

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Füüsika Instituut

Paul Artur Timmusk
Alkogeel kütusetableti kütteväärtuse optimeerimine
Bakalaureusetöö (6 EAP)

Juhendaja: Martin Timusk, PhD

Tartu 2020

Infoleht

ALKOGEEL KÜTUSETABLETI KÜTTEVÄÄRTUSE OPTIMEERIMINE

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida ning analüüsida anorgaaniliste alkogeelide kütteväärtuse sõltuvust valmistamisparameetritest. Täpsemalt uuriti lisatava solvendi, alkoksiidi ja R-väärtuse varieerimise mõju geeli kütteväärtusele. Antud töö annab panuse ränioksiid alkogeel kütusetablettide väljatöötamise Füüsika Instituudis. Töö käigus valmistati erinevate parameetritega geele ning analüüsiti nende kütteväärtusi, kasutades pomm-tüüpi kalorimeetrit. Geelide põlemisel tekkinud jääke uuriti kanneeriva elektronmikroskoobiga, et saada ülevaade põlemise tulemusel tekkiva jääkaine makro- ning mikrostruktuuridest. Mõõdetud kütteväärtusi võrreldi ka arvutuslike tulemustega, et teada saada kas endotermilised reaktsioonid mõjutavad geeli kütteväärtust.

Märksõnad: kütusetablett, alkogeel, sool-geel meetod, kütteväärtus, jääkained, teoreetiline kütteväärtus.

CERCS klassifikatsioon: P400, füüsikaline keemia

SPECIFIC HEAT OUTPUT OPTIMIZATION OF ALCOGEL BASED FUEL TABLETS

The purpose of this work was to study and analyse the effects of gel specific heat output when varying different preparation parameters. In detail, the effects of alkoxide, solvent and R-value on gel heat of combustion were studied. A secondary objective of this research was to provide support in development of alcogel based fuel tablets in University of Tartu Institute of Physics. On the course of this research, alcogels with different parameters were synthesized. Later, each gels heat of combustion was analyzed using a bomb-type calorimeter. The residue which formed after the combustion of gels was also studied using a scanning electron microscope, to gain insight to micro- and macrostructures of the residue. Measured heat of combustion values were compared to calculated values to estimate the influence of possible chemical reactions to the gel's heat of combustion

Keywords: fuel tablet, alcogel, sol-gel method, specific heat of combustion

CERCS classification: P400, physical chemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
1.1 Autori osa töös	5
2. Kirjanduse ülevaade	6
2.1 Kütusetableti tehnoloogiad	6
2.1.1 Heksamiin.....	6
2.1.2 1,3,5-trioksaan.....	8
2.1.3 Biomaterjalidel baseeruvad kütusetabletid	9
2.1.4 Geelkütused	10
2.2 Sool-geel meetod	11
2.3 Kalorimeetria.....	14
2.4 Skanneeriv elektronmikroskoopia.....	15
2. Töö eesmärk	16
3. Eksperimentaalne osa	17
3.1 Soolide valmistamiseks kasutatud lahendid ja reagentid	17
3.2 Soolide valmistamine.....	17
3.3 Geelide kütteväärtuse mõõtmine.....	19
3.4 Teoreetilise kütteväärtuse arvutamine	22
4. Tulemused ja analüüs	24
4.2 Kütteväärtuste varieeruvus.....	24
4.3 Lahendi varieerimine	25
4.4 R-väärtuse varieerimine	28
4.5 Alkoksiidi varieerimine	29
4.6 Kütteväärtuste erinevus arvutuslikest tulemustest	30
4.7 Põlemisel tekkivate jääkainete analüüs.....	32
5. Järeldused ja kokkuvõte	35
6. Kasutatud kirjandus.....	36
Tänuavaldused.....	38

1. Sissejuhatus

Tänapäeval on üügil erinevatest materjalidest koosnevaid ning erineva otstarbega kütusetablette. Kütusetablette kasutatakse peamiselt kahel erineval otstarbel: tule süütamiseks kaminas ning vabas looduses või spetsiaalsetes matkaahjudes toidu soojendamiseks. Sõltuvalt kasutusotstarbest on nendele esitatavad nõuded erinevad. Lõkke süütamiseks kasutatavate tablettide puhul ei ole tableti kütteväärtus kriitilise tähtsusega parameeter. Samuti ei ole nende tablettide puhul vajalik puhas põlemine, kuna antud tabletid ei ole mõeldud toidu soojendamiseks.

Toidu soojendamiseks kasutatavate kütusetablettide puhul on tähtis nende kütteväärtus, kuna matkaotstarbelised kütusetabletid peavad olema oma kaalult kerged ning samas eraldama põlemisel suure soojushulga.

Tänapäeval turul olevad kõrge kütteväärtusega kütusetabletid eraldavad põlemisel gaase, mis on mürgised. Seetõttu ei saa neid kütusetablette matkaahjudes kasutada. Puhtalt põlevaid ning kõrge kütteväärtusega kütusetablette, mida saaks matkaahjus kasutada, hetkel turul veel ei ole.

Käesoleva töö üheks eesmärgiks on valmistada sool-geel meetodil rida erinevaid geele, kasutades selleks erinevaid solvente ja alkoksiide ning uurida nende kütteväärtusi.

Soolide valmistamisel kasutati alkoksiidina tetrametoksüsilaani ja tetraetoksüsilaani. Soolide valmistamisel kasutati seitset erinevat solventi, mis sool-geel protsessis on käsitletavad solventidena, kuid kütusetablettides täidavad nad kütuse rolli. Pärast soolide valmistamist ning geelistumist teostati kütteväärtuste mõõtmised pomm-tüüpi kalorimeetriga. Mõõdetud kütteväärtused varieerusid vahemikus alates 16 kJ/g kuni 29,1 kJ/g. Pärast kütteväärtuste mõõtmist koguti kokku ning dokumenteeriti ka tekkinud põlemisjääd, mida hiljem analüüsiti skanneeriva elektronmikroskoobiga.

1.1 Autori osa töös

Uuritud objektide sünteesiprotokollid valis autor koostöös töö juhendajaga. Töö autor ei teostanud mõõtmisi skaneeriva elektronmikroskoobiga. Muud mõõtmised, sünteeside läbiviimine ning andmete analüüs oli töö autori ülesanne.

2. Kirjanduse ülevaade

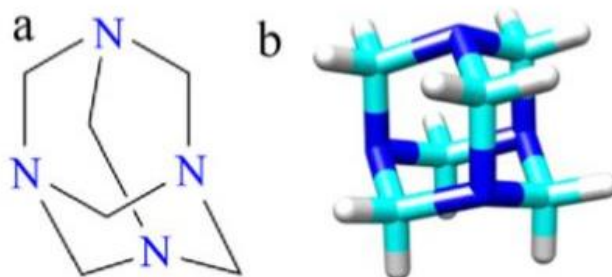
2.1 Kütusetableti tehnoloogiad

Hetkel kasutusel olevad kütusetabletid saab jaotada peamiste koostisainete poolest kaheks: tabletid, mis koosnevad valdavalt kas bioorgaanilistest materjalidest või sünteetilisest ühenditest. Matka- ja sõjaväelistes rakendustes on eelistatud tahkeid ning kõrge kütteväärtusega sünteetilisi kütusetablette, mille põhikomponentideks on üldjuhul heksamiin, polüoksümetüleen ja trioksaan.

Lisaks tahketele kütusetablettidele on laialdaselt kasutusel ka erinevad geelkütused, nagu BioFire®.

2.1.1 Heksamiin

Heksamiin ehk heksametüleentetramiin on heterotsükiline orgaaniline ühend, mille molekulaarvalem on $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Struktuurilt on heksamiini molekul puuri-laadse kujuga, kus neli lämmastiku aatomit moodustavad süsinike ligandidega koos kolmedimensionaalse tsükli, nagu on kujutatud joonisel 1. [1]



Joonis 1: Heksamiini struktuurivalem (a) ja röntgenograafiline kristallstruktuur (b) [1]

Molaarmass	140,19 g/mol
Tihedus	1,33 g/cm ³ (20°C)
Sulamistemperatuur	285-295° C (sublimeerub)
Lahustuvus vees	85,3g / 100mL
Kütteväärtus	1,003 kcal/mol (25°C)

Tabel 1. Heksamiini füüsikalised omadused [2]

Heksamiini saab odavalt toota vedelas faasis ammoniaagi ja formaldehüüdi omavahelisel reageerimisel,



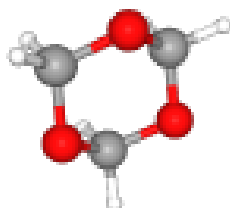
kus saadud heksamiini vesilahus, pH-d kontrollides, aurustatakse. Aurustamise protsess tõstab heksamiini kontsentratsiooni vesilahuses ning võimaldab ka selle sadenemist [2].

Madala valmistamiskulu ja laialdase kättesaadavuse tõttu on heksamiin oma suure kütteväärtuse tõttu leidnud laialdaselt kasutust ka kütusetablettides. Heksamiini füüsikalised omadused on toodud tabelis 1.20. sajandi teises pooles olid heksamiini kütusetabletid kasutusel nii sõjavägedes kui ka tsiviiltarbes, kuid nende kasutamine sõjavägede matkapõletites lõpetati. Põhjuseks oli heksamiini mittetäielikul põlemisel tekkivad mürgised vesiniksüaniidi aurud, mis suuremates kogustes (ligikaudu 10 ppm) võib põhjustada muuhulgas kilpnäärme suurenemist, iiveldust ning südame pekslemist [3,4].

Tsiviiltarbes on heksamiini kütusetabletid tänaseni levinud, kuid ohutuse ja efektiivsuse suurendamiseks on lisatud nendele ka teisi kõrge kütteväärtusega ühendeid nagu 1,3,5-trioksaan [5].

2.1.2 1,3,5-trioksaan

1,3,5-trioksaan, tuntud ka kui trioksaan, on tsükliline formaldehüüdi trimeer, mille keemiline üldvalem on $C_3H_6O_3$ ehk $(CH_2O)_3$ [6]. Trioksaani kolmedimensionaalne konformeer on esitatud joonisel 2.



Joonis 2. Trioksaani molekuli struktuurivalem [6].

Omadustelt on trioksaan vees lahustuv valge, kristalne tahkis, millel on madal sulamistemperatuur. Trioksaani füüsikalised omadused on toodud tabelis 2.

Molaarmass	90,08 g/mol
Tihedus	1,17 g/cm ³ (65°C)
Sulamistemperatuur	64° C
Aurustumistemperatuur	114,5° C
Lahustuvus vees	1,94 M (174,5g/L)
Kütteväärtus	1518 kJ/mol

Tabel 2. 1,3,5-trioksaani füüsikalised omadused [6].

Trioksaani saab tööstuslikus mahus valmistada formaldehüüdi vesilahusest, kasutades tugevat hapet katalüsaatorina ning kolme eri rõhul töötavat destillatsioonikolonni. Tavaliselt kasutatakse happena kontsentreeritud väävelhapet, kontsentratsiooniga 0,1 g g⁻¹. Kirjanduses on trioksaani saamisreaktsioon kirjeldatud kui happega katalüüsitud reaktsioon kolme formaldehüüdi molekuli vahel. Trioksaani sünteesireaktsioon on kirjeldatud valemis 2 [7].



Pärast formaldehüüdi polümeerisatsioonireaktsiooni on vaja puhta trioksaani saamiseks saadud lahus mitmes etapis destilleerida, et suurendada saaduse puhtusastet, eemaldades lahusti ja vee [7].

Trioksaani tootmine tööstuslikul skaalal sai laialdaselt alguse juba 1960-ndatel aastatel ning hiljem on valmistusprotsesse ka osaliselt veel lihtsustatud ja optimeeritud [7].

Trioksaan on tänapäeval laialdaselt kasutusel POM plastikute tootmisel. Vähesel määral on trioksaan veel tänapäevani kasutusel ka kütusetablettides [7].

Trioksaani madala leekpunkti ja vähe nähtava põlemisleegi tõttu olid trioksaani kütusetabletid 20. sajandil sõjavägedes laialdaselt kasutusel kuni 1990-ndate alguseni. Trioksaani kütusetablettide kasutamine militaartarbeks lõpetati kuna kõrbelistes kliimades täheldati tablettide sulamist ning osalist aurustumist, mille käigus trioksaan võib laguneda formaldehüüdiks [8].

2.1.3 Biomaterjalidel baseeruvad kütusetabletid

Vabamüügis on tänapäeval saadaval erinevaid orgaanilisi kütusetablette, milles kasutatakse põhilise biokomponendina töödeldud puitmaterjali. Üheks kõige levinuimaks biomaterjalil baseeruvaks kütusetabletiks on parafiiniga immutatud ning puidu töötlemise jääkidest nagu saepurust ja laastudest koosnevad kütusetabletid. Teiseks laialt levinud orgaanilisteks kütusetablettideks on Nil. Products poolt valmistatavad taaskasutatud mesilasvaha baasil tehtud tabletid [9,10].

Eelpool kirjeldatud tabletid on küll keskkonnasäästlikud ning ka kaua põlevad, kuid need sisaldavad pikki süsivesinikke nagu parafiin ning sõltuvalt tootest ka liimi või vaiku. Parafiin ja orgaanilised vaigud eraldavad põlemisel gaase, mis võivad tekitada inimestes nähaärritust või iiveldust [11].

2.1.4 Geelkütused

Erinevad geelkütused on tänapäeval laialdaselt vabamüügis saadaval. Üldiselt on kütteotstarbelised geelkütused pakendatud kas spetsiaalsesse alumiiniumist või plastist mahutisse, nagu näidatud joonisel 3 [12].



Joonis 3. Sterno alkoholi baasil geelkütuse mahuti. [13]

Geelkütuste eelis vedelate kütuste ees seisneb selles, et geelkütused hoiavad põlemise jooksul füüsilist vormi ning seetõttu ei vaja spetsiaalseid põleteid. Samuti on neid kergem käsitleda, kuna on väiksem risk lekkimise või laiali voolamise osas [12].

Tahkete kütusetablettidega võrreldes on geelkütustel kütteväärtus madalam, kuna põleva komponendina kasutatakse valdavalt alkohole, mis eraldavad põlemisel vähem heitgaase ning jääkproduktina ei teki ka tahmajääke. Kütteväärtused on alkoholi baasil geelkütustel tahkete kütusetablettidega võrreldes madalamad alkoholi väiksema kütteväärtuse tõttu [13].

Hetkel vabamüügis levinud geelkütused nagu näiteks Sterno® ja Biofire® sisaldab põleva komponendina valdavalt bioetanooli või teisi alkohole [12,14]. Kuna etanool ja teised madalamad alkoholid on aga toatemperatuuril vedelad, siis on geelkütustes kasutusel erinevad vee, alkoholi ja polümeeri lahused või viskoossust suurendavad ühendid, näiteks kaltsiumatsetaat [14].

Kuna kaltsiumatsetaat ei ole vees lahustuv, siis kasutatakse kaltsiumatsetaadi lahustamiseks vett ning saadud küllastunud lahus segatakse alkoholiga. Lahuse segunemisel alkoholiga

toimub osaline faasieraldumine alkoholi ja kaltsiumatsetaadi vahel, kuna kaltsiumatsetaat ei ole alkoholis lahustuv [14].

Ühe komponendina on geelkütustes kasutatud samuti ka dietüleen-glükooli, millel on kõrgem kütteväärtus kui etanoolil. Dietüleen-glükooli kütteväärtus on ligikaudu 2374 kJ/mol ning etanoolil 1329 kJ/mol. Samas, inimorganismi sattudes põhjustab dietüleen-glükool raskaid neeru- ja närvikahjustusi [14,15].

Eelpool loetletud erinevad geelkütuste tooted on geeljad, kuid teaduslikult ei vasta nad geeli definitsioonile. IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) defineerib geeli

Alkoholi sisaldavaid polümeerahelatega anorgaanilisi geele saab lihtsalt ning skaleeritavas koguses sünteesida sool-geel meetodil [17]. Kuid senimaani ei ole selliste geelide põlemist uuritud ega välja pakutud nende rakendusi kütustablettidena.

2.2 Sool-geel meetod

Sool-geel meetod on olnud pikalt kasutusel erineva morfoloogiaga oksiidmaterjalide või keraamika valmistamise eesmärgil. Meetod võimaldab valmistada erineva suuruse ning tihedusega kilesid, pulbreid ja monoliite [17].

Sool-geel meetodi omapära seisneb saaduses ehk soolis, mis on tahkete osakeste kolloidne suspensioon lahuses. Soolis toimuvate reaktsioonide tõttu sool aja jooksul geelistub. Geelistumiseni viib alkoksiidi hüdroolüüs, millele järgneb hüdroolüüsunud molekulide polükondensatsioon. Selle tulemusel tekivad kas polümeervõrgustikud või klastrid, sõltuvalt kasutatavatest katalüsaatoritest. Sool-geel meetodiga on võimalik valmistada geele ka teiste lähteainetega, näiteks fumaarhappe ja kaaliumpermanganaadiga, kuid laialdasemalt kasutatakse just ränialkoksiide kuna nad reageerivad kergesti veega [16].

Ränialkoksiidi reageerimisel veega toimub hüdroolüüsi reaktsioon, kus vesi reageerib alkoksiidi molekuli alküüsrühmaga [17].

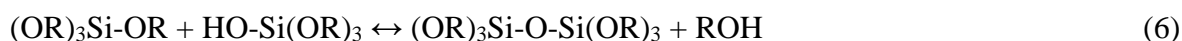
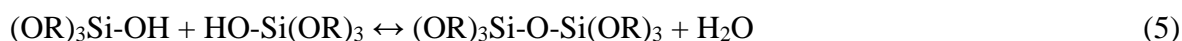


Ränialkoksiidi ja vee vahelist reaktsiooni kujutab valem 3, kus R tähistab alküülrühma. Sõltuvalt vee ja alkoksiidi omavahelisest moolsuhtest ehk R-väärtusest, võib reaktsiooni tulemusel alkoksiidi molekul osaliselt või täielikult hüdroolüüsuda. Räni alkoksiidi täieliku hüdroolüüsumine on toodud allpool, valemis 4 [17].



Kuna ränialkoksiidid, eelkõige tetraetoksüsilaan (TEOS) ja tetrametoksüsilaan (TMOS), ei ole vees hästi lahustuvad, siis kasutatakse erinevaid prootilisi või aprootilisi solvente, et vältida vedelike vahelist faasieraldust reaktsioonide algstaadiumis. Samuti võimaldab solvendi kasutamine ühtlustada lahuses vee kontsentratsiooni ning vältida vee ja alkoksiidi vahelist emulsiooni. Enamlevinud on polaarsed ning prootilised ehk eraldatava prootoniga solvendid, nagu näiteks metanool, etanool ja formamiid [18].

Hüdrolüüsi reaktsiooni tulemusel tekkinud osaliselt või täielikult hüdrolüüsunud ränialkoksiidi molekulid võivad omavahel moodustada kondensatsioonireaktsiooni käigus kovalentse sideme. Kondensatsioonireaktsioon saab toimuda kas kahe hüdrolüüsunud molekuli vahel (võrrand 5) või hüdrolüüsumata ning hüdrolüüsunud molekuli vahel (võrrand 6). Esimesel juhul on saaduseks peale polümeeri vesi, teisel juhul alkohol [17].



Need reaktsioonid saavad polümerisatsiooni protsessina toimuda uuesti ka osaliselt polükondenseerunud ränialkoksiidi molekulidega [18].

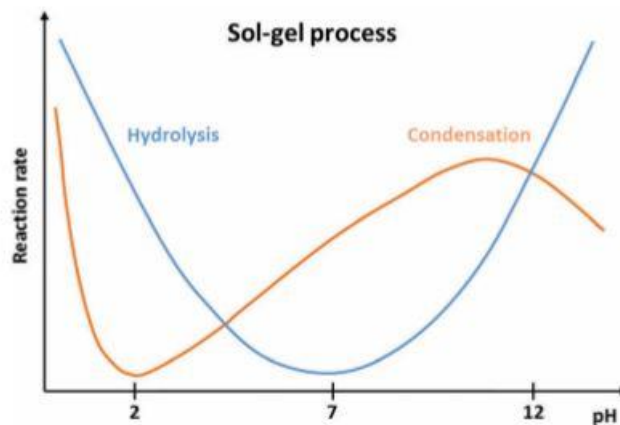
Eelpool mainitud R-väärtusest sõltub samuti kas kondensatsioonireaktsioonid toimuvad valemi 5 või 6 järgi. Kui lahuses on vee ülejääk ehk $R \geq 2$ ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$), siis toimuvad kondensatsioonireaktsioonid eelistatult valemi 5 järgi ehk kahe hüdrolüüsunud alkoksiidi molekuli vahel. Samas soodustab vee ülejääk ka hüdrolüütilise depolümerisatsiooni toimumist, vastavalt valemi 6 järgi [18].

Kui lahuses on vee osakaal alla stöhhiomeetrilise väärtuse ehk $R \leq 2$, siis toimuvad kondensatsioonireaktsioonid eelistatult hüdrolüüsunud ja hüdrolüüsumata alkoksiidi molekuli vahel. Nagu eelpool mainitud, on selle reaktsiooni saaduseks ränidioksiid ning alkohol [18].

Räni alkoksiidid saavad teatud määral küll veega reageerida, kuid neutraalse pH juures on reaktsioonid aeglased. Katalüsaatoreid kasutades on aga võimalik hüdrolüüsi kiirendada. Samuti tagab katalüsaatori kasutamine vee ja alkoksiidi täieliku reageerimise [19].

Nii happeliste kui ka nõrgalt aluseliste katalüsaatorite puhul on hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide kiirus lineaarselt sõltuvuses katalüsaatori kontsentratsioonist lahuses [19].

Kõige laialdasemalt on sool-geel meetodis kasutatud mineraalhappeid või etaanhapet, kuna happelised katalüsaatorid aitavad negatiivselt laetud alkoksürühmasid kergesti protoneerida. Tugevate happeliste katalüsaatorite puhul on hüdrolyüsi reaktsioon kiire, kuid samas on kondensatsiooni reaktsiooni kiirus madal pH 2,2 juures ränidioksiidi isoelektrilise punkti tõttu. Hüdrolyüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide kiiruste sõltuvus pH-st on toodud joonisel 4 [17].



Joonis 4. Hüdrolyüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide kiiruste sõltuvus lahuse pH-st [20].

Happelise katalüüsi korral on kondensatsioonireaktsioonid suunatud eelkõige polümeeri ahela otsadesse, mille tõttu tekivad pikemad ning vähem hargnevad polümeerid [17].

Samas aluselised katalüsaatorid, nagu ammooniumhüdroksiid, soodustavad kondensatsioonireaktsioonide kineetikat ning seetõttu tekivad kompaktsemad ja rohkem hargnevad polümeerid [18]. Liiga suure pH korral, $\text{pH} > 12$, on hüdrolyüsi- ja kondensatsiooni reaktsioonide kiirused üksteisest tunduvalt erinevad ning seetõttu on suur tõenäosus depolümeerisatsiooni toimumiseks. Selle tulemusel lagunevad suuremad polümeervõrgustikud ning moodustuvad ränidioksiidi sfäärilised nano- ja mikroosakesed [20]. Sellist, kõrge pH juures toimuvat polükondenseerunud ahelate lagunemisprotsessi nimetatakse Stöberi protsessiks [21].

Kondensatsioonireaktsioonide tulemusel tekivad polümeerahelad, mis omakorda ühinedes moodustavad polümeervõrgustikke või klastreid, sõltuvalt eelpool kirjeldatud ahelate kasvamistingimustest. Tekkinud klastrid ühinevad omakorda suuremateks klastriteks ning kui tekkinud klastri suurus saavutab reaktsioonianuma mõõtmed, muutub sool geeliks [17].

Geele saab kirjeldada kas „nõrkade“ või „tugevatena“, sõltuvalt sellest kas geeli moodustavad klastrite või ahelate sidemed on püsivad või depolümeerisatsiooni reaktsioonide tõttu

pööratavad. Samas toimuvad kondensatsioonireaktsioonid ka pärast geelistumist edasi, mistõttu võib esialgu nõrk ning pöörduvate sidemetega geel ajapikku muutuda tugevamaks [17].

Toatemperatuuril võivad kondensatsioonireaktsioonid toimuda ka mitmeid kuid pärast geelistumist mis täiendavate sidemete tekkimise tõttu geeli polümeervõrgustikus vähendab geeli pooride suurust. Seda protsessi nimetatakse geeli vananemiseks [17].

2.3 Kalorimeetria

Kalorimeetriat kasutatakse uurimisobjekti poolt neelatava või eralduva soojushulga hindamiseks. Kuigi on olemas erinevaid kalorimeetria meetodikaid ning erinevaid kalorimeetreid, sobib põlemiskalorimeetria eelkõige kütuste kütteväärtuse hindamiseks. Põlemiskalorimeetria majandusliku tähtsuse tõttu on mõõtmismetoodika nii riikide siseselt kui ka rahvusvaheliselt standardiseeritud (erinevad ASTM, ISO ning DIN standardid) [22].

Põlemiskalorimeetrias mõõdetakse spetsiaalsete pomm-tüüpi kalorimeetritega põlemise tulemusel tekkinud jahutusvedeliku temperatuuri muutust ning selleks kulunud aega. Saadud väärtustest on võimalik, sõltuvalt pomm-kalorimeetri tööpõhimõttest, arvutada uuritava materjali täpne kütteväärtus. Tänapäeval valmistatavad pomm-kalorimeetrid suudavad täpselt mõõta kuni 30 kJ suurusega põlemissoojuseid, mis üldiselt võrdub kuni ligikaudu 1g suuruste proovidega [22].

Pomm-kalorimeetrites asub uurimisobjekt metallist õhukindla anuma ehk pommi sees, mis on survestatud hapnikuga. Hapniku kasutamine õhu asemel tagab proovi täieliku põlemise. Samuti on hapnikurikka keskkonna tõttu proovi põlemistemperatuurid kõrgemad [22].

2.4 Skanneeriv elektronmikroskoopia

Skanneerivat elektronmikroskoopi (SEM) kasutatakse peamiselt uurimisobjektide mikroskoopiliste omaduste uurimiseks, kus uurimisobjekt või selle uuritavad omadused on üldjuhul mõõtetelt väiksemad kui optiline lainepikkus. Elektronmikroskoobiga on võimalik, sõltuvalt elektronmikroskoobist, vaadelda uurimisobjekte kuni 300 000x suurendusega, kuna emiteerunud elektronide lainepikkus on mitmeid tuhandeid kordi väiksem kui optilisel valgusel [23].

Elektronmikroskoobis kiiratakse elektronkiir prooviosale ning selle tulemusel proovi pinnalt emiteerunud või peegeldunud elektronid tuvastatakse elektrondetektoriga. Skanneeritud pildi saamiseks liigutakse kiirega rastermeetodil üle kogu uuritava pinna [24].

Pildi loomisel kasutatakse sekundaarseid elektrone ning ka pinnalt peegeldunud elektrone, kuna detekteeritavad intensiivsused varieeruvad suuremal määral. Varieeruvus intensiivsuses sõltub peamiselt proovi pinna geomeetriast ning elektronide interaktsioonist proovi pinnal ning pinna lähedal olevate aatomitega [25].

2. Töö eesmärk

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida ning analüüsida orgaaniliste alkogeelide kütteväärtuse sõltuvust järgnevatest tingimustest:

- Lisatava solventi varieerimise mõju geeli kütteväärtusele;
- Valmistamisel kasutatud kahekomponendiliste solventide mõju geeli kütteväärtusele;
- Kasutatava alkoksiidi mõju geeli kütteväärtusele;
- R-väärtuse varieerimise mõju kütteväärtusele;
- Võrrelda arvutatud ja mõõdetud kütteväärtusi.
- Põlemise tulemusena tekkinud jääkainete analüüs.

Täiendavaks eesmärgiks on ka kütteväärtuste analüüsi põhjal toetada alkogeel kütusetablettide väljatöötamist Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis.

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Soolide valmistamiseks kasutatud solvendid ja reagentid

Soolide valmistamiseks kasutati järgmiseid ühendeid:

- Metanool (Sigma-Aldrich, 99,8%)
- Etanool (Sigma-Aldrich, 96%)
- N-Propanool (Sigma-Aldrich, 99,5%)
- N-Butanool (Sigma-Aldrich, 99,4%)
- N-Pentanool (Sigma-Aldrich, 99%)
- Ammooniumhüdrosiid (NH_4OH) (Sigma-Aldrich, 28%-30% lahus)
- Naatriumhüdrosiid (NaOH) (INFO) (Sigma-Aldrich, 98%)
- Tetrametoksüsilaan (TMOS) (Sigma-Aldrich, 99%)
- Tetraetoksüsilaan (TEOS) (Sigma-Aldrich, 99%)
- Destilleeritud vesi (Milli-Q)

3.2 Soolide valmistamine

Soolid valmistati sool-geel meetodil, kasutades ränialkoksiidina tetrametoksüsilaani (TMOS) ning tetraetoksüsilaani (TEOS). Hüdrolyüsi- ja kondensatsioonireaktsioonide kiiruse tõstmiseks kasutati nii happelist kui ka aluselist katalüsaatorit. Happelise katalüsaatorina kasutati ammooniumhüdrosiidi 0,04 M vesilahust, aluselise katalüsaatorina kasutati sama molaarsusega naatriumhüdrosiidi vesilahust.

Soole valmistati kahe erineva R-väärtusega, $R=2$ ja $R=4$. Soole valmistati mitme erineva koostisega ning esimesena valmistati sool, kasutades katalüsaatorina ammooniumhüdrosiidi ning solvendina metanooli. Sooli R-väärtus oli 4 ning alkoksiidi ja metanooli moolisuhe oli 1:8 (alkoksiid:solvent).

Soolide valmistamise protsess oli järgmine:

1. Reaktsioonianumasse valati kindel kogus solventi;
2. Anumasse lisati, moolsuhtest lähtuvalt, arvutatud kogus toatemperatuuril olevat alkoksiidi ning segati magnetsegajaga ca. 3 minutit;
3. Moolsuhte põhjal arvutatud kogus katalüsaatori vesilahust lisati aeglaselt (umbkaudu 2-3 tilka sekundis) reaktsioonianumasse.

Alates vee lisamise algusest alustati sooli segamiseks kulunud aja mõõtmist. Kõiki soole segati ligikaudu 12 minutit ning seejärel valati sool 15mL tsentrifuugituubidesse nii, et igas tuubis oli ligikaudu 3mL sooli. Seejärel jäeti soolid geelistuma.

Ülevaade kõikidest valmistatud soolidest on toodud tabelis 3.

Jrk. Nr.	Alkoksiid	R-väärtus	Solvent	Katalüsaator
1.	TMOS	4	n-Propanool	NaOH
2.	TMOS	4	n-Butanool	NaOH
3.	TMOS	4	60% metanool + 40% n-pentanool	NaOH
4.	TMOS	4	Metanool	NH ₄ OH
5.	TMOS	4	Etanool	NaOH
6.	TMOS	2	Metanool	NH ₄ OH
7.	TMOS	2	85% metanool + 15% heptaan	NH ₄ OH
8.	TMOS	2	60% etanool + 40% n-propanool	NaOH
9.	TMOS	2	n-Propanool	NaOH
10.	TEOS	2	Etanool	NH ₄ OH
11.	TEOS	2	n-Propanool	NH ₄ OH

Tabel 3. Kõikide valmistatud soolide komponendid ning R-väärtused.

Kolme sooli puhul oli lisatavaks solvendiks kahekomponendiline lahus (vt. tabel 3). Lisatavas solvendis kasutatud komponendid on tabelis esitatud mahuosadena, kus lisatava solvendi kogus on võrdne metanooli ruumalaga, võttes eelduseks alkoksiidi ja metanooli moolsuhte 1:8.

3.3 Geelide kütteväärtuse mõõtmine

Kütteväärtuste mõõtmiseks kasutatud ained ning seadmed:

- Kütusetablett IKA C 723
- Kaal A&D Company Ltd. HR-250A
- Pomm-kalorimeeter IKA C200, koos opereerimiseks vajalike lisaseadmetega.

Geelide kütteväärtuste mõõtmiseks kasutati Tartu Ülikooli keemia instituudis olevat pomm-tüüpi kalorimeetrit IKA C 200, mis teostas mõõtmised ning kütteväärtuste arvutused automaatselt.

Enne iga mõõteseeria algust kalorimeeter kalibreeriti, kasutades tootja poolt valmistatud kütusetablette IKA C 723. Lähtudes kalorimeetri tootja-poolsetest soovistest, kalibreeriti vajadusel kalorimeeter ka mõõteseeria jooksul, pärast seeria jooksul tehtud igat viit mõõtmist.

Korrektsete tulemuste saamiseks kaaluti kalibreerimiseks kasutatud kõik kütusetabletid vahetult enne kalorimeetrisse asetamist. Kaalumiseks kasutati ettevõtte A&D Company Ltd. valmistatud kaalu HR-250A. Põlemistablettide kaalumist on kujutatud joonisel 5.



Joonis 5. Kütusetablettide IKA C 723 kaalumine koos põlemisanumaga.

Sarnaselt kalibreerimiseks kasutatud kütusetablettidele kaaluti ka iga mõõtmiseks kasutatud geel sama kaalu ning identse põlemisanumaga. Saadud väärtused sisestati enne iga mõõtmise ning kalibreerimise alustamist kalorimeetri CalWin tarkvarasse.

Geelide käsitlemisel märgiti üles ka nende haprus ning läbipaistvus.

Geelide täpne mõõteprotseduur oli järgmine:

1. Geel eemaldati tsentrifuugituubist ning vajadusel lõigati skalpelliga väiksemaks, et geeli põlemisel eralduv soojushulk ei ületaks kalorimeetri maksimaalset mõõdetavat soojushulka (40 kJ);
2. Iga geel või selle osa kaaluti vahetult enne pommi asetamist koos põlemisanumaga, kontrollides ka igal kaalumisel põlemisanuma enda kaalu;
3. Geel asetati põlemisanumaga koos vastavasse hoidjasse ning lisati standartne, geeli süütamiseks kasutatav, puuvillast süütenöör (kütteväärtusega 5 J). Hoidja koos põlemisanuma ning süütenööriga on näidatud joonisel 6;



Joonis 6. Põlemisanum koos süütenööriga, asetatuna pommi hoidjasse.

4. Pommi põhja lisati 5 mL destilleeritud vett, et pommi sulgemisel oleks pommis olev õhk küllastunud ning seega geeli poorides olev alkohol aurustuks väiksemal määral.

Kütteväärtuse mõõtmise jooksul kondenseerus põlemise jooksul aurustunud vesi pommi seintele ning seeläbi ei mõjutanud see saadud kütteväärtust;

5. Pomm survestati ligikaudu 32 bar-i hapnikuga, kasutades selleks spetsiaalset survestusjaama. Hapnikuga survestamine tagas geeli täieliku põlemise;
6. Pomm asetati kalorimeetrisse ning kaalumisel saadud tulemus sisestati CalWin tarkvarasse. Pommi asetust kalorimeetris on kujutatud joonisel 7;



Joonis 7. Pommi asetust kalorimeetris vahetult pärast mõõtmise teostamist.

7. Pärast mõõtmist vähendati pommi oleval rõhul normaalarõhuni, kasutades selleks spetsiaalset ventileerimisseadet;
8. Proovide põlemisel tekkinud jääk kaaluti ning märgiti üles koos CalWin tarkvarast saadud geeli kütteväärtusega;
9. Põlemisjäätid koguti eraldi õhukindlatesse kilekottidesse hilisemaks uurimiseks elektronmikroskoobiga.

3.4 Teoreetilise kütteväärtuse arvutamine

Lähtudes mõõdetud geeli massist ning teades kõikide lähteainete moolsuhteid ning molaarmasse on võimalik välja arvutada geelis olnud solvendi kogus. Samuti on võimalik arvutada alkoksiidi hüdrolüüsireaktsiooni tulemusel tekkinud võimalik alkoholi kogus.

Geelis olnud solvendi mass on avaldatav järgmiselt:

Nagu on esitatud valemis 7, koosneb geeli mass komponentidest, milleks on kasutatud lähteained. Alkoksiid, vesi ja solvent (metanool), moolsuhtes 1:2:8 või 1:4:8, sõltuvalt R-väärtusest. Valemites 8-10 on esitatud solvendi massi avaldamine valemist 7.

$$x \cdot M_{\text{alkoksiid}} + R \cdot x \cdot M_{\text{vesi}} + \frac{8 \cdot x \cdot M_{\text{MeOH}} \cdot \rho_{\text{solvent}}}{\rho_{\text{MeOH}}} = m_{\text{geel}} \quad (7)$$

$$x \cdot \left(M_{\text{alkoksiid}} + R \cdot M_{\text{vesi}} + \frac{8 \cdot M_{\text{MeOH}} \cdot \rho_{\text{solvent}}}{\rho_{\text{MeOH}}} \right) = m_{\text{geel}} \quad (8)$$

$$x = \frac{m_{\text{geel}}}{\left(M_{\text{alkoksiid}} + R \cdot M_{\text{vesi}} + \frac{8 \cdot M_{\text{MeOH}} \cdot \rho_{\text{solvent}}}{\rho_{\text{MeOH}}} \right)} \quad (9)$$

$$m_{\text{solvent}} = \frac{8 \cdot x \cdot M_{\text{MeOH}} \cdot \rho_{\text{solvent}}}{\rho_{\text{MeOH}}} \quad (10)$$

x – alkoksiidi ainehulk soojusjuhtivuse mõõtmiseks kasutatud geeli tükkis (mol)

m_{geel} – geeli mass (g);

m_{solvent} – lisatud solvendi arvutuslik mass (g);

$M_{\text{alkoksiid}}$ – alkoksiidi molaarmass (g/mol);

$M_{\text{kat.vesilahus}}$ – katalüsaatoriga vesilahuse keskmine molaarmass (moolosa põhjal);

M_{MeOH} – metanooli molaarmass (g/mol);

R – geeli R-väärtus;

ρ_{solvent} – lisatud solvendi tihedus (g/cm³);

ρ_{metanool} – metanooli tihedus (g/cm^3).

Hüdrolüüsireaktsiooni tulemusel tekkinud alkoholi mass on arvutatav valemiga 11:

$$m_{\text{alkohol}} = x \cdot n \cdot M_{\text{alkohol}} \quad (11)$$

M_{alkohol} – Hüdrolüüsireaktsiooni tulemusel tekkiva alkoholi molaarmass (g/mol);

n – alkoksiidi ligandide arv;

m_{alkohol} – hüdrolüüsireaktsiooni tulemusel tekkiva alkoholi mass (g);

Viimaks on võimalik arvutatud masside põhjal leida solvendi kütteväärtus (valem 12):

$$H_{\text{geel}} = \frac{m_{\text{solvent}} \cdot H_{\text{solvent}} + m_{\text{alkohol}} \cdot H_{\text{alkohol}}}{m_{\text{geel}}} \quad (12)$$

H_{solvent} – solvendi kütteväärtus (J/g);

H_{alkohol} – hüdrolüüsireaktsiooni tulemusel tekkinud alkoholi kütteväärtus (J/g);

H_{geel} – geeli arvutuslik kütteväärtus (J/g).

Eelpool toodud valemeid kasutades arvutati teoreetiline kütteväärtus, mis koosnes lisatud solvendi kütteväärtusest ning hüdrolüüsireaktsiooni käigus tekkinud alkoholi kütteväärtusest. Kütteväärtused arvutati, lähtudes lisatud solvendi massist ning reaktsioonide tulemusel tekkinud alkoholi massist.

Kahekomponendilise solvendi puhul arvutati solvendi tihedus komponentide massiprotsendi põhjal arvutatud keskmisest. Saadud keskmise tiheduse põhjal arvutati kahekomponendiliste solventide kütteväärtused.

4. Tulemused ja analüüs

Enamik geele olid visuaalselt vähesel määral valgust hajutavad ning kätega käsitletavad.

Geelid, mille valmistamisel oli solvendina kasutatud butanooli või metanooli ja pentanooli segu, olid haprad ning nende käsitlemine kätega oli keerulisem. Erinevus tugevuses tuleb tõenäoliselt butanooli suuremast viskoossusest. Kirjandusest on teada, et hüdroolüüsireaktsioonide kiirus sõltub kasutatud solventide viskoossusest [26]. Hüdroolüüsireaktsioonide kiirusest sõltub omakorda kui kiiresti geel vananeb ning saavutab oma lõpliku tugevuse.

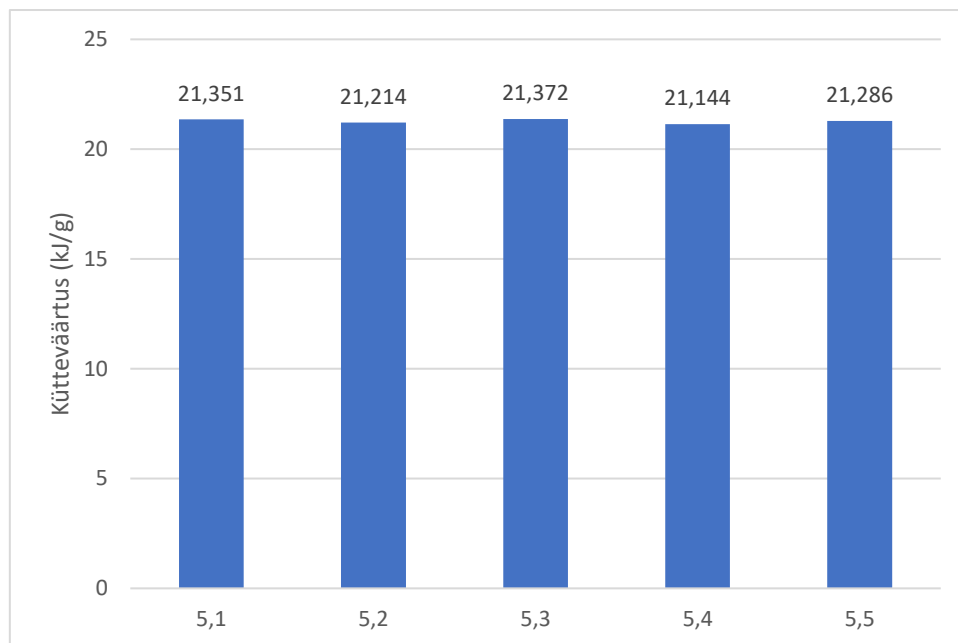
Reaktsioonide aeglasema kulgemise tõttu ei vananenud geel samavõrd kiiresti kui teised, madalamate alkoholidega geelid, mis tõenäoliselt põhjustas eelpool mainitud geeli käitlemisel nähtud väiksemat tugevust.

Kokku teostati kütteväärtuse mõõtmised üheteistkümne erineva geeliga. Suurima kütteväärtusega geel saadi, kasutades TEOS alkoksiidi.

Järgnevates alapeatükkides on analüüsitud iga uuritud parameetri mõju eraldi.

4.2 Kütteväärtuste varieeruvus

Kütteväärtuste mõõtmiste käigus mõõdeti ka viie samast soolist valmistatud geeli kütteväärtused, et hinnata kui palju kalorimeeter ning geelide käsitlemine mõõtmistulemusi mõjutab. Geelid valmistati kasutades alkoksiidina TMOS-i ning solvendina metanooli moolsuhtega 1:8 (TMOS:metanool). Geelide R-väärtus ehk alkoksiidi ja vee moolsuhe oli $R=4$. Saadud kütteväärtused on toodud joonisel 4.



Joonis 8. TMOS geeli kütteväärtuste varieeruvus, solvendiks metanool ning R=2.

Jooniselt 8 on näha, et mõõdetud kütteväärtused varieerusid kuni 230J/g võrra. Saadud kütteväärtuste aritmeetiline keskmine on 21,273 kJ/g.

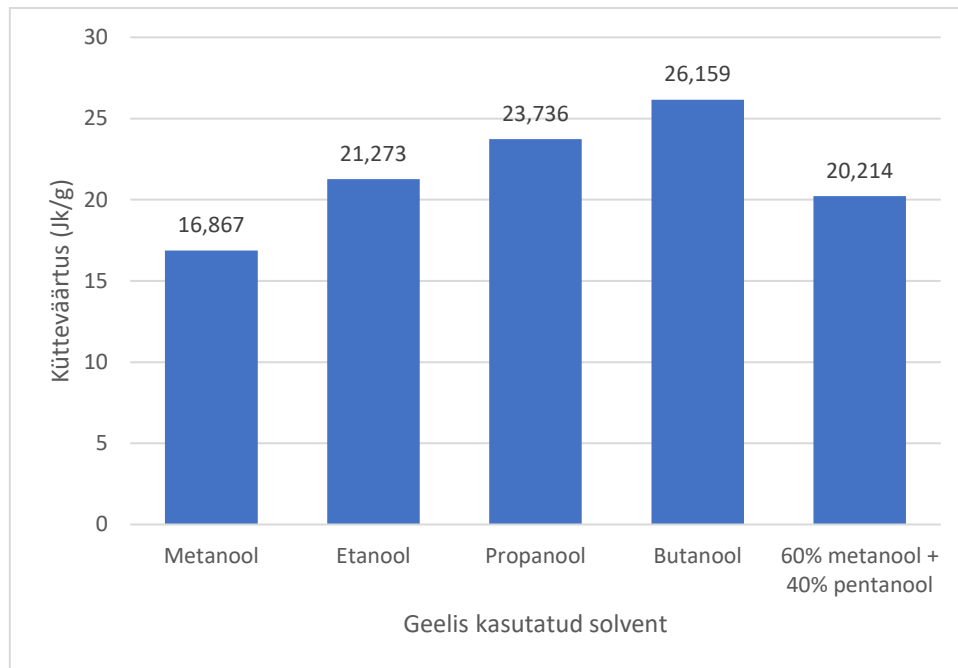
Kütteväärtuste erinevus on tingitud tõenäoliselt geelide käsitlemise jooksul aurustunud solvendist ning tõenäoliselt ka kalorimeetri määramatusest. On vähetõenäoline, et kütteväärtuste erinevus on tingitud solvendi ebahühtlasest jagunemisest geelide vahel, kuna sooli segati vahetult kuni tsentrifuugituubidesse valamiseni.

Joonisel 8 toodud mõõtmistulemuste A-tüüpi laiendmääramatus arvutati valemi 8 kohaselt ning 95% usaldusnivool on määramatuseks 119J/g.

$$U_A(\bar{x}) = t_{v,\beta} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (8)$$

4.3 Solvendi varieerimine

Kokku kasutati soolides solvendina seitset erinevat alkoholi, alkaani või nende segu. Soolid valmistati kahe erineva R-väärtuse ning alkoksiidiga. Andmete võrreldavuseks on joonistel 9, 10 ja 11 esitatud andmed grupeeritud alkoksiidi ja R-väärtuse põhjal.

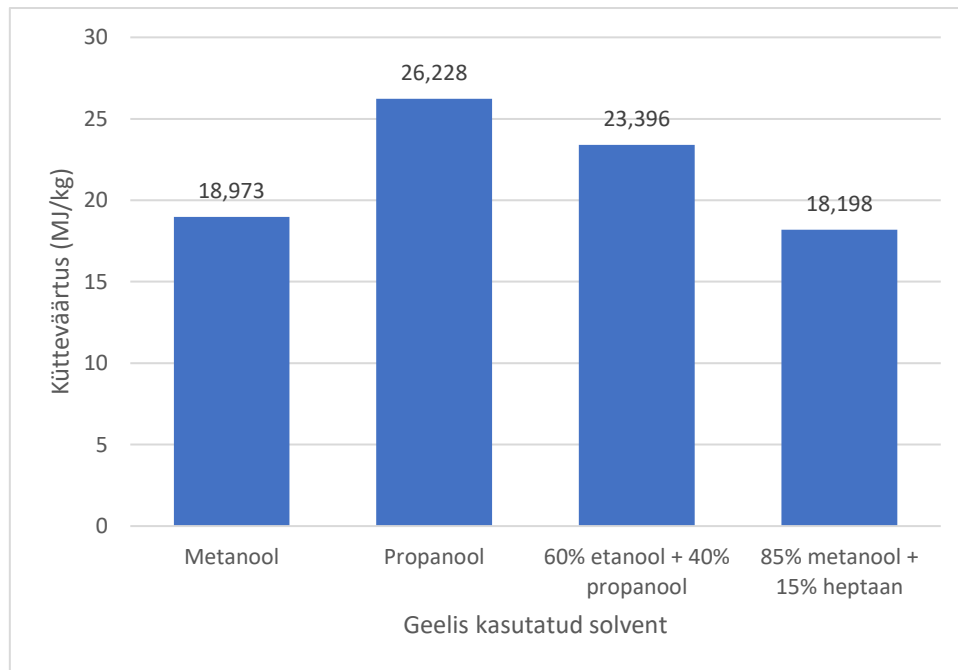


Joonis 9. TMOS geelide kütteväärtuse sõltuvus solvendist (R=4).

Jooniselt 9 on näha, et suurema C/OH suhtega ning seega ka suurema kütteväärtusega solvende kasutades suureneb ka geeli kütteväärtus. Lisaks solvendile on geeli poorides ka hüdrolüüsireaktsiooni produktina tekkiv metanool.

Alkoksiidi ja vee moolsuhte R=4 puhul oli propanooliga geelil ligikaudu 40% kõrgem kütteväärtus kui metanooliga geelil.

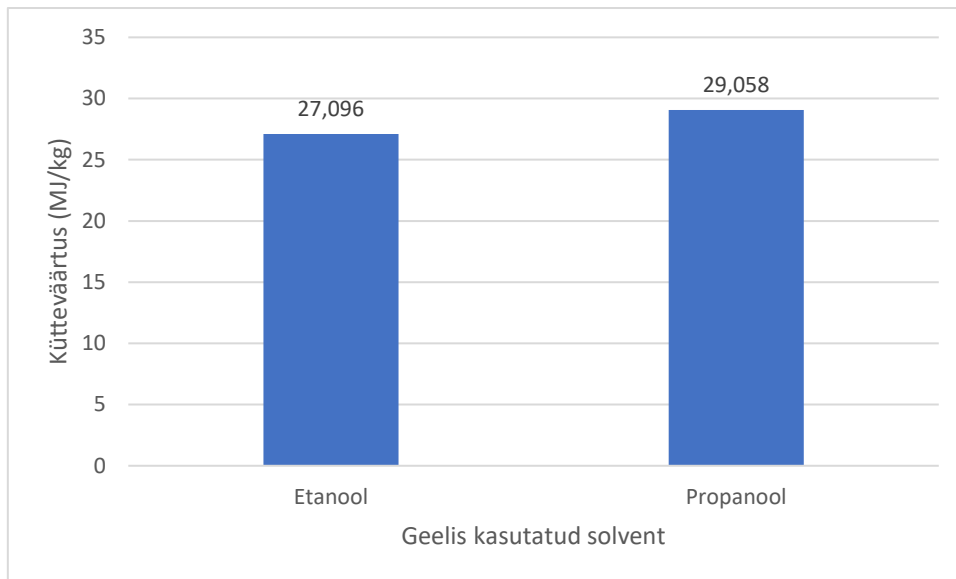
Suurem alkoksiidi ja solvendi moolsuhe tõstaks teoreetiliselt ka geeli kütteväärtust, kuid sooli suurema ruumala tõttu on tekkivad geelid hapramad.



Joonis 10. TMOS geelide kütteväärtuse sõltuvus solvendist (R=2).

Joonisel 10 esitatud tulpdiaagrammilt on näha, et ka alkoksiidi ja vee vahelise moolsuhte R=2 korral on geelide kütteväärtused sarnaselt sõltuvad solvendina kasutatud alkoholi kütteväärtusest. Geelil, mille valmistamisel kasutati solvendina metanooli ja heptaani segu, oli mõõdetud kütteväärtus 4% väiksem kui metanooliga geelil. Võrreldes metanooliga, on heptaanil kõrgem kütteväärtus ning väiksem tihedus, seega teoreetiliselt peaks olema sellel geelil metanooliga geelist suurem kütteväärtus. Tõenäoline põhjus heptaaniga geeli madalamale kütteväärtusele on heptaani mittetäielik põlemine.

TMOS baasil geel, mille valmistamisel kasutati solvendina propanooli, andis 38% kõrgema kütteväärtuse kui sarnane geel metanooliga.



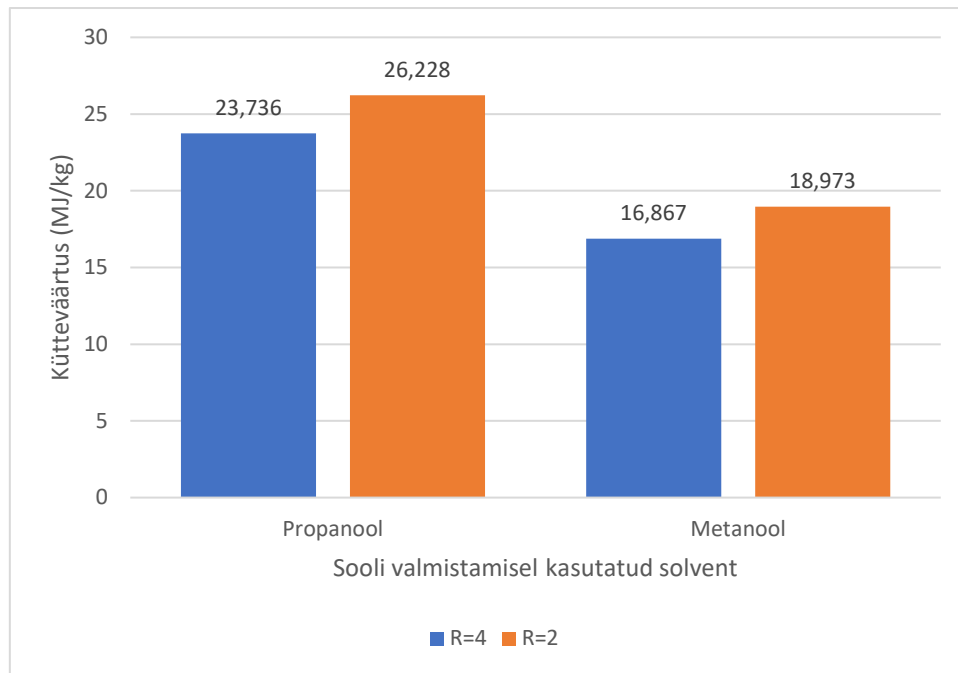
Joonis 11. TEOS geelide kütteväärtuse sõltuvus solvendist (R=2).

Sarnaselt TMOS põhjal valmistatud geelidega on ka TEOS baasil geelide puhul näha kütteväärtuse sõltuvust solvendist. Joonisel 11 näidatud tulemuste põhjal andis propanooliga geel ~3 kJ/g suurema kütteväärtuse kui etanooliga TEOS baasil geel.

4.4 R-väärtuse varieerimine

Geelid valmistati kahe erineva R-väärtusega, R=4 ja R=2, et võrrelda kuidas mõjutab erinev R-väärtus sarnaste geelide kütteväärtusi.

Hüdrolüüsireaktsiooni põhjal on vaja ühe molekuli alkoksiidi hüdrolüüsumiseks nelja vee molekuli, kuid vesi tekib ka ühe võimaliku kondensatsioonireaktsiooni kõrvalproduktina. Seega, R=4 puhul on geeli poorides tegelikult vee ülejääk ning R=2 puhul on algne vee kogus piisav, et kõik hüdrolüüsi- ja kondensatsioonireaktsioonid saaksid toimuda. Geelide kütteväärtuse sõltuvus alkoksiidi ja vee moolsuhtest on toodud joonisel 12.



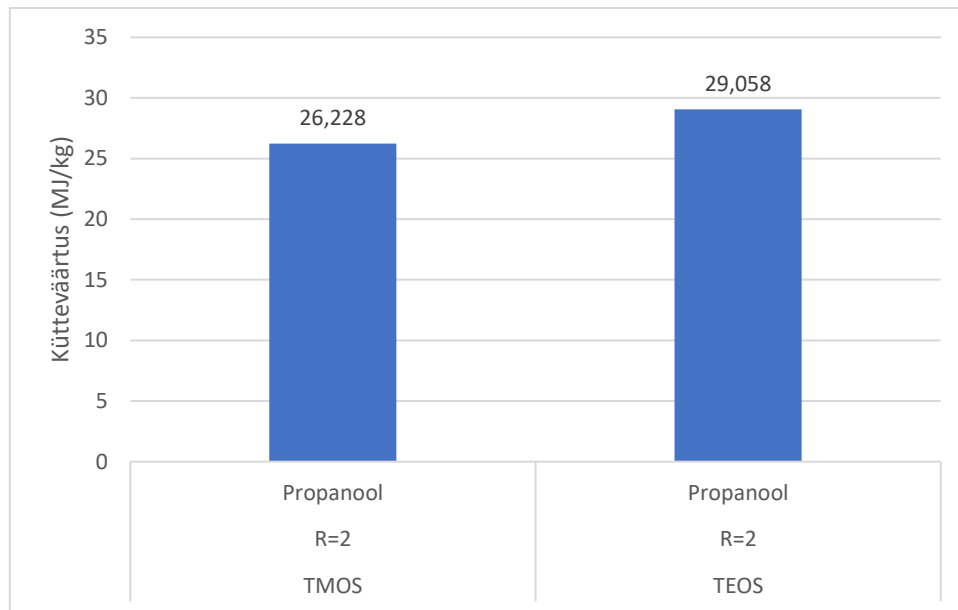
Joonis 12. TMOS geeli kütteväärtuse sõltuvus R-väärtusest (R=2 ja R=4).

Jooniselt 12 on näha, et kahe erineva solvendi, metanooli ja propanooli puhul on R=4 korral kütteväärtus ligikaudu 10% väiksem. Põhjus seisneb R=4 puhul suuremast vee kontsentratsioonist geeli poorides. Nimelt, R=4 puhul moodustab vee mass ühikulise massiga geelis suurema osa kui R=2 puhul. Seega on R=4 puhul geeli poorides koguseliselt vähem alkoholi ning kütteväärtus on selle võrra väiksem.

Mõlema R-väärtuse puhul on propanooliga TMOS geelid ligikaudu 40% suurema kütteväärtusega kui sarnased geelid metanooliga. Kütteväärtuse erinevus tuleneb propanooli kõrgemast kütteväärtusest.

4.5 Alkoksiidi varieerimine

TMOS asemel TEOS alkoksiidi kasutades olid kütteväärtused tunduvalt suuremad. Põhjuseks TEOS alkoksiidi hüdrolüüsumisel tekkiv etanool, millel on kõrgem kütteväärtus kui metanoolil. Tulemused alkoksiidi varieerimise kohta on esitatud joonisel 13.



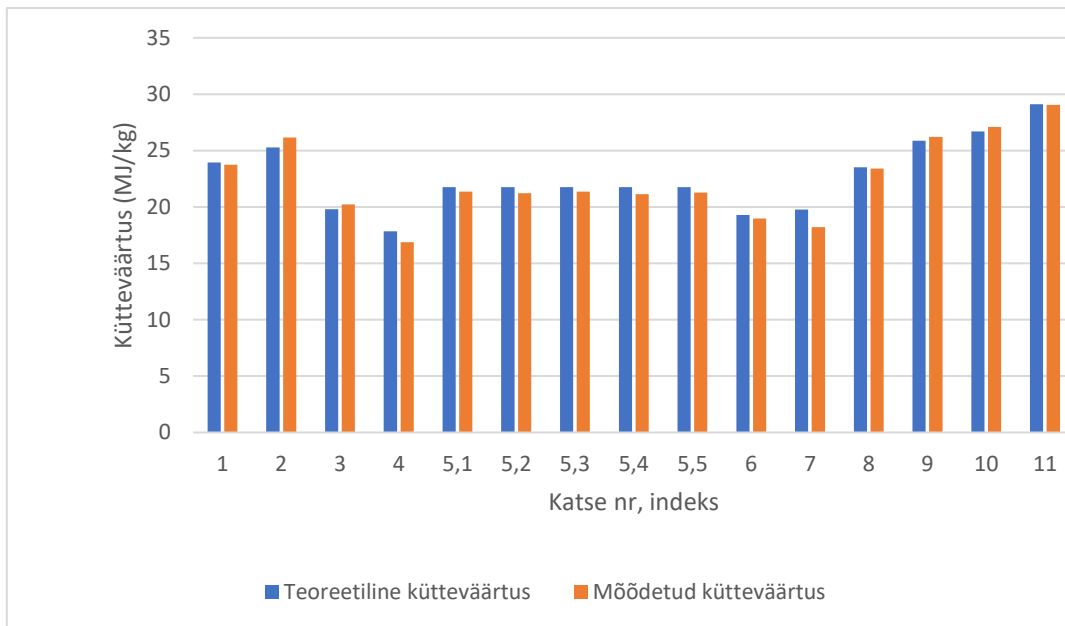
Joonis 13. Erinevate alkoksiididega geelide kütteväärtused.

Nii TMOS kui ka TEOS geelidel oli solvent ning R-väärtus samad, kuid kütteväärtus erines ligikaudu 2,8kJ/g ehk 10,7%. TEOS alkoksiidiga geeli suurem kütteväärtus on tingitud räni aatomi küljes olevatest etoksü-rühmadest, mis hüdroolüüsireaktsiooni tulemusena annavad reaktsiooniproduktina etanooli. Seega, nende kahe geeli kütteväärtuste erinevus tuleneb alkoksiidide hüdroolüüsireaktsiooni tulemusel tekkinud alkoholide kütteväärtuste erinevusest.

4.6 Kütteväärtuste erinevus arvutuslikest tulemustest

Mõõdetud kütteväärtusi võrreldi arvutuslike tulemustega, et uurida kas geeli kütteväärtust saab otseselt arvutada kasutatud lähteainete kogustest. Täiendavaks eesmärgiks oli teada saada, kui suurel määral mõjutavad võimalikud endotermilised reaktsioonid geelide kütteväärtust.

Iga geeli arvutatud kütteväärtus erines katselistest tulemustest enamjaolt kuni 5%. Erinevus on tõenäoliselt tingitud geeli käsitlemise jooksul geeli pooridest aurustunud alkoholist ning ka sooli valmistamisel kasutatud pipettide määramatusest. Samuti on tõenäoline, et mingi osa solvendist aurustus sooli valmistamise jooksul. Kütteväärtust võivad veel mõjutada ka võimalikud endotermilised reaktsioonid, mis toimuvad põlemise jooksul.



Joonis 14. Arvutatud ja mõõdetud kütteväärtused.

Nagu on kujutatud joonisel 14, on teoreetilised kütteväärtused kooskõlas mõõdetud kütteväärtustega ning suuri hälbeid ei esine. Suurim erinevus teoreetilise ja mõõdetud kütteväärtuse vahel geelil nr. 7, mille valmistamisel kasutati alkoksiidina TMOS-i ning solvendina 85% metanool ja 15% heptaani segu (mahuprotsent). Tõenäoline selgitus antud hälbele on kütuse põlemiseks vajalike aurude kontsentratsioonivahemik hapnikus, mis heptaanil on ligikaudu 6 korda kitsam kui metanoolil. Seetõttu võis teatud osa heptaani aurudest põlemisel mitte osaleda, kuna aurude kontsentratsioon põlemiskambri mingis ruumipunktis oli põlemiseks liiga kõrge või liiga madal.

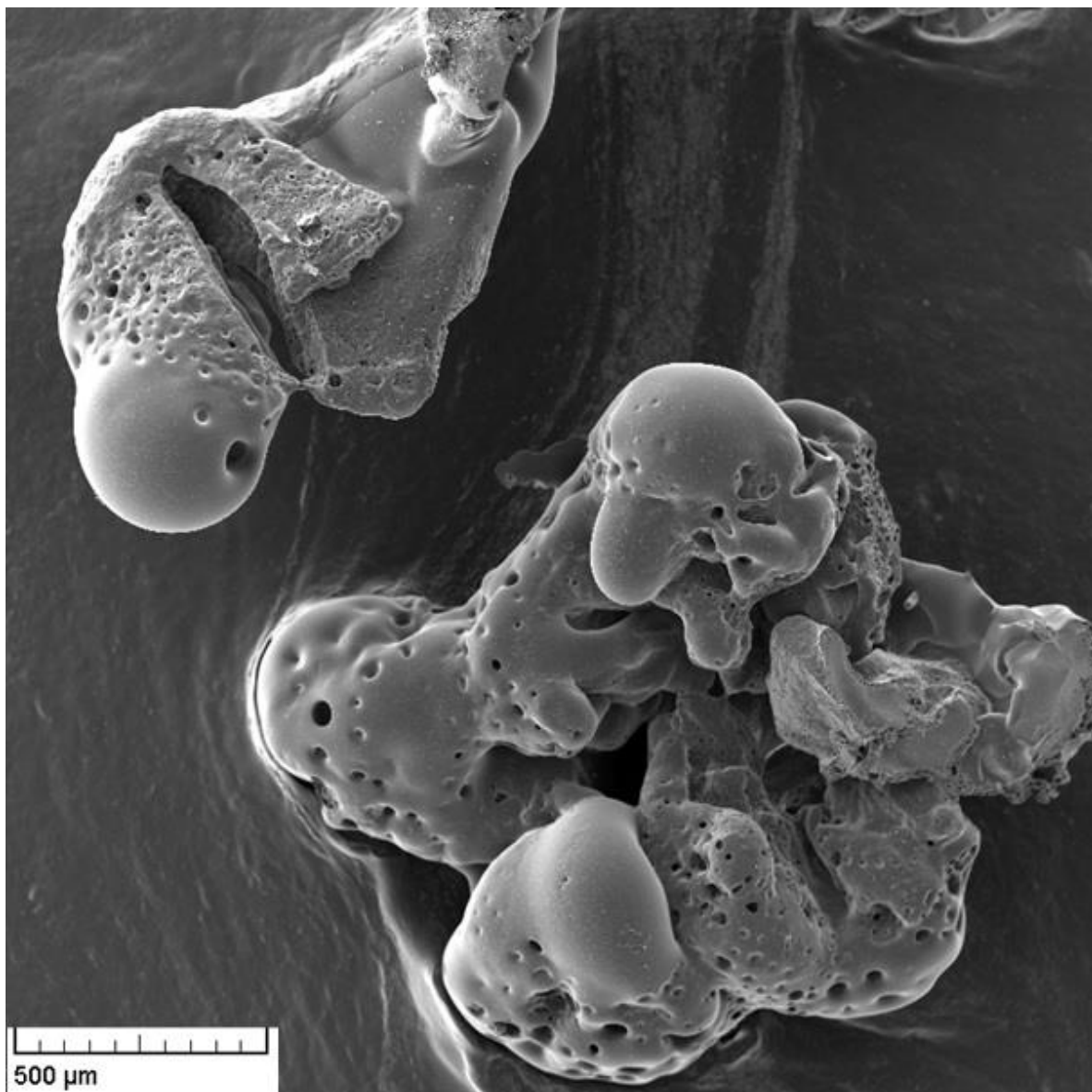
4.7 Põlemisel tekkivate jääkainete analüüs

Geelide põlemise tulemusena jäid nendest järgi valged ning tahked struktuurid, nagu on näha joonisel 15.



Joonis 15. Geeli põlemisel tekkinud valge, tahke jääk.

Tekkinud jäägid olid tahked ning piisavalt tugevad, et pintsettide või kätega neid käidelda. Põlemisjääkide detailsemaks uurimiseks kasutati Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis asuvat TESCAN skanneerivat elektronmikroskoopi (SEM-i). Piltidel 6 ja 7 on näidatud skanneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pilte TEOS alkoksiidi ning propanooliga valmistatud geeli põlemisjäägist.



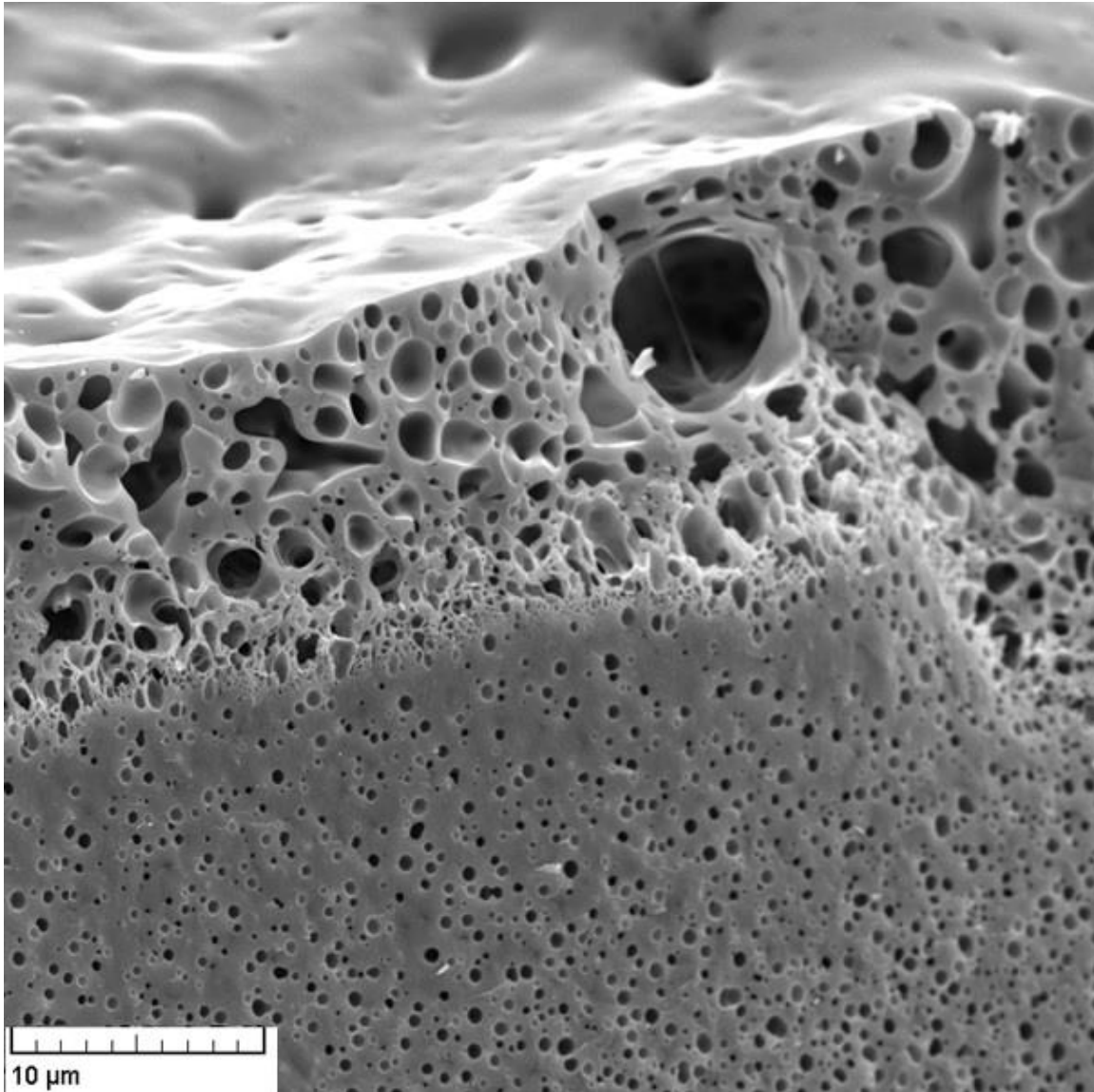
Joonis 16. TEOS alkoksiidi ja propanooliga valmistatud geeli põlemisjääk SEM-iga uurimisel.

Jooniselt 16 on näha, et kohati on põlemisjäägi pind sile, kuid on näha ka suuri, ligikaudu 50 μm diameetriga poore.

Lisaks on näha, et alkogelide põlemisjääkide väline geometria vähesel määral sarnaneb *flame-spray* pürolüüsi protsessiga saadud nano-osakestele.

Flame-spray pürolüüs lihtsustatuna on lähteaine põletamine kõrgel temperatuuril, kus lähteaineks on tavaliselt alkoholis lahustatud metallorgaanilised ühendid. Sarnaselt kalorimeetris põletatud alkogelidega, saab ka *flame-spray* pürolüüsi protsessis kasutada põleva komponendina alkoholi ning lähteainena ränialkoksiide.

Erinevalt kalorimeetris põletatud geelidest ei ole *flame-spray* pürolüüsi tulemuseks ühtne mass, vaid hoopis nano-oksiid pulbri osakesed [27].



Joonis 18. TEOS alkoksiidi ja propanooliga valmistatud geeli põlemisjäägi ristlõige SEM-iga uurimisel.

Jooniselt 18 ilmneb, et põlemisjääk on jäägi pinnast kuni ligikaudu 10 μm sügavuseni väga poorne. Sellest piirist sügavamale muutub põlemisjäägi sisemus järsult vähem poorsemaks.

Pinnalähedane suur poorsus on tingitud tõenäoliselt geeli põlemise jooksul kiiresti aurustunud alkoholist. Samuti viitab põlemisjäägi siledam välispind, et põlemise jooksul tõusis geeli temperatuur piisavalt kõrgeks, et sulatada geeli polümeerahelaid ehk ränidioksiidi.

5. Järeldused ja kokkuvõte

Käesoleva uurimistö eesmärkideks oli valmistada sool-geel meetodiga erinevate solventide, alkoksiidide ning R-väärtustega ränioksiid alkogeele ning analüüsida kasutatud reagentide ja solventide mõju nende kütteväärtustele. Lähteainete mõjude uurimine koos põlemisjääkide analüüsiga on osa suuremast projektist, mille käigus arendatakse välja uudsed ränioksiid-alkogeel kütusetabletid.

Valmistatud geelide kütteväärtusi mõõdeti pomm-tüüpi isoperibool kalorimeetriga ning tekkinud põlemisjääke uuriti skanneeriva elektronmikroskoobiga. Lähtuvalt teostatud mõõtmistest ning tulemuste analüüsist saab teha järgmised järeldused:

- Sooli valmistamisel kasutatud solvent ning alkoksiidi ja solvendi molaarne suhe mõjutavad suurel määral geeli kütteväärtust;
- Geeli valmistamisel kasutatud alkoksiidi ja vee molaarse suhte vähendamine R=4-lt R=2-le suurendab geeli kütteväärtust ligikaudu 10%. Erinevus kütteväärtustes on tingitud R=4 puhul suuremast vee kontsentratsioonist geeli poorides, mistõttu on geeli poorides massiühiku kohta vähem alkoholi;
- Alkoholi ja alkaani koos kasutamine solvendina vähendab geeli kütteväärtust, kuna geeli poorides olev alkaan ei pruugi põlemisprotsessis täielikult osaleda;
- Tetraetüül-ortosilikaadi (TEOS) kasutamine tetrametüül-ortosilikaadi (TMOS) asemel suurendab geeli kütteväärtust ligikaudu 11%;
- Kasutades alkoksiidina TEOS-st ning solvendina propanooli on võimalik geeliga saavutada heksamiiniga võrreldav kütteväärtus;
- Võttes aluseks geeli massi ning valmistamisel kasutatud moolsuhted, on arvutuslikult võimalik ligikaudu hinnata geeli kütteväärtust;
- Hapnikurikas keskkonnas tõuseb temperatuur geeli lähedal piisavalt kõrgeks, et täielikult sulatada alkoksiidi kondenseerumisel tekkinud ränidioksiidi klastreid.

Kokkuvõttes saab tehtud mõõtmiste ja analüüsi põhjal järeldada, et sool-geel meetodil valmistatud alkogeelide kütteväärtused on võrreldavad hetkel müügil olevate kütusetablettide kütteväärtustega.

6. Kasutatud kirjandus

1. A. M. Kirillov, „Hexamethylenetetramine: An old building block for design of coordination polymers“, *Coordination Chemistry Reviews* 255, 1603-1622 (2011);
2. G. Maxwell, *Synthetic Nitrogen Products*, (Springer, US, 2005) lk. 333-336;
3. A. F. MacLean jt., „Production of Hexamine“, (U.S. Patent Office, serial No. 126 244, 1949);
4. R. Hartrung, „Cyanides and nitriles,“ kogumikus *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, 4th ver., vol. II, Osa D. (John Wiley & Sons, 1994) lk. 317–319;
5. J. H. Armistead, „Portable miniature camp stove“, (U.S. Patent Office, serial No. 941 782, 1992);
6. 1,3,5-Trioxane, CID=8081, (National Center for Biotechnology Information, PubChem Database);
7. T. Grützner jt., „Development of a new industrial process for trioxane production“, *Chemical Engineering Science* 62, 5613-5620 (2007);
8. A. Forschirm, „Trioxane fuels with increased heat content“, (U.S. Patent Office, serial No. 836 889, 1986)
9. Nil. Products, Organic Fire Starters, <https://www.nilproducts.com/products/organic-nil-fire-starters-1>, viimati külastatud 25.05.2020;
10. L. M. Haymond, „Fuel Unit“, (U.S. Patent Office, serial No. 32 920, 1938);
11. E. Bastarache, „Paraffin toxicology“, https://digitalfire.com/4sight/hazards/ceramic_hazard_paraffin_toxicology_364.html, viimati külastatud 25.05.2020;
12. D. Glushkov, P. Strizhak, „Regularities and Characteristics of Gel Fuel Ignition“ kogumikus *Proceedings of the 4th World Congress on Momentum, Heat and Mass Transfer* (Itaalia, 2019);
13. Sterno Products, <https://www.sternopro.com/4-x-1-gallon-sternor-green-ethanol-gel.html>, viimati külastatud 25.05.2020;
14. J. E. Brandenburg, „Ethanol based gel fuel for a hybrid rocket engine“, (UCF Patents, 2012);
15. Y. D. Rollins jt., „Fulminant ascending paralysis as a delayed sequela of diethylene glycol (Sterno) ingestion“, *Neurology* 59, 1460-1463 (2002);
16. A. E. Danks jt., „The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis“, *Materials Horizons* 3, 91-112 (2016);
17. C. J. Brinker jt., „*Sol-Gel Science*“, (Academic Press Inc., 1990), lk. 1-454;
18. L. L. Hench ja J. K. West, „The Sol-Gel Process“, *Chemical Reviews* 90, 33-72 (1990);

19. C. J. Brinker, „Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure“, *Journal of non-Crystalline solids* 100, 31-50 (1988);
20. T. Montheil jt., „Inorganic polymerization: an attractive route to biocompatible hybrid hydrogels“, *Journal of Materials Chemistry B* 6, 3434-3448 (2018);
21. W. Stöber jt., „Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range“, *Journal of Colloid and Interface Science* 26, 62-69 (1967);
22. P. K. Gallagher, „*Handbook of thermal analysis and calorimetry vol. 1*“ (Elsevier, Amsterdam, 1998);
23. K. S. Krane, „*Modern Physics*“ vol. 3 (John Wiley & Sons, 2012);
24. A. Mohammed, „Scanning Electron Microscopy (SEM): A review“ *kogumikus Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics* (Rumeenia, 2018);
25. J. Goldstein jt., *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis* vol. 3 (Springer Science, 2003), lk. 1-65;
26. B. K. Coltrain ja L. W. Kelts, „The Chemistry of Hydrolysis and Condensation of Silica Sol-Gel Precursors“, *Colloid Chemistry of Silica*, 403-418 (1994);
27. W. Y. Teoh jt., „Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication“, *Royal Society of Chemistry* 2, 1324-1347 (2010);

7. Tänuavaldused

Soovin tänada kõiki, kes olid abiks minu bakalaureusetöö valmimisele, Triin Kangurit SEMi piltide tegemise eest ning Martin Järvekülge ja Thomas Thombergi, kes aitasid teostada mõõtmisi kalorimeetriga. Eelkõige soovin tänada oma juhendajat Martin Timuskit, kes oli alati abivalmis ning aitas seeläbi sool-geel valdkonnas omandada teadmisi ning areneda.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Paul Artur Timmusk,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Alkogeel kütusetableti kütteväärtuse optimeerimine“,

mille juhendaja on Martin Timusk,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Paul Artur Timmusk

29.05.2020