



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**INFRAPUNASE SOOJUSALLIKAGA NIISKUSE
ANALÜSAATORIL TAHKETE AINETE NIISKUSESISALDUSE
MÄÄRAMISE TINGIMUSTE OPTIMISEERIMINE**

**Optimization of conditions for determining the moisture content in
solids using an infrared thermal humidity analyzer**

KEEMIASTEHNOLÓGIA ÖPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Ekaterina Nikolaeva

Üliõpilaskood: 183406 EDKR

Juhendaja: Anna Mesilane, keemiainsener

Kohtla-Järve, 2022

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“12” detsember 2022

Autor: Ekaterina Nikolaeva

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele
“12” detsember 2022

Juhendaja: Anna Mesilane

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“12” jaanuaril 2023

Kaitsmiskomisjoni esimees Antonina Zguro

/ nimi ja allkiri /

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS

Mina Ekaterina Nikolaeva (sünnikuupäev: 27.01.1999)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Infrapunase soojusallikaga niiskuse analüsaatoril tahkete ainete niiskusesisalduse määramise tingimuste optimiseerimine, mille juhendaja on Anna Mesilane,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Ekaterina Nikolaeva, 183406 EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR16/17, Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Keemiainsener, Anna Mesilane, anna.mesilane@taltech.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Infrapunase soojusallikaga niiskuse analüsaatoril tahkete ainete niiskusesisalduse määramise tingimuste optimeerimine.

(inglise keeles) Optimization of conditions for determining the moisture content in solids using an infrared thermal humidity analyzer.

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Infrapunase soojusallikaga niiskuse analüsaatoril tahkete ainete niiskusesisalduse määramise tingimuste optimeerimine.
2. Saadud tulemuste alusel seadme rakendustabeli täiendamine.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Uuritava materjali valimine. Proovide ettevalmistamine.	05.03.22
2.	Tahkete ainete analüütiliste proovide niiskusesisalduse määramine kuivatuskapis.	01.04.22
3.	Tahkete ainete niiskusesisalduse määramise tingimuste optimeerimine (temperatuur, proovi mass)	18.05.22
4.	Kahe uurimismeetodi tulemuste kokkulangevuse analüüs	25.09.22
5.	Seadme rakendustabeli täiendamine.	26.10.22

Töö keel: Eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "12" detsember 2022. a

Üliõpilane: Ekaterina Nikolaeva

"26" oktoober 2022. a

/allkiri/

Juhendaja: Anna Mesilane

"27" oktoober 2022. a

/allkiri/

Programmijuht: Antonina Zguro

"27" oktoober 2022. a

/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	6
SISSEJUHATUS	7
1. TEOREETILINE OSA	8
1.1 Tahkete ainete niiskusesisaldus.....	8
1.2 Valitud materjalide iseloomustus.....	10
1.3 Standardid	13
1.4 Laboriproovi ettevalmistamine	15
1.5 Niiskusesisalduse määramise meetodid	16
1.5.1 Kuivatuskapis kuivatamise abil niiskusesisalduse määramine	17
1.5.2 Niiskusanalüsaatori kasutamise teel niiskusesisalduse määramine	19
1.6 Andmete statistiline töötlemine	20
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	22
2.1 Probleemi kirjeldus	22
2.2 Analüüsi läbiviimine	22
3. TULEMUSTE ARUTELU	24
KOKKUVÕTE	33
SUMMARY.....	35
KASUTATUD KIRJANDUS	37
LISAD	40

EESSÕNA

Lõputöö teema oli valitud koostöös Tallinna Tehnikaülikooli Virumaa kolledži keemialaboratooriumi keemiainseneri Anna Mesilasega. Kõik põhiaandmed koguti Tallinna Tehnikaülikooli Virumaa kolledž-is.

Lõputöö viidi läbi kuivatuskapi ja niiskusanalüsaatori abil valitud ainete niiskusesisalduse määramiseks. Uuringutes kasutati niiskusesisalduse määramiseks kaasaegseid meetodeid.

Autor tänab abi eest lõputöö juhendajat keemiainseneri Anna Mesilast teema valikul ja andmete kogumisel valideerimiseks ning Antonina Zgurod lõputöö kirjutamisel kõikides etappides.

Võtmesõnad: niiskuseanalüsaator, kuivatuskapp, niiskus, niiskuse määramine, termogravimeetiline meetod, diplomitöö.

SISSEJUHATUS

Tahkete ainete ja puisteainete niiskusesisaldus on keemia-, kütuse-, ehitus- ja muudes tööstusharudes tehnoloogilise protsessi üks olulisi näitajaid. Laboratoorsetes tingimustes kasutatakse materjalide niiskusesisalduse määramiseks erinevaid meetodeid. Niiskusesisalduse kiire määramine omab suurt tähendust.

Lõputöö aktuaalsus seisneb niiskusanalüsaatoril KERN DBS niiskusesisalduse määramise tingimuste valimises ja optimeerimises. Niiskusesisalduse määramine on osaks rea õppeainete praktikumides: RAK0300 analüütiline keemia, RAK0290 anorgaaniline keemia, RAK0420 põlevkivi keemia ja tehnoloogia jne. Reeglina toimub niiskuse määramine termogravimeetrilise meetodiga kuivatuskapi abil, kuid see meetod nõuab palju aega. Seetõttu soetati TalTech Virumaa kolledži keemialaborisse niiskusanalüsaator KERN DBS, mis võimaldab kiiresti ja täpselt määrata kataloogis loetletud ainete niiskusesisaldust. KERN DBS niiskusanalüsaatoris kasutatakse termogravimeetria põhimõtet. Niiskuseanalüsaatori abil on võimalik määrata vedelate, poorsete ja tahkete ainete niiskusesisaldust. Seadme komplekti kuulub kasutusjuhend ja kataloog. Kataloog sisaldab selliseid analüüsi läbiviimiseks vajalikke andmeid, nagu proovi kaalutise mass ja erinevate ainete kuivatamistemperatuur. Kuid probleemiks on lähteandmete puudumine Ida-Virumaa ja Eesti ettevõtetes kasutatavate spetsiifiliste materjalide kohta.

Antud töö eesmärgiks on seadme kasutusjuhendi kataloogi täiendamine ja analüsaatoril uute ainete niiskusesisalduse määramise tingimuste optimeerimine. See määrab töö asjakohasuse TalTech Virumaa kolledži keemialabori arendamiseks.

Töös antakse lühike ülevaade valitud ainetest, niiskusesisalduse määramise meetodikatest ja valitud standarditest. Töö praktiline osa sisaldab valitud ainete erinevate meetoditega niiskusesisalduse analüüside tulemusi, andmeid selliste määramistingimuste, nagu kaalutise mass ja temperatuur, valiku optimeerimise kohta. Analüüside tulemuste visualiseerimiseks on koostatud graafikud, toodud tabelid. Töö sisaldab lisasid: seadme kataloogi täiendust, protokollide vormistamise näidet seadme programmis, tabelite vormistamise näidet EXCEL programmis valitud ainete niiskusesisalduse analüüside tulemuste põhjal, samuti tulemusi korduvuse ja reprodutseeritavuse kohta meetodite vahel.

Töö põhiülesanneteks oli uuritavate materjalide valik ja proovide ettevalmistamine, niiskusesisalduse määramine valitud ainete analüütilistes proovides kuivatuskapis, nende ainete niiskusesisalduse määramise tingimuste optimeerimine (temperatuur, kaalutise mass), kasutatud meetodite tulemuste korduvuse arvutamine (kuivatuskapis ja analüsaatoril kuivatamise tulemuste saamine), kataloogi täiendamine.

1. TEOREETILINE OSA

1.1 Tahkete ainete niiskusesisaldus

Niiskusesisaldus on veesisalduse näitaja füüsilistes kehaes. Puiste- ja tahkete ainete puhul on niiskusesisaldus niiskuse massi ja märja materjali massi suhe. Materjalide füüsikalised, keemilised, mehaanilised ja tehnoloogilised omadused sõltuvad niiskusesisaldusest.[1]

Tahkete ja puistekehade niiskusesisaldust saab iseloomustada järgmiste parameetrite abil:

- veesisaldus - niiskuse massi ja absoluutselt kuiva keha massi suhe;
- niiskusesisaldus - niiskuse massi ja märja keha massi suhe.

Sõltuvalt konkreetse tehnoloogilise protsessi eesmärkidest kasutatakse vastavaid niiskust iseloomustavaid parameetreid [2]

Niiskusesisaldus sõltub aine olemusest ja tahkete ainete puhul peenestatuses või poorsuse astmest. Niiskusesisalduse määramise meetodi valikul tuleb arvestada mitte ainult selle sideme tüübi materjaliga, vaid ka materjali võimega niiskust imada või eraldada. [3]

Peaaegu kõigis tööstusharudes, põllumajanduses, energeetikas ja ehituses kasutatakse materjalide niiskusesisalduse muutmiseks ettenähtud kuivatamis- ja niisutamisprotsesse. [4]

Eristatakse järgmised niiskuse liigid:

- tööniiskus W_t - aine töömassi koguniiskus, s.o aine sellises olekus, nagu see tarbijani jõuab või laos on;
- välisniiskus W_{ex} - osa aine koguniiskusest, mis eemaldatakse ainest, kui see viiakse kindlaksmääratud tingimustel õhukuivasse olekusse;
- sisemine niiskus on seotud materjali orgaanilise ainega;
- õhukuiva aine niiskus W_h - osa koguniiskusest, mis jääb ainesse pärast selle viimist õhukuivasse olekusse (õhukuiv olek - konstantsel niiskusel õhus kuivatatud proovi olek);
- hüdraatniiskus W_i - niiskus, mis kuulub mineraalmassi koosseisu ja mis ei eemaldu kuivatamise ajal kindlaksmääratud tingimustel;
- laboriniiskus W_l - aine laboriproovi üldniiskus;
- analüütiline niiskus W_a - aine analüütilise proovi koguniiskus; [4]

Energeetikas on niiskus tahke kütuse vältimatu ja väga oluline komponent. See on ballastlisand, mis vähendab oluliselt põlemise soojusefekti. Kivisöe niiskusesisalduse suurenemine 2 kuni 8% vähendab selle kasulikku põlemissoojust peaaegu 3765,6 kJ võrra. Vesi vähendab oma kohaloleku tõttu põlevate elementide osakaalu kütuse massi- või

mahuühikus ja vajab kütuse põlemisel lisasoojust, et muuta niiskus auruks. Niiskuse hulk sõltub kütuse tüübist ja selle kaevandamise, transportimise, ladustamise meetoditest jne. Koguniiskuse olemasolu kütuses halvendab oluliselt selle peamisi tehnoloogilisi omadusi: vähendab põlemissoojust, tekitab transportimisel ja põletamiseks ettevalmistamisel olulisi raskusi ning vähendab kütteseadmete soojuslikku efektiivsust, suurendab kütusekulu ning selle jahvatamise ja transpordi kulusid. See suurendab põlemisproduktide mahtu ja energiatarbimist. Intensiivistub korrosioon ja küttepindade saastumine kleepuvate ladestustega.[4]

Keemiatööstuses mõjutab niiskusesisaldus materjali massi, tihedust, viskoossust, murdumisnäitajat ja elektrijuhtivust. Otsesed mõõtmised määravad vee olemasolu kas selle eemaldamise või keemilise vastastoime kaudu. [5]

Ehitustööstuses on niiskus oluliseks teguriks, kuna see on üks peamisi hoonekahjustuste ja varisemiste põhjuseid. Niiskus põhjustab ja kiirendab järgmisi protsesse:

- metalltoodete ja detailide elektrokeemiline korrosioon, näiteks hoone karkass, armatuur raudbetoonkonstruktsioonides jne;
- materjalide keemiline kahjustus, nagu kipsvooder, laeplaadid, puitmaterjalid, samuti karboniseerimisreaktsioonid ja leelise sidumine;
- betooni lagunemine;
- hoone arhitektuursete detailide värvimuutused, nagu pleekimine, plekistumine jne;
- konstruktsioonimaterjalide mahu muutus (paisumine, kõverdumine, kokkumine), mis võib põhjustada välimuse halvenemist, pragude ilmumist ja konstruktsioonide deformeerumist;
- bioloogilised kahjustused, nagu hallituse teke, taimede kasv, tolmulestade ilmumine jne. [6]

Niiskusesisalduse määramine analüütilises proovis on vajalik analüütiliste näitajate ümberarvutamiseks kuivaks ja muuks tahke aine olekuks ning kütuse puhul ka näitajate, nagu lenduvate ainete ja vesiniksisalduse määramise tulemuse korrigeerimiseks. Sageli väljendatakse neid väärtusi protsentides. [4]

1.2 Valitud materjalide iseloomustus

¹Uurimisobjektidena kasutati materjale, mis on spetsiifilised kasutamisel, aktuaalsed Eestis ja eelkõige Ida-Virumaa piirkonna jaoks. Saadud tulemused täiendavad niiskusanalüsaatori seadme kasutusjuhendi andmekataloogi.

