012.
- [7] European Union Publications Office, “The EU Emissions Trading System (EU ETS),” 2015. [Online]. Available: [http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/index_en.htm). [Accessed: 09-Apr-2015].
- [8] *Annex 3 - Targets set by EU environment policy*. 2013, pp. 1–2.
- [9] “<http://www.rmcmi.org/home>,” 2015. [Online]. Available: <http://www.rmcmi.org/education/clean-coal-technology#.VVHPZpN57uk>. [Accessed: 06-May-2015].
- [10] T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliott, S. Khare, R. Rathnam, F. Zeenathal, B. Moghtaderi, B. Buhre, C. Sheng, R. Gupta, T. Yamada, K. Makino, and J. Yu, “An overview on oxyfuel coal combustion-State of the art research and technology development,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 87, no. November 2008, pp. 1003–1016, 2009.
- [11] H. Stadler, D. Christ, M. Habermehl, P. Heil, A. Kellermann, A. Ohliger, D. Toporov, and R. Kneer, “Experimental investigation of NO<sub>x</sub> emissions in oxycoal combustion,” *Fuel*, vol. 90, no. 4, pp. 1604–1611, 2011.
- [12] J. Krzywański, T. Czakiert, W. Muskała, and W. Nowak, “Modelling of CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions from the oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 3, pp. 590–596, 2011.

- [13] M. Liszka and a. Ziebig, “Coal-fired oxy-fuel power unit - Process and system analysis,” *Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 943–951, 2010.
- [14] S. Seepana and S. Jayanti, “Optimized enriched CO<sub>2</sub> recycle oxy-fuel combustion for high ash coals,” *Fuel*, vol. 102, pp. 32–40, 2012.
- [15] M. B. Toftegaard, J. Brix, P. a. Jensen, P. Glarborg, and A. D. Jensen, “Oxy-fuel combustion of solid fuels,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 581–625, 2010.
- [16] E. Jürs, “Eesti põlevkivi töötlemine,” E. Reinsalu, Ed. Kiviõli - Tallinn, 2015, pp. 57–59.
- [17] “Utmissade Enefit 280 - Enefit,” *Eesti energia koduleht*, 2015. [Online]. Available: <https://www.enefit.com/et/retorting-enefit280>. [Accessed: 04-May-2015].
- [18] K. Yan, X. Wu, A. Hoadley, X. Xu, J. Zhang, and L. Zhang, “Sensitivity analysis of oxy-fuel power plant system,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 98, pp. 138–150, 2015.
- [19] F. Huang, L. Zhang, B. Yi, Z. Xia, and C. Zheng, “Effect of H<sub>2</sub>O on pyrite transformation behavior during oxy-fuel combustion,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 131, pp. 458–465, 2015.
- [20] A. . Smith and J. Klosek, “A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 115–134, 2001.
- [21] Q. Fu, Y. Kansha, C. Song, Y. Liu, M. Ishizuka, and A. Tsutsumi, “A cryogenic air separation process based on self-heat recuperation for oxy-combustion plants,” *Appl. Energy*, 2015.
- [22] S. L. Niu, C. M. Lu, K. H. Han, and J. L. Zhao, “Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 98, no. 1, pp. 267–274, 2009.
- [23] M. V. Gil, J. Riaza, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, “A study of oxy-coal combustion with steam addition and biomass blending by thermogravimetric analysis,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 109, no. 1, pp. 49–55, 2012.
- [24] S. Su, Y. Song, Y. Wang, T. Li, S. Hu, J. Xiang, and C.-Z. Li, “Effects of CO<sub>2</sub> and heating rate on the characteristics of chars prepared in CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmospheres,” *Fuel*, vol. 142, pp. 243–249, 2015.

- [25] G. Varhegyi, P. Szabo, E. Jakab, F. Till, and J.-R. Richard, “Mathematical Modeling of Char Reactivity in Ar-O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Mixtures,” *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 8, pp. 1208–1214, 1996.
- [26] G. Várhegyi and F. Till, “Comparison of temperature-programmed char combustion in CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub> mixtures at elevated pressure,” *Energy and Fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 539–540, 1999.
- [27] P. Heil, D. Toporov, M. Förster, and R. Kneer, “Experimental investigation on the effect of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on burning rates during oxyfuel combustion of methane,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 2, pp. 3407–3413, 2011.
- [28] A. Trikkel, C. Ru, and R. Kuusik, “Thermo-oxidation characteristics of oil shale and oil shale char under oxy-fuel combustion conditions,” 2015.
- [29] L. Fryda, C. Sobrino, M. Cieplik, and W. L. Van De Kamp, “Study on ash deposition under oxyfuel combustion of coal/biomass blends,” *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 1889–1902, 2010.
- [30] S. . Dhaneśwar and S. . Pisupati, “Oxy-fuel combustion: The effect of coal rank and the role of char-CO<sub>2</sub> reaction,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 102, no. August, pp. 156–165, 2011.
- [31] E. Croiset and K. Thambimuthu, “NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> recycle coal combustion,” no. July, p. 2002, 2002.
- [32] L. Duan, C. Zhao, W. Zhou, C. Qu, and X. Chen, “Investigation on Coal Pyrolysis in CO<sub>2</sub> Atmosphere,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. x, pp. 3826–3830, 2009.
- [33] T. Nozaki, S. Takano, and T. Kiga, “Analysis of the flamed formed during oxidation of pulverized coal by an O<sub>2</sub>---CO<sub>2</sub> mixture.,” *Energy*, vol. 22, no. 2–3, pp. 199–205.
- [34] S. Li, W. Li, M. Xu, X. Wang, H. Li, and Q. Lu, “The experimental study on nitrogen oxides and SO<sub>2</sub> emission for oxy-fuel circulation fluidized bed combustion with high oxygen concentration,” *Fuel*, vol. 146, pp. 81–87, 2015.
- [35] H. Wang, Z.-M. Zheng, L. Yang, X.-L. Liu, S. Guo, and S.-H. Wu, “Experimental investigation on ash deposition of a bituminous coal during oxy-fuel combustion in a bench-scale fluidized bed,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 132, pp. 24–30, 2015.
- [36] T. Meriste, C. R. Yörük, a. Trikkel, T. Kaljuvee, and R. Kuusik, “TG-FTIR analysis of oxidation kinetics of some solid fuels under oxy-fuel conditions,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 2, pp. 483–489, 2013.

- [37] L. Al-Makhadmeh, J. Maier, M. Al-Harabsheh, and G. Scheffknecht, "Oxy-fuel technology: An experimental investigations into oil shale combustion under oxy-fuel conditions," *Fuel*, vol. 103, pp. 421–429, 2013.
- [38] K. E. Kelly, J. E. Wilkey, J. P. Spinti, T. a. Ring, and D. W. Pershing, "Oxyfiring with CO<sub>2</sub> capture to meet low-carbon fuel standards for unconventional fuels from Utah," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 22, pp. 189–199, 2014.
- [39] "HSC Chemistry. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database." Outokumpu Research, Pori, 2014.
- [40] A. Ots, "Põlevkivi põletustehnika," Tallinn: Eesti Energia AS, 2004, p. 768.
- [41] A. Ots, "Estonian oil shale properties and utilization in power plants," *Energetika*, vol. 4, no. 2, pp. 8–18, 2007.
- [42] R. Kuusik, M. Uibu, and K. Kirsimäe, "Characterization of oil shale ashes formed at industrial scale boilers," *Oil Shale*, vol. 22, no. 4 Special, pp. 407–420, 2005.