



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO  
INSENERITEADUSKOND  
Virumaa kolledž

**BIOKÜTUSE TUHA SISALDUSE MÄÄRAMISMEETODI  
OMANDAMINE TGA THERMOSTEP SEADME ABIL**

**Mastering the method for determining the ash content of  
biofuels using the TGA Thermostep device**

KEEMIATEHNOLOOGIA ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Irina Shkvarova

Üliõpilaskood: 207547EDKR

Juhendaja: Julia Rikkas, lektor

# 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.

"...." ..... 2024

Autor: Irina Shkvarova

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle esitatud nõuetele

"...." ..... 2024

Juhendaja: Julia Rikkas

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"...." ..... 20.....

Kaitsmiskomisjoni esimees: Antonina Zguro

/ allkiri /

# **LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS<sup>1</sup>**

Mina Irina Shkvarova (sünnikuupäev: 27.05.1997)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose «Biokütuse tuha sisalduse määramismeetodi omandamine TGA Thermostep seadme abil», mille juhendaja on Julia Rikkas,
  - 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.

---

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautori(d) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtjaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

# TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Irina Shkvarova, 207547EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR16/17, Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): lektor, Julia Rikkas, julia.rikkas@taltech.ee

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) Biokütuse tuha sisalduse määramismeetodi omandamine TGA Thermostep seadme abil.

(inglise keeles) Mastering the method for determining the ash content of biofuels using the TGA Thermostep device.

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Optimaalse programmi valimine biokütuse tuhasisalduse määramiseks TGA Thermostep seadmel.
2. Võrrelda muhvelahjus biokütuse tuhasisalduse määramisel saadud analüüsitulemusi TGA Thermostep seadmel saadud tulemustega.
3. Näidata termogravimeetrilise analüsaatori TGA Thermostep Eltra kasutamise sobivust tahkete biokütuste proovide niiskuse ja tuhasisalduse määramiseks.

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaade antud teemal.	01.03.2024
2.	Vajalike arvutuste tegemine, tulemuste baasil kokkuvõtte tegemine.	31.03.2024
3.	Lõputöö vormistamine ja presentatsiooni kokkupanemine.	05.05.2024

**Töö keel:** eesti keel

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** 20.05.2024

**Üliõpilane:** Irina Shkvarova

"...."..... 2024

/allkiri/

**Juhendaja:** Julia Rikkas

"...."..... 2024

/allkiri/

**Programmijuht:** Antonina Zguro

"...."..... 2024

/allkiri/

## SISUKORD

EESSÕNA .....	6
TÄHISTE JA LÜHENDITE LOETELU .....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1. BOKÜTUS JA SELLE ERILIIGID .....	10
1.1 Klassifitseerimine põlvkondade järgi .....	11
1.2 Klassifitseerimine agregaatoleku järgi .....	14
1.3 Biokütuste kasutamise reguleerimine Euroopa Liidus .....	17
1.4 Tahkete biokütuste kasutamise reguleerimine Eestis.....	17
2. TERMOGRAVIMEETRIA .....	20
2.1 Tuhasisalduse määramise meetodi olemus .....	20
2.2 TGA Thermostep seade .....	22
3. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	24
3.1 Biokütuse proovi ettevalmistamine tuhasisalduse määramiseks.....	24
3.2 Biokütuste tuhasisalduse määramine muhvelahjus .....	26
3.3 Biokütuste tuhasisalduse määramine TGA Thermostep Eltra seadmega .....	27
3.4 Tulemuste võrdlemine ja töötlemine .....	30
KOKKUVÕTE .....	35
SUMMARY .....	36
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	37

## **EESSÕNA**

Lõputöö teema sai valitud lähtuvalt vajadusest võtta kasutusele uus seade Enefit Power AS ettevõtte tahkekütuselabori töö jaoks. Lõputöö kirjutamise ja ettevalmistamise ajal tänan abi andmise eest Julia Rikkas, nõuandmete ja abimaterjalide eest tänan laborijuhendajat ja tehnikut.

Lõputöö põhieesmärgiks oli näidata termogravimeetria TGA Thermostep Eltra analüsaatori kasutamise sobivust tahke biokütuste proovide niiskuse ja tuhasisalduse määramiseks. Võrrelda biokütuste tuhasisalduse saadud analüüsitulemused määramisel muhvelahjus, tulemustega, mis on saadud TGA Termostepi Eltra seadega. Eesmärgi saavutamiseks ja määratud ülesannete täitmiseks oli kirjanduse andmete analüüs ja katsemeetodite töö läbi viidud. Katseid veedeti muhvelahjus meetodi abil, mis põhineb EVS-EN ISO 18122:2022 standardil. Termogravimeetria TGA Thermostep Eltra analüsaatori parameetrid olid valitud eksperimendaalselt põhinedes EVS-EN ISO 18134-3:2015 ja EVS-EN ISO 18122:2015 standardidel.

## TÄHISTE JA LÜHENDITE LOETELU

ISO	Rahvusvaheline Standardimisorganisatsioon (ingl. k <i>International Organization for Standardization</i> )
EVS	Eesti Vabariigi Standardiamet (ingl. k <i>Estonian standardisation organization</i> )
TGA	termogravimeetriline analüsaator (ingl. k <i>thermogravimetric analyzer</i> )
A	tuhasisaldus (ingl. k <i>ash content</i> )
W	niiskusesisaldus (ingl. k <i>moisture contents</i> )
r	korratavus (ingl. k <i>repeatability</i> )
R	reprodutseeritavus (ingl. k <i>reproducibility</i> )

## **SISSEJUHATUS**

Biokütuse kasutamine on viimastel aastatel aina suurenenud. Tänapäevased biokütuse kasutamise tehnoloogiad võimaldavad tõhusalt kasutusele võtta pea kõiki metsatööstuse ja puidutöötlemise jäätmeid. Eesti elektrijaamades kasutatakse tahket biokütust elektrienergia tootmiseks. Elektrijaama territooriumil asuvas laboris analüüsitakse tahke biokütuse niiskuse- ja tuhasisaldust, kütteväärtust ja elementide (N, S, C, H) sisaldust.

Teema aktuaalsust toetab tahke biokütuse tarnete kasv elektrijaamadesse, mis toob endaga kaasa analüüside arvu suurenemise ja vajaduse lisaseadmete järele, mis võimaldavad laboril tõhusamalt ja kvaliteetsemalt oma igapäevaülesandeid täita.

Töö eesmärk on tutvustada termogravimeetrilisi analüsaatori ja tõendada või ümber lükata seda sobivust tahke biokütuse tuhasisalduse analüüsimiseks. Eesmärgi saavutamiseks on autor püstitanud ülesande analüüsida laborisse keemilisse kontrolli saadetud tahke biokütuse tuhasisaldust, võrrelda analüüsi tulemusi, mis on saadud biokütuse tuhasisalduse kindlaksmääramisel muhvelahjus, tulemustega, mis on saadud analüüsimisel seadmega TGA Thermostep, ning kinnitada termogravimeetrilise analüsaatori TGA Thermostep Eltra laboris kasutamise sobivust.

Diplomitöö ülesannete täitmine aitab parandada labori töö tõhusust ja automatiseerida tuhasisalduse analüüsi tegemist, mis omakorda vähendab tulemuste võimalikku ebatäpsust, mis võib laborandi töö käigus ette tulla.

Diplomitöö esimeses osas tutvustatakse tahkete biokütuste liike, omadusi ja klassifikatsiooni. Tuuakse näiteid eri põlvkondade biokütuste kohta, et anda ettekujutust sellest, millise põlvkonna biokütust laboris uuritakse. Kuna biokütuste kasutamine on seotud keskkonnaaspektiga, nimetatakse töös Euroopa Liidu ja Eesti määrusi, milles käsitletakse biokütuse kasutamise kontrolli, ja vaadeldakse energiapoliitika arendamise plaane.

Diplomitöö teise osa eesmärk on tutvustada töö meetodit. Kirjeldatakse termogravimeetria mõistet ja töös kasutatavaid seadmeid. Esitatakse tuhasisalduse määramise meetodi kirjeldus, vajalikud valemid arvutamiseks. Kirjeldatakse TGA-seadmes proovide võtmise protsessi ja selle tööpõhimõtet.

Diplomitöö viimases osas esitatakse uurimise käigus saadud katseandmeid. Selles osas kirjeldatakse analüüsitavaid proovide ettevalmistamist ja seadmete töörežiime ning 9 esitatakse võrreldavad andmed ja arvutused, nende põhjal tehtud järeldused ja kokkuvõtted.



Läbiviidud uuringute tulemusena saadi tulemused, mille hindamisel selgus, et biokütuse tuhasisalduse määramise seade TGA Thermostep Eltra vajab täiendavaid korrektsioone programmide koostamises, lisavõimaluste uurimist ning veel rohkem laboratoorseid uuringuid ja eksperimentaalseid analüüse.

Võtmesõnad: biokütus, termogravimeetria, niiskus, tuhasus, diplomitöö.

## 1. BIOKÜTUS JA SELLE ERILIIGID

Biokütused on kütused, mida saadakse orgaanilistest materjalidest, nagu taimestik, puit, põllumajandus- ja loomakasvatusejätmed ning mikroorganismid. Biokütuseid peetakse fossiilkütustele alternatiiviks. Nende kasutamise eesmärk on vähendada kasvuhoonegaaside heidet transpordisektoris ja parandada Euroopa Liidu varustuskindlust.

Biokütuseid peetakse keskkonnasõbralikuks kütuseliigiks, kuna puidu põletamisel eraldub sama palju CO<sub>2</sub> kui neeldus taimse materjali või biomassi kasvuprotsessi käigus.

Biomass on taimse ja loomse päritoluga orgaaniliste materjalide kogum, mida saab kasutada kütusena vahetult või pärast ümbertöötlemist. [1]

Biomassi kasutamisel energia tootmiseks on omad puudused. Metsaraie puitbiomassi saamiseks võib kaasa tuua ökosüsteemide hävimise ja bioloogilise mitmekesisuse kadumise. Lisaks võib biomassi tootmine konkureerida toiduainete tootmisega, sest biomassi kasvatamiseks kasutatakse maaressursse.

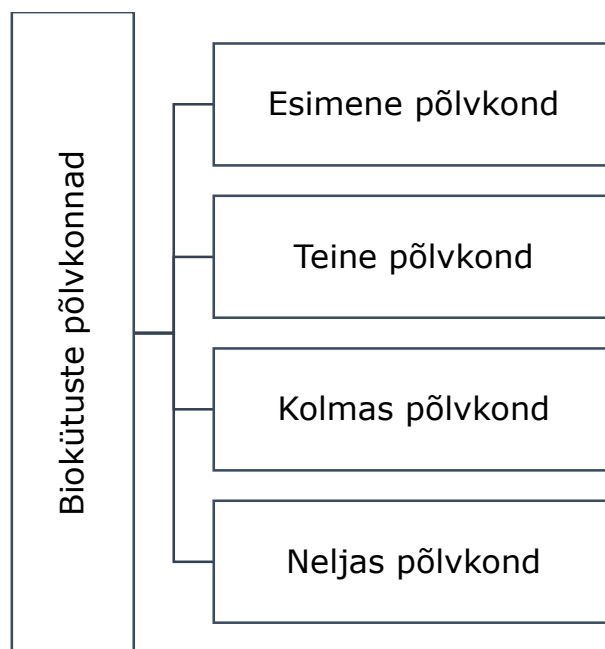
Biomassi kasutamisel energijaressursina on mitmeid eeliseid:

- see on taastuv energiaallikas, eriti kui tegemist on energiakultuuride või kiirekasvuliste puudega;
- kohaliku kütuseliigina on biomass kättesaadav kõikides piirkondades;
- see on universaalne toore, sellest on võimalik saada kõiki peamisi energiakandjaid – gaasi, vedel- ja tahkekütuseid;
- biomassi kasutamine võib lahendada väikeettevõtete ja väikeasulate soojus- ja energiavarustuse probleemi;
- utiliseeritakse orgaanilise päritoluga jätmed;
- biomassi kasutamisel taastuva energiaallikana loetakse CO<sub>2</sub> heide võrdseks nulliga, kuna biomassi põletamisel eraldub sama palju CO<sub>2</sub> kui neeldus taimse materjali kasvuprotsessi käigus.

Keemilise koostise (st süsivesikute allika) alusel jagatakse toormed kolme rühma:

- suhkrut sisaldavad toormed – suhkruroog, suhkrupeet; nendes toodetes sisalduvad suhkrud sahharoosi või glükoosi-fruktoosi kujul;
- tärklis sisaldavad toormed – mais, teravili (nisu, rukis, oder), kartul;
- lignotselluloosne biomass – põhk, taime- ja puidujätmed, põllumajandusjätmed.

Biokütust klassifitseeritakse mitmete põlvkondade järgi ja on toodud joonisel 1.1.



Joonis 1.1 Biokütuste põlvkonnad [2]

Igal põlvkonnal on ainulaadsed toored ja oma potentsiaalsed eelised, puudused ning oma tehnoloogiline areng.

Agregaatoleku järgi: tahke biokütus, vedel biokütus, gaasiline biokütus.

## 1.1 Klassifitseerimine põlvkondade järgi

**Esimese põlvkonna biokütuseid** toodetakse maisist, kartulist, suhkrust, tärklisest, taimeõlist ja loomsest rasvast (toidutoored), kasutades tavapäraseid tehnoloogiaid bioetanooli, biodiisli, biogaasi ja biometaanii tootmiseks. Nende kütuseliikide tootmisel kasutatakse hästi uuritud ja end tõestanud tehnoloogiaid ja protsesse, nagu kääritamine ja destilleerimine. [3]

Näiteks päevalille- või rapsiseemnetest pressitakse taimeõli, mida saab seejärel kasutada biodiisli tootmiseks. Nisust saadakse tärklist ja pärast selle kääritamist saadakse bioetanool. Toormeks biogaasi ja biometaanii tootmisel on samuti biomassi sisaldavad jäätmed.

**Eelised:** kasutatakse kiiresti kasvavaid põllukultuure, mis sisaldavad palju rasva ja süsivesikuid. Toorme tootmise, kogumise ja töötlemise tehnoloogiaid kasutatakse laialdaselt ja aktiivselt kogu maailmas. [3]

**Puudused:** toodetakse biomassist, mis on toiduallikas. Järelikult häirib nende tootmine toiduainete tarneahelat, mis aitab kaasa toiduainete hinnatõusule, kuna tooted ja põllukultuurid töödeldakse toiduna kasutamise asemel ümber tehniliseks toormeks.

**Teise põlvkonna biokütuseid** toodetakse toiduks mittetarvitatavast biomassist, nagu mitmeaastane rohi, puit, orgaanilised jäätmed, toidujäätmed ja kiiresti kasvavad puud. Seda tüüpi biokütuste tooted on: bioetanool, biometaan, diisel.

Seda tüüpi toore konkureerib toiduainete tootmisega põllumaa ja veevarude kasutamise pärast. [4]

**Eelised:** toodetakse toiduks mittetarvitatavatest toodetest ja seetõttu ei mõjuta see toiduturgu. Toorme kasvatamisel ei kasutata enamasti väetisi ja pestitsiide. Biomassi tootmiseks vajalikku tooret on võimalik kasvatada vähem korrastatud maadel, mis võimaldab ära kasutada varem kasutusse andmata piirkondi ja alasid.

**Puudused:** toorme töötlemise keerukus. Vaja läheb rohkem kõrgtehnoloogilisi reaktoreid ja biomassi ettevalmistussüsteeme. Metsade raie toob kaasa piirkonna bioloogilise ja ökoloogilise mitmekesisuse vähenemise. Konkureerib toiduainete tootmisega põllumaa ja veevarude kasutamise pärast. [4]

**Kolmanda põlvkonna biokütused** on vetikatest saadud kütused. Erinevat tüüpi vetikad sisaldavad kuni 77% rasvõlisisid (kuivmassi järgi), mida kasutatakse biodiisli tootmiseks. Ülejäänud osa (kooki) saab fermenteerida, kääritada ning kasutada alkoholide ja estrite tootmiseks.[2] Ümbritseva keskkonna ohjamine vetikate optimaalseks kasvuks on aga keeruline ja kulukas. Range keskkonnakontrolli järgimine nõuab sageli kalleid vahendeid ja seadmeid. Vetikatel põhinevatest biokütustest saab toota mitmesuguseid kütuseliike, nt diislikütust, bensiini ja lennukikütust. [4]

**Puudused:** vetikate kasvatamiseks on vaja suurt pinda. Vetikabasseinid on sageli lageda taeva all, vastuvõtlikud reostusele ja suur osa veest aurustub, piirates biomassi kasvu. Lisaks on avatud tiikides raske säilitada optimaalseid kultiveerimistingimusi. Siiski tuleb märkida, et selliste tiikide ehitamine ja käitamine on odavam kui suletud fotobioreaktorite puhul. [5]

**Eelised:** need ei vaja eeltöötlust ja kasvavad kiiresti. Puudub sõltuvus põllumajandusmaast, need ei mõjuta toidukulusid ja nende kasvatamine mõjutab keskkonda palju vähem. Vetikad kasvavad 20–30 korda kiiremini kui maismaataimed, mis säästab oluliselt valmimisaega.

Praegu töötatakse välja kontseptsioone ja tehnoloogiaid geenitehnoloogia meetoditel põhinevate **neljanda põlvkonna biokütuste** tootmiseks. Asendades ühed geenid teistega, saavad teadlased ümber suunata organismid, mis on võimelised muutma lihtsuhkruid ja õlisid otse biokütuste prototüüpideks, et eraldada need ühendid otse ümbritsevasse veekeskkonda. [6]

Neljanda põlvkonna biokütuste biomass moodustub geneetiliselt muundatud organismide abil mikrovetikatest, makrovetikatest ja tsüanobakteritest ehk sinivetikatest. [7]

**Puudused:** vetikate kasvatamise põhiprobleem on nende tundlikkus temperatuurimuutuste suhtes. Vetikate normaalseks arenguks on vaja välistada kõik järsud temperatuurikõikumised ja ümbritseva keskkonna muutused. Mikrovetikate ja bakterite eest hoolitsemine on energiamahukas ja rahaliselt kulukas protsess, mis nõuab eelnevat ettevalmistust ja vajalikke teadmisi.

**Eelised:** geneetiliselt muundatud sinivetikad võimaldavad muuta nende mikroorganismide arengusuunda. Vetikate kasvatamisel ei ole vaja neid toita ega väetada – nad kasutavad kasvamiseks süsihappegaasi ( $\text{CO}_2$ ). Sealjuures, mida suurem on süsihappegaasi kontsentratsioon, seda kiiremini nad kaalus juurde võtavad. Geneetiliselt muundatud vetikatest toodetud biokütus on tänu oma suurele energiasaldusele ja väikestele  $\text{CO}_2$  heitkogustele paljulubav alternatiiv fossiilkütustele. [7]

Biokütuste kõigi põlvkondade näited on eraldi toodud joonisel 1.2.



Joonis 1.2 Biokütuste põlvkondade näidised [8,9,10,11]

Antud töö analüüside tegemiseks kasutatakse peamiselt teise põlvkonna biokütuseid, mis sisaldavad erinevas vahekorras hakkepuitu, puukoort, põllumajandusjätmeid ja põhku.

## 1.2 Klassifitseerimine agregaatoleku järgi

**Vedelate biokütuste** hulka kuuluvad: bioetanool, biodiisel, biometanool, biobutanool. Vedelad biokütused pakuvad erilist huvi juba olemasoleva ulatusliku kasutustaristu tõttu, eriti transpordis.

Bioetanooli tootmise toormena saab kasutada erinevat tüüpi biomassi, peamiselt suhkruroogu ja maisi. Bioetanooli kasutatakse tavaliselt segatuna bensiiniga. Selliseid segusid tähistatakse indeksiga «E», näiteks E10 tähendab segu, mis sisaldab 90% bensiini ja 10% etanooli. Segude jaoks on ka teisi variante, näiteks E20, E85, E95. [12]

Biometanooli saab kasutada kütuseelemendiga töötavates sõidukites. Biometanooli tootmise lähteaineteks võivad olla mis tahes liiki kontsentreeritud süsinikusisaldusega materjalid, nagu biomass, tahked jätmed, maagaas, kivisüsi või isegi süsinikdioksiid.

Biobutanool on taimsest materjalist toodetud butanol, mida saab transportida olemasolevate torustike kaudu, erinevalt bioetanoolist, mida transporditakse ainult spetsiaalsetes maantee- ja raudteetankerites või jõe- ja meretankerites. Butanool on kütus mis sobib sise põlemismootoritele ja kasutatav bensiini asemel ilma modifitseerimata.

Biodiislikütust on võimalik kasutada puhtal kujul või segata tavadiislikütusega. Biodiislikütuse ja fossiilse diislikütuse segude kasutamine transpordis ei nõua muudatusi turundus- ja jaotussüsteemis, mistõttu ei ole vajalikud kulukad muudatused infrastruktuuris.

**Gaasilised biokütused** on biogaas, prügilagaas, biovesinik ja biometaan.

Biogaas on universaalne taastuvenergiaallikas, kuna sobib elektri- ja soojusenergia tootmiseks. Biogaasi toodetakse biomassist. Biomassi kääritamisel tekib metaan, mis muudetakse soojuse ja elektri koostootmisjaamas põletamisel elektriks ja soojuseks. Edasise töötlemise korral saab biometaani suunata maagaasivõrku või kasutada seda biokütusena. Toormena kasutatakse taimi ja taimejätmeid, samuti orgaanilisi jätmeid, reoveesetteid, toiduaineid ja biojätmeid.

Orgaanilise aine lagunemisel tekivad prügilagaas koosneb metaanist, süsinikdioksiidist ja lämmastikust. Selle gaasi kontrollitud kogumine ja põletamine on asendamatu etapp tänapäeva prügila käitamisel ja rekultiveerimisel. Prügilagaas tekib prügilas jätmete biolagunemise protsessis. Gaasi koostis varieerub märkimisväärselt olenevalt jäätmeliigist ja prügilasse ladestamise ajast.

Biovesinik on tavalise vesiniku analoog, mida saadakse biomassist. Biomassist vesiniku tootmise eeliseks on selle suur biomassist lähtematerjalide valik. Tootmiseks sobivad põllumajandusjäätgid, prügilagaas ja reovesi. Vesiniku tootmine on jaotud kaheks rühmaks: termokeemilised protsessid (gaasistamine, pürolüüs) ja biokeemilised protsessid (pime- ja fotofermentatsioon, fotolüüs). [13]

Biomassi biokeemilist töötlemist kasutatakse kõrge kütteväärtusega kütusegaasi - metaani saamiseks. Anaeroobse kääritamise käigus lagunevad keerulised orgaanilised ained CO<sub>2</sub>-ks ja CH<sub>4</sub>-ks. Orgaaniliste ainete lagunemine metaaniks ja süsinikdioksiidiks toimub mitmel etapil kolme põhilise ainevahetust reguleeriva bakterirühma koostoimel. Käärimisel osalevad järgmised bakterite rühmad: fermentatiivsed bakterid, obligaatsed atsetogeensed bakterid, metanogeensed bakterid.

**Tahkete biokütuste** hulka kuuluvad puidujätmetest pressitud tooted – nendeks võivad olla saepurubrikett, väikesed laastud, puukoor, saeveski kõrvalsaadused; põllumajandusjäätmed – kõrvitsa- ja päevalilleseemnete kestad, pähklikoored ja muud liiki tahke biomass. Tahked biokütused on kättesaadavad ja universaalsed ning neid saab kasutada soojuse ja elektri tootmiseks.

Biosüsi on ka tahke kütuse liik, mis saadakse biomassi pürolüüsil hapnikuvaeses keskkonnas. Biomassi termiline muundamine, mis toimub hapnikuvabades tingimustes, võimaldab lähteainest eemaldada lenduvad orgaanilised ühendid ja tselluloosi komponendid ning luua ühtse tahke biokütuse, mille omadused on sarnased fossiilse kivisöe omadustega.

Käesolevas diplomitöös uuritakse Narva elektrijaamadele soojuse ja elektri tootmiseks tarnitavate teise põlvkonna tahkekütuste tuhasust. Elektrijaama territooriumil asuv labor tegeleb jaama tarnitava biokütuse kvaliteedi kontrollimisega. Analüüsitavate tahke biokütuse proovide koostis sõltub proovivõtukohest ja võib varieeruda. Laboris analüüsitakse nii puhta puiduhakke proove kui ka koore või põhuga segatud hakkepuidu proove. Iga tahkekütuse liigi elementkoostis on eraldi märgitud tabelis 2.

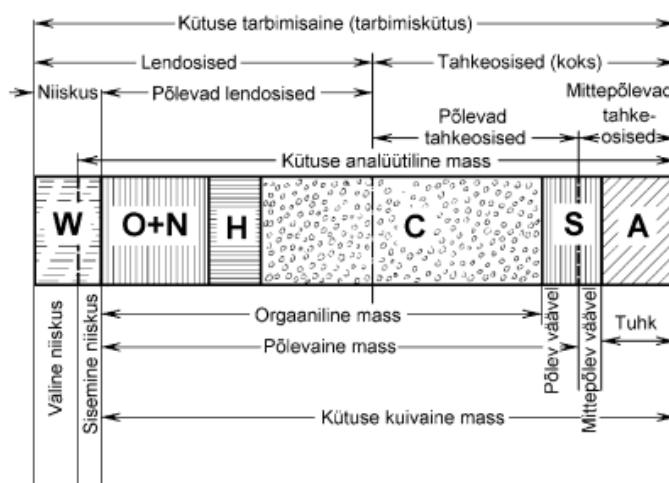
Tabel 2. Puidu elementkoostis. [14,15]

Keemiline element	Puit	Puukoor	Põhk
Süsinik (C)	48 - 50	51 - 66	45 - 47
Vesinik (H)	6,0 - 6,5	5,9 - 8,4	5,8 - 6,0
Hapnik (O)	38 - 42	24,3 - 40,2	39 - 41
Lämmastik (N)	0,5 - 2,3	0,3 - 0,8	0,4 - 0,6
Väävel (S)	0,05	0,05	0,01 - 0,13
Kloor (Cl)	<0,01	0,01 - 0,03	0,14 - 0,97

Põllumajandusjätmeid saadakse kohalikest taludest ja ettevõtetest, mis võib soodustada kohaliku majanduse arengut ning toetada jäätmete kogumise ja käitlemisega tegelevaid ettevõtteid.

Biomassi kasutamine soojuskatelde põletamisel on seotud selliste kõrvalprobleemidega nagu suur õhuniiskus, mis vähendab kütuse kütteväärtust ja tekitab suures koguses tuhka, mistõttu tuleb küttesüsteemi pidevalt puhastada. Tuhk on kütuse soovimatu osa, kuna see vähendab põlevate elementide sisaldust ja raskendab põletamiseadmete tööd. Puidugraanulid, puiduhake või põhk nõuavad samuti nõuetekohast käitlemist – kui neid ei ladustata õigesti, imavad need endasse kiiresti niiskust ja muutuvad ebatõhusaks.

Laboratoriumisse saabuv kütus nimetatakse tarbimiskütuseks. Kütuse koostis on toodud joonisel 1.3.



Joonis 1.3 Tahke kütuse koostis [16]



Kütus koosneb põlev- ja mineraalosast ning niiskusest. Kütuses sisalduv niiskus esineb kahel kujul: välis- ja sisemine niiskus. Kütuse põlevaineks nimetatakse niiskuseta ja tuhavaba kütust. Kütuse orgaaniliseks aineks nimetatakse niiskus-, tuha- ja väevli vaba kütust. Eraldatakse ka kütuse analüütilist koostist, tähistatakse indeksiga "a" ja analüüsitakse laboris. [16]

### **1.3 Biokütuste kasutamise reguleerimine Euroopa Liidus**

Euroopa Liidus kehtib määrus (EL) nr 995/2010 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, milles sätestatakse puitu ja puittooteid turule laskvate ettevõtjate kohustused. Määruse kohaldamisala laieneb kõikidele Euroopa Majanduspiirkonna riikidele. See määrus sätestab puitu ja puittooteid esmakordselt siseturule laskvate ettevõtjate ja kauplejate kohustused. Määruse eesmärk on kontrollida ja takistada ebaseaduslikult töödeldud puidu ringlust. Ebaseaduslik metsaraie süvendab maade kõrbestumist. Lisaks on ebaseaduslikul metsaraiel negatiivsed sotsiaalsed, poliitilised ja majanduslikud tagajärjed. [17]

Metsad ja muu metsastatud maa hõivavad üle 40% ELi territooriumist. Euroopal on pikaajaline säästva metsamajandamise tava, mis kajastub ELi liikmesriikide poliitikas rakendatavate põhimõtete dokumendis FOREST EUROPE. [18]

Metsa biomass on kõige olulisem bioenergia allikas ja moodustab üle kahe kolmandiku Euroopa Liidu bioenergia tarbimisest. Puitkütuste hulka kuuluvad hakkpuit, puidugraanulid ja puidupalk. 74% puidugraanulite tootmiseks kasutatavast esmasest materjalist ja 62% puidutootmise esmasest materjalist on kõrvalsaadused, nt koor, saepuru ja puiduhake, mis pärineb saeveskitest, tselluloositehastest ja puitu töötlevast tööstusest [19]

Euroopas on olemas käskkiri EUROOPA PARLAMENDI JA NÕUKOGU DIREKTIIV (EL) 2018/2001, taastuvatest energiaallikatest toodetud energia kasutamise edendamise kohta. Liidu 2030. aasta eesmärk peaks olema taastuenergia vähemalt 27 % osakaal tarbitavas energias. Liikmesriikidel peaks olema võimalik seada ulatuslikumad riiklikud eesmärgid, et viia ellu oma kavandatud panused liidu 2030. aasta eesmärgi saavutamisse ning neid ületada. [20]

### **1.4 Tahkete biokütuste kasutamise reguleerimine Eestis**

Eestis kehtib energiapoliitika arendamise kava, mille eesmärk on tagada energiavarustuse kättesaadavus tarbijatele mõistliku hinnaga, minimiseerida keskkonnamõju ja vastata kõikidele Euroopa Liidu energia- ja kliimapoliitika nõuetele ning olla kasulik Eesti

majanduse konkurentsivõime seisukohalt. Arengukava on koostatud lähtudes Euroopa Liidu ning Eesti energia- ja kliimapoliitika eesmärkidest. [21]

ENMAK 2030 on Energiamaajanduse arengukava aastani 2030, mis oli kiidetud heaks Vabariigi Valitsuse poolt 20. oktoobril 2017. ENMAK 2030 kirjeldab Eesti energiapoliitika eesmärke aastani 2030, energiamaajanduse visiooni aastani 2050, ENMAK 2030 üld- ja alaeesmärke ning meetmeid nende saavutamiseks. [22]

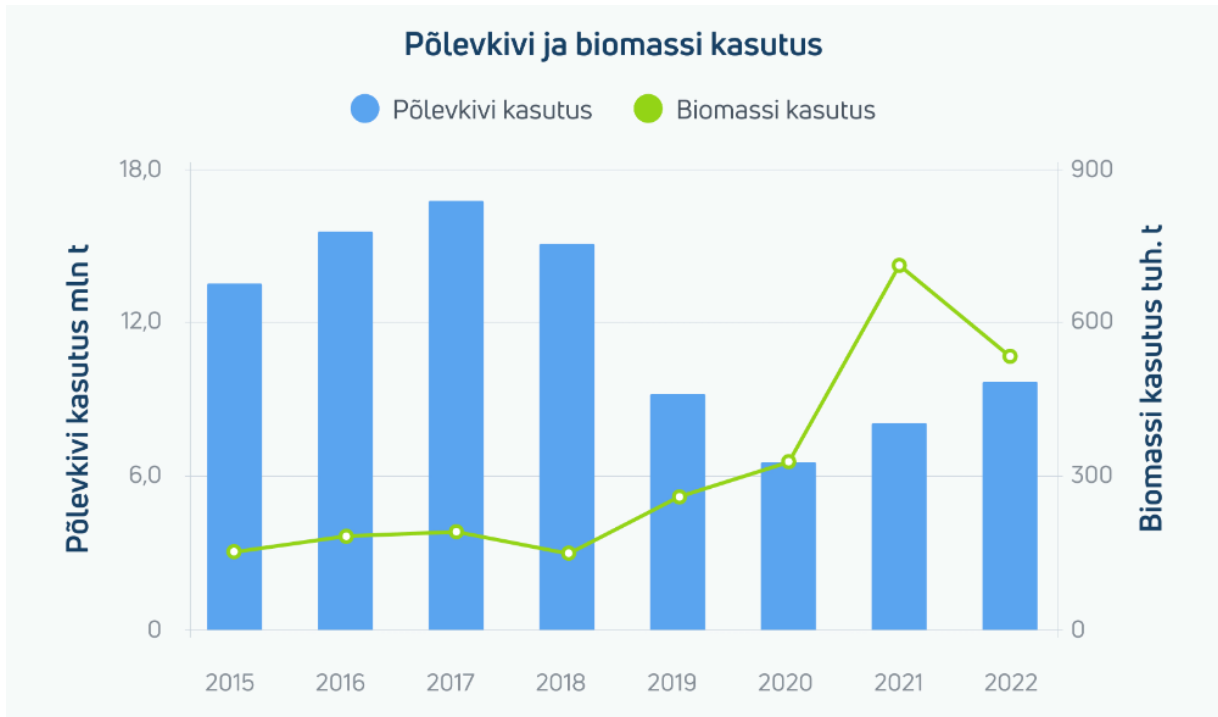
Eesti suur energeetiline sõltumatus põhineb kodumaisel kütusemajandusel, mille selgrooks on põlevkivi. Põlevkivi katab ligikaudu 65% Eesti primaarenergiaga varustatusest. Teised olulisemad kodumaist päritolu kütused on puit ja turvas, nad katavad ligikaudu 15% Eesti primaarenergiaga varustatusest. Viimaste aastate jooksul kasvanud jäätmete ja põllumajandusliku päritolu biomassi kasutus. Kodumaiste tahkekütustena kasutatakse eelkõige puitset ja põllumajanduslikku päritolu biomassi, põlevkivi, turvast ning mitmesuguseid jäätmeid. Kohalike tahkekütuste kasutamine võimaldab mitmekesistada energiaallikaid, jaotada regionaalselt ühtlasemalt energiatootmist ja vähendada energiatootmisega kaasnevaid keskkonnamõjusid. [22]

Puit, metsatööstuse ja puidutööstuse jäätmed, annavad olulise panuse Eesti kütusemajandusse. Puidu ja puidutööstuse jäägid kasutatakse nii soojuse- kui ka elektrienergia tootmisel. Eesti energeetikas kasutatav puit hangitakse valdavalt Eesti metsadest, kuid seoses taastuvenergeetika arenguga on puitkütustest (pelletid, puiduhake) saanud maailmaturul kaubeldavad tooted, mille hind kujuneb globaalse nõudluse ja pakkumise tasakaalupunktis. Metsade tootlikkust ja elujõulisust ning mitmekesist ja tõhusat kasutamist tagamiseks on koostatud "Eesti metsanduse arengukava aastani 2020" Eesti metsanduses toimuva koordineerimiseks ning planeerimiseks. [22]

Eestis tekib palju puidujäätmeid, osa nendest on täiesti puhas puit, teine osa vähesel määral töödeldud. Puidujäätmete kasutamiseks loodi tingimused, mis on toodud Keskkonnaministeriumi määrusel ja nimetatakse „Puidujäätmetest valmistatud kütusena kasutatava puiduhakke jäätteks oleku lakkamise kriteeriumid“. Resolutsioon määratleb puiduhakke kvaliteedinõuded, selle valmistamise ja käitlemise eelised. [23]

Kontsern Eesti Energia kasutab Eestis ja naaberriikides tekkinud olme- ja puidujäätmeid kütusena elektrijaamades soojuse ja elektri tootmiseks. Eesti Energia kontserni CO<sub>2</sub> heitkogused on viimastel aastatel vähenenud kolm korda: 11,3 miljonilt tonnilt 2018. aastal 3,8 miljoni tonnini 2020. aastal. Põlevkivi kui taastumatu loodusvara kasutamise vähendamiseks on kontsern hakanud kasutama biomassi, sealhulgas puidujäätmeid, mida

ei saa enam uute toodete tootmiseks kasutada. Biokütuste kasutamise kasvutrend elektrijaamades on näha joonisel 1.4. [24]



Joonis 1.4 Põlevkivi ja biomassi kasutamine Eesti Energias aastatel 2015 – 2022 [24]

Eesti Energia eesmärk on pakkuda oma klientidele soodsaid ja mugavaid energialahendusi ning toota energiat üha keskkonnasõbralikumal viisil, andes oma panuse keskkonnakaitsesse.

## 2. TERMOGRAVIMEETRIA

Termogravimeetriline analüüs (TGA) on termoanalüüsi meetod, mille käigus mõõdetakse proovi massi aja jooksul temperatuuri muutudes. Alternatiivina nimetatakse termogravimeetrilist analüüsi meetodiks, mille puhul materjali kuumutamisel selle mass suureneb või väheneb. TGA mõõdab proovide koostist, lagunemisreaktsioone, lagunemistemperatuuri ja neeldunud niiskuse sisaldust. Selliseks otstarbeks laialdaselt kasutatav seadis on tuntud termogravimeetrilise analüsaatorina.

Termogravimeetriat on kolme tüüpi:

- isothermiline ehk staatiline termogravimeetria. Selle meetodi puhul registreeritakse proovi mass konstantsel temperatuuril ajafunktsioonina;
- kvaasistaatiline termogravimeetria – selle meetodi puhul tõstetakse proovi temperatuuri järk-järgult isothermiliste intervallide kaupa, mille jooksul saavutab proovi mass stabiilsuse enne järgmise temperatuurimuutuse algust;
- dünaamiline termogravimeetria. Selle meetodi puhul kuumutatakse proovi keskkonnas, mille temperatuur muutub lineaarselt. [25]

Termogravimeetria on standardmeetod orgaaniliste, anorgaaniliste ja sünteetiliste materjalide analüüsimiseks.

Seda meetodit kasutatakse kõige sagedamini uuritavate ainete lagunemis- või interaktsioonireaktsioonide uurimisel seadme ahjus asuvate gaasidega, milleks on enamasti õhk, hape või lämmastik. Kaasaegne termogravimeetriline analüüs hõlmab alati proovi atmosfääri ranget kontrolli analüsaatorisse sisse ehitatud ahju läbipuhumissüsteemi abil.

Termogravimeetriline analüüs on end hästi tõestanud meetod, mis ei vaja eelkalibreerimist, mis teeb sellest ühe täpsema meetodi klassikalise gravimeetrilise ehk kaalanalüüsi kõrval.

### 2.1 Tuhasisalduse määramise meetodi olemus

Tuhasisaldus on oluline parameeter kütuse tarnimisel, kuna tuhk on põlemise kõrvalsaadus ja lõpuks muutub tuha jäagiks või lendtuhaks. Tuhk soodustab räbu tekkimist ja korrosiooni esinemist küttekolde seadmetes, ladestudes katla soojusvahetuspindadele, vähendades soojusülekanne gaasidest katla seintele ja vähendades seeläbi selle kasutegurit.

Peamine meetod tahkete kütuste ja nende segude põlemisomaduste uurimiseks laboritingimustes on termogravimeetriline analüüs (TGA), mida viiakse läbi nii inertses kui ka oksüdeerivas gaasikeskkonnas. TGA kõverad illustreerivad kütuse massikadu ja

massikao kiirust sõltuvalt temperatuurist ning kajastavad toimuvaid reaktsioone kaasnevaid soojuslikke efekte.

Inertses keskkonnas puudub proovi komponentide vastastikune mõju üksteisele, mis võimaldab saada stabiilsemaid TGA kõveraid kõrgetes temperatuuri vahemikes, tagades lenduvate ainete täieliku eraldumise. Oksüdeeriv keskkond võimaldab analüüsi lõppfaasis viia lõpule jääkproduktide koksistumise tiiglitel, kuid tavaliselt on tuhastamisprotsess selleks hetkeks lõppenud ja TGA kõveratel nihkeid ei täheldata.

Biokütuse tuhasisalduse määramiseks kasutatakse muhvelahju, mis tagab püsiva temperatuuri ja kuumutamiskiiruse vastavalt standardi nõuetele. Ventilatsioon peab olema selline, et tuhastamise ajal ei tekiks hapnikupuudust.

Analüütilisproovi tuhasisaldus ( $A_a$ ) määratakse arvutuslikult, lähtudes jäägi massist, mis tekib biokütuse proovi põletamisel vaba õhu juurdepääsuga ja temperatuuril ( $550 \pm 10$ ) °C. Proovide mass, soojendamise kiirus ja kestus ning lõpptemperatuur on määratletud EVS-EN ISO 18122:2022 standardiga.

Katsed viiakse läbi vähemalt kahe prooviga. Kõik kaalumised tehakse analüütilistel kaaludel, mille lubatud viga on  $\pm 0,1$  mg.

Enne määramise alustamist segatakse analüütiline proov põhjalikult. Tiigli põhjale asetatakse proov, mis kaalub vähemalt 1 g, jaotades selle ühtlase kihina. Tiigel koos prooviga kaalutakse ja asetatakse külma muhvelahju. Sama proovist võetakse paralleelselt proov analüütilise niiskuse ( $W_a$ ) määramiseks halogeeni niiskuseanalüsaatoris, et seejärel teha edasisi arvutusi proovi kuivasisaldusele. Kuiva proovi tuhasisaldus  $A_d$ , % arvutatakse järgmise valemi abil:

$$A_d = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} 100 \frac{100}{100 - W_a} \quad [27]$$

Kus:

$m_1$  — tühja tiigli mass, g;

$m_2$  — tiigli mass prooviga, g;

$m_3$  — tiigli mass tuhajäägiga, g;

$W_a$  — analüütilise proovi niiskuse massiprotsent, määratud halogeeni niiskuseanalüsaatoris, %.

Katsetulemused arvutatakse täpsusega 0,01% ja ümardatakse 0,1% -ni. Lõpptulemusena võetakse katsetulemuste lõplikuks väärtuseks kahe paralleelse määramise keskmine aritmeetiline väärtus. Meetodi korratavus ja reprodutseeritavus on esitatud tabelis 2.1.

Tabel 2.1 Korratavus ja reprodutseeritavus [27]

Statistic parameters		Wood pellets, %	Almond kernels, %	Coconut shells, %	Wheat straw, %	Olive residues, %
Mean value	$x$	0,34	2,00	4,04	5,47	11,15
Repeatability limit	$r$	0,05	0,23	0,26	0,15	0,51
Reproducibility limit	$R$	0,10	0,65	0,51	0,37	1,08

Tulemuste töötlemisel vaadeldakse puidugraanulite standardiga EVS-EN ISO 18122:2022 määratud saadud andmete lähendamist ja reprodutseeritavust.

## 2.2 TGA Thermostep seade

Käesolevas diplomitöös kasutati analüütilise uuringu läbiviimiseks ettevõtte Eltra GmbH toodetud TGA Thermostep seadet – termogravimeetrilist analüsaatorit, mis on mõeldud niiskuse, lenduvate elementide ja tuha määramiseks kasutaja määratud temperatuuride ja atmosfääride piires ühe analüüsiga. TGA Thermostep suudab ühe tsükli jooksul analüüsida üheaegselt kuni 19 proovi kaaluga 500 mg kuni 5 g temperatuuril kuni 1000 °C. [26]

ELTRA TGA analüsaatorid on termogravimeetrilise analüüsi alternatiiviks tavalistele labori- ja muhvelahjudele. Sisseehitatud kaal, automaatne soojendus ja järjestikune kaalumine on ühendatud üheks instrumendiks, mis säästab käsitsitööd nõudvat aega ja võimaldab saada suuremat hulka analüüsitulemusi, suurendades labori läbilaskevõimet. Ühe analüüsiga saab määrata selliseid näitajaid nagu niiskus ja tuhasus. [26]



Joonis 2.1 TGA Thermostep seade (autori foto)

Programmide mõõtmisprotsess TGA Thermostep seadmes on kasutaja poolt määratletud etappide temperatuuri- ja kestusnõuete kohaselt, lähtudes kehtivatest standarditest.

Analüüsi tegemiseks on vaja valida tarkvaras soovitud meetod ja kaaluda sobivad proovikogused tiiglitesse. Kõik järgnevad toimingud tehakse automaatselt. Tulemuste töötlemine, analüüside edenemise kontroll ja tulemuste arvutamine toimub Windows OS-is töötavas tarkvaras automaatselt. Niiskuse ja tuhasuse määramise tsükli standardne analüüsiaeg on proovide arvust ja tüübist olenevalt umbes 4 tundi. [26]



Joonis 2.2 Sisemine karussell tiiglitega (autori foto)

TGA Thermostep on kasutatava läbipuhumisgaasi osas paindlik. Analüüsi igas etapis saab valida kasutamiseks erineva gaasi, lämmastiku, hapniku või ümbritseva atmosfääri.

Sõltuvalt proovide arvust kasutab operaator vajaliku arvu tiigleid, mis asetatakse seadme karusselli. Igale prooviga tiiglile määratakse asend ja võetakse kaalutised, millele järgneb automaatne kaalumine ja karusselli kerimine järgmise tiiglini.

### **3. EKSPERIMENTAALNE OSA**

Lõputöö jaoks valiti keemiliseks tõrjeks Eesti elektrijaamadele tarnitud tahke biokütuse proovid. Iga proovi koostis on sõltuvalt komponentide tüübist erinev. Analüüsitakse puhta puiduhakke proove, hakkepuidu segusid koorega, samuti hakkepuitu ehitus- ja põllumajandusjäätmetega, nagu põhk. Kuna proovid jõuavad laborisse juba jahvatatud kujul, osakeste suurusega kuni 31,5 mm, ei saa autor vastuvõetud ja analüüsitud proovi koostist väita täpselt.

Seoses uue varustuse soetamisega tahkete kütuste tuhasisalduse määramiseks Enefit Poweri kütuselaboris, mis asub aadressil Auvere küla, Narva-Jõesuu, Ida-Virumaa, Estonia, 40107, ning perspektiiviga suurendada biokütuse proovide analüüside arvu tuhasisalduse osas, valis autor juba teadaoleva tuhasisaldusega biokütuse proovid ja viis läbi uuringud saadud tulemuste võrdlemiseks muhvliahjus ja termogravimeetrisel analüsaatoris TGA, et kinnitada TGA Thermostep Eltra seadme õigsust ning selle võimalust igapäevatöös laboris kasutada.

Põhinedes teoreetilistel andmetel, mis on esitatud punktis 2.1, ja standardil EVS-EN ISO 18122:2022, valiti TGA Thermostepi seadme eksperimentaalseks analüüsiks järgmine töörežiim:

- Vee aurustamine inertses keskkonnas ( $N_2$ , 20–105 °C),
- Termiline lagunemine inertses keskkonnas ( $N_2$ , 105 - 550 °C),
- Koksijäägi põlemine oksüdeerivas keskkonnas ( $O_2$ , 550 °C). [27]

#### **3.1 Biokütuse proovi ettevalmistamine tuhasisalduse määramiseks**

Proovi ettevalmistamise peamine eesmärk on jagada tööproov üheks või mitmeks katseportsjoniks.

Töö- või laboriproov on proov, mis on laborisse toimetatud edasiste analüüside jaoks. Laboriproov on lõpp-proov proovivaliku seisukohast ning algne proov laboratoorsete katsete seisukohast.

Tootmisest saadud 6,0–8,0 kg kaaluvast biokütuseproovist valmistatakse veeranditamisega tööproov, et saada 300 grammi. Proovi suuruse vähendamise peamine põhimõte seisneb selles, et proovi koostis ei muutu proovi massi vähenemisest. Iga alamproov proovist peaks olema esinduslik, st sama koostisega nagu algne proov.



Proovideettevalmistuses kasutatakse kahte peamist meetodit. Need meetodid on kvarteerimine ja proovi osakeste suuruse vähendamine. [28]

Biokütuse tööproov kuivatatakse kuivatis temperatuuril  $(105\pm 2)^\circ\text{C}$  õhukeskkonnas 6 tunni jooksul, kuni saavutatakse püsiv mass ja niiskusesisaldus arvutatakse massikaotuse põhjal. Tahke biokütuse niiskuse määramine põhineb standardil EVS-EN ISO 18134-3:2023. Kuna biokütus on väga hügrokoopne, kaalutakse tööproov kohe pärast kuivatamist kuumal alusel, oodamata proovi jahtumist, et vältida niiskuse kogunemist õhust.

Tööproovi niiskusesisaldus protsentides, tähiselega  $M_{ad}$ , arvutatakse järgmise valemi abil:

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} 100\% \quad [29]$$

Kus:

$m_1$  – tühja aluse mass, g;

$m_2$  – aluse mass prooviga enne kuivatamist, g;

$m_3$  – aluse mass prooviga pärast kuivatamist, g.

Tulemus arvutatakse protsendisajandiku täpsusega ja mõlema määramise keskmine ümardatakse kümnendiku protsendini.

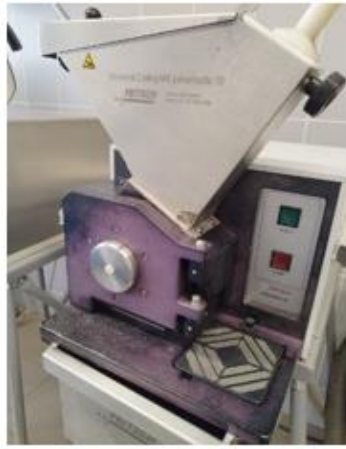
Jahutatud biokütuseproov jahvatatakse lõikeveskites erineva läbimõõduga sõelte abil vajaliku osakeste suuruseni. Proovid enne ja pärast jahvatamist on esitatud joonisel 3.1.

Tuhasisalduse määramiseks kasutatakse analüütilist biokütuse proovi, mis on jahvatatud osakeste suuruseks 1 mm või väiksem, ettevalmistatud vastavalt standardile EVS 14780:2017.

Analüütiline proov on laboriproovi osa, mis on jahvatatud vajaliku osakesuuruse saavutamiseks ja mida kasutatakse keemiliste ja füüsikaliste näitajate määramiseks.



Biokütuse proov enne jahvatamist



Lõikeveski



Biokütuse proov pärast jahvatamist

Joonis 3.1 Biokütuste proov enne ja pärast jahvatamist. (autori foto)

Tuhasisalduse määramist saab läbi viia kahe erineva meetodiga:

- a) otse analüütilisest proovist koos analüütilise niiskuse määramisega;
- 6) analüütilise proovi eraldi osast, mis on kuivatatud samadel tingimustel, milles määratakse analüütiline niiskus. Kuivatatud osa hoitakse kuivas kuni tuhasisalduse määramise proovi võtmiseni eksikaatoris suletud anumas.

### 3.2 Biokütuste tuhasisalduse määramine muhvelahjus

Muhvelahju ja seadme TGA Thermostep Eltra jõudluse võrdlemiseks valiti 0,5 mm jahvatussuurusega ja erineva tuhasisaldusega biokütuse proovid.

Biokütuse tuhasisalduse analüüsi etapid muhvelahjus on toodud tabelis 4.

Tabel 4. Tuhasisalduse etapid muhvelahjus

Analüütilise niiskuse määramine $W_a\%$	
Halogeniline automaatne niiskuseanalüsaator, °C	105
Tuhasisalduse määramine $A_a\%$ , esimene etapp	
Lõpptemperatuur, °C	250
Tõusukiirus, °C/min	4,5-7,5
Säilitusaeg, min	60

Tabel 4 jätkub

Tuhasisalduse määramine A <sub>a</sub> %, teine etapp	
Lõpptemperatuur, °C	550
Tõusukiirus, °C/min	10,0
Säilitusaeg, min	120

Kuna muhvelahi on ette nähtud eranditult analüüsitava proovi põletamiseks, saadakse arvutusmeetodil saadud tulemus analüütilise oleku kohta. Seetõttu eraldatakse proovis niiskuse määramise etapp eraldi ja ahjuprogrammi sisestatakse kaks temperatuuritõusu. Biokütuse tuhasisalduse analüüs muhvelahjus on labori igapäevatöös kasutatav akrediteeritud meetod ja ei nõua tulemuste täiendavat kontrollimist.

### **3.3 Biokütuste tuhasisalduse määramine TGA Thermostep Eltra seadmega**

Analüüsid teostati termogravimeetrilisel analüsaatoril TGA Thermostep, millel olid eksperimentaalselt kohandatud analüüsi tingimused. Kuna TGA Thermostep on automatiseeritud, siis tema töö algusetapp - analüütilise niiskuse määramine - viiakse läbi temperatuuril vahemikus 20 kuni 105 °C.

Järgmine etapp - lenduvate ainete eraldumine - toimub temperatuurivahemikus 200 kuni 500 °C. Selles etapis toimub peamine biokütuse massi kaotus. Lenduvate ainete maksimaalne eraldumiskiirus on märgitud temperatuurivahemikus 240 kuni 350 °C, mis on tingitud põhiliste kõrge molekulmassiga ühendite (hemitselluloos, tselluloos) täielikust lagunemisest ja ligniini osalisest lagunemisest.

Termilise lagunemise protsessi viimane etapp on koksi jäägi põletamine. Selles etapis on õhkkond (oksüdeeriv) määratud temperatuuril 550 °C, mis iseloomustab proovi massi väikest muutust. Koksijäägi moodustumine algab temperatuuril 480 kuni 520 °C. Iga etapi hoidmisaja asemel seatakse termogravimeetrilises analüsaatoris kõrvalekalde peatus määratud väärtustega, millele seade analüüsi tegemisel juhindub. Seadmel TGA Thermostep Eltra saadud tulemused on esitatud aruande kujul, joonis 3.2.

Tga version: Tga1.4.3.1a1  
 Анализ выполнен: 13.02.24 13:47  
 Оператор: Administrator Администратор  
 Заголовок:  
 Методика: ISO 18122

Application description.  
 Moisture 105 °C, Азот, Stop by deviation, Deviation: 0.001, Lids open.  
 Ash1 250 °C, Азот, Stop by time, 00:01:00, Lids open.  
 Ash2 550 °C, Азот, Stop by time, 00:01:00, Lids open.  
 Ash3 550 °C, Кислород, Stop by deviation, Deviation: 0.0005, Lids open.

Temperature calibration: "105,106,750,732,915,900"  
 Tref type: N-тип (36.256 мВ при 1000°C)  
 Tref offset: 10  
 Motor factor: 800

№	Идентификатор	Вес	Тигель	Крышечка	Moisture	Ash-a	Ash-d	m	Ash
20	Эталон	0.0000	21.2746	0.0000					
16	24-01-1130-p-bk/1	0.5199	21.2259	0.0000	4.1162	1.9831	2.0682	0.4985	0.0103
17	24-01-1130-p-bk/2	0.5004	21.4753	0.0000	4.1567	1.9205	2.0038	0.4796	0.0096
18	24-01-1129-p-bk/1	0.5044	21.1248	0.0000	4.1237	1.9647	2.0492	0.4836	0.0099
19	24-01-1129-p-bk/2	0.5154	21.2515	0.0000	4.0551	1.7870	1.8625	0.4945	0.0092

### Joonis 3.2 TGA Thermostep Eltra analüüsi tulemuste aruanne

Biokütuse tuha analüüsi etapid TGA Thermostat seadme abil on toodud tabelis 5.

Tabel 5. Tuhasisalduse etapid TGA Thermostep seadmes

Analüütilise niiskuse määramine $W_a\%$ , esimene etapp	
Lõpptemperatuur, °C	105
Säilitusaeg	peatumine toimub 0,001 kõrvalekaldega
Keskkond	lämmastik
Tuhasisalduse määramine $A_a\%$ , teine etapp	
Lõpptemperatuur, °C	250
Tõusukiirus, °C/min	4,5
Säilitusaeg, min	60
Keskkond	lämmastik
Tuhasisalduse määramine $A_a\%$ , kolmas etapp	
Lõpptemperatuur, °C	550
Tõusukiirus, °C/min	6
Säilitusaeg, min	60

Tabel 5 jätkub

Keskkond	lämmastik
Tuhasisalduse määramine $A_a\%$ , neljas etapp	
Lõpptemperatuur, °C	550
Säilitusaeg	peatumine toimub 0,0005 kõrvalekaldega
Keskkond	hapnik

Analüütilise biokütuse proovi ettevalmistamine tuhasisalduse määramise analüüsiks seadmel TGA Thermostep toimub vastavalt EVS-EN ISO 14780:2017 meetodile, mis on identne proovi ettevalmistamisega analüüsiks muhvelkapis (vt punkt 3.1). Proovi massi valik tehakse kohandatud meetodil.

Autor valib ühe 0,5 mm jahvatatud biokütuse proovi ja teostab paralleelsed mõõtmised erinevate proovide masside korral. Saadud tulemuste põhjal tehakse järeldused ja valitakse sobivaim proovimass edasiseks uurimiseks. Muhvliahjus saadud andmed on toodud tabelis 6. Tulemuste täpsust võrreldakse saadud andmetega proovi tuhasisalduse määramiseks akrediteeritud meetodil muhvelahjus, tabel 7.

Tabel 6. Muhvelahju tuhasisalduse tulemus

Nº	m, g	$W_a$ , %	$A_a$ , %	$A_{a\text{ cp}}$ , %	$A_d$ , %
1	1,0076	2,75	2,06	2,12	2,18
2	1,0058		2,18		

Tabel 7. Optimaalse proovimassi valimine TGA jaoks

Nº	m, g	A <sub>d</sub> , %	Δ=IX1-X2I	A <sub>d</sub> kesk., %	A <sub>d</sub> muh.ah, %.	Δ, %	
1	0,1030	2,62	1,17	2,04	<	2,18	0,15
2	0,1010	1,45					
3	0,2029	1,99	0,21	2,09	<	2,18	0,09
4	0,2137	2,20					
5	0,3035	1,93	0,22	2,04	<	2,18	0,14
6	0,3016	2,15					
7	<b>0,4002</b>	<b>2,31</b>	<b>0,00</b>	<b>2,31</b>	<b>&gt;</b>	<b>2,18</b>	<b>0,13</b>
8	<b>0,4020</b>	<b>2,31</b>					
9	<b>0,5017</b>	<b>2,29</b>	<b>0,14</b>	<b>2,22</b>	<b>&gt;</b>	<b>2,18</b>	<b>0,04</b>
10	<b>0,5042</b>	<b>2,15</b>					
11	0,6013	1,94	0,08	1,90	<	2,18	0,28
12	0,6056	1,86					

Saadud tulemuste põhjal järeldas autor, et parim proovimass biokütuse tuhasisalduse määramiseks TGA Thermostep Eltra seadmel on vahemikus 0,4000 kuni 0,5000 g. Selle kaalumise korral toimub tiiglis oleva materjali täielik põlemine, nii et õhuvool ei puhuks ülemist kihti ära. Järgmised proovid võeti saadud tulemusi arvesse võttes.

### 3.4 Tulemuste võrdlemine ja töötlemine

Tuhasisalduse analüüsimiseks Vulcan muhvelkapis ja TGA Thermostep Eltra termogravimeetrilisel analüsaatoril valis autor välja kolm erinevate komponentide ja erineva tuhasisaldusega biokütuse proovi. Proovi jahvatamise suurus on 0,5 mm.

Iga proovi kohta viidi läbi 12 võrdlustesti ning arvutati tulemuste konvergenss "r" ja reprodutseeritavus "R".

Konvergenss, "r" – lahknevus sama proovi mõõtmistulemuste vahel korduvalt samadel vahenditel, sama meetodiga, samadel tingimustel ja sama hoolega.

Reprodutseeritavus "R" - erinevus kahe tulemuse vahel, mis on saadud erinevate operaatorite poolt, kes töötavad erinevates laborites, sama testmaterjali puhul.

Uuringu käigus märgati, et TGA seadme esimene etapp (analüütilise niiskuse määramine) võtab palju aega, vahemikus 1,5 kuni 4,0 tundi. Temperatuuril 105 °C võib juba alata lenduvate ainete eraldumine, mis võib põhjustada tiigli ja proovi massi pideva muutumist ning esimese etapi mittelõpetamist. Autor otsustas analüüsitud proovi enne analüüsimist ahjus eelkuivata ja võtta proovid otse kuivast proovist. Tänu eelkuivatusele saavutati ühtlasemad tulemused.

Saadud andmed erinevate seadmete tuhasisalduse võrdlemisel on toodud tabelis 8, 9, 10.

Tabel 8. Proovi A-bk võrdlustulemused

№	A <sub>d</sub> , % (Vulcan) X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub>	Δ = IX <sub>1</sub> -X <sub>2</sub> I	r, %		Keskmine, X <sub>3</sub> , %	A <sub>d</sub> , % (Eltra TGA)	Δ = IX <sub>1</sub> -X <sub>2</sub> I	r, %		Keskmine, X <sub>4</sub> , %	Δ = IX <sub>3</sub> -X <sub>4</sub> I	R, %	
			>	=				<	>			<	>
1	4,2830	0,29	>	0,05	4,14	4,1743	0,10	>	0,05	4,12	0,02	<	0,10
2	3,9930					4,0747							
3	3,9517	0,05	=	0,05	3,97	3,9117	0,03	<	0,05	3,90	0,07	<	0,10
4	3,9980					3,8850							
5	3,9584	0,17	>	0,05	4,04	3,8042	0,27	>	0,05	3,94	0,10	=	0,10
6	4,1258					4,0744							
7	4,0026	0,11	>	0,05	4,06	3,7981	0,20	>	0,05	3,90	0,16	>	0,10
8	4,1172					3,9996							
9	3,9863	0,01	<	0,05	3,99	4,0514	0,03	<	0,05	4,03	0,04	<	0,10
10	3,9941					4,0177							
11	3,9688	0,03	<	0,05	3,98	3,8692	0,08	>	0,05	3,91	0,07	<	0,10
12	4,0011					3,9455							

$$A_d, \% (x_3) = 4,18 \%$$

$$A_d, \% (x_4) = 3,97 \%$$

$$R = |X_3 - X_4| = |4,18 - 3,97| = 0,21 \% > 0,10 \%$$

Esimene analüüsitud proov valiti tuhasisaldusega umbes 4,0%. Kui arvestada üksikute definitsioonide konvergentsi tulemusi, ületavad need oluliselt vastuvõetavaid standardeid. Üksikute muhvelahjude ja TGA tulemuste reprodutseeritavus labori jaoks on rahuldav. Keskmiste väärtuste võrdlemisel ei jää tulemused reprodutseeritavuse piiridesse.

Tabel 9. Proovi B-bk võrdlustulemused

№	A <sub>d</sub> , % (Vulcan) X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub>	Δ =  X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub>	r, %		Keskmine, X <sub>3</sub> , %	A <sub>d</sub> , % (Eltra TGA)	Δ =  X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub>	r, %		Keskmine, X <sub>4</sub> , %	Δ =  X <sub>3</sub> -X <sub>4</sub>	R, %	
			>	0,05				>	0,05			>	0,10
1	10,4611	0,18	>	0,05	10,37	10,6832	0,28	>	0,05	10,54	0,17	>	0,10
2	10,2786					10,4010							
3	9,7337	0,30	>	0,05	9,58	9,5963	0,65	>	0,05	9,92	0,34	>	0,10
4	9,4351					10,2427							
5	10,5214	0,16	>	0,05	10,44	10,2579	0,30	>	0,05	10,11	0,33	>	0,10
6	10,3622					9,9629							
7	9,9833	0,06	>	0,05	9,96	9,7881	0,01	<	0,05	9,78	0,18	>	0,10
8	9,9274					9,7746							
9	10,0225	0,28	>	0,05	10,16	9,6601	0,15	>	0,05	9,74	0,42	>	0,10
10	10,3014					9,8121							
11	9,7455	0,15	>	0,05	9,82	10,2284	0,19	>	0,05	10,32	0,50	>	0,10
12	9,8960					10,4147							

$$A_d, \% (x_3) = 10,06 \%$$

$$A_d, \% (x_4) = 10,07 \%$$

$$R = |X_3 - X_4| = |10,06 - 10,07| = 0,01 \% < 0,10 \%$$



Teine analüüsitud proov valiti tuhasisaldusega umbes 10,0%. Arvestades üksikuid tulemusi, võib järeldada, et kõik katse tulemused ületavad vastuvõetavaid lahknevusi. Arvestades aga muhvelahju ja TGA keskmiste väärtuste reprodutseeritavust, on tulemus rahuldav.

Tabel 10. Proovi 8.1-B-bk võrdlustulemused

№	A <sub>d</sub> , % (Vulcan) X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub>	Δ =  X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub>	r, %		Keskmine, X <sub>3</sub> , %	A <sub>d</sub> , % (Eltra TGA)	Δ =  X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub>	r, %		Keskmine, X <sub>4</sub> , %	Δ =  X <sub>3</sub> -X <sub>4</sub>	R, %	
			<	0,05				>	0,05			<	0,10
1	0,7206	0,01	<	0,05	0,72	0,3982	0,12	>	0,05	0,46	0,26	>	0,10
2	0,7269					0,5185							
3	0,7049	0,01	<	0,05	0,71	0,6163	0,08	>	0,05	0,58	0,13	>	0,10
4	0,7165					0,5351							
5	0,7001	0,01	<	0,05	0,70	0,5510	0,02	<	0,05	0,56	0,14	>	0,10
6	0,6925					0,5672							
7	0,7524	0,02	<	0,05	0,74	0,6393	0,06	>	0,05	0,61	0,13	>	0,10
8	0,7366					0,5779							
9	0,6982	0,04	<	0,05	0,68	0,5920	0,02	<	0,05	0,60	0,08	<	0,10
10	0,6533					0,6148							
11	0,6387	0,05	=	0,05	0,66	0,6625	0,03	<	0,05	0,68	0,02	<	0,10
12	0,6904					0,6931							

$$A_d, \% (x_3) = 0,70 \%$$

$$A_d, \% (x_4) = 0,58 \%$$

$$R = |X_3 - X_4| = |0,70 - 0,58| = 0,12 \% > 0,10 \%$$

Kolmas analüüsitud proov valiti tuhasisaldusega umbes 0,60%. Muhvelahjus tehtud määramiste tulemused jäävad TGA-s täielikult konvergenstsi piiridesse, ainult pooled üksikutest määramistest jäid vastuvõetavasse lahknemisse.

Üksikute näitajate ja keskmiste väärtuste reprodutseeritavus osutus lubatavast lahknevusest kõrgemaks.

Seoses saadud andmetega võib järeldada, et antud seade TGA sobib kasutamiseks biokütuste tuhasisalduse määramiseks, kuid tulemuste ühtlustamise saavutamiseks on vaja täiendavat uurimist, võimalikke muudatusi programmis ning parema konvergentsi saavutamiseks lisafunktsioonide leidmist. Paralleelsete andmete erinevus määratluste vahel võib olla tingitud proovi ebaühtlasusest, kuna laborisse saabuvad erinevate biokütuste segud. TGA programmides võib teha täiendavaid kohandusi vahetades õhuvaarustust ja jälgida tulemusi uute näitajate juures.

## KOKKUVÕTE

Tahke biokütus on tähtis ja paljutootav taastuenergia liik. Selle kasutamine aitab vähendada ebasoodsat mõju keskkonnale, soodustab kohaliku majanduse arengut. Samas tuleb biokütuse tootmisel arvesse võtta keskkonnaalaseid ja sotsiaalseid aspekte, et vähendada selle negatiivset mõju.

Tahke biokütuse tuhasisalduse määramine on Enefit Poweri labori üks kõige olulisemaid analüüse ka majanduslikust seisukohast. Biokütuse tarnete suurenemine elektrijaamadesse toob kaasa analüüside arvu suurenemise ning vajaduse labori tööd kohandada ja muuta nii, et tagada täielik kontroll biokütuse üle, järgides seejuures kõiki protseduurireegleid, meetodeid ja standardeid ning säilitades samal ajal analüüside kvaliteeti ja tulemuste tõepärasust.

Tuhasisalduse analüüsi tegemine seadmega TGA on märkimisväärselt lihtsam kui sama analüüsi tegemine muhvelahjus, sest seade on täielikult automatiseeritud ja välistab kasutaja vea võimaluse. Analüüsi tegemiseks kulub seadmega TGA 4–5 tundi ja see ei eelda kasutaja pidevat juuresolekut, seevastu muhvelahjus tehtav analüüs võtab vähemalt viis tundi, misjärel tuleb tiigleid veel 30 minutit eksikaatoris hoida, kaaluda ning alles seejärel saab tulemusi arvutada ja töödelda.

Seadme TGA kasutaja saab analüüsi programmi muuta, määrates tulemuse täpsusastme, õhuvoolu kiiruse ja analüüsikeskkonna. Hoolimata sellest, et autori valitud TGA programm vastab täielikult tahke biokütuse tuhasisalduse määramise standardile, ei ole uurimise käigus saadud tulemused rahuldavad. Tehti saadud tulemuste ja keskmiste näitajate võrdlused, sest labori jaoks on oluline saada rahuldavaid tulemusi kahe paralleelse katse alusel.

Katse tulemused näitasid, et seade TGA Thermostep Eltra sobib biokütuse tuhasisalduse analüüsimiseks, aga kuna seadet ei ole laboris veel põhjalikult uuritud, tuleb selle programme täiendavalt muuta, lisavõimalustega tutvuda ning veelgi rohkem laboriseseid uuringuid ja katseanalüüse teha.

## **SUMMARY**

The topic of the thesis "Mastering the method of determining the ash content of biofuels using the TGA Thermostep device" was chosen by the author, Irina Shkvarova, based on the needs of the quality of work of the solid fuel laboratory. Ash is a undesirable part of fuel, high ash content in case of biofuels reduces the content of combustibles and makes it more difficult to operate furnace units. Therefore, feed fuel quality control is necessary, both from practical experience and economically. Any newly purchased laboratory instrument involved in the process must provide high quality, efficiency and proved accuracy.

The laboratory has previously used the Eltra TGA Thermostep thermogravimetric analyzer to determine the ash content of shale. However, the reconfiguring demand and planned biofuel supply expansion led to the decision to extend the instrument's suitability to the determination of biofuel ash content.

To achieve the set goals the study included laboratory samples selected to cover ash content range of 0.7 % through 11,0 %. Comparative analyzes were carried out in a muffle furnace and on a TGA Thermostep Eltra device. An experimental assay program was used for TGA device to comply with EVS-EN ISO 18122:2022 Solid biofuels - Determination of ash content.

The experimental results demonstrated that the Eltra TGA Thermostep analyzer is essentially suitable for biofuel ash content determination. However, while in the lab testing phase, it requires additional programming adjustments, exploring further options and extending the scope of interlaboratory studies and experimental assays.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. Biofuel. [Online] [https://www.montana.edu/energy/eri\\_biofuels.html](https://www.montana.edu/energy/eri_biofuels.html) (13.02.2024)
2. Биотопливо – граница между фотоном и электроном. [Online] <https://dzen.ru/a/X0KRo-adR2Iumn5G> (13.02.2024)
3. Generations of biofuels. [Online] <https://passel2.unl.edu/view/lesson/b983ed434704/4> (17.02.2024)
4. Generations of Biofuels. [Online] <http://energyfromwasteandwood.weebly.com/generations-of-biofuels.html> (17.02.2024)
5. Иванова П. В., Натальяина А.А., Микроводоросли как источник альтернативного топлива. Казань: ООО «Издательство Молодой ученый», 2020., № 22 (312)., 591-594 с. [Online] <https://moluch.ru/archive/312/70907/> (22.02.2024)
6. Лукьянчикова С.А., Мирошниченко А.Г., ПРИМЕНЕНИЕ БИОТОПЛИВА В СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ. Харьков: Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 2015., 101 с. [Online] [https://www.kpi.kharkov.ua/archive/MicroCAD/2015/S9/2015\\_5\\_Tezisy\\_sbornik\\_part2\\_2015\\_101.pdf](https://www.kpi.kharkov.ua/archive/MicroCAD/2015/S9/2015_5_Tezisy_sbornik_part2_2015_101.pdf) (22.02.2024)
7. Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. [Online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136403211930111X> (22.02.2024)
8. Путь на кукурузном поле в деревне. [Online] <https://ru.freepik.com/free-photos-vectors/%D0%BA%D1%83%D0%BA%D1%83%D1%80%D1%83%D0%B7%D0%BD%D0%BE%D0%B5-%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D0%B5> (24.02.2024)
9. Сравнение рынка идей по утилизации опила. [Online] <https://pellet-park.ru/blog/sravnenie-rynka-idej-po-utilizacii-opila-2/> (24.02.2024)
10. Marquis C., THIS IS ADVANCED ENERGY: Second and Third Generation Biofuels., 2016. [Online] <https://blog.advancedenergyunited.org/second-and-third-generation-biofuels> (23.02.2024)
11. Генномодифицированные водоросли удваивают производство биотоплива. [Online] [https://pikabu.ru/story/gennomodifitsirovannyye\\_vodorosli\\_udvaivayut\\_proizvodstvo\\_biopliva\\_5156069](https://pikabu.ru/story/gennomodifitsirovannyye_vodorosli_udvaivayut_proizvodstvo_biopliva_5156069) (01.03.2024)
12. Что такое биоэтанол: Понятие биоэтанола. Национальная Биотопливная Ассоциация, 2004. [Online] <http://biotoplivo.ru/bioetanol/> (01.03.2024)

13. EESTI VESINIKURESSURSSIDE KASUTUSELEVÕTU ANALÜÜS. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut, 2021. (10.03.2024)
14. Kask Ü., Muiste P., Vares V., Puitkütus. Tallinn, 2014. [Online] [https://energiatalgud.ee/sites/default/files/images\\_sala/4/44/Kask%2C\\_%C3%9C.%3B\\_Muiste%2C\\_P.%3B\\_Vares%2C\\_V.\\_Puitk%C3%BCtus.pdf](https://energiatalgud.ee/sites/default/files/images_sala/4/44/Kask%2C_%C3%9C.%3B_Muiste%2C_P.%3B_Vares%2C_V._Puitk%C3%BCtus.pdf) (15.03.2024)
15. Варес В., Касък Ю., Муйсте П., Пиху Т., Соосаар С., Справочник потребителя биотоплива. Таллинн: Таллинский Технический Университет, 2005., 36 с.
16. Kütus. TTÜ Mehaanikaeaduskond. [Online] [https://energiatalgud.ee/sites/default/files/images\\_sala/7/76/TT%C3%9C.\\_Mehaanikaeaduskond.\\_K%C3%BCtus.pdf](https://energiatalgud.ee/sites/default/files/images_sala/7/76/TT%C3%9C._Mehaanikaeaduskond._K%C3%BCtus.pdf) (15.03.2024)
17. REGULATION (EU) No 995/2010 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, Official Journal of the European Union, 2010. [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32010R0995> (11.03.2024)
18. A new EU Forest Strategy: for forests and the forest-based sector. EUROPEAN COMMISSION, 2013., 2 lk. [Online] [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:21b27c38-21fb-11e3-8d1c-01aa75ed71a1.0022.01/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:21b27c38-21fb-11e3-8d1c-01aa75ed71a1.0022.01/DOC_1&format=PDF) (11.03.2024)
19. Forestry. Bioenergy Europe. [Online] <https://bioenergyeurope.org/forestry/> (14.03.2024)
20. EUROOPA PARLAMENDI JA NÕUKOGU DIREKTIIV (EL) 2018/2001. Euroopa Liidu Teataja, 2018. [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001&from=EN> (11.03.2024)
21. Energiamaajanduse arengukava. <https://mkm.ee/energeetika-ja-maavarad/energiamaajandus/energiamaajanduse-arengukava> [Online] (07.03.2024)
22. Energiamaajanduse arengukava aastani 2030. Tallinn, 2017., 1,63 lk. [Online] <https://mkm.ee/sites/default/files/documents/2022-03/Energiamaajanduse%20arengukava%20aastani%202030.pdf> (15.03.2024)
23. Grauding G., Puidujäätmetest valmistatud kütusena kasutatava puiduhakke jäätmeks oleku lakkamise kriteeriumid. Tallinn: Kliimaministeerium, ministri määrus, 2022. [Online] <https://adr.envir.ee/et/document.html?id=a44fe4aa-8028-4431-880b-12c780b22fff> (15.03.2024)
24. Ringmajandus. [Online] <https://www.energia.ee/et/ettevottest/vastutustundlik-energia/keskkond/ringmajandus> (13.03.2024)

25. What do you mean by Thermogravimetry?. Aimil, 2022. [Online]  
<https://www.aimil.com/blog/what-do-you-mean-by-thermogravimetry/>  
(25.02.2024)
26. THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER TGA THERMOSTEP ML. [Online]  
<https://www.eltra.com/ru/products/thermogravimetric-analyzers/tga-thermostep-ml/> (26.02.2024)
27. EVS-EN ISO 18122:2022 Solid biofuels - Determination of ash content.
28. EVS-EN ISO 14780:2017 Solid biofuels - Sample preparation.
29. EVS-EN ISO 18134-3:2023 Solid biofuels - Determination of moisture content - Part 3: Moisture in general analysis sample.