

LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

KĘSTUTIS ZAKARAUSKAS

BIOMASĖS TERMINIO SKAIDYMO IR DERVŲ
DESTRUKCIJOS EFEKTYVUMO TYRIMAI

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija (06T)

2015, Kaunas

Disertacija rengta 2010–2014 metais Lietuvos energetikos institute, Degimo procesų laboratorijoje, remiant Lietuvos mokslo tarybai.

Mokslinis vadovas:

Dr. Algis Džiugys (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija, – 06T).

TURINYS

SANTRUMPOS	5
SĄVOKOS	5
ŽYMĖJIMAI	6
ĮVADAS	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA	11
1.1. Dujinimo technologijų apžvalga	11
1.1.1. Dujinimo įrenginių tipai ir taikymas	11
1.1.2. Priešpriešinių srautų dujinimo įrenginys	13
1.1.3. Lygiagrečių srautų dujinimo įrenginys	14
1.1.4. Kryžminių srautų dujinimo įrenginys	14
1.1.5. Verdančio sluoksnio dujinimo įrenginys	15
1.2. Generatorinių dujų valymas	15
1.2.1. Fizinis dervų pašalinimas	16
1.2.2. Katalitinis dervų skaidymas	17
1.2.3. Dolomitas	19
1.2.4. Anglies katalizatorius	21
1.2.5. Terminis dervų skaidymas	24
1.3. Darbo uždavinių formulavimas ir autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką	25
2. TYRIMŲ METODIKA	27
2.1. Katalizatorių paruošimas	27
2.1.1. Dolomitas	27
2.1.2. Aktyvuota anglis	27
2.2. Dervas sudarančių junginių, benzeno ir naftaleno, katalitinio-terminio skaidymo tyrimų metodika	28
2.3. Biomasės terminio-katalitinio dervų skaidymo tyrimų metodika	30
2.4. Energetinio balanso skaičiavimas	34
2.5. Eksperimentinių bandymų rezultatų apdorojimas	41
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	47
3.1. Dervas sudarančių junginių, benzeno ir naftaleno, katalitinio skaidymo tyrimai	47
3.1.1. Benzeno skaidymas	47
3.1.2. Naftaleno skaidymas	51
3.2. Biomasės dujinimo metu susidarančių dervų katalitinis-terminis skaidymas	54
3.2.1. Katalitinis dervų skaidymas naudojant vietinį dolomitą	54
3.2.2. Dervų skaidymas naudojant aktyvuotą anglį	56
3.2.3. Nekatalitinis-terminis dervų skaidymas	59
3.3. Vandens garų reformingas	60
3.4. Dalinė oksidacija	62
3.5. CO ₂ reformingas	66
3.5.1. Temperatūros įtaka	66
3.5.2. Pradinės CO ₂ koncentracijos įtaka	68

3.5.3. Katalizatoriaus darbo efektyvumas laiko atžvilgiu	70
3.6. Dervų valymo energetinio efektyvumo įvertinimas	72
IŠVADOS	76
LITERATŪRA	77
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	83
PRIEDAI	84

SANTRUMPOS

LEI	Lietuvos energetikos institutas
LOJ	Lakieji organiniai junginiai
NO _x	Azoto oksidai
SO _x	Sieros oksidai

SĄVOKOS

Biomasė	Pagrindinius kietosios biomasės išteklius sudaro malkos, medienos atliekos, žemės ūkio atliekos ir energetiniai želdiniai.
Dalinė oksidacija	Angliavandenilių deginimas su deguonies (oro) trūkumu.
Destrukcija	Medžiagos ar jos struktūros suardymas arba suskaidymas.
Dujinimas	Kietojo kuro vertimas degiomis dujomis aukštoje temperatūroje su oro trūkumu.
Oksidatorius	Medžiaga, sukelianti oksidaciją (H ₂ O, O ₂ , CO ₂).
Pirolizė	Kietojo kuro vertimas degiomis dujomis aukštoje temperatūroje be oro.
Riformingas	Angliavandenilių reakcija su oksidatoriumi, kurios metu gaunamas vandenilis ir anglies monoksidas.
Terminis skaidymas	Angliavandenilių ardymas, kurio metu jie virsta paprastesnės sandaros medžiaga.