Selle töö jaoks valiti järgmised materjalid:

- põlevkivi Eesti
- põlevkivi Mongoolia
- põlevkivi Austria
- põlevkivi Jordaania
- põlevkivi poolkoks
- põlevkivituhk
- petroteri tuhk
- savi
- reoveesete
- kustutamata lubi
- karjääriliiv
- tellisepuru
- pelletid

Põlevkivi tekkis umbes 450 miljonit aastat tagasi madalveelistes soojades soolastes meredes. Põhjale ladestusid vetikakihid, segunedes savi ja lubjarikaste mineraalidega. Põlevkivi koosneb mittetäielikult lagunenenud orgaanilisest ainest (50-70%) ja mittepõlevast mineraalsest osast. Põlevkivi orgaanilise ehk põleva osa moodustavad süsinik ja vesinik, samuti hapnik ja lämmastik ning vähemal määral fosfor ja kloor. Põlevkivi põlemisel jääb põlevkivituhk alles. Põlevkivi leidub kõikjal maailmas. Erinevate maardlate põlevkivid erinevad orgaanilise aine (kerogeeni) sisalduse ja mineraalse osa keemilise koostise poolest. Käesolevas töös on välja toodud järgmiste riikide põlevkivid: Eesti, Mongoolia, Austria, Jordaania. Esitatud põlevkividest on kõige kaloririkkam Eesti põlevkivi, mille kerogeenisaldus on 5-20MJ/kg. Mongoolia, Austria ja Jordaania põlevkivid sisaldavad mitte rohkem kui 10% orgaanilist ainet. [8]

Niiskusesisaldus on üks olulisi põlevkivi soojustehnilisi omadusi iseloomustavaid näitajaid. Erinevate maardlate põlevkivide loomulik niiskusesisaldus jääb vahemikku 2-5 kuni 25-30 protsenti. See vähendab kütuse põlemissoojust. Kuni 20-22-protsendise niiskusesisaldusega põlevkivid on tööstuses kasutatavad ilma eelkuivatamiseta. Kõrgema

¹ Analüütiline proov (proov analüüsiks) - vähendatud laboriproov, mida kasutatakse analüüsimiseks täielikult ja korruga. [9]

niiskusesisalduse korral tuleb neid kuivatada, mis suurendab töötlemiseks kuluvat soojust ja toob kaasa selle hinnatõusu. [9]

Põlevkivi kaevandatakse Eestis mitte ainult soojuse ja elektri tootmiseks, vaid ka põlevkiviõli tootmiseks. Põlevkiviõli tootmistehased tegutsevad Kohtla-Järvel (Viru Keemia Grupp AS), Kiviõlis (Kiviõli Keemiatööstus) ja Narvas (Eesti Energia Enefit Power). Tehased töötavad kahe olemasoleva tehnoloogia järgi: TSK (tahke soojuskandja) ja Kiviter (põlevkivi poolkoksistamine vertikaalses retortis). Narvas opereerib Eesti Energia Enefit Power üksus kahte tootmiseseadmete kompleksi Enefit140 ja uue põlvkonna õli tootmise tehast Enefit280. [8]

Tehaste tegevuse tulemusena tekivateks jäätmeteks on tuhk: TSK seadmes tuhk, Kiviteri seadmes poolkoks. Kohtla-Järvel esindab TSK tehnoloogiat Petroteri tehas. TSK tehnoloogia kohaselt suunatakse osa tuhast protsessi tagasi, kuna see on soojuskandjaks. Kuid suurem osa sellest ladustatakse koos poolkoksiga tuhamägedes. Tänapäeval neid tootmisjäätmeid ei kasutata.

Põlevkivituhk on põlevkivi otsepõletamise kõrvalsaadus. Esindab peeneteralist mittersüttivat kergest pulbrit. Põlevkivituha keemiline koostis varieerub sõltuvalt põlevkivimaardlast. Eesti maardla põlevkivituhas on ülekaalus kaltsiumoksiid - umbes 41,5% ja kvarts 30%. Vähem kui 10% aineid nagu alumiiniumoksiid, raudoksiid (III), kaaliumoksiid. Põlevkivituha peamised kasutusvaldkonnad: ehitusmaterjalide tootmine, tsemendi tootmine, teedehitus, põllumajandus. [10]

Petroteri tuhk on peeneteraline kerge hall pulber, mis on põhiliseks Petroteri tehnoloogial põlevkiviõli tootmise jäätmeks, mille orgaaniline sisaldus on <1%.

Põlevkivi poolkoks on Kiviteri tehnoloogial põlevkiviõli tootmisel põhiline orgaanilise sisaldusega jäätmed (umbes 10%). See on must, kivitaoline lahtine materjal, millel on spetsiifiline põlevkiviõli lõhn. Mineraalse osa koostist, nagu Petroteri tuhastki, esindavad peamiselt kaltsiumoksiid ja kvarts. Orgaanilist osa esindavad vertikaalses retordis reageerimata kerogeen, samuti poolkoksamise käigus sünteesitud orgaanilised ained.

Tellisepuru on korrapärase suurusega tehiskivi, mis on valmistatud mineraalsetest materjalidest. Tellisepuru võib olla erineva fraktsiooniga (25mm). See moodustub telliste purustamise tulemusena tehnikavahendite abil. Puru saadakse mitut tüüpi tellistest: punasest (küpsetatud savist), šamottist ja silikaatkivist. Lihvimiseks on parem võtta šamott ja keraamilised tellised, kuna silikaadil on madal külmakindlus. Tellisepuru kasutamine on levinud ehituses ning platside ja radade täitmisel. Samuti kasutatakse tellisepuru tenniseväljakute katmiseks. See säilitab palli löögi vastu pinda elastsuse ja pehmus takistab mängijatel vigastada jala sidemeid ja lihaseid. Pind ei pudene, ei vaju suure koormuse korral maa sisse ja võimaldab mängida ka kerge vihmaga. Kõrge tihedus

ja vastupidavus muudavad selle mullasegu komponendina kasutamisel asendamatuks. [11]

Savi on peeneteraline settekivim, kuivas olekus tolmutaoline, niisutatuna plastiline. Savi koosneb ühest või mitmest mineraalset kaoliniidi, montmorilloniidi ja teiste kihiliste alumosilikaatide rühmast (savimineraalid). Sisaldab ka liiva- ja karbonaadiosakesi. Reeglina on savis moodustavaks mineraaliks kaoliniit, selle koostis: 47% räni(IV)oksiid, 39% alumiiniumoksiid ja 14% vesi. Savi omadused: plastilisus, tulekindlus, paakuvus, viskoossus, kokkukuivamine, poorsus, pundumine, disperssus. Savi on kõige stabiilsem hüdroisolatsioonivahend. Tänu sellele on savimuld kõige stabiilsem tühimaadel ja jäätmaadel välja kujunenud mullatüüp. Kui savi niiskusega üleküllastada, kaotab see oma plastilisuse, kleepuvuse ja läheb poolvedelasse olekusse. Seda nähtust nimetatakse voolavuseks. Selle väärtust mõjutavad looduslik niiskus, sidemete tugevus mullamassiivis ja poorsus. Omadust mõõdetakse ühiku murdosades. Suure voolavuse korral langeb järsult materjali vastupidavus deformatsioonile ja tugevus. Mis tahes niiskuse suurenemise korral (olulised sademed, lume sulamine) selline pinnas lihtsalt "ujub". [12]

Kustutamata lubi on kristalse struktuuriga valge aine. Kustutamata lubi on spetsiaalsetes kaevandustes või karjäärides kaevandatavate kivimite põletuse produkt. Tooraineks on lubjakivi (kaevandatakse lahtiselt karjäärides), dolomiit, kriit ja muud kaltsium-magneesiumi tüüpi kivimid. Enne põletamist allutatakse lõppproduktid sorteerimisele osakeste suuruse ja purustatuse järgi. Sel juhul ei tohi lisandite osakaal olla suurem kui 6-8%. Üldises kujus võib ühendi valemit esitada kui CaO, see sisaldab ka magneesiumoksiidi ja muid ühendeid. Kustutamata lubja kasutatakse ehituses suurtes kogustes. Seda lisatakse mördile plastilisuse andmiseks. [13]

Eestis esindab lubja tootmist Rakke (Tamsalu) tehas ja VKG Energia.

Karjääriliiv on karjäärides lahtiselt kaevandatava ehitusliiva liik. Just niiskus mõjutab tõsiselt liiva füüsikalisi omadusi. Niiskus reguleerib puistetihedust vee lisamise teel. Peenusastme ja tera suuruse järgi eristatakse peeneteralist, keskmise- ja jämedateralist liiva. Peeneteralise liiva tera läbimõõt ei ületa 2 mm; keskmise teraline - 2-2,8 mm ja jämedateralisel on kuni 5 mm liivaterad. Kaevandamise järgselt kasutatava töötlusviisi järgi jaotatakse liiv uht-, sõelutud ja liivaseks. Karjääriliiva peamine omadus on selle puhtus ja lisandite puudumine. Erinevad karjäärid pakuvad erinevat tüüpi liiva erineva struktuuri, teralisuse ja koostisega. Karjääriliiva lõplikke omadusi mõjutavad ka selle kaevandamise meetodid: pesemine, sõelumine ja lahtine kaevandamine. Liiva kasutatakse laialdaselt ehitusvaldkonnas. Eriti aktuaalne ja tasuv on liiva kasutamine telliste ja betooni tootmisel, samuti elamu- ja teedehituses. Jäme fraktsiooniga karjääri uhtliiv on saavutanud suure populaarsuse kõrgtugeva betooni ja erinevate raudbetoonkonstruktsioonide valmistamisel. Karjääriliiva kasutatakse ka kõnniteeplaatide

ja tänava äärekivide tootmiseks. Lisandite puudumise arvelt omavad saadud materjalid erakordset tugevust ja vastupidavust. 2022. aasta seisuga tegutseb Eestis 41 liivakarjääri. [14]

Selle töö jaoks kasutati Pannjärve liivakarjääri (Ida-Virumaa) liiva.

Pelletid on puidujäätmetest, turbast ja põllumajandusjäätmetest saadav biokütus. Kujutavad endast standardse suurusega silindrilisi graanuleid. Graanulid liigitatakse kütteväärtuse, niiskuse ja tuhasisalduse ning suuruse järgi. Kõrge tihedus, madal niiskusesisaldus ja suuruse järgi standardiseerimine võimaldavad nende põletamisel saada suure koguse energiat (4,3–4,5 kW/kg) ja täpselt doseerida nende kogust automaatse etteande korral. Graanulid erinevad tavalisest puidust kõrge kuivuse poolest (niiskusesisaldus vaid 8-12%, aga toorküttepuidu niiskusesisaldus 30-50%) ja suurema - umbes poolteist korda - tiheduse poolest kui küttepuudel. Madal niiskusesisaldus on pelletite eeliseks kütusena. Antud töös kasutati puidugraanuleid. Pelletteid kasutatakse elamute kütmiseks spetsiaalsetes pelletikateldes põletamise teel. Visuaalselt on pelletid sama värvi ja suurusega, nende pinnal puuduvad praod, nad omavad meeldiva puidu lõhna. [15]

Reoveesete kujutab endast töötanud ja reovee puhastuse protsessist eemaldatud aktiivmuda. Aktiivmuda on reoveepuhastuses osalevate bakterite ja algloomade kolooniate biotsünoos. Aktiivmuda sisaldab peamisi füsioloogilisi mikroorganismide rühmi, mis aitavad kaasa fosfori, süsiniku, väevli, lämmastiku ja muude elementide lagunemisele. Aktiivmuda on keeruline ökoloogiline süsteem, milles organismid paiknevad toiduahela erinevates lülides. Selleks tööks võeti reoveesete ettevõttest Järve Biopuhastus. [16]

1.3 Standardid

Antud töös kasutati valitud ainete niiskusesisalduse määramiseks kuivatuskapis kolme standardit (ГОСТ, ISO, EVS).

