

## KOKKUVÕTE

Põlevkivi, kui tehnoloogilise toorme, termotöötamise uute meetodite väljatöötamisel ja olemasolevate optimeerimisel, on tähtis uurida põlevkivi termokeemilise muundumise protsesside käiku. Nende meetodite hulka kuulub termogravimeetiline analüüs, mis võimaldab määrata tahkekütuse orgaanilise ja mineraalse osa kvalitatiivseid ja kvantitatiivseid muutusi.

Vaatamata informatiivsemate füüsikalise-keemilistele meetoditele (elektronmikroskoopia ja röntgenmikroanalüüs) on termogravimeetiline meetod aktuaalne ja seda kasutatakse tahkekütuste termokeemilise muundamise protsesside ja kineetika uurimisel erinevatel staadiumitel.

Termoanalüüsi efektiivsus sõltub suurel määral kasutatavatest meetoditest uuringu kõikides staadiumites alates tehnilistest karakteristikatest ja lõpetades tahkekütuste lagunemisprotsesside kineetilise mudeli kirjeldamisega.

Lõputöö eesmärgiks oli tehniliste karakteristikate määramise kiirmeetodi väljatöötamine ja erinevate maardlate põlevkivi lagunemise kineetika protsesside uurimine.

Töös on tehtud kirjanduse ülevaade, kus on kirjeldatud termogravimeetilise analüüsi alused, selle olemus, TG kõverate iseloomu mõjurid. On esile toodud erinevad termoanalüsaatoritel laborites põlevkivi uurimise meetodid [12, 14] ning võrdluseks on toodud nende orgaanilise ja mineraalse koostise karakteristikad.

TTÜ Virumaa Kolledži PKK teadus-uurimislaboris termoanalüsaatoril TGA 1 STAR<sup>e</sup> System METTLER TOLEDO läbi viidud uurimised võimaldasid kindlaks määrata kaks optimaalset töörežiimi erinevate maardlate põlevkivi tehniliste karakteristikute määramisel – kiirrežiim kuumutuskiiirusega 100 °C/min ja aeglane kuumutuskiiirusega 10 °C/min, kuna saadud tulemuste taasesitus on võrreldav standartmedoodikatega.

Tulemuste alusel on tehtud järgmised järeldused:

1. Kuumutuskiiiruse suurenemisega nihkuvad erinevate termokeemilise muutuse staadiumite alguse temperatuurid kõrgemate temperatuuride piirkonda ning seetõttu staadiumid ühituvad.
2. Erinevate põlevkivide termilise lagunemise protsessis saab tingimisi eristada kolm staadiumit:

- sorptsioonivedeliku eraldumine;
- sõltuvalt põlevkivi uuritavast proovist on täheldatud üks või kaks lagunemiskiiruse maksimumi. Esimene näitab lagunemist termiliselt ebastabiilsete hapniku sisaldavate sidemete suhtes, teine vastab orgaanilise aine põhiedstruktsioonile ning hapniku sisaldavate sidemete koos süsinik-süsiniku sidemete lagunemisega;
- kõrgemate temperatuuride korral toimuvad kristallhüdraatvedeliku eraldumisega ja karbonaatidelagunemisega seotud protsessid.

3. Termokindluse suhtes jaguneb uuritav põlevkivi kahte rühma:

- Eesti, Hiina ja Austraalia põlevkivi (intensiivse lagunemise algus 289,31 – 333,21 °C) iseloomustab kõrge termokindlus ning madal kalduvus oksüdeerumisele;
- Jordaania ja Marokopõlevkivi (intensiivselagunemisealgus 264,53 – 303,93 °C) iseloomustab madal termokindlus ning kõrgekaldvus oksüdeerumisele.

4. Võttes aluseks DTG kõverad on eraldatud kolm termolüüsi staadiumit ning määratud iga uuritava põlevkivi temperatuuri intervallid:

- **puhas õlieraldus:** Eesti 283,00 – 340,50 °C ; Jordaania 247,27 – 330,00 °C ; Hiina, Maroko ja Austraaliapõlevkividel kõrgpunkti sellel staadiumil ei täheldatud;
- **õlieraldus kaasa arvates gaaside eraldumine:** Eesti 422,45 – 487,83 °C ; Hiina 366,52 – 411,67 °C ; Marokko 360,75 – 400,50 °C ; Austraalia 332,12 – 381,00 °C ; Jordaania 370,06 – 412,83 °C ;
- **karbonaatide summaarne lagunemine** Eesti 686,60 – 773,83 °C ; Hiina – kõrgpunkt puudub, kuna uuritavas proovis karbonaate praktiliselt ei ole; Maroko 675,79 – 769,00 °C ; Austraalia 702,41 – 805,83 °C ; Jordaania 698,21 – 776,83 °C .

5. On määratud erinevate maardlate põlevkivi termokeemilise muundumise aktiveerimisenergia (kJ/mool) termolüüsi iga staadiumi kohta:

- **puhas õlieraldus:** Eesti 96,65; Jordaania 62,99; Hiina, Maroko ja Austraalia põlevkividel antud staadiumil puudub kõrgpunkt;
- **õlieralduskaasaarvatesgaasideeraldumine:** Eesti 45,62; Hiina 64,40; Maroko 43,54; Austraalia 76,95; Jordaania 43,54;

Mida kõrgemad on termokeemilise muundumise aktiveerimisenergia väärtused puhta õlieralduse ja õlieralduse kaasa arvates gaaside eraldumisega termolüüsi staadiumitel, seda intensiivsemalt laguneb põlevkivi orgaaniline osa.

- **karbonaatide summaarlagunemine:** Eesti 49,61; Hiina – kõrgpunkt puudub, kuna uuritavas proovis karbonaate praktiliselt ei ole; Maroko 82,60; Austraalia 86,84; Jordaania 57,51.

Käesoleva töö praktiline tähtsus seisneb erinevate põlevkivide tehniliste karakteristikate määramise meetodi välja töötamisel TGA 1 STARe System METTLER TOLEDO abil ning nende kineetiliste parameetrite määramisel järgnevateks uurimisteks teadusuurimislaboris.

Käesoleva töö jätkuks võib olla erinevate maardlate põlevkivi lagunemise kineetika protsesside uurimine, kasutades erinevate maardlate suuremat proovide hulka. Maardla täpsema karakteristika määramiseks on vaja kasutada erineva mineraloogilise koostisega proove.