

**TAL  
TECH**

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO



**Innovaatiliste ja keskkonnasõbralike põlevkivi või selle  
saaduste töötlemise tehnoloogiate arendamine  
(RITA1/01-60)**

Lõpparuanne

Uuringu teostajad:

Tallinna Tehnikaülikool, Energiatehnoloogia instituut

Tartu Ülikool, Ökoloogia ja maateaduste instituut

Konsortsiumi juht: Andres Siirde



**RITA**

2021  
Tallinn

## UURIMISRÜHMADE VASTUTAVAD JA PÕHITÄITJAD

### Uurimisrühm RITA1/01-60-04

Andres Siirde, PhD, professor – uurimisrühma juht, vastutav täitja

Oliver Järvik, PhD, vanemteadur

Birgit Maaten, PhD, vanemteadur

Olga Pihl, MSc, labori juhataja

Heliis Pikkor, MSc, insener

### Uurimisrühm RITA1/01-60-08

Kalle Kirsimäe, PhD, professor – uurimisrühma juht, vastutav täitja

Kristjan Leben, PhD, analüütik

Martin Liira, PhD, analüütik

Peeter Paaver, MSc, nooremteadur

Lisaks osalesid projektis: Zachariah Steven Baird, PhD, teadur; Heidi Lees, PhD, teadur; Dmitri Nešumajev, PhD, vanemteadur; Sepehr Mozaffari, MSc, doktorant-nooremteadur.

## Sisukord

Kokkuvõte.....	5
1. Sissejuhatus.....	12
2. Kirjandusülevaade.....	15
2.1 Tehnoloogiad, gaasistamise ja pürolüüsi ajalugu.....	15
2.2 Gaasistamise ja pürolüüsi eesmärk.....	17
2.3 Kiirpürolüüsi mõiste ning meetod.....	17
2.4 Erinevate põlevkivi termilise töötlemise tehnoloogiatega omandatud kogemused.....	21
2.5 Hetkel kasutatavad põlevkivi termilise töötlemise tootmistehnoloogiad.....	23
2.5.1 Kiviter tehnoloogia, kasutusel ettevõtetes Viru Keemia Grupp AS ja Kiviõlitööstuse OÜ ...	23
2.5.2 Tahke soojuskandja meetod, kasutusel erinevate tehnoloogiliste lahendustega kõigis põlevkiviõli toomissetevõtetes.....	25
2.6 Põlevkiviõli omadused sõltuvalt tootmistehnoloogiast.....	30
2.6.1 Põlevkiviõli omadused sõltuvalt koostisest.....	31
2.6.2 Pürolüüsi tingimuste mõju tekkivate produktide omadustele.....	36
2.7 Õlitööstuste tahkete jäätmete taaskasutus.....	38
2.8 Väävel Eesti põlevkivis ning selle jaotumine.....	39
2.8.1 Üldvääveli jagunemine kaevandatavas põlevkivis.....	40
2.8.2 Vääveli jagunemine utmisprotsessides.....	41
2.9 Maailma teadustegevus, uurimisküsimused, katseseadmed.....	43
3. Projekti käigus tehtud tööd ja saadud tulemused.....	45
3.1 Laboratoorsed katsed reaktoris.....	45
3.1.1 Perioodiline reaktor.....	45
3.1.2 Fischeri retort.....	46
3.1.3 Katsetes kasutatud põlevkivi kirjeldus.....	46
3.1.4 Kasutatud aparatuur.....	47
3.1.5 Termiline töötlemine N <sub>2</sub> ja CO <sub>2</sub> keskkonnas ning veeauru manulusel.....	47
3.1.6 Termiline töötlus erinevates gaasikeskkondades.....	55
3.1.7 Termiline töötlus suurte kuumutuskiirustel.....	57
3.1.8 Termiline töötlus erinevatel lõpptemperatuuridel.....	58
3.1.9 Laborikatsete kokkuvõte.....	61
3.2 Kütuste pürolüüsi katseseade.....	63
3.2.1 Katseseadme kirjeldus.....	64
3.3 Põlevkiviosakeste temperatuuri muutumise ja vajaliku kuumutusaja modelleerimine.....	68
4. Majanduslik tasuvus.....	70

5. Edasised plaanid ja soovitused.....	73
6. Kasutatud kirjandus.....	76
Lisa 1. Avalikustamine .....	83

## Kokkuvõte

Käesolev aruanne on koostatud programmi RITA rakendusuringu „Maapõueressursside efektiivsemate, keskkonnasõbralikumate ja säästvamate kasutusvõimaluste väljatöötamine“ alateema “Innovaatiliste ja keskkonnasõbralike põlevkivi või selle saaduste töötlemise tehnoloogiate arendamine” tulemuste esitamiseks. Rakendusuring teostati ajavahemikus 09. märts 2018 kuni 02. september 2021.

Rakendusuringu teostamiseks oli sõlmitud Sihtasutus Eesti Teadusagentuuri ja töö teostajate vahel (Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituut ja Tartu Ülikooli Ökoloogia ja maateaduste instituut) teenuse osutamise leping nr 7.8-3/17/12. Vastavalt nimetatud lepingu nõutele moodustati ka juhtkomitee, kuhu kuulus peale töö teostajate esindajate lisaks ka üks esindaja vastavalt Keskkonnaministeeriumist, Majandus- ja kommunikatsiooniministeeriumist ning SA Eesti Teadusagentuurist. Juhtkomisjoni ülesanne oli tagada, et uuringu tegevused vastavad lähteülesandes ning uuringuettepanekus toodud eesmärkidele ja ajakavale ning jälgida, et töö eelarve oleks kasutatud eesmärgipäraselt.

Üha enam karmistuvate keskkonnanõuete tõttu on tekkinud vajadus põlevkivi töötlemise tehnoloogiaid kas täiustada, edasi arendada või välja töötata uusi tehnoloogilisi lahendusi. Üks olulisemaid ja enam keskkonnamõju vähendav suund põlevkivitööstuses on olnud keevkihttehnoloogia kasutuselevõtt nii elektri- kui ka õlitootmisel.

Teostatud uuringu põhiliseks eesmärgiks oli leida uusi ja võimalusel katseliselt tõendatult toimivaid põlevkivi töötlemise tehnoloogiaid selle säästlikumaks ja keskkonnasõbralikumaks kasutamiseks. Antud uuringu raames keskenduti põhiliselt põlevkivi pürolüüsile, aga teostati ka põlevkivi termilise töötlemise uuringuid gaasistamise temperatuuridel. Uurimisobjektiks olevaks uudseks meetodiks valiti kiirpürolüüs, mille tehnoloogilise realiseerimise lahenduseks on sobilik keevkihtpürolüüs.

Põlevkivist õlitootmist on teadlased uurinud pidevalt. Viimased uurimisfookused on seotud aga põhiliselt keskkonna- ja energiaefektiivsusega. Heaks näiteks on siin Enefit-280 ja Petroter tehnoloogiad. Kuigi on teada, et põlevkivi lagunemise ulatus pürolüüsil sõltub temperatuurist ja kuumutamiskiirusest, on seni suurem osa teaduslikest jõupingutustest olnud suunatud põlevkiviõli saagise suurendamisele või õlide rõhu all hüdrogeenimisele. Retordi ja pürolüüsi enda kineetika uurimine on olnud vähene. Tuleb märkida, et viimased sisulised uuringud pürolüüsiprotsessist toimusid ca 50 aastat tagasi kui töötati välja Enefit-140 ja Petoteri tehnoloogia eelkäija UTT-3000 kui energo-tehnoloogiline kompleks, kuhu pidi kuuluma 4 õlitootmiseadet ja 4 gaasiturbiini (GT-100-750-2) koguvõimsusega 400 MW. Tehnoloogilise lahenduse loomise ajendiks oli vajadus leida lahendus peenpõlevkivi pürolüüsiks, sest seda tekkis suures koguses põlevkivi kaevandamisel. Teada on, et projekti eesmärgid ei realiseerunud.

Käesoleva projekti tegevusena esimesena tegevusena viisime läbi kirjandusliku meta-analüüsi (esitatud põhiaruandes peatükk 2). Põlevkivi keerulise koostise tõttu ei ole selle termiline töötlemine lihtne, sest arvesse tuleb võtta selliseid parameetreid nagu kerogeeni tüüp ja päritolu, kuumutuskiirus, osakese suurus, viibeag jne. Pürolüüsi valdkonnas laiemalt on tehtud arvukalt uuringuid erinevate

parameetrite mõju kohta tekkivatele produktidele, nende saagisele ja kvaliteedile. Põlevkivimaardlast sõltuva põlevkivi koostise varieeruvuse tõttu ei ole võimalik välja pakkuda ühte konkreetset meetodit, mis sobiks kõikide põlevkivide termiliseks töötlemiseks. Seetõttu ongi enim uuritavate parameetrite hulgas protsessi lõpp-temperatuur, kuumutuskiirus, algmaterjali osakese suurus, osakese viibeaeg, kasutatav rõhk jt. Enim vaidlusi tekitab pürolüüsi mehhanism. On näidatud, et keemiliste sidemete lagunemine sõltub peamiselt kuumutuskiirusest – nõrgemad sidemed lagunevad selektiivselt just aeglasemal kuumutamisel. Esitatud aruandes toome välja põlevkiviõlide omaduste eripärad sõltuvalt koostisest. Analüüsi käigus vaatasime erinevaid molekulaarseid parameetreid: süsiniku arv, aromaatsed või kaksiksidemega süsiniku osa, metüleenrühmade osa kogu süsinikust, hüdroksüülrühmade arv ja neutraalsete hapnikurühmade arv. Antud analüüsi puhul ei võetud arvesse väevli ega lämmastiku rühmade arvu, kuna nende osakaal oli suhteliselt väike ja seega eeldati, et need oluliselt ei mõjuta õli füüsikalisi omadusi. Kui tehti mitmekordne lineaarne regressioon nende viie muutujaga, oli võimalik enamasti kirjeldada rohkem kui 95% omaduste varieerumist (ehk  $R^2$  oli enamasti suurem kui 0,91). See näitab, et need molekulaarsed parameetrid suutsid hästi selgitada, kirjeldada ja ennustada omaduste muutusi. Tulemusena vaatasime kuidas koostis mõjutab viit erinevat omadust: tihedus, keemispunkt, murdumisnäitaja, hangumistäpp ja viskoossus. Kokkuvõtvalt saame järeldada, et pürolüüsi reaktsioonid on keerulised, kuid teadaolevalt toimuvad kolm põhilist muudatust. Esiteks pürolüüsi algfaasis sidemed kerogeenis lõhustuvad, selle tagajärjel tekivad väiksemad molekulid, siis järgnevalt sekundaarsete reaktsioonide kaudu tekivad veel kergemad molekulid. Kui pürolüüsi temperatuur on madalam ja/või viibeaeg reaktoris on lühike, siis sekundaarsed reaktsioonid ei jõua nii ruttu toimuda. Kui aga pürolüüsi tingimused on karmimad, võivad sekundaarsed reaktsioonid oluliselt muuta molekulide struktuuri. Tootmistehnoloogia koha pealt on võimalik reaktsioonide ulatust muuta temperatuuri ja viibeaja kaudu. On teada, et katalüsaatoritega on teoreetiliselt võimalik ka reaktsioonide kulgemist muuta, ent see on teema, mida antud projekti raames ei olnud lähteülesandes eesmärgiks seatud.

Kirjanduslik meta-analüüsi fookus oli suunatud peale pürolüüsi kineetika uuringute ka põlevkivi termilisel töötlemisel tekkivate tahkete jäätmete omaduste, keemilise koostise ja ohtlikkuse hinnangule ning esmajoonel väävliühendite käitumisele ja jaotumisele põlevkiviõli tootmisprotsesside ahelas. Väävel esineb Eesti põlevkivis kukersiidi orgaanilises ja anorgaanilises osas ning üldiselt on Eesti (toor-)põlevkivi väävlisisaldus keskmiselt 1-2%, millest orgaaniliste ühenditega seotud väävli sisaldus on 0,3-0,6% ja valdav osa väävlist (0,8-1,4%) on põlevkivis erinevate sulfiididena millest olulisemad on  $FeS_2$  mineraalid püriit ja markasiit. Termilisel töötlemisel toimub väävliühendite fraktsioneerumine ning õlisse ja vedelatesse ja gaasilistesse produktidesse, sest senise teadmise kohaselt seotakse suur osa vabanevast sulfiidsest väävlist vaba lubjaga ( $CaO$ ) ning vastav produkt sadestub tuhka. Ehk põlevkivi utmisprotsessis toimub orgaanilise ainega seotud väävli fraktsioneerumine ning tulemuseks on orgaanilise aine jaotumine umbes 66% õlis, 11% gaasides (märkimisväärses koguses  $H_2S$ -na), 18% poolkooksis ja 5% on pürolüütilises vees. Kerogeenil on madal termiline stabiilsus ja osa väävlist laguneb termilise töötlemise käigus gaasiliseks  $H_2S$ -faasiks. Siiski kantakse oluline osa orgaaniliselt seotud väävlist õlisse, kus väävel esineb tavaliselt aromaatsete tiofeen-tüüpi ühenditena, mis moodustavad põlevkivi termilise töötlemise käigus. Põlevkiviõli töötlemiseks sobivad väävli- ja muude lisandite eemaldamise tehnoloogiad. Töötlemisviisi valik sõltub õli või selle fraktsioonide olemusest, töödeldavate fraktsioonide lisandite kogusest ja tüübist, sellest, mil määral protsess eemaldab

lisandeid ja lõpptoodete spetsifikatsioonist. Kõige enam kasutatavad meetodid on töötlemine hapete, lahustite, leeliste, oksüdeerivate ainetega ja adsorbentidega. Väavli eemaldamiseks kõige levinumad meetodid varieeruvad madalal temperatuuril termoaktiveeritud söega adsorptsioonist kuni kõrge temperatuuriliste katalüütilise hüdrogeenimiseni, millele järgneb tsinkoksiidiga töötlemine.

Üks potentsiaalseid meetodeid, millele pürolüüsi vallas väga suurt tähelepanu pööratakse, on kiirpürolüüs. Vastavate uuringute ajendiks on olnud peamiselt soov võtta õlitootmisel kasutusele biomass. Aruandes toome välja kiirpürolüüsi mõiste ning meetodi olemused. Kiirpürolüüsiks nimetatakse pürolüüsiprotsessi, mille puhul kuumutuskiirus on suur ( $>100\text{ °C/s}$ ) ja osakeste reaktoris viibimise aeg väga lühike (vaid mõni sekund). Pürolüüsiteperatuur jääb tavaliselt vahemikku  $400 - 650\text{ °C}$ . Lendosa eraldub kiiresti ja kiirele kuumutamisele järgneb gaaside kiire jahutamine ja õliaurude kondenseerimine. Selle tulemusel väheneb kiirpürolüüsil sekundaarsete lagunemisreaktsioonide toimumise osakaal märgatavalt, mistõttu õli saagis suureneb võrreldes aeglase pürolüüsiga. Keevkiht on tänu lihtsusele ja töökindlusele üks kõige levinumaid kiirpürolüüsi tehnoloogiaid. Pürolüüsitava materjali kiireks kuumutamiseks on lihtne meetod segada see kõrgel temperatuuril keevkihis liikuvate liivaosakestega. Eeliseks on hea temperatuuri reguleerimise võimalus ja väga tõhus soojusülekanne pürolüüsivatele osakestele. Vajalik soojus saadakse pürolüüsigaaside ja/või koksi põletamisest. Laialdaselt on maailmas uuritud biomassi kiirpürolüüsi ning katseseadmetest on jõutud tööstuslikul keevkihttehnoloogial põhinevate tootmisteni. Uuritud on ka põlevkivi kiirpürolüüsi ning on leitud, et mõõdukas temperatuur ( $\sim 500\text{ °C}$ ), kiire kuumutamine ja lühike reaktoris viibimise aeg tagavad suurema õlisaagise võrreldes tavapärase tingimustega. Kiirpürolüüsil saadud õlide koostis on sõltuvalt lähtepõlevkivist ja katseseadme eripärast olnud mõnevõrra erinev ja see annab alust eeldada, et selles vallas on täiendavaid uurimisvõimalusi.

Projekti raames viisime läbi laboratoorsed katsed erinevatel laboriseadmetel näiteks perioodilises katseseadmes (nn *batch* reaktor), Fischeri retordil, termogravimeetrilisel analüsaatoril (TGA-MS) jt. Eesmärgiks oli uurida katseliselt põlevkivi pürolüüsi ja gaasistamise protsesse, hinnata erinevate protsessi parameetrite ja keskkondade mõju tekkivatele saadustele. Tulemused on esitatud põhiaruande 3 peatükis.

Lab-scale ehk laborikatse mastaabis, kasutades termogravimeetrilist analüsaatorit, viidi läbi katsed selgitamaks välja erinevate gaasiliste keskkondade mõju põlevkivi pürolüüsiprotsessile. Võrreldes He, Ar,  $\text{N}_2$  ja  $\text{CO}_2$ , oli märkimisväärne erinevus ainult  $\text{CO}_2$  puhul – antud keskkonnas oli selgesti eristatav karbonaatsete mineraalide lagunemise astmes dolomiidi ja kaltsiidi eristatav lagunemine, kusjuures teistes keskkondades toimus vastav lagunemine üheastmelisena. Sarnased katsed viidi läbi ka uudset kiirahju kasutades – antud juhul võrreldi  $\text{N}_2$  ja  $\text{CO}_2$  keskkondasid kuna eelnevalt oli teada saadud, et  $\text{N}_2$ , He ja Ar keskkonnas käitub proov sarnaselt. Kuumutuskiirusel  $1000\text{ °C/min}$  ilmnes, et protsess on nii kiire, et ka  $\text{CO}_2$  keskkonnas toimub karbonaatsete mineraalide lagunemine üheastmeliselt.

Samuti uuriti pürolüüsiprotsessi lõpp-temperatuuri mõju protsessi kulgemisele. Kaardistati ilmne seos lõpp-temperatuuri suhtes ning nähti, et väavli ühendite eraldumisele on temperatuuril ilmselge mõju. Nimelt juba lõpp-temperatuuri  $490$  ja  $500\text{ °C}$  puhul oli märgata  $\text{H}_2\text{S}$  eraldumises erinevusi –  $490$  puhul toimus eraldumine üheastmeliselt, viidates, et osa väavlit sisaldavatest ühenditest jäid lagunemata. Uurides protsesse samadel tingimustel, kuid suurematel kuumutuskiirustel, visualiseeriti ka lõpp-

temperatuuri mõju massikaale. Näidati, et juba temperatuuril 770 °C hakkas karbonaatsete mineraalide lagunemine osaliselt toimuma.

Lab-scale katsetes uuriti esmalt pürolüüsikeskkonna ja temperatuuri mõju. Selleks viidi läbi katsed lämmastiku ja süsihappegaasi keskkonnas viiel erineval temperatuuril vahemikus 500-900 °C ning uuriti mõju tahke jäägi omadustele ja pürolüüsigaaside koostisele. Temperatuuri kasvades on mõlemas keskkonnas näha kõikide analüüsitud gaaside - H<sub>2</sub>, CO ja CH<sub>4</sub> - osakaalu tõusu, sealjuures on tõus märgatavam 800 ja 900 °C juures. Kõikide analüüsitud gaaside kontsentratsioon oli N<sub>2</sub> keskkonnas läbi viidud katsete puhul kõrgem. Peamised muutused tahke jäägi mineraalses koostises on seotud karbonaatsete mineraalide (kaltsiit, dolomiit) lagunemisega kõrgematel temperatuuridel (800, 900 °C).

Veeauru manulusel tehtud katsete puhul võib näha H<sub>2</sub> kontsentratsiooni tõusu veeauru osakaalu suurenedes. Maksimaalne saagis saavutati lämmastik-veeauru suhtel 1:3, kus vesiniku keskmine sisaldus pürolüüsigaasis oli 3,69 mahuprotsenti. Veeauru osakaalu tõusul täheldati ka CH<sub>4</sub> osakaalu tõusu. CO sisaldus erinevate keskkondade lõikes praktiliselt ei muutunud.

Fischeri retordis teostatud katsete tulemused näitavad, et põlevkivi kuumutamisel erinevates keskkondades kuni lõpptemperatuurini 520 °C saadud õli koostis oluliselt ei muutu. Küll aga võib täheldada mõningat mõju gaasi ja õli saagisele:

- N<sub>2</sub> keskkonnas veeauru manulusel gaasi saagis kasvab vähesel määral.
- CO<sub>2</sub> keskkonnas (võrreldes N<sub>2</sub> keskkonnaga) kasvab õli saagis peamiselt gaasi saagise arvelt ja seda eriti veeauru manulusel.

Pürolüüsikeskkondade ja tingimuste varieerimine võimaldab mõningal määral mõjutada protsessis tekkiva tahke jäägi saagist. Poolkoksi jääkmass väheneb temperatuuri kasvades 75 %-lt 62 %-ni, sõltumata valitud pürolüüsikeskkonnast (N<sub>2</sub> või CO<sub>2</sub>). Kui temperatuuri tõstmine ilmselgelt vähendab tahke jäägi osakaalu nii orgaanilise (kuni 500 °C) kui ka mineraalse osa lagunemisest (temperatuuridel >700 °C) tulenevalt, siis täheldati ka seda, et pürolüüsil veeauru manulusel on tahke jäägi saagis madalam ja seda erinevatel temperatuuridel.

Siiski, termilise töötuse keskkonna muutmine ei oma olulist mõju põlevkivi pürolüüsiprotsessile temperatuuridel alla 700 °C. Seega saab edukalt varieerida gaasilist keskkonda, mistõttu on pürolüüs potentsiaalselt ühildatav ka CO<sub>2</sub> püüdmistehnoloogiatega.

Omafinantseeringuga töötasime välja ja evitasime suurema nn pooltööstusliku keevkihtpürolüüsi katseseadme. Katseseade on ettenähtud (projekteeritud ja arvutatud) materjalide sh põlevkivi pürolüüsimiseks täiskoormusel kuni 20 kg/h. Katseseade on unikaalne, lahendatud uudsel viisil, kus keevkihikoldest väljuvad pürolüüsiks põletavate kütuste kuumad põlemisproduktid ja kuum lendtuhk ning pürolüüsi käigus pürolüüsivate materjalide tekkivad õli/gaasi aurud ja lendkoks omavahel otseselt kokku ei puutu. Ehitatud katsestend on loodud tulevikuvaatena lendosarikaste ressursside (biomass, põlevkivi, põlevkivi ja biomassi segu jt segude) gaasistamiseks või madalamatel temperatuuridel toimuva pürolüüsi uuringuteks. Eesmärgiks on hinnata kiirpürolüüsi (teostatav



keevkihttehnoloogia tehnoloogia põhiselt) rakendatavust nimetatud orgaaniliste ainete ja nende segude gaasistamisel või pürolüüsil. Samuti saab erinevate pürolüüsitavate materjalide korral hinnata uue tehnoloogia iseärasusi ja efektiivsust ning võrrelda seda hetkel kasutusel olevate (sh bioõli ja põlevkiviõli tootmise) tehnoloogiatega. Käesoleva projekti raames töötati välja ka mudel põlevkiviosakeste pürolüüsi kirjeldamiseks kiirpürolüüsi tingimustes (alapunkt 3.3).

Peatükis 4 esitame lühidalt põlevkiviõli tootmise tulevikuvaadet majanduslikust küljest.

Projekti alustamise ajal töötas põlevkiviõlitööstus täie võimsuse juures. 2019. aastal suurenes aastase õlitootangu kogumaht 2018. aastaga võrreldes 64 000 tonni võrra ja oli 1,17 miljonit tonni. Iseloomulik oli ka, et 99% toodetud põlevkiviõlist müüdi teistesse riikidesse. Sellega aitab Eesti põlevkiviõli eksport tasakaalustada transpordikütuste imporditurgu.

Põlevkivi pürolüüsil saadava õli eeliseks naftamasuudi ees on madalam väävlisisaldus ning hea voolavus (ehk madal viskoossus) iseloomuliku tiheduse korral. Põlevkiviõli on laevakütuste lisand, mis parandab selle kvaliteeti.

Paradigmad muutuvad. 2019. aasta 3. oktoobril tegi Vabariigi Valitsus otsuse toetada pikaajalise kliimaneutraalsuse eesmärgi seadmist Euroopa Liidu üleselt aastaks 2050, avaldades „Eesti riikliku energia- ja kliimakava aastani 2030“. Vabariigi Valitsuse 23.02.2021 korraldusega nr 83 kinnitatud „Vabariigi Valitsuse tegevusprogrammi 2021 – 2023“ lisa punkti 4.25 kohaselt on kavandatud väljuda põlevkivielektri tootmisest hiljemalt aastaks 2035 ning põlevkivi kasutamisest energeetikas tervikuna hiljemalt aastaks 2040.. Samas andis valitsus 2020. aasta kevadel rahandusministrile volitused Eesti Energia omakapitali suurendamiseks rahalise sissemaksena 125 miljoni euro ulatuses, võimaldamaks Eesti Energial uue Enefit-280 õlitechase rajamist. Uue õlitechase rajamine tuleneb riigi kui omaniku ootusest ja Eesti Energia strateegilisest eesmärgist kasvatada vedelkütuste tootmist.

Keerukam on lahendada probleemi kuidas peab arenema põlevkivi kasutus nüüd maailmas muutunud paradigmatel. Viimastel aastatel on toimunud nihe – põlevkivi kasutamine otsepõletusega elektritootmiseks oluliselt väheneb. Eesti Energia on teatanud, et plaanib lõpetada põlevkivist elektri tootmise aastaks 2030. Põlevkivist täielikult ei loobuta ning edasi tegutseb Enefit Power keemiatööstusena. Ongi saanud tõeks arvamus, et põlevkivi kui maavara tuleks kasutada pigem keemiliseks töötlemiseks, sh ka läbi termiliste protsesside nagu pürolüüs.

Põlevkiviõli tootmise eelduseks ongi saadava lisandväärtuse oluline suurendamine. See omakorda seisneb põlevkivi väärdandamises, põlevkivi kasutamise kaasnava õhu- ning veeheite piiramises ja töötlemisjäätmete suuremas taaskasutamises, ning seejuures põlevkivitööstuse järjepideva arengu tagamises. Põlevkivist põlevkiviõli tootmisel loodud lisandväärtus oli aastal 2019 ca 100,8 M€. Tuleb aga märkida, et see sõltub nii toodetud energiakandjate kogusest kui ka nende müügihindadest. Eriti suur on sõltuvus müügihinnast põlevkiviõli tootmise lisandväärtuse korral, seda seetõttu, et kütteõlide hinnatase sõltub nafta hinnast maailmaturul. Täna on põlevkiviõli eksportkaup ja ca 90% temast tarbitakse raskeõli laevakütuse komponendina. Seega on oluline hinnata põlevkiviõli konkurentsivõime säilimist laevakütuse lisandina. Aruandes toome välja, et käesoleval ajal on merel üle 120 000 laeva, mille kandevõime ületab 100 tonni. 90% laevadest on kaubalaevad keskmise elueaga 21 aastat. 80% laevandussektori kütusetarbimisest tuleneb rahvusvahelisest kaubavahetusest.

Praegusel hetkel ei ole nii rahvusvahelisel (IMO – International Maritime Organization) ega ka Euroopa Liidu tasandil ühtegi meedet, mis reguleeriks CO<sub>2</sub>-neutraalsete lahenduste kasutuselevõtmist merekaubanduse laevadel. Probleemid on nii regulatiivsed kui ka tehnoloogilised. Laevade viimine üle LNG-le/vesinikule tähendab tegelikult uute laevade kasutuselevõttu ja uute kütusetootmise tarnelahenduste juurutamist. Arvestades, et kaubalaevade keskmine eluiga on 21 aastat, on põlevkiviõlil turupotentsiaal täielikult olemas.

Põlevkiviõli konkurentsivõimeline turule tootmine on enim mõjutatud kütteõlide turuhindadest ja ELi heitkogustega kauplemise süsteemi CO<sub>2</sub>-hindadest. CO<sub>2</sub> emissioon (sõltuvalt õlitootmise tehnoloogiast) on ca 1,4–2,5 tonni CO<sub>2</sub>/toodetud õli kohta. On selge, et õlitootmist mõjutabki nii ETS direktiivi ülevaatus ja kujundatav tasuta eraldatavate kvootide poliitika aastast 2025+. Reaalsus on see, et õlitootmiseseadmete süsinikuheidet saab vähendada ainult süsiniku püüdmisega ning uute tehnoloogiate rakendamine tegelikkuses märkimisväärset keskkonnamõju vähenemist kaasa ei too. Nende tehnoloogiliste lahenduste tasuvusarvutused ei kuulunud antud projekti lahendatavate ülesannete hulka.

Kasvavaks suunaks on ka erinevate polümeersete materjalide nagu plastid, rehvid, aga ka biomaterjalide pürolüüs nendest vedelkütuste tootmiseks. Küsitav on, kas hetkel kasutatavad põlevkiviõli tootmistehnoloogiad (tahke soojuskandjaga Galoter protsess ja gaasilise soojuskandjaga Kiviter protsess) on kasutatavad/kohandatavad uute materjalide pürolüüsiks, sh isegi koospürolüüsiks põlevkiviga. Vajadus uurida selliste materjalide pürolüüsiprotsessi ja -kineetikat on kasvavas trendis. Seega on aktuaalne vajaduste (energia) ja ootuste (puhas keskkond) vahelise tasakaalu otsimine. On vaja jätkuvalt välja töötada säästvamaid viise kohalike tavakütuste ehk nii põlevkivi kui biokütuste kasutamiseks. Ollakse teadlikud, et võrreldes põlevkivi põletamisega on põlevkiviõli tootmine või tema gaasistamine säästvamad. Teostatud uuringu andis oma panuse selleks, et hinnata keevkihttehnoloogia sobivust põlevkiviõli ja -gaasi tootmiseks.

Kokkuvõtvalt töö põhilised tulemused:

- Esitame oma aruandes pürolüüsi parameetrite mõju tekkivate produktid omadustele, nende saagisele ja kvaliteedile. Uuritavateks parameetriteks olid protsessi lõpp-temperatuur, kuumutuskiirus, algmaterjali osakese suurus, osakese viibeaeg, kasutatav rõhk, pürolüüsi keskkond jms .
- Uudseks meetodiks ehk uurimisobjektiks valiti kiirpürolüüs, mille tehnoloogilise realiseerimise lahenduseks on sobilik keevkihtpürolüüs. Keevkiht on tänu lihtsusele ja töökindlusele üks kõige levinum tehnoloogia, mida kasutatakse küll rohkem biokütuse korral, kuid meie analüüsimise kiirpürolüüsi kasutamist põlevkivi korral.
- Kiirpürolüüsi eeliseks on, et pürolüüsitatavast materjalidest lendosa eraldub kiiresti ja kiirele kuumutamisele järgneb gaaside kiire jahutamine ja õliaurude kondenseerumine. Selle tulemusel väheneb kiirpürolüüsil sekundaarsete lagunemisreaktsioonide toimumise osakaal võrreldes aeglase pürolüüsiga märgatavalt, mistõttu õli saagis suureneb.
- Analüüsi käigus vaatasime põlevkiviõli erinevaid molekulaarseid parameetreid: süsiniku arv, aroomaatse või kaksiksidemega süsiniku osa, metüleenrühmade osa kogu süsinikust, hüdroksüülrühmade arvu ja neutraalsete hapnikurühmade arvu.

- Tulemusena esitasime, et esiteks pürolüüsi algfaasis sidemed kerogeenis lõhustuvad, mille tagajärjel tekivad väiksemad molekulid, mis omakorda järgnevalt sekundaarsete reaktsioonide mõjul lagunevad. Veendusime, et valitud tehnoloogia (kiirpürolüüsil) korral on võimalik reaktsioonide ulatust muuta temperatuuri ja viibeaja kaudu.
- Saime kinnitust, et temperatuuri ja viibeajaga on võimalik põlevkiviõli omadusi muuta, kuid see ei ole täpsem viis koostise muutmiseks. Ilmselt on võimalik teatud molekulaarseid struktuure täpsemini muuta katalüsaatoreid kasutades, ent see teema nõuaks veel süvendatult edasist uurimist.
- Uurimistulemusena leidsime, et termilise töötamise keskkonna muutmine ei oma olulist mõju põlevkivi pürolüüsi protsessile temperatuuridel alla 700 °C. Seega saab edukalt varieerida gaasilist keskkonda, mistõttu on pürolüüs potentsiaalselt ühildatav ka CO<sub>2</sub> püüdmistehnoloogiatega.
- Töötasime välja ja evitasime suurema nn pooltööstusliku keevkihtpürolüüsi katseseadme. Katseseade on ette nähtud (projekteeritud ja arvutatud) erinevate materjalide sh põlevkivi pürolüüsimiseks täiskoormusel masskuluga kuni 20 kg/h. Ehitatud katseseade on loodud tulevikuvaatena lendosarikaste ressursside (biomass, põlevkivi, põlevkivi ja biomassi segu jt segude) gaasistamiseks või madalamatel temperatuuridel toimuva pürolüüsi uuringuteks.
- Eestil puudub vajadus põlevkiviõli tootmisest enne 2050. aastat loobuda. Eesti on juba täitnud EL uued 2030. aasta eesmärgid (-55% vs 1990). Eesti on 2020. aasta lõpu seisuga täitnud iseenda poolt riikliku energia- ja kliimakava aastani 2030 (REKK 2030) seatud CO<sub>2</sub> emissioonide vähendamise eesmärgi (-70% vs 1990). Laevakütuste turul esineb kasvav nõudlus põlevkiviõli järele.

## 1. Sissejuhatus

Käesolev aruanne on koostatud programmi RITA rakendusuringu „Maapõueressursside efektiivsemate, keskkonnasõbralikumate ja säästvamate kasutusvõimaluste väljatöötamine“ alateema „Innovaatiliste ja keskkonnasõbralike põlevkivi või selle saaduste töötlemise tehnoloogiate arendamine“ tulemuste esitamiseks. Rakendusuring teostati ajavahemikus 09. märts 2018 kuni 02. september 2021.

Uuringu põhiliseks eesmärgiks oli leida uusi ja võimalusel katseliselt tõendatult toimivaid põlevkivi töötlemise tehnoloogiaid selle säästlikumaks ja keskkonnasõbralikumaks kasutamiseks. Antud uuringu raames keskenduti põhiliselt põlevkivi pürolüüsile, aga teostati ka põlevkivi termilise töötlemise uuringuid gaasistamise tingimustel. Uurimisobjektiks oleks uudseks meetodiks valiti kiirpürolüüs, mille tehnoloogilise realiseerimise lahenduseks on sobilik keevkihtpürolüüs.

Projekti alustamise ajal töötas põlevkiviõlitoöstus täie võimsuse juures. 2019. aastal suurenes aastase õlitootangu kogumaht 2018. aastaga võrreldes 64 000 tonni võrra ja oli 1,17 miljonit tonni. Iseloomulik oli ka, et 99% toodetud põlevkiviõlist müüdi teistesse riikidesse. Sellega aitab Eesti põlevkiviõli eksport tasakaalustada transpordikütuste imporditurgu.

Põlevkivi utmisel saadava õli eeliseks naftamasuudi ees on madalam väävlisisaldus ning hea voolavus (ehk madal viskoossus) iseloomuliku tiheduse korral. Põlevkiviõli on laevakütuste lisand, mis parandab selle kvaliteeti. Paradigmad muutuvad. 2019. aasta 3. oktoobril tegi Vabariigi Valitsus otsuse toetada pikaajalise kliimaneutraalsuse eesmärgi seadmist Euroopa Liidu üleselt aastaks 2050, avaldades „Eesti riikliku energia- ja kliimakava aastani 2030“. Võimul oleva valitsuse koalitsioonileppes lubatakse 2035. aastaks loobuda põlevkivist elektri tootmisest ja 2040. aastaks ka põlevkiviõli tootmisest. Samas andis valitsus 2020. aasta kevadel rahandusministrile volitused Eesti Energia omakapitali suurendamiseks rahalise sissemaksena 125 miljoni euro ulatuses, võimaldamaks Eesti Energial uue Enefit-280 õlithase rajamist. Uue õlithase rajamine tuleneb riigi kui omaniku ootusest ja Eesti Energia strateegilisest eesmärgist kasvatada vedelkütuste tootmist.

Põlevkivist õlitootmist on teadlased uurinud pidevalt. Viimased uurimisfookused on seotud keskkonna- ja energiaefektiivsusega. Heaks näiteks on siin Enefit-280 ja Petroter tehnoloogia. Kuigi on teada, et põlevkivi lagunemise ulatus pürolüüsil sõltub temperatuurist ja kuumutamiskiirusest, on seni suurem osa teaduslikest jõupingutustest olnud suunatud põlevkiviõli saagise maksimeerimisele või õlide rõhu all hüdrogeenimisele. Retordi ja pürolüüsi enda kineetika uurimine on olnud vähene. Tuleb märkida, et viimased sisulised uuringud pürolüüsiprotsessist toimusid ca 50 aastat tagasi kui töötati välja Enefit-140 ja Petroteri tehnoloogia eelkäija UTT-3000 kui energo-tehnoloogiline kompleks, kuhu pidi kuuluma 4 õlitootmiseadet ja 4 gaasiturbiini (GT-100-750-2) koguvõimsusega 400 MW. Tehnoloogilise lahenduse loomise ajendiks oli vajadus leida lahendus peenpõlevkivi pürolüüsiks, sest seda tekkis suures koguses põlevkivi kaevandamisel. Teada on, et projekti eesmärgid ei realiseerunud.

Põlevkivi keerulise koostise tõttu ei ole selle termiline töötlemine lihtne, sest arvesse tuleb võtta selliseid parameetreid nagu kerogeeni tüüp ja päritolu, kuumutuskiirus, osakese suurus, viibeag jne. Maailmas leiduvate põlevkivide koostise suure varieeruvuse tõttu ei ole võimalik nende termilisel töötlusel rakendada ainult ühte konkreetset tehnoloogiat.

Pürolüüsi valdkonnas laiemalt on tehtud arvukalt uuringuid erinevate parameetrite mõju kohta tekkivatele produktidele, nende saagisele ja kvaliteedile. Põlevkivimaardlast sõltuva põlevkivi koostise varieeruvuse tõttu ei ole võimalik välja pakkuda ühte konkreetset meetodit, mis sobiks kõikide põlevkivide termiliseks töötlemiseks. Seetõttu ongi enim uuritavate parameetrite hulgas protsessi lõpp-temperatuur, kuumutuskiirus, algmaterjali osakese suurus, osakese viibeaeg, kasutatav rõhk jt. Enim vaidlusi tekitab pürolüüsi mehhanism. On näidatud, et keemiliste sidemete lagunemine sõltub peamiselt kuumutuskiirusest – nõrgemad sidemed lagunevad selektiivselt just aeglasemal kuumutamisel.

Lisame, et kasvavaks suunaks on ka erinevate polümeersete materjalide nagu plastid, rehvid, aga ka biomaterjalide pürolüüs nendest vedelkütuste tootmiseks. Küsitav on, kas hetkel kasutatavad põlevkiviõli tootmistehnoloogiad (tahke soojuskandjaga Galoter protsess ja gaasilise soojuskandjaga Kiviter protsess) on kasutatavad/kohandatavad uute materjalide pürolüüsiks sh isegi koospürolüüsiks põlevkiviga. Vajadus uurida selliste materjalide pürolüüsiprotsessi ja -kineetikat on kasvavas trendis. Seega vajaduste (energia) ja ootuste (puhas keskkond) vahel tasakaalu leidmiseks on vaja välja töötada säästvamaid viise kohalike tavakütuste, ehk nii põlevkivi kui biokütuste, kasutamiseks. Ollakse teadlikud, et võrreldes põlevkivi põletamisega on põlevkiviõli tootmine või tema gaasistamine keskkonda säästvamad. Teostatud uuringu oluliseks eesmärgiks oligi hinnata pürolüüsiks ja/või gaasistamiseks sobiva pürolüüsitehnoloogia kasutamist põlevkiviõli ja -gaasi tootmiseks. Uuringu teostamisel järgiti rahastajate poolt kinnitatud lähteülesannet.