Eesti Vabariigi Standard (EVS) - mis on ekspertide konsensuse alusel koostatud ja tunnustatud asutuse poolt vastuvõetud normdokument, milles esitatakse reeglid, juhtnõõrid ja omadused tegevuste või nende tulemuste kohta üldiseks ja korduvaks kasutamiseks ning mis on suunatud korrastatuse optimaalse taseme saavutamisele käsitletavas kontekstis. Standard kirjeldab töövahendeid ja lahendusi, mis aitavad kiiremini, lihtsamalt, ohutumalt ja tõhusamalt tööd teha ning suurendavad seega nende kasutajate usaldusväarsust partnerite ja klientide silmis. Eesti Vabariigi Standardite eest vastutab Eesti Standardikeskus (EVS), mille eesmärk on tagada standardite ja standardimisega seotud teabe kättesaadavus ning pakkuda võimalusi osaleda Eesti, Euroopa ja rahvusvahelises standardimises. [17]

ISO standard on rahvusvaheline dokument, mis kehtestab nõuded, spetsifikatsioonid, juhtivad põhimõtted või omadused, mille kohaselt saab kasutada nende eesmärkide jaoks sobivaid materjale, tooteid, protsesse ja teenuseid. [18]

ГОСТ on riiklik standard, mis sõnastab Venemaa riiklikud nõuded harukondadevahelise tähtsusega toodete, tööde ja teenuste kvaliteedile. GOST-id luuakse teaduse, tehnoloogia ja praktilise kogemuse kaasaegsete saavutuste rakendamise alusel, võttes arvesse rahvusvaheliste standardite uusimaid väljaandeid või nende projekte. [19]

Termogravimeetrilise meetodi abil niiskusesisalduse määramiseks kasutati referentmeetoditena järgmisi meetodikaid:

- EVS 668:2018 «Põlevkivi. Niiskuse määramine» (Эстонский сланец, сланец Монголии, сланец Австрии, сланец Иордании, сланцевая зола, зола Петротер); [20]
- ГОСТ 8735—2014 «Песок для строительных работ. Методы испытаний», (песок карьерный); [21]
- ГОСТ 22688-2018 «Известь строительная. Методы испытаний» (известь); [22]
- ГОСТ 3594.11-93 «Глины формовочные. Метод определения влаги порошкообразных глин» (глина); [23]
- ISO 18134-3:2015 «Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method» (пеллеты); [24]
- ISO 579:2013 «Сокс — Determination of total moisture, MOD» (полукокс); [25]
- ГОСТ 9169-2021 Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация (кирпичная крошка); [26]
- «Методика выполнения измерений зольности сырого осадка, активного ила» (осадок сточных вод). [27]

Andmed temperatuuri ja kaalutisi massi kohta saadi iga proovi standardsetest kuivatamismeetoditest. Paralleelkatsete korduvusiandmed võeti ka standardmeetoditest.

1.4 Laboriproovi ettevalmistamine

Analüütilise kaalutise võtmiseks tuleb ette valmistada laboriproov. Esimeses etapis on vaja proov viia õhukuivasse olekusse. Aine õhukuiv olek - õhu käes kuivatatud aine olek.

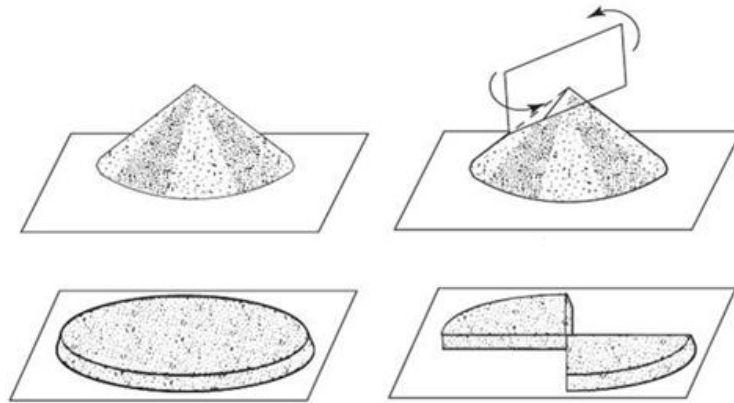
Teises etapis jahvatatakse proov SK100 veski abil osakesteni suurusega 0,2 mm. Veski on mõeldud ühesuguse materjali suure koguse jahvatamiseks.



Joonis 1.1 Veski SK100 Standart [28]

Veski SK100 on kaasaegne suure jõudlusega seade. Seda kasutatakse laialdaselt keemia- ja keraamikatööstuses, mäetööstuses ja metallurgias, haridus- ja tootmislaborites. Veski SK100 kasutatakse peamiselt poolkõvade, kõvade ja rabedate materjalide, mille kõvadus on 6 Mohsi skaala järgi (kõvadusskaala), jämedateks ja peenteks osakesteks purustamiseks. Jahvatamine veskis SK100 toimub löögi toimel. Lehtrist satub purustatud materjal purustuskambrisse, kus see purustatakse ristvasarate, purustusvahetükkide ja põhjasõela vahel. Niipea, kui jahvatav materjal muutub väiksemaks kui alumise sõela avad, läheb see vastuvõtuanumasse. See tagab materjali kerge purustamise. [28]

Kolmandas etapis võetakse keskmine proov kvartimise meetodil, nagu on näidatud joonisel Joonis 1.2.



Joonis 1.2 Kvartalitamise skeemi näidis [29]

Meetod seisneb selles, et purustatud ja õhukuivasse olekusse viidud proov puistetakse tiheda paberilehe siledale pinnale ja segatakse põhjalikult. Seejärel tasandatakse proov õhukeseks kihiks ringi kujul lameda spaatliga. Jagatakse proov diagonaalselt neljaks osaks. Kaks vastandlikku kolmnurka visatakse ära ja ülejäänud kaks ühendatakse, segatakse, tasandatakse ringi kujul. Seejärel jagatakse see uuesti diagonaalselt neljaks osaks, kuni saadakse nõutava massiga keskmine laboriproov. [29]

1.5 Niiskusesisalduse määramise meetodid

Kaasaegseid niiskusesisalduse määramise meetodeid kasutatakse aktiivselt toiduainete, ehitusmaterjalide, farmaatsiatoodete valmistamisel, maavara, kangaste ja paljude muude tarbekaupade töötlemisel, millele esitatakse kõrged harukondlikud nõuded. [1]

Laboripraktikas kasutatakse niiskusesisalduse määramiseks erinevaid meetodeid. Kõik need võib jagada kahte põhirühma: otsesed ja kaudsed meetodid. Otsesed meetodid võimaldavad otseselt määrata niiskuse või kuivaine kogust. Kõige tavalisem otsemeetod on kuivatamismeetod (termogravimeetiline). See võimaldab määrata proovis sisalduva niiskuse või kuivaine massi. Otseste meetodite hulka kuuluvad:

- kuivatamismeetod, mis põhineb niiskuse eemaldamisel uuritava materjali kaalutisest kuumuse toimel;
- destilleerimismeetod, mis seisneb võetud materjali kaalutisest vee destilleerimises ja selle koguse mõõtmises. Destilleerimine viiakse läbi veega segunematu vedeliku juuresolekul;
- ekstraheerimismeetod, mis põhineb vee ekstraheerimisel uuritavast proovist vett imava vedelikuga (etüülalkohol, glütseriin jne);
- keemilised meetodid, mis põhinevad reaktiivi vastastoimel uuritava materjali proovis sisalduva veega. Keemilistest meetoditest on rakendust leidnud karbiidimeetod, mis põhineb kaltsiumkarbiidi vastastoimel veega. [30]

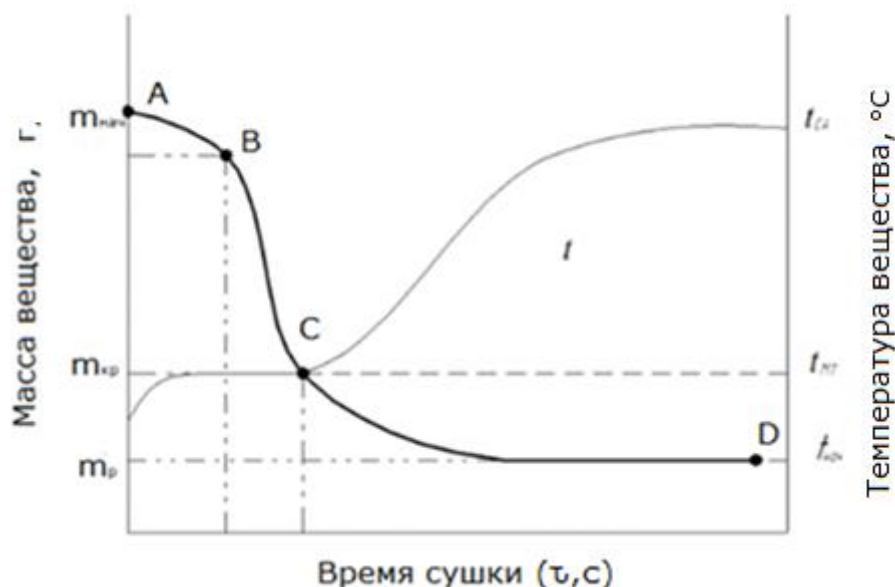
Kaudsed meetodid võimaldavad määrata niiskust parameetri järgi, mis on funktsionaalselt seotud niiskusega. Nende hulka kuuluvad elektromeetrilised meetodid, mis põhinevad elektrijuhtivuse või dielektrilise konstandi sõltuvusel materjali niiskusesisaldusest. Kaudseid meetodeid iseloomustab kõrge kiirus ja oluliselt madalam mõõtmistäpsus. Tulemus on veidi vähem täpne, kuid palju kiirem (andmete töötlemine võtab mõne sekundi). Valik sobib nii puiste- kui tahkete materjalide jaoks. Tootmise ja kaubateaduse valdkonnas eelistatakse kaudseid mõõtmisi, kuid laboris on nõutud otsesed uurimisvõimalused. [30]

Antud töös määrati valitud ainete niiskusesisaldus termogravimeetriliste meetoditega:

- a) kuivatuskapis
- b) niiskusanalüsaatoril KERN DBS

1.5.1 Kuivatuskapis kuivatamise abil niiskusesisalduse määramine

Termogravimeetiline niiskusesisalduse määramise meetod on meetod välise niiskuse otseseks mõõtmiseks proovis, kasutades kuivatamisel massikao määramise meetodit. Selle meetodiga mõõdetakse proovi massi enne ja pärast kuivatamist. Nende väärtuste erinevust kasutatakse niiskuse protsendi määramiseks, mis arvutatakse kuivatamise arvelt eemaldatud massi ja proovi esialgse massi suhtena. Niiskuse aurustumisest tingitud proovi massikao tulemuste põhjal on võimalik konstrueerida termogravimeetiline kõver, mis lõpeb alati sirgjooneliselt. [5]



Joonis 1.3 Termogravimeetiline otsene massikadu [31]

Tavaliselt tehakse selline mõõtmine kuivatuskapis, kasutades proovi alg- ja lõppmassi määramiseks kaalu, mille järel arvutatakse niiskus lihtsa matemaatilise arvutusega vastavalt valemile (vt lisa 1):

$$W_a = \frac{m_1 - m}{m_1} * 100 \%,$$

kus:

W_a - niiskus, %;

m_1 – tooraine mass, g;

m - kuivaine mass, g.

