

H. RAUDSEPP, O. KIRRET

PÕLEVKIVIKEEMIA ARENEMISTEEST

Põlevkivitööstust hakati Eestis rajama poole sajandi eest. Peaaegu samal ajal alustati ka uurimistöödega põlevkivikeemia ja tehnoloogia alal. Põlevkivi uurimise esimeseks keskuseks kujunes Tartu Ülikool. Professor P. Kogerman ja tema kaastöötajad andsid esimese iseloomustuse põlevkivikerogenile ja põlevkivi utmisel tekkivatele produktidele. Laboratooriumi rajamisega Riikliku Põlevkivitööstuse juurde Kohtla-Järvel laienes uurimistööde front. Laboratooriumis uuriti põlevkivi üksikute kihtide koostist, uttesaaduste iseloomu, bensiini omadusi ning rafineerimise viise ja põlevkivibituumeni tootmise viise. Uurimistööde ulatus suurenes veelgi Olikivide Uurimise Laboratooriumi asutamisega Tartu Ülikooli juurde. Põlevkivi uurimisega tegelesid ka Kiviõli tehase laboratoorium ja mõned teised laboratooriumid Tallinnas. Suure Isamaasõja alguseks olid täiesti välja kujunenud kolm tööstuslikku põlevkiviutmise süsteemi: utmine generaatorites (Kohtla-Järve), tunnelahjudes (Kiviõli, Sillamäe) ja pöörlevates retortides (Kohtla-Nõmme). Seega oli tehniliselt lahendatud üks põhiküsimusi — põlevkivist oli saamise tehnoloogia. Raskemaks probleemiks osutus aga põlevkivi uttesaaduste kasutamine. Juba esimestest uurimistöödest Tartu Ülikoolis selgus, et põlevkivi utmisel saadud õlid oma keemiliselt koostiselt ei vasta naftale ega sellest saadud produktidele ei ka teiste põlevkivide (näit. Šoti põlevkivi) utteproduktidele. Eesti põlevkivi utmisel saadud õli sisaldas rikkalikult mitmesuguseid hapnikuühendeid — fenole, karboksüülhappeid, neutraalseid hapnikuühendeid — ja küllastumata süsivesinikke, mis põhjustasid põlevkivi uttesaaduste ebastabiilsust. Põlevkivisaadused, eriti kergemad fraktsioonid, olid ebameeldiva lõhnaga.

Kõigepealt leidis kasutamist põlevkivikütteõli: seda hakati tarvutama raudteevedurite ja tööstusahjude kütmiseks. Põlevkivibensiin, vaatamata kõrgemale oktaanarvule, võrreldes tollaegsete naftabensiinidega, oli ebameeldiva lõhnaga, liiga suure väävlisisaldusega ja vaikude moodustumiseks madala stabiilsusega. Nii uttehaste uurimislaboratooriumides kui ka Tartu Ülikooli Olikivide Uurimise Laboratooriumis suudeti siiski välja töötada enam-vähem vastuvõetava stabiilsusega, agressiivset väävlit mittesisaldava bensiini tootmise viise. Üldväävlisisaldus jäi selles siiski veel liiga kõrgeks, samuti ei õnnestunud kõrvaldada bensiini ebameeldivat lõhna. Heade antiseptiliste omaduste tõttu leidis liiprite ja muu puitmaterjali töötlemiseks kasutamist ka põlevkivi-immutusõli, ja mitte üksnes kodumaal, vaid seda

eksporditi ka mujale. Põlevkivitööstus tootis küllaldaselt hulgal ka bituumenit, mida kasutati teede ehitusmaterjaliks. Esialgsed bituumenteede ehitamise ja kasutamise katsed andsid ebarahuldavaid tulemusi. See oli tingitud osalt kogemuste puudumisest bituumenkatttega teede ehitamisel, peamiselt aga ebasoodsast põlevkivibituumeni tootmise režiimist. Põhjalik uurimistöö Tartu Ülikooli Ölikivide Uurimise Laboratooriumis bituumeni tootmise üksikküsimuste lahendamiseks selgitas ka bituumeni omaduste, eriti stabiilsuse sõltuvust tema tootmise režiimist (puhumismeetodil) ja võimaldas toota sellist põlevkivibituumenit, mis oma kvaliteedilt palju ei erine nud naftabituumenist.

Suure Isamaasõja järgseil aastail toimus põlevkivitööstuse arengus murrang. Põlevkivi energeetiline ja tehnoloogiline tarbimine mitmekordistusid. Märkimisväärseks sündmuseks oli maailma esimese põlevkivigaasivabriku käikulaskmine Kohtla-Järvel, millega laienes põlevkivi termilise töötlemise saaduste nomenklatuur.

Märksa intensiivsemalt hakkasid nüüd arenema põlevkivikeemilised uurimised. Põlevkivitööstuse poolt rikkalikult finantseeritud uurimistööd ja hästi sisustatud uurimisbaasid võimaldasid kiiresti lahendada paljusid küsimusi. Esialgseks uurimiskeskuseks põlevkivikeemia alal kujunes Tallinna Polütehniline Instituut; hiljem kaasnesid sellega Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituut ja taastatud põlevkivitehaste uurimislaboratooriumid, veel hiljem — vastset loodud Põlevkivi Instituut Kohtla-Järvel. Tallinna Polütehnilises Instituudis arenes uurimistöö mitmes suunas. Kerogeeni struktuuri uurimine näitas, et põlevkivikerogeen sisaldab aromaateid struktuurielemente, mis on ka üheks fenoolide rikkaliku esinemise põhjuseks põlevkiviõlis. Põlevkivikerogeeni struktuuri küsimustes toimunud diskussioon stimuleeris vastavaid uurimistöid. Tallinna Polütehnilises Instituudis tehtud töödest paistavad silma põhjalikud uurimised põlevkivi termilise lõhustamise alal. Need näitasid, et see algab juba 275—300° C temperatuuril, kusjuures paralleelselt termobituumeniga tekivad kergemad lõhustamisproduktid, süsi-vesinikud ja hapnikuühendid. Seega kummutati varem õigeks peetud seisukoht, et esiteks tekib kõrgmolekulaarne termobituumen, mis hilisemal destruktsioonil annab gaasi, õli ja koksi. Saadud uurimistulemused võimaldavad sügavalt iseloomustada põlevkivi uttemehhanismi ja seletada paljusid küsimusi, mis kerkivad põlevkivi tööstuslikul utmisel. Oluline panus on antud ka põlevkivibituumeni tootmise kemismi, keemilise koostise ja stabiilsuse selgitamisel. Nende tööde tulemusel võimaldus parandada bituumenteede kvaliteeti. Väga süstemaatilisel on Tallinna Polütehnilises Instituudis uuritud põlevkivifenoolide omadusi ja kasutamise võimalusi. Sellega saadi esmakordselt õige ülevaade põlevkivifenoolide keemiast. Selgus, et põlevkiviõlifraktsioonide defenoleerimisel jääb osa fenoolide (kuni 20—30%) õlisse. Nii leelises lahustuvate kui ka mittelahustuvate põlevkivifenoolide keemilise koostise määramine võimaldas teha kaugeleulatuvaid järeldusi nende kasutamise kohta ja koostada nende tootmise ning kasutamise reaalse skeemi. Uurimine näitas, et põlevkivifenoolid koosnevad peamiselt kahest ühendite rühmast — ühealuselistest ja kahealuselistest fenoolidest —, mis teineteisest oma reaktsioonivõime poolest oluliselt erinevad. Sellest nähtub, et mõlemad rühmi on otstarbekohane eraldi kasutada, sest ainult nii viisi on võimalik sobitada neid lähteaine keemilistele omadustele. Töötati välja mitu kahe- ja ühealuseliste fenoolide eraldamise viisi, mis võimaldavad toota neid edukalt mitmesugustest põlevkiviõlifraktsioonidest. Tallinna Polütehnilises Instituudis teostatud uurimised näitasid, et kahealuselisi fenoolide saab kasutada liimvaikude tootmiseks, mis sobi-

vad puitlaastplaatide valmistamiseks, linoleumi ja isoleerplaatide liimimiseks. Kahealuselised fenoolid on tooraineks ka parkainete sünteesil. Põlevkivifenoolide vähema reaktiivsusega osa — ühealuselisi fenoole — võib kasutada lakkvaikude toorainena. Detailselt on Tallinna Polütehnilises Instituudis uuritud ka uttevete fenoolide koostist ja kasutamise võimalusi. Uttevete fenoolid koosnevad peamiselt lihtsamatest kahealuselistest fenoolidest — metüül- ja dimetüülresortsiniidest. On välja töötatud mitmete liimvaigumarkide tootmise menetlus. Liimainet on edukalt kasutatud linoleumi valmistamiseks, mitmete ehitusdetailide liimimiseks jne. On näidatud, et pärast vastavat fraktsioneerimist ning puhastamist võib uttevete kahealuselisi fenoole kasutada epoksüvaikude, fosforhappe polüestervaikude ja polükarbonaatide sünteesimiseks.

Järgnevalt vaadeldakse põlevkivikeemia-alaste uurimistöode põhilisi tulemusi Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituudis. Põlevkivikerogeeni kui loodusliku kõrgmolekulaarse aine keemilise loomuse uurimisele pöörati algul vähe tähelepanu. Varasematest aegadest oli teada vaid üksikuid uurimistöid, millel pealegi puudus omavaheline seos. Põlevkivikerogeeni keemilise loomuse tundmine on aga väga vajalik tema termilisel või keemilisel töötlemisel. Seetõttu hakati vabariigi uurimisasutustes (TA Keemia Instituudis ja Tallinna Polütehnilises Instituudis) välja selgitama põlevkivikerogeeni geneesi ja keemilist koostist.

Algul uuriti põlevkivikerogeeni Bone'i meetodil. Saadud tulemuste analüüs näitas, et see huumussüte puhul kasutatav meetod pole otseselt sobiv põlevkivikerogeeni uurimiseks.

Kerogeeni oksüdeerimisel kaaliummanganaat(VII)-ga leeliselises keskkonnas saadi peamiselt etaandihapet (oblikhape) ja süsinikdioksiidi.

Keemia Instituudis teostatud uurimistööd põlevkivikerogeeni oksüdeeriva lagundamise alal kaaliummanganaat(VII)-ga leeliselises lahuses võimaldasid kindlaks teha ning diferentseerida kerogeeni struktuuri-elemente ja iseloomustada keemiliselt 72,7% kerogeeni süsinikust. Ligi 50% süsinikust identifitseeriti küllastatud ühe- ja kahealuseliste α -, ω -C₄—C₁₀-hapetena. Arvutuse teel tehti kindlaks, et oksüdeerival lagundamisel moodustab ligi 70% kerogeenis leiduvast süsinikust küllastatud happed. Tuldi arvamusele, et põlevkivikerogeen tekkis alampaleosoilise aegkonna keskordoviitsiumi meres peamiselt fütoplanktoni ning vetikate rasv- ja süsivesikkomponentidest. Arvatavasti tekib põlevkivi termilisel lagunemisel kerogeeni makromolekuli süsivesikkomponendi keemilisest loomusest tingituna rohkesti mitmesuguseid fenoole.

Põlevkivikerogeeni oksüdeerival lagundamisel saadakse kuni 60% ulatuses kerogeeni kaalust küllastatud kahealuselisi happed, alates butaandihappest (merevaikhape) kuni dekaandihappenini (sebatsiinhape). Neist 50% moodustavad happed heksaandihappest (adipiinhape) kuni dekaandihappenini. Need on hinnalised monomeerid plastmasside tööstusele. Lahendati ka põlevkivikerogeeni kontsentraadi saamise küsimus: põlevkivi floteerimisel saadakse flotokontsentraat, mis sisaldab 90—92% kerogeeni.

On välja töötatud kaks varianti: üks kerogeenikontsentraadi oksüdeerimiseks kontsentreeritud lämmastikhappes temperatuuril alla 100° ja üheatmosfäärilisel rõhul, teine kerogeeni oksüdeerimiseks lahjendatud (20—30%-lise) lämmastikhappe ja õhuhapnikuga temperatuuril üle 100° ning kõrgendatud rõhul.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia Tehnilise Katsebaasi katseseadmel saadud puhastatud küllastatud dikarboksüülhappeid katsetatakse edukalt

NSV Liidu Keemiatööstuse Ministeeriumi uurimisinstituutides. Nii on selgunud, et puhastatud hapete segust võib valmistada polüestrid, polüamiide, tahkeid ning elastseid poorseid materjale, tehishaha-lakke ja polüesteruretaan-tüüpi tehishahka. Keemia Instituudis sünteesiti dikarboksüülhapete segust ja heksametüleendiamiinist polüamiidvaike, millele sulamistäpp oli 245—250°.

Ulatuslike eksperimentide põhjal töötatakse veel käesoleval aastal välja kerogeenist dikarboksüülhapete tööstusliku tootmise alused.

Tähelepanu on osutatud ka diktüoneemakilda keemilise loomuse tundmaõppimisele. Teatavasti ületavad diktüoneemakildavarud ligikaudu kahekordselt põlevkivivarusid. Diktüoneemakilda kerogeeni mineraalhapelises hüdrolüsaadis määrati 11 aminohapet, mis kuuluvad loomsetes ja taimsetes valkudes enam levinud 21 happe hulka.

Veel tehti hüdrolüüsi produktides kindlaks lihtsuhkrute — glükoosi, arabiinooši ja ramnoosi — ning aminosuhkru — glükoosamiini — esinemine.

Nii aminohapete kui ka lihtsuhkrute esinemine hüdrolüsaadis lubab järeldada, et diktüoneemakilda kerogeenis etendavad olulist osa melanoidiini-tüüpi ained. Diktüoneemakilda kerogeen pole tekkinud kitiinist, vaid on valkude, süsivesikute ja kitiini mittetäieliku lagunemise produktidest resünteeritud aine. Diktüoneemakilda kerogeen on nii taimse kui ka loomse päritoluga.

Ka põlevkivikerogeeni astmelisel hüdrolüüsil 5%-lise soolhappega tehti hüdrolüsaadis kvalitatiivselt kindlaks suhkrute esinemine ja avastati paberkromatograafia abil rida aminohappeid.

Põlevkivi keemilis-tehnoloogilisel kasutamisel on üheks kesksamaks probleemiks tema termiline töötlemine. Kuni viimase ajani on põlevkivi-keemiatööstus andnud toodangut ainuüksi põlevkivi termilise töötlemise alal mitmesugust tüüpi seadmeil.

Et olemasolevad põlevkivi termilise töötlemise seadmed pole ratsionaalsed, mis väljendub nende konstruktsioonide metallimahukuses, termilise protsessi aeglases kulgemises ning reguleeritavuses jne., siis on asutud uute, efektiivsemate termiliste meetodite otsingule. Põlevkivi termilise töötlemise uute meetodite otsinguil jäädi peatuma nn. tahke soojusekandjaga meetodil, mis võimaldab töödelda peenpõlevkivi (tera suurus 0—12 mm).

Sellealase uurimistööga alustati 1949. aastal. Peale Keemia Instituudi võtsid tööst osa veel NSV Liidu Teaduste Akadeemia Energeetika Instituut, toleaegne Eesti NSV Kohaliku ja Põlevkivikeemia Tööstuse Ministeerium ning selle asutused ja ettevõtted, Eesti NSV Teaduste Akadeemia Energeetika Instituut ja Eesti NSV Teaduste Akadeemia Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut; hiljem liitus siia veel Kohtla-Järve Põlevkivi Instituut.

Samal aastal ehitati ja lasti käiku masinatehase «Ilmarine» territooriumil pooltööstuslik katseseade, mille läbilaskevõime oli 2,5 tonni põlevkivi ööpäevas. Tahke soojusekandjaga meetodi katsetamine sellel katseseadmél kinnitas põlevkivi utmisprotsessi kõrget intensiivsust. Kui tükkpõlevkivi-meetodil töötaval katseseadmél kulus põlevkivi kuumutamiseks 475—500° C-ni 2—3 tundi, siis uuel seadmél tuli põlevkivi kuumutada lenduvate ainete täielikumaks eraldamiseks üksnes 12—15 minutit.

Seadmél uuriti mitmeid utmisprotsessi tehnoloogilise režiimi variante (õli- ja gaasivariante). Tehti kindlaks utmisprotsessi optimaalsed variandid: temperatuur, protsessi kestus, soojusekandja ja põlevkivi kulu vahetõrd, tehnoloogilise kolde ja keevkihiga kuivati hüdrauline

ja temperatuurirežiim jm. Utmisprotsessi saaduste detailne uurimine näitas, et reaktsioonist lahkuv auru ja gaasi segu viibib lühiajalise krakkimise tingimustes. Sellest siis ka bensini, õli ja gaasi koostise märgatav erinevus, võrreldes teistel seadmetel saadud produktide koostisega.

Utmisel saadud gaas sisaldab rohkesti küllastumatuid gaasilisi süsivesinikke, mis on väärtuslikuks lähteaineks polüetüleenil jm. ainete sünteesideks. Vedelate produktide kerged ja keskmised fraktsioonid sisaldavad samuti rohkesti küllastumatuid ühendeid, mida saab kasutada pindaktiivsete ainete sünteesil.

Edukalt kulgenud pooltööstuslike katsete tulemuste alusel ehitati ja lasti käiku Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaadis tööstuslik katseseade, mille läbilaskevõimeks oli 250 tonni põlevkivi ööpäevas, ja hiljem suurem katseseade läbilaskevõimega 500 tonni põlevkivi ööpäevas. Uurimistööde tulemusena saadi põlevkivikerogeeni ehituse ja omaduste iseärasuste kohta uusi andmeid, millel on määrav tähtsus põlevkivi termilise lagunemise mehhanismile. Viimane sarnaneb mõnede polümeeride destruktsiooniga. Lagunemisproduktide saagis ja koostis sõltuvad vahetult primaarsete destruktsiooniprotsesside kulgemise kiirusest, iseloomust ja sügavusest, samuti sekundaarsetest termilise stabilisatsiooni protsessidest. Viimased olenevad süsteemi termodünaamilisest iseloomust, kuumutamiskiirusest ja lagundamistemperatuuri potentsiaalst. Nende tegurite kasutamine võimaldab teaduslikult juhtida põlevkivi termilise lagunemise protsessi ja tõsta selle keemilist efektiivsust. Oluline seejuures on reaktsioonist väljuvate lenduvate ainete sekundaarsete kontaktprotsesside stimuleerimine või piiramine. Saadud tulemuste alusel on võimalik suunata protsesse mitmesugustes kuumutamistingimustes ja seadmetes. Katselised uurimistööd võimaldasid kvantitatiivselt iseloomustada põlevkivi termilisel töötlemisel toimuvaid muutusi, nagu poorsust, mehaanilist tugevust, kalduvust purunemisele ja peendispersse tolmu tekkele, mis saastab töötlussaadusi ja ladestub gaasikäikudes. Saadi andmeid põlevkivi efektiivse temperatuuri ja soojusejuhtivuse ning soojusemahutavuse väärtuste muutumise kohta tema termilise töötlemise käigus.

Teoreetiliste tööde tulemuste põhjal määrati kindlaks optimaalsed näitajad põlevkivi töötlemiseks tahke soojusekandjaga nii õli- kui ka gaasivariandil, kusjuures peetakse silmas saada utteproduktides võimalikult rohkem alkeenseid koostisosi. Koostati skeemid põlevkivigaasi kasutamiseks ning jääkgaasi-segu ümbertöötamiseks ammoniaagi sünteesi jaoks.

Projekteerimisorganisatsioonile «Lenteploprojekt» anti üle tulevase energokeemiakombinaadi projekteerimise lähtealused. Selline energokeemiakombinaat toodaks elektrienergiat ja keemiatööstusele vajalikke lähtetootaineid.

Rida eespool nimetatud töid tehti koos G. M. Kržžanovski nim. Energeetika Instituudiga (juhtiv asutus tehnoloogia ja konstruktsioonide väljatöötamise alal), Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaadiga ning Põlevkivi Instituudiga.

Põlevkivi kasutamine keemiliseks sünteesiks võis tõsiselt kõne alla tulla alles siis, kui uurimistulemustest saadi juba konkreetseid andmeid põlevkiviõli individuaalsete ühendite ja grupikomponentide ning nende eraldamise kohta.

Põlevkivi termilise töötlemise saadused, eriti kergemad põlevkiviõli-fraktsioonid sisaldavad alkeene, alkaane ja alküülaromaatseid süsivesinikke. Peale selle leidub põlevkiviõlis veel dieene, tsükloalkeene

ning hapniku- ja väevliühendeid, mis põhjustavad põlevkiviõli ebastabiilsuse ja annavad talle ebameeldiva lõhna.

Süsteemaatiline uurimine võimaldas välja töötada meetodid kergeimate põlevkiviõlifraktsioonide stabiliseerimiseks ning alkeenide ja alkaanide eraldamiseks valikekstraktsiooni teel.

Töötati välja tööstuslik meetod alkeenide saamiseks põlevkiviõlist. See meetod võimaldab saada värvusetu stabiilse lähteaine, mis sisaldab 50—55% alkaane, 35—40% alkeene ja 8—10% alküülaromaatseid süsivesinikke.

Tööstuslik meetod töötati välja ka aromaatsete süsivesinike saamiseks kamberahjuõlist. Mainitud töödega loodi võimalus valmistada põlevkiviõlist pindaktiivseid aineid pesemisvahendite tööstusele.

Benseeni alküülimisil vastava alkeeniga tekib fenüülalkaan. Selle sulfoneerimisel saadakse fenüülalkaansulfohape, mille naatriumsool ongi pindaktiivne aine.

Veel kasutatakse pindaktiivsete ainetena monoalküülsulfaate, mis tekivad alkeeni või alifaatse alkoholi esterifitseerimisel väävelhappega. Alkeene leidub põlevkiviõli ja nafta termilise töötlemise saadustes. Uuritü väävelhappe liitumist põlevkiviõlis leiduvate alkeenidega. Selgitati sulfoestrite saamise reaktsiooni sõltuvust temperatuurist, reaktsiooni kestusest jm.

Uurimistulemuste alusel töötati välja tööstuslik meetod monoalküülsulfaadi-tüüpi pesemisvahendi sünteesimiseks põlevkiviõlist.

Süsivesinikrühmade eraldamine ja alküülimis- ning sulfoneerimisprotsesside uurimine võimaldas välja töötada tööstusliku meetodi alküülarüülsulfonaadi-tüüpi pesemisvahendite tootmiseks põlevkiviõlist. Väljatöötatud tehnoloogilist protsessi kontrolliti Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaadis, kus saadi 5 tonni pindaktiivset ainet. Katsepartiist valmistati vastava eriala instituutides pesemisvahendeid, mida analüüsi ja katsetati tekstiili-, parfümeeria- ja seebitööstuses. Neile anti rahuldav hinnang.

Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaati rajatud pesemisvahendite tsehhi esimene järk on suurelt osalt juba valmis. Tarvis on lõpetada veel seadmete montaažitööd.

Hiljuti kinnitati tsehhi teise ehitusjärgu projekt, mis vastavate retseptuuride järgi näeb ette pesemisvahendite valmistamise kohapeal.

Märkimisväärseid tulemusi on saadud spektraalsete ja kromatograafiliste meetodite rakendamisel põlevkiviõli kvantitatiivse individuaalse koostise uurimisel. On uuritud tunnelahjude, generaatorite, tahke soojusekandjaga seadmete ja kamberahjude summaarseid õlisid. Tunnelahjude õlis on määratud 296 ja kamberahjutõrvas 203 individuaalset ühendit.

*

Nõukogude korra ajal on põlevkivikeemia alal avaldatud kümneid monograafiaid, teaduslike tööde kogumikke ja arvukalt teaduslike artikleid. Eesti NSV-s on põlevkivikeemia arenemiseks olnud eriti avatud võimalused. Meie vabariik on põlevkivikeemia alal kujunenud üheks juhtivaks keskuseks Nõukogude Liidus.

Nõukogude Eesti keemikud koos kõigi Nõukogudemaa keemikutega tähistavad väärrikalt Suure Oktoobrirevolutsiooni 50. aastapäeva uute avastuste ja suurepäraste saavutustega, selleks et tugevdada oma ennast-salgava tööga kommunismi materiaalsel baasi.