



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
MEHAANIKATEADUSKOND

Soojustehnika instituut

Soojusenergeetika õppetool

MSE40LT

Reeno Niinepuu

**Tahkete kütuste tehnilisel analüüsil kasutatavate
standardmeetodite võrdlus**
Bakalaureusetöö

Autor taotleb
tehnikateaduste bakalaureuse
akadeemilist kraadi

Tallinn
2014

AUTORIDEKLARATSIOON

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus.

Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.

Töös kasutatud kõik teiste autorite materjalid on varustatud vastavate viidetega.

Töö valmis..... juhendamisel

“.....”.....2014 a.

Töö autor

..... allkiri

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

“.....”.....2014 a.

Juhendaja

..... allkiri

Lubatud kaitsmisele.

..... õppekava kaitsmiskomisjoni esimees

“.....”.....2014 a.

..... allkiri

BAKALAUREUSETÖÖÜLESANNE

2014 aasta kevadsemester

Üliõpilane: Reeno Niinepuu 100703
Õppekava MASB 02/02
Eriala: Soojusenergeetika
Juhendaja: vanemteadur PhD Siim Link

BAKALAUREUSETÖÖ TEEMA:

(eesti keeles) Tahkete kütuste tehnilisel analüüsil kasutatavate standardmeetodite võrdlus
(inglise keeles) Comparison of standard test methods for proximate solid fuel analysis

Lõputöös lahendatavad ülesanded ja nende täitmise ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Täitmise tähtaeg
1.	Proovi võtmine ja ettevalmistus analüüsiks	27.02.2014
2.	Ümberarvutused, biokütuse analüüsid (1/2)	20.03.2014
3.	Biokütuse analüüsid (1/2)	10.04.2014
4.	Kivisöe ja koksi analüüsid	01.05.2014
5.	Kokkuvõtted, järeldused	22.05.2014

Lahendatavad insenertehnilised ja majanduslikud probleemid: Kirjeldatakse tahkete kütuste tehnilisel analüüsil kasutatavaid standardmeetodeid ja võrreldakse neile vastavaid standardmeetodeid, mis on kirjeldatud mõne teise standardiorganisatsiooni poolt.

Töö keel: eesti keel

Kaitsmistaoetus esitada hiljemalt 12.05.2014

Töö esitamise tähtaeg 22.05.2014

Üliõpilane: Reeno Niinepuu

/allkiri/

kuupäev

Juhendaja: Siim Link

/allkiri/

kuupäev

EESSÕNA

Käesoleva bakalaureusetöö teema kerkis esile seoses praktika sooritamisega TTÜ soojustehnika instituudis, kus minu tööülesanneteks oli kütuseanalüüside tegemine ja seejuures erinevate standardprotseduuridega tutvumine. TTÜ Mehaanikateaduskonna vanemteadur Siim Link pakkus välja võimaluse kirjutada lõputöö erinevate standardite võrdluse teemal. Töö koostamine toimus peamiselt soojustehnika instituudis ja TTÜ raamatukogus, kuna kõik standardid on kaitstud autoriõigustega. Paljundamine, kopeerimine ning standardi välja viimine kasutusluba omavast asutusest on keelatud.

Avaldan tänu, kõigile töö valmimisele kaasa aidanud, TTÜ soojustehnika instituudi ja Eesti Standardikeskuse töötajatele.

SISUKORD

BAKALAUREUSETÖÖÜLESANNE	3
EESSÕNA.....	4
SISSEJUHATUS.....	6
1. PROOVI VÕTMINE JA ETTEVALMISTUS ANALÜÜSIKS.....	8
1.1 Biokütus.....	8
1.2 Kivisüsi ja koks	9
2. ÜMBERARVUTUSED	12
3. BIOKÜTUSE ANALÜÜSID.....	14
3.1 Niiskus	14
3.2 Lendosad.....	16
3.3 Tuhasus	18
3.4 Kütteväärtus.....	20
3.5 Tihedus	22
3.5.1 Mahumass.....	22
3.5.2 Eritihedus	23
4. KIVISÖE JA KOKSI ANALÜÜSID.....	27
4.1 Niiskus	27
4.2 Lendosad.....	29
4.3 Tuhasus	31
4.4 Kütteväärtus.....	32
4.5 Tihedus	34
4.5.1 Mahumass.....	34
4.5.2 Eritihedus	36
KOKKUVÕTTE	37
SUMMARY	38
KASUTATUD KIRJANDUS	39
LISA 1. Tehnilise analüüsi iseloomulikud temperatuurid – biokütus.....	43
LISA 2. Tehnilise analüüsi iseloomulikud temperatuurid – kivisüsi ja koks.....	44

SISSEJUHATUS

Kütuste omaduste/koostise määramisel eristatakse tehnilist- ja elementaaranalüüsi. Esimene teeb kindlaks tiheduse, kütteväärtuse ja niiskuse, lendosade, koksi ning tuha sisalduse kütuses. Teise abil määratakse kütuse elementkoostis. Kütuse analüüsidel saadud kütuse omaduste/koostise väärtused, aitavad põletusseadme opereerimisel tagada tõrgeteta töö.

Standard on dokument, mis on ratifitseeritud vastava standardiorganisatsiooni poolt. Üldiselt on standardite järgimine erinevate teenuste ja toodete tegemise juures vabatahtlik, kuid riik võib õigusaktidega mõned standardid kohustuslikuks muuta [1]. Standardite kasutamine võimaldab luua standardseid tooteid, mis sobivad kokku teiste toodetega, mis omakorda on toodetud kindla standardi järgi. Teenuste osutamise ja protseduuride sooritamise juures on standardite järgimise eesmärk tagada teenuste või protseduuride võrreldavad väärtused ja korratavus.

Euroopa Liidu poolt on ametlikult tunnustatud Euroopa Standardiseerimise Komisjon (CEN: prantsuse keelsest nimetusest tulenev akronüüm - *Comité Européen de Normalisation*) [1]. Euroopa Standardid (EN: inglise keelest nimetusest tulenev akronüüm – *European Norm*) on automaatselt rahvuslikud standardid kõigis 33 riigis, mis on CEN-i liikmed [1]. Rahvuslikud standardiseerimise organisatsioonid tegelevad rahvuslikul tasemel standardiseerimise taristu hoidmisega ja teevad koostööd rahvusvaheliste standardiseerimise organisatsioonidega. Tihti põhinevad rahvuslikud standardid rahvusvaheliste standardiorganisatsioonide standarditel ja sellest tulenevalt võivad erinevate riikide rahvuslike standardiorganisatsioonide standardid olla sisult identsed. Standardile, millel konkreetne ülevõetud standard põhineb, lisatakse tähise ette rahvusliku organisatsiooni tähis. CEN ja Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon (ISO: tuleneb kreekakeelsest sõnast *isos* - *võrdne*) on sõlminud lepingu, mille peamine eesmärk on vältida standardite dubleerimist nende kahe organisatsiooni standardite hulgas ja viimasel kümnendil on CEN mitmeid oma standardeid asendanud vastavate ISO standarditega [2].

Antud põhiosa sisus ja lisades 1 ja 2, standardile viidates, jäetakse Standardi koodi lõpus märgimata aastanumbrile viitav tähis ja kui võrreldakse rahvusliku organisatsiooni välja antud standardit, mis põhineb mõne rahvusvahelise standardiorganisatsiooni standardil, jäetakse märkimata rahvuslikule organisatsioonile viitav tähistus standardikoodi ees.

Rahvusvaheline ASTM on standardiorganisatsioon, millel on liikmesorganisatsioonide (tegemist ei ole rahvuslike standardiorganisatsioonidaga) ülemaailma rohkem kui 150 riigis [3]. Organisatsiooni asutamise järgne nimi oli Ameerika Testimise ja Materjalide Ühing ASTM (ASTM: inglisekeelsest nimetusest tulenev akronüüm - *American Society for Testing and Materials*), kuid aastal 2001 tehti nime muutus, ja ametlikuks nimeks võeti Rahvusvaheline ASTM (inglisekeelne nimetus *ASTM International*). ASTM-i liikmesorganisatsioonidesse kuulub rohkem, kui 30 000 oma ala eksperti, kes tegelevad standardite väljatöötamise, kasutamise ja arendamisega [3]. Organisatsiooni CEN puhul on kaasatud üle 60 000 eksperdi [2]. Rahvusvahelise standardiorganisatsiooni ISO liikmete hulka kuulub 164 rahvusliku standardiorganisatsiooni, kuid ettevõtted ega eraisikud ei saa liikmeks astuda [4].

Käesoleva töö põhiosa sisu on jagatud neljaks peatükiks – proovide ettevalmistus analüüsimisel, ümberarvutused, biokütuste analüüs ning kivisöe ja koksi analüüs. Analüüsi võrdlevad peatükid on liigendatud alajaotisteks, kus esmalt kirjeldatakse võrreldava analüüsi protseduuri üldist olemust ja aluseks on võetud Euroopa Standardiseerimise Komisjoni CEN poolt ratifitseeritud EN standardid, Euroopa Standardiseerimise Komisjoni tehnilised spetsifikatsioonid (CEN/TS) või ISO standardid. Alajaotise teises pooles, pärast protseduuri kirjeldamist, tuuakse välja selle erinevused võrreldes vastava ASTM standardiga. Mõne analüüsi puhul on võrdluses rohkem, kui kaks standardit, kuna analüüsi tegemiseks on olemas sama standardiseerimisorganisatsiooni standardite hulgas alternatiivsed standardmeetodid.

Standardites kasutatava terminoloogia defineerimiseks on iga standardiorganisatsioon andnud välja dokumendi, kus on standardites esineva terminoloogia tähendus kirjeldatud. Standardmeetodites on enamasti viide dokumendile, mis defineerib kasutatavad mõisted. Terminoloogia erinevuste võrdlus, tulenevalt standardiorganisatsioonist ja kasutatavast keelest, ei ole antud töö eesmärk ja sellel pikemalt ei peatuta.

1. PROOVI VÕTMINE JA ETTEVALMISTUS ANALÜÜSIKS

Proovi võtmine ja selle ettevalmistamine analüüsiks on vajalik kõikide kütuseanalüüsides sooritamisel ja omab seega suurt tähtsust.

1.1 Biokütus

Igasuguse biokütuse analüüsimisel on väga oluliseks teguriks, kuidas toimub proovi võtmine, kuna ladustatud biokütusematerjal ei ole homogeensete omadustega. Erinevad standardmeetodid määravad mõnevõrra erineva reeglite kogumi, kuidas toimub protsess proovi võtmisest kuni analüüsimiseni. Täpselt järgitud standardprotseduurid annavad analüüsi tulemustele usaldusväärse ja võrreldava väärtuse.

Tarbimisainest võetakse proov tehnilist spetsifikatsiooni CEN/TS 14778 [5] järgides ja tehniline spetsifikatsioon **CEN/TS 14780** [6] määrab detailsed meetodid proovi ettevalmistamiseks ja suurema koguse vähendamisel väiksemaks koguseks, mis on sobiv analüüsides tegemiseks, vältides seejuures kõrvalekaldumisi proovi algsetest omadustest. Proovi koguse vähendamisel on oluline, et väiksemateks kogusteks jagamise protsess oleks läbiviidud ühetaoliselt ja seda saaks korrata.