Seade on varustatud süsteemiga looduslik ringlu (konvektsioon). Seadmes õhuringlus toimub ventilaatori abil, mis asub töökorpuse tagapaneelil kaamerad. See suurendab õhuvoolu ja rohkem kui tugev horisontaalne sunnitud õhuringlus vs. Loomuliku konvektsiooniga. Nagu konvektsioonis seadmed, samuti ventilaatoriga toiteõhuga seadmed soojeneb kambris eelsoojendus. Läbi küljes olevate tuulutusavade töökambri külge eelsoojendatud õhk juhitakse kambrisse. Sissepuhke- ja väljatõmbeõhu mahtu (õhuvahetust) reguleerib seadme tagapaneelil asuv õhusiiber. [32]



Joonis 1.4 Kuivatuskapp [32]

1. ControlCOCKPIT mahtuvuslike funktsiooninuppudega
2. Sisse/välja lüliti
3. Töökambri ventilaator
4. Terasrest
5. Töökamber
6. Nimesilt
7. Ukse käepide
8. Kinnitusnupuga pöördkooder [32]

Kuumutamisel muutub kappi asetatud materjalide niiskus auruks ja eemaldub õhuvoolu abil väljapoole. [32]

1.5.2 Niiskusanalüsaatori kasutamise teel niiskusesisalduse määramine

Niiskusanalüsaator (niiskuseanalüsaator) on seade välisniiskuse sisalduse määramiseks protsendina proovi massist. Niiskusmõõtur kuivatab proovi konstantse massini, st kuni proov lõpetab valitud veaga massi muutmise. Seade kuvab tulemust tablool protsentides.

[33]



Joonis 1.5 Niiskuse analüsaator KERN DBS [33]

1. - Vaateklaas
2. - Proovikauss
3. - Armatuurlaud
4. - Sfääriline tase
5. - Juhtnupud
6. - Seadme jala reguleerimine
7. - Küttekate
8. - Halogeenküttelamp
9. - Temperatuuriandu [33]

Seade töötab kuumutamise kaalumise põhimõttel (kuivatuskaalu meetod). Küttekambris asub infrapuna kütteallikas (halogeenlamp). Seadme põhiosas on kaalud täpsusega 0,001 g. Aine kaalutis asetatakse proovikaussi ja seatakse kuivatamistemperatuur. Kaalutise mass ja temperatuur võetakse seadme kataloogist. [\[33\]](#)

1.6 Andmete statistiline töötlemine

Mõõtmiste kvaliteeti iseloomustavad täpsus, usaldusvärsus, õigsus, korduvus, reprodutseeritavus ja mõõtmisviga.

Täpsus on mõõtmiste kvaliteet, mis peegeldab nende tulemuste lähedust mõõdetava suuruse tegelikule väärtusele. Kõrge mõõtmistäpsus vastab väikestele vigadele, nii süstemaatilistele kui ka juhuslikele. Täpsust hinnatakse kvantitatiivselt suhtelise vea mooduli pöördväärtuse kaudu. [34]

Mõõtmiste usaldusvärsus iseloomustab mõõtmistulemuste usalduse astet. Veahinnangu usaldusvärsus määratakse tõenäosusteooria ja matemaatilise statistika seaduste alusel. See võimaldab igal konkreetsel juhul valida mõõtmisvahendid ja -meetodid, mis annavad tulemuse, mille vead ei ületa etteantud piire. [34]

Mõõtmiste õigsus on mõõtmiste kvaliteet, mis peegeldab süstemaatiliste vigade nullilähedust mõõtmistulemustes. [34]

Reprodutseeritavus - üksikute väärtuste lähedus üksteisele korduvate (paralleelsete) mõõtmiste tulemuste seerias, hajuvusaste keskmise suhtes. [34]

Korduvus - mõõtmiste kvaliteet, mis peegeldab samadel tingimustel tehtud mõõtmiste tulemuste lähedust üksteisele. Mõõtmiste korduvus peegeldab juhuslike vigade mõju. [34]

Mõõtmisviga - mõõtmistulemuse kõrvalekalle mõõdetud väärtuse tõelisest (tegelikust) väärtusest. Mõõtmisviga kujutab endast rea komponendi summat, millest igaüks omab oma põhjust. Eristada saab järgmisi paralleelmõõtmiste lahknevuste põhjuste rühmi:

- mõõtevahendi vale seadistus või seadistustaseme nihe ekspluatatsiooni ajal;
- mõõteobjekti vale paigaldamine mõõteasendile (kaal, niiskusanalüsaatori kauss);
- välismõjud mõõtmisvahendile ja -objektile (temperatuuri ja rõhu muutused, vibratsioon jne);
- operaatori kvalifikatsioon [34]

Antud töös hinnati mõõtmiste kvaliteeti paralleelmõõtmiste vahelise reprodutseeritavuse ja erinevate meetodite vahelise korduvuse järgi. Reprodutseeritavuse ja korduvuse andmed arvutatakse protsentides.

2. ²EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Probleemi kirjeldus

TalTech Virumaa Kolledži õppekeemialabor on soetanud niiskusanalüsaatori KERN DBS. Seade omab komplektis kasutusjuhendit ja kataloogi. Kataloog sisaldab erinevate keemiatoiduaine-, tekstiili- ja ehitustööstuses ja muudes tööstusharudes kasutatavate ainete analüüsimiseks vajalikke lähteandmeid. Kuid sellest kataloogist puuduvad andmed Ida-Virumaa ettevõtetes kasutatavate spetsiifiliste materjalide kohta.

Lõputöö eesmärgiks on kataloogi täiendamine ja niiskusesisalduse määramise (temperatuur, kaalutise mass) tingimuste optimeerimine niiskusanalüsaatoril KERN DBS.

2.2 Analüüsi läbiviimine

Antud töös määrati analüütilises proovis välisniiskus. Õhukuivasse olekusse viidud analüütiline proov peab asuma ruumis, kus õhuniiskus ei muutu. Töös viidi kõik analüüsid läbi õhuniiskusel 26%. Õhuniiskus jäi konstantseks, kuna analüüside läbiviimine langes kütteperioodile.

Purustatud, õhukuivasse olekusse viidud ja kvarteeritud proov on analüüsi läbiviimise järgmisteks etappideks valmis.

1) Niiskusesisalduse määramine kuivatuskapis. Vastavalt standarditele kaaluti proove kaalumispudelites ja alustes. Kaalumispudelite maht sõltus valitud proovi kaalutise massist. Temperatuur oli vastavalt standardile. Olenevalt reprodutseeritavusest viidi läbi 2 kuni 5 paralleelset katset. Kõigi meetodikate puhul põhineb arvutus proovide masside erinevusel enne ja pärast kuivatamist. Kõikide analüüside tulemused vormistati EXCEL programmis. (vt lisa 2)

2) Niiskusesisalduse määramine niiskusanalüsaatori abil. Baaslähteandmeteks võeti eelnevalt tehtud analüüside tulemused niiskusesisalduse määramisest termogravimeetrilise referentmeetodiga.

Omades andmeid analüütilise proovi niiskusesisalduse kohta, oli vaja optimeerida niiskusanalüsaatoril niiskusesisalduse määramise tingimusi, st teades täpselt valitud ainete niiskusesisaldust, valida temperatuur ja kaalutise mass.

Analüüsitavad ained jagunevad kahte rühma: põlevad ja mittepõlevad.

² Etalonmeetod (reference) - meetod, mis näitab mõõtmistulemuste maksimaalset analüütilist spetsiifilisust ja täpsust. Tema abiga saadud tulemused võimaldavad hinnata teiste meetoditega saadud analüüsi tulemusi. [35]

Hõõgumistemperatuur on aine (materjalide, segu) madalaim temperatuur, mille juures eksotermiliste reaktsioonide kiirus järsult suureneb, mis lõpeb hõõgumise algusega. [36]

Põlevkivi kompetentsikeskuse andmetel on põlevatel ainetel järgmised hõõgumistemperatuurid:

- põlevkivi – 250 °C
- pelletid - 270 °C
- põlevkivi poolkoks – 160 °C
- reoveesete - 180°C

Mittepõlevad: põlevkivituhk, Petroteri tuhk, telliskivipuru, savi, lubi, liiv.

Põlevate ainete jaoks oli kõigepealt vaja valida õige temperatuur. Temperatuur ei saa olla kõrgem kui aine hõõgumistemperatuur, mistõttu oli väga oluline uurida valitud ainete omadusi.

Mittepõlevate proovide kuivatamist alustati temperatuurist 160°C. Mida kõrgem on temperatuur, seda kiiremini kuivatab niiskusemõõtur kaalutise konstantse massini ja vastavalt sellele saame ka proovi niiskusesisalduse tulemuse kiiremini.

Selleks, et saada niiskusesisalduse korduvust baaslähteandmetega, oli vaja valida kaalutise mass. Mida suurem on mass, seda väiksem on tulemuste viga, kuid seda rohkem aega kulub analüüsiks. Kaalutis ei tohi proovikaussil olla suurem kui 0,2 g/cm² (vastavalt seadme passile).

Seade näitab analüütilise proovi niiskusesisalduse analüüsi tulemust tablool protsentides. Kõigi mõõtmiste jaoks tehti Exceli protokoll, kuna seade omab võimalust ühenduda arvutiga läbi spetsiaalse programmi KERN Balance Connection (vt lisa 3)

Seejärel viidi läbi paralleelmõõtmiste reprodutseeritavuse arvutus, samuti kahe meetodi vahelise korduvuse arvutus.

3. TULEMUSTE ARUTELU

Kuivatuskapis kuivatamise meetodil proovide niiskusesisalduse määramise tulemused on saanud baaslähteandmeteks niiskusanalüsaatoril niiskusesisalduse määramisel. Näitena on toodud erinevate maardlate põlevkivide niiskusesisalduse tulemused.

Tabel 3.1 Niiskusesisalduse tulemused erinevate maardlate põlevkivide kohta

Põlevkivi (päritoluriik)	Kaalutise mass (g)	Kuivamistemperatuur (°C)	Niiskus (%) keskmine	Reprodutseeritavus analüüsi järgi (%)	Reprodutseeritavuse piirid (%)
Eesti	4	105	0,56	0,02	0,02
Mongoolia	4	105	2,27	0,01	0,02
Austria	4	105	0,33	0,001	0,02
Jordaania	4	105	0,46	0,002	0,02

Tabelist 3.1 on näha, et erinevatest maardlatest pärit põlevkivide niiskusesisaldus on erinev. Selle põhjuseks on asjaolu, et erinevate maardlate põlevkivid erinevad orgaanilise aine sisalduse ja mineraalse osa keemilise koostise poolest.

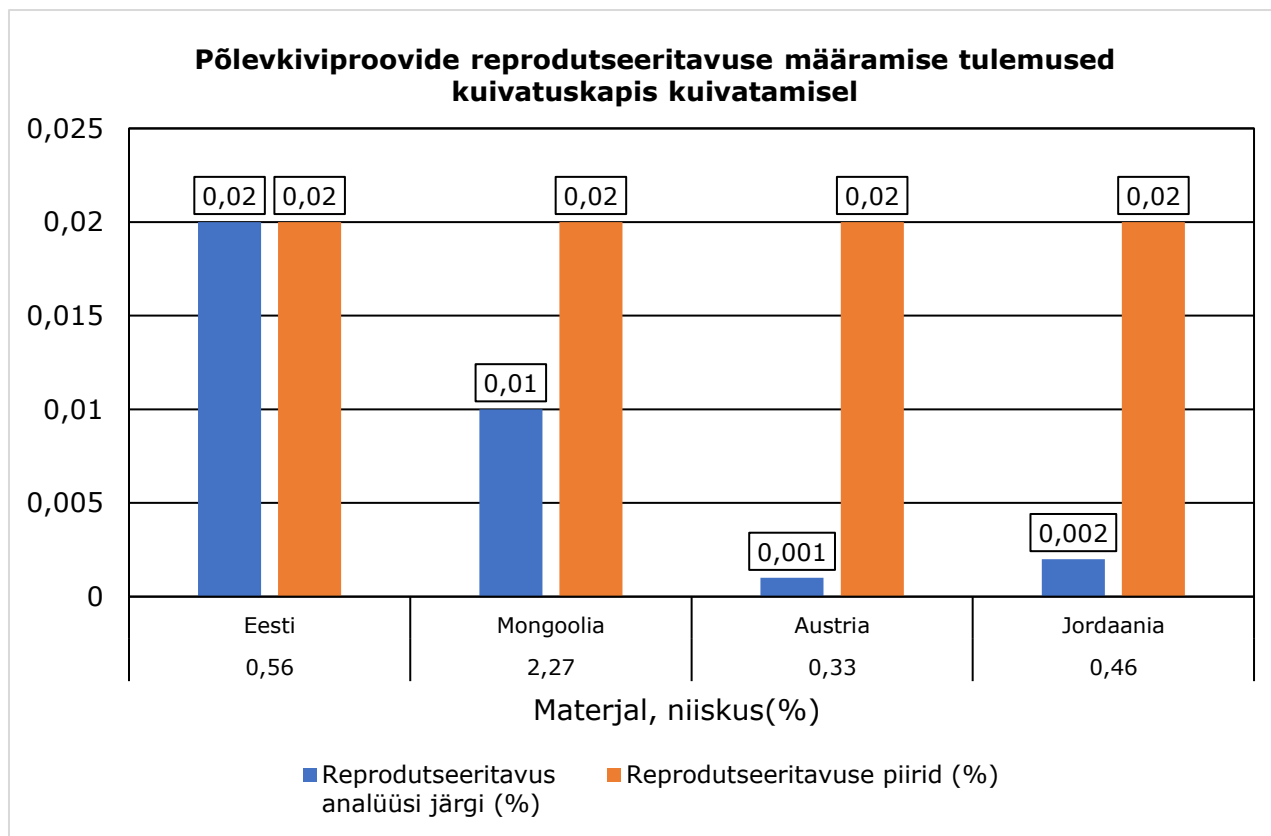
Kõigi proovide reprodutseeritavus ei ületa lubatud piiri. Reprodutseeritavus arvutati valemi järgi:

$$\text{Reprodutseeritavus} = \frac{(W1 - W2)}{(W1 + W2)} / 2$$

Reprodutseeritavuse lubatud piirid võeti valitud standarditest.