ŽYMĖJIMAI

a	Iėjimo dydžio sklaidos intervalas
C_1	Dervų koncentracija prieš katalizatorių (g/m^3)
C_2	Dervų koncentracija už katalizatoriaus (g/m^3)
C_{CO_2}	Anglies dioksido konversijos efektyvumas (%)
$\text{CO}_{2\text{prieš}}$	Anglies dioksido koncentracija generatorinėse dujose prieš katalitinį reaktorių (%)
$\text{CO}_{2\text{po}}$	Anglies dioksido koncentracija generatorinėse dujose už katalitinio reaktoriaus (%)
$\text{CO}_{\text{prieš}}$	Anglies monoksido koncentracija generatorinėse dujose prieš katalitinį reaktorių (%)
CO_{po}	Anglies monoksido koncentracija generatorinėse dujose už katalitinio reaktoriaus (%)
C_p	Savitoji šiluma ($\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$)
$c(\bar{x})$	Iėjimo įverčio įtakos koeficientas
ER	Oro pertekliaus koeficientas
g	Dujinės, skystos arba kietos medžiagos masės srautas (kg/s)
h	Fizinė šiluma (kJ/kg)
Y	Išėjimo dydis
\bar{y}	Išėjimo dydžio įvertis
Y_{CO}	Anglies monoksido išeiga (%)
k	Standartinis aprėpties daugiklis
n	Nepriklausomų matavimų kiekis
P	Išplėstinės neapibrėžties pasikliautina tikimybė
$r(x,y)$	Koreliacijos koeficientas
$s(\bar{x})$	Standartinis aritmetinio vidurkio nuokrypis
t	Temperatūra ($^{\circ}\text{C}$)
U	Išėjimo dydžio matavimo išplėstinė neapibrėžtis
$u(y)$	Išėjimo įverčio suminė standartinė neapibrėžtis
$u(\bar{x})$	Iėjimo įverčio standartinė neapibrėžtis
V	Katalizatoriaus sluoksnio tūris (m^3)
v	Tūrinis greitis (s^{-1})
V_{real}	Realus oro kiekis, tiekiamas į katalitinį reaktorių (m^3)
V_{teor}	Teorinis oro kiekis, reikalingas visiškai generatorinių dujų oksidacijai (m^3)
Q	Galia (kW)
Q	Generatorinių dujų srautas per katalizatoriaus sluoksnį (m^3/s)
q	Šilumingumas (kJ/kg)

X	Iėjimo dydis
X	Dervų skaidymo efektyvumas (%)
x_i	Matavimo vertė
\bar{x}	Iėjimo dydžio verčių aritmetinis vidurkis
$\delta(Y)$	Santykinė matavimo neapibrėžtis (%)

Apatiniai indeksai

K	Biomasė
G	Vandens garas
O	Oras
D	Generatorinės dujos
A	Biomasės anglis
DU	Degimo produktai
CO ₂	Anglies dioksidas
V	Vanduo
N	Nuostoliai
E	Elektra
S	Šiluma
1	I į džiovyklą
2	Iš džiovyklos
3	I dujinimo įrenginį
4	Iš dujinimo įrenginio
5	I katalitinį reaktorių
6	Iš katalitinio reaktoriaus
7	I šilumokaitį
8	Iš šilumokaičio
9	I mechaninį dujų valymą
10	Iš mechaninio dujų valymo
11	I vidaus degimo variklį
12	Iš vidaus degimo variklio
13	I garo generatorių
14	Iš garo generatoriaus
15	I šilumos regeneratorių
16	Iš šilumos regeneratoriaus
17	I oro šildytuvą
18	Iš oro šildytuvo

ĮVADAS

Pasaulyje pastaruoju metu energetika atsidūrusi tarp dviejų tarpusavyje susijusių krizių: iškastinio kuro mažėjimo bei klimato kaitos, atsiradusios dėl šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos didėjimo. Spartus žmonijos augimas, motorizacija bei ypač daug vartojamų daiktų veda iškastinio kuro šaltinių mažėjimo bei aplinkos degradacijos link. Ekologiško alternatyvaus kuro paieška įgauna aiškų pagreitį. Šiandieniniame pasaulyje biomasės ir įvairių bioatliekų dujinimas laikomas vienu perspektyvesnių būdų šilumos ir elektros energijos gamyboje. Palyginus su tiesioginiu biokuro deginimu, dujinimo procesas yra ekonomiškesnis ir gamtosaugiškesnis, susidaro mažesnės šiltnamio efektą sukeliančių CO₂ bei kenksmingų (NO_x, SO_x, LOJ) dujų emisijos. Gautos generatorinės dujos toliau naudojamos kaip kuras vidaus degimo varikliuose, dujų turbinose, vandenilio gamybos pramonėje, sintetinio dyzelino gamyboje.

