

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**BIOMASAS ĢENERATORĢĀZES DARVU ANALĪZES  
METOŽU IZVEIDE**

**Sergejs Osipovs**

**Darba vadītājs:  
Dr. ķīm., prof. Arturs Vīksna**

RĪGA  
2010

## SATURS

Ievads .....	5
Promocijas darba rezultātu aprobācija .....	8
1. Literatūras apskats .....	10
1.1. Atjaunojamie energoresursi .....	10
1.2. Latvijas politika atjaunojamo energoresursu jomā .....	11
1.3. Atjaunojamo energoresursu politika Eiropas Savienībā .....	12
1.4. Biomasa .....	12
1.4.1. Biomasas klasifikācija un īpašības .....	14
1.4.2. Biomasas gazifikācija .....	16
1.4.3. Gazifikācijas tehnoloģijas .....	17
1.5. Darva .....	20
1.5.1. Darvas definīcija, klasifikācija .....	20
1.5.2. Darvas sastāva un daudzuma atkarība no gazifikācijas apstākļiem un biomasas veida .....	22
1.5.3. Benzols .....	25
1.5.4. Darvas problēmas (problēmas, kas saistītas ar darvas klātbūtni ģeneratorgāzē) .....	25
1.5.5. Darvas kondensācija: darvas rāsas punkts (tar dewpoint, angļu val.) .....	26
1.5.6. Darvas koncentrācijas samazināšana ģeneratorgāzē .....	26
1.5.7. Darvas atdalīšana izmantojot fiziskas metodes .....	27
1.6. Darvas paraugu ņemšanas metodes .....	29
1.6.1. Metode „Uztveršana aukstā šķīdinātājā (UAS)” .....	29
1.6.2. Adsorbcijas metode uz cieta sorbenta (ACS) .....	35
1.6.3. Citas darvas paraugu ņemšanas metodes .....	38
1.6.4. Dažādu darvas paraugu ņemšanas metodiku salīdzinājums .....	39
1.6.5. Darvas analīze .....	39
1.6.6. Automobiļu motoru izplūdes gāzu analīze .....	41
1.7. Darvas komponentu identificēšana .....	41
2. Eksperimentālā daļa .....	48
2.1. Sorbenti, sorbcijas kolonnas .....	48
2.2. Reaģenti .....	48
2.3. Iekārta paraugu ņemšanai pēc adsorbcijas uz cieta sorbenta (ACS) metodes .....	50
2.3.1. Pirmā sorbenta izvēle .....	50
2.3.2. Otrā sorbenta izvēle .....	51
2.3.3. Caur sorbentu kolonnu gaisa vai gāzes laišanas ātruma aprēķināšana .....	53
2.3.4. Iekārtas ar diviem sorbentiem laboratorijas pētījumi .....	53
2.3.5. Paraugu ņemšanas iekārtas bez apsildāma putekļu filtra izmantošanas iespējas pētījumi .....	55
2.3.6. Metodes validācija .....	56
2.3.7. Paraugu ņemšanas iekārtas, kura sastāv no diviem sorbentiem, izmantošana reālos apstākļos .....	57
2.4. „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” un „Adsorbcija uz cieta sorbenta” metožu salīdzinājums .....	59
2.4.1. Kopējā darvas masas koncentrācija noteikšana atkarībā no ģeneratorgāzes tilpumu .....	60



Literatūras saraksts..... 137

## IEVADS

Biomasa – svarīgs atjaunoties spējīgs enerģijas ieguves avots. Biomāsas gazifikācija un sintēzes gāzes iegūšana no tās tiek uzskatīti par vienu no daudzsološākajiem biomasas izmantošanas variantiem. Sintēzes gāzi, kas iegūta no biomasas, var ne tikai tieši izmantot gāzes turbīnās enerģijas iegūšanai, bet tā var arī tikt katalītiski pārveidota metanolā, dimetilēterī, Fišera-Tropša degvielā un citos ķīmiskos produktos.

Biomāsas gazifikācijas rezultātā veidojas gāzu maisījums, kurš sastāv no ūdeņraža, tvana gāzes, ogļskābes gāzes, ūdens, metāna un citiem viegli gaistošiem ogļūdeņražiem. Sintēzes gāze satur arī nevēlamus komponentus, to skaitā putekļus (pelnus, kvēpus), amonjaku, sārmus (galvenokārt kālija), sēru, hloru un darvu. Darva – sarežģīts organisko savienojumu maisījums, kas satur gan vieglos savienojumus, tādus kā benzols, gan arī smagos poliaromātiskos ogļūdeņražus. Darvas saturs sintēzes gāzē var svārstīties no dažiem simtiem miligramu līdz dažiem simtiem gramu darvas uz kubikmetru ģeneratorgāzes. Darvas daudzums ģeneratorgāzē, kā arī tās sastāvs atkarīgs no gāzģeneratora tipa, gazifikācijas temperatūras, biomasas un gaisa attiecības gazifikācijas procesā, kā arī no biomasas veida. Lielākajā daļā gadījumu, kad tiek izmantota iegūtā gāze, ir vēlams mazs darvas saturs tajā, jo darva kondensējas, bloķējot un piesārņojot iekārtas – degvielas līnijas, filtrus, dzinējus un turbīnas. Tāpēc ļoti svarīgi un aktuāli veikt savlaicīgu darvas analīzi sintēzes gāzēs. Ātra darvas analīze ļoti nozīmīga gāzģeneratora noregulēšanas un ekspluatācijas procesā. Šim nolūkam jābūt izstrādātām darvas analīzes metodēm, kuras ļauj ātri un precīzi noteikt visus darvas komponentus plašā diapazonā.

Mūsdienās literatūrā plaši aprakstītas un praktiski tiek pielietotas divas darvas paraugu ņemšanas metodes, kuras ir būtiski atšķirīgas. Pirmā metode ir „Uztveršana aukstā šķīdinātājā”, un otrā – „Adsorbcijas metode uz cieta sorbenta”. Oficiāli Eiropā biomasas gazifikācijas produktu – darvas un gāzes daļiņu mērīšanas metodes pētījumiem ir pieņemta CEN CEN/TS 15439 „Biomass gasification – Tar and particles in product gases – Sampling and analysis” metodika, kura ir arī pieņemta Latvijā kā LVS CEN/TS 15439:2006 „Biomāsas pārgāzēšana. Darva un putekļi ražotajā gāzē. Paraugu ņemšana un analīze”. Šī metodika ir balstīta uz metodi „Uztveršana aukstā šķīdinātājā”. „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” metodei ir savi trūkumi, galvenie no tiem ir:

- ilgs paraugu ņemšanas laiks (15–60 min) un paraugu ņemšanas sistēmas sagatavošanas periods, kas neļauj operatīvi sekot gazifikācijas procesam;
- katrai paraugu ņemšanai nepieciešami vismaz 500 ml veselībai kaitīgā 2-propanola, kuru pēc tam ir jāutilizē;
- darvas un šķīdinātāja aerosola veidošanās, kas rada absorbējamās darvas zudumus;
- šķīdinātāja iztvaikošana, kopā ar šķīdinātāju daļēji izplūst arī darva;
- nepilnīga viegli virstošu darvas sastāvdaļu uztveršana, iespējama „masas diskriminācija” – darvas vieglās sastāvdaļas no sistēmas izplūst vairāk nekā smagās, tas rada darvas sastāvdaļu attiecību neprecizitātes rezultātos;
- masīva un sarežģīta paraugu ņemšanas sistēma.

Lai izvairītos no šiem trūkumiem, mēs nolēmām izstrādāt alternatīvu darvas analīzes metodi, kura balstīta uz „Adsorbcijas metode uz cieta sorbenta”. Šai metodei ir dažas priekšrocības salīdzinājumā ar metodi „Uztveršana aukstā šķīdinātājā”:

- Īss paraugu ņemšanas laiks (parasti 1 min), kas ļauj operatīvi veikt ģeneratorgāzes analīzi un sekot gāzģeneratora stāvoklim, īpaši mainoties apstākļiem, iespēja noteikt darvas koncentrāciju nepieciešamā momentā;
- katrai paraugu ņemšanai nepieciešams simtiem reizes mazāk šķīdinātāja;
- nav zudumu, ko izsauc šķīdinātāja iztvaikošana un aerosola veidošanās;
- vienkārša paraugu ņemšanas iekārtas konstrukcija.

Izstrādātai metodei ir jābūt spējīgai noteikt savienojumu koncentrācijas visā plašajā darvas komponentu diapazonā – no benzola līdz „smagiem” darvas komponentiem, jo darvas problēma atkarīga ne tikai no darvas daudzuma, bet arī no darvas sastāva un īpašībām – pie kādas organisko savienojumu klases pieder katrs komponents un cik liela šī savienojuma koncentrācija ģeneratorgāzē. Tāpēc ļoti svarīgi pareizi izvēlēties adsorbentu vai adsorbentu kombināciju, sastādīt optimālu paraugu ņemšanas iekārtu un aprobēt viņu reālos apstākļos. Ļoti svarīga arī katra darvas komponenta identificēšana un tā koncentrācijas noteikšana, lai pareizi aprēķinātu darvas rāsas punktu, kurš ļauj secināt, kādā temperatūrā sākas darvas kondensācija.

**Darba mērķis** ir izveidot jaunu, vienkāršu ekspluatācijā, izmaksas ziņā samērā lētu darvas analīzes metodi ģeneratorgāzē, kas rodas biomasas gazifikācijas procesā.

#### **Darba galvenie uzdevumi:**

1. Apkopot un izvērtēt esošo informāciju par darvas analīzes metodēm.
2. Izveidot paraugu ņemšanas iekārtu metodei „adsorbēšana uz cieta sorbenta” un piemērotāko sorbentu izvēle.
3. Aprobēt paraugu ņemšanas iekārtu laboratorijas un reālos apstākļos.
4. Salīdzināt dažādu paraugu ņemšanas iekārtu efektivitāti.
5. Validēt izstrādāto darvas analīzes metodi.
6. Aprobēt paraugu ņemšanas iekārtu citu gāzu analīzei.

#### **Darba novitāte:**

1. Pirmo reizi Latvijā radītas darvas paraugu ņemšanas iekārtas dažādām paraugu ņemšanas metodēm.
2. Pirmo reizi Pasaulē izveidota analīzes metode plašam darvas komponentu diapazonam – no benzola līdz „smagiem” darvas komponentiem.
3. Pirmo reizi salīdzinātas visas iespējamās darvas paraugu ņemšanas metodes.
4. Izveidotā darvas analīzes metode ļauj noteikt individuālus ogļūdeņražus automobiļu izplūdes gāzē.

#### **Darba praktiskā nozīmība:**

1. Ņemot vērā, ka Latvijā ir lieli biomasas krājumi (kūdra, koksne), kā arī ņemot vērā Eiropas un Latvijas politiku atjaunojamo energoresursu jomā, tuvākajā laikā Latvijā prognozējama strauja biomasas izmantošanas attīstība, tai skaitā biomasas gazifikācija, sakarā ar to būs nepieciešamas labas darvas analīzes metodes.
2. Ātra darvas analīze ļoti nozīmīga gāzģeneratora noregulēšanas un ekspluatācijas procesā.
3. Vienkārša paraugu ņemšanas iekārta sekmē stabilu rezultātu iegūšanu.
4. Metodi var izmantot arī citiem nolūkiem, piemēram, automobiļu motoru izplūdes gāzes analīzei.

5. Katra darvas komponenta identificēšana un tā koncentrācijas noteikšana ļauj pareizi aprēķināt darvas rasas punktu un temperatūru, pie kuras sākas darvas kondensācija.

## PROMOCIJAS DARBA REZULTĀTU APROBĀCIJA

Pētījuma rezultāti ir publicēti zinātniskajos žurnālos:

1. S. Osipovs, A. Viksna. Application of retention indices for identifying tar compounds. In Proceedings of the 18th European Biomass Conference & Exhibition, Lyon, France, 3–7 May 2010. Ed. by Schmid J., Grimm H.-P., Helm P., Grassi A., ETA-Florence Renewable Energies, Florence, Italy, 659–663 (2010).
2. S. Osipovs, A. Viksna. Divu metožu efektivitātes salīdzinājums paraugu ņemšanai ģeneratorgāzes darvas analīzē. Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 3, 217–230 (2009).
3. S. Osipovs. Use of biomass gasification char for tar removal from syngas. In Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition, Hamburg, Germany, 29 June – 03 July 2009. Ed. by De Santi G.F., Dallemand J.F., Ossenbrink H., Grassi A., Helm P., ETA-Florence Renewable Energies, Florence, Italy, 678–682 (2009).
4. S. Osipovs. Use of two different adsorbents for sampling tar in gas obtained from peat gasification. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 2009, 89, 8–12, 871.
5. S. Osipovs. Selection of the second adsorbent for sampling volatile organic compounds in the biomass gasification tar with the use of solid-phase adsorption. In Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition, Valencia, Spain, 2–6 June 2008. Ed. by Schmid J., Grimm H.-P., Helm P., Grassi A., ETA-Florence Renewable Energies, Florence, Italy, 2008, 776–781.
6. S. Osipovs, A. Viksna. Adsorbcijas metodes izmantošana dažu vieglās un smagās darvas frakciju komponentu noteikšanai. Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2008, 2, 147–156.
7. S. Osipovs. Sampling of benzene in tar matrices from biomass gasification using two different solid-phase sorbents. Anal. Bioanal. Chem., 2008, 391, 1409–1417.

Autors ziņojis par pētījuma rezultātiem divpadsmit konferencēs:

1. 18th European Biomass Conference and Exhibition, Lyon, France, 03.–07.05.2010. S.Osipovs. Application of retention indices for identifying tar compounds.
2. Conference Euroanalysis XV, Innsbruck, Austria, 06.–10.09.2009. S.Osipovs. Use of a method of sampling tar in syngas for analysing hydrocarbons in vehicle exhausts.
3. 17th European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 29.06.–03.07.2009. S.Osipovs. Use of biomass gasification char for tar removal from syngas.
4. International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, Munich, Germany, 13.–16.10.2008. S.Osipovs. Comparison of two methods for sampling tar in the gas obtained from peat gasification in Latvia.

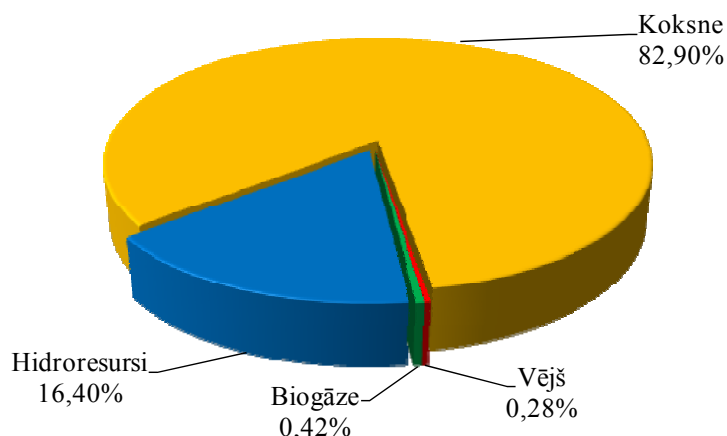


5. 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Gdansk, Poland, 22.–27.06.2008. S.Osipovs. Use of two different solid-phase sorbents for sampling tar in gas obtained from peat gasification in Latvia.
6. 16th European Biomass Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 02.–06.06.2008. S.Osipovs. Selection of the second adsorbent for sampling volatile organic compounds in the biomass gasification tar with the use of solid-phase adsorption.
7. The 50th International Scientific Conference of Daugavpils University, Daugavpils, Latvija, 15.–17.05.2008. S.Osipovs. Analysing of tar using GC-MS obtained in synthesis gas from peat gasification in Latvia.
8. International conference „Eco-Balt-2008”, Rīga, Latvija, 15.–16.05.2008. S.Osipovs, A. Vīksna. Otra sorbenta efektivitāte biomasas gazifikācijas darvas paraugu ņemšanā izmantojot cietfāzes adsorbcijas metode.
9. Conference Euroanalysis XIV, Antwerp, Belgium, 09.–14.09.2007. S.Osipovs. Benzene and tar sampling using solid-phase adsorption.
10. International conference „Eco-Balt-2007”, Rīga, Latvija, 10.–11.05.2007. S.Osipovs, A. Vīksna. Benzola analīze pēc biomasas gazifikācijas.
11. International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, Moscow, Russia, 25.–30.06.2006. S.Osipovs. Tar sampling after biomass gasification using solid-phase adsorption.
12. International conference „Eco-Balt-2006”, Rīga, Latvija, 11.–12.05.2006. S.Osipovs, A. Vīksna. Darvas analīze pēc biomasas gazifikācijas.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Atjaunojamie energoresursi

Par atjaunojamajiem energoresursiem uzskata vēju, ūdeni, saules starojumu, biomasu (koksni, salmus, biogāzi, biodegvielu), zemes siltumu, viļņus, kā arī paisuma-bēguma procesus. Latvijā atjaunojamie energoresursi aizņem vienu trešo daļu primāro energoresursu bilancē un divi visvairāk izmantotie atjaunojamo energoresursu veidi ir koksne un hidroresursi (1.1. att.). Vēja enerģija un biogāze tiek izmantoti ievērojami mazākā apmērā. Saules enerģiju šobrīd izmanto tikai ļoti nelielos apjomos pilotprojektu formā (<http://www.em.gov.lv>) [1].



1.1. att. Atjaunojamo energoresursu struktūra Latvijā, % (2005) (<http://www.em.gov.lv>) [1]

Izmantojot rapša sēklas un no tām iegūto eļļu, Latvijā tiek ražota arī biodegviela – šobrīd darbojas 3 biodīzeļdegvielas un 2 bioetanola ražošanas uzņēmumi ar kopējo jaudu 22600 t apjomā. 2005. gadā biodīzeļdegvielas patēriņš transporta vajadzībām sastādīja 2,89 tūkst. tonnu (<http://www.em.gov.lv>) [1].

Latvijā pastāv neizmantots atjaunojamo energoresursu potenciāls (1.1. tab.). Ievērojams ir koksnes, tai skaitā dažādu ciršanas un kokapstrādes procesā radušos atlikumu potenciāls un tātad - iespēja pilnīgākai, efektīvākai un racionālākai koksnes izmantošanai. Salmus var efektīvi izmantot, attīstot salmu savākšanu lauku teritorijās un tālāk tos izmantojot kā kurināmo nelielas jaudas ciemu vai pagasta katlumājās (<http://www.em.gov.lv>) [1].

1.1. tabula

Atjaunojamo energoresursu potenciāls Latvijā (<http://www.em.gov.lv>) [1]

Atjaunojamo energoresursu veids	Apjoms
Koksne, tai skaitā:	44,5–82,5 PJ
malka	12–16 PJ
mežizstrādes atlikumi	12–18 PJ
koksne no krūmājiem	2–5 PJ
celmi	0,7–3 PJ
kokapstrādes blakusprodukti	14–37 PJ

Atjaunojamo energoresursu veids	Apjoms
Kūdra	2387 PJ
Salmi	2,2–8,2 PJ
Hidroresursu enerģija	~100 MW
Biogāze	2 PJ
Vēja enerģija	0,8–4,5 PJ
Biodegviela:	
biodīzeļdegviela	43000 t
bioetanol	32000 t

Elektroenerģijas ražošanā atjaunojamo energoresursu ieguldījums ir nozīmīgs, un 2005.gadā tas sastādīja 46%. Līdz 2010.gadam Latvijai jāsasniedz 49,3% liela „zaļās” enerģijas daļa kopējā saražotās elektroenerģijas apjomā.

2004. gadā 96% no visas no atjaunojamajiem energoresursiem saražotās elektroenerģijas tika iegūti no 3 lielajām hidroelektrostacijām – Rīgas, Ķeguma un Pļaviņu HES; mazās hidroelektrostacijas saražoja ap 2%, vēja ģeneratori un biogāzes stacijas – attiecīgi 1,5% un 0,8%, bet biomasas koģenerācijas stacijas (koksne) – tikai 0,08% no kopējā saražotā elektroenerģijas apjoma valstī. Ekonomikas ministrija 2005. gadā izsniedza 2 atļaujas ar attiecīgi 4,5 un 5 MW lielu jaudu, bet 2006. gadā vienu atļauju ar 4 MW lielu jaudu stacijām elektroenerģijas ražošanai no biomasas (<http://www.em.gov.lv>) [1].

## 1.2. Latvijas politika atjaunojamo energoresursu jomā

Ekonomikas ministrija ir izstrādājusi pamatnostādnes enerģētikas sektora attīstībai Enerģētikas attīstības pamatnostādnes 2007.–2016. gadam (<http://www.em.gov.lv>) [2]. Lai gan šajā dokumentā atjaunojamajiem energoresursiem un koģenerācijas veicināšanai ir noteikti konkrēti mērķi, tomēr par plānošanas pamatdokumenta izstrādi atjaunojamo energoresursu jomā atbildīga ir Vides ministrija.

Kopumā valsts atjaunojamo energoresursu politikas mērķis ir veicināt to izmantošanu, respektējot apkārtējo vidi un panākot CO<sub>2</sub> emisiju samazināšanos. Galvenie atjaunojamo energoresursu politikas sasniedzamie mērķi ir šādi:

- elektroenerģija, kas iegūta no atjaunojamajiem energoresursiem 2010. gadā sastāda 49,3% no kopējā saražotā elektroenerģijas apjoma;
- atjaunojamo energoresursu īpatsvars kopējā energoresursu bilancē ir vismaz 37%;
- biodegvielas īpatsvars no visas tirgū laistās transporta degvielas energoietilpības 2010. gadā sastāda 5,75%.

Valdības politikas mērķis ir panākt balansu starp elektroenerģijas pieprasījumu un piegādes potenciālu no Latvijas elektrostacijām 2011.–2012. gados. Šī mērķa sasniegšanai maksimāli tiks veicināti enerģijas efektīvas izmantošanas pasākumi un piegādes no elektrostacijām, kuras izmanto vietējo kurināmo un atjaunojamās enerģijas resursus augstas efektivitātes koģenerācijas ciklā.

Ministru kabineta 2007. gada 24. jūlijā noteikumi Nr. 503 „Noteikumi par elektroenerģijas ražošanu, izmantojot atjaunojamās energoresursus” (<http://www.likumi.lv>) [3] nosaka Latvijas elektroenerģijas galalietotāju kopējā patēriņa daļu, kas obligāti nosedzama ar elektroenerģiju, kas ražota, izmantojot atjaunojamās energoresursus, palielināt biomasas elektrostacijas daļu no 0,44% 2007. gadā līdz 4,97% 2010. gadā.

Šie noteikumi arī nosaka kārtību elektrības obligātai iepirkšanai no atjaunojamajiem energoresursiem ražotai elektroenerģijai un tās cenas noteikšanai un Latvijā ievieš Eiropas Parlamenta un Padomes Direktīvu 2009/28/EK par tādas elektroenerģijas pielietojuma veicināšanu iekšējā elektrības tirgū, kas ražota, izmantojot atjaunojamus enerģijas avotus (<http://eur-lex.europa.eu>) [4].

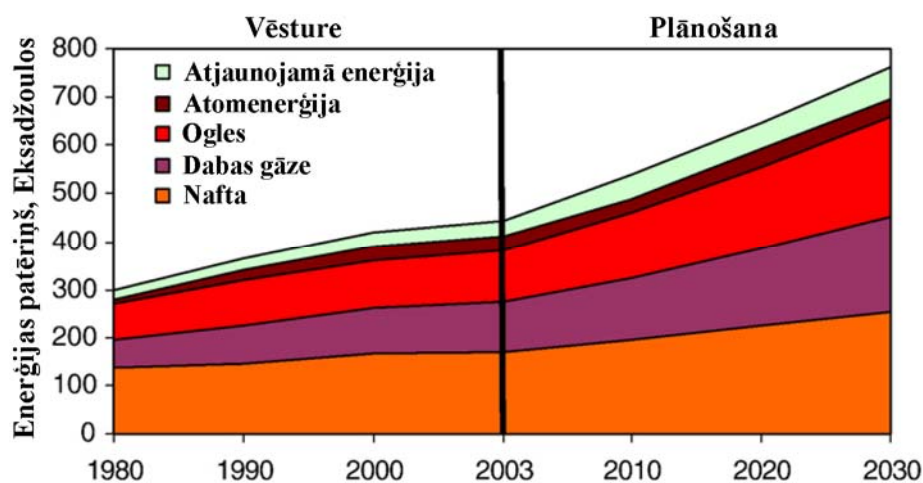
### 1.3. Atjaunojamo energoresursu politika Eiropas Savienībā

ES enerģētikas politikā par svarīgu kritēriju līdz šim tikusi uzskatīta ietekme uz vidi un klimata pārmaiņām. 2004. gada Eiropas Komisijas paziņojumā par atjaunojamo energoresursu izmantošanu uzsvērtā arī nepieciešamība samazināt atkarību no resursu importa un palielināt biomasas izmantošanu. Tāpēc atjaunojamo energoresursu īpatsvara pieaugums energobilancē ir viena no ES enerģētikas prioritātēm. Eiropas Komisijas Baltā grāmatā „Enerģija nākotnei: atjaunojamie enerģijas avoti” (<http://ec.europa.eu>) [5] noteica, ka atjaunojamo resursu daļa Eiropas Savienības primāro resursu bilancē jāpalielina no 6% 1997. gadā līdz 12% 2010. gadā. Zaļā grāmata COM(2000)769 par Eiropas stratēģiju drošai energoapgādei (<http://eur-lex.europa.eu>) [6] par galveno politisko mērķi izvirzīja atjaunojamo energoresursu izmantošanas veicināšanu, ņemot vērā Eiropas Savienībā esošo atjaunojamo energoresursu potenciālu. Nākamais solis šīs politikas turpināšanā bija Eiropas Parlamenta un Padomes Direktīva 2001/77/EK (<http://eur-lex.europa.eu>) [4]. Direktīvas mērķis ir palielināt no atjaunojamajiem energoresursiem saražoto daļu līdz 22,1% no kopējā Eiropas Savienības elektroenerģijas patēriņa 2010. gadā. Eiropas Parlamenta un Padomes Direktīva 2004/8/EC (<http://eur-lex.europa.eu>) [7] par koģenerācijas veicināšanu nosaka, ka viens no augstas efektivitātes koģenerācijas kritērijiem ir iespējas izmantot atjaunojamus energoresursus un šādiem ražotājiem ir jānodrošina prioritāra pieeja elektroenerģijas pārvades un sadales tīkliem, kā arī lietderīgā siltuma pieprasījuma veicināšana iekšējā enerģijas tirgū. Eiropas Komisijas paziņojumā COM(2004)366 „Par atjaunojamo energoresursu izmantošanu ES” (<http://ec.europa.eu>) [8] ir secināts, ka, sasniedzot elektroenerģijas un biodegvielas mērķus, atjaunojamie energoresursi veidos tikai 10% no kopējā patēriņa 2010. gadā un saglabājoties pašreizējām tendencēm, elektroenerģijas mērķis netiks sasniegts. Tāpēc kopējā patēriņa mērķa sasniegšanai jāveic papildus pasākumi, sevišķi biomasas izmantošanas sektorā. Eiropas Komisija 2005. gada 7. decembrī paziņojusi par ES Biomasas rīcības plāna apstiprināšanu (<http://ec.europa.eu>) [9].

### 1.4. Biomasas

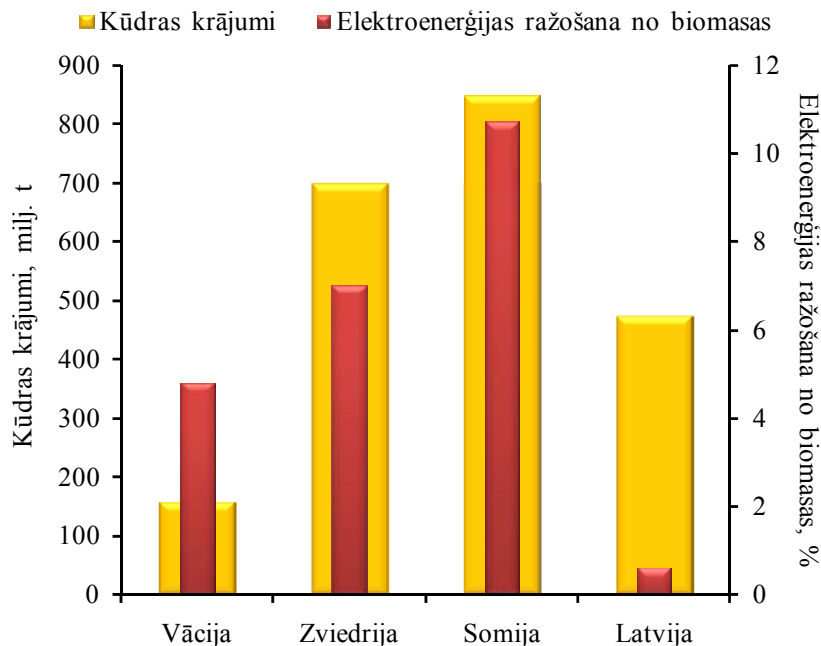
Biomasas – svarīgs atjaunoties spējīgs enerģijas ieguves avots. Cīņā ar siltumnīcas efektu biomasas šodien ir pats daudzsološākais enerģijas avots gāzes emisijas samazināšanas ziņā (Hall et al., 1993, Goldemberg et al., 2004, Junginger et al., 2006, Hamelinck et al., 2005, Hamelinck et al., 2006) [10–14]. Vērienīga biomasas enerģijas ieviešana varētu dot ieguldījumu ilgtspējīgās attīstības vairākās jomās, konkrēti, ekoloģiskā, sociālā un ekonomiskā (Hamelinck et al., 2005, Hamelinck et al., 2006, Turkenburg, 2000, Van den Broek, 2000) [13–16]. Vairākus gadu desmitus pasaules enerģijas krājumi bija atkarīgi no izrakteņu kurināmā (aptuveni 80% no kopējās ikgadēji izmantotās vairāk kā 400 EJ enerģijas) (Hamelinck et al., 2005, Hoogwijk et al., 2003) [13, 17]. Šodien biomasas ieņem aptuveni 10–15% (vai 45±10 EJ) no enerģijas patēriņa. Vidēji biomasas rūpnieciski attīstītās valstīs ienes apmēram 9–14% no pilnā enerģijas krājuma, bet attīstības valstīs šis rādītājs sasniedz vienu piektdaļu vai pat vienu trešdaļu (Hall et al., 1993, Turkenburg, 2000, Faaij, 2004) [10,

15, 18]. Daudzās šajās valstīs, biomasas aizņem pat vairāk kā 50–90% no enerģijas pieprasījuma. Kaut atzīmēts, ka šīs biomasas lielākās daļas izmantošana ir nekomerciāla, jo nabadzīgā iedzīvotāju daļa to izmanto ēdiena gatavošanai un apkurei (Faaij, 2004) [18]. Eiropas Savienībā (ES) robežās biomasas izmantošana ievērojami palielinājusies pēdējās desmitgadēs un ES biomasas izmantošanas jomā plāni ir lieli – līdz 6000 PJ 2010. gadā (izmantošanas pieaugums palielināsies 3 reizes salīdzinot ar 1999. gadu) (Nakicenovic and Swart, 2000) [19]. Siltuma ražošana palielinājusies aptuveni par 2% ik gadu laika posmā no 1990. gada līdz 2000. gadam, bioelektrība palielinājusies apmēram par 9% katru gadu, bet biodegvielas ražošana pieaugusi astoņas reizes (vairāk nekā 20% katru gadu) tai pašā periodā. 1999. gadā biomasas ieguldījums kopējā enerģijas daudzumā ES bija nedaudz mazāks par 2000 PJ, ap divām trešdaļām no pilnās atjaunojamās enerģijas ražošanas ES vai 4% no pilnās enerģijas (Faaij, 2004, Faaij, 2006) [18, 20]. 1.2. attēls parāda vēsturi un pasaules enerģijas izmantošanas prognozes laika posmā no 1980. gada līdz 2030. gadam (<http://www.eia.doe.gov>) [21].



1.2. att. Vēsture un pasaules enerģijas izmantošanas prognozes laika posmā no 1980. gada līdz 2030. gadam (<http://www.eia.doe.gov>) [21]

Neskatoties uz to, ka Latvijā tādu biomasas veidu krājumi, kā kūdra un koksne, salīdzinot ar citām Eiropas valstīm ir diezgan lieli, taču elektroenerģijas ražošana no biomasas ievērojami atpaliek no šīm valstīm. 1.3. attēlā parādīti kūdras krājumi tādām valstīm, kā Vācija, Zviedrija, Somija un Latvija (<http://www.peatsociety.org>) [22], kā arī elektroenerģijas ražošanas no biomasas īpatsvars no kopējās elektroenerģijas ražošanas apjoma katrā valstī (European commission) [23].



1.3. att. Kūdras krājumi un elektroenerģijas ražošanas no biomasas īpatsvars no kopējās elektroenerģijas ražošanas apjoma dažās Eiropas valstīs [22, 23]

#### 1.4.1. Biomasas klasifikācija un īpašības

##### Biomasas klasifikācija

Biomasas – bioloģisks materiāls, kas iegūts no dzīvajiem vai nesēn bojā gājušiem organismiem. Enerģijas kontekstā biomasas galvenokārt ir augu valsts materiāls, kaut gan biomasas vienlīdz var būt kā augu, tā arī dzīvnieku valsts izcelsmes produkts (<http://ec.europa.eu>) [24]. Biomasas definīcija, kura dota „Biodegvielas likumā” (<http://www.likumi.lv>) [25]: „biomasas – bioloģiski noārdāma frakcija lauksaimniecības, mežsaimniecības un ar tām saistīto nozaru produktos, atkritumos un atliekās (tostarp augu un dzīvnieku izcelsmes vielas), kā arī bioloģiski noārdāma frakcija rūpniecības un sadzīves atkritumos.”

Biomasas enerģētiskie resursi ir daudzveidīgi, un tāpēc rodas nepieciešamība pēc daudzpusīgas klasifikācijas sistēmas. Viena klasifikācijas pieeja pamatojas uz biomasas pamatkomponentu procentuālo attiecību, un konkrēti celulozes, hemicelulozes un lignīna. Taču šāda sistēma nevar izskaidrot dažādo komponentu iespējamo savstarpējo iedarbību un tika novērtēta kā nedroša (Williams, 1992, Jenkins et al., 1998) [26, 27].

Divas klasifikācijas pieejas tika piedāvātas balstoties uz biomasas izcelsmi un tās īpašībām (Williams, 1992, Jenkins et al., 1998) [26, 27].

Pēc izcelsmes biomasas iedala četrās pamatklasēs.

1. Primārās atliekas: pārtikas graudaugu kultūru un kokmateriālu (koksne, salmi, graudaugi, kukurūza u.c.) produkti.

2. Otrējās atliekas: biomasas apstrādes blakusprodukti, kuri rodas, ražojot pārtikas produktus vai biomasas materiālus (kokapstrādes un papīrfabrikas, pārtikas rūpniecības nozares utt. atliekas).

3. Trešējās atliekas: no biomasas iegūto sadzīvē izlieto priekšmetu blakusprodukti (atkritumi, sadalījusies koksne utt.).

4. Enerģētiskās graudaugu kultūras.  
Klasifikācija, kas balstīta uz biomasas īpašībām:

1. Koksnes degviela.
2. Zālaugu degviela (salmi, zāle utt.)
3. Atkritumi (notekūdeņu nogulsnes).
4. Ūdensaugi (aļģes utt.).
5. Enerģētiskās graudaugu kultūras (speciāli izaudzētas enerģijas ieguvei).

Sakarā ar biomasas daudzveidīgo dabu, biomasas īpašības šajās kategorijās mainās plašā diapazonā. Piemēram, izņemot enerģētiskās graudaugu kultūras, visās citās kategorijās mitruma saturs biomasā var atšķirties vairākas reizes.

Tāpat tika piedāvāta alternatīva pieeja, kas balstīta uz Van Krevelen diagrammu (atomu H/C attiecība pret O/C attiecību) (Williams et al., 2001) [28]. Šīs klasifikācijas hipotēze – dažādu kategoriju biomasas (atkritumi, koksne) ir līdzīga pēc uzbūves, bet stipri atšķirīga pēc īpašībām.

Cita, jaunāka klasifikācija, kura var tikt izmantota, ir cietās biodegvielas Eiropas standarts (CEN TC 335) (<http://www.cen.eu>) [29]. Šī klasifikācija balstīta uz degvielas bioloģisko izcelsmi.

1. Koksnes biomasas.
2. Zālaugu biomasas.
3. Augļu biomasas.
4. Maisījumi.

### **Biomasas sastāvs**

Biomasas komponenti ietver celulozi, hemicelulozi, lignīnu, lipīdus, olbaltumvielas, cukurus, cieti, ūdeni, ogļūdeņražus, pelnus un citu sastāvu. Katras klases komponentu saturs atkarīgs no augu veida, no augu audu tipa, attīstības stadijas un augšanas apstākļiem. Atkarībā no biomasas avota tās masas sastāvs attiecībā uz oglekli, ūdeņradi un skābekli (CHO) nav stipri atšķirīgs. Tipiski masas procenti (sausai biomasai) ir sekojoši: C 30–60%, H 5–6% un O 30–45%. Tipiskām degvielām atšķirībā no biomasas C, H un O daļas attiecība var atšķirties (parasti C daļa lielāka) (Faaij, 2004, Faaij et al., 1997) [18, 30]. Biomasā tāpat var atrasties slāpekļi, sērs un hlors, parasti gan daudzumā, kas mazāks par 1%. Biomasā augstā koncentrācijā var atrasties arī neorganiskie elementi. Salīdzinot ar oglēm, biomasas satur mazāk oglekļa, vairāk skābekļa, vairāk silīcija, hlora un kālija, mazāk alumīnija, dzelzs, titāna un sēra, dažreiz vairāk kalcija. Atkarībā no degvielas avota dažos biomasas tipos var konstatēt arī dažādu piemaisījumu pēdas. Piemēram, smagie metāli (kadmijs, svins utt.) parasti sastopami koksnes atliekās (no krāsām un atmosfēras). Šie smagie metāli, sevišķi sadegot notekūdeņu nogulsnēm, sastāda ievērojamu daļu izplūstošā piesārņojuma.

### **Biomasas kā degvielas īpašības**

Biomasas kā degvielas īpašības ņem par pamatu sadedzināšanas tehnoloģijas izvēlei. Atkarībā no šīm īpašībām, biomasas degviela tehnisko vai ekoloģisko apsvērumu dēļ dažreiz var būt nepiemērota dažām sadedzināšanas tehnoloģijām. Biomasas īpašības atkarīgas gan no biomasas izcelsmes, gan arī no tās sagatavošanas procesiem pirms konversijas etapa.

Pirmo priekšstatu par degvielas īpašībām dod kopējā un elementāranalīze, pelnu saukšanas punkts un tās siltumspēja. Kopējā analīze parāda saistīto oglekli, gaistošos savienojumus, mitrumu un pelnu saturu degvielā, tai pašā laikā elementāranalīze dod procentuālo elementāro C, S, H, N, Cl, un O saturu.

1.2. tabulā parādīti dažu veidu biodegvielu un akmeņogļu kopējās un elementāranalīzes rezultātu salīdzinājums (Werther et al., 2000, Allica et al., 2001) [31, 32].

1.2. tabula

**Dažu veidu biodegvielu un akmeņogļu kopējās un elementāranalīzes rezultāti  
(Werther et al., 2000, Allica et al., 2001) [31, 32]**

	Kopējā analīze, %				Elementāranalīze, %					
	Mitrumš	Gaistošie savienojumi	Ogle	Pelni	C	H	O	N	S	Cl
Koksnes granulas (priede)	4,9	80,4	14,5	0,2	45,5	6,6	47,7	–	–	–
Kokapstrādes atlikumu granulas	9,1	69,6	19,7	1,7	45,7	6,3	36,2	0,9	–	0,1
Piparu pārstrādes atlikumi	6,5	60,5	19,5	13,5	33,8	4,0	39,1	2,5	0,5	0,1
Siltumnīcu pārpalikumi	2,5	61,0	5,5	31,0	47,1	7,4	10,9	1,0	–	0,1
Kviešu salmi	13,9	77,9	21,5	6,8	56,7	6,7	48,8	1,0	0,2	–
Saulespuķu granulas	11,2	65,2	19,5	4,1	44,1	5,2	34,6	0,5	0,1	0,1
Olīvu spraukumu granulas	11,9	64,2	15,7	8,2	42,1	5,0	31,0	1,3	0,1	0,3
Notekūdeņu nogulsnes	6,9	44,6	7,0	41,5	52,0	6,3	32,1	6,3	3,1	–
Akmeņogles	4,9	32,3	48,1	14,7	65,7	5,6	7,7	1,2	0,5	–

#### 1.4.2. Biomasas gazifikācija

Eksistē trīs savstarpēji salīdzināmas biomasas termoķīmiskas pārstrādes tehnoloģijas: tiešā sadedzināšana (visvairāk izpētīta un komerciāli attīstīta), gazifikācija (atrodas vidējā attīstības un komercizmantošanas stadijā) un pirolīze (attīstīta salīdzinoši mazāk). Gazifikācija notiek pie procesa maksimālām temperatūrām 800–1300 °C, pirolīze – 500–800 °C, degšana – 1500–2000 °C.

Biomasas gazifikācija un sintēzes gāzes iegūšana no tās tiek uzskatīti par vienu no daudzsoļākajiem biomasas izmantošanas variantiem. Sintēzes gāzi, kas iegūta no biomasas, var ne tikai tieši izmantot gāzes turbīnās enerģijas iegūšanai, bet tā var arī tikt katalītiski pārveidota metanolā, dimetilēterī, Fišera-Tropša degvielā un citos ķīmiskos produktos (Asadullah et al., 2003) [33].

Termoķīmiskā biomasas gazifikācija ir process, kurā oglekli saturošu izejvielu daļējas oksidēšanas rezultātā iegūst gāzveida energonesēju – ģeneratorgāzi. Iegūtā gāze satur degošas sastāvdaļas: oglekļa monoksīdu, ūdeņradi un nelielu daudzumu ogļūdeņražu savienojumu, galvenokārt metānu. Ģeneratorgāze satur arī nedegošas sastāvdaļas: slāpekli, oglekļa dioksīdu, ūdens tvaikus un dažādus piemaisījumus, tādus



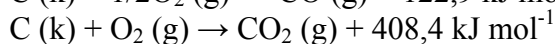
kā darva, sodrēji un pelni. Gazifikācijā par oksidētāju var izmantot gaisu, skābekli, ūdens tvaikus vai šo vielu maisījumus.

Procesi, kas notiek pie biomasas gazifikācijas (Dayton, 2002) [34]:

- Žāvēšana (mitruma likvidēšana no biomasas)
- Pirolīze

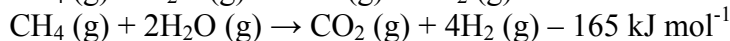
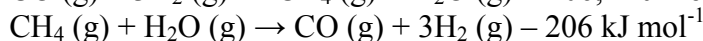
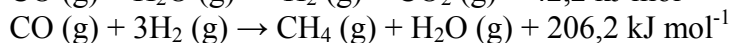
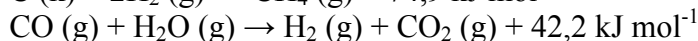
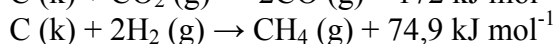
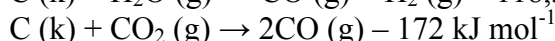
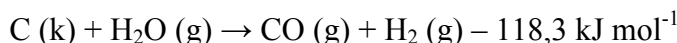
Biomasa + augsta temperatūra (~600 °C) → gāzveida produkti (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) + darva + ogle

- Daļēja gāzveida produktu, darvas un ogles degšana



- Gazifikācija

ogle + starpposmu gāzveida produkti + augsta temperatūra (~900 °C) → gāze + pelni



Gazifikācijas priekšrocība, salīdzinot ar tiešo sadedzināšanu, izmantojot gāzi gāzes turbīnās un dzinējos, ir tā, ka veidojas mazāks attīrāmās gāzes tilpums. Ģeneratorgāzes degšanas procesu ir vieglāk kontrolēt nekā biomasas degšanas procesu. Ģeneratorgāzes izmantošana gāzes turbīnās rada termodinamiskā cikla Lietderīgā Darbības Koeficienta (LDK) paaugstināšanos. Bez tam, ģeneratorgāzes sadedzināšanas procesā zemākas darba temperatūras dēļ NO<sub>x</sub> emisija ievērojami mazāka nekā pie tiešas biomasas sadedzināšanas (Karlsson and Liinanki, 1996) [35].

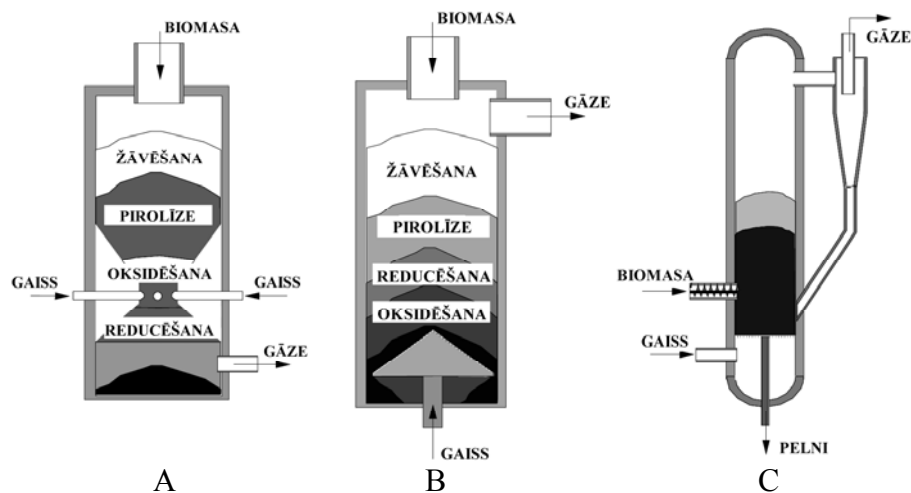
Mūsdienās visplašāk pielieto biomasas gazifikāciju, kur par oksidētāju izmanto gaisu. Gazifikācijas procesā pie atmosfēras spiediena tiek iegūta ģeneratorgāze ar siltumspēju 4–6 MJ m<sup>-3</sup>. Šī gāze ir izmantojama apkures katlos, gāzes dzinējos vai turbīnās, bet zemās siltumspējas dēļ to nav izdevīgi transportēt pa gāzesvadiem (Гелетуха and Железная, 1998, Гелетуха and Железная, 2006) [36, 37].

### 1.4.3. Gazifikācijas tehnoloģijas

Pēc biomasas slāņa tipa, oksidētāja pievades un ģeneratorgāzes novades veida gazifikācijas tehnoloģijas var iedalīt vairākās grupās (Bridgwater, 1995) [38].

**Nekustīgā slāņa lejupeždes līdzplūsmas gāzģenerators (Fixed-bed down-draft – concurrent, angļu val.)**

Šī procesa raksturīga iezīme ir lejupejoša gāzes plūsma caur lejupeždošu blīvu biomasas slāni. Gazifikācijas produkti iziet caur augstas temperatūras apgabalu, kas veicina darvas krekingu, un tāpēc šī tehnoloģija nodrošina salīdzinoši tīras gāzes iegūšanu (1.4.A att.).



#### 1.4. att. Gāzģeneratoru tipi

- A – nekustīgā slāņa lejupdedzes līdzplūsmas gāzģenerators;  
 B – nekustīgā slāņa augšupdedzes pretplūsmas gāzģenerators;  
 C – verdošā slāņa gāzģenerators.

Gazifikācija ar lejupejošu gāzes plūsmu ir vienkārša, droša un pārbaudīta tādi biomasa kā sausi koksnes blūķi vai skaidas ar mitrumu līdz 30% un ar pelnu saturu mazāku par 3–5%. Sakarā ar zemo darvas saturu gāzē šāda gāzģenerators konstrukcija ir vispiemērotākā elektrības ražošanai nelielas jaudas dīzeļelektrostacijās.

#### **Nekustīgā slāņa augšupdedzes pretplūsmas gāzģenerators (Fixed-bed updraft – countercurrent, angļu val.)**

Gazifikatoros ar augšupejošu gāzes plūsmu lejuplīdošā biomasa sākumā tiek žāvēta ar saražoto uz augšu plūstošo gāzi. Pēc izžāvēšanas notiek cietā kurināmā pirolīze, kuras rezultātā veidojas ogle, kura turpina virzīties uz leju un gaisa klātbūtnē gazificējas. Tvaikveidīgie pirolīzes produkti ar karsto ģeneratorgāzi tiek pārvietoti uz augšu. Darva no šiem tvaikiem kondensējas uz aukstās lejuplīdošās biomasas vai kopā ar iegūto gāzi tiek iznesta no reaktora, līdz ar to, palielinot darvas koncentrāciju gāzē. Pirms gāzes izmantošanas par degvielu dzinējos, tā īpaši jāattīra (1.4.B att.).

Nekustīgā slāņa augšupdedzes pretplūsmas gāzģenerators principiāla priekšrocība ir tā vienkāršā konstrukcija un augstā termiskā efektivitāte: ievērojama iegūtās gāzes siltuma daļa tiek tērēta siltumapmaiņai ar izejvielu, kura tādā veidā tiek žāvēta, sasildīta un pirolizējas pirms nonākšanas gazifikācijas zonā. Gazifikatori ar augšupejošu gāzes plūsmu var stabili strādāt ar izejvielu, kas satur 55% mitruma pēc masas.

#### **Verdošā slāņa gāzģenerators (Fluidised-bed, angļu val.)**

Gazifikatoriem ar verdošo slāni ir vairākas īpatnības, kuru nav reaktoriem ar nekustīgo slāni, tai skaitā – liels siltuma un masas pārnese ātrums un laba cietās fāzes samaisīšanas iespēja, kas nodrošina lielu reakcijas ātrumu un slāņa temperatūru tuvu pastāvīgai. Izejvielu daļiņām jābūt mazāka izmēra salīdzinājumā ar nekustīgā slāņa gāzģeneratoru izejvielu daļiņām, tāpēc vajadzīga biomasas papildus smalcināšana. Pelni no izejošajām gāzēm tiek uztverti un novadīti ar attīrīšanas sistēmu palīdzību (1.4.C att.). Reaktori ar verdošo slāni ir vienīgie gāzģeneratori, kuri strādā ar izotermisko izejvielu slāni. Tipiska biomasas gazifikācijas darba temperatūra ir 800–850 °C.

### **Cirkulējošā slāņa gāzģenerators (Circulating fluidised bed, angļu val.)**

Fluidizācijas ātrums cirkulējošā verdošā slānī ir pietiekoši augsts, lai izejošā gāze spētu uztvert lielu daudzumu cieto daļiņu, kuras pēc tam atgriežas atpakaļ slānī, lai uzlabotu oglekļa konversijas efektivitāti. Gazifikācijas procesā tiek ražota karsta, neattīrīta gāze.

### **Gazifikācija plūsmā**

Cietās daļiņas gazifikācijas plūsmā tiek uztvertas ar skābekļa vai tvaika plūsmu. Šāda tipa gazifikatori darbojas pie augstākām temperatūrām – 1200–1500 °C. Darbam šādā augstā temperatūrā problemātiska ir gāzģenerators ražošanas materiāla izvēle, kā arī pie tādas temperatūras notiek nevēlama pelnu sakušana. Saražotajā ģeneratorgāzē ir zema darvas koncentrācija.

### **Gazifikācija divos verdošā slāņa reaktoros**

Šāda tipa iekārta tiek izmantota, lai iegūtu gāzi ar augstāku siltumspēju. Iegūtai gāzei laba siltumspējas kvalitāte, bet liela darvas koncentrācija tajā (process līdzinās pirolīzei).

Dažādu tipu gāzģenerators siltumjauca un gazifikācijas produktu sastāvs parādīti 1.3. tabulā (Bridgwater, 1995, Milne et al., 1998) [38, 39].

1.3. tabula

**Dažādu tipu gāzģenerators siltumjauca un gazifikācijas produktu sastāvs  
(Bridgwater, 1995, Milne et al., 1998) [38, 39]**

		Pretplūsmas gāzģenerators	Līdzplūsmas gāzģenerators	Verdošā slāņa gāzģenerators
Tipiska siltumjauca	kWst	1000–10000	100–1000	>10000
Tipisks gāzes sastāvs				
Oglekļa dioksīds (CO <sub>2</sub> )	%	10,0	12,9	15,0
Oglekļa monoksīds (CO)	%	20,0	18,0	15,4
Ūdeņradis (H <sub>2</sub> )	%	14,0	14,2	14,8
Metāns (CH <sub>4</sub> )	%	2,5	1,9	4,2
Slāpekļi (N <sub>2</sub> , pēc starpības)	%	53,5	53,0	39,6
Tipisks piemaisījumu sastāvs				
Putekļi, daļiņas	g m <sup>-3</sup>	0,1–0,5	0,1–1	20–60
Darva	g m <sup>-3</sup>	50–150	0,5–2	7–10

Biomases gazifikācija ar mērķi iegūt siltuma enerģiju ir sasniegusi komerciālu līmeni. Tas nozīmē, ka attiecīgo iekārtu ražotāji savai produkcijai dod garantiju, un pati tehnoloģija ir spējīga konkurēt ar citām siltuma ražošanas tehnoloģijām. Mūsdienās plašāk pazīstami ir Bioneer kompānijas Bioneer Oy (tagad Foster Wheeler Energia Oy, Somija) nekustīgā slāņa augšpdedzes gāzģeneratori un PRM Energy Systems, Inc. (ASV) reaktori, Pyroflow kompānijas A. Ahlstrom Oy (tagad Foster Wheeler Energia Oy) cirkulējošā slāņa gāzģeneratori, kā arī kompāniju Lurgi Energie und Umwelt (Vācija) un TPS Termiska Processer AB (Zviedrija) gāzģeneratori. Bez augstākminētajiem, pasaulē ir ap 25 nekustīgā slāņa lejupdedzes gāzģenerators ražotāju un vairāk kā 10 verdošā slāņa un cirkulējošā slāņa gāzģenerators ražotāju; rinda kompāniju ražo nekustīgā slāņa augšpdedzes gāzģenerators un citus to veidus. Nekustīgā slāņa lejupdedzes gāzģenerators ražotāji – pamatā ir sīkas kompānijas, kuras

ražo nelielas jaudas gazifikācijas sistēmas (reaktors + iekšdedzes dzinējs) un jau izveidojušas 1–2 demonstrācijas iekārtas. Starp lieliem gazifikatoru ražotājiem var atzīmēt tādus kā PRIMENERGY Inc. (ASV, nekustīgā slāņa augšupdedzes gāzģeneratori), Babcock & Wilcox Volund ApS (Dānija, nekustīgā slāņa augšupdedzes gāzģeneratori), KARA Energy Systems BV (Nīderlande, nekustīgā slāņa lejupdedzes gāzģeneratori, verdošā slāņa gāzģeneratori), Kvaerner Pulping AB Power Division (Zviedrija, cirkulējošā slāņa gāzģeneratori), Future Energy GmbH (Vācija, nekustīgā slāņa lejupdedzes gāzģeneratori, gazifikācija plūsmā) (Гелетуха and Железная, 1998, Гелетуха and Железная, 2006) [36, 37].

## 1.5. Darva

### 1.5.1. Darvas definīcija, klasifikācija

Darva, kura veidojas gazifikācijas procesā, ir sarežģīts organisko savienojumu maisījums, kas satur gan vieglos savienojumus, tādus kā benzols, gan arī smagos poliaromātiskos ogleņūdeņražus. Darvas sastāvu ietekmē tās veidošanās apstākļi un sākotnējais biomasas sastāvs, tādēļ pastāv vairāki „darvas” definīcijas varianti. Darva var būt definēta kā komponentu summa, kuru kušanas temperatūra augstāka par 150 °C (Brown et al., 1986) [40], vai kā visas organiskas indīgas vielas, kuru ar molekulasmasa lielāka nekā benzolam (Neeft et al., 1999) [41], vai kā sausais atlikums pēc vakuumiztvaicēšanas pie 50 °C un 2 kPa (Brage et al., 1996) [42], vai arī kā sarežģīts plaša spektra kondensējošo ogleņūdeņražu maisījums, kurā ietilpst savienojumi gan ar vienu aromātisko gredzenu, gan daudz gredzenu aromātiskie ogleņūdeņraži, kā arī skābekli saturošie ogleņūdeņraži (Arena et al., 2009) [43]. Darvas paraugu ņemšanas metodes un analītiskās sistēmas ir izmainījušās no vienkāršas metodes „krāsa uz vates” (Walawender et al., 1985) [44] līdz sarežģītām sistēmām ar kurām var savākt un izanalizēt dažādus komponentus sākot no vieglajiem savienojumiem un beidzot ar smagajiem poliaromātiskajiem savienojumiem (Brage et al., 1996) [42].

Literatūras avotos doti dažādi darvas klasifikācijas varianti. Daži pētnieki (Padban et al., 2001; Paasen and Kiel, 2004; Han and Kim, 2008) [45–47] darvas komponentus, atkarībā no to molekulasmasas, iedala piecās klasēs (1.4. tab.).

1.4. tabula

#### Darvas komponentu klasifikācija (Padban et al., 2001) [45]

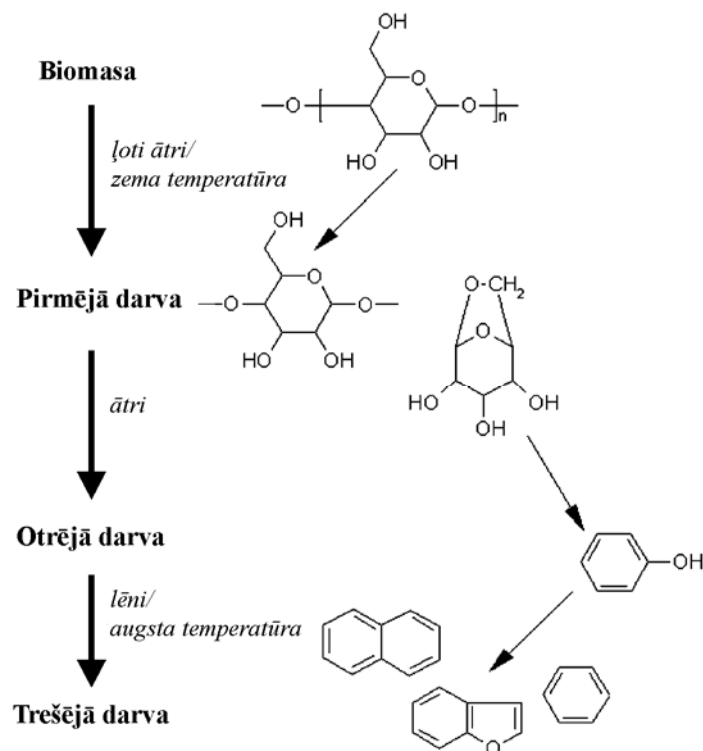
Klase	Nosaukums	Sastāvs
1.	Gāzhromatogrāfiski nenosakāmie savienojumi	
2.	Fenoli un heterocikliskie aromātiskie savienojumi	Piridīns, fenols, krezoli, hinolīns
3.	Monoaromātiskie savienojumi	Ksiloli, stirols, toluols
4.	Gaistošie poliaromātiskie savienojumi (2–3 gredzeni)	Naftalīns, acenaftēns, fluorēns, fenantrēns, antracēns
5.	Negaistošie poliaromātiskie savienojumi (4–7 gredzeni)	Fluorantēns, pirēns, krizēns, benzfluorantēns, benzpirēns, perilēns

Citi autori (Kumabe et al., 2004) [48] piedāvā biomasas gazifikācijas procesā iegūto darvu klasificēt divos tipos: smagā darva, kura slikti gazificējas un procesa beigās polimerizējas, veidojot piedegumu, un vieglā darva, kura viegli gazificējas.

Smagā darva lielā daudzumā veidojas ogļu gazifikācijas procesā, mazākā daudzumā tā rodas pārstrādājot koksnes biomasu.

Brage un citi (Brage et al., 2007) [49] piedāvā sekojošu darvas klasifikāciju: „...vieglā darva ir gaistošo un pusgaistošo organisko savienojumu maisījums, kurš veidojas biomasas gazifikācijas rezultātā. Šie savienojumi, ieskaitot fenolus un aromātiskos savienojumus, parasti atrodas molekulmasas diapazonā līdz 300 atommasas vienībām (koronēns). Vieglā darva var iziet cauri kapilārai kolonnai (25 m × 0,25 mm) ar nepolāru nekustīgu fāzi, kā CP-Sil 5 CB (100%-dimetilpolisiloksāns) vai CP-Sil 8 CB (5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksāns). Poliaromātiskie ogļūdeņraži ar molekulmasām apmēram līdz 450 atommasas vienībām var iziet caur augstas temperatūras gāzes hromatogrāfijas kapilāro kolonnu, bet pēc mūsu ziņā esošās informācijas tādi savienojumi netika atrasti biomasas darvā. Smagā darva ir polāru oksidētu organisku savienojumu maisījums, kam tvaiku maisījuma spiediens zemāks par  $2 \times 10^{-10}$  Pa un molekulmasas pārsniedz ~300 atommasas vienības. Tādi savienojumi diez vai izies caur gāzu hromatogrāfa kolonu.”

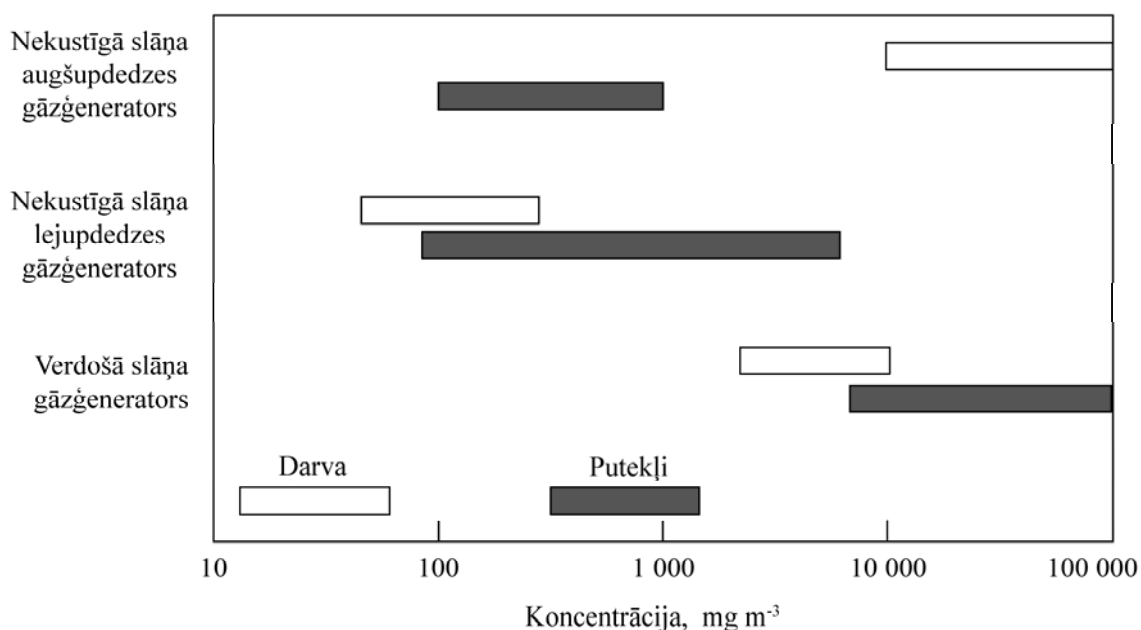
Milne un citi (Milne et al., 1998) [39] klasificē darvu četrās grupās atkarībā no gazifikācijas procesa reakciju stadijas (1.5. att.): „pirmējie produkti”, kuri sastāv no celulozes, hemicelulozes un lignīna atvasinājumiem; „otrējie produkti” ietver sevī fenolus un olefinus; „alkilētie trešējie produkti”, kuri pamatā ir metilētie aromātiskie savienojumi; „kondensētie trešējie produkti”, kuri ir poliaromātiskie ogļūdeņraži bez aizvietotājiem. Pirmējie produkti sašķeļas pirms trešējo produktu veidošanās.



1.5. att. Darvas klasifikācija (Milne et al., 1998) [39]

### 1.5.2. Darvas sastāva un daudzuma atkarība no gazifikācijas apstākļiem un biomasas veida

Darvas daudzums ģeneratorgāzē, kā arī tās sastāvs atkarīgs no gāzģeneratora tipa, gazifikācijas temperatūras, biomasas un gaisa attiecības gazifikācijas procesā, kā arī no biomasas veida. Ļoti aptuveni var teikt, ka pretplūsmas gāzģenerators ražo apmēram  $100 \text{ g m}^{-3}$  darvas, verdošā slāņa gāzģenerators – apmēram  $10 \text{ g m}^{-3}$ , un līdzplūsmas gāzģenerators – apmēram  $1 \text{ g m}^{-3}$ . Tipiska darvas un putekļu koncentrācija ģeneratorgāzē dažāda tipa gāzģeneratoros parādīta 1.6. attēlā (Brown et al., 1986) [40].



1.6. att. Tipiska darvas un putekļu koncentrācija ģeneratorgāzē dažādu tipu gāzģeneratoros (Brown et al., 1986) [40]

Atkarībā no gāzģeneratora tipa atšķiras arī darvas sastāvs: pretplūsmas gāzģeneratora darva satur ļoti daudz organiskās skābes, spirtus, aldehīdus, fenolus, furānus; līdzplūsmas gāzģeneratora darva sastāv praktiski tikai no smagajiem poliaromātiskajiem ogļūdeņražiem; bet verdošā slāņa gāzģeneratora darva satur kā smagos poliaromātiskos ogļūdeņražus, tā arī vieglos ogļūdeņražus, fenolus, slāpekli saturošus organiskos savienojumus (Milne et al., 1998) [39].

Eliots (Elliott, 1988) [50] izpētīja biomasas pirolīzes produktu un biomasas gazifikācijas darvas sastāvu dažādās temperatūrās (1.5. tab.).

1.5. tabula

**Biomasas pirolīzes produkti un biomasas gazifikācijas darvas sastāvs dažādos apstākļos (Elliott, 1988) [50]**

Tradicionālā pirolīze (450–500 °C)	Pirolīze augstā temperatūrā (600–650 °C)	Tradicionālā gazifikācija (700–800 °C)	Gazifikācija augstā temperatūrā (900–1000 °C)
Skābes Aldehīdi Ketoni	Benzols Fenols Naftalīns	Naftalīns Acenaftilēns Fluorēns	Naftalīns Acenaftilēns Fenantrēns

Furāni Spirti Fenoli	Bifenils Fenatrēns Benzfurāns Benzaldehīds	Fenatrēns Benzaldehīds Fenols Naftofurāns Benzantracēns	Fluorantēns Pirēns Acefenantralīns Benzantracēns Benzpirēns Benzperilēns Koronēns
----------------------------	---	---	---

Savos pētījumus Pāsens un Kiels (Paasen and Kiel, 2004) [46] parādīja darvas koncentrācijas un sastāva atkarību no gazifikācijas temperatūras. Mērījumi tika veikti pakāpeniski paaugstinot temperatūru no 732 °C līdz 899 °C. Darvas koncentrācija ģeneratorgāzē sākumā palielinājās no 16,9 g m<sup>-3</sup>, un sasniedzot 18,3 g m<sup>-3</sup>, turpinot paaugstināt temperatūru, sāk samazināties līdz 13,4 g m<sup>-3</sup>. Tā arī, mainot temperatūru, mainās darvas sastāvs. Piemēram, paaugstinot temperatūru, darvā samazinās komponentu daļa, kas pieder pie otrās klases, bet pieaug 4. un 5. klases darvas komponentu daļa.

Kiels un citi (Kiel et al., 2004) [51] izpētīja darvas koncentrāciju ģeneratorgāzē atkarībā no biomasas mitruma. Tika izpētīti biomasas paraugi ar mitrumu 9,7, 26,4 un 43,2 masas procentos. Tika konstatēts, ka paaugstinot darvas mitrumu, kopējā darvas koncentrācijas samazinās attiecīgi: 14,2, 11,4 un 8,5 g m<sup>-3</sup>. Pie tam, darvas komponentu sadalījums pa klasēm praktiski nav atkarīgs no biomasas mitruma.

Darvas koncentrāciju un sastāvu atkarībā no gaisa un biomasas attiecības izpētīja Pāsens un Kiels (Paasen and Kiel, 2004) [46]. Viņi konstatējuši, ka pakāpeniski palielinot gaisa daļu gaisa un biomasas maisījumā – 0,23, 0,24, 0,26, 0,27 un līdz 0,29, darvas koncentrācija attiecīgi samazinās – 54,1, 26,2, 19,6, 14,4 un līdz 11,8 g m<sup>-3</sup>. Pie tam, 2. un 3. klases komponentu koncentrācija arī samazinās, 4. klases – praktiski nemainās, bet 5. klases palielinās. Arī tika apskatīti ģeneratorgāzes uzturēšanās laiks gāzģeneratorā. Palielinot uzturēšanās laiku no 1,2, 2,0, 3,7, 4,1, 4,9 un līdz 5,4, darvas koncentrācija attiecīgi samazinās no 22,6, 20,7, 20,8, 18,6, 17,5 un 17,8 g m<sup>-3</sup>. Pie tam, 2. un 3. klases komponentu koncentrācija arī samazinās, bet 4. un 5. klases – palielinās.

Kiels un citi (Kiel et al., 2004) [51] izpētīja darvas koncentrāciju un sastāvu atkarībā no biomasas dabas. Viņi konstatējuši, ka lignocelulozes sastāvs dod nelielu efektu uz kopējo darvas koncentrāciju, pie tam nedod nekādu efektu uz darvas sastāvu. Eksperimenti ar biomasu, kura sastāv no tīras celulozes, deva zemākas darvas koncentrācijas, nekā eksperimenti ar vītoli (18% lignīna) un dižskābardi (24% lignīna), ko var izskaidrot ar atšķirību starp celulozi un lignīnu. Piemēram, darvas koncentrācija koksnes gadījumā sasniedza 10 g m<sup>-3</sup>, bet tīras celulozes gadījumā – tikai 3 g m<sup>-3</sup>, pie tam celulozes gadījumā pieauga 5. klases, bet samazinājās 2. klases darvas komponentu daļa. Pohorelijs un citi (Pohořelý et al., 2006) [52] salīdzināja darvas koncentrāciju ģeneratorgāzē, gazificējot tīras brūnogles, kā arī brūnogļu un polietilēntereftalāta maisījumu (PET masas daļa 23%). Pie oglēm pievienojot PET, darvas koncentrācija ģeneratorgāzē palielinās no 2,6 g m<sup>-3</sup> līdz 7,9 g m<sup>-3</sup> (neskaitot benzolu). Praktiski visu darvas komponentu koncentrācijas arī palielinās (īpaši fenolu), un tikai „smagās darvas” (piecu un sešu gredzenu poliaromātisko ogļūdeņražu) koncentrācija samazinās.

Lai arī darvas sastāvu stipri ietekmē biomasas veids un gazifikācijas apstākļi, daudzi zinātnieki dod aptuvenu biomasas gazifikācijas darvas sastāvu. Milne un citi (Milne et al., 1998) [39] dod darvas sastāva komponentu uzskaitījumu, kāds parādīts 1.6. tabulā.

1.6. tabula

### Biomases gazifikācijas darvas sastāvs (Milne et al., 1998) [39]

Komponents	Masas daļa, %
Benzols	37,9
Toluols	14,3
Citi viengredzena aromātiskie ogļūdeņraži	13,9
Naftalīns	9,6
Citi divgredzena aromātiskie ogļūdeņraži	7,8
Trīsgredzena aromātiskie ogļūdeņraži	3,6
Četrēdzena aromātiskie ogļūdeņraži	0,8
Fenoli	4,6
Heterocikliskie savienojumi	6,5
Citi savienojumi	1,0

Simels un citi (Simell et al., 1994) [53] dod ne tik detalizētu darvas sastāva raksturojumu: biomasas darva satur ļoti stabilus aromātiskos savienojumus – benzolu (60–70%), naftalīnu (10–20%) un citus poliaromātiskos ogļūdeņražus (10–20%).

Oficiālajā Eiropas metodikā „Biomases pārgāzēšana. Darva un putekļi ražotajā gāzē. Paraugu ņemšanas analīze” (Latvijas Standarts, 2006) [54] dots biomasas gazifikācijas darvas izplatītāko komponentu saraksts (1.7. tab.).

1.7. tabula

### Biomases gazifikācijas darvas izplatītāko komponentu saraksts (Latvijas Standarts, 2006) [54]

1. Skābes
Skudrskābe, Etiķskābe, Propānskābe, Butānskābe
2. Cukuri
Alfa-D-glikoze, Beta-D-fruktoze, Cellobiosan, Levoglucosan
3. Spirti
Metanols, Etanols
4. Aldehīdi un ketoni
Formaldehīds, Acetaldehīds, Acetons, 2-Ciklopentēn-1-ons, 2-Metilciklopentēn-1-ons
5. Fenoli
Fenols, ( <i>o</i> -, <i>m</i> - vai <i>p</i> -) Krezoli, Ksilenoli, Metilnaftoli
6. Gvajakoli
Gvajakols, Etilgvajakols, Eugenol, Isoeugenol
7. Furāni
Benzfurāns, Metilbenzfurāns, Dimetilbenzfurāns, Dibenzfurāns
8. Mixed oxygenates
Hidroksiacetaldehīds, Acetol, Vanilīns, Propanal-2-ons, Glioksāls, 2-Hidroksi-3-metil-2-ciklopentēn-1-ons, (di-, tri-) Metoksibenzoli, Trimetoksifenoli
9. Aromātiskie savienojumi
Benzols, Toluols, ( <i>o</i> -, <i>m</i> - vai <i>p</i> -) Ksiloli, Etilbenzols, Stirols, Indēns, Metilindēns
10. Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (ar * atzīmēti 16 PAO no saraksta ASV Vides aizsardzības aģentūras, EPA, 1999 [55])
Naftalīns*, (1- vai 2-) Metilnaftalīns, Difenils, Acenaftilēns*, Acenaftēns*, Fluorēns*, Fenantrēns*, Antracēns*, Fluorantēns*, Pirēns*, Benz(a,b,c)fluorēns,



Benz(a)antracēns*, Krizēns*, Benz(b*,j,k*)fluorantēns, Benz(a*,e)pirēns, Dibenz(a,h)antracēns*, Perilēns, Indeno(1,2,3-cd)pirēns*, Benz(g,h,i)perilēns*, Dibenzpirēni, Antantrēns, Koronēns
11. Slāpekļa saturošie heterocikli
Piridīns, Pikoīni, Hinolīns, Isohinolīns

### 1.5.3. Benzols

Augstāk minētā sarakstā atsevišķi izdalīts benzols. Pastāv uzskats (Engelen et al., 2003) [56], ka benzols pēc biomasas gazifikācijas pilnīgi sadeg un nerada piesārņojumu, tāpēc nav nepieciešams no tā atbrīvoties. Gazifikācijas pētījumos Somijas Tehniskās Pētniecības Centrā (VTT), benzolu parasti apskata atsevišķi, tāpēc, ka tas paliek gāzes fāzē lielākajā daļā potenciālo biomasas gazifikācijas paņēmieni (Kurkela et al., 1993) [57]. Benzols ir arī izslēgts no darvas definīcijas oficiālās Eiropas metodikas „Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases” starpposma versijas, kurā dota sekojoša darvas definīcija: „Darva: vispārējs (nespecifisks) termins visiem organiskajiem savienojumiem, kuri atrodas iegūtajā gāzē, izņemot gāzveidīgos ogļūdeņražus (no C<sub>1</sub> līdz C<sub>6</sub>). Benzols nav iekļauts darvas jēdzienā” (Paasen et al., 2002) [58]. Arī gazifikācijas pētījumos Nīderlandes Enerģijas Pētniecības Centrā (ECN) benzolu nepieskaita pie darvas, jo uzskata, ka darva ir organiskas vielas, kuru molekulmasa lielāka nekā benzolam (Bergman et al., 2002) [59].

Kaut arī vairāki autori uzskata, ka nav nepieciešams noteikt benzola saturu darvā, tomēr benzola satura izvērtēšanai sintēzes gāzē jāvelta liela uzmanība, jo, pirmkārt, benzols ietekmē ozona veidošanos (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) [60], kurš izsauc daudzveidīgas elpošanas ceļu saslīmšanas (Lippmann, 2000) [61]. Otrkārt – benzolu uzskata par desmito toksisko (toksiskāko) gaisa piesārņojuma aģentu (Smith et al., 2004) [62] un atzīst par vienu no faktoriem, kas cilvēkiem izsauc akūtas un hroniskas slimības, tai skaitā reproduktīvās un attīstības traucējumus, leukēmiju, kā arī citas veselības problēmas (Wilbur et al., 2007, Rinsky et al., 1987, Bayliss et al., 2002) [63–65]. Pēc ASV Vides aizsardzības aģentūras (EPA) datiem benzolu klasificē kā vidējas bīstamības kancerogēnu vielu (<http://www.epa.gov>) [66]. Eiropā vidējais pieļaujama benzola līmenis gaisā darba vietā ir 1 ppm (astoņu stundu laikā) vai 5 ppm (īslaicīga iedarbība). (Eiropas Padomes 1997. gada 27. jūnija Direktīva 97/42/EC, kas pirmoreiz veic izmaiņas Direktīvā 90/394/EEC par strādājošo aizsardzību pret riska faktoriem, kas saistīti ar pakļaušanu kancerogēnu iedarbībai darba vietā) (<http://eur-lex.europa.eu>) [67].

### 1.5.4. Darvas problēmas (problēmas, kas saistītas ar darvas klātbūtni ģeneratorgāzē)

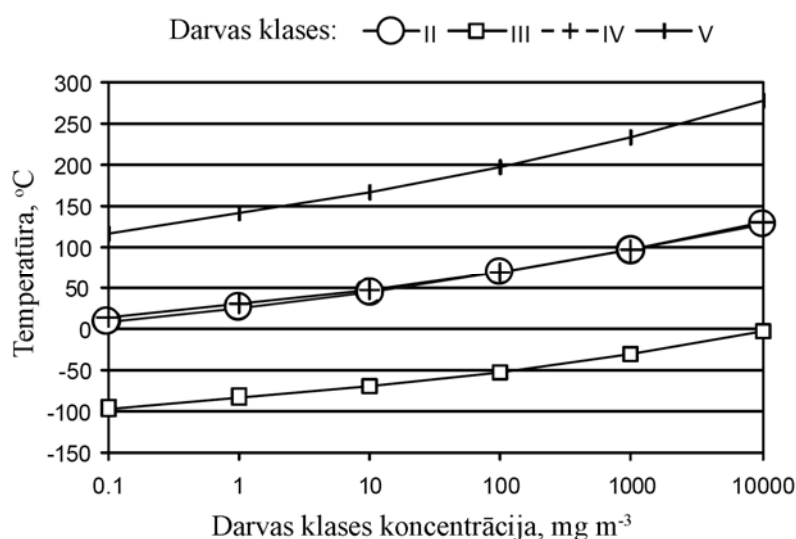
Darvu var uzskatīt par biomasas gazifikācijas Ahilleja papēdi, jo darva – šīs tehnoloģijas galvenais tehniskais traucēklis. Darva, kura veidojas biomasas gazifikācijas procesā, kondensējas, bloķējot un piesārņojot iekārtas – degvielas līnijas, filtras, dzinējus, turbīnas. Kondensētā darva dramatiski piesārņo gāzes attīrīšanas iekārtas un notekūdeņus. Gāzes attīrīšanas sistēmās, kurās darva sajaucas ar ūdeni, rodas notekūdeņu attīrīšanas sarežģījumi un šī procesa sadārdzinājums.

### 1.5.5. Darvas kondensācija: darvas rāsas punkts (tar dewpoint, angļu val.)

Līdzko gāze piesātinās ar darvu, tas rada aerosolu veidošanos un kondensēšanos sistēmā. Kondensācija nenotiek tikmēr, kamēr visa darva atrodas gāzes fāzē. Uzskata, ka darvas problēma būtiski nav atkarīga no darvas daudzuma, bet gan no darvas sastāva un īpašībām.

Darvas kondensācija – visu darvas komponentu, kuri atrodas ģeneratorgāzē, summārais efekts. Izšķiroša ir katra darvas komponenta individuālā ietekme kopējā darvas tvaiku spiedienā. Kad darvas tvaiku spiediens pārsniedz darvas piesātinātības spiedienu, gāze kļūst piesātināta. Termodinamiski, šis stāvoklis noved pie mitrā tvaika kondensācijas. Darvas rāsas punkts – temperatūra, pie kuras darvas reālais pilnais parciālais spiediens ir vienāds ar darvas piesātinātības spiedienu. Risinot darvas kondensācijas problēmu, darvas rāsas punkts ir svarīgs parametrs, kas jāņem vērā, novērtējot gāzes attīrīšanas sistēmu darbu. Uzskata, ja darvas rāsas punkta temperatūra pazemināta zemāk par zemāko prognozēto temperatūras līmeni gazifikācijas sistēmā, tad problēmas, kas saistītas ar darvas kondensāciju ir atrisinātas.

Darvas rāsas punktu un dažādas klases darvu kondensācijas attiecības pētījuši (Bergman et al., 2002) [59] (1.7. att.). Izskaitļojot rāsas punktu izslēgta ir pirmā darvas klase, jo nav zināmi tās komponenti, kaut lēš, ka komponenti, kas attiecas uz šo klasi, sāk kondensēties pie 300–350 °C. Neņemot vērā 1. klasi, var secināt, ka darvas rāsas punktu ietekmē galvenokārt 5. klases darvas komponenti. Pat pie ļoti zemas darvas 5. klases komponentu koncentrācijas (piemēram <math>1 \text{ mg m}^{-3}</math>) rāsas punktu zemāku par 100 °C nevar iegūt. Savienojumi, kuri attiecas uz darvas 2. un 4. klasi mazāk ietekmē, bet darvas 3. klases savienojumi darvas rāsas punktu praktiski neietekmē.



1.7. att. Darvas rāsas punktu un dažādas klases darvu kondensācijas attiecības (Bergman et al., 2002) [59]

### 1.5.6. Darvas koncentrācijas samazināšana ģeneratorgāzē

Pieejas, kas vērstas uz darvas veidošanās samazināšanu un tās izdalīšanu no iegūtās ģeneratorgāzes, var iedalīt divās kategorijās (Dayton, 2002 [34]; Devi et al., 2003 [68]): izmaiņas gāzģeneratora iekšienē (pirmējās metodes) un gāzes attīrīšana pēc gāzģeneratora (otrējās metodes). Otrējās metodes (termiskā vai katalītiskā darvas

sadalīšana un mehāniskās metodes, izmantojot ciklonus, keramikas filtrus, audumu vai elektrostātiskos filtrus, un skruberus), ir ļoti efektīvas pat neskatoties uz to, ka tās ne vienmēr ir ekonomiski izdevīgas un sevišķi sarežģītas, kad nepieciešama zema darvas koncentrācija. Cieto atlikumu gazifikācijas gadījumā, parasti liela uzmanība tiek pievērsta izmaiņām gāzģeneratorā (gazifikācijas optimālo parametru izvēle, katalizatora izmantošana, noteiktas modifikācijas gāzģeneratora uzbūve). Iespējams, ka optimāla pirmējo un otrējo metožu kombinācija var optimizēt gāzģeneratora darbu un ražot ģeneratorgāzi ar minimālu darvas koncentrāciju.

### **1.5.7. Darvas atdalīšana izmantojot fiziskas metodes**

#### **Slapjās tehnoloģijas darvas fiziskai atdalīšanai**

##### **Dzesēšanas torņi un skruberi**

Dzesēšanas torņi parasti tiek lietoti pēc cikloniem kā pirmās slapjās attīrīšanas sistēmas, kurās kondensējas visi „smagās darvas” komponenti. Tomēr darvas pilieni un gāzes-šķidrums migla izplūst kopā ar gāzes plūsmu, tādā veidā padarot neefektīvu darvas atdalīšanu. Skruberi – parasti ir nākošais attīrīšanas posms. Literatūrā minēts, ka skruberu darvas atdalīšanas efektivitāte svārstās robežās no 51% līdz 91% (Hasler et al., 1997) [69].

##### **Demisters**

Demisters – centrālās plūsmas sistēmas, kas paredzētas miglas pilienu atdalīšanai no gāzes plūsmas. Demisteri atgādina ciklonus un hidrociklonus un parasti tiek izmantoti kā otrais posms savienojumā ar klasiskajiem skruberiem. Abatzoglou un citi (Abatzoglou et al., 1997) [70] savā darbā izpētīja gāzes attīrīšanas efektivitāti ar demistera palīdzību: „Pēc iziešanas caur demisteru darva un ūdens ievērojamā pakāpē ir atdalīti no ģeneratorgāzes”.

##### **Granulu filtri**

Granulu filtri, parasti sastāvoši no kvarca vai mālzemes, var tikt izmantoti aukstas vai karstas gāzes filtrācijai. Karstās filtrācijas procesā filtrs darbojas pie temperatūras, kas augstāka par 500 °C un tiek izdalītas tikai makrodaļiņas, bet darva paliek gāzes fāzē (Sherbrooke, Canada). Kad izmanto auksto filtrāciju, tiek izdalītas ne tikai makrodaļiņas, bet arī darvas pilieni (Mukunda et al., 1994) [71]. Šarans un citi (Sharan et al., 1997) [72] atzīmē, ka granulu filtru efektivitāte daļiņām sastāda no 80% līdz 90%, bet darvai no 60% līdz 95%.

##### **Slapjie elektrostātiskie izgulsnētāji**

Elektrostātiskie izgulsnētāji tiek plaši pielietoti cieto daļiņu un šķidro pilienu atdalīšanai no gāzes plūsmas, kaut gan tie ir neefektīvi, kad darva atrodas gāzveida fāzē. Tas nozīmē, ja elektrostātiskie izgulsnētāji tiek izmantoti darvas atdalīšanai, tad gāzei pirms attīrīšanas jābūt atdzesētai. Heddens un citi (Hedden et al., 1986) [73] atzīmē, ka gāzes attīrīšanas efektivitāte no daļiņām sasniedz 99%, bet no darvas no 0% līdz 60%.

##### **Sausās tehnoloģijas darvas fiziskai atdalīšanai**

Sausās tehnoloģijas darvas fiziskai atdalīšanai zemās temperatūrās netiek izmantotas. Audums, keramiskie un metāliskie filtri var atdalīt tikai darvas komponentus, kuri kondensējas augstā temperatūrā. Tehnoloģija balstās uz principa, ka „šķidrā darva” ātri veido cietas daļiņas, kuras uzvedīsies kā makrodaļiņas, bet nevis kā

darva, pie tam liela daļa darvas paliks gāzes fāzē un izies caur filtru. Alternatīvi var izmantot adsorbciju uz aktivētiem oglekļa filtriem. Haslers un citi (Hasler et al., 1997) [69] raksta: „Kokogle vai aktivētais ogleklis ir termoizturīgs līdz 300 °C. Tā kā parastajiem auduma filtriem piemīt ierobežota darvas uztveršanas efektivitāte, aktivētais oglekļa filtrs var tikt uzstādīts pēc auduma filtra, lai atdalītu ogļūdeņražus ar zemu viršanas temperatūru un iespējams arī fenolus.” Abatzoglou un citi (Abatzoglou et al., 1997) [70] piedāvā aktivēto oglekli ar adsorbēto darvu pārstrādāt gāzģeneratorā kā papildus izejvielu. Taču literatūrā netika atrasta informācija par darvas, ko iegūst biomasas gazifikācijas rezultātā, adsorbcijas efektivitāti ar ogli.

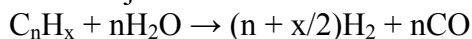
## **Darvas noārdīšana ar siltumu, tvaiku un katalizatoriem**

### **Darvas noārdīšana siltuma ietekmē**

Stabilu aromātisku ogļūdeņražu noārdīšana siltuma ietekmē bez katalizatoru klātbūtnes iespējama pie temperatūras, kas augstāka par 1000 °C. Bez materiālu problēmām, tāda darvas noārdīšana siltuma iedarbībā var novest pie kvēpu veidošanās, kas var būt vēl nevēlamāki par darvu. Tomēr literatūrā bieži tiek pieminēta šīs metodes izmantošana. „Thermal cracking at high temperatures in the gasifier generates soot” in pressurized gasifiers (Blackadder et al., 1994) [74]. „Thermal stabilities and Arrhenius parameters for a number of aromatic compounds found in biomass gasifier „tars” are given in a flow-tube study of coal compounds” (Bruinsma et al., 1988) [75]. „We have determined „tar” residence times for almost complete conversion and we found rather high values, from 15 s at 800 °C to 5 s at 1000 °C. These values confirm that it is not possible to decompose „tar” in the fluid bed gasifiers” (Deglise et al., 1985) [76]. „Converting „tar” completely to gas requires greater than 1100 °C without catalyst” (Donnot et al., 1985) [77]. „Thermal cracking of „tar” is defined as conversion to gas. Thermal cracking data are reported to 1000 °C” (Fernandez et al., 1993) [78]. „Temperatures higher than 900 °C are needed for thermal cracking in downdraft gasifiers in the context of ICEs” (Kaupp et al., 1983) [79]. „In the pressurized, fluid-bed gasification of peat, „freeboard temperatures of 830–870 °C seem to be high enough to crack the heavy „tars” to benzene, naphthalene and other light components, which should not be detrimental to high-temperature gas filtration” (Kurkela et al., 1989) [80]. „Temperatures lower than 1000–1100 °C are inadequate for thermal „tar” cracking and elimination” (Parikh et al., 1987) [81].

### **Darvas noārdīšana tvaika ietekmē**

Tvaiks, kas veidojas no izejvielā esošā ūdens un skābekļa, rada aromātisko ogļūdeņražu pārvēršanas efektu un dod mazāku daudzumu smagās darvas. Procesu var attēlot ar sekojošu reakciju vienādojumu:



Literatūrā bieži tiek minēts par šīs metodes izmantošanu gāzes attīrīšanai. „In the partial oxidation of pyrolysis vapors the addition of steam tends to enhance the formation of benzene and toluene. Steam also enhances phenol formation” (Dayton and Evans, 1997) [82]. „Steam reduces the concentration of oxygenates in a fluid-bed gasifier” (Evans et al., 1988) [83]. „In steam gasification of naphthalene the gas yields at temperatures up to 950 °C and residence times up to 60 s are low because polymerization and condensation reactions are favored, whereby „tar” and a carbonaceous residue are formed” (Garcia and Huttinger, 1989) [84]. „The yield of naphthalene and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in tar seem to increase in the

presence of dolomite and/or steam” (Guanxing et al., 1994) [85]. „Steam has only a small influence on the conversion of the aromatics” (Jess, 1996) [86].

### **Daļēja oksidēšana**

Skābekļa vai gaisa attiecības palielināšana pret biomasu gazifikācijas procesā noved pie liela daudzuma „smagās darvas” veidošanās. Kad skābeklis tiek pievadīts selektīvi pie dažādām stadijām, piemēram, reaktora pirolīzes zonā, darva var tikt daļēji oksidēta. Dažādi autori apraksta šo metožu izmantošanu. „The „tar” content when gasifying with steam plus oxygen is much lower than gasifying with pure steam. Gasifying with air gives comparable „tar” yields to O<sub>2</sub> gasification” (Aznar et al., 1997) [87]. „Tars” produced in air gasification are more refractory than those produced in steam” (Corella, 1996) [88]. „When oxygen is added to the second stage of a pyrolysis/cracker system, the „tar” is preferentially oxidized vis-a-vis CO” (Jensen et al., 1996) [89]. „As equivalence ratio is increased, „harder tars” are produced in air, but at lower levels” (Orío et al., 1997) [90]. „Pure steam produces a more phenolic „tar,” which is easier to catalytically convert than „tar” from steam +O<sub>2</sub> gasification” (Pérez et al., 1997) [91]. „Behavior of light hydrocarbons with residence time, equivalence ratio, temperature, and steam/biomass ratio is reported” (Wang and Kinoshita, 1992) [92].

### **Katalītiska darvas noārdīšana**

Tika izpētīti daudzi katalizatoru tipi, lai varētu noārdīt darvu vai pazemināt darvas līmeni ģeneratorgāzē arī pie zemākas temperatūras, nekā nepieciešams siltuma, oksidācijas vai tvaika darvas noārdīšanas metodes izmantošanai. Izpētīti un literatūrā aprakstīti dažādi nemetāliski katalizatori, piemēram, dolomīts, kā arī liels daudzums metālisko katalizatoru. Daži katalizatoru tipi, tādi kā HZSM-5, silīcijs-alumīnijs, dzelzs oksīds, kā arī niķelis tika atzīti par visefektīvākajiem darvas noārdīšanai (Dou et al., 2008, Simell et al., 1997a, Simell et al., 1997b, Delgado et al., 1996, Taralas et al., 1991, Baker et al., 1987, Larocca et al., 1990) [93–99].

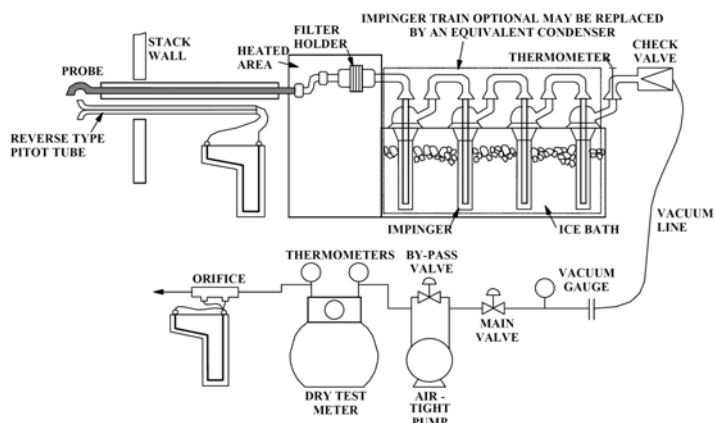
## **1.6. Darvas paraugu ņemšanas metodes**

Mūsdienās literatūrā plaši aprakstītas un praktiski tiek pielietotas divas darvas paraugu ņemšanas metodes, kuras ir būtiski atšķirīgas. Pirmā metode ir „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” metode, un otrā metode – „Adsorbcijas metode uz cieta sorbenta”.

### **1.6.1. Metode „Uztveršana aukstā šķīdinātājā (UAŠ)”**

Plaši pielietotā biomasas gazifikācijas procesā iegūtās darvas analīzes paraugu ņemšanas metodē izmanto iekārtu ar savācējtrauku virkni. Detalizēta iekārtas uzbūve visvairāk atkarīga no gāzģeneratora tipa un no paraugu ņemšanas vietas temperatūras.

Pasaulē veiktajos gazifikācijas zinātniskos pētījumos izmantoto paraugu ņemšanas metožu lielākā daļa cēlušās no dažādām ASV Vides aizsardzības aģentūras (EPA) 5. metodes versijām, kuras parādītas 1.8. attēlā (EPA, 1971, EPA, 1979, EPA, 1983, EPA, 1987) [100–103].



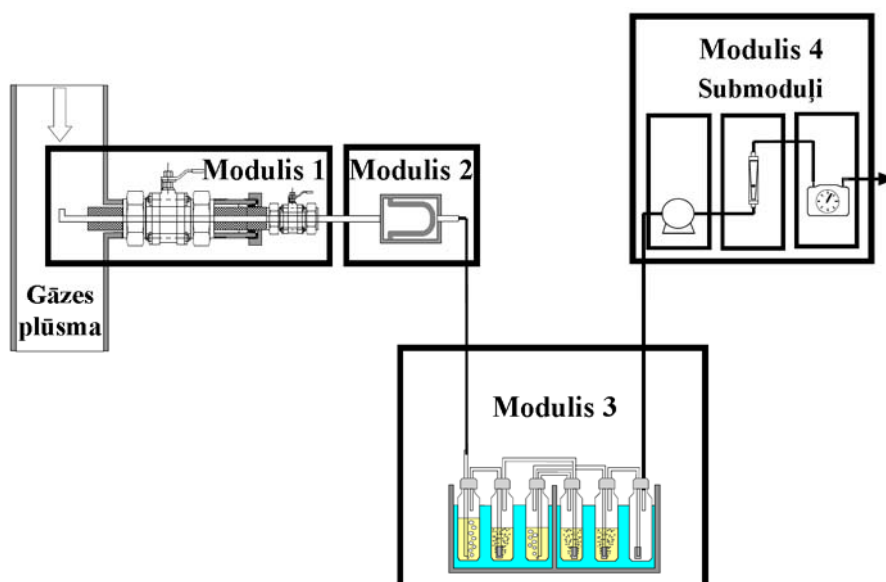
### 1.8. att. The standardised EPA method for collecting particulates from combustion stack gases (EPA, 1983) [102]

Pirmsākumā šī metode tika izstrādāta, lai varētu paņemt degšanas gāzēs (dūmgāzēs) esošo cieto daļiņu (putekļu) izmešu paraugus. Papildus makro daļiņu paraugu ņemšanai, metodi izmanto arī gāzveida un šķidro organisko paraugu savākšanai no skursteņa gāzēm. Lai adaptētu šo metodi gāzes analīzei biomasas gazifikācijas procesā, daudzi pētnieki mēģināja izstrādāt vairākas paraugu ņemšanas iekārtas modifikācijas.

Tā, piemēram, EPA 5. metode tika izvēlēta par pamatu kanādiešu (McDonald et al., 1983, Esplin et al., 1985) [104, 105] un amerikāņu sistēmām (Freeburn and Houck, 1989) [106] dažādu paraugu ņemšanai no biomasas gāzģeneratoriem. Ar šīm sistēmām var savākt makro daļiņas, kondensētos un gāzveida paraugus. Galvenās standartmetodes modifikācijas amerikāņu projektā (Freeburn and Houck, 1989) [106] – karstas gāzes plūsmas mērījumi, ciklons daļiņu aizvākšanai un papildus sifons gaistošo vielu savākšanai, lai uztvertu lielāko daļu gaistošo savienojumu. Modificētā metode, kura sākumā tika attīstīta kanādiešu projektā ENFOR (McDonald et al., 1983, Esplin et al., 1985) [104, 105] veiksmīgi tika izmantota paraugu ņemšanai nepaaugstināta spiediena (isokinetic, angļu val.) biomasas gāzģeneratoros. Sistēma bija piemērota paraugu ņemšanai no verdošā slāņa un lejupdedzes plūsmas gāzģeneratoriem, kā arī paraugu ņemšanas vietās, kurās zemā gāzes temperatūra izsauc sablīvēšanos vai aerosola veidošanos (McDonald et al., 1983) [104]. Paraugi un ciklons netika dzesēti un temperatūra saglabājās apmēram 800 °C robežās, kas ir tuva paraugu ņemšanas temperatūrai (Esplin et al., 1985) [105]. Veicot paraugu ņemšanu pēc šādas sistēmas pie atmosfēras spiediena (Freeburn and Houck, 1989) [106] paraugu dzesē, izmantojot ārēju ūdens apvalku, lai varētu veikt ilgstošus paraugu ņemšanas periodus pie augstām temperatūrām. Tādējādi, gāzes temperatūra pazemināta jau parauga ņemšanas laikā un tā netiek uzturēta tuva procesa norises apstākļiem. Ciklons un karstais kvarca filtrs (apmēram 175 °C) novietoti aiz paraugu ņemšanas vietas. Šī salīdzinoši zemā temperatūra var izsaukt darvas sablīvēšanos uz paraugu ņemšanas vietu virsmām un ciklona. Vairumā gadījumu pēc temperatūras pazemināšanas darvas sablīvēšanos novērst nevar. Filtra temperatūra ir kritiska un tai jābūt izvēlētai tik augstai, cik vien tas ir iespējams, lai novērstu filtra aizsērēšanu, ko izsauc darvas uzkrāšanās, bet pietiekoši zemi, lai pārtrauktu tālākas darvas reakcijas uz filtra virsmas. Piemēram, dažos pētījumos temperatūras diapazons bija 160–200 °C (Esplin et al., 1985, Freeburn and Houck, 1989, Mann et al., 1985, Ellman et al., 1979) [105–108], bet VTT izmantoja temperatūras diapazonu 200–300 °C robežās (Kurkela et al., 1993) [57].



absorbciju organiskā šķīdinātājā. Cietās daļiņas tiek uztvertas uz karsta keramiska filtra. Darva izanalizēta gravimetriski un/vai ar gāzu hromatogrāfijas palīdzību. Darvas un cieto daļiņu paraugu ņemšanas sistēma (1.9. att.) sastāv no apsildāma paraugu ņemšanas līnijas, apsildāma filtra un savācējtrauku virknes, kas satur šķīdinātāju, kurā absorbējas darva. Savācējtrauku virkne, kurā tiek savākta darva ievietota termostatiskā vannā, kuras režīms tiek regulēts tā, lai varētu sildīt vai atdzēsēt analizējamo gāzi. Gāze tiek sūknēta norādītajā laika periodā caur paraugu ņemšanas līniju un filtru. Paraugu ņemšanas līnija un filtrs sasildīti, lai novērstu darvas kondensāciju. Taču, lai novērstu organisko komponentu termisku sadalīšanos, šīm temperatūrām jābūt pienācīgi izpētītām. Gāzes tilpums, temperatūra, spiediens un gāzes plūsma caur iekārtu tiek mērīti. Tūlīt pēc paraugu ņemšanas savācējtrauku saturs tiek pārliets tumšā uzglabāšanas pudelē. Filtru ar savāktajām cietajām daļiņām apstrādā ar tīru šķīdinātāju, lai ekstrahētu pašus smagākos darvas komponentus, kuri, neskatoties uz filtra sildīšanu, tomēr kondensējas uz filtra. Šķīdinātājs pēc ekstrakcijas tiek pievienots pie šķīdinātāja no savācējtrauku virknes un atstāts vēlākai paraugu analīzei kopējās darvas noteikšanai.



1.9. att. Darvas un cieto daļiņu paraugu ņemšanas sistēma

Optimālākais organiskais šķīdinātājs, ko lieto darvas absorbcijai, ir 2-propanols, taču šim mērķim tika izmantoti arī citi šķīdinātāji, kā, piemēram, acetons, metanols, ēteris, izopropilglikols un citi, kas redzami zemāk minētos citātos. „Acetone was found to be the best solvent for sample recovery and cleanup of sampler components” (Aiken et al., 1983) [121]. „Condensers, traps, etc., are washed with methanol to give „methanol solubles” composed of tar and water” (Arauzo et al., 1997) [122]. „Various solvent systems for tars from four woodwaste gasifiers in Canada, showed a mixture of ether, tetrahydrofuran, and ethanol (1:8:1) was best” (Beall and Duncan, 1980) [123]. „Tar was collected using water-cooled condensers and cold traps (ice-acetone and dry ice-acetone)” (Brage et al., 1996) [42]. „Tar collected in ice water” (Brown et al., 1986) [40]. „Tar sampling was facilitated by absorbing tar into dichloromethane” (Hepola et al., 1994) [124]. „Condenses tars at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in acetone” (Jensen et al. 1996) [89]. „Tars are absorbed in dichloromethane at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ” (Salo and Patel, 1997) [125]. „The gas flow passed through a series of impingers containing of methanol.” (Dufour et al., 2007)



[126]. „A list of possible solvents is given in Table. Isopropyl glycol.” (Abatzoglou et al., 2000) [127].

Izstrādājot oficiālo Eiropas metodiku „Biomasa pārgāzēšana. Darva un putekli ražotajā gāzē. Paraugu ņemšana un analīze” (Latvijas Standarts, 2006) [54] plašāk pazīstamie šķīdinātāji apskatīti palīgdokumentā „An outline of R&D work supporting the Tar Guideline” (Brage and Sjöström, 2002) [128] kā iespējamie darvas absorbentu kandidāti. Sākumā tika vizuāli salīdzinātas šķīdinātāju iespējas šķīdināt darvu, kas parādīts 1.8. tabulā.

1.8. tabula

**Darvas šķīdības vizuālais salīdzinājums šķīdinātāju – kandidātos (Brage and Sjöström, 2002) [128]**

Šķīdinātājs	5 g darvas + 50 ml šķīdinātāja		5 g darvas + 50 ml šķīdinātāja + 10 ml ūdens		Piezīme	Piemērots šķīdinātājs
	nogulsnes	Obnoxio us smells	nogulsnes	2 fāzes		
n-pentāns	Jā	Nē	Jā	Jā	Slikta šķīdība	Nē
dihlormetāns	Jā	Jā	Jā	Jā	Slikta šķīdība	Nē
acetons	Nē	Jā	Nē	Nē	Laba šķīdība	Jā
metanols	Nē	Nē	Jā	Nē	Vidēja šķīdība	Nē
etilacetāts	Nē	Jā	Jā	Jā	Vidēja šķīdība	Nē
etanols	Nē	Nē	Nē	Nē	Laba šķīdība	Jā
2-propanols	Ne	Ne	Ne	Ne	Laba šķīdība	Jā
izooktāns	Jā	Nē	Jā	Jā	Slikta šķīdība	Nē
metilizobutilketons	Nē	Jā	Nē	Jā	Vidēja šķīdība	Nē
1-metoksi-2-propanols	Nē	Nē	Nē	Nē	Slikta šķīdība	Jā

Pēc vizuālās salīdzināšanas rezultātiem tālākiem pētījumiem tika atstāti acetons, etanols, 2-propanols un 1-metoksi-2-propanols. Tālākiem pētījumiem tika izvēlēti sekojoši kritēriji: izvēlētais šķīdinātājs nedrīkst būt toksisks vai kancerogēns un tam nebūtu pārāk augsta sasaldēšanas temperatūra (ne augstāka par  $-20$ – $-30$  °C). Šiem kritērijiem atbilst etanols, 2-propanols un 1-metoksi-2-propanols. Veicot analīzes ar gāzes hromatogrāfu, grūti izslēgt 1-metoksi-2-propanola pīķa pārklāšanos ar benzola un toluola pīķiem. Bez tam, nosakot gravimetrisko darvu, 1-metoksi-2-propanols iztvaiko grūtāk, salīdzinot ar etanolu un 2-propanolu; un kā arī, komercionāli iegādātais 1-metoksi-2-propanols satur piemaisījumus, kuri sakrīt ar benzolu un toluolu, veicot analīzes ar gāzu hromatogrāfu. Etanola trūkumi – ierobežotas izmantošanas iespējas dažās valstīs, tāpēc, ka tas ir cilvēku preparāts (narkotikā), un tā iegāde prasa lielu daudzumu formalitāšu. Tā visa rezultātā 2-propanols tika izvēlēts kā darvas absorbcijas optimālākais šķīdinātājs paraugu ņemšanas metodei, kura pamatojas uz nosakāmo komponentu uztveršanu aukstā šķīdinātājā.

UAŠ metodes efektivitāti stipri ietekmē skalotņu ar šķīdinātāju skaits savācējtrauku virknē, kā arī šķīdinātāja temperatūra.

**Optimālā skalotņu skaita izvēle**

Oficiālajā Eiropas metodikā (Latvijas Standarts, 2006) [54] izmanto savācējtrauku virkni ar sešām skalotnēm ar šķīdinātāju. Kā šī sistēma uztver darvu, var pārbaudīt, uzstādot pēc pamatsavācējtrauku virknes papildus tādas pašas konstrukcijas vēl vienu savācējtrauku virkni, un pēc tam, izanalizējot abu virkņu skalotņu saturu. Metodikas izstrādes laikā (Brage and Sjöström, 2002) [128] tika izpētītas savācējtrauku virknes, kas sastāvēja no piecām līdz astoņām skalotnēm un konstatēja, ka savācējtrauku virknē ar sešām skalotnēm ar 2-propanolu uztveršanas efektivitāte sastāda apmēram 97%, tas nozīmē, ka nav nepieciešams izmantot vairāk par sešām skalotnēm. Pēdējā, sestajā skalotnē, konstatēti 9% no kopējā darvas daudzuma, kas norāda uz to, ka mazāk par sešām skalotnēm izmantot nav vēlams. Metodē 5. EPA (EPA, 1971) [100], kura tika ņemta par pamatu praktiski visos tālākos pētījumos, izmantoja tikai četras skalotnes ar dihlormetānu. Literatūras avotos minēti atšķirīgi dati par izmantojamo skalotņu skaitu. Piemēram, Simels un citi (Simell et al., 2000) [129] un Hu un citi (Xu et al., 2006) [130] izmanto sešas skalotnes ar dihlormetānu, bet Dufors un citi (Dufour et al., 2007) [126] apgalvo, ka pilnīgi pietiek ar četrām skalotnēm, jo pēdējā skalotnē darvas komponenti netika konstatēti (pareizi gan, par šķīdinātāju tika izmantots metanols). Simels un Bredenbergs, (Simell and Bredenberg, 1990) [131] izmantojot dihlormetānu, tāpat izmanto tikai četras skalotnes.

### Skalotņu šķīdinātāja temperatūra

Dažādos literatūras avotos tika piedāvāts izmantot atšķirīgu šķīdinātāja temperatūru, kas redzams zemāk minētos citātos. „Condensed tars in dichloromethane in wash bottles at +5 °C and -70 °C” (Leppälahti and Kurkela, 1991) [132]. „Two tar scrubbers in series, filled with methylene chloride and maintained at 0 °C and -20 °C” (Mudge et al., 1987) [133]. „Collect tars in a five-stage condenser to -5 °C or -80 °C” (Narváez et al., 1996) [134]. „Collected tars at 0 °C” (Gulyurthu et al., 1994) [135]. „Defines tars as condensibles at 10 °C” (Hofbauer et al., 1997) [136]. „Condenses tars at -78 °C in acetone” (Jensen et al., 1996) [89]. „The first two impingers were immersed respectively in ice (0 °C), and the last two impingers were immersed respectively in ice and in a mix of liquid nitrogen and 2-propanol (-60 °C)” (Dufour et al., 2007) [126]. Darvas absorbcijas efektivitāte pie dažādām šķīdinātāja temperatūrām apskatīta augstāk minētajā dokumentā „An outline of R&D work supporting the Tar Guideline” (Brage and Sjöström, 2002) [128]. 1.9. tabulā parādīti apstākļi, kuros tika veikti eksperimenti.

1.9. tabula

### Šķīdinātāju temperatūras, veicot darvas absorbcijas efektivitātes noteikšanu, izmantojot savācējtrauku virkni ar sešām skalotnēm (Brage and Sjöström, 2002) [128]

Tests	Šķīdinātājs	Skalotnes temperatūra, °C					
		1	2	3	4	5	6
1	2-propanols	0	0	-20	-20	-20	-20
2	2-propanols	40	40	-20	-20	-20	-20
3	2-propanols	40	40	-20	40	-20	-20
4	etanols	40	40	-20	40	-20	-20
5	2-propanols	40	-20	40	-20	-20	-20

Lai samazinātu galvenā nevēlamā faktora – darvas un šķīdinātāja aerosola veidošanos, kas samazina darvas absorbcijas efektivitāti, izmēģinātas atšķirīgas

šķīdinātāja temperatūras dažādās skalotnēs. Labākie rezultāti iegūti 3. testā, kad 1., 2. un 4. skalotnē šķīdinātāja temperatūra ir 40 °C, bet 3., 5. un 6. skalotnē temperatūra – 20 °C. Analizējamai gāzei, izejot caur sešu skalotņu rindai, divas reizes (pārejot no otrās uz trešo un no ceturtās uz piekto skalotni) notiek krass temperatūras kritums, kas jūtami samazina darvas un šķīdinātāja aerosola veidošanos. Darvas un šķīdinātāja aerosola veidošanās samazināšanas nolūkā uz stikla caurulīšu galiem, pa kuriem plūst analizējamā gāze, un kuri ievietoti šķīdinātājā, iesaka uzlikt porainus stikla filtrus. Gāzei izejot caur poraino filtru gāzes burbulīšu izmēri jūtami samazinās, kas mazina darvas un šķīdinātāja aerosola veidošanās procesu. Vislabākie rezultāti iegūti 2., 4., 5., un 6. skalotnē, izmantojot porainos filtrus ar poru izmēriem 40 μm.

### **Zināmie un iespējamie metodes „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” (UAŠ) trūkumi**

1. Ilgs paraugu ņemšanas laiks (15–60 min) un paraugu ņemšanas sistēmas sagatavošanas periods, jo darva daļēji kondensējas dzesēšanas iekārtā, daļēji uzkrājas uz filtra un atrodas arī šķīdinātājā, tāpēc visām sistēmas daļām pēc katra parauga paņemšanas jābūt rūpīgi izmazgātām ar šķīdinātāju. Tas neļauj operatīvi sekot gazifikācijas procesam. Notiekot gazifikācijas apstākļu izmaiņām (temperatūra, biomasas un gaisa attiecība, biomasas sastāvs) vajag ilgi gaidīt, lai noskaidrotu, kā tas ietekmējis gāzģeneratora gāzes sastāvu. Nav iespējams vajadzīgajā momentā noteikt darvas koncentrāciju. Rezultāti ir ilga laika posma vidējais rādītājs.

2. Katrai paraugu ņemšanai nepieciešami vismaz 500 ml veselībai kaitīgā 2-propanola, kuru pēc tam ir jāutilizē;

3. Darvas un šķīdinātāja aerosola veidošanās. Izveidojušais aerosols kopā ar gāzi tiek pārnesti no skalotnes uz skalotni, slikti tiek uztverts šķīdinātājā un var izplūst no paraugu ņemšanas sistēmas, kas rada absorbējamās darvas zudumus.

4. Šķīdinātāja iztvaikošana. Neskatoties uz skalotņu ar šķīdinātāju zemo temperatūru un filtru izmantošanu, ilgā laika periodā karstās gāzes plūšana caur zemas vārišanās temperatūras šķīdinātāju izsauc tā iztvaikošanu un izplūšanu no sistēmas. Tā kā kopā ar šķīdinātāju daļēji izplūst arī darva, grūti prognozēt, kuri zudumi būs lielāki – darvas vai šķīdinātāja, tādā veidā rezultāti būs vai nu paaugstināti vai pazemināti.

5. Nepilnīga viegli virstošu darvas sastāvdaļu uztveršana. Tādas darvas sastāvdaļas kā benzols, toluols, ksiloli, ilgstoši plūstot karstai gāzei daļēji izplūst no paraugu ņemšanas sistēmas, kas rada ievērojamu rezultātu neprecizitāti. Iespējama „masas diskriminācija” – darvas vieglās sastāvdaļas no sistēmas izplūst vairāk nekā smagās, tas rada darvas sastāvdaļu attiecību neprecizitātes rezultātus.

6. Masīva un sarežģīta paraugu ņemšanas sistēma.

Lai mazinātu šīs nepilnības tika veikta virkne dažādu pētījumu (Brage and Sjöström, 2002, Neef, 2005, Zielke and Petersen, 2004, Zielke et al., 2004) [128, 137–139], kuru rezultāti ļāva pilnveidot un papildināt paraugu ņemšanas sistēmu, tomēr pilnīgi izslēgt visus augstākminētos trūkumus neizdodas. Alternatīvs risinājums – absorbcijas metode uz cieta sorbenta, principiāli cita paraugu ņemšanas metode.

#### **1.6.2. Adsorbcijas metode uz cieta sorbenta (ACS)**

Agrāk cietus sorbentus izmantoja poliaromātisko ogļūdeņražu adsorbcijai gaisa analīzē. Pēc ASV Profesionālās Drošības un Veselības Nacionālā Institūta metodikas NIOSH 5515 (NIOSH, 2003) [140], kura publicēta 2003. gadā, poliaromātiskie ogļūdeņraži no naftalīna līdz dibenz[a,h]antracēnam adsorbēja no gaisa uz sorbenta XAD-2 ar sekojošu desorbciju ar acetoniitrilu, benzolu, cikloheksānu un dihlormetānu.

ASV Profesionālās Drošības un Veselības Administrācijas metodikā OSHA 58 (OSHA, 1986) [141], kas publicēta 1986. gadā, akmeņogļu darvas piķa gaistošu vielu analīzei gaisā kā sorbentu izmantoja stikla šķiedras filtrus ar sekojošu ekstrakciju ar benzolu. Starptautiskajā Standartizācijas Organizācijas metodikā ISO 12884:2000, kas arī Latvijā pieņemta 2001. gadā kā standarts LVS ISO 12884:2001 (Latvijas Standarts, 2001) [142], poliaromātisko ogļūdeņražu adsorbīcijai no gaisa tika izmantoti sorbenti poliuretāna putas (PUF) vai stirola/divinilbenzola polimēra sveķi (XAD-2).

Ģeneratorgāzes darvas analīzes metodi adsorbīcija uz cieta sorbenta pirmo reizi piedāvāja Brage un citi (Brage et al., 1997a) [143] no Zviedrijas Karaliskā Tehnoloģiskā institūta (Stokholma). Saskaņā ar šo metodi darva adsorbējas sorbentu kolonnā ar nelielu daudzumu (500 mg) aminopropilgrupas saturošu silikagela sorbenta (tālāk tekstā - aminopropilsilikagels). Šis adsorbents ir stipri polārs. Balstoties uz principu „līdzīgs adsorbē līdzīgu” uz aminopropilsilikagela fenolu saturošie savienojumi tiek adsorbēti labāk nekā aromātiskie savienojumi. Metode pilnveidota un sīki aprakstīta Brage un Ju (Brage and Yu, 2002) [144]. Veicot analīzi, 100 ml ģeneratorgāzes laiž caur sorbentu kolonnu, izmantojot šļirci vai sūkni parasti ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Lai novērstu darvas kondensāciju, paraugu ņemšanas līniju uzkaršē līdz 250–300 °C. Metode ļauj noteikt darvas sastāvdaļas ar molekulmasu no 78 (benzols) līdz 300 (koronēns). Katra individuālā komponenta koncentrācija ģeneratorgāzē var svārstīties 0,05–10 mg l<sup>-1</sup> robežās, bet kopējā sorbenta ietilpība nepārsniedz 1–3% no paša sorbenta masas. Pie nelielas darvas koncentrācijas ģeneratorgāzē autori piedāvā palielināt caur sorbentu izlaistās gāzes apjomu, piemēram, līdz 200–300 ml. Taču autori brīdina, ka tādā gadījumā, zinot lielo darvā esošo viegli virstošo savienojumu procentuālo saturu, iespējama tādu savienojumu kā benzola, toluola un ksilolu nepilnīga adsorbīcija. Metodes aprakstā autori nekā neminēja par ģeneratorgāzes filtrēšanu no cietam daļiņām pirms darvas paraugu ņemšanas. Bet no personiskām pārrunām ar autoriem izdevās noskaidrot, ka filtrs tomēr tiek izmantots. Tas nozīmē, ka neskatoties uz to, ka filtrs tiek diezgan strauji sildīts, uz filtra kondensējas „smagās darvas” daži komponenti, un, lai tos ekstrahētu, jāpatērē daudz laika. No otras puses, uz filtra nokondensētu komponentu daļa kopēja darvas daudzumā ir tik maza, ka vairumā gadījumu komponentus uz filtra var neņemt vērā.

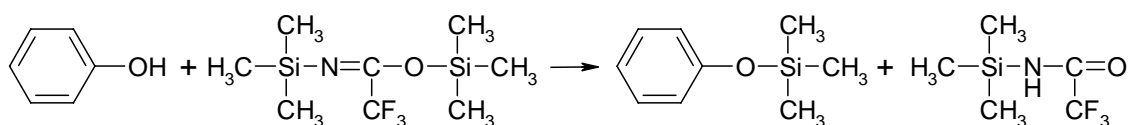
Pastāv divas galvenās metodes, lai desorbētu savāktos savienojumus no sorbenta tālākai analīzei uz gāzu hromatogrāfa – termiskā desorbīcija un desorbīcija ar šķīdinātāju. Izmantojot termisko desorbīciju, caurulīti ar sorbentu un uz tā savāktos komponentus silda inertās gāzes plūsmā. Savienojumi termiski desorbējas no sorbenta un ar gāzes plūsmu tiek pārnesti uz pirmskoncentrēšanas zonu (auksto slazdu). Šī zona sastāv no caurulītes ar atbilstošu sorbentu, kurā, to stipri dzesējot, koncentrējas pētāmie komponenti. Pēc tam caurulīti ļoti strauji sasilda, tādā veidā panāk ātru injekciju hromatogrāfijas kolonnā. Tādā veidā, izmantojot termisko desorbīciju, visi savāktie komponenti tiek ievadīti gāzu hromatogrāfā (Greenwood et al., 2007) [145]. Izmantojot desorbīciju ar šķīdinātāju, zināms daudzums šķīdinātāja tiek pievienots pie adsorbenta un savāktie savienojumi no sorbenta desorbējas šķīdinātājā, piemēram, kratot. Šai metodei ir liels trūkums: šķīdinātāja daudzums, kuru var ievadīt gāzu hromatogrāfā, parasti atrodas 1 µl robežās, bet šķīdinātāja tilpums, kurš jāpievieno adsorbentam, lai desorbētu savāktos savienojumus, parasti ir 1 ml, tādā veidā tikai viena tūkstošā daļa no paņemtā parauga var tikt izmantota hromatogrāfiskai analīzei.

Pēc paraugu ņemšanas, adsorbēto vielu desorbīcijai izmanto divus dažādus šķīdinātājus: ar dihlormetānu desorbē aromātisko frakciju, bet ar dihlormetāna un acetonnitrila (1:1 pēc tilpuma) maisījumu desorbē fenolu frakciju. Analizējamo šķīdumu

analizē ar gāzu hromatogrāfu. Pirms fenolu frakcijas analizēšanas tika veikta fenolu derivatizācija.

Derivatizācija – ķīmisks process, kura rezultātā veidojas jauni savienojumi ar uzlabotām hromatogrāfiskām īpašībām. Derivatizāciju veic vairāku iemeslu dēļ – savienojumu termostabilitātes uzlabošanai, precīzākas hromatogrāfiskās smailes iegūšanai, izomēru sadalīšanai. Fenolu derivatizāciju parasti veic ar sililēšanas metodi. Sililēšanas reakcijās nestabilais fenolu hidroksilgrupas ūdeņradis aizvietojas ar trimetilsililgrupu. Parasti pie fenolu frakcijas tiek pievienots sililēšanas (sililējošais) reaģents N,O-bis-(trimetilsilil)trifluoracetamīds (BSTFA), kurš pārvērš brīvās fenolhidroksilgrupas attiecīgā trimetilsilil ēterī. Šī pārvērtība dod iespēju sadalīt fenolu izomērus ar gāzu hromatogrāfu. Derivatizācijas process uz fenola un BSTFA piemēra parādīts 1.1. shēmā (Knapp, 1979) [146].

1.1. shēma



Brage un citi (Brage et al., 1997a, Brage and Yu, 2002) [143, 144] ieteiktā un pēc tam pilnveidotā metode tika izmantota dažādos pētījumos. Piemēram, Murēns un citi (Myrén et al., 2002) [147] noteica biomasas gazifikācijas procesā radušās darvas koncentrācijas samazināšanas iespējas, darvas sadalīšanai izmantojot dolomītu. Brage un citi (Brage et al., 1997b) [148] paziņoja par iespējamo darvas monitoringu dažādas konstrukcijas biomasas gazifikatoros. Brage un citi (Brage et al., 2000) [149] tāpat izmantoja šo metodi, lai noteiktu darvu, kura radusies biomasas un ogļu gazifikācijas procesā. Houbens un citi (Houben et al., 2002) [150] izmērīja darvas koncentrācijas izmaiņas darvas termiskā krekina ģeneratorgāzē. Pāsens un Kiels (Paasen and Kiel, 2004) [46] izpētīja darvas koncentrāciju gāzēs atkarībā no biomasas īpašībām un gazifikatoru raksturojuma. Ju un citi (Yu et al., 1997) [151] izpētīja biomasas gazifikācijas procesa temperatūras ietekmi uz darvas veidošanos. Jongs un citi (Jong et al., 2003) [152] izpētīja brūnogļu un biomasas termisko konversiju ar sekojošu ģeneratorgāzu attīrīšanu ar keramikas filtriem.

Tomēr literatūrā sastopams, ka metodē „Adsorbcija uz cieta sorbenta” kā adsorbentu uzņemto ne tikai aminopropilsilikagelu, bet arī citus sorbentus. Piemēram, Dufors un citi (Dufour et al., 2007) [126] darvas adsorbcijai piedāvā izmantot Carbotrap 300, kas ir sorbentu Carbotrap C (grafitizēta melnā ogle), Carbotrap B (grafitizēta melnā ogle) un Carbosieve SIII (ogles molekulārais siets) maisījumu. Viņi piedāvā izmantot arī citus sorbentus, piemēram, Tenax TA un Carbotrap B maisījumu. Tālākai darvas desorbcijai no sorbenta izmanto termiskās desorbcijas metodi – pie 330 °C ar hēlija plūsmu 20 ml min<sup>-1</sup> 30 minūšu ilgā laika posmā. Šīs metodes adsorbcijas efektivitāti var apšaubīt: aprakstītajā metodikā adsorbciju veic pie temperatūras 350 °C, bet, ja jau pie 330 °C no dotajiem sorbentiem notiek termiskā desorbcija, tad pie augstām temperatūrām diez vai adsorbcija būs pilnīga. Viljams un Filips (Williams and Phillips, 2004) [153] piedāvā par adsorbentu izmantot Tenax, taču paši arī atzīmē, ka šī metode piemērota tikai „vieglās darvas” noteikšanai. Kopējā darvas satura noteikšanai viņi piedāvā šo metodi kombinēt ar „gravimetriskās darvas” metodi.

### „Adsorbcijas metodes uz cieta sorbenta” priekšrocības

1. Īss paraugu ņemšanas laiks (parasti 1 min), kas ļauj operatīvi veikt ģeneratorgāzes analīzi un sekot gāzģeneratora stāvoklim, īpaši mainoties apstākļiem, iespēja noteikt darvas koncentrāciju nepieciešamā momentā.
2. Katrai paraugu ņemšanai nepieciešams simtiem reizes mazāk šķīdinātāja, salīdzinājumā ar metodi „Uztveršana aukstā šķīdinātājā”.
3. Nav zudumu, ko izsauc šķīdinātāja iztvaikošana un aerosola veidošanās.
4. Iespēja noteikt katra individuāla komponenta koncentrāciju veicot tālāku analīzi ar gāzu hromatogrāfu.
5. Vienkārša paraugu ņemšanas iekārtas konstrukcija.

### **„Adsorbcijas metodes uz cieta sorbenta” zināmie un iespējamie trūkumi**

1. Palielinot paraugu ņemšanas apjomu, iespējama varbūtība, ka ne visi „vieglās darvas” komponenti, piemēram, benzols, toluols un ksiloli tiks adsorbēti uz aminopropilsilikagela.
2. Nav iespējams izmantot „gravimetriskās darvas” metodi kopējās darvas koncentrācijas noteikšanai.
3. Nav iespējams noteikt komponentus ar molekulasmasu lielāku par 300, jo tos nevar noteikt ar gāzu hromatogrāfijas palīdzību (šādu komponentu daudzums darvā ļoti mazs, nepieciešamības gadījumā var izmantot šķidrums hromatogrāfiju).
4. Grūti noteikt „smagās darvas” vissmagākos komponentus, jo tie, iespējams, kondensējas uz apsildāmā putekļu filtrā. Šo komponentu ekstrahēšana no filtra prasa daudz laika, kas strauji mazina metodes priekšrocību – īss analīzes laiks.

### **1.6.3. Citas darvas paraugu ņemšanas metodes**

Literatūrā sastopamas arī citas, mazāk izplatītas darvas paraugu ņemšanas metodes. Piemēram, Kiels un citi ([Kiel et al., 2004](#)) [51] piedāvā izmantot kondensācijas uz filtra metodi. Atšķirībā no „Adsorbcijas metodes uz cieta sorbenta”, kura neļauj noteikt pašus „smagākos darvas” komponentus (1. klase), ar kondensācijas uz filtra metodi to var veikt. Saskaņā ar šo metodi, ģeneratorgāze tiek laista caur SiC filtru pie 110 °C temperatūras. Uz filtra savāktais darvas paraugs tiek nosvērts un pēc tam izšķīdināts dihlormetānā, lai noteiktu 2.–4. klases darvas komponentus ar gāzes hromatogrāfu. Lai noteiktu 1. klases darvas komponentus, 2.–4. klases darvas komponenti tiek izslēgti no kopējā darvas svara. Daži autori piedāvā analizēt darvu ar tiešsaistes (online) metodi. Mjoršs un citi ([Mörsch et al., 2000](#)) [154] un Skoblja un citi ([Skoblja et al., 2004](#)) [155] ģeneratorgāzi laida caur speciālu atdzesētu pildītu kolonnu. Smagā darva tika aizturēta kolonnā, bet izgājusi caur kolonnu vieglā darva tika analizēta ar gāzu hromatogrāfu ar liesmas-jonizācijas detektoru. Pēc tam paaugstinātā temperatūrā ar nesošās gāzes atpakaļejošu plūsmu arī smagā darva tika pārnesta uz detektoru. Hromatogrammā visa smagā darva veido vienu pīķi, tāpēc identificēt atsevišķus komponentus ar šo metodi nevar. Karellas un Karls ([Karellas and Karl, 2007](#)) [156] analizēja darvu „onlain” ar spektroskopisko metodi balstoties uz Raman efektu. Darva dod stipru fluorescences signālu plašā viļņu garuma diapazonā. Ar šīs metodes palīdzību arī var noteikt tikai kopējo darvu. Kā atzīmē paši autori, metodes trūkums ir tāds, ka nav iespējams noteikt darvu ar lielu tās koncentrāciju ģeneratorgāzē. Pie darvas paraugu ņemšanas metodes var pieskaitīt arī „gravimetriskās darvas” metodi, kas ir viena no metodes „uztveršana aukstā šķīdinātājā” sastāvdaļām un tiek aprakstīta oficiālajā Eiropas metodikā ([Latvijas Standarts, 2006](#)) [54]. Kad ģeneratorgāze izgājusi cauri ar šķīdinātāju pildītai pudelīšu virknei, šķīdinātājs ar rotoriztaicētāja palīdzību tiek iztvaicēts un pēc tam tiek svērts darvas sausais atlikums. Šī metode ļauj noteikt

tikai kopējo (summāro) darvas koncentrāciju. Metodes priekšrocība ir tā, ka ir iespējams noteikt pašu smagāko darvu ar molekulasmasu lielāku par 300 atommasas vienībām, kuru pieskaita pie grupas „nav noteicama ar gāzu hromatogrāfiju”, bet metodes nepilnība – šķīdinātāja iztvaicēšanas laikā daļēji tiek zaudēta arī vieglās darvas frakcija.

#### 1.6.4. Dažādu darvas paraugu ņemšanas metodiku salīdzinājums

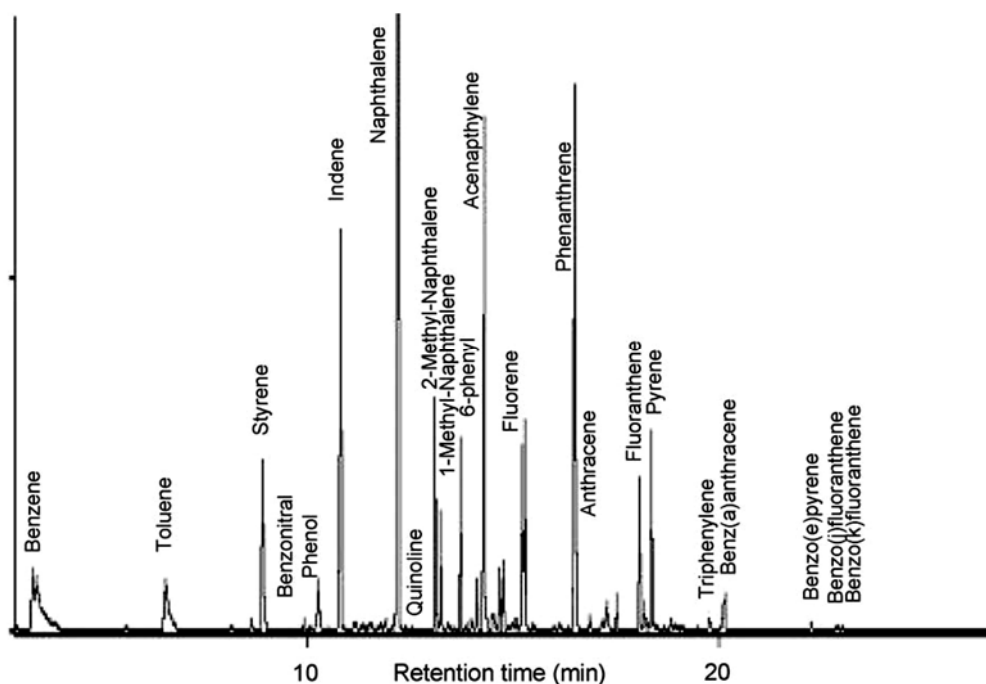
Literatūrā sastopams dažādu darvas paraugu ņemšanas metodiku salīdzinājums. Tā piemēram, Dufors un citi (Dufour et al., 2007) [126] salīdzina metodes „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” un „Adsorbcija uz cieta sorbenta”. Metodē „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” viņi izmanto savācējtrauku virkni no 4 pudelītēm, pildītām ar metanolu un dzesēšanas temperatūru mīnus 60 °C. Metodē „Adsorbcija uz cieta sorbenta” kā sorbents izmantots Carbotrap 300, kas ir sorbentu Carbotrap C, Carbotrap B un Carbosieve SIII maisījums, ar sekojošu termisko desorbciju. Autori nonākuši pie slēdziena, ka „Adsorbcija uz cieta sorbenta” ir precīzāka metode, sevišķi vieglajai darvai, bez tam paraugu ņemšanas laiks ievērojami īsāks, bet noteikšanas robeža zemāka. Metode „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” ērtāka paraugu ņemšanai no ģeneratorgāzes ar lielu darvas koncentrāciju.

Viljams un Filips (Williams and Phillips, 2004) [153] salīdzina „Uztveršana aukstā šķīdinātājā”, „Adsorbcija uz cieta sorbenta” un „Gravimetriskās darvas” metodi. Pielietojot „Gravimetriskās darvas” metodi uz stikla šķiedras filtra kondensējas darvas smagie komponenti. Kopējās darvas noteikšanai ieteicams kombinēt „Adsorbcija uz cieta sorbenta” un „Gravimetriskās darvas” metodi. Autori secina, ka tāda metožu kombinācija efektivitātes ziņā ir līdzvērtīga metodei „Uztveršana aukstā šķīdinātājā”. Arī Mjoršs un citi (Mörsch et al., 2000) [154] salīdzina dažādas darvas paraugu ņemšanas metodes ar savu piedāvāto onlain metodi. Vēl būs ...

#### 1.6.5. Darvas analīze

Visplašāk izmantotā darvas analīzes metode ir gāzu hromatogrāfija, kā piemēram to izmantoja Hartungs un Lies (Hartung and Lies, 1990) [157], Simels un Bredenbergs (Simell and Bredenberg, 1990) [131], Brage un citi (Brage et al., 1996) [42], Oješs un citi (Oesch et al., 1996) [158], Aldēns un citi (Aldén et al., 1997) [159], Beks un citi (Beck et al., 1982) [160], Eliots (Elliott, 1986) [161], Hepola un citi (Hepola et al., 1994) [124], Narvāezs un citi (Narváez et al., 1997) [162], Rosēns un citi (Rosén et al., 1997) [163] un citi. Kaut arī literatūras avotos sastopamas arī citas darvas noteikšanas metodes, piemēram Aznars un citi (Aznar et al., 1997) [87] piedāvā izmantot šķidrums hromatogrāfiju. Ar kopējā organiskā oglekļa (TOC) metodikas palīdzību darvu noteica Aznars un citi (Aznar et al., 1990) [164], Korella un citi (Corella et al., 1992) [165] un Aznars un citi (Aznar et al., 1992) [166]. Daži autori izmantoja šim nolūkam arī mazāk piemērotas metodes: ķīmiskā skābekļa patēriņa metodi (KSP, COD) (Black, 1984) [167], molekulārā stara masspektrometrijas analīzes metodi (MBMS) (Dayton and Evans, 1997) [82], (Gebhard et al., 1994) [168], kopēja udeņraža analizatora metodi (Nelson, 1987) [169], bioloģiskā skābekļa patēriņa metodi (BSP, BOD) (Stassen and Knoef, 1995) [170], elementāranalīze (Milne et al., 1998) [39]. Lielākā daļa pieminēto metožu nedod iespēju identificēt individuālas vielas, vai kā piemēram, šķidruma hromatogrāfijā, zemākas nekā gāzu hromatogrāfijas izšķirtspējas dēļ (jo darvas sastāvā var būt pat 100 individuālu vielu), neļauj pilnībā atdalīt atsevišķu vielu pīkus. Pareizi piemeklējot kapilārkolonnas un analīzes apstākļus, var konstatēt praktiski visus darvas komponentus, un tāpēc visplašāk tiek pielietota gāzu hromatogrāfijas metode. Literatūrā aprakstīts, ka daži autori, veicot pētījumus, variē ar

analīzes veikšanas apstākļiem, kapilārās kolonas parametriem, detektora tipu utt. Brage un citi (Brage et al., 2000) [149] izmantoja liesmas jonizācijas detektoru (flame ionisation detector (FID), kapilārkolonnu 25 m × 0,25 mm, nekustīgo fāzi CP-Sil 8CB MS (0,40 μm slānis). Dufors un citi (Dufour et al., 2007) [126] izmantoja masspektrometrisko detektoru, kapilārkolonnu 60 m × 0,25 mm × 0,40 μm, nesējgāzi – hēliju ar plūsmas ātrumu 1,2 ml min<sup>-1</sup>. Simels un citi (Simell et al., 2000) [129] izmantoja liesmas jonizācijas detektoru, split inžektoru, kapilārkolonnu 50 m × 0,32 mm × 0,52 μm. Abatzoglou un citi (Abatzoglou et al., 2000) [127] izmantoja masspektrometrisko detektoru, kapilārkolonnu 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm, split inžektoru ar 75:1 attiecību un 250 °C temperatūru, nesējgāzi – hēliju ar plūsmas ātrumu 0,93 ml min<sup>-1</sup>. Devi un citi (Devi et al., 2005) [171] izmantoja kapilārkolonnu un masspektrometrisko detektoru, hromatogrammas paraugs parādīts 1.10. attēla.



1.10. att. Hromatogrammas paraugs darvas analīzei ar gāzu hromatogrāfiju (Devi et al., 2005) [171]

Tā kā galvenā darvas sastāvdaļa ir poliaromātiskie ogļūdeņraži, vairākums autoru izmanto kapilārkolonnu ar nepolāru nekustīgu fāzi, un visbiežāk tas ir 5%-difēnil-95%-dimetilpolisiloksāns. Lielā individuālo komponentu daudzuma darvā identificēšanai lielākā autoru daļa izmanto masspektroskopisko detektoru, un spektru bibliotēkas, tādas kā NIST un Wiley.

Viena no izplatītākajām darvas analīzes metodēm ir tā saucamā „gravimetriskā darva”, kas vienlaicīgi ir arī darvas paraugu ņemšanas metode. Šo metodi var izmantot tikai tajā gadījumā, ja paraugu ņemšanai izmanto metodi „Uztveršana aukstā šķīdinātājā”. Pēc paraugu paņemšanas šķīdinātāju iztvaicē un nosver sauso darvas atlikumu. Šādas metodes izmantošana bieži rada neprecizitāti rezultātos, tā kā nosakāmais darvas daudzums stipri atkarīgs no iztvaicēšanas laika un temperatūras, darvas sastāva un tās koncentrācijas šķīdinātājā. Biežāk sastopamie piemaisījumi, tādi kā kondensētais ūdens, cietās sastāvdaļas arī var radīt kļūdas gravimetriskajos pētījumos. Šķīdinātāju pilnīgi iztvaicējot iespējama komponentu „diskriminācija” atkarībā no viršanas temperatūras – viegli virstošie komponenti (benzols, toluols un



ksiloli u.c.) var daļēji iztvaikot kopā ar šķīdinātāju, un netiek ņemti vērā nosakot kopējo darvu. Tāpat arī ar šo metodi nevar noteikt individuālo komponentu koncentrāciju, tomēr, ņemot vērā šīs metodes realizācijas vienkāršību, un, kad nav nepieciešamības zināt atsevišķu komponentu koncentrāciju, tā tiek izmantota samērā bieži, piemēram, savos pētījumos „gravimetriskās darvas” metodi izmantoja Aikens un citi (Aiken et al., 1983) [121], Brage un citi (Brage et al., 1996) [42], Brandts un Henriksons (Brandt and Henrickson, 1998) [172], Bujs un citi (Bui et al., 1994) [173], Korella un citi (Corella et al., 1991) [174], De Sousa un citi (De Sousa et al., 1994) [175], Esplins un citi (Esplin et al., 1985) [105], Garsija un citi (Garcia et al., 1997) [176], Gebhards (Gebhard, 1995) [177], Jensens un citi (Jensen et al., 1996) [89], Jonsons (Jönsson, 1985) [178], Murēns un citi (Myrén et al., 1997) [179], Paislejs (Paisley, 1997) [180], Salzmans un citi (Salzman et al., 1996) [181], Sjostrjoms un citi (Sjöström et al., 1988) [182], Vassilatos un citi (Vassilatos et al., 1992) [183].

### **1.6.6. Automobiļu motoru izplūdes gāzu analīze**

Transportlīdzekļu tehniskās apskates laikā liela uzmanība tiek pievērsta izplūdes gāzu analīzei. Kā viens no parametriem, kuru kontrolē izplūdes gāzēs ir CH (dažreiz raksta HC) vai kopējie oglekļaūdeņraži. Transportlīdzekļiem, kuri izgatavoti līdz 2000. gada 31. decembrim, brīvgaitas režīmā CH koncentrācija dzirksteļaiždedzes motoru izplūdes gāzēs nedrīkst pārsniegt 1200 ppm, ja cilindru skaits nav lielāks par 4, un 3000 ppm, ja cilindru skaits ir lielāks par 4. Transportlīdzekļiem, kas izgatavoti, sākot ar 2001. gada 1. janvāri, brīvgaitas režīmā CH koncentrācija dzirksteļaiždedzes motoru izplūdes gāzēs nedrīkst pārsniegt 100 ppm. Jāņem vērā izgatavotāja paredzēto normu, ja tā ir augstāka par iepriekš norādīto (<http://www.likumi.lv>) [184].

Tehniskās apskates laikā CH saturs tiek noteikts ar speciāla raidītāja palīdzību, kurš tiek ievadīts automašīnas izplūdes gāzu caurulē. CH koncentrācija tiek aprēķināta tilpuma vienībās ppm. Turklāt tiek noteikts kopējais oglekļaūdeņražu saturs pārrēķinot uz heksānu. Praktiski neeksistē metodikas, kas paredzētas izplūdes gāzu oglekļaūdeņražu detalizētai analīzei. Tā kā oglekļaūdeņraži izplūdes gāzēs rodas degvielas nepilnīgas sadegšanas rezultātā, piemēram, benzīns var saturēt līdz 42% aromātisko savienojumu (<http://eur-lex.europa.eu>) [185], tad var prognozēt, ka arī izplūdes gāzēs aromātisko oglekļaūdeņražu un, iespējams arī poliaromātisko savienojumu, saturs var būt ļoti augsts. Tāpēc var mēģināt darvas noteikšanas ģeneratorgāzē metodiku pielietot oglekļaūdeņražu analīzei automobiļu izplūdes gāzēs.

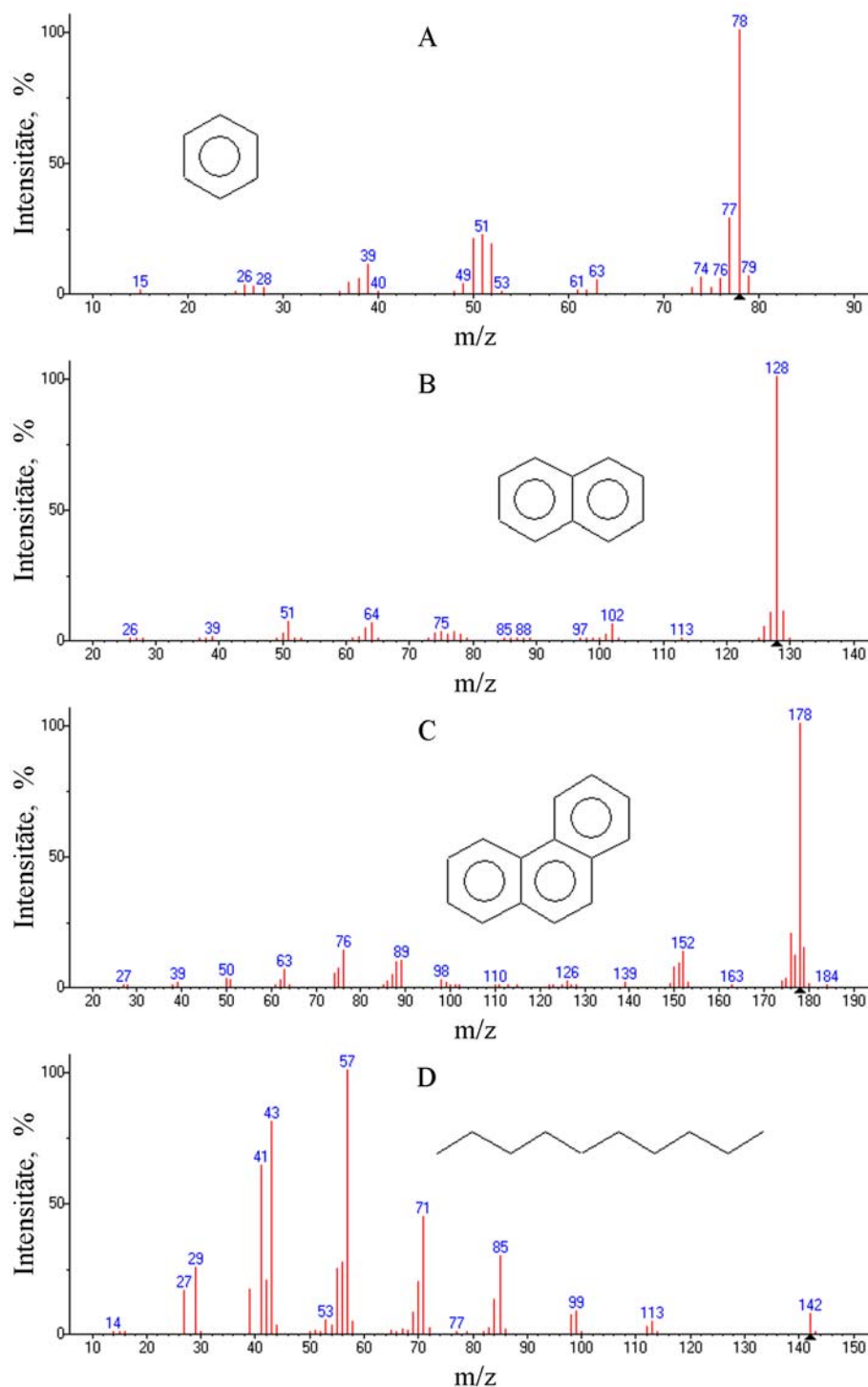
Izplūdes gāzu sastāvs ir atkarīgs no vairākiem faktoriem – dzinēja tehniskā stāvokļa, tā apjoma (tilpuma), attiecību benzīns – gaiss regulācijas, benzīna kvalitātes. Tāpat lielu iespaidu uz oglekļaūdeņražu saturu izplūdes gāzēs atstāj katalizatora klātbūtne un tā efektivitāte (darbderīgums), kura uzdevums ir oksidēt nesadegušos oglekļaūdeņražus līdz CO<sub>2</sub> un ūdenim. Tāpēc izplūdes gāzu sastāvs atkarīgs no automobiļu ražošanas gada – jo jaunāka automašīna, jo augstākas prasības pret CH saturu un jo pilnīgāk uzstādīts katalizators.

### **1.7. Darvas komponentu identificēšana**

Gāzu hromatogrāfijā viena no grūtībām, ar ko sastopamies, ir neatpazītu savienojumu pareiza identifikācija. Parasti izmanto divus neatkarīgus identifikācijas paņēmienus. Šie divi identifikācijas tipi, piemēram: izdalīšanas laiki uz divām dažādām kolonnas nekustīgām fāzēm, vai izdalīšanas laiks un masspektrs.

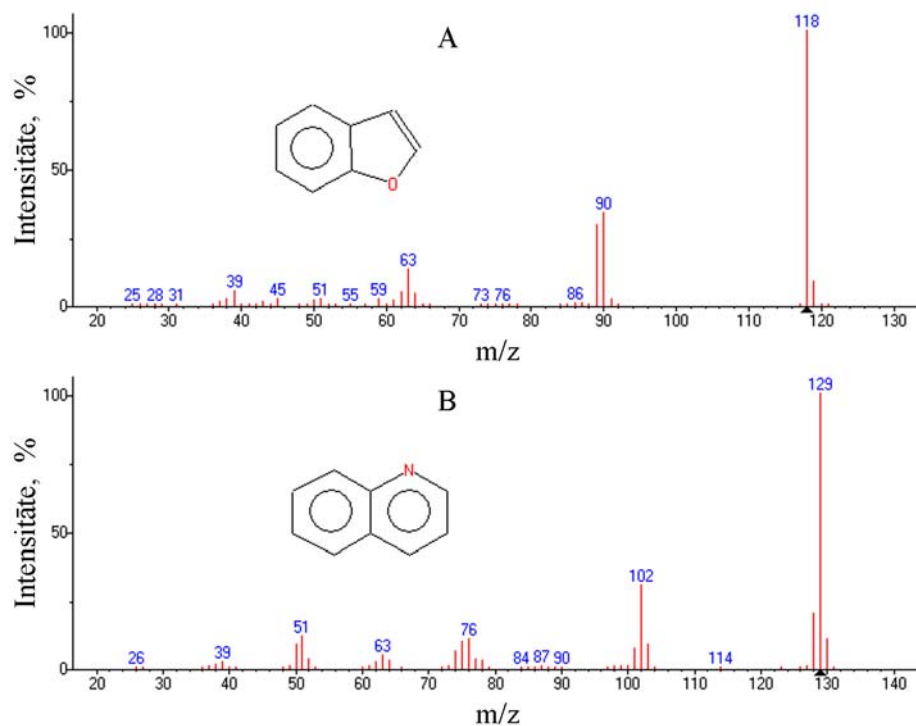
Masspektrometrija ar elektronu triecienu jonizācijas režīmu ievērojami atvieglo darvas komponentu identifikāciju, jo poliaromātiskiem savienojumiem bāzes smaile

masspektrā ir molekulārais jons  $M^+$ , atšķirībā, piemēram, no ogļūdeņražiem, kuriem masspektrā molekulārā jona var nebūt pavisam (1.11. att.) (NIST 08) [186].



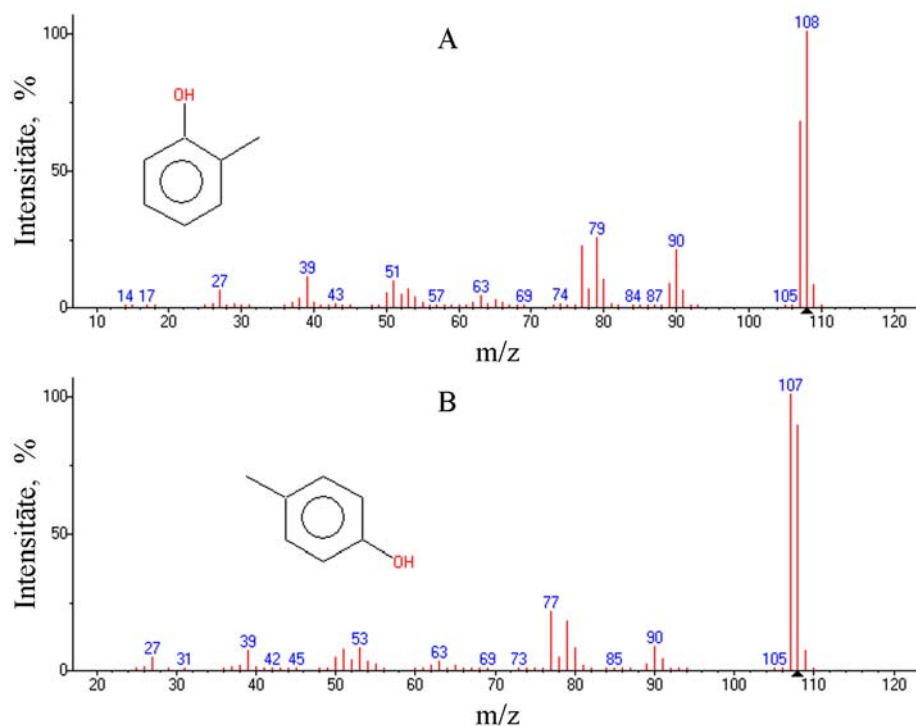
1.11. att. Benzola (A), naftalīna (B), fenantrens (C) un dekāna (D) masspektrālā fragmentācija ar elektronu triecienu jonizācijas režīmu (NIST 08) [186]

Heterocikliskiem savienojumiem, kuru daļa darvā var sasniegt pat 6–7% (Milne et al., 1998) [39], kā jau minētajiem poliaromātiskiem savienojumiem, parasti bāzes smaile masspektrā ir molekulārais jons  $M^+$  (1.12. att.) (NIST 08) [186].



1.12. att. Benzfurāna (A) un hinolīna (B) masspektrālā fragmentācija ar elektronu triecienu jonizācijas režīmu (NIST 08) [186]

Grūtāk identificēt izomērus, jo viņiem ir ļoti līdzīgi masspektri. Bet, piemēram, *o*-krezolu var atšķirt no *m*- vai *p*-krezola ar masspektrālās fragmentācijas palīdzību, tā kā *o*-krezolam molekulā metilgrupa un hidroksilgrupa atrodas blakus, un iespējama ūdens molekulas atšķelšana elektronu triecienu jonizācijas rezultātā, kas dod masspektrā ievērojami lielāku jona 90 Da ( $M-18$ )<sup>+</sup> smaili (1.13. att.) (NIST 08) [186]



**1.13. att. o-krezola (A) un m-krezola (B) masspektālā fragmentācija ar elektronu triecienu jonizācijas režīmu (NIST 08) [186]**

Lai gan izdalīšanas laiks, ja nav masspektrometriska detektora, visbiežāk ir vienīgā identifikācija forma, tomēr pastāv tā izmantošanas problēmas. Izdalīšanas laiks atkarīgs no atšķirīgiem hromatogrāfijas apstākļiem, atšķirīgām izotermiskās analīzes temperatūrām vai no programmējamās temperatūras. Tas nozīmē, ka nepieciešams noteikt izdalīšanas laiku katram savienojumam pie noteiktiem hromatogrāfijas apstākļiem, izmantojot tīru standartsavienojumu. Šis process ir dārgs un darbietilpīgs. Identifikācijai universālāks ir relatīvais izdalīšanas laiks – Kovača izdalīšanas indekss (Kovats retention index, angļu val., Kováts, 1958) [187]. Pirmsākumos šī metode tika izstrādāta tikai izotermiskiem pētījumiem, bet pēc tam tika pielāgota pētījumiem, kuros izmanto programmējamās temperatūras (Van den Dool and Kratz, 1963 [188]).

Kovača izdalīšanas indekss (I) raksturo vielas (x) izdalīšanas laiku (t) kolonnā ar nekustīgo fāzi pie noteiktas temperatūras attiecībā uz diviem n-alkāniem ar oglekļa atomu skaitu n un n+1, ievērojot apstākļus  $t_n \leq t_x \leq t_{n+1}$ . Izdalīšanas laikus izmanto kā primāros izmērāmos parametrus. Pēc tiem aprēķina labotos izdalīšanas laikus (t') un izdalīšanas indeksus. Kvalitatīvā analīze pamatota uz šo lielumu salīdzināšanu ar standartlielumiem, individuālo vielu eksperimentāli atrastajiem, vai arī lielumiem, kuri pieejami literatūras datos. Izotermiskā režīmā vielām x indeksu  $I_x$  aprēķina šīs vielas labotā izdalīšanas laika  $t'_x$  logaritma lineārās interpolācijas ceļā. Indeksu var noteikt pēc 1. vienādojuma:

$$I_x = 100 \times \left[ \frac{\lg t'_x - \lg t'_n}{\lg t'_{n+1} - \lg t'_n} + n \right] = 100 \times \left[ \frac{\lg(t_x - t_0) - \lg(t_n - t_0)}{\lg(t_{n+1} - t_0) - \lg(t_n - t_0)} + n \right] \quad (1)$$

kur

$t_n$  un  $t_{n+1}$  – n-alkānu ar oglekļa atomu skaitu n un n+1 izdalīšanas laiki;

$t'_n$  un  $t'_{n+1}$  – šo pašu alkānu labotie izdalīšanas laiki;

$t_0$  – neaizturāmā komponenta izejas laiks;

$t_x$  un  $t'_x$  – komponenta x izmērītais un labotais izdalīšanas laiks.

Lielumu  $t_0$  (neaizturāmā komponenta izejas laiks) izmēra pēc gaisa smailes (darbā ar katarometru), pēc metāna smailes (darbā ar liesmas jonizācijas detektoru) vai arī aprēķina pēc 2. vienādojuma:

$$t_0 = \frac{t_1 \times t_3 - 2t_2^2}{t_1 + t_3 - 2t_2} \quad (2)$$

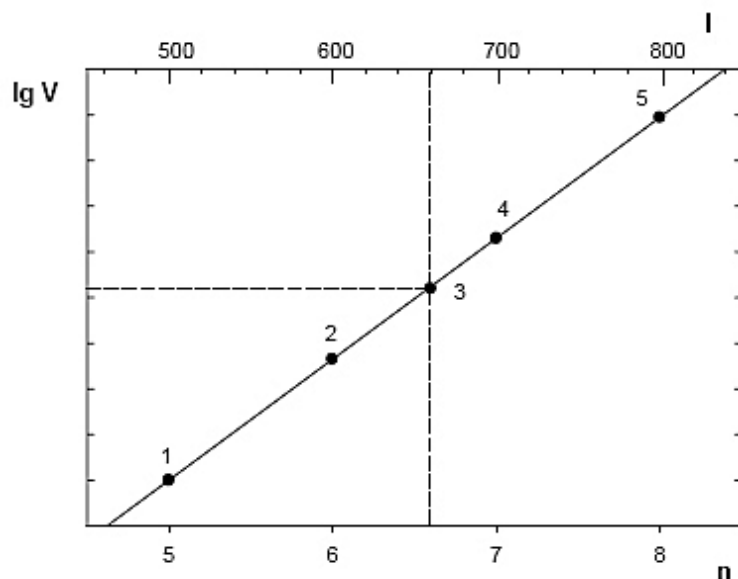
kur

$t_1$ ,  $t_2$  un  $t_3$  – trīs secīgu n-alkānu homologu izdalīšanas laiki.

Pēc vienkāršāka vienādojuma (3. vienādojums) aprēķina lineāros izdalīšanas indeksus darbā ar programmējamām temperatūrām (Van Den Dula un Kratza izdalīšanas indekss, Van den Dool and Kratz, 1963 [188]):

$$I_x = 100 \times \left[ \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + n \right] \quad (3)$$

Kā aprēķinot logaritmiskos, tā arī aprēķinot izdalīšanas indeksu lineāros lielumos, n-alkānus izvēlas tā, lai hromatogrammā analizējamā savienojuma smaile atrastos starp blakus esošo alkānu smailēm. Galvenā izdalīšanas indeksa sistēmas priekšrocība ir tā, ka tā ir uzskatāma. Pēc noteikšanas n-alkāniem tiek pierakstītas izdalīšanas indeksu vērtības, līdzvērtīgu oglekļa atomu skaitam molekulā, reizinātu ar 100. Piemēram, metānam – 100, propānam – 300, dekānam – 1000 utt. Ūdeņradim pieraksta indeksa vērtību vienādu ar nulli. Šie skaitļi izdalīšanas indeksu skalā veido fiksētu punktu sēriju. No 1.14. attēla izriet, ka nosakāmās vielas x izdalīšanas indekss vienāds ar hipotētiska normāla alkāna oglekļa atomu skaitu n reizinātu ar 100 vienībām, kam ir tāds pat labotais izdalīšanas laiks (vai tilpums), kā vielai x.



**1.14. att. Kovača izdalīšanas indeksa grafiska aprēķināšana**

1, 2, 4 un 5 – n-alkāni (pentāns, heksāns, heptāns un oktāns, standartsavienojumi), 3 – analizējamā viela

Izdalīšanas indeksa grafiska aprēķināšana nenodrošina nepieciešamo rezultātu precizitāti, un tāpēc, veicot atbilstošas analīzes, rekomendē indeksus atrast aprēķinu ceļā. Izdalīšanas indekss ir ērta un informatīva datu prezentēšanas forma par dažādu klašu organisko savienojumu relatīvo aizturēšanu un tiek plaši izmantots kvalitatīvā analīzē, risinot sarežģītus uzdevumus, kā, piemēram, naftas komponentu identificēšana vai pārtikas produktu smaržas pētījumos.

Par cik Kovača izdalīšanas indeksa skaitliskā vērtība tiek noteikta tikai pēc analizējamās vielas fizikāli-ķīmiskām īpašībām, nekustīgās fāzes dabas un kolonnas temperatūras režīma, tāpēc vielas izdalīšanas indekss tajā vai citā nekustīgā fāzē, attiecināts uz noteiktu temperatūru, var ierindot blakus tādām zināmām konstantēm, kā viršanas (kušanas) temperatūra, blīvums vai laušanas koeficients. Kovača izdalīšanas indeksa iegūto vērtību salīdzināšana ar tabulas vērtībām individuālām vielām šajos pašos sadalīšanas apstākļos ļauj noteikt analizējamā parauga kvalitatīvo sastāvu.

Kovača izdalīšanas indekss ir vielas raksturlielums apstākļos, kad tiek veikta hromatogrāfiskā analīze noteiktā nekustīgā fāzē. Izdalīšanas indeksam ir universāls raksturs un tas nav atkarīgs no instrumentālajiem parametriem, piemēram, no nesējgāzes plūsmas ātruma. Izdalīšanas indeksi ir stipri atkarīgi no nekustīgās fāzes, bet hromatogrāfijas apstākļi (analīzes procesa temperatūras gradienti, nesējgāzes raksturs) tikai nedaudz var ietekmēt izdalīšanas indeksa vērtību.

1.10. tabulā parādīti naftalīna Kovača izdalīšanas indeksi no dažiem literatūras avotiem līdzīgās nepolārās nekustīgās fāzēs (100%-dimetilpolisiloksāns). Kā redzams no tabulas, naftalīna Kovača izdalīšanas indeksi nav atkarīgi no kolonnas garuma, diametra, nesējgāzes tipa, temperatūras programmas un izvietojas robežās 1150–1159, kur vidējais aritmētiskais ar standartnovirzi ir  $1155,7 \pm 2,9$ , un standartnovirze no vidējā aritmētiskā sastāda tikai 0,25%. Piemēram, naftalīna Kovača izdalīšanas indekss kapilārkolonnā ar polāru nekustīgo fāzi DB-Wax līdzīgos apstākļos (kolonna:  $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ; nesējgāze He; temperatūras programma  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (5 min);  $60 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 220 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ );  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  (5 min).) ir 1707 (Nagarajan et al., 2001) [189], kas par 47,7% lielāks nekā iepriekšminētais vidējais aritmētiskais nepolārai nekustīgai fāzei. Tas apliecina to, ka analizējamā savienojuma Kovača izdalīšanas indekss galvenokārt ir atkarīgs no nekustīgās fāzes, bet hromatogrāfiskie apstākļi indeksu ietekmē nenožīmīgi.

1.10. tabula

**Naftalīna Kovača izdalīšanas indeksi pēc literatūras datiem kapilārkolonnās ar līdzīgām nepolārām nekustīgām fāzēm**

Nekustīgā fāze	Kovača izdalīšanas indekss	Kapilārkolonnas izmēri un gāzhromatogrāfiskās analīzes parametri
OV-1	1159	Kolonna: $50 \text{ m} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ; nesējgāze $\text{H}_2$ ; temperatūras programma: $100 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 275 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) (Dumitrescu et al., 2000) [190].
OV-1	1150	Kolonna: $50 \text{ m} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ; nesējgāze $\text{H}_2$ ; temperatūras programma: $80 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 275 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) (Dumitrescu et al., 2000) [190].
OV-1	1155,1	Kolonna: $50 \text{ m} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ; nesējgāze $\text{H}_2$ ; temperatūras programma: $35 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) (Dumitrescu et al., 2000) [190].
DB-1	1157	Kolonna: $60 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ; nesējgāze He; temperatūras programma $35 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ); $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (25 min) (Lee et al., 2005) [191].
DB-1	1153	Kolonna: $50 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ; nesējgāze He; temperatūras programma: $50 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) (Lee et al., 2005) [191].
DB-1	1155	Kolonna: $50 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$ ; temperatūras programma: $50 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) (Greenberg, 1981) [192].
OV-101	1159	Kolonna: $50 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$ ; temperatūras programma: $50 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 225 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ); $225 \text{ }^\circ\text{C}$ (30 min) (Huang et al., 1987) [193].
OV-101	1156	Kolonna: $110 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,20 \text{ }\mu\text{m}$ ; nesējgāze He; temperatūras programma: $35 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) (Huang et al., 1987) [193].
DB-1	1155	Kolonna: $60 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$ ; nesējgāze He; temperatūras programma: $50 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ); $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min) (Flath et al., 1983) [194].
OV-1	1157,1	Kolonna: $30 \text{ m} \times 0,3 \text{ mm} \times 1,1 \text{ }\mu\text{m}$ ; temperatūras programma: $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min); $35 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) (Knoppel et al., 1983) [195].
OV-1	1157	Kolonna: $24 \text{ m} \times 0,3 \text{ mm} \times 1,1 \text{ }\mu\text{m}$ ; temperatūras programma:

		35 °C (5 min); 35 °C→250 °C (4 °C min <sup>-1</sup> ) ( <u>Knoppel et al., 1983</u> ) [195].
SE-30	1159	Kolonna: 50 m × 0,5 mm; nesējgāze He; temperatūras programma: 40 °C (3 min); 40 °C→170 °C (3 °C min <sup>-1</sup> ) ( <u>Adegoke et al., 1998</u> ) [196].
SE-30	1158	Kolonna: 30 m × 0,32 mm × 0,25 μm; nesējgāze He; temperatūras programma: 60 °C (2 min); 60 °C→250 °C (2 °C min <sup>-1</sup> ); 250 °C (5 min) ( <u>Adegoke et al., 1998</u> ) [196].
SPB-1	1156	Kolonna: 60 m × 0,25 mm × 0,25 μm; nesējgāze He; temperatūras programma: 35 °C (10 min); 35 °C→235 °C (2 °C min <sup>-1</sup> ); 235 °C (40 min) ( <u>Hayes et al., 1981</u> ) [197].
SE-52	1150	Kolonna: 65 m × 0,3 mm; nesējgāze N <sub>2</sub> ; temperatūras programma: 100 °C→300 °C (1,8 °C min <sup>-1</sup> ) ( <u>Carugno and Rossi, 1967</u> ) [198].

Analoģiski Kovača izdalīšanas indeksiem aprēķina arī Lī izdalīšanas indeksus (Lee retention index, angļu val., Lee et al., 1979) [199]. Lī izdalīšanas indekss pamatojas uz aromātisko un poliaromātisko ogļūdeņražu standartsavienojumiem: benzols (izdalīšanas indekss pieņemts par 100), naftalīns (I = 200), fenantrēns (I = 300), krizēns (I = 400) un picēns vai benz(g,h,i)perilēns (I = 500). Lī izdalīšanas indeksa vērtību citiem savienojumiem aprēķina pēc 4. vienādojuma:

$$I_x = 100 \times \left[ \frac{t_x - t_z}{t_{z+1} - t_z} + z \right] \quad (4)$$

kur

$t_x$  ir analizējamā savienojuma izdalīšanas laiks;

$t_z$  un  $t_{z+1}$  ir standartsavienojumu izdalīšanas laiks, starp kuriem atrodas analizējamā viela;

faktors  $z$  ir aromātisko gredzenu skaits poliaromātiskā standartsavienojumā, kurš iziet no kolonnas pirms analizējamā savienojuma.

Izdalīšanas indeksi savienojumiem, kuri atrodas aiz intervāla robežām starp standartsavienojumiem tiek aprēķināta kā tuvākā intervāla lineārā ekstrapolācija.

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Sorbenti, sorbcijas kolonnas

- XAD-2, stirola/divinilbenzola polimēra sveķi, virsmas laukums  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , daļiņas izmērs 20/60 mesh, blīvums  $1,02 \text{ g cm}^{-3}$ ; Supelco, Lot. Nr.: 13673-U; T, R:45-36/38, S:53-26-45.
- Tenax TA, virsmas laukums  $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , daļiņas izmērs 60/80 mesh, blīvums  $0,25 \text{ g cm}^{-3}$ ; Supelco, Lot. Nr.: 11982; Xi, R:36/37/38, S:26-36.
- Carbotrap 300:
  - Carbotrap C, grafitizēta melnā ogle,  $C_{12}-C_{20}$ , virsmas laukums  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , daļiņas izmērs 20/40 mesh, blīvums  $0,85 \text{ g cm}^{-3}$ ; Supelco, Lot. Nr.: 20309; Xn, R:40.
  - Carbotrap B, grafitizēta melnā ogle,  $C_5-C_{12}$ , virsmas laukums  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , daļiņas izmērs 20/40 mesh, blīvums  $0,43 \text{ g cm}^{-3}$ ; Supelco, Lot. Nr.: 11766; Xn, R:40.
  - Carbosieve SIII, ogles molekulārais siets,  $C_2-C_5$ , virsmas laukums  $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , daļiņas izmērs 60/80 mesh, blīvums  $0,76 \text{ g cm}^{-3}$ ; Supelco, Lot. Nr.: 10184.
- Aminopropilgrupas saturošs silikagela sorbents, virsmas laukums  $400-600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , daļiņas izmērs  $50 \mu\text{m}$ , poru izmērs  $60 \text{ \AA}$ ; Alltech, Lot. Nr.: 211516.
- Carbopack B, virsmas laukums  $\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , daļiņas izmērs 60/80 mesh; Supelco, Lot. Nr.: 20273; Xn, R:40.
- Carbotrap, daļiņas izmērs 20/40 mesh; Supelco, Lot. Nr.: 20287; Xn, R:40.
- Aktivētā ogle, virsmas laukums  $1070 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , daļiņas izmērs 20/40 mesh, blīvums  $0,44 \text{ g ml}^{-1}$ ; Supelco, Lot. Nr.: 10275; S:22-24/25.
- Sorbcijas kolonnas, 1 ml; Alltech, Lot. Nr.: 210001.
- Sorbcijas kolonnas, 4 ml; Alltech, Lot. Nr.: 210104.
- Stikla caurule termālai desorbcijai,  $\frac{1}{4}$ " OD, 4 mm ID  $\times$  90 mm; Supelco, Lot. Nr.: 29538-U.

### 2.2. Reāģenti

- Benzols,  $C_6H_6$ , 99%; Fluka, Lot. Nr.: 12560; CAS Nr.: [71-43-2]; F, T, R:45-46-11-36/38-48/23/24/25-65, S:53-45.
- Toluols,  $C_7H_8$ , 99%; Fluka, Lot. Nr.: 89682; CAS Nr.: [108-88-3]; F, Xn, R:11-38-48/20-63-65-67, S:36/37-46-62.
- *m*-Ksilols,  $C_8H_{10}$ , 99%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: 95672; CAS Nr.: [108-38-3]; Xn, R:10-20/21-38, S:25.
- *p*-Ksilols,  $C_8H_{10}$ , 99%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: 95682; CAS Nr.: [106-42-3]; Xn, R:10-20/21-38, S:25.
- *o*-Ksilols;  $C_8H_{10}$ , 99%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: 95662; CAS Nr.: [95-47-6]; Xn, R:10-20/21-38, S:25.
- Fenols,  $C_6H_6O$ , 99%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: P3653; CAS Nr.: [108-95-2]; T, C, R:23/24/25-34-48/20/21/22-68, S:24/25-26-28-36/37/39-45.
- tert-Butilcikloheksāns,  $C_{10}H_{20}$ , 99%; Aldrich, Lot. Nr.: B9, 175-7; CAS Nr.: [3178-22-1]; R:10, S:16.
- 4-Etoksifenols,  $C_8H_{10}O_2$ , 99%; Aldrich, Lot. Nr.: 258598; CAS Nr.: [622-62-8]; Xi, R:36/37/38, S:26-36.
- Indāns,  $C_9H_{10}$ , 95%; Aldrich, Lot. Nr.: I1804; CAS Nr.: [496-11-7]; Xn, R:10-65, S:23-24/25-62.



- Indēns, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>, 98%; Aldrich, Lot. Nr.: 168769; CAS Nr.: [95-13-6]; Xn, R:10-65, S:23-24/25-62.
- *o*-Krezols, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, 99%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: C85700; CAS Nr.: [95-48-7]; T, R:24/25-34, S:36/37/39-45.
- *m*-Krezols, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, 99%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: C85727; CAS Nr.: [108-39-4]; T, R:24/25-34, S:36/37/39-45.
- *p*-Krezols, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, 99%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: 61030; CAS Nr.: [106-44-5]; T, R:24/25-34, S:36/37/39-45.
- 2,4-Ksilenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, 97%; Fluka, Lot. Nr.: 41310; CAS Nr.: [105-67-9]; T, N, R:24/25-34-51/53, S:26-36/37/39-45-61.
- 2,5-Ksilenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, 97%; Fluka, Lot. Nr.: 41330; CAS Nr.: [95-87-4]; T, N, R:24/25-34-51/53, S:26-36/37/39-45-61.
- 2,6-Ksilenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, 98%; Fluka, Lot. Nr.: 41350; CAS Nr.: [576-26-1]; T, N, R:24/25-34-51/53, S:26-36/37/39-45-61.
- N,O-bis-(trimetilsilil)trifluoracetamīds (BSTFA), CF<sub>3</sub>CNSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Supelco, Lot. Nr.: 33027; CAS Nr.: [25561-30-2]; C, R:10-34, S:16-26-36/37/39-45.
- Naftalīns, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, 98%; Fluka, Lot. Nr.: 70210; CAS Nr.: [91-20-3]; Xn, N, R:22-40-50/53, S:36/37-46-60-61.
- Acenaftilēns, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, 99%; Aldrich, Lot. Nr.: 416703; CAS Nr.: [208-96-8]; Xn, R:22-36/37/38, S:26-36/37/39.
- Acenaftēns, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>, 99%; Aldrich, Lot. Nr.: 215376; CAS Nr.: [83-32-9]; Xi, N, R:36/37/38-50/53, S:26-36/37/39-60-61.
- Fluorēns, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>, 98%; Aldrich, Lot. Nr.: 128333; CAS Nr.: [86-73-7]; N, R:50/53, S:60-61.
- Fenantrēns, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, 98%; Aldrich, Lot. Nr.: P11409; CAS Nr.: [85-01-8]; Xn, N, R:22-36/37/38-50, S:26-60-61.
- Antracēns, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, 99%; Aldrich, Lot. Nr.: 141062; CAS Nr.: [120-12-7]; Xi, N, R:36/37/38-50/53, S:26-60-61.
- Fluorantēns, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, 98%; Aldrich, Lot. Nr.: F807; CAS Nr.: [206-44-0]; Xn, R:22.
- Pirēns, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, 98%; Aldrich, Lot. Nr.: 185515; CAS Nr.: [129-00-0]; N, R:50/53, S:60-61.
- Krizēns, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>, 97%; Fluka, Lot. Nr.: 27220; CAS Nr.: [218-01-9]; T, N, R:45-50/53-68, S:53-45-60-61.
- Benz(a)pirēns, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>, 96%; Sigma, Lot. Nr.: B1760; CAS Nr.: [50-32-8]; T, N, R:45-46-60-61-43-50/53, S:53-45-60-61.
- Benzols-d<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 99%; Aldrich, Lot. Nr.: 175978; CAS Nr.: [1076-43-3]; F, T, R:45-46-11-36/38-48/23/24/25-65, S:53-45.
- Fenols-d<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>O, 99%; Aldrich, Lot. Nr.: 176060; CAS Nr.: [13127-88-3]; T, C, R:23/24/25-34-48/20/21/22-68, S:24/25-26-28-36/37/39-45.
- Naftalīns-d<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>D<sub>8</sub>, 99%; Aldrich, Lot. Nr.: 176044; CAS Nr.: [1146-65-2]; Xn, N, R:22-40-50/53, S:36/37-46-60-61.
- 2-propanols, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, 99,5%; Aldrich, Lot. Nr.: 109827; CAS Nr.: [67-63-0]; F, Xi, R:11-36-67, S:7-16-24/25-26.
- Dihlormetāns, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 99,9%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: 650463; CAS Nr.: [75-09-2]; Xn, R:40, S:23-24/25-36/37.
- Acetonitrils, CH<sub>3</sub>CN, 99,9%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: 34851; CAS Nr.: [75-05-8]; F, Xn, R:11-20/21/22-36, S:16-36/37.

- n-Heksāns, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, ≥99%; Sigma-Aldrich, Lot. Nr.: 32293; CAS Nr.: [110-54-3]; F, Xn, N, R:11-38-48/20-51/53-62-65-67, S: 9-16-29-33-36/37-61-62.
- C<sub>7</sub>–C<sub>30</sub> n-Alkāni, 1000 µg ml<sup>-1</sup>; Supelco, Lot. Nr.: 49451-U; F, Xn, N, R:11-38-48/20-51/53-62-65-67, S: 9-16-29-33-36/37-61-62.

### 2.3. Iekārta paraugu ņemšanai pēc adsorbcijas uz cieta sorbenta (ACS) metodes

Biomases darvas paraugu ņemšanas iekārta, ko piedāvā Brage un Ju ([Brage and Yu, 2002](#)) [144], kas balstīta uz adsorbcijas metodi uz cieta sorbenta, sastāv no vienas kolonnas, kas pildīta ar 500 mg aminopropilsilikagela. Zinot aminopropilsilikagela īpatnības, kurš pie lielas gaistošu organisko savienojumu (īpaši benzola) koncentrācijas ģeneratorgāzē nav spējīgs pilnīgi tos adsorbēt, mēs piedāvājam iekārtu pilnveidot – pēc kolonnas ar aminopropilsilikagelu papildus uzstādīt kolonnu ar citu sorbentu, kurš piemērots gaistošu organisko savienojumu, tai skaitā arī benzola, adsorbcijai.

#### 2.3.1. Pirmā sorbenta izvēle

Pirmā sorbenta loma ir darvas, īpaši vidējās un smagās darvas frakciju, pamatdaudzuma adsorbcija. Sorbentam ir jābūt spējīgam labi adsorbēt gan nepolāros gaistošos aromātiskos ogļūdeņražus un smagos poliaromātiskos ogļūdeņražus, gan arī polāros fenola savienojumus. Tāpat ļoti svarīgi, lai uz sorbenta adsorbēto darvas komponentu desorbcija būtu pēc iespējas pilnīgāka.

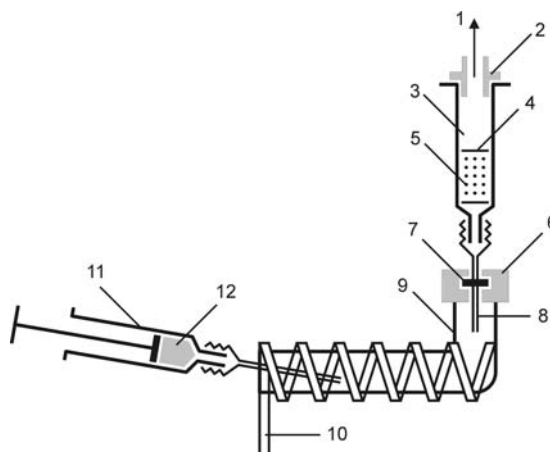
Tika izpētīti vairāki pirmā sorbenta kandidāti no dažādām adsorbentu klasēm. Polimēra sorbentu klasi pārstāvēja sorbents XAD-2 – stirola/divinilbenzola polimēra sveķi un porains polimērs Tenax TA, kura pamatā ir 2,6-difenil-*p*-fenilēnoksīds. Klases: ogles molekulārais siets un grafitizēta melnā ogle tika pārstāvētas ar sorbentu Carbotrap 300, kas ir sorbentu Carbotrap C (grafitizēta melnā ogle, C<sub>12</sub>–C<sub>20</sub>), Carbotrap B (grafitizēta melnā ogle, C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>) un Carbosieve SIII (ogles molekulārais siets, C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>) maisījumu. Sorbentu klasi silikagela pamatā pārstāvēja aminopropilgrupas saturošs silikagela sorbents.

Sorbenta efektivitāte tika novērtēta pēc standartmaisījuma, kas sastāv no biežāk sastopamiem darvas komponentiem, adsorbcijas un tai sekojoša desorbcijas. Saskaņā ar augšminēto vidējo biomasas darvas sastāvu – benzols 60–70%, naftalīns 10–20% un citi poliaromātiskie ogļūdeņraži 10–20% ([Simell et al., 1994](#)) [53], standartšķīduma pagatavošanai tika ņemti četri aromātiskie ogļūdeņraži: benzols (60%), naftalīns (20%), fluorēns un fenantrēns (pa 10%). Standartšķīdumi tika gatavoti dihlormetānā. Tika izmantotas divas pašas izplatītākās desorbcijas metodes. Darvas komponentus no sorbentiem XAD-2 un aminopropilsilikagels eluēja ar organiskajiem šķīdinātājiem, desorbcijai no Carbotrap 300 izmantoja termālās desorbcijas metodi, bet desorbcijai no Tenax TA izmantoja abas iepriekšminētās metodes.

Pētījumiem tika ņemti 500 mg katra sorbenta. Sorbenta Carbotrap 300 gadījumā sastāvdaļas tika ņemtas sekojošos daudzumos: Carbotrap C un Carbotrap B pa 200 mg, bet Carbosieve SIII – 100 mg, kas summā sastāda 500 mg. Carbosieve SIII šajā maisījumā aizņem mazāko daļu, tā kā šo sorbentu ražotājs rekomendē gaistošu (C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>) ogļūdeņražu adsorbcijai, kuri biomasas gazifikācijas procesā praktiski neveidojas un nav klasificēti kā darva. Sorbenti ar sekojošu eluēšanu ar organiskajiem šķīdinātājiem tika irdeni pildīti 4 ml tilpuma polipropilēna sorbcijas kolonnā. Sorbenti ar sekojošu termālo desorbciju tika irdeni pildīti stikla caurulē termālai desorbcijai.

Pirms sorbcijas kolonnas vai stikla caurules termālai desorbcijai ar pētījamo sorbentu tika pievienota stikla ievadcaurulīte standartšķīduma iztvaicēšanai.

Standartšķīduma ātrai iztvaicēšanai stikla ievadcaurulīti sildīja ar izolētu sildlentu. Caur iztvaicētāju un kolonnu vai stikla cauruli ar sūkņa (SKC) palīdzību sūknēja gaisu ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Sūkņa darbības laikā standartšķīdumu ar mikrošļirci ievadīja sasildītajā iztvaicētājā, kur paraugs iztvaikoja un tvaiki ar gaisa plūsmu tika virzīti caur pētāmo sorbentu. Iekārta pirmā sorbenta pētījumiem parādīta 2.1. attēlā (attēlā parādīts variants iekārtai ar sorbcijas kolonnu).



### 2.1. att. Paraugu ņemšanas iekārta pirmā sorbenta pētījumiem

1 – pievienojums sūknim; 2 – adapters; 3 – sorbcijas kolonna (4 ml); 4 – porains disks; 5 – pētāmais sorbents; 6 – skrūvņvāks; 7 – blīve; 8 – adata; 9 – stikla caurulīte-iztvaicētājs; 10 – izolēta sildlenta; 11 – mikrošļirce; 12 – standartšķīdums

### 2.3.2. Otrā sorbenta izvēle

Izvēloties otro sorbentu, nepieciešams ņemt vērā faktu, ka uz pirmā sorbenta neadsorbējas tikai viegli gaistošie organiskie savienojumi (pamatā benzols, toluols un ksiloli). Tieši tāpēc otrajam adsorbentam labi jāadsorbē viegli gaistošie organiskie savienojumi. Parasti viegli gaistošo organisko savienojumu noteikšanu veic iekštelpās, darba zonas monitoringā, pilsētas gaisa monitoringā, piesārņojuma avotu tuvumā utt., kad gaiss ar sūkņa palīdzību tiek sūknēts cauri sorbentam. Tā kā gaistošo organisko savienojumu koncentrācija atmosfērā no dabiskiem un antropogēniem avotiem ir samērā maza (no ng m<sup>-3</sup> līdz mg m<sup>-3</sup>), gaisa monitoringam nepieciešams ilgs parauga ņemšanas laiks. Bet ģeneratorgāzes darvas paraugu ņemšanas laikam jābūt daudz īsākam, jo gaistošo organisko savienojumu koncentrācija ģeneratorgāzē ir daudz lielāka (no mg m<sup>-3</sup> līdz g m<sup>-3</sup>). Tāpat jūtami atšķiras arī temperatūra – pie gaisa monitoringa tā parasti ir istabas temperatūra, taču ģeneratorgāzu paraugu ņemšanas vietā temperatūra var sasniegt 200–300 °C. Ģeneratorgāze parasti satur arī lielu daudzumu ūdens tvaiku, kas reti novērojams gaisa monitoringa gadījumā.

Ņemot vērā, ka uz otrā sorbenta adsorbēsies tikai gaistošie organiskie savienojumi, pētījumiem tika izvēlēti trīs sorbenti, kuri bieži tiek izmantoti gaisa monitoringa gadījumā: Carbopack B, Carbotrap, un aktivētās kokosriekstu čaulu ogle (tālāk tekstā – aktivētā ogle).

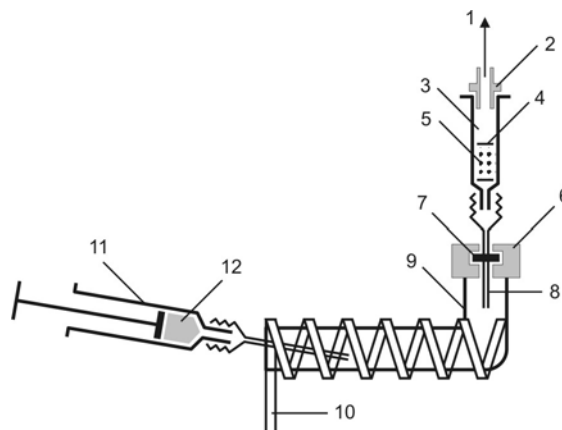
Sorbenti Carbopack B un Carbotrap – ir grafitizēta melnā ogle. Šie divi sorbenti tiek izmantoti dažās gaisa monitoringa metodikās (Hoogwijk et al., 2003, Faaij, 2004, Nakicenovic and Swart, 2000, Faaij, 2006, <http://www.eia.doe.gov>, <http://ec.europa.eu>) [17–21, 24]. Aktivētā ogle spēj adsorbēt plašu dažādu savienojumu diapazonu un tiek izmantota kā vispārējās nozīmes adsorbents. Šis sorbents tāpat tiek izmantots dažās

gaisa monitoringa metodikās (<http://www.likumi.lv>, Williams, 1992, Jenkins et al., 1998, Williams et al., 2001, <http://www.cen.eu>) [25–29].

Sorbenti Carbopack B un Carbotrap parasti tiek izmantoti tajās metodikās, kurās uz sorbenta adsorbēto vielu desorbcijai izmanto termālās desorbcijas principu, bet aktivētā ogle – tajās metodikās, kurās izmanto desorbciju ar šķīdinātāju. Tā priekšrocība, kura piemīt termālās desorbcijas metodei gaisa monitoringā (nenotiek ņemtā parauga atšķaidīšana), gaistošo organisko savienojumu analīzei ģeneratorgāzē tas var būt trūkums, tā kā gaistošo organisko savienojumu koncentrācija ģeneratorgāzē nesalīdzināmi augstāka nekā gaisā un bez ņemtā parauga atšķaidīšanas GC-MS detektors var tikt pārslogots. Ģeneratorgāzē esošo gaistošo organisko savienojumu analīzei viens no sorbenta izvēles noteicošajiem faktoriem ir temperatūras faktors. Kā jau iepriekš minēts, jūtami atšķiras gaisa temperatūra gaisa monitoringā un ģeneratorgāzes temperatūra paraugu ņemšanas vietā, tāpēc sorbenti, kuri tiek izmantoti metodikās ar termālo desorbciju, var izrādīties neefektīvi. Teorētiskais pamatojums termālai desorbcijai ir analizējamo komponentu apgriezeniska adsorbēcija uz sorbenta (normālā temperatūrā) un sekojoša desorbēcija (paaugstinātā temperatūrā). Tā kā ģeneratorgāzes paraugu ņemšana notiek augstā temperatūrā, adsorbēcija var notikt slikti vai vispār nenotikt. Pilnīgi iespējams, ka sorbenti Carbopack B un Carbotrap augstā temperatūrā (temperatūrā, kurā parasti notiek desorbēcija) slikti adsorbēs gaistošos organiskos savienojumus. Un otrādi, aktivētā ogle, kura netiek izmantota metodikās ar termālo desorbciju zemās termālās desorbcijas efektivitātes dēļ, labi adsorbēs gaistošos organiskos savienojumus arī paaugstinātā temperatūrā. Apsverot visus augstāk minētos faktorus, tika nolemts gaistošo organisko savienojumu desorbcijai no pētāmajiem sorbentiem, neizmantojot termālās desorbcijas metodi bet izmantot desorbciju ar šķīdinātāju. Par šķīdinātāju tika izvēlēts sērogleklis (CS<sub>2</sub>), visplašāk pielietotais šķīdinātājs, ko izmanto benzola desorbcijai no aktivētās ogles.

Sorbenta efektivitāte tika novērtēta pēc standartmaisījuma (kurš sastāv no vieglās darvas komponentiem) adsorbcijas un tai sekojošas desorbcijas. Ņemot vērā to, ka paši izplatītākie gaistošie organiskie savienojumi ģeneratorgāzē ir benzols, toluols un ksiloli, pētījumiem tik izvēlēti pieci aromātiskie ogļūdeņraži: benzols, toluols, *o*-ksilols, *m*-ksilols un *p*-ksilols. Standartšķīdumi tika gatavoti dihlormetānā. Tā kā adsorbcijas efektivitāti stipri ietekmē temperatūra, adsorbēcija tika veikta pie 100 °C, 150 °C un 200 °C.

Iekārta, kas paredzēta laboratorijas pētījumiem izvēloties otro sorbentu, parādīta 2.2. attēlā. Pētāmā iekārta sastāv no 1 ml tilpuma sorbcijas kolonnas, kas irdeni pildīta ar 100 mg pētāmā sorbenta. Kā otrā sorbenta kandidāti tika izpētīti trīs sorbenti: Carbopack B, Carbotrap un aktivētā ogle. Pirms kolonnas pievienota stikla ievadcaurulīte standartšķīduma iztvaicēšanai. Caur iztvaicētāju un kolonnu ar sūkņa palīdzību sūknēja gaisu ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Sūkņa darbības laikā standartšķīdumu ar mikrošļirci ievadīja sasildītajā iztvaicētājā, kur paraugs iztvaikoja un ar gaisa plūsmu tvaiki tika virzīti caur pētāmo sorbentu.



### 2.2. att. Paraugu ņemšanas iekārta otrā sorbenta pētījumam

1 – pievienojums sūknim; 2 – adapters; 3 – sorbcijas kolonna (1 ml); 4 – porains disks; 5 – pētījamais sorbents; 6 – skrūvkvāks; 7 – blīve; 8 – adata; 9 – stikla caurulīte-iztvaicētājs; 10 – izolēta sildlenta; 11 – mikrošļirce; 12 – standartšķīdums

### 2.3.3. Caur sorbentu kolonnu gaisa vai gāzes laišanas ātruma aprēķināšana

US EPA TO-1 metode rekomendē, lai gāzes lineārais plūsmas ātrums caur sorbentu kolonnu būtu intervālā no 50 līdz 500  $\text{cm min}^{-1}$  (EPA, 1984) [200]. Lineārā plūsmas ātruma aprēķinam var izmantot 5. vienādojumu. Sūknējot gāzi ar ātrumu 100  $\text{ml min}^{-1}$  caur 4 ml sorbentu kolonnu (iekšējais diametrs 9 mm), lineārais plūsmas ātrums pēc formulas ir 157  $\text{cm min}^{-1}$ , bet sūknējot gāzi ar tādu pašu ātrumu caur 1 ml sorbentu kolonnu (iekšējais diametrs 6 mm), lineārais plūsmas ātrums pēc formulas ir 354  $\text{cm min}^{-1}$ . Abi rezultāti pilnīgi iekļaujas rekomendējamā intervālā, un tāpēc sūknēšanas gāzes ātrums tālākiem pētījumiem tika izvēlēts 100  $\text{ml min}^{-1}$ .

$$B = \frac{Q}{\pi \times r^2} \quad (5)$$

kur

B – lineārais ātrums ( $\text{cm min}^{-1}$ );

Q – plūsmas ātrums ( $\text{ml min}^{-1}$ );

$\pi$  – 3,14;

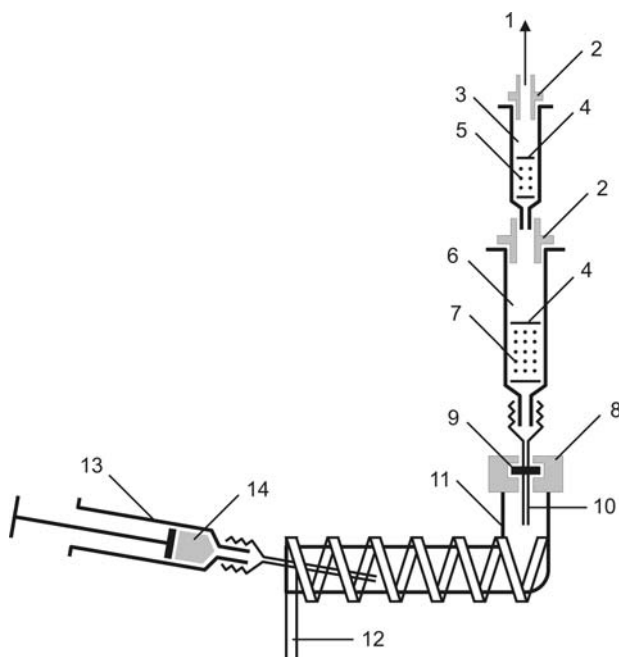
r – sorbentu kolonnas iekšējais rādiuss (cm).

### 2.3.4. Iekārtas ar diviem sorbentiem laboratorijas pētījumi

Pēc tam, kad bija izmēģināti un izvēlēti optimālie pirmais un otrais sorbenti, tika izveidota paraugu ņemšanas iekārta, kas paredzēta abu sorbentu laboratorijas pētījumiem. Laboratorijas apstākļos tika izpētīta adsorbcijas efektivitātes atkarība no caursūknētā gaisa tilpuma un temperatūras, sorbentu ietilpība un sorbentu uzglabāšanas ilgums no paraugu paņemšanas momenta līdz analīzei.

Pētāmā iekārta, kas paredzēta abu sorbentu mēģinājumiem ir identiska iekārtai mēģinājumiem ar pirmo un otro sorbentu atsevišķi, izņemot to, ka tā sastāv no divām secīgi savienotām sorbcijas kolonnām (2.3. att.). Pirmā sorbcijas kolonna, ar tilpumu 4 ml, pildīta ar 500 mg aminopropilsilikagela. Otrā sorbcijas kolonna, ar tilpumu 1 ml, irdeni pildīta ar 100 mg aktivētās ogles. Tāpat kā iepriekšapskatītajās iekārtās pirms kolonnām pievienota stikla ievadcaurulīte standartšķīduma iztvaicēšanai. Caur

iztvaicētāju un kolonnām ar sūkņa palīdzību sūknēja gaisu ar ātrumu  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . Sūkņa darbības laikā standartšķīdumu ar mikrošļirci ievadīja sasildītajā iztvaicētājā, kur paraugs iztvaikoja un ar gaisa plūsmu tvaiki tika virzīti caur pētāmiem sorbentiem.



### 2.3. att. Paraugu ņemšanas iekārta ar diviem sorbentiem laboratorijas pētījumiem

1 – pievienojums sūknim; 2 – adapters; 3 – otrā sorbcijas kolonna (1 ml); 4 – porains disks; 5 – aktivētā ogle; 6 – pirmā sorbcijas kolonna (4 ml); 7 – aminopropilsilikagels; 8 – skrūvkvāks; 9 – blīve; 10 – adata; 11 – stikla caurulīte; 12 – izolēta sildlenta; 13 – mikrošļirce; 14 – standartšķīdums

Standartšķīdumu pagatavošanai tika ņemti četri aromātiskie ogļūdeņraži: benzols (60%), naftalīns (20%), fluorēns un fenantrēns (pa 10%). Pagatavotos standartšķīdumus tika izmantoti kalibrēšanas grafiku konstruēšanai, kā arī tālākiem pētījumiem. Darbā tika izmantota absolūtās kalibrēšanas metode.

#### Adsorbcijas efektivitāte atkarībā no caursūknētā gaisa daudzuma

Tika pētīta benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcija uz aminopropilsilikagela un aktivētās ogles atkarībā no caursūknētā gaisa daudzuma. Iztvaicētājā ievadīja noteiktu daudzumu standartšķīduma. Gaisu sūknēja ar ātrumu  $100 \text{ ml min}^{-1}$  caur sakarsētu līdz  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  stikla caurulīti – iztvaicētāju, kā arī caur secīgi savienotajām divām kolonnām ar sorbentiem 60, 120 un 180 sekundes. Caur sorbentiem izplūda 100 ml, 200 ml un 300 ml gaisa.

#### Adsorbcijas efektivitāte atkarībā no temperatūras

Tika pētīta benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcija atkarībā no apsildāmās stikla caurulītes (iztvaicētāja) temperatūras. Caur iztvaicētāju un kolonnām ar sorbentiem izplūstošā gaisa tilpums bija 100 ml (1 min ar ātrumu  $100 \text{ ml min}^{-1}$ ). Iztvaicētājcaurulīti uzkaršēja līdz  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  un  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Attiecīgi paaugstinājās arī caur to un kolonnām plūstošā gaisa temperatūra.

#### Sorbentu ietilpība

Tika noteikts naftalīna, fluorēna un fenantrēna maksimālais adsorbcijas daudzums uz aminopropilsilikagela, kā arī benzola maksimālais adsorbcijas daudzums

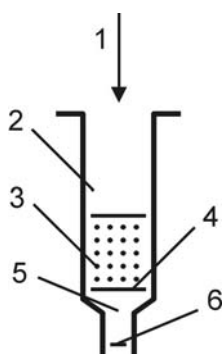
uz aktivētās ogles. Iztvaicētājā pie 250 °C tika ievadīts dažāds standartšķīduma tilpums. Caur iztvaicētāju un savstarpēji savienotajām divām sorbentu kolonnām (500 mg aminopropilsilikagela un 100 mg aktivētās ogles) sūknēja gaisu ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>.

### **Sorbentu uzglabāšanas laiks no paraugu ņemšanas momenta līdz analīzei**

Tika izpētīta sorbentu saglabāšanas iespēja pēc paraugu ņemšanas. Šim nolūkam vairākas divas secīgi savienotas sorbcijas kolonnas ar sorbentiem vienādos apstākļos (iztvaicētāja temperatūra 250 °C un gaiss tika sūknēts 1 min ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>) pēc kārtas tika pievienotas iztvaicētājcaurulītei, un vienādu daudzumu standartšķīduma ar mikrošļirci ievadīja sasildītajā iztvaicētājā. Daļa paraugu (abi sorbenti) tika izanalizēti tūlīt, bet pārējie pēc diennakts, 7, 14 un 30 dienām, turklāt puse paraugu glabājās istabas temperatūrā, bet otra puse pie +5 °C.

### **2.3.5. Paraugu ņemšanas iekārtas bez apsildāma putekļu filtra izmantošanas iespējas pētījumi**

Kā tika atzīmēts iepriekš, ģeneratorgāze satur samērā daudz cieto daļiņu. Lai ar tām nesabojātu paraugu ņemšanas iekārtu, parasti pirms darvas paraugu ņemšanas veic ģeneratorgāzes filtrēšanu. Lai novērstu darvas kondensāciju uz filtra, tas tiek sildīts, tomēr uz filtra kondensējas daži „smagās darvas” komponenti, un, lai tos ekstrahētu, jāpatērē daudz laika, kas strauji mazina metodes priekšrocību – īss analīzes laiks. Lai nebūtu jāizmanto cieto daļiņu filtru, paraugu ņemšanas iekārta tika pilnveidota. Paraugu ņemšanas laikā, laižot ģeneratorgāzi caur pirmo sorbcijas kolonnu cieto daļiņu filtra lomu veic porains disks, kurš neļauj sorbentam izbirt. Tā kā šis porainais disks nav apsildāms, uz viņa ne tikai nosēžas cietās daļiņas, bet arī kondensējas „smagās darvas” komponenti. Lai desorbcijas laikā ar šķīdinātāju no sorbcijas kolonnas neizskalotu cietās daļiņas, sorbcijas kolonnas sašaurinājumā pirms eluēšanas tiek ievietots vēl viens mazs porains disks, kā parādīts 2.4. attēlā. No sorbenta, kā arī no cietajām daļiņām un porainā diska desorbētie darvas komponenti kopā ar eluentu iziet caur mazo poraino disku un nonāk stikla pudelītē-uztvērējā, bet cietās daļiņas paliek uz mazā porainā diska.



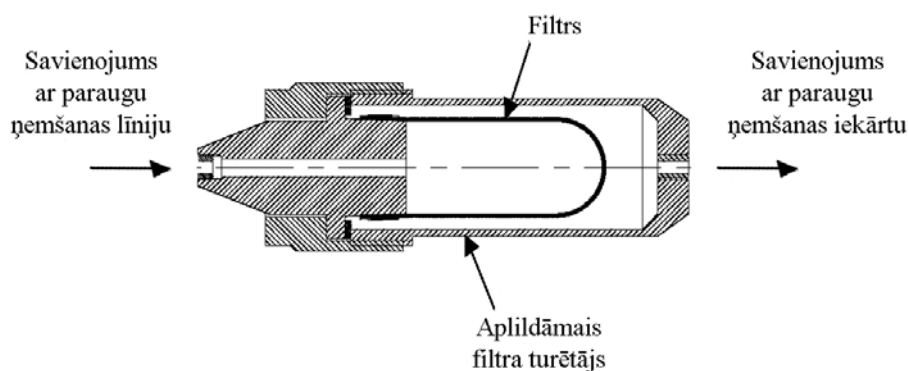
### **2.4. att. Paraugu ņemšanas iekārta bez apsildāma putekļu filtra**

1 – eluēšanas virziens; 2 – pirmā sorbcijas kolonna (4 ml); 3 – aminopropilsilikagels; 4 – porains disks, uz kurā nosēžas cietās daļiņas; 5 – vieta, kur savācas uzkrājas cietās daļiņas un „smagās darvas” komponenti; 6 – mazais porainais disks, kurš tiek uzstādīts pēc paraugu ņemšanas un pirms desorbcijas

Lai pārbaudītu šīs sistēmas efektivitāti, paralēli notika paraugu ņemšana ar divām iekārtām: viena ar apsildāma cieto daļiņu filtra izmantošanu (2.5. att.), otra – ar papildus mazā porainā diska izmantošanu. Pirmajā gadījumā noteikt darvas koncentrāciju kā summu pēc eluēšanas no sorbenta un ekstrakcijas no cieto daļiņu filtra

nav iespējams, jo caur apsildāmo cieto daļiņu filtru sūknis ģeneratorgāzi sūknēja bez tilpuma mērīšanas, un tikai no šīs nofiltrētās ģeneratorgāzes tiek ņemts zināmais ģeneratorgāzes tilpums analīzei. Darvas ekstrakcija no cieto daļiņu filtra tika veikta atsevišķi, laižot caur filtru noteiktu ģeneratorgāzes tilpumu, lai uzzinātu, kādi „smagās darvas” komponenti adsorbējas uz filtra.

Tā kā cieto daļiņu filtrs visu laiku tiek sildīts (lai novērstu darvas kondensāciju), lielākā daļa darvas iet cauri filtram, nekondensējoties uz tā, nonākot līdz paraugu ņemšanas iekārtai.



2.5. att. Apsildāms cieto daļiņu filtrs

Filtru ar savāktajām cietajām daļiņām apstrādā ar tīru šķīdinātāju, lai ekstrahētu pašus smagākos darvas komponentus, kuri, neskatoties uz filtra sildīšanu, tomēr kondensējas uz filtra. Ekstrahēšana tika veikta Soksleta sistēmā ar vairākām šķīdinātāja porcijām.

### 2.3.6. Metodes validācija

Lai gūtu pārliecību par izstrādātās kvantitatīvās analīzes metodes darbību reālajā analīzē, nepieciešams veikt metodes validāciju. Metodei ir ne tikai jādarbojas, bet tai ir jābūt arī modernai, precīzai, finansiālo līdzekļu un laika ziņā ekonomiskai. Metodes validācija tika veikta saskaņā ar Latvijas nacionālā standarta (Latvijas standarts, 2006b) [201], Starptautiskās teorētiskās un praktiskās ķīmijas savienības (IUPAC, 2002) [202] un Eiropas Standartizācijas komitejas (CEN) [203] rekomendācijām. Validācijas laikā tika noteikti sekojoši parametri: pareizība, precizitāte (atkārtojamība un reproducējamība), selektivitāte, noteikšanas robeža, kvantitatīvās noteikšanas robeža, robustums, metodes linearitāte un diapazons.

**Pareizība.** Pareizība – tas ir patiesās vērtības sakritība ar vidējo vērtību, ko varētu iegūt, eksperimentāli atkārtojot noteikšanas procedūru ļoti daudzas reizes. Noteikšanas pareizību galvenokārt ierobežo gadījuma kļūda un sistemātiskā kļūda, bet tā kā rezultātu nosaka pēc ļoti liela skaita noteikšanu rezultātiem, gadījuma kļūdām ir tendence kompensēties, un vidējās vērtības pareizība tuvināti ir vienāda ar sistemātisko kļūdu. Tāpēc metodes statistiskai novērtēšanai ir jāprecizē atkārtotu noteikšanu skaits. Pareizības mērs ir sertificētam references materiālam analītiski noteiktās vidējās vērtības un sertificētās vērtības starpība, kas izteikta procentos attiecībā pret sertificēto vērtību (<http://eur-lex.europa.eu>) [204].

**Precizitāte (atkārtojamība un reproducējamība).** Noteiktos apstākļos vairākas reizes atkārtojot eksperimentālo procedūru iegūto rezultātu sakritība:



atkārtojamība laboratorijas iekšienē un starplaboratoriju reproducējamība (laboratorijā un starp laboratorijām).

Līdz metodes reproducējamības noteikšanai kopīgā pētījumā kandidātmetožu orientējošai izraudzīšanai pēc statistiskajiem parametriem ir jāiegūst dati par atkārtojamību, atgūstamību un sertificētu references materiālu analīžu rezultātiem. Atkārtojamība: identiskam materiālam pēc vienas metodes vienādos apstākļos secīgi iegūtu testēšanas rezultātu sakritība (tas pats operators, tā pati aparatūra, tā pati laboratorija un īsi starplaiki). Par atkārtojamības mēru izmanto variācijas koeficientu, kas ir standartnovirzes attiecība pret vidējā aritmētiskā lieluma absolūto vērtību. Variācijas koeficients ir nenosaukts skaitlis, kas var būt izteikts arī procentos (<http://eur-lex.europa.eu>) [204].

**Selektivitāte.** Selektivitāte ir metodes spēja atšķirt mērāmo analizējamo vielu no pārējām vielām. Šis parametrs galvenokārt ir atkarīgs no izmantotā mērīšanas principa, un var mainīties atkarībā no savienojumu grupas vai matricas. Par specifisku metodi sauc tādu metodi, kas ir pilnīgi selektīva (<http://eur-lex.europa.eu>) [204].

**Noteikšanas robeža.** Noteikšanas robeža ir mazākais nosakāmais saturs, pēc kura ar pietiekamu statistisku ticamību var izdarīt secinājumu par analizējamās vielas klātbūtni. Noteikšanas robežu norāda kā saturu, piemēram, to izsakot  $\mu\text{g kg}^{-1}$  vai  $\text{mg m}^{-3}$  (analizējamā viela/produkts). Noteikšanas robeža skaitliski ir vienāda ar trīskāršu tukšās analīzes rezultāta vidējās vērtības standartnovirzi vai, kad signāla un trokšņa attiecība ir 3. Tukšā analīze tiek definēta kā pilnīgi veikta analītiskā procedūra, tai neizmantojot testa porciju vai tās vietā ņemot ekvivalentu daudzumu destilēta ūdens (<http://eur-lex.europa.eu>) [204].

**Kvantitatīvās noteikšanas robeža.** Kvantitatīvās noteikšanas robeža ir analizējamās vielas zemākais saturs, kuru var izmērīt ar pietiekamu statistisku ticamību, kad signāla un trokšņa attiecība ir 10 (<http://eur-lex.europa.eu>) [204].

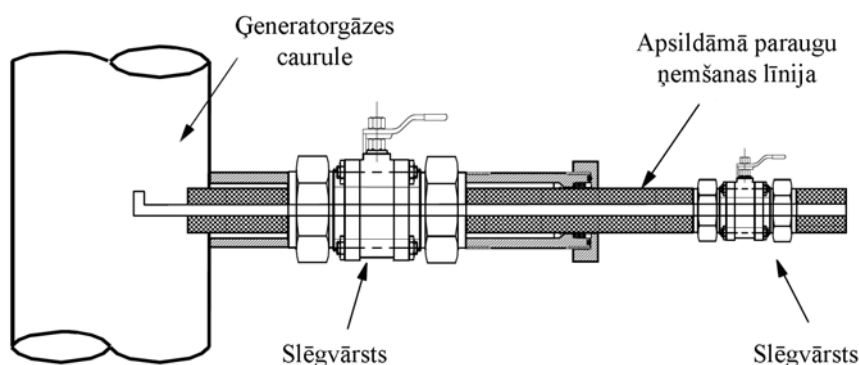
**Linearitāte. Diapazons.** Kalibrēšanas līknes lineārais diapazons: lineārajai kalibrēšanas līknei jānorāda apgabali, kuros analizējamās vielas saturam standartšķīdumos ir lineāra sakarība ar mērinstrumenta signāliem (<http://eur-lex.europa.eu>) [204].

**Robustums.** Robustums nozīmē analīzes metodes jutīgumu pret izmaiņām eksperimenta nosacījumos, ko var izteikt kā parauga materiālu, analizējamo vielu, uzglabāšanas apstākļu, vides un/vai parauga sagatavošanas nosacījumu uzskaitījumu, saskaņā ar ko metodi var lietot bez izmaiņām vai ar konkrētām nelielām modifikācijām. Visiem eksperimenta nosacījumiem, kas praksē var būt pakļauti svārstībām (piemēram, reaģentu stabilitāte, parauga sastāvs, pH, temperatūra) jānorāda visas variācijas, kas var ietekmēt analītisko rezultātu (<http://eur-lex.europa.eu>) [204].

### 2.3.7. Paraugu ņemšanas iekārtas, kura sastāv no diviem sorbentiem, izmantošana reālos apstākļos

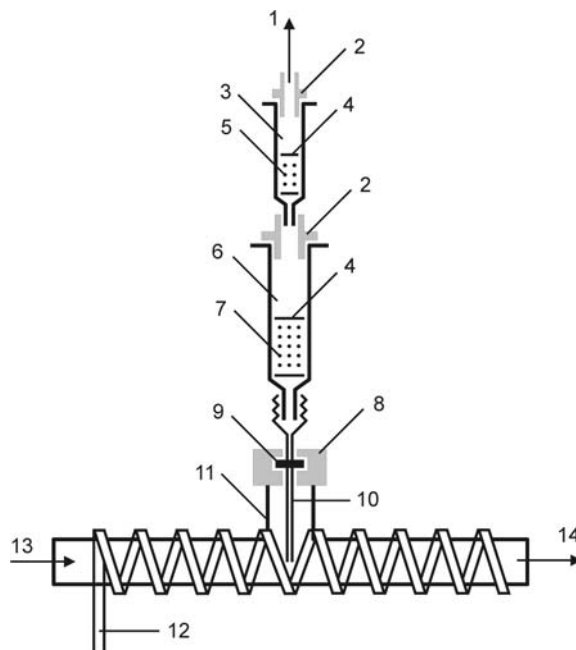
Pētījumiem izvēlēts cirkulējošā slāņa gāzģenerators, kas atrodas Rēzeknes rajonā. Kā biomasa izmantota kūdra, kuru iegūst pāris kilometru attālumā no gāzģenerators atrašanās vietas. Gāzģenerators raksturojošie lielumi: siltumjauda  $\sim 600$  kWst, reaktora temperatūra  $\sim 850$  °C, sausās biomasas patēriņš  $\sim 250$  kg  $\text{h}^{-1}$ , gaisa patēriņš  $\sim 120$  kg  $\text{h}^{-1}$ . Kūdras kā degvielas raksturojums (pārrēķinot uz sausu vielu): siltumspēja 20,00 MJ  $\text{kg}^{-1}$ , mitrums 13,0%. Elementanalīzes dati, %: C 53,23, H 7,63, N 0,86, S 0,10, O 38,18 (pēc starpības). Ar gāzu hromatogrāfu (detektors – katarometrs) palīdzību noteikts ģeneratorgāzes sastāvs, %: H<sub>2</sub> 13,43, N<sub>2</sub> 50,52, O<sub>2</sub> 0,38, CO 12,72, CH<sub>4</sub> 2,41, CO<sub>2</sub> 16,91.

Īpaša uzmanība jāpievērš paraugu ņemšanas vietas izvēlei. Parasti tā ir caurule, pa kuru ģeneratorgāze pēc gāzģeneratora tiek transportēta uz izmantošanas vietu (piemēram, uz gāzes dzinēju). Ģeneratorgāzei, virzoties pa cauruli, tās temperatūra pazeminās, tāpēc atkarībā no izvēlētās paraugu ņemšanas vietas būs arī atbilstoša ģeneratorgāzes temperatūra. Ja izmanto ģeneratorgāzes attīrīšanu, piemēram, ar filtriem vai skrubberiem, vajag nolemt, kādu gāzi – attīrītu vai neattīrītu nepieciešams analizēt. Attīrīšanas efektivitātes pētīšanas nolūkā, paraugus ņem pirms un pēc attīrīšanas iekārtām. Mūsu gadījumā tika nolemts paraugu ņemšanu veikt vietā, kur ģeneratorgāzes temperatūra ir 250–300 °C. Attiecīgajā vietā ģeneratorgāzes caurule tika aprīkota ar speciālu slēgvārstu, caur kuru paraugu ņemšanas laikā ievieto apsildāmo paraugu ņemšanas līniju (2.6. att).



**2.6. att. Paraugu ņemšanas vieta un apsildāmā paraugu ņemšanas līnija**

Iekārta, kas paredzēta izmēģinājumiem reālos apstākļos, parādīta 2.7. attēlā. Pie apsildāmās paraugu ņemšanas līnijas stiprinās T-veida stikla caurule. Caur cauruli ar paraugu ņemšanas sūkņa (SKC) palīdzību tiek sūknēta ģeneratorgāze. Iekārta, kura sastāv no divām secīgi savienotām sorbcijas kolonnām ar sorbentiem, tiek pievienota T-caurulītei ar membrānas un adatas palīdzību. Pirmā sorbcijas kolonna, ar tilpumu 4 ml, pildīta ar 500 mg aminopropilsilikagela. Otrā sorbcijas kolonna, ar tilpumu 1 ml, irdeni pildīta ar 100 mg aktivētās ogles. Nepieciešamais ģeneratorgāzes tilpums (atkarībā no darvas koncentrācijas) pie atmosfēras spiediena tiek sūknēts caur sorbentiem ar speciāla sūkņa (ar gāzes plūsmas regulatoru) palīdzību ar pastāvīgu plūsmas ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Ģeneratorgāze ar darvu iziet caur pirmo sorbentu ar aminopropilsilikagelu, uz kura adsorbējas darvas komponentu lielākā daļa. Gaistošie organiskie savienojumi (pamatā benzols), kuri neadsorbējas uz šī sorbenta, ar gāzes plūsmu tiek pārnesti uz otro kolonnu ar aktivēto ogli. Pēc paraugu ņemšanas abu kolonnu gali tiek noslēgti ar plastmasas vāciņiem, lai tās transportētu uz laboratoriju tālākai analīzei.

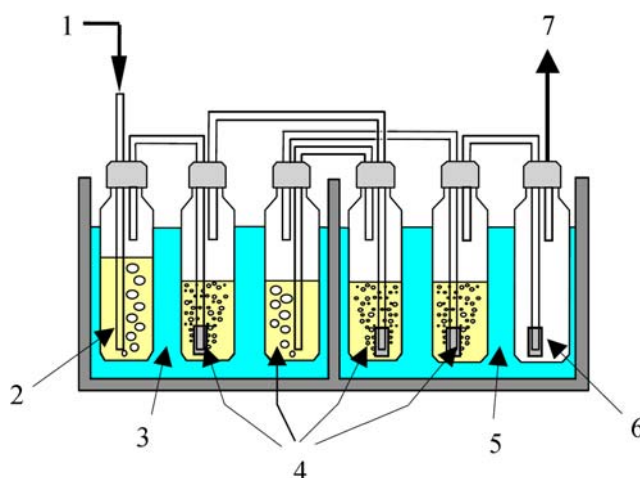


**2.7. att. Paraugu ņemšanas iekārta reāliem apstākļiem**

1 – pievienojums sūknim; 2 – adapters; 3 – otrā sorbcijas kolonna (1 ml); 4 – porains disks; 5 – otrs sorbents; 6 – pirmā sorbcijas kolonna (4 ml); 7 – aminopropilsilikagels; 8 – skrūvvalvs; 9 – blīve; 10 – adata; 11 – T-veida stikla caurulīte; 12 – izolēta sildlenta; 13 – ģeneratorgāzes plūsma; 14 – pievienojums sūknim

#### 2.4. „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” un „Adsorbcija uz cieta sorbenta” metožu salīdzinājums

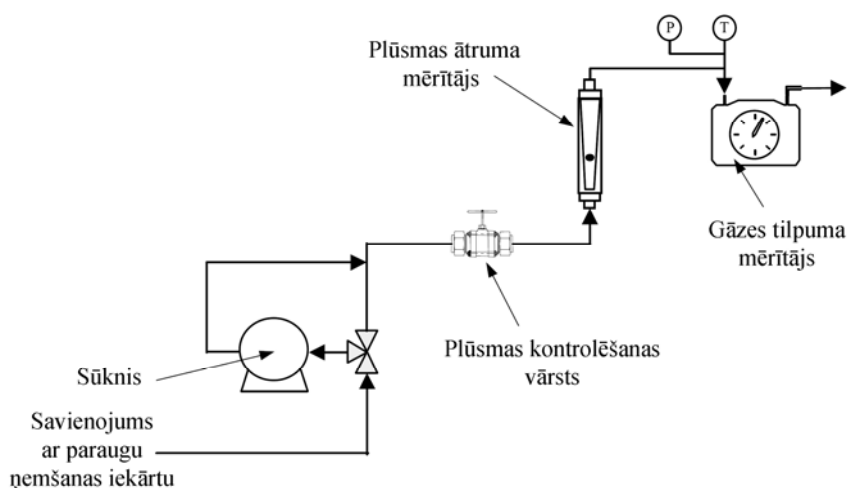
Iekārta metodei „Adsorbcija uz cieta sorbenta” tika izmantota tāda pati, kāda tika aprakstīta augstāk. Izmantojot metodi „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” tika izveidota iekārta, kura sastāvēja no četriem moduļiem (1.9. att.). Pirmais modulis – apsildāma paraugu ņemšanas līnija (2.6. att.), tika izmantota tā pati, kas metodē „Adsorbcija uz cieta sorbenta”. Tālāk seko otrais modulis – apsildāms cieta daļiņu filtrs (2.5. att.). Pēc filtra ģeneratorgāze pa nerūsējošā tērauda caurulīti nonāk trešajā modulī – savācējtrauku virknē (2.8. att.).



**2.8. att. Savācējtrauku virkne**

1 – gāzes ievads no cieto daļiņu filtra; 2 – mitruma kolektors; 3 – sildīšanas vanna; 4 – gāzes skalotnes; 5 – dzesēšanas vanna; 6 – aerosola kolektors; 7 – uz sūkni un plūsmas regulēšanas un kontrolēšanas iekārtu

Trešais iekārtas modulis sastāv no divām tvertnēm, kurās katrā ievietotas trīs gāzes skalotnes. Pirmās gāzes skalotnes tilpums 250 ml, pārējo piecu 100 ml. Pirmās skalotnes tilpums lielāks tāpēc, ka tajā paredz mitruma kondensāciju no ģeneratorgāzes. Pirmajā gāzes skalotnē ielej 100 ml 2-propanola, no otrās līdz piektai pa 50 ml 2-propanola, bet sestā skalotne paliek tukša, lai uztvertu aerosolu. Otrai, trešai, piektai un sestai skalotnē ir poraini filtri (poru izmērs 40  $\mu\text{m}$ ), lai jūtami samazinātu gāzes burbulīšu izmēru un lai mazinātu darvas un šķīdinātāja aerosola veidošanos. Pirmā, otrā un ceturtais gāzes skalotne atrodas apsildāmā ūdens vannā, kuras temperatūra ap  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bet pārējās atrodas dzesējamā ūdens vannā ar temperatūru ap  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pazemināto temperatūru panāk, sajaucot samaltu ledu ar nātrija hlorīdu masas attiecībās 3:1. Visas gāzes skalotnes savienotas savā starpā ar teflona (PTFE) caurulīšu palīdzību. Trešais modulis ar tādu pašu caurulīti savienots ar ceturto moduli. Ceturtais modulis sastāv no sūkņa, plūsmas ātruma un gāzes tilpuma mērītāja (2.9. att.). Ar plūsmas kontrolēšanas vārsta palīdzību regulē plūsmas ātrumu.



2.9. att. Modulis gāzes sūknēšanai, gāzes plūsmas un tilpuma kontrolēšanai

#### 2.4.1. Kopējā darvas masas koncentrācija noteikšana atkarībā no ģeneratorgāzes tilpumu

Izmantojot adsorbcijas metodi uz cieta sorbenta, caur abām sorbentu kolonnām ar sūkņa palīdzību sūknēja ģeneratorgāzi ar plūsmas ātrumu  $100\text{ ml min}^{-1}$  60, 120 un 180 sekundes; tādā veidā caur sorbentu izplūda 100, 200 un 300 ml ģeneratorgāzes. Kā aprakstīts iepriekš, darvas desorbciju no aminopropilsilikagela veica, skalojot ar trijām dihlormetāna porcijām (katra pa 600  $\mu\text{l}$ ). Pēc eluēšanas stikla pudelītē savāca apmēram 1 ml dihlormetāna (daļa dihlormetāna tiek izlietota sorbenta mitrināšanai, kā arī iztvaikoja desorbcijas laikā). Tādā veidā viens mililitrs dihlormetāna satur darvu attiecīgi no 100, 200 un 300 ml ģeneratorgāzes. Lai savstarpēji salīdzinātu lietotās metodes, abām metodēm darvas saturam šķīdinātājā jābūt līdzīgam, tāpēc UAS metodei nepieciešams aprēķināt paraugu ņemšanai nepieciešamo ģeneratorgāzes tilpumu. Tā kā UAS metodē par šķīdinātāju (trešajā modulī – savācējtrauku virknē) ņem 300 ml 2-propanola, darvas ekstrakcijai no filtra izlieto vēl 100 ml 2-propanola un paraugu ņemšanas iekārtas skalošanai 100 ml 2-propanola, tad kopējais 2-propanola tilpums ir

500 ml. Lai vienā mililitrā 2-propanola būtu darva apmēram no 100, 200 un 300 ml ģeneratorgāzes, caur paraugu ņemšanas iekārtu nepieciešams ir laist attiecīgi 50, 100 un 150 litrus ģeneratorgāzes. Tāpēc, izmantojot UAŠ metodi, caur paraugu ņemšanas sistēmu ar sūkņa palīdzību 10, 20 un 30 minūtes sūknē ģeneratorgāzi ar ātrumu  $5 \text{ l min}^{-1}$ , tādā veidā caur šķīdinātāju laižot 50, 100 un 150 litrus ģeneratorgāzes. Paraugu ņemšana abām metodēm notika paralēli vienādos apstākļos – paralēli ņēma paraugus 100 ml ģeneratorgāzes ar ACS metodi un 50 litrus ar UAŠ metodi, pēc tam 200 ml un 100 litrus un visbeidzot 300 ml un 150 litrus. Īsti korekti par pilnīgi paralēlu šādu paraugu noņemšanu saukt nevar, jo 100 ml gāzes ar ACS metodi savāc 1 minūtes laikā, bet 50 litrus ar UAŠ metodi – 10 minūtēs. Pēc paraugu noņemšanas ar UAŠ metodi noteica arī tā saucamo „gravimetrisko darvu” – darvu svēra pēc pilnīgas šķīdinātāja iztvaicēšanas. Šai metodei ir savas priekšrocības un trūkumi. „Gravimetriskajā darvā” ieskaitīja visus smagos savienojumus, kuru saturs zemāks par metodes detektēšanas robežu, kā arī visus īpaši smagos savienojumus, kurus nevar noteikt ar gāzu hromatogrāfijas metodi, lielās molekulmasas dēļ tie neatgriezeniski sorbējas gāzes hromatogrāfa kolonnā. Taču, pilnīgi iztvaicējot šķīdinātāju un tālāk izžāvējot darvu, praktiski pilnīgi tiek pazaudēti viegli gaistošie savienojumi. Pilnīgu šķīdinātāja iztvaicēšanu realizē ar rotācijas iztvaicētāju 10 kPa spiedienā un 55 °C temperatūrā, pēc tam kolbā esošo darvu žāvē un nosver.

#### **2.4.2. Kopējais darvas saturs, masas koncentrācija darvai bez benzola un darvai bez benzola, toluola un ksiloliem noteikšana**

Ievērojot kopējo darvas saturu ģeneratorgāzē, kā arī iepriekšējos pētījumos iegūtos rezultātus, tika nolemts analīzei ņemt sekojošus ģeneratorgāzes tilpumus – ACS metodē 200 ml, bet UAŠ metodē 100 litrus ģeneratorgāzes. ACS metodē tika nolemts vienmēr izmantot divus sorbentus.

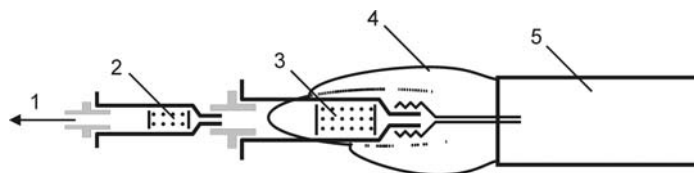
Tālākai ACS un UAŠ metožu salīdzināšanai izpētījām arī UAŠ metodes papildiespējas, kuras var dot šai metodei priekšrocības. Pirmkārt pastāv iespēja ietvaicēt šķīdinātāju, tādā veidā palielinot izšķīdušo savienojumu koncentrāciju. Šķīdinātāja ietvaicēšana var dot gan pozitīvus, gan negatīvus rezultātus – var noteikt savienojumus, kuru koncentrācija līdz šķīdinātāja ietvaicēšanai bija zemāka par detektēšanas robežu, bet šķīdinātāja ietvaicēšanas laikā daļēji var iztvaikot viegli gaistošie savienojumi, kas izkropļo analīzes rezultātus. Otrkārt, kā jau iepriekš minēts, pēc pilnīgas šķīdinātāja iztvaicēšanas iespējams darvu nosvērt, tā iegūstot „gravimetrisko darvu”. Pilnīgu šķīdinātāja iztvaicēšanu, kā arī ietvaicēšanu veica rotācijas iztvaicētājā 10 kPa spiedienā un 55°C temperatūrā. Ietvaicējot 2-propanola tilpumu samazināja apmēram desmit reizes (no ~500 ml līdz ~50 ml).

#### **2.4.3. Dažādu savienojumu masas koncentrācijas darvā noteikšana**

Lai salīdzinātu individuālu komponentu uztveršanas efektivitāti ar pētītajām metodēm (ACS, UAŠ un UAŠ ar šķīdinātāja ietvaicēšanu 10:1, kā arī „gravimetriskās darvas” metodi), nepieciešams papildus noteikt atsevišķu komponentu masas koncentrācijas „gravimetriskajā darvā” hromatogrāfiski. Lai noteiktu individuālos savienojumus ar gāzu hromatogrāfijas metodi „gravimetriskajā darvā”, darvu izšķīdināja 5 ml dihlormetāna, tādā veidā palielinot savienojumu koncentrācijas 100 reizes salīdzinot ar koncentrācijām, paraugus ņemot ar UAŠ metodi un 10 reizes, nekā lietojot UAŠ metodi ar šķīdinātāja ietvaicēšanu.

## 2.5. Automobiļu motoru izplūdes gāzu analīze

Ogļūdeņražu paraugu ņemšanai izplūdes gāzēs automobiļa izpūtējā ievieto paraugu ņemšanas iekārtu, kas sastāv no divām sorbcijas kolonnām ar 500 mg aminopropilsilikagela un ar 100 mg aktivētās ogles (2.10. att.).



2.10. att. Paraugu ņemšanas iekārta izplūdes gāzu analīzei

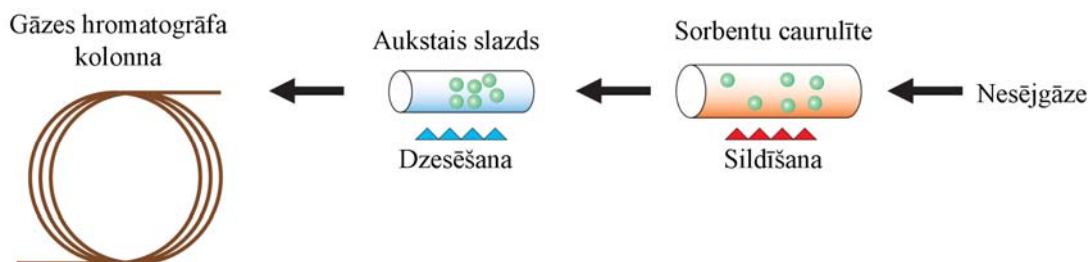
1 – pievienojums sūknim; 2 – aktivētā ogle; 3 – aminopropilsilikagels; 4 – izplūdes gāzes; 5 – automobiļa izpūtējs

Tā kā ogļūdeņražu koncentrācija izplūdes gāzēs iespējams mazāka nekā darvas koncentrācija ģeneratorgāzē, analīzei nepieciešamās gāzes tilpums jāpalielina. Tāpēc izplūdes gāzes 10 minūtes caur sorbcijas kolonnām ar sūkņa palīdzību sūknēja ar ātrumu  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , šai laikā caur abiem sorbentiem izplūda 1000 ml gāzu. Mērījumi tika veikti, kad dzinējs, kurš darbojas tukšgaitā, tika uzsildīts līdz darba temperatūrai.

## 2.6. Paraugu sagatavošana analīzei

### 2.6.1. Paraugu sagatavošana analīzei no pirmā sorbenta pēc ACS metodes

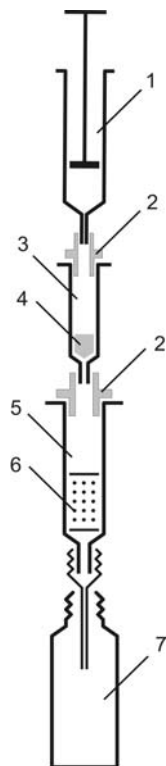
Paraugu sagatavošanai analīzei no pirmā sorbenta tika izmantotas divas metodes. Gadījumā, kad tika izmantotas stikla caurulītes ar sorbentu termālai desorbcijai, tika pielietota termālās desorbcijas metode (2.11. att.).



2.11. att. Termālās desorbcijas metodes shēma

Caurule ar sorbentu termālai desorbcijai tiek ievietota termiskās desorbcijas iekārtā TD-20 (Shimadzu). Caurule tiek sildīta pastāvīgā nesējgāzes plūsmā  $80 \text{ ml min}^{-1}$  līdz temperatūrai  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Analizējamie komponenti ar gāzes plūsmu pārvietojas uz auksto slazdu. Slazds ir 100 mm gara nerūsējošā tērauda caurulīte ar iekšējo diametru 2 mm, kas satur 50 mg sorbenta Tenax TA, kura tiek dzesēta ar Peltier dzesēšanas elementa palīdzību līdz  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai. Pēc tam, kad savienojumi ir sakoncentrējušies slazdā, caurulīti sāk stipri sildīt līdz  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai, un analizējamie komponenti ar nesējgāzes plūsmu tiek ievadīti gāzu hromatogrāfa kolonnā.

Izmantojot desorbciju ar šķīdinātāju, pirms hromatogrāfiskās analīzes pētāmās vielas no sorbcijas kolonnas desorbēja ar piemērotiem šķīdinātājiem. Savienojumu desorbcijas iekārta parādīta 2.12. attēlā.



**2.12. att. Desorbcijas iekārta**

1 – 100 ml šļirce; 2 – adapters; 3 – tukša kolonna; 4 – šķīdinātājs; 5 – kolonna ar sorbentu (4 ml); 6 – sorbents ar adsorbētām vielām; 7 – stikla pudelīte

Aromātiskās frakcijas desorbciju no sorbcijas kolonnas veic ar dihlormetānu, bet fenolu frakcijas – ar dihlormetāna/acetoneitrila (1:1 pēc tilpuma) maisījumu. Kolonnu ar adsorbētajām vielām nostiprina vertikāli statīvā. Ar adaptera palīdzību tai no augšas pievieno tukšu kolonnu, kurā ar mikrošļirces palīdzību vispirms ievada dihlormetānu (trīs reizes pa 600  $\mu$ l). Katru dihlormetāna porciju ar gaisa plūsmu no 100 ml tilpuma šļirces laiž caur sorbentu. Eluentu uztver 4 ml stikla pudelītē, kuru pēc tam noslēdz ar skrūvējamu vāciņu. Tālāk tukšajā kolonnā ar mikrošļirces palīdzību ievada dihlormetāna/acetoneitrila maisījumu (tāpat trīs reizes pa 600  $\mu$ l) un katru porciju laiž caur sorbentu, bet eluentu uztver citā 4 ml stikla pudelītē.

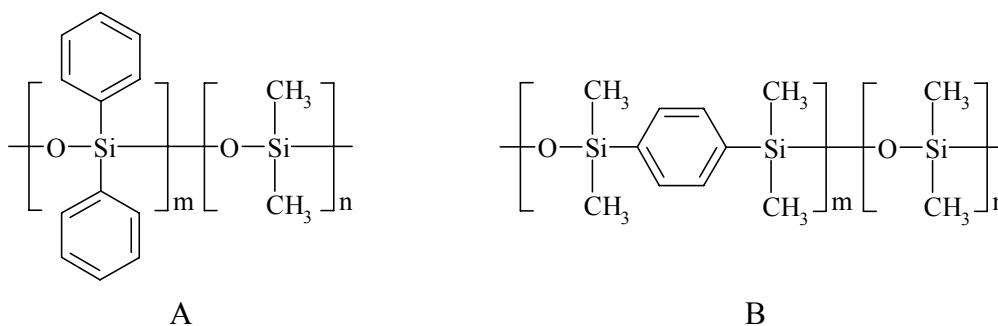
### 2.6.2. Paraugu sagatavošana analīzei no otrā sorbenta

Sorbentu ar adsorbētajām vielām pārnes stikla pudelītē ar 1 ml sēroglekļa. Pudelīti noslēdz ar skrūvējamu vāciņu. Desorbciju veic 30 min, laiku pa laikam pudelītes saturu kārtīgi sakratot.

### 2.7. Analīze ar gāzu hromatogrāfu

Paraugus no abām stikla pudelītēm atsevišķi analizē ar gāzu hromatogrāfu Shimadzu GCMS-QP2010 (Kioto, Japāna). Gāzu hromatogrāfijas kapilārkolonnas izmēri: 30 m  $\times$  0,32 mm, nekustīgā fāze RTX-5SIL-MS (0,25  $\mu$ m slānis). Parasti nekustīgā fāze (uz difenilpolisiloksāna pamata, 2.13.A att.), kura lietota tādās kapilārās kolonnās, kā Rtx-5, degradējas paaugstinot temperatūru. Degradācijas procesā notiek siloksāna grupas termiska pārvietošana, veidojot cikliskas grupas. Šīs grupas ir gaistošas un eluē no kolonnas, un kolonna, tā sakot, „bleed”. Nekustīgā fāze

masspektrometrijai (pielietota tādā kapilārā kolonnā, kā Rtx-5Sil MS) uz silphenylene pamata (2.13.B att.) augstā temperatūrā daudz mazāk eluē, tādā veidā paaugstinot detektēšanas robežu.



### 2.13. att. Nekustīgā fāze

A – uz difenilpolisiloksāna pamata; B – masspektrometrijai

Gāzchromatogrāfiskās analīzes parametri: nesējgāze – hēlijs ar plūsmas ātrumu 1,6 ml min<sup>-1</sup>, inžektora temperatūra 250 °C, parauga tilpums 1 μl. Kolonnas temperatūras programma: 30 °C (5 min); 30 °C→150 °C (15 °C min<sup>-1</sup>); 150 °C→210 °C (10 °C min<sup>-1</sup>); 210 °C (3 min).

## 2.8. Kalibrēšana un kvantitatīvā analīze

Kalibrēšanai izmantoja absolūtās kalibrēšanas metodi un iekšējā standarta metodi. Standartšķīdumu pagatavošanai izvēlējās vielas, kuras visbiežāk sastopamas biomasas gazifikācijas darvā. Par iekšējiem standartiem tika izmantoti dažreiz tert-butilcikloheksāns un 4-etoksifenols kā iekšējais standarts aromātisko un fenolsavienojumu kvantificēšanai, bet dažreiz deiterēti savienojumi: benzols-d<sub>6</sub>, fenols-d<sub>6</sub> un naftalīns-d<sub>8</sub>. Daži autori savos darbus aprakstīja deiterēto savienojumu izmantošanu kā iekšējo standartu (Ratola et al., 2006, Zielinska et al., 1986) [205, 206].

Fenolu-d<sub>6</sub> lietoja par standartu fenola savienojumu, benzolu-d<sub>6</sub> – savienojumu no benzola līdz indēnam un naftalīnu-d<sub>8</sub> – savienojumu no naftalīna līdz benz(a)pirēnam kvantitatīvajā analīzē. Kalibrēšanas līknes konstruēja ņemot piecu analīžu rezultātus, katru atkārtojot trīs reizes. Piecus kalibrēšanas šķīdumus pagatavoja, izmantojot standartšķīdumus, kam pievienoja zināmu daudzumu iekšējā standarta katrā kalibrēšanas šķīdumā, kā arī to pievienojot pētāmajam maisījumam. Katrai standartvielai tika aprēķināts signāls (RF<sub>S</sub>), izmantojot 6. vienādojumu:

$$RF_S = \frac{A_S \times m_{IS}}{A_{IS} \times m_S} \quad (6)$$

kur

RF<sub>S</sub> – savienojuma signāls;

A<sub>S</sub> – savienojuma smailes laukums;

m<sub>IS</sub> – iekšējā standarta masa;

A<sub>IS</sub> – iekšējā standarta smailes laukums;

m<sub>S</sub> – savienojuma masa.



Analizējamā maisījumā katra savienojuma masa tika aprēķināta, izmantojot 7. vienādojumu:

$$m_s = \frac{A_s \times m_{is}}{A_{is} \times RF_s} \quad (7)$$

Darvas komponentiem, kuri neietilpst standartvielu skaitā, masas noteikšanai izmantoja standartvielu ar tuvāko izdalīšanas laiku. Darvas kopējo koncentrāciju aprēķināja kā visu identificēto un noteikto savienojumu masas koncentrāciju summu miligramos uz ģeneratorgāzes kubikmetru, pārrēķinot uz normāliem apstākļiem.

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Pirmā sorbenta izvēle

Kā pirmā sorbenta pretendenti tika izpētīti XAD-2, Tenax TA, Carbotrap 300, kas ir sorbentu Carbotrap C, Carbotrap B un Carbosieve SIII maisījums (2:2:1) un aminopropilgrupas saturošs silikagela sorbents. Tā kā augstākminētie sorbenti parasti tika izmantoti metodēs, kur desorbciju veic vai ar organiskajiem šķīdinātājiem vai izmantojot termālās desorbcijas metodi, tad mēs savos pētījumos darvas komponentus no sorbentiem XAD-2 un aminopropilsilikagela eluējam ar dihlormetānu, desorbcijai no Carbotrap 300 izmantojam termālās desorbcijas metodi, bet desorbcijai no Tenax TA izmantojam kā eluēšanu ar dihlormetānu, tā arī termālās desorbcijas metodi.

Ņemot vērā to, ka pirmā sorbenta pamatzdevums ir ne tikai vidējās un smagās darvas frakciju pamatdaudzuma adsorbcija, bet arī ievērojama daudzuma viegli gaistošu organisko savienojumu adsorbcija, pētījumiem tika izvēlēti tādi savienojumi kā benzols, naftalīns, fluorēns un fenantrēns. Tika pagatavoti dažādu koncentrāciju standartšķīdumi, kuri saturēja visas šīs vielas.

#### 3.1.1. Desorbcijas efektivitāte

Tika izpētīta benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna desorbcijas efektivitāte no XAD-2, Tenax TA, Carbotrap 300 un aminopropilsilikagela (3.1.–3.4. tab.). Lai to veiktu, noteiktu daudzumu standartšķīduma ar mikrošļirces palīdzību ievadīja 500 mg katra sorbenta augšējā daļā, kas atradās sorbcijas kolonnā vai stikla caurulē termālai desorbcijai. Pēc tam istabas temperatūrā caur sorbcijas kolonnu vai stikla cauruli laida cauri gaisu ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup> vienu minūti, lai savienojumi vienmērīgi izkļiedētos sorbentā. Sorbcijas kolonnu vai stikla cauruli no abiem galiem noslēdza ar vāciņiem un atstāja uz dažām stundām, pēc tam tika veikta desorbcija. Desorbcija no sorbentiem XAD-2, Tenax TA, un aminopropilsilikagela tika veikta ar dihlormetānu, bet no sorbentiem Tenax TA un Carbotrap 300 – izmantojot termālās desorbcijas metodi.

3.1. tabula

**Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna desorbcijas efektivitāte (%) ar dihlormetānu no XAD-2. Paraugu skaits n=3**

Ievadītā savienojuma masa, mg	Benzols	Naftalīns	Fluorēns	Fenantrēns
0,01	97±4	97±3	99±2	96±2
0,05	95±2	98±2	97±5	94±4
0,10	96±3	98±4	94±4	94±5
0,50	95±5	93±2	95±3	93±1
1,00	93±4	93±5	93±2	89±3
2,00	90±3	89±3	93±1	90±2
4,00	90±3	90±2	92±2	89±3

3.2. tabula

**Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna desorbcijas efektivitāte (%) ar dihlormetānu (CS<sub>2</sub>) un ar termālās desorbcijas (TD) metodi no Tenax TA. Paraugu skaits n=3**

Ievadītā savienojuma masa, mg	Benzols		Naftalīns		Fluorēns		Fenantrēns	
	CS <sub>2</sub>	TD	CS <sub>2</sub>	TD	CS <sub>2</sub>	TD	CS <sub>2</sub>	TD
0,01	93±3	98±4	93±1	99±2	90±3	98±2	91±2	99±3
0,05	91±3	97±2	90±4	97±5	92±3	98±4	90±4	96±2
0,10	91±3	98±1	91±3	96±1	92±1	95±3	91±3	97±1
0,50	90±4	97±3	87±1	96±4	90±1	95±2	88±2	95±5
1,00	88±2	93±3	87±2	93±3	90±3	96±4	88±4	94±4
2,00	89±5	95±3	89±4	95±3	87±3	92±3	83±1	90±2
4,00	86±1	92±4	85±2	93±3	83±4	91±1	84±2	89±2

3.3. tabula

**Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna desorbcijas efektivitāte (%) ar termālās desorbcijas metodi no Carbotrap 300. Paraugu skaits n=3**

Ievadītā savienojuma masa, mg	Benzols	Naftalīns	Fluorēns	Fenantrēns
0,01	94±1	92±3	92±5	93±4
0,05	94±4	94±3	92±1	91±2
0,10	92±5	95±3	93±4	91±3
0,50	91±2	90±2	90±1	92±3
1,00	93±2	90±4	88±2	88±3
2,00	89±3	90±3	89±3	88±5
4,00	90±4	87±4	86±5	87±2

3.4. tabula

**Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna desorbcijas efektivitāte (%) ar dihlormetānu no aminopropilsilikagela. Paraugu skaits n=3**

Ievadītā savienojuma masa, mg	Benzols	Naftalīns	Fluorēns	Fenantrēns
0,01	96±2	99±2	100±3	100±4
0,05	94±5	100±2	99±3	100±4
0,10	95±4	100±4	100±2	98±4
0,50	94±1	98±5	100±5	99±2
1,00	94±2	99±3	98±7	96±3
2,00	90±3	98±2	95±2	96±2
4,00	91±3	95±2	93±4	91±5

3.1., 3.2., 3.3. un 3.4. tabulās parādīta dažādu savienojumu divu metožu desorbcijas efektivitāte no dažādiem sorbentiem atkarībā no ievadīto pētāmo savienojumu daudzuma. Vislabākie rezultāti iegūti aminopropilsilikagela gadījumā,

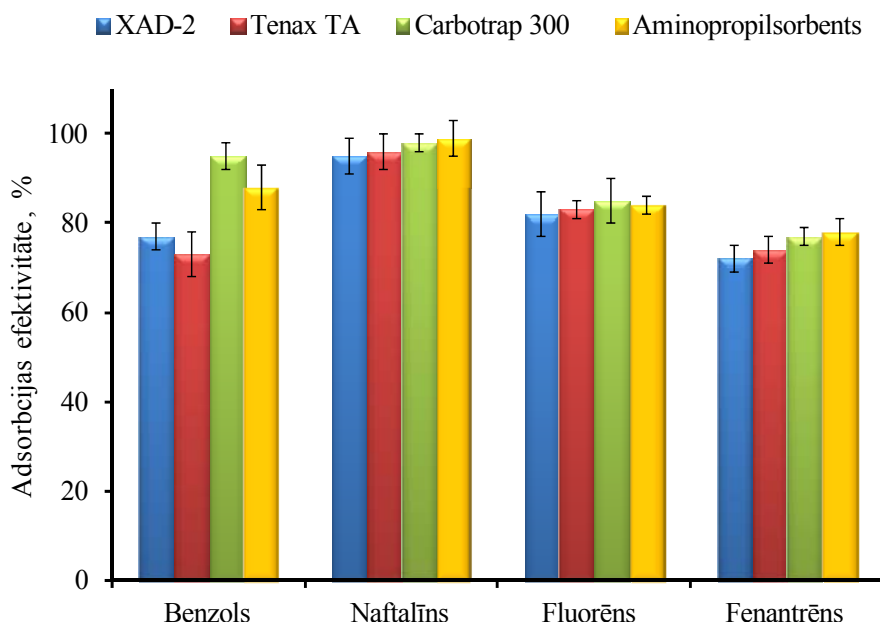
eluējot ar dihlormetānu, un Tenax TA gadījumā, desorbējot ar termālās desorbcijas metodi, bet visos pārējos gadījumos rezultāti arī nav slikti. Sorbenta Tenax TA gadījumā, salīdzinot abas divas desorbcijas metodes, ievērojami labāki rezultāti ir iegūti, izmantojot termālās desorbcijas metodi. Visiem savienojumiem un visiem sorbentiem, palielinot ievadāmo analizējamo savienojumu daudzumu, novēro pakāpenisku desorbcijas efektivitātes samazināšanos.

### 3.1.2. Adsorbcijas efektivitāte

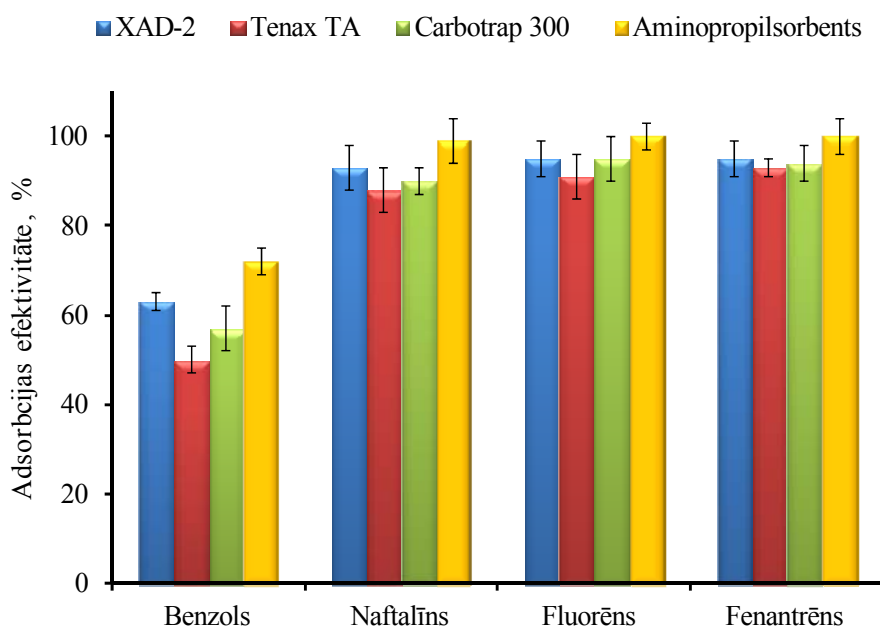
Adsorbcijas efektivitāte tiek aprēķināta procentos kā uz sorbenta adsorbētā savienojuma masas attiecība pret savienojuma, kas atradās gāzē, ko laida caur sorbentu, masu. Savienojuma desorbcijas efektivitāte no attiecīgā sorbenta tiek ņemta vērā aprēķinot adsorbcijas efektivitāti. Tā kā sorbenta Tenax TA gadījumā labāki rezultāti tika iegūti, izmantojot termālās desorbcijas metodi, tāpēc tālākiem pētījumiem tika izlemts izmantot tieši šo desorbcijas metodi.

#### Adsorbcijas efektivitāte atkarībā no temperatūras

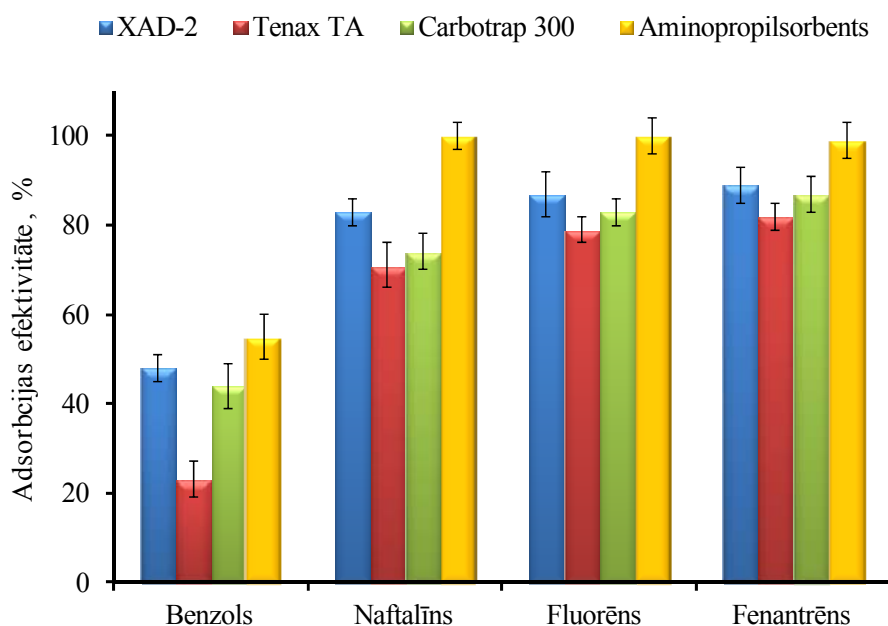
Tika izpētīta benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte uz XAD-2, Tenax TA, Carbotrap 300 un aminopropilsilikagela atkarībā no temperatūras. Šajā nolūkā noteikts standartšķiduma daudzums ar pētāmajiem savienojumiem tika ievadīts apsildāmā stikla ievadcaurulītē, kas iestiprināta pirms sorbcijas kolonnas vai stikla caurules ar pētāmo sorbentu. Ar sūkņa palīdzību gaiss vienu minūti tika sūknēts caur caurulīti un sorbentu ar ātrumu  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , šīs minūtes laikā caur sorbentu izplūda 100 ml gaisa. Stikla caurulītē, kurā ievadīja standartšķidumu, tika sildīta līdz  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  vai  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , attiecīgi augstāka kļuva caur sorbentu izgājušā gaisa temperatūra. 3.1., 3.2. un 3.3. attēlā parādīta pētāmo savienojumu adsorbcijas efektivitāte uz dažādiem sorbentiem atkarībā no temperatūras.



3.1. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz XAD-2, Tenax TA, Carbotrap 300 un aminopropilsilikagela pie  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Paraugu skaits  $n=3$



**3.2. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz XAD-2, Tenax TA, Carbotrap 300 un aminopropilsilikagela pie 250 °C. Paraugu skaits n=3**



**3.3. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz XAD-2, Tenax TA, Carbotrap 300 un aminopropilsilikagela pie 300 °C. Paraugu skaits n=3**

Kā redzams 3.1. attēlā, pie 200 °C temperatūras visu vielu, izņemot benzolu, adsorbcijas efektivitāte uz visiem sorbentiem samērā līdzīga, bet nedaudz labāka uz aminopropilsorbenta. Tikai naftalīnam pie šīs temperatūras adsorbcijas efektivitāte tuva

100%, pārējām vielām – ievērojami mazāka. Fluorēna un fenantrēna gadījumā to var izskaidrot ar to, ka pie 200 °C ne viss fluorēns un fenantrēns pāriet gāzveida stāvoklī un nenonāk līdz sorbentam, bet paliek iztvaicētājcaurulītē. Benzols, acīmredzot, kā viegli gaistošs savienojums, nepilnīgi adsorbējas un daļēji iziet caur šiem sorbentiem. Pie 250 °C un 300 °C adsorbcijas efektivitātes starpība starp aminopropilsorbentu un pārējiem sorbentiem kļūva vēl lielāka (3.2. un 3.3. att.). Tikai uz aminopropilsorbenta pie šīm temperatūrām adsorbcijas efektivitāte naftalīnam, fluorēnam un fenantrēnam praktiski ir 100%, uz XAD-2 – ap 80%, bet uz Tenax TA un Carbotrap 300 vēl mazāka. Sliktāki rezultāti Tenax TA un Carbotrap 300 sorbentam izskaidrojami ar to, ka šie sorbenti ir paredzēti adsorbcijai pie istabas temperatūras un tālākai termālai desorbcijai, un pie paaugstinātas temperatūras paralēli adsorbcijai notiek arī daļēja desorbcija. Neviens no pētāmajiem sorbentiem pilnīgi neadsorbē benzolu, un, jo augstāka temperatūra, jo mazāka benzola adsorbcijas efektivitāte. Tāpēc viegli gaistošu organisko savienojumu adsorbcijai jāizmanto vēl viens sorbents. Pētāmo vielu (izņemot benzolu) adsorbcija uz aminopropilsorbenta atrodas pietiekoši augstā līmenī neatkarīgi no temperatūras. Pēc pētījumu rezultātiem var secināt, ka vidējās un smagās darvas frakciju pamatdaudzuma adsorbcijai kā pirmo sorbentu var izmantot aminopropilsorbentu ar sekojošu desorbciju ar dihlormetānu.

### 3.1.3. Sorbentu ietilpība

Tā kā iepriekš noskaidrots, ka sorbenti XAD-2, Tenax TA un Carbotrap 300 praktiski nav piemēroti vidējās un smagās darvas frakciju noteikšanai ģeneratorgāzē, tiek noteikts naftalīna, fluorēna un fenantrēna maksimālais adsorbcijas daudzums uz aminopropilsorbenta. Iztvaicētājā pie 250 °C tika ievadīts dažāds standartšķīduma tilpums. Caur iztvaicētāju un sorbentu kolonnu (500 mg aminopropilsilikagela) sūknēja gaisu ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Vielu maksimālais adsorbcijas daudzums atkarībā no ievadītā vielas daudzuma parādīts 3.5. tabulā.

3.5. tabula

**Naftalīna, fluorēna un fenantrēna maksimālais adsorbcijas daudzums ar standartnovirzi (%) uz 500 mg aminopropilsilikagela. Paraugu skaits n=3**

Ievadītā savienojuma masa, mg	Savienojums		
	Naftalīns	Fluorēns	Fenantrēns
0,50	99±5	100±2	100±3
1,00	100±3	100±4	100±2
2,00	99±2	100±1	100±2
4,00	97±5	98±3	99±4
8,00	90±4	89±5	91±4
16,0	48±4	57±3	43±5

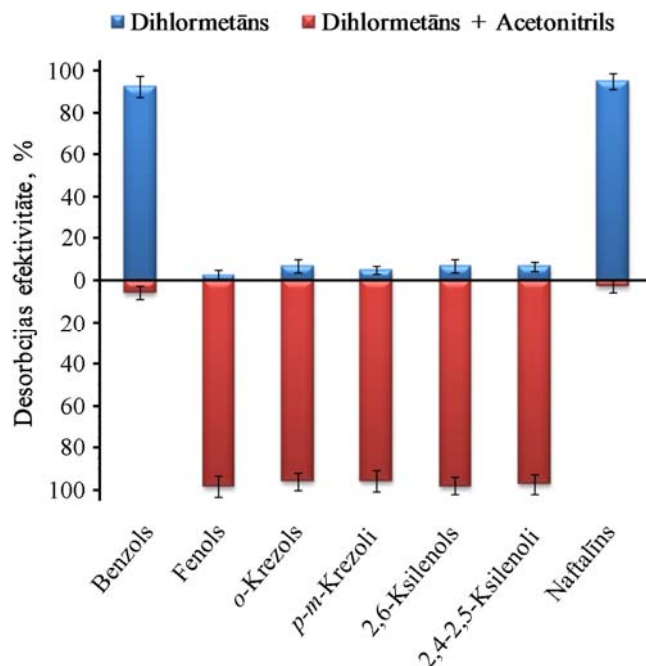
Literatūrā ir dati par dažādu vielu maksimāliem adsorbcijas daudzumiem uz dažādiem sorbentiem. Piemēram, Brage un Ju ([Brage and Yu, 2002](#)) [144]) atzīmējuši, ka katra darvas komponenta maksimālais adsorbcijas daudzums (izņemot gaistošos organiskos savienojumus) uz 500 mg aminopropilsilikagela ir 1 mg. Mūsu pētījumu rezultāti rāda, ka naftalīna, fluorēna un fenantrēna maksimālais adsorbcijas daudzums ir apmēram 2–4 mg uz 500 mg aminopropilsilikagela, bet reālos apstākļos pie lielāka

darvas individuālo komponentu skaita, maksimālais adsorbcijas daudzums katram komponentam savstarpējās konkurences dēļ, iespējams, būs mazāks.

### 3.1.4. Poliaromātisko ogļūdeņražu un fenolu selektīvā analīze

Tā kā aminopropilsilikagels ir stipri polārs, tāpēc uz šī sorbenta polārie savienojumi, piemēram, fenola homologi, adsorbējas labāk nekā aromātiskie savienojumi. Izmantojot desorbcijai mazpolāro šķīdinātāju dihlormetānu, var desorbēt aromātisko frakciju, bet ar dihlormetāna un acetonitrila (diezgan polārs) maisījumu – atsevišķi fenolu frakciju.

Tika izpētīta aromātisko savienojumu (benzola un naftalīna) un fenola savienojumu (*o*-krezola, *p-m*-krezolu, 2,6-ksilenola un 2,4-2,5-ksilenolu) desorbcijas efektivitāti no aminopropilsilikagela ar dihlormetānu un ar dihlormetāna un acetonitrila (1:1 pēc tilpuma) maisījumu. Lai to veiktu, noteiktu daudzumu standartšķīduma ar mikrošķirces palīdzību ievadīja sorbcijas kolonnā esošā sorbenta (100 mg) augšējā daļā. Pēc tam istabas temperatūrā caur sorbcijas kolonnu laida gaisu ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup> vienu minūti, lai savienojumi vienmērīgi izkliedētos sorbentā. Sorbcijas kolonnu no abiem galiem noslēdza ar vāciņiem un atstāja uz dažām stundām, pēc tam tika veikta desorbcija. Sākumā ekstrahēšana no aminopropilsilikagela tika veikta ar dihlormetānu (trīs reizes pa 600 μl), eluentu uztverot 4 ml stikla pudelītē, bet pēc tam – ar dihlormetāna un acetonitrila maisījumu (arī trīs reizes pa 600 μl), eluentu uztverot citā 4 ml stikla pudelītē. 3.4. attēlā parādīta pētāmo savienojumu desorbcijas efektivitāte no aminopropilsilikagela ar dihlormetānu un ar dihlormetāna un acetonitrila maisījumu.

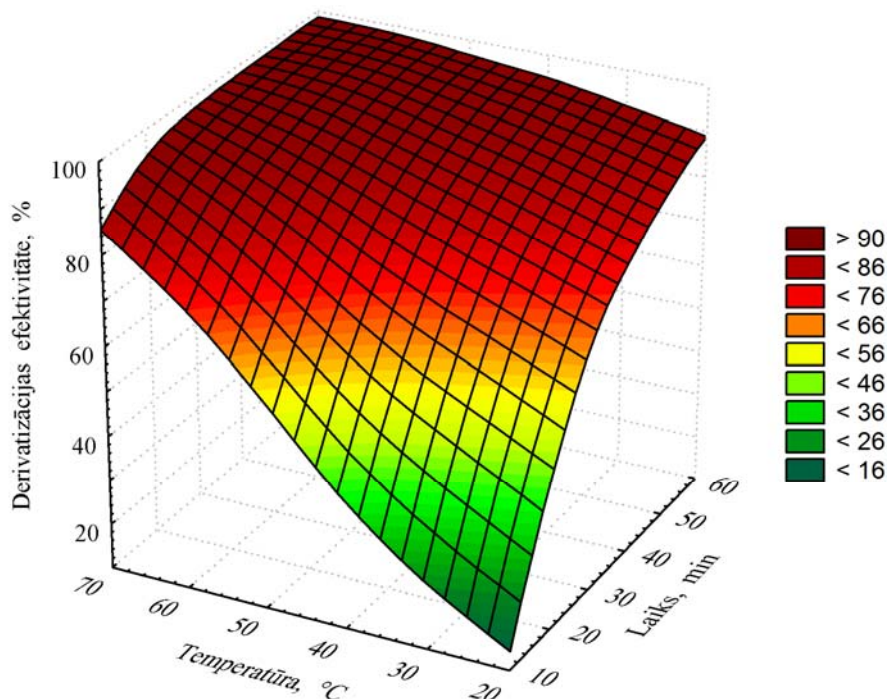


3.4. att. Benzola, naftalīna, *o*-krezola, *p-m*-krezolu, 2,6-ksilenola un 2,4-2,5-ksilenolu desorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) no aminopropilsilikagela ar dihlormetānu un ar dihlormetāna un acetonitrila maisījumu. Paraugu skaits n=3

Kā redzams 3.4. attēlā, benzola un naftalīna desorbcijas efektivitāte ar dihlormetānu sastāda attiecīgi 91,93% un 94,61%, kas praktiski sakrīt ar iepriekš iegūtajiem rezultātiem (3.1.1. nodaļā). Bet, kā iepriekš varēja prognozēt, fenolu frakcija

praktiski nedesorbējas ar dihlormetānu – *o*-krezola, *p*-*m*-krezolu, 2,6-ksilenola un 2,4-2,5-ksilenolu desorbcijas efektivitāte atrodas intervālā no 2,64% līdz 6,86%. Pilnīgi pretēji rezultāti iegūti, veicot tālāku savienojumu desorbciju ar dihlormetāna un acetonitrila maisījumu. Benzols un naftalīns desorbējas attiecīgi tikai 5,86% un 2,88% apmērā, un summārā desorbcijas efektivitāte ar dihlormetānu un ar dihlormetāna un acetonitrila maisījumu sastāda benzolam 97,79% un naftalīnam 97,48%. Fenola savienojumu desorbcijas efektivitāte ar dihlormetāna un acetonitrila maisījumu atrodas intervālā no 94,44% līdz 97,24%, un summārā desorbcijas efektivitāte – no 98,09% līdz 102,65%. No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka ar secīgu (sākumā ar dihlormetānu un pēc tam ar dihlormetāna un acetonitrila maisījumu) savienojumu desorbciju var selektīvi desorbēt aromātiskos savienojumus un fenola savienojumus.

Lai analizētu fenolus, nepieciešama fenolu derivatizācija, kura dod iespēju sadalīt fenola izomērus ar gāzu hromatogrāfu, jo uz nepolāras nekustīgās fāzes nesadalās daži fenola homologu izomēri, piemēram, *m*-krezols un *p*-krezols vai 2,4-ksilenols un 2,5-ksilenols. Kā derivatizējošais reaģents tika izmantots N,O-bis-(trimetilsilil)trifluoracetamīds (BSTFA). Tika izpētīti optimālie derivatizācijas apstākļi. Pie 1 ml standartšķīduma, kurš satur fenolu, *o*-krezolu, *m*-krezolu, *p*-krezolu, 2,4-ksilenolu, 2,5-ksilenolu un 2,6-ksilenolu dihlormetāna un acetonitrila maisījumā, tika pievienoti 100 μl BSTFA un iegūtie šķīdumi izturēti dažādās temperatūrās (no 20 °C līdz 70 °C) dažādos laika periodos (no 10 min līdz 60 min). Derivatizācijas efektivitātes rezultāti atspoguļoti 3.5. attēlā.

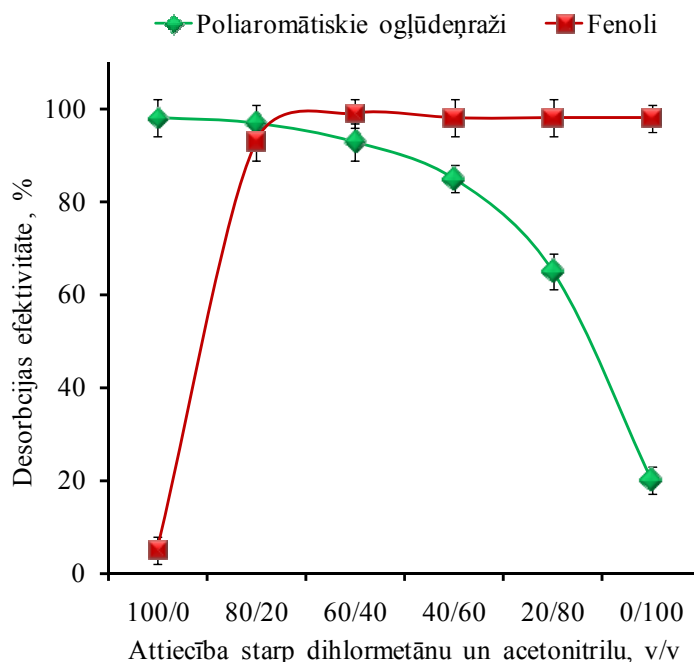


**3.5. att. Fenolu derivatizācijas efektivitāte ar BSTFA atkarībā no temperatūras un derivatizācijas laika**

Savstarpēja parametru salīdzināšana un iegūto trīs dimensiju virsmas grafika (3.5. att.) analīze rāda, ka fenolu derivatizācijas ar BSTFA optimālie režīmi ir: derivatizācijas laiks 40 min un šķīduma temperatūra 50 °C, jo pie mazākas temperatūras un īsākā derivatizācijas laika derivatizācija notiek nepilnīgi, bet paaugstinot temperatūru vai pagarinot derivatizācijas laiku – derivatizācijas efektivitāte praktiski nemainās.



Ņemot vērā, ka fenola savienojumi no kopējā darvas daudzuma var sastādīt tikai dažus procentus, bet tādi fenola homologu izomēri, kā *m*-krezols un *p*-krezols vai 2,4-ksilenols un 2,5-ksilenols pat vēl mazāk, var būt ne katrā gadījumā ir jēga tērēt laiku un izomēru koncentrāciju noteikt selektīvi. Bet, kā redzams 3.4. attēlā, ja desorbciju veic tikai ar dihlormetānu, tad fenola savienojumi praktiski nedesorbējas. Tika izpētīta optimālā attiecība starp dihlormetānu un acetonitrilu, lai vienlaicīgi maksimāli pilnīgi no aminopropilsilikagela desorbētu kā aromātiskos savienojumus, tā arī fenola savienojumus. Lai to veiktu, iepriekš aminopropilsilikagelā ievadītie aromātiskie un fenola standartsavienojumi tika desorbēti ar šķīdinātāju, kurš sastāv no dažādām dihlormetāna un acetonitrila tilpumdaļām. Rezultāti parādīti 3.6. attēlā.



**3.6. att. Poliaromātisko un fenolu savienojumu desorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) no aminopropilsilikagela ar dihlormetāna un acetonitrila maisījumu. Paraugu skaits n=3**

Kā var redzēt 3.6. attēlā, palielinot dihlormetāna daļu maisījumā, labāk desorbējas aromātiskie savienojumi, bet palielinot acetonitrila daļu – labāk desorbējas fenola savienojumi. Tālākiem pētījumiem dihlormetāna un acetonitrila tilpuma attiecība 4:1 tika izvēlēta kā optimālākā vienlaicīgai aromātisko un fenola savienojumu desorbcijai no aminopropilsilikagela.

### 3.2. Otrā sorbenta izvēle

Kā otrā sorbenta pretendenti tika izpētīti Carbo-pack B, Carbotrap un aktivētā ogle. Ņemot vērā to, ka otrā sorbenta pamatuzdevums ir viegli gaistošu organisko savienojumu adsorbēšana, pētījumiem tika izvēlēti tādi savienojumi kā benzols, toluols, *o*-ksilols, *m*-ksilols un *p*-ksilols maisījums. Tika pagatavoti dažādas koncentrācijas standartšķīdumi, kuri saturēja visas šīs vielas.

### 3.2.1. Desorbcijas efektivitāte

Tika izpētīta benzola, toluola un ksilolu no Carbopack B, Carbotrap un aktivētās ogles desorbcijas efektivitāte ar sēroglekli (3.6., 3.7. un 3.8. tab.). To veicot, noteiktu daudzumu standartšķīduma ar mikrošļirces palīdzību ievadīja sorbcijas kolonnā esošā sorbenta (100 mg) augšējā daļā. Pēc tam istabas temperatūrā caur sorbcijas kolonnu laida gaisu ar ātrumu  $100 \text{ ml min}^{-1}$  vienu minūti, lai savienojumi vienmērīgi izkliedētos sorbentā. Sorbcijas kolonnu no abiem galiem noslēdza ar vāciņiem un atstāja uz dažām stundām, pēc tam tika veikta desorbcija ar sēroglekli.

3.6. tabula

**Benzola, toluola un ksilolu desorbcijas efektivitāte (%) no Carbopack B. Paraugu skaits n=3**

Ievadītā savienojuma masa, mg	benzols	toluols	<i>o</i> -ksilols	<i>m-p</i> -ksiloli
0,01	99±2	98±1	99±3	99±2
0,05	97±2	100±1	98±2	98±3
0,10	100±3	98±5	97±2	98±2
0,50	97±1	98±2	97±1	99±2
1,00	97±4	96±1	97±3	97±1
2,00	95±3	94±3	96±3	95±2
4,00	92±2	93±4	92±2	94±2

3.7. tabula

**Benzola, toluola un ksilolu desorbcijas efektivitāte (%) no Carbotrap. Paraugu skaits n=3**

Ievadītā savienojuma masa, mg	benzols	toluols	<i>o</i> -ksilols	<i>m-p</i> -ksiloli
0,01	98±3	99±3	97±4	99±4
0,05	98±3	96±2	97±5	99±3
0,10	98±1	97±1	98±2	97±3
0,50	96±2	97±3	95±3	98±3
1,00	95±5	95±3	95±2	94±1
2,00	93±1	94±2	92±1	95±3
4,00	93±2	91±1	92±1	90±5

3.8. tabula

**Benzola, toluola un ksilolu desorbcijas efektivitāte (%) no aktivētā ogle. Paraugu skaits n=3**

Ievadītā savienojuma masa, mg	benzols	toluols	<i>o</i> -ksilols	<i>m-p</i> -ksiloli
0,01	100±2	99±5	99±1	98±4
0,05	99±4	98±2	97±4	99±2
0,10	99±1	100±2	99±3	98±1

0,50	98±3	97±3	98±3	97±3
1,00	99±4	97±2	96±1	97±1
2,00	94±2	93±1	95±2	94±3
4,00	93±1	94±4	92±4	94±3

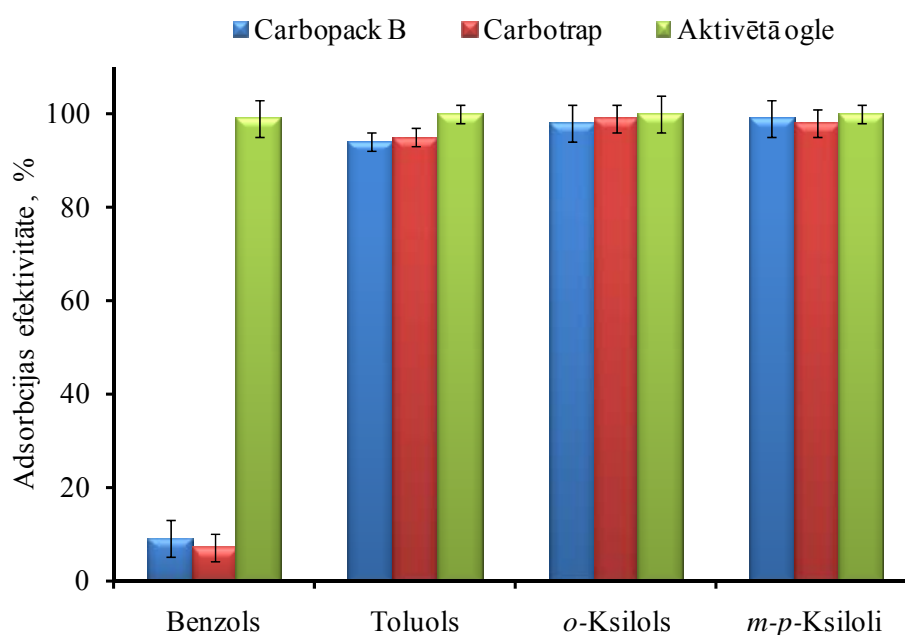
3.6., 3.7. un 3.8. tabulās parādīta dažādu savienojumu desorbcijas efektivitāte no dažādiem sorbentiem atkarībā no pētāmo savienojumu ievadītā daudzuma. Praktiski visiem savienojumiem un visiem sorbentiem desorbcijas efektivitāte ir apmēram vienāda un atrodas samērā augstā līmenī. Visiem savienojumiem un visiem sorbentiem, palielinot ievadāmo analizējamo savienojumu daudzumu, novēro pakāpenisku desorbcijas efektivitātes samazināšanos.

### 3.2.2. Adsorbcijas efektivitāte

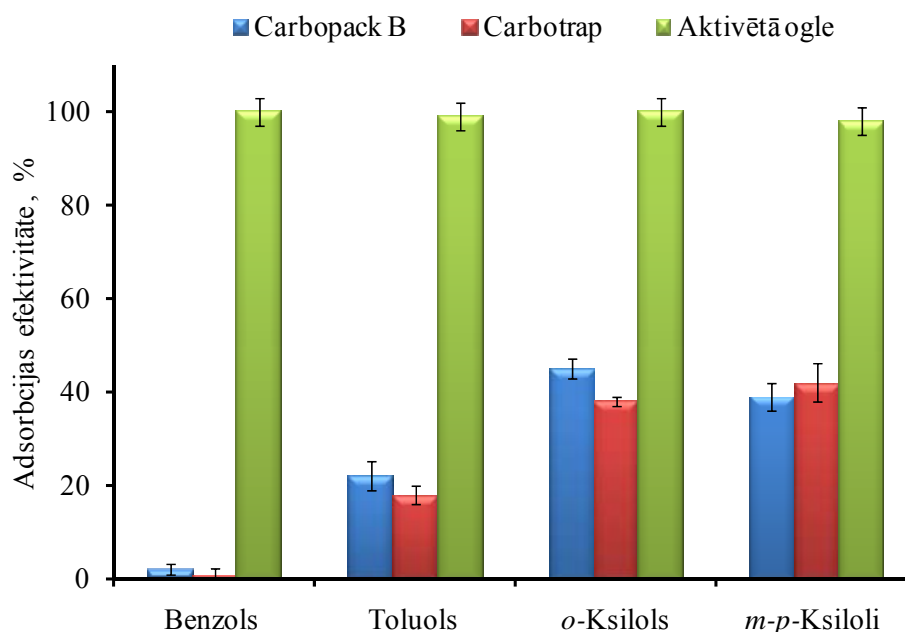
Adsorbcijas efektivitāte tiek aprēķināta procentos kā uz sorbenta adsorbētā savienojuma masas attiecība pret savienojuma, kas atradās gāzē, ko laida caur sorbentu, masu. Savienojuma desorbcijas efektivitāte no attiecīgā sorbenta tiek ņemta vērā, aprēķinot adsorbcijas efektivitāti.

#### Adsorbcijas efektivitāte atkarībā no temperatūras

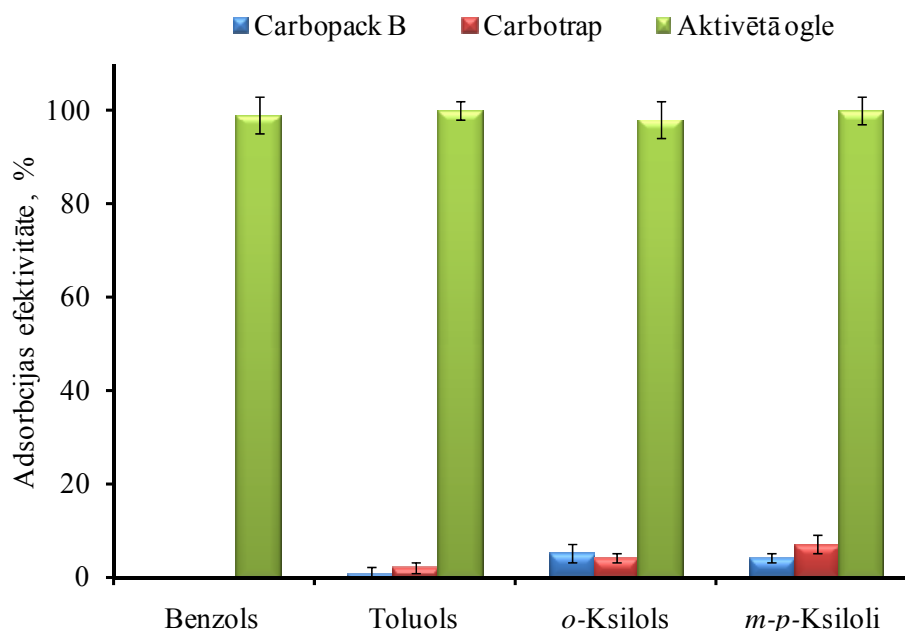
Tika izpētīta benzola, toluola un ksilolu adsorbcijas efektivitāte uz Carbopack B, Carbotrap un aktivētās ogles atkarībā no temperatūras. Šajā nolūkā noteikts standartšķīduma daudzums ar pētāmajiem savienojumiem tika ievadīts apsildāmā stikla ievadcaurulītē, kas iestiprināta pirms sorbcijas kolonnas ar pētāmo sorbentu. Ar sūkņa palīdzību gaiss vienu minūti tika sūknēts caur caurulīti un sorbcijas kolonnu ar ātrumu  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , minūtes laikā caur sorbentu izplūda 100 ml gaisa. Stikla caurulīte, kurā ievadīja standartšķīdumu, tika sildīta līdz  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  vai  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , attiecīgi augstāka kļuva caur sorbentu izgājušā gaisa temperatūra. Pētījumu rezultāti atspoguļoti 3.7., 3.8. un 3.9. attēlā.



**3.7. att. Benzola, toluola un ksilolu adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz Carbopack B, Carbotrap un aktivētās ogles pie 100 °C. Paraugu skaits n=3**



**3.8. att. Benzola, toluola un ksilolu adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz Carbopack B, Carbotrap un aktivētās ogles pie 150 °C. Paraugu skaits n=3**



**3.9. att. Benzola, toluola un ksilolu adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz Carbopack B, Carbotrap un aktivētās ogles pie 200 °C. Paraugu skaits n=3**

Kā jau tika prognozēts, no 3.7., 3.8. un 3.9. attēliem var secināt, ka sorbenti Carbopack B, Carbotrap praktiski nav piemēroti viegli gaistošu organisko savienojumu adsorbcijai ģeneratorgāzē temperatūrā, kas augstāka par istabas temperatūru.

Paaugstinot temperatūru, sildot stikla ievadcaurulīti standartšķīduma iztvaicēšanai, pētāmo vielu lielākā daļa neadsorbējas uz šiem sorbentiem. Turklāt labi redzama sakarība starp sildīšanas temperatūru un neadsorbēto vielu daļu atkarībā no šo vielu viršanas temperatūras. Pētāmo vielu adsorbēcija uz aktivētās ogles atrodas pietiekoši augstā līmenī neatkarīgi no temperatūras. Pēc pētījumu rezultātiem var secināt, ka par otro sorbentu viegli gaistošu organisko savienojumu adsorbēcijai var izmantot aktivēto ogli ar sekojošu desorbēciju ar sēroglekli.

### 3.2.3. Sorbentu ietilpība

Kā iepriekš noskaidrots, sorbenti Carbopack B, Carbotrap praktiski nav piemēroti viegli gaistošu organisko savienojumu noteikšanai ģeneratorgāzē, tāpēc tiek noteikts benzola, toluola un ksilolu maksimālais adsorbēcijas daudzums uz aktivētās ogles. Iztvaicētājā pie 150 °C tika ievadīts dažāds standartšķīduma tilpums. Caur iztvaicētāju un sorbentu kolonnu (100 mg aktivētās ogles) sūknēja gaisu ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Vielu maksimālais adsorbēcijas daudzums atkarībā no ievadītās vielas daudzuma parādīts 3.9. tabulā.

3.9. tabula

#### Benzola, toluola un ksilolu maksimālais adsorbēcijas daudzums ar standartnovirzi (%) uz 100 mg aktivētās ogles. Paraugu skaits n=3

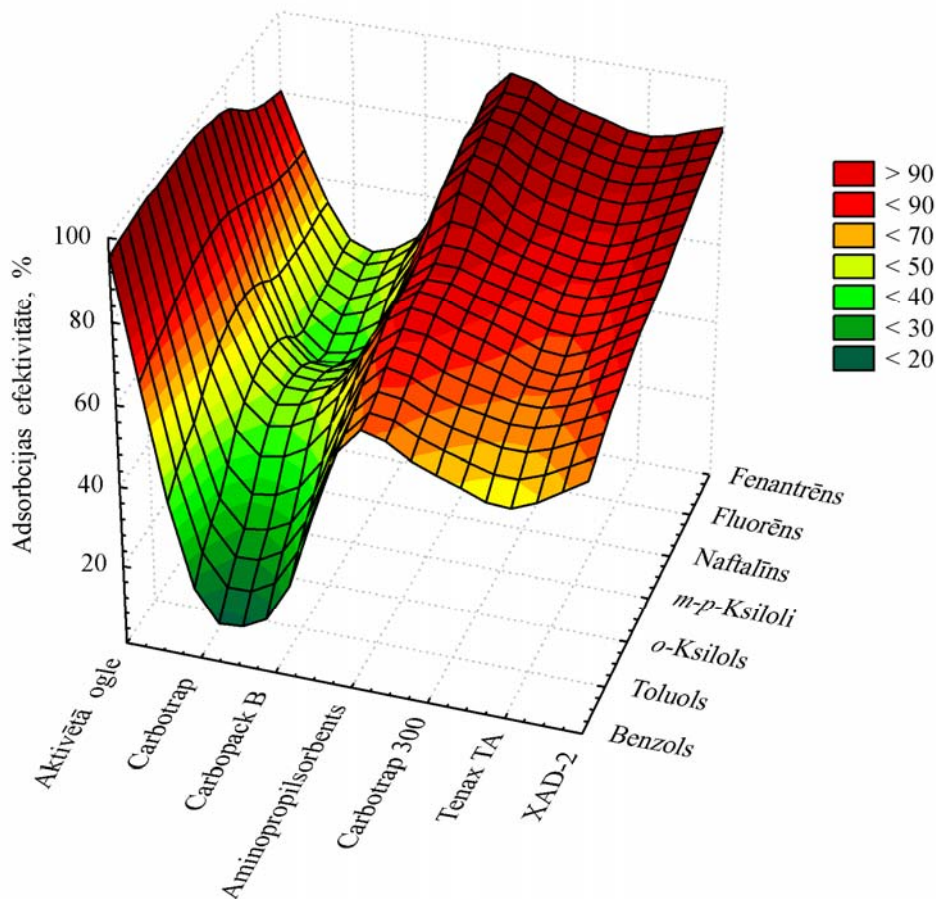
Ievadītā savienojuma masa, mg	Savienojums			
	Benzols	Toluols	<i>o</i> -Ksilols	<i>m-p</i> -Ksiloli
0,50	100±1	100±2	99±2	99±2
1,00	99±3	99±2	100±1	100±1
2,00	99±3	100±3	99±3	97±3
4,00	87±2	99±2	100±2	82±3
8,00	53±4	89±4	99±3	49±5
16,0	27±5	57±4	91±4	22±4

Literatūrā sastopami dati par dažādu vielu maksimāliem adsorbēcijas daudzumiem uz aktivētās ogles. Piemēram, ASV Profesionālās Drošības un Veselības Nacionālā Institūta metodikas NIOSH 1501 (NIOSH, 2003a) [207] norādīts, ka maksimālais benzola adsorbēcijas daudzums uz 100 mg aktivētās ogles ir 0,35 mg, toluola – 4,51 mg, *o*-ksilola – 10,4 mg, *m*-ksilola – 0,864 mg un *p*-ksilola – 0,861 mg. Mūsu pētījumu rezultāti ievērojami atšķiras: benzolam 0,35 mg vietā ieguvām ap 2 mg, toluolam un *o*-ksilolam rezultāti līdzīgi, un *m-p*-ksilolam mūsu rezultāti atkal ir lielāki. Ļoti iespējams, ka reālos apstākļos pie lielāka darvas individuālo komponentu skaita, maksimālais adsorbēcijas daudzums katram komponentam savstarpējās konkurences dēļ būs mazāks.

### 3.3. Pirmā-otrā sorbentu optimālās kombinācijas aprēķināšana

Lai izvēlētos optimālo pirmā-otrā sorbentu pāri, tika veikta iepriekš iegūto rezultātu matemātiska apstrāde ar datorprogrammām Microsoft Excel un Statistica 8 palīdzību. Tika apstrādāti benzola, toluola, *o*-ksilola, *m-p*-ksilolu, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbēcijas efektivitātes uz sorbentiem XAD-2, Tenax TA, Carbotrap 300, aminopropilsilikagela, Carbopack B, Carbotrap un aktivētās ogles dati. Sākumā tika

apstrādāti dati, kuri atspoguļo katra pētāmā savienojuma adsorbcijas efektivitāti uz katra sorbenta. Iegūtajā trīs dimensiju virsmas grafikā redzams (3.10. att.), kā mainās adsorbcijas efektivitāte atkarībā no savienojuma dabas un izmantojamā sorbenta. Savstarpējā parametru salīdzināšana un iegūtā grafika analīze rāda, ka lielāka adsorbcijas efektivitātes atsaucē (noteiktā katra savienojuma adsorbcijas efektivitāte izteikta % attiecībā pret attiecīgo savienojuma ievadīto masu) noteikta, ja gaistošo organisko savienojumu adsorbcijai izmanto aktivēto ogli, bet vidēji gaistošo un smago organisko savienojumu adsorbcijai – aminopropilsilikagelu.



3.10. att. Savienojumu adsorbcijas efektivitāte procentos uz pētāmajiem sorbentiem

Lai aprēķinātu savienojumu maksimālo adsorbcijas efektivitāti uz diviem sorbentiem un izvēlētos optimālo pirmā-otrā sorbentu pāri, tika izveidots vienādojums (8. vienādojums), kurā tika ņemtas vērā savienojuma adsorbcijas efektivitātes uz pirmā un otrā sorbenta.

$$AE_{1+2} = \left[ 1 - \left[ 1 - \frac{AE_1}{100} \right] \times \left[ 1 - \frac{AE_2}{100} \right] \right] \times 100 \quad (8)$$

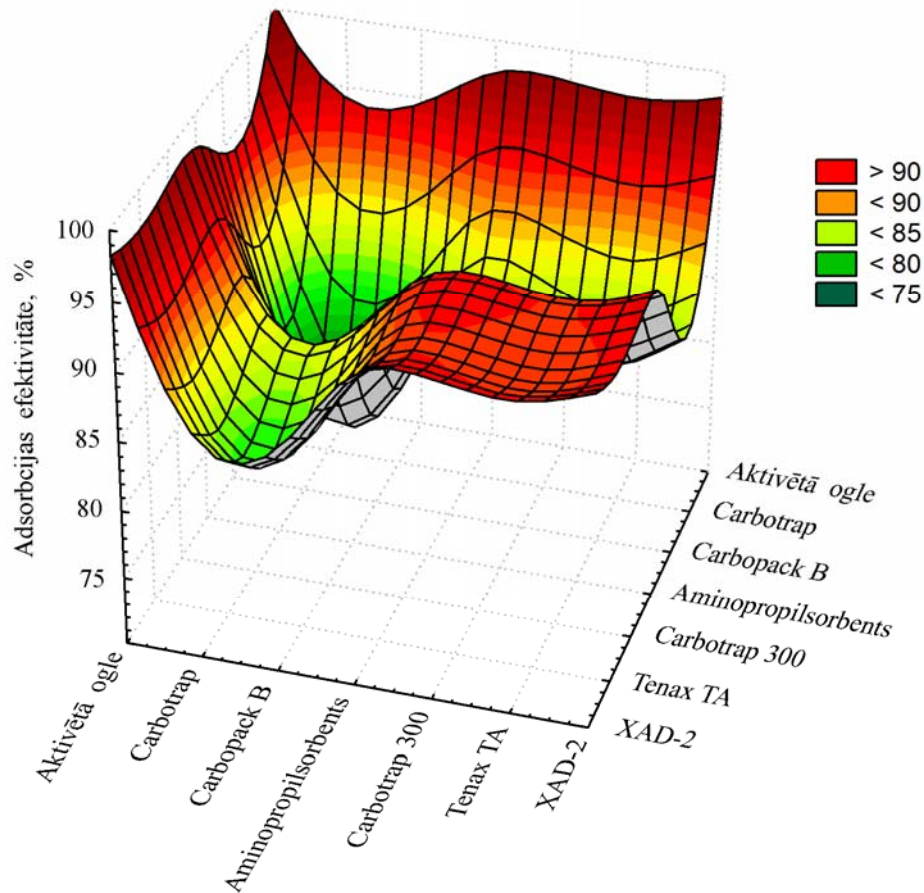
kur

$AE_{1+2}$  – savienojuma adsorbcijas efektivitāte procentos summāri uz pirmā un otrā sorbentiem,

$AE_1$  – savienojuma adsorbcijas efektivitāte procentos uz pirmā sorbenta,

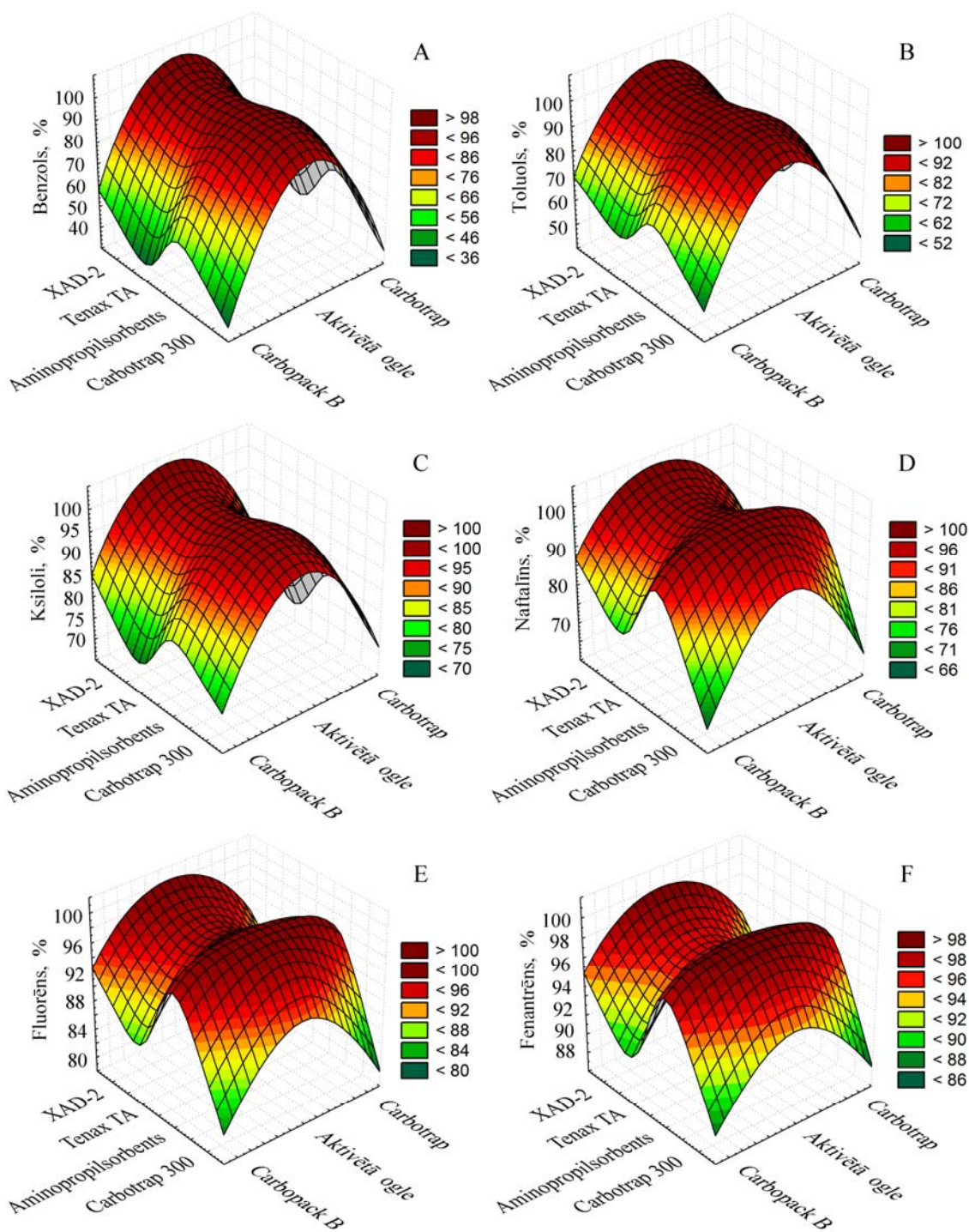
$AE_2$  – savienojuma adsorbcijas efektivitāte procentos uz otrā sorbenta.

Izmantojot iepriekšminēto vienādojumu tika aprēķinātas savienojumu adsorbcijas efektivitātes uz visām iespējamām divu sorbentu kombinācijām. No iegūtajiem datiem tika izveidots trīs dimensiju virsmas grafiks (3.11. att.). Grafika analīze rāda, ka optimālais sorbentu pāris ir aminopropilsilikagels-aktīvētā ogle, uz kura dažu savienojumu adsorbcijas efektivitāte atrodas intervālā no 99,44% līdz 99,92%.



3.11. att. Savienojumu adsorbcijas efektivitāte procentos uz sorbentu pāriem

Tika izanalizēti katra pētāmā savienojuma adsorbcijas efektivitāte uz visām iespējamām divām sorbentu kombinācijām, ņemot vērā to, ka par pirmo sorbentu izmanto XAD-2, Tenax TA, aminopropilsilikagelu un Carbotrap 300, bet par otro – Carbopack B, aktīvēto ogli un Carbotrap. Tika iegūti trīs dimensiju virsmas grafiki benzolam (3.12.A att.), toluolam (3.12.B att.), ksiloliem (3.12.C att.), naftalīnam (3.12.D att.), fluorēnam (3.12.E att.) un fenantrēnam (3.12.F att.).



**3.12. att. Benzola (A), toluola (B), ksilolu (C), naftalīna (D), fluorēna (E) un fenantrens (F) adsorbcijas efektivitāte procentos uz sorbentu pāriem**

Savstarpējā parametru salīdzināšana un iegūto grafiku analīze rāda, ka lielāka adsorbcijas efektivitāte visiem pētāmiem savienojumiem novērojama uz sorbentu pāra aminopropilsilikagels-aktivētā ogle, pie tam pilnīgākai gaistošo organisko savienojumu adsorbcijai svarīgāka ir aktivētā ogle, bet vidēji gaistošo un smago organisko savienojumu adsorbcijai – aminopropilsilikagels. Tas uzskatāmi redzams grafikos. Piemēram, benzola gadījumā aktivētā ogle kā otrais sorbents ar jebkuru pirmo sorbentu dod augstu un praktiski vienādu adsorbcijas efektivitāti, bet Carbopack B un Carbotrap

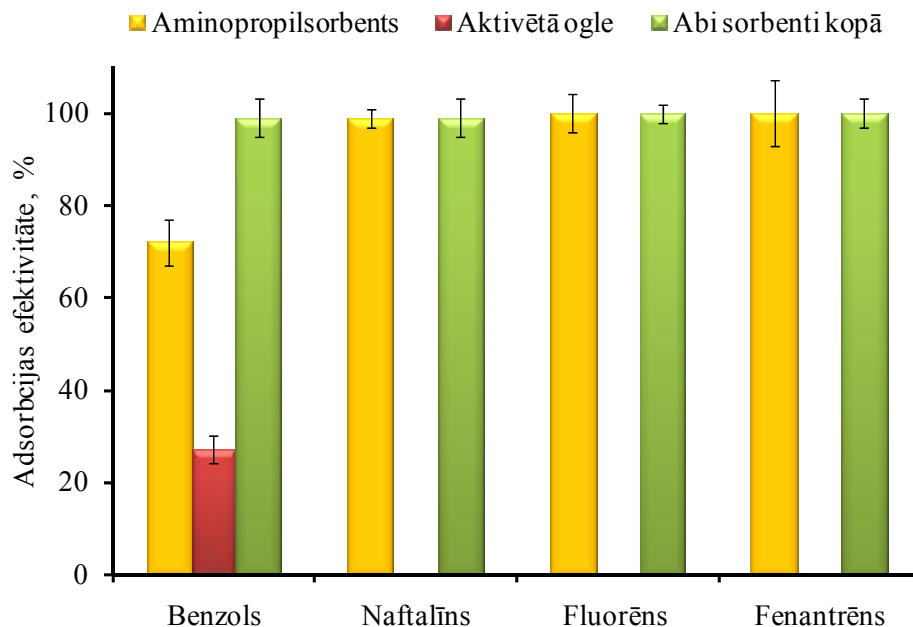


– ļoti mazu. Un otrādi, fenantrēna gadījumā aminopropilsilikagels kā pirmais sorbents ar jebkuru otro sorbentu arī dot augstu un praktiski vienādu adsorbcijas efektivitāti, bet XAD-2, Tenax TA un Carbotrap 300 – ievērojami mazāku.

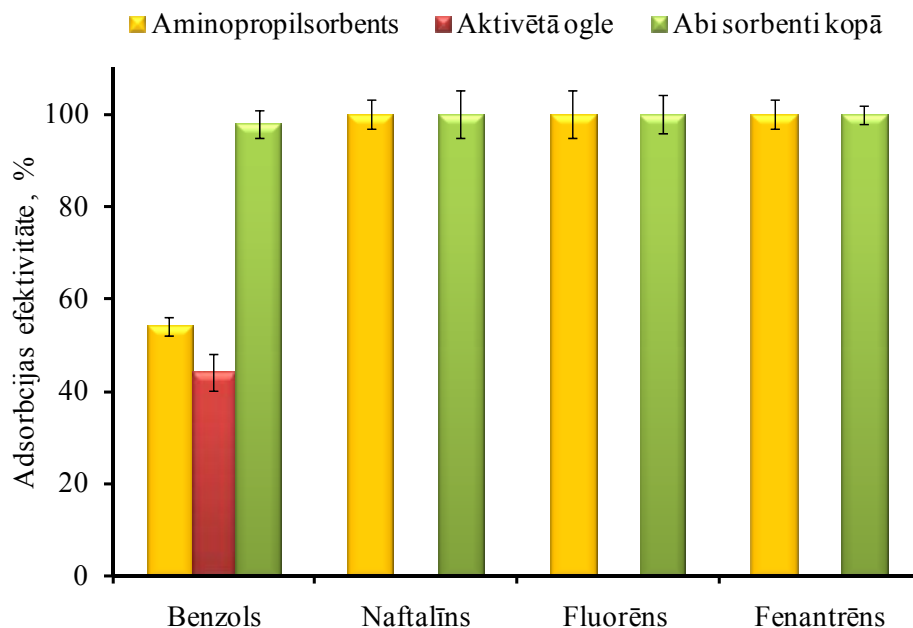
### 3.4. Paraugu ņemšanas iekārtas ar diviem sorbentiem laboratorijas pētījumi

#### 3.4.1. Adsorbcijas efektivitāte atkarībā no caursūknētā gaisa daudzuma

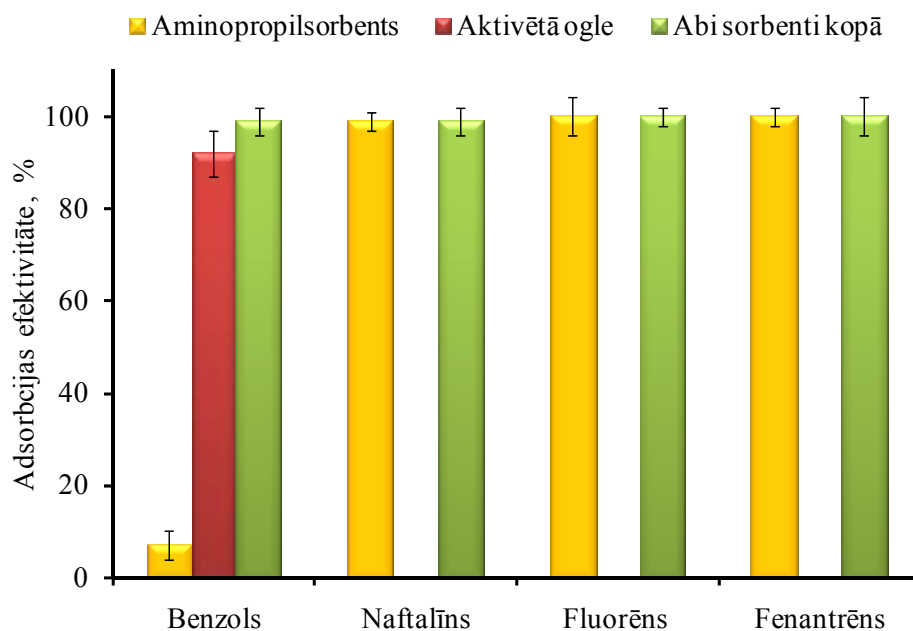
Pētīta benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcija uz aminopropilsilikagela un aktivētās ogles atkarībā no caursūknētā gaisa daudzuma. Iztaicētājā ievadīja noteiktu daudzumu standartšķīduma. Gaisu sūknēja caur līdz 250°C sakarsētu stikla caurulīti – iztaicētāju, kā arī caur divām secīgi savienotām kolonnām ar sorbentiem 60, 120 un 180 sekundes ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Caur sorbentiem izplūda attiecīgi 100 ml, 200 ml un 300 ml gaisa. 3.13., 3.14. un 3.15. attēlos parādīta benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte atkarībā no caursūknētā gaisa daudzuma.



3.13. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte uz aminopropilsilikagela un uz aktivētās ogles, sūknējot caur sorbentu 100 ml gaisa. Paraugu skaits n=3



**3.14. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte uz aminopropilsilikagela un uz aktivētās ogles, sūknējot caur sorbentu 200 ml gaisa. Paraugu skaits n=3**



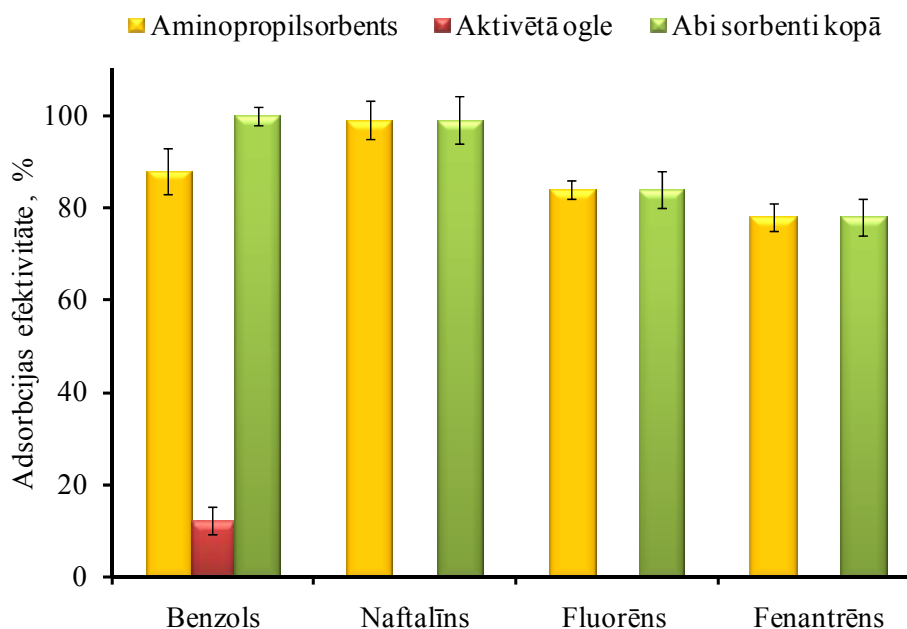
**3.15. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte uz aminopropilsilikagela un uz aktivētās ogles, sūknējot caur sorbentu 300 ml gaisa. Paraugu skaits n=3**

Kā redzams 3.13., 3.14. un 3.15. attēlos, naftalīns, fluorēns un fenantrēns praktiski pilnīgi adsorbējas uz aminopropilsilikagela neatkarīgi no caursūknētā gaisa tilpuma. Uz aminopropilsilikagela adsorbētais benzola daudzums ievērojami samazinās, palielinot gaisa plūsmu caur sorbentu, taču praktiski viss benzols, kurš netika adsorbēts

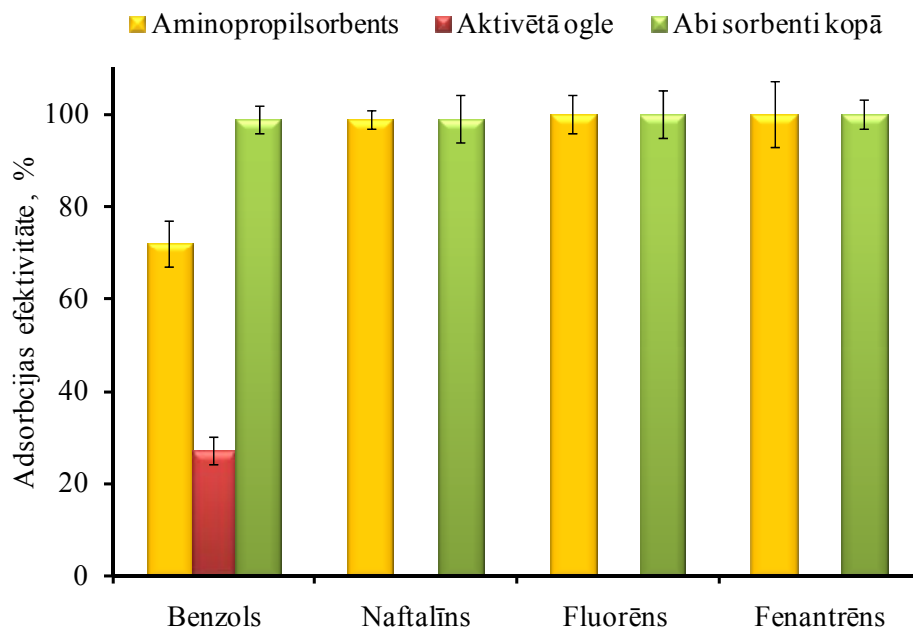
uz aminopropilsilikagela, adsorbējās uz aktivētās ogles. Kā jau minēts iepriekš, maksimālais paraugu tilpums gaistošo arēnu (benzols, toluols un ksiloli) noteikšanai, izmantojot aminopropilsilikagelu kā sorbentu, ir apmēram 200 ml. Tā kā benzola adsorbēcija uz aminopropilsilikagela praktiski ne pie kādiem apstākļiem nav pilnīga, tad, ja darvā nepieciešams noteikt arī gaistošo arēnu saturu, nepieciešams izmantot arī otru sorbentu – aktivēto ogli.

### 3.4.2. Adsorbcijas efektivitāte atkarībā no temperatūras

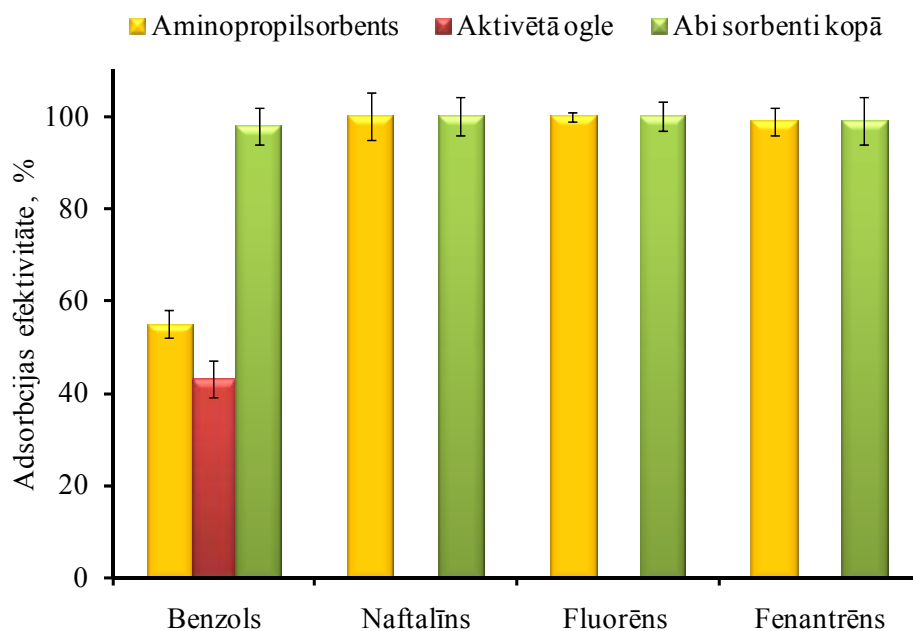
Pētīta benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbēcija atkarībā no apsildāmās stikla caurulītes (iztvaicētāja) temperatūras. Iztvaicētājā ievadīja noteiktu daudzumu standartšķīduma. Caur iztvaicētāju un kolonnām ar sorbentiem tika laisti 100 ml gaisa (1 min ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>). Iztvaicētājcaurulīti uzkarēja līdz 200 °C, 250 °C un 300 °C. Attiecīgi paaugstinājās arī caur sorbentiem plūstošā gaisa temperatūra. Pētījumu rezultāti atspoguļoti 3.16., 3.17. un 3.18. attēlos.



3.16. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz aminopropilsilikagela un uz aktivētās ogles pie 200 °C. Paraugu skaits n=3



**3.17. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz aminopropilsilikagela un uz aktivētās ogles pie 250 °C. Paraugu skaits n=3**



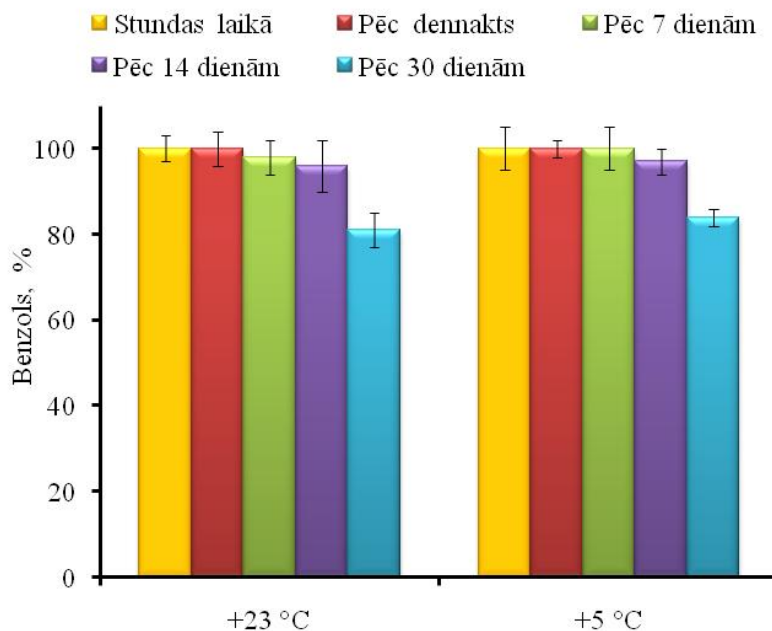
**3.18. att. Benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna adsorbcijas efektivitāte ar standartnovirzi (%) uz aminopropilsilikagela un uz aktivētās ogles pie 300 °C. Paraugu skaits n=3**

Kā redzams no 3.16., 3.17. un 3.18. attēlu datiem, paaugstinot iztvaicētāja temperatūru, uz aminopropilsilikagela adsorbētais benzola daudzums samazinās; benzola adsorbcija uz šī sorbenta ir nepilnīga, un neadsorbēto benzolu uztver kolonnā ar

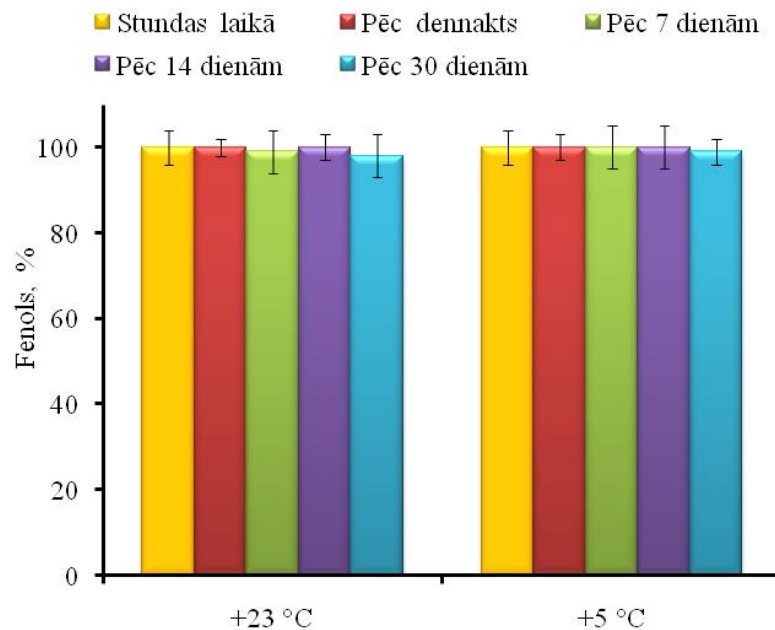
aktivēto ogli. Pie 200 °C novēro nepilnīgu fluorēna un fenantrēna adsorbciju, jo pie šīs temperatūras daļa fluorēna un fenantrēna neiztvaicējas un paliek iztvaicētācaurulītē.

### 3.4.3. Sorbentu uzglabāšana

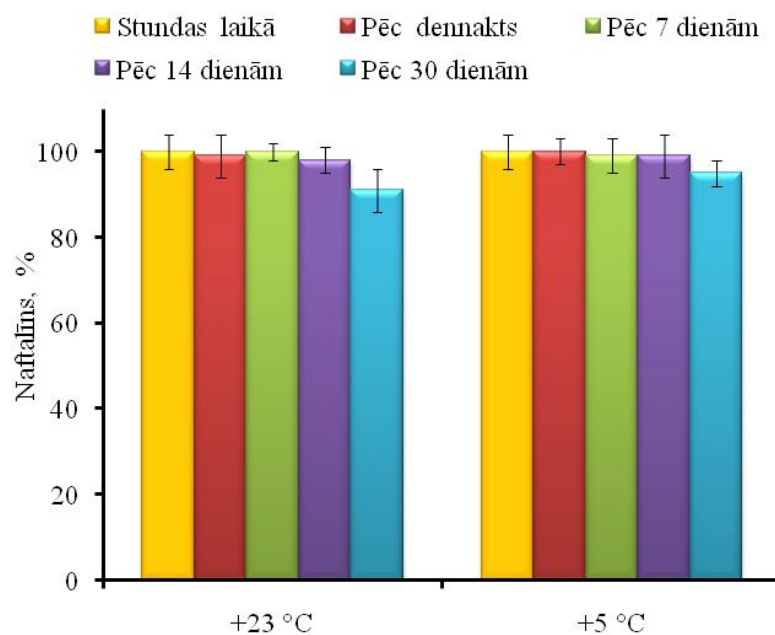
Tika izpētīta benzola, fenola, naftalīna, un fenantrēna uz aminopropilsorbenta un benzola uz aktivētās ogles saglabāšanas iespēja pēc paraugu ņemšanas. Šim nolūkam vairākas divas secīgi savienotas sorbcijas kolonnas ar sorbentiem pēc kārtas tika pievienotas iztvaicētācaurulītei. Vienādu daudzumu standartšķīduma ar mikrošļirci ievadīja līdz 250 °C sasildītajā iztvaicētājā pie gaisa sūkņēšanas ātruma 100 ml min<sup>-1</sup>. Daļa paraugu (abi sorbenti) tika izanalizēti vienas stundas laikā, bet pārējie pēc diennakts, 7, 14 un 30 dienām, turklāt puse paraugu uzglabājās istabas temperatūrā (termostatā pie +23 °C), bet otra puse pie +5 °C. Rezultāti atspoguļoti 3.19.–3.23. attēlos (noteiktā katra savienojuma masa pēc saglabāšanas izteikta % attiecībā pret attiecīgo savienojumu masu, aprēķinātu stundas laikā pēc paraugu ņemšanas).



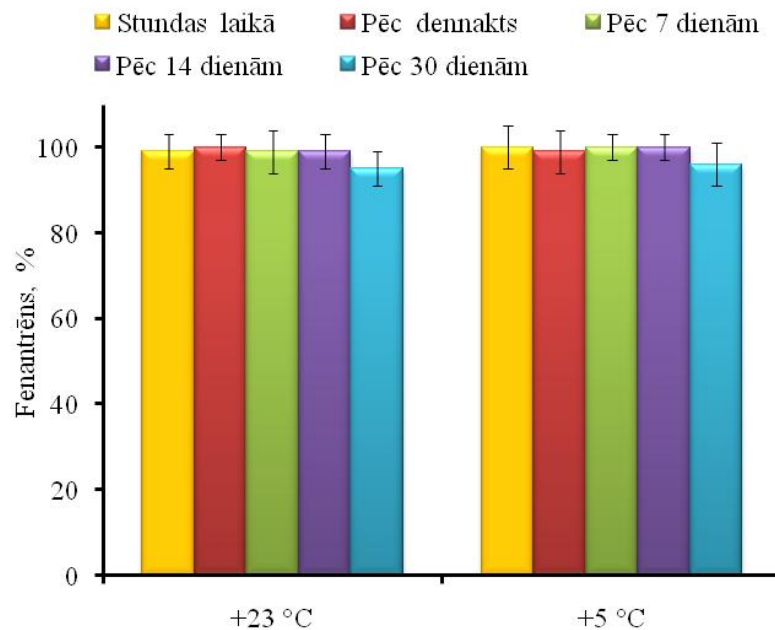
3.19. att. Benzola saglabātā daļa (%) uz aminopropilsilikagela pēc dažādiem uzglabāšanas periodiem. Paraugu skaits n=3



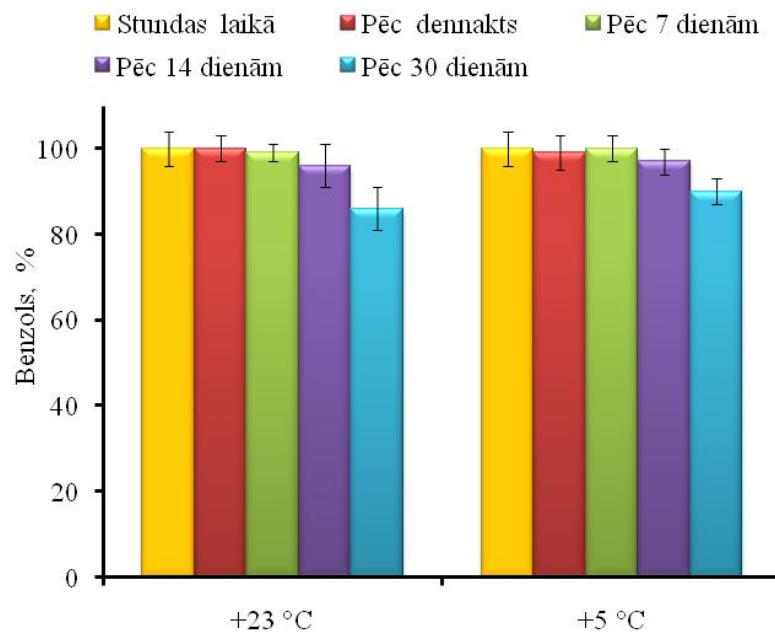
**3.20. att. Fenola saglabātā daļa (%) uz aminopropilsilikagela pēc dažādiem uzglabāšanas periodiem. Paraugu skaits n=3**



**3.21. att. Naftalīna saglabātā daļa (%) uz aminopropilsilikagela pēc dažādiem uzglabāšanas periodiem. Paraugu skaits n=3**



**3.22. att. Fenantrēna saglabātā daļa (%) uz aminopropilsilikagela pēc dažādiem uzglabāšanas periodiem. Paraugu skaits n=3**



**3.23. att. Benzola saglabātā daļa (%) uz aktivētās ogles pēc dažādiem uzglabāšanas periodiem. Paraugu skaits n=3**

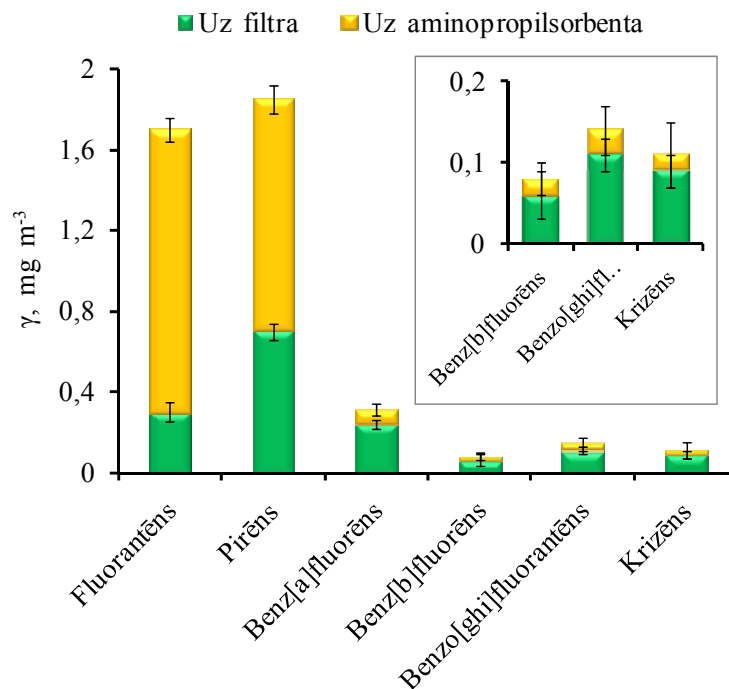
Kā redzams 3.19.–3.23. attēlos, vislabāk, kā varēja gaidīt, saglabājas fenols uz aminopropilsorbenta, jo šis sorbents pēc savas dabas ir polārs un ļoti labi adsorbē polārus savienojumus, tādus, kā fenols. Gadījumā, ja interesē tikai darva sastāvā esošie polārie savienojumi, no paraugu ņemšanas brīža līdz analīzes veikšanai aminopropilsorbentu var droši glabāt pie +5 °C temperatūras veselu mēnesi. Vissliktāk uz aminopropilsorbenta saglabājas benzols, jo aminopropilsilikagels nav pieredzēts

viegli gaistošu savienojumu adsorbcijai, labāk benzols saglabājas uz aktivētās ogles. Aplūkojot augšminētos attēlus, novērojamas dažas tendences. Pirmkārt, pie temperatūras +5 °C uzglabāšanas rezultāti parasti ir labāki, nekā pie temperatūras +23 °C. Otrkārt, jo lielāka savienojuma gaistamība, jo ir sliktāki saglabāšanas rezultāti. No attēliem var secināt, ka drošs sorbentu uzglabāšanas periods no paraugu ņemšanas brīža līdz analīzei ir viena nedēļa pie uzglabāšanas temperatūras +5 °C un viena diennakts – pie temperatūras +23 °C.

#### **3.4.4. Paraugu ņemšanas iekārtas bez apsildāma putekļu filtra izmantošanas iespējas pētījumi**

Caur iekārtu, kura sastāv no divām secīgi savienotām sorbcijas kolonnām ar sorbentiem aminopropilsilikagelu un aktivēto ogli tiek sūknēti 200 ml ģeneratorgāzes. Pirmā gadījumā pirms sorbcijas kolonnām tiek uzstādīts apsildāms cieto daļiņu filtrs, otrā gadījumā – iekārta bez filtra. Atsevišķi caur citu apsildāmo cieto daļiņu filtru tiek sūknēti 20 litri ģeneratorgāzes ar ātrumu 5 l min<sup>-1</sup>. Gadījumā, kad tiek izmantots apsildāmais cieto daļiņu filtrs, ekstrahēšana no aminopropilsilikagela tika veikta ar dihlormetānu (trīs reizes pa 600 µl), bet no filtra – Soksleta sistēmā ar 100 ml dihlormetāna. Gadījumā bez apsildāmā cieto daļiņu filtra ekstrahēšana no aminopropilsilikagela tika veikta ar dihlormetānu (trīs reizes pa 600 µl), izmantojot papildu mazo poraino disku. 200 mililitri ģeneratorgāzes, kas izplūda caur sorbentu un 20 litri (simts reizes vairāk) ģeneratorgāzes, caursūknētas caur apsildāmo cieto daļiņu filtru šajā gadījumā ir salīdzināmi skaitļi, jo pēc ekstrahēšanas no aminopropilsilikagela palika aptuveni 1 ml dihlormetāna, bet pēc ekstrahēšanas no filtra – aptuveni 100 ml dihlormetāna (arī simts reizes vairāk). Filtra izmantošanas gadījumā „smagās darvas” komponentu koncentrācija tiek aprēķināta atsevišķi uz sorbentu un uz filtru, kā arī summāri. Pavisam, pēc ekstrahēšanas no filtra, ekstraktā tika konstatēti seši „smagās darvas” komponenti: fluorantēns, pirēns, benz[a]fluorēns, benz[b]fluorēns, benz[ghi]fluorantēns un krizēns. Visi šie savienojumi tika konstatēti arī uz aminopropilsorbenta. Vielu sadalīšana starp apsildāmo cieto daļiņu filtru un aminopropilsorbentu, kā arī kopējā šo vielu koncentrācija ģeneratorgāzē parādīta 3.24. attēlā.

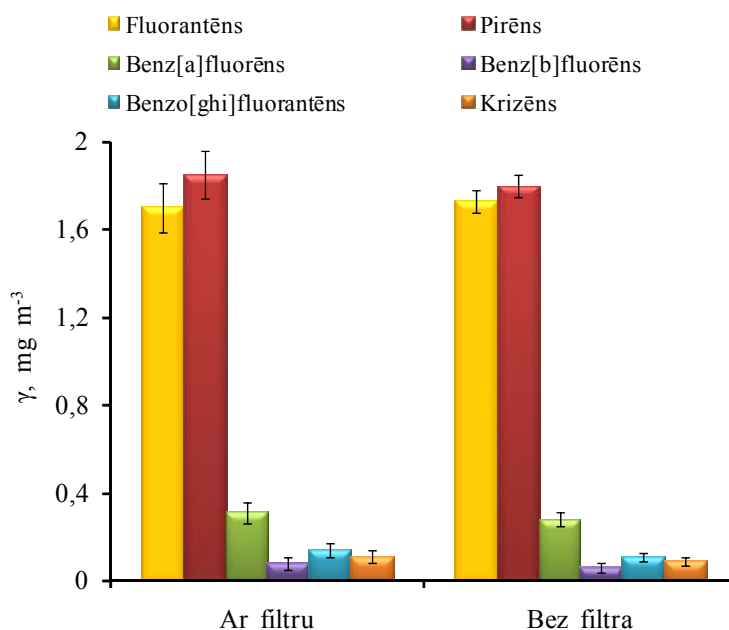




3.24. att. „Smagās darvas” komponentu sadalīšanās starp apsildāmo cieto daļiņu filtru un aminopropilsorbentu. Paraugu skaits n=3

3.24. attēlā savienojumi minēti viršanas temperatūras, kā arī izdalīšanas laika palielināšanas secībā. Var redzēt, jo „vieglāks” komponents, jo mazāka tā daļa nosēžas uz apsildāmā cieto daļiņu filtra, un, jo „smagāks” komponents – jo mazāka daļa iziet cauri filtram un adsorbējas uz sorbenta. Piemēram, uz filtra kondensējas 17,6% fluorantēna, 37,8% pirēna, 77,4% benz[a]fluorēna un 81,8% krizēna.

Tika salīdzināti rezultāti, kuri iegūti, izmantojot apsildāmo cieto daļiņu filtru un neizmantojot to (3.25. attēls).



### 3.25. att. „Smagās darvas” komponentu koncentrācija ģeneratorgāzē, izmantojot un neizmantojot apsildāmo cieto daļiņu filtru. Paraugu skaits n=3

Visiem savienojumiem, izņemot fluorantēnu, kad rezultāts sanāca līdzīgs, labāki rezultāti iegūti, izmantojot apsildāmo cieto daļiņu filtru. Pirēna gadījumā ar filtru rezultāts labāks par 2,7%, benz[a]fluorēna – par 9,7%, benz[b]fluorēna – par 23,8%, benz[ghi]fluorantēna – par 21,4% un krizēna – par 18,2%. No rezultātiem it kā secinām, ka apsildāmais cieto daļiņu filtrs būtu jāizmanto, bet visi zudumi, ko dot paraugu ņemšanas metode bez apsildāmā cieto daļiņu filtra, sastāda no kopējas darvas tikai 0,0075%. Kā zināms, apsildāmā cieto daļiņu filtra izmantošana kritiski palielina analīzes laiku, un ņemot vērā necīgos zudumus filtra neizmantošanas gadījumā, tika secināts, ka ir nozīme izmantot filtru, kad ir nepieciešams precīzi zināt tieši „smagās darvas” komponentu koncentrāciju.

#### 3.4.5. Metodes validācija

**Pareizība.** Patiesās vērtības sakritība ar vidējo vērtību, ko varētu iegūt, eksperimentāli atkārtojot noteikšanas procedūru ļoti daudzas reizes. Pareizības noteikšanai tika izmantotas standartvielas un tika aprēķināta atgūstamība pēc vienādojuma:

$$\text{Atgūstamība} = \frac{\text{Eksperimentālā vērtība}}{\text{Teoretiskā vērtība}} \times 100\% \quad (9)$$

Izpētīta benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna atgūstamība no aminopropilsilikagela un aktivētās ogles. Iztvaicētājā ievadīja dažādus standartšķīduma tilpumus. Gaisu sūknēja caur līdz 250 °C sakarsētu stikla caurulīti – iztvaicētāju, kā arī caur divām secīgi savienotām kolonnām ar sorbentiem 60 sekundes ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Caur sorbentiem izplūda 100 ml gaisa. Pēc desorbcijas eluenti tika izanalizēti ar gāzu hromatogrāfu. Visi eksperimenti tika atkārtoti 6 reizes. Katra ievadītā savienojuma masa tika salīdzināta ar noteiktu savienojuma masu un ar 9. vienādojuma palīdzību tika aprēķināta atgūstamība (3.10. tabula).

**Precizitāte (atkārtojamība un reproducējamība).** Noteiktos apstākļos vairākas reizes atkārtojot eksperimentālo procedūru iegūto rezultātu sakritība: atkārtojamība laboratorijas iekšienē un starplaboratoriju reproducējamība (laboratorijā un starp laboratorijām). Par atkārtojamības mēru tiek izmantots variācijas koeficients (relatīvā standartnovirze), kas ir standartnovirzes attiecība pret vidējā aritmētiskā lieluma absolūto vērtību un tas tika aprēķināts pēc vienādojuma:

$$v = \frac{s_n}{\bar{x}} \times 100\% \quad (10)$$

kur  
v – variācijas koeficients,  
s<sub>n</sub> – standartnovirze,  
 $\bar{x}$  – vidējais aritmētiskais.

Standartnovirze tika aprēķināta pēc vienādojuma:

$$s_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (11)$$

kur

$x_i$  – iegūtais rezultāts,

$\bar{x}$  – vidējais aritmētiskais,

$n$  – atkārtoto eksperimentālo procedūru daudzums.

Variācijas koeficients kā atkārtojamības mērs ir parādīts 3.10. tabulā.

3.10. tabula

**Metodes pareizība (atgūstamība) un precizitāte (atkārtojāmība)**

Savienojums	Ievadītā savienojuma masa, mg	Vidējā atgūstamība, %	Atkārtojāmība, %
Benzols	0,01	97,62	4,35
	0,05	95,87	3,79
	0,10	99,14	2,90
	0,50	94,79	5,15
	1,00	100,60	3,13
Naftalīns	0,01	95,91	4,88
	0,05	101,36	1,89
	0,10	98,97	4,22
	0,50	95,32	4,07
	1,00	99,07	2,76
Fluorēns	0,01	102,30	3,61
	0,05	100,72	5,10
	0,10	95,87	1,95
	0,50	98,92	5,45
	1,00	97,48	3,91
Fenantrēns	0,01	99,25	4,21
	0,05	98,03	4,73
	0,10	101,50	5,02
	0,50	98,45	3,05
	1,00	94,92	4,09

No 3.10. tabulas redzams, ka benzola, naftalīna, fluorēna un fenantrēna atgūstamība no aminopropilsilikagela un aktivētās ogles ir diezgan laba – no 94,79% līdz 102,30%. Relatīvā standartnovirze liecina, ka metodes precizitāte ir pietiekama: no 1,89% līdz 5,45%.

**Selektivitāte.** Selektivitāte ir metodes spēja atšķirt mērāmo analizējamo vielu no pārējām vielām. Lai pārbaudīt metodes selektivitāti, caur jaunu, analīzei neizmanto tu sorbentu – aminopropilsilikagelu tika izlaists dihlormetāna/acetoni trila (1:1 pēc tilpuma) maisījums, un caur sorbentu aktivēto ogli – sērogleklis. Šķīdinātāji tika izanalizēti ar gāzu hromatogrāfu, lai pārbaudītu, vai analizējamās vielas signāls nepārklājas ar matricas sastāvdaļu signāliem. Šīs matricas hromatogrammas nesatur

smailis, kas pārklājas ar visbiežāk sastopamo darvas komponentu smailēm. Metode ir selektīva, jo analizējamās vielas signāls nepārklājas ar citu vielu signāliem.

**Noteikšanas robeža un kvantitatīvās noteikšanas robeža.** Standartsavienojumi doti 3.11. tabulā. Kalibrēšanas šķīdumi tika pagatavoti, izmantojot standartsavienojumus. Noteikšanas robeža tika novērtēta pēc hromatogrammas, kad signāla un trokšņa attiecība ir 3, bet kvantitatīvās noteikšanas robeža – kad signāla un trokšņa attiecība ir 10, un rezultāti tika pārreķināti uz kubikmetru ģeneratorgāzes normālos apstākļos.

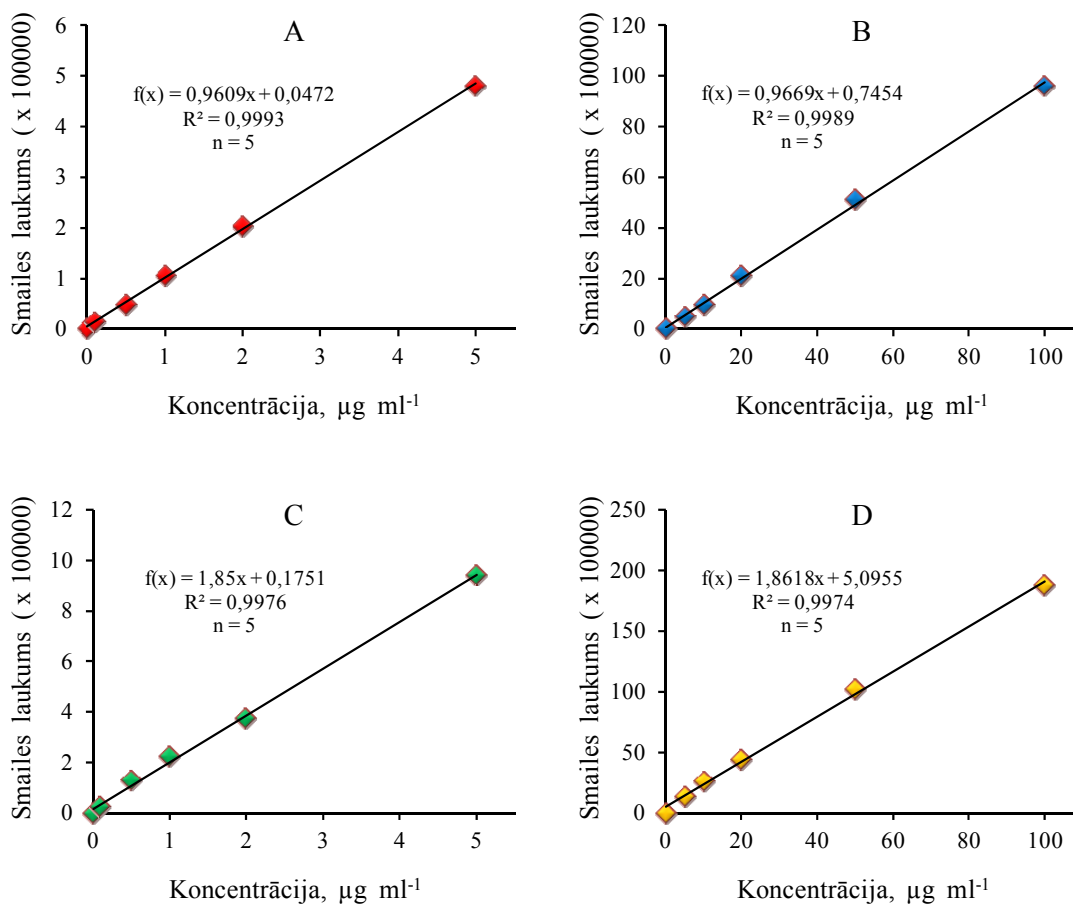
3.11. tabula

**Noteikšanas robežas un kvantitatīvās noteikšanas robežas standartsavienojumiem**

N. p.k.	Savienojums	Empīriskā formula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Noteikšanas robeža, mg m <sup>-3</sup>	Kvantitatīvās noteikšanas robeža, mg m <sup>-3</sup>
1.	Benzols	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	0,005	0,017
2.	Toluols	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	0,008	0,028
3.	<i>m-p</i> -Ksiloli	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	0,009	0,030
4.	<i>o</i> -Ksilols	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	0,012	0,041
5.	Fenols	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94	0,025	0,085
6.	Indāns	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	0,008	0,027
7.	Indēns	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116	0,014	0,046
8.	<i>o</i> -Krezols	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	0,019	0,062
9.	<i>p-m</i> -Krezoli	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	0,017	0,058
10.	Naftalīns	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	0,005	0,015
11.	Acenaftilēns	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	0,020	0,066
12.	Acenaftēns	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	0,021	0,071
13.	Fluorēns	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	0,010	0,033
14.	Fenantrēns	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	0,037	0,123
15.	Antracēns	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	0,029	0,095
16.	Fluorantēns	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	0,012	0,041
17.	Pirēns	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	0,015	0,051
18.	Krizēns	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	0,010	0,034
19.	Benz(a)pirēns	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	0,006	0,020

Kā redzams 3.11. tabulā, savienojumu noteikšanas robežas ir no 0,0046 mg m<sup>-3</sup> naftalīnam līdz 0,0368 mg m<sup>-3</sup> fenantrēnam, bet savienojumu kvantitatīvās noteikšanas robežas ir no 0,0153 mg m<sup>-3</sup> līdz 0,1227 mg m<sup>-3</sup> attiecīgi.

**Linearitāte. Diapazons.** Kalibrēšanas līknes lineārais diapazons. Standartšķīduma pagatavošanai dihlorometānā tika ņemti 3.11. tabulā parādītie standartsavienojumi. Tika pagatavotas divas kalibrēšanas standartšķīdumu sērijas, kuras attiecīgi saturēja 0,1, 0,5, 1, 2, 5 un 5, 10, 20, 50, 100 μg ml<sup>-1</sup> katra standartsavienojuma. Kā piemēri, iegūtie benzola un fenantrēna kalibrēšanas grafiki koncentrācijas diapazonā no 0,1 līdz 5 μg ml<sup>-1</sup> un no 5 līdz 100 μg ml<sup>-1</sup> parādīti 3.26. attēlā.



**3.26. att. Benzola (A) un fenantrēna (C) kalibrēšanas grafiki, kas balstīti uz pieciem punktiem, koncentrācijas diapazonā no 0,1 līdz 5 µg ml<sup>-1</sup> un benzola (B) un fenantrēna (D) kalibrēšanas grafiki, kas balstīti uz pieciem punktiem, koncentrācijas diapazonā no 5 līdz 100 µg ml<sup>-1</sup>**

Kalibrēšanas grafiki ir smailes laukuma funkcija no savienojuma koncentrācijas un tie tika iegūti, izmantojot lineāro regresiju. Determinācijas koeficienti ( $R^2$ ) no 0,9946 līdz 0,9995 rāda, ka metode ir lineāra kalibrēšanas diapazonos no 0,1 līdz 5 µg ml<sup>-1</sup> un no 5 līdz 100 µg ml<sup>-1</sup>, kuros analizējamās vielas saturam standartšķīdumos ir lineāra sakarība ar mērinstrumenta signāliem.

### 3.5. No diviem sorbentiem sastāvošas paraugu ņemšanas iekārtas izmantošana reālos apstākļos

Pētījumi tika veikti ar gāzģeneratoru, kura siltumjauka ~600 kWst, reaktora temperatūra ~850 °C, sausas biomasas patēriņš ~250 kg st<sup>-1</sup>, gaisa patēriņš ~120 kg st<sup>-1</sup>.

#### 3.5.1. Abu sorbentu adsorbcijas efektivitāte atkarībā no caursūkņētā ģeneratorgāzes tilpuma

Darvas paraugu ņemšana tika veikta pie ģeneratorgāzes temperatūras 250 °C. Šim nolūkam 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 un 3 minūtes ģeneratorgāzi sūkņēja caur paraugu ņemšanas iekārtu ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. Attiecīgi 50, 100, 150, 200, 250 un 300 ml ģeneratorgāzes izplūda caur abiem sorbentiem. Tika aprēķināts katra savienojuma un

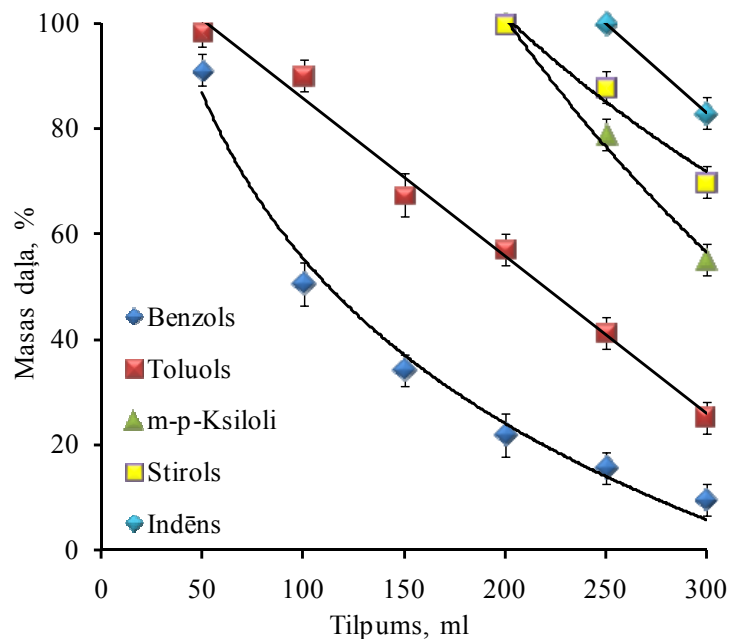
kopējās darvas daudzums uz abiem sorbentiem kopā, kā arī uz katra sorbenta atsevišķi. Rezultāti tika pārrēķināti uz kubikmetru ģeneratorgāzes normālos apstākļos. Pētījumu rezultāti parādīti 3.12. tabulā.

3.12. tabula

**Kopējās darvas un dažu savienojumu koncentrācijas ģeneratorgāzē atkarība no gāzes tilpuma, kas izplūdis caur abiem sorbentiem. Paraugu skaits n=3**

Koncentrācija uz abiem sorbentiem, mg m <sup>-3</sup>	Ģeneratorgāzes tilpums, kas izplūdis caur abiem sorbentiem, ml					
	50	100	150	200	250	300
Kopējā darva	1864±88	2023±64	1995±70	1916±93	1939±106	1896±68
Benzols	1252±43	1381±29	1337±51	1321±33	1311±41	1266±31
Toluols	263,9±8,1	288,2±10,3	279,4±9,7	271,5±6,6	276,8±9,1	266,7±8,7
Indēns	38,23±1,01	41,69±1,89	40,87±2,03	38,93±1,27	39,29±1,18	38,72±1,55
Naftalīns	145,9±3,8	158,7±4,7	155,1±8,1	149,1±6,1	150,6±5,9	147,4±3,2
Acenaftilēns	18,81±0,62	20,07±0,68	19,89±0,71	19,23±0,47	19,38±0,41	18,68±0,53
Fenantrēns	6,80±0,19	7,33±0,22	7,07±0,40	6,88±0,27	6,91±0,34	6,84±0,27

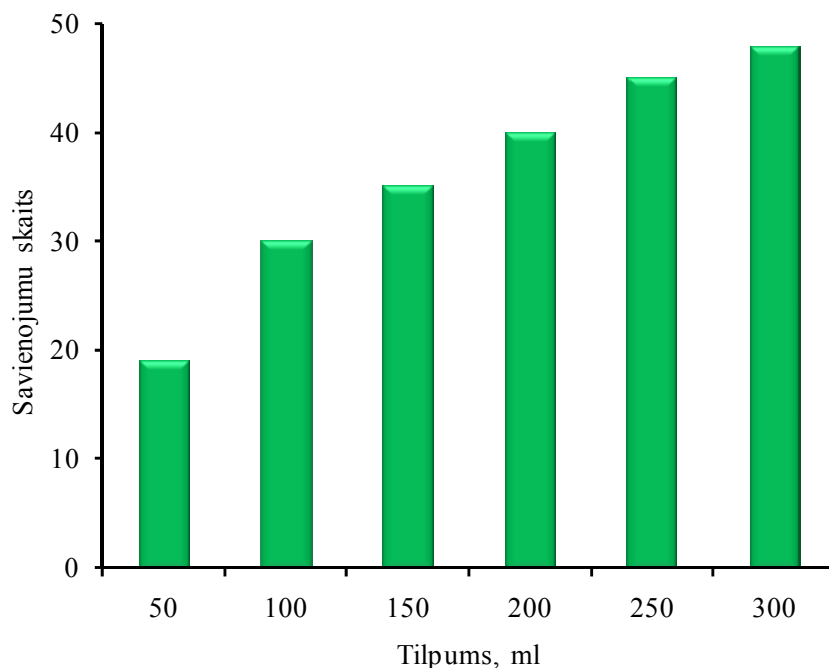
No 3.12. tabulas redzams, ka ģeneratorgāzes tilpums, kas izplūdis caur sorbentiem praktiski neietekmē kopējās darvas, kā arī atsevišķu komponentu daudzumu, konstatētu uz abiem sorbentiem. Tāpēc paraugu ņemšanai ģeneratorgāzes tilpumu nepieciešams izvēlēties atkarībā no darvas koncentrācijas – jo mazāka darvas koncentrācija, jo lielāks ģeneratorgāzes tilpums laižams caur sorbentiem un otrādi. Pavisam citādi ir gadījumā, kad tiek analizēts savienojumu sadalījums starp abiem sorbentiem. Laižot caur sorbentiem 50, 100, 150 un 200 ml ģeneratorgāzes visi savienojumi, izņemot benzolu un toluolu, pilnīgi adsorbējas uz aminopropilsilikagela. Pie ģeneratorgāzes tilpuma 250 ml benzolam un toluolam pievienojas arī *m-p*-ksiloli un stirols, un pie 300 ml ģeneratorgāzes – vēl arī etilbenzols, etinilbenzols, benzfurāns un indēns. Turklāt labi saskatāma likumsakarība – jo lielāks ģeneratorgāzes tilpums izplūst caur sorbentiem, jo mazāka šo savienojumu daļa adsorbējas uz aminopropilsilikagela un atbilstoši lielāka daļa adsorbējas uz aktivētās ogles. Vielu sadalījums starp abiem sorbentiem parādīts 3.27. attēlā.



**3.27. att. Uz aminopropilsilikagela adsorbēto benzola, toluola, *m-p*-ksilolu, stirola un indēna masas daļa procentos no daudzuma, kas adsorbējas uz abiem sorbentiem, atkarībā no caur sorbentiem izplūdušā ģeneratorgāzes tilpuma. Paraugu skaits  $n=3$**

Kā redzams 3.27. attēlā, ja caur sorbentiem izplūst 50 ml ģeneratorgāzes, praktiski viss benzols un toluols adsorbējas uz aminopropilsilikagela un otrādi, ja ģeneratorgāzes izplūst 300 ml, praktiski viss benzols un toluols iziet cauri aminopropilsilikagelam un adsorbējas uz aktivētās ogles. Tāpat attēlā redzams, ka pie viena un tā paša ģeneratorgāzes tilpuma to savienojumu daļa, kas adsorbējas uz aminopropilsilikagela no daudzuma, kas adsorbējas uz abiem sorbentiem, ir mazāka, jo gaistošāks ir šis savienojums.

Tāpat atšķiras savienojumu skaits, kuri detektēti un identificēti uz aminopropilsilikagela, atkarībā no caur sorbentu izplūdušās ģeneratorgāzes tilpuma. Ja ģeneratorgāzes tilpums ir 50 ml, izdevās detektēt un identificēt tikai 19 savienojumus, bet ja ģeneratorgāzes tilpums ir 300 ml – 48 savienojumus (3.28. att.).



**3.28. att. Savienojumu skaits, kuri identificēti uz aminopropilsilikagela, atkarībā no caur sorbentu izplūdušās ģeneratorgāzes tilpuma**

Kā redzams 3.28. attēlā, ievērojams savienojumu skaita pieaugums, kuri detektēti un identificēti uz aminopropilsilikagela, notika pie ģeneratorgāzes tilpuma palielināšanas no 50 ml līdz 100 ml. Tālāka ģeneratorgāzes apjoma palielināšana ietekmē arī detektēto savienojumu skaita palielināšanos, bet ne tik ievērojami. Der atzīmēt, ka tie 10 savienojumi, kuri tika papildus detektēti, palielinot ģeneratorgāzes tilpumu no 100 ml līdz 200 ml, kopējā darvas masā, noteiktā uz abiem sorbentiem, aizņem tikai 0,38%, bet tie 18 savienojumi, kuri tika papildus detektēti, palielinot ģeneratorgāzes tilpumu no 100 ml līdz 300 ml – tikai 0,58%. Pētījumi parādīja, ka vismazākajam ģeneratorgāzes paraugu ņemšanas tilpumam jābūt 100 ml. Izvēloties paraugu ņemšanas tilpumu, nepieciešams ņemt vērā darvas koncentrāciju ģeneratorgāzē, kā arī nepieciešamību noteikt tos savienojumus, kuru koncentrācija ir ļoti maza.

Visi savienojumi, kuri tika identificēti, salīdzinot ar masas spektriem no NIST (ASV Nacionālais standartu un tehnoloģiju institūts, US National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) masas spektru bibliotēkas (NIST 08) [186], kā arī izmantojot manuālo interpretāciju, parādīti 3.13. tabulā kā to izdalīšanas laika funkcija. Izomēru identificēšanai tika izmantoti Kovača izdalīšanas indeksi. Tabulā arī parādīta katra savienojuma masas daļa procentos no kopējās darvas masas, kas noteikta uz abiem sorbentiem.

3.13. tabula

**Savienojumi, kas identificēti uz abiem sorbentiem, kā arī uz sodrējiem. Paraugu skaits n=3**

N. p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Masas daļa, (%)	
			Uz abiem sorbentiem	Uz sodrējiem
1.	2,242	Benzols	66,8±2,8	41,5±3,3



N. p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Masas daļa, (%)	
			Uz abiem sorbentiem	Uz sodrējiem
2.	4,223	Toluols	14,1±0,5	3,05±0,22
3.	6,419	Furfuols	-	0,010±0,002
4.	7,028	Etilbenzols	0,035±0,003	0,014±0,002
5.	7,233	<i>m-p</i> -Ksiloli	1,28±0,08	0,075±0,005
6.	7,388	Etilbenzols	0,19±0,01	0,080±0,003
7.	7,682	Stirols + <i>o</i> -Ksilols	2,41±0,11	0,53±0,03
8.	8,966	Benzaldehīds	-	0,022±0,003
9.	9,178	Anilīns	0,13±0,01	-
10.	9,255	Fenols	0,44±0,04	-
11.	9,304	Benznitrils	0,40±0,03	0,22±0,02
12.	9,459	Benzfurāns	0,69±0,04	0,035±0,005
13.	9,526	3-Metilstirols	0,070±0,004	0,003±0,001
14.	10,001	Indāns	0,013±0,002	0,013±0,002
15.	10,128	Indēns	2,04±0,01	2,14±0,11
16.	10,231	<i>o</i> -Krezols	0,014±0,004	-
17.	10,436	2-Metilbenznitrils	0,053±0,004	0,024±0,003
18.	10,498	<i>p-m</i> -Krezoli	0,045±0,009	-
19.	10,729	4-Metilbenznitrils	0,037±0,002	0,009±0,002
20.	10,803	2-Metilbenzfurāns	0,040±0,003	0,003±0,001
21.	10,894	3-Metilbenzfurāns	0,086±0,005	0,011±0,002
22.	10,939	7-Metilbenzfurāns	0,041±0,002	0,003±0,001
23.	11,830	Naftalīns	7,83±0,31	36,9±2,8
24.	11,914	Benz[b]tiofēns	-	0,34±0,02
25.	12,387	Hinolīns	0,13±0,01	0,096±0,007
26.	12,972	2-Metilnaftalīns	0,76±0,03	0,35±0,04
27.	13,126	1-Metilnaftalīns	0,64±0,04	0,23±0,02
28.	13,510	1H-Ciklopropa[g]hinolīns	0,035±0,003	0,091±0,006
29.	13,782	Difenils	0,29±0,02	0,40±0,03
30.	14,043	1-Etilnaftalīns	0,007±0,001	0,004±0,001
31.	14,061	2,6-Dimetilnaftalīns	0,008±0,001	0,003±0,001
32.	14,182	1,3-Dimetilnaftalīns	0,032±0,004	0,010±0,003
33.	14,226	1,6-Dimetilnaftalīns	0,020±0,003	0,008±0,003
34.	14,297	2-Etenilnaftalīns	0,023±0,002	0,034±0,004
35.	14,387	1,4-Dimetilnaftalīns	0,007±0,001	0,001±0,001
36.	14,408	1,5-Dimetilnaftalīns	0,003±0,001	0,001±0,001
37.	14,503	Acenaftilēns	0,99±0,08	7,70±0,38
38.	14,830	Acenaftēns	0,055±0,008	0,42±0,03
39.	14,924	4-Metildifenils	0,013±0,002	0,013±0,004
40.	15,175	Dibenzfurāns	0,106±0,009	0,44±0,02
41.	15,660	Acenaftenons	0,008±0,001	0,051±0,007
42.	15,788	1H-Fenalēns	0,010±0,002	0,022±0,005
43.	15,850	Fluorēns	0,16±0,01	0,89±0,07
44.	16,207	4-Metildibenzfurāns	0,005±0,001	0,017±0,003
45.	16,296	9H-Ksantēns	0,003±0,001	0,024±0,003
46.	17,576	Dibenztiofēns	-	0,089±0,011

N. p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Masas daļa, (%)	
			Uz abiem sorbentiem	Uz sodrējiem
47.	17,859	Fenantrēns	0,36±0,02	2,16±0,15
48.	17,974	Antracēns	0,012±0,002	0,27±0,01
49.	19,182	4H-Ciklopenta[def]fenantrēns	0,006±0,001	0,33±0,04
50.	19,259	1-Metilantracēns	0,008±0,001	0,011±0,002
51.	20,558	Fluorantēns	0,009±0,001	0,67±0,05
52.	21,058	Pirēns	0,008±0,001	0,57±0,03
53.	21,906	Benz[a]fluorēns	-	0,023±0,004
54.	22,062	Benz[b]fluorēns	-	0,017±0,004
55.	23,434	Benz[ghi]fluorantēns	-	0,029±0,003
56.	24,167	Krizēns	-	0,024±0,005

### 3.6. Sodrēju pētījumi

Viena no cirkulējošā slāņa gāzģeneratora īpatnībām ir tā, ka ģeneratorgāze satur ļoti lielu daudzumu putekļu ( $\sim 10 \text{ g m}^{-3}$ ). Putekļi, kuri rodas biomasas gazifikācijas rezultātā, pamatā ir sodrēji, pēc savas dabas melnā ogle. Kā zināms, ogle uz savas virsmas labi adsorbē dažādas vielas. Tāpēc var prognozēt, ka pie tik liela sodrēju daudzuma ģeneratorgāzē, daļa darvas tiks adsorbēta uz tiem. Aprēķināt sodrēju koncentrāciju ģeneratorgāzē ir problemātiski, jo pēc reaktora ģeneratorgāzei virzoties pa caurulēm, sodrēji pakāpeniski nosēžas uz caurules sienām, tāpēc sodrēju koncentrācija ģeneratorgāzē samazinās un gala rezultāts būs atkarīgs no paraugu ņemšanas vietas. Ja ģeneratorgāzes ceļā uzstāda filtru, tad lielākā sodrēju daļa nosēdīsies uz tā. Tāpat arī sodrēju koncentrācijas ģeneratorgāzē samazināšanas nolūkā efektīvi ir izmantot ciklonus. Analīzei no ciklona tika paņemti 100 mg sodrēju (tik, cik tiek izmantots aktivētās ogles otrajā sorbcijas kolonnā). Desorbcija tika veikta ar sēroglekli, izmantojot to pašu metodiku, ko pielieto pie desorbcijas no aktivētās ogles. Kā jau bija teikts iepriekš, noteikt par cik samazinās darvas koncentrācija ģeneratorgāzē, atkarībā no darvas adsorbcijas uz sodrējiem, praktiski nav iespējams. Tāpēc tika izpētīta dažādu savienojumu adsorbcijas efektivitāte uz sodrējiem. Tika aprēķināta katra savienojuma masas daļa procentos no kopējās darvas masas un šie dati tika salīdzināti ar atbilstošiem rezultātiem, kuri tika iegūti ģeneratorgāzes darvas analīzē, izmantojot divus sorbentus (3.13. tab.). Kā redzams tabulā, dažādu savienojumu adsorbcija uz sodrējiem stipri atšķiras. Tiek novērota kopēja likumsakarība – jo mazāk gaistošs savienojums, jo augstāka ir tā adsorbcijas efektivitāte uz sodrējiem. Tā, piemēram, masas daļa no darvas kopējā daudzuma, adsorbēta uz sodrējiem tādu viegli gaistošu savienojumu kā toluols un ksiloli ievērojami mazāka, nekā atbilstoši rādītāji ģeneratorgāzes darvas analīzē; vidēji gaistošu savienojumu kā indēns un difenils apmēram vienāda, bet tādu savienojumu kā fenantrēns un pirēns jau ievērojami lielāka. Uz sodrējiem tika konstatēti tādi mazgaistoši savienojumi kā benz[b]fluorēns un krizēns, kuri ģeneratorgāzē netika konstatēti. Tāpat var atzīmēt dažu individuālu savienojumu adsorbcijas efektivitāti uz sodrējiem. Piemēram, toluola adsorbcijas efektivitāte ļoti maza, kaut gan par benzolu to teikt nevar, bet naftalīna adsorbcijas efektivitāte ļoti liela.

Pēc gāzģeneratora modernizācijas, kurā tika veikta gazifikācijas procesa optimizācija (kā rezultātā ievērojami samazinājās darvas koncentrācija ģeneratorgāzē), tika turpināti pētījumi ar dažādiem gazifikācijas parametriem. Mainot biomasas un gaisa masu attiecību, mainās arī reaktora temperatūra. Paraugu ņemšana, pēc parametru

maiņas un tai sekojošas temperatūras izmaiņām, tika veikta pēc 30 minūtēm, šis laiks nepieciešams visu parametru, tai skaitā ģeneratorgāzes sastāva stabilizācijai. Reaktora temperatūra pakāpeniski paaugstinājās no 800 °C līdz 1050 °C ar intervālu 50 °C, taču ģeneratorgāzes temperatūra paraugu ņemšanas vietā palika praktiski neizmainīta – ap 250 °C, tas saistīts ar to, ka ģeneratorgāze pēc reaktora un pirms paraugu ņemšanas iziet caur siltumapmainītājiem. Katra paraugu ņemšanas gadījumā caur sorbentiem tika laisti 100 ml ģeneratorgāzes ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>. 3.14. tabulā parādītas kopējās darvas un arī dažu savienojumu koncentrācijas ģeneratorgāzē dažādos gazifikācijas apstākļos. Salīdzināšanai tika izvēlēti savienojumi, kuru koncentrācijas ģeneratorgāzē ir ne mazākas par vienu procentu no kopējā darvas daudzuma.

3.14. tabula

**Kopējās darvas un dažu savienojumu koncentrācijas (mg m<sup>-3</sup>) ģeneratorgāzē dažādos gazifikācijas apstākļos. Paraugu skaits n=3**

Savienojums	Reaktora temperatūra, °C					
	800	850	900	950	1000	1050
Kopējā darva	370,3±15,3	369,2±12,7	382,9±17,2	388,3±17,9	352,6±11,6	338,7±10,9
Benzols	283,7±10,1	279,8±14,6	289,1±16,3	291,6±19,1	262,2±15,0	252,2±12,3
Toluols	21,93±1,22	21,81±1,47	22,93±0,97	22,81±1,61	20,19±1,08	19,66±0,79
Naftalīns	30,41±2,03	30,19±1,29	31,01±2,11	31,59±1,87	29,03±1,62	27,66±1,90
Acenaftilēns	5,28±0,47	5,42±0,38	5,25±0,29	5,73±0,50	5,33±0,44	5,05±0,28
Acenaftēns	3,84±0,19	4,02±0,33	4,29±0,41	4,69±0,38	4,48±0,35	4,13±0,26
Fenantrēns	3,71±0,30	3,95±0,35	4,33±0,29	4,63±0,31	4,39±0,51	4,01±0,29
Pirēns	4,21±0,22	4,48±0,40	4,99±0,21	5,01±0,45	4,80±0,26	4,51±0,41

Kā redzams 3.14. tabulā, pēc gāzģeneratora modernizācijas ievērojami samazinājās darvas koncentrācija ģeneratorgāzē – apmēram 5 reizes, no ~2 g m<sup>-3</sup> līdz ~400 mg m<sup>-3</sup>. Eksperimenta laikā, izmainot gazifikācijas apstākļus un reaktora temperatūru, notiek kopējās darvas koncentrācijas izmaiņas ģeneratorgāzē – paaugstinot temperatūru no 800 °C līdz 950 °C, koncentrācija pakāpeniski paaugstinās, bet pie tālākas temperatūras paaugstināšanas – koncentrācija pazeminās. Pie temperatūras paaugstināšanas mainās arī viegli gaistošo un smago darvas komponentu attiecība – viegli gaistošo komponentu daļa samazinās, bet smago – palielinās. Tā, piemēram, benzola daļa, paaugstinot temperatūru, pakāpeniski samazinās no 76% līdz 74%, bet pirēna daļa – palielinās no 1,14% līdz 1,33%. Ja salīdzina rezultātus pirms un pēc gāzģeneratora modernizācijas, mainās ne tikai kopējā darvas koncentrācija, bet arī atsevišķu komponentu masas daļa tajā – benzola daļa palielinājās no 67% līdz 75%, toluola samazinājās no 14% līdz 6%, naftalīna – praktiski nemainījās un palika ap 8%, bet fenantrēna un pirēna daļas ievērojami palielinājās – attiecīgi no 0,36% līdz 1,2% un no 0,01% līdz 1,3%. Tas vēlreiz apstiprina teoriju, ka darvas koncentrācija un sastāvs ir atkarīgs ne tikai no biomasas un gazifikācijas apstākļiem, bet arī no gāzģeneratora tipa un konstrukcijas.

### 3.7. Ģeneratorgāzes attīrīšana no darvas

Kā zināms, liela vērtība tiek veltīta ģeneratorgāzes attīrīšanai no darvas un putekļiem. Vēlams panākt augstu attīrīšanas efektivitāti, izmantojot uzbūves ziņā vienkāršu un lētu konstrukciju. Tika izpētīta ģeneratorgāzes attīrīšanas efektivitāte no

darvas, izmantojot putekļu filtru. Pēc siltumapmainītāja ģeneratorgāzes ceļā tika uzstādīts auduma filtrs. Galvenais filtra uzdevums – ģeneratorgāzes attīrīšana no putekļiem – sodrējiem. Ģeneratorgāzei izejot caur filtru, uz tā tiek uztverti putekļi. Filtrs tiek regulāri kratīts un tādā veidā tas attīrās no putekļiem. Sodrēji pamatā ir ogle ar lielu virsmu un tai piemīt adsorbējošas īpašības. Kā jau tika izpētīts agrāk (daļa a), putekļi, atrodoties ģeneratorgāzē, adsorbē darvu. Aprēķināt, kāda daļa no kopējās darvas adsorbējas uz putekļiem, praktiski ir ļoti sarežģīti. Taču var aprēķināt, kāda daļa no kopējās darvas adsorbēsies uz putekļiem, kuri nosēdušies uz filtra. Ģeneratorgāzei, izejot caur filtru, uz atfiltrētajiem putekļiem adsorbēsies arī darva. Lai izpētītu gāzes attīrīšanas efektivitāti no darvas ar filtra palīdzību, ģeneratorgāzes paraugi tika ņemti divās vietās – pirms filtra un pēc filtra. Uz putekļiem adsorbētās darvas noteikšanai tika paņemti arī no filtra nokratītie putekļi. Pētījumi tika veikti pie reaktora temperatūras 900 °C, ģeneratorgāzes temperatūra paraugu ņemšanas vietā pirms filtra 250 °C, pēc filtra ap 150 °C. Katrai analīzei tika ņemti 100 ml ģeneratorgāzes un 100 mg sodrēju. Rezultāti parādīti 3.15. tabulā.

3.15. tabula

**Ģeneratorgāzes attīrīšanas efektivitāte no darvas ar filtra palīdzību**

Savienojums	Darvas koncentrācija				Adsorbcijas efektivitāte, %	Uz sodrējiem adsorbētā darva	
	Pirms filtra		Pēc filtra			μg 100 mg <sup>-1</sup>	%
	mg m <sup>-3</sup>	%	mg m <sup>-3</sup>	%			
Kopējā darva	395,3±14,5	100,0	41,29±3,20	100,0	89,6	1416±117	100,0
Benzols	298,5±12,3	75,5	13,88±1,62	33,6	95,4	1264±106	89,3
Toluols	24,33±0,88	6,2	22,39±1,93	54,2	8,0	6,14±0,47	0,4
Indēns	2,12±0,25	0,5	0,23±0,03	0,6	89,2	4,64±0,39	0,3
Naftalīns	32,46±2,45	8,2	2,52±0,29	6,1	92,2	62,83±3,20	4,4
Acenaftilēns	5,82±0,42	1,5	0,57±0,06	1,4	90,2	8,03±0,58	0,6
Acenaftēns	4,71±0,36	1,2	0,53±0,04	1,3	88,7	6,83±0,37	0,5
Fluorēns	1,87±0,21	0,5	0,14±0,02	0,3	92,5	3,51±0,27	0,2
Fenantrēns	4,93±0,33	1,2	0,39±0,05	0,9	92,1	6,44±0,39	0,5
Antracēns	2,75±0,19	0,7	0,24±0,02	0,6	91,3	5,86±0,41	0,4
Fluorantēns	1,35±0,17	0,3	0,11±0,02	0,3	91,9	4,42±0,40	0,3
Pirēns	4,75±0,41	1,2	0,29±0,04	0,7	93,9	7,28±0,42	0,5

3.15. tabulā atspoguļoti kopējās darvas, kā arī dažu individuālo savienojumu dati. Salīdzināšanai tika izvēlēti tikai tie savienojumi, kuri konstatēti ģeneratorgāzē pēc izešanas caur filtru. Pirms filtra ģeneratorgāzē tika konstatēti 25 savienojumi, turklāt benzols un toluols noteikti gan uz aminopropilsilikagela, gan arī uz aktivētās ogles, bet visi pārējie tikai uz aminopropilsilikagela. Pēc filtra ģeneratorgāzē tika konstatēti tikai 11 savienojumi un visi tikai uz aminopropilsilikagela. To var izskaidrot ar samērā zemu ģeneratorgāzes temperatūru (150 °C) un nelielu darvas koncentrāciju tajā. Tika noskaidrots, ka ģeneratorgāzes attīrīšanas efektivitāte no darvas ar putekļu uztveršanas filtra palīdzību ir 90% robežās. Individuālu savienojumu adsorbcijas efektivitāte uz putekļiem arī atrodas šajās robežās, turklāt nav novērota adsorbcijas efektivitātes atkarība no savienojumu gaistamības. Nedaudz lielāka ir benzola adsorbcijas efektivitāte – 95%, un anomāli zema toluolam – tikai 8%. Uz sodrējiem tika konstatēti 36 savienojumi, un kā varēja prognozēt, toluola masas daļa no kopējās darvas ir ļoti maza. Pētījumi parādīja, ka putekļu uztveršanai paredzētais auduma filtrs ir efektīva un

samērā lēta ģeneratorgāzes darvas attīrīšanas iekārta. Filtra nespēja adsorbēt toluolu nav uzskatāma par būtisku trūkumu, jo toluols praktiski neietekmē darvas rāsas punktu.

### 3.8. Metožu „Uztveršana aukstā šķīdinātājā” un „Adsorbcija uz cieta sorbenta” salīdzināšana

#### 3.8.1. Kalibrēšana un kvantitatīvā analīze

Kalibrēšanai tika izmantota iekšējā standarta metode. Standartšķīdumu pagatavošanai tika izvēlētas vielas, kuras visbiežāk sastopamas biomasas gazifikācijas darvā (3.16. tab.). Par iekšējiem standartiem tika izmantoti deiterēti savienojumi: benzols-d<sub>6</sub>, fenols-d<sub>6</sub> un naftalīns-d<sub>8</sub>.

3.16. tabula

#### Etalonvielu un iekšējo standartvielu masspektrometriskie dati

N p.k.	Savienojums	Empīriskā formula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Masspektrs (NIST 08)
1.	Benzols-d <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	84	84 (999), 52 (261), 56 (259)
2.	Benzols	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	78 (999), 77 (283), 51 (221)
3.	Toluols	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	91 (999), 92 (776), 65 (121)
4.	<i>m-p</i> -Ksiloli	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	
5.	<i>o</i> -Ksilols	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	91 (999), 106 (501), 105 (206)
6.	Fenols-d <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> O	100	99 (999), 71 (482), 42 (334)
7.	Fenols	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94	94 (999), 66 (387), 65 (266)
8.	Indāns	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	117 (999), 118 (692), 115 (266)
9.	Indēns	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116	116 (999), 115 (792), 89 (100)
10.	<i>o</i> -Krezols	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	108 (999), 107 (673), 79 (253)
11.	<i>p-m</i> -Krezoli	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	
12.	Naftalīns-d <sub>8</sub>	C <sub>10</sub> D <sub>8</sub>	136	136 (999), 108 (116), 137 (103)
13.	Naftalīns	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	128 (999), 129 (109), 127 (107)
14.	Acenaftilēns	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	152 (999), 153 (152), 151 (137)
15.	Acenaftēns	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	153 (999), 154 (827), 152 (507)
16.	Fluorēns	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	166 (999), 165 (844), 167 (140)
17.	Fenantrēns	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	178 (999), 176 (202), 179 (150)
18.	Antracēns	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	178 (999), 179 (156), 176 (140)
19.	Fluorantēns	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	202 (999), 203 (173), 200 (153)
20.	Pirēns	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	202 (999), 203 (170), 200 (152)
21.	Krizēns	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	228 (999), 226 (271), 229 (203)
22.	Benz(a)pirēns	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	252 (999), 253 (215), 250 (172)

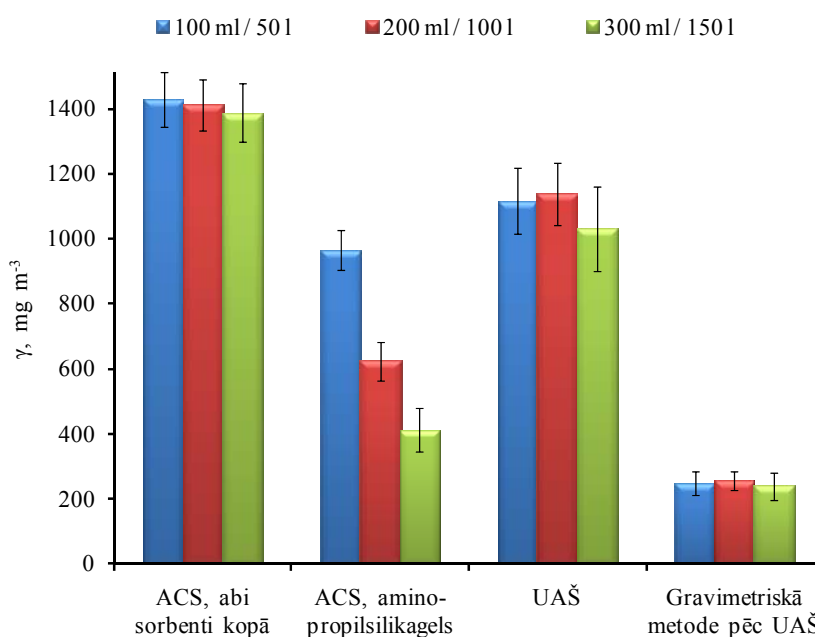
Fenols-d<sub>6</sub> tika lietots par standartu fenola savienojumu, benzols-d<sub>6</sub> – savienojumu no benzola līdz indēnam un naftalīns-d<sub>8</sub> – savienojumu no naftalīna līdz benz(a)pirēnam kvantitatīvajā analīzē. Kalibrēšanas līknes konstruētas ņemot piecu analīžu rezultātus, katru atkārtojot trīs reizes. Pieci kalibrēšanas šķīdumi tika pagatavoti, izmantojot standartšķīdumus, kam pievienots zināms daudzums iekšējā standarta katrā kalibrēšanas šķīdumā, kā arī to pievienojot pētāmajam maisījumam.

Darvas komponentiem, kuri neietilpst standartvielu skaitā, masas noteikšanai tika izmantota standartviela ar tuvāko izdalīšanas laiku. Darvas kopējā koncentrācija

aprēķināta kā visu identificēto un noteikto savienojumu masas koncentrāciju summa miligramos uz ģeneratorgāzes kubikmetru, pārrēķinot uz normāliem apstākļiem.

### 3.8.2. Kopējā darvas masas koncentrācija noteikšana atkarībā no ģeneratorgāzes tilpuma

Izmantojot adsorbcijas metodi uz cieta sorbenta, caur abām sorbentu kolonnām ar sūkņa palīdzību tika sūknēta ģeneratorgāze ar plūsmas ātrumu  $100 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $120$  un  $180$  sekundes; tādā veidā caur sorbentu izplūda  $100$ ,  $200$  un  $300 \text{ ml}$  ģeneratorgāzes. Izmantojot UAŠ metodi, caur paraugu ņemšanas sistēmu ar sūkņa palīdzību  $10$ ,  $20$  un  $30$  minūtes sūknē ģeneratorgāzi ar ātrumu  $5 \text{ l min}^{-1}$ , tādā veidā caur šķīdinātāju laižot  $50$ ,  $100$  un  $150$  litrus ģeneratorgāzes. Paraugu ņemšana abām metodēm notika paralēli vienādos apstākļos – paralēli tika ņemti paraugi:  $100 \text{ ml}$  ģeneratorgāzes ar ACS metodi un  $50$  litri ar UAŠ metodi, pēc tam  $200 \text{ ml}$  un  $100$  litri un, visbeidzot,  $300 \text{ ml}$  un  $150$  litri. Pēc paraugu ņemšanas ar UAŠ metodi tika noteikta arī tā saucamā „gravimetriskā darva” – darva svēta pēc šķīdinātāja pilnīgas iztvaicēšanas. 3.29. attēlā parādīts kopējais darvas saturs, kas noteikts, izmantojot ACS paraugu ņemšanas metodi uz abiem sorbentiem un tikai uz aminopropilsorbentu, UAŠ metodi, kā arī „gravimetriskās darvas” metodi, analizēm ņemot dažādu ģeneratorgāzes tilpumu.



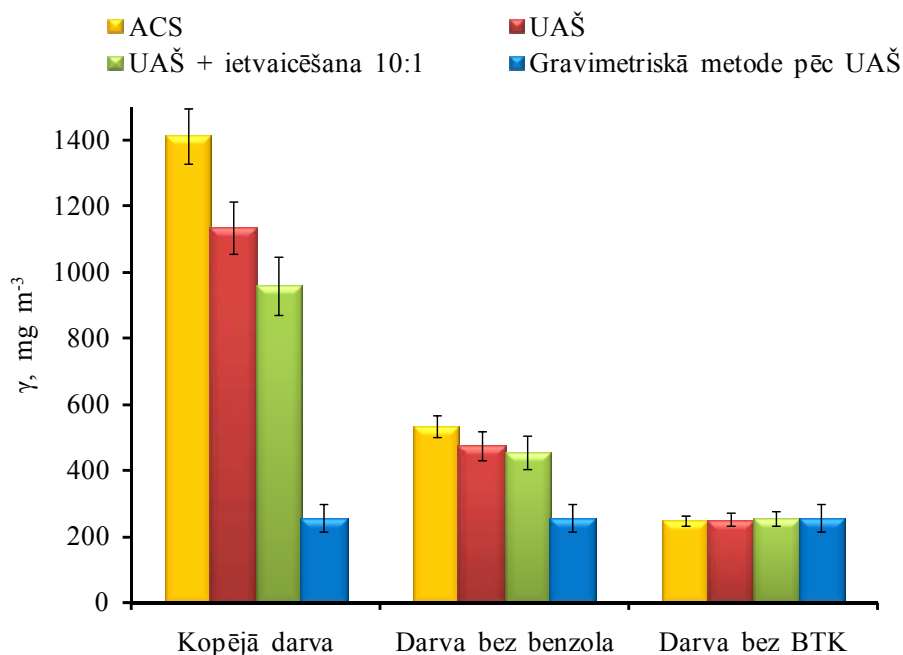
3.29. att. Kopējās darvas masas koncentrācija (ar standartnovirzi), kas izmērīta, izmantojot dažādas paraugu ņemšanas metodes, laižot caur paraugu ņemšanas iekārtu dažādu ģeneratorgāzes tilpumu. Paraugu skaits  $n=3$

Kā redzams 3.29. attēlā, iegūtā kopējās darvas masas koncentrācija, izmantojot ACS metodi ar diviem sorbentiem, ir lielāka, nekā izmantojot UAŠ metodi, neatkarīgi no ģeneratorgāzes tilpuma. Vidēji starpība starp rezultātiem, kas iegūti ar abām metodēm, sastāda  $22,3\%$ . Šādus rezultātus varēja prognozēt, jo UAŠ metode nav piemērota tādu viegli gaistošu darvas komponentu kā benzols (kura daļa darvā var sastādīt  $60\%$ ) noteikšanai. Izmantojot ACS metodi ar diviem sorbentiem, mainot ģeneratorgāzes tilpumu, tika iegūti līdzīgi rezultāti, bet, lietojot UAŠ metodi, novērota

kopējās darvas koncentrācijas pazemināšanās, palielinot ģeneratorgāzes tilpumu no 100 līdz 150 litriem. Šādu pazeminājumu izsauc darvas un šķīdinātāja aerosola veidošanās un tā izplūšana no paraugu ņemšanas sistēmas, kā arī šķīdinātāja iztvaikošana. Ja ACS metodē par sorbentu izmanto tikai aminopropilsilikagelu, tad iegūst ievērojami mazākus rezultātus. Īpaši tas kļūst redzams, palielinot ģeneratorgāzes tilpumu, kas kārtējo reizi apstiprina aminopropilsilikagela nespēju pilnā mērā adsorbēt viegli gaistošos komponentus, tas rada nepieciešamību izmantot otru sorbentu. Ievērojami samazināti rezultāti tika iegūti, izmantojot „gravimetriskās darvas” metodi, pie kam rezultāti praktiski nav atkarīgi no ģeneratorgāzes tilpuma. Rezultāti vidēji par 82,5% zemāki, nekā izmantojot metodi ACS ar diviem sorbentiem. To var izskaidrot ar benzola, toluola, ksilolu un citu viegli gaistošu savienojumu iztvaikošanu, iztvaicējot šķīdinātāju, jo darva var saturēt līdz 80% šo savienojumu.

### 3.8.3. Kopējās darvas, darvas bez benzola un darvas bez benzola, toluola un ksiloliem masas koncentrācijas noteikšana

Tālākai ACS un UAŠ metožu salīdzināšanai tika izpētītas arī UAŠ metodes papildiespējas, kuras var dot šai metodei priekšrocības. Pirmkārt, pastāv iespēja ietvaicēt šķīdinātāju, tādā veidā palielinot izšķīdušo savienojumu koncentrāciju. Otrkārt, kā jau iepriekš minēts, pēc pilnīgas šķīdinātāja iztvaicēšanas iespējams darvu nosvērt, tā iegūstot „gravimetrisko darvu”. Ietvaicējot, 2-propanola tilpums tika samazināts apmēram desmit reizes (no ~500 ml līdz ~50 ml). 3.30. attēlā parādīta kopējās darvas koncentrācija, kā arī darvas bez benzola un darvas bez BTK (benzola, toluola un ksiloliem) koncentrācijas. Paraugi tika ņemti, izmantojot ACS un UAŠ metodes, kā arī UAŠ metodi ar desmitkārtīgu šķīdinātāja ietvaicēšanu (10:1) un „gravimetriskās darvas” noteikšanu. Pirmajos trīs gadījumos kopējās darvas koncentrāciju aprēķina kā visu identificēto komponentu masas koncentrāciju summu, bet „gravimetriskās darvas” gadījumā to nosaka kā kopējās darvas masu bez BTK.



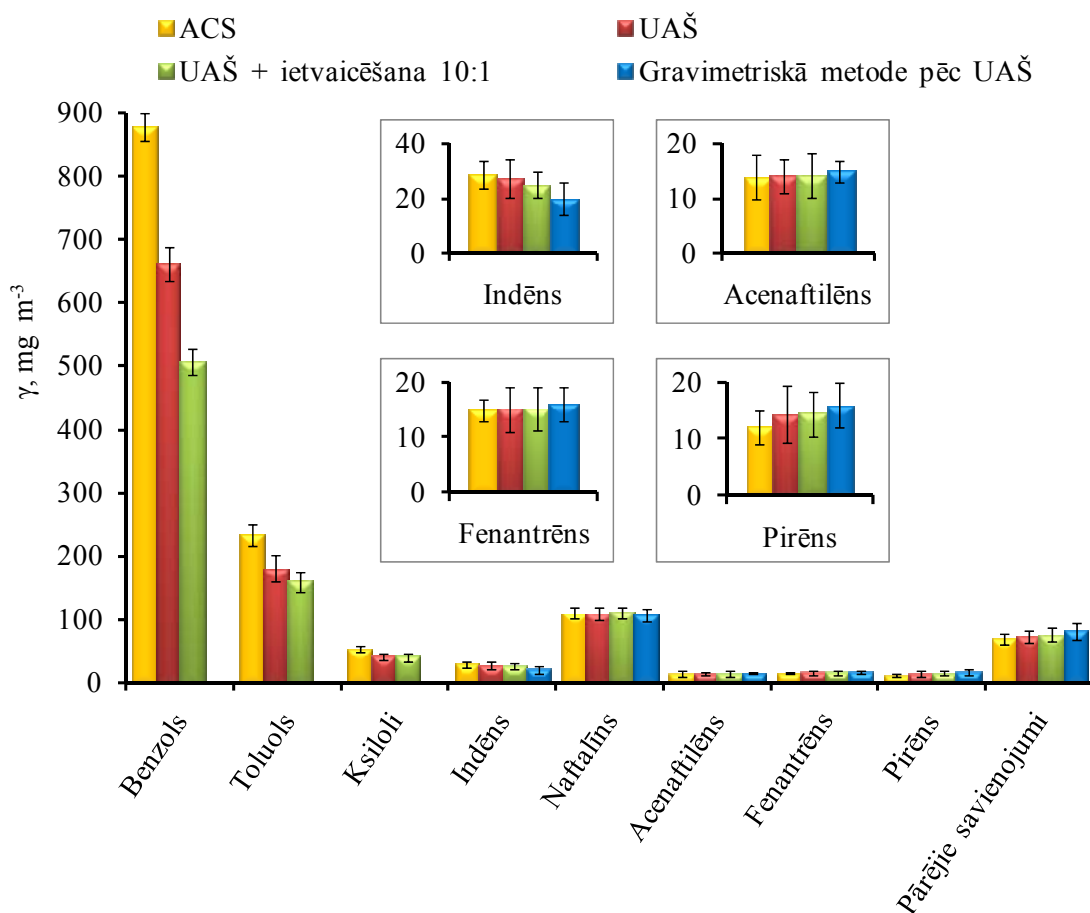
### **3.30. att. Kopējās darvas, darvas bez benzola un darvas bez benzola, toluola un ksiloliem masas koncentrācijas (ar standartnovirzi), kas izmērītas, izmantojot dažādas paraugu ņemšanas metodes. Paraugu skaits n=3**

3.30. attēls rāda, ka, ja nepieciešams noteikt kopējās darvas saturu, nosakot arī viegli gaistošos komponentus, ieskaitot benzolu, priekšroka ir paraugu ņemšanas adsorbcijas (ACS) metodei. Ar UAŠ metodi iegūti rezultāti, kas ir par 19,8% zemāki, pēc desmitkārtīgas šķīdinātāja ietvaicēšanas – par 32,0% zemāki, bet nosakot „gravimetrisko darvu” – par 81,9% zemāki. To var izskaidrot ar viegli gaistošo darvas komponentu iztvaikošanu, ietvaicējot un iztvaicējot šķīdinātāju. Bez tam, paraugu ņemšanas procesā veidojas parauga daļiņu aerosols ar šķīdinātāju, un tās tiek iznestas no paraugu ņemšanas iekārtas. Ja izvērtē kopējās darvas masas koncentrāciju bez benzola, starpība starp ar dažādām metodēm iegūtiem rezultātiem samazinās, tomēr atkal labāki rezultāti tika iegūti, lietojot ACS metodi. Rezultāti, kas iegūti, izmantojot UAŠ metodi, ir par 11,5% zemāki, pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas – par 15,0% zemāki, bet, nosakot „gravimetrisko darvu” – par 52,2% zemāki. Tas vēlreiz apstiprina to, ka lietojot UAŠ metodi, lielākos zudumus rada neprecizitāte benzola un citu viegli gaistošo savienojumu (toluols un ksiloli) noteikšanā, kas būtiski ietekmē analīzes rezultātus. Situācija mainās, ja nepieciešams noteikt kopējās darvas koncentrāciju, neņemot vērā pašus izplatītākos viegli gaistošos komponentus (benzolu, toluolu un ksilolus). Tad, lietojot visas pētītās metodes, iegūti praktiski vienādi rezultāti (pirmo reizi ar ACS metodi tika iegūti sliktāki rezultāti, kaut arī atšķirības ir minimālas). Rezultāti, kas iegūti, izmantojot UAŠ metodi, ir par 1,1% lielāki, bet rezultāti pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas un, izmantojot „gravimetriskās darvas” metodi, ir attiecīgi par 2,3% un 2,7% lielāki. Starpība starp ACS un UAŠ metodēm, nosakot darvu, neņemot vērā viegli gaistošos komponentus, var izskaidrot ar to, ka UAŠ metode ir nedaudz jutīgāka tieši pret smagajiem darvas komponentiem. Rezultātu paaugstināšanos šķīdinātāja ietvaicēšanas gadījumā var izskaidrot ar to, ka paaugstinās savienojumu masas koncentrācijas, kas sākotnēji bija zemākas par metodes detektēšanas robežu, bet „gravimetriskās darvas” gadījumā vēl ar to, ka kopējās darvas sastāvā tiek iekļautas arī hromatogrāfiski nenosakāmas vielas.

#### **3.8.4. Dažādu darvas savienojumu masas koncentrāciju noteikšana**

Lai salīdzinātu individuālu komponentu uztveršanas efektivitāti ar pētāmām metodēm (ACS, UAŠ un UAŠ ar šķīdinātāja ietvaicēšanu 10:1, kā arī „gravimetriskās darvas” metodi), papildus nepieciešams hromatogrāfiski noteikt atsevišķu komponentu masas koncentrācijas „gravimetriskajā darvā”. Lai noteiktu individuālos savienojumus ar gāzu hromatogrāfijas metodi, „gravimetrisko darvu” izšķīdināja 5 ml dihlorometāna, tādā veidā palielinot savienojumu koncentrācijas 100 reizes salīdzinot ar koncentrācijām, ņemot paraugus ar UAŠ metodi, un 10 reizes, ņemot paraugus ar UAŠ metodi ar šķīdinātāja ietvaicēšanu. 3.31. attēlā parādītas biežāk sastopamo darvas savienojumu koncentrācijas, kur katra savienojuma daļa kopējā darvā nav mazāka par 1%, kā arī visu pārējo savienojumu summārā koncentrācija.





**3.31. att. Dažādu darvas savienojumu masas koncentrācijas (ar standartnovirzi), kas noteiktas, izmantojot dažādas paraugu ņemšanas metodes. Paraugu skaits n=3**

Kā redzams 3.31. attēlā, salīdzinot dažādas metodes, lielākās rezultātu atšķirības ir benzolam, un kā jau tika prognozēts, labākie rezultāti iegūti ar ACS metodi otra sorbenta – aktivētās ogles izmantošanas dēļ. Ar UAŠ metodi iegūtā benzola koncentrācija ir par 24,8% zemāka, pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas – par 42,2% zemāka, bet, nosakot „gravimetrisko darvu”, benzols pavisam netika konstatēts (tāpat kā toluols un ksiloli). Nosakot toluolu un ksilolus, atšķirība starp metodēm pakāpeniski samazinās, jo samazinās gaistamība savienojumu rindā benzols-toluols-ksiloli. Bet, jau nosakot indēna masas koncentrācijas ar dažādām metodēm, tiek iegūti praktiski vienādi rezultāti, izņemot koncentrācijas, kas iegūtas, izmantojot „gravimetriskās darvas” metodi. Ar „gravimetriskās darvas” metodi iegūtais rezultāts ir par 30,7% zemāks, salīdzinot ar ACS metodes rezultātiem. Nosakot naftalīnu, rezultāts, kas iegūts ar „gravimetriskās darvas” metodi ir tikai par 2,7% zemāks, kas liecina par to, ka, šķīdinātāju iztvaicējot, tomēr neliela daļa naftalīna iztvaiko. Vislielākās acenaftilēna, fenantrēna, pirēna masas koncentrācijas, kā arī pārējo augstvirstošo savienojumu summārā masas koncentrācija tika iegūtas, lietojot „gravimetriskās darvas” metodi. Tāpat atšķiras arī ar dažādām metodēm identificēto savienojumu skaits ģeneratorgāzē. Izmantojot ACS metodi, identificēti 48 individuāli savienojumi, bet ar UAŠ metodi – 52 savienojumi. Tomēr šo četru savienojumu daļa sastāda tikai 0,19% no ar ACS metodi noteiktās kopējās darvas masas. Ar UAŠ metodi identificēto savienojumu skaits ir lielāks tāpēc, ka ar šo metodi izdevās papildus noteikt vairākus smagās darvas komponentus. Tā, piemēram, ar UAŠ metodi noteikts benz(a)pirēns (masas

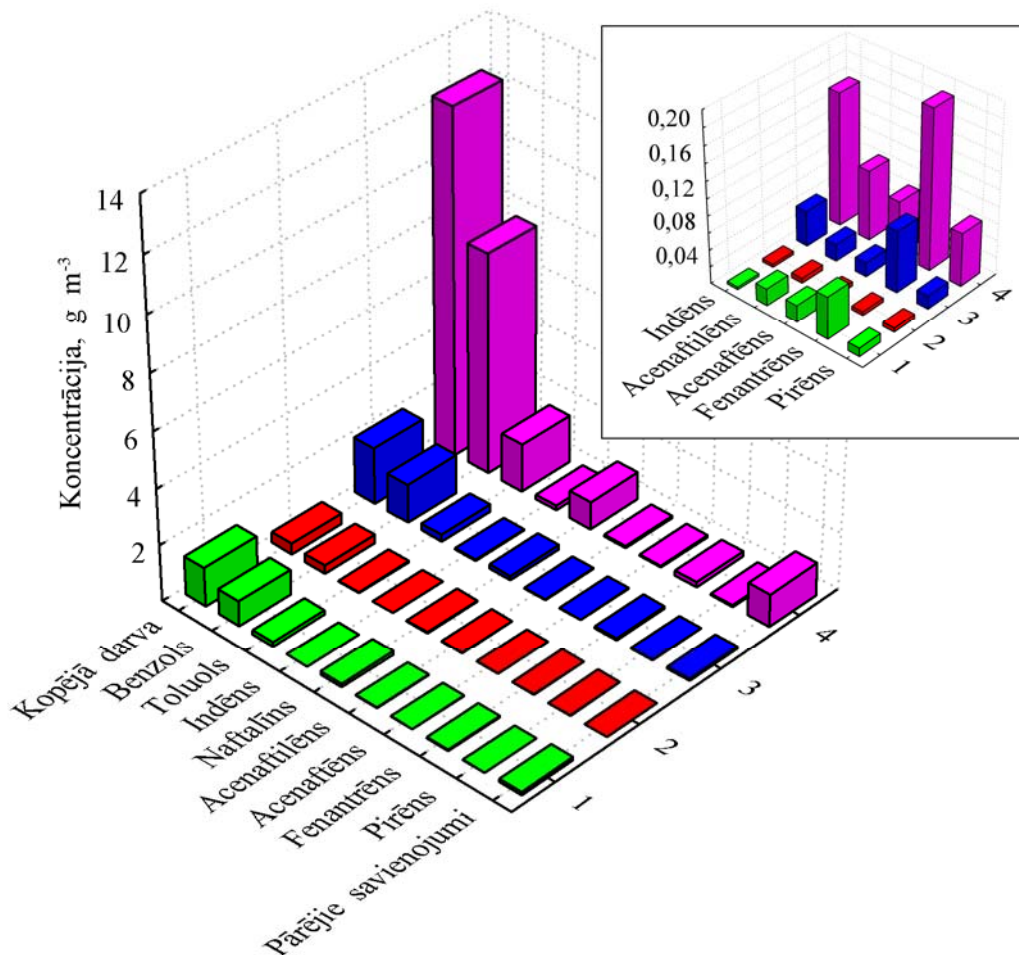
koncentrācijā, kas nedaudz pārsniedz detektēšanas robežu), bet izmantojot ACS metodi, benz(a)pirēns netika konstatēts. Tas liecina par to, ka UAS metode ir jutīgāka attiecībā pret darvas smagajiem komponentiem. Pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas ar UAS metodi identificēto savienojumu skaits palielinājās līdz 59, bet analizējot „gravimetrisko darvu” – līdz 63; no jauna noteikto savienojumu masas daļa no kopējās darvas masas (kas noteikta ar ACS metodi), ir attiecīgi 0,41% un 0,48%. Darvas komponentu skaita palielināšanos var izskaidrot ar šķīduma koncentrēšanu ietvaicējot, pie kam daži savienojumi, kuru masas koncentrācija sākotnēji bija zem detektēšanas robežas, kļūst nosakāmi. Tika salīdzināti arī rezultāti, kas iegūti ar „gravimetriskās darvas” metodi. Nosverot darvu pēc žāvēšanas, tika iegūts par 1,43% lielāks rezultāts, nekā pēc šīs darvas izšķīdināšanas šķīdinātājā un sekojošas gāzu hromatogrāfijas analīzes. Izskaidrojums tam varētu būt tāds, ka gravimetriski nosaka arī savienojumus, kuru koncentrācija ļoti maza un kurus nevar noteikt hromatogrāfiski, kā arī augstmolekulārus savienojumus, kas neatgriezeniski sorbējas gāzu hromatogrāfijas kolonnā.

Salīdzinot biomasas gazifikācijas procesā radušās ģeneratorgāzes darvas divas paraugu ņemšanas metodes – uztveršanu aukstā šķīdinātājā (UAS) un adsorbciju uz cieta sorbenta (ACS) – izvērtētas katras metodes priekšrocības un trūkumi. ACS metode ir daudz ātrāka lietošanā. Paraugu ņemšanas laiks šajā metode aizņem 2 minūtes (salīdzinot ar UAS metodi – 20 minūtes). Paraugu ņemšanas iekārta ir vieglāka, vienkāršāka lietošanā un apkalpošanā. Rezultāti, kas iegūti ar ACS metodi, analizējot kopējo darvu (iekļaujot viegli gaistošos savienojumus) ir pilnīgāki par rezultātiem, kas iegūti ar UAS metodi. Analizējot individuālus savienojumus, ACS metode ir jutīgāka par UAS metodi attiecībā uz benzolu, toluolu un ksiloliem. UAS metodes priekšrocība ir tā, ka šī metode ir nedaudz jutīgāka pret darvas smagajiem komponentiem, ļaujot noteikt vairāk individuālu savienojumu, kaut gan to daļa kopējā darvā ir salīdzinoši maza. Ja nav nepieciešams noteikt individuālu savienojumu koncentrāciju, ar UAS metodi var noteikt „gravimetrisko darvu”, neanalizējot viegli gaistošos darvas komponentus. Izvēloties metodi, jāņem vērā, vai ir nepieciešams noteikt viegli gaistošo savienojumu saturu, vai arī ir nepieciešamība noteikt pēc iespējas vairāk individuālu savienojumu un vai ir paraugu ņemšanas laika ierobežojumi. Vairumā gadījumu optimālāka ir ACS metode.

### 3.9. Dažādu tipu gāzģeneratoru salīdzināšana

Pētījumiem izvēlēti četri dažādu tipu gāzģeneratori. Pirmais gāzģenerators – nekustīgā slāņa lejupdedzes līdzplūsmas gāzģenerators, kas atrodas Daugavpilī, kā biomasu izmanto koka skaidas. Vēl divi gāzģeneratori – „jaunais” un „vecais” cirkulējošā slāņa gāzģeneratori atrodas Rēzeknes rajonā, kā biomasu tiek izmantota kūdra. Un vēl viens gāzģenerators – nekustīgā slāņa augšupdedzes pretplūsmas gāzģenerators atrodas Madonā, kā biomasu izmanto koka šķeldu. Teorētiski darvas koncentrācija ģeneratorgāzē dažādu tipu gāzģeneratoros jūtami atšķiras. Piemēram, nekustīgā slāņa pretplūsmas gāzģeneratora ražotā ģeneratorgāzē darvas koncentrācija sasniedz 50–150 g m<sup>-3</sup>, cirkulējošā slāņa gāzģeneratora – 7–10 g m<sup>-3</sup> un nekustīgā slāņa līdzplūsmas gāzģeneratora – 0,5–2 g m<sup>-3</sup> (Bridgwater, 1995, Milne et al., 1998) [38, 39]. Tāpēc galvenais uzdevums šajā eksperimentā bija aprobēt darvas paraugu ņemšanas iekārtu dažādos apstākļos, kad darvas koncentrācija ģeneratorgāzē var svārstīties no simtiem miligramu līdz desmitiem vai pat līdz simtiem gramu darvas uz kubikmetru ģeneratorgāzes. Atkarībā no kopējās darvas koncentrācijas analīzei tika ņemti dažādi ģeneratorgāzes tilpumi. Madonā caur paraugu ņemšanas iekārtu tika laisti 100 ml ģeneratorgāzes, Daugavpilī un Rēzeknē „vecā” gāzģeneratora gadījumā – 200 ml un

„jaunā” gāzģeneratora gadījumā – 300 ml. 3.32. attēlā apkopoti rezultāti no visiem četriem gāzģeneratoriem, ņemot vērā kopējās darvas koncentrācijas, kā arī koncentrācijas visizplatītākajiem darvas komponentiem: benzolam, toluolam, indēnam, naftalīnam, acenaftilēnam, acenaftēnam, fenantrēnam un pirēnam, kā arī parādīta summārā masas koncentrācija visiem pārējiem savienojumiem.

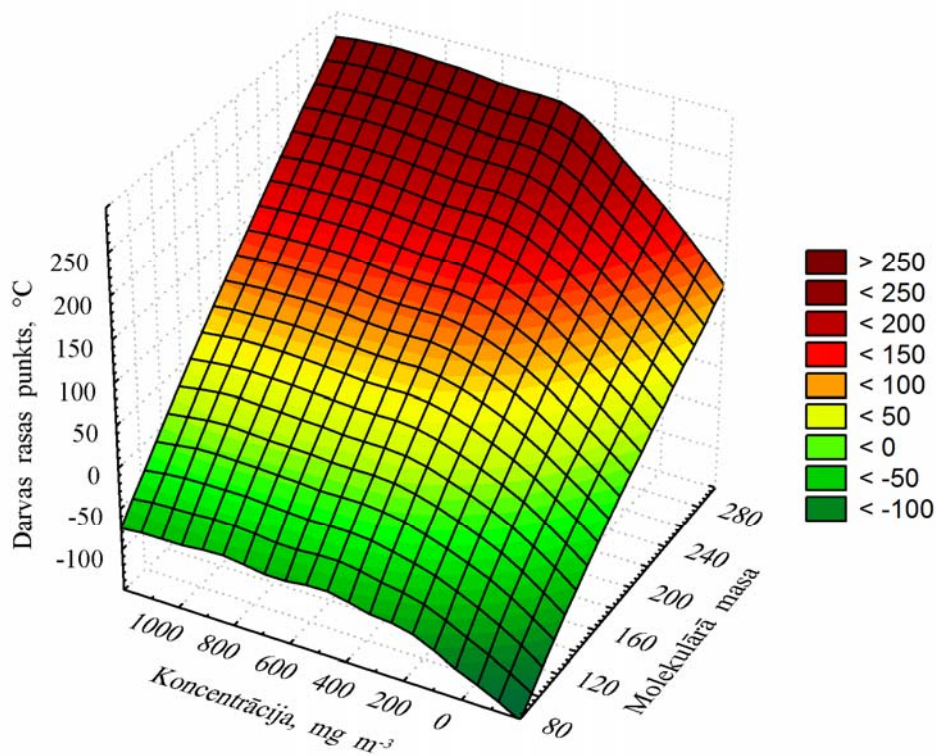


**3.32. att. Dažādu gāzģeneratoru kopējās darvas un individuālo komponentu koncentrācijas ģeneratorgāzēs**

1 – nekustīgā slāņa līdzplūsmas gāzģenerators; 2 – „jaunais” cirkulējošā slāņa gāzģenerators; 3 – „vecais” cirkulējošā slāņa gāzģenerators; 4 – nekustīgā slāņa pretplūsmas gāzģenerators

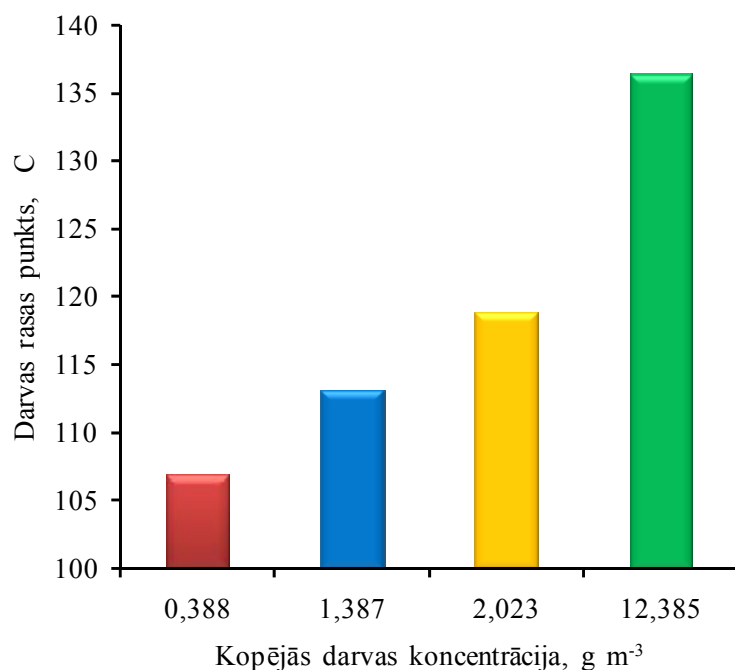
Kā redzams 3.32. attēlā, kopējā darvas masas koncentrācija svārstās robežās no 388 mg m<sup>-3</sup> līdz 12,385 g m<sup>-3</sup>. Individuālo darvas komponentu koncentrācijas arī atšķiras. Piemēram, benzola masas koncentrācija svārstās robežās no 292 mg m<sup>-3</sup> līdz 7,93 g m<sup>-3</sup>, toluola – no 31 mg m<sup>-3</sup> līdz 1,73 g m<sup>-3</sup>, naftalīna – no 32 mg m<sup>-3</sup> līdz 0,99 g m<sup>-3</sup>, un fenantrēna – no 4,6 mg m<sup>-3</sup> līdz 189 mg m<sup>-3</sup>. Augšminētie skaitļi rāda, ka paraugu ņemšanas iekārtu ar diviem sorbentiem var izmantot plašā darvas koncentrācijas diapazonā, nepieciešamības gadījumā to var paplašināt, mainot ģeneratorgāzes paraugu ņemšanas tilpumus.





**3.33. att. Darvas rasas punkta atkarība no individuālā darvas savienojuma koncentrācijas un molekulāras masas**

Kā redzams 3.33. attēlā, darvas rasas punkts atkarīgs no individuālo darvas savienojumu koncentrācijām un molekulārām masām. No iegūtajiem datiem var secināt, jo mazāka savienojuma koncentrācija ģeneratorgāzē un jo mazāka šī savienojuma molekulārā masa, jo mazāk šis savienojums ietekmē darvas rasas punktu. No grafika arī var secināt, ka darvas rasas punktu savienojuma molekulārā masa ietekmē vairāk, nekā savienojuma koncentrācija. Darvas vieglie komponenti, tādi kā benzols un toluols, pie jebkuras koncentrācijas praktiski neietekmē darvas rasas punktu. Un otrādi, darvas smagie komponenti (pirēns, krizēns, koronēns) pat mazā koncentrācijā jūtami ietekmē darvas rasas punktu. Piemēram, ja benzola koncentrācija ģeneratorgāzē ir 10000 mg m<sup>-3</sup>, darvas rasas punkts būs -32 °C (reālos apstākļos ģeneratorgāze līdz tādai temperatūrai neatdziest, un darvas kondensācija nenotiks), bet ja koronēna koncentrācija ģeneratorgāzē ir tikai 1 mg m<sup>-3</sup>, darvas rasas punkts būs 170 °C.



### 3.34. att. Darvas rasas punkta atkarība no kopējās darvas koncentrācijas

3.34. attēlā parādīti darvas rasas punkti visiem četriem izpētītajiem gāzģeneratoriem. Labi redzama sakarība – jo lielāka kopējās darvas koncentrācija, jo lielāks darvas rasas punkts. Tas nozīmē, ka pie lielākas kopējās darvas koncentrācijas darvas kondensācija sākas pie zemākas temperatūras. Tas vēl reiz apstiprina, cik svarīga ir ģeneratorģazes attģrģšana no darvas. Pie kopģjģ darvas koncentrģcijas 388 mg m<sup>-3</sup> diezin vai notiek darvas kondensģcija, jo ģeneratorģzes temperģtura parasti augstģka par 100 °C, bet pie kopģjģ darvas koncentrģcijas 12,385 g m<sup>-3</sup> caurulģs, pa kurģm tiek transportģta ģeneratorģģze, atdziģšanas gadģjumģ iespģjama darvas kondensģcija. Vģl lielģkas darvas kondensģcijas problģmas var rasties gģzģgeneratoros, kuros darvas koncentrģcija ģeneratorģģzģ var sasniegt 100–150 g m<sup>-3</sup>.

### 3.11. Automobiģu motoru izplģdes gģzes analģze

Oģģģdeģraģu paraģu ņemģšanai izplģdes gģzģs automobiģa izpģtģjģ ievieto paraģu ņemģšanas iekģrtu, kas sastģv no divģm sorbcģjas kolonnģm (500 mg aminopropilsilicģgela un 100 mg aktivģtģs oģles). Tģ kģ oģģģdeģraģu koncentrģcija izplģdes gģzģs iespģjams ir mazģka nekģ darvas koncentrģcija ģeneratorģģzģ, jģpalielina analģzei nepiecieģamģis gģzes tilpums. Tģpģc izplģdes gģzes ar sģkģna palģdzģbu 10 minģtes sģknģja caur sorbcģjas kolonnģm ar ātrumu 100 ml min<sup>-1</sup>, řai laikģ caur abģm sorbentģm izplģda 1000 ml gģzes. Mģrģjumi tģka veikti, kad dzinģjs, kurř darbojas tukřģgaitģ, tģka uzsildģts lģdz darba temperģturai. 3.17. tabulģ parģdģti viena automobiģa (Audi A6 1999. gada raģojums, 2,4 litru benzģna dzinģjs) izplģdes gģzģs identificģtie savģenojumi. řģ automobiģa izplģdes gģzģs, veicot tehnģsko apskati, tģka konstatģti CH ar koncentrģciju 266 ppm. Tabulģ tģka doti savģenojumu nosaukumi un to izdalģšanas laiki, katras vielas masas koncentrģcija izplģdes gģzģ, kģ arģ masas daģa no kopģjģ oģģģdeģraģu daudzuma. Tabulģ arģ dots katra savģenojuma sadalģjums procentos starp abģm sorbentģm – aminopropilsilicģgels un aktivģtģ oģle.

3.17. tabula

**Automobiļa (Audi A6 1999. gada ražojums, 2,4 litru benzīna dzinējs) izplūdes  
gāzēs identificētie savienojumi. Paraugu skaits n=3**

N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Savienojuma koncentrācija, mg m <sup>-3</sup>	Masas daļa, %	Savienojuma sadalījums starp abiem sorbentiem, %
1.	2,153	1-Metil-1-ciklopentēns	7,89±0,45	0,60	0/100
2.	2,192	3,3-Dimetilpentāns	1,09±0,09	0,08	0/100
3.	2,234	Benzols	140,33±9,64	10,59	4/96
4.	2,292	2,3-Dimetilpentāns	10,83±0,91	0,82	2/98
5.	2,342	2-Metilheksāns	6,94±0,33	0,52	0/100
6.	2,401	3-Metilheksāns	24,67±1,21	1,86	2/98
7.	2,475	Cikloheksēns	1,15±0,10	0,09	0/100
8.	2,539	cis-1,3-Dimetilciklopentāns	5,44±0,43	0,41	0/100
9.	2,578	5-Metil-1-heksēns	3,06±0,30	0,23	0/100
10.	2,618	1,2-Dimetilciklopentāns	3,43±0,21	0,26	0/100
11.	2,687	3-Metil-2-heksēns	0,33±0,04	0,03	0/100
12.	2,751	Heptāns	17,32±1,20	1,31	3/97
13.	2,814	3-Metil-3-heksēns	3,34±0,14	0,25	0/100
14.	2,888	2-Heptēns	1,13±0,07	0,09	0/100
15.	2,949	3-Etil-1-pentēns	0,73±0,06	0,05	0/100
16.	2,982	4,4-Dimetilciklopentāns	1,23±0,04	0,09	0/100
17.	3,127	2,2-dimetilheksāns	1,53±0,04	0,12	0/100
18.	3,185	Metilcikloheksāns	8,67±0,62	0,65	2/98
19.	3,336	2,5-Dimetilheksāns	2,04±0,18	0,15	0/100
20.	3,373	2,4-Dimetilheksāns	1,81±0,17	0,14	10/90
21.	3,417	Etilciklopentāns	2,10±0,22	0,16	0/100
22.	3,566	3-Metil-5-heptēns	2,62±0,11	0,20	0/100
23.	3,655	3-Etil-3-heksēns	0,52±0,03	0,04	0/100
24.	3,763	1,2,3-Trimetilciklopentāns	0,88±0,05	0,07	0/100
25.	3,849	2-Metil-2,4-heksadiēns	1,64±0,09	0,12	0/100
26.	3,937	Etilidenciklopentāns	0,98±0,07	0,07	0/100
27.	4,011	2,3,4-Trimetil-2-pentēns	0,55±0,02	0,04	0/100
28.	4,072	2,3-Dimetilheksāns	1,76±0,08	0,13	0/100
29.	4,211	Toluols	324,61±19,17	24,50	15/85
30.	4,485	3-Metilheptāns	13,42±1,08	1,01	7/93
31.	4,681	cis-1,4-Dimetilcikloheksāns	3,67±0,21	0,28	6/94
32.	4,766	trans-1,3-Dimetilcikloheksāns	0,87±0,07	0,07	0/100
33.	4,940	trans-1,3-Dimetilcikloheksāns	0,38±0,01	0,03	0/100
34.	5,016	1-Metil-3-etilciklopentāns	0,97±0,04	0,07	0/100
35.	5,103	1-Metil-2-etilciklopentāns	1,51±0,10	0,11	0/100
36.	5,249	2,5-Dimetil-2,4-heksadiēns	0,65±0,04	0,05	0/100
37.	5,368	1,2-dimetil-Cikloheksāns	0,99±0,06	0,07	0/100
38.	5,470	Oktāns	8,24±1,02	0,62	9/91
39.	5,586	trans-1,4-Dimetilcikloheksāns	1,10±0,09	0,08	0/100
40.	5,665	1,2,3-Trimetilciklopentāns	0,80±0,04	0,06	0/100
41.	5,732	2,3-Dimetil-2-heksēns	0,26±0,03	0,02	0/100

N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Savienojuma koncentrācija, mg m <sup>-3</sup>	Masas daļa, %	Savienojuma sadalījums starp abiem sorbentiem, %
42.	5,769	(1-Metiletil)-Ciklopentāns	0,18±0,02	0,01	0/100
43.	5,879	3,4,5-Trimetilheptāns	0,23±0,03	0,02	0/100
44.	6,018	2,2-Dimetilheptāns	0,32±0,04	0,02	0/100
45.	6,087	1-Metil-2-etilciklopentāns	0,41±0,03	0,03	0/100
46.	6,111	2,4-Dimetilheptāns	0,63±0,03	0,05	0/100
47.	6,326	2,6-Dimetilheptāns	0,95±0,07	0,07	0/100
48.	6,390	Etilcikloheksāns	0,44±0,02	0,03	0/100
49.	6,471	2,5-Dimetilheptāns	3,28±0,21	0,25	14/86
50.	6,577	1,2,4-Trimetilcikloheksāns	0,25±0,03	0,02	0/100
51.	6,885	1,3,5-Trimetilcikloheksāns	0,39±0,02	0,03	0/100
52.	7,018	Etilbenzols	86,76±5,93	6,55	37/63
53.	7,076	4-Etilheptāns	0,42±0,04	0,03	0/100
54.	7,165	4-Metiloktāns	2,90±0,18	0,22	17/83
55.	7,227	<i>m</i> -Ksilols	163,36±9,11	12,33	43/57
56.	7,257	<i>p</i> -Ksilols	43,78±1,87	3,30	43/57
57.	7,344	3-Metiloktāns	4,70±0,33	0,35	22/78
58.	7,417	1,2,4-Trimetilcikloheksāns	0,17±0,02	0,01	0/100
59.	7,552	1,2,4-Trimetilcikloheksāns	0,17±0,03	0,01	0/100
60.	7,602	1-Metil-2-propilciklopentāns	0,44±0,03	0,03	0/100
61.	7,648	4-Etil-3-heptēns	0,57±0,06	0,04	21/79
62.	7,690	<i>o</i> -Ksilols	72,07±4,20	5,44	51/49
63.	7,929	Nonāns	3,52±0,29	0,27	41/59
64.	8,021	cis-1-Etil-4-metilcikloheksāns	0,53±0,04	0,04	0/100
65.	8,087	cis-1-Etil-4-metilcikloheksāns	0,17±0,03	0,01	0/100
66.	8,301	(1-Metiletil)-benzols	4,53±0,33	0,34	75/25
67.	8,357	2,2,3,3-Tetrametilpentāns	0,27±0,03	0,02	0/100
68.	8,442	Propilciklopentāns	0,39±0,04	0,03	0/100
69.	8,501	Propilcikloheksāns	0,11±0,02	0,01	0/100
70.	8,529	2,6-Dimetiloktāns	0,70±0,05	0,05	60/40
71.	8,607	2,5-Dimetiloktāns	0,24±0,03	0,02	0/100
72.	8,810	Propilbenzols	13,56±1,00	1,02	86/14
73.	8,860	5,6-Dimetildekāns	0,55±0,03	0,04	59/41
74.	8,934	1-Etil-3-metilbenzols	56,84±2,90	4,29	90/10
75.	8,982	1-Etil-2-metilbenzols	25,46±1,66	1,92	91/9
76.	9,033	2-Metilnonāns	0,24±0,02	0,02	0/100
77.	9,067	1,2,3-Trimetilbenzols	21,28±1,75	1,61	93/7
78.	9,131	3-Metilnonāns	1,36±0,10	0,10	68/32
79.	9,197	1-Etil-3-metilbenzols	19,12±1,04	1,44	93/7
80.	9,260	Fenols	0,18±0,01	0,01	100/0
81.	9,317	Benznitrils	0,17±0,04	0,01	100/0
82.	9,436	1,2,3-Trimetilbenzols	62,83±4,19	4,74	97/3
83.	9,466	1-Etenil-3-metilbenzols	0,30±0,02	0,02	100/0
84.	9,559	Dekāns	1,05±0,09	0,08	83/17
85.	9,640	Butilbenzols	0,71±0,06	0,05	100/0

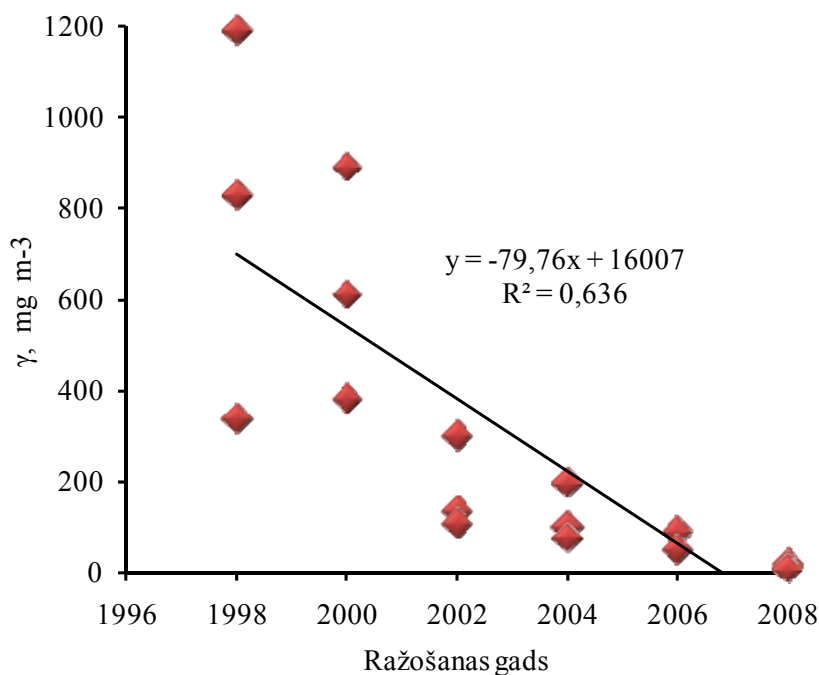


N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Savienojuma koncentrācija, mg m <sup>-3</sup>	Masas daļa, %	Savienojuma sadalījums starp abiem sorbentiem, %
86.	9,663	2-Fenilpropanāls	0,63±0,06	0,05	100/0
87.	9,817	1,3,5-Trimetilbenzols	13,86±1,02	1,05	99/1
88.	9,882	1,2-Dimetil-3-etilbenzols	0,29±0,05	0,02	100/0
89.	9,999	Indāns	10,37±0,82	0,78	94/6
90.	10,077	3,4-Dimetilundekāns	0,19±0,03	0,01	100/0
91.	10,129	Indēns	0,15±0,04	0,01	100/0
92.	10,181	1,2-Dietilbenzols	4,68±0,37	0,35	100/0
93.	10,224	1-Metil-3-propilbenzols	6,34±0,61	0,48	100/0
94.	10,300	1-Metilpropilbenzols	9,97±0,58	0,75	100/0
95.	10,308	1-Metil-2-(1-metiletil)-benzols	5,78±0,41	0,44	100/0
96.	10,352	4-Metildekāns	0,39±0,04	0,03	100/0
97.	10,407	1-Metilpropilbenzols	2,43±0,19	0,18	100/0
98.	10,425	2-Metilbenzaldehīds	0,36±0,05	0,03	100/0
99.	10,482	3-Metildecāns	0,66±0,04	0,05	100/0
100.	10,535	2-Etil-1,4-dimetilbenzols	5,56±0,44	0,42	100/0
101.	10,568	1-Metil-4-(1-metiletil)-benzols	4,92±0,61	0,37	100/0
102.	10,606	1-Etenil-4-etilbenzols	0,43±0,02	0,03	100/0
103.	10,645	4-Etil-1,2-dimetilbenzols	10,61±0,88	0,80	100/0
104.	10,702	4-Etil-1,3-dimetilbenzols	0,53±0,04	0,04	100/0
105.	10,800	1-Metil-4-(1-propenil)-benzols	0,14±0,03	0,01	100/0
106.	10,843	Undekāns	1,06±0,11	0,08	100/0
107.	10,877	1-Etil-2,4-dimetilbenzols	1,93±0,13	0,15	100/0
108.	11,025	1,2,3,4-Tetrametilbenzols	4,00±0,21	0,30	100/0
109.	11,067	1,2,3,5-Tetrametilbenzols	5,20±0,19	0,39	100/0
110.	11,141	(2-Metil-1-propenil)-benzols	0,15±0,03	0,01	100/0
111.	11,245	1-(4-Metilfenil)-1-propanons	0,79±0,09	0,06	100/0
112.	11,300	1-Metil-2-(2-propenil)-benzols	3,74±0,19	0,28	100/0
113.	11,341	1-(4-Metilfenil)-1-propanons	0,49±0,03	0,04	100/0
114.	11,401	5-Metilindāns	3,63±0,20	0,27	100/0
115.	11,428	1-Etil-2,3-dimetilbenzols	2,16±0,11	0,16	100/0
116.	11,514	1,3-Dietil-5-metilbenzols	1,37±0,12	0,10	100/0
117.	11,567	(1,1-Dimetilpropil)-benzols	0,48±0,06	0,04	100/0
118.	11,593	1-Etil-4-(1-metiletil)-benzols	0,48±0,05	0,04	100/0
119.	11,675	1-(4-Metilfenil)-1-propanons	0,49±0,09	0,04	100/0
120.	11,827	Naftalīns	7,67±0,30	0,58	100/0
121.	11,919	1-Metil-4-tert-butilbenzols	1,37±0,11	0,10	100/0
122.	12,030	1-Etil-4-(1-metiletil)-benzols	0,24±0,04	0,02	100/0
123.	12,304	3,4-Dimetilacetofenons	0,31±0,04	0,02	100/0
124.	12,482	2,2-Dimetilindāns	0,24±0,03	0,02	100/0
125.	12,972	2-Metilnaftalīns	1,46±0,09	0,11	100/0
126.	13,125	1-Metilnaftalīns	0,64±0,08	0,05	100/0
127.	13,934	Etilnaftalīns	0,09±0,02	0,01	100/0
128.	14,051	1,2-Dimetilnaftalīns	0,11±0,03	0,01	100/0
129.	14,181	1,3-Dimetilnaftalīns	0,11±0,04	0,01	100/0

N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Savienojuma koncentrācija, mg m <sup>-3</sup>	Masas daļa, %	Savienojuma sadalījums starp abiem sorbentiem, %
130.	14,891	Pentadekāns	0,16±0,03	0,01	100/0
131.	15,897	Heksadekāns	0,12±0,02	0,01	100/0
132.	16,067	2,3-Difenilbutāns	0,04±0,02	0,01	100/0
133.	17,857	Fenantrēns	0,04±0,01	0,01	100/0
Kopā:			1324,85±91,44	100,00	

Kā redzams 3.17. tabulā pētāmā automobiļa izplūdes gāzēs tika konstatēti un identificēti 133 savienojumi, daži no tiem tika identificēti ar nelielu ticamību. Savienojumi pamatā ir aromātiskie, alifātiskie un alicikliskie ogļūdeņraži. Benzola, toluola un ksilolu masas daļa sastāda 56,17% no kopējā savienojumu daudzuma, bet visu aromātisko ogļūdeņražu atvasinājumu masas daļa ir 86,67%. Ņemot vērā to, ka izplūdes gāzēs lielāko daļu no ogļūdeņražiem sastāda aromātisko ogļūdeņražu atvasinājumi, kā arī to, ka piesātināto un nepiesātināto ogļūdeņražu paraugu ņemšanai var izmantot aktivēto ogli, var secināt, ka paraugu ņemšanas iekārtu ar diviem sorbentiem iespējams izmantot automobiļa izplūdes gāzu ogļūdeņražu analīzei. Par divu sorbentu izmantošanas nepieciešamību secinām no datiem par savienojumu sadalījumu starp sorbentiem. Viegļāk gaistošie savienojumi galvenokārt iziet caur pirmo sorbentu un adsorbējas uz otrā, savienojumi no tabulas vidusdaļas izvietojas vienmērīgi uz abiem sorbentiem, bet mazāk gaistošie savienojumi galvenokārt adsorbējas uz pirmā sorbenta. Tāpat redzams, ka aromātiskie ogļūdeņraži pamatā adsorbējas uz aminopropilsilikagela, turpretim alifātiskie un alicikliskie ogļūdeņraži samērā viegli iziet caur šo sorbentu un adsorbējas uz aktivētās ogles.

Paraugu ņemšanas iekārtas darba pārbaudei, pie dažādas ogļūdeņražu koncentrācijas izplūdes gāzēs, tika izpētīti dažādu gadu ražojuma automobiļi. Pētījumiem tika ņemti automobiļi «Volkswagen Golf» ar 1,6 litru tilpuma benzīna dzinēju. Tika izpētīti pa trīs 1998., 2000., 2002., 2004., 2006. un 2008. gadā ražotie automobiļi. Paraugu ņemšana tika veikta pie uzsildīta dzinēja, tukšgaitā. Nav garantijas, ka visi automobiļi degvielu uzpildīja vienā un tai pašā uzpildes stacijā, bet tā kā tagad dažādās uzpildes stacijās benzīna kvalitāte stipri neatšķiras, tad šim apstāklim nevajadzētu būtiski ietekmēt rezultātus. Eksperimenta rezultāti parādīti 3.35. attēlā.



**3.35. att. Oglūdeņražu masas koncentrācijas izplūdes gāzēs dažādu gadu ražojuma automobiļos**

Kā redzams 3.35. attēlā, oglūdeņražu masas koncentrācijas svārstījās plašā diapazonā, no 1193 mg m<sup>-3</sup> vienai no 1998. gadā ražotai automašīnai līdz 7 mg m<sup>-3</sup> 2008. gadā ražotam automobilim. Kaut gan korelācija nav cieša, tomēr novērojama pakāpeniska oglūdeņražu satura samazināšanās izplūdes gāzēs jaunākā tipa automašīnās, tas uzskatāmi parādās laika periodā no 2000. līdz 2002. gadam, kad Eiropā tika ieviestas jaunas normas Euro 3, pēc kurām CH normai jābūt samazinātai divas reizes. Jāatzīmē plašā agrāk ražoto automašīnu rezultātu izkliede, kas saistīta ar stipri atšķirīgo dzinēju un izplūdes sistēmas tehnisko stāvokli.

### 3.12. Darvas komponentu identificēšana

Šajā darbā tika aprēķināti Kovača izdalīšanas indeksi un Lī izdalīšanas indeksi savienojumiem, kuri tika konstatēti ģeneratorgāzē, paraugu ņemšanai izmantojot no diviem sorbentiem sastāvošas iekārtas. Pētījumi tika veikti ar gāzģeneratoru, kura siltumjauda ~600 kWst, reaktora temperatūra ~850 °C, sausas biomasas patēriņš ~250 kg st<sup>-1</sup>, gaisa patēriņš ~120 kg st<sup>-1</sup>.

Tā kā ģeneratorgāzē konstatētie savienojumi atrodas ļoti plašā molekulasmasas un gaistamības diapazonā (visvieglākais – benzols ar molekulasmasu 78, bet pats smagākais – krizēns ar molekulasmasu 228), tāpēc praktiski nav iespējams veikt gāzhromatogrāfisko analīzi, izmantojot izotermisko programmu.

Mērījumi tika veikti ar šādu kolonnas temperatūras programmu: 30 °C (5 min); 30 °C→150 °C (15 °C min<sup>-1</sup>); 150 °C→210 °C (10 °C min<sup>-1</sup>); 210 °C (3 min). Gāzhromatogrāfiskās analīzes parametri: nesējgāze – hēlijs ar plūsmas ātrumu 1,6 ml min<sup>-1</sup>, inžektora temperatūra 250 °C, parauga tilpums 1 µl. Gāzu hromatogrāfijas kapilārkolonna: 30 m × 0,32 mm × 0,25 µm, nekustīgā fāze Rtx-5SIL-MS (5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksāns).

### 3.12.1. Kovača izdalīšanas indeksi

Aprēķinot Kovača izdalīšanas indeksus tika izmantots vienādojums, kas paredzēts gāzhromatogrāfiskās analīzes veikšanai ar programmējamām temperatūrām:

$$I_x = 100 \times \left[ \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + n \right] \quad (3)$$

Kā standartsavienojumi Kovača izdalīšanas indeksu aprēķināšanai tika izmantoti alkāni: n-heksāns (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) un normālo alkānu maisījums C<sub>7</sub>–C<sub>30</sub>, tā kā analizējamo darvas komponentu Kovača izdalīšanas indeksi atrodas intervālā no ~650 (benzols) līdz ~2500 (krizēns).

3.18. tabulā parādīti pēc 3. vienādojuma aprēķinātie Kovača izdalīšanas indeksi visiem 56 ģeneratorgāzē identificētajiem darvas komponentiem. Salīdzināšanai tabulā doti arī literatūras dati no pieciem dažādiem literatūras avotiem, no kuriem divos gadījumos tika pielietotas kapilārkolonnas ar līdzīgām mūsu pētījumos izmantotām nekustīgām fāzēm (5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksāns), vēl citos divos gadījumos ar nepolārām nekustīgām fāzēm (100%-dimetilpolisiloksāns) un vienā gadījumā – ar polāru nekustīgo fāzi.

Pirmajā 3.18. tabulas kolonā doti Kovača izdalīšanas indeksi, kuri iegūti mūsu pētījumos. Otrajā kolonā – rezultāti pēc Song un citi (Song et al., 2003) [210], kolonna: DB-5 (5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksāns); 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm; nesējgāze He; temperatūras programma: 40 °C → 310 °C (6 °C min<sup>-1</sup>). Trešajā kolonā – rezultāti pēc Rostads un Pereira (Rostad and Pereira, 1986) [211], kolonna: DB-5 (5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksāns); 30 m × 0,26 mm × 0,25 μm; nesējgāze He; temperatūras programma: 50 °C (4 min); 50 °C → 300 °C (6 °C min<sup>-1</sup>); 300 °C (20 min). Ceturtajā kolonā – rezultāti pēc Žangs un citi (Zhang et al., 1997) [212], kolonna: OV-1 (100%-dimetilpolisiloksāns); 25 m × 0,2 mm × 0,33 μm; nesējgāze N<sub>2</sub>; temperatūra 50 °C. Piektajā kolonā – rezultāti pēc Žangs un citi (Zhang et al., 2000) [213], kolonna: OV-1 (100%-dimetilpolisiloksāns); 25 m × 0,2 mm × 0,33 μm; nesējgāze N<sub>2</sub>; temperatūras programma: 100 °C → 180 °C (5 °C min<sup>-1</sup>). Un, visbeidzot, sestajā kolonā – pēc Viči un citi (Vichi et al., 2005) [214], kolonna: Supelcowax-10 (polietilēnglikols); 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm; nesējgāze He; temperatūras programma: 40 °C (10 min); 40 °C → 200 °C (3 °C min<sup>-1</sup>).

3.18. tabula

**Darvas savienojumu Kovača izdalīšanas indeksi**

N p. k.	Savienojums	Kovača izdalīšanas indeksi					
		Mūsu pētījumos iegūtie	Song et al., 2003	Rostad and Pereira, 1986	Zhang et al., 1997	Zhang et al., 2000	Vichi et al., 2005
1.	Benzols	649,20±0,07	656,1				
2.	Toluols	753,28±0,03	761,7		779		1026
3.	Furfuols	838,25±0,11					
4.	Etilbenzols	863,19±0,09	857,2				1114
5.	<i>p</i> -Ksilols	871,58±0,10	866,5		876		1129
6.	<i>m</i> -Ksilols	871,58±0,10	866,5		876		1129

N p. k.	Savienojums	Kovača izdalīšanas indeksi					
		Mūsu pētījumos iegūtie	Song et al., 2003	Rostad and Pereira, 1986	Zhang et al., 1997	Zhang et al., 2000	Vichi et al., 2005
7.	Etilbenzols	877,93±0,12					
8.	Stirols	889,84±0,09					
9.	<i>o</i> -Ksilols	890,54±0,08	891,2				
10.	Benzaldehīds	963,94±0,04					1512
11.	Anilīns	976,98±0,11		971			
12.	Fenols	981,72±0,07		998	950		
13.	Benznitrils	984,74±0,08					
14.	Benzfurāns	994,28±0,15		996			
15.	3-Metilstirols	998,40±0,11					
16.	Indāns	1035,11±0,09	1035,5	1036			
17.	Indēns	1045,04±0,05		1045	1059	1069,0	1467
18.	2-Metilbenznitrils	1069,12±0,03					
19.	4-Metilbenznitrils	1092,03±0,10					
20.	2-Metilbenzfurāns	1097,81±0,07		1109			
21.	3-Metilbenzfurāns	1105,71±0,09					
22.	7-Metilbenzfurāns	1109,79±0,13					
23.	Naftalīns	1190,57±0,07	1183,4	1187	1197		1730
24.	Benz[b]tiofēns	1198,19±0,05	1192,9	1195			
25.	Hinolīns	1245,30±0,17	1237,4	1239			
26.	2-Metilnaftalīns	1303,95±0,08	1296,3	1299	1301		1845
27.	1-Metilnaftalīns	1319,96±0,05	1313,4	1316	1318		1880
28.	1H-Ciklopropa[g] hinolīns	1359,88±0,09					
29.	Difenils	1388,15±0,13	1381,8	1384	1369	1392,2	
30.	1-Etilnaftalīns	1414,94±0,11	1400,0	1402	1393	1413,7	
31.	2,6-Dimetilnaftalīns	1416,77±0,10	1407,3	1409	1400	1425,6	
32.	1,3-Dimetilnaftalīns	1429,07±0,15	1422,3	1427	1414		
33.	1,6-Dimetilnaftalīns	1433,54±0,07	1427,3	1428	1431	1442,6	
34.	2-Etenilnaftalīns	1440,75±0,14					
35.	1,4-Dimetilnaftalīns	1449,90±0,12	1443,2	1447	1418		
36.	1,5-Dimetilnaftalīns	1452,03±0,15	1446,4	1450	1440		
37.	Acenaftilēns	1461,69±0,09		1456	1495		2188
38.	Acenaftēns	1494,92±0,04	1488,6	1493	1472		2132
39.	4-Metildifenils	1504,39±0,12	1497,3				
40.	Dibenzfurāns	1529,41±0,07	1520,9	1526	1504	1530,0	
41.	Acenaftenons	1577,77±0,09					
42.	1H-Fenalēns	1590,53±0,21					
43.	Fluorēns	1596,71±0,14	1587,9	1594	1557	1590,5	2331
44.	4-Metildibenzfurāns	1632,08±0,08					
45.	9H-Ksantēns	1640,89±0,18		1661	1620	1645,8	
46.	Dibenztiofēns	1767,83±0,14		1766	1717	1741,9	
47.	Fenantrēns	1795,93±0,20	1789,2	1794	1730	1769,7	2723
48.	Antracēns	1807,48±0,07	1800,0	1806	1739	1780,1	2733
49.	4H-Ciklopenta[def]	1930,52±0,15					

N p. k.	Savienojums	Kovača izdalīšanas indeksi					
		Mūsu pētījumos iegūtie	Song et al., 2003	Rostad and Pereira, 1986	Zhang et al., 1997	Zhang et al., 2000	Vichi et al., 2005
	fenantrēns						
50.	1-Metilantracēns	1938,54±0,19		1928		1920,7	
51.	Fluorantēns	2075,59±0,13	2076,5	2084		2038,9	3096
52.	Pirēns	2130,55±0,07	2132,5	2140		2080,4	3160
53.	Benz[a]fluorēns	2227,49±0,21				2167,6	
54.	Benz[b]fluorēns	2245,97±0,20					
55.	Benz[ghi]fluorantēns	2408,83±0,14				2410,8	
56.	Krizēns	2508,30±0,18	2494,9	2496		2474,4	

Tabulā nav aizpildītas visas ailes, jo ne visiem autoriem ir dati par visiem 56 mūsu pētījumos identificētajiem ģeneratorgāzes darvas komponentiem. Salīdzinot iegūtos rezultātus novērojama mūsu iegūto datu liela līdzība ar literatūrā dotajiem, kur tik izmantotas kapilārkolonnas ar nepolārām nekustīgām fāzēm (5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksāns un 100%-dimetilpolisiloksāns), un lielas atšķirības no literatūras datiem, kur tik izmantota kapilārkolonna ar polāru nekustīgo fāzi.

Lai pārbaudītu mūsu iegūtos Kovača izdalīšanas indeksus tika veikta korelācija starp visiem 3.18. tabulas datiem. Rezultātā iegūta korelācijas matrice (3.19. tab.). Kā redzams no korelācijas matricas, starp visiem datiem novērojama cieša pozitīva korelācija – no 0,9941 līdz 0,9999, turklāt korelācija praktiski nav atkarīga no tā, ar kādu nekustīgo fāzi kapilārkolonnas tika izmantotas Kovača izdalīšanas indeksu iegūšanai. Mūsu pētījumos iegūtie Kovača izdalīšanas indeksi tik pat cieši korelējas ar visiem augstāk minētajiem, pie kam mūsu datu korelācijas vidējais aritmētiskais līdzinās 0,9984, kas ir trešais rādītājs no sešiem (vislabākais Song et al., 2003 – 0,9993, vissliktākais Vichi et al., 2005 – 0,9971).

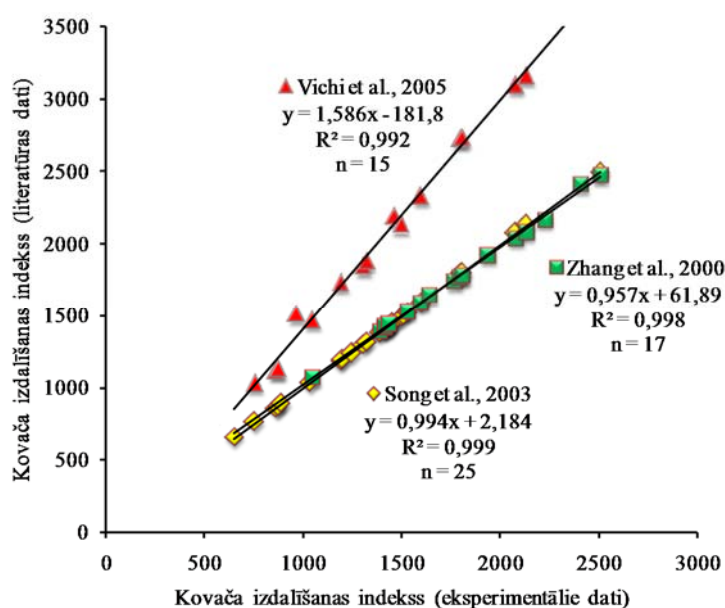
3.19. tabula

**Kovača izdalīšanas indeksu korelācijas matrice**

Kovača izdalīšanas indeksi	Mūsu pētījumos iegūtie	Song et al., 2003	Rostad and Pereira, 1986	Zhang et al., 1997	Zhang et al., 2000	Vichi et al., 2005
Mūsu pētījumos iegūtie	1	0,9999	0,9997	0,9975	0,9991	0,9960
Song et al., 2003	0,9999	1	0,9999	0,9988	0,9992	0,9984
Rostad and Pereira, 1986	0,9997	0,9999	1	0,9940	0,9991	0,9970
Zhang et al., 1997	0,9975	0,9988	0,9940	1	0,9996	0,9963
Zhang et al., 2000	0,9991	0,9992	0,9991	0,9996	1	0,9978
Vichi et al., 2005	0,9960	0,9984	0,9970	0,9963	0,9978	1

Korelācijas vidējais aritmētiskais	0,9985	0,9993	0,9980	0,9973	0,9990	0,9971
------------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Grafiski korelācija starp mūsu pētījumos iegūtajiem Kovača izdalīšanas indeksiem un literatūras datiem parādīta 3.36. attēlā. Mūsu rezultāti salīdzināti ar literatūras datiem, kuri iegūti kapilārkolonnās ar trim atšķirīgām nekustīgām fāzēm. Salīdzināšanai izvēlēti literatūras dati: 1) Songs un citi (Song et al., 2003) [210], nepolāra nekustīgā fāze DB-5 (5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksāns) – analogiska mums izmantotai; 2) Žangs un citi (Zhang et al., 2000) [213], nepolāra nekustīgā fāze OV-1 (100%-dimetilpolisiloksāns); 3) Viči un citi (Vichi et al., 2005) [214], polāra nekustīgā fāze Supelcowax-10. Grafikā tāpat parādīti determinācijas koeficienti ( $R = r^2$ , korelācijas koeficients kvadrātā), kuri attēlo variācijas daļu, kas kopīga diviem mainīgiem.



**3.36. att. Kovača izdalīšanas indeksu korelācija**

Kā redzams 3.36. attēlā, mūsu iegūto datu un literatūras datu kapilārkolonnās ar nepolārām nekustīgām fāzēm (DB-5 un OV-1) korelācijas grafiki praktiski sakrīt. Tāpēc var izdarīt secinājumu, ka aprēķinot Kovača izdalīšanas indeksus darvas sastāvā ietilpstošajiem savienojumiem, izmantojot kapilārkolonnu ar nepolāru nekustīgo fāzi praktiski nav atšķirības, kādu nekustīgo fāzi izmanto – 100%-dimetilpolisiloksānu vai 5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksānu. Korelācijas grafiks mūsu datiem ar datiem kapilārkolonnā ar polāru nekustīgo fāzi izvietojas zem cita leņķa salīdzinājumā ar iepriekšējiem grafikiem, ko arī varēja prognozēt, tā kā Kovača izdalīšanas indeksi uz polāras nekustīgās fāzes stipri atšķiras no indeksiem, kuri iegūti uz nepolāras nekustīgās fāzes. Kaut gan mūsu Kovača izdalīšanas indeksi paši par sevi stipri atšķiras no literatūrā minētajiem, kuri iegūti uz polāras nekustīgās fāzes, tomēr korelācija ir cieša, determinācijas koeficients –  $R^2 = 0,992$ . Vēl ciešāka korelācija ir starp mūsu un literatūras datiem uz 100%-dimetilpolisiloksāna nekustīgās fāzes –  $R^2 = 0,998$ , un kā varēja prognozēt, visciešākā korelācija tika iegūta starp mūsu datiem un literatūras datiem uz nekustīgo fāzi 5%-fenil-95%-dimetilpolisiloksāns –  $R^2 = 0,999$ .

Savienojumu Kovača izdalīšanas indeksus var aprēķināt ne tikai eksperimentāli, izmantojot n-alkānu standartsavienojumus, bet arī teorētiski. Lai to veiktu, vajag sastādīt lineāro (kvadrātvienādojumu, kubisko utt.) vienādojumu, ar kura palīdzību var matemātiski aprēķināt savienojuma Kovača izdalīšanas indeksu, zinot savienojuma izdalīšanas laiku. Šo aprēķina metodi var izmantot laika un standartsavienojumu taupīšanas gadījumos. Teorētiski iegūtos Kovača izdalīšanas indeksus var salīdzināt ar eksperimentāli iegūtajiem indeksiem. Mūsu pētījumos tika sastādīti vienādojumi Kovača izdalīšanas indeksu aprēķināšanai no izdalīšanas laikiem ne visiem darvas savienojumiem, bet tikai poliaromātiskiem ogļūdeņražiem. Lineārais vienādojums (13. vienādojums), kvadrātvienādojums (14. vienādojums), kubiskais vienādojums (15. vienādojums) un ceturtais pakāpes vienādojums (16. vienādojums) izskatās sekojoši:

$$I_{x \text{ teor.}} = 89,35 \times t_x + 207,1 \quad (13)$$

$$I_{x \text{ teor.}} = 1,966 \times t_x^2 + 34,89 \times t_x + 529,1 \quad (14)$$

$$I_{x \text{ teor.}} = -0,077 \times t_x^3 + 5,110 \times t_x^2 - 1,993 \times t_x + 643,6 \quad (15)$$

$$I_{x \text{ teor.}} = 0,002 \times t_x^4 - 0,212 \times t_x^3 + 7,508 \times t_x^2 - 18,34 \times t_x + 676,4 \quad (16)$$

kur

$I_{x \text{ teor.}}$  – komponenta x teorētiskais Kovača izdalīšanas indekss;

$t_x$  – komponenta x izdalīšanas laiks.

3.20. tabulā parādīti poliaromātisko savienojumu teorētiskie Kovača izdalīšanas indeksi, kuri aprēķināti ar lineāro, kvadrātvienādojumu un kubisko vienādojumu palīdzību, izmantojot izdalīšanas laikus. Tabulā arī doti eksperimentālie Kovača izdalīšanas indeksi, kuri iegūti, izmantojot n-alkānu standartsavienojumus, kā arī parādīts teorētisko un eksperimentālo rezultātu salīdzinājums.

3.20. tabula

**Darvas poliaromātisko savienojumu Kovača izdalīšanas indeksi, kuri aprēķināti, izmantojot n-alkānu standartsavienojumus ( $I_{x \text{ eksp.}}$ ) un izdalīšanas laikus ( $I_{x \text{ teor.}}$ )**

N p. k.	Savienojums	Kovača izdalīšanas indeksi, iegūti izmantojot						
		n-alkānus ( $I_{x \text{ eksp.}}$ )	lineāro vienādojumu, ( $I_{x \text{ teor.}}$ )	$\Delta$ , % ( $I_{x \text{ eksp.}}$ / $I_{x \text{ teor.}}$ )	kvadrātvienādojumu, ( $I_{x \text{ teor.}}$ )	$\Delta$ , % ( $I_{x \text{ eksp.}}$ / $I_{x \text{ teor.}}$ )	kubisko vienādojumu, ( $I_{x \text{ teor.}}$ )	$\Delta$ , % ( $I_{x \text{ eksp.}}$ / $I_{x \text{ teor.}}$ )
1.	Benzols	649,20	407,42	37,24	617,21	4,93	663,95	2,27
2.	Toluols	753,28	584,43	22,42	711,50	5,55	720,51	4,35
3.	Etilbenzols	863,19	835,05	3,26	871,41	0,95	855,26	0,92
4.	<i>p</i> -Ksiloli	871,58	853,37	2,09	884,31	1,46	867,38	0,48
5.	<i>m</i> -Ksiloli	871,58	853,37	2,09	884,31	1,46	867,38	0,48
6.	Etilbenzols	877,93	867,22	1,22	894,18	1,85	876,74	0,14
7.	Stirols	889,84	893,22	0,38	912,95	2,60	894,75	0,55
8.	<i>o</i> -Ksilols	890,54	894,74	0,47	914,06	2,64	895,82	0,59
9.	3-Metilstirols	998,40	1058,25	6,04	1039,87	4,20	1021,76	2,38
10.	Indāns	1035,11	1100,69	6,34	1074,67	3,82	1057,75	2,19



N p. k.	Savienojums	Kovača izdalīšanas indeksi, iegūti izmantojot						
		n-alkānus ( $I_{x \text{ eksp.}}$ )	lineāro vienādojumu, ( $I_{x \text{ teor.}}$ )	$\Delta$ , % ( $I_{x \text{ eksp.}}$ , $I_{x \text{ teor.}}$ )	kvadrāt- vienādo- jumu, ( $I_{x \text{ teor.}}$ )	$\Delta$ , % ( $I_{x \text{ eksp.}}$ , $I_{x \text{ teor.}}$ )	kubisko vienādo- jumu, ( $I_{x \text{ teor.}}$ )	$\Delta$ , % ( $I_{x \text{ eksp.}}$ , $I_{x \text{ teor.}}$ )
11.	Indēns	1045,04	1112,04	6,41	1084,13	3,74	1067,59	2,16
12.	Naftalīns	1190,57	1264,11	6,18	1216,99	2,22	1207,68	1,44
13.	2-Metilnaftalīns	1303,95	1366,15	4,78	1312,52	0,67	1309,54	0,44
14.	1-Metilnaftalīns	1319,96	1379,91	4,54	1325,79	0,44	1323,72	0,28
15.	Difenils	1388,15	1438,52	3,63	1383,38	0,34	1385,17	0,21
16.	1-Etilnaftalīns	1414,94	1461,84	3,31	1406,77	0,58	1410,09	0,34
17.	2,6-Dimetilnaftalīns	1416,77	1463,45	3,29	1408,39	0,59	1411,82	0,35
18.	1,3-Dimetilnaftalīns	1429,07	1474,26	3,16	1419,33	0,68	1423,47	0,39
19.	1,6-Dimetilnaftalīns	1433,54	1478,19	3,12	1423,32	0,71	1427,72	0,41
20.	2-Etenilnaftalīns	1440,75	1484,54	3,04	1429,78	0,76	1434,59	0,43
21.	1,4-Dimetilnaftalīns	1449,90	1492,58	2,94	1438,00	0,82	1443,33	0,45
22.	1,5-Dimetilnaftalīns	1452,03	1494,45	2,92	1439,92	0,83	1445,37	0,46
23.	Acenaftilēns	1461,69	1502,94	2,82	1448,63	0,89	1454,63	0,48
24.	Acenaftēns	1494,92	1532,16	2,49	1478,90	1,07	1486,74	0,55
25.	4-Metildifenils	1504,39	1540,56	2,40	1487,68	1,12	1496,04	0,56
26.	1H-Fenalēns	1590,53	1617,76	1,71	1569,99	1,29	1582,84	0,48
27.	Fluorēns	1596,71	1623,30	1,67	1576,01	1,30	1589,15	0,47
28.	Fenantrēns	1795,93	1802,80	0,38	1779,24	0,93	1799,22	0,18
29.	Antracēns	1807,48	1813,08	0,32	1791,36	0,88	1811,52	0,23
30.	4H-Ciklopenta[def]fenantrēns	1930,52	1921,01	0,49	1921,75	0,45	1942,12	0,60
31.	1-Metilantracēns	1938,54	1927,89	0,55	1930,25	0,43	1950,53	0,62
32.	Fluorantēns	2075,59	2043,96	1,52	2077,26	0,08	2093,26	0,85
33.	Pirēns	2130,55	2088,63	1,97	2135,62	0,24	2148,58	0,85
34.	Benz[a]fluorēns	2227,49	2164,40	2,77	2236,83	0,48	2242,66	0,74
35.	Benz[b]fluorēns	2245,97	2178,34	3,01	2255,76	0,44	2259,98	0,62
36.	Benz[ghi]fluorantēns	2408,83	2300,93	4,43	2426,35	0,78	2412,16	0,19
37.	Krizēns	2508,30	2366,42	5,66	2520,52	0,48	2493,08	0,61

No 3.20. tabulā parādītajiem datiem var secināt, ka izskaitļojot Kovača izdalīšanas indeksus teorētiski, precīzākus rezultātus var iegūt, izmantojot kubisko vienādojumu, vidējā starpība starp eksperimentāliem un teorētiskiem rezultātiem ir tikai 0,82%. Izmantojot kvadrātviensādojumu, vidējā starpība sasniedz 1,39%, bet izmantojot lineāro vienādojumu tā jau ir 4,53%. Izmantojot lineāro vienādojumu un izņemot no datiem benzola un toluola datus, kuri visvairāk izkrīt no lineārās sakarības, vidējā starpība samazinājās līdz 3,00%. It kā var secināt, jo lielākā vienādojuma pakāpe, jo precīzākus rezultātus var iegūt, bet izrādās, ka ceturtais pakāpes vienādojumu izmantot nav jēgas, jo starpība starp eksperimentāliem un teorētiskiem rezultātiem, salīdzinot ar kubisko vienādojumu, pieaug līdz 2,66%.

### 3.12.2. Lī izdalīšanas indeksi


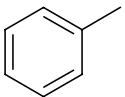
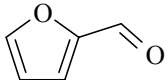
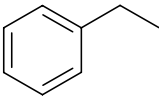
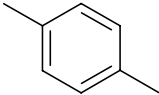
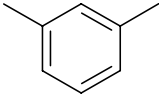
Lī izdalīšanas indeksu aprēķināšanai standartsavienojumi netika izmantoti, jo visi aprēķiniem nepieciešamie savienojumi jau atrodas starp analizējamiem darvas

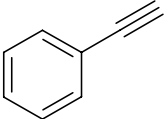
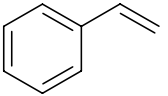
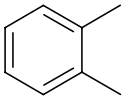
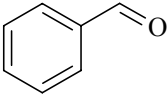
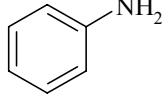
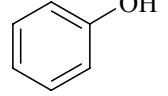
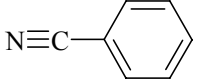
komponentiem: benzols ( $I = 100$ ), naftalīns ( $I = 200$ ), fenantrēns ( $I = 300$ ) un krizēns ( $I = 400$ ). Nebija nepieciešamības izmantot picēnu vai benz(ghi)perilēnu ( $I = 500$ ), jo savienojumi ar Lī izdalīšanas indeksiem virs 400 darvas analīzes procesā netika konstatēti. Lī izdalīšanas indeksu aprēķināšanai tika izmantots vienādojums:

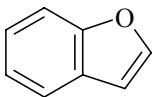
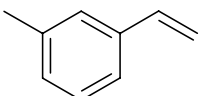
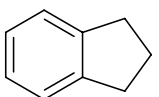
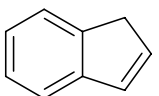
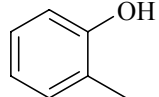
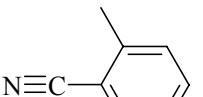
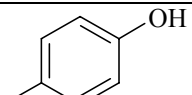
$$I_x = 100 \times \left[ \frac{t_x - t_z}{t_{z+1} - t_z} + z \right] \quad (4)$$

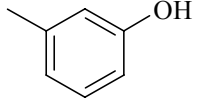
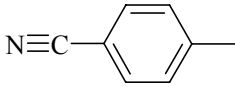
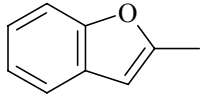
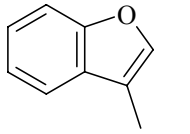
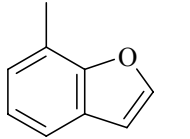
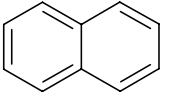
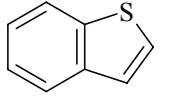
3.21. tabulā parādīti pēc 4. vienādojuma aprēķinātie Lī izdalīšanas indeksi visiem 59 identificētajiem ģeneratorgāzes darvas komponentiem. Tabulā arī dotas savienojumu struktūrformulas, molekulas un viršanas temperatūras no literatūras datiem (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2005) [215].

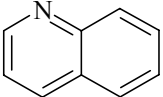
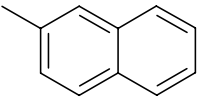
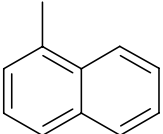
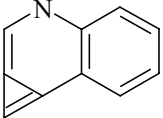
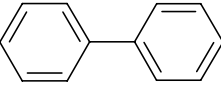
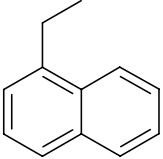
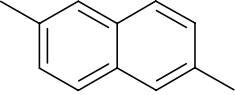
Darvas savienojumu Lī izdalīšanas indeksi, molekulmasas un viršanas temperatūras

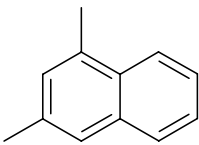
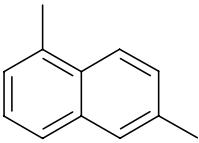
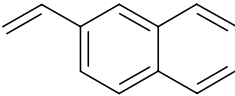
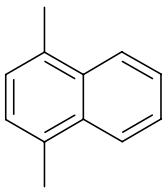
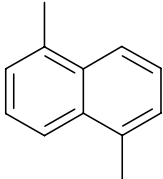
N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
1.	2,242	Benzols		78,11	80,09	100,00	-19,91
2.	4,223	Toluols		92,14	110,63	120,66±0,03	-10,03
3.	6,419	Furfuols		96,08	161,7	143,56±0,07	18,14
4.	7,028	Etilbenzols		106,17	136,16	149,92±0,02	-13,76
5.	7,233	<i>p</i> -Ksilols		106,17	138,23	152,05±0,03	-13,82
6.	7,233	<i>m</i> -Ksilols		106,17	139,07	152,05±0,03	-12,98

N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
7.	7,388	Etilbenzols		102,14	143	153,67±0,03	-10,67
8.	7,679	Stirols		104,15	145	156,71±0,04	-11,71
9.	7,696	<i>o</i> -Ksilols		106,17	144,5	156,88±0,05	-12,38
10.	8,966	Benzaldehīds		106,12	178,8	170,13±0,02	8,67
11.	9,178	Anilīns		93,13	184,17	172,34±0,11	11,83
12.	9,255	Fenols		94,11	181,87	173,14±0,04	8,73
13.	9,304	Benznitrils		103,12	191,1	173,65±0,07	17,45

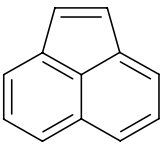
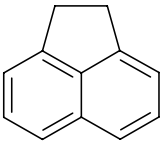
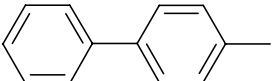
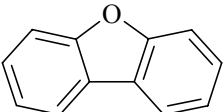
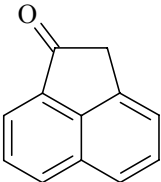
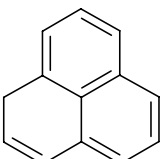
N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
14.	9,459	Benzfurāns		118,13	174	175,27±0,05	-1,27
15.	9,526	3-Metilstirols		118,18	169,8	175,97±0,08	-6,17
16.	10,001	Indāns		118,18	177,97	180,92±0,04	-2,95
17.	10,128	Indēns		116,16	182	182,25±0,07	-0,25
18.	10,231	<i>o</i> -Krezols		108,14	191,04	183,32±0,10	7,72
19.	10,436	2-Metilbenzitrils		117,15	205	185,46±0,12	19,54
20.	10,498	<i>p</i> -Krezols		108,14	201,98	186,11±0,07	15,87

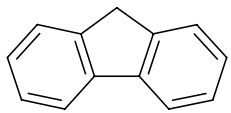
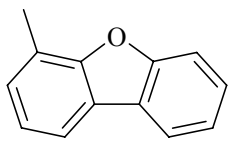
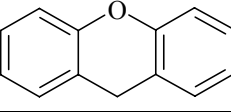
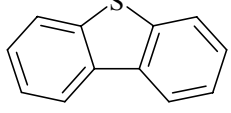
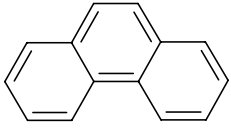
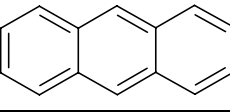
N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
21.	10,498	<i>m</i> -Krezols		108,14	202,27	186,11±0,08	16,16
22.	10,729	4-Metilbenzitrils		117,15	217	188,52±0,05	28,48
23.	10,803	2-Metilbenzofurāns		132,16	197,5	189,29±0,09	8,21
24.	10,894	3-Metilbenzofurāns		132,16	196	190,24±0,03	5,76
25.	10,939	7-Metilbenzofurāns		132,16	206,7	190,71±0,04	15,99
26.	11,830	Naftalīns		128,17	217,9	200,00	17,90
27.	11,914	Benz[b]tiofēns		134,20	221	201,39±0,11	19,61

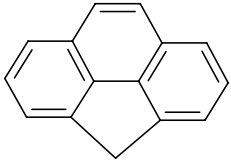
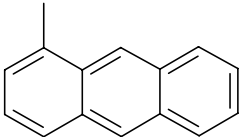
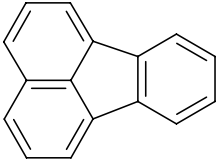
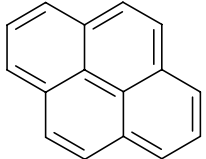
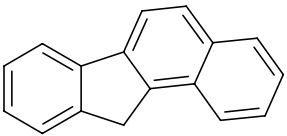
N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
28.	12,387	Hinolīns		129,16	237,16	209,24±0,04	27,92
29.	12,972	2-Metilnaftalīns		142,20	241,1	218,94±0,09	22,16
30.	13,126	1-Metilnaftalīns		142,20	244,7	221,50±0,05	23,20
31.	13,510	1H-Ciklopropa[g vai c]hinolīns		141,17	249	227,87±0,11	21,13
32.	13,782	Difenils		154,21	256,1	232,38±0,12	23,72
33.	14,043	1-Etilnaftalīns		156,22	258,6	236,71±0,07	21,89
34.	14,061	2,6-Dimetilnaftalīns		156,22	262	237,00±0,09	25,00

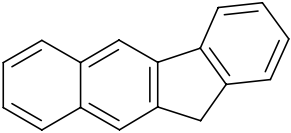
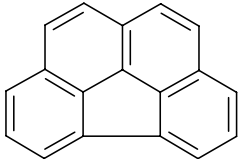
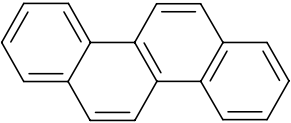
N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
35.	14,182	1,3-Dimetilnaftalīns		156,22	263	239,01±0,12	23,99
36.	14,226	1,6-Dimetilnaftalīns		156,22	264	239,74±0,15	24,26
37.	14,297	2-Etenilnaftalīns		154,21	270,9	240,92±0,07	29,98
38.	14,387	1,4-Dimetilnaftalīns		156,22	268	242,41±0,12	25,59
39.	14,408	1,5-Dimetilnaftalīns		156,22	265	242,76±0,08	22,24



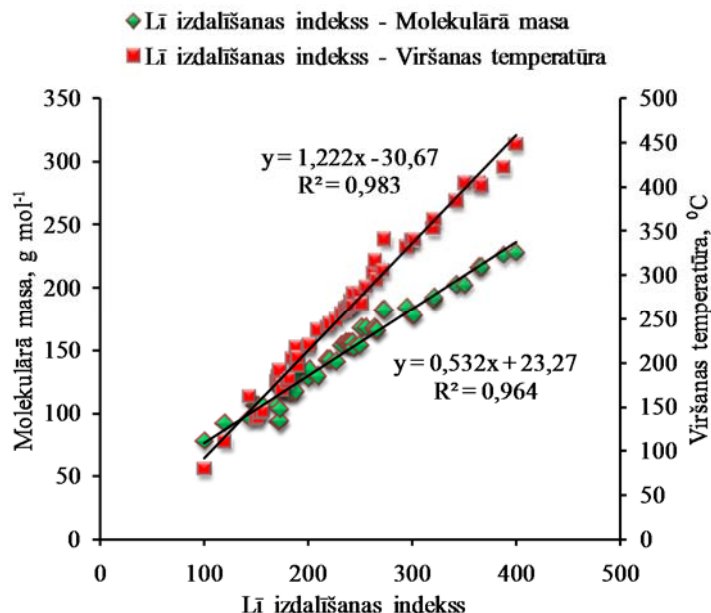
N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
40.	14,503	Acenaftilēns		152,19	280	244,34±0,09	35,66
41.	14,830	Acenaftēns		154,21	279	249,76±0,04	29,24
42.	14,924	4-Metildifenils		168,23	267,5	251,32±0,07	16,18
43.	15,175	Dibenzfurāns		168,19	287	255,48±0,17	31,52
44.	15,660	Acenaftenons		168,19	303	263,53±0,09	39,47
45.	15,788	1H-Fenalēns		166,22	316,4	265,65±0,02	50,75

N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
46.	15,850	Fluorēns		166,22	295	266,68±0,07	28,32
47.	16,207	4-Metildibenzfurāns		182,22	306	272,60±0,09	33,40
48.	16,296	9H-Ksantēns		182,22	341	274,08±0,13	66,92
49.	17,576	Dibenztiofēns		184,26	332,5	295,31±0,06	37,19
50.	17,859	Fenantrēns		178,23	340	300,00	40,00
51.	17,974	Antracēns		178,23	339,9	301,82±0,20	38,08

N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
52.	19,182	4H-Ciklopenta[def]fenantrēns		190,24	353	320,97±0,07	32,03
53.	19,259	1-Metilantracēns		192,26	363	322,19±0,03	40,81
54.	20,558	Fluorantēns		202,25	384	342,79±0,10	41,21
55.	21,058	Pirēns		202,25	404	350,71±0,05	53,29
56.	21,906	Benz[a]fluorēns		216,28	405	364,16±0,11	40,84

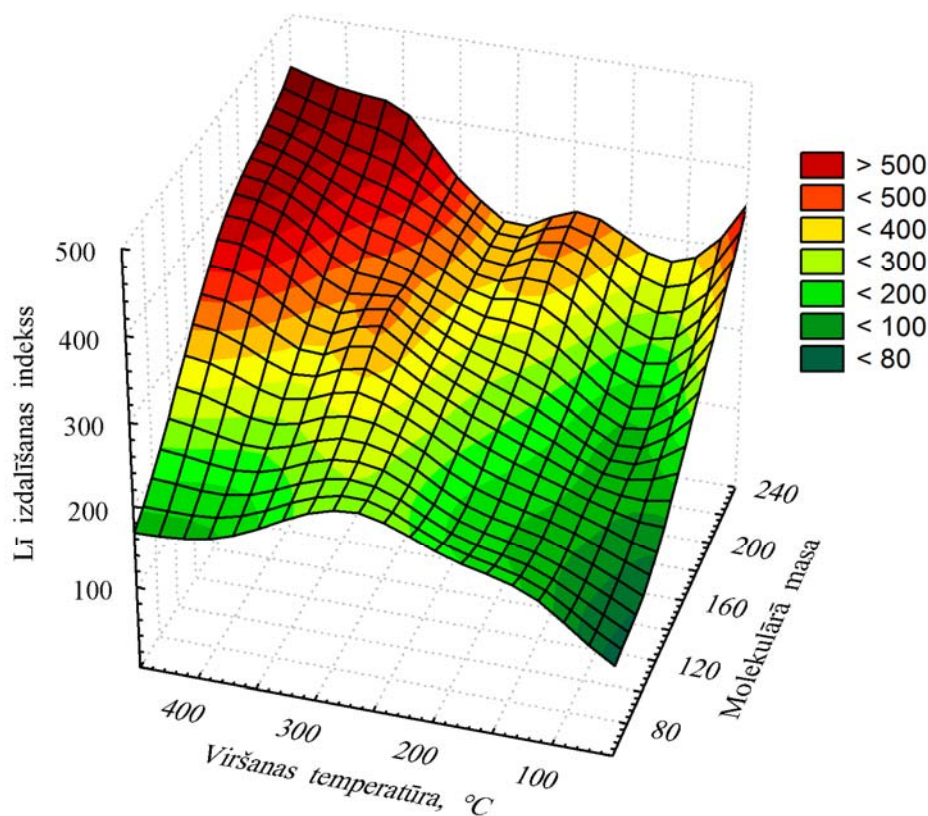
N p.k.	Izdalīšanas laiks, min	Savienojums	Struktūrformula	Molekulārā masa, g mol <sup>-1</sup>	Viršanas temperatūra, °C	Lī indekss	Δ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu
57.	22,062	Benz[b]fluorēns		216,28	401	366,63±0,07	34,37
58.	23,434	Benz[ghi]fluorantēns		226,27	422	388,38±0,22	33,62
59.	24,167	Krizēns		228,29	448	400,00	48,00

Lai pārbaudītu molekulmasu un viršanas temperatūru izmantošanas iespējas identificējot darvas komponentus, tika veikta korelācija starp Lī izdalīšanas indeksiem un molekulmasām, kā arī starp Lī izdalīšanas indeksiem un viršanas temperatūrām. Grafiski korelācija parādīta 3.37. attēlā.



3.37. att. Lī izdalīšanas indeksu, molekulmasu un viršanas temperatūru korelācija

Kā redzams 3.37. attēlā, abas korelācijas ir ļoti ciešas, neskatoties uz to, ka starp darvas komponentiem ir ne tikai poliaromātisko savienojumu klasei piederoši savienojumi, bet arī skābekli, slāpekli un sēru saturoši savienojumi. Determinācijas koeficienti korelācijai Lī izdalīšanas indekss–molekulmasa ir  $R^2 = 0,964$  un korelācijai Lī izdalīšanas indekss–viršanas temperatūra –  $R^2 = 0,983$ . Parasti visciešāk korelējas dati savienojumiem, kuri pārstāv vienu vielu klasi. Arī mūsu pētījumos, ja veikt korelācijas starp Lī izdalīšanas indeksu un molekulmasu vai viršanas temperatūru, ņemot vērā tikai poliaromātiskos ogleņūdeņražus, determinācijas koeficienti paaugstinās attiecīgi līdz  $R^2 = 0,987$  un  $R^2 = 0,990$ . Ņemot vērā tik ciešu korelāciju, pēc aprēķinātajiem Lī izdalīšanas indeksiem var prognozēt nezināmam savienojumam tā molekulmasu un viršanas temperatūru, kas var palīdzēt identificēt šo savienojumu. Arī tika veikta savstarpēja parametru salīdzināšana un iegūts trīs dimensiju virsmas grafiks (3.38. att.), kurā parādīta iegūtā Lī izdalīšanas indeksa atkarība no diviem parametriem – viršanas temperatūras un molekulmasas. Analizējot grafiku, var redzēt, ka viršanas temperatūras un molekulmasas nevienādnozīmīgi ietekmē Lī izdalīšanas indeksus – pie viršanas temperatūras paaugstināšanas Lī izdalīšanas indekss palielinās atkarībā no savienojumu molekulmasām.



**3.38. att. Iegūtā Lī izdalīšanas indeksa atsaucē atkarībā no diviem parametriem – viršanas temperatūras un molekulmasas**

3.21. tabulā vēl parādīta katram savienojumam starpība starp viršanas temperatūru un Lī indeksu. Kā redzams, praktiski visiem savienojumiem viršanas temperatūra atrodas robežās no (Lī indekss – 20) °C līdz (Lī indekss + 50) °C, kas arī var palīdzēt savienojumu identificēšanai. Šī starpība galvenokārt atkarīga no tā, pie kādas organisko savienojumu klases pieder attiecīgais darvas komponents. No 3.22. tabulas var secināt – jo lielāka savienojuma molekulmasa, jo lielāka starpība starp viršanas temperatūru un Lī indeksu. Piemēram, monoaromātiskiem savienojumiem viršanas temperatūra ir (Lī indekss – 12,38) °C, bet poliaromātiskiem savienojumiem ar 3–5 gredzeniem – (Lī indekss + 39,02) °C. Heteroatomi arī ietekmē starpību starp viršanas temperatūru un Lī indeksu: parasti darvas komponentā heteroatoma esamība palielina šo starpību. Tā, piemēram, jau iepriekš minētā monoaromātisko savienojumu viršanas temperatūra ir (Lī indekss – 12,38) °C, bet monoaromātiskajiem skābekļa un slāpekļa atvasinājumiem un heterocikliskajiem monoaromātiskajiem savienojumiem – (Lī indekss + 16,95) °C.

3.22. tabula

**Starpība starp viršanas temperatūru un Lī indeksu dažādu darvas klašu komponentiem**

Darvas klase	Savienojums	Vidējā aritmētiskā $\Delta$ starp viršanas temperatūru un Lī indeksu ar standartnovirzi
3.	Monoaromātiskie savienojumi	-12,38±3,68
2.	Monoaromātiskie skābekļa un	16,95±6,34

	slāpekļa atvasinājumi un heterocikliskie monoaromātiskie savienojumi	
4.	Poliaromātiskie savienojumi (2 gredzeni)	19,49±9,53
2.	Heterocikliskie poliaromātiskie savienojumi (2 gredzeni)	16,44±8,32
4.–5.	Poliaromātiskie savienojumi (3–5 gredzeni)	39,02±7,63
2.	Heterocikliskie poliaromātiskie savienojumi (3 gredzeni)	41,70±3,60

Korelācijas procesā tika konstatēta kļūda rokasgrāmatā „CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th edition” (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2005) [215]. Viršanas temperatūra rokasgrāmatā 1-metilantracēnam ar Lī izdalīšanas indeksu  $322,19 \pm 0,03$  norādīta anomāli zema:  $199,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , kaut gan savienojumiem ar tuviem Lī izdalīšanas indeksiem – antracēnam ( $301,82 \pm 0,20$ ) un fluorantēnam ( $342,79 \pm 0,10$ ) viršanas temperatūras attiecīgi  $339,9 \text{ }^\circ\text{C}$  un  $384 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kā izrādās, 1-metilantracēna viršanas temperatūra uzrādīta ne vis normālā spiedienā, bet gan pie 12 mm dzīvsudraba staba, kas rokasgrāmatā nav norādīts. Viršanas temperatūra 1-metilantracēnam pie 760 mm dzīvsudraba staba spiediena izrādās ir  $363 \text{ }^\circ\text{C}$ , kas pilnībā atbilst prognozējamai: (Lī indekss + 40,81)  $^\circ\text{C}$ , bet ja izmantot kļūdainos datus, tad sanāk, ka (Lī indekss – 122,69)  $^\circ\text{C}$ , kas neiekļaujas augstāk minētajā prognozējamā viršanas temperatūras intervālā. Kļūdainā 1-metilantracēna viršanas temperatūra ietekmē Lī izdalīšanas indeksu un viršanas temperatūru korelāciju. Kā tika minēts iepriekš, pie pareizas viršanas temperatūras determinācijas koeficients ir  $R^2 = 0,983$ , bet pie kļūdainas – tikai  $R^2 = 0,915$ , kas par 6,92% zemāks.

## SECINĀJUMI

1. Salīdzinot divas paraugu ņemšanas metodes – „uztveršana aukstā šķīdinātājā” un „adsorbcija uz cieta sorbenta” – izvērtētas katras metodes priekšrocības un trūkumi. ACS metode ir daudz ātrāka lietošanā. Rezultāti, kas iegūti ar ACS metodi, analizējot kopējo darvu (iekļaujot viegli gaistošos savienojumus) ir pilnīgāki par rezultātiem, kas iegūti ar UAŠ metodi. Analizējot individuālus savienojumus, ACS metode ir jutīgāka par UAŠ metodi attiecībā uz benzolu, toluolu un ksiloliem. UAŠ metodes priekšrocība ir tā, ka šī metode ir nedaudz jutīgāka uz darvas smagajiem komponentiem, ļaujot noteikt vairāk individuālu savienojumu, kaut gan to daļa kopējā darvā ir salīdzinoši maza. Vairumā gadījumu optimālāka ir ACS metode.
2. Eksperimentāli noskaidrots, ka paraugu ņemšanas iekārtā metodei „adsorbcija uz cieta sorbenta” jāizmanto divi sorbenti: pirmais sorbents – aminopropilgrupas saturošu silikagela sorbents – „smagajiem” un „vidēji smagajiem” darvas komponentiem un otrs – aktivētās kokosriekstu čaulu ogle – „vieglajiem” darvas komponentiem.
3. Izveidotā paraugu ņemšanas iekārta metodei „adsorbcija uz cieta sorbenta” ir samērā lēta, vienkārša ekspluatācijā un apkalpošanā. Jāpapildina!!!
4. Analizējot darvu, nozīmīga ir darvas komponentu identificēšana. Eksperimentāli vai teorētiski aprēķinātos Kovača un Lī izdalīšanas indeksus var izmantot nezināmu savienojumu molekulmasu un viršanas temperatūru prognozēšanai, kas var palīdzēt identificēt šos savienojumus.
5. Zinot identificēto individuālo darvas komponentu koncentrācijas, var aprēķināt darvas rāsas punktu un prognozēt vai arī novērst darvas kondensāciju.
6. Paraugu ņemšanas iekārtu, sastāvošu no diviem sorbentiem, var izmantot arī automobiļu motoru izplūdes gāzu analīzei. Pētāmo automobiļu izplūdes gāzēs tika konstatēti un identificēti pat 133 savienojumi, kuri pamatā pieder pie aromātiskiem, alifātiskiem un alicikliskiem ogļūdeņražiem.



## LITERATŪRAS SARAKSTS

1. *Latvijas Republikas Ekonomikas ministrija*. Darbības jomas. Enerģētika. Atjaunojamie energoresursi un koģenerācija. Latvijas Republikas Ekonomikas ministrija, Rīga, [atsauce 08.05.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.em.gov.lv>.
2. *Latvijas Republikas Ekonomikas ministrija*. Enerģētikas attīstības pamatnostādnes 2007. – 2016. gadam, 16.06.2006, Latvijas Republikas Ekonomikas ministrija, Rīga, [atsauce 08.05.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.em.gov.lv>.
3. *Ministru kabinets*. Noteikumi par elektroenerģijas ražošanu, izmantojot atjaunojamus energoresursus. MK noteikumi Nr.503, 24.07.2007, Ministru kabinets, Rīga, [atsauce 08.05.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.likumi.lv>.
4. *European commission*. Eiropas parlamenta un padomes direktīva par atjaunojamo energoresursu izmantošanas veicināšanu. 2009/28/EK. 23.04.2009. European commission. [atsauce 13.09.2010.]. Pieejams Internetā: <http://eur-lex.europa.eu>.
5. *European commission*. Energy for the future: renewable sources of energy. White Paper for a Community Strategy and Action Plan. COM(97)599 final. 26.11.1997. European commission. [atsauce 17.06.2009.]. Pieejams Internetā: <http://ec.europa.eu>.
6. *European commission*. Green Paper - Towards a European strategy for the security of energy supply. COM/2000/0769 final. 29.11.2000. European commission. [atsauce 17.06.2009.]. Pieejams Internetā: <http://eur-lex.europa.eu>.
7. *European commission*. Directive of the european parliament and of the council on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market and amending Directive 92/42/EEC. 2004/8/EC. 11.02.2004. European commission. [atsauce 17.06.2009.]. Pieejams Internetā: <http://eur-lex.europa.eu>.
8. *European commission*. Commission Report in accordance with Article 3 of Directive 2001/77/EC, evaluation of the effect of legislative instruments and other Community policies on the development of the contribution of renewable energy sources in the EU and proposals for concrete actions. COM(2004) 366 final. 26.05.2004. European commission. [atsauce 17.06.2009.]. Pieejams Internetā: <http://ec.europa.eu>.
9. *European commission*. Biomass action plan. COM(2005) 628 final. 07.12.2005. European commission. [atsauce 17.06.2009.]. Pieejams Internetā: <http://ec.europa.eu>.
10. Hall D.O., Rosillo-Calle F., Williams R.H., Woods J. Biomass for Energy: Supply Prospects. Washington DC, 1993.
11. Goldemberg J., Johanson T.B. World Energy Assessment. Overview 2004 Update, United Nation Development Programme, New York, USA, 2004.
12. Junginger M., de Visser E., Hjort-Gregersen K., Koornneef J., Raven R., Faaij A., Turkenburg W. Technological learning in bioenergy systems, Energy Policy, 2006, 34, 18, 4024–4041.
13. Hamelinck C.N., Suurs R.A.A., Faaij A.P.C. International bioenergy transport costs and energy balance, Biomass and Bioenergy 2005, 29, 114–134.
14. Hamelinck C.N., Faaij A.P.C. Outlook for advanced biofuels, Energy Policy, 2006, 34, 3268–3283.
15. Turkenburg W.C. Renewable energy technologies. UNDP/UN-DESA/WEC. 2000, 2000 ed; 219–224.

16. Van den Broek R. Sustainability of biomass electricity systems. Department of Science, Technology & Society. Utrecht, The Netherlands: Utrecht University, 2000, p. 216.
17. Hoogwijk M.M., Faaij A.P.C., Van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W.C. Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25, 2, 119–133.
18. Faaij A.P.C. Biomass combustion, *Encyclopedia of Energy*, 2004, 1, 175–191.
19. Nakicenovic N., Swart R. (Eds.). Special Report on Emission Scenarios. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
20. Faaij A.P.C. Bio-energy in Europe: changing technology choices, *Energy Policy*, 2006, 34, 3, 322–342.
21. *Energy Information Administration*. World Energy and Economic Outlook. International Energy Outlook, 2006. 06.2006. Energy Information Administration. [atsauce 12.08.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.eia.doe.gov>.
22. *International Peat Society*. Global Peat Resources by Country. [atsauce 15.09.2010]. Pieejams Internetā: <http://www.peatsociety.org>.
23. *European commission*. EU energy and transport in figures. Statistical pocketbook. European commission, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2010.
24. Communities CotE, Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the Promotion of the Use of Biofuels for Transport. 2001/0265 (COD), Brussels, 2001. [atsauce 12.08.2009.]. Pieejams Internetā: <http://ec.europa.eu>.
25. *Ministru kabinets*. Biodegvielas likums, 09.05.2006., Ministru kabinets, Rīga, [atsauce 12.08.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.likumi.lv>.
26. Williams G.H. Fuel from biomass. *Chemical & Engineering News*, 1992, 70, 47, 3-3.
27. Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles Jr. T.R., Miles T.R. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 1998, 54, 1–3, 17–46.
28. Williams A., Pourkashanian M., Jones J.M. Combustion of pulverised coal and biomass. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2001, 27, 6, 587–610.
29. *European Committee for Standardization*. Solid biofuel. CEN/TC 335, European Committee for Standardization, Brussels, [atsauce 12.08.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.cen.eu>.
30. Faaij A., van Doorn J., Curvers T., Waldheim L., Olsson E., van Wijk A., Daey-Ouwens C. Characteristics and availability of biomass waste and residues in the Netherlands for gasification. *Biomass & Bioenergy*, 1997, 12, 4, 225–240.
31. Werther J., Saenger M., Hartge E.U., Ogada T., Siagi Z. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, 26, 1, 1–27.
32. Allica J.H., Mitre A.J., Bustamante J.A.G., Itoiz C., Blanco F., Alkorta I., Garbisu C. Straw quality for its combustion in a straw-fired power plant. *Biomass & Bioenergy*, 2001, 21, 4, 249–258.
33. Asadullah M., Miyazawa T., Ito S.-i., Kunimori K., Yamada M., Tomishige K. Catalyst development for the gasification of biomass in the dual-bed gasifier. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 255, 169-180.
34. Dayton D. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction, Milestone Completion Report, NREL/TP-510-32815 (Project No. DE-AC36-99-GO10337). National Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA, 2002.

35. Karlsson G., Liinanki L. BIO-IGCC Biofuel Gasification Combined Cycle. Proceeding of the 9th Europ. Bioenergy Conf., Copenhagen, 24-27 June, 1996. Pergamon, 1996, 2, 1086-1089.
36. Гелетуха Г.Г., Железная Т.А. Обзор технологий газификации биомассы. Экотехнологии и ресурсосбережение, 1998, 2, 21-29.
37. Гелетуха Г.Г., Железная Т.А. Обзор современных технологий газификации биомассы. Промышленная теплотехника, 2006, 28, 2, 61-74.
38. Bridgwater A.V. The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation. Fuel, 1995, 74, 5, 631-653.
39. Milne T.A., Abatzoglou N., Evans R.J. Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation and Conversion. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 1998.
40. Brown M.D., Baker E.G., Mudge L.K. Evaluation of Processes for Removal of Particulates, Tars, and Oils from Biomass Gasifier Product Gases. In Energy from Biomass and Wastes, X. Ed. by Klass D.L., London: Elsevier, and Chicago: Institute of Gas Technology, 1986.
41. Neeft J.P.A., Knoef A.M., Onaji P. Behavior of Tar in Biomass Gasification Systems. Tar Related Problems and their Solutions. November Report No. 9919, Energy from Waste and Biomass (EWAB), The Netherlands, 1999.
42. Brage C., Yu Q., Sjöström K. Characteristics of Evolution of Tar from Wood Pyrolysis in a Fixed-Bed Reactor. Fuel, 1996, 75, 2, 213-219.
43. Arena U., Zaccariello L., Mastellone M.L. Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste. Waste Management, 2009, 29, 783-791.
44. Walawender W.P., Chern S.M., Fan L.T. Wood chip gasification in a commercial downdraft gasifier. In: Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Ed by Overend R.P., Milne T.A., Mudge L.K. London, Elsevier, 1985. 911-921.
45. Padban N., Bramer E.A., van Berkel A.I., Brem G. Tars from air blown fluidized bed biomass gasification: identification, characterization, classification and lump kinetic modelling. Fifth Biomass Conference of Americas, Orlando, 2001.
46. Paasen van S.V.B., Kiel J.H.A. Tar formation in a fluidised-bed gasifier: Impact of fuel properties and operating conditions. Energy research Centre of the Netherlands rapport ECN-C-04-013, The Netherlands, Petten, 2004.
47. Han J., Kim H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. Renew. Sust. Energ. Rev., 2008, 12, 397.
48. Kumabe K., Moritomi H., Yoshiie R., Kambara S., Kuramoto K., Suzuki Y., Hatano H., Lin S-Y., Harada M. Gasification of Organic Waste with Subcritical Steam under the Presence of a Calcium-Based Carbon Dioxide Sorbent. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 6943.
49. Brage C, Qizhuang Y, Sjöström K. A new method for the analysis of heavy tar in raw producer gases from biomass gasifiers, Visual presentation at the 15th European Biomass Conference & Exhibition From Research to Market Deployment, ICC International Congress Center Berlin, Germany 7-11 May 2007.
50. Elliott D.C. Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils. ACS Symposium Series 376, Pyrolysis Oils from Biomass. Ed. by Soltes E.J. and Milne T.A. Denver, Colorado, 1988.
51. Kiel J.H.A., van Paasen S.V.B., Neeft J.P.A., Devi L., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G., Meijer R., Berends R.H., Temmink H.M.G., Brem G., Padban N., Bramer E.A. Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. Final

report SDE-project P1999-012. Report ECN-C--04-014, ECN, The Netherlands, Petten, 2004.

52. Pohořelý M., Vosecký M., Hejdová P., Punčochář M., Skoblja S., Staf M., Vošta J., Koutský B., Svoboda K. Gasification of coal and PET in fluidized bed reactor. *Fuel*, 2006, 85, 2458–2468.

53. Simell P., Kurkela E., Ståhlberg P. Formation and catalytic decomposition of tars from fluidized bed gasification. In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. Ed. by Bridgwater A.V., Blackie, London, 1994, 265.

54. *Latvijas Standarts*. Biomasas pārgāzēšana. Darva un putekļi ražotajā gāzē. Paraugu ņemšana un analīze. LVS CEN/TS 15439:2006. VSIA Latvijas standarts, 6.

55. *Environmental Protection Agency*. 1990 emissions inventory of forty potential section 112(k) pollutants. Final Report. Emission Factor and Inventory Group (MD-14) and Visibility and Ecosystem Protection group (MD-15). EPA, Research Triangle Park, North Carolina, 1999.

56. Engelen K., Zhang Y., Draelants D.J., Baron G.V. A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H<sub>2</sub>S. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58, 665.

57. Kurkela E., Ståhlberg P., Laatikainen J. Pressurized fluid-bed gasification experiments with wood, peat and coal at VTT in 1991 - 1992. Part 1. Test facilities and gasification experiments with sawdust. Espoo: Technical Research Centre of Finland. 1993, 55 p. + app. 2 p. (VTT Publications 161).

58. Paasen van S.V.B., Kiel J.H.A., Neeft J.P.A., Knoef H.A.M., Buffinga G.J., Zielke U., Sjöström K., Brage C., Hasler P., Simell P.A., Suomalainen M., Dorrington M.A., Thomas L. Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases. *Tar Web.Net*, 2002, [atsauce 03.10.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.tarweb.net>.

59. Bergman P.C.A., Paasen van S.V.B., Boerrigter H. The novel „OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas. In: *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Expert Meeting, Strasbourg, France, 2002.

60. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, New York, 2000.

61. Lippmann M. *Environmental Toxicants: Human Exposure and their Health Effects*. Wiley-Interscience, New York, 2000.

62. Smith R.L., French C.L., Murphy D.L., Thompson R. Ranking and selection of Hazardous air pollutants for listing under Section 112(k) of the clean air act amendments of 1990. United States Environmental Protection Agency, Washington, 2004.

63. Wilbur S., Keith S., Faroon O., Wohlers D., Stickney J., Paikoff S., Diamond G., Quiñones-Rivera A. Toxicological profile for benzene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2007.

64. Rinsky A.R., Smith A.B., Horning R., Filloon T.G., Young R.J., Okun A.H., Landrigan P.J. *New England J. Med.*, 1987, 316, 1044.

65. Bayliss D., Jinot J., Sonawane B. Toxicological review of benzene (noncancer effects). United States Environmental Protection Agency. Office of Research and Development, Washington, 2002.

66. Benzene. Integrated Risk Information System. United States Environmental Protection Agency. [atsauce 19.06.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.epa.gov>.

67. *European commission*. Padomes direktīva, ar ko pirmoreiz groza Direktīvu 90/394/EEK par darba ņēmēju aizsardzību pret riska faktoriem, kas saistīti ar pakļaušanu kancerogēnu iedarbībai darbā (Sestā atsevišķā direktīva Direktīvas

89/391/EEK 16. panta 1. punkta nozīmē). 97/42/EK. 27.06.1997. European commission. [atsauce 19.06.2009.]. Pieejams Internetā: <http://eur-lex.europa.eu>.

68. Devi L., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G., A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24, 125–140.

69. Hasler P., Bühler R., Nussbaumer T. Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Small Scale Biomass Gasifiers. Swiss Federal Office of Energy and Swiss Federal, Office for Education and Science, Berne, 1997.

70. Abatzoglou N., Fernandez J.-C., Laramée, L., Jollez, P., Chornet, E. „Application of Gasification to the Conversion of Wood, Urban and Industrial Wastes,” in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London: Blackie Academic & Professional, 1997, 960–972.

71. Mukunda H.S., Paul P.J., Dasappa S., Shrinivasa U., Sharan H., Buehler R., Hasler P., Kaufmann H. Results of an Indo-Swiss Programme for Qualification and Testing of a 300-kW IISc-Dasag Gasifier. *Energy for Sustainable Development*, 1994, 1, 4, 46–49.

72. Sharan H.N., Mukunda H.S., Shrinivasa U., Dasappa S., Paul P.J., Rajan N.K.S. IISc-DASAG Biomass Gasifiers: Development, Technology, Experience and Economics. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 1058–1072.

73. Hedden K., Heike T., Ramananda Rao B. Testing and Optimization of Commercial Biomass Gasifiers. Karlsruhe Univ. (T.H.) (Germany, F.R.). DVGW-Forschungsstelle, 1986. 150.

74. Blackadder W.H., Lundberg H., Rensfelt E., Waldheim L. Heat and Power Production via Gasification in the Range 5–50 MWe. In: *Advanced Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 1. Ed. by Bridgwater A.V. London, Blackie Academic & Professional, 1994, 449–475.

75. Bruinsma O.S., Geertsma R.S., Bank P., Moulijn J.A. Gas Phase Pyrolysis of Coal - Related Aromatic Compounds in a Coiled Tube Flow Reactor. *Fuel*, 1988, 67, 327–333.

76. Deglise X., Magne P., Donnot A., Reningovolo J. Wood Tars Cracking in Gasifiers: Kinetics Data. paper 13-12 in *Symposium on Forest Products Research International - Achievements and Future*, CSIR Conference Centre, Pretonn, Republic of South Africa, 1985, April.

77. Donnot A., Magne P., Deglise X. Flash Pyrolysis of Tar from the Pyrolysis of Pine Bark. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1985, 8, 401–414.

78. Fernandez A.J., Iyer P.V.R., Grover P.D. Thermal Cracking of Tar for Purification of Pyro-Gases,” in *Proceedings of III National Meet/PICCOP*, November 1991. India: Ministry of Non-Conventional Energy Sources, 1993, 385–394.

79. Kaupp A., Creamer K., Goss J.R. The Characteristics of Rice Hulls for the Generation of Electricity and Shaft Power on a Small (5-30 Hp) Scale. *Energy Res.* 3 (Altern. Energy Sources 5, Pt. D), 1983, 103–117.

80. Kurkela E., Ståhlberg J., Mojtahedi W., Nieminen M. Pressurized Fluidized Bed Gasification of Peat. In: *Pyrolysis and Gasification*. Ed. by Ferrero G.L. et al. London, Elsevier Applied Science, 1989, 304–311.

81. Parikh P.P., Paul A., Bhave A.G., Uma R. Tar in Producer Gas. Why and How Much? In: *Energy Biomass Wastes. X*. Ed. by Klass D.H. Chicago, Institute of Gas Technology, 1987, 1633–1637.

82. Dayton D.C., Evans R.J. Laboratory Gasification Studies via Partial Oxidation of Biomass Pyrolysis Vapors, in Proceedings of the 3rd Biomass Conference of the Americas, Vol. 1. Ed. by Overend R.P., Chornet E..Canada, 1997, August, 673–82.
83. Evans R.J., Knight R.A., Onischak M., Babu S.P. Development of Biomass Gasification to Produce Substitute Fuels. Richland, WA: Pacific Northwest Laboratory, PNL-6518, 1988.
84. Garcia X.A., Hüttinger K.J. Steam Gasification of Naphthalene as a Model Reaction of Homogeneous Gas/Gas Reactions during Coal Gasification. *Fuel*, 1989, 68, 1300–1310.
85. Guanxing C., Sjöström K., Björnbom E., Brage C., Rosén C., Quizhuang Y. Co-Gasification of Biomass and Coal in a Pressurized Fluidized Bed Reactor. In: Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, Proceedings of the 8th European Biomass Conference. Ed. by Chartier P. et al., 1994, 1830–1835.
86. Jess A. Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons from Pyrolysis of Solid Fuels. *Fuel*, 1996, 75, 12, 1441–1448.
87. Aznar M.P., Corella J., Gil J., Martin J.A., Caballero M.A., Olivares A., Perez P., Frances E. Biomass Gasification with Steam and Oxygen Mixtures at Pilot Scale and with Catalytic Gas Upgrading. Part I: Performance of the Gasifier. In: Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 1114–1128.
88. Corella J. Thermochemical Biomass Conversion: Upgrading of the Crude Gasification Product Gas, Final Synthesis Report. Agro-Industrial Research, EC/AIR, project: AIR2-CT93-1436, 1996.
89. Jensen P.A., Larsen E., Jørgensen K.H. Tar Reduction by Partial Oxidation. In: Biomass for Energy and Environment. Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, June 1996. Ed. by Chartier P. et al. Copenhagen, Denmark, Pergamon, 1996, 1371–1375.
90. Orío A., Corella J., Narvaez I. Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 3800–3808.
91. Pérez P., Aznar P.M., Caballero M.A., Gil J., Martin J.A., Corella J. Hot Gas Cleaning and Upgrading with a Calcined Dolomite Located Downstream from a Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam - Oxygen Mixtures. *Energy & Fuels*, 1997, 11.
92. Wang Y., Kinoshita C.M. Experimental Analysis of Biomass Gasification with Steam and Oxygen. *Solar Energy*, 1992, 49, 3, 153–158.
93. Dou B., Pan W., Ren J., Chen B., Hwang J., Yu T.U. Removal of tar component over cracking catalysts from high temperature fuel gas. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49, 2247–2253.
94. Simell P.A., Hepola J.O., Krause A.O.L. Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts. *Fuel*, 1997a, 76, 12, 1117–1127.
95. Simell P.A., Hakala N.A.K., Haario H.E. Catalytic decomposition of gasification gas tar with benzene as the model compound. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997b, 36, 42–51.
96. Delgado J., Aznar M.P., Corella J. Calcined dolomite, magnesite and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: life and usefulness. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 5, 10, 3637–3643.

97. Taralas G., Vassilatos V., Sjoström K., Delgado J. Thermal and catalytic cracking of n-heptane in presence of CaO, MgO and calcinated dolomites. *Can. J. Chem. Eng.*, 1991, 69, 1413–1418.
98. Baker E., Mudge L., Brown M. Stream gasification of biomass with nickel secondary catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26, 1330–1339.
99. Larocca M., Ng S., de Lasa Hugo. Fast catalytic cracking of heavy gas oils: modeling coke deactivation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 171–180.
100. *Environmental Protection Agency*. Determination of particulate emissions from stationary sources. Method 5. Federal Register, Washington, EPA, 1971, 36, 247, 24888 -24895.
101. *Environmental Protection Agency*. Determination of particulate emissions from wood heaters from a stack location. Method 5H. Washington, EPA, 1979.
102. *Environmental Protection Agency*. Determination of particulate emissions from stationary sources. In: 40 Code of Federal Regulations, Part 60, App. A - Reference methods. EPA Federal Register 36, No. 247, 24878. Method 5. Revised 1 July 1983. Washington, EPA, 437-452.
103. *Environmental Protection Agency*. Determination of particulate emissions from wood heaters from a dilution tunnel sampling location. Methods for chemical analysis of water and wastes. EPA Method 5G. EPA Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio, 1987.
104. McDonald E.C., Aiken M., Esplin G. Development of analytical methodology for biomass gasification products. ENFOR Project C-172. Washington, DC: EPA/ENFOR, 1983, 29.
105. Esplin G.J., Fung D.P.C., Hsu C.C. Development of sampling and analytical procedures for biomass gasifiers. *Can. J. of Chem. Eng.*, 1985, 64, 946-953.
106. Freeburn S.A., Houck J.E. Wood gasification facility: sampling plan, facility located at North Powder, Oregon. Pacific Northwest and Alaska Regional Biomass Energy Program, Bonneville Power Administration. Washington, DOE/BP/62790-2, DE90 004546, 1989, 53.
107. Mann R.M., Harris G.E., Menzies W.R., Simonson A.V., Williams W.A. Environmental, health and safety data base for the KRW Coal Gasification Process Development unit. Vol. II (Aug 82 - June 85). Chicago: Gas Research Institute, 1985.
108. Ellman R.C., Paulson L.E., Hajicek D.R., Towers T.G. Slagging fixed-bed gasification: project status at the grand Forks Energy Technology Center. In: Technology and use of lignite. Ed. by Kube W.R., Gronhøvd G.H. Proc. 10. Biennial Lignite Symp., Grand Forks, ND, 1979. Grand Forks: Grand Forks Energy Technology Center, 1979, 136 - 277.
109. Pochan M.J., Massey M.J. Design and operation of a sampling train for the analysis of effluents in coal gasification gas-phase process streams. EPA Interim Report FE-2496-34. Pittsburgh, Carnegie-Mellon Univ., 1978, 50.
110. Piernock J.L. Methodology for the determination of gas phase effluent rates in coal gasification systems. DOE/ET/10249-103. Pittsburgh, Carnegie-Mellon Univ., 1979, 121.
111. Page G.C. Environmental assessment: source test and evaluation report - Chapman low-Btu gasification. EPA-600/7-78-202. Washington, DC: EPA, 1978, 240.
112. Mayer G.G. Correlating process parameters and tar/water production for a slagging fixed-bed gasifier. In: Proc. 1979 Symposium on Instrumentation and Control for Fossil Energy Processes, Denver, 1979, 399 - 413.

113. Smoot L.D., Hedman P.O. Mixing and kinetic processes in pulverized coal combustors. EPRI Report No. FP-806, EPRI Contract No. 304-1. Provo, Brigham Young University, 1979, 23.

114. Price T. D., Smoot L.D., Hedman P.O. Measurement of nitrogen and sulfur pollutants in an entrained coal gasifier. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1983, 22, 1, 110-116.

115. Burkinshaw J.R., Smoot L.D., Hedman P.O., Blackham A.U. Analysis of sulfur and nitrogen pollutants in three-phase coal combustion effluent samples. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1983, 22, 292 - 298.

116. Williams P.T. Sampling and analysis of polycyclic aromatic compounds from combustion systems: a review. *J. of the Institute of Energy*, 1990, 63, 22 - 30.

117. Hanson R.L., Royer R.E., Benson J.M., Carpenter R.L., Newton G.J., Henderson R.F. Chemical fractionation and analysis of organic compounds in process streams of low btu gasifier effluents. ACS Symp. Ser. 205. Washington, DC: American Chemical Society, 1982, 205 - 223.

118. Newton G.J., Carpenter R.L., Yeh H.C., Weissman S.H., Hanson R.L., Hobbs C.H. Sampling of process streams for physical and chemical characterization of respirable aerosols. In: Proc. Symp. Potential Health and Environmental Effects of Synthetic Fossil Fuel Technologies, 25 - 28 Sept 1978. VA, NTIS, ORNL CONF-780903. Springfield: NTIS, 1979, 78 - 94.

119. Ståhlberg P., Leppämäki E., Pitkänen P., Nieminen M. Paineistettujen kaasutusprosessien näytteenottomenetelmien ja erityisanalytiikan kehittäminen (Development of sampling and analytical systems for pressurized gasification processes). In: Yearbook of the Liekki Programme 1995. Ed. by Hupa M., Matinlinna J. Åbo, Åbo Akademi University, 1995, 829 - 847.

120. *Tar Web.Net*. The international standard for tar and particle measurement in biomass producer gas. *Tar Web.Net*, 2002, [atsauce 26.01.2010.]. Pieejams Internetā: <http://www.tarweb.net>.

121. Aiken M., McDonald E., Esplin G. Development of Sampling and Analytical Procedures for Biomass Gasifiers. ENFOR Project No. C172, DSS Contract No. 41SS.KL229-1-4114, Vancouver, BC: Techwest Enterprises Ltd, 1983.

122. Arauzo J., Radlein D., Piskorz J., Scott D.S. Catalytic Pyrogasification of Biomass. Evaluation of Modified Nickel Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 67-75.

123. Beall K., Duncan D. Characterization of Wood-Derived Tars. In: Proceedings of the 2nd Bioenergy R&D Seminar. Ed. by Overend R. Ottawa, Canada, National Research Council, 1980, 147-151.

124. Hepola J., Simell P., Kurkela E., Ståhlberg P. Sulphur Poisoning of Nickel Catalysts in Catalytic Hot Gas Cleaning Conditions of Biomass Gasification. In: Catalyst Deactivation 1994. Ed. by Delmon B., Froment G.F., 1994, 499-506.

125. Salo K., Patel J.G. Integrated Gasification Combined Cycle Based on Pressurized Fluidized Bed Gasification. In: Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 994-1005.

126. Dufour A., Girods P., Masson E., Normand S., Rogaume Y., Zoulalian A. Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar. *J. Chromatogr. A.*, 2007, 1164, 1-2, 240-247.

127. Abatzoglou N., Barker N., Hasler P., Knoef H. The development of a draft protocol for the sampling and analysis of particulate and organic contaminants in the gas from small biomass gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 18, 5-17.



128. Brage, C. Sjöström, K. An outline of R&D work supporting the Tar Guideline. Tar Web.Net, 2002, [atsauce 26.01.2010.]. Pieejams Internetā: <http://www.tarweb.net>.
129. Simell P., Ståhlberg P., Kurkela E., Albrecht J., Deutsch S., Sjöström K. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Biomass and Bioenergy, 2000, 18, 19-38.
130. Xu M., Brown R.C., Norton G. Effect of Sample Aging on the Accuracy of the International Energy Agency's Tar Measurement Protocol. Energy & Fuels, 2006, 20, 262-264.
131. Simell P., Bredenberg J.B.-son. Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas. Fuel, 1990, 69, 10, 1219-1225.
132. Leppälahti J., Kurkela S. Behaviour of Nitrogen Compounds and Tars in Fluidized Bed Air Gasification of Peat. Fuel, 1991, 70, 491-497.
133. Mudge L.K., Brown M.D., Wilcox W.A. Bench-Scale Studies on Fluid-Bed Pyrolysis of Wood Using Different Contact Gases. In: Proceedings of the 1987 Biomass Thermochemical Conversion Contractors' Review Meeting, Atlanta, GA, 1987, 141-150.
134. Narváez I., Orío A., Aznar M.P., Corella J. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. Ind. Eng. Chem. Res., 1996., 35, 7, 2110-2120.
135. Gulyurthu I., Franco C., Mascarenhas F., Cabrita I. Steam Gasification Versus Fast Pyrolysis to Produce Medium Calorific Value Gaseous Fuel. In: Adv. Thermochem. Biomass Conversion, Vol 2. Ed. by Bridgwater A.V. London, Blackie, 1994, 1187-1196.
136. Hofbauer H., Veronik T.F., Rauch R., Mackinger H., Fercher E. The FICFB Gasification Process. In: Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 1016-1193.
137. Neeft J.P.A. Rationale for setup of impinger train. Technical background document. SenterNovem, Netherlands. Tar Web.Net, 2005, [atsauce 26.01.2010.]. Pieejams Internetā: <http://www.tarweb.net>.
138. Zielke U., Petersen F. Manual tar measuring method. Round robin test 01. Tar Web.Net, 2004, [atsauce 26.01.2010.]. Pieejams Internetā: <http://www.tarweb.net>.
139. Zielke U., Petersen F., Suomalainen M. Manual tar measuring method. Round robin test 02 and 03. Tar Web.Net, 2004, [atsauce 26.01.2010.]. Pieejams Internetā: <http://www.tarweb.net>.
140. *The National Institute for Occupational Safety and Health*. Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC: method 5515. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Ed. by O'Connor P.F., 4th ed., Washington, 2003.
141. *Occupational Safety and Health Administration*. Coal Tar Pitch Volatiles (CTPV) Coke Oven Emissions (COE) Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Method 58. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). U.S. Department of Labor, Washington, 1986.
142. *Latvijas Standarts*. Gaiss - Kopējā (gāzes un daļiņu fāzē) policiklisko aromātisko oglekļaūdeņražu satura noteikšana - Savākšana uz filtra un tam sekojoša sorbenta, analīze ar gāzu hromatogrāfijas metodi. LVS ISO 12884:2001, 2001, VSIA Latvijas Standarts, 6.
143. Brage C., Yu Q., Chen G., Sjöström K. Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. Fuel, 1997a, 76, 2, 137-142.
144. Brage C., Yu Q. Personiska informācija (private communication), 2002.

145. Greenwood R., Mills G., Vrana B. *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Amsterdam, Elsevier, 2007, 486.
146. Knapp D.R. *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*. New York, John Wiley & Sons, 1979.
147. Myrén C., Hörnell C., Björnbom E., Sjöström K. Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23, 217 – 227.
148. Brage C., Yu Q., Chen G., Rosén C., Liliedahl T., Sjöström K. Application of solid-phase adsorption (SPA) to monitoring evolution of biomass tar from different types of gasifiers. In: *Biomass gasification and pyrolysis. State of the art and future prospects*. Ed. by Kaltschmitt M., Bridgwater A.V. Newbury, CPL Press, 1997b, 218–227.
149. Brage C., Yu Q., Chen G., Sjöström K. Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 18, 87-91.
150. Houben M.P., Verschuur K., de Lange H.C., Neeft J., Daey Ouwens C. An analysis and experimental investigation of the cracking and polymerisation of tar. In: *Proceedings of the 12th European Conference on Biomass for Energy and Industry and Climate Protection*; Ed. by Palz. W. et al. Amsterdam, Netherlands, 2002, 581-584
151. Yu Q., Brage C., Chen G., Sjöström K. Temperature Impact on the Formation of Tar from Biomass Pyrolysis in a Free-Fall Reactor. *J. Analy. Appl. Pyrolysis*, 1997, 40–41, 481–489.
152. de Jong W., Ünal Ö., Andries J., Hein K.R.G., Spliethoff H. Thermochemical conversion of brown coal and biomass in a pressurised fluidised bed gasifier with hot gas filtration using ceramic channel filters: measurements and gasifier modeling. *Applied Energy*, 2003, 74, 3-4, 425-437.
153. Williams K., Phillips S. *Comparison of Three Common Methods Used to Sample Tars in Biomass Gasification*. Student Abstracts: Engineering at NREL, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 2004.
154. Mörsch O., Spliethoff H., Hein K.R.G. Tar quantification with a new online analyzing method. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 18, 79-86.
155. Skoblja S., Malecha J., Koutský B. *Návrh on-line analyzátoru pro přímé stanovení dehtu v plynu ze zplyňování*. VŠCHT, Praha, 2004.
156. Karellas S., Karl J. Analysis of the product gas from biomass gasification by means of laser spectroscopy. *Optics and Lasers in Engineering*, 2007, 45, 935–946.
157. Hartung A., Lies K.-H. Rapid determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle exhaust. *Motortechnische Zeitschrift*, 1990, 54, 1, 13-17.
158. Oesch P., Leppämäki E., Ståhlberg P. Sampling and Characterization of High-Molecular-Weight Polyaromatic Tar Compounds Formed in the Pressurized Fluidized-Bed Gasification of Biomass. *Fuel*, 1996, 75, 12, 1406–1412.
159. Aldén H., Hagstrom P., Hallgren A., Waldhelm L. Investigations in High Temperature Catalytic Gas Cleaning for Pressurized Gasification Processes. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2*. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 1131–1143.
160. Beck S.R., Bartsch R.A., Mann U. *Applications of SGFM Technology to Alternate Feedstocks - Phase III. Final Report*, September 1, 1979–March 31, 1982. Lubbock, TX: Texas Tech University, 1982, 190.
161. Elliott D.C. *Analysis and Comparison of Biomass Pyrolysis/Gasification Condensates - Final Report*. Richland, WA, Battelle Memorial Institute, Biofuels and Municipal Waste Technology Division, PNL-5943, 1986.

162. Narváez I., Corella J., Orío A. Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 317–327.
163. Rosén C., Björnbom E., Qizhuang Y., Sjöström K. Fundamentals of Pressurized Gasification of Biomass. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 817–827.
164. Aznar M.P., Corella J., Delgado J., Lahoz J. Steam Gasification of Biomass in Fluidized Bed with a Secondary Catalytic Bed. Use of Methane Steam Reforming Catalysts. *Biomass for Energy and Industry (5th E.C. Conference)*, Vol. 2. Ed. by Grassi G., Collins A., Zibetter H. London, Elsevier Applied Science, 1990, 2798–2803.
165. Corella J., Aznar M.P., Delgado J., Aldea E., Martinez P. Fuel and Useful Gas by Steam Gasification of Biomass in a Fluidized Bed Followed by a Tar Cracking Fluidized Bed of Dolomite/Limestone/Magnesite. In: *Biomass for Energy, Industry and Environment (6th E.C. Conference)*. Ed. by Grassi G., Collins A., Zibetter H. London, Elsevier, 1992, 714–720.
166. Aznar P., Delgado J., Corella J., Lahoz J., Aragues J.L. Fuel and Useful Gas by Steam Gasification of Biomass in Fluidized Bed with Downstream Methane and Tar Steam Reforming: New Results. In: *Biomass for Energy, Industry and Environment, E.C. Conference 6th*. Ed. by Grassi G., Collins A., Zibetter H. London, Elsevier, 1992, 707–713.
167. Black J.W. Evaluation of Reforming as a Practical Technique for the Elimination of Water Pollution from Wood Gasifiers. Canada: ENFOR Project C-166, DSS Contract 42SS, KL229-0-4119, 1984, 112.
168. Gebhard S.C., Gratson D.A., French R.J., Ratcliff M.A. Molecular Beam Mass Spectrometry Applied to Biomass Gasification Monitoring. In: *Proceedings: Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling*. Estes Park, CO, hosted by the National Renewable Energy Laboratory and Extrel Mass Spectrometry. Ed. by Milne T.A. NREL-CP-433-7748, 1994, 227.
169. Nelson E.T. Assessment of Instrumentation Needs for Advanced Coal Conversion Power Plants. In: *Gas Stream Cleanup Papers from DOE/METC-Sponsored Contractors Review Meetings in 1987*. Ed. by Markel Jr., K.E., METC. Reading, PA, Gilbert/Commonwealth, Inc., 1987.
170. Stassen H.E., Knoef H.A.M. UNDP/WB Small-Scale Gasifier Monitoring Programme - Final Findings. *Energy for Sustainable Development*, 1995, 11, 41–48.
171. Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., van Paasen S.V.B., Bergman P.C.A., Kiel J.H.A. Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. *Renewable Energy*, 2005, 30, 565–587.
172. Brandt P., Henriksen U. Decomposition of Tar in Pyrolysis Gas by Partial Oxidation and Thermal Cracking, Part 2. In: *Biomass Energy and Industry*. Ed. by Kopetz H., Weber T., Palz W., Chartier P., Ferrero G.L. 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg, Germany, C.A.R.M.E.N., 1998, 1616–1618.
173. Bui T., Loof R., Bhattacharya S.C. Multi-Stage Reactor for Thermal Gasification of Wood. *Energy*, 1994, 19, 4, 397–404.
174. Corella J., Aznar M.P., Delgado J., Aldea E. Steam Gasification of Cellulosic Wastes in a Fluidized Bed with Downstream Vessels. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 2252–2262.

175. De Sousa L.C., Hütter P., Mayor J.C., Quintilii M. Fluidized Bed Reactor for the Gasification of Biomass. Annual Report 1994, Annex V, PSI General Energy Technology, Newsletter 1994, Paul Scherrer Institut, 1994.

176. Garcia L., Sanchez J.L., Salvador M.L., Bilbao R, Arauzo J. Assessment of Coprecipitated Nickel-Alumina Catalysts for Pyrolysis of Biomass. In: Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.B.G. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 1158–1169.

177. Gebhard S. Evaluation of Battelle Columbus Laboratory Modified Method #5 Tar Sampling Procedure and Performance of Catalysts Tested with the 9 Tonne/Day Indirectly Heated Biomass Gasifier. Thermochemical Conversion, Process Research Branch C-Milestone Completion Report, 1995.

178. Jönsson O. Thermal Cracking of Tars and Hydrocarbons by Addition of Steam and Oxygen in the Cracking Zone. In: Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Ed. by Overend R., Milne T., Mudge L. London and New York, Elsevier Applied Science, 1985, 733–746.

179. Myrén C., Hörnell C., Sjöström K., Yu Q., Brage C; Björnbom E. Catalytic Upgrading of the Crude Gasification Product Gas. In: Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 1170–1178.

180. Paisley M.A. Catalytic Hot Gas Conditioning of Biomass Derived Product Gas. In: Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2. Ed. by Bridgwater A.V., Boocock D.G.B. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 1209–1223.

181. Salzmann R, Kaufmann H.P., Hasler P. Guideline for Sampling and Analysis of Tars, Condensates and Particulate from Biomass Gasifiers. ETH/Verenum Zurich, Switzerland: Institute for Energietechnik, 1996.

182. Sjöström K., Taralas G., Liinanki L. Sala Dolomite-Catalysed Conversion of Tar from Biomass Pyrolysis. In: Research in Thermochemical Biomass Conversion. Ed. by Bridgwater A.V., Kuester J.L. London, Elsevier, 1988, 974–986.

183. Vassilatos V., Brage C., Taralas G., Sjöström K. The Effects of Temperature and Additives on Product Composition in Thermal Cracking of Biomass. In: Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference. Ed. by Grassi G., Collina A., Zibetta H. London, Elsevier, 1992, 762–765.

184. *Ministru kabinets*. Noteikumi par transportlīdzekļu valsts tehnisko apskati un tehnisko kontroli uz ceļiem. Noteikumi nr. 466. 29.04.2004. Ministru kabinets, Rīga, [atsauce 29.011.2009.]. Pieejams Internetā: <http://www.likumi.lv>.

185. *European commission*. Directive 98/70/EC of the european parliament and of the council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC. European commission. [atsauce 29.011.2009.]. Pieejams Internetā: <http://eur-lex.europa.eu>.

186. *US National Institute of Standards and Technology*. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 08), Gaithersburg, MD, USA.

187. Kováts E. Gaz-chromatographische Charakterisierung organischher Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helv. Chim. Acta*, 1958, 41, 1915-1932.

188. Van den Dool H., Kratz P.D. A generalisation of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. Chromatog.*, 1963, 11, 463-471.

189. Nagarajan S., Rao L.J.M., Guirudutt K.N. Chemical composition of the volatiles of *Decalepis hamiltonii* (Wight & Arn). *Flavour Fragr. J.*, 2001, 16, 27-29.

190. Dumitrescu V., Buda W., Medvedovici A. Evaluation of new stationary phases for capillary gas chromatography. *Rev. Roum. Chim.*, 2000, 45, 4, 313-318.
191. Lee K.-G., Lee S.-E., Takeoka G.R., Kim J.-H., Park B.-S. Antioxidant activity and characterization of volatile constituents of beechwood creosote. *J. Sci. Food Agric.*, 2005, 85, 9, 1580-1586.
192. Greenberg M.J. Characterization of meat and bone meal flavor volatiles. *J. Agric. Food Chem.*, 1981, 29, 1276-1280.
193. Huang T.-C., Bruechert L.J., Hartman T.G., Rosen R.T., Ho C.-T. Effect of lipids and carbohydrates on thermal generation of volatiles from commercial zein. *J. Agric. Food Chem.*, 1987, 35, 6, 985-990.
194. Flath R.A., Mon T.R., Lorenz G., Whitten C.J., Mackley J.W. Volatile components of *Acacia* sp. blossoms. *J. Agric. Food Chem.*, 1983, 31, 1167-1170.
195. Knoppel H., de Bortoli M., Peil A., Vissers H. Reproducibility of temperature-programmed gas chromatographic retention indices with non-polar glass capillary columns. *J. Chromatogr.*, 1983, 279, 483-492.
196. Adegoke G.O., Rao L.J.M., Shankaracharya N.B. A comparison of the essential oils of *Aframomum daniellii* (Hook. f.) K. Schum. and *Amomum subulatum* Roxb. *J. Flavour Fragr.*, 1998, 13, 349-352.
197. Hayes P.C. Jr., Pitzer E.W. Inhouse Rpt. for Air Force Wright Aeronautical Labs., Air Force Wright Aeronautical Labs., Wright-Patterson AFB, Ohio, 1981, 75.
198. Carugno N., Rossi S. Evaluation of polynuclear hydrocarbons in cigarette smoke by glass capillary columns. *J. Gas Chromatogr.*, 1967, 103-106.
199. Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 1979, 51(6), 768-773.
200. *Environmental Protection Agency*. Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). EPA Method TO-1. EPA Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio, 1984.
201. *Latvijas Standarts*. Mērīšanas metožu un rezultātu pareizība (patiesums un precizitāte). LVS ISO 5725-1:2006 +TC1, 2006, VSIA Latvijas Standarts, 6.
202. Thompson M., Ellison S. L. R., Wood R. Harmonized guidelines for singlelaboratory validation of methods of analysis. IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.*, 2002, 74, 5, 835-855.
203. *European Committee for Standardization*. Validation of environmental test methods. CEN GUIDE 13. European Committee for Standardization, Brussels, [atsauce 4.01.2003]. Pieejams Internetā: <http://www.cen.eu>.
204. *European commission*. Oficiālais Vēstnesis. L 286, 1990, 0033-0039. [atsauce 12.09.2009.]. Pieejams Internetā: <http://eur-lex.europa.eu>.
205. Ratola N., Lacorte S., Alves A., Barcelo D. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry: comparison of different extraction and clean-up procedures. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1114, 2, 198.
206. Zielinska B., Arey J., Ramdahl T., Atkinson R., Winer A.M. Potential for artifact formation during Tenax sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr.*, 1986, 363, 382.
207. *The National Institute for Occupational Safety and Health*. Hydrocarbons, Aromatic: method 1501. In: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Ed. by O'Connor P.F., 4th ed., Washington, 2003a.

208. Antoine C. Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences. 1888, 107, 681-684, 778-780, 836-837.
209. Thersites the ECN tar dew point site. Energy research Centre of the Netherlands [atsauce 08.09.2010.]. Pieejams Internetā: <http://www.thersites.nl/default.aspx>.
210. Song C., Lai W.-C., Madhusudan Reddy K., Wei B. Chapter 7. Temperature-programmed retention indices for GC and GC-MS of hydrocarbon fuels and simulated distillation GC of heavy oils in Analytical advances for hydrocarbon research. Hsu,C.S., ed(s)., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003, 147-193.
211. Rostad C.E., Pereira W.E. Kovats and Lee retention indices determined by gas chromatography/mass spectrometry for organic compounds of environmental interest. J. Hi. Res. Chromatogr. & Chromatogr. Comm., 1986, 9, 328-334.
212. Zhang M., Chen B., Shen S., Chen S. Compositional studies of high-temperature coal tar by g.c.-FT-i.r. analysis of middle oil fractions. Fuel, 1997, 76, 5, 415-423.
213. Zhang M.-J., Shen S.-D., Chen S.-Y., Sun Y.-H. Analysis of heavy oil fractions in high-temperature coal tar by capillary gas chromatography/fourier transform infrared spectrometry. Chin. J. Chromatogr., 2000, 18, 3, 241-246.
214. Vichi S., Pizzale L., Conte L.S., Buxaderas S., López-Tamames E. Simultaneous determination of volatile and semi-volatile aromatic hydrocarbons in virgin olive oil by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry. J. Chromatogr. A, 2005, 1090, 146-154.
215. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed. by David R. Lide, 88th, USA, CRC Press, 2007.