Projektis keskenduti kiirpürolüüsile läbi keevkihttehnoloogia. Kiirpürolüüsiks nimetatakse pürolüüsiprotsessi, mille puhul kuumutuskiirus on suur ( $>100$  °C/s) ja osakeste reaktoris viibimise aeg väga lühike (vaid mõni sekund). Pürolüüsitemperatuur jääb tavaliselt vahemikku 400 kuni 650 °C. Lendosa eraldub kiiresti ja kiirele kuumutamisele järgneb gaaside kiire jahutamine ja õliaurude kondenseerimine.

Keevkiht on tänu lihtsusele ja töökindlusele levinud tehnoloogia. Pürolüüsitava materjali kiireks kuumutamiseks on lihtne meetod segada see kõrgel temperatuuril keevkihis liikuvate liivaosakestega. Esiteks võimaldab see lihtsalt reguleerida temperatuuri ja tagab väga tõhusa soojusülekanne pürolüüsivatele osakestele. Vajalik soojus saadakse pürolüüsigaaside ja/või poolkoksi põletamisest.

Uurimistöö tulemusena oleme jõudnud spetsiifilise tulemuseni: et oluline erinevus põlevkiviosakest pürolüüsil suuri ja madalaid kuumutuskiiruseid kasutades seisneb divesiniksulfiidi eraldumisel, mille eraldumise intensiivsuse kõver  $N_2$  atmosfääris langeb temperatuurivahemiku ning piigi kuju poolest peaaegu kokku vee eraldumisega samas keskkonnas.  $CO_2$  keskkonnas on  $H_2S$  eraldumine nihkunud aga madalamatele temperatuuridele ehk antud ühend hakkab eralduma varem kui vesi ning viitab orgaanilise väevli lagunemisele. Oleme tundma õppinud põlevkivi kerogeeni termilise töötlemise protsesse ja oskame paremini suunata protsessi sellise lõpptulemuse poole, mille oleme seadnud endale eesmärgiks.

Lisaks teostasime teaduskirjanduspõhise analüüsi erinevatest põlevkivi termilise töötlemise tehnoloogiatest. Anname teadaoleva hinnangu põlevkiviõli omadustest sõltuvalt tootmistehnoloogiatest ja pürolüüsi tingimustest. Analüüsimise eraldi peatükina väävlil jagunemist utmisprotsessis.

Eraldi uurimisfookus oli põlevkivi termiline töötlus erinevatel kuumutuskiirustel ja erinevates gaasikeskkondades sõltuvalt termilise töötlemise lõpptemperatuurist.

Omafinantseeringuna panustasime suure pilootkatsestendi projekteerimisele, arvutamisele ja ka evitamisele.

Töötasime välja põlevkiviosakeste temperatuuri muutumise ja vajaliku kuumutusaja modelleerimise alused.

Toome välja põlevkiviõli tootmise hetkeolukorra majanduslikud tingimused.

Saame väita, et põlevkivi termilise töötlemise ja väärindamise uuringud ei ole rohepöörde valguses lõppemas. Leidub veel uusi ja otstarbekamaid põlevkivi väärindamise ning kasutamise võimalusi. Seejuures on oluline jälgida kaalutletult maailmas toimuvaid arenguid ja mitte keskenduda ainult põlevkiviõlile kui kütusele. Jätkuvalt on vaja uurida, milliste tehnoloogiatega on võimalik väärindada põlevkivi läbi nn peenkeemia toodete tootmise. Sealjuures tuleb hinnata keskkonnamõjusid, selgitada välja tehnoloogia täpsed parameetrid, konkurentsivõime jne. Lisaks tuleb võrrelda uusi tehnoloogiaid juba olemasolevatega nii efektiivsuse kui keskkonnasõbralikkuse osas. See tähendab, et kirjeldamist vajavad kõik protsesside käigus tekkivad jäätmed ning nende mõju keskkonnale.

## 2. Kirjandusülevaade

### 2.1 Tehnoloogiad, gaasistamise ja pürolüüsi ajalugu

Eestis on tänu põlevkivi kasutamise pikale ajaloole laiaulatuslik põlevkivi termilise töötlemise oskusteave. On teada, et põlevkivi keerulise koostise tõttu on selle termiline töötlemine keeruline protsess, sest arvesse tuleb võtta mitmeid parameetreid nagu kerogeeni (ehk põlevkivis sisalduva orgaanilise aine) tüüp ja päritolu, kuumutuskiirus, osakese suurus, viibeag jne. Maailmas leiduvate põlevkivide koostise suure varieeruvuse tõttu ei ole võimalik nende termilisel töötlusel rakendada ainult ühte konkreetset tehnoloogiat. Võrreldes näiteks kivisöega on põlevkivi termiline konversioon oluliselt keerulisem, sest arvestada tuleb ka kõrge tahkete mineraalide sisalduse ning ka orgaanilise aine seotusega mineraalses maatriksis. [1] Ka põlevkivi otsepõletamine võib osutuda keerukaks, seda just kolde seinte ja ülekuumendi tuhaga saastumise tõttu ning samuti auru ülekuumendi ning vee eelsoojendi korrosiivse ja abrasiivse kulumise tõttu. [2] Pürolüüsi valdkonnas on arvukalt uuritud erinevate parameetrite mõju tekkivatele produktidele, nende saagisele ja kvaliteedile. Põlevkivi maardlast sõltuva koostise varieeruvuse tõttu ei ole võimalik välja pakkuda ühte konkreetset meetodit, mis sobiks kõikide põlevkivide töötlemiseks. Seetõttu ongi enim uuritavate parameetrite hulgas protsessi lõpp-temperatuur, kuumutuskiirus, algmaterjali osakese suurus, osakese viibeag, kasutatav rõhk jt. Enim vaidlusi tekitab pürolüüsi mehhanism. On näidatud, et keemiliste sidemete lagunemine sõltub peamiselt kuumutuskiirusest – nõrgemad sidemed lagunevad selektiivselt aeglasemal kuumutamisel. [3] Üldiselt tulenevad madala aktivatsioonienergiaga reaktsioonid nõrkade keemiliste sidemete lagunemisest. Keskmise aktivatsioonienergiaga reaktsioonid hõlmavad konjugeeritud tsükliite  $\beta$ -positsioonis olevate kõrvalahelate lagunemist, kõrge molaarmassiga alkaanide lõhustumist, tsükliisatsiooni reaktsioone ning alitsükliiliste süsivesinike lõhustumist. Kõigi nende reaktsioonide tulemusel kerogeen laguneb ning pürolüüsireaktorist väljuvad antud temperatuuril lenduvad ühendid. [4]

Põlevkivi termilisel töötlemisel saadavate produktide saagised sõltuvad muuhulgas krakkimise ja koksistamise reaktsioonide kiirustest ning nende reaktsioonide ulatust on võimalik suunata – temperatuuri vähendamisel ning õli viibeaja lühendamisel reaktoris väheneb vastavate reaktsioonide osakaal. Rõhu alandamine aeglasel kuumutamisel võib viia sarnase tulemuseni. Kasutades pürolüüsil aeglast kuumutuskiirust on saadava õli/tõrva saagised madalamad koksistamise reaktsioonide tõttu. Koksistamise reaktsioonid toimuvad siis kui õlil on vedelas faasis võrdlemisi pikk viibeag enne aurustumise kaudu eemaldumist. Kui kuumutuskiirust tõsta siis koksistamise reaktsioonid aeglustuvad. Tõstes pürolüüsi temperatuuri tavapärasest temperatuurist (selleks on tavaliselt temperatuuride vahemik 500 kuni 550 °C) kõrgemale, väheneb õlisaagis ning gaasiliste produktide saagis kasvab. Auru kasutamine võimaldab suurendada õlisaagist, end peab silmas pidama, et auru kasutamisel muutub ka saadava õli koostis. Nimelt suureneb produktis alifaatsete süsivesinike kontsentratsioon. Vesi on heteroatomiliste ühendite koksistamise inhibiitor. [3], [5]

Gerasimov ja kaastöölised on uurinud Venemaa Leningradi lasundi kukersiitse põlevkivi pürolüüsi rakendades tahke soojuskandja tehnoloogiat. Uurimuse tulemusena leiti, et temperatuuri tõstes väheneb eralduva gaasi kogus temperatuurini 520 °C ning seejärel hakkab tõusma. Eralduva veeauru korral on tendents vastupidine. Koksi saagis järgib püsivalt langevat trendi temperatuuri kasvades.



Temperatuuridel üle 550 °C jääb koksi saagis kesiseks – alla mõne protsendi. Õli saagis suureneb tõstes temperatuuri kuni 550 °C, misjärel hakkab saagis taas langema. Vastav õli saagise langus ja gaasi saagise tõus on seotud reaktori vabas mahus toimuvate õli ja gaasi sekundaarsete reaktsioonidega. [6]

Suurenenud huvi põlevkivi gaasistamise vastu on tekitanud edasist huvi jääksüsiniku reaktiivsuse osas. Jääksüsiniku reaktiivsus oksüdatsioonil sõltub toormaterjali pürolüüsitingimustest, nimelt kuumutuskiirusest ning lõpptemperatuurist. [7] Enamik algseid jääksüsiniku teemalisi uuringuid on läbi viidud 70ndatel ning 80ndatel aastatel. [8]–[12] Näiteks Burnham on uurinud põlevkivi jääksüsiniku ja CO<sub>2</sub> vahelist reaktsioonikineetikat. Eeldatavasti võib põlevkivis leiduv mineraalne osa olla katalüsaatoriks jääksüsiniku gaasistamisel. Burnham leidis, et retortimisel võib tekkiva CO kogus olla piisav, et nihutada süsiniku reaktsioone kõrgematele temperatuuridele. See tähendab, et nii jääksüsiniku kui katalüütilist efekti omavate ühendite reaktiivsus langeb. Termilise eeltötluse tulemusena on võimalik süsiniku reaktsioone suunata. Nimelt, kui pärast termilist töötlemist heeliumi keskkonnas (temperatuuril 650 kuni 700 °C, ehk kui karbonaatsed mineraalid on lagunened) jahutada proov 500 °C-ni ning viia CO<sub>2</sub> keskkonda, toimub keskkonna toime kaltsiidi teke, ehk enamik kaltsiidi ja dolomiidi lagunemisel tekkinud CaO rekonverteeritakse CaCO<sub>3</sub>-ks. [13]

Qing ja kaastöölised on uurinud põlevkivi pürolüüsi rakendades selleks mikrolaineenergiat ning analüüsinud selle mõju tekkiva poolkoksi poorsusele. Mikrolainete rakendamine võimaldab proovi osakeste ühtlasemat ja kiiremat kuumutamist, kuna energia jõuab proovini läbi molekulaarsete interaktsioonide elektromagnetväljaga. Selleks, et mikrolaine energia ühtlaselt proovi mõjutaks, segati proov sobiva efektiivse retseptoriga, antud juhul grafiidiga. Enamik produkti adsorptsiooni ja desorptsiooni isoterme olid sama kujuga, täpsemalt tüüp II isotermid. Hüsterese silmuste poolest on tegu H3 tüübiga. Leiti, et pürolüüsi lõpp-temperatuuri tõstes suureneb eripind. Näidati, et tekkinud poolkoksi eripind ületab algmaterjali ehk põlevkivi oma – poolkoksides eripind, sõltuvalt temperatuurist, jääb vahemikku 21 kuni 37 m<sup>2</sup>/g, ent põlevkivi oma oli 9 m<sup>2</sup>/g. Nii pooride jaotust kui eripinda on oluline uurida, et mõista retortimisel toimuvaid füüsikalisi ja keemilisi protsesse. On teada, et pooride omadused mõjutavad otseselt õli aurude ja gaasi difusiooni ning osakestesest reaktiivsust. [14]

Ma ja Li on uurinud vee lisamise mõju pürolüüsi mehhanismile ja kineetikale. Leiti, et vee lisamisel on kolme tüüpi mõju protsessile – vabade radikaalide kaitsmine, katalüütiline mõju ning paisutav efekt. Vee toime oli pürolüüsi temperatuur ligi 70 °C madalam kui ilma vee lisamiseta. Lisaks leiti, et kerogeeni pürolüüsi näiline aktivatsioonienergia oli madalam kui bituumeni pürolüüsi vastav väärtus. Lisaks leiti kinnitus hüpoteesile, et pürolüütiline bituumen (ehk termobituumen) on põlevkivi termilise töötlemise vaheprodukt. Veega küllastatud tingimustes viidi analüüs läbi sub-kriitilise temperatuuri juures. Sellisel juhul mängis vesi olulist rolli süsivesinike tekkes, s.h. vähendades vabade radikaalide tekkimise energiat, keemiliste sidemete dissotsiatsiooni ning reaktsiooniks vajalikku temperatuuri. Vee lisamine protsessi mõjutas ka tekkiva põlevkiviõli koostist. Nimelt C12-C30 süsivesinike sisaldus oli kõrgem just veega küllastamata tingimustes. Vee tugev dipolaarne mõju omab olulist tähtsust karbokatiooni moodustumisel – moodustumiseks vajalik energia rakendub polaarsete solvendi ja polaarsete üleminekuoleku dipolaarsideme kaudu. Järeldati, et vee paisumine vähendab keemiliste sidemete lõhkumiseks vajalikku energiahulka. [15]



## 2.2 Gaasistamise ja pürolüüsi eesmärk

Gaasistamine ja pürolüüs on tehnoloogilised orgaaniliste materjalide termokeemilise muundamise protsessid, mille läbiviimiseks kasutatakse reaktoreid. Pürolüüs toimub ilma hapniku juuresolekuta ning selle toimumiseks on vajalik anda reaktoris asuvale orgaanilisele materjalile välist energiat. Pürolüüsi produktid on enamasti orgaanilised aurud, mis koosnevad lähtematerjali (põlevkivi) orgaanilise osa fragmentidest, ja tahke poolkoks. Orgaaniliste aurude kondenseerimisel saadakse põlevkiviõli ja pürolüüsivesi. Mittekondenseeruvaid gaase (pürolüüsigaas) saab kasutada soojuse tootmiseks. Kuna **pürolüüsi eesmärgiks on eelkõige vedelprodukti ehk õli tootmine**, siis viiakse maksimaalse õli saagise saamiseks pürolüüs tavaliselt läbi temperatuuride vahemikus 450°C kuni 550°C. Õli (eelkõige põlevkiviõli) kasutatakse hetkel energeetilistel eesmärkidel, kuid selle oluliseks kasutusvaldkonnaks võiks tulevikus kujuneda hoopis keemiatööstus.

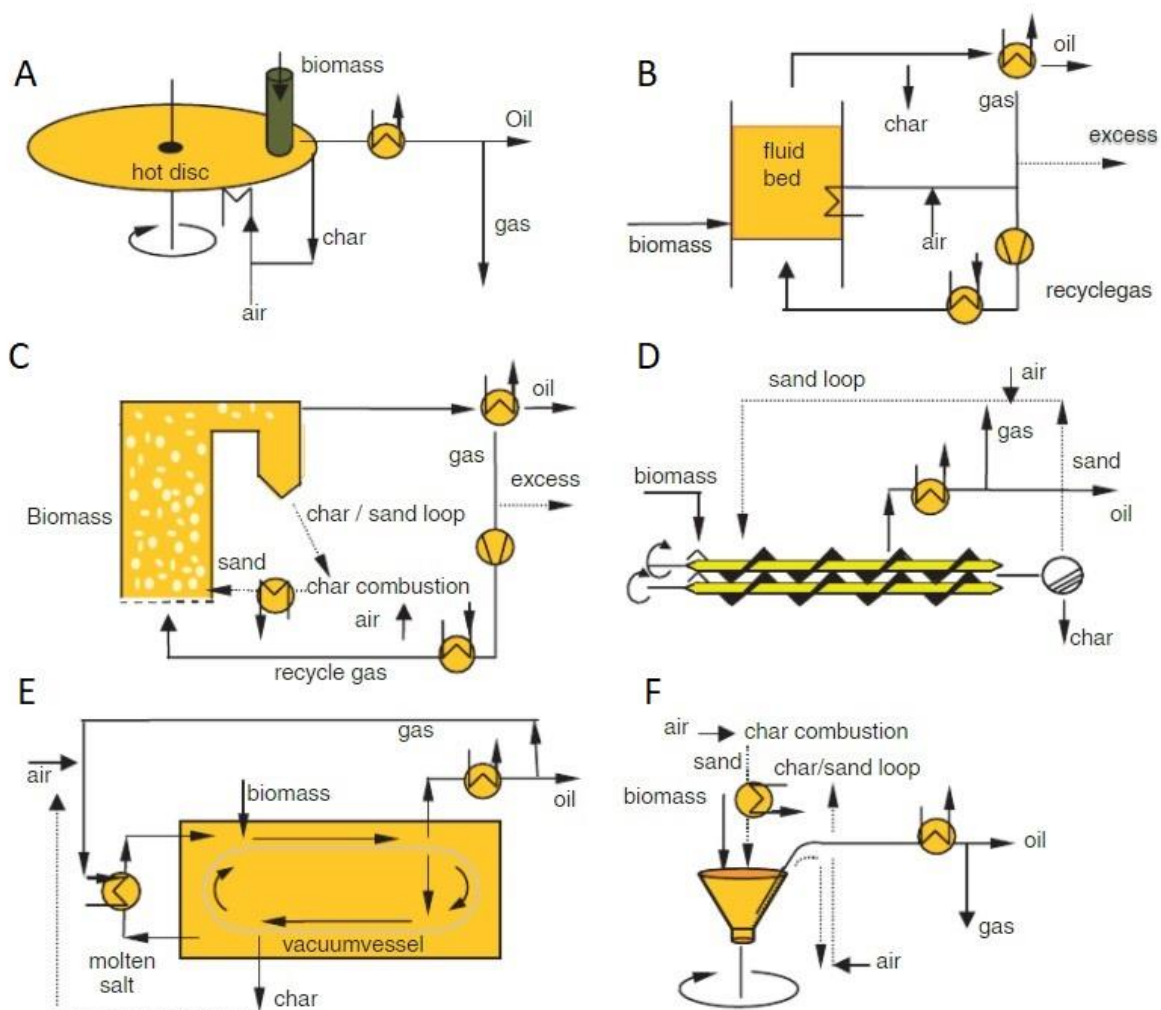
Gaasistamine on orgaanilise materjali lagunemine täielikuks põlemiseks mittepiisava oksüdeerija juuresolekul. Protsessi antavat hapnikku kasutatakse eelkõige koksi oksüdeerimiseks ning gaasistamiseks vajaliku soojuse tekitamiseks. Gaasistamine on erinevate protsesside ja reaktsioonide kombinatsioon, hõlmates muuhulgas pürolüüsi ja põlemist. **Gaasistamise eesmärgiks on enamasti põlevgaasi (süngaasi) tootmine, kuid üheks potentsiaalseks kasutusvaldkonnaks on keemiatööstus, kus nt CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ja CO on olulisteks tooraineteks.** Peamised gaasistamise jääkproduktid on tõrvad ja tuhk.

## 2.3 Kiirpürolüüsi mõiste ning meetod

Kuumutuskiiruse järgi võib pürolüüsi jagada aeglaseks ja kiireks. Aeglase pürolüüsi puhul on kuumutuskiirus väike ja lähteaine osakeste reaktoris viibimise aeg on võrdlemisi pikk (minutitest tundideni). Aeglasel pürolüüsil toimuvad pürolüüsiproduktide sekundaarsed lagunemisreaktsioonid suurendavad mittekondenseeruva gaasi saagist ja vähendavad samal ajal õli saagist.

Kiirpürolüüsiks nimetatakse pürolüüsiprotsessi, mille puhul kuumutuskiirus on suur (>100 °C/s) ja osakeste reaktoris viibimise aeg väga lühike (vaid mõni sekund). Pürolüüsitemperatuur jääb tavaliselt vahemikku 400 – 650 °C. Lendosa eraldub kiiresti ja kiirele kuumutamisele järgneb gaaside kiire jahutamine ja õliaurude kondenseerimine. Selle tulemusel väheneb kiirpürolüüsil sekundaarsete lagunemisreaktsioonide toimumise osakaal märgatavalt, mistõttu õli saagis suureneb võrreldes aeglase pürolüüsiga [16].

Kiirpürolüüsi protsessi saab läbi viia erinevates reaktoritüüpides, näiteks klassikaline või tsirkuleeriva keevkihiga reaktor, ablatiivne reaktor, tigureaktor, pöörlev koonusreaktor ning läbivoolureaktor (Joonis 1). Kiirpürolüüsi uuringud leiavad kirjanduses kajastamist rohkem biokütuse kohta. Joonis 1 näidatud erinevad kiirpürolüüsi reaktorid on välja toodud biomassile, kuid on üle kantavad ka teistele lendosarikastele kütustele, sh ka põlevkivile.



Joonis 1. Kiirpürolüüsireaktorite tüübid – A – ablatiivreaktor, B – keevkihtreaktor, C – tsirkuleeriva keevkihiga reaktor, D – tigreaktor, E – vaakumreaktor, F – pöörlev koonusreaktor [17].

Ablatiivse reaktori keskmes on pöörlev pind, mida kuumutatakse kuumade suitsugaasidega. Pürolüüsitava materjal surutakse vastu kuuma pinda (umbes 600 °C) ning selle tulemusel materjal soojeneb ja toimub pürolüüsiprotsess. Pinda kuumutatakse suitsugaasidega, mis saadakse pürolüüsigaasi ja/või jäärele jääva poolkoksi põletamisel. Ablatiivse reaktori peamised puudused tulenevad kaudsest kuumutamisest tingitud soojusülekanne piiratud kiirusest. Kuna materjal surutakse vastu kuuma pinda, seab see piirangud ka lähtematerjali morfoloogiale (osakeste kuju, struktuur ja suurus).

Keevkiht on tänu lihtsusele ja töökindlusele üks kõige levinum tehnoloogia. Pürolüüsitava materjali kiireks kuumutamiseks on lihtne meetod segada see kõrgel temperatuuril keevkihis liikuvate liivaosakestega. Eeliseks on hea temperatuuri reguleerimise võimalus ja väga tõhus soojusülekanne pürolüüsivatele osakestele. Vajalik soojus saadakse pürolüüsigaaside ja/või koksi põletamisest.

Tsirkuleeriv keevkiht on sarnane klassikalise keevkihiga. Peamine erinevus seisneb selles, et poolkoksi reaktoris viibimise aeg on sama nagu gaasilistel pürolüüsiproduktidel. Suuremate kiiruste tõttu toimub tahkete osakeste vahel aktiivsem hõõrdumine, mis põhjustab tahkete osakeste peenenemist. Nii võib

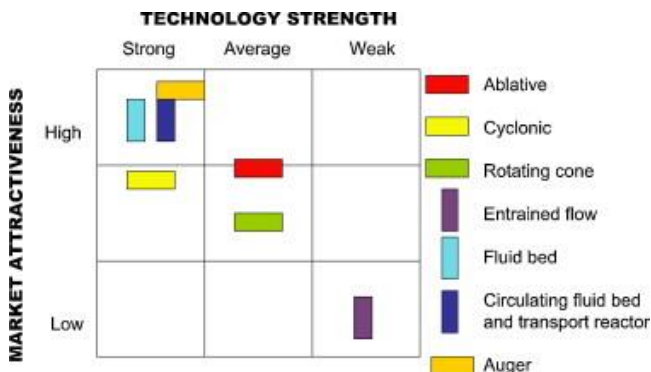
tahkeid jääke sattuda rohkem õli sisse ja seetõttu tuleb rohkem tähelepanu pöörata tahkete jääkide eemaldamisele.

Tigureaktori keskmes on topelt-kruvi, mis segab lähtematerjali kuuma liivaga, et pürolüüsiprotsess toimuks. Sarnaselt pöörlevale koonusreaktorile toimub soojusülekanne lähtematerjalile olles tihedas kontaktis soojuskandjaga, ilma et oleks vaja inertset kandegaasi.

Vaakumpürolüüs on ainulaadne selle poolest, et kuumutamise kiirus on teiste kirjeldatud tehnoloogiatega võrreldes väga madal, kuid kiire pürolüüsi mõju (vedelate toodete saagise ja kvaliteedi osas) saavutatakse vaakumis töötades õliaurude kiire eemaldamisega kohe kui need moodustuvad. Pürolüüsiv materjal liigub mööda resti mida kuumutatakse kaaliumnitraadist, naatriumnitritist ja naatriumnitraadist koosneva sulasoolade seguga. Soolasegu kuumutatakse gaasipõletiga, milles põletatakse pürolüüsiprotsessis saadud mittekondenseeruvaid gaase.

Pöörlevas koonusreaktoris liiguvad pürolüüsiv materjal ja tahke soojuskandja (tavaliselt liiv) pöörlevas koonuses, kus need segunevad ja toimuvad pürolüüsireaktsioonid. Sarnaselt tsirkuleerivale keevkihtreaktorile liiguvad liiv ja poolkoks edasi eraldi keevkihti, kus poolkoks põletatakse. Pöörleva koonusreaktori eeliseks on kõrge tahke materjali läbilaskvus ja lühike pürolüüsigaaside viibeaeg.

Eelpool mainitud tehnoloogiatel on erinev tehnoloogiline tase ja atraktiivsus turul (Joonis 2). Tööstuslikuks kasutamiseks peetakse sobivamateks klassikalise keevkihi või tsirkuleeriva keevkihiga reaktoreid. Keevkihi eelisteks on võrdlemisi lihtne tehnoloogia ja intensiivsem soojus- ja massivahetus. Osakeste lühike reaktoris viibimise aeg ja lendosa kiire eraldumine pärsivad sekundaarsete lagunemisreaktsioonide toimumist ning seetõttu saavutatakse suurem õlisaagis [18], [19].



Joonis 2. Mõnede kiirpürolüüsi tehnoloogiate kommertsipotentsiaal [23]

Maailmas on laialdaselt uuritud biomassi kiirpürolüüsi ning katseseadmetest on jõutud tööstusliku tootmiseni [20], [21]. Uuritud on ka põlevkivi kiirpürolüüsi ning on leitud, et mõõdukas temperatuur (~500 °C), kiire kuumutamine ja lühike reaktoris viibimise aeg tagavad suurema õlisaagise.

Kiirpürolüüsil saadud õlide koostis on sõltuvalt lähtepõlevkivist ja katseseadme eripärast olnud mõnevõrra erinev. Mõnede uuringute kohaselt on keevkihtpürolüüsil saadud õli madalama kvaliteediga, koosnedes rohkem raskest õlifraktsioonist, mis sisaldab rohkem aroomaatseid ühendeid, on suurema tihedusega ja viskoossem [22], [23]. Samas on Wang ja Zhou [24] uuritud õli madalama tihedusega ja sisaldab rohkem kergemaid õlifraktsioone.

Hiina teadlased Huang, Han ja Jiang [16] analüüsisid Dachengzi põlevkivi proovi ning leidsid, et põlevkivi kiirpürolüüsil saadud õli peamised komponendid olid erinevad süsivesinikud. n-alkaanid sisaldasid kõikides üheksal temperatuuril (225-764 °C) toodetud õlides, kuid tsükloalkaanid tekkisid ainult temperatuuridel üle 485 °C. Hargnenud ahelaga alkaane leidus uuritud õliproovides vähe, kuna sidemed lõhustuvad tavaliselt just hargnemispunktis. Alkeenid ja aromaatsed ühendid hakkasid õlis moodustuma temperatuuridel 386 °C ja 423 °C ning molekulide suurused vähenesid pürolüüsi temperatuuri tõustes. Põlevkiviõlis leiti ka mitmesuguseid hapnikku sisaldavaid ühendeid, nagu ketoonid, happed, alkoholid, estrid ja fenoolid, mis näitavad hapnikku sisaldavate funktsionaalrühmade laialdast olemasolu kiirpürolüüsil saadud õlis.

Huadiani leiukoha erinevatest kaevandustest pärit kolme põlevkivi kasutati katsetes iseloomustamaks kiirpürolüüsi omadusi ja õliproduktide tekkimise seaduspärasusi [25]. Kõigi kolme põlevkiviga viidi läbi pürolüüsikatsed kahel erineval temperatuuril (485 °C ja 590 °C), et uurida temperatuuri mõju põlevkiviõlile. Põlevkiviõli põhikomponendid olid alifaatsed ühendid, sealhulgas alkaanid, alkeenid ja vähesed alküünid. Tulemused näitasid, et osa alifaatsetest ahelatest paigutusid ümber aromaatsesse rõngastesse, mis viis alifaatsete ühendite osakaalu vähenemiseni ja aromaatsete ühendite osakaalu suurenemiseni. Temperatuuri tõstmisel 485 °C-lt 590 °C-le toimusid sekundaarsed reaktsioonid, mille tõttu suurel hulgal n-alkaane muutusid tsükloalkaanideks ja alkeenideks. Hapnikku sisaldavad orgaanilised ühendid, sealhulgas fenoolid, alkoholid, estrid ja ketoonid, esinesid kõikides õliproovides. Alkoholide sisaldus suurenes temperatuuri tõstmisel, estrite ja ketoonide sisaldus vähenes.

Jordaania põlevkivi käitumist uuriti laboriskaalal keevkihtreaktoris temperatuurivahemikus 400 – 500 °C [26]. Leiti, et osakeste suurus (vahemikus 0,25 – 0,71 mm) tulemusi eriti ei mõjuta, küll aga suurenes õlisaagis temperatuuri tõstmisel. 475 °C juures saadi EL-Lajjuni põlevkivi õlisaagiseks 18,6 %, mis oli suurem kui madalamate kuumutuskiiruste juures [27] ja 35 % kõrgem Fischeri analüüsi tulemusest. Jordaania põlevkivist saadud õli uurimisel selgus, et pürolüüsitemperatuur ei avaldanud õli koostisele märkimisväärset mõju [28]. Toodetud õli koosnes peamiselt alifaatsetest ühenditest ning väiksemal määral leidus seal aromaatsid ja olefiinseid ühendeid.

Maroko Timahditi põlevkivi keevkihtpürolüüsil temperatuuridel 520 – 630 °C saavutati kuni 46% suurem õlisaagis, võrreldes Fischeri analüüsi tulemustega [29]. Suurim saagis oli 16,5 % 520 °C juures. Saadud õli koosnes peamiselt alifaatsetest ja väiksemal määral aromaatsetest ühenditest. Samuti märgati, et väävliühendite kontsentratsioon õlis vähenes kui viibeag keevkihtreaktoris pikenes.

Hiina Huadiani põlevkivi käitumist uuriti kaheastmelises keevkihtreaktoris temperatuurivahemikus 450 – 700 °C [30]. Õlisaagis suurenes temperatuuri tõstmisel 500 °C-ni (maksimaalne saagis oli 12,7 %, mis oli 27 % kõrgem Fischeri analüüsi tulemusest). Kõrgemad temperatuurid soodustasid sekundaarsete lagunemisreaktsioonide toimumist ning tulemusena hakkas õlisaagis taas langema ja suurenes gaasiliste produktide osakaal. Saadud õli koosnes suuremas osas raskest õlifraktsioonist (üle 50%).

Uuritud on ka keevkihtpürolüüsi keskkonda veeauru lisamise mõju [6]. Auru kasutamise tulemusel saavutati täielikum kerogeeni muundamine ning põlevkivist saadi kätte umbes 2% rohkem süsinikku kui pürolüüsil lämmastikukeskkonnas. Õli kvaliteet oli sarnane nii auru kui ka N<sub>2</sub> keskkonnas ning õlid olid aromaatsamad, viskoossemad, suurema tihedusega ja suurema lämmastikusisaldusega kui samast põlevkivist saadud Fischeri analüüsi õli.

Hiinas on valminud Longhua pilootseade [24], mis on võimeline päevas töötleva 50 tonni põlevkivi. Seade koosneb kahest keevkihtreaktorist – esimeses toimub põlevkivi pürolüüs ja teises poolkoksi põletamine. Lähtematerjaliks on põlevkivi tükisuurusega 0-3 mm, mis kuumutatakse keevkihis umbes 500 °C-ni. Keevkihi tekitamiseks kasutatakse lämmastikku või ülekuumendatud veeauru ning soojuskandjana kasutatakse poolkoksi põletamisel saadud tuhka. Poolkoks põletatakse teises keevkihtreaktoris umbes 700 °C juures. Õlisaagis moodustab 80% Fischeri analüüsi tulemusest ning saadud põlevkiviõli on väikse tihedusega ja sisaldab palju kergeid fraktsioone.

Chen et al. [31] uurisid 2020. aastal avaldatud teadusartiklis põlevkivi ja puidu kiiret koospürolüüsi mulliva keevkihiga reaktoris. Uuringus leiti, et puidust tekkivad vabad radikaalid mängivad põlevkivi pürolüüsil olulist rolli. Vabade radikaalide olemasolu ja kerogeeni vaheühendite kombinatsiooni tulemusel tekkis rohkem lenduvaid ühendeid ja vähem poolkoksi. Tulemuste kohaselt mõjutas põlevkivi ja biomassi koospürolüüs hapniku jaotumist lenduvates ainetes, soodustades CO<sub>2</sub> teket ja pärssides hapnikku sisaldavate ühendite, näiteks alkoholide ja hapete, muundumist saadavas õlis. Koospürolüüsi optimaalseks temperatuuriks leiti olevat 520 °C, mis tagas pürolüüsi efektiivsuse ning ka õlitootmise kiiruse ja kvaliteedi üheaegselt.

## 2.4 Erinevate põlevkivi termilise töötlemise tehnoloogiatega omandatud kogemused

Põlevkivi tööstuslik kasutamine õli tootmiseks sai alguse Kohtla-Järvele rajatud ettevõttes “Riigi Põlevkivitööstus”, kus 1924. aastal hakati põlevkiviõli tootma ristivooluga uttegeneraatorites ehk gaasigeneraatorites. Need uttegeneraatorid olid loodud Saksamaal pruunsöe ja turba gaasistamiseks kasutatavate gaasigeneraatorite alusel. Nendes reaktorites oli aga probleemiks põlevkivi bitumeniseerumine. [32] Selle probleemi ületamiseks arendati põikivooluga uttegeneraatorid (nn Kiviter protsess), mida senini kasutatakse VKG Oil AS-is. Uttegeneraatorite peamiseks produktiks on kesk- ja raskeõli. Pürolüüsil tekkiv uttegaas on “lahja” (ülemine kütteväärtus vahemikus 3,2 kuni 4,1 MJ/Nm<sup>3</sup>). Õliaurude kondensatsioonil saadakse lisaks põlevkiviõlile ka uttevesi ja poolvedelad tuhka, peenpõlevkivi ja põlevkiviõli sisaldavad pigijäätmelid ehk fuussid. Lisaks tekib pürolüüsil tahke jääk ehk poolkoks. Gaasigeneraatori poolkoks on ajalooliselt tuntud keskkonnareostuse allikas, kuna see sisaldab lisaks mineraalosalale ka kuni 10% orgaanikat, mis on osaliselt veega leostatav ning mis võib ka isesüttida. Uttegeneraatorid on üldiselt töökindlad, kuid probleeme võib põhjustada peenpõlevkivi (<25 mm) sattumine reaktorisse.

Davidsoni pöörlevat retorti kasutati Kohtla-Nõmmel aastatel 1931 kuni 1961. Davidsoni retordis saadi pürolüüsiks vajalik soojus uttegaaside, poolkoksi ja põlevkivi põletamisel ning see anti põlevkivile läbi trumli sein. Produktidena saadi kesk- ja raskõli, bensiinifraktsioon, gaasbensiin ja uttegaas. Tekkinud poolkoksi põletamisega vähendati orgaanilise aine sattumist tuhamäkke.

Tunnelahjusid kasutati põlevkiviõli tootmiseks Kiviõlis, Kohtla-Järvel ja Sillamäel (vastavalt aastatel 1927 kuni 1975, 1956 kuni 1968 ja 1928 kuni 1941). Tunnelahjud olid suhteliselt keerulise konstruktsiooniga retordid, mis kujutavad endast pikka horisontaalset metallsilindrit, kus liiguvad kindla graafiku alusel põlevkiviga täidetud vagonetid. Utmiseks kasutati kalorifeeris välise küttega soojendatavat aurugaasisegu, mis suunati kontakti põlevkiviga. Tunnelahjust saadi raske- ja kergekeskõli, kergeõli, bensiinifraktsiooni, gaasbensiini ja kõrge kütteväärtusega uttegaasi.

Kamberahjudes hakati põlevkivi töötlemata 1948. aastal eesmärgiga toota majapidamisgaasi (tootmine lõpetati 1987). Seega töötasid kamberahjud gaasistamise režiimis umbes 900°C juures. Gaasistamiseks vajalik soojus saadi generaatorgaasi põletamisel saadavatest suitsugaasidest läbi vaheseinte. Majapidamisgaasi koguse suurendamiseks juhiti kambri põhja vee- ja õliauru segu. Protsessi tulemusena saadi uttegaasi ja gaasbeniini segu, mis sisaldas ka aromaatsid ühendeid. Näiteks toodeti Kohtla-Järvel gaasbeniinist ka benseeni ja tolueni.

1954. aastal käivitati Kiviõlis tahke soojuskandja (TSK) meetodil töötav katseseade TSK-200 (tuntud ka kui Galoter protsess), milles teostatud katsete tulemusena ehitati 1962. aastal TSK-500 õlitehas. Hiljem ehitati Eesti Elektriijaama kõrvale kaks TSK-3000 õlitehast (käivitati vastavalt 1980 ja 1984), mis on praegu tuntud Enefit-140 tehnoloogiana. Enefit-140 tehnoloogiaga analoogne on Petroter tehnoloogia. TSK meetodi eripäraks on, et pürolüüsiks vajalik soojus antakse põlevkivile tema otsesel kontaktil kuuma tuhaga. Kuum tuhk saadakse pöörlevast retordist väljunud tuha ja poolkoksi segu põletamisel aerofontäänkoldes. Kõige uuemas, Enefit-280 tehnoloogias, toimub soojuskandja ettevalmistus tsirkuleerivas keevkihtkoldes (vt ptk 2.5). TSK meetodi puhul on pürolüüsiteemperaatuuri reguleerimine teoreetiliselt lihtne (muutes soojuskandja ja põlevkivi omavahelist suhet). Peamiseks probleemiks on aga peene tuha kandumine koos aurugaasisebuga kondensatsioonisüsteemi ning aerofontäänkollate korral, tingituna tuha-poolkoksi segu põletamisest hapnikuvaeguses, kõrgeid saasteainete emissioonid. Erinevate meetodite eelised ja puudused on nähtavad Tabel 1.

Info nimetatud põlevkivi termilise töötlemise tehnoloogiates toodetud õlide kohta on toodud alapunktis 2.6.2.