Didžiausia kliūtis, stabdanti dujinimo procesų plėtrą, yra dervų (angl. *tar*) ir kietųjų dalelių (daugiausia suodžiai ir lakieji metalai) buvimas generatorinėse dujose. Nešvarios dujos, patekusios ant turbinų menčių, vidaus degimo variklių judamųjų dalių ar vandenilio atskyrimo membranų įrenginyje, kondensuojasi, prilimpa, prideda ir trumpina įrengimų eksploatacijos laiką, o tai turi įtakos ekonomiškai įrenginių eksploatacijai. Pastaruoju metu generatorinės dujos valomos paprastais būdais: kietosios dalelės sugaunamos elektrostatiniuose filtruose, o dervos kondensuojamos skruberiuose. Šie valymo būdai yra gana efektyvūs, tačiau ne tik neekonomiški – sugaunama dalis kaloringų medžiagų, bet ir žalingi mūsų aplinkai – po valymo įrenginių lieka vanduo, užterštas dervomis, sieros, chloro ir kitais kenksmingais junginiais. Siekiant dujinimo proceso optimizavimo, pasaulyje ieškoma naujų būdų dervoms šalinti iš dujų. Vienas tokių yra katalitinis-terminis dervų skaidymas, kurio metu dervas sudarantys angliavandeniliai yra papildomai suskaidomi iki galutinių reakcijos produktų CO ir H₂, o tai savo ruožtu padidina generatorinių dujų šilumingumą.

Susipažinęs su esamais biomasės dujinimo darbais akivaizdu, kad generatorinių dujų išvalymo nuo dervų procesas, nėra išspręstas. Dar labiau, šio valymo technologinis realizavimas turi nemažai prieštaravimų ir nėra išnagrinėtas įvairių būdų panaudojimo efektyvumas. Todėl šio darbo **tyrimų objektas** – dervų katalitinio-terminio skaidymo, naudojant dolomito ir padangų anglies katalizatorius esant skirtingoms temperatūroms, oksidatorių bei katalizatoriaus kiekiams, procesų efektyvumo eksperimentinis įvertinimas.

Darbo tikslas

Ištirti dervų, esančių generatorinėse dujose, katalitinio skaidymo procesus naudojant dolomito ir padangų anglies katalizatorius bei nustatyti optimalias sąlygas, kurioms esant efektyviai suskaidomos dervos.

Darbo uždaviniai

Įgyvendinant mokslinio darbo tikslą, būtina atlikti šiuos pagrindinius uždavinius:

1. Eksperimentiškai ištirti dervų skaidymą naudojant dolomito bei aktyvuotos anglies katalizatorius ir gautus rezultatus palyginti su kitų autorių duomenimis.
2. Nustatyti biomasės dujinimo metu susidarančių dervų skaidymo efektyvumą, esant skirtingoms reakcijos temperatūroms, oksidatoriams bei katalizatoriaus kiekiams ir tipams.
3. Pagal gautus eksperimentinių tyrimų duomenis įvertinti taikomo dervų skaidymo proceso įtaką integruotos dujinimo technologijos energetiniam efektyvumui.

Darbo aktualumas

Dujinant biomasę gautose generatorinėse dujose susidaro dervos, kurias būtina pašalinti prieš jas naudojant tolimesniuose technologiniuose procesuose. Siekiant didesnio biomasės dujinimo energetinio efektyvumo ieškoma naujų būdų dervoms šalinti. Vienas galimų dervų šalinimo būdų yra katalinis-terminis dervų skaidymas. Šio proceso metu dervas sudarantys angliavandeniliai suskaidomi iki galutinių reakcijos produktų CO ir H₂. Reikia nustatyti proceso sąlygas, užtikrinančias didžiausią energetinį efektyvumą.

Mokslinis naujumas

Nustatyti ir susisteminti įvairių katalitinių dervų skaidymo terminių procesų dėsningumai, naudojant dolomito ir padangų anglies katalizatorius, priklausomai nuo temperatūros, tūrinio greičio ir bei oksidatoriaus tipo ir kiekio.