Näide reprodutseeritavuse arvutamisest kuivatuskapis kuivatamisel:

$$\text{Reprodutseeritavus} = \frac{(0,35\% - 0,34\%)}{(0,35\% + 0,34\%)} = 0,002\%$$



Joonis 3.1 Põlevkiviproovide reprodutseeritavuse määramise tulemused kuivatuskapis kuivatamisel

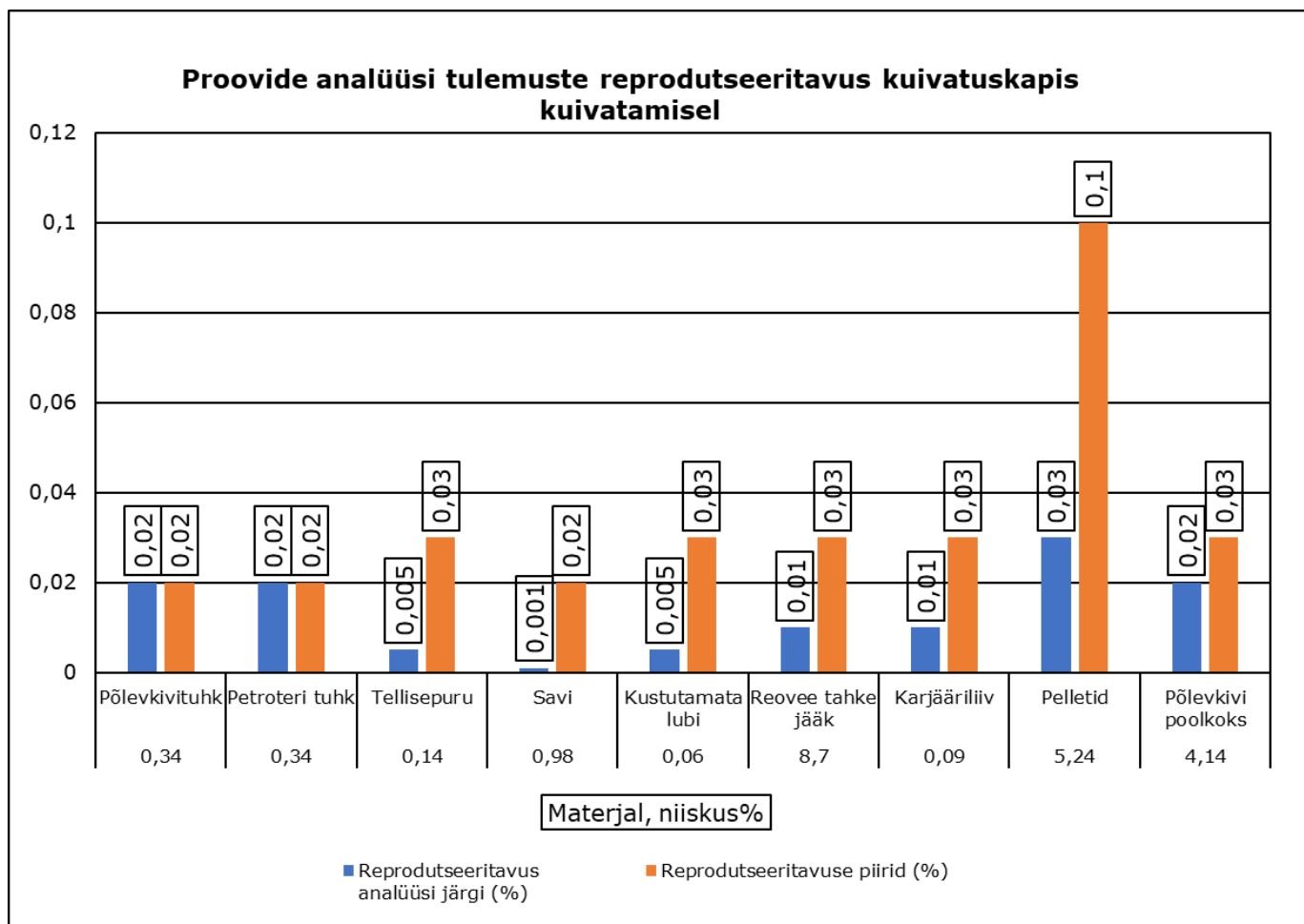
Jooniselt Joonis 3.1 on näha, et põlevkiviproovide niiskusesisalduse reprodutseeritavus kuivatuskapis kuivatamisel ei ületa lubatud reprodutseeritavuse piire.

Tabel 3.2 Materjaliproovide niiskusesisalduse määramise tulemused kuivatuskapis kuivatamisel

Materjal	Kaalutise mass (g)	Kuivamistemperatuur (°C)	Niiskus (%)	Reprodutseeritavus analüüsi järgi (%)	Reprodutseeritavuse piirid (%)
Põlevkivituhk	4	105	0,34	0,02	0,02
Petroteri tuhk	4	105	0,34	0,02	0,02
Tellisepuru	10	105	0,14	0,005	0,03
Savi	20	105	0,98	0,001	0,02
Kustutamata lubi	10	105	0,06	0,005	0,03
Reoveesete	1	105	8,70	0,01	0,03
Karjääriliiv	1000	105	0,09	0,01	0,03
Pelletid	1	105	5,24	0,03	0,1
Põlevkivi poolkoks	250	105	4,14	0,02	0,03

Termogravimeetriline meetod näeb ette erinevad proovide kaalutised olenevalt iga aine kohta standardis toodud andmetest, kuid kõigi proovide temperatuur on sama – 105 °C.

Tabelist 3.2 on näha, et kõigi proovide reprodutseeritavus ei ületa lubatud piiri. Reprodutseeritavuse lubatud piirid võeti valitud standarditest.



Joonis 3.2 Proovide analüüsi tulemuste reprodutseeritavus kuivatuskapis kuivatamisel

Jooniselt 3.2 on näha, et reprodutseeritavus põlevkiviproovide niiskusesisalduse määramisel kuivatuskapis ei ületa lubatud reprodutseeritavuse piire.

Tabel 3.3 Põlevkivide niiskusanalüsaatoril niiskuse määramise tulemused

Põlevkivi (päritoluriik)	Kaalutise mass (g)	Kuivamistemperatuur (°C)	Niiskus (%) keskmine	Reprodutseeritavus analüüsi järgi (%)	Reprodutseeritavuse piirid (%) (%)
Eesti	6-7	105	0,57	0,01	0,02
Mongoolia	7-8	105	2,32	0,001	0,02
Austria	8-10	105	0,33	0,008	0,02
Jordaania	6-8	105	0,46	0,01	0,02

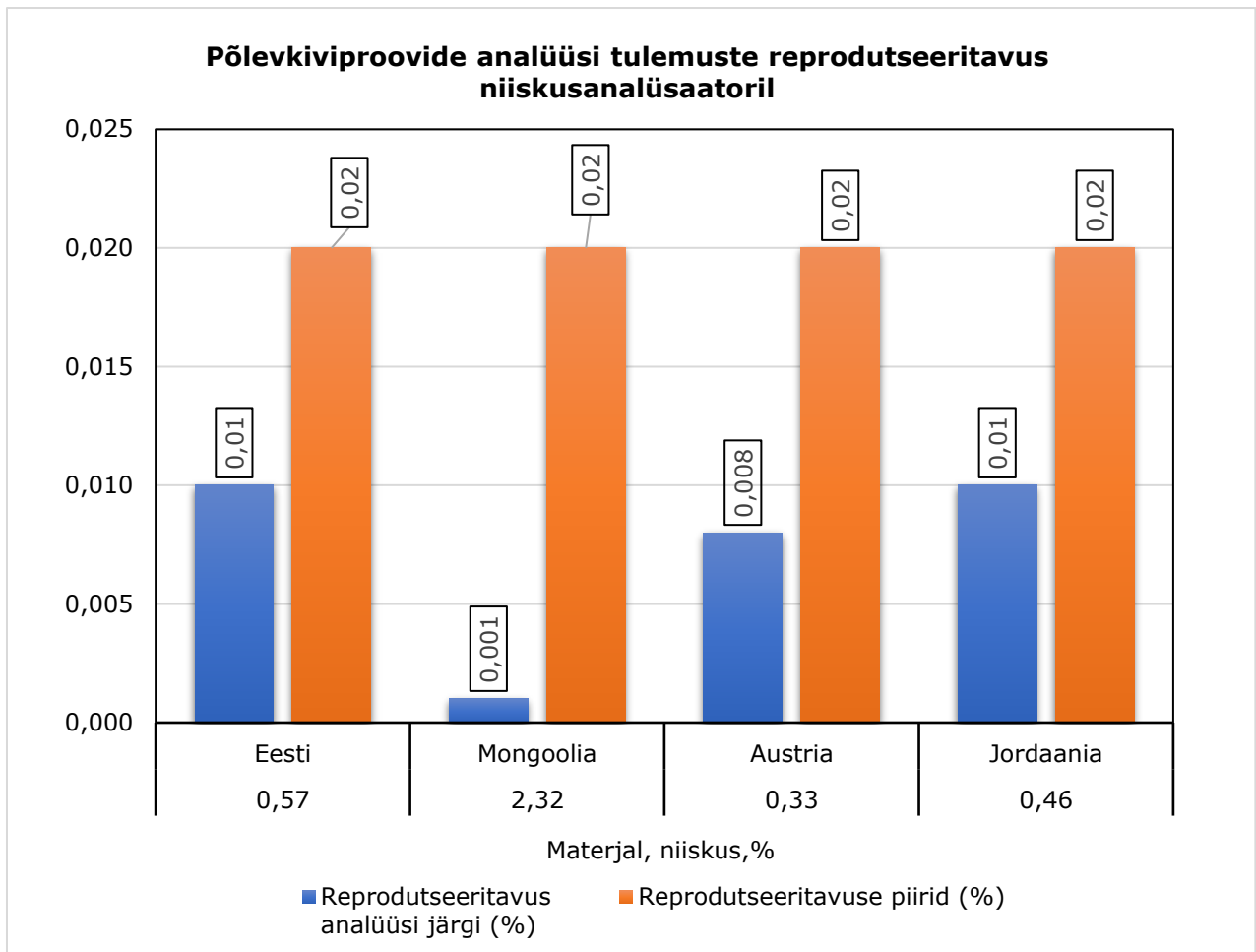
Tabel 3.1 Niiskuseanalüsaatoril proovide niiskusesisalduse määramise tulemused