Tabel 1. Põlevkiviõli tootmiseks kasutatud põlevkivi termilise töötlemise seadmed ja hinnang nendele

Seade/meetod	Positiivsed aspektid	Negatiivsed aspektid
Põikivooluga uttegeneraatorid (nn Kiviter tehnoloogia)	Uttevesi sisaldab väärtuslikke kahealuselisi fenoole; töökindlad	Kõrge orgaanilise aine sisaldusega keskkonnaohtlik poolkoks ja fuussid; peenpõlevkivi ei ole kasutatav
Tunnelahi	Kõrge õli saagis; kvaliteetne õli; uttevees kõrge fenoolide sisaldus	Keerulise konstruktsiooniga; energiamahukas; lühikese töötähtsuga, vajades sagedast puhastamist
Davidsoni pöörlev retort	Jääkproduktides sisalduva energia kasutamine; madal tootlikkus	Madal tootlikkus ja ökonoomsus; pöörlev retort
Tahke soojuskandja	Suur tootlikkus; võimaldab kasutada peenikest põlevkivi, jääkproduktides sisalduva energia kasutamine; termilise töötlemise temperatuur muudetav	Keeruline süsteem; sõltuvalt soojuskandja ettevalmistusest võivad saasteainete emissioonid olla kõrgeid; pöörlev retort



## 2.5 Hetkel kasutatavad põlevkivi termilise töötlemise tootmistehnoloogiad

Käesoleval ajal moodustavad Eesti põlevkiviõlitööstuse kolm ettevõtet: Viru Keemia Grupp, Eesti Energia AS ja Kiviõli Keemiatööstuse OÜ. Põlevkiviõli utmiseks kasutatakse kahte põhimõttelist meetodit, kus põlevkivi termiliseks lagundamiseks (pürolüüsiks/utmiseks) vajalik soojus saadakse pürolüüsil moodustunud gaasi põletamisel (nn Kiviter protsess) või tahke soojuskandja (tuhk) vahendusel (tuntud ajalooliselt kui Galoter protsess).

### 2.5.1 Kiviter tehnoloogia, kasutusel ettevõtetes Viru Keemia Grupp AS ja Kiviõlitööstuse OÜ

Kiviter tehnoloogia põhineb nn gaasilise soojuskandja (GSK) meetodil, mille kohaselt põlevkivi pürolüüsiks vajalik energia kantakse kuumalt gaasiliselt soojuskandjalt põlevkivile. Esimene kommertsiaalne gaasilise soojuskandjaga vertikaalne generaator (GGS-1) võeti kasutusele 1926. aasta detsembris [33]. Antud seadme tootlikkus märja põlevkivi järgi oli 33,4 tonni ööpäevas, õlitootmise efektiivsus 17,3% siseneva kõrge kütteväärtusega põlevkivi massist või 68% Fischeri retordi teoreetilisest saagisest. Gaasi, mille kütteväärtus oli 4,86 MJ/m<sup>3</sup>, saagis oli 690 m<sup>3</sup>/t (temperatuuril 20 °C, sisaldab 20,6 g/m<sup>3</sup> süsivesinikke C<sub>5</sub>) [33]. Alates sellest ajast on GSK meetodil töötavaid seadmeid pidevalt täiustatud ning see võimaldas suurendada nende tootlikkust ja efektiivsust. Vaatamata sellele, et gaasigeneraatorite asemele on tulnud uuel meetodil põhinev õli tootmise tehnoloogia (kirjeldatakse allpool) ja samuti on vähenenud vajadus põlevkivist toodetud gaasi järele, on GSK meetodil töötavad gaasigeneraatorid senini kasutusel. Siiski on nende osatähtsus väike.

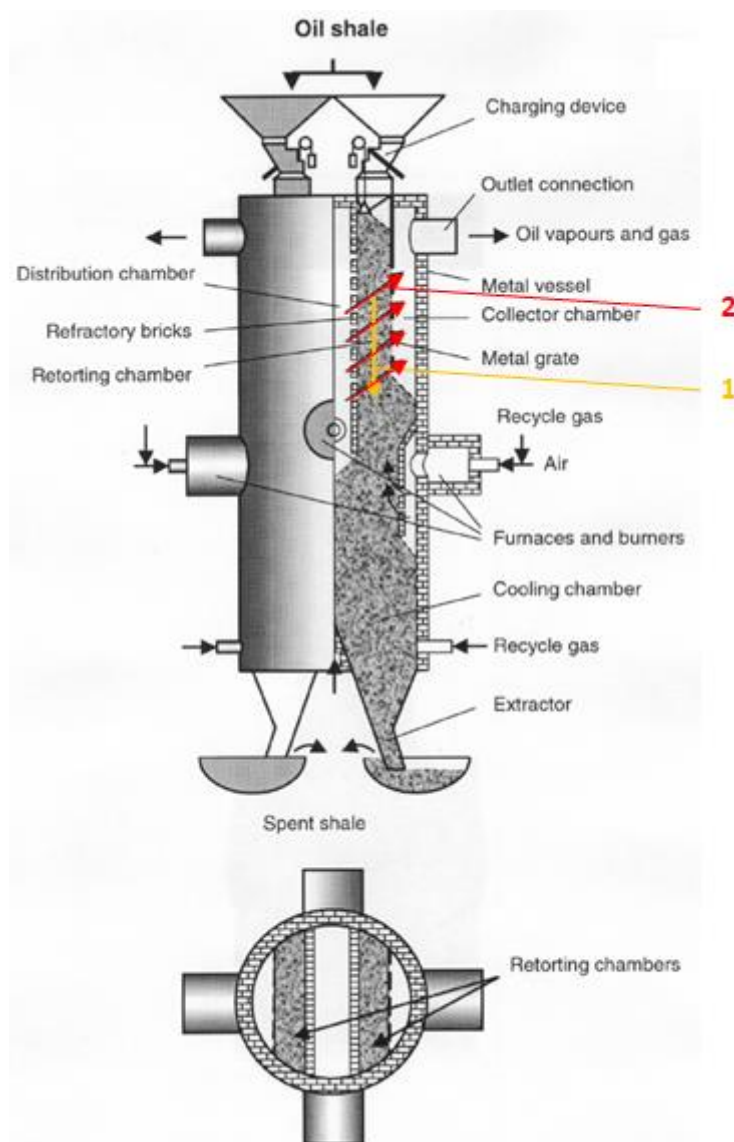
Kõige suurema võimsusega GSK meetodil töötava gaasigeneraatori põhimõtteline skeem on toodud Joonis 3. Antud seadmes kasutatakse märga suuretükilist põlevkivi (25–125 mm), mille nimiläbilaskevõime on 1000 tonni ööpäevas. Põlevkivi söötmine generaatorisse teostatakse ülevalt kahe paralleelse kambri kaudu. Gaasiline soojuskandja (kuumad gaasid) läbib (2) aeglaselt ülevalt alla liikuva põlevkivitükkide massi (1) ristisuunas. GSK saadakse põletades generaatorisse tagasi suunatavat pürolüüsigaasi õhu keskkonnas õhuvaegusel. Soojuskandja temperatuur on 750–950 °C ja põlemiseks vajaliku õhu suhteline kulu on 300–350 m<sup>3</sup> ühe tonni töödeldava põlevkivi kohta. Generaatoris toimuvad erinevad protsessid samaaegselt: põlevkivi ettekuumutamine, kuivatamine, termiline lagunemine ja gaasistamine, mis omakorda mõjutavad selle efektiivsust, saadavate produktide omadusi, protsessi stabiilsust ja opereerimistingimusi. GSK madal soojusmahtuvus põhjustab suuri temperatuuride erinevusi põlevkivi kihi ulatuses. Kui koldes (generaatori tsentraalne osa) on temperatuur keskmiselt 800 °C siis teisel pool 1 m sügavusel põlevkivi kihis on see juba ligi 300 °C. Lisaks ei ole temperatuur väliskihis ühtlane: horisontaalses ristlõikes samas põlevkivi kihi sügavuses võivad temperatuurid erineda rohkem kui 100 °C. GSK ja termiliselt töödeldava põlevkivi tüki vaheline madal soojusülekanne intensiivsus põhjustab tüki aeglast kuumenemist (temperatuuri tõusu). Põlevkivi osakese kuumenemise kiirus antud generaatorites on alla 15 °C/min. Soojuskandja ja termilisel töötlemisel tekkiv aurugaasi segu juhitakse generaatorist välja ülevalt ning suunatakse kondensatsiooniossa. Gaaside segu temperatuur kollektoris väljumis on 150–250 °C [34].

Pikaajaliste eksploatatsioonandmete kohaselt on põlevkivi kütteväärtusega 13,8 MJ/kg kasutamisel Kiviter protsessi efektiivsuse näitajad järgmised [34]: õli saagis 17,0–17,5 %, gaasi (kütteväärtusega 4,2-

5,0 MJ/m<sup>3</sup>) tootmise erimaht on 380-430 m<sup>3</sup> tonni põlevkivi kohta. Üldine protsessi keemiline efektiivsus on 72-75 %.

Siiski on Kiviter tehnoloogia madala energiatõhususega. Probleemiks on toorainena kasutatava rikastatud tükkpõlevkivi ettevalmistus. Samuti on protsessi heitmeteks mittetäielikult lagunenu orgaaniline aine, poolkoks, ja protsessist suhteliselt suures koguses eralduv madala kütteväärtusega pürolüüsigaas, mis leiab kasutamist soojuselektrijaama kütusena.

1980ndate aastate lõpus alustati kahe Kiviter tehnoloogial põhineva ja tehniliselt täiustatud gaasigeneraatori ehitusega. Nende mõlema võimsus oli 1500 tonni ööpäevas. Vahemikus 1991-1992 ehitustööd peatati ja 1997 aastal demonteeriti need generaatorid täielikult. Kiviter tehnoloogial põhinevat tehnoloogiat Eestis edasi ei arendata.



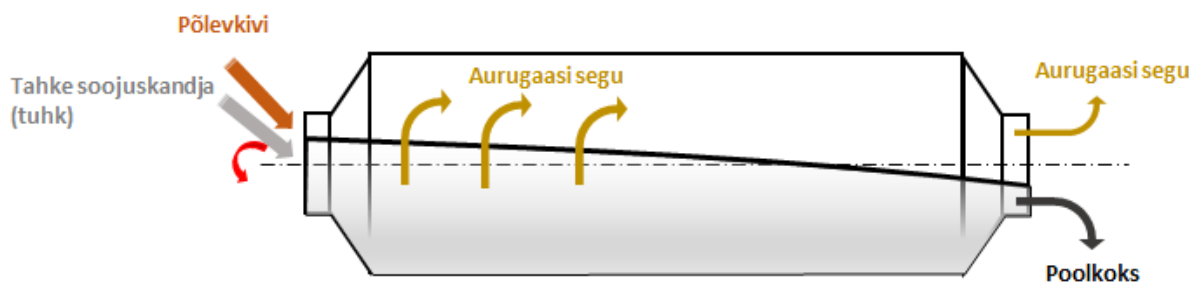
Joonis 3. Kiviter protsessi põhimõtteline skeem [34]



## 2.5.2 Tahke soojuskandja meetod, kasutusel erinevate tehnoloogiliste lahendustega kõigis põlevkiviõli toomissettevõtetes

Tahke soojuskandja (TSK) meetodit hakati arendama eelmise sajandi neljakümnendatel aastatel. Põhiliseks plussiks sellise tehnoloogia puhul oli see, et ta võimaldas termiliselt töödelda ka peenetükilist (kuni 25mm) põlevkivi, mida tekib põlevkivi kaevandamisel suhteliselt suurtes kogustes.

Tahke soojuskandjana kasutatakse tuhka, mis tekib pürolüüsiprotsessi käigus tekkinud orgaanikat sisaldavate jääkide põletamisel. Tehniliselt kasutatakse tänapäeval kõikides TSK meetodit rakendavates tehnoloogiates aeglaselt pöörlevat horisontaalset silindrilise kujuga reaktorit (vt Joonis 4). Soojuskandja ja põlevkivi suunatakse pürolüüsireaktorisse kindla mass-suhtega. Opereerimisel ei ületa soojuskandja temperatuur 800 °C. Kindel pürolüüsitemperatuur reaktoris tagatakse soojuskandja masskulu reguleerimisega. Aksiaalsuunalise tahke materjali (põlevkivi ja soojuskandja) liikumine reaktoris tagatakse reaktori pideva pöörlemisega kiirusega 1-2 pööret minutis. Pürolüüsi käigus tekkiv poolkoks suunatakse soojuskandja regenereerimiseks põletamisele koldesse, kust seejärel suunatakse vajalik kogus tagasi retorti. Sellega tagatakse TSK meetodil põhineva protsessi pidev töö. Pürolüüsil tekkiva auru-gaasi segu suunatakse edasi kondensatsiooniseadmetesse. Gaasifaasi viibimise aeg retordis on ligi 20 sekundit ja tahkel materjalil ligi 20 minutit.



Joonis 4. Ringlev horisontaalne silindriline reaktor

Üheks tähtsamaks parameetrik pürolüüsiprotsessis on pürolüüsitava osakese kuumenemise kiirus, mis on otseses sõltuvuses põlevkiviosakese ja ümbritseva keskkonna vahelisest soojusülekandeegurist. Sellises kahefaasilises süsteemis toimub soojuseülekanne nii osakeste vahelise soojuskiirguse teel (moodustub umbes 25-30% kogu soojusvoost), konvektsiooni teel kuumutatava osakese ja ümbritseva gaasifaasi vahel kui ka soojusjuhtivusega kuumutava osakeste ja soojuskandja osakeste otsekontakti korral (kuni 70%). Uuringus [35] ringlevas retordis teostatud tahke materjali segu liikumise numbriline modelleerimine on näidanud, et retorti siseneva materjali kuumenemise intensiivsus sõltub retordi täituvusest, osakeste suurusest ja nende algtemperatuurist ning reaktori pöörlemise kiirusest. Pürolüüsitava põlevkiviosakese kuumenemise kiirus TSK meetodi korral on 25 °C/min.

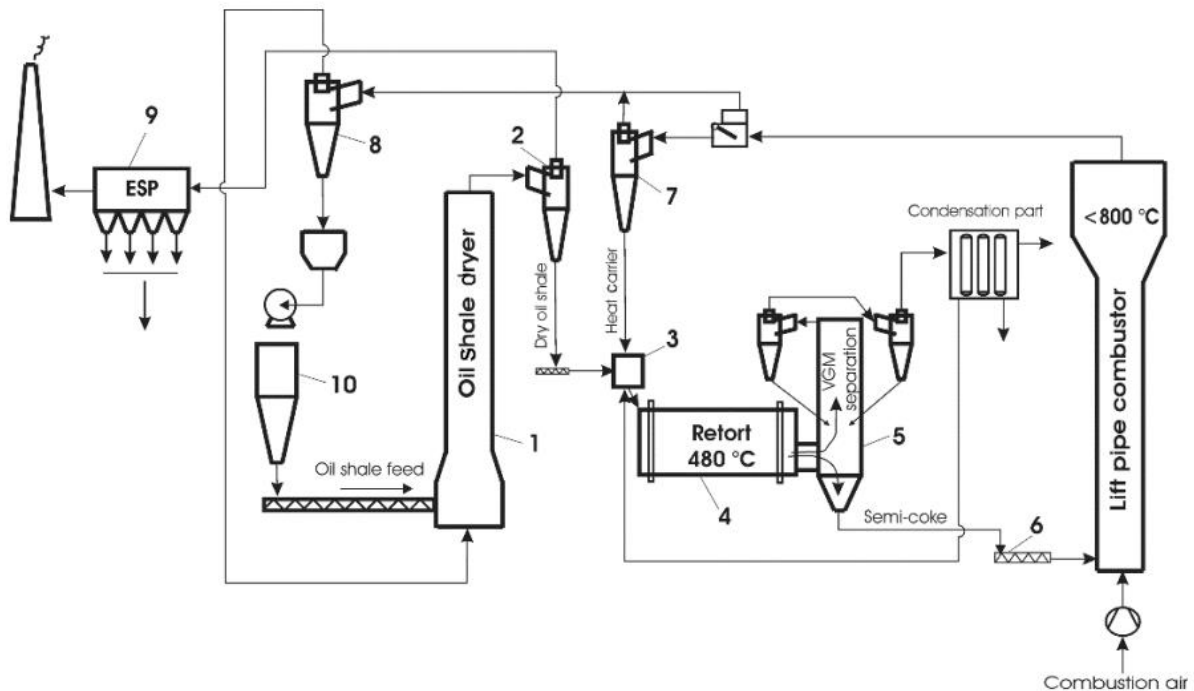
Vaatamata sellele, et kõikides tänapäeval kasutusel olevates TSK meetodil põhinevates tehnoloogiates on põlevkivi pürolüüsiks kasutusel ringlev silindrilise kujuga horisontaalne retort, saavutatakse erinevate tehnoloogiate korral märgatavalt erinev keemiline efektiivsus. Keemilise efektiivsuse all

mõistetakse pürolüüsi tulemusena saadavate põhiproductide (õli ja pürolüüsigaas) energiasisalduse ja protsessi siseneva toorpõlevkivi energiasisalduse suhet.

#### *2.5.2.1 Tahke soojuskandja meetodil põhinev Enefit-140 tehnoloogia (Eesti Energia AS)*

Enefit-140 (endise nimetusega UTT-3000; nimetus muudeti 2010. aastal) tehnoloogial põhinev põlevkiviõli tootmise seade ehitati 1980. aastal, kuid pärast ehitamist on esialgset tehnoloogiat oluliselt muudetud ja täiendatud. Antud tehnoloogia põhineb nn Galoter protsessil. Eesti Energial on pidevalt töös kaks praktiliselt identset Enefit-140 tehnoloogial põhinevat seadet. Enefit-140 seadme tööprintsip põhineb eelnevalt kirjeldatud tahke soojuskandja meetodil ja on edasiarendus seitsmekümnendate aastate lõpus eksisteerinud kõige suurema võimsusega põlevkiviõli toomiseadme - TSK-500. Enefit-140 saavutatud võimsus on 140 tonni toorpõlevkivi, tükisuurusega kuni 25 mm.

Protsessi sisenev toorpõlevkivi kuivatatakse aerofontäänkuivatis, kus kuivatamiseks kasutatakse aerofontäänkoldes tekkinud põlemisgaase. Saadud kuivatatud põlevkivi eraldatakse gaasivoost aerofontäänkolde järel asuvates põlevkivitsüklonites ja suunatakse retorti pürolüüsiprotsessi. Retordist väljunud poolkoks ja tahke soojuskandja eraldatakse gaasilistest komponentidest ja suunatakse aerofontäänkoldesse. Aerofontäänkoldes põletatakse poolkoksi jäänud orgaanilised komponendid ja eraldunud soojust kasutatakse tahke soojuskandja kuumutamiseks. Poolkoksi põletamine toimub taandavas keskkonnas (hapniku puudusel) temperatuuril ca 760-810 °C. Madal põlemistemperatuur, hapniku puudus ja osakeste suhteliselt lühike viibimisaeg koldes määravad tekkiva tuha omadused. Kolde järel jagatakse kuuma tuha ja gaasi segu kaheks vooks. Üks voogudest suunatakse soojuskandja tsüklonitesse, kus tuhki eraldatakse gaasist ja suunatakse retorti kui tahke soojuskandja. Teine voog suunatakse kolmeastmelisse tuhatsüklonisse, kus toimub tuha eraldamine gaasivoolu puhastamiseks tahkest materjalist. Tuhatsükloni läbinud gaasi jahutatakse veega temperatuurini, mis võimaldab toorpõlevkivi kuivatada ilma selle termilise lagunemiseta. Kuivati ja seejärel kuiva põlevkivi tsükloni läbinud gaas puhastatakse osakestest elektrifiltris. Enefit-140 tehnoloogia protsessi lihtsustatud põhimõtteline skeem on toodud Joonis 5.



Joonis 5. Enefit140 tehnoloogilise protsessi lihtsustatud skeem [36] 1 – Aerofontään kuivati; 2 – kuiva põlevkivi tsüklon; 3 – kuiva põlevkivi ja tahke soojuskandja segisti; 4 – ringlev retort; 5 – separatsiooni kamber; 6 – poolkoksi kruvi söötja; 7 – soojuskandja tsüklon; 8 – lendtuha tsüklon; 9 – elektrifilter

Vastavalt keskkonnaaruandlusele [37] toodeti 2020. aasta jooksul Enefit-140 seadmetes 227 652 tonni põlevkiviõli. Selleks kasutati 1 946 383 tonni põlevkivi aastakeskmise kütteväärtusega 7,94 MJ/kg. Kõrvalproduktina toodeti samal ajal 54 257 tuh. m<sup>3</sup> kõrge kütteväärtusega uttegaasi, mida kasutati kütusena kõrval asuvates elektrijaamades (Auvere ja Eesti Elektri jaam). Lähtudes põlevkiviõli kütteväärtusest 40,3 MJ/kg ja uttegaasi kütteväärtusest 45 MJ/m<sup>3</sup> saame Enefit-140 keemiliseks efektiivsuseks 2020. aastal ligi 75,2 %, mis näitab kui suur osa primaarenergiast kulub antud protsessis õli ja poolkoksigaasi tootmisele. Antud efektiivsus ei võtta arvesse lisa energiakulu omatarbele, mis muudaks antud tehnoloogilise protsessi netoefektiivsuse veelgi madalamaks.

Antud tehnoloogia suureks miinuseks võib pidada õigustamatult suuri eriheitmed (H<sub>2</sub>S, CO, LOÜ jt). Selle põhjuseks on aerofontäänkoldes poolkoksi põlemise protsessi kulgemine taandavas keskkonnas ja järelpõletusseadmete puudumine tehnoloogilises protsessis. Sellise seadme juurutamine võimaldaks mitte ainult vähendada eriheitmeid, vaid, peale lisaküttepindade installeerimist, suurendada kasuliku soojuse tootmist (auruna), mis omakorda tõstaks antud tehnoloogia netoefektiivsust.

Teise miinusena tuleb märkida, et kuna poolkoksi oksüdeerimine aerofontäänkoldes kulgeb hapnikuvaeses keskkonnas, siis osa poolkoksisis olevast jääkorganikast jääb tekkivasse tuhka.

#### 2.5.2.2 Tahke soojuskandja meetodil põhinev Petroter tehnoloogia (Viru keemia Grupp AS)

Petroter tehnoloogias rakendatakse põlevkiviõli tootmiseks samuti TSK meetodit. Projektvõimsus on üle 140 tonni tükisuurusega kuni 25 mm toorpõlevkivi tunnis. Viru Keemia Grupp (VKG) AS-is on pidevalt töös kolm praktiliselt sarnast Petroter tehnoloogial põhinevat seadet. Nendest esimene, Petroter I, anti käiku 2009. aastal, Petroter II 2014. aastal ja Petroter III 2015. aastal. Tehnoloogilise



Vastavalt keskkonnaaruandlusele [38] toodeti 2019. aasta jooksul Petroter seadmetes 486 080 tonni põlevkiviõli, milleks kasutati 3 493 824 tonni peenetükilist (0-25mm) põlevkivi. Kõrvalproduktina toodeti 114 935 tuh. m<sup>3</sup> kõrge kütteväärtusega pürolüüsigaasi, mida kasutati kütusena kõrval asuvas elektrijaamas. Lähtudes põlevkiviõli kütteväärtusest 39 MJ/kg ja uttegaasi kütteväärtusest 45 MJ/m<sup>3</sup>, saame Petroter tehnoloogia keskmiseks keemiliseks efektiivsuseks aastal 2019 ligi 86 %, mis näitab kui suur osa primaarenergiast kulub antud protsessis õli ja poolkoksigaasi tootmisele. Antud efektiivsus ei võta arvesse lisa energiakulu omatarbele. Kuna aga antud tehnoloogia korral kasutatakse efektiivsemalt ja kasulikumalt protsessis tekkivat jääksoojust, millest saadakse ülekuumendatud auru ja mis suunatakse edasi elektri genereerimiseks, on tegelik netoefektiivsus suurem.

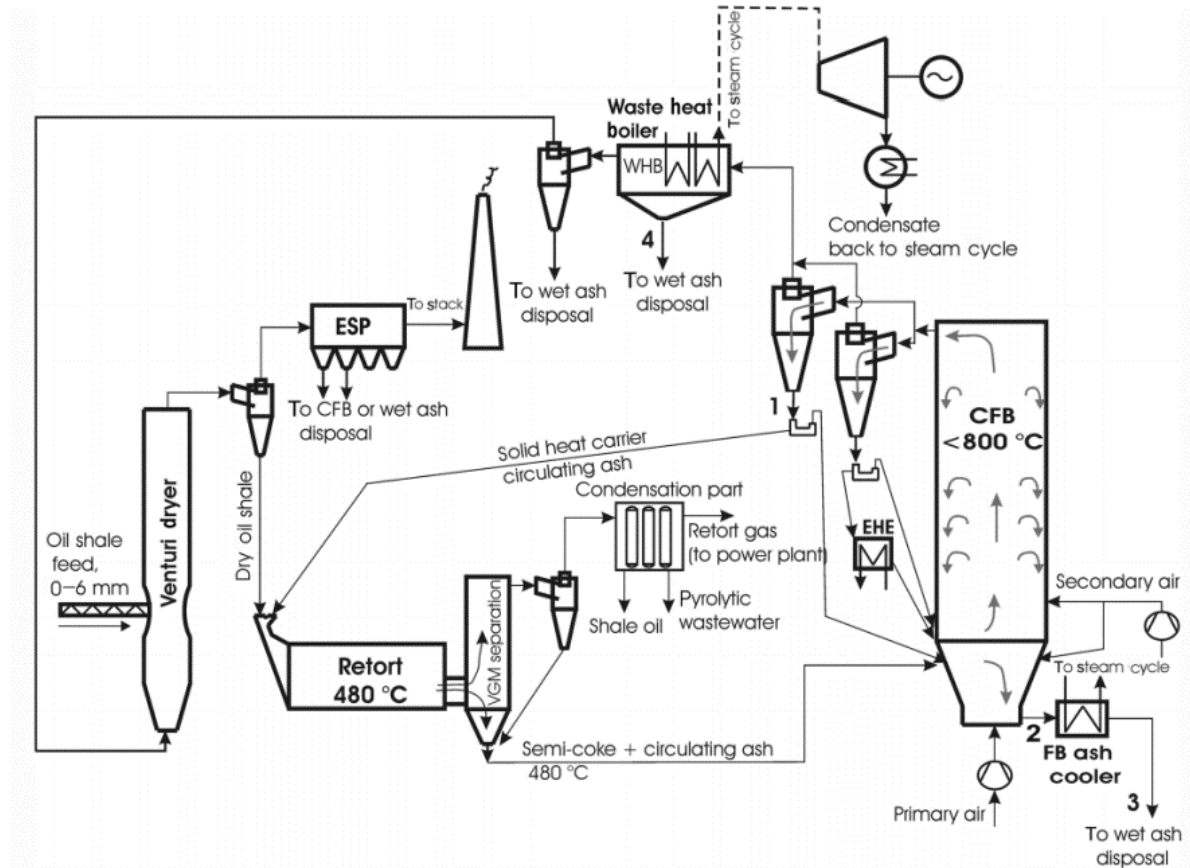
Analoogselt Enefit-140 tehnoloogiaga, kuid väiksemal määral, võib antud tehnoloogia miinuseks lugeda, et kuna poolkoksi oksüdeerimine aerofontäänkoldes kulgeb hapnikuvaeses keskkonnas, siis osa poolkoksist olevast jääkorgaanikast jääb tekkivasse tuhka.

### *2.5.2.3 Tahke soojuskandja meetodil põhinev Enefit-280 tehnoloogia (Eesti Energia AS)*

Enefit-280 tehnoloogial põhineva põlevkiviõli tootmiseseadme ehitust alustati 2012. aastal. Enefit-280 tehnoloogia põhineb analoogselt Enefit-140, Petroter ja TSK-500 tehnoloogiatega TSK meetodil. Enefit-280 projektvõimsus on 280 t kuni 6 mm tükisuurusega põlevkivi tunnis. See on kaks korda suurem kui Enefit-140 ja Petroter tehnoloogiates. Põhiline Enefit-280 tehnoloogia iseärasus võrreldes teiste TSK meetodil põhinevate tehnoloogiatega seisneb sellest, et pürolüüsi protsessi käigus retordis tekkiva poolkoksi utiliseerimiseks on protsessi integreeritud tsirkuleeriva keevkihtpõletusega kolle, nn CFBC tehnoloogia. Tehnoloogiline protsess koosneb järgmistest osadest. Toorpõlevkivi söödetakse tigutoitjaga Venturi kuivatisse, kus toorpõlevkivi kuivatamiseks kasutatakse protsessis tekkinud suitsugaaside soojust. Kuivatatud põlevkivi (jääkniiskusega umbes 0,1%) eraldatakse tsüklonis gaasi voolust ja suunatakse pürolüüsiks retorti. Suitsugaas läbib mitmeväljalise elektrifiltri, kus püütakse kinni nii peenpõlevkivi osakesed kui ka lendtuha osakesed. Enamus elektrifiltris püütud tahkest materjalist, milles on suhteliselt kõrge orgaanilise aine sisaldus, suunatakse utiliseerimiseks tagasi tsirkuleeriva keevkihiga koldesse. Pürolüüsi protsessi käigus retordis tekkinud poolkoks suunatakse põletamiseks CFBC koldesse. Poolkoksi põlemine koldekambris toimub adiabaatilistes tingimustes oksüdeerivas keskkonnas, kusjuures temperatuuri hoitakse koldes alla 800 °C. See omakorda tagab nii poolkoksist olevate orgaaniliste komponentide kui ka tekkivate gaasiliste orgaaniliste komponentide praktiliselt täieliku põlemise ja vastavalt on ära langenud vajadus järelpõletusseadmete paigaldamiseks. CFBC rakendamine tekitas ka head tingimused tekkiva väävlidioksiidi (SO<sub>2</sub>) sidumiseks karbonaatmineraalidega (kaltsiit ja dolomiit) nende osalise lagunemise ja selle tulemusena tekkiva vaba CaO-ga või otsesel reageerimisel kaltsiidiga.

Poolkoksi põletamisel koldes eraldunud soojust kasutatakse retordi tahke materjali (tahke soojuskandja) kuumutamiseks. Teist osa eraldanud soojusest kasutatakse põlevkivi kuivatamiseks. Ülejäänud saadavat soojust, kaasa arvatud põhjatuha ja koldest väljuvate gaaside jahutamisel saadud soojust, kasutatakse elektrienergia genereerimiseks Enefit-280 juures olevas kondensatsioonauruturbiinis. Auruparameetrid on suhteliselt madalad võrreldes kõrval asuvas elektrijaamas kasutatavate parameetritega: auru rõhk on 41 bar ja temperatuur 450 °C. Sellest on tingitud ka poolkoksi põletamisel tekkiva jääksoojuse utiliseerimisel ja edasisel elektrienergiaks muundamisel saavutatav madal kasutegur. Enefit-280 tehnoloogia evitamine on kestnud oodatust

olulisemalt kauem ja tema täisvõimsuse ja töökindluse saavutamiseks jätkuvad uurimis- ja arendustööd. Enefit-280 tehnoloogia lihtsustatud põhimõtteline skeem on näidatud Joonis 7.



Joonis 7. Enefit-280 tehnoloogilise protsessi lihtsustatud skeem [36]

Vastavalt keskkonnanaruandlusele [37] toodeti 2020. aastal Enefit-280 seadmes 224 465 tonni põlvkiviõli, milleks kasutati 1 683 100 tonni põlvkivi, mille aastakeskmine kütteväärtus oli 8,262 MJ/kg. Kõrvalproduktina toodeti samal ajal 57 991 tuh. m<sup>3</sup> kõrge kütteväärtusega pürolüüsigaasi, mida kasutati kütusena kõrval olevates elektrijaamades (Auvere ja Eesti Elektri jaam). Lähtudes põlvkiviõli kütteväärtusest 40,3 MJ/kg ja pürolüüsigaasi kütteväärtusest 45 MJ/m<sup>3</sup>, saame Enefit-280 keemiliseks efektiivsuseks ligi 83,82 %, mis näitab kui suur osa primaarenergiast kulub antud protsessis õli ja pürolüüsigaasi tootmisele.

## 2.6 Põlvkiviõli omadused sõltuvalt tootmistehnoloogiast

Pürolüüsi tingimused ja põlvkivi koostis mõjutavad molekuli struktuuri põlvkiviõlis. See molekulaarne struktuur on omakorda seotud põlvkiviõli omadustega. Esiteks vaatame kuidas õli molekulaarne struktuur on seotud õli omadustega. Teiseks kirjeldame kuidas tootmistehnoloogia ja -tingimused võivad mõjutada õli koostist.

## 2.6.1 Põlevkiviõli omadused sõltuvalt koostisest

Kasutasime andmeid, mida hiljuti avaldasime üle 300 põlevkiviõli proovi kohta selleks, et uurida kuidas õli molekulaarne struktuur on seotud õli omadustega. [39] Nendel andmetel baseeruv artikkel on hetkel retsenseerimisel ajakirjas „*Oil Shale*“. Proovide ettevalmistamiseks võeti tööstuslikult toodetud bensiini ja keskõli fraktsioonid ning kasutati destillatsiooni, et jagada need kitsaste keemispriiridega fraktsioonideks. Lisaks viidi läbi ekstraktsioon, et eraldada enamus fenoolide keskõlist ja uurida veel täpsemalt kuidas fenoolide kontsentratsioon õli omadusi mõjutab.

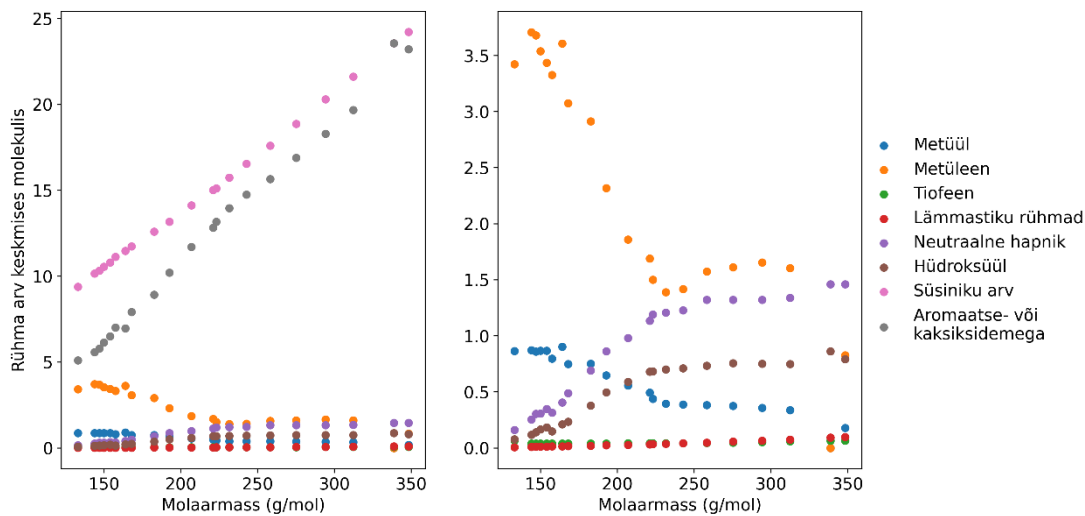
Esiteks oli vaja toorandmete põhjal hinnanguliselt arvutada õli koostis. Kuna põlevkiviõli on keeruline segu, ei ole võimalik täpselt teada kõikide õlis olevate molekulide struktuuri. Selle asemel tehti lihtsustusi ja arvutati koostis funktsionaalsete rühmade kaudu. Tabel 2 on näidatud peamised kukersiitses põlevkiviõlis esinevad molekulaarsed rühmad. Esinevad ka mõned teised rühmad, ent tabelis toodud on peamised. Tabelis esitatakse ka rühma topoloogiline polaarne pindala, mis annab ettekujutuse rühma polaarsusest, samuti ka vesiniksideme doonor ja aktseptori kohtade arv. TPSA arvutati RDKit paketiga [40], mis kasutab Ertl jt meetodit [41].

Tabel 2. Põhilised molekulaarsed rühmad kukersiitses põlevkiviõlis

Rühm	Struktuur	Topoloogiline polaarne pindala	Vesiniksideme doonor	Vesiniksideme aktseptor
Metüül C	-CH <sub>3</sub>	0	0	0
Metüleen C	-CH <sub>2</sub> -	0	0	0
aromaatne ja kaksiksidemega C		0	0	0
karbonüülrühm	-C=O	17,01	0	1
hüdrosüülrühm	-OH	20,23	1	1
furaan	-O- ringis	13,14	0	1
tiofeen	S viieliikmelises ringis	28,24	0	1
püridiinid	N kuueliikmelises aromaatses ringis	12,89	0	1
pürroolid	N-H viieliikmelises ringis	15,79	1	0

Katseandmete põhjal oli võimalik hinnanguliselt arvutada nende molekulaarsete rühmade keskmine arv molekuli kohta igas põlevkiviõli proovis. Kuna on keeruline olemasolevate teadmiste puhul usaldusväärset eristada erinevaid lämmastiku ühendeid ja karbonüül- ja furaani rühmasid, jäid need vastavalt lämmastiku rühmade ja neutraalsete hapniku rühmade alla. Joonis 8 näitab kuidas koostis muutus keemispunktiga ühes näidis-keskõli proovis. Tuleb silmas pidada, et siin näidatakse ainult keskmist koostist ühe proovi jaoks ja üksikud molekulid proovis võivad struktuuri poolest oluliselt erineda keskmise molekuli struktuurist.



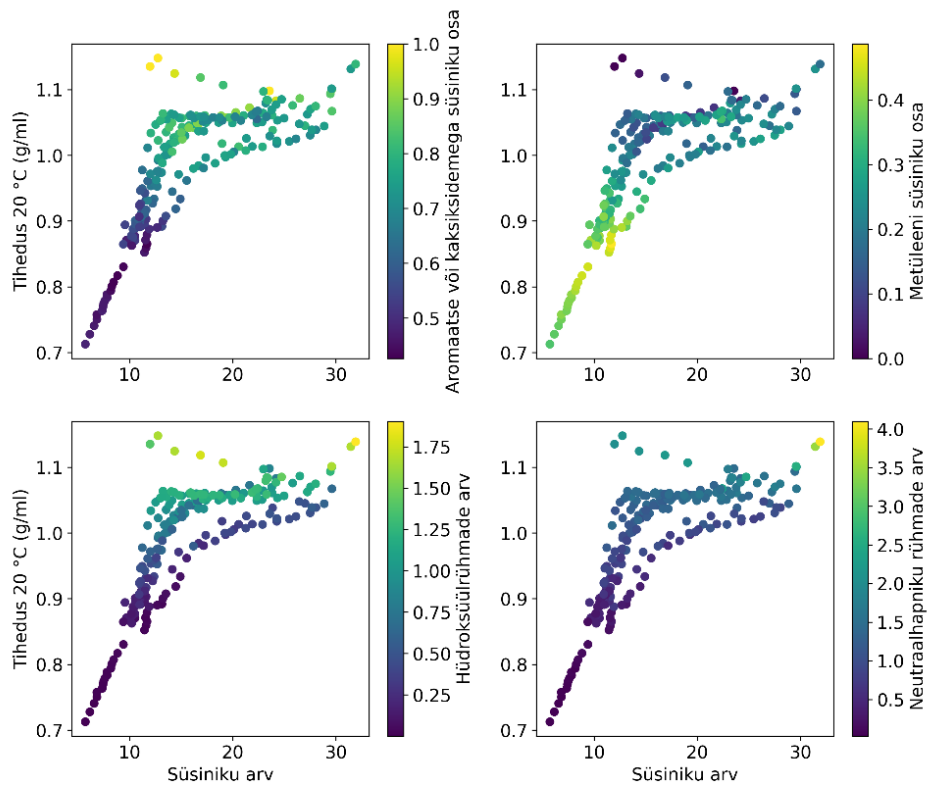


Joonis 8. Keskmise molekulide rühmade arv fraktsioonides

Kui proovide koostis oli täpsemalt teada, oli võimalik hinnata kuidas põlevkiviõli omadused muutuvad koos koostisega. Analüüsi käigus vaatasime viite erinevat molekulaarset parameetrit: süsiniku arv, aromaatse või kaksiksidemega süsiniku osa, metüleenide rühmade osa kogu süsinikust, hüdroksüülrühmade arv ja neutraalsete hapnikurühmade arv. Antud analüüsi puhul ei võetud arvesse väävl ega lämmastiku rühmade arvu, kuna nende osakaal oli suhteliselt väike ja seega eeldati, et need oluliselt ei mõjuta õli füüsikalisi omadusi. Kui tehti mitmekordne lineaarne regressioon nende viie muutujaga, oli võimalik enamasti kirjeldada rohkem kui 95% omaduste varieerumist (ehk  $R^2$  oli enamasti suurem kui 0,91). See näitab, et need molekulaarsed parameetrid suutsid päris hästi selgitada, kirjeldada ja ennustada omaduste muutusi.