Rezultatų praktinė reikšmė

Nustatytos optimalios sąlygos katalitiniam-terminiam dervų skaidymui. Gauti rezultatai pritaikomi projektuojant katalitinį reaktorių generatorinėse dujose esančioms dervoms skaidyti, naudojant dolomito ir padangų anglies katalizatorius. Taip pat pasiūlytos medžiagos ir technologiniai sprendimai efektyvesniam biomasės dujinimo technologinių komponentų kūrimui.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Padangų anglis ir dolomitas yra aktyvūs dervų skaidymo katalizatoriai ir tinkami generatorinių dujų valymui nuo dervų, tačiau padangų anglis yra efektyvesnė skaidant realias dervas, susidedančias iš sunkesniųjų angliavandenilių.

2. Efektyviausias katalitinis dervų skaidymo būdas yra vandens garų riformingas.
3. Integruotoje dujinimo technologijoje naudojant katalitinį dervų skaidymą pasiekiamas didesnis energetinis efektyvumas nei mechaninio dervų šalinimo būdu.

Disertacijos darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijoje pateikti tyrimų rezultatai paskelbti dviejuose moksliniuose straipsniuose, esančiuose „Thomson Reuters“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą. Taip pat tyrimų rezultatai pristatyti šešiose konferencijose, iš kurių penkios tarptautinės.

Darbo struktūra

Disertacija susideda iš 3 pagrindinių skyrių: literatūros apžvalgos, eksperimentinės įrangos – tyrimų metodikos aprašymo ir tyrimų rezultatų aptarimo. Disertacijos apimtis – 93 puslapiai, iš kurių 10 puslapių priedų, 48 paveikslai, 14 lentelių ir 88 literatūros šaltiniai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

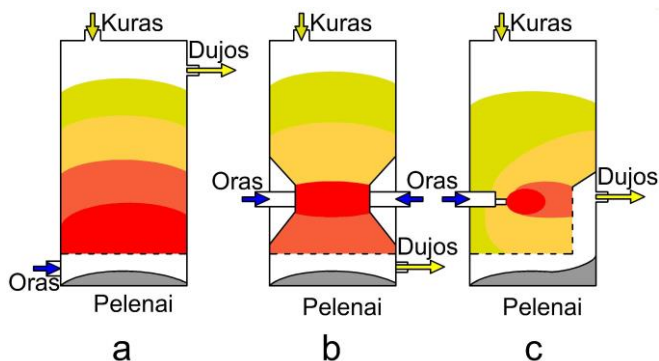
Šiandieniniame pasaulyje biomasės ir įvairių bioatliekų dujinimas laikomas vienu perspektyvesnių būdų šilumos ir elektros energijos gamyboje. Palyginus su tiesioginiu biokuro deginimu, dujinimo procesas yra ekonomiškesnis ir gamtosaugiškesnis, susidaro mažesnės šiltnamio efektą sukeliančių CO₂ bei kenksmingų (NO_x, SO_x, LOJ) dujų emisijos. Viena kliūčių, stabdančių dujinimo procesų plėtrą, yra dervų ir kietųjų dalelių buvimas generatorinėse dujose. Pastaruoju metu generatorinės dujos valomos mechaniniais būdais. Šie valymo būdai yra gana efektyvūs, tačiau ne tik neekonomiški – išgandoma dalis kaloringų medžiagų, bet ir žalingi mūsų aplinkai – po valymo įrenginių lieka vanduo, užterštas dervomis, sieros, chloro ir kitais kenksmingais junginiais (Devi, Ptasinski ir Janssen, 2003).

Iš esmės šiuolaikinės dujinimo sistemos susideda iš dujinimo reaktoriaus, valymo sistemos ir energijos konvertavimo įrenginio. Tokia sistema, dėl investicinių ir operacinių išlaidų, patraukli ir efektyvi didelės galios įrenginiams (Devi ir kt., 2003). Mažose šalyse, tokiose kaip Lietuva, didesnę pritaikymą rastų mažos galios įrenginiai, pvz.: paukštynai, šiltnamiai ar pan., kuriems reikia mažos galios elektros ir šilumos energijos. Tačiau dėl didelių investicinių išlaidų ir sudėtingo valdymo šis procesas neįsitvirtina pramonės įmonėse, nors poreikis yra akivaizdus. Siekiant dujinimo procesų optimizavimo, pasaulyje ieškoma naujų būdų dervas šalinti iš generatorinių dujų. Vienas tokių yra katalitinis-terminis dervų skaidymas, kurio metu dervas sudarantys angliavandeniliai yra papildomai dujinami iki galutinių reakcijos produktų CO ir H₂, o tai savo ruožