



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
MEHAANIKATEADUSKOND

Soojustehnika instituut  
Soojusjõuseadmete õppetool

MSJ40LT

*Andre Tammik*

**Kütuste olulised füüsikalis-keemilised parameetrid ja  
nende määramisvõimalused**

Bakalaureusetöö

Autor taotleb  
tehnikateaduste bakalaureuse  
akadeemilist kraadi

Tallinn  
2015

## AUTORIDEKLARATSIOON

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus.

Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.

Kõik töös kasutatud teiste autorite materjalid on varustatud vastavate viidetega.

Töö valmis Andres Siirde juhendamisel

“.....” .....2015. a

Töö autor

..... allkiri

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

“.....” .....2015. a

Juhendaja

..... allkiri

Lubatud kaitsmisele.

..... õppekava kaitsmiskomisjoni esimees

“.....” .....2015 a

..... allkiri

TTÜ soojustehnika instituut

Soojusenergeetika õppetool

## **BAKALAUREUSETÖÖ ÜLESANNE**

2015 aasta 6. semester

Üliõpilane: Andre Tammik

Õppekava: MASB

Eriala: Soojusenergeetika

Juhendaja: professor Andres Siirde

Konsultandid: -

### **BAKALAUREUSETÖÖ TEEMA:**

(eesti keeles): Kütuste olulised füüsikalise-keemilised parameetrid ja nende määramisvõimalused

(inglise keeles): Analytical techniques for the determination of physical-chemical parameters of fuels

### **Lõputöös lahendatavad ülesanded ja nende täitmise ajakava:**

Nr	Ülesande kirjeldus:	Täitmise ajakava:
1.	Teema püstitus ja juhendajaga kohtumine	9. märts 2015
2.	Andmete kogumine	10. aprill 2015
3.	Töö kirjutamine	25. mai 2015
5.	Vormistamine	29. mai 2015

Lahendatavad insenertehnilised ja majanduslikud

probleemid: STI kütuseanalüüsi seadmete arenguvõimaluste analüüs

**Täiendavad märkused ja nõuded:** .....

**Töö keel:** eesti keel

Kaitsmistaotlus esitada hiljemalt ..... Töö esitamise tähtaeg.....

Üliõpilane: Andre Tammik /allkiri/ ..... kuupäev .....

Juhendaja: Andres Siirde /allkiri/ ..... kuupäev .....

Konfidentsiaalsusnõuded ja muud ettevõttepoolsed tingimused formuleeritakse pöördel.

## **EESSÕNA**

Lõputöö teema valiti autori poolt koostöös juhendajaga. Autor soovis kombineerida bakalaureusetööd tehes kombineerida keemia- ja energeetikahuvi. Töö baseerub suures osas Tallinna Tehnikaülikoolis olemas olevatel seadmetel. Autor soovib tänada oma juhendajat professor Andres Siirdet ning ka vanemteadur Alar Konistit abi eest.

# SISUKORD

BAKALAUREUSETÖÖ ÜLESANNE .....	3
EESSÕNA.....	4
JOONISTE LOETELU .....	7
FOTODE LOETELU .....	7
SISSEJUHATUS.....	8
1. MIS ON KÜTUSED?.....	10
1.1. Kütuste parameetrid.....	11
1.1.1. Vedelkütustel.....	13
1.1.2. Tahkekütustel .....	14
1.1.3. Gaaskütustel .....	16
2. SEADMED JA MEETODID .....	18
2.1. Induktiivsidestunud plasma massispektromeeter .....	18
2.2. Röntgenfluorostsents-spektograaf .....	19
2.2.1. WD XRF .....	20
2.2.2. ED XRF.....	21
2.3. Skaneeriv elektronmikroskoop röntgenspektrometriga .....	21
2.4. Diferentsiaalne skaneeriv kalorimeeter .....	22
2.5. Termogravimeetiline analüsaator .....	23
2.6. Elementanalüsaator.....	24
2.7. Osakeste eripinna ja poorsuse määramise süsteem .....	27
2.8. Kalorimeeter .....	29
3. SOOJUSTEHNKA INSTITUUDI VÕIMEKUS.....	30
3.1. Olemasolevad võimalused.....	30
3.1.1. Netzsch TGA/DSC termoanalüsaator STA 449 F3 Jupiter koos kvadrupool massispektrometriga .....	30
3.1.2. Thermo Scientific iCap Q ICP-MS koos NMR laserablatsiooni süsteemiga.....	31

3.1.3.	Rigaku ZSX Primus II WD-XRF .....	32
3.1.4.	Elementar vario Macro cube CHN ja S ning rapid Oxy cube O elementaaranalüsaatorid .....	33
3.1.5.	Quantachrome Autosorb iQ Any Gas osakeste eripinna ja poorsuse määramise süsteem .....	34
3.2.	Arenguvõimalused .....	35
KOKKUVÕTE .....		37
SUMMARY .....		39
KASUTATUD KIRJANDUS .....		41

## JOONISTE LOETELU

Joonis 1. Elektronkihtide järjestus [10].....	19
Joonis 2. Elementaaranalüsaatori põhimõtteskeem [14].....	25

## FOTODE LOETELU

Foto 1. Netzsch TGA/DSC analüsaator .....	30
Foto 2. ICP-MS (paremal) koos laserablatsiooni süsteemiga (vasakul) .....	31
Foto 3. Rigaku WD-XRF süsteem .....	32
Foto 4. Elementar vario Macro cube (vasakul) ja rapid Oxy cube (paremal).....	33
Foto 5. iQ Any Gas eripinna ja poorsuse määramise süsteem .....	34

## SISSEJUHATUS

Käesoleva lõputöö teema valis autor koostöös juhendajaga. Autor valis sellise teema, et kombineerida enda energetika- ja keemiahuvi – kui kütuste parameetrite osa on autor ülikoolis bakalaureuseastme jooksul õppinud, siis seadmete osa oli lõputöö kirjutajale täiesti uus. Lisaks kuna 2014 – 2015 aastal uuenes Tallinna Tehnikaülikooli Soojustehnika instituudi (STI) analüüsiseadmete park olulisel määral, oli see hea võimalus uurida, milline on STI võimekus ning mis osas oleks võimalik instituudil veel areneda. Seadmete hiljutise lisandumise tõttu pole seda valdkonda ka veel uuritud, mistõttu on teema suhteliselt tähtis ning TTÜ mehaanikateaduskonna kontekstis uudne ja aktuaalne. Lõputöö andis autorile võimaluse tutvuda kütuse analüüsi meetoditega, aga samas annab ka Soojustehnika instituudile lühikokkuvõtte, mis olukord hetkel valitseb.

Töö suuremaks eesmärgiks on selgitada välja Soojustehnika instituudi võimekus kütuste analüüsi valdkonnas ning tuua välja võimalikud arengusuunad. Eesmärgi täitmiseks on vajalik üleüldiselt võimalike seadmete ja meetodite kirjeldamine, et oleks võimalik siis neid võrrelda STI-s saada olevate võimalustega. Lõputöös keskendutakse töö valdkonna kitsendamise ning lõputöö aktuaalsuse ja uudsuse säilitamise eesmärgil analüüsiseadmete puhul 2014 - 2015 aastal hangitud uutele moodsatele katseseadmetele. Samas kirjeldatakse ka üleüldisemalt kütuste erinevaid parameetreid, et luua valdkonnast teatud ettekujutus.

Lõputöö esimeses peatükis defineeritakse, mis üldse on kütused ning mis tingimused peavad olema täidetud, et saaksime rääkida, et tegu on kütustega. Tuuakse välja ka kuidas ja mille alusel saab kütuseid jagada erinevatesse gruppidesse. Selles peatükis selgitatakse, milliseid kütuste parameetreid saab mõõta ja hinnata kõigi kütuste puhul. Teiseks tuuakse välja, millised kütuse omadused käivad ainult kas tahkete, vedelate või gaasiliste kütuste kohta, kuna see on olulisim kütuste rühmadesse jaotamise viis. Käesoleva töö teises peatükis kirjeldatakse põhilisi ja olulisemaid maailmas kasutusel olevaid kütuste analüüsiseadmete tüüpe ning meetodeid. Kirjeldatud on induktiivsidestunud plasma massispektromeeter, röntgenfluorostsents spektrograafide kaks liiki, skaneeriv elektronmikroskoop röntgenspektromeetriga, diferentsiaalne skaneeriv kalorimeeter, termogravimeetriline analüsaator, elementaalanalüsaator, osakeste eripinna ja poorsuse määramise süsteem ning ka kalorimeeter. Bakalaureusetöö kolmandas peatükis tuuakse esmalt välja, mis konkreetsed seadmed on



Soojustehnika instituudis kasutusel. Seal kirjeldatakse ka seadmete põhilised ning olulisemad omadused ja võimalused. Samas peatükis analüüsitakse ka millised peaks olema STI arengusuunad ning milliseid seadmeid võiks veel hankida, et kompetentsi suurendada. Tehakse ka järeldused, miks on praegune olukord selline ning kas arvestades rahalisi vahendeid on käitunud mõistlikult.

# 1. MIS ON KÜTUSED?

Energeetilises mõttes on kütuseks aine, mis ühinedes hapendajaga (tavaliselt on selleks hapnik) eraldab suure hulga soojust. Kütteainete alla kuuluvad ained, mille puhul on täidetud järgnevad olulised tingimused:

- varu looduses on küllaldane või taastuv;
- kättesaadavus ja tootmine on lihtne;
- põlemissaadused ei mõju keskkonnas ohtlikult saastavalt;
- reaktsioon oksüdeerijaga leiab aset kiirelt ja kõrge kasuteguriga.

Antud tingimusi täidavad esiti maakoorest kaevandatavad orgaanilist päritolu põlevmaavarad ning taastuvkütused, mille päritolu on bioloogiline, ja nende töötlemise saadused [1].

Kütused võib jaotada nende agregaatoleku järgi gaasilisteks, vedelateks ja tahketeks. Kõik need kütteained võivad olla tehis- või looduslikud kütused. Looduslikeks tahketeks kütusteks on: turvas, puit, antratsiit, kivisüsi, ligniit, pruunsüsi, põlevkivi jne. Tahke tehiskütuse näiteks võib tuua koksi. Looduslikuks vedelkütuseks on nafta, tehisvedelkütuste alla kuuluvad aga raske kütteõli ehk masuut, kerge kütteõli ehk ahjukütus või küttepetrool, bensiin, diisel, põlevkiviõli jne. Looduslikuks gaaskütuseks on looduslik gaas, tehisgaasideks on näiteks generaatorgaas, põlevkivigaas, kõrgahjugaas jne [1].

Kütused võib jagada ka fossiilkütusteks ja biokütusteks. Fossiilkütused on näiteks põlevkivi, erinevad söeliigid, nafta, maagaas jt mitte-taastuvad põlev-maavarad, mida kasutatakse kütustena ning pärinevad fossiilsest orgaanilisest ainest. Biokütused on tahked, vedelad või gaasilised ained, mis on bioloogilist päritolu ning on tekkinud organismide elutegevuse tagajärjel ja on otseselt kasutatavad kütustena taastuvuse ulatuses või on kütusteks töödeldud ehk vääristatud. Biokütusteks on seega roog, puit, bioloogilise päritoluga olme-, põllumajandus- ja tööstusjäätmed, energeetilised kultuurid ning nende gaasilised, vedelad ja tahked töötlemisaadused. Nende alla ei loeta aga tänasel hetkel turvast – isegi siis, kui seda ei kasutataks rohkem kui taastuvuse piirides [1].

Tahkete kütuste juures pakuvad suurimat huvi kütuse elementaalkoostis, kütteväärtus, mineraalosa sisaldus, niiskus, koks, tuhasisaldus ja lendosised. Vedelkütuste puhul on

olulisemateks ainult vedelike kohta käivateks omadusteks viskoossus, leekpunkti temperatuur, hangumistemperatuur ja süttimistemperatuur [1].

Domineeriv on arvamus, et fossiilsete kütuste algmaterjaliks on orgaaniline aine, mis koosneb mikroorganismidest ja taimedest, mis elutsesid meie planeedil 0,5 – 500 miljonit aastat tagasi. Kõik kütused pole aga formeerunud ühest ja samast orgaanilisest ainest. Saab teha loogilise järelduse, et erinevad ka kütuste keemilised ja füüsikalised omadused. See tulenebki varemmainitud erinevatest lähtematerjalidest, nende kuhjumis- ja settimistingimustest ning geoloogiliste tingimuste muutumisest suunas, mis konkreetse kütuse tekkeks vajalik. Fossiilsed kütused võime tekke järgi jagada kaheks: naftarida – vedelad ja gaasilised ained, mis lahkusid migratsiooni tõttu oma algsest tekkekohast ning tekkisid süsivesinikfluidumeist; teiseks söerida – sedimentogeense orgaanilise ainega rikastatud kivimid, mida võib nimetada teise nimetusega kaustobioliidideks. Söerea võime veel eraldi jagada humiidideks ja sapropeliidideks [1].

## 1.1. Kütuste parameetrid

### Tihedus

Õlide „raskust“ mõõdetakse kilogrammides kuupmeetri kohta ( $\text{kg/m}^3$ ). Tavalistele kütteõliledele on tihedus üldiselt väärtuste 980 ja 991 vahel  $15\text{ }^\circ\text{C}$  juures. Mõnikord mõõdetakse tihedust ka kilogrammides liitri kohta. Kui näitena tuua laevakütused, siis põhimõtteliselt kõik neist on veest kergemad [2].

Räägitakse ka terminist suhteline tihedus – see on kütuse tiheduse suhe vee tihedusse (või muusse referentsainesse, kuid üldiselt on tegemist veega). Suhtelise tiheduse väärtus on lähedane kütuse tihedusele  $\text{kg/l}$  ühikutes, kuid nad ei ole siiski võrdsed. Seetõttu on soovitatavam kasutada tiheduse väljendamiseks ühikut  $\text{kg/m}^3$ . Silmas tuleb ka pidada, et arvutustes taandatakse üldiselt andmed standard- või normaaltingimustele [2].

Gaaside tihedus defineeritakse kui mass ( $m$ ) mahuühiku ( $V$ ) kohta. Seda saab arvutada reaalgasiseadusest:

$$\rho_s = \frac{m}{V} = \frac{pMW_m}{ZRT}, \quad (1.1)$$

kus  $MW_m$  on molekulmass,  $R = 8,314 \text{ m}^3\text{-Pa/K-mol}$ ,  $\rho_g$  on ühikuga  $\text{kg/m}^3$  ning  $p$  ja  $T$  on vastavalt ühikutes Pa ja K [2].

### **Vesiniksulfiidi sisaldus**

Vesiniksulfiid on ohtlik korrosiivne ja mürgine aine, mida leidub naftas ja kütteõlis. Seda leidub nii kütuses endas sees kui ka mahutites kütuse kohal. Üldiselt peaks olema  $\text{H}_2\text{S}$  rafineerimisprotsessi käigus võimalikult suures osas eemaldatud. [2]

### **Veesisaldus**

Vedelkütusest võib vett leida ainult pärast rafineerimisprotsessi. Kuna rafineerimise käigus eraldub naftast kogu vesi, siis toodetud kütus on nii-öelda kuiv. Kütuse veesisaldus tuleneb ainult kütusehoidlast rafineerimistehases, kütusehoidlast terminalis või lisandub transpordi käigus [2].

Tahked kütused on kõik suutelised endaga siduma teatud hulga niiskust kas füüsikalise-keemiliste või keemiliste jõudude abil. On kahte liiki niiskust: mehaaniline ehk väline ja kolloidne ehk sisemine niiskus. Mehaaniline niiskus asub kütteaine osakeste pinnal (pindmine niiskus) ja kapillaarides ning poorides. Kütusesse saab väline niiskus põhja- ja pinnaveest ning atmosfäärist sel ajal, kui kütust hoitakse, transporditakse ja toodetakse. Mehaanilist niiskust on võimalik kuivatades kütteainest eemaldada. Kolloidne niiskus on kütteaine orgaanilise osaga seotud ning on sõltuvuses kütuse vanusest ja koostisest. Kui kütuse temperatuur viia üle  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , siis sisemine niiskus eraldub täielikult. Kütteainetes võib olla vett ka hüdraatvee ehk kristallvee kujul, mis eemaldub kütusest juhul, kui kütust kuumutada üle  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [1].

### **Elementaalkoostis**

Kütuste puhul on enim huvi pakkuvateks elementideks süsinik C, vesinik H ja hapnik O. Teiseks on väga tähtsad ka väävel S ja lämmastik N. Vahest mõõdetakse ka kloori Cl sisaldust. Väavli olulisus seisneb selles, et tegemist on kütustes ebasoovitava lisandiga just väävelhappe korrosiivsuse tõttu, mis tekib pärast põlemist ja selle ajal ning kondenseerub korstnas või suitsutorudes, õhu eelsoojendis ja ökonomaiseris. Kuigi madala-temperatuurilist korrosiooni saab minimeerida hoides suitsutorusid üle suitsugaaside kastepunkti, siis see piirab üldist soojuslikku kasutegurit. Lisaks võib heitmetes sisalduv  $\text{SO}_2$  moodustada atmosfääris happevihmasid [3].

### **1.1.1. Vedelkütustel**

#### **Viskoossus**

Viskoossus näitab nii-öelda vedelkütuse voolavust. Selle abil defineeritakse vedeliku poolt tekitatud takistust voolule. Mõõdetakse dünaamilist ning kinemaatilist viskoossust. Dünaamilist mõõdetakse Paskal sekundites (Pa·s) ja kinemaatilist ruutmeetrites sekundis ( $m^2/s$ ). Viskoossusel peab olema juurde märgitud temperatuur, mille juures see on mõõdetud, sest temperatuuri muutudes muutub ka kütuse viskoossus. Varasemalt kasutati kütteõlide viskoossuse määramiseks Redwood Saybolt Universal ja Saybolt Furol viskoossuse skaalasiid. Need skaalade nimetused tähistasid erinevaid viskomeetrite disaine [2].

#### **Koksiarv**

Koksiarvu järgi saame teada, millised ja mis koguses koksi või süsinikulisi jääke jääb alles pärast põletamist. Neid süsinikurikkaid kütused, millel on kõrge süsiniku/vesiniku suhe, on raskem täielikult põletada. See tähendab suuremaid jääke. Termokrakkimise teel saadud kütused omavad suuremat süsiniku ja vesiniku suhet ja sellepärast jätavad ka rohkem süsinikujääke. Samas tuleb ikkagi meeles pidada, et põlemisprotsessi mõjutavad paljud asjad ning koksiarv näitab ainult jääkide formeerumise potentsiaali [2].

#### **Setted**

See näitab kütuses sisalduvate lahustumatute osade hulka. Setteks võib olla näiteks liiv, rooste või muda – loomulikult ei ole need kütuse osad. Samas võib leida kütusest settena ka vahajat lõga, üldjuhul on see kütteõlis ühtlaselt lahustunud, kuid kui see lõga settib võib ta seadme küttesüsteemis probleeme tekitada [2].

#### **Hangumispunkt**

Hangumispunkt on madalaim temperatuur, mille juures saab vedelkütust veel valada. Punkt määratakse kindlate standardiseeritud tingimuste juures. Kui kütust hoitakse temperatuuridel alla hangumispunkti, siis just diiselkütuste puhul on probleemiks vaha sadestumine. See aga ei tee head ühelegi kütusesüsteemile – võib tekitada ummistusi [2].

## **Leekpunkt**

Vedelkütuse leekpunkt on madalaim temperatuur, mille juures saab tekkida õhu-kütuse segu, mida on võimalik süüdata. See on seotud kütuse süttiva auru eraldumisega, kuid tegemist ei ole päris sama mõistega. Mida madalam on kütuse leekpunkt, seda ohtlikuma kütusega on tegu, sest tekib oht plahvatuseks [2].

## **Hägustumispunkt**

Vedelkütuse hägustumispunkt on temperatuur, mille puhul hakatakse täheldama tahkete osakeste eraldumist kütusest. Termin nimeks on just hägustumispunkt, sest tahkete osakeste eraldumine annab kütusele häguse väljanägemise. See probleem on põhiliselt diiselkütustel, kus kipub sadestuma vaha, mis omakorda tahkub ja põhjustab mootori toitesüsteemides probleeme [2].

## **Tsetaaniindeks**

Tsetaaniindeks arvutatakse kütuse tiheduse ja keemisvahemiku põhjal ning seda kasutatakse alternatiivina tsetaaninumbrile. See iseloomustab ajaperioodi kütuse silindrisse pihustamise ja kütuse süttimise vahel. Kui kütusele lisatakse tsetaani tõstjaid, siis seda tsetaaniindeks arvesse ei võta [2].

## **Happearv**

Happearv näitab, kui palju alust on vaja lisada, et neutraliseerida kütuse happelisus. Mida suurem see arv on, seda rohkem on happelist osa kütuses. Happeid saab jagada tugevateks ja nõrkadeks hapeteks – tugevad annavad vette rohkem happeioone ja nõrgad annavad vähe. Tugevateks hapeteks on sellised anorgaanilised happed nagu väävelhape ja vesinikkloriidhape. ISO 8217 standardi alla käivates kütustes on sellised happed keelatud [2].

### **1.1.2. Tahkekütustel**

#### **Lendosised ja koks**

Kuumutades tahkekütuseid leiab aset nende termiline lagunemine (laguneb nende orgaaniline osa), millest johtuvalt eralduvad gaasilised produktid ehk kütuse lendosised. Nende kogus sõltub suurel määral kütuse vanusest, üldiselt vähenedes vanuse suurenemisega. Sellest järelduvalt on kõige vähem lendosiseid antratsiidis, kõige rohkem on neid aga puidus, turbas ning ka Eesti põlevkivis. Lendosiste sisaldust määratakse kindlal standardile vastaval

temperatuuril 7 minuti jooksul. Massikadu, mis tekkis kütteaine termilisest lagunemisest (arvutatuna ümber põlevainele) loetakse (tinglikult) kütuse lendosiste sisalduseks. Lendosa eraldub enamasti CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, metaani (CH<sub>4</sub>) ja teiste süsivesinikena, kuid nende hulgas võib olla minimaalsel hulgal olla ka väävelvesinikku (H<sub>2</sub>S) jt väävliühendeid. Tahket massi, mis lendosiste eraldumisel alles jääb, nimetatakse koksiks, mis põhiliselt koosneb süsinikust [1].

### **Mineraalosa ja tuhk**

Kütuse mitteorgaaniline- ehk mineraalosa on kütteaines sisalduv algaine, millest põlemisprotsessis tekivad tuhk ja räbu. Mineraalosa mõiste on teatud määral tinglik, sest mitteorgaaniline osa saab kütuses olla väliste lisanditena (erinevat sorti mineraalid) – väline mineraalosa, või kuuluda orgaanilis-mineraalsete ainete kompleksi – sisemine mineraalosa. Sisemist mineraalosa ei ole tavaliselt üle 2...5 % kütuse massist ning see on suhteliselt ühtlaselt jaotunud kütuse kogu orgaanilises osas. Põledes moodustab sisemine mineraalosa peeneid tuhafraktsioone. Välimiseks mineraalosaks on tavaliselt mineraalid, mis leiduvad vastava kütuse basseinis geoloogiliste kivimitena ja lisaks ka suuremate tükkidena. Kütteaine mineraalosa võib kirjeldada selle mineraloogilise ja keemilise koostise abil [1].

### **Tuha sulamiskarakteristikud**

Tuha sulamiskarakteristikuid määratakse kõrgetemperatuurilises elektriahjus vastavalt kehtivatele standarditele (ISO 540, GOST 2057-82, ASTM D 1857). Määramist teostatakse järgmise loogika järgi: kuumutatakse tuhast proovikeha teatud keskkonnas (taandav või oksüdeeriv) ja fikseeritakse temperatuurid proovikeha kuju iseloomulike muutuste juures. Muutusi jälgitakse kas visuaalselt või mikroskoopilis-fotograafilise meetodiga [1].

Tuha sulamist iseloomustavad temperatuurid on järgmised:

- deformatsioonitemperatuur – algab proovikeha deformeerumine, st on näha proovi juures toimuvaid muutusi, sulamist, põhiliselt proovikeha ülemise osa juures, ääred ümarduvad või keha paisub; rahvusvaheline tähis on DT;
- sfäärtemperatuur – proovi ülemine osa transformeerub kerakujuliseks; rahvusvaheliseks tähiseks ST;
- poolsfääri temperatuur – hetk, kui proovikeha saab hakata kirjeldama kui poolkera, st et keha kõrgus on pool proovikeha algsest läbimõõdust; rahvusvaheliseks tähiseks HT;

- sulamistemperatuur – hetk, kui formeerub tuhamass, mis on sula: rahvusvaheliseks tähiseks FT.

Ära tuleb märkida, et sulamiskarakteristikute määramine biokütuste puhul ei ole võrreldes fossiilsete kütustega päris sama ja meetoodika on veidi teistsugune [1].

### Poorsus

Poorsus on materjali, näiteks põlevkivi, omadus, mis näitab kui suurt osa aine pinnast katavad tühimikud ning seda väljendatakse murdarvuna 0 ja 1 vahel või protsendina 0 ja 100 vahel. Põlevkivi poorsuse määramine erineb näiteks nafta reservuaari kivimite puhul kasutatavast meetodist, sest põlevkivi orgaaniline osa on tahke ning põhimõtteliselt lahustumatu [4].

### 1.1.3. Gaaskütustel

#### Gaasi erikaal

Gaasi erikaalu defineeritakse kui gaasi molekulmassi suhet õhu molekulmassi. Gaasisegu molekulmass on iga eraldiseisva komponendi moolimurru ja molekulmassi korrutiste summa. Õhk ise on gaaside segu - see koosneb 21 % hapnikust, 78 % lämmastikust ja ülejäänud on süsihappegaas, veeaur ja mõned inertsed gaasid. Õhu molekulmassiks on arvatud 28,97. Seega gaasi erikaalu  $\gamma_g$  võib defineerida järgmiselt:

$$\gamma_g = \frac{MW_m}{MW_{\delta hk}} = \frac{\sum_{i=1}^n \gamma_i MW_i}{28,97}, \quad (1.2)$$

kus  $\gamma_i$  ja  $MW_i$  on vastavalt moolimurrud ja molekulmassis gaaside segus olevatele üksikutele komponentidele.  $n$  on kõikide gaasis leiduvate komponentide arv [5].

#### Kokkusurutavustegur

Loodusliku gaasi segu reservuaari tingimustel on mitte-ideaalne ning gaasi käitumist saab hinnata reaalgaasi seaduse järgi – üldine võrrand gaasidele:

$$pV = ZnRT, \quad (1.3)$$

kus  $p$  – rõhk, Pa,  
 $V$  – maht, m<sup>3</sup>,



$n$  – ainehulk, mol,

$R$  – universaalne gaasikonstant,  $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,

$T$  – temperatuur, K,

$Z$  – kokkusurutavustegur.

Kokkusurutavustegur on defineeritud kui reaalse mahu (gaasi reaalne maht antud tiheduse  $\rho$  ja temperatuuri  $T$  juures) ja ideaalse mahu (gaasi maht siis, kui tegemist oleks ideaalgaasiga) suhe. See on suurus, mis näitab kuidas reaalgaas erineb ideaalsest gaasist. Kokkusurutavustegur on oluline, sest selle abil arvutatakse teisi gaasi parameetreid nagu tihedus, kokkusurutavus ja viskoossus. Need omadused on vajalikud, et arvutada gaasireserve, ennustada tuleviku gaasitootmist ja et projekteerida gaasitorusid [5].

### Kokkusurutavus

Gaasi kokkusurutavus,  $c_g$ , mida tihti nimetatakse ka isothermseks kokkusurutavuseks, omab täpset termodünaamilist võrrandit:

$$c_g = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.4)$$

Ideaalgaasi jaoks on  $c_g$  täpselt  $1/p$ . Reaalgaasi jaoks pole  $c_g$  ei väike ega ka konstantne. Kasutades reaalgaasi seadust, saame järgneva tulemuse:

$$c_g = \frac{1}{p} - \frac{1}{Z p p_c} \left( \frac{\partial V}{\partial p p_c} \right)_T \quad (1.5)$$

Võrrand 1.5 on väga kasulik, sest selle abil saab arvutada reaalgaasi kokkusurutavuse iga temperatuuri ja rõhu juures. Vaja on ainult teada kokkusurutavustegurit  $Z$  ja Standing-Katze seose tõusu  $\frac{\partial V}{\partial p p_c}$  vastava temperatuuri juures [5].

### Gaasi viskoossus

Viskoossusega mõõdetakse vedeliku voolu sisetakistust. Näiteks loodusliku gaasi viskoossus, mis suureneb rõhu ja temperatuuri kasvuga, on tavaliselt mitu suurusjärku väiksem, kui õli või vee viskoossus ning seega on gaas oma reservuaarides palju mobiilsem kui õli või vesi. Gaasi viskoossuse seoseid ja graafikuid on esitanud mitmed autorid. Kui teada on gaasi koostis ja on olemas ka vastav graafik, saab arvutada gaasi viskoossuse [5].

## 2. SEADMED JA MEETODID

### 2.1. Induktiivsidestunud plasma massispektromeeter

Massispektromeetria on kiirelt muutunud üheks olulisemaiks analüütilistest tehnikatest. Seda tehnikat kasutatakse, et välja selgitada keeruliste molekulide struktuurid ning, et välja selgitada proovides sisalduvad erinevad molekulid. Massispektromeeter on võimas ja paindlik tööriist, et teadmata aine kohta saada infot – millega on tegu, saada teada selle molekulimass, tema element- ja isotoopkoostis. Avastamispiirid on tihti mitu suurusjärku paremad kui erinevatel optilistel meetoditel [6].

Induktiivsidestunud plasma massispektromeeter ehk ICP-MS on alates 1980ndatest saanud üheks kõige vajalikemaks elementanalüüsi tehnikaks. ICP-MS seadme puhul kasutatakse induktiivsidestunud plasmata, et aurustada proov, see siis atomiseerida ning ioniseerida. Edasi tekkinud ioonidele teostatakse massispektromeetriline analüüs. Seadmesse sisestatakse proov üldiselt aerosoolina, mis tekitatakse argooni voolus – proovi ja solventi hulk, mis jõuab plasmasse, on piisavalt väike, et plasma temperatuur oleks kõrge. Kõrge temperatuur on hea, sest ioone tekib rohkem ning enamus maatriksist laguneb. Kui proovi sisestamiseks ei kasutata parasjagu aerosoolina sisestamist, siis tehakse seda näiteks vedelikkromatograafia või gaaskromatograafia [6].

ICP-MS eelisteks on:

- madalad avastamispiirid (suudetakse detekteerida osakesi, mida on proovis ppb...ppt ehk osake miljardist kuni osake triljonist osakesest);
- avastab enamiku elemente, mis asuvad perioodilises tabelis liitiumi ja uraani vahel – umbes 70 elementi;
- seade on kiire, sest kõiki elemente saab määrata samaaegselt;
- saab teostada poolkvantitatiivset analüüsi ilma standarditeta;
- võimalik on teostada isotoopkoostise analüüsi. [6]

ICP-MS puudusteks on erinevad esinevad segavad spektraalsed mõjud:

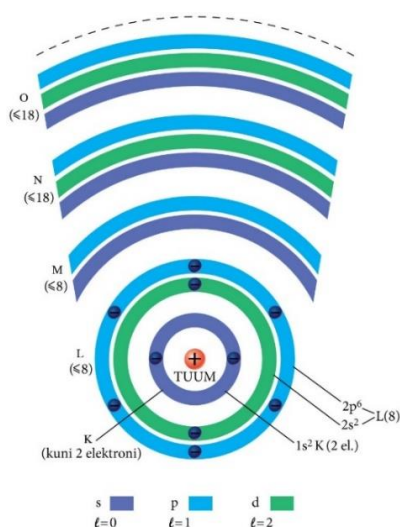
- esinevad isobaarid, st on erinevate elementide isotoobid, millel on sama nominaalne mass (nt  $^{114}\text{Sn}$  ja  $^{114}\text{Cd}$ ); lahenduseks on mõõta teist isotoopi, näiteks  $^{111}\text{Cd}$ , kahjuks võib teine isotoop olla vähem levinud, mis muudab avastamispiiri kehvemaks;
- analüüdiga kattuvad mitmeatomilised massid (nt  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$  ja  $^{56}\text{Fe}$ );
- problemaatilised on ka mitmelaengulised ioonid (nt  $^{136}\text{Ba}^{2+}$  ja  $^{68}\text{Zn}^{+}$ ); viimast kahte probleemi saab vähendada plasma reguleerimisega [6].

ICP abil on võimalik teostada ja on ka teostatud põlevkivi tuha analüüse [7].

## 2.2. Röntgenfluorostsents-spektograaf

Röntgenkiirgust kiirgub proovist juhul, kui seda pommitatakse elektronide, alfaosakestega või teiste röntgenkiirtega. Kui ergastusallikaks on röntgenkiirguse kiir, s.o. footonid, nimetatakse röntgenkiirguse protsessi fluorestsentsiks. Ergastavaid röntgenkiiri kutsutakse primaarseks kiireks ning proovilt kiirguvaid röntgenkiiri nimetatakse sekundaarseteks röntgenkiirteks [8].

Röntgenfluorostsentsi tööpõhimõtet võib kirjeldada järgmiselt: röntgenkiirgus neeldub ning tekivad ioonid, mis on ergastatud, järgnevalt lahkuvad elektronid sisekihtidest (tavaliselt K ja L kihist, mis on näidatud Joonisel 1), need ioonid siirduvad põhiolekusse sellisel viisil, et mõni kõrgema kihi elektronid langeb sisekihis mõnele vakantsele kohale ning siis vabanev energia eraldub kiirguskvandina – see ongi fluorestsents [9].



Joonis 1. Elektronkihtide järjestus [10]

Röntgenfluorostsents ehk XRF (*x-ray fluorescence*) on sobilik nii kvantitatiivseks kui ka kvalitatiivseks analüüsiks ning antud meetod on multielementne. Fluorostsentskiirguse intensiivsus on esimeses lähenduses proportsionaalne kiirgava elemendi aatomite hulgale proovis, just sellel põhjusel sobib XRF kvantitatiivseks analüüsiks. Täidetud peavad olema aga mõned tingimused: sobivad standardid peavad olema olemas, tähtis on maatriksite vastavus ning saab uurida ainult monoliitseid tahkiseid, pulbreid ja vedelikke. XRF jaguneb tehnilise teostuse poolest kaheks põhiliseks mooduseks: WD XRF – *wavelength dispersive X-ray fluorescence* ehk lainepikkuse-dispersiivne röntgenfluorostsents ja ED XRF – *energy dispersive X-ray fluorescence* ehk energia-dispersiivne röntgenfluorostsents [9].

### 2.2.1. WD XRF

Laine-dispersiivne röntgenfluorostsentsmeetod on hea klassikaline meetod hea lahutusvõimega. See on kõrge täpsuse ja madalate avastamispääridega. Antud seadme puhul toimub töö vaakumis või heeliumis. WD XRF meetodi puhul on negatiivseks küljeks masina kallis hind ja suured mõõtmed. Seda tüüpi seade vajab pidevat kiirgusallikat, et kõiki huvipakkuvaid elemente ergastada, üldjuhul on selleks röntgenkiiretoru, mille puhul on kasutusel pärsskiirgus. Karakteristlik kiirgus võetakse filtritega maha, sest see on pigem häiriv. Kiirgusallikas on tavaliselt võimas – 2 kuni 4 kW [9].

WD XFR puhul ei ole kiirgusallika monokromaatsus oluline ning monokromaatori südameks on kristall. Selles toimub difraktsioon. Antud tehnoloogia puhul kollimeeritakse kiiri paralleelsete metallplaatidega. Peenem kollimaator annab parema lahutuse, kuid samas kehvema tundlikkuse. WD tüüpi spektromeetri puhul on väga oluliseks detailide geometria täpsus. Kasutatakse skaneerivat spektromeetrit. WD XFR puuduseks on suured energiakaod [9].

Energeetikas kasutatakse WD XFR-i väävlis määramiseks, mis on õlides ja kütustes üheks olulisemaks keemiliseks elemendiks, mille sisaldust leida. Eksisteerivad spetsiaalsed WD seadmed väävlis tuvastamiseks. Noil on avastamispääri umbes 0,3 ppm ning väga tähtis on teostada kalibreerimine maatriksvastavate proovidega [3].

### 2.2.2. ED XRF

Energiadispersiivsed röntgenfluorostentspektromeetrid baseeruvad energiadispersiivsetel detektoritel ning neil ei ole liikuvaid osi. Positiivse külje alt võib välja tuua, et neid seadmeid saab miniaturiseerida ning, et nad sobivad madala energiaga allikate jaoks. Lisaks kasutatakse ära kogu kiirgus, mis jõuab detektorisse. Just sellest tulenebki sobilikkus madala energiaga allikatele. See on oluliseks erinevuseks võrreldes WD süsteemiga. Samas on ED süsteemil mitmeid puudusi võrreldes varem nimetatud süsteemiga. Esiteks on nende lahutusvõime kehvem, mis tuleneb detektori omadustest. Teiseks on halvem nende täpsus – elementide jooned kattuvad suurel määral (kasutatakse küll korrektsioone, aga tegemist pole ideaallahendusega) ning olulisemaks on segavad efektid ja ka statistiline määramatus on suurem, kuna intensiivsus on madal. Kolmandaks ka avastamispiir jääb enamasti alla WD XRF tehnoloogiale, jällegi allika intensiivsuse madaluse tõttu [9].

### 2.3. Skaneeriv elektronmikroskoop röntgenspektromeetriga

Kui midagi pommitada elektronide kiirega, siis selle tulemuseks on karakteristik röntgenkiirgus – see on röntgentoru tööpõhimõte. Sama idee järgi ka proovi pommitamine elektronidega genereerib proovist karakteristlikke röntgenkiiri. 0,1 – 1,0  $\mu\text{m}$  diameetriga elektronkiirega proovi pommitamine on elektronsond-mikroanalüüsi aluseks. Elektronsond-mikroanalüsaator on röntgenkiirgust kasutatav spektromeeter. Väikesediametriline elektronide kiir ergastab proovi pinna osa. See osa pinnast on umbes 1  $\mu\text{m}$  diameetriga. Seadme abil saab uurida proovi elementaalkoostist ning selle varieerumist üle proovi mikroskoopilisel skaalal [8].

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM ehk *scanning electron microscope*) on ehitatud nii, et see annaks kõrge-resolutsioonilisi ja suure suurendusega pilte uuritavast proovist. SEM kasutab madalat elektronikiire voogu. Võib juhtuda, et lisaks röntgenspektrile saadakse proovilt ka muud informatsiooni. See tuleneb elektronikiire vastastikusest mõjust prooviga. Mõned proovid kiirgavad UV-d või nähtavat fluorestsentsi; võib juhtuda, et paisatakse välja teisi, näiteks Augeri, elektrone ning neid elektrone siis kasutatakse proovi topograafia ja kompositsiooni kohta info saamiseks [8].

SEM süsteem töötab järgmisel põhimõttel. Volframniit kiirgab elektrone, mis siis fokuseeritakse elektronide optilise süsteemi poolt. Elektronkiir skaneerib proovi pinna ja saab anda koostise punktis, mööda joont või paralleelsete joonte seerias, liigutades kiirt mööda proovi pinda paralleeljoonte seeriatena. Proov kinnitatakse töölavale, mida saab täpselt liigutada mööda x-, y- ja z-telge, normaalis proovi tasandiga. Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüsisüsteemiks on energiadispersiivne röntgenspektromeeter Si(Li) detektoriga. Kogu elektronide ja röntgenkiirguse optiline süsteem töötab  $10^{-5}$  torr = 1,3 mPa vaakumis. Moodsad süsteemid on täielikult automatiseeritud ning arvutiga reguleerimist kasutatakse igas etapis – seadme parameetrite muutmisel, proovi lava liigutamisel, andmete kogumisel ning andmete töötlemisel [8].

SEM võimaldab uurida põlevkivi väga suure täpsusega ja seega saada olulisi teadmisi potentsiaalsetest varudest [11]. Põlevkivi on settekivim, mis koosneb savimineraalide killukestest ning väikestest teiste mineraalide osakestest (eriti kvarts ja kaltsiit). Lisaks on sellel kivimil keeruline võrk pehmetest soontest orgaanilise aine, kerogeeni ja lisamineraalide, nagu püriidiga. Kuumutades saab kerogeenist süsivesinikke – fossiilkütust. SEM süsteemiga põlevkivi seda keerulist sisemist koostist uurides saavad teadlased kindlaks teha õli olemasolu ja eraldamise lihtsuse [12].

## 2.4. Diferentsiaalne skaneeriv kalorimeeter

Diferentsiaalne skaneeriv kalorimeetria (*differential scanning calorimetry* ehk DSC) on kõige laialdasemalt kasutatav termiline tehnika, mille abil on võimalik kiiresti ja lihtsalt saada uuritava materjali kohta suurel hulgal infot, ükskõik mis on lõplikuks kasutuseks. DSC-d kasutatakse erinevates valdkondades: polümeerid ja plastikud, klaas ja keraamika, toit ja ravimid jne. Seda tehnikat kasutatakse tegelikkuses praktiliselt kõigi materjalide juures, sest see võimaldab kiirelt mõõta materjali põhilisi parameetreid [13].

DSC analüsaator jälgib energia muutusi mis toimuvad proovi kuumutades, jahutades või isotermselt hoides, koos selle temperatuuriga, mille juures need muutused toimuvad. Energia muutused võimaldavad leida ja mõõta kvantitatiivseid muutusi, mis prooviga toimuvad. Samal ajal märgitakse üles temperatuurid, mille juures muutused toimuvad ning seega kirjeldatakse materjali sulamisprotsessi. Üks suurimaid DSC eeliseid on see, et proovidele saab väga kiirelt

mõõtmisi teostada, kuna tavaliselt tuleb proove ette valmistada vähesel määral või üldse mitte [13].

Põhiline parameeter, mida DSC mõõdab, on soojusvool – energia vool proovist sisse ja välja temperatuuri või aja funktsioonina. Tavaliselt seda näidatakse millivattides (mW) y-teljel. Kuna mW on sama mis mJ/s, siis see ongi otseses mõttes energia vool ajaühikus. Sooja voo tegelik mõõdetud väärtus oleneb etaloni mõjust ning ei ole absoluutse väärtusega. Oluline on aga see, et masina teostatud mõõdistused oleks stabiilsed ja saadaks etalonmõõde, millega on siis hea tulemusi võrrelda. Teiseks on võimalik skaneeriva kalorimeetriga tuvastada kvantitatiivselt erisoojust ning see mõõdetakse konstantsel rõhul. Tavaliselt tehakse seda lahutades soojavoolu kõverast etalonmõõde (*baseline*), kuid väärtused võidakse saada ka kasutades moduleeritud temperatuuri tehnikaid. Kolmandaks paljud DSC tarkvarapaketid võimaldavad erisoojuse kõvera integreerimist, et saada entalpia kõver. Materjali entalpia on energia, mida on vaja, et kuumutada materjal antud temperatuurile ning see saadakse kui integreeritakse soojusmahtuvuse kõverat. Entalpiakõveraid kasutatakse arvutusteks, näiteks kui arvutatakse fiktiivset temperatuuri, kuid samas aitavad entalpiakõverad ka mõista, miks on energiamuutused sellised nagu nad parasjagu on. Neljandaks arvutatakse ka tuletatud kõveraid. Neid on kergelt võimalik saada soojavoo kõveraist matemaatiliste algoritmide ja andmete interpoleerimise abil. Esimese tuletise kõver on väga kasulik astmeliste muutuste hindamiseks ning on ka kasulik termogravimeetrilise analüüsi puhul, kus kaalu kaotus põhjustab astme. Teise tuletise kõver on väga kasulik sulamisprotsessides, et tuvastada kõverate peal käänupunkte, mis alati ei pruugi olla väga hästi nähtavad [13].

## 2.5. Termogravimeetriline analüsaator

Termogravimeetriline analüüs (*thermogravimetric analysis* ehk TGA) on eksperimentaalne tehnika, mille puhul mõõdetakse proovi massi, temperatuuri või aja funktsioonina. Proovi kuumutatakse tavaliselt konstantsel soojendamise kiirusel (nii nimetatud dünaamiline mõõtmine) või hoitakse konstantsel temperatuuril (isotermne mõõtmine). Võib aga ka juhtuda, et kasutatakse mitte-lineaarseid temperatuuriprogramme, mis on kasutusel SCTGA (*sample controlled thermogravimetric analysis* ehk proovikontrollitud termogravimeetriline analüüs) eksperimentide puhul. Temperatuuriprogrammi valik sõltub sellest, mis infot on vaja proovi kohta teada saada. Lisaks mängib olulist rolli atmosfäär, mida kasutatakse TGA eksperimendis.

Katse keskkond võib olla reaktiivne, oksüdeeriv või inertne. Mõõtmise ajal võib keskkonda ka muuta. TGA mõõtmise tulemusi kuvatakse tavaliselt TGA kõverana, kus ühel teljel on mass või massiprotsent ning teisel teljel on temperatuur ja/või aeg. Alternatiivse ja komplementaarse esitlusviisina kasutatakse TGA kõvera esimest tuletist temperatuuri või aja järgi. See näitab massi muutuse kiirust. Antud kõverat kutsutakse diferentsiaalseks termogravimeetriliseks ehk DTG kõveraks [13].

Massimuutused toimuvad, kui proov kaotab materjali ühel mitmest viisist või kui proov reageerib ümbritseva keskkonnaga. See tekitab TGA kõverasse astmeid või DTG kõverasse piike. Erinevad efektid võivad põhjustada proovi kaotama või juurde võtma massi ning seetõttu ka luua astmeid TGA kõverasse. Nende hulka kuuluvad järgmised põhjused:

- volatiilsete koostisosade aurustumine: kuivamine; gaaside, niiskuse ja teiste volatiilsete ainete desorbtsioon ja adsorbtsioon; veekaotus kristallisatsiooni tõttu;
- metallide oksüdeerumine õhus või hapnikus;
- orgaaniliste ainete oksüdatiivne lagunemine õhus või hapnikus;
- termiline lagunemine inertses keskkonnas gaasiliste saaduste tekkimisega; juhul kui tegemist on orgaaniliste ühendiga, nimetatakse seda protsessi pürolüüsiks või karboniseerimiseks;
- heterogeensed keemilised reaktsioonid, kus algmaterjal saadakse keskkonnast, näiteks redoksreaktsioonid, mille puhul kasutatakse läbipuhkegaasiks sellist gaasi, milles sisaldub vesinikku; veelgi, sellised reaktsioonid, mille puhul eraldatakse saadus, näiteks karboksüleerimis- või kondensatsioonreaktsioonid;
- ferromagneetilised materjalid;
- vee eraldumine või imendumine kontrollitud niiskusega eksperimendis [13].

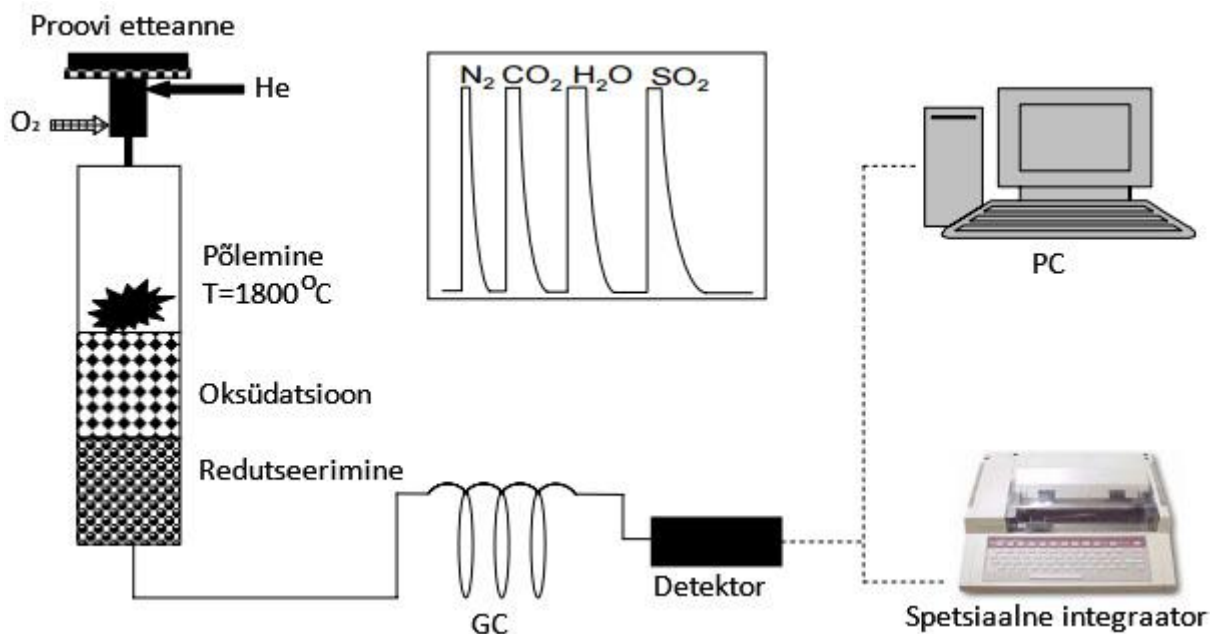
Energeetikas võib kasutada termogravimeetrilist analüsaatorit näiteks põlevkivi uurimiseks. Seadme abil on võimalik täpselt välja selgitada kütuse veesisaldus, tuhasisaldus ning lendosa [7].

## 2.6. Elementanalüsaator

CHNS elementanalüsaatorid võimaldavad kiiret süsiniku, vesiniku, lämmastiku ja väävlituvastamist orgaanilistes ja teistes materjalides. Nendega on võimalik uurida mitmesuguseid



proove, muuhulgas tahkeid ained, vedelikke, volatiilseid ja viskoosseid proove, erinevates valdkondades nagu ravimid, kemikaalid, polümeerid, keskkond, toit ja energia. Analüsaatorid on tihti üles ehitatud modulaarselt – neid saab üles seada mitmetes erinevates konfiguratsioonides. Näiteks võivad olla kasutusel CHN, CHNS, CNS või N analüsaatorid vastavalt kasutusalaale. Selline kohandatavus ei luba mitte ainult kasutuse paindlikkust vaid ka laiasid võimalusi erinevates proovi kaaludeks milligrammi murdosast kuni mitme grammi (makro süsteemid). Elementanalüsaatorite lihtsaimas vormis, vajab üheaegne CHNS analüüs kõrgetemperatuurilist põletusprotsessi hapnikurikas keskkonnas ning see baseerub Pregl-Dumas meetodil. Põlemisprotsessi võib läbi viia nii staatilistes tingimustes, st antakse kindel kogus hapnikku, või dünaamilistes tingimustes, st konstantne hapniku vool mingi ajaperioodi jooksul. Tihti lisatakse põletustorusse katalüsaatoreid, et konversiooni soodustada [14].



Joonis 2. Elementaaranalüsaatori põhimõtteskeem [14]

Elementaalanalüüsi seadmete tööpõhimõte on järgmine. Põlemisprotsessis (umbes 1000 °C juures) muundatakse süsinik süsinikdioksiidiks, vesinik veeks, lämmastik lämmastikgaasiks või lämmastikoksiidideks ning väävel vääveldioksiidiks. Kui proovis on ka teisi elemente, nagu kloor, siis muundatakse ka need põlemisproduktideks, nagu näiteks vesinikkloriid. Kasutatakse erinevaid absorbente, et need lisained või ka põhielemendid (näiteks väävel) eemaldada. Põhielemente eemaldatakse juhul, kui nende tuvastamine ei ole konkreetsel juhul vajalik. Põlemisproduktid puhutakse põlemiskambrit inertse gaasi (näiteks heelium) abil välja ja viiakse kuumutatud vase (umbes 600 °C) juurde. See vask võib asuda põlemiskambri põhjas

või eraldi kambris. Selle vase eesmärk on eemaldada kogu hapnik, mida põlemises ära ei kasutatud ja muundada lämmastikoksiidid lämmastikgaasiks. Gaasid juhitakse siis läbi absorbendilõksude, et jätta alles ainult süsinikdioksiid, vesi, lämmastik ja vääveldioksiid. Gaaside detekteerimist võib läbi viia mitmel viisil. Esiteks GC separeerimine, millele järgneb kvantifitseerimine kasutades soojusjuhtivuse leidmist. Teine variant on osaline separeerimine GC abil (frontaalne kromatograafia), millele järgneb soojusjuhtivuse detekteerimine (CHN, aga mitte S). Kolmandaks variandiks on grupp eraldiseisvaid infrapuna ja soojusjuhtivuse andureid, mis detekteerivad erinevaid ühendeid. Elementide kvantifitseerimine nõuab kalibreerimist iga elemendi jaoks kasutades suure puhtusega „mikro-analüütilisi standardseid“ ühendeid, nagu atsetaniliid või bensoehape [14].

Põletamisega elementaalanalüsaatoreid toodetakse erinevates konfiguratsioonides sobimaks erinevatesse kasutusvaldkondadesse. Valik sõltub elementidest, millest parasjagu huvitatakse, proovi tüübist ja suuruselt ning analüüdi kontsentratsioonist. Kõikidel instrumentidel on vaja töötamiseks kahte gaasi: inertne kandevgaas (soovituslikult heelium) ja kõrge puhtusega hapnik (miinimum puhtus 99,9995%). Nii puhta hapniku vajadus tuleneb vajadusest alandada lämmastiku kogus tähtsusetule tasemele. Lisaks paigaldatakse tavaliselt GC-tüüpi gaasifiltrid, et peatada orgaaniliste ainete ja vee jääkide sisenemist põletamissüsteemi. Proovi seadmesse viimise süsteem oleneb kasutusvaldkonnast ja proovi tüübist. Tahkete ainete või viskoossete vedelike jaoks kaalutakse proovid tinakapslite sisse; vedelike jaoks võib proovid panna individuaalsetesse alumiiniumkatseklaasidesse või anda need analüsaatorisse automaatse seadmega. Mõlemad kapslid ja katseklaasid on eelpuhastatud ja kuivatatud, et vältida nendega tootmise ajal kaasa tulnud õlide ja veega proovi saastamist. Elementaalanalüsaator võib olla üksiku proovi etteande süsteemiga või „karusell-tüüpi“ automaatse süsteemiga. Mõningatel juhtudel on analüsaatoriga otse ühendatud mikrokaal, mis võimaldab proovide automaatset kaalumist. Analüsaatori põletamise osa on ehitatud nii, et saavutada proovi täielik põlemine ning lämmastikoksiidide muundamine lämmastikgaasiks (N<sub>2</sub>). Kuigi erinevatel tootjatel on erinevaid lähenemisi, on kõrge puhtusega vase kasutamine redutseerimisastmes universaalne. Mõningates seadmetes asuvad põlemise ja redutseerimise astmed eraldi kolletes. Teistes on kasutatud kombineeritud kaheosalist süsteemi. Tavaliselt lisatakse ka katalüsaatoreid, et täielikule põlemisele kaasa aidata. Teiseks lisatakse absorbente, et eemaldada potentsiaalsed saasteained. Nii katalüsaatorid/absorbendid kui ka vask on pakendatud kiiresti vahetatavatesse keraamilisest materjalidest või kõrge kvaliteediga ränist valmistatud torudesse. Analüsaatoreid võib põletamiskarakteristikute põhjal jagada „staatilisteks“ või „dünaamilisteks“. „Staatilistes“

elementaalanalüsaatorites lisatakse põlemistorule kindel hulk hapnikku, enne kui proov pannakse süsteemi. „Dünaamiliste“ seadmete puhul lisatakse hapnik torusse samal ajal, kui proov ning seda voolab torusse seadistatud aja vältel. Aeglaselt põlevate materjalide, nagu koks ja kivisüsi, on soovituslik kasutada „staatilist“ süsteemi. Instrumenti juhitakse läbi arvutimooduli, mida kasutatakse, et seadistada tööprogramm, saada seadme kohta diagnostilist informatsiooni ning juhtida kalibreerimise protseduure [14].

Kindla elementaalanalüsaatori valik sõltub paljudest faktoritest, mis on seotud proovi tüübiga. Juhtudel, kui on raske saada homogeenset proovi, on vaja kasutada suurema massiga testimaterjali, et proov esindaks tervet kogumit. Mida suuremad on proovid ja mida rohkem on orgaanilist materjali, seda rohkem on vaja hapnikku, et põlemisprotsess toimiks edukalt. See aga tähendab, et on vaja kasutada suuremaid redutseerimistorusid, et eemaldada liighapnik ning et samas saaks torusid kasutada ka mõistlik arv kordi, enne kui toru on vaja välja vahetada. Selliste rakenduste puhuks on grammi-suuruste proovide jaoks vaja makroanalüsaatorit. Vähem heterogeensete proovide jaoks oleks sobilik milligramm koguste jaoks mõeldud mikroanalüsaator. Lisaks peab jälgima ka tekkiva tuha hulka ning seda, kuidas seda eemaldada [14].

CHNS elementaalanalüsaatoreid on laborites kasutatud kaua. Seda meetodit kasutatakse mitmete rakenduste jaoks, milleks on näiteks ravimid, kemikaalid, nafta ja õliga seotud tooted, katalüsaatorid ja toit. Naftatööstuses on oluliseks kasutusalaaks regulaarne koksi kogunemise jälgimine rafineerimiskatalüsaatoritel. Kuna paljud sellised katalüsaatorsüsteemid nõuavad suurtes kogustes väärismetalle nagu plaatina, pallaadium ja reenum, siis, kui testimine oleks ebatäpne, tähendaks see suurt rahalist kadu [14]. Energeetikas on veel ka rakenduseks näiteks põlevkivile elementaalanalüüsi tegemine [7].

## **2.7. Osakeste eripinna ja poorsuse määramise süsteem**

Osakeste eripinda ja poorsust võib määrata „füüsilise adsorptsiooni“ ehk „füüsiorptsiooni“ teel. See termin tähistab nähtust, kus gaasimolekuid jäävad pinna külge madalamal rõhul kui aururõhk. Adsorptsioonis osalevate molekulide ja pinna vahelised sidemed on suhteliselt nõrgad ning kindlasti ei ole kovalentsete või iooniliste sidemete tugevusega võrreldavad. Enamuse adsorptsiooni eksperimentide juures on temperatuur, mille juures eksperiment

tehakse, madalam kui gaasi kolmikpunkt kuid kõrgem kui tema tahkumistemperatuur. Sellest võiks eeldada, et adsorbaadi (molekulid, mis on kinnitunud tahe aine pinnale) omadused iseloomustavad pigem vedelikufaasi, kui tahket faasi. See on tavaline eeldus, mis tehakse enamuse adsorptsiooni teooriate puhul. Peamine mõõtmine, mis sooritatakse on adsorptsiooni isotermi mõõtmine. Adsorptsiooni isotherm on adsorbeeritud koguse mõõtmine vastu adsorptiivi rõhku konstantsel temperatuuril [15].

Adsorptsiooni isotermi mõõtmiseks on kaks põhilist meetodit: mahuline ja gravimeetriline. Mõlema meetodi puhul hoitakse adsorbenti (tahke materjal, millele adsorbaati adsorbeeritakse) konstantsel temperatuuril, tavaliselt adsorptiivi (gaas, mis on adsorbaadiga tasakaalus) aurustumistemperatuuril või selle lähedal. Adsorptiivi rõhku suurendatakse samm-sammu haaval ning hoitakse teatud aja konstantsena, et adsorptsioon saaks toimuda. Mahulise meetodi puhul mõõdetakse adsorbeeritud kogust, mõõtes rõhu muutust ning võrreldes seda oodatud rõhu muutusega, juhul kui adsorbenti keskkonnas ei oleks. Gravimeetriliste mõõtmiste korral näitab adsorbeeritud kogust massikasv. Mõlema meetodi puhul aga peab tegema tooretele andmetele teatud korrektiive. Tüüpiline isotherm on seega graafik adsorbeeritud koguse suhtena adsorptiivi rõhku [15].

Nagu eelnevalt mainitud, siis põhilisteks on kaks laialt kasutatavat meetodit, mida kasutatakse, et leida füüsiorptsiooni teel osakeste eripinda. Nendeks on mahuline meetod ja gravimeetiline meetod. Üks mõõdab gaasi kogust, mis adsorbeerub pinnal selle gaasi rõhu funktsioonina. Teine saab lõpuks paaris andmete seeria, adsorbeeritud gaasi kogus versus rõhk, millest siis võetakse välja mõned füüsilised parameetrid. Nende parameetrite hulgas on peaaegu alati osakeste eripinna väärtus ja ka suurus adsorbaadi ja adsorbendi vaheliste jõudude kohta. Sellisel viisil mõõdetakse ka poorsust pooride suuruse ja hulga näol [15].

Mõned pinnad, eriti just katalüsaatoritel, on piisavalt reaktiivsed, et moodustada teatud gaasidega keemilisi sidemeid. Vastupidiselt füüsiorptsioonile, keemiline adsorptsioon ehk kemisorptsioon hõlmab tugevate sidemete tekkimist adsorbaadi molekulide ja teatud pinna asukohtade vahel, mida võib nimetada nii-öelda aktiivseteks kohtadeks. Kemisorptsiooni seega kasutatakse põhiliselt selleks, et hinnata kvantitatiivselt pinna aktiivseid kohti, mis suure tõenäosusega katalüüsivad keemilisi reaktsioone. Tavaliselt kasutatakse selleks katseks vesinikku või süsinikmonooksiidi. Vahest on sobilikuks ka hapnik või muud gaasid [16].

Poorsuse määramine on oluline näiteks põlevkiviõli valmistamisel põlevkivist. Nimelt madal põlevkivi poorsus muudab õlieraldusprotsessi vähem efektiivseks, kuna reagentide ja saaduste transport on raskem ning ka üldine protsessi kasutegur langeb [4].

## 2.8. Kalorimeeter

Kalorimeetrilise eksperimendi, mida teostatakse keemilisele reaktsioonile, eesmärgiks on tuvastada reaktsiooni energeetilised muutused mingitel kindlatel etteantud tingimustel. Seejärel peab teostama taandamise standardtingimustele nii, et kõik reagentid ja saadused on enda stabiilselt gaasilisel, vedelal või tahkel kujul valitud temperatuuril, milleks on tavaliselt 298,15 K, ning 1 atm rõhu juures, mis on 101325 Pa. Kalorimeetiline eksperiment koosneb seega kolmest osast:

1. kalorimeetiline osa – täpne energiahulga määratlemine;
2. keemiline osa – täpne alg- ja lõppstaadiumi kirjeldamine;
3. kalorimeetrilises eksperimendis saadud tulemuse taandamine standardtingimustel põlemisenergiale 298,15 K juures [17].

Kuigi on olemas erinevat tüüpi kalorimeetreid, siis kõik nad põhinevad ühel ja samal lihtsal printsiibil: protsess leiab aset rohkem või vähem suletud kambris, kindlal temperatuuril, kontrollitud soojuslikus kontaktis ümbritsevaga ja veesärgi kindlal temperatuuril. Need osad koos seadmetega segamiseks, kuumutamiseks, jahutamiseks, temperatuuri mõõtmiseks jne moodustavad kalorimeetri. Kambri ja veesärgi vahelise soojusvoo omaduste järgi saame kalorimeetrid jagada adiabaatilisteks (soojuslikult isoleeritud keskkond), isoperiboolseteks (isotermsele lähedane keskkond) ja soojusvoo kalorimeetriteks. Kui kalorimeetri kambris asuv reaktsioonikamber, kus toimub põlemine oksüdeerija keskkonnas, tavaliselt üle atmosfäärilise rõhu, on suletud paksu seinaga metallkonteiner, siis on tegemist kalorimeetrilise pommiga. Leegikalorimeetri puhul segatakse põletatavat ainet ja oksüdeerijat ning sellel lastakse põleda leegis düüsisist lahkudes, tavaliselt atmosfäärilisel rõhul [17].

### 3. SOOJUSTEHNIKA INSTITUUDI VÕIMEKUS

#### 3.1. Olemasolevad võimalused

##### 3.1.1. Netzsch TGA/DSC termoanalüsaator STA 449 F3 Jupiter koos kvadрупool massispektromeetriga

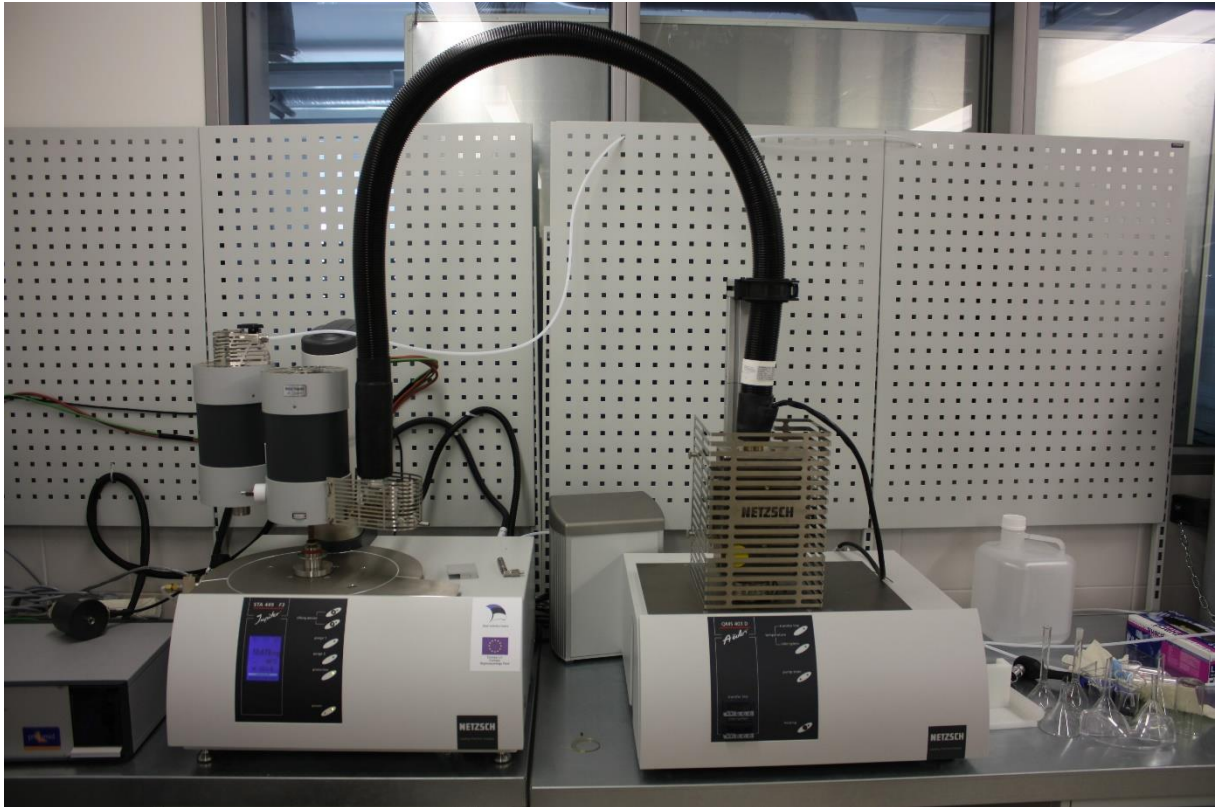


Foto 1. Netzsch TGA/DSC analüsaator

Firma Netzsch TGA-DSC termoanalüsaator võimaldab uurida massimuutusi ja soojuslikke efekte  $-150\text{ °C}$  ja  $2400\text{ °C}$  vahel. Erinevad sensorid ja proovitiigid ning suur TGA mõõteulatus võimaldavad süsteemil analüüsida erinevaid materjale, muuhulgas ka mittehomoogeenseid aineid [18].

- Seadme kuumutamise- ja jahutamiskiirused on:  $0,001\text{ K/min}$  kuni  $50\text{ K/min}$  (olenevalt koldest).
- Analüsaatori kaalupiirkond on  $0 - 35\ 000\text{ mg}$ .

- STA 449 F3 Jupiter on pealtlaetava ehitusega, et toetada loomulikku gaasi voolu ja vältida kondensaadiprobleeme, mis võivad tekkida kõrgematel temperatuuridel.
- Termogravimeetrilise analüüsi tundlikkus on seadmes 0,1 µg (kogu kaalupiirkonnas).
- DSC resolutsioon on < 1 µW (olenevalt parasjagu kasutatavast sensorist).
- Protsessiks on võimalik kasutada erinevaid keskkondasid: inertne, oksüdeeriv, redutseeriv, staatiline ja dünaamiline.
- Kasutamise lihtsustamiseks on ümberlülitusventiil 2 erineva läbipuhkegaasi ja ühe kaitsegaasi jaoks.
- Seade on vaakumtihe kuni rõhuni  $10^{-4}$  mbar.
- Võimalik on kasutada TGA-DSC ja TGA-DTA süsteeme üheaegselt.
- Analüsaator on ühendatud ka massispektrometriga, et teostada gaasianalüüsi [18].

### 3.1.2. Thermo Scientific iCap Q ICP-MS koos NMR laserablatsiooni süsteemiga



Foto 2. ICP-MS (paremal) koos laserablatsiooni süsteemiga (vasakul)



iCap Q induktiivsidestunud massispektromeeter võimaldab proovide elementaalkoostise määramist ka üliväikeste elementide koostise juures. Analüüsisüsteem on vastupidav kahjustavate proovide suhtes. Süsteemiga saab tuvastada elemente perioodilisustabelis liitumist uraanini. Seade on neid võimeline tuvastama nii tahketes kui ka vedelates proovides. ICP-MS'i saab ühendada laserablatsiooni seadmega. Süsteemil on sisemine jahutussärk (ka vesi-vesi tüüpi soojusvaheti). Selle abil saab ühendada seadet välise jahutussüsteemiga.

- Seadmehel on oksiidide suhe  $CeO/Ce < 2 \%$ .
- Analüsaatori tundlikkus [kcps/ppb]  $^{59}Co = 50$ .
- Kahekordselt laetud osakeste suhe  $Ba^{++}$  ja  $Ba^+$  on  $< 3$ .
- Isotoobisuhte täpsus  $^{107}Ag/^{109}Ag < 0,1 \%$ .
- Lühiajaline stabiilsus (10 min)  $< 2 \%$ RSD.
- Pikaajaline stabiilsus (2 h)  $< 3 \%$ RSD.
- Määramispiir  $^9Be < 0,5$  ppt [19].

Süsteemiga kaasneb ka laserablatsiooni süsteem, mis on lainepikkusega 213 nm ning on loomulikult ühilduv iCap Q ICP-MS seadmega, olles samal ajal juhitud nii ICP-MS tarkvara kaudu kui ka enda tarkvara kaudu. Laserablatsiooni süsteemi laserkiire ava on juhitud punktisuurustes 5 – 200  $\mu m$ , kusjuures laserkiire energia  $> 4$  mJ, pulsatsiooni kestvus on 5 nanosekundit ja sagedus 1 – 20 Hz (spetsifikatsioon pärit riigihanke taotlusest).

### 3.1.3. Rigaku ZSX Primus II WD-XRF



Foto 3. Rigaku WD-XRF süsteem



Rigaku ZSX Primus II abil on võimalik määrata materjalide summaarset keemilist koostist ning ka sooritada huvipakkuvate punktide keemilist analüüsi ja antud pinna keemilise koostise välja selgitamist. Seade on vastupidav proovidele, mis võiks analüsaatori erinevaid osi kahjustada (kuna põhiliselt analüüsitakse põlevkivi ja põlevkiviõli ning ka nendest tekkinud tuhkasid ja sadestisi). Rigakuga saab sooritada kvalitatiivset, kvantitatiivset ja tundmatute elementide standardivaba analüüsi. Analüüsida on võimalik elemente tahketes proovides berülliumist kuni uraanini ning vedelates proovides naatriumist uraanini.

- Seadme võimsus on 4 kW.
- WD-XRF'il on sisemine jahutussärk koos vesi-vesi tüüpi soojusvahetiga, et võimalik oleks süsteemi ühendada välise jahutussüsteemi või kraaniveega.
- Süsteemil on 10 kristalliga automaatne kristallide vahetuse süsteem.
- Võimalik on uurida isegi 500 µm suuruseid proove [20].

### 3.1.4. Elementar vario Macro cube CHN ja S ning rapid Oxy cube O elementaaranalüsaatorid

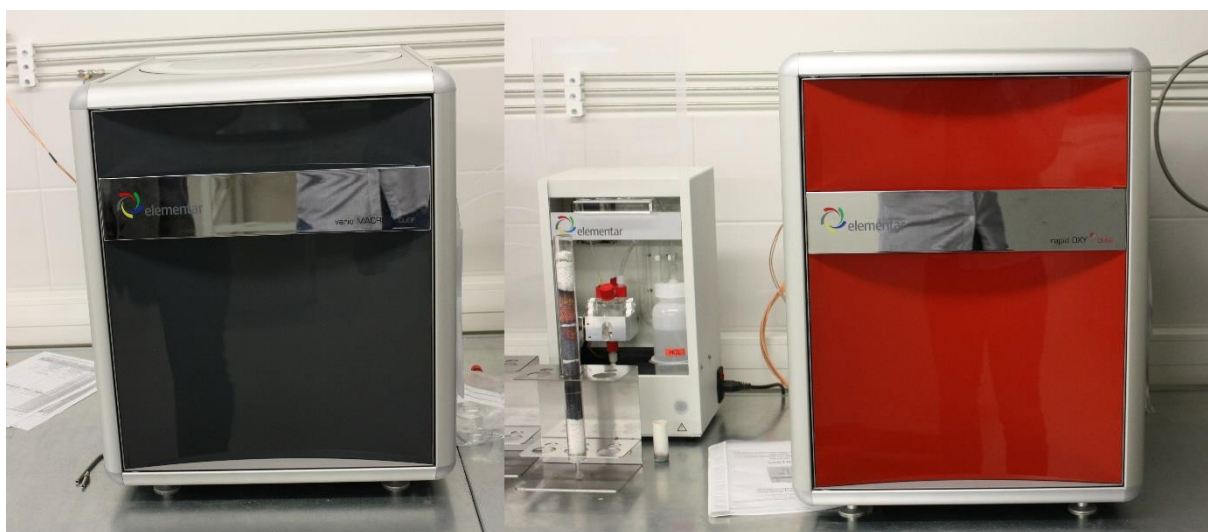


Foto 4. Elementar vario Macro cube (vasakul) ja rapid Oxy cube (paremal)

Seadmed võimaldavad nii vedelate kui ka tahkete proovide elementaalkoostise määramist. Määratakse elemente süsinik C, vesinik H, lämmastik N, väävel S ja hapnik O. Põhiliselt analüüsitakse põlevkivi ja selle põletamisel tekkivaid tuhkasid, kuid analüüsi teostatakse ka teistele ainetele või materjalidele. Elementari seadmed on vastupidavad proovide suhtes, mis võivad mõjuda seadmete osadele kahjustavalt. Seadmetel on järgmised olulisemad omadused:

- samaaegne CHNS määramine, O määramine toimub eraldi seadmes;

- seadmete tööpõhimõte – proovi põletatakse kõrgel temperatuuril puhtas hapnikus ning järgneb gaasiliste põlemisproduktide kvantitatiivne määramine;
- kalibreerimine etalonainetega (mitmepunktiline);
- võimaks määrata orgaanikat ja kõrge lendosasisaldusega orgaanikat;
- anorgaanilise süsiniku määramise võimalus ning selle eristamine orgaanilisest süsinikust;
- heeliumi ja argooni kasutamine kandegaasidena (spetsifikatsioon riigihanke taotluse dokumendist).

### 3.1.5. Quantachrome Autosorb iQ Any Gas osakeste eripinna ja poorsuse määramise süsteem



Foto 5. iQ Any Gas eripinna ja poorsuse määramise süsteem

Automatiseeritud osakeste eripinna ja poorsuse määramise süsteem võimaldab automaatselt, suure vaakumiga viia läbi gaaside sorptsiooni nii kemisorptsiooni kui ka füsisorptsiooni meetodil ühes ja samas tehnilises konfiguratsioonis, mis võimaldab analüüsida heterogeenseid katalüüte, happelisi ja väärismetalle, dissotseeruvaid ja mittedissotseeruvaid adsorptsioone, mesopoorseid materjale nagu räni-, alumiinium jt teisi oksiide. Teine füsisorptsiooni üksus toetab ja suurendab läbi viidavate analüüsides arvu [16].

Süsteemi olulisemad omadused on järgmised:

- põhisõlm – kombineeritud kemisorptsiooni ja füsisorptsiooni sõlm;
- põhisõlm on võimeline teostama mikropooride analüüsi;
- kvadrupoolspektromeeter;
- lisasektsioon füsisorptsiooniks >1000 torr rõhuanduriga;
- kaks turbomolekulaarset rõhuvähendussektsiooni integreerituna ühte seadmesse;
- mõlemad rõhuvähendussektsioonid varustatud termopaaridega vältimaks antus temperatuuri ületamist (spetsifikatsioon riigihanke tatluse dokumendist).

## 3.2. Arenguvõimalused

Praegune olukord Tallinna Tehnikaülikooli Soojustehnika instituudis kütuste uurimise seadmete osas ei ole halb, võib öelda, et selles osas on hetkeseis isegi väga hea. See tuleneb sellest, et 2014 – 2015 aastani toimus tõsine analüüsiseadmete pargi uuendamine. Kõik töös välja toodud seadmed on saanud instituuti just nendel viimastel aastatel. Sellele vaatamata on võimalik alati areneda ja olukorda veelgi edendada.

Üheks põhiliseks süsteemiks, mis Soojustehnika instituudil võiks veel olemas olla, on skaneeriv elektronmikroskoop (SEM). SEM süsteem oleks instituudile kasulik, kuna selle abil saaks teostada põlevkivile suure täpsusega uuringuid [11]. Selle süsteemiga oleks võimalik täpselt uurida põlevkivi sisemist koostist ning üleüldiselt saada uurida kütuse paljusid parameetreid (pikemalt on seda seletatud 2. peatükis) [12].

Skaneeriv elektronmikroskoop täidaks ära peaaegu kõik instituudi hetke puudused seadmete vallas. Samas, Soojustehnika instituudile sobiv SEM on üsna kallis seade – 410 000 eurot (hind riigihanke taotlusest). See on kallim kui kõik teised seadmed, mis antud bakalaureusetöös

kirjeldatud. Lisaks SEM'i ei ole pidevalt vaja, mistõttu suur investeering seisaks suure osa ajast niisama. Kuna antud seadme kasutust on võimalik instituudil ka rentida, siis selle analüüsiseadme puudumine ei ole väga suur kaotus. Piiratud rahaliste vahendite juures ongi ilmselt mõistlikum harva kasutatava väga kalli seadme analüüse sisse osta. Võib järeldada, et skaneeriva elektronmikroskoobi mitte omamine on küll puudus, aga praegune lahendus on kõiki argumente arvestades siiski mõistlikum.

Soojustehnika instituudil oleks võimalik suurendada oma võimekust, soetades energiadispersiivse röntgenfluorostentspektromeetri ehk ED XRF süsteemi. ED XRF on küll ebatäpsem süsteem kui WD XRF, aga samas seda tüüpi seadmed võivad olla väga väikesed ja nendega on võimalik koha peal mobiilselt kohe analüüs ära teha. ED XRF oleks seega täiendav WD XRF süsteemile. Samas piiratud rahaliste vahenditega olukorras on mõistlikum pidada ainult WD XRF-i, sest sellega saavutatakse parem täpsus ja kõik analüüsid saab siiski tehtud.

## KOKKUVÕTE

Energeetilises mõttes on kütuseks aine, mis ühinedes hapendajaga (tavaliselt on selleks hapnik) eraldab suure hulga soojust. Kütused võib jaotada nende agregaatoleku järgi gaasilisteks, vedelateks ja tahketeks. Kütused võib jagada ka fossiilkütusteks ja biokütusteks. Tahkete kütuste juures pakuvad suurimat huvi kütuse elementaarkoostis, kütteväärtus, mineraalosa sisaldus, niiskus, koks, tuhasisaldus ja lendosised. Vedelkütuste puhul on olulisemateks omadusteks viskoossus, leekpunkti temperatuur, hangumistemperatuur ja süttimistemperatuur.

Energeetikas on olulisteks analüüsiseadmeteks järgnevad masinad. ICP-MS – antud süsteemi puhul kasutatakse induktiivsidestunud plasmat, et aurustada proov, see siis atomiseerida ning ioniseerida. Edasi tekkinuid ionidele teostatakse massispektromeetriline analüüs. XRF - röntgenfluorostsentsil töötavate seadmete põhiprintsiipi võib kirjeldada järgmiselt: röntgenkiirgus neeldub ning tekivad ioonid, mis on ergastatud, järgnevalt lahkuvad elektronid aatomi elektronide sisekihtidest, need ioonid siirduvad põhiolekusse sellisel viisil, et mõni kõrgema kihi elektronidest langeb sisekihis mõnele vakantssele kohale ning siis vabanev energia eraldub kiirguskvandina. Sellel meetodil on kaks põhilist alamliiki: WD XRF ja ED XRF. Laine-dispersiivne röntgenfluorostsentsmeetod (WD-XRF) on hea klassikaline meetod hea lahutusvõimega. See on kõrge täpsuse ja madalate avastamispiiridega. Samas on aga seadmed suured ja kallid. Energiadispersiivsed röntgenfluorostsentspektromeetrid (ED XRF) baseeruvad energiadispersiivsetel detektoritel ning neil puuduvad liikuvad osad. Positiivse külje alt võib välja tuua, et need seadmeid saab miniaturiseerida ning, et nad sobivad madala energiaga allikate jaoks. Samas on nad väiksema lahutusvõime ja täpsusega kui WD-XRF seadmed. Skaneeriva elektronmikroskoop (SEM) – selle seadme abil saab uurida proovi elementaalkoostist ning koostise varieerumist üle proovi mikroskoopilisel skaalal. Diferentsiaalne skaneeriv kalorimeeter (DSC) – tegemist on kõige laialdasemalt kasutatava termilise tehnikaga, mille abil on võimalik kiiresti ja lihtsalt saada uuritava materjali kohta suurel hulgal infot. DSC analüsaator jälgib energia muutusi mis toimuvad proovi kuumutamisel, jahutamisel või isotermses olukorras, koos selle temperatuuriga, mille juures need muutused toimuvad. Termogravimeetriline analüsaator (TGA) - eksperimentaalne tehnika, mille puhul mõõdetakse proovi massi, temperatuuri või aja funktsioonina. TGA mõõtmise tulemusi kuvatakse tavaliselt TGA kõverana, kus ühel teljel on mass või massiprotsent ning teisel teljel on temperatuur ja/või aeg. CHNS elementanalüsaator - selle abil

on võimalik kiirelt tuvastada süsinikku, vesinikku, lämmastikku ja väävli orgaanilistes jt materjalides. Osakeste eripinna ja poorsuse määramise süsteem - osakeste eripinda ja poorsust võib määrata adsorptsiooni nähtuse abil. Kaks selle põhilist alaliiki on füsisorptsioon ja kemisorptsioon. Kalorimeeter - seadme eesmärgiks on tuvastada reaktsiooni energeetilised muutused mingitel kindlatel etteantud tingimustel.

Tallinna Tehnikaülikooli Soojustehnika instituudis on olemas kõik eelmises lõigus nimetatud seadmed peale skaneeriva elektronmikroskoobi ja energiadispersiivse röntgenfluorostsentsspektromeetri. Need on ka seadmed, mida STI võiks põhimõtteliselt omada, kui soovitaks seadmeparki veel arendada. Antud hetkel on aga lahendatud nende seadmete puudumine järgnevalt: SEM süsteemi kasutust vajadusel renditakse (kuna seadet ei lähe tihti vaja) ning ED XRF töö teeb WD XRF põhimõtteliselt ära ning seda isegi täpsemalt.

Autor leiab, et lõputöö alguses püstitatud eesmärgid said täidetud. TTÜ Soojustehnika instituudile antav hinnang on oodatult positiivne, kuna seadmeid on värskelt uuendatud.

## SUMMARY

In energetics, fuel is a substance, that when joined with an oxidizer (usually oxygen) gives away a large amount of heat. Fuels can be divided into three groups according to their aggregate state: gaseous, liquid and solid fuels. Fuels can also be divided into fossil and biofuels. The most important parameters of solid fuels are their elemental composition, heating value, mineral additives, moisture, coke, ash content and the volatile part. The most important parameters of liquid fuels are viscosity, flashpoint temperature, pour point temperature and ignition temperature.

In energetics, the following devices are most important for analysing fuels. ICP-MS - it uses inductively coupled plasma to vaporize the sample, then to atomize and ionize it. Next those ions are analysed with a mass spectrometer. XRF - the principle of operation of x-ray fluorescence analysers can be described in the following way: x-ray emission is absorbed and excited ions are formed, electrons leave from the inner electron layers of atoms, those ions proceed to main state in a way, that electrons from a higher layer fall to a vacant spot on the inner layer; now the energy that releases, releases as a photon. This method has two main categories: WD XRF and ED XRF. Wave-length dispersive x-ray fluorescence method is a good classical method with a good resolution. Its accuracy is good and the detection limits are low. On the other hand they are very big and expensive. Energy dispersive x-ray fluorescence spectrometers (ED XRF) are based on energy dispersive detectors and they do not have moving parts. On the positive side, these devices can be miniaturized and they are fit for low energy sources. On a negative side, they have a lower resolution and accuracy than WD XRF devices. SEM - scanning electron microscopes can be used to study a sample's elemental composition and the composition's variation across the sample on a microscopic scale. DSC - differential scanning calorimetry is the most widely used thermal technique that allows researchers to get great amounts of info about a sample. The DSC analyser follows energy changes that happen during the heating or cooling of a sample or an isothermal process regarding the sample. It notes the energy changes along with the temperatures that these changes take place. TGA - thermogravimetric analysis is an experimental technique, where a sample's mass is measured as a function of temperature or time. The results of TGA measurements are often viewed as a curve, where there is mass or mass percentage on one axis and temperature and/or time on the other axis. Elemental analyser - CHNS elemental analysers can identify carbon, hydrogen,

nitrogen and sulphur quickly in organic and inorganic materials. Surface area and porosity analyser - the porosity and surface area can be measured with help of adsorption. The two main kinds of adsorption are physisorption and chemisorption. Calorimeter – its purpose is to detect a reactions energetic changes on some certain standard conditions.

The Department of Thermal Engineering of Tallinn University of Technology has all the devices listed in the last paragraph, except SEM and ED XRF. These are also devices that the Department of Thermal Engineering should buy in case they should decide to improve their laboratories. At the moment, the lack of these analytical devices is solved as such: SEM is rented if needed (the device is not needed very often) and WD XRF can do the same analysis as ED XRF, often even with greater accuracy.

The author finds that the aims set in the introduction were fulfilled. The evaluation given to the Department of Thermal Engineering of TUT is expectedly positive, because the devices have just recently been bought.



## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] Poobus, A., Paist, A. Soojusgeneraatorid. Tallinn: TTÜ Kirjastus, 2008.
- [2] Draffin, N. An Introduction to Fuel Analysis. 1st ed. Oxfordshire: Petrosport, 2009.
- [3] Lackner, M., Palotás, À., Winter, F. Combustion: From Basics to Applications. Weinheim: Wiley, 2013.
- [4] Speight, J. G. Shale Oil Production Processes. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2012.
- [5] Wang, X., Economides, M. Advanced Natural Gas Engineering. Houston: Gulf Publishing Company, 2009.
- [6] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. Fundamentals of Analytical Chemistry. 9th ed. Belmont: Brooks/Cole, 2014.
- [7] Al-Makhadmeh, L., Maier, J., Al-Harashseh, M., Scheffknecht, G. (2012) Oxy-fuel technology: An experimental investigations into oil shale. - Fuel 103, 421-429
- [8] Robinson, J. W., Skelly Frame, E. M., Frame II, G. M. Undergraduate Instrumental Analysis. 7th ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.
- [9] Röntgenmeetodid, Ivo Leito loengukonspekt [WWW] [http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak2/XR\\_AKII.pdf](http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak2/XR_AKII.pdf) (10.5.2015)
- [10] Fyysika.ee õppematerjal [WWW] <http://opik.fyysika.ee/index.php/book/view/3#72> (3.06.2015)
- [11] Leica Microsystems kodulehekülg [WWW] <http://www.leica-microsystems.com/science-lab/analysis-of-oil-shale-as-an-alternative-source-of-energy/> (11.05.2015)
- [12] Jeol'i kodulehekülg [WWW] <http://www.jeolusa.com/NEWSEVENTS/PressReleases/tabid/314/ID/189/Scanning-Electron-Microscope-Reveals-The-Scream-in-Oil-Shale.aspx> (11.05.2015)
- [13] Gabbot, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. Oxford: Blackwell Publishing, 2008.
- [14] Royal Society of Chemistry kodulehekülg [WWW] [http://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29\\_tcm18-214833.pdf](http://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29_tcm18-214833.pdf) (27.5.2015)
- [15] Condon, J. B. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.

- [16] Quantachrome Autosorb iQ Any Gas brošüür [WWW] [http://www.quantachrome.com/pdf\\_brochures/iQ\\_07165.pdf](http://www.quantachrome.com/pdf_brochures/iQ_07165.pdf) (3.6.2015)
- [17] Sunner, S., Mansson, M. Combustion Calorimetry: Experimental Chemical Thermodynamics. 1st ed. Oxford: Pergamon Press, 1979.
- [18] Netzsch koduleht ja seadme brožüür [WWW] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter.html#!tabs/general> (3.6.2015)
- [19] Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS tehniline spetsifikatsioon [WWW] <http://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/cmd-support/icap-q/brochures-and-catalogs/specification-sheets/Thermo-Scientific-iCAP-Q-ICP-MS.pdf> (3.6.2015)
- [20] Rigaku kodulehekülg [WWW] <http://www.rigaku.com/en/products/xrf/primus2> (3.6.2015)