Materjal	Kaalutise mass (g)	Kuivamise temperatuur (°C)	Niiskus (%) keskmine	Reprodutseeritavus analüüsi järgi (%)	Reprodutseeritavuse piirid (%)
Põlevkivituhk	3-5	80	0,36	0,007	0,02
Petroteri tuhk	8-10	80	0,35	0,007	0,02
Tellisepuru	6-8	80	0,14	0,001	0,03
Savi	5-7	100	0,97	0,005	0,02
Kustutamata lubi	9-10	80	0,06	0,03	0,03
Reoveesete	0,5-2	105	8,44	0,03	0,03
karjääriliiv	14-15	80	0,08	0	0,03
Pelletid	0,5-2	105	5,18	0,008	0,1
Põlevkivi poolkoks	1-2	105	4,19	0,04	0,03

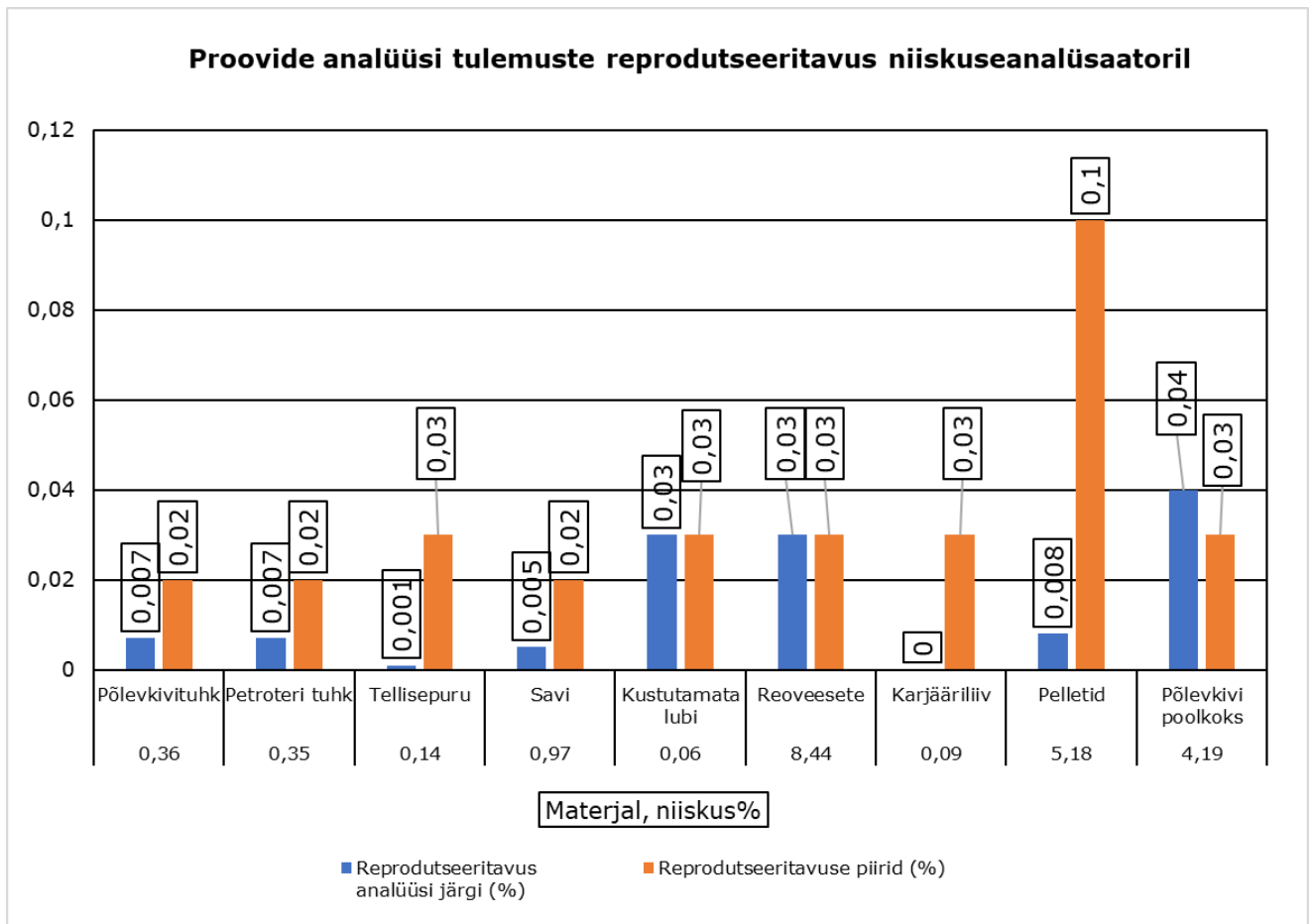
Niiskusanalüsaatoril niiskusesisalduse määramisel lähtusime proovide niiskusesisalduse baaslähteandmetest. Analüütilise proovi niiskusesisalduse andmete olemasolul oli vaja optimeerida niiskusanalüsaatoril niiskusesisalduse määramise tingimusi, st valida kaalutise mass ja temperatuur, mille juures niiskusesisalduse määramise tulemused kahel meetodil ei ületaks standardite vahelise korduvuse lubatud väärtusi. Temperatuuri valikul võeti arvesse valitud proovide, mis kuuluvad põlevmaterjalide hulka, hõõgumistemperatuuri. Kaalutise massi valikul võeti arvesse, et see ei tohi olla üle 0,2 g/cm² proovikaussil (seadme passi järgi).

Tabelitest 3.3 ja 3.4 on näha, et kaalutiste mass on erinev, st nende kuivamisaeg on samuti erinev. Mida väiksem on kaalutis seadme kaussil, seda vähem aega kulub niiskusesisalduse määramiseks.

Tabelitest 3.3 ja 3.4 on näha, et kõikide proovide reprodutseeritavus ei ületa lubatud piiri. Reprodutseeritavuse piirid võeti valitud standarditest.



Joonis 3.1 Põlevkiviproovide analüüsi tulemuste reprodutseeritavus niiskusanalüsaatoril



Joonis 3.2 Proovide analüüsi tulemuste reprodutseeritavus niiskusanalüsaatoril

Joonistelt 3.3 ja 3.4 on näha, et niiskusanalüsaatoril proovide niiskusesisalduse määramisel saadud reprodutseeritavuse tulemused ei ületa reprodutseeritavuse lubatud piire.

Tabel 3.5 Põlevkiviproovide niiskusesisalduse määramise tulemuste võrdlus kuivatuskapis ja niiskusanalüsaatori kasutamisel

Põlevkivi (päritoluriik)	Niiskus vastavalt niiskuse määramise meetodile kuivatuskapis abil (%)	Niiskus vastavalt niiskuse määramise meetodile niiskusanalüsaatori abil (%)	Korduvus analüüsi järgi (%)	Lubatud korduvuse piirid kahe vahel meetodid (%)
Eesti	0,56	0,57	0,004	0,05
Mongoolia	2,27	2,33	0,007	0,05
Austria	0,33	0,33	0	0,05
Jordaania	0,46	0,46	0	0,05

Tabel 3.2 Proovide analüüsi niiskusesisalduse määramise tulemuste võrdlus kuivatuskapis ja niiskusanalüsaatori kasutamisel

Materjal	Niiskus vastavalt niiskuse määramise meetodile kuivatuskapis abil (%)	Niiskus vastavalt niiskuse määramise meetodile niiskusanalüsaatori abil (%)	Korduvus analüüsi järgi (%)	Lubatud korduvuse piirid kahe vahel meetodid (%)
Põlevkivi tuhk	0,34	0,36	0,01	0,05
Petroteri tuhk	0,34	0,35	0,007	0,05
Tellisepuru	0,14	0,14	0	0,05
Savi	0,98	0,97	0,003	0,05
Kustutamata lubi	0,06	0,06	0	0,05
Reoveesete	8,71	8,44	0,008	0,05
Karjääriliiv	0,09	0,09	0	0,05
Pelletid	5,24	5,18	0,003	0,05
Põlevkivi poolkoks	4,14	4,19	0,003	0,05

Tabelitest 3.5 ja 3.6 on näha, et erinevate meetoditega niiskusesisalduse määramise tulemused näitavad korduvusi, mis ei ületa meetodite vahel lubatud väärtusi.

Kõik niiskusesisalduse määramise tulemused vormistati Exceli tabelites. Tabelid sisaldavad proovide massi, niiskusesisaldust, keskmist niiskusesisaldust, reprodutseeritavust, keskmist reprodutseeritavust, temperatuuri, analüüsi läbiviimise aega ja kuupäeva.

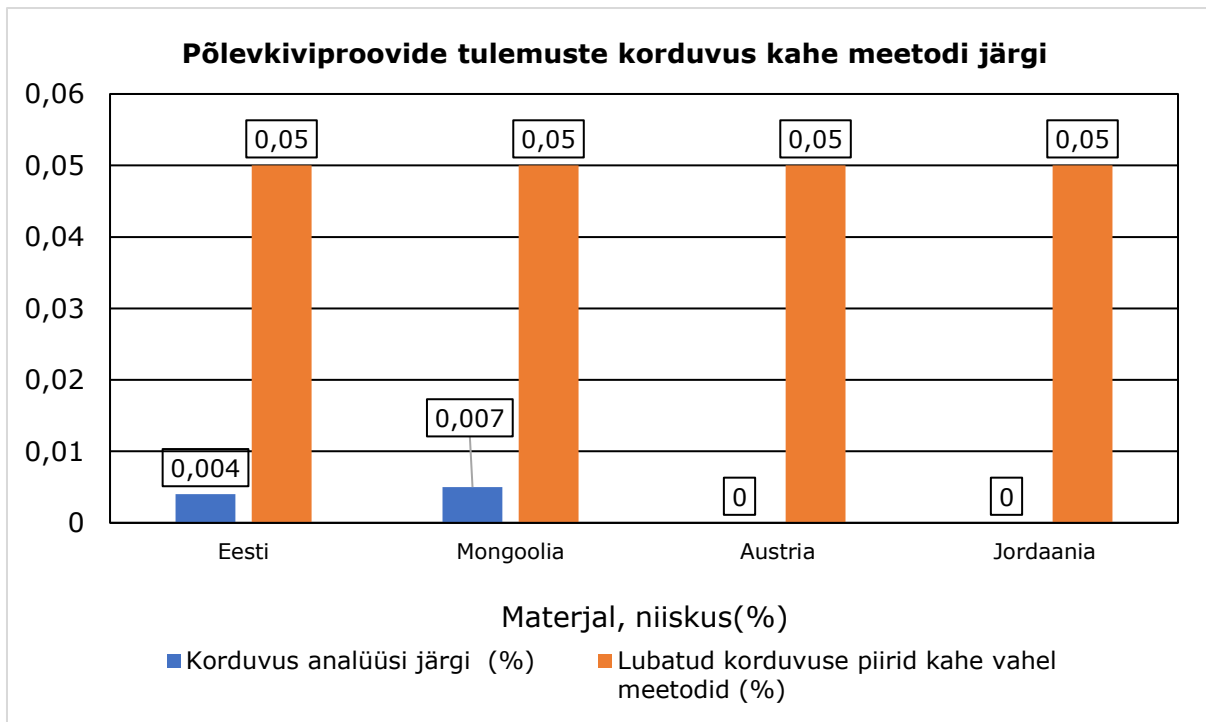
Näide korduvuse arvutamisest kuivatuskapis kuivatamisel:

$$\text{Korduvus} = \frac{(W1 - W2)}{(W1 + W2)} / 2$$

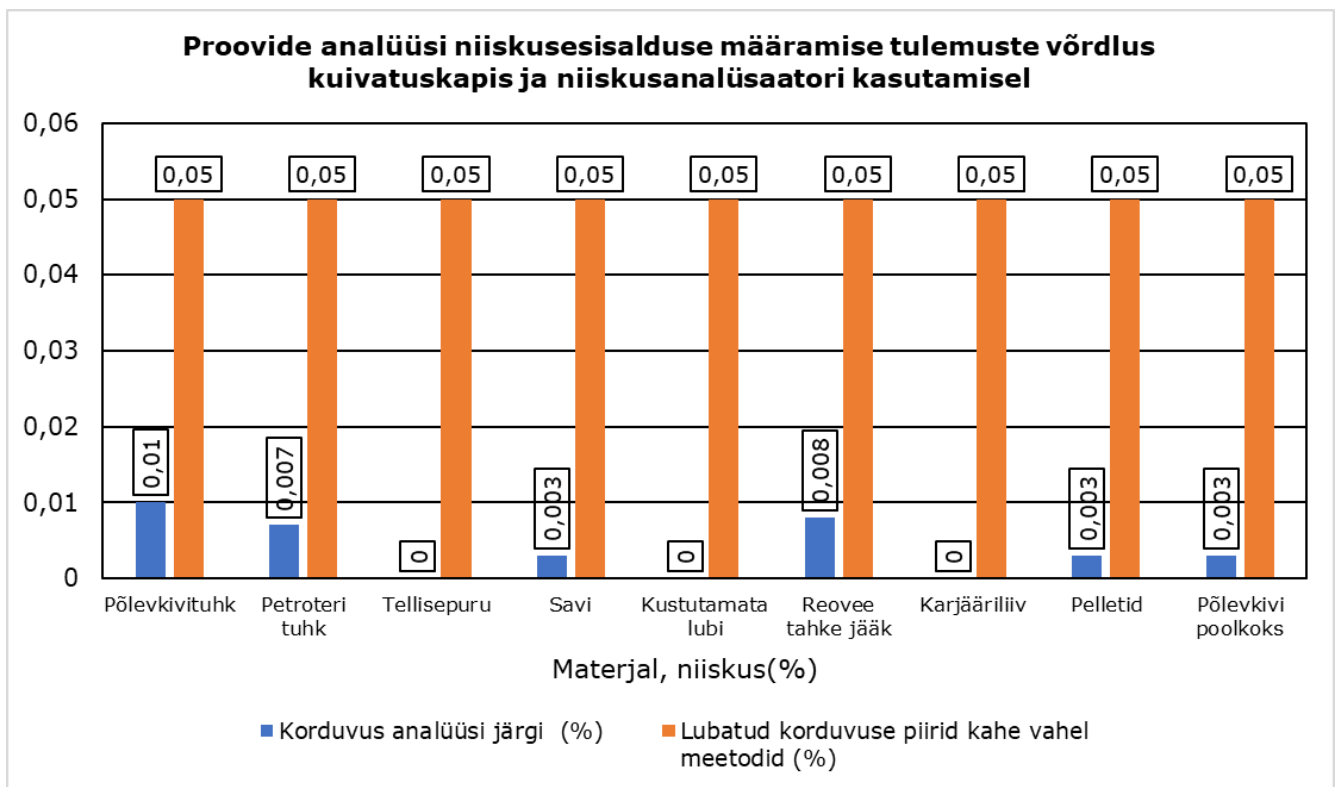
Korduvuse lubatud piirid võeti valitud standarditest.

Näide korduvuse arvutamisest:

$$\text{Korduvus} = \frac{(0,36\% - 0,35\%)}{(0,36\% + 0,35\%)} = 0,007\%$$



Joonis 3.3 Põlevkiviproovide tulemuste korduvus kahe meetodi järgi



Joonis 3.4 Proovide kahe meetodi analüüsi tulemuste korduvus

Joonistelt 3.5 ja 3.6 on näha, et niiskusandmed näitavad korduvusi, mis ei ületa kahe meetodi vahel lubatud väärtusi.

KOKKUVÕTE

TalTech Virumaa Kolledži keemialaborisse soetatud niiskusanalüsaatoril KERN DBS oli kataloog, millest puudusid Ida-Virumaa ettevõtetes kasutatavate ja moodustuvate ainete analüüsiks vajalikud lähteandmed (kaalutise mass, kuivatamistemperatuur): põlevkivid erinevatest maardlatest, põlevkivituhk, Petroteri tuhk, poolkoks, telliskivipuru, savi, kustutamata lubi, liiv, reoveesete ja pelletid.

Antud töö eesmärgiks on optimeerida analüsaatoril rea ainete niiskusesisalduse määramise tingimusi ja täiendada seadme juhendi kataloogi.

Valitud ainete valikul ja optimeerimisel lähtuti termogravimeetrisest meetodist kuivatuskapi kasutamisega, kuna see niiskusesisalduse määramise meetod on referentmeetodiks. Selle meetodiga saadud analüüsitud tulemused said baaslähteandmeteks niiskusanalüsaatoril tehtud analüüsiseeriadele iga aine kohta. Olulisteks füüsikalisteks parameetriteks töö käigus olid kaalutise mass ja kuivatustemperatuur. Proovi kaalutis oli vaja valida nii, et see ei oleks liiga suur, sest siis selle kuivatamine võtab palju aega. Samal ajal ei saanud kaalutis olla liiga väike, kuna siis kahe meetodi vaheline viga suureneb. Meetoditevahelist viga hinnati standarditest võetud korduvuse ja reprodutseeritavuse alusel. Analüüsitemperatuur valiti, võttes arvesse iga proovi hõõgumistemperatuuri. Mida kõrgem temperatuur, seda kiiremini toimub kuivamisprotsess, vastavalt sellele, seda kiirem on analüüs, kuid põlevainete hõõgumistemperatuurist kõrgemat temperatuuri ei olnud võimalik seada. Mittesüttivate ainete jaoks seadistati maksimaalse võimaliku seadme temperatuuri 160°C. Kui sellel temperatuuril korduvus ja reprodutseeritavus andsid madala tulemuse, siis temperatuuri alandati seni, kuni saavutati kõrged tulemused kahe meetodi korduvuse ja reprodutseeritavuse vahel.

Kõik materjalid viidi eelnevalt õhukuivasse olekusse, mis tagas ainete niiskusesisalduse muutumatuse. Õhuniiskus oli kõikide analüüsitud läbiviimise ajal 26% ja jäi konstantseks, kuna kõik analüüsiseeriad langesid kütteperioodile. Iga kord enne tööle asumist kontrolliti õhuniiskust hügrimeetriga.

Kahe meetodi tulemuste võrdlus näitas, et saadud andmed ei ületa meetodite vahelise korduvuse ja reprodutseeritavuse lubatavaid piire.

Niiskusanalüsaatoril töötamine omab kuivatuskapi kasutava referentmeetodi ees suurt eelist, kuna see võimaldab analüüsiaega oluliselt vähendada.

Tehtud töö asjakohasus ja olulisus seisneb selles, et nüüd on TalTech Virumaa Kolledži üliõpilastel võimalus töötada niiskusanalüsaatoril selliste spetsiifiliste ainete analüüsiga, mis on antud töös esitatud.

Omaades optimaalseid kaalutise massi ja kuivatamistemperatuuri väärtusi, täiendati olemasolevat kataloogi kolmeteistkümne uue positsiooniga.

Tehtud tööd analüüsid võime järeldada, et töö alguses püstitatud eesmärgid ja ülesanded on täies mahus teostatud.

SUMMARY

Moisture analyser KERN DBS, obtained for TalTech Virumaa College's chemical laboratory, had a catalogue that was missing source data (sample weight, drying temperature) that is necessary for the analysis of substances in Estonia and in particular Ida-Virumaa: different oil shales, oil shale ashes, Petroter ashes, semi-coke, brick chips, quicklime, clay, sand, sewage sludge and pellets.

The aim of this work is to optimise conditions for determining humidity of a number of substances on the analyser and to complete device manual catalogue.

The selection and optimization of the selected substances was based on the thermogravimetric method using a drying cabinet, since this method of determining moisture is a reference method. The results of the analyzes obtained by this method became the basic input data for a series of analyzes on a moisture analyzer for each of the above substances. Sample weight and drying temperature were important physical parameters for this work. It was important that weight of a sample was not too large, because otherwise it would take too much time to dry the sample. And at the same time weight of sample can not be too small, because error between two methods becomes larger. The error between methods was evaluated by convergence and reproducibility. The analysis temperature was selected taking into account the smoldering temperatures of each of the samples. The higher the temperature, the faster the drying process, respectively, the faster the analysis, however, it was impossible to set a temperature higher than the smoldering temperature of combustible substances. The maximum possible temperature of the device was set to 160 °C for non-combustible substances. If the convergence and reproducibility gave a low result at that temperature, then the temperature was lowered until high results were obtained in convergence and reproducibility between the two methods.

All materials were previously brought to an air-dry state, which guaranteed the invariability of the moisture content of the substances. Air humidity during all analyzes was 26% and remained constant, since all series of analyzes were done during the heating season. The constancy of air humidity was controlled each time before starting the work by a laboratory hygrometer.

Comparison of the results of the two methods showed that the data obtained does not exceed the acceptable limits of convergence and reproducibility between the methods. Moisture analyzer has a great advantage over the reference method using an oven, as it can significantly reduce the analysis time.

The relevance and importance of the work done is that now the students of TalTech Virumaa College have the opportunity to use moisture analyzer to work with specific

substances that are presented in this work. Having the optimal values of sample weight and drying temperature, the existing catalog was supplemented with thirteen new items.

Analyzing the work done, we can conclude that the goals and objectives set at the beginning of the work have been fully implemented.

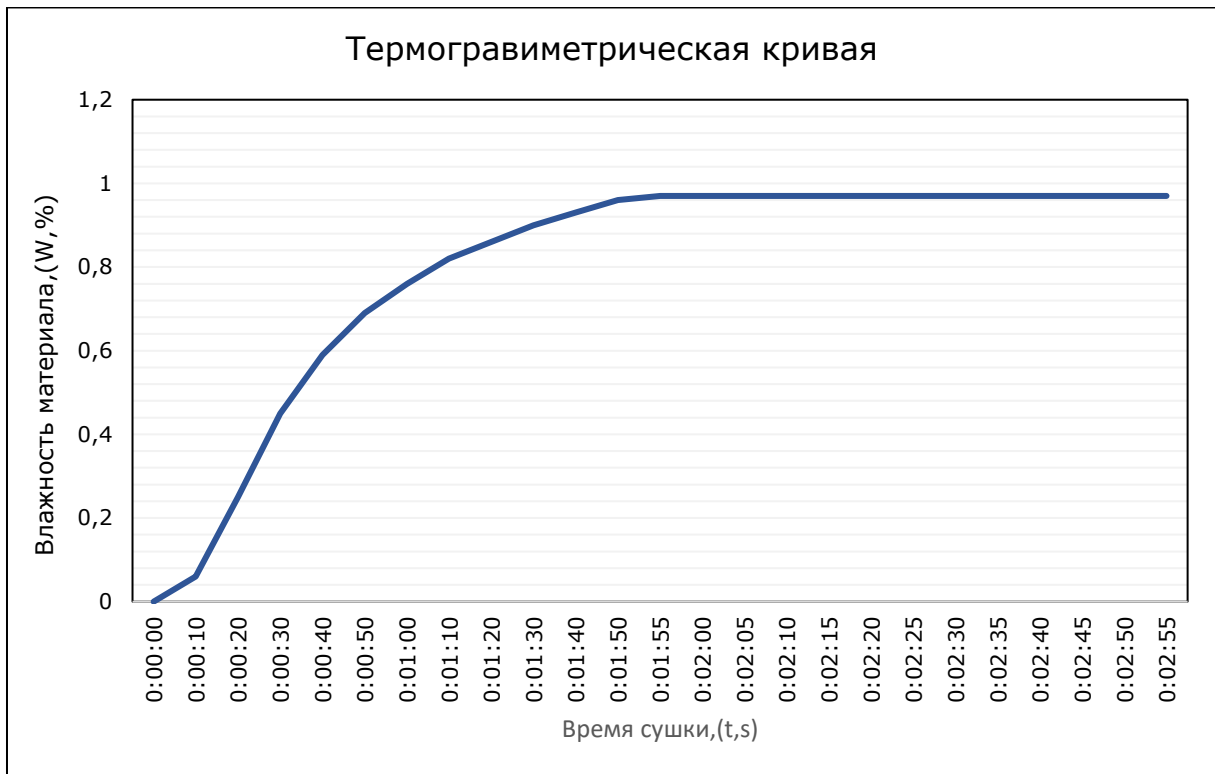
KASUTATUD KIRJANDUS

1. Химбиолаб. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ ТВЕРДЫХ И СЫПУЧИХ ТЕЛ [WWW] https://chimbiolab.ru/novosti-i-stati/Metodi_i_sredstva_izmerenia_vlazhnosti.html (17.12.2022)
2. Берлинер, М.А. Измерения влажности. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Энергия», 1973 г. (17.12.2022)
3. Хэмалян, Каган. Теория горения и топочные устройства. Издательство «Энергия», 1976 г. (17.12.2022)
4. Николаева, Буваков, Табакаев. Методы исследования свойств твердых топлив. [WWW]https://portal.tpu.ru/SHARED/y/YANINA/lening/Tab2/NikolaevaBI_ucheb.pos_ob.pdf (17.12.2022)
5. OHAUS Corporation. Руководство по анализу влагосодержания. [WWW] https://eltemiks-lab.ru/wp-content/uploads/2019/03/OHAUS-Moisture-Guide_for-MB90_MB120_rus.pdf (07.11.2022)
6. "АВОК". Влага в зданиях. [WWW] https://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=1843 (17.12.2022)
7. Министерство науки и высшего образования российской федерации. Анализ природных и технических систем. [WWW] https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/88458/3/978%E2%80%9115%E2%80%911799-6-3020-1_2020_2.pdf?ysclid=lbvoputbin437137208 (17.12.2022)
8. TALLINNA ТЕННИКАÜЛИКООЛ. ГОРЮЧИЙ СЛАНЕЦ. [WWW] <https://taltech.ee/et/node/3934> (17.12.2022)
9. Процессы термической переработки горючих сланцев [WWW] https://data.vk.edu.ee/Web_personnel/SergeyChecryzov/Kutustetoostuse%20protsessid/L8Cukersit.pdf (17.12.2022)
10. Оямаа, Г.Э. Строительные детали из сланцезольных автоклавных бетонов. Издательство по строительству. Ленинград 1969 г. (17.12.2022)
11. Крошка из кирпича [WWW] <https://etokirpichi.ru/kp/typy/kirpichnaya-kroshka.html> (17.12.2022)
12. Белорусский национальный технический университет. Глина. [WWW] <https://studfile.net/preview/4294074/page:2/> (17.12.2022)
13. Department of Mineralogy and Petrology. [WWW] <https://digibug.ugr.es/bitstream/handle/10481/30353/22494650.pdf;jsessionid=24573ECEA71A7B2BC3F4A17574F58664?sequence=1> (17.12.2022)
14. Строительные материалы. Карьерный песок. [WWW] <http://stroyres.net/kamennye-materialy/pesok/kariernyi> (17.12.2022)
15. Красноярские котлы. Пеллеты. [WWW] <https://kras-kotel.ru/stati/eshchye-stati/pellety/> (17.12.2022)

16. Очистные сооружения и градирни. Избыточный активный ил на биологических очистных сооружениях. [WWW] <https://acs-nnov.ru/izbytochnyjaktivnyjilnabiologicheskijhochistnyhsooruzheniyah.html?ysclid=I9sbhf5tiu562139935> (17.12.2022)
17. Signe Annette Bøgh. Standarditele rajatud maailm. [WWW] <https://www.evs.ee/images/uploaded/Infomaterjalid/Standarditele%20rajatud%20maailm%20%E2%80%93%20%C3%B5pik%20%C3%BCli%C3%B5pilastele.pdf> (17.12.2022)
18. ISO standards. [WWW] <https://www.iso.org/ru/member/1721.html> (17.12.2022)
19. Федеральный АИФ. Что такое ГОСТ и зачем он нужен? [WWW] https://aif.ru/dontknows/eternal/что_такое_gost_i_zachem_on_nuzhen (17.12.2022)
20. EVS668:2018 «Põlevkivi. Niiskuse määramine» file:///D:/%D0%97%D0%B0%D0%B3%D1%80%D1%83%D0%B7%D0%BA%D0%B8/EVS_668%3B2018_et_PKomp.pdf (17.12.2022)
21. Межгосударственный стандарт. Песок для строительных работ. Методы испытаний. [WWW] <https://files.stroyinf.ru/Data/13/1317.pdf> (17.12.2022)
22. Межгосударственный стандарт. Известь строительная. Методы испытаний. [WWW] <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293734/4293734170.pdf> (17.12.2022)
23. Межгосударственный стандарт. Глины формовочные огнеупорные. [WWW] <https://files.stroyinf.ru/Data/96/9674.pdf> (17.12.2022)
24. Solid biofuels. Determination of moisture content. Oven dry method. Part 3: Moisture in general analysis sample. [WWW] <https://www.iso.org/standard/61637.html> (17.12.2022)
25. ISO 579:2013. Coke. Determination of total moisture. [WWW] <https://www.iso.org/standard/62608.html> (17.12.2022)
26. Межгосударственный стандарт. Сырье глинистое для керамической промышленности. [WWW] <https://meganorm.ru/Data/757/75778.pdf> (17.12.2022)
27. Гидрохимические методы контроля. Методика выполнения измерений зольности сырого осадка, активного ила. [WWW] <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293790/4293790508.htm> (17.12.2022)
28. Руководство по эксплуатации крестовой мельницы, модель SK100. [WWW] https://www.retsch.ru/dltmp/www/53e4b581-ac38-4240-acda-636500000000-5eb589af5407/manual_sk100_ru.pdf (17.12.2022)
29. Генеральная проба и ее разделка. [WWW] https://ozlib.com/818920/tehnika/generalnaya_proba_razdelka (17.12.2022)

30. Определение влажности. [WWW] <https://www.spec-kniga.ru/tehnohimicheskij-kontrol/tehnohimicheskij-kontrol-brodilnyh-proizvodstv/tehnohimicheskij-kontrol-brodilnyh-proizvodstv-opredelenie-vlazhnosti.html> (17.12.2022)
31. Сушка и перегонка. [WWW] <https://mybiblioteka.su/tom2/5-26319.html> (17.12.2022)
32. Руководство по эксплуатации. Универсальный сушильный шкаф. https://chemtest.com.ua/previews/memert_BA-UIS-RU-D24056_UF55_.pdf (17.12.2022)
33. Руководство по эксплуатации. Анализатор влажности Kern Dbs. [WWW] [file:///D:/%D0%97%D0%B0%D0%B3%D1%80%D1%83%D0%B7%D0%BA%D0%B8/manual_kern_dbs_rus%20\(4\).pdf](file:///D:/%D0%97%D0%B0%D0%B3%D1%80%D1%83%D0%B7%D0%BA%D0%B8/manual_kern_dbs_rus%20(4).pdf) (17.12.2022)
34. Критерии качества измерений. [WWW] https://info.metrologu.ru/spravochnik/metrologiya/izmereniya/izmereniya_18.html (17.12.2022)
35. Физико-химические методы анализа. Основы количественного анализа. [WWW] <https://helpiks.org/5-15659.html> (17.12.2022)
36. АО НПО «Техкранэнерго». Температура тления. [WWW] <https://tk-servis.ru/vocab/temperatura-tlenia/> (17.12.2022)

LISA 1 Termogravimetriline sirgjoon



LISA 2 Protokollki kujunduse näide seadme programmis

KERN ja Sohn GmbH	KERN ja Sohn GmbH	KERN ja Sohn GmbH
TYPE DBS 60-3	TYPE DBS 60-3	TYPE DBS 60-3
SN WB20AH0144	SN WB20AH0144	SN WB20AH0144
ID 0000	ID 0000	ID 0000
CODE 0028	CODE 0029	CODE 0026
DATE 07-03-22	DATE 07-03-22	DATE 07-03-22
TIME 09:10	TIME 09:16	TIME 08:53
PNO. 0	PNO. 0	PNO. 0
UNIT M/W	UNIT M/W	UNIT M/W
MODE AUTO	MODE AUTO	MODE AUTO
TEMP 105C	TEMP 105C	TEMP 105C
STOP 0.01 %	STOP 0.01 %	STOP 0.01 %
Wet W(g) 1.027	Wet W(g) 0.556	Wet W(g) 2.029
TIME M/W(%)	TIME M/W(%)	TIME M/W(%)
00:00:00 0.00	00:00:00 0.00	00:00:00 0.00
00:00:10 0.29	00:00:10 0.36	00:00:10 0.20
00:00:20 1.07	00:00:20 1.26	00:00:20 1.63
00:00:30 1.75	00:00:30 1.98	00:00:30 2.41
00:00:40 2.24	00:00:40 2.52	00:00:40 3.10
00:00:50 2.73	00:00:50 2.88	00:00:50 3.45
00:01:00 3.02	00:01:00 3.24	00:01:00 3.75
00:01:10 3.21	00:01:10 3.42	00:01:10 3.94
00:01:20 3.51	00:01:20 3.78	00:01:20 4.09
00:01:30 3.70	00:01:30 3.96	00:01:30 4.24
00:01:40 3.89	00:01:40 4.14	00:01:40 4.34
00:01:50 3.99	00:01:50 4.32	00:01:50 4.44
00:02:00 4.19	00:02:00 4.32	00:02:00 4.53

00:02:10	4.28	00:02:10	4.50	00:02:10	4.63
00:02:20	4.38	00:02:20	4.68	00:02:20	4.68
00:02:30	4.48	00:02:30	4.68	00:02:30	4.73
00:02:40	4.58	00:02:40	4.86	00:02:40	4.83
00:02:50	4.67	00:02:50	4.86	00:02:50	4.88
00:03:00	4.67	00:03:00	5.04	00:03:00	4.93
00:03:10	4.77	00:03:10	5.04	00:03:10	4.93
00:03:20	4.87	00:03:20	5.04	00:03:20	4.98
00:03:30	4.87	00:03:30	5.04	00:03:30	5.03
00:03:50	4.97	00:03:40	5.22	00:03:40	5.03
00:04:00	4.97	00:03:50	5.22	00:03:50	5.08
00:04:10	5.06	00:04:00	5.22	00:04:00	5.08
00:04:20	5.06	*00:04:04	5.22	00:04:10	5.08
00:04:30	5.06			00:04:20	5.13
00:04:40	5.16	Dry W(g)	0.527	00:04:30	5.13
00:04:50	5.16			00:04:40	5.13
00:05:00	5.16			00:04:50	5.17
00:05:10	5.16			00:05:00	5.17
*00:05:12	5.16			00:05:10	5.17
				*00:05:17	5.17
Dry W(g)	0.974			Dry W(g)	1.924

LISA 3 Tellisepuru niiskuse analüüsi tulemused ja kahe meetodi võrdlus

Tabel 1. Kuivatuskapp

Nõ	Kuupäev	Mass	m,	m ₁	m ₂	Niiskus,%	Keskmine	Reprodutseritavus, %
Tellisepuru	23.3	10,0007	46,4981	56,4988	56,4845	0,1430	0,1406	0,0054
Tellisepuru	23.3	10,0046	47,0229	57,0275	57,0135	0,1399		0,0017

Tabel 2. Niiskuse analüsaator

Nõ	Kuupäev	Mass	T(°C)	Niiskus,%	Aeg, s	Reprodutseritavus,%
Tellisepuru	29.3	14,516	80	0,15	0:51	0,0172
Tellisepuru	29.3	15,507	80	0,14	0:50	0,0000
Tellisepuru	29.3	15,066	80	0,14	0:48	0,0172
						0,01

Kahe meetodi korduvuse (80°C)

Kuivatuskapp	Niiskuse analüsaator	Korduvus,%
0,143	0,15	0,0119
0,1399	0,14	0,0002
0,139	0,14	0,0018
		0,005

LISA 4 Instrumendi käsitsi niiskusanalüsaatori rakendustabel

Materjal	Kaalutise mass (g)	Kuivamistemperatuur (°C)	Kuivamisaeg (min)	Niiskus (%)
Eesti põlevkivi	6-7	105	1:14	0,57
Mongoolia põlevkivi	7-8	105	3:04	2,33
Austria põlevkivi	8-10	105	2:05	0,33
Jordaania põlevkivi	6-8	105	1:09	0,46
põlevkivituhk	3-5	80	1:25	0,36
Petroteri tuhk	8-10	80	1:26	0,35
Tellisepuru	6-8	80	1:36	0,14
Savi	5-7	100	1:52	0,97
Kustutamata lubi	9-10	80	2:18	0,06
Reoveesete	0,5-2	105	5:32	8,44
karjääriliiv	14-15	80	1:28	0,08
Pelletid	0,5-2	105	4:51	5,18
Põlevkivi poolkoks	1-2	105	1:29	4,19