Kui on nõutud enne proovi vähendamist niiskuse määramine, tehakse see vastavalt standardi CEN/TS 14774 osadele 1, 2 või 3 [7, 8, 9].

Standard CEN/TS 14780 kirjeldab kuus erinevat moodust proovi koguse vähendamiseks:

- a) Koonilise kuhja neljaks jagamine – kuhi jaotatakse neljaks sektoriks ja eemaldatakse diagonaalselt kaks sektorit.
- b) Jaotuskasti kasutamine – Kastil peab olema vähemalt 16 pilu ja nende laius peab olema vähemalt 2,5 korda suurem, kui on osakese nominaalne suurus.
- c) Ribana segamine - ribast võetakse vähemalt 20 alamhulka, asetades vertikaalselt plaadid riba teatud piirkonda ja eraldatakse kõik materjal plaatide vahelt.
- d) Pika kuhjana asetamine – vormitud kuhjast võetakse alati samast otsast kühvliga alamhulgad nii, et alamhulk moodustub vähemalt 20-st kühvlitüüpiest (kühvlil on kindlalt reglementeeritud mõõtmed, mis sõltuvad osakeste suurusest, mida tõstetakse).
- e) Käsitsi jaotamine – kühvlit kasutades vormitakse materialist ristkülik ja jaotatakse see vähemalt 20 osaks, igast alamhulgast võetakse jaotis, mis tõstetakse kokku.

- f) Pöördjaoturi kasutamine – jaotur peab pöörlema vähemalt 20 pööret enne, kui alamjaotis on saadud. Toiteava laius peab olema vähemalt 2,5 korda suurem, kui on osakese nominaalne suurus.

Pärast eelnevalt kirjeldatud proovi vähendamist määratakse proovi mass täpsusega 0,1 % või täpsemalt. Suure niiskuse sisaldusega kütus eelkuivatatakse ahjus temperatuuril kuni 40 °C. Osakese suuruse ja massi vähendamisel on eraldi kirjeldatud meetodid osakestele läbimõõduga üle 30 mm, 1- 30 mm ja 0,25 -1 mm ja kirjeldatakse kombineeritult sõelumise ja purustamise meetodeid. Analüüsimiseks ettevalmistatud proovid tuleb ladustada suletud anumates ja iga anum unikaalselt märgistada.

Standardiorganisatsiooni ASTM standardeid järgides tehakse biokütuste tehnilise analüüsi eelne proovi ettevalmistus samasid standardeid kasutades, mis määratlevad reeglite kogumi kivisöe ja koksi proovide analüüsieelsele ettevalmistusele. Kivisöe ja koksi proovide ettevalmistuse kirjeldus ja võrdlus vastavate ISO standarditega on kirjeldatud käesoleva peatüki alajaotises 1.2.

1.2 Kivisüsi ja koks

Standardite ISO 13909-2 [10], ISO 13909-3 [11], või ISO 18283 [12] järgi võetud tarbimisaine proovi koguse vähendamisel lähtutakse standardist **ISO 13909-4** [13]. Proovi jaotamine on kirjeldatud mehaanilise ja manuaalsena, soovitatakse eelistada esimest.

Mehaanilised võimalused:

- Plaaditüüpi pöördjagaja
- Koonusetüüpi pöördjagaja
- Konteinertüüpi pöördjagaja
- Konveierlintjagaja
- Pesadega konveierlintjagaja
- Plaatjagaja

Minimaalse analüüsitava proovi mass m_s võib olla vahemikus 60 – 3000kg, kuid selle täpsustamiseks on arvutusvalem:

$$m_s = m_{s,0} \left(\frac{P_0}{P_R} \right)^2 \quad (1.1)$$

kus $m_{s,0}$ – minimaalne mass pärast proovi jagamist ja väärtus on täpsustatud standardis olevas tabelis, g

P_0 – täpsus antud jaotusel ja väärtus on täpsustatud standardis olevas tabelis [13]

P_R – nõutud täpsus antud jaotises.

Manuaalsed võimalused:

- Jaotuskasti kasutamine – pilu laius peab olema minimaalselt 3 korda suurem osakese nominaalsest suurusest, pilude arv mõlemal pool kasti peab olema sama.
- Pika kuhjana asetamine – kihi paksus maksimaalselt 3 korda osakese nominaalsest läbimõõdust. Jagatakse võrdselt 20-ks osaks ja igast jaotatud osast võetakse sobilik kogus ja kõigist jaotistest võetud näidised segatakse kokku.
- Ribana segamine – riba pikkus peab olema laiusest vähemalt 10 korda suurem, ribast võetakse 20 alamkogust nii, et materjal võetakse kogu riba ristlõikest.
- Osakese massi vähendamise veskid – metallplaatide vahel kontakti olla ei tohi ja kuulveskite kiirus ei tohi olla üle 20 Hz.

Purustusseadmete tööorgani kiirus ei tohi olla üle 1,5 m/s, kuid protsessi parema tootlikkuse saavutamiseks on olemas valem purusti kiiruse v_c optimeerimiseks:

$$v_c = 0,3 \cdot \left(1 + \frac{b}{3d} \right) \quad (1.2)$$

kus b – purustiava läbimõõt, mm

d – nominaalne osakese suurus, mm.

Vajadusel tuleb proove laborisse saabumisel enne edasist käitlemist kuivatada. Kuivatamiseks sobivad temperatuurid sõltuvad kütuse omadustest. Erinevatel temperatuuridel on määratletud erinev kestvus, mis on toodud tabelis 1.1.

Tabel 1.1. Kuivatustemperatuuri sõltuvus kuivatusajast[10]

Kuivatamise temperatuur, °C	Soovitav ajaline kestvus, h
20	24
30	6
40	4

Kui eelnev kuivatamine on tehtud, siis peale kuivatamist purustatakse proov suuruseni 10 mm ja vähendatakse massi ning purustatakse täiendavalt suuruseni 2,8 mm, olenevalt analüüsist võib toimuda edasine purustamine.

Standardist ASTM D2234 [14] lähtuvalt võetud tarbimisaine proovi koguse vähendamisel kasutatakse meetodeid, mis kirjeldatud standardis **ASTM D2013** [15]. Vähendamise meetodid on väga sarnased vastava ISO standardiga, kuid kirjeldatud ei ole meetodeid konveierlindi abil jagamisest.

Sõelanalüüsi abil fraktsioonideks eraldamist tehakse standardi ASTM D410 [16] või ASTM D197 [17] eeskujul ja kasutatava standardi valik tehakse osakeste suuruse alusel. Minimaalsed analüüsitava proovi massid on antud standardis olevas tabelis [15] ja sõltuvad osakese suurusest ning suuruse kindlaks tegemisel lähtutakse sõela läbimisest. Tabelis antud analüüsitavate proovide masside väärtused on vahemikus 50 – 4000 g [15].

Kui laborisse saabunud kütuse proov on märg ja osutub vajalikuks eelnev kuivatamine, vältimaks omaduste muutumist järgneva käitlemise vältel, määratakse vajalikud parameetrid, et väline niiskuse sisaldus kindlaks teha. Kuivatamine sooritatakse ahjus, mille temperatuur peab olema 10 – 15 °C üle laboris oleva õhutemperatuuri, kuid lubatud maksimaalne temperatuur (40 °C) on sama nagu lubab standard ISO 13909-4. Eelnevat kuivatamist sooritatakse kuni massi muutus ei ületa 0,1 % tunnis.

Kui välise niiskuse sisaldus on kindlaks tehtud, siis purustatakse proov pärast kuivatamist suuruseni 4,75 või 2,36 mm ja vähendatakse kogust. Olenevalt tehtavast analüüsist, tehakse vajadusel täiendav osakeste purustamine, suuruseni 0,25 mm.

2. ÜMBERARVUTUSED

Tehniline spetsifikatsioon **CEN/TS 15296** [18], standard **ISO 1170** [19] ja standard **ASTM D3180** [20] kirjeldavad valemeid, mis võimaldavad analüütiliselt siduda tahkete kütuste omaduste väärtusi, mis on väljendatud enamlevinud viisidel.

Ümberarvutustes, erinevale määramise eelsele proovi niiskuse sisaldusele, kasutatavad valemid on tehnilises spetsifikatsioonis CEN/TS 15296 ja standardites ISO 1170 ning ASTM D3180 täpselt samad. Erinevusena pole standardis ASTM D3180 arvutusvalemit kuivale mineraalainevabale väärtusele, kuid on viide standardile ASTM D388 [21], kus see on kirjeldatud.

Ilma niiskuse ja tuhasuse ja kütteväärtuse määramist kirjeldavate standardite või tehniliste spetsifikatsioonideta ei ole tehnilise spetsifikatsiooni CEN/TS 15296, standardi ISO 1170 ja ASTM D3180 kasutamine võimalik.

Valemid alumise kütteväärtuse (konstantsel rõhul) $q_{p,net}$ J/kg ümberhindamiseks erinevale analüüsi eelsele proovi niiskuse sisaldusele on järgmised:

$$q_{p,net,ar} = q_{p,net,d} * \frac{100 - M}{100} - 24,43 * M_{ar} \quad (2.1)$$

$$q_{p,net,ar} = (q_{p,net,ar} + 24,43 * M_{ar}) * \frac{100}{100 - M_{ar}} \quad (2.2)$$

$$q_{p,net,m} = q_{p,net,d} * \frac{100 - M}{100} - 24,43 * M \quad (2.3)$$

$$q_{p,net,daf} = q_{p,net,d} * \frac{100}{100 - A_d} \quad (2.4)$$

$$q_{p,net,d} = q_{p,net,daf} * \frac{100 - A_d}{100} \quad (2.5)$$

kus M – niiskuse sisaldus, % algsest massist

A – tuha sisaldus ja indeks d viitab kuivainele, % algsest massist.

Ja indeksid viitavad:

ar – tarbimisaine

d – kuivaine

daf – põlevaine.

Tabel 2.1. Ümberarvutuste valemid, omaduste määramise eelse proovi, niiskuse sisalduse ümberhindamiseks [17]

Antud väärtus	Leitav väärtus			
	Analüütiline aine (ad)	Tarbimisaine (ar)	Kuivaine (d)	Põlevaine (daf)
Analüütiline aine (ad)		$\frac{100 - M_{ar}}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad}}$
Tarbimisaine (ar)	$\frac{100 - M_{ad}}{100 - M_{ar}}$		$\frac{100}{100 - M_{ar}}$	$\frac{100}{100 - M_{ar} - A_{ar}}$
Kuivaine (d)	$\frac{100 - M_{ad}}{100}$	$\frac{100 - M_{ar}}{100}$		$\frac{100}{100 - A_d}$
Põlevaine (daf)	$\frac{100 - M_{ad} - A_{ad}}{100}$	$\frac{100 - M_{ar} - A_{ar}}{100}$	$\frac{100 - A_d}{100}$	

3. BIOKÜTUSE ANALÜÜSID

Biokütuseks liigitatakse orgaanilist päritolu saadused nagu puitpõhised taimed, rohhtaimed, vetikad, turvas jne. Antud töös käsitletakse puitpõhise biokütuse tehnilist analüüsi.

3.1 Niiskus

Kütuses paiknev niiskus jaguneb väliseks, sisemiseks ja hüdraatniiskuseks. Välist niiskust saab jaotada kaheks: pindmine ja kapillaarniiskus. Väline niiskus eraldub õhuskuivatamisel temperatuuril kuni 40 °C. Sisemine ehk kolloidne niiskus eraldub kuivatamisel temperatuuril üle 100 °C. Hüdraatniiskuse eemaldamiseks peab olema temperatuur üle 500 °C.