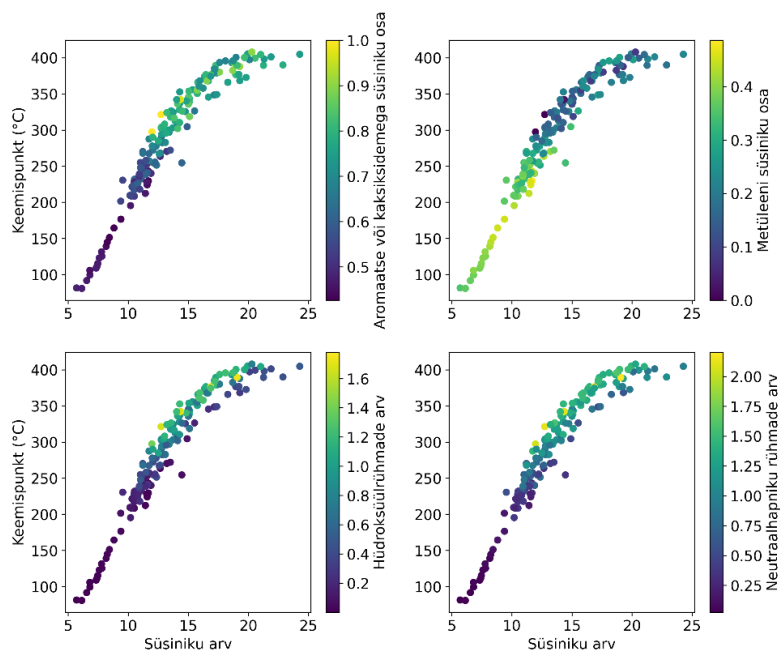
Tulemusena vaatasime kuidas koostis mõjutab viite erinevat omadust: tihedust, keemispunkti, murdumisnäitajat, hangumistäppi ja viskoossust. Joonis 9 illustreerib kuidas tihedus sõltub nendest viiest molekulaarsest parameetrist. Jooniselt võib näha, et molekuli suurus (ehk süsinike arv) mõjutab õli tihedust ainult teataval määral. Mõju on kõige suurem kui molekulid on väikesed, aga suuremate molekulide puhul on teiste molekulaarsete rühmade mõju tugevam. Näiteks hüdroksüülrühmade esinemine struktuuris suurendab oluliselt õli tihedust. Samuti on tihedus kui struktuuris esineb rohkem aromaatseid süsinikke ja vähem alifaatseid süsinikke (süsinikud üksiksidemetega). Kuid samas on see seotud ka hüdroksüülrühmade arvuga kuna hüdroksüülrühmad esinevad pigem just fenoolsetes ühendites.





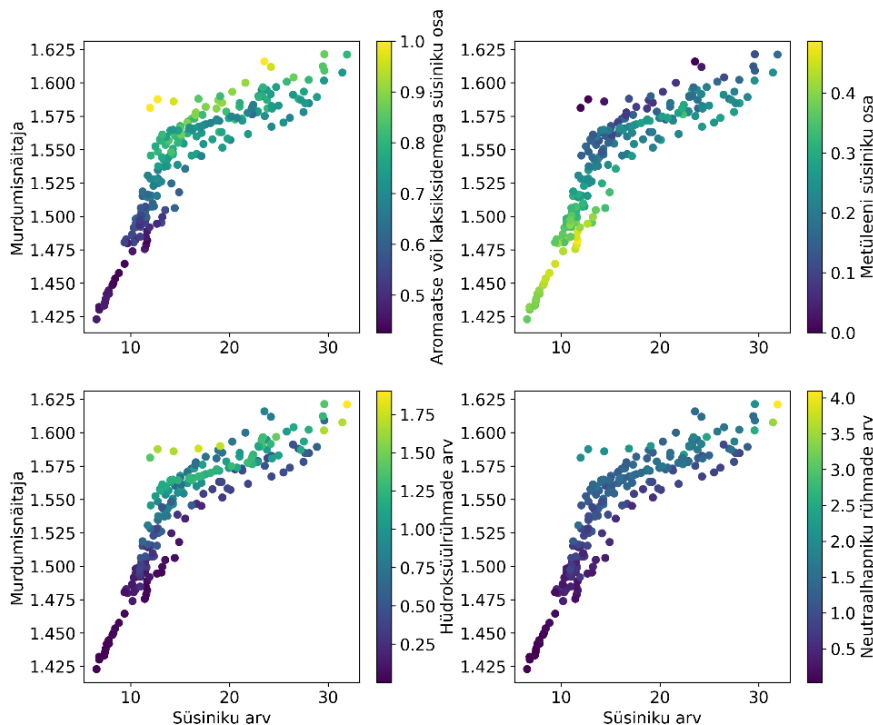
Joonis 9. Tiheduse muutumine vastavalt süsinike arvule

Joonis 10 on näidatud kuidas keemispunkt võib muutuda sõltuvalt proovi koostisest. Keemispunktiga süsiniku arv on võib-olla kõige olulisem parameeter. See, missugused rühmad molekulis esinevad, mõjutab keemispunkti vähem, kui üldse.



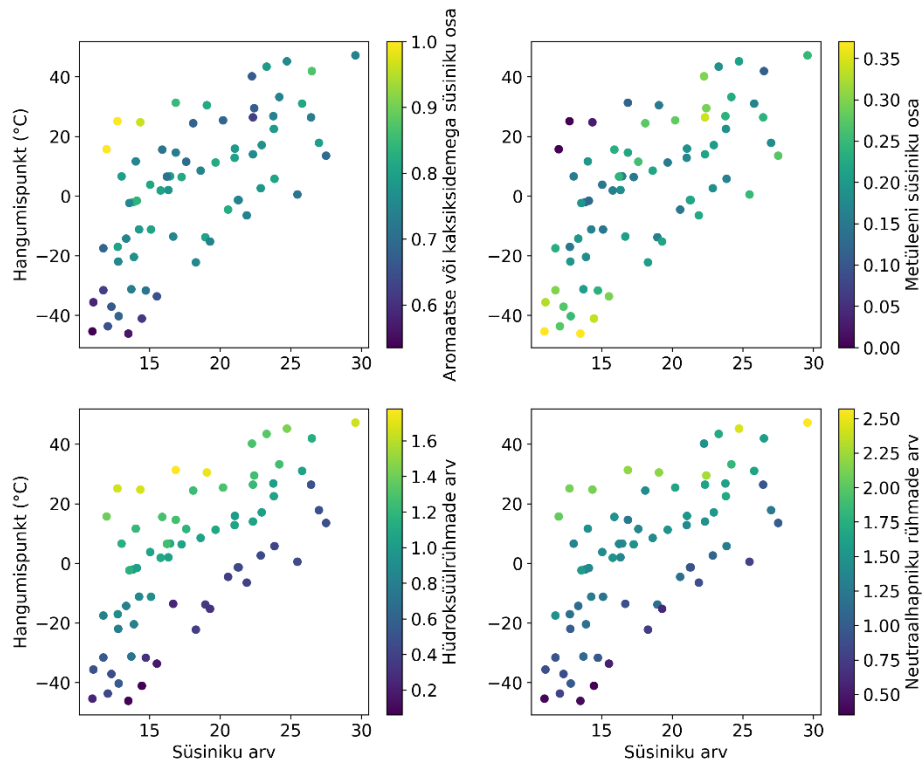
Joonis 10. Keemispunkti muutumine vastavalt süsinike arvule

Murdumisnäitaja seosed on sarnased nende seostega, mida täheldati tiheduse puhul. Hüdroksüülrühmade ja aromaatsete süsinike arv suurendab murdumisnäitajat, kusjuures süsinike arv ei mängi nii olulist rolli. Seda illustreerib Joonis 11.



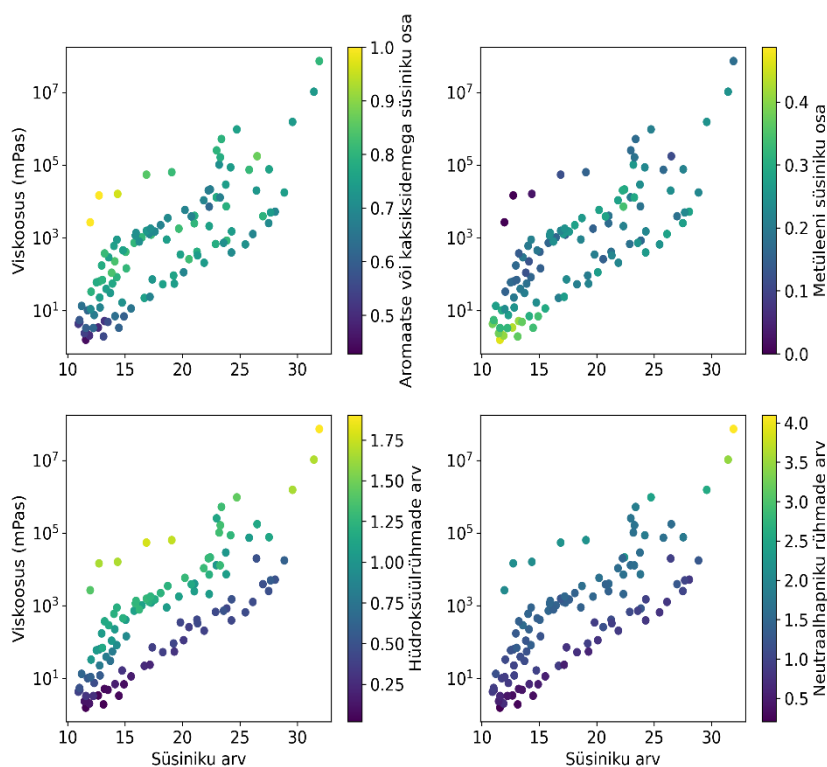
Joonis 11. Murdumisnäitaja muutumine vastavalt süsinike arvule

Hüdroksüülrühmad mõjutavad oluliselt ka õli hangumistäppi. Joonis 12 on võimalik näha, et süsiniku arv mõjutab ka, aga kitsad fraktsioonid sama süsiniku arvuga võivad väga palju erineda hangumistäpi poolest. Hangumistäpp võib varieeruda isegi 60 kraadi sõltuvalt sellest, millised molekulaarsed rühmad õli molekulides esinevad. Järeldati, et aromaatsete süsinike osakaal ei ole nii oluline hangumistäpi puhul kuna jooniselt võib näha fraktsioone, milles on vähem aromaatseid süsinikke, aga seejuures ikkagi suhteliselt kõrge hangumistäpp.



Joonis 12. Hangumispunkti muutumine vastavalt süsinike arvule

Viskoossusega on võimalik märgata sarnaseid trende kui hangumistäpiga. See on ootuspärane kuna need kaks omadust peaksidki olema seotud. Seega suurema hüdroksüülrühmade arvu korral on viskoossus kõrgem. Samuti mõjutab viskoossust molekuli suurus, ent mitte nii väga aromaatsete süsinike osakaal. Joonis 13 näitab viskoossuse sõltuvust.



Joonis 13. Viskoosuse muutumine vastavalt süsinike arvule

## 2.6.2 Pürolüüsi tingimuste mõju tekkivate produktide omadustele

Reaktsioonid ja protsessid pürolüüsis lõhestavad kerogeeni ja muudavad molekulaarseid rühmi, mis molekulides esinevad. Pürolüüsi reaktsioonid on keerulised, kuid teadaolevalt toimuvad kolm põhilist muudatust [42], [43]:

1. Sidemed kerogeenis lõhustuvad, selle tagajärjel tekivad väiksemad molekulid;
2. Sekundaarsete reaktsioonide kaudu tekivad veel kergemad molekulid;
3. Moodustuvad suuremad poolkoxi molekulid, samuti sekundaarsete reaktsioonide kaudu

Kui pürolüüsi temperatuur on madalam ja/või viibeaeg reaktoris on lühike, siis sekundaarsed reaktsioonid ei jõua nii ruttu toimuda. Kui aga pürolüüsi tingimused on karmimad, võivad sekundaarsed reaktsioonid oluliselt muuta molekulide struktuuri.

Tootmistehnoloogia koha pealt on võimalik reaktsioonide ulatust muuta temperatuuri ja viibeaja kaudu. Katalüsaatoritega on teoreetiliselt võimalik ka reaktsioonide kulgemist muuta, ent see on teema, mida antud projekti raames ei käsitleta. Tabel 3 näidatakse kuidas põlevkiviõli omadused võivad sõltuda tootmistehnoloogiast.

Tabel 3. Põlevkiviõli omaduste sõltuvus kasutatud tootmistehnoloogiast

Parameeter	Kamber-ahi	Tunnelahi	Pöörlev retort	Fusioon	Generaator	Tahke soojus-kandja	Fischeri retort
Tihedus 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1,100	0,950	0,949	0,950 (15 °C)	0,998	0,978	0,9364 (15 °C)
Molaarmass (g/mol)	242	235	220	-	290	276	274
Viskoossus (mm <sup>2</sup> /s)	84,0 (20 °C)	96,0 (20 °C)	-	7,5 (50 °C)	138,2 (20 °C)	49,7 (50 °C)	5,48 (50 °C)
Kütteväärtus, ülemine (MJ/kg)	38,2	41,3	40,853	-	39,3	39,56	38,634
Hangumistäpp (°C)	-	<-20	-	-	-25	-27	-31,5
Leekpunkt, Martens-Pensky (°C)	68	10	14	21	92	25	<0
Keemise algus (°C)	150	55	65	70	170	130	-
Maht% (destilleeritud 200 °C)	10	22	20	18	2	10	18,5 (180 °C)
" 250 °C	28	30	29	30	7	22	-
" 300 °C	40	39	42	43	19	39	-
" 350 °C	62	56	64	-	46	64	63
Allikad	[44], [45]	[46]–[49]	[46], [50]–[53]	[54]	[44], [45], [55]	[55], [56]	[57], [58]

Üks märkimisväärne erinevus Tabel 3 toodud andmetes on märgatav kamberahju õli puhul. Sellel õlil oli suurem tihedus kui teistel õlidel. Samas, viskoossus oli sarnane tunnelahju ja generaatori õliga. Kamberahjud olid mõeldud gaasi tootmiseks ja õli tekkis kõrvalsaadusena. Gaasi saagise suurendamiseks oli kamberahju temperatuur 900 °C. Sellistel tingimustel toimuvad sekundaarsed reaktsioonid kiiremini, ning see omakorda muudab õli struktuuri – õlis oli rohkem aromaatsid ühendeid.

Kamberahju tingimused olid võrdlemisi äärmuslikud kuna õlitootmiseks on parem temperatuur umbes 500 °C. Kuid kamberahju andmed näitavad üldist trendi – mida rohkem toimub sekundaarseid reaktsioone, seda rohkem aromaatsid ühendeid sisaldas tekkinud õli. Lisaks, õli saagis vähenes ja gaasi kogus suurenes nende sekundaarsete reaktsioonide tõttu.

Seega, temperatuuri ja viibeajaga on võimalik põlevkiviõli omadusi muuta, kuid see ei ole nii täpne viis koostise muutmiseks. Võib-olla oleks võimalik täpsemini muuta teatud molekulaarseid struktuure

katalüsaatoreid kasutades, ent see teema nõuaks veel süvendatult edasist uurimist. Samuti oleks võimalik töödelda õli, et eraldada või muuta ebasoovitavaid struktuure selliselt, et saada soovitud koostisega produkt.

## 2.7 Õlitööstuste tahkete jäätmete taaskasutus

Täna puudub Eestis õlitööstuse tahkete jäätmete taaskasutus. Põlevkivienergeetika (sh õlitööstuse) tahkete jäätmete taaskasutust kontrolliv tegur on selle keemilis-mineraloogiline koostis. Elektrihaamade vanimates, tänaseks suletud tolmpõletuskateldes küündisid temperatuurid 1400 °C kraadini. Selliste temperatuuride juures lagunevad nii kvarts kui ka kaltsiit ning moodustavad reaktiivsed Ca-silikaatsed mineraalid, mis omavad sõltuvalt fraktsioonist hüdratiseerumisel häid tsementeeruvaid omadusi [59]. Tänapäevastes elektrihaamade keevkiht-kateldes, mis on küll efektiivsemad ja vähem saastavad, jäävad põletustemperatuurid ~800 °C kraadi juurde ning tsementeerivate faaside osakaal jääb oluliselt madalamaks [60]. Temperatuurid õliretortides (nii Kiviter kui ka Galoter tüüpi) on veelgi madalamad või on nende rakendamine sedavõrd lühiajaline, et mineraalsed reaktsioonid ei jõua tasakaaluliselt toimuda. See vähendab oluliselt tekkivate jäätmete taaskasutusvõimalusi isegi võrreldes selle vähesega, mida suudeti saavutada eelmiste kõrgtemperatuuriliste tuhkadega.

Eesti põlevkivitööstuse keskendumine õlitootmisele tähendab liikumist keskkonnasõbralikumatele tehnoloogiatele, sest temperatuuridel alla 800 °C jääb lubjakivis domineeriv kaltsiit termiliselt lagunemata ning see omakorda tähendab tunduvalt väiksemaid CO<sub>2</sub> emissioone. Õlitööstuses on võrreldes otsepõletusega ligikaudu neli-viis korda väiksem CO<sub>2</sub> heide. Samas tuha (taas-)kasutamise seisukohalt on tegemist täiesti tõsise uue probleemiga, sest kogu räni ning kaltsium jäävad tuhka inertse kvartsi ning kaltsiidi kujul ja ei teki uusi kõrgtemperatuurilisi tsementeeruvaid kaltsiumsilikaatseid mineraale. Selle tulemusena pole moodustuv tuhk sobilik ei seniseks ladustamistehnoloogiaks ega tsemendi tootmiseks [60]. Samuti pole tuhk sobilik põldude efektiivseks lupjamiseks, sest see sisaldab oluliselt vähem vaba lupja (CaO) ja rohkem lagunemata karbonaate, võrreldes tolmpõletus- ja keevkihtkatelde tuhaga [61].

Madalamal temperatuuril tekkinud tuhkadel on siiski ka eeliseid, mis soosivad nende taaskasutust mõningates valdkondades. Kõrgel temperatuuril hakkab tekkinud tuhaosakeste pind sulama ja võib täheldada klaasja faasi teket, mistõttu on osakestel korrapärane sfääriline kuju ja sile pind [62]. Keevkihttehnoloogia madalama põlemistemperatuuri tõttu klaasjat faasi ei teki ja tekkinud tuhal säilib tavaliselt suurem poorsus. Tuhaosakesi iseloomustab ebakorrapärane kuju ning poorne ja ebaühtlane pind.

Seetõttu on uuritud tuha võimalikku kasutamist adsorbendina. Uuringud on näidanud, et lendtuhka saab potentsiaalselt kasutada nii gaasiliste saasteainete eemaldamiseks õhust kui ka anorgaaniliste ionide ja orgaaniliste ühendite eemaldamiseks veest [63]. Näiteks uuriti põlevkivituha kasutamist pestitsiidide adsorbeerimiseks vesilahustest ja leiti, et tuhal oli kõrge adsorptsioonipotentsiaal orgaaniliste saasteainete, sealhulgas pestitsiidide suhtes [64]. Tuha adsorptsioonivõime on aga üsna piiratud ja selle kasutamiseks adsorbendina on vaja suuri koguseid [65]. Eripinna suurendamiseks ja adsorptsioonivõime parandamiseks on võimalus läbi viia tuha keemiline töötlus. Näiteks töödeldi tuhka sool-, lämmastik-, väävel- või fosforhappega, millele järgnes leeliseline töötlemine

naatriumhüdroksiidiga [66]. Töötuse tulemusena avanes rohkem mikropoore ning adsorptsioonivõime kasvas. Bai et al. [67] kasutasid kivisöe ja põlevkivi lendtuha segu ning töötlesid seda NaOH-ga, et saada sünteetilist tseoliiti. Töötlus suurendas eripinda rohkem kui 10 korda ja valmistatud adsorbent osutus reoveest raskmetallide eemaldamisel tõhusaks.

Lisaks tekkivale tuhale on adsorbendina potentsiaali ka pürolüüsiprotsessis tekkival poolkoksil. Poolkoksi omadused varieeruvad suuresti sõltuvalt nii pürolüüsitehnoloogiast kui ka tööparameetritest, kuid üldiselt sisaldab see märkimisväärset koguses anorgaanilisi mineraale põlevkivimaatriksist, mõningaid orgaanilisi ühendeid ja väiksemal hulgal mikroelemente [68]. Võrreldes tuhaga on poolkoksi algne eripind suurem ja füüsikalise või keemilise aktiveerimisega on võimalik seda veelgi tõsta. Poolkoksi eripinda mõjutab tugevalt nii pürolüüsitemperatuur kui ka keskkond [69]. Tõstes pürolüüsitemperatuuri 550 °C-lt 900 °C-ni tõuseb eripind rohkem kui kaks korda.

Eripinna suurendamiseks on uuritud veeauruga aktiveerimise mõju. Näiteks Kasahstani teadlased [70] kasutasid Kendryrlyki põlevkivi töötlemiseks kaheastmelist protsessi: kõigepealt karboniseerimist ja seejärel aktiveerimist. Algselt pürolüüsiti põlevkivi argooni keskkonnas temperatuuril 700–750 °C 60 minutit ja aktiveeriti seejärel veeauruga temperatuuril 850–900 °C 60 minutit. Pärast sellist töötlemist suurenes eripind 15,6 m<sup>2</sup>/g-lt 131,7 m<sup>2</sup>/g-ni. Lisaks leiti, et aktiveerimine tekitas poorse süsinikmaterjali, millel on arenenum ja korrapärasem struktuur ning suurem adsorptsioonivõime.

## 2.8 Väävel Eesti põlevkivis ning selle jaotumine

Eesti põlevkivil ei ole madala kütteväärtuse ja mineraalosa suure sisalduse tõttu ekspordipotentsiaali energeetilise maavarana, kuid märkimisväärne rahvusvaheline majanduslik potentsiaal on põlevkivi töötlemisel saadud põlevkiviõlil, aga ka keemiatodetel.

Erinevatel hinnangutel on Eesti põlevkivist võimalik toota kuni 16,3 miljardit barrelit põlevkiviõli ning kuigi Eesti on võtnud suuna lähikümnenägil põlevkivi otsepõletamise lõpetamiseks ja ka eksisteerivad riiklikud plaanid ei näe põlevkivitööstuse kestmist enam kui 20 aastaks siis on põlevkiviõli ja selle erinevad tooted kõige kõrgema lisandväärtusega tooted mida on põlevkivist suuremahuliselt võimalik toota.

Põlevkiviõli ja teiste vedelkütuste turustamispotentsiaali piiravad mitmed regulatsioonid. Neist olulisim on alates 1. jaanuarist 2020 jõustunud rahvusvahelist punkrikütuse väävlisalduse piirväärtused, kus väljaspool heitekontrolli piirkonda on väävlisalduse piirväärtuseks kehtestatud 0,5%. Heitekontrolli piirkonnas on seejuures väävlisaldus piiratud 0,1% -ga [71].

Eesti põlevkiviõli väävlisaldus on keskmiselt 0,7% ja võib teatud juhtudel ületada isegi 0,9% piiri. [72] Sellega on ilmne, et Eesti põlevkiviõli kaotab sellega oma konkurentsivõime turul ning ei ole enam kasutatav (vähemalt ilma segamiseta) otse punkrikütusena. Põlevkiviõli puhastamine väävlühenditest on tehnoloogiliselt võimalik ja laialt levinud kuid tähendab otseselt põlevkiviõli omahind kasvab ning vähendab põlevkiviõli konkurentsivõimet maailmaturul. Lisaks väävlisaldusele mõjutavad põlevkiviõli konkurentsivõimet teised mikrolisandid (nt. Al, Si ja As) ning otseselt ka õli kütteväärtus, sh ka vesiniku/süsiniku suhe.

Väävel Eesti põlevkivis on kukersiidi orgaanilises ja anorgaanilises osas ning Eesti (toor-)põlevkivi väävlisisaldus on keskmiselt 1-2%, millest orgaaniliste ühenditega seotud väävli sisaldus on 0,3-0,6% ja valdav osa väävlist (0,8-1,4%) on põlevkivis erinevate sulfiididena millest olulisemad on FeS<sub>2</sub> mineraalid püriit ja markasiit. [73]–[78] Maaten et al. [79] andmetel oli Estonia kaevanduse põlevkivikihindikeskmine koguväävli sisaldus 1,46%, millest sulfiidid moodustasid 0,96%, sulfaadid 0,07% ning orgaanilise väävli osakaaluks oli 0,43% ([79], [80]). Termilisel töötlemisel toimub väävliühendite fraktsioneerumine ning õlisse ja vedelatesse ja gaasilistesse produktidesse, sest senise teadmise kohaselt seotakse suur osa vabanevast sulfiidest väävlist vaba lubjaga (CaO) ning sadestub tuhasse. [77] Põlevkiviõli keskmises elementkoostises on väävlit tüüpiliselt 0,7%. [73], [76] Põlevkivi orgaaniline aines, kerogeen, mis on olemuselt kõrgmolekulaarne heteroatomiline aine sisaldab lineaarse ehitusega alifaatseid struktuure milles on paaritu arv süsinikuaatomeid ja mille keskmine elementne koostis on: C - 76,9%; H - 9,7%; O - 10,7%; S - 1,9%; N - 0,2%; Cl - 0,5% [81].

Põlevkivi utmisprotsessis toimub orgaanilise ainesega seotud väävli fraktsioneerumine ning tulemuseks on orgaanilise aine jaotumine umbes 66% õlis, 11% gaasides (märkimisväärse koguses H<sub>2</sub>S-na), 18% poolkooksis ja 5% on pürolüütilises vees. Kuna kerogeenil on madal termiline stabiilsus ja osa väävlist laguneb termilise töötlemise käigus gaasiliseks H<sub>2</sub>S-faasiks. Siiski kantakse oluline osa orgaaniliselt seotud väävlist õlisse, kus väävel esineb tavaliselt aromaatsete tiofeen-tüüpi ühenditena, mis moodustavad põlevkivi termilise töötlemise käigus.

Lisaks orgaanilisele väävlile sisaldab põlevkivi anorgaanilist väävlit, mis leidub peamiselt mineraal püriidina ja markasiidina (FeS<sub>2</sub>), aga ka mõningaid muid sulfidseid mineraale, nagu sfaleriit ZnS, galeniit PbS ja kalkopüriit FeCuS<sub>2</sub>. Põlevkivi mineraalosas on püriidi sisaldus väga varieeruv vahemikus 0,1 kuni 5% kristallilistest faasidest ja selle jaotumine kivimis võib olla väga varieeruv ning on peamiselt seotud dolomiidistunud intervallidega.

Põlevkiviõli töötlemiseks sobivad väävli- ja muude lisandite eemaldamise tehnoloogiad. Töötlemisviisi valik sõltub õli või selle fraktsioonide olemusest, töödeldavate fraktsioonide lisandite kogusest ja tüübist, sellest, mil määral protsess eemaldab lisandeid ja lõpptoodete spetsifikatsioonist. Kõige enam kasutatavad meetodid on töötlemine hapete, lahustite, leeliste, oksüdeerivate ja adsorptsiooni ainetega. Väävli eemaldamiseks kõige levinumad meetodid varieeruvad madalal temperatuuril termoaktiveeritud söega adsorptsioonist kuni kõrge temperatuuriliste katalüütilise hüdrogeenimiseni, millele järgneb tsinkoksiidiga töötlemine.

### 2.8.1 Üldväävli jagunemine kaevandatavas põlevkivis

Kaevandatava põlevkivi keemilisest koostisest ilmneb selge statistiline positiivne seos põlevkivi väävli sisalduste ja põlevkivi kütteväärtuste vahel ([82]) ning kuna kukersiidi elementkoostis (so C, H sisaldused) on stabiilne, siis põlevkivi kütteväärtuse ja tingliku orgaanilise massi (OA) sisaldused on omavahel selges võrdelises sõltuvuses [77]:

$$Q_{pd} = 0,407 \text{ OA} - 0,85 \text{ [MJ/kg]} \text{ (R=0,995)}$$

Samas iseloomustab seda sõltuvust nii kõrgematel põlevkivi kütteväärtustel kui ka väävli sisaldustel suurem hajuvus ([82]), mis viitab, et väävli sisaldust kontrollivad kaks komponenti – kas orgaanilise ainesega seotud väävel ja sellega proportsionaalne püriitne väävel, mille moodustumine settes võib samuti olla seotud orgaanikarikaste setendite ning nende varadiageneetilise muutumisega. Samuti on



põlevkivilasundis kihtides A-C üldvävli sisaldus staatiliselt kõrgem kui D-F põlevkivikihtides ning varieerub esimestes 1,6 kuni 1,8% vahel ja teistes püsib keskmiselt 1,2% juures ([82]). Seega on anorgaanilisel sulfiidsele vävli, mis esineb nii püriidi kui ka markasiidi vormis oluline roll põlevkivi üldvävli sisalduse kontrollimisel põlevkivikihtide põhjustades põlevkivi üldvävli sisalduse varieerumist samas kui kerogeeniga seotud orgaanilise vävli sisaldused jäävad stabiilselt 0,4 – 0,5% vahele.

Kokkuvõtvalt, põlevkivi üldvävli on seotud nii põlevkivi orgaanilise kui ka mineraalse komponendiga ning valdav osa üldvävlist (ca. 70%) on esindatud anorgaaniliste mineraalsete ühenditega nagu püriit ja markasiit, vähem ka teiste hajutatud sulfiididega nagu sfaleriit, galeniit ja kalkopüriit. Kuni 30% üldvävlist on seotud kerogeeni struktuuris paikneva orgaanilise vävli. Seejuures on varasemates uuringutes viidatud sulfaatse vävli esinemisele kukersiidis. Eesti põlevkivis ei esine looduslikult sulfaatset vävli välja arvatud muutunud, nt karstunud ja rikkevööndites ning see moodustub püriidi oksüdeerumise tagajärjel.

Samas on üldvävli sisaldus kõrgem just orgaanikarikastes põlevkivikihtides ning mineraalne sulfiidne vävli esineb peamiselt koos kõrgemate orgaanilise vävli sisaldustega moodustades omavahel seotud reservuaari, sest kui põlevkivi orgaanilise ainese, kerogeeni, alifaatsetes struktuurides on vävli seotud peamiselt aromaatsete (alifaat-)tiofeenides-tüüpi ühenditena mille osakaal kasvab koos orgaanilise ainese enese sisaldusega siis on nendes kõrgema orgaanilise ainesega kihtides ka kõrgem hajusa püriidi ja markasiidi sisaldus.

Mineraalse vävli (so sulfiidide) kõrgemad sisaldused orgaanilise ainega rikastunud setendites on seotud Fe-sulfiidide varadiageneetilise moodustumisega. Mereliste orgaanikarikaste mudade pinnakihi ammendatakse nii orgaanilise ainese otsesel kui ka bakteriaalsel oksüdeerumisel kiiresti lahustunud hapnik ning primaarset orgaanilist ainet lagundavad heterotroofsed bakterid lülituvad sub-oksilistes/anoksilistes keskkonnatingimustes ümber  $\text{NO}_3^-$  ja  $\text{SO}_4^{2-}$  metabolismile. Kuna sulfaadi reservuaar on võrreldes nitraadiga oluliselt suurem, siis mängivad orgaanilise ainese lagundamisel peamist rolli sulfaatredutseerivad bakterid. Sulfaatredutseerivate bakterite elutegevuse tulemusena vabaneb sette pooriruumi sulfaadi bakteriaalsel redutseerumisel moodustuv vesiniksulfiid, mis reageerib taandavas poorivees mobiliseerunud/lahustunud rauaga või raua oksühüdraatidega ning esimesena moodustub autigeensetest faasidest (ka pinnalähedases kihis) Fe-monosulfiid, mis aegamisi kristalliseerub püriidiks/markasiidiks. [83] Seetõttu on orgaanikarikkad merelised setted tavaliselt rikastunud autigeense ja varadiageneetilise püriidiga, mis Eesti põlevkivi korral kontrollib valdavat osa üldvävli sisaldustest.

### 2.8.2 Vävli jagunemine utmisprotsessides

Utmisprotsessis toimub süstemaatiline vävliühendite ümberpaiknemine ja konverteerumine. Kui põlevkivis on kahe peamise vävli vormi, anorgaanilise sulfiidse vävli ja orgaanilise vävli vahetegur ligikaudu 3:1 suhtes, siis retortimisel on masstasakaalus ligikaudu 65% vävlist tahkes jäägis (poolkoks), keskmiselt 11% on seotud õlifraktsiooni ja gaasifaasis eemaldatakse ligikaudu 23% peamiselt vesiniksulfiidina. Seejuures on >90% poolkoksist leiduvast vävlist seotud anorgaaniliste ühenditega ning koksistunud jääkorgaanilises aineses on vävli sisaldused madalad jäädes alati <0,25%.

Õlisaagis on otseses sõltuvuses orgaanilise ainese sisaldusest ([77], [84]) ning selle väävlisisaldus varieerub kitsastes piirides jäädes keskmisena 0,7 – 0,8% kuid võib erinevatel andmetel varieeruda 0,6% kuni 1% piires. Utmise jäägis, poolkoksis, varieerub üldvävli sisaldus tüüpiliselt suurtes piirides – 0,8 kuni 2,4%-ni ning absoluutselt valdav osa poolkoksis leiduvast väävlist (>90%) on seotud selle anorgaanilise osaga – termiliselt lagunemata püriidis/markasiidis ja suures osas utmise käigus tekkinud sekundaarses mineraalis – Ca-sulfiidis (oldhamiidis). Oldhamiidi osakaal mineraalsetes faasides on hinnanguliselt kuni 0,5-1,5%. [82]

Väävli sisaldus on kõrge retortimisel moodustuvas gaasifaasis ning Oja et al. ([85]) andmetel on põlevkivi pürolüüsil vabanenud gaasidest domineeriv  $\text{CO}_2$  – 25 vol%, aga kõrge on ka  $\text{H}_2\text{S}$  osakaal – 8,8 vol%. Samuti on kõrge  $\text{C}_m\text{H}_n$  – 16,1 vol%;  $\text{CO}$  7,9 vol%;  $\text{H}_2$  – 8,2 vol% ja eriti  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  – 34 vol%. Divesiniksulfiid on peamine lenduv väävli esinemise vorm, mis vabaneb kahe etapina – esmalt orgaanilise ainese lagunemisel temperatuurivahemikus (320–500 °C) ja kõige intensiivsemalt temperatuuril 520–570 °C. Selline vesiniksulfiidi eraldumine seostub otseselt põlevkivi koostisega, milles suurem osa väävlist on sulfiidises ja väiksem osa orgaanilises vormis. Orgaanilise väävli eraldumine  $\text{H}_2\text{S}$  vormis toimub koos kerogeeni ahelate järkjärgulise lõigustumisega retortimise temperatuuri kasvuga ning saavutab maksimumi 450 – 460 °C juures. Püriidi kiire lagunemine ja intensiivne  $\text{H}_2\text{S}$  moodustumine pürolüüsimisel toimub tüüpiliselt temperatuurivahemikus 450 kuni 650 °C ([86]), reeglina temperatuuridel 540-550 °C.

Selline väävli ja selle ühendite jaotumine utmisprotsessides näitab üheselt, et põlevkiviõli väävli sisaldust ei kontrolli anorgaanilise sulfiidse väävli sisaldus ning põlevkiviõlis leiduv väävel on seotud põlevkivi orgaanilise osa (kerogeeni) makromolekulidega. Põlevkiviõli väävlisisalduse seisukohast on oluline, et väävli sisaldus lõppõlis ei sõltu õli saagisest ega väävliühendite jaotumisest retortimissaaduste vahel ning põlevkiviõli väävlisisaldust kontrollib ainult orgaaniliste kompleksidega seotud väävli sisaldus põlevkivi kerogeenis ja nende käitumist/jagunemist võiks mõjutada orgaaniliste väävliühendite iseloom ja põlevkivi utmise tehnoloogilised tingimused.

Kui väävli ja selle erinevate üldvormide (sulfiidne, sulfaatne, orgaaniline) käitumine ja jaotumine pürolüüsi protsessides on hästi teada (nt [72], [85] ja viited nendes) siis Eesti põlevkivi kerogeeni orgaanilist väävli sisaldavate ühendite orgaaniline keemia, struktuurne ehitus, omadused ja käitumine pürolüüsi protsessides on praktiliselt uurimata ning tuntud vaid üldjoontes/pinnapealselt. Spetsiaalsed uurimused nende ühendite olemusest ja käitumisest retortimisel puuduvad. Olemasolevad andmed (nt [87], [88]) näitavad, et orgaanilistest-väävliühenditest domineerivad kukersiidi kerogeenist retorditud õlis alküültiofeenid, mis on suhteliselt lihtsa ehitusega ning esindatud peamiselt C1-C6 alküülbenseeni struktuuridega. Viimased on tüüpiliselt seostatud alküül-ahelate C-C sidemete lõhestumisega alküültiofeeni alküüli rühma poolselt lõigult termilisel töötlusel või ka orgaanilise ainese mattumisiidogeneesi käigus. Nii alküülbenseen kui ka alküültiofeen kuuluvad kerogeeni biopolümeeri koosseisu.

Looduslikult moodustuvad alküültiofeenid varadiageneetilisel orgaanilise aineses aromaatsete ja tsükliiliste ühendite moodustumisel mille käigus seotakse orgaanilisse struktuuri väävli. Tüüpiliselt moodustuvad orgaanilise väävli ühendid orgaanikarikkas aines (kerogeenis) vara-diageneetilistes tingimustes  $\text{H}_2\text{S}$  ja/või polüsulfiidide ( $\text{HS}_x^-$ ) reaktsioonides kerogeeniga mille tulemusena moodustuvad esmaselt orgaanilised mono- ja polüsulfiidsed ühendid ja tiofeenid. Alküülitud tiofeenide osakaal

kasvab diageneesi astmega ning kõrgematel mattumistemperatuuridel konverteeritakse orgaanilised väevliühendid tsüklistumise ja aromatiseerumisega alküülitud benso[b]tiofeenideks ja dibensotiofeenideks. Kukersiitses kerogeenis domineerivad madalama aatomassiga alküültiofeenid - 2-alküül ja 2-alküül-5-methüültofeenid lineaarsete süsinike ahelatega. [87] Nende moodustumine toimub ka põlevkivi retortimisel temperatuuridel üle 100-150 °C. Paraku on aromaatses struktuuriga tiofeenid nii keemiliselt kui termiliselt stabiilsed ning nende lagundamine ja eemaldamine (nt hüdrogeenimisel) on keeruline (nt [89]).

## 2.9 Maailma teadustegevus, uurimisküsimused, katseseadmed

Pürolüüs kui uurimisobjekt on maailma teaduskirjanduses endiselt populaarne. Analüüsides teadusartiklite andmebaasi Scopus kaudu aastatel 2020-2021 välja antud artikleid teemal pürolüüs, on selle ajaperioodi enim tsiteeritud artiklits metall-orgaaniliste raamistike põhiste nanokatalüsaatorite ülevaateartikkel [90], samuti on populaarne süsinik-nanopuuride tootmine pürolüüsi teel [91] ning lisaks ka biosöe füüsikalise-keemilised omadused sõltuvalt pürolüüsi temperatuurist ning lähteaine omadustest [92]. Üldiselt ongi n-ö konventsionaalne pürolüüs teadusuuringutes pigem taustajõud – fookus on erinevate materjalide tootmisel, nende omaduste kaardistamisel ning pürolüüsiprotsess ning selle parameetrid jäävad pigem tahaplaanile.

Kui analüüsida samas portaalis tulemusi fraasile „põlevkivi pürolüüs“, on enim tsiteeritud just neid artikleid, milles on kasutatud uudseid ja veidi vähem levinud analüüsitehnikaid – näiteks pürolüüsi temperatuuri mõju Hiina Huadiani põlevkivi lämmastikku sisaldavatele komponentidele kasutades selleks positiivse iooni ESI FT-ICR MS ja GC-NCD [93] või vee ja õli salvestuse ning transpordi uurimine rohkelt orgaanilist ainet sisaldavates põlevkivides kasutades selleks vaakum-immutamismeetodit [94]. See on veel üheks indikatsiooniks, et „tavaline“ pürolüüs ei ole enam nii populaarne ning otsitakse üha uusi ja innovaatilisemaid meetodeid.

Kiirpürolüüsi („*fast pyrolysis*“) temaatikal on viimastel aastatel osutunud populaarseimateks artiklid teemadel just biosöe-põhised artiklid. Näiteks on Li ja kaasautorid uurinud biosöel tugineva null-valentse raua katalüüsiomadusi ja võimekust põhjavees sisalduva orgaanilise aine lagundamisel, et vett puhastada ning saavutanud suurepäraseid tulemusi. [95] Wang ja kaastöölised on kirjutanud ülevaateartikli biosöe tootmisest ja kasutamisest põllumajanduses ja metsanduses – võrreldi aeglast pürolüüsi, kiirpürolüüsi, gaasistamist ja torrefitseerimist [96]. Antud artiklis kirjeldati kuidas võrreldes aeglase pürolüüsiga on kiirpürolüüsi puhul kõrgema pürolüüsitemperatuuri ning suurema kuumutuskiiruse tõttu biosöe saagis väiksem, seda just gaasiliste lendosade suurema eraldumise tõttu. Samuti on vastavas gaasilises produktis süsiniku lagunemise aste väiksem kuna gaasi viibeag kuumas reaktoris on lühem. Samas on biomassi puhul kõrgem pürolüüsitemperatuur kasulik tõstmaks biosöe süsinikusisaldust ja eripinda, seda biomassi osakekestest vabanevate lenduvate ühendite tõttu. Kuumutuskiiruse mõjud aga sõltuvad rohkem kasutatud materjalist ning nende põhjal on raskem üldistusi teha.

Põlevkivi kiirpürolüüsi valdkonnas on uuritud näiteks mullivas keevkihis põlevkivi ja puidu koospürolüüsi. [31] Chen ja kolleegide artiklis analüüsiti erinevate suhetega segusid ning samuti pürolüüsitemperatuuri muutmise mõju ühe konkreetse segu puhul. Leiti, et põlevkivi ja puidu omavahelised interaktsioonid mõjutasid hapniku jaotumist lenduvates ühendites – pürolüüsiõlis oli soodustatud CO<sub>2</sub> moodustumine ning inhibeeritud oli hapnikku sisaldavate ühendite nagu alkoholid ja

happed konversioon. Samuti saadi teada, et tõstes temperatuuri 430 – 600 °C oli õli saagikuse maksimum 520 °C juures, seda tõenäoliselt kerogeeni ja biomassi makromolekulide tugevama sekundaarse krakkimise tõttu.

Põnevamate uuringute hulgas võib välja tuua ka Chen ja kaasautorite artikli kus kirjeldati uudse reaktori disaini. Töötati välja lahendus, kus kiire eelkuumutus toimus laskuvas torus (*drop tube*) ning reaktsiooniprotsess liikuva kihiga reaktoris. [97] Vastav konstruktsioon võimaldab parandada toodetava põlevkiviõli kvaliteeti etapiviisilise reaktsioonide reguleerimise kaudu. Eelkuumutus soodustas vabade radikaalsete fragmentide ja lenduvate ühendite prekursorite moodustumist. Need omakorda takistasid osakestest gaasiliste ühendite vabanemist, vähendades nii gaasifaasi sekundaarseid reaktsioone. Samuti oli antud reaktoris võimalik gaasivoolu ning temperatuuri reguleerida selliselt, et saavutada põlevkiviõli raske fraktsiooni selektiivne krakkimine. Nii on võimalik saada kõrgema kvaliteediga põlevkiviõli. Ka siin täheldati, et temperatuuri liiga kõrgeks viimisel toimub toodetava põlevkiviõli saagikuse langus. Lisaboonusena toimis granulaarne kiht kui filter *in situ* tekkivate peenosakeste eemaldajana.

Hoolimata põlevkivi pürolüüsi uurimise pikast ajaloost ei olda siiani veel päris kindlad missuguse reaktsioonimehhanismi järgi protsess konkreetset päritolu põlevkivide puhul täpselt toimib. Seega uuritakse siiani nii pürolüüsi kineetikat kui protsessi käiku. Näiteks Abduhani ja kolleegid kirjeldasid mikro-keevkihtreaktori kasutamist põlevkivi pürolüüsi käigus vabaneva gaasi eraldumise ja omaduste analüüsiks. [98] Uuriti H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO ja CO<sub>2</sub> vabanemist põlevkivi pürolüüsi käigus – esmalt uuriti TGA-FTIR abil missugustes temperatuurivahemikes lagunemised toimuvad ning seejärel viidi saadud tulemuste põhjal läbi isotermaalne pürolüüs kasutades selleks mikro-keevkohtreaktor analüsaatorit. Lagunemise etappidele arvatati aktivatsioonienergia väärtused ning nähti, et kõrgema temperatuurivahemiku (650 – 800 °C) näilise aktivatsioonienergia väärtused on suuremad – selles põhjal järeldati, et madalamatel temperatuuridel kontrollivad toimuvat protsessi pinnareaktsioonid, ent kõrgematel on määravaks difusioon.

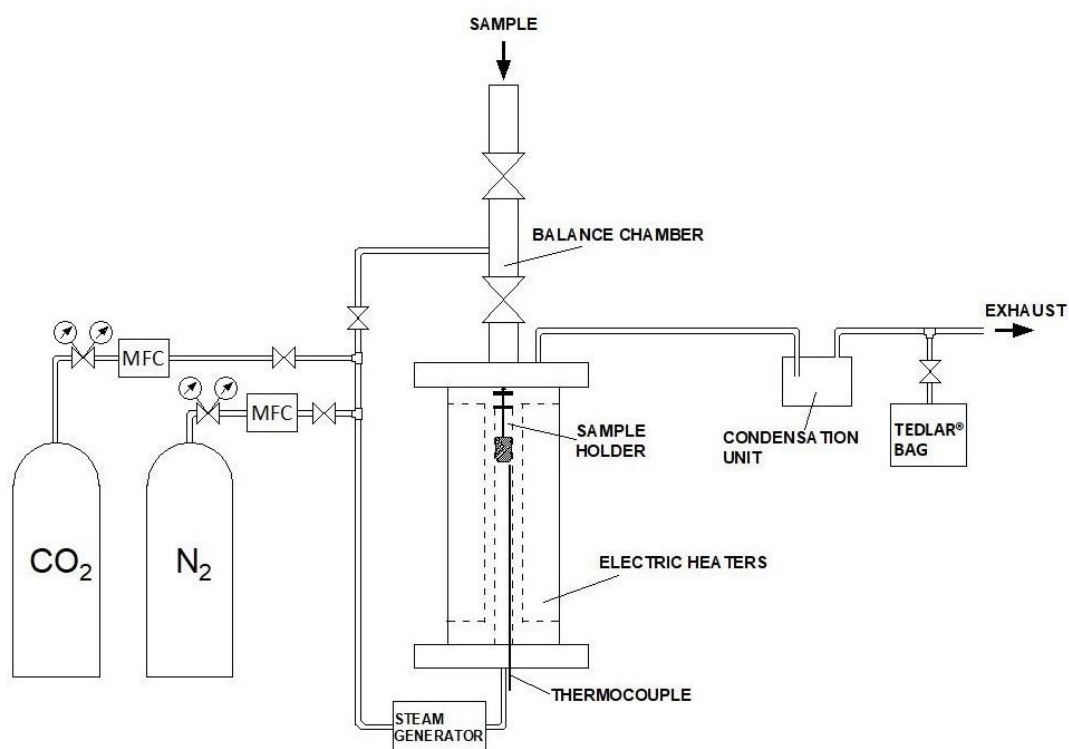
Edasiarendusena konventsionaalsele pürolüüsil üritatakse leida viise pürolüüsi protsessi läbi viia erinevate allikate abil. Nimelt on He ja kolleegid kirjeldanud põlevkivi pürolüüsi läbiviimist mikrolainete abil ning analüüsinud orgaaniliste, S-, N- ja O-sisaldavate ühendite, muundumise mehhanisme protsessi käigus ning võrrelnud saadud tulemusi tavatingimustes läbi viidud pürolüüsiga. [99] Leiti, et mikrolaine-pürolüüsi käigus jäid S-, N- ja O-sisaldavad ühendid pigem tahkesse jääki ja/või gaasidesse ning toodetud õlis sisaldus neid oluliselt vähem võrreldes tavatingimustel saadud pürolüüsiõliga. Seda seetõttu, et mikrolainete kasutamine soodustab C-S ja C-N sidemete lõhestumist ning polümerisatsiooni S/N/O ühendites. Antud näide on heaks indikatsiooniks kuidas uudsete meetodite abil on võimalik toodetavate produktide omadusi soovitud suunas muuta. Enamik uuendusi protsesside uurimise vallas just sellega tegelevadki – kuidas „suunata“ protsesse nii, et saada soovitud omadustega tooted.

### 3. Projekti käigus tehtud tööd ja saadud tulemused

#### 3.1 Laboratoorsed katsed reaktoris

##### 3.1.1 Perioodiline reaktor

Esmased katsed tehti laboratoorses perioodilises katseseadmes (nn *batch* reaktor). Katseseadme olulisemateks osadeks on kuumutatav reaktor põlevkivi termiliseks töötlemiseks, kondensaator õliaurude kondenseerimiseks ning gaasiproovide kogumise süsteem (Joonis 14).



Joonis 14. Laboratoorse katseseadme skeem

Laboratoorne perioodiline reaktor koosneb tsentraalsest kvartstorust ja selle ümber olevast küttekehast, temperatuuri kontrollsüsteemist, süsteemist gaaside sisse juhtimiseks, nn tasakaalustusruumist (*balance chamber*), kus proovi hoitakse reaktorit läbiva gaasivoo keskkonnas, ja juhtimisarvutist. Esmalt kuumutati reaktor soovitud temperatuurini ja lasti 20 minutit stabiliseeruda. Ligikaudu 5 g põlevkivi kaaluti roostevabast terasvõrgust proovihoidjasse. Proov sisestati tasakaalustusruumi, millest voolutati 5 minuti jooksul läbi kandegaasi (N<sub>2</sub> või CO<sub>2</sub>), et süsteemis õhku poleks. Pärast seda lasti proov eelkuumutatud reaktorisse eesmärgiga saavutada võimalikult suur kuumutuskiirus, et jäljendada proovi temperatuuri muutust keevkihtseadmes. Katse lõppedes võeti proov reaktorist välja ja lasti sellel kandegaasi keskkonnas jahtuda.

### 3.1.2 Fischeri retort

Fischeri analüüs on standardne laboratoorne meetod, mida kasutatakse tavaliselt põlevkivi õlisaagise hindamiseks. Fischeri retordis tehti katseid neljas erinevas gaasikeskkonnas – N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>+aur, CO<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub>+aur. Auruta katsetes (N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub>) oli gaaside voolukiirus 21 ml/min ning auruga katsetes oli N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> voolukiiruseks 10 ml/min ja vett lisati reaktorisse kiirusega 0,1 ml/min. Vesi soojendati enne retorti sisenemist 150 °C-ni. Katseteks kaaluti 50 g põlevkivi Fischeri retorti. Seejärel kuumutati retort 500 °C-ni kiirusega 10 °C/min, edasi tõsteti temperatuur 20 minuti jooksul 500 °C-lt 520 °C-ni ja hoiti proovi sel temperatuuril veel 20 minutit.

### 3.1.3 Katsetes kasutatud põlevkivi kirjeldus

Katsetes kasutati Ojamaa kaevandusest pärit põlevkivi, mille tükisuurus jäi vahemikku 500 kuni 710 µm. Põlevkivi koostis on esitatud massprotsentidena Tabel 4.

Tabel 4. Analüüsitava põlevkivi koostis, mass%.

Analüüs	Tulemus
Analüütiline niiskus	0,44
Tuhk	51,41
C <sub>sum</sub>	27,25
H	2,88
N	0,07
S <sub>sum</sub>	1,64
S <sub>sulfaatne</sub>	0,09
S <sub>püriit</sub>	1,05
S <sub>org</sub>	0,50
Mineraalne CO <sub>2</sub>	21,93
Cl sisaldus	0,099

Katsete eesmärgiks oli hinnata erinevate keskkondade mõju õli ja pürolüüsigaasi koostisele ning tekkiva poolkoksi mineraloogiale ja poorsele struktuurile. Katseid viidi läbi N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkonnas kuumutuskiirustega ligi 10 °C/min ja ligi 300 °C/min ning erinevatel lõpptemperatuuridel.

Pürolüüsiprotsess viiakse traditsiooniliselt läbi hapnikuvabas inertgaasi keskkonnas. Tööstuslikult kasutatakse selleks õhust toodetud lämmastikku. Hapnikuvaba keskkonna loomiseks on võimalik kasutada ka süsihappegaasi, mis on näiteks püütud elektri või põlevkiviõli tootmise protsessis eraldunud suitsugaasidest. CO<sub>2</sub> kasutamine võimaldaks tõenäoliselt vähendada pürolüüsiprotsessi ökoloogilist jalajälge, sest toimuks osaline CO<sub>2</sub> taaskasutamine ning poleks vaja toota N<sub>2</sub>.

Veeauru lisamisel pürolüüsikeskkonda on kirjanduse andmetel pürolüüsi- ja gaasistamise protsessidele oluline mõju [27]. On leitud, et aurukeskkond parandab soojusülekanne ja soodustab produktide kiiremat eraldumist tahke osakese pinnalt, vältides sekundaarseid lagunemisreaktsioone ja suurendades nii gaasiliste ja vedelate produktide saagist [100]. Selle tulemusena tekib pürolüüsil väiksem kogus poolkoksi. Veeaur võib suurendada alifaatsete ja aromaatssete süsivesinike ning asfalteenide sisaldust õlis [101].

### 3.1.4 Kasutatud aparatuur

Protsessis tekkinud gaas koguti Tedlar® kottidesse ning gaasianalüüs viidi läbi soojusjuhtivusdetektoriga (TCD) varustatud gaaskromatograafia Gazohrom 3101. Mõõdeti H<sub>2</sub>, CO ja CH<sub>4</sub> sisaldust. Nende gaaside eraldamiseks toatemperatuuril kasutati kahte pakitud kolonni kogupikkusega 2,5 m ja läbimõõduga 3,6 mm. Kandegaasina kasutati õhku (70 ml/min). Gaasianalüüsi puhul tuleb märkida, et toodud absoluutsed kontsentratsioonid ei vasta tööstuslikus protsessis saadavatele kontsentratsioonidele, kuna gaaside segu on kandegaaside kasutamise tõttu oluliselt lahjendatud.

Pürolüüsi tahke jäägi mineraloogilist koostist hinnati röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD). Proove analüüsiti Bruker Advance D8 difraktomeetriasüsteemiga, mis on lisaks tavakonfiguratsioonile varustatud ülikiire LynxEye ribadetektoriga ja kõrglahutusliku energiadispersiivse SoL-XE Si(Li) detektorsüsteemiga. Mineraalide detailseks määramiseks kasutati Vario1alfa monokromaatorit.

Poolkoksides eripind määrati Quantachrome Autosorb iQ-C instrumenti kasutades. Määramiseks kasutati lämmastiku adsorptsiooni-desorptsiooni meetodit vedela lämmastiku (-196 °C) keskkonnas. Enne analüüsi degaseeriti proove 20 tundi temperatuuril 300° C, et vabaneda niiskusest ja pinna ebapuhtustest. Eripind arvutati Brunauer, Emmett ja Teller (BET) meetodil, kasutades adsorptsiooni isotermi punkte (tavaliselt P/P0 vahemikus 0,05 kuni 0,3).

Õlide üldiseloomustamiseks kasutati kahte meetodit: infrapunaspetskoopiat ja gaaskromatograafiat. FTIR analüüs annab informatsiooni õliproovides leiduvate funktsionaalrühmade ja keemiliste sidemete kohta. FTIR analüüs viidi läbi Interspec 301 instrumendiga. Kromatograafiline lahutusmeetod on mõeldud peamiselt konkreetsete ühendite määramiseks. Igalet piigile kromatogrammil vastab teatud kindel ühend. Õlides leiduvate ühendite identifitseerimiseks kasutati Agilent 7890B gaaskromatograafi, mis oli ühendatud kahe detektoriga: leekfotomeetriline detektor (FPD) ja massispektromeeter (MS). Leekfotomeetriline detektor on selektiivne väävlühenditele. Analüütide lahutamine toimus mittepolaarses kvartskapillaarkolonnis. Gaaskromatograafiline analüüs andis infot proovides leiduvate süsivesinikke kohta (alkaanid, alkeenid, aromaatsed ühendid). Erilist rõhku pöörati väävlühendite määramisele.

### 3.1.5 Termiline töötlemine N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkonnas ning veeauru manulusel

#### 3.1.5.1 Termilise töötlemise keskkonna (N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub>) mõju eralduvatele gaasilistele komponentidele ja protsessi tahkele jäägile

Uurimaks pürolüüsikeskkonna ja temperatuuri mõju, viidi *batch* reaktoris läbi katsed lämmastiku ja süsihappegaasi keskkonnas viiel erineval temperatuuril (500-900 °C). Proovide viibeaeg reaktoris oli 30 minutit. Hinnati erinevatel tingimustel tekkinud tahke jäägi hulka ja mineraalset koostist ning gaasi koostist. Tabel 5 on toodud keskmised gaaside sisaldused.

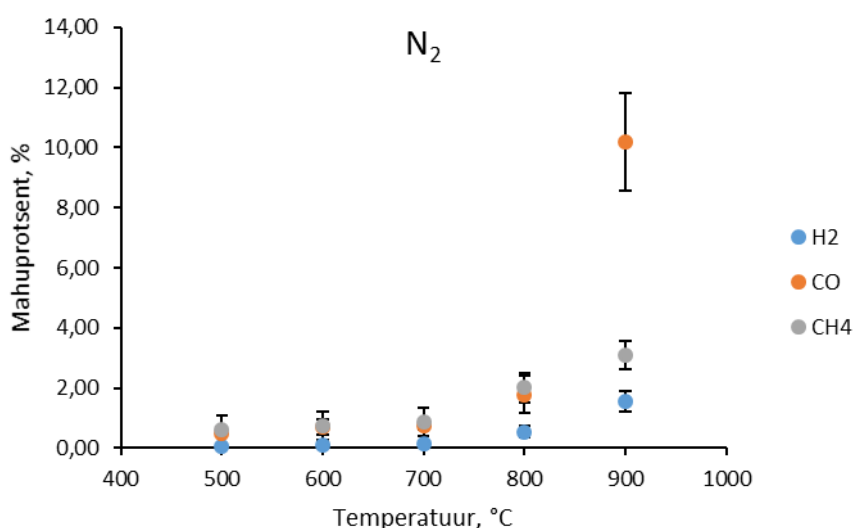


Tabel 5. Keskmised gaasi sisaldused erinevatel temperatuuridel N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkonnas.

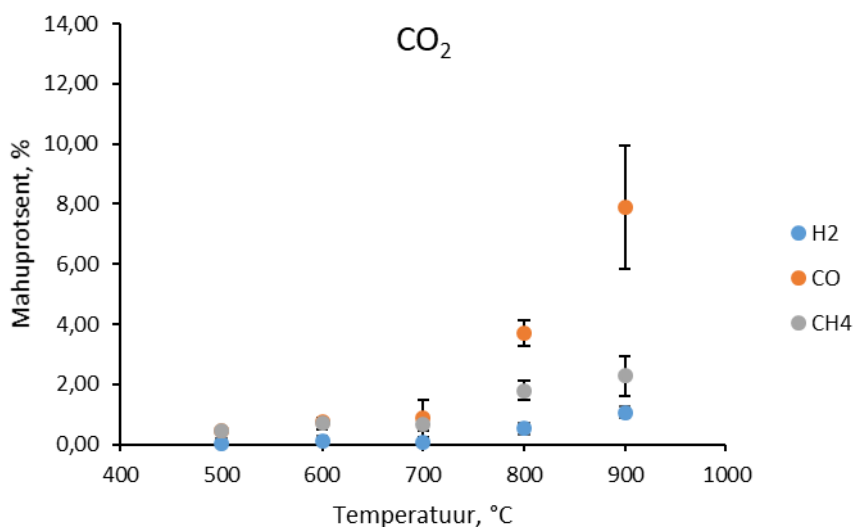
Keskkond	Temperatuur	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
	°C	Mahu%	Mahu%	Mahu%
N <sub>2</sub>	500	0,07	0,47	0,62
	600	0,08	0,71	0,75
	700	0,14	0,74	0,87
	800	0,54	1,78	2,00
	900	1,57	10,19	3,08
CO <sub>2</sub>	500	0,01	0,47	0,44
	600	0,09	0,73	0,69
	700	0,06	0,87	0,65
	800	0,52	3,68	1,80
	900	1,06	7,89	2,27

Analüüsitud gaaside (H<sub>2</sub>, CO ja CH<sub>4</sub>) sisalduste muutust erinevatel tingimustel läbi viidud katsetes võib näha Joonis 15 ja Joonis 16. Temperatuuri kasvades on mõlemas keskkonnas näha kõikide analüüsitud gaaside osakaalu tõusu, sealjuures on tõus märgatavam 800 ja 900 °C juures. Madalamate pürolüüsiteperatuuride juures (500-700 °C) oli kõikide analüüsitud gaaside sisaldus väike, jäädes alla 1 %. Tulemused kinnitavad, et kui temperatuuri tõstetakse üle 700 °C, muutuvad gaasistamise reaktsioonid intensiivsemaks ja suureneb gaasisaagis.

Kõige suuremaks tõusis temperatuuri kasvades CO kontsentratsioon – 10,19 %-ni N<sub>2</sub> keskkonnas ja 7,89 %-ni CO<sub>2</sub> keskkonnas. Kuigi teiste gaaside üldine sisaldus jäi madalamaks, võis näha ka H<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub> osakaalu märgatavat tõusu. Kõikide analüüsitud gaaside kontsentratsioon oli üldjuhul N<sub>2</sub> keskkonnas läbi viidud katsete puhul kõrgem.



Joonis 15. H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> mahuprotsendid erinevatel temperatuuridel N<sub>2</sub> keskkonnas



Joonis 16. H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> mahuprotsendid erinevatel temperatuuridel CO<sub>2</sub> keskkonnas

Saadud poolkoksade mineraloogiline koostis määrati röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD). Analüüsi tulemused on toodud Tabel 6. Peamised muutused mineraalses koostises on seotud karbonaatsete mineraalide (kaltsiit, dolomiit) lagunemisega kõrgematel temperatuuridel (800, 900 °C). N<sub>2</sub> keskkonnas vähenes 900 °C juures märgatavalt nii kaltsiidi kui ka dolomiidi osakaal, CO<sub>2</sub> keskkonnas on näha ainult dolomiidi peaaegu täielikku lagunemist. N<sub>2</sub> keskkonnas suureneb 900 °C juures märgatavalt portlandiidi osakaal, nii N<sub>2</sub> kui ka CO<sub>2</sub> keskkonnas võib lisaks näha ka näiteks periklaasi, C2S ja merviniidi osakaalu suurenemist. Lisaks esineb ka muid väikseid erinevusi, mille lähtepõhjuseks võib pidada lähtepõlevkivi mineraloogilise koostise mõningast varieeruvust.

Tabel 6. Erinevatel temperatuuridel N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkondades saadud poolkoksade jääkmass ja eripind

Keskond	N <sub>2</sub>					CO <sub>2</sub>				
	500	600	700	800	900	500	600	700	800	900
kvarts, %	9,8	9,6	11,2	12,3	9,1	9,6	9,0	10,9	12,2	13,9
K-päevakivi, %	7,3	5,0	5,5	6,5	11,0	6,9	5,3	5,4	7,0	7,6
K-vilk, %	12,7	12,0	10,7	10,5	12,7	11,0	10,8	8,6	8,6	4,2
kaltsiit, %	39,2	38,4	39,2	39,1	9,3	36,2	36,8	37,0	47,8	43,5
dolomiit, %	29,7	32,8	29,2	23,6	4,2	25,9	27,4	26,8	8,8	0,3
portlandiit, %	0	0	0,5	3,7	26,5	0,6	1,0	0,6	tr*	0,7
periklaas, %	0	0	1,4	2,6	7,9	0,8	1,2	1,1	4,9	7,5
C2S, %	0	0	0	0	6,9	0,8	tr	tr	1,4	6,2
akermaniit, %	0	0	0	0	4,5	5,0	5,5	6,0	3,3	5,7
merviniit, %	0	0	0	0	3,3	2,0	1,6	tr	0,8	4,1
pürroitiit, %	0	1,6	2,1	1,7	0,8	0	0	2,2	2,8	tr
püriit, %	1,4	0,6	0	0	0	0	0	0	0	0
lubi, %	0	0	0	0	2,0	0	0	0	0	0
vollastoniit, %	0	0	0	0	1,8	0	0	0	0	0
oldhamiit, %	0	0	0	0	0	0	0	tr	0,9	3,5

Keskond	N <sub>2</sub>					CO <sub>2</sub>				
	500	600	700	800	900	500	600	700	800	900
Temperatuur, °C										
anhüidriit, %	0	0	0	0	0	tr	0	tr	0,5	0
magneetiit, %	0	0	0	0	0	0	0	tr	0	2,0

\*tr - jälgisaldus

Poolkoksi jääkmass (Tabel 7) vähenes temperatuuri suurenedes 75 %-lt 62 %-ni, kusjuures pürolüüsikeskkond siinkohal mõju ei avaldanud. Küll aga mõjutas nii temperatuur kui ka keskkond poolkoksides poorset struktuuri. Eripind muutus märgatavalt temperatuuri kasvades.

Põlevkivi poorne struktuur muutub termilise töötlemise käigus kerogeeni lagunemise ning lenduvate ühendite eraldumise tõttu. See põhjustab pooride avanemist ja soodustab poorse pinna arengut. Termiline töötlus 500 °C juures näis lagundavat kerogeeni ainult osaliselt, mistõttu poorid ei avanenud täielikult ja eripind jäi madalaks (~2 m<sup>2</sup>/g mõlemas keskkonnas). N<sub>2</sub> keskkonnas viis temperatuuri edasine kasv eripinna suurenemiseni. Alates 700 °C kasv aeglustus ja kõrgeima eripinnaga materjal saadi 800 °C juures (29,2 m<sup>2</sup>/g). CO<sub>2</sub> keskkonnas saadi kõrgeima eripinnaga poolkoks 600 °C juures (15 m<sup>2</sup>/g), edasine temperatuuri kasv põhjustas eripinna vähenemist.

Tabel 7. Erinevatel temperatuuridel N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkondades saadud poolkoksides jääkmass ja eripind

Keskond	Temperatuur	Jääk	Eripind
	°C	%	m <sup>2</sup> /g
N <sub>2</sub>	500	75,4	2,2
	600	77,0	16,4
	700	75,3	25,0
	800	68,8	29,2
	900	62,2	27,5
CO <sub>2</sub>	500	74,8	2,6
	600	74,2	15,0
	700	75,9	14,4
	800	66,0	10,9
	900	62,0	4,2

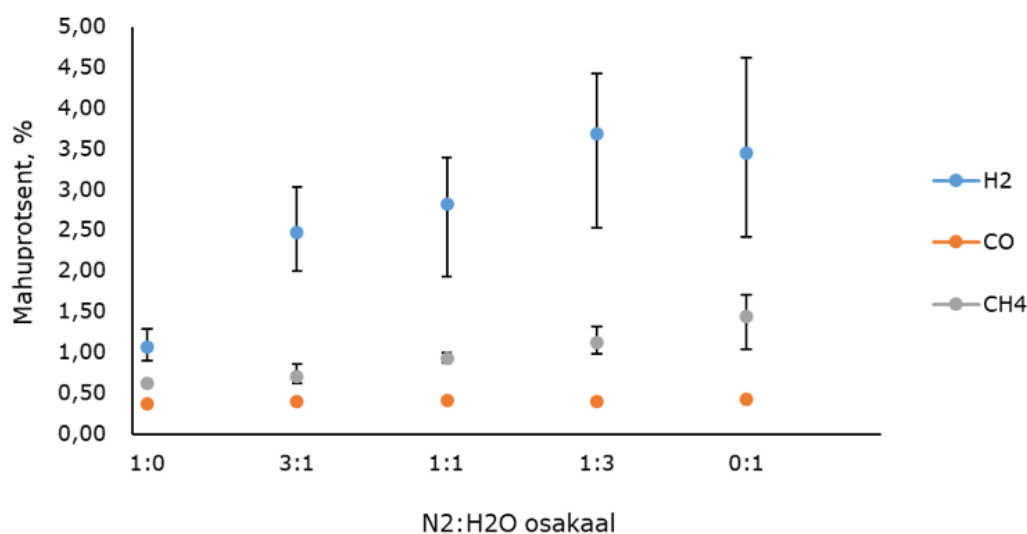
### 3.1.5.2 Veeauru mõju termilisel töötlemisel eralduvate gaasiliste komponentidele ja protsessi tahkele jäägile

Uurimaks veeauru mõju, viidi põlevkivi termilise töötlemise katsed läbi erinevatel N<sub>2</sub> ja veeauru suhetel, samuti ka CO<sub>2</sub> keskkonnas veeauru manulusel. Uuriti erinevate keskkondade mõju saagistele (gaas, õli, tahke jääk) ja gaasi (peamiselt olid vaatluse all H<sub>2</sub>, CO ja CH<sub>4</sub>) ning õli koostisele. Katsetes kasutatud parameetrid on toodud Tabel 8.

Tabel 8. Uuringus kasutatud katseparameetrid põlevkivi pürolüüsil veeauru keskkonnas

Katse	Lõpptemperatuur (°C)	Kuumutuskiirus (°C/min) / viibeaeg (min)	gaas:H <sub>2</sub> O mass-suhe
1	700	~300 / 20	1:0
2			3:1
3			1:1
4			1:3
5			0:1
6	520	~10 / 20	1:0
7			1:1

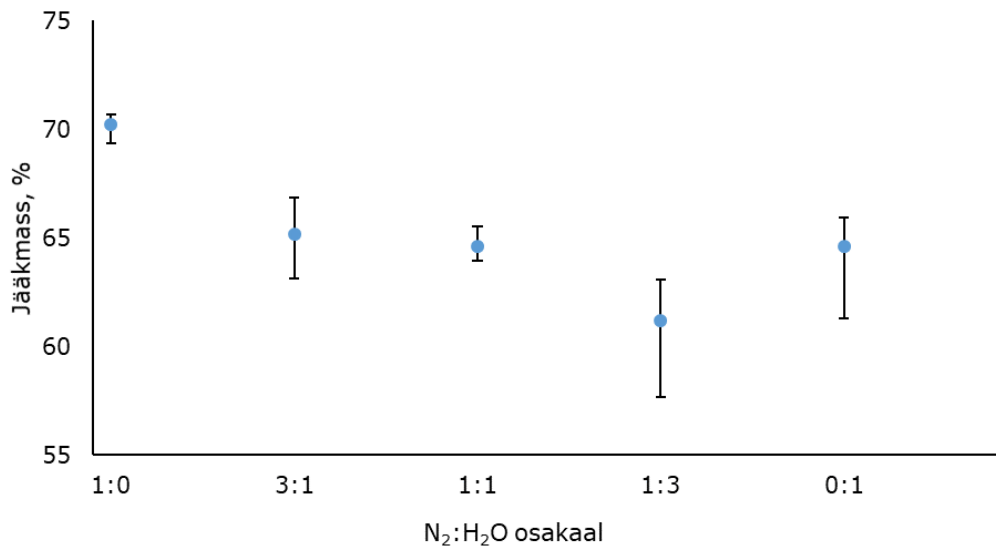
Joonis 17 on toodud kolme analüüsitud gaasi – H<sub>2</sub>, CO ja CH<sub>4</sub> – sisaldused erinevates katsetes. Võib näha H<sub>2</sub> kontsentratsiooni tõusu veeauru osakaalu suurenedes – 1,07 mahuprotsendilt 3,46 mahuprotsendini. Maksimaalne saagis saavutati lämmastik-veeauru suhtel 1:3, kus vesiniku keskmine sisaldus pürolüüsigaasis oli 3,69 mahuprotsenti. Sarnast tendentsi täheldati ka CH<sub>4</sub> korral, kus metaani saagis suurenes veeauru sisalduse tõusu korral (0,63 kuni 1,45 mahuprotsendini, kui võrrelda pürolüüsi vastavalt puhtas N<sub>2</sub> ja auru keskkonnas). 520 °C juures teostatud katsete korral oli märgata analoogset muutust. CO sisaldus jäi erinevate keskkondade lõikes enam-vähem konstantseks – süsinikmonooksiidi saagis oli vahemikus 0,39 kuni 0,44 mahuprotsenti.



Joonis 17. H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> mahuprotsendid erinevatel N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O suhetel temperatuuril 700°C

Kirjandusest võib leida erinevaid tulemusi põlevkivi termilise töötamise mõju kohta pürolüüsiproduktidele (gaas ja õli), mis eeldatavasti on tingitud erinevate pürolüüsitemperatuuride kasutamisest. Madalamatel temperatuuridel (500 °C juures) läbi viidud pürolüüsi alastes uuringutes [101], [100] on leitud, et võrreldes põlevkivi pürolüüsiga N<sub>2</sub> keskkonnas, väheneb gaasi üldsaagis pürolüüsil veeauru keskkonnas. Käesoleva töö raames tuvastati pigem vastupidine muutus, mis kinnitab Nazzal ja Williams [102] poolt tulemusi, kes leidsid, et pürolüüsil keevkihtreaktoris 650 °C juures oli N<sub>2</sub> keskkonnas gaaside (st H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ja C1-C4 süsivesinikud) saagis 4%, kuid N<sub>2</sub> keskkonnas

veeauru manulusel 6,2%. Ka Nazzali [27] teises uuringus suurenes süsivesinikgaaside sisaldus  $N_2$  keskkonnas 1,00 – 1,85 massiprotsendist 1,65 – 3,30 massiprotsendini  $N_2$  keskkonnas veeauru juuresolekul. Samuti suurenes ka teiste gaaside ( $H_2$ ,  $CO_2$ , alkaanid ja alkeenid), välja arvatud  $CO$  sisaldus, mis püsis konstantsena, olles umbes 0,3 massiprotsenti. Kuigi kirjanduses avaldatud andmed näitavad, et üldiselt kasvavad veeauruga pürolüüsil nii õlisaagis kui ka gaaside saagis [103], siis on  $N_2$  keskkonnas need muutused suhteliselt väikesed.  $CO_2$  keskkonnas suurenes mõningal määral gaasi saagise arvelt õli saagis ja seda eelkõige just veeauru manulusel.



Joonis 18. Põlevkivi pürolüüsi jääkmass erinevatel  $N_2:H_2O$  suhetel

Joonis 18 on näha kuidas  $700^\circ C$  juures põlevkivi termilise töötamise tulemusel alles jääva (pool)koksi mass vähenes veeauru osakaalu suurenedes – puhtas  $N_2$  keskkonnas oli jääkmass 70,2 massiprotsenti, kuid puhtas aurukeskkonnas 64,6 massiprotsenti. Madalaim väärtus oli 1:3  $N_2:H_2O$  suhtel – keskmiselt 61,2 massiprotsenti. Tabel 9 on toodud keskmised gaaside sisaldused ja (pool)koksi jääk kõikidel katsetatud  $N_2$  ja veeauru suhetel. Saadud tulemused on kooskõlas teiste teadusuuringutega, kus on leitud, et auruga pürolüüsil on tahke jäägi saagis madalam [101]. Näiteks Razvigorova *et al.* [100] uuringus vähenes veeauruga pürolüüsil tahke jäägi osakaal võrreldes Fischeri retordiga 8 massiprotsendilt võrra [100] ja Nazzal uuringus [27] 78,6 – 81,1 massiprotsendilt 73,3 – 80,8 massiprotsendini võrreldes pürolüüsiga  $N_2$ /veeauru keskkonnas. Meie poolt  $520^\circ C$  juures läbi viidud katsed olulist veeauru mõju poolkoksi lagunemisele ei kinnitanud ning tahke jääk moodustas 75 kuni 77 massiprotsenti põlevkivi algmassist.

Tabel 9. Keskmised gaasi sisaldused ja jääkmassid erinevatel N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O suhetel

N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	Temperatuur	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	Jääk
	°C	Mahu %	Mahu %	Mahu %	%
1:0	700	1,07	0,39	0,63	70,2
3:1		2,48	0,41	0,72	65,2
1:1		2,83	0,42	0,94	64,6
1:3		3,69	0,41	1,13	61,2
0:1		3,46	0,44	1,45	64,6
1:0	520	n.d*	n.d	n.d	77,3
1:1		n.d	n.d	n.d	75,0

n.d\* - ei määratud

Fischeri retordis läbi viidud katsete tulemusel saadud poolkokside mineraloogilist koostist hinnati röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD). Analüüsi tulemused on toodud Tabel 10. Mineraloogilises koostises on mõningaid erinevusi, mille lähtepõhjuseks on ilmselt põlevkivi mineraloogilise koostise mõningane varieeruvus. Seega võib andmetele tuginedes väita, et käsitletud tingimuste piires ei sõltu saadava poolkoki mineraloogiline koostis pürolüüsikeskkonnast.

Tabel 10. Erinevates pürolüüsikeskkondades saadud poolkokside mineraloogiline koostis

Pürolüüsi-keskkond	kvarts, %	K-päevakivi, %	K-vilk, %	kaltsiit, %	dolomiit, %	portlandiit, %	akermanii, %	püriit, %	pürroitiit, %
N <sub>2</sub>	11,7	9,1	14,2	36,0	26,2	0,6	0	0	1,5
N <sub>2</sub> + veeaur	9,2	5,6	10,7	41,2	30,0	1,0	tr*	tr	1,4
CO <sub>2</sub>	11,5	7,3	15,0	34,8	28,7	tr	tr	0	1,6
CO <sub>2</sub> + veeaur	11,2	7,9	13,2	38,1	26,4	0,6	tr	0	1,8

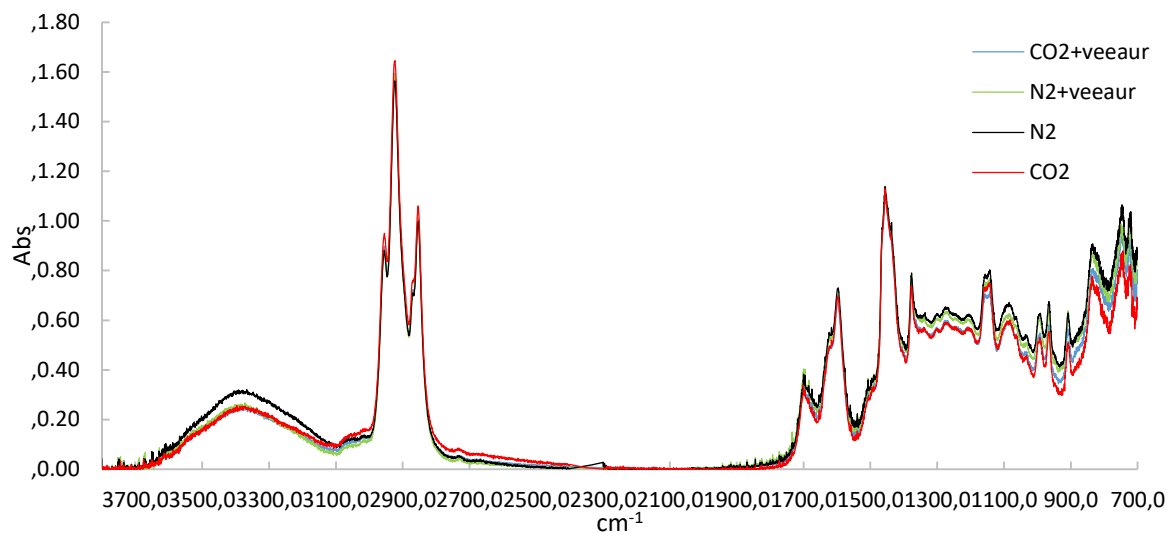
\*tr - jälgsisaldus

### 3.1.5.3 Veeauru ja gaasilise keskkonna mõju õli koostisele

Hindamiseks erinevate keskkondade mõju põlevkiviõli koostisele teostati katsed Fischeri retordis nii N<sub>2</sub> kui ka CO<sub>2</sub> keskkonnas ja lisaks ka veeauru manulusel (1:1 N<sub>2</sub>:veeaur ja 1:1 CO<sub>2</sub>:veeaur). Selleks kuumutati retorti kuumustuskiirusega umbes 10 °C minutis temperatuurini 520 °C, mille juures hoiti proovi veel 20 minutit. Katse ajal juhiti retordist läbi vastavat gaasi või gaasi ja veeauru segu.

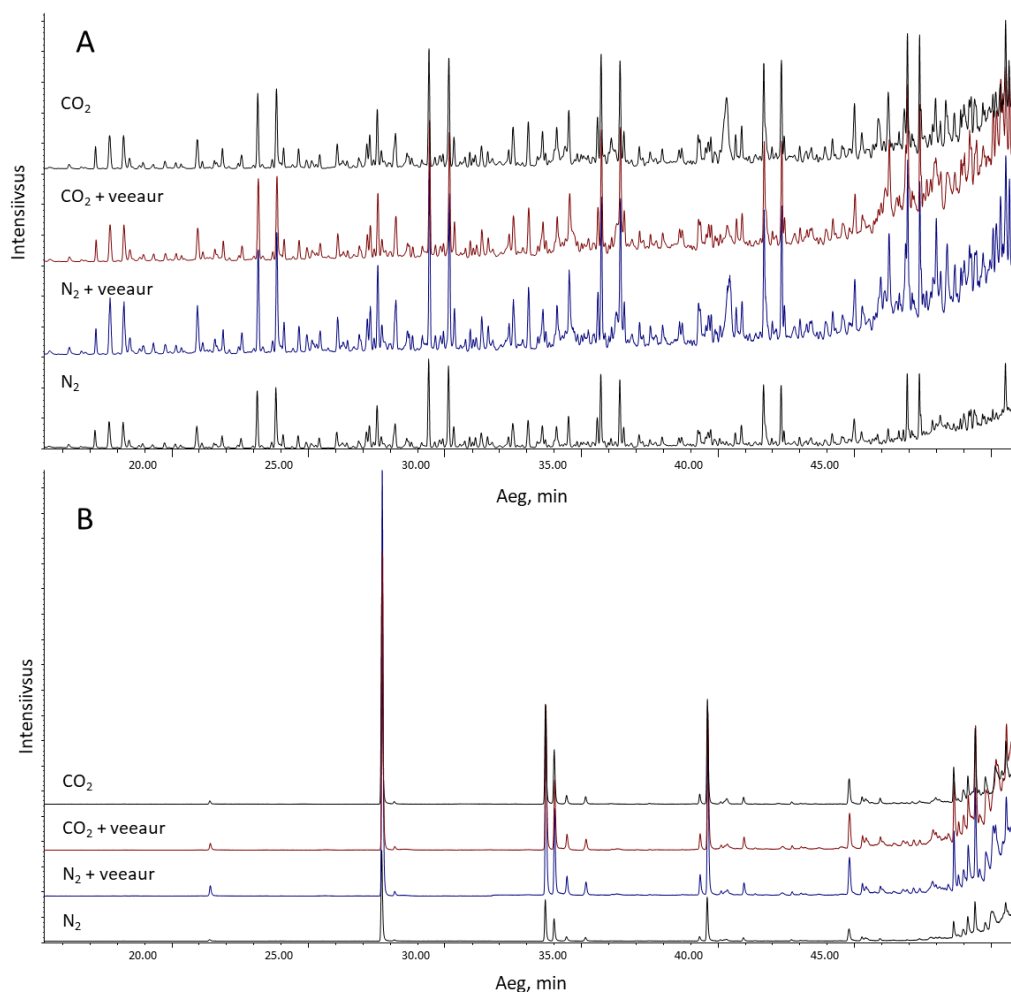
Joonis 19 on esitatud õlide infrapunasppektrid ning Joonis 20 on saadud õlide kromatogrammid. Teada on, et põlevkiviõlid on kompleksed multikomponentsed segud, milles sisaldub suur hulk erinevaid ühendeid [104]. Saadud õlide peamised komponendid olid süsivesinikud: n-alkaanid (C<sub>9</sub>-C<sub>24</sub>) ja n-alkeenid, kuid leidis ka tsükloalkaane, aroomaatseid ühendeid ning lämmastikku, hapnikku ja väävlit sisaldavaid ühendeid. Kuna väävlisisaldus põlevkiviõlis on problemaatiline, pöörati erilist rõhku erinevate väävlühendite määramisele selektiivse leekfotomeetrilise detektoriga. Erinevates keskkondades pürolüüsitud põlevkiviõli proovides leidis peamiselt tiofeene ning selle alküleeritud derivaate. Näiteks suudeti tuvastada järgmisi ühendeid: tiofeen, 2-metüültiofeen, 3-metüültiofeen, tetrahüdrotiofeen, tetrahüdro-2-metüültiofeen, 2-etüültiofeen, 2,5-dimetüültiofeen, 2,4-dimetüültiofeen, 2,3-dimetüültiofeen, tetrahüdro-2-etüültiofeen, 2-isopropüültiofeen, bensotiofeen,

dibensotiofeen jne. Selline analüüs võimaldab määrata ka iga ühendi kontsentratsiooni, milleks on aga vaja analüüsida eraldi konkreetse puhta aine erinevate teadaolevate kontsentratsioonidega lahuseid. Koguseliselt leitud kõige rohkem neis proovides 2-metüültiofeeni, 3-etüültiofeeni ja 2,5-dimetüültiofeeni. Peamise tulemusena saab välja tuua, et olenemata pürolüüsikeskkonnast ( $N_2$  või  $CO_2$  või nende gaaside segud veeauruga), ei täheldatud õlide koostises olulisi erinevusi.



Joonis 19. Erinevates keskkondades saadud õlide infrapunasppektrid





Joonis 20. Põlevkiviõlide kromatogrammide A- mass-spektromeetriga (MS), B- leekfotomeetriga (FPD) väävlühendite määramiseks. Põlevkivi pürolüüs on läbi viidud neljas erinevas keskkonnas: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ja veeaur, CO<sub>2</sub> ja veeaur

### 3.1.6 Termiline töötlus erinevates gaasikeskkondades

Tööstuslikes protsessides kasutatakse pürolüüsikeskkonnana lämmastikku. Teadusuuringutes kasutatakse tihti Ar või He. Ar, N<sub>2</sub> ja He on tuntud kui inertgaasid, ehk nende kasutamine tagab pürolüüsitingimustes prooviga mittereageeriva keskkonna. Hapnikuvaba keskkonna loomiseks on võimalik kasutada ka CO<sub>2</sub>, mis on püütud kas elektri jaamade suitsugaasidest või põlevkiviõli tootmise protsessist eraldunud suitsugaasidest. CO<sub>2</sub> kasutamine võimaldab tõenäoliselt vähendada tehnoloogilise protsessi ökoloogilist jalajälge. Seda seetõttu, et toimub osaline CO<sub>2</sub> taaskasutamine ning pole vaja toota N<sub>2</sub>. Käesoleva projekti raames viidi läbi katseseeria mille käigus uuriti erinevate keskkondade mõju põlevkivi lagunemisele.

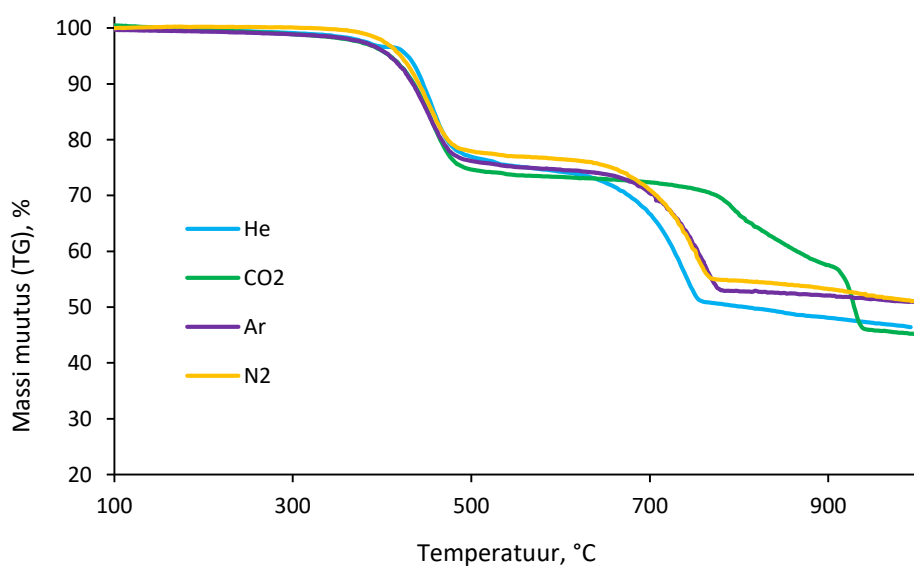
Projekti raames uuritud tingimustel jaguneb proovi lagunemine kahte selgelt eristatavasse astmesse:

1. Esimene selgesti eristatav massikao etapp on Joonis 21 nähtav temperatuuride vahemikus 400 – 510 °C. Antud temperatuurivahemik iseloomustab kerogeeni lagunemist ning lenduvate ühendite, eelkõige süsivesinike, vabanemist.

2. Teine märgatav aste graafikul esineb vahemikus ligikaudu 650 – 780 °C, mis on tingitud karbonaatsete mineraalide, nagu kaltsiit ja dolomiit, lagunemisest. [105]

Teistest keskkondadest eristuvana saab esile tõsta CO<sub>2</sub> keskkonnas tehtud analüüsi, kus teises astmes toimuv lagunemine on jaotunud omakorda kahte etappi. Teadaolevalt stabiliseerub kaltsiit CO<sub>2</sub> atmosfäärides kõrgematel temperatuuridel, mille tõttu laguneb esimesena dolomiit ning seejärel kaltsiit [79]. Lõplik massikadu (temperatuuril 950 °C) erinevates keskkondades on sarnane nagu on näidatud ka varasemalt kuumutuskiirusel 10 °C/min 100 % CO<sub>2</sub> ning Ar atmosfäärides, kus lõplik massikadu erines vaid umbes 1%. [106]

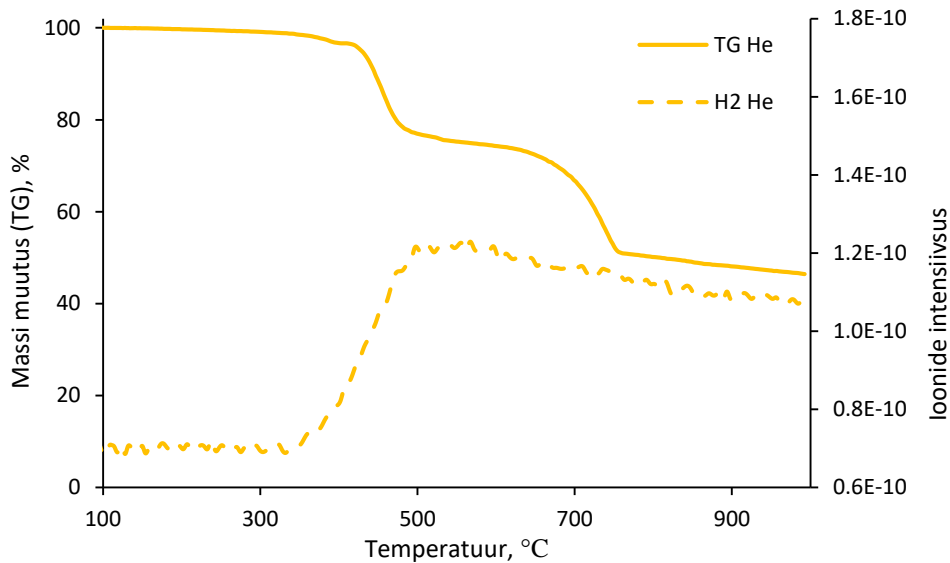
Lisaks on näha massikadu ka temperatuuridel kuni 200 °C, mis on tingitud niiskuse eraldumisest. Samuti võib temperatuuridel kuni 500 °C vabaneda põlevkivi koostisesse kuuluvate savimineraalide struktuurne niiskus [105]. Kirjeldatud massikaod on nähtavad Joonis 21.



Joonis 21. Massi muutuse kõverad He, CO<sub>2</sub>, Ar ja N<sub>2</sub> keskkondades

Termogravimeetrilise analüsaatori kasutamise eeliseks on võimalus lisaks massimuutuse analüüsile analüüsida ka protsessi käigus eralduvaid gaase. Protsessi käigus eralduvate gaaside analüüsil leiti, et süsivesinike selgemalt eristatavad teravad piigid esinesid He, Ar ja N<sub>2</sub> keskkondades. Kõige varem, temperatuuril umbes 360 °C hakkas süsivesinike eraldumise intensiivsus kasvama He atmosfääris ning kõige hiljem, sarnaselt H<sub>2</sub>O eraldumisele, Ar ja N<sub>2</sub> keskkondades. CO<sub>2</sub> keskkonnas toimus m/z 42 ja 43 eraldumine laiemas temperatuuride vahemikus, kuid kõige intensiivsem oli lagunemine temperatuuridel 550 – 580 °C.

Sarnaselt süsivesinike eraldumisega algas ka vesiniku eraldumine heeliumi keskkonnas kõige madalamatel temperatuuridel – umbes 345 °C juures (Joonis 22). Süsinikdioksiidi ning lämmastiku keskkonnas algas vesiniku eraldumine umbes 380 °C juures ning argoonis ligikaudu 370 °C juures. Intensiivsuste maksimaalsed väärtused esinesid kõige kõrgemal temperatuuril (600 °C juures) Ar keskkonnas. He ning CO<sub>2</sub> keskkonnas olid suurimad väärtused vastavalt 570 °C ja 585 °C juures, lämmastikus, sarnaselt He keskkonnale, 570 °C juures.

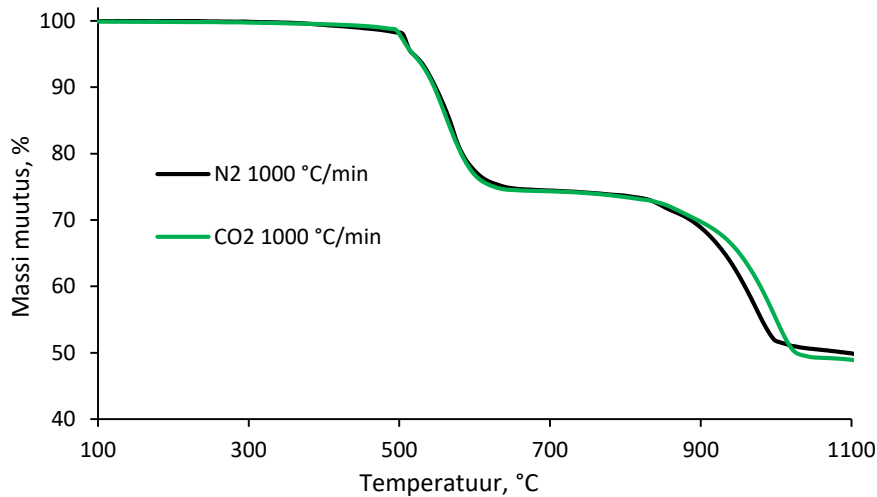


Joonis 22. H<sub>2</sub> eraldumine He keskkonnas

Küllaltki sarnaste kujudega kõigis analüüsitud keskkondades olid H<sub>2</sub>S eraldumise intensiivsuste profiilid maksimumidega vahemikus 540 – 550 °C. Kõikidel juhtudel esines eraldumine ka temperatuurivahemikus 355 – 515 °C. Mõlemad piigid esinesid He keskkonnas antud vahemikes madalamatel temperatuuridel. Üldiselt langesid saadud tulemused kokku ka kirjanduses olevate N<sub>2</sub> keskkonnas sooritatud analüüside tulemustega, mis viitab, et enamus põlevkivis sisalduvast väävlis esineb orgaanilisel kujul, sulfiididena. Lisaks on teada, et osaliselt jääb antud vahemikku ka püriidi, mis kuulub samuti lisaks dolomiidile ja kaltsiidile teataval määral põlevkivi mineraalsesse koostisesse, lagunemine. [107]

### 3.1.7 Termiline töötlus suurtel kuumutuskiirustel

Eesti kukersiitse põlevkivi termiline töötlemine kuumutuskiirusel 1000 °C/min viidi käesolevas töös läbi N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkondades (Joonis 23). Kui väikestel kuumutuskiirustel toimub anorgaanilise osa lagunemine CO<sub>2</sub> keskkonnas silmnähtavalt kahes astmes, siis 1000 °C/min korral toimub vastav protsess ühes astmes. Antud tingimuste puhul võib eeldada, et ka massi muutus toimub kiiremini. Võrreldes omavahel N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkondades saadud termoanalüütilisi kõveraid võib järeldada, et massi muutuse kõverad mõlemas keskkonnas peaaegu kattuvad. Üleüldine massikadu jäi mõlemas keskkonnas ning kõikide kuumutuskiiruste puhul väga sarnaseks, varieerudes katsevea ning proovi teatava heterogeensuse tõttu.

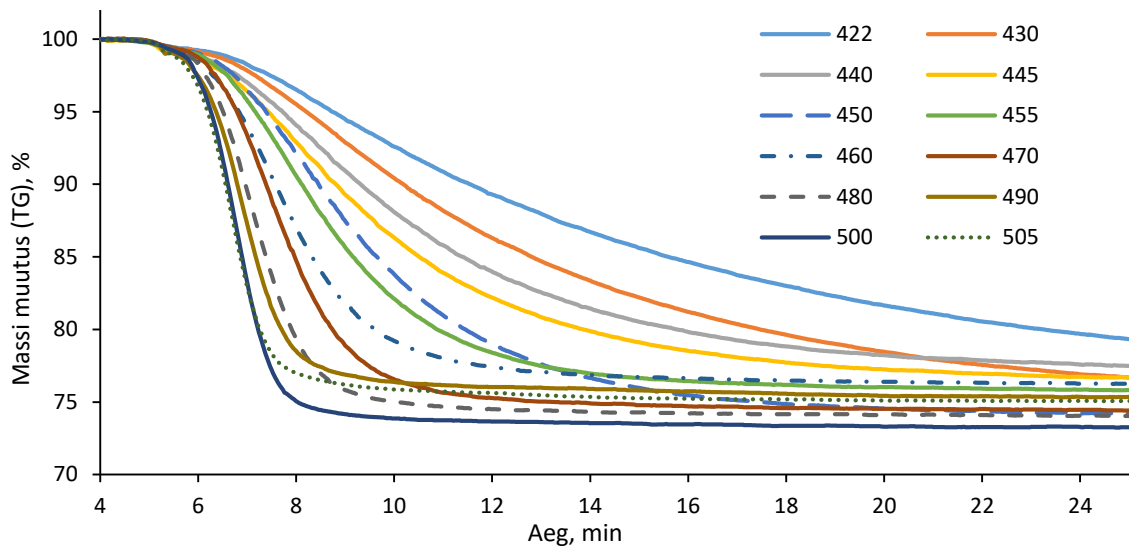


Joonis 23. Põlevkivi massimuutuste võrdlus kuumutuskiirusel 1000 °C/min CO<sub>2</sub> ja N<sub>2</sub> keskkondades

Olulisim erinevus suurte kuumutuskiiruste ning nii-öelda tavalise analüüsi vahel on märgatav just CO<sub>2</sub> keskkonnas. Nimelt, kuumutuskiirustel kuni 50 °C/min on CO<sub>2</sub> keskkonnas selgelt eristatav karbonaatsete mineraalide lagunemine e vastav lagunemine toimub kaheastmeliselt – esmalt laguneb dolomiit ning seejärel kaltsiit. [108] Käesolevas töös kasutatud kuumutuskiiruste puhul on aga protsess nii kiire, et ei ole võimalik karbonaatsete mineraalide lagunemist eristada – protsess toimub ühe astmena.

### 3.1.8 Termiline töötlus erinevatel lõpptemperatuuridel

Uurimaks pürolüüsi lõpptemperatuuri konkreetset mõju põlevkivi massikaole ning eralduvatele gaasidele, teostati termogravimeetrilise analüsaatoris katsed, kus proov kuumutati suurel kiirusel lõpptemperatuurini, mida varieeriti. Nimetatud katsed on oluliseks sisendiks põlevkivi pürolüüsi modelleerimiseks (osakeste pürolüüsiks kuluva aja leidmiseks). Tulemused on kujutatud Joonis 24. Kuna lõpptemperatuuri varieeriti vahemikus 420 kuni 505 °C, lisati analüüsi lõppu ka isotermaalne segment, et oleks võimalik täpsemalt analüüsida üleüldist massikadu vastaval temperatuuril.

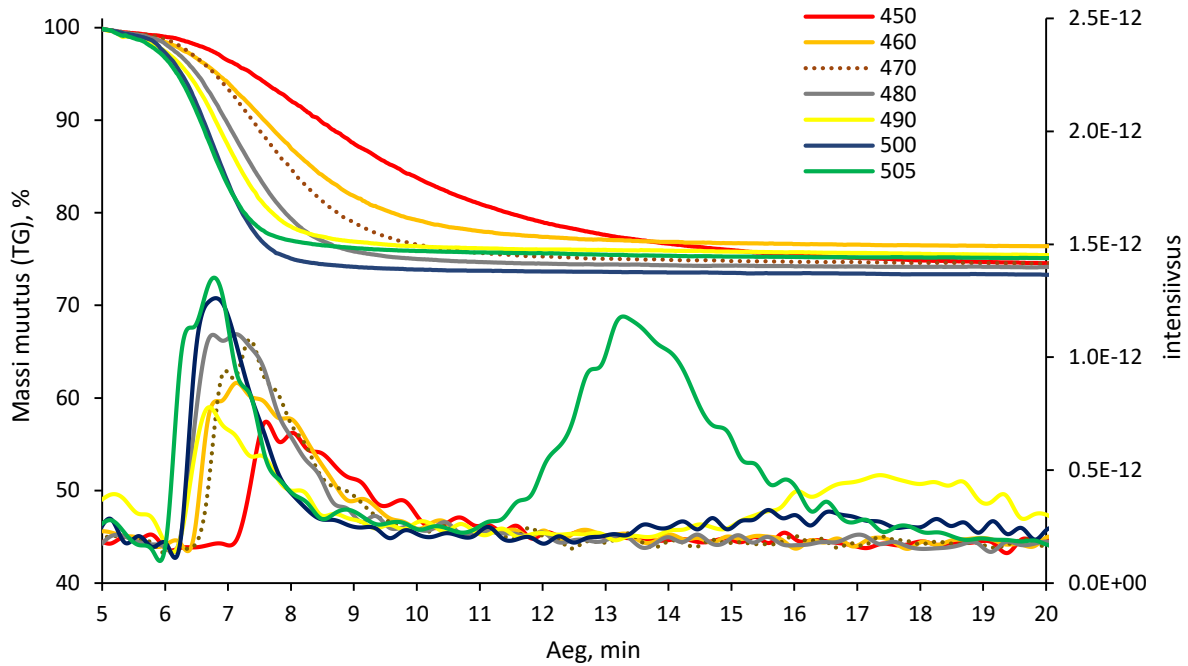


Joonis 24. Põlevkivi lämmastiku keskkonnas kuumutamise termoanalüütilised kõverad erinevatel lõpptemperatuuridel

Joonis 24 on näha, et vastavalt ootustele on massi vähenemise kiirus otseselt sõltuv protsessi lõpptemperatuurist. Võrreldes tulemusi näiteks põlemiskeskkonnas saadud tulemustega, jääb üldine massikadu veidi väiksemaks. Lineaarsel kuumutamisel õhu keskkonnas on orgaanilise aine lagunemisel massikadu suurusjärgus 28,5% (antud projekti raames kasutatud põlevkivi korral). Seega jääb ka temperatuuril 505 °C läbi viidud katses orgaanilise aine lagunemisele (pürolüüs) vastava massikadu võrreldes põlemiskeskkonnaga umbes 2% võrra väiksemaks.

Kuumutuskiirus oli kõikide analüüsides puhul võrdne. Kõige madalama analüüsitud lõpptemperatuuri (422 °C) puhul ei saavutatud ka 30 minuti jooksul stabiilset lõppmassi ning üldine massikadu jäi selle aja jooksul suurusjärku 20%. Võrdlusena võib välja tuua, et 500 °C juures oli massikadu 26%. Stabiilsem massikadu on 10 minuti möödudes märgatav alates lõpptemperatuuridest 470 °C, olles indikatsiooniks, et sellest madalamatel temperatuuridel võtab orgaanilise aine täielik lagunemine kauem aega kui antud analüüs kestis.

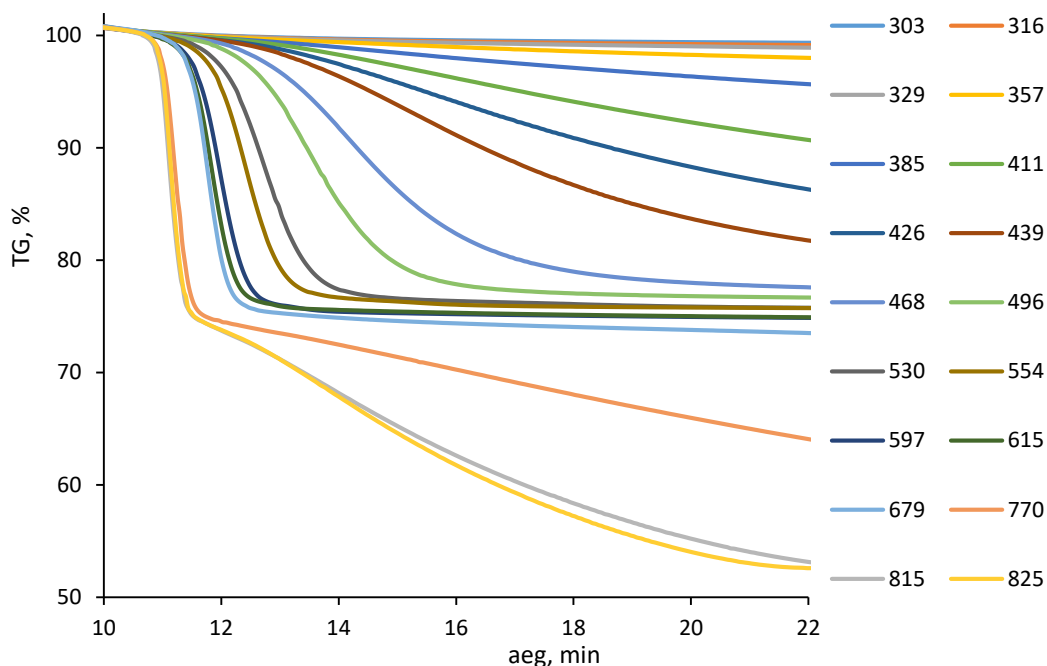
Eralduvate gaaside analüüsil on näha protsessi lõpptemperatuuri selge mõju väävlit sisaldavate gaaside eraldumisele – suurim efekt avaldus temperatuuridel alates 490 °C. Sealjuures on oluline silmas pidada, et erinevused olid märgatavad just eeldatavalt püriitse väävlit lagunemisel eralduva H<sub>2</sub>S korral, väävlit teiste vormide puhul nii märkimisväärseid erinevusi ei täheldatud.



Joonis 25.  $H_2S$  eraldumise profiilid põlevkivi pürolüüsil erinevatel lõpptemperatuuridel

Joonis 25 on kujutatud fragmendi  $m/z$  33 eraldumist erinevatel temperatuuridel. Nimetatud massilaengu suhe valiti seetõttu, et kuigi molekulaarpiigiks on  $H_2S$  korral  $m/z$  34, esineb sellel piigil spektraalset ülekatet  $SO_2$  eraldumisega, ent  $m/z$  33 puhul vastav ülekatte puudub. See võimaldab eristada konkreetselt  $H_2S$  eraldumist. on selgelt näha, et püriitse väävl, mis analüüsil eraldub  $H_2S$  kujul, lagunemist on võimalik vähendada hoides termilisel töötlemisel temperatuuri alla 490 °C. Nimelt on juba alates temperatuurist 490 °C märgata  $H_2S$  eraldumist kahe piigina. Märkimisväärne erinevus on ka temperatuuri tõstmisel ainult 5 °C võrra 500 °C pealt 505 °C peale – viimasel juhul täheldati juba 11ndal minutil intensiivset eraldumist – sellisel juhul on temperatuur piisavalt kõrge, et toimuks väävl ühendite eraldumine kahe eristatava piigina.

Sarnased katsed viidi läbi ka kasutades uudset kiirahju, mis võimaldab proovi kuumutada lineaarse kiirusega kuni 1000 °C/min, simuleerimaks võimalikult lähedaselt olukorda tööstuses. Antud tulemused on nähtavad Joonis 26.



Joonis 26. Põlevkiviproovi massikadu sõltuvalt lõpptemperatuurist kasutades kuumutuskiirust 500 °C/min (veel avaldamata andmed)

Nagu on näha Joonis 26, varieeriti kiirahju kasutamisel proovi lõpp-temperatuuri laiemas vahemikus kui eelnevates katsetes ehk veeaurahju kasutamise puhul.

Orgaanilise aine lagunemine toimub antud tingimustel suure kuumutuskiiruse tõttu ootuspäraselt väga lühikese aja jooksul. Suurem osa lagunemist võib sõltuvalt lõpp-temperatuurist toimuda minutiga. Märkimisväärne vahe on eristatav lõpp-temperatuuridel 439 ning 468 °C – 439 °C puhul on tegemist pigem lauge ja ühtlase vähenemisega, ent 468 °C puhul on peaaegu võimalik eristada massikao astet. Sellest kõrgematel temperatuuridel toimub orgaanilise aine lagunemine ootuspäraselt oluliselt kiiremini, ent ka temperatuuril 825 °C veel selgelt eristatava astmena.

Andmete põhjal on selgelt näha, et juba lõpp-temperatuuril 770 °C hakkab toimuma põlevkivis sisalduvate karbonaatsete mineraalide, ehk dolomiidi ja kaltsiidi, osaline ehk mittetäielik lagunemine. Kõrgeimatel analüüsitud lõpp-temperatuuridel, ehk 815 ja 825 °C, on vastav lagunemine oluliselt kiirem ning järgib mõlema temperatuuri puhul sarnast profiili – lagunemine toimub lauge sammuna, mitte konkreetselt eristatava astmena (nagu näiteks madalamate kuumutuskiiruste puhul iseloomulik on). Massikadude erinevus kahel viimasel lõpp-temperatuuril on väga väike, olles indikatsiooniks ligi täielikust karbonaatsete mineraalide lagunemisest, lisaks viitab sellele ka üldine massikaoastmete suurus.

### 3.1.9 Laborikatsete kokkuvõte

Projekti jooksul uuriti katseliselt põlevkivi pürolüüsi ja gaasistamise protsesse eesmärgiga hinnata erinevate protsessi parameetrite ja keskkondade mõju tekkivatele saadustele.

Lab-scale ehk laborikatse mastaabis ja kasutades termogravimeetrist analüsaatorit viidi läbi katsed selgitamaks välja erinevate gaasiliste keskkondade mõju põlevkivi pürolüüsi protsessile. Võrreldes He,



Ar, N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> oli märkimisväärne erinevus ainult CO<sub>2</sub> puhul – antud keskkonnas oli selgesti eristatav karbonaatsete mineraalide lagunemise astmes dolomiidi ja kaltsiidi lagunemine, kusjuures teistes keskkondades toimus vastav lagunemine üheastmelisena. Sarnased katsed viidi läbi ka uudset kiirahju kasutades – antud juhul võrreldi N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> keskkondasid kuna eelnevalt oli teada saadud, et N<sub>2</sub>, He ja Ar keskkonnas käitub proov sarnaselt. Kuumutuskiirusel 1000 °C/min ilmnes, et protsess on nii kiire, et ka CO<sub>2</sub> keskkonnas toimub karbonaatsete mineraalide lagunemine üheastmeliselt.

Samuti uuriti pürolüüsi protsessi lõpp-temperatuuri mõju protsessi kulgemisele. Kaardistati ilmne seos lõpp-temperatuuri suhtes ning nähti, et väävlit ühendite eraldumisele on temperatuuril ilmselge mõju. Nimelt juba lõpp-temperatuuri 490 ja 500 °C puhul oli märgata H<sub>2</sub>S eraldumises erinevusi – 490 °C puhul toimus eraldumine ühe piigina, viidates, et osa väävlit sisaldavatest ühenditest jäid lagunemata. Kasutades samadeks katseteks kiirahju ning suuremaid kuumutuskiirusi visualiseeriti ka lõpp-temperatuuri mõju massikao suurusele. Näidati, et juba temperatuuril 770 °C hakkas karbonaatsete mineraalide lagunemine osaliselt toimuma.

Lab-scale ehk laborikatse mastaabis katsetes uuriti esmalt pürolüüsikeskkonna ja temperatuuri mõju. Selleks viidi läbi katsed lämmastiku ja süsihappegaasi keskkonnas viiel erineval temperatuuril vahemikus 500-900 °C ning uuriti mõju tahke jäägi omadustele ja gaaside koostisele. Temperatuuri kasvades on mõlemas keskkonnas näha kõikide analüüsitud gaaside - H<sub>2</sub>, CO ja CH<sub>4</sub> - osakaalu tõusu, sealjuures on tõus märgatavam 800 ja 900 °C juures. Kõikide analüüsitud gaaside kontsentratsioon oli N<sub>2</sub> keskkonnas läbi viidud katsete puhul kõrgem. Peamised muutused tahke jäägi mineraalses koostises on seotud karbonaatsete mineraalide (kaltsiit, dolomiit) lagunemisega kõrgematel temperatuuridel (800, 900 °C).

Veeauru manulusel tehtud katsete puhul võib näha H<sub>2</sub> kontsentratsiooni tõusu veeauru osakaalu suurenedes. Maksimaalne saagis saavutati lämmastik-veeauru suhtel 1:3, kus vesiniku keskmine sisaldus pürolüüsigaasis oli 3,69 mahuprotsenti. Veeauru osakaalu tõusul täheldati ka CH<sub>4</sub> osakaalu tõusu. CO sisaldus erinevate keskkondade lõikes praktiliselt ei muutunud.

Fischeri retordis teostatud katsete tulemused näitavad, et põlevkivi kuumutamisel erinevates keskkondades kuni lõpptemperatuurini 520°C saadud õli koostis oluliselt ei muutu. Küll aga võib täheldada mõningat mõju gaasi ja õli saagisele:

- N<sub>2</sub> keskkonnas veeauru manulusel gaasi saagis kasvab vähesel määral.
- CO<sub>2</sub> keskkonnas (võrreldes N<sub>2</sub> keskkonnaga) kasvab õli saagis peamiselt gaasi saagise arvelt ja seda eriti veeauru manulusel.

Pürolüüsikeskkondade ja tingimuste varieerimine võimaldab mõningal määral mõjutada protsessis tekkiva tahke jäägi saagist. Poolkoksi jääkmass vähenes temperatuuri suurenedes 75 %-lt 62 %-ni, sõltumata pürolüüsikeskkonnast (N<sub>2</sub> või CO<sub>2</sub>). Kui temperatuuri tõstmine ilmselgelt vähendab tahke jäägi osakaalu nii orgaanilise (kuni 500°C) kui ka mineraalse osa lagunemisest (temperatuuridel >700°C) tulenevalt, siis täheldati ka seda, et pürolüüsil veeauru manulusel on tahke jäägi saagis madalam. Seda nii 520°C kui ka 700°C juures.

Tööst on näha, et termilise töötuse keskkonna muutmine ei oma olulist mõju põlevkivi pürolüüsiprotsessile temperatuuridel alla 700 °C. Seega saab edukalt varieerida gaasilist keskkonda, mistõttu on pürolüüs potentsiaalselt ühildatav ka CO<sub>2</sub> püüdmistehnoloogiatega.

### 3.2 Kütuste pürolüüsi katseseade

Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituuti töötati välja ja ehitati „Innovatiivsed põlevkivi gaasistamise, pürolüüsi ja põletamise tehnoloogiad“ raames kiirpürolüüsi katseseade. Katseseadme projekteerimist ja paigaldust finantseeriti TTÜ eraldiseisva arendusprojektina. Seadme projekteerimine algas 2020. aasta kevadel, esimeste detailide valmistamine ja montaaž algas 2020. aasta oktoobris. Arendusprojekti raames valmis ka magistritöö pealkirjaga „Kiirpürolüüsi katseseadme arvutused ja projekteerimine“ [109].

Idee põlevkiviõli tootmiseks põlevkivi utmisega keevkihtseadmetes tekkis juba 2005. aastal ja realiseerus esialgu koostatud kasulikus mudelis [110] ja teoreetilistes teadustöodes [111].

Seni on põlevkivi töötlemiseks kasutusel kaks erinevat tööstuslikku utmistehnoloogiat: esimeses kasutatakse retortgaasi gaasilise soojuskandjana või teiseks poolkoksi tahke soojuskandja jaoks. Esimene on rakendatud Eestis pikaajaliselt ja on tuntud kui Kiviteri protsess, (gaasilise soojuskandjana protsessi rakendatakse ka Hiinas, Venemaal ja Brasiilias); teine on Galoteri protsess, tehnoloogiatena Eestis tuntud kui Enefit ja Petroter tehnoloogia. Kanadas ja Queenslandis kasutatav Alberta Taciuki protsess (ATP) kuulub tahkete soojuskandjate kategooriasse. Kiviteri protsess sobib kõrge kütteväärtusega tükilise põlevkivi taastamiseks. Kiviteri protsessi seadmed on tähelepanuväärsed oma kompaktsuse poolest, kuid energeetiline efektiivsus on madal, protsessi käigus moodustub poolkoks, mis ladestatakse. Galoteri protsess sobib peeneteralise ja madalama kvaliteediga põlevkivi jaoks. Selle tootmistõhusus on suurem (85–90%) ja see kasutust kütusena leiab suurema kütteväärtusega poolkoksigaas. Kuid Galoteri protsess on seotud keeruka mitmeastmelise tehnoloogilise skeemi ja seadmetega.

Keevkihtpürolüüsi kui protsessi eeliseks on:

- Võimalik saavutada kõrged kuumutamiskiirused,
- tagatud on kõrged soojusülekanndetegurid,
- täpne ja kontrollitav reaktsioonitemperatuur,
- kuuma auru lühike viibeaeg materjali osakese pinnal (vähendab edasisi reaktsioone),
- kiire koksi eemaldamine, et vähendada aurude krakkimist,
- kiire aurude jahutamine, et saada vedelprodukte

Lisaks füüsilise- keemilise protsessis toimuvale eelistele on oodatav madalamad tootmiskulud, kui ka vähesem keskkonnamõju. Hinnangulised arvutused näitavad, et keevkihtretordi läbilaskevõime on 6,5–7,8 tonni põlevkivi ühe m<sup>3</sup> retordimahu kohta tunnis, kuid Galoteri retordi sama väärtus on umbes 0,6 tonni põlevkivi ühe m<sup>3</sup> retordi kohta tunnis.

Oluline eelis on, et keevkihtretort on vähemtundlik pürolüüsitava materjalile.

Üks viis ressursside/kütuste kasutamisest tingitud tagajärgede vähendamiseks on tõsta ressursside kasutamise efektiivsust. Keevkihttehnoloogia on täna teadaolev efektiivseim ja parim lahendus, mis oleks sobilik kohandada ka ringmajanduse põhimõttele plastide/rehvide ja muude lendosade rikaste jääkmaterjalide taaskasutamisel. Vastavaid uuringuid ja katseid saaks läbi viia projekteeritud kiirpürolüüsi katseseadmel.

### 3.2.1 Katseseadme kirjeldus

Katseseade on ettenähtud (projekteeritud ja arvutatud) põlevkivi pürolüüsiks täiskoormusel kuni 20 kg/h. Kütuste pürolüüsi katseseadme (Joonis 27) keskne osa koosneb keevkihtkoldest B ja selle kohal paiknevast pürolüsaatorist D. Põlevkivi juhitakse nii keevkihtkoldesse kui ka pürolüsaatorisse kütuse punkritest J tigutoitjatega B1 ja B2.

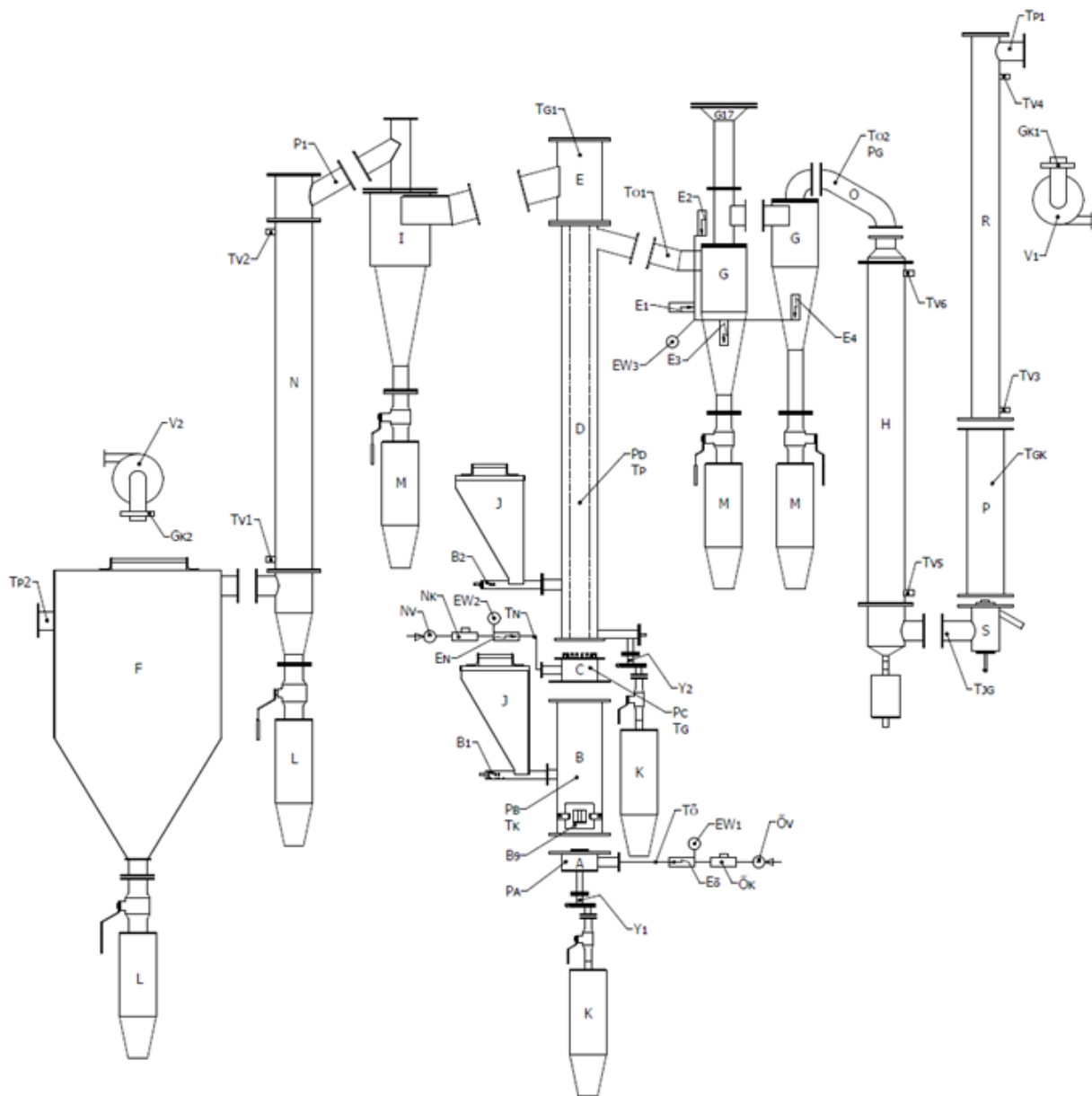
Keevkihtkoldes põletatakse põlevkivi (või põlevkivi ja põlevkivi poolkoksi), selleks et kuumade põlemisproduktidega kuumutada pürolüsaatoris põlevkivi. Põlevkivi põlemisproduktid, mis väljuvad pürolüsaatori gaasikäigust DG, puhastatakse lendtuhest tuhatüklonis I, jahutatakse koldegaaside jahutajas N ja puhastatakse lõplikult kottfiltris F ning suunatakse tõmbeventilaatori V2 abil korstnasse. Jämedateraline alltuhk eraldatakse keevkihtkoldest tuhaeraldajaga Y1.

Põlevkivi pürolüsaator kujutab endast ringkanalit, mille keskosas on gaasikäik, mida läbivad keevkihtkoldest väljuvad põlevkivi kuumad põlemisproduktid. Kandegaasina kasutatav ettesoojendatud lämmastik juhitakse läbi gaasikarbi ja resti C pürolüsaatorisse. Pürolüsaatori ringkanali keevkihis ja kihi kohal toimub põlevkivi kuumutamine esiteks ettesoojendatud kandegaasiga ja teiseks kuumade koldegaasidega läbi pürolüsaatori siseseina, mille tulemusena toimub põlevkivi pürolüüs. Jämedateraline poolkoks eraldatakse pürolüsaatori alt poolkoksieraldajaga Y2. Pürolüsaatorist väljuvad õliaurud puhastatakse peeneteralisest poolkoksist kahes järjestikku paiknevas tsüklonis G. Selleks, et ära hoida õliaurude jahtumist ja õli väljakondenseerumist tsüklonites, kasutatakse tsüklonites vajaliku temperatuuri hoidmiseks elektrikütet (E1 – E4). Tsüklonites poolkoksist puhastatud õliaurud sisenevad juhatajasse H, kus gaasidest kondenseeruvad välja õli ja vesi, kogunedes õlinõusse H12. Juhatajast väljuvad jääkgaasid segatakse põlemisõhuga põletis S ja põletatakse koldes P. Jääkgaasi leegi kustumise vältimiseks on kolde allosas vedelgaasi põleti, milles gaas põleb püsivalt. Gaaside põlemisproduktid jahutatakse juhatajas R ja suunatakse tõmbeventilaatori V2 abil korstnasse.

Antud katseseadme konstruktsiooni puhul keevkivikoldest väljuvad põlevkivi kuumad põlemisproduktid ja kuum lendtuhk ning pürolüüsi käigus tekkivad õliaurud ja lendkoks omavahel otseselt kokku ei puutu.

Katseseade käivitatakse käsitsi juhtimisega. Peale stabiilse töörežiimi saavutamist peab olema võimalik katseseadme parameetreid hoida stabiilsena nii käsitsi- kui ka automaatjuhtimise teel. Katseseadme režiimide automaatsele juhtimisele saab üle minna järkjärgult, olenevalt sellest kui hästi seade allub käsitsi juhtimisele.

Käesoleva katseseadme puhul on kütuste pürolüüsi protsess lahendatud uudsel viisil, seepärast võib katsetööde käigus kerkida üles probleeme nii mõõtmiste kui ka režiimide juhtimise poole pealt, mis vajavad täiendavaid lahendusi.



Joonis 27. Katseseadme skeem

Katseseadme põhisõlmed:

- A – kolde rest ja õhukarp,
- B – kolde kest,
- C – gaasikarp ja rest,
- D – pürolüsaator,
- DG – pürolüsaatori gaasikäik,
- E – ülemine koldetoru,
- F – kottfilter,
- G – poolkoksi tsüklon (2x),
- H – õli- ja veeaurude jahutaja,

- I – tuhatsüklon
- J – tigutoitja ja kütusepunker (2x),
- K – tuha- ja poolkoksipunker (2x),
- L – tuhapunker (2x),
- M – tuhapunker (2x),
- N – koldegaaside jahuti,
- O – ühendus gaasitoru,
- P – jääkgaaside kolle,
- R – jääkgaaside jahuti,
- S – jääkgaaside põleti.

Katseseadme abiseadmed:

- B1 – kolde tigutoitja,
- B2 – pürolüsaatori tigutoitja,
- Y1 – alttuhaeraldaja,
- Y2 – poolkoksieraldaja,
- EÕ – õhu eelsoojendi,
- EW1 – õhu eelsoojendi koormuse regulaator,
- Õk – õhu kulumõõtja,
- Õv – suruõhu ventiil (õhk suruõhu süsteemist),
- EN – lämmastiku eelsoojendi,
- EW2 – lämmastiku eelsoojendi koormuse regulaator,
- Nk – lämmastiku kulumõõtja,
- Nv – lämmastiku ventiil (balloonist),
- E1, E2, E3, E4 – poolkoksi tsüklonite soojendid,
- EW3 – poolkoksi tsüklonite soojendite koormuse regulaator,
- V1, V2 – tõmbeventilaator,
- GK1, GK2 – gaasiklapp.

Katseseadme temperatuurid:

- Tõ – põlemisõhu temperatuur,
- Tk – kolde B temperatuur,
- Tn – lämmastiku temperatuur,
- Tg – gaasikarbi C temperatuur,
- Tp – pürolüsaatori D temperatuur,
- T01 – õliaurude temperatuur enne poolkoksitsüklooneid G,
- T02 – õliaurude temperatuur peale poolkoksitsüklooneid G,
- Tjg – jääkgaaside temperatuur enne põletit S,
- Tgk – jääkgaaside temperatuur peale põletit S,
- Tp1 – suitsugaaside temperatuur peale jäägaaside jahutit R,
- Tp2 – suitsugaaside temperatuur peale kottfiltrit F,
- Tg1 – suitsugaaside temperatuur enne tuhatsüklonit I,

- Tg2 – suitsugaaside temperatuur enne kottfiltrit F,
- Tv1 – jahutisse N siseneva jahutusvee temperatuur (võrguvesi),
- Tv2 – jahutist N väljuva jahutusvee temperatuur,
- Tv3 – jahutisse R siseneva jahutusvee temperatuur (võrguvesi),
- Tv4 – jahutist R väljuva jahutusvee temperatuur,
- Tv5 – jahutisse H siseneva jahutusvee temperatuur (jahutussüsteemist),
- Tv6 – jahutist H väljuva jahutusvee temperatuur.

Õhu ja gaaside rõhud katseseadmes:

- Pa – rõhk õhukarbis A, RÕHK
- Pb – rõhk/tõmme koldes B,
- Pc – rõhk gaasikarbis C, RÕHK
- Pd – rõhk/tõmme pürolüsaatoris D,
- Pg – rõhk/tõmme peale poolkoksitsüklooneid G,
- Pi – rõhk/tõmme enne tuhatsüklonit I.

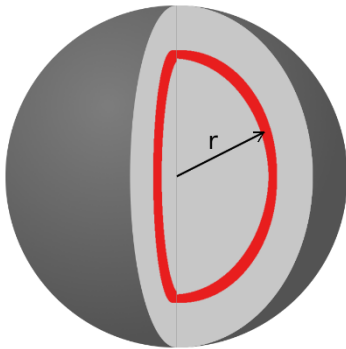
Olulised mõõteparameetrid:

- põlevkivi kulu B1 koldesse (kg/h),
- põlevkivi kulu B2 pürolüsaatorisse (kg/h),
- Põlemisõhu kulu Õk ja rõhk Pa (m<sup>3</sup>/h, MPa),
- Lämmastiku kulu Nk, rõhk Pc (m<sup>3</sup>/h, MPa),
- Kolde B temperatuur Tk ja rõhk Pb (°C, Mpa),
- Õliaurude temperatuur T3 ja rõhk P (puudu jooniselt) (°C, Mpa),
- Jääkgaaside temperatuur T4 ja rõhk P4 (°C, Mpa),
- Pürolüsaatori temperatuur T8 ja rõhk P8 (°C, Mpa),
- Õliaurude temperatuur T9 ja rõhk P9 peale pürolüsaatorit (°C, Mpa),
- Koldegaaside I I temperatuur T5 ja rõhk P5 (°C, Mpa),
- Koldegaaside I I temperatuur T6 ja rõhk P6 (°C, Mpa),
- Põlemisõhu eelsoojendi E1 temperatuur Tõ (°C),
- Lämmastiku eelsoojendi E2 temperatuur Tn (°C)
- Poolkoksi tsüklonite soojendite temperatuur T7 (kõigil sama temp ja tähis) (°C)

### 3.3 Põlevkiviosakeste temperatuuri muutumise ja vajaliku kuumutusaja modelleerimine

Üks oluline parameeter pürolüüsi seadmes on osakese viibeag. Kui osake ei viibi piisavalt kaua reaktoris, siis pürolüüsi protsess ei jõua lõpuni toimuda ja järgi jäänud orgaanilist ainet on osakeses rohkem. Liiga pika viibeaja puhul peab seade olema suurem või tootmiskaht väiksem. Sellepärast modelleeriti antud projekti raames põlevkivi osakese temperatuuri ja orgaanika sisaldust sõltuvalt viibeajast.

Mudelis eeldati, et osake on sfääri kujuline ja seega jagati osake näilisteks õhukesteks kihtideks. Kihi paksuseks valiti umbes 30  $\mu\text{m}$ , aga väiksemate osakeste puhul valiti väiksem paksus nii, et oleks vähemalt 5 kihti. Joonis 28 näitab, kuidas sfääriline osake jagati kihtideks. Kuigi põlevkivi on anisotroopiline materjal (omadused võivad olla erinevad sõltuvalt suunast), olid osakesed antud simulatsioonis suhteliselt väikesed ja seega eeldati, et anisotroopilisus ei oma mõju. Sellepärast ei võetud seda mudelis arvesse.



Joonis 28. Näide osakese kihtideks jagamisest, punane osa tähistab ühte sfäärilist kihti

Simulatsioonis muudeti igal ajahetkel iga kihi temperatuuri ja orgaanika sisaldust. Igal ajasammul arvutati pürolüüsi kiirus ja soojusülekanne. Seejärel kasutati 4. järgu Runge-Kutta meetodit, et integreerida ja arvutada temperatuuri ja orgaanika sisalduse muutus antud ajavahemikus. Simulatsioonis kasutati muudetavat ajasammu, mida muudeti vastavalt soojusülekanne kiirusele. Kõige väiksem kasutatud ajasamm oli 0,00001 sekundit.

Soojuse mudelis võeti arvesse juhtivust kihtide vahel, soojusülekanne osakese pinna ja keskkonna vahel ja reaktsiooni entalpiat. Kuivatamist ei võetud arvesse kuna eeldati, et osakesed olid juba kuivad. Ühe kihi soojuse bilanss on näitlikustatud Valemis 1.

$$V\rho c_p \frac{dT}{dt} = \sum_i \frac{k}{l} A_i (T_i - T) + hA(T_{env} - T) + V\rho x_{org} \Delta H_{rxn} \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

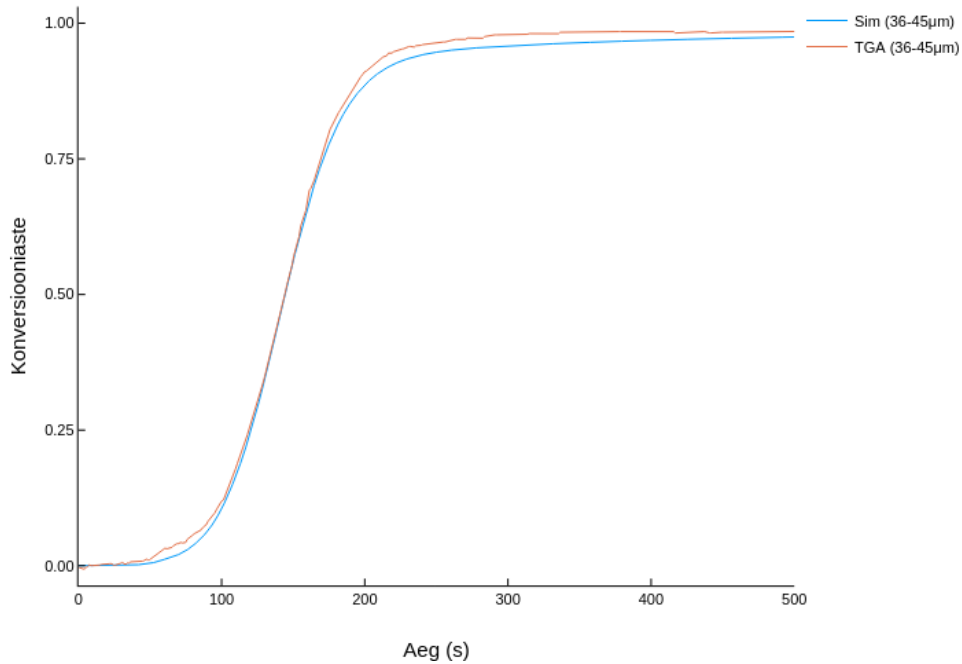
Valemis 1 on  $V$  kihi maht,  $\rho$  põlevkivi tihedus,  $C_p$  põlevkivi soojusmahtuvus,  $T$  osakese temperatuur,  $t$  on viibeag,  $k$  põlevkivi soojusjuhtivus,  $l$  kihi paksus,  $A$  on pindala mille kaudu soojusvahetus toimub,  $T_i$  kõrval oleva kihi temperatuur,  $h$  soojusülekanne tegur keskkonna ja osakese pinna vahel,  $T_{env}$  keskkonna temperatuur,  $x_{org}$  põlevkivi algne orgaanika sisaldus,  $\Delta H_{rxn}$  põlevkivi pürolüüsi reaktsiooni soojus ning  $\alpha$  põlevkivi orgaanika konversiooniaste.

Põlevkivi soojusmahtuvust, tihedust ja soojusjuhtivust valiti kirjanduse põhjal [74], [112], [113]. Põlevkivi orgaanika sisalduseks valiti 22%. Kineetika mudelina kasutasime jaotatud aktivatsiooni



energia mudelit [114]. Kineetika parameetrid optimeeriti kasutades varasemalt mõõdetud andmeid Maateni jt artiklist [115]. Pürolüüsi reaktsiooni soojus mõõdeti diferentsiaalse kalorimeetriaga.

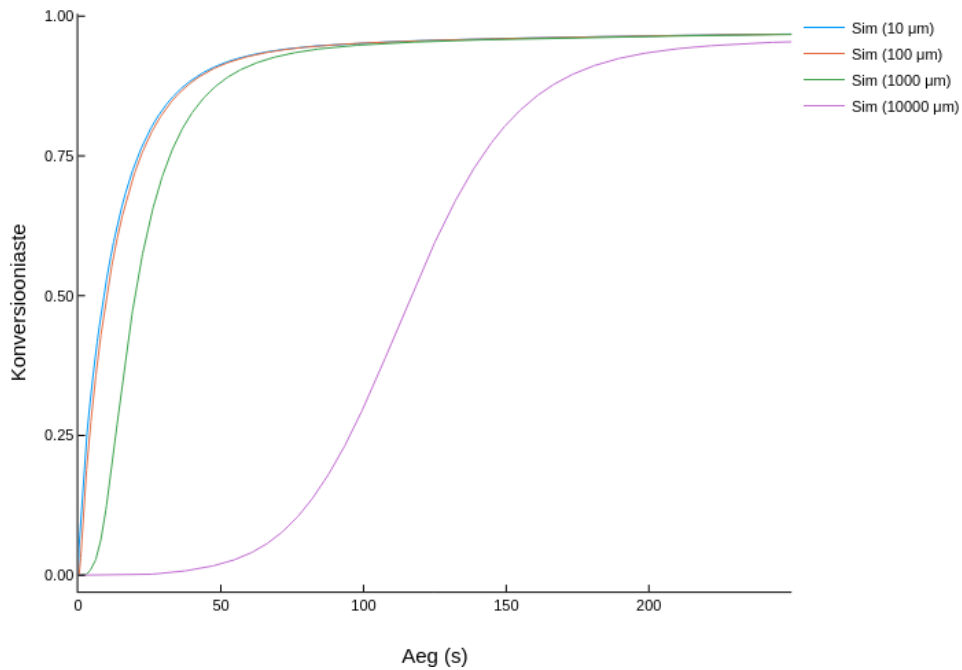
Esiteks valideeriti mudel katseliselt mõõdetud andmete vastu. Katseliselt määrati põlevkivi massikadu termogravimeetrilise analüüsiga (TGA). Simulatsioonis kasutati proovi temperatuuri andmeid TGA-st, et määrata keskkonna temperatuur igal ajahetkel. Sellega tehti kindlaks, et tingimused oleksid sarnased TGA katsetele. Joonis 29 näitab võrdlust katseandmete ja simulatsiooni tulemuste vahel.



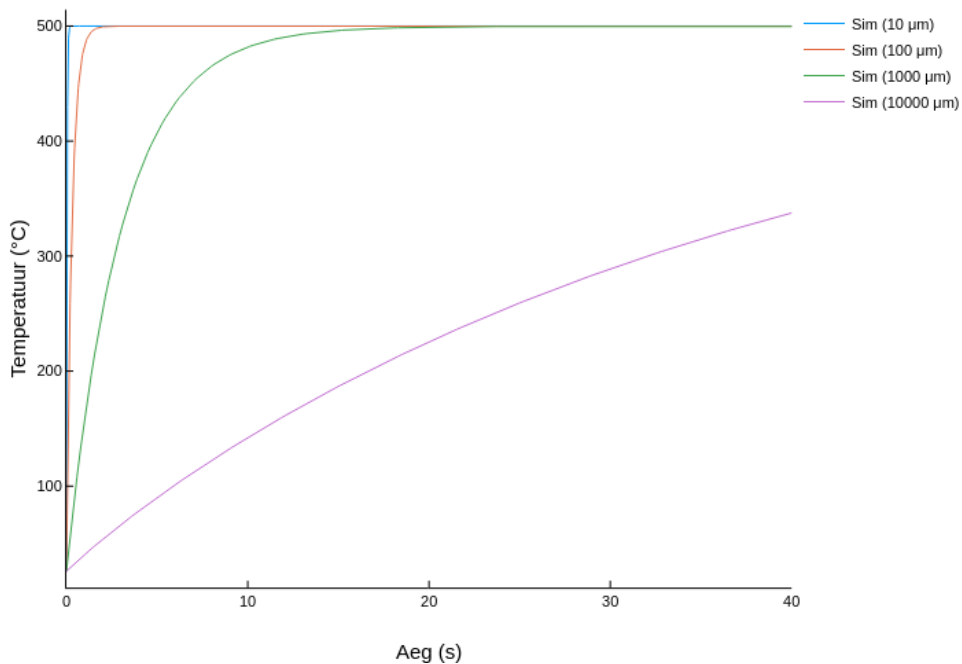
Joonis 29. Võrdlus TGA katseandmete ja simulatsiooni tulemuste vahel

TGA-s on proovi kaalutised tavaliselt väga väikesed, kuni 10 mg, ja soojusülekanne toimub kiiresti, seega reaktsioonikiirus on põhiline piirang [116]. Keevkihtreaktoris on üldiselt sarnane olukord. Kuna osakesed on väikesed ja soojusülekanne tegur on suur, tõuseb temperatuur tavaliselt kiiresti ja reaktsiooni kineetika peaks suuresti määrama vajaliku viibeaja.

Pärast valideerimist simuleeriti osakese käitumine keevkihtreaktoris. Kuna keevkihtreaktor on juba osakese sisenedes kõrgel temperatuuril, kasutati konstantset väärtust keskkonna temperatuuri jaoks (500 °C). Sooritati simulatsioone erinevate osakese läbimõõtudega selleks, et uurida läbimõõdu mõju tulemustele. Simulatsioonides kasutati soojusülekande tegurit väärtusega  $200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Joonis 30 ja Joonis 31 abil on võimalik hinnata, milline oleks vajalik viibeag keevkihtpürolüüsis sõltuvalt osakese läbimõõdust.



Joonis 30. Konversiooniaste osakeses sõltuvalt ajast ja osakese läbimõõdust



Joonis 31. Temperatuur osakeses sõltuvalt ajast ja osakese läbimõõdust

#### 4. Majanduslik tasuvus

Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030 kinnitati Riigikogu otsusega 16. märtsil 2016. „Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016 – 2030“ üldine eesmärk on põlevkivivaldkonnas riigi huvi elluviimine. See seisneb nii põlevkivi kui rahvusliku rikkuse efektiivses ja säästlikus kasutamises kui ka põlevkivisektori jätkusuutliku arengu tagamises. Arengukavale toetudes on sätestatud, et põlevkivi jääb vähemalt 15 aasta jooksul Eestis elektri ja põlevkiviõli tootmise põhiliseks tooraineks.

Põlevkivi arengukava seab riigi huvi elluviimise vajadusest tulenevalt kolm strateegilist eesmärki:

- põlevkivi kaevandamise efektiivsuse tõstmine ja negatiivse keskkonnamõju vähendamine,
- põlevkivi kasutamise efektiivsuse tõstmine ja negatiivse keskkonnamõju vähendamine,
- põlevkivialase haridus-ja teadustegevuse arendamine.

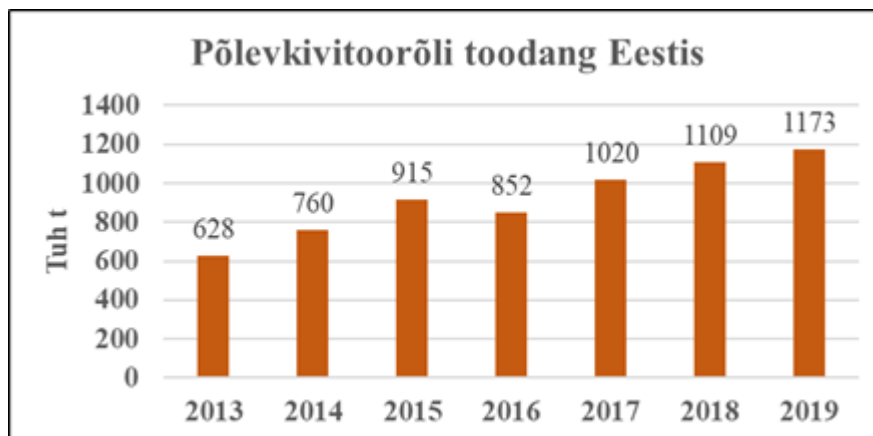
Eesti Energia on teatanud, et plaanib lõpetada põlevkivist elektri tootmise aastaks 2030. Põlevkivist täielikult ei loobuta ning edasi tegutseb Enefit Power keemiatööstusena.

Samas jätkab Eesti Energia uue õlitehase rajamist. Valmimisaastaks on uue õlitehase puhul märgitud 2024. ning selle täisvõimsus plaanitakse saavutada aasta hiljem, 2025. Investeeringu maksumuseks on planeeritud 286 miljonit eurot. Tehase projekteeritud tootmiskaht on 268 000 tonni vedelkütuseid aastas. Uue õlitehase rajamine tuleneb riigi kui omaniku ootusest ja Eesti Energia strateegilisest eesmärgist kasvatada vedelkütuste tootmise osakaalu.

Vaadates statistikat on märgata, et jõudsalt on arenenud põlevkivitoorõli tootmine. Tabel 11 ja Joonis 32 on toodud põlevkivitoorõli toodangumahud Eestis aastail 2013–2019. Lisaks siseriikliku vajaduse katmisele on põlevkivi töötlemisel saadud põlevkivitoorõlil olnud hea ekspordipotentsiaal. Nii eksporditi viimastel aastatel üle 90 % kogutoodangust.

Tabel 11. Põlevkivitoorõli toodang Eestis kokku aastatel 2013–2019 [117], [118]

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Põlevkivitoorõli toodang kokku, tuh t	628	760	915	852	1020	1109	1173



Joonis 32. Põlevkivitoorõli toodang Eestis, algandmed [118]

Põlevkiviõli tootmise eelduseks ongi saadava lisandväärtuse oluline suurendamine. See omakorda seisneb põlevkivi väärdandamises, põlevkivi kasutamisega kaasneva õhu- ning veeheite piiramises ja töötlemisjäätmete suuremas taaskasutamises, ning seejuures põlevkivitööstuse järjepideva arengu tagamises.

Põlevkivist põlevkiviõli tootmisel loodud lisandväärtus on arvatav ja leitav Statistikaameti andmebaasist (seisuga veebruar 2021) otse või arvutatud nende alusel (Tabel 12).

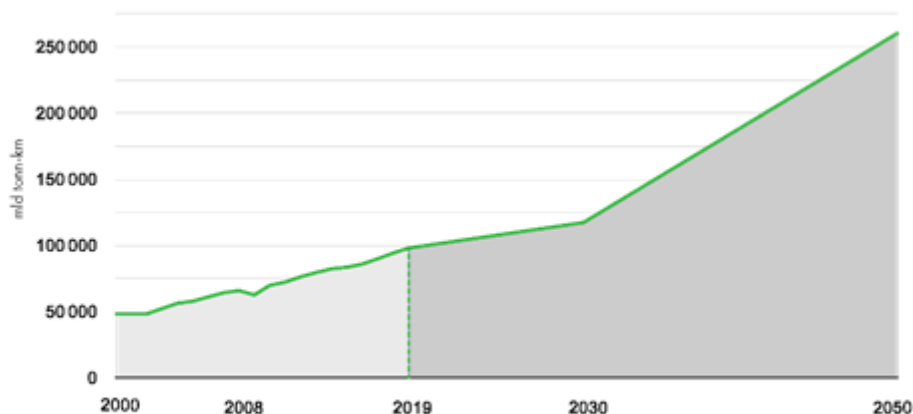
Tabel 12. Põlevkivist põlevkiviõli tootmisel loodud lisandväärtus, M€

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Põlevkivist põlevkiviõli tootmisel loodud lisandväärtus, M€	123,3	126,0	89,8	67,5	66,1	78,1	100,8

Lisandväärtus sõltub nii toodetud energiakandjate kogusest kui ka nende müügihindade tasemetest. Eriti suur on sõltuvus müügihinna tasemest põlevkiviõli tootmise lisandväärtuse korral kuna kütteõlide hinnatase sõltub nafta hinnast maailmaturul.

### Laevandus ja laevakütused

Et 90% põlevkiviõlist tarbitakse raskeõli laevakütuse komponendina, siis on ülimalt oluline aru saada laevakütuse tulevikuvaatest (Joonis 33). Toetudes allikale „United Nations Conference on Trade and Development (UNCTAD), 2020. Review of Maritime Transport 2019” [119], seilab merel üle 120 000 laeva, mille kandevõime ületab 100 tonni. 90% laevadest on kaubalaevad keskmise elueaga 21 aastat. 80% laevandussektori kütusetarbimisest tuleneb rahvusvahelisest kaubavahetusest.



Joonis 33. Rahvusvahelise merekaubanduse maht ja kasvuprognos [115], [116]

Praegusel hetkel ei ole nii rahvusvahelisel (IMO – International Maritime Organization) ega ka Euroopal Liidu tasandil ühtegi meedet, mis reguleeriks CO<sub>2</sub>-neutraalsete lahenduste kasutusele võtmist merekaubanduse laevadel. Probleemid on nii regulatiivsed kui ka tehnoloogilised. Laevade viimine üle LNG-le/vesinikule tähendab tegelikult uute laevade kasutuselevõttu ja uute kütusetootmise tarnelahenduste tegemist. Arvestades, et kaubalaevade keskmine eluiga on 21 aastat, on põlevkiviõlil turupotentsiaal täielikult olemas.

Põlevkiviõli konkurentsivõimeline turule tootmine on enim mõjutatud kütteõlide turuhindadest ja ELi heitkogustega kauplemise süsteemi CO<sub>2</sub>-hindadest. CO<sub>2</sub> emissioon (sõltuvalt õlitootmise

tehnoloogiast) on ca 1,4-2,5 tonni CO<sub>2</sub>/toodetud õli kohta. On selge, et õlitoomist mõjutabki nii ETS direktiivi ülevaatus ja kujundatav tasuta eraldatavate kvootide poliitika aastast 2025+.

Põlevkiviõli tootmise protsesside heidet on võimalik vähendada suunates protsessi vähem poolkoksija ja generaatorgaasi põletamisele, pikendades väärtusahelat ja tootes uttegaasist sünteetilist gaasi või metanooli. Õlitootmisseadmete süsinikuheidet saab vähendada ainult süsiniku püüdmisega. Nende tehnoloogiliste lahenduste tasuvusarvutused ei kuulu antud projekti lahendatavate ülesannete hulka.

## 5. Edasised plaanid ja soovitused

Loodud keevkihttehnoloogial põhineval pooltööstuslik katsestend on loodud lendosarikaste ressursside (biomass, põlevkivi, põlevkivi ja biomassi segu jt segude) gaasistamiseks või madalamatel temperatuuridel toimuva pürolüüsi teostamiseks. Eesmärgiks on hinnata kiirpürolüüsi (teostatav keevkihttehnoloogia tehnoloogia põhiselt) rakendatavust nimetatud orgaaniliste ainete ja nende segude gaasistamisel või pürolüüsil. Hinnata pürolüüsitavate materjalide korral uue tehnoloogia iseärasusi ja efektiivsust ning võrrelda seda hetkel kasutusel olevate (sh bioõli ja põlevkiviõli tootmise) tehnoloogiatega.

Uuritava uue tehnoloogia kasutamisel on potentsiaal ühest küljest vähendada Eesti sõltuvust imporditavatest mootorikütustest, panustada biokütuste tootmise tehnoloogiatesse ja vähendada põlevkivienergeetika keskkonnamõju, teisest küljest panustada Eesti põlevkivikeemiatööstuse arengusse laiemalt, kuna saadavaid gaasilisi või vedelaidprodukte võiks potentsiaalselt kasutada väärtusliku toorainena keemiatööstuses. Peamine uurimisfookus oleks suunatud gaasi- ja vedelkütuse kvaliteeti (nt väävli sisalduse vähendamiseks väävli sidumine peamiselt mineraalainetega) suunavate protsessi parameetrite mõju hindamisele ja toodetud produktide kogustele. Positiivsete tulemuste korral annaksid projektid uue sisendi põlevkivikeemiatööstusele, et arendada jätkusuutlike põlevkivi kasutamise ja kütuste tootmise tehnoloogiaid.

Oluliseks eesmärgiks on protsessides tekkivate (kõrval)saaduste omaduste uuringud peamise suunaga nende edasise väärdamise võimaluste leidmiseks, et vähendada protsessi keskkonnamõju ja tõsta majanduslikku tasuvust.

Laboratoorsel tasandil, näiteks termogravimeetrilise analüsaatori kiirahju kasutades, oleks võimalik üritada veelgi täpsemalt simuleerida tööstuslike tingimusi, et täpsemalt uurida väävli sisaldavate ühendite käitumist kiirpürolüüsi käigus. Selleks oleks vaja analüüsida protsessi käigus eralduvaid gaase mõne „topelt“-süsteemiga, näiteks GCxGC-MS, mis võimaldaks täpsemalt määrata eralduvate ühendite struktuuri. Saadavate andmete põhjal oleks võimalik analüüsida temperatuuri ning erinevate katalüsaatorite või lisandite mõju just ühendite eraldumisele ning seeläbi suunata protsessi nii, et rohkem väävli jääks tahkesse jääki ja vähem toodetavasse õlisse. GCxGC-MS lahenduste laialdasema kasutamise takistuseks on aga seadmete kõrge hind, ca 90000 eurot, ja kõrged käidukulud, mis eeldab, et nimetatud süsteemi rakendamiseks on vajalik suuremahulisema projekti olemasolu.

Tulevastes uuringutes tuleb rohkem tähelepanu pöörata ka pürolüüsi tahkete jääkide taaskasutusvõimaluste leidmisele. Üheks võimaluseks on jätkata jääkide adsorbentidena kasutamise uurimist. Poolkoksist poorse adsorbendi saamise osas on uurimistööd juba alustatud projektiga PSG266 (01.01.2019 – 31.12.2022) "Aktiveerimistingimuste mõju poorse süsiniku valmistamisel põlevkivist" raames. Alusuuringu eesmärgiks on uurida erinevate aktiveerimistingimuste mõju

põlevkivi termilisel töötlemisel tekkivale karboniseeritud materjalile, otsides sedasi põlevkivi jaoks uut, alternatiivset ja jätkusuutlikku kasutamisevõimalust. Projekti raames uuritakse peamiselt pooride moodustumist, kuna see on olulisim parameeter, mis määrab saadud materjali kasutusvaldkonnad ja kasutusefektiivsuse. Lähtuvalt põlevkivi unikaalsest koostisest (mineraalne ja orgaaniline osa ning nende vastastikmõju termilisel töötlemisel), on oodatav, et saadakse poorne materjal, millel on suur eripind, tugevus, tihedus ning lisaks unikaalne kemisorptiooni võime. Adsorbendid on tänapäeval üliolulised, kuna on laialdaselt kasutatavad mitmesugustes keskkonna- ja tööstuslikes rakendustes.

Esialgsete katsed on tõestanud, et pürolüüsi ja aktiveerimise tulemusel on võimalik poolkoksi eripinda oluliselt suurendada. Tulevikus on plaanis uurida konkreetsemaid rakendusvõimalusi ning hinnata saadud poorse materjali efektiivsust erinevate ühendite adsorbeerimisel.

Viimasel ajal on tekkinud kõrgendatud huvi plastide pürolüüsi vastu. Kiirpürolüüsi uuring oleks siin heaks lähtealuseks ka plastide pürolüüsi uuringutele. Plastide pürolüüsi uuringu eesmärgiks oleks leida vastused küsimustele:

- Mis on sorteeritud ja puhastatud erinevat liiki plastmasside (PET, PE, PP, PS, PVC jt eraldi) või puhastamata segaplastjätmete pürolüüsi eelised ja puudused?
- Mis on pürolüüsil baseeruva plastjätmete keemilise taaskasutuse eelised ja puudused?
- Millised on pürolüüsi teel segaplastjätmetest toodetud toodete (õli ja gaasi) saagised ja omadused?
- Milline on  $\text{CaCO}_3$  (tuha; aga ka  $\text{CaO}$  ja vaba  $\text{CaO}$ ) mõju plastjätmete pürolüüsile (saagistele ja toodete omadustele)?

Pürolüüsi rakendamisel plastjätmete puhul peab aga laiemalt vastama küsimustele:

- Tooraine mehaanilise ettevalmistuse ja pürolüüsiprotsessi juhtimise tehnoloogilised lahendused;
- Tooraine eeltötluse lahendused;
- Pürolüüsireaktorite lahendused;
- Olemasolevate tehaste suurused ja kasutatav tooraine;
- Tehnoloogia keskkonnamõju.

Programmi Nutika raames on käivitunud Eesti Energia AS projekt „Põlevkiviõli tootmise  $\text{CO}_2$  jalajälje vähendamise rakendusüraering. Projekti kogumaht on 400 000 € ja ajaline raam 01.07.2020–01.05.2022. Projekti eesmärgiks on hinnata hapnikus põletamise tehnoloogia tööstusliku kasutamise võimalikkust põlevkiviõli tahke soojuskandja (TSK) meetodil eesmärgiga vähendada  $\text{CO}_2$  heitmeid Enefit-280 tehnoloogiaga põlevkiviõli tootmisel. Projekti realiseerumise tulemusena luuakse lähtealused hapnikus põletamise tehnoloogia rakendamiseks Enefit-280 tehnoloogias.

Sisuliselt aga RITA projektiga seotuna on samuti Nutika programmi raames käivitunud Eesti Energia AS projekt „Rakendusüraering väevliühendite vähendamiseks põlevkiviõli toodetest.“, kestvus 01.09.2020–31.05.2022. Projekti kogumaht on 423 000 €. Teadusuuringu eesmärgiks on töötada välja

tehnoloogilise protsessi alused, mis võimaldaks vähendada põlevkivi pürolüüsi produktides väävlisisaldust pürolüüsi protsessi parameetrite muutmise, lisandite kasutamise ja/või gaasifaasi keemilise töötlemise teel. Väävli jääkhulk produktides peab jääma all MARPOL 2020 kehtestatud piiri 0,5%. Selleks uuritakse pürolüüsiõilide keemilist koostist; keemilisest koostisest lähtuvalt pakutakse välja võimalikud reaktsioonid nii pürolüüsiotsessis kui ka gaasifaasis; viiakse läbi laboratoorsed pürolüüsiõikatsed tuvastamaks protsessi parameetreid ja võimalikke lisandeid; uuritakse väävliühendite reaktsioone lisanditega gaasifaasis mudelsegudes ja pürolüüsiõilides; iseloomustatakse gaasifaasi protsessis tekkivaid väävliühendeid ja nende eraldamise võimalusi; eelneva uurimistöõ alusel luuakse laboratoorne katseseade ja kasutatakse ka juba loodud katseseadmeid.

Kokkuvõtteks võib öelda, et Eestil puudub vajadus põlevkiviõõli tootmisest enne 2050. aastat loobuda. Eesti on juba täitnud EL uued 2030 eesmärgid (-55% vs 1990). Eesti on 2020 lõpuks täitnud iseenda REKK 2030 eesmärgi (-70% vs 1990). Laevakütuste turul esineb kasvav nõudlus põlevkiviõõli järele.

## 6. Kasutatud kirjandus

- [1] R. Qudaih, I. Talab, S. Syed, I. Janajreh, and M. Hamdan, "Material characterization and gasification of Jordanian oil shale," *Int. J. Energy, Environ. Econ.*, vol. 19, no. 4, pp. 339–354, 2012.
- [2] G. Y. Gerasimov, V. V. Khaskhachikh, and O. P. Potapov, "A study of pyrolysis of oil shale of the Leningrad deposit by solid heat carrier," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 891, no. 1, 2017.
- [3] Y. A. Strizhakova, N. C. Movsum-Zade, T. A. Avakyan, and T. V. Usova, "Process evaluation of the gasification of Leningrad oil shale," *Solid Fuel Chem.*, vol. 46, no. 4, pp. 237–240, 2012.
- [4] Y. a. Strizhakova and T. V. Usova, "Current trends in the pyrolysis of oil shale: A review," *Solid Fuel Chem.*, vol. 42, no. 4, pp. 197–201, 2008.
- [5] N. Olukcu, J. Yanik, M. Saglam, and M. Yuksel, "Liquefaction of beypazari oil shale by pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 64, no. 1, pp. 29–41, 2002.
- [6] G. Gerasimov, V. Khaskhachikh, and O. Potapov, "Experimental study of kukersite oil shale pyrolysis by solid heat carrier," *Fuel Process. Technol.*, vol. 158, pp. 123–129, 2017.
- [7] H. Barkia, L. Belkbir, and S. A. A. Jayaweera, "Thermal Analysis Studies of Oil Shale Residual Carbon," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 76, pp. 615–622, 2004.
- [8] A. K. Burnham, "Reaction kinetics between CO<sub>2</sub> and oil-shale residual carbon. 1. Effect of heating rate on reactivity," *Fuel*, vol. 58, no. 4, pp. 285–292, 1979.
- [9] I. Bjerle, H. Eklund, M. Linné, and O. Svensson, "Thermogravimetric Analysis of Swedish Shale Char. Kinetics of the Steam-Carbon and Carbon Dioxide-Carbon Reactions," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 21, no. 1, pp. 141–149, 1982.
- [10] D. J. McCarthy and R. C. Close, "A preliminary study of the gasification kinetics of the residue from retorting a lignitic oil shale," *Fuel*, vol. 67, no. 8, pp. 1083–1090, 1988.
- [11] A. K. Burnham, "Reaction kinetics between steam and oil-shale residual carbon," *Fuel*, vol. 58, no. 10, pp. 719–723, 1979.
- [12] B. G. Charlton, "Combustion kinetics of some spent oil shales from the Nagoorin deposit," *Fuel*, vol. 67, no. 10, pp. 1365–1368, 1988.
- [13] A. K. Burnham, "Reaction kinetics between CO<sub>2</sub> and oil-shale residual carbon. 2. Partial-pressure and catalytic-mineral effects," *Fuel*, vol. 58, pp. 713–718, 1979.
- [14] W. Qing, J. Guojun, L. Hongpeng, B. Jingru, and L. Shaohua, "Variation of the pore structure during microwave pyrolysis of oil shale," *Oil Shale*, vol. 27, no. 2, pp. 135–146, 2010.
- [15] Y. Ma and S. Li, "The mechanism and kinetics of oil shale pyrolysis in the presence of water," *Carbon Resour. Convers.*, vol. 1, no. 2, pp. 160–164, 2018.
- [16] Y. HUANG, X. HAN, and X. JIANG, "Characterization of Dachengzi Oil Shale Fast Pyrolysis By Curie-Point Pyrolysis-Gc-Ms," *Oil Shale*, vol. 32, no. 2, p. 134, 2015.
- [17] R. Venderbosch and W. Prins, "Fast pyrolysis technology development," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 4, pp. 178–208, 2010.
- [18] Y. Tian, M. Li, D. Lai, Z. Chen, S. Gao, and G. Xu, "Characteristics of oil shale pyrolysis in a two-stage fluidized bed," *Chinese J. Chem. Eng.*, pp. 8–15, 2017.



- [19] M. Chen, Y. Shi, L. Dong, and Q. Wang, "Flash pyrolysis of fushun oil shale fine particles in an experimental fluidized-bed reactor," *Oil Shale*, vol. 27, no. 4, pp. 297–308, 2010.
- [20] G. Perkins, T. Bhaskar, and M. Konarova, "Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018.
- [21] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, Mar. 2012.
- [22] S. D. Carter and D. N. Taulbee, "Fluidized bed steam retorting of Kentucky oil shale," *Fuel Process. Technol.*, vol. 11, pp. 251–272, 1985.
- [23] P. T. Williams and J. M. Nazzal, "Polycyclic aromatic compounds in oils derived from the fluidised bed pyrolysis of oil shale," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 35, no. 2, pp. 181–197, 1995.
- [24] W. D. Wang and C. Y. Zhou, "Retorting of pulverized oil shale in fluidized-bed pilot plant," *Oil Shale*, vol. 26, no. 2, pp. 108–113, 2009.
- [25] Y. R. Huang, X. X. Han, and X. M. Jiang, "Comparison of fast pyrolysis characteristics of Huadian oil shales from different mines using Curie-point pyrolysis-GC/MS," *Fuel Process. Technol.*, vol. 128, pp. 456–460, 2014.
- [26] Y. Khraisha, "Flash pyrolysis of oil shales in a fluidized bed reactor," *Energy Convers. Manag.*, vol. 41, no. 16, pp. 1729–1739, 2000.
- [27] J. M. Nazzal, "Influence of heating rate on the pyrolysis of Jordan oil shale," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 62, pp. 225–238, 2002.
- [28] Y. H. Khraisha, N. A. Irsousi, and I. M. Shabib, "Spectroscopic and chromatographic analysis of oil from an oil shale flash pyrolysis unit," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 1, pp. 125–134, 2003.
- [29] A. Sadiki, W. Kaminsky, H. Halim, and O. Bekri, "Fluidised bed pyrolysis of Moroccan oil shales using the hamburg pyrolysis process," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 70, no. 2, pp. 427–435, 2003.
- [30] Y. Tian, M. Li, D. Lai, Z. Chen, S. Gao, and G. Xu, "Characteristics of oil shale pyrolysis in a two-stage fluidized bed," *Chinese J. Chem. Eng.*, 2018.
- [31] B. Chen *et al.*, "Studies of fast co-pyrolysis of oil shale and wood in a bubbling fluidized bed," *Energy Convers. Manag.*, vol. 205, no. December 2019, p. 112356, 2020.
- [32] P. N. Kogerman, *The Oil-Shale Industry of Estonia*. Tartu: Ministry of Trade & Industry, 1927.
- [33] Y. Efimov, "Oil shale processing in Estonia and Russia," *Oil Shale*, vol. 17, no. 4, 2000.
- [34] J. Soone and S. Doilov, "Sustainable utilization of oil shale resources and comparison of contemporary technologies used for oil shale processing," *Oil Shale*, vol. 20, no. 3 S, pp. 311–323, 2003.
- [35] Q. Wang, B. Liu, and Z. Wang, "Investigation of heat transfer mechanisms among particles in horizontal rotary retorts," *Powder Technol.*, vol. 367, pp. 82–96, May 2020.
- [36] D. Neshumayev, T. Pihu, A. Siirde, O. Järvik, and A. Konist, "Solid heat carrier oil shale retorting technology with integrated CFB technology," *Oil Shale*, vol. 36, no. 2S, pp. 99–113, 2019.

- [37] "Keskkonnaamet. Aastaruannete register. Enefit õlitööstus - aastaruanne 2020." .
- [38] "Keskkonnaamet. Aastaruannete register. VKG Oil OÜ - aastaruanne 2019." .
- [39] O. Järvik, Z. S. Baird, R. Rannaveski, and V. Oja, "Properties of kukersite shale oil," *OSF Prepr.*, pp. 1–27, 2020.
- [40] "RDKit: Open-source cheminformatics." [Online]. Available: <http://www.rdkit.org>. [Accessed: 02-Mar-2020].
- [41] P. Ertl, B. Rohde, and P. Selzer, "Fast calculation of molecular polar surface area as a sum of fragment-based contributions and its application to the prediction of drug transport properties," *J. Med. Chem.*, vol. 43, no. 20, pp. 3714–3717, 2000.
- [42] D. Hong and X. Guo, "Molecular dynamics simulations of Zhundong coal pyrolysis using reactive force field," *Fuel*, vol. 210, no. May, pp. 58–66, 2017.
- [43] X. Liu, J. H. Zhan, D. Lai, X. Liu, Z. Zhang, and G. Xu, "Initial pyrolysis mechanism of oil shale kerogen with reactive molecular dynamics simulation," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 5, pp. 2987–2997, 2015.
- [44] E. A. Blinova, I. A. Veldre, and H. J. Jänes, *The Toxicology of Shale Oils and Phenols (Токсикология сланцевых смол и фенолов) [in Russian]*. Tallinn: Valgus, 1974.
- [45] D. K. Kollerov, *Physicochemical properties of oil shale and coal liquids (Fiziko-khimicheskie svojstva zhidkikh slantsevykh i kamenougol'nykh produktov)*. Moscow, 1951.
- [46] M. M. Barshevski, E. S. Bezmozgin, and R. N. Shapiro, *Handbook of Oil Shale Processing (Справочник по переработке горючих сланцев) [in Russian]*. Leningrad: Gostopizdat, 1963.
- [47] N. I. Zelenin, *Shale oil liquid fuel (Сланцевое жидкое топливо) [in Russian]*. Leningrad: Gostoptekhizdat, 1948.
- [48] N. I. Zelenin, "The Composition and Properties and Potential Uses of Shale Oils (Состав и свойства и пути использования сланцевой смолы) [in Russian]," *VNIIPS Proc.*, vol. 7, p. 1958, 1958.
- [49] V. V. Sheloumov and S. A. Epstein, "Semicoking oil shale in tunnel ovens (Полукоксование горючих сланцев в туннельных печах) [in Russian]," *Oil Shale Compil. Chem. Technol.*, vol. 2, 1956.
- [50] K. Luts, *The Estonian Oil Shale Kukersite, its Chemistry, Technology and Analysis (Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Tehnologie und Analyse)*. Tartu: K. Mattiesens Buchdruckerei Ant.-Ges., 1934.
- [51] A. Aarna and K. Kask, "About the determination of the group composition of middle oil fractions of shale oil by chromatographic analysis (Об определении группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического анализа) [in Russian]," *Proc. Tallinn Univ. Technol. Ser. A*, p. 51, 1953.
- [52] S. A. Epstein, V. V. Sheloumov, and D. T. Kuznetsov, "Experience from techno-economical comparison of methods of semicoking Baltic oil shale (Опыт технико-экономического сопоставления методов полукоксования прибалтийских горючих сланцев) [in Russian]," *Compil. Quest. Concern. Technol. Econ. Oil Shale Semicoking Ind. (Сб. Вопросы техники и экономики промышленного полукоксования горючих сланцев)*, vol. 2, 1959.

- [53] L. J. Ründal, "Calculation method for determining the chemical composition of shale gas (Расчетный метод определения химического состава сланцевого бензина) [in Russian]," *Proc. Tallinn Univ. Technol. Ser. A*, p. 73, 1956.
- [54] P. N. Kogerman, *On the Chemistry of the Estonian Oil Shale "Kukersite."* Tartu, 1931.
- [55] Q. Jialin, Y. Liang, J. Qian, and L. Yin, *Oil Shale: Petroleum Alternative*. Beijing: China Petrochemical Press, 2010.
- [56] V. Oja and A. Elenurm, "An evaluation of the potential for application of gasification technology for oil shale production in Estonia (Gaasistamistehnoloogiate rakendusvõimaluste hindamine põlevkiviümbertöötlemiseks Eestis) [in Estonian]," Tallinn, 2006.
- [57] B. Maaten, O. Järvik, O. Pihl, A. Konist, and A. Siirde, "Oil shale pyrolysis products and the fate of sulfur," *Oil Shale*, vol. 37, no. 1, pp. 51–69, 2020.
- [58] O. Järvik and V. Oja, "Molecular Weight Distributions and Average Molecular Weights of Pyrolysis Oils from Oil Shales: Literature Data and Measurements by Size Exclusion Chromatography (SEC) and Atmospheric Solids Analysis Probe Mass Spectroscopy (ASAP MS) for Oils from Four Di," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 1, pp. 328–339, 2017.
- [59] R. Kuusik, M. Uibu, K. Kirsimäe, R. Mõtsep, and T. Meriste, "Open-air deposition of Estonian oil shale ash: Formation, state of art, problems and prospects for the abatement of environmental impact," *Oil Shale*, vol. 29, no. 4, pp. 376–403, 2012.
- [60] T. Pihu *et al.*, "Oil shale CFBC ash cementation properties in ash fields," *Fuel*, vol. 93, pp. 172–180, 2012.
- [61] M. Uibu, K. Tamm, R. Viires, and J. Reinik, "The composition and properties of ash in the context of the modernisation of oil shale industry," vol. 38, no. 2, pp. 155–176, 2021.
- [62] R. Kuusik, M. Uibu, and K. Kirsimäe, "Characterization of oil shale ashes formed at industrial scale CFBC boilers," *Oil Shale*, vol. 22, no. 4, pp. 407–420, 2005.
- [63] S. Wang and H. Wu, "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 482–501, 2006.
- [64] Z. Al-Qodah, A. T. Shawaqfeh, and W. K. Lafi, "Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash," *Desalination*, vol. 208, no. 1–3, pp. 294–305, 2007.
- [65] F. Mushtaq, M. Zahid, I. A. Bhatti, S. Nasir, and T. Hussain, "Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment," *J. Environ. Manage.*, vol. 240, no. October 2018, pp. 27–46, 2019.
- [66] R. Shawabkeh, A. Al-Harashsheh, and A. Al-Otoom, "Copper and zinc sorption by treated oil shale ash," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 40, no. 3, pp. 251–257, 2004.
- [67] S. Bai, M. Chu, L. Zhou, Z. Chang, C. Zhang, and B. Liu, "Removal of heavy metals from aqueous solutions by X-type zeolite prepared from combination of oil shale ash and coal fly ash," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–11, 2019.
- [68] X. Han, I. Kulaots, X. Jiang, and E. M. Suuberg, "Review of oil shale semicoke and its combustion utilization," *Fuel*, vol. 126, pp. 143–161, 2014.
- [69] H. Pikkor, H. Lees, B. Maaten, O. Järvik, and A. Konist, "Surface characterisation of Estonian oil shale semi-coke," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 81, pp. 853–858, 2020.
- [70] B. T. Ermagambet, B. K. Kasenov, N. U. Nurgaliyev, M. K. Kazankapova, Z. M. Kasenova, and A.

- M. Zikirina, "Adsorbent Production Using Oil Shale from the Kendyrlyk Deposit," *Solid Fuel Chem.*, vol. 52, no. 5, pp. 302–307, 2018.
- [71] "Euroopa Parlamendi ja Nõukogu Direktiiv 2012/33/EL, millega muudetakse direktiivi 1999/32/EÜ seoses laevakütuste väävlisisaldusega," *Euroopa Liidu Teat.*, vol. 327/1, pp. 1–13, 2012.
- [72] B. Maaten, H. Pikkor, A. Konist, and A. Siirde, "Determination of the total sulphur content of oil shale by using different analytical methods," *Oil Shale*, vol. 35, no. 2, pp. 144–153, 2018.
- [73] K. Urov and A. Sumberg, *Характеристика горючих сланцев и сланцеподобных пород известных месторождений и проявлений*. Tallinn: Valgus, 1992.
- [74] H. Bauert and V. Kattai, "Kukersite oil shale," *Geol. Miner. Resour. Est.*, pp. 313–327, 1997.
- [75] K. Urov and A. Sumberg, "Characteristics of oil shales and shale-like rocks of known deposits and outcrops. Monograph.," *Oil Shale*, vol. 16, no. 3S, pp. 1–63, 1999.
- [76] A. Aarna, *Põlevkivi*. Tallinn: Valgus, 1989.
- [77] V. Kattai, T. Saadre, and L. Savitski, *Eesti põlevkivi : geoloogia, ressurs, kaevandamistingimused*. Eesti Geoloogiakeskus, 2000.
- [78] V. Kattai, *Põlevkivi – õlikivi*. Tallinn: Eesti Geoloogiakeskus, 2003.
- [79] B. Maaten, L. Loo, A. Konist, T. Pihu, and A. Siirde, "Investigation of the evolution of sulphur during the thermal degradation of different oil shales," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, pp. 405–411, 2017.
- [80] B. Maaten *et al.*, "Decomposition kinetics of American, Chinese and Estonian oil shales kerogen," *Oil Shale*, vol. 33, no. 2, pp. 167–183, 2016.
- [81] Ü. Lille, I. Heinmaa, and T. Pehk, "Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by <sup>13</sup>C MAS NMR spectra☆," *Fuel*, vol. 82, no. 7, pp. 799–804, 2003.
- [82] E. Kiil, *Eesti põlevkivi geokeemiline muutlikkus ja selle seos põlevkiviõli kvaliteediga*. Tartu, 2020.
- [83] M. A. A. Schoonen, "Mechanisms of sedimentary pyrite formation," *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.*, vol. 379, pp. 117–134, 2004.
- [84] A. Ots, *Oil shale fuel combustion*. Tallinn, Estonia: Tallinn University of Technology, 2006.
- [85] V. Oja, A. Elenurm, I. Rohtla, E. Tali, E. Tearo, and A. Yanchilin, "Comparison of oil shales from different deposits: Oil shale pyrolysis and co-pyrolysis with ash," *Oil Shale*, vol. 24, no. 2, pp. 101–108, 2007.
- [86] P. Tiwari and M. Deo, "Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA-MS," *Fuel*, vol. 94, pp. 333–341, 2012.
- [87] S. Derenne, C. Largeau, E. Casadevall, J. S. Sinninghe Damsté, E. W. Tegelaar, and J. W. de Leeuw, "Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen," *Org. Geochem.*, vol. 16, no. 4–6, pp. 873–888, 1990.
- [88] N. I. Petrovich, N. N. Ostroukhov, V. V. Vasilyev, E. V. Salamatova, and V. M. Strakhov, "Comparison of the Composition of Gasoline Fractions Obtained by Semicoking of Kukersite

- Oil Shale in Kiviter and Petroter Systems,” *Coke Chem.*, vol. 61, no. 10, pp. 401–407, 2018.
- [89] A. K. Vasiliou, H. Hu, T. W. Cowell, J. C. Whitman, J. Porterfield, and C. A. Parish, “Modeling Oil Shale Pyrolysis: High-Temperature Unimolecular Decomposition Pathways for Thiophene,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, no. 40, pp. 7655–7666, 2017.
- [90] Q. Wang and D. Astruc, “State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 2, pp. 1438–1511, 2020.
- [91] P. Liu *et al.*, “Carbon nanocages with N-doped carbon inner shell and Co/N-doped carbon outer shell as electromagnetic wave absorption materials,” *Chem. Eng. J.*, vol. 381, no. June 2019, p. 122653, 2020.
- [92] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, and P. Boguta, “Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, no. 1, pp. 191–215, 2020.
- [93] D. Cui, J. Li, X. Zhang, L. Zhang, H. Chang, and Q. Wang, “Pyrolysis temperature effect on compositions of basic nitrogen species in Huadian shale oil using positive-ion ESI FT-ICR MS and GC-NCD,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 153, no. November 2020, 2021.
- [94] S. Zhang, Y. Li, and H. Pu, “Studies of the storage and transport of water and oil in organic-rich shale using vacuum imbibition method,” *Fuel*, vol. 266, no. January, p. 117096, 2020.
- [95] Z. Li *et al.*, “Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, no. September 2019, p. 121240, 2020.
- [96] D. Wang, P. Jiang, H. Zhang, and W. Yuan, “Biochar production and applications in agro and forestry systems: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 723, p. 137775, 2020.
- [97] Z. Chen *et al.*, “Oil shale pyrolysis in a moving bed with internals enhanced by rapid preheating in a heated drop tube,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 224, no. August, p. 113358, 2020.
- [98] H. Abduhani, Y. Tursun, A. Abulizi, D. Talifu, and X. Huang, “Characteristics and kinetics of the gas releasing during oil shale pyrolysis in a micro fluidized bed reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 157, no. March, p. 105187, 2021.
- [99] L. He *et al.*, “Transformation mechanisms of organic S/N/O compounds during microwave pyrolysis of oil shale: A comparative research with conventional pyrolysis,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 212, no. September 2020, 2021.
- [100] M. Razvigorova, T. Budinova, B. Petrova, B. Tsyntsarski, E. Ekinci, and M. F. Ferhat, “Steam pyrolysis of bulgarian oil shale kerogen,” *Oil Shale*, vol. 25, no. 1, pp. 27–36, 2008.
- [101] K. El Harfi, A. Mokhlisse, and M. Ben Chanâa, “Effect of water vapor on the pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shale,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 48, no. 2, pp. 65–76, 1999.
- [102] N. Jamal M and W. yand Paul T, “Influence of temperature and steam on the products from the flash pyrolysis of Jordan oil shale,” *Int. J. ENERGY Res.*, vol. 26, no. 14, pp. 1207–1219, 2002.
- [103] J. M. Nazzal, “The influence of grain size on the products yield and shale oil composition from the Pyrolysis of Sultani oil shale,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 11, pp. 3278–3286, 2008.

- [104] R. A. Regtop, P. T. Crisp, and J. Ellis, "Chemical characterization of shale oil from Rundle, Queensland," *Fuel*, vol. 61, no. 2, pp. 185–192, Feb. 1982.
- [105] P. T. Williams and N. Ahmad, "Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis," *Appl. Energy*, vol. 66, no. 2, pp. 113–133, 2000.
- [106] C. R. Yörük, "Experimental and Modeling Studies of Oil Shale Oxy-fuel Combustion," Tallinn University of Technology, 2016.
- [107] J. Yan, X. Jiang, X. Han, and J. Liu, "A TG-FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen," *Fuel*, vol. 104, pp. 307–317, 2013.
- [108] L. Loo, B. Maaten, A. Siirde, T. Pihu, and A. Konist, "Experimental analysis of the combustion characteristics of Estonian oil shale in air and oxy-fuel atmospheres," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 317–324, 2015.
- [109] A. Hiis, "Kiirpürolüüsi katseseadme arvutused ja projekteerimine," Tallinn University of Technology, 2021.
- [110] A. Siirde and A. Martins, "Kasulik mudel: Põlevkiviõli tootmise seade. Prioriteedi number: U200700038," 2007.
- [111] A. Siirde and A. Martins, "Integrated Use Of Fluidized Bed Technology For Oil Production From Oil Shale," in *20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, 2009, pp. 481–485.
- [112] G. Wang, D. Yang, Z. Kang, and J. Zhao, "Anisotropy in thermal recovery of oil shale-Part 1: Thermal conductivity, wave velocity and crack propagation," *Energies*, vol. 11, no. 1, 2018.
- [113] N. Savest and V. Oja, "Heat capacity of kukersite oil shale: Literature overview," *Oil Shale*, vol. 30, no. 2, pp. 184–192, 2013.
- [114] S. Vyazovkin *et al.*, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetic Kinetic evaluation of complex reactions View project Physico-chemical aspects of formation of microporous polymeric materials based on poly-1,3,5-triazines View project Loïc Favergeon Mines Saint-Etienne ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics," *Elsevier*, 2020.
- [115] B. Maaten, L. Loo, A. Konist, T. Pihu, A. S.-J. of A. and, and undefined 2017, "Investigation of the evolution of sulphur during the thermal degradation of different oil shales," *Elsevier*.
- [116] F. Richter and G. Rein, "The Role of Heat Transfer Limitations in Polymer Pyrolysis at the Microscale," *Front. Mech. Eng.*, vol. 4, Nov. 2018.
- [117] Eesti Energia AS, Viru Keemia Grupp AS, Kiviõli Keemiatööstus, and Põlevkivi Kompetentsikeskus, "Eesti Põlevkivitööstuse Aastaraamat 2017 (in Estonian)," 2017.
- [118] Põlevkivi Kompetentsikeskus, Eesti Energia AS, Viru Keemia Grupp AS, and Alexela Group AS, "Eesti Põlevkivitööstuse Aastaraamat 2019 (In Estonian)," 2020.
- [119] United Nations Conference On Trade and Development, "Review of Maritime Transport 2019," 2020.
- [120] ITF Quantitative Policy Analysis and Foresight Division, "International Transport Forum Outlook 2019," 2020.



## Lisa 1. Avalikustamine

ERR, TV1, Terevisioon 23.11.2018	Prof. Alar Konist intervjuu: „Miks investeringud taastuenergeetikasse ei ole vähendanud põlevkivikasutust“
16.11.2018 Kohtla-Järvel toimuval X põlevkivikonverentsil alapealkirjaga „Teaduspõhine ja haritud põlevkivitööstus“	*Ettekanne, „Põlevkivi – miks seda uurima peaks?“, PhD Alar Konist *Prof. Alar Konist osalemine paneeldiskussioonis *Konverentsi ja paneeldiskussiooni modereerimine, prof. Andres Siirde
ERR, 23.10.2018 saade „Suud puhtaks: Kliimasoojenemine“	TalTech prof. Alar Konist esinemine saates teemal: „Eesti suurim panus kliimasoojenemisse on põlevkivienergeetika. Kas me oleme valmis PÕXIT-iks?“
77th IEA-FBC meeting, 19.10.2018, Bari, Italy (77 IEA Keevkihttehnoloogia seminar)	TalTech prof. Alar Konist esinemine ettekandega: „Operational experience of CFB utility boilers firing high ash content fuel“ Ettekandes käsitleti keevkihttehnoloogia kasutust põlevkiviõli tootmiseseadmete juures
TalTech film „Mõistuse ja käega: 100 aastat innovatsiooni“	prof. A. Siirde intervjuud TalTech filmis "Mõistuse ja käega: 100 aastat innovatsiooni". Avaldati 16. september 2018. <a href="https://www.youtube.com/watch?v=-dke4-en9Q">https://www.youtube.com/watch?v=-dke4-en9Q</a>
Artikkel teadustehnilises ajakirjas „Oil Shale“	Maaten, B.; Pikkor, H.; Konist, A. Siirde, A. (2018). Determination of the Total Sulphur Content of Oil Shale by Using Different Analytical Methods. Oil Shale, 35 (2), 144–153.10.3176/oil.2018.2.04.
Artikkel teadustehnilises ajakirjas „Oil Shale“	Maaten, B.; Järvik, O.; Loo, L.; Konist, A.; Siirde, A. (2018). Characterization of the pyrolytic water from shale oil industry. Oil Shale, 35 (4),
Teadusartiklite avaldamine	Aruandeperioodil ilmus üks põlevkivienergeetika tahkete jäätmete pikaajalist käitumist kirjeldav teadusartikkel (Leben, et al., 2019) ja esitati avaldamiseks kaks kaastööd, millest üks on juba ka avaldamiseks vastu võetud (Paaver, et al, avaldamisel)
Küalisprofessori "avatud loeng"	Seoses Andres Siirde küalisprofessori staatusega (0,2 hõive 1.01-2019-30.06.2019) toimus „avatud loeng“, kus tutvustati ka käimasolevat projekti,

Riia Tehnikaülikoolis 17.06.2019	esitati ka vahetulemusi biomassi ja põlevkivi koospürolüüsist ja gaasistamisest. Teema "Gasification and pyrolysis". Kuulajaskonda kirjeldati kui „The target audience - professors and docents“.
13. novembril 2019, Jõhvi Kontserdimajas XI Põlevkivikonverentsil "Muutuste tuules" posterettekandes viide projektile	Posterettekanne "Innovaatiliste ja keskkonnasõbralike põlevkivi või selle saaduste töötlemise tehnoloogiate arendamine" Autorid: Birgit Maaten (PhD, TalTech EI) Oliver Järvi (PhD, TalTech EI), Heliis Pikkor (MSc, TalTech EI), Olga Pihl (MSc, TalTech Virumaa Kolledž, PKK), Andres Siirde (PhD, TalTech EI), Kalle Kirsimäe (PhD, Tartu Ülikool, Geoloogia osakond) lühitutvustus: Projekt tutvustab lühidalt Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia Instituudis (EI) käimasolevat projekti "Innovaatiliste ja keskkonnasõbralike põlevkivi või selle saaduste töötlemise tehnoloogiate arendamine".
Artikkel ajakirjas "Oil Shale", refereeritakse ISI WEB andmebaasis, artklis viide projektile	"Oil shale pyrolysis products and the fate of sulfur" Birgit Maaten, Oliver Järvi, Olga Pihl, Alar Konist, Andres Siirde <a href="http://kirj.ee/public/oilshale_pdf/2020/issue_1/OS-1-2020-51-69.pdf">http://kirj.ee/public/oilshale_pdf/2020/issue_1/OS-1-2020-51-69.pdf</a>
Riigikogu	Riigikogu väike saal - <a href="https://www.etag.ee/uritus/vi-teaduspoliitika-konverents-riigikogus/">https://www.etag.ee/uritus/vi-teaduspoliitika-konverents-riigikogus/</a> Energiatootmine ja varustuskindlus. ( <a href="https://www.etag.ee/wp-content/uploads/2019/06/Alar-Konist-Energiatootmine-ja-varustuskindlus_2019_1.pptx">https://www.etag.ee/wp-content/uploads/2019/06/Alar-Konist-Energiatootmine-ja-varustuskindlus_2019_1.pptx</a> ) Alar Konist, Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituut, professor
13. novembril 2019, Jõhvi Kontserdimajas XI Põlevkivikonverentsil "Muutuste tuules" ettekanne	Põlevkivituhkade ohtlikkusest ning CCUS tehnoloogiatest ja põlevkivist
Teadusartiklid	*Carbon Capture Technologies: PROS and CONS for OIL SHALE Case study with Oxy-fuel Autorid: Can Rüstü Yörük <sup>1</sup> , Mai Uibu <sup>1</sup> , Alar Konist <sup>2</sup> , Andres Triikkel <sup>1</sup> <sup>1</sup> Department of Materials and Environmental Technology <sup>2</sup> Department of Energy Technology Tallinn University of Technology *CO <sub>2</sub> püüdmise kuluanalüüs Eesti põlevkivielektrijaamades Autorid: Prof. Aaro Hazak, PhD (Tallinna Tehnikaülikool), Prof. Alar Konist, PhD (Tallinna Tehnikaülikool), Dmitri Nešumajev, PhD (Tallinna Tehnikaülikool), Artjom Saia (Tallinna Tehnikaülikool), Priit Sander, PhD (Tartu Ülikool), Tarmo Tuul (Tallinna Tehnikaülikool) *Põlevkivi termilise töötlemise tahkete jääkide eripinna ja poorse struktuuri iseloomustamine seadme Quantachrome Autosorb iQ abil Autorid: Heliis Pikkor (MSc), Heidi Lees (PhD), Birgit Maaten (PhD), Oliver



	Järvik (PhD), Alar Konist (PhD) - Tallinna Tehnikaülikool, Energiatehnoloogia instituut
Keskonnaminist eerium	Eesti riikliku energia- ja kliimakava aastani 2030 (REKK 2030) eelnõus seni vähe käsitletud teemadel 28. oktoobril 2019 Keskonnaministeeriumi 1. korruse saalis: CCUS uuringust, Alar Konist (Tallinna Tehnikaülikool)
Eesti Turbaliidu aastakoosoleku seminaril 29.11.2019	Eesti Turbaliidu aastakoosoleku seminaril 29.11.2019 - "CCS ja CCU tehnoloogiate areng"
ERR	Uudis+ - <a href="https://vikerraadio.err.ee/1003420/uudis-madis-hindre/996394">https://vikerraadio.err.ee/1003420/uudis-madis-hindre/996394</a> - "Nutika" rubriigis räägivad keskkonnaministeeriumi kliimaosakonna juhataja Getlyn Denks ja Tallinna Tehnikaülikooli energiategnoloogia instituudi professor Alar Konist, kuidas saaks kinni püüda elektrihaamadest tulevat süsihappegaasi ning mida sellega hiljem pihta hakata.
ERR	Labor - <a href="https://vikerraadio.err.ee/1006645/labor-allikasoo-ajalugu">https://vikerraadio.err.ee/1006645/labor-allikasoo-ajalugu</a> Kui põletame põlevkiviga koos ka puitu, siis tekib vähem tuhka, millel on seejuures ka vähem kahjulikke, kuid rohkem kasulikke omadusi kui tavalisel põlevkivituhhal. Seda väidab oma uuringute põhjal Alar Konist.
Ajalehed, ajakirjad	Puit ja põlevkivi <a href="https://researchinestonia.eu/2019/12/09/co-firing-wood-and-oil-shale-reduces-carbon-emissions/">https://researchinestonia.eu/2019/12/09/co-firing-wood-and-oil-shale-reduces-carbon-emissions/</a> <a href="https://novaator.err.ee/1010536/teadlased-puidu-osakaalu-suurendamine-fossiilkutustes-on-uks-lahendus">https://novaator.err.ee/1010536/teadlased-puidu-osakaalu-suurendamine-fossiilkutustes-on-uks-lahendus</a>
Artikkel Riigikogu toimetistes	„Kas põlevkivil on kohta ka tulevikus?“, <a href="https://rito.riigikogu.ee/wordpress/wp-content/uploads/2019/12/Konist.pdf">https://rito.riigikogu.ee/wordpress/wp-content/uploads/2019/12/Konist.pdf</a>
13.02.2020, ettekannet Arenguseire keskuses	Ümarlaud teemal „Kuidas liikuda kliimaneutraalsuse eesmärkide suunas?“
17.06.2020, 80th IEA-FBC ExCoMeeting & Technical Workshop	Digitaalne Zoom seminar, prof. Alar konist esitas ettekande "Climate change mitigation with CCS and CCU technologies for Estonian Oil Shale industry and CFB technology for Oil Shale Pyrolysis"
27.08.2020 Rahandusministe erium koostöös Ida-Virumaa Omaavalitsuste Liiduga, seminar „Ida-Virumaa õiglase	Ettekanne teemal: „Tulevikutehnoloogiad ja põlevkivi kasutuse võimalused energeetikas“ Ettekanne avalikult veebilehel <a href="https://www.rahandusministeerium.ee/et/eesmargidtegevused/regionaalareng-ja-poliitika/ida-viru-ja-kagu-est- viitega-lehele">https://www.rahandusministeerium.ee/et/eesmargidtegevused/regionaalareng-ja-poliitika/ida-viru-ja-kagu-est- viitega-lehele</a> <a href="https://www.rahandusministeerium.ee/sites/default/files/Regionaalareng_po liitika/ettekannet_siirde.pdf">https://www.rahandusministeerium.ee/sites/default/files/Regionaalareng_po liitika/ettekannet_siirde.pdf</a>

ülemineku arutelud“	
29.09.2020 Reporteritund. Elektrienergia puudujääk ja varustuskindluse tagamine, esinemine Vikerraadios	„Kas ja kuidas on lähitulevikus tagatud Eesti kodude, ettevõtete ja asutuste varustamine piisava hulga elektrienergiaga, kui me tarbime Balti riikides elektrit rohkem, kui ise toodame?“ professor Alar Konist
13.11.2020. XII Põlevikivikonverents	Ettekanne: "Põlevikivitööstuse arendusvõimalused ja teadusuuringud rohepöörde keskkonnas“, Oliver Järvik, Tallinna Tehnikaülikooli energiatehnoloogia instituudi vanemteadur, Eesti
Teadusartikkel ajakirjas Environmental and Climate Technologies	„Co-Pyrolysis and Co-Gasification of Biomass and Oil Shale“ Oliver Järvik, Mari Sulg, Pau Cascante Cirici, Meelis Eldermann, Alar Konist, Julija Gusca, and Andres Siirde
Põlevikivi energeetika ja põlevikivist õli tootmine, koolituspäev 30.10.2020, KKM	Loengud: „Põlevikivist õli tootmine. Olemasolevad tehnoloogiad. Tehnilised näitajad“ – Andres Siirde, TalTech; „Õlithase jäägid ja kõrvalproduktid. Nende edasine teekond/kasutusvaldkond“ – Andres Siirde, TalTech
Teadusartiklid 2021	„Effect of N <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub> on shale oil from pyrolysis of Estonian oil shale“ Sepehr Mozaffari, Oliver Järvik, Zachariah Steven Baird, <a href="https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19392699.2021.1914025">https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19392699.2021.1914025</a>  „Composition of gas from pyrolysis of Estonian oil shale with various sweep gases“ Sepehr Mozaffari, Oliver Järvik, Zachariah Steven Baird, avaldamisel ajakirjas Oil Shale  „Sulfur distribution and sulfur analysis of Estonian kukersite shale oil“ Sepehr Mozaffari, Zachariah Steven Baird, Oliver Järvik, VALMIMAS
82th IEA-FBC ExCo Meeting & Technical Workshop Online (2021. 06. 10 - 11)	Fast Pyrolysis of Oil Shale with CFB technology. Dmitri Nešumajev