Standard **EN 14774** [7, 8, 9] osad 1- 3 määravad biokütuste niiskuse sisalduse määramise protseduurid labori tingimustes. Biokütuse näidis kuivatatakse temperatuuril 105 +/- 2 °C ja atmosfääri rõhul kuni saavutatakse konstantne mass.

Osas 1 kirjeldatakse referents meetodit, kui analüüsitava proovi mass on 300 – 500 g ja kihi paksus kuivatamisel ei ületa 30 mm. Õhuvahetus ahjus peab toimuma 3 – 5 korda tunnis.

Osas 2 kirjeldatakse meetodit, mis on lihtsustatud. Referentskandikut ei kasutata.

Osas 3 kirjeldatakse referents meetodit, kui analüüsitava proovi mass on ligikaudu 1 g ja osakese suurus on kuni 1 mm. Meetod viiakse läbi samadel alustel nagu osas 1 ja 2 kuid täpsus kaalumisel on 0,1 mg.

Üldine analüüsi läbiviimine vastavalt standardi EN 14774 osale 1 [7]:

1. Kaalutakse tühi ja puhas kandik täpsusega 0,1 g, võetakse transpordi pakendist näidis ja asetatakse kandikule ning jaotatakse proov ca 1 cm² kandiku pinna ühiku kohta 1 g näidist.
2. Kaalutakse samasugune kandik (referentskandik), samadel alustel.
3. Kaalutakse näidis koos prooviga. Täidetud kandik tuleb asetada ahju koos referents- kandikuga. Kuumutatakse kuni mass on konstantne.
4. Mõlemad kandikud koos prooviga tuleb kaaluda täpsusega 0.1 g, 10 kuni 15 sekundi jooksul pärast ahjust välja võtmist, et vältida absorptsiooni õhu niiskusest. Konstantne mass on defineeritud, kui muutus ei ületa 0,2 % edasisest kogumassi kaotusest 60 minuti jooksul. Vältimaks lisaks niiskuse kaole teiste lenduvate osakeste kadu, ei tohi

tavaliselt kuivatamisaeg ületada 24 h. Nõutava kuivatusaja saab kindlaks määrata eeltestidega .

Niiskuse sisaldus M_{ar} arvutatakse tarbimisainele valemiga (3.1) ja niiskuse sisaldus U_d kuivainele valemiga (3.2), tulemus on protsent algsest massist.

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5) + m_6}{(m_2 - m_1) + m_6} * 100 \quad (3.1)$$

kus m_1 – tühja kandiku mass, g

m_2 – kandiku ja proovi mass enne kuivatamist, g

m_3 – kandiku ja proovi mass pärast kuivatamist, g

m_4 – referentskandiku mass enne kuivatamist (mass ruumi temperatuuril), g

m_5 – referentskandiku mass pärast kuivatamist (mass jahtumata), g

m_6 – mass, mis oli transpordi pakendiga seotud, g.

Tulemus peab olema arvutatud kaks kümnendkohta peale koma ja ümmardatud raportis täpsuseni 1 kümnendkoht peale koma.

$$U_d = \frac{M_{ar}}{100 - M_{ar}} * 100 \quad (3.2)$$

Standard **ASTM E871** [22] kirjeldab niiskuse määramist ahjus peamiselt puitkütustele, mis on peenestatud või purustatud, näiteks saepuru, lihvimistolm jne. Meetod on väga sarnane standardis EN14774 kirjeldatuga. Analüüsitava proovi mass on ligikaudu 50 g ja kuivatustemperatuur on 103 +/- 2 °C.

Standard **ASTM D4442** [23] kirjeldab meetodit niiskuse määramiseks ahjus kuivatamisel. Kuivatustemperatuur on 103 +/- 2 °C. Analüüsitava proovi mass on ligikaudu 100g ja nõutav täpsus kaalumisel on 0,1 g, mis on sama nagu standardis EN14774 osas 1, kuid proovi mass on väiksem.

ASTM E1358 [24] kirjeldab meetodit, kus niiskuse määramisel kasutatakse mikrolaineid. Standardi järgi sobib iga kaubandusest leitav mikrolaineahi, mille võimsus on vähemalt 600 W. Analüüsitava proovi mass on selle standardi järgi ligikaudu 50 g. Täpsus kaalumisel peab olema vähemalt 0,01 g. Proov asetatakse ahju pabersalvrätikul ja kolmes kihis üksteise peal. Kuumutamisel on kindlaks määratud range intervall ja on kaks võimaliku varianti: 1) esimene kuumutamise tsükkel on 2 minutit, järgneb kaks 1minutilist kuumutamise tsüklit ja seejärel 30 sekundiline kuumutuse tsükkel, 2) kolm 1 minutilist tsüklit ja seejärel 30 sekundilised tsüklid. Kuumutamine toimub ahju nominaalvõimsusel. Kuumutustsüklite vahel jälgitakse massi kadu ja kui see ei ületa 0,5 g siis protseduur lõpetatakse, et vältida ülekuivatamist.

3.2 Lendosad

Analüüsiv proov kuumutatakse, ilma ümbritseva keskkonna õhuga kokkupuuteta, kindlas temperatuuripiirkonnas. Lendosad leitakse massikaona pärast niiskuse massikao määramist, mis on tehtud tuginedes sama standardiorganisatsiooni standardmeetodile, mille järgi määratakse lendosade sisaldust.

Standard **EN 15148** [25] kirjeldab analüüsi protseduure lendosade määramisel. Analüüsitava proovi mass on $1 \pm 0,1$ g ja kuumutustemperatuur on 900 ± 10 °C ning ajaline kestvus on 7 minutit ± 5 sekundit. Täpsus kaalumisel on 0,1 mg. Proovi ettevalmistamiseks standard nõudeid ei täpsusta ja lähtuda tuleb standardist CEN/TS 14780.

Kuumutusahi töötab elektriga ja selle võimsus peab olema piisav, et pärast külmade tiiglite ja aluse, kus tiiglid asetsevad, ahju asetamist saavutatakse analüüsiks nõutav temperatuur 900 °C vähemalt 4 minuti jooksul. Ahjus peab olema (piirkonnas, kus tiiglid asetsevad) võimalikult täpne ühtlane nõutud temperatuuritsoon lubatud tolerantsi piirides. Temperatuuri kontrollimiseks on permanentne kaetud tööelemendiga termopaar ja katmata tööelemendiga termopaar. Analüüsi vältel kontrollitakse katmata termopaari poolt mõõdetud temperatuuri väärtusi.

Tiiglid peavad olema massiga 10 – 14 g ja ligilähedaste mõõtmetega: läbimõõt 25 mm ning kõrgus 38 mm. Kaane ja tiigli kokkupuutepind peab olema tihe. Tiigli hoidik on valmistatud 2 mm läbimõõduga traadist, mis on protseduuri kuumusele resistentne, sobiv on erinevale tiiglite arvule sobiv konstruktsioon, standardis on täpsustavad joonised ning mõõtmed.

Protseduuri läbiviimisel asetatakse tühjad tiiglid ja alus kuumutusahju, hoitakse temperatuuri 900 °C seitse minutit ja seejärel lastakse kuumuskindlal plaadil jahtuda kuni temperatuur on 30 – 50 °C üle ruumi temperatuuri ning edasine jahtumine toimub eksikaatoris ja kestab kuni 35 minutit. Kaalutakse tühjad tiiglid ja kaaned ning seejärel tiiglid ja kaaned koos analüüsitava prooviga. Analüüsitiv proov peab asetsema tiigli põhjal ühtlase kihina. Proovi kuumutamine, jahutamine ja kaalumine tehakse samadel alustel nagu tühja tiigli kuumutamine.

Lendosade sisalduse V_d arvutamine, tulemus on protsent algsest massist:

$$V_d = \left[\frac{100 \cdot (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} \right] \cdot \left(\frac{100}{100 - M_{ad}} \right). \quad (3.3)$$

kus m_1 – tühja tiigli ja kaane mass, g

m_2 – tühja tiigli ja kaane mass koos prooviga, g

m_3 – tühja tiigli ja kaane mass koos prooviga pärast kuumutamist, g

M_{ad} – niiskuse sisalduse protsent massist, mis on määratud vastavalt standardile EN 14774-3.

Standard **ASTM E872** [26] sätestab lendosade määramisel kuumutus temperatuuriks 950 +/- 20 °C ja kuumutuskestvuseks on 7 minutit. Kasutatavate tiiglite maht peab olema vahemikus 10 – 20 ml ja diameeter ning kõrgus ei tohi olla suurem kui 35 mm.

Tarbimisainest võetud proov peab olema massiga vähemalt 10 kg. Nõuded käitlemise käigule on analoogsed standardiga EN 15148. Tarbimisaine kogus vähendatakse ligikaudu massini 50 g ja seda tehakse vastavalt Standardile ASTM D346 [27]. Tarbimisaine osakeste suuruse vähendamiseks kasutatakse veskeid ja pärast purustamist peab materjalil läbima sõela mille ava läbimõõt on 1 mm või väiksem. Ava suurus, mille proov peab läbima sõltub materjali omadustest ja võib toimuda mitmes etapis.

Tühja tiigli kaalumisel koos kaanega ümardatakse mass täpsuseni 0,01 g. Analüüsitava proovi mass peab olema ligikaudu 1 g ja kaalumisel tiiglit, kaant ning kuumutamata proovi

ümmardatakse väärtus 0,01 g täpsuseni. Kuumutamisejärgsel kaalumisel, on nõutud täpsus sama nagu on nõutud standardis EN 15148, tulemus märgitakse üles täpsusega 0,1 mg.

3.3 Tuhasus

Tuha sisaldus kuivainele on anorgaaniline jääk, mis jääb järele pärast kütuse põlemist kontrollitud tingimustes, protsentides kütuse kuivaine massist.

Standard **EN 14775** [28] määrab tuha sisalduse määramise protseduuri kuivainele, jäägi massi arvutamise, pärast proovi kuumutamist rangelt reglementeeritud tingimustes ja reguleerimisel ajas. Kuumutamise lõpptemperatuur on 550 ± 10 °C, kõrgemal temperatuuril hakkab toimuma karbonaatide lagunemine ja anorgaaniliste osakeste oksüdeerumine. Analüüsitava proovi ettevalmistus tehakse vastavalt standardile CEN/TS 14780.

Analüüsi käik vastavalt standardile EN 14775 näeb ette minimaalselt kahe analüüsitava proovi võtmist. Seejärel kuumutatakse tühi anum temperatuuril 550 ± 10 °C vähemalt 60 minuti vältel. Võetakse anum ahjust välja ja lastakse kuumakindlal alusel 5 - 10 minutit jahtuda ning asetatakse eksikaatorisse ja lastakse jahtuda ümbritseva keskkonna temperatuurini. Pärast jahtumist, sooritatakse kaalumise täpsusega 0,1 g. Korraga võib käidelda mitut nõud.

Anuma põhjale asetatakse proov minimaalse massiga 1 g ja jälgitakse, et näidis oleks ühtlaselt anuma põhjal jaotunud. Kaalutakse anum ja proov ning tulemus märgitakse üles täpsusega 0.1 mg. Kui eeldatav tuha kogus on väga väike, tuleb kasutada suuremat proovi, et parandada täpsust.

Proove kuumutatakse vastavalt järgnevale eeskirjale:

- 1) Tõstetakse ahju temperatuuri ühtlaselt kuni 250 °C perioodi 30 - 50 minutit vältel ($4,5$ °C/min - $7,5$ °C/min). Hoitakse seda temperatuuri 60minutit, et lendosakesed lahkuks proovist enne süütamist.
- 2) Jätketakse ahju temperatuuri tõstmist ühtlaselt kuni 550 ± 10 °C, perioodi 30 minutit vältel (10 °C/min) ning hoitakse seda temperatuuri vähemalt 120 minutit.

Pärast ahjust välja võtmist lastakse anumal ja proovil kuumakindlal alusel jahtuda 5 kuni 10 minutit ja seejärel asetatakse eksikaatorisse, kus pole kuivatusainet, ja lastakse jahtuda kuni ümbritseva keskkonna temperatuurini. Kaalumise sooritatakse niipea kui on saavutatud keskkonna temperatuur ja tehakse täpsusega 0,1 mg ning väärtus märgitakse üles.

Tuha sisaldus A_d kuivaine massi kohta proovis leitakse järgmiselt:

$$A_d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 * \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3.4)$$

kus m_1 – tühja anuma mass, g

m_2 – anuma mass koos prooviga, g

m_3 – anuma mass koos tuhaga, g

M_{ad} – proovi niiskuse sisaldus, indeks ad viitab analüütilisele ainele, % massist.

Standardi **ASTM D1102** [29] eeskujul tuhasuse määramiseks tuleb tühi tiigel kuumutada 600 °C juures ja see juures kuumutamise aega ei reglementeerita. Kui standardi EN 14775 järgi tuleb pärast kuumutamist tiigel asetada plaadile jahtuma ja seejärel eksikaatorisse, siis ASTM D1102 seda ette ei näe ja tiigel asetatakse pärast kuumutamist otse eksikaatorisse.

Jahtunud tiiglisse asetatakse analüüsitav proov massiga 2 g ja määratakse proovi niiskus. Tiigel koos prooviga, kuid ilma kaaneta, asetatakse kuivatusahju, mille temperatuur on 100 – 105 °C, ja 1 tunni möödudes võetakse tiigel ahjust välja, asetatakse tiiglile kaas, ning asetatakse eksikaatorisse. Jätkatakse kuivatamise ja kaalumise kuni massi muutus on väiksem kui 0,1 mg.

Tuhastamiseks asetatakse ilma kaaneta tiigel ahju ja kuumutatakse kuni süsinik on elimineerunud. Kuumutamine piisavalt aeglane, et vältida põlemist, kuumutamise lõpptemperatuur on 580 –600 °C. Tiigel asetatakse eksikaatorisse jahtuma ja kaas ei tohi olla tihedalt tiigilil. Korraldatakse kuumutamist ja jahutamist kuni massi muutus on väiksem kui 0,2 mg. Arvutamine on samadel põhimõtetel nagu on kirjeldatud standardis EN 14775.

Standard **ASTM E1534** [30] kirjeldab viisi peenestatud puidupõhiste kütuste tuha sisalduse määramiseks. Tuhastamise lõpptemperatuur on sama nagu standardi ASTM D 1102 korral, 580 – 600 °C.

Standard **ASTM E1755** [31] kirjeldab biomassi tuhasuse määramist, temperatuuril 575 +/- 25 °C, muid olulisi erinevusi võrreldes eelnevalt kirjeldatud ASTM standarditega pole.

3.4 Kütteväärtus

Kütteväärtuse määramisel lähtuvalt standardist **EN 14918** [32] tehakse analüüsitava proovi ettevalmistamine vastavalt standardile EN 14780.

Tingituna biokütuste väikesest tihedusest pressitakse analüüsitav proov pelletiks, mille mass on 1,0 +/- 0,1 g või alternatiivina tehakse proov tolmuks ja asetatakse kapslisse või selleks ettenähtud kotti. Kinnitatakse elektroodidele süütamisjuhe ja asetatakse tiigel ettenähtud kohale ning viiakse süütamisjuhe või niit kontakti analüüsitava prooviga. Lisatakse kindel kogus destilleeritud vett, kogus peab olema sama, mis kalibreerimisel. Vesi on vajalik, et toimuks efektiivsem kondenseerumise protsess. Biokütustel on vee kogus 1,0 +/- 0,1 ml mõnel juhul ka 5 ml. Suletakse pomm ja täidetakse aeglaselt hapnikuga rõhuni 3,0 +/- 0,2 MPa seejärel avatakse klapp ja lastakse hapnikul 30 sekundi vältel pommist läbi voolata, ning täidetakse sama rõhuni, mis alguses.

Temperatuuri mõõtmisel loetakse näidud täpsusega 0,001 K ja lugemite intervall on üks minut. Süütamisjuhe on valmistatud nikli ja kroomi sulamist läbimõõduga 0,16 – 0,20 mm või platinast läbimõõduga 0,05 – 0,10 mm. Sobiv on ka muust materjalist sobivate omadustega juhe. Süütamisvool peab olema pingega 6 – 12 V alalis- või vahelduvvool. Tiigli läbimõõt peab olema 15 – 25 mm ja sügavus ligikaudu 30 mm. Seinapaksus 1,5 mm ränisulamist tiigilil või 0,5 mm metallist tiigilil.

Ülemise kütteväärtuse $q_{V,gr}$ arvutamine, tulemus J/g:

$$q_{V,gr} = \frac{\varepsilon_{(n)} \cdot \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \cdot q_{V,2} - \frac{Q_S}{m_1}}{m_1} \quad (3.5)$$

kus $\varepsilon_{(n)}$ - kalorimeetri efektiivse soojussisestuse keskmine väärtus, mis määratud kalibreerimisel, J/K

Q_s - korrigeeriv väärtus vedelast olekust väavli gaasiliseks väaveldioksiidiks muutumisel, J

m_1 -analüüsitava kütuse proovi mass, g

m_2 - põlemist soodustav mass, g

$q_{V,2}$ - ülemine kütteväärtus konstantsel mahul, J/g

θ - korrigeeritud temperatuuri tõus, K

Q_{fuse} - süüte niidi põlemisel eraldunud energia, J

Q_{ign} - süüte traadi oksüdeerumisel eraldunud energia, J

Q_N - lämmastikhape moodustumisel eraldunud energia, J

Alumise kütteväärtuse leidmisel, otsitava niiskuse sisalduse juures, saab lähtuda tehnilisest spetsifikatsioonist CEN/TS 15296, mis kirjeldab ümberarvutamise valemid erinevale analüüsi eelsele prooviniiskuse sisaldusele.

Kuivaine alumine kütteväärtuse $q_{p,net,d}$ arvutamine:

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212,2 \cdot w(H)_d - 0,8[w(O)_d + w(N)_d] \quad (3.6)$$

kus $q_{V,gr,d}$ - kuivaine ülemine kütteväärtus, J/g

$w(H)_d$ - kuivaine vesiniku sisaldus, massi kohta, %

$w(O)_d$ - kuivaine hapniku sisaldus, massi kohta, %

$w(N)_d$ - kuivaine lämmastiku sisaldus, massi kohta, %

Alumine kütteväärtus konstantsel rõhul $q_{p,net,m}$ kindlal niiskuse tasemel:

$$q_{p,net,m} = q_{p,net,d} \cdot (1 - 0,01M) - 24,43 \cdot M \quad (3.7)$$

kus M - niiskuse sisaldus, massi kohta protsentija võetakse kütuse kuivainele $M=0$, analüütilisele ainele $M=M_{ad}$ ja tarbimisainele $M=M_{ar}$.

Standard **ASTM E711** [33] kirjeldab meetodi jäätmekütuse (RDF: inglise keelsest nimetusest tulenev akronüüm - *refuse-derived fuel*) kütteväärtuse määramiseks, kuid praktikas leiab see kasutamist lisaks RDF-le ka puitpõhiste kütuste energiasisalduse määramisel. Proovi kapsliks pressimist ei nõuta ja mass peab olema ligikaudu 1 g ja piisavalt peene fraktsiooniga, et läbida sõela avaläbimõõduga 0,5 mm. Lubatud rõhk kalorimeetriselises pommis on vahemikus 2,04 – 3,04 MPa ja kütteväärtuse määramisel kasutatud rõhk peab olema sama, mis kalibreerimisel. Muid olulisi erinevusi võrreldes standardiga EN 14918 ei ole.

3.5 Tihedus

Tihedus on füüsikaline väärtus, mis näitab aine massi ruumalaühikus. Tiheduse saab jaotada kaheks: 1) mahumass on aine osakeste kogumi mass ruumalaühikus ja 2) eritihedus osakese mass vee mahu kohta [34, 35].

3.5.1 Mahumass

Tehniline spetsifikatsioon **CEN/TS 15103** [36] kirjeldab mahumassi määramist tahketele biokütustele, kasutades standardset mõõteanumat. See spetsifikatsioon on rakendatav kõikidele tahketele biokütustele, nominaalse suurusega maksimaalselt 100mm. Mahumass pole absoluutne väärtus, selle määramise tingimused on standardiseeritud, et tulemused oleks võrreldavad.

Standardne etteantud mõõtudega anum täidetakse analüüsitava kütusega ja kaalutakse seejärel. Mahumass arvutatakse netomassi ja standardmahu järgi.

Tehnilises spetsifikatsioonis CEN/TS 15103 on kirjeldatud kolme suurusega mõõtanumaid:

Tavaline:

Anum peab olema silindriline ja olema põrutuse kindel ning libeda pinnaga. Kõrguse ja diameetri suhe peab olema 1,25 – 1,5.

Suur anum:

Mahuga 50 liitrit. Maht võib erineda 1 liitrit (2%). Sisemine diameeter peaks olema 360 mm ja kõrgus 491 mm. Mõõdud võivad erineda, kuid kõrguse ja diameetri suhe peab olema vahemikus 1,25 – 1,5

Väike anum:

Maht 5 liitrit maht võib kõikuda 0,1 liitrit (2 %). Sisemine diameeter 167 mm ja kõrgus 228 mm. Tolerantsi piirid on samad nagu kahel esimesel anumal.

Enne protseduuri sooritamist tuleb määrata anuma mass ja täidetav maht. Korduvate katsete sooritamisel pole neid parameetreid vaja iga kord määrata.

Anum valitakse lähtuvalt mõõdetava aine tükisuurusest. Osakestele nominaalläbimõõduga kuni 12 mm valitakse suur anum ja osakestele nominaalläbimõõduga alla 12 mm väike anum.

Anuma täitmine lähtuvalt tehnilisest spetsifikatsioonist CEN/TS 15103. Tuleb kallata 20- 30 cm kõrguselt anuma ülemisest servast kuni maksimaalne kõrgus on saavutatud. Lastakse anumal kukkuda 150 mm kõrguselt puidust alusele, mis on kõval horisontaalsel pinnal, jälgida, et anum kukub vertikaalselt. Osakesed mis üle ääre kukuvad tuleb eemaldada. Ja korrata kukumist 2 korda. Eemaldatakse üleliigne materjal kasutades trafaretti ja kaalutakse anum koos prooviga ning arvutatakse mõõdetava materjali mass. Saadud mass on mahu erikaal.

Standard **ASTM E873** [37] kirjeldab mahumassi määramist tahketele biokütustele, mille osakese suurus ei ületa mahtu 1 kuuftoll ($16,39 \text{ cm}^3$).

3.5.2 Eritihedus

Tehniline spetsifikatsioon **CEN/TS 15150** [38] kirjeldab osakeste eritiheduse määramist pressitud kütustele nagu näiteks pellet ja brikett. Mass ja maht määratakse eraldi osakesele või kogumile osakestele. Maht määratakse ujuvusega vedelikus st. toimub vees kaalumine. Kaalumisel kasutatakse vastavaid abistavaid tarindeid, mis võimaldavad protseduuri sooritada. Kaalumise teostamisel on kaks lähenemist: 1) anum vedelikuga on fikseeritud

pinna suhtes, kus asetseb kaal; ja 2) anum vedelikuga asetseb kaalu tööorganil ja osake, mille tihedust määratakse on fikseeritud pinna suhtes, millel asetseb kaal. Lisas A on kirjeldatud mõõtude ja massi järgi tiheduse määramine.

Analüüsitava proovi ettevalmistamine toimub vastavalt standardile CEN/TS 14780. Standard CEN/TS 15150 kirjeldab eraldi briketti ja pelleti osakese tiheduse määramist. Pelletite korral on kaalumise täpsus mõlemas keskkonnas, õhus ja vees, 0,001 g. Brikettide kaalumisel mõlemas keskkonnas on täpsus - briketil massiga alla 500 g on kaalumise täpsus 0,01 g, ja kui mass on üle 500 g on täpsus 0,1 g.

Pelletitel, mille läbimõõt on alla 12 mm on nõutud analüüsitava proovi mass 500 g ja pelletitel, mille läbimõõt on üle 12 mm on nõutud analüüsitava proovi mass 1000 g. Proov peab enne analüüsi tegemist vähemalt kaks päeva seisma ruumis, kus protseduur läbi viiakse. Väikese tihedusega materjali korral võib analüüsitava proovi katta parafiiniga ja kasutada kaalumisel lisaraskust.

Protseduuri sooritamisel täidetakse piisava mahuga konteiner veega ja lisatakse pindaktiivset ainet 1,5 g/l. Analüüsi käigus jälgitakse vedeliku temperatuuri ja selle väärtus peab olema vahemikus 10 – 30 °C. Määratakse analüüsitava proovi mass õhus ja pärast massi väärtuse fikseerimist vedelikus eemaldatakse analüüsitav proov koheselt vedelikust, et vältida proovi lagunemist ja vedeliku saastumist. Poorse materjali korral võib kasutada katmist parafiiniga, mille sulamispunkt on 52 – 54 °C ja osakese uputamine parafiini sisse toimub temperatuuril 90 °C.

Osakesele või osakeste kogumile tehakse kokku 10 järjestikust tiheduse määramist, sama vedeliku tohib kasutada maksimaalselt kümnel korral. Analüüsitav proov peab olema igal määramisel uus. Arvutustes leitakse igale katsele tiheduse väärtus ja lõpptulemuseks võetakse saadud väärtuste aritmeetiline keskmine.

Üksiku pelleti, pelletite kogumi või briketti tiheduse ρ_M arvutamine, kindlal niiskuse sisaldusel M, tulemus on g/cm^3 .

$$\rho_M = \frac{m_s}{m_s - m_1} \cdot \rho_1 \quad (3.8)$$

- kus m_s – analüüsitava proovi mass õhus (sisaldab proovi niiskust), g
 m_1 – analüüsitava proovi mass vedelikus (sisaldab proovi niiskust), g
 ρ_1 - kasutatava vedeliku tihedus (vesi ja pindaktiivne aine), g/cm³

Ameerika Standard ASTM D2395 [39] kirjeldab 7 erinevat meetodit osakese tiheduse määramiseks:

- a) Vahetu osakese mõõtmine ja kaalumine - meetod eeldab korrapärase kuju ja sileda pinnaga osakest.
- b) Vette sukeldamine – sobiv ebaregulaarse kujuga osakestele.
 - I. Osakese asetamine anumasse, mille maht on teada. Anum, milles on osake, täidetakse vedelikuga maksimaalse tasemeni ning osakese eemaldamisel anumast selgub osakese ruumala, mis on võrdne vähenenud vedeliku kogusega.
 - II. Vees kaalumine, kus anum veega on asetatud kaalule ja osake, mille massi vees määratakse, on liikumatult paigal pinna suhtes, kus asetseb kaal.
 - III. Vees kaalumine, kus anum veega on liikumatult paigal, pinna suhtes, millel asetseb kaal. Osake, mille massi vees määratakse, on seotud läbi vastava mehaanilise lahenduse kaalu tööorganiga.
 - IV. Katseklaasi sukeldamine, kasutades selleks abistavat varrast, millega osake üleni katseklaasis olevasse vette surutakse.
- c) Katseklaasis osakese vahetu vette sukeldamine – sobilik osakestele, mille pikkus on läbimõõdust (paksus, laius) mitmeid kordi suurem. Osakest ei suruta üleni veepinna alla, mõõdetakse vees oleva osa pikkus.
- d) Elavhõbedasse sukeldamine – rakendatav peaaegu igasuguse kujuga osakestele. Suurest Hg tihedusest (normaaltingimustel 13,6 g/cm³) tingituna suur täpsus ja osakese niiskuse sisaldusele puudub mõju.
- e) Augu puurimine uuritavasse kehasse – sobiv eluspuudele ja materjalile, millest on keeruline proovikeha saagida. Analüüsitakse puurimisel saadud laastusid ning ruumalaks võetakse augu mõõtmetest saadud maht.

- f) Puurimine, kus protsessi käigus eemaldatakse ühes tükis olev puursüdamik. Analüüsimine on sarnane meetodiga e) ning kasutamiseks sobib samuti sarnastes olukordades nagu meetod e).
- g) Hakkpuidu tiheduse määramine. Analüüsitav näidis on massiga 300 -350g ja maht määratakse laastude vette uputamiseega.

Järgnevalt on võrdluse standardi **ASTM D2395** meetod a) ja meetod b) punktid II ja III, standardiga CEN/TS 15150. ASTM standardi järgi on meetodi a) kasutamisel nõutud osakese mõõtmise täpsus +/- 0,3 % või vähem ja kaalumisel on nõutud täpsus +/- 0,2 % või vähem, täpsemalt mõõtmise üksikasju ei kirjeldata. Euroopa Standardite mõõtmistäpsused on kirjeldatud punkti 3.5.2 alguses.

Euroopa Standard CEN/TS 15150 nõuab osakese mõõtmisel kuut mõõtmise sooritamist – mõlemast otsast ja keskelt kaks mõõtmist. Brikettidel, millel on keskel ava, tuleb ava mõõta neljast kohast – mõlemast otsast kaks mõõtmist. Arvutamisel lähtutakse elementaarsest matemaatikast. Standardi ASTM D2395 meetodi b) punktid II ja III ei nõua pindaktiivse ainelistamist vedelikule, mida kasutatakse kaalumise keskkonnana. Kaalumise protsessis endas, erinevusi Ameerika ja Euroopa Standardis ei ole. Olemasoleva tiheduse väärtuse leidmiseks erineval niiskuse sisalduse protsendil, on standardis ASTM D2395 vastav nomogramm väärtuse ümberhindamiseks.

4. KIVISÖE JA KOKSI ANALÜÜSID

Kivisüsi kuulub huumuskütuste hulka ja on tekkinud soostunud maismaal miljonite aastate jooksul. Süsiniku sisaldus on kivisöes vahemikus 75 – 90 % ja vesiniku sisaldus 3,5 – 6 %, arvatuna massist [40].

Koks on väheste lisanditega ja kõrge süsiniku sisaldusega kütus, sageli tehtud kivisöest, selle väärindamise teel [41].

4.1 Niiskus

Kivisöe ja koksi niiskuse sisalduse määramine on väga sarnane biokütuste niiskuse sisalduse määramisega ja niiskuse sisaldus leitakse analoogse arvutuse teel. Niiskuse määramise protsess viiakse läbi lämmastiku või õhu keskkonnas. Kuivatamiskeskonna valik tehakse lähtuvalt analüüsitava kütuse omadustest.

Standard **ISO 589** [42] kirjeldab kivisöe niiskuse määramiseks kaks meetodit: ühe- ja kaheastmeline meetod.

Kaheastmelise meetodi korral kuivatatakse proov õhu keskkonnas ruumi temperatuuril, kuid mitte kõrgemal kui 40°C. Seejärel purustatakse analüüsitav proov tükisuuruseni kuni 2,8mm, ja selle käigus ei tohi toimuda olulist proovi niiskuse sisalduse vähenemist. Järgnevalt, töödeldud proov kuivatatakse õhu või lämmastiku keskkonnas temperatuuril 105 – 110°C. Pärast esmast kuivatamist ei tohi proovi mass olla vähem, kui 650g.

Üheastmelise meetodi korral purustatakse tarbimisaine proov tükisuuruseni 11,2 või 10 mm. Niiskuse analüüsimiseks eraldatakse tarbimisainest vähemalt kaks analüütilist näidist, mõlema proovi mass peab olema vähemalt 600 g. Proovi kuivatamine toimub õhu või lämmastiku keskkonnas temperatuuril 105 – 110 °C.

Protseduuri sooritamisel lämmastiku keskkonnas peab keskkond ahjus vahetuma, ahjumahuga võrdse ruumala võrra, vähemalt 15 korda tunnis. Analüüsimisel õhu keskkonnas on vajalik keskkonna vahetus, ahjumahuga võrdse ruumala võrra, vähemalt 5 korda tunnis.

Lämmastikus on lubatud hapniku sisaldus alla 30 µl/l ja kui vee sisaldus on alla 5 µl/l ei ole vajalik lämmastiku eraldi kuivatamine, veesisalduse vähendamise eesmärgil. Proovi kaalumisel on vajalik täpsus 0,1 g.

Õhu keskkonnas protseduuri läbiviimine on sobilik ainult sellistele söe liikidele, mis ei oksüdeeru. Niiskuse sisaldus leitakse massikaona. Kaheastmelise meetodi korral summeeritakse mõlemas protsessis kaotatud massid. Niiskuse sisaldus leitakse samamoodi nagu biokütuste niiskuse määramisel, standardi EVS-EN 14775 järgi, ja on käesoleva töö alajaotises 3.1 kirjeldatud.

Standard **ISO 11722** [43] kirjeldab meetodit niiskus määramiseks kivisöe analüütilisele proovile, mille mass peab olema 1 +/- 0,1 g. Kaalutakse tühi anum, lisatakse proov ja kaalutakse uuesti. Surve anuma põhjale ei tohi ületada 0,2 g/cm². Kuumutamise protsess toimub ilma kaaneta ning temperatuur on vahemikus 105 – 110 °C ja kestvus on vähemalt 60minutit. Keskkond ahjus on lämmastik, mille vahetuse kiirus ja omadused on samad nagu kirjeldab standard ISO 589. Ukse avamine kuumutamise vältel on keelatud. Kuivatamise lõppedes tõstetakse anum ahjust välja ning asetatakse anumale koheselt kaas, kui võimalik võib kaane asetada juba ahjus ning seejärel anum ahjust eemaldada. Väljatõstetud anumal lastakse jahtuda 10 minutit kuumuskindlal plaadil ja seejärel tõstetakse eksikaatorisse ning jahutatakse ruumi temperatuurini. Kohe pärast ruumi temperatuuri saavutamist sooritatakse kaalumise, mille täpsus on vähemalt 0,1 mg. Niiskuse sisaldus leitakse massikaost nagu kirjeldatud käesoleva töö alajaotises 3.1.

ASTM D5142 [44] kirjeldab niiskuse sisalduse määramist, kivisöele ja koksile, seadme abil, mis määrab kuumutamise käigus massikao automaatselt ning alternatiivse variandina on kirjeldatud protseduur käsitsi kaaludes massikao määramiseks. Kuumutustemperatuur on 104 – 110 °C. Automaatse kaalumise seadme kasutamisel toimub proovi kaalumise ahjus 3 minutilise intervalliga kuni on saavutatud konstantne mass. Erandina on lubatud kuumutuse kestvus 60 minutit. Keskkond ahjus on õhk või lämmastik, mille puhtus peab olema 99.5 % ja niiskuse sisaldus alla 1,9 mg/l ning kastepunkt -10 °C või vähem. Käsitsi kaalumise meetodi korral on kuumutuskestvus 60 minutit ja seejärel kaalutakse analüüsiv proov ja selle põhjal leitakse niiskuse sisaldus.

Standard **ASTM D3302** [45] kirjeldab meetodit söe välise niiskuse määramiseks. Meetod pole sobiv vee ja söe segule ning söele, mille osakesed läbivad sõela ava läbimõõduga 0,5 mm. Analüüsimine viiakse läbi õhu keskkonnas. Proovi minimaalsed massid on täpsustatud standardis ASTM D 2013. Proovi kuivatamiseks on kaks meetodit:

- 1) referentsmeetod põrandal kuivatamisega – kuivatatavat materjali segatakse aegajalt ja kihipaksus ei tohi olla rohkem, kui kaks korda osakese nominaalne läbimõõt
- 2) ahjus kuivatamine – proov asetatakse pannil ahju ja temperatuur on 10 – 15 °C üle ruumi temperatuuri, kuid mitte rohkem kui 40 °C

Protsess loetakse lõppenuks, kui massi erinevus algsest massist ei ületa ühes tunnis rohkem kui 0,1 %.

4.2 Lendosad

Lendosad määratakse massikaona lisaks niiskusele, kui süsi või koks kuumutatakse ilma õhu juurdepääsuta kindlates standardiga määratud tingimustes. Test on empiiriline, et olla kindel tulemuste korratavuses. Oluline, on kuumutamise kiirus, lõpp-temperatuur ja üldine kestvus. Tuleb vältida söe või koksi õhuga kokkupuutumist kuumutamise vältel, et ei tekiks oksüdeerumist. Kaane sobivus ja tihe asetsemine tiiglile on seetõttu väga tähtis. Niiskuse sisaldus määratakse koos lendosade määramisega. Mineraalne, mis on seotud analüüsitava prooviga, võib kaotada testi sooritamise käigus massi. Kao suurus sõltub mineraalide omadustest ja kogusest.

Standard **ISO 562** [46] kehtestab kuumutamise temperatuuri 900 +/- 5 °C. Ahju soojusvõimsusele on nõuded samad nagu on nõutud biokütuste lendosade määramise standardis.

Protseduuri läbiviimisel asetatakse alusele vajalik arv tiigleid ja nende kaaned ning sisestatakse ahju. Hoitakse 7 minutit 900 +/- 5 °C juures. Seejärel võetakse tiiglid ahjust välja ja lastakse neil paksul metallplaadil jahtuda kuni ruumi temperatuurini. Niipea kui tiigel on jahtunud kaalutakse iga tiigel täpsusega 0,1 mg ja lisatakse analüüsitav proov +/- 0,1 g. Asetatakse kaas tiiglile ja koputatakse tiiglit, puhtal kõval pinnal, kuni analüüsitav proov on ühtlase kihina tiigli põhjas. Koksi puhul eemaldada kaas ja lisatakse 2 kuni 4 tilka tsükloheksaani (C₆H₁₂) ja pannakse kaas tagasi peale.

Prooviga täidetud tiigel asetatakse külmale alusele ja tõstetakse ahju, ahjus hoidmise kestvus on 7 minutit +/- 5sekundit. Kui tehakse korraga mitu määramist tuleb vabade kohtade olemasolul tühjad kohad täita tühjade tiiglitega. Seejärel tõstetakse alus ahjust välja ja lastakse jahtuda ruumi temperatuurini. Jahtunud tiigel koos prooviga kaalutakse täpsusega 0,1 mg.

Lendosade sisaldus V , protsent massist:

$$V = \frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - \omega_{H_2O} \quad (4.1)$$

kus m_1 – tühja tiigli ja kaane mass, g
 m_2 – tiigli ja kaane mass koos prooviga, g
 m_3 – tiigli ja kaane mass koos prooviga pärast kuumutamist, g
 ω_{H_2O} – niiskuse sisaldus, protsent massist.

Standard **ASTM D5142** [44] kirjeldab kütuse tehnilist analüüsi ja sellega reglementeeritakse lisaks lendosadele ka niiskuse ning tuha sisalduse määramise meetodid. Standard ASTM D3175 [47] kirjeldab ainult lendosade määramise meetodit. Lendosade määramisel nende kahe standardi järgi on analüüsitava proovi mass 1 +/- 0,1 g, keskkond ahjus inertne ja kuumutustemperatuur 950 +/-20 °C. Lendosade määramisel võib kasutada proovi, mida kasutati niiskuse sisalduse määramisel või ka eraldi proovi, kuid sellisel juhul kaalutakse eraldi analüüsitav proov sama massiga nagu niiskuse määramisel. Proovi ettevalmistamisel lähtutakse standardist ASTM D2013 või ASTM D346 ja analüüsitav proov peab läbima sõela avaläbimõõduga 0,25 mm. Standard ISO 562 nõuab ava läbimõõtu 0,063 mm.

Üldine koostise määramise meetodika on ASTM standardite kasutamisel analoogne ISO standardiga – rangelt kontrollitud tingimuste kuumutatakse analüüsivat proovi kindlas temperatuuripiirkonnas.

Standard ASTM D5142 annab lendosade määramiseks kaks alternatiivset viisi:

- 1) Eelnevalt kuumutatud ja kaalutud tiiglisse asetatakse proov, mis asetatakse ahju, mille temperatuur on 950 ± 20 °C. Kuumutusaeg on 7 minutit ja seejärel jahutatakse tiigel koos kaane ja prooviga eksikaatoris ümbritseva keskkonna temperatuurini ning kaalumise tehakse vahetult pärast jahtumist.
- 2) Eelnevalt kuumutatud ja kaalutud tiiglisse asetatakse proov, mis asetatakse külma ahju ning kuumutatakse kiirusega 25 °C/min temperatuurini 600 °C. Seejärel kuumutatakse kiirusega 35 °C/min temperatuurini 950 ± 20 °C. Lõpptemperatuuril hoitakse proovi 6 minutit. Jahutamine ja kaalumise toimub samamoodi kui esimese meetodi korral.

4.3 Tuhasus

Standardi **ISO 1171** [48] järgi on tuhastamise temperatuur 815 ± 10 °C ja analüüsiv proov kuumutatakse selle temperatuuri juures kindlal režiimil ning õhuga kokkupuutes. Anum peab olema ränisulamist, portselanist või plaatinast sügavusega $8 - 15$ mm, proovi koormus ei tohi ületada anuma põhjale $0,15$ g/cm² söe korral ja $0,10$ g/cm² koksi korral. Proovi ettevalmistamisel peab see läbima sõela avamõõtmega $0,212$ mm.

Analüüsi käik:

Kuiv anum kaalutakse täpsusega $0,1$ mg, tõstetakse anumasse proov massiga 1 g ja kaalutakse uuesti. Ruumi temperatuuril olev anum koos prooviga tõstetakse ahju ja temperatuur tõstetakse 60 minuti jooksul 500 °C ja hoitakse seda 30 minutit. Jätkatakse kuumutamist samas ahjus kuni temperatuurini 815 ± 10 °C, või tõstetakse proov teise ahju, mis on eelnevalt köetud temperatuurini 815 ± 10 °C. Seda temperatuuri hoitakse vähemalt 60 minutit. Kui tuhastamine on lõppenud, võetakse anum ahjust välja ja asetatakse metall plaadile jahtuma, mille paksus on 6 mm.

Tuha sisaldus A avaldatakse massiprotsendina analüüsivast proovist:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 \quad (4.2)$$

kus m_1 – tühja anuma mass, g
 m_2 – anuma ja sellesse lisatud proovi mass, g
 m_3 – anuma ja tuha mass, g.

Standard ASTM D5142 kirjeldab kütuse tehnilist analüüsi koksile ja söele, mille käigus määratakse niiskuse, lendosade ja tuha sisaldus ning seotud süsiniku arvutamine. Selle standardi järgi analüüsi sooritades tehakse analüüsitava proovi ettevalmistus vastavalt standardile ASTM D2013 söe korral ja ASTM D346 koksi korral. Standard ASTM D5142 järgi võib niiskuse, lendosad ja tuhasuse määrata üksteisele järgnevalt.

kasutades tuhasuse määramisel proovi millest on eelnevalt määratud niiskus, vahetatakse keskkond ahjus hapniku vastu ja tõstetakse 1 tunni jooksul ahju temperatuur 450 –500 °C-ni ning seejärel 2 tunni jooksul temperatuurini 700 – 750 °C kuni on saavutatud konstantne mass. Kasutades proovi, kust on eelnevalt määratud lendosad vahetatakse ahjus keskkond hapniku vastu, jahutatakse ahi temperatuurini 600 °C ning tõstetakse järk-järgult ahju temperatuur 750 °C kuni mass on konstantne.

Standard **ASTM D3174** [49] kirjeldab tuha sisalduse määramise protseduuri väga sarnaselt, võrreldes standardiga ASTM D5142, lõpptemperatuur kuumutamisel on sama. Kuna ASTM D5142 võimaldab analüüsitava proovina kasutada eelnevalt niiskuse või lendosade määramisel kasutatud proovi, on mõningane temperatuurirežiimi erinevus ajas.

Võrreldes standardite ASTM D5142 ja ASTM D3174 tuhasisalduse arvutust standardiga ISO 1171, ei ole mingeid põhimõttelisi erinevusi, st tuhasus leitakse samamoodi.

Kui on vajalik sooritada ümberarvutusi lähtutakse standarditest ISO 1170 või ASTM D3180 vastavalt, millist standardit on väärtuste määramisel kasutatud.

4.4 Kütteväärtus

Kütteväärtuse määramisel on kaks peamist viisi: 1) isotermne (**ASTM D3286** [50], **ISO 1928** [51]), kus kaalutud näidis põletatakse hapniku keskkonnas, kindlates tingimustes ja kütteväärtus arvutatakse temperatuuri lugemite põhjal, mis märgitakse enne protsessi algust ja põletamise protsessi vältel ning 2) adiabaatiline (**ASTM D2015** [52], **ISO 1928**), kus analüüsitav proov põletatakse adiabaatilises kalorimeetriselises pommis ja kütteväärtus arvutatakse väärtuste alusel, mis on mõõdetud enne ja pärast põletamise protsessi.

Standard ISO 1928 kirjeldab meetodit tahkete kütuse ülemise kütteväärtuse määramisest kalorimeetriselises pommis konstantsel mahul ja referents temperatuuril 25 +/- 2 °C. Kalorimeetiline pomm on kalibreeritud bensoehappe (C₇H₆O₂) põletamisega. Saadud tulemus on analüüsitava proovi ülemine kütteväärtus konstantsel mahul ja sisaldab kogu põlemisproduktides sisalduva vee veeldamist. Praktikas kütus põletatakse konstantsel rõhul (atmosfääri rõhul) ja vesi ei kondenseeru ning eemaldub koos põlemisel tekkinud gaasidega. Sellistel tingimustel saadud tulemus on kütuse alumine kütteväärtus konstantsel rõhul.

Praktikas kasutatakse arvutustes nii alumist kui ka ülemist kütteväärtust.

Standard ISO 1928 on väga sarnane biokütuste kütteväärtuse määramise standardiga EN 14918. Praktikas leiab ISO 1928 kasutamist ka biokütuste kütteväärtuse määramisel.

- Kütuse ülemine kütteväärtus - kaalutud analüüsitav tahkekütuse proov põletatakse kõrge rõhu all, hapniku keskkonnas, kalorimeetriselises pommis järgides kindlaks määratud tingimusi.
- Kütuse alumine kütteväärtus konstantsel mahul ja konstantsel rõhul on saadud ülemisest kütteväärtusest arvutuse abil. Konstantsel mahul alumise kütteväärtuse arvutamisel on vaja teada niiskuse ja vesiniku sisaldust analüüsitavas proovis. Üldjuhul on konstantsel mahul ülemise kütteväärtuse arvutamiseks vaja teada hapniku ja lämmastiku sisaldust analüüsitavas proovis.

Standard ASTM D2015 nõuab analüüsitava proovi massi 0,9 – 1 g. Proov valmistatakse ette tuginedes standardile ASTM D2013 või ASTM D346. Temperatuuri ülesmärkimise ajavahemik ja täpsus on sama nagu standardis ISO 1928. Nõutud süütamisvoolu pinge on 6 – 16 V vahelduv- või alalisvool ja nõutud on seade, mis näitab kontuuris elektrivoolu olemasolu. Referents temperatuur peab olema 1 – 2 °C alla ruumi temperatuuri, kuid mitte vähem kui 20 °C. Rõhk kalorimeetriselises pommis peab olema vahemikus 2 – 3 MPa.

Ülemise kütteväärtuse $Q_v(\text{gross})$ arvutamine, tulemus J/g:

$$Q_v(\text{gross}) = \frac{[(t \cdot E) - e_1 - e_2 - e_3]}{g} \quad (4.3)$$

kus t – korrigeeritud temperatuur, K

E – arvutatud energia ekvivalent, J

g – analüüsitava proovi mass, g

e_1 – lämmastikhape moodustumisel tehtud korrigeerimine, J

e_2 – süütamisjuhtme oksüdeerumisest tingitud korrigeerimine, J

e_3 – korrigeeritud erinevus H_2SO_4 ja HNO_3 moodustumise vahel, J.

Energia ekvivalent E :

$$E = [(Hg) + e_1 + e_2] / t \quad (4.4)$$

kus H – bensohappe põlemissoojus, J

g – analüüsitava proovi mass, g

e_1 – korrigeeritud tiitrimise väärtus, J

e_2 – korrigeeritud väärtus süüteniidist, J

g – bensohappe mass, g

t – korrigeeritud temperatuuri tõus, K.

Arvutamisel saadud väärtus on kütuse ülemine kütteväärtus, mille põhjal saab arvutada alumise kütteväärtuse, kuid näiteks Ameerikas on väga tihti kasutusel ülemine väärtus.

Alumise kütteväärtuse $Q_p(\text{net})$ arvutamine, tulemus J/g:

$$Q_p(\text{net}) = Q_v(\text{gross})_{\text{ar}} - 5,72(H_{\text{ar}} * 9) \quad (4.5)$$

kus $Q_v(\text{gross})_{\text{ar}}$ – tarbimisaine ülemine kütteväärtus konstantsel mahul, J/g

H_{ar} – tarbimisaine kogu vesiniku sisaldus, % massist.

4.5 Tihedus

4.5.1 Mahumass

Standard **ISO 23499** [53] kirjeldab mahumassi määramist purustatud söele. Mahutihedus on ruumalaühiku kohta olev massi kogus.

Kuna tihedus võib sõltuvalt niiskuse sisaldusest märgatavalt erineda, tuleb veenduda, et analüüsitava proovi esindaks söe tarbimisaine üldist niiskuse sisaldust.

Mõõtmisel kasutatav anum on kuubikukujuline ja maht on $0,028 \pm 0,000082 \text{ m}^3$ ja sisemine küljepikkus on 305 mm. Kuubi pind peab olema sile ja konstruktsioon jäik, soovitatav seinapaksus on minimaalselt 3mm. Erandina on lubatud kuubi sisemist küljepikkust ümmardada mõõduni 300 mm, kuid nõutav maht on vähemalt $0,027 \text{ m}^3$.

Anuma täitmisel kasutatakse koonusekujulist lehtrit, mille mõõdud on järgmised: kõrgus 610 mm ja avade diameetrid seest mõõdetuna 510 ja 115 mm. Lehter asetatakse kasti kohale, kasutades kolme jalaga statiivi, millel on ava diameetriga 460 mm. Ava perimeetrile jääb koonusekujuline lehter stabiilselt püsima. Statiivi peab saama asetada kasti kohale sellisele kõrgusele, et statiivile asetatud lehtri alumise serva ja kasti põhja vaheline kaugus on 560 mm. Kastis oleva proovi taseme ja kasti servade kõrguse ühtlustamiseks kasutatakse spetsiaalset latti, millemõõdud on: pikkus 760 mm, laius 40 mm ja paksus 5 mm.

Mahutiheduse väärtus leitakse anuma mahu ja selles asetseva kütuse massi suhtena.

Standard **ISO 567** [54] kirjeldab mahu massi määramist koksi osakestele nominaalse läbimõõduga kuni 125 mm. Protseduur on analoogne protseduuriga ISO 23499 – kindla mahuga anum täidetakse rangelt reglementeeritud tingimustes kütuseosakestega. Kasutatav mõõtanum on kuubi kujuga ja maht on $0,2 \text{ m}^3$ ning sisemine küljepikkus 585 mm. Anuma täitmisel ei tohi kütuseosakeste kukkumiskõrgus olla suurem, kui 250 mm. Kaalumisel on nõutud täpsus 0,1 % või väiksem. Nõutud on kahe dubleeriva katse sooritamine. Arvutamine tehakse samadel alustel nagu ISO 23499 puhul.

Standard **ASTM D6347** [55] kirjeldab mahumassi määramiseks meetodit, mis kasutab gammakiirguse tagasipeegeldumist ja rakendatakse seda suurte ladustatud kuhjade mahumassi määramiseks. Mõõdetakse vähemalt 100 kohas kuhja sügavust. Analoogne on meetod **ASTM D6172** [56], kuid määratakse käsitsi kontuurid ja selle põhjal arvutatakse.

4.5.2 Eritihedus

Standard **ISO 1014** [57] kirjeldab mahumassi ja eritiheduse määramise meetodid koksile, mis on osakese suurusega kuni 0,212 mm. Eritihedus määratakse vee suhtes ja selleks kasutatakse püknomeetrit, mille mahtuvus on 50 ml. Mahumassmääramisel kasutatakse mõõtanumat mahuga 0,03 m³. Eritiheduse ja mahumassiväärtust kasutades on võimalik arvutada koksi poorsus.

Eritiheduse määramise protseduuri sooritamiseks puhastatakse püknomeeter ja seejärel täidetakse destilleeritud veega. Asetatakse püknomeeter 1 tunniks veevanni, mille temperatuur on 5 °C üle ruumi temperatuuri. Tühjendatakse püknomeeter ja loputatakse see külma vee all ning lastakse seejärel 30 minutit ruumi temperatuuril õhus seista. Järgnevalt kaalutakse proov täpsusega 0,1 mg. Analüüsitava koksi proovi kuivatatakse 1 tund temperatuuril 105 – 110 °C. Proovi asetatakse püknomeetrisse ligikaudu 5 g ja kaalutakse täpsusega 0,1 mg. Jälgitakse, et püknomeetri kaelale ei jääks analüüsitava aine osakesi ja lisatakse 25 ml destilleeritud vett. Paigaldatakse püknomeetrile õhu jahuti ja uputatakse glütserooli (C₃H₈O₃) sisse, kus kuumutatakse 30 minutit ning seejärel jahutatakse ja kaalutakse.

Eritihedus d leitakse valemi 4.6 abil ja on leitud vee suhtes.

$$d = \frac{m_1}{m_1 + m_2 - m_3} \quad (4.6)$$

kus m_1 – kuiva koksi mass, g

m_2 – püknomeetri, mis on täidetud destilleeritud veega, mass, g

m_3 – püknomeetri mass koos vee ja analüüsitava koksiga, g.

Standard **ASTM D167** [58] kirjeldab koksi osakeste eritiheduse, mahumassi ja kahe esimese omaduse põhjal poorsuse arvutamise meetodeid. Standard on rakendatav koksile, mille osakeste läbimõõt on suurem kui 1 toll (25,4 mm).

KOKKUVÖTTE

Bakalaureusetöö esimeses peatükis kirjeldati kütuseproovide analüüsi eelset käitlemist ja meetodeid, kuidas proov analüüsimeks ette valmistada. Euroopa Standardiseerimise Komisjonil CEN on biokütuste ettevalmistamiseks tehniline spetsifikatsioon, mis seab kindlad protseduuri reeglid. Standardiorganisatsiooni ASTM biokütuste analüüsi kirjeldavad standardid lubavad biokütuste ettevalmistamiseks kasutada kivisöe ja koksi proovide ettevalmistamiseks kasutatavaid vastavaid Rahvusvahelisi ASTM standardeid. Kivisöe ja koksi proovide ettevalmistamiseks on Standardiorganisatsioonil ISO olemas erinevad standardmeetodid. Teises peatükis käsitleti analüüsi tulemusena saadud füüsikaliste väärtuste ümberhindamist, erinevale analüüsieelsele proovi niiskuse sisaldusele.

Tehnilisi analüüsi võrreldi tahkete biokütuste ning kivisöe ja koksi näitel kahes erinevas peatükis. Mõlemas peatükis olid tehnilised analüüsid võrdluses ühekaupa ja esmalt kirjeldati meetodi olemust ning seejärel vaadeldi konkureeriva standardiorganisatsiooni dokumenti, mis reguleerib sama tehnilist analüüsi.

Tahkekütuse tehniline analüüs võimaldab saada informatsiooni kütuse omadustest kuumutamisel. Erinevate standardiorganisatsioonide poolt kirjeldatud analüüsimeetodite peamised erinevused on temperatuurirežiimi erinev kulg ajas ja temperatuuri maksimaalne väärtus. Lisas 1 on esitatud tabelina temperatuuri lõppväärtuse vahemikud biokütuste analüüsimisel, mille juures sooritatakse vastav protseduur ja lisas 2 on samade protseduuride temperatuurivahemikud kivisöe ja koksi jaoks. Lisaks kuumutamise abil saadud omadustele võib tehnilise analüüsi hulka lugeda tiheduse määramise. Seotud süsiniku arvutamist, antud töös ei käsitletud kuna tegemist on matemaatiliselt leitava väärtusega. Seotud süsiniku leidmiseks summeeritakse niiskuse, lendosade ja tuha sisalduse protsendid ning saadud summa lahutatakse arvust 100, tulemus on protsendina proovi algsest massist.

Antud töös võrreldud standardmeetodites, mis kirjeldavad sama analüüsi, põhimõttelisi erinevusi ei ole. Kuid erinevate standardiorganisatsioonide poolt välja antud dokumentides on kasutusel mitmeid spetsiifilisi mõisteid, mis ei ole kattuvad. Lisaks terminite erinevusele on teksti lingvistilises ülesehituses teatavad omapärad, kuid need on pigem olulised teksti tõlkimisel.

SUMMARY

In the first chapter of this graduation thesis the methods for preparation of samples for analysis are described. European committee for standardization (CEN) has published standard test methods for solid biofuel, which gives rules to prepare the analysis sample for the test. According to standard test methods for solid biofuel proximate analysis, which has published by ASTM International, it is allowed to prepare the analysis sample according to standard method of preparing coal or coke sample for analysis. The International Organization for Standardization (ISO) has published both, coal and coke, the independent method of preparing samples for analysis. In the second chapter of this thesis is described the method of calculating the values of analyses from as-determined to different bases.

Comparison of solid biofuel and comparison of coal and coke proximate analyses is examined in different chapters. In both chapters, in which the comparison of proximate analyses is done, are different analyses in comparison one by one, comparing corresponding different standard test method from alternative organization. In sub-point, firstly is described the method of analysis, and subsequently follow the comparison of alternative methods which define same analysis.

Proximate analysis of solid fuel gives information about fuel when it is heated. Discrepancies, between standard test methods published by different organizations and setting procedures for the same analysis, are mainly related with the regimen of temperature or with the maximum level of the temperature. There is a table in which are the allowed values of maximum level of temperature with permitted tolerance for solid biofuel proximate analyses in annex 1. There is a similar table, but for coal and coke proximate analyses in annex 2. Density of fuel is also classified as part of proximate analyses. This thesis does not consider the calculation of fixed carbon in analysis sample. Summarized, moisture content, volatile matter content, and ash content in sample which is subtract from 100 gives the fixed carbon content.

In standard test methods, which was in comparison at this graduation thesis, do not exist any principal discrepancy. Some terms and expressions, which are used in compared standard test methods, are linguistically dissimilar, but this do not have influence for methods essence.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Eesti Standardikeskuse koduleht [www] www.evs.ee (15.03.2014 – 20.04.2014).
2. Euroopa Standardiseerimise Komisjoni koduleht [www] <https://www.cen.eu> (21.03.2014 – 14.04.2014).
3. Rahvusvahelise standardiorganisatsiooni ASTM koduleht [www] <http://www.astm.org/> (28.03.2014 – 01.05.2014).
4. Rahvusvahelise standardiorganisatsiooni ISO koduleht [www] <http://www.iso.org> (05.04.2014 – 09.05.2014).
5. Solid biofuels – Sampling. (2005). Part 1. Methods for sampling. CEN/TS 14778-1:2005. Brüssel. Euroopa Standardiseerimise Komisjon.
6. Solid biofuels - Methods for sample preparation. (2005). CEN/TS 14780:2005. Brüssel. Euroopa Standardiseerimise Komisjon.
7. Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method. (2009). Part 1. Total moisture - Reference method. EVS-EN 14774-1:2009. Tallinn. Eesti Standardikeskus.
8. Tahked biokütused. Niiskusesisalduse määramise meetodid - Termostaadis kuivatamise meetod. (2010). Osa 2. Koguniiskus. Lihtsustatud meetod. EVS-EN 14774-2:2010. Tallinn. Eesti Standardikeskus.
9. Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method. (2009). Part 3. Moisture in general analysis sample. EVS-EN 14774-3:2009. Tallinn. Eesti Standardikeskus.
10. Hard coal and coke - Mechanical sampling. (2001). Part 2. Coal - Sampling from moving streams. ISO 13909-2:2001. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
11. Hard coal and coke - Mechanical sampling. (2001). Part 3. Coal - Sampling from stationary lots. ISO 13909-3:2001. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
12. Hard coal and coke - Manual sampling. (2006). ISO 18283:2006. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
13. Hard coal and coke - Mechanical sampling. (2001) Part 4. Coal - Preparation of test samples. ISO 13909-4:2001. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
14. Standard Practice for Collection of a Gross Sample of Coal. (2010). ASTM D2234 / D2234M – 10. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.

15. Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis. (1986). ASTM D2013-86. West Conshohocken. Ameerika Testimise ja Materjalide Ühing.
16. Method of Sieve Analysis of Coal. (1984). ASTM D410-84. West Conshohocken. Ameerika Testimise ja Materjalide Ühing.
17. Standard Test Method for Sampling and Fineness Test of Pulverized Coal. (2012). ASTM D197 - 87(2012). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
18. Solid Biofuels - Calculation of analyses to different bases. (2006). CEN/TS 15296:2006. Brüssel. Euroopa Standardiseerimise Komisjon.
19. Coal and coke - Calculation of analyses to different bases. (2013). ISO 1170:2013. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
20. Standard Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases. (2007). ASTM D3180 – 07. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
21. Standard Classification of Coals by Rank. (2005). ASTM D388-05. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
22. Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels. (2006). ASTM E871-82(2006). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
23. Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials. (2007). ASTM D4442 – 07. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
24. Standard Test Method for Determination of Moisture Content of Particulate Wood Fuels Using a Microwave Oven. (2013). ASTM E1358 - 97(2013). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
25. Tahked biokütused. Lenduvate ainete sisalduse määramine. (2010). EVS-EN 15148:2010. Tallinn. Eesti Standardikeskus.
26. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. (2013). ASTM E872 - 82(2013). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
27. Standard Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis. (2011). ASTM D346 / D346M – 11. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
28. Tahked biokütused. Tuhasisalduse määramine. (2010). EVS-EN 14775:2010. Tallinn. Eesti Standardikeskus.
29. Standard Test Method for Ash in Wood. (2013). ASTM D1102 - 84(2013). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.

30. Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels. (2013). ASTM E1534 - 93(2013). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
31. Standard Test Method for Ash in Biomass. (2007). ASTM E1755 - 01(2007). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
32. Tahked biokütused. Eripõlemissoojuse määramine. (2010). EVS-EN 14918:2010. Tallinn. Eesti Standardikeskus.
33. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter. (2004). ASTM E711-87(2004). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
34. Dana, Edward Salisbury. A Text-Book of Mineralogy: With an Extended Treatise on Crystallography and Physical Mineralogy. New York. John Wiley and Sons. (2012).
35. Joseph A. Schetz, Allen E. Fuhs. Fundamentals of fluid mechanics. New York. John Wiley and Sons. (1999).
36. Solid biofuels - Methods for the determination of bulk density. (2005). CEN/TS 15103:2005. Brüssel. Euroopa Standardiseerimise Komisjon.
37. Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels. (2013). ASTM E873 - 82(2013). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
38. Solid biofuels - Methods for the determination of particle density. (2005). CEN/TS 15150:2005. Brüssel. Euroopa Standardiseerimise Komisjon.
39. Standard Test Methods for Specific Gravity of Wood and Wood-Based Materials. (2007). ASTM D2395 - 07ae1. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
40. James G. Speight. Handbook of Coal Analysis. New Jersey. John Wiley and Sons. (2005).
41. Theodore A. Wertime. The Coming of the Age of Steel. The University of Chicago Press. Holland. (1962).
42. Hard coal - Determination of total moisture. (2008). ISO 589:2008. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
43. Solid mineral fuels - Hard coal - Determination of moisture in the general analysis test sample by drying in nitrogen. (2013). ISO 11722:2013. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
44. Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures. (2009). ASTM D5142-09. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.

45. Standard Test Method for Total Moisture in Coal. (2007). ASTM D3302-07. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
46. Hard coal and coke - Determination of volatile matter. (2010). ISO 562:2010. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
47. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. (2011). ASTM D3175 – 11. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
48. Solid mineral fuels - Determination of ash. (2010). ISO 1171:2010. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
49. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. (2012). ASTM D3174 – 12. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
50. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Isoperibol Bomb Calorimeter. (1996). ASTM D3286-96. West Conshohocken. Ameerika Testimise ja Materjalide Ühing.
51. Solid mineral fuels - Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value. (2009). ISO 1928:2009. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
52. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. (2000). ASTM D2015-00. West Conshohocken. Ameerika Testimise ja Materjalide Ühing.
53. Coal - Determination of bulk density for the use in charging of coke ovens. (2013). ISO 23499:2013. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
54. Coke - Determination of bulk density in a small container. (1995). ISO 567:1995. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
55. Standard Test Method for Determination of Bulk Density of Coal Using Nuclear Backscatter Depth Density Methods. (2010). ASTM D6347 / D6347M - 05(2010). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
56. Standard Test Method for Determining the Volume of Bulk Materials Using Contours or Cross Sections Created by Direct Operator Compilation Using Photogrammetric Procedures. (2010). ASTM D6172 - 98(2010). West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.
57. Coke - Determination of true relative density, apparent relative density and porosity. (1985). ISO 1014:1985. Geneva. Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon ISO.
58. Standard Test Method for Apparent and True Specific Gravity and Porosity of Lump Coke. (2012). ASTM D167 - 12a. West Conshohocken. Rahvusvaheline ASTM.

LISA 1.Tehnilise analüüsi iseloomulikud temperatuurid – biokütus

Tabel L1.

Tehtav protseduur	Biokütus	Iseloomulikud temperatuurid, °C
Lendosad	CEN/TS 15148	900 +/- 10
	ASTM E872	950 +/- 20
Niiskus	EVS-EN 14774	105 +/- 2
	ASTM D4442	
	ASTM E871	
	ASTM E1358	
	ASTM D2016	103 +/-2
Tuhasus	EVS-EN 14775	550 +/- 10
	ASTM D1102	
	ASTM E1534	
	ASTM E1755	590 +/- 10
Kütteväärtus	EVS-EN 14918	25 +/- 2
	ASTM E711	Alla ruumi temperatuuri 1 – 2

LISA 2. Tehnilise analüüsi iseloomulikud temperatuurid – kivisüsi ja koks

Tabel L2.

Tehtav protseduur	Kivisüsi ja koks	Iseloomulikud temperatuurid, °C
Lendosad	ISO 562	900 +/- 5
	ISO 17246	
	ASTM D3172	950 +/- 20
	ASTM D3175	
ASTM D5142		
Niiskus	ISO 589	Maksimaalselt 40
	ISO 11722	107,5 +/- 2,5
	ASTM D5142	107 +/- 3
	ASTM D3302/D3302M	Maksimaalselt 40
Tuhasus	ISO 1171	815 +/- 10
	ASTM D5142	725 +/- 25
	ASTM D3174	
Kütteväärtus	ISO 1928	25 +/-2
	ASTM D2015	Ruumi temperatuur, kuid vähemalt 20
	ASTM D5865	
	ASTM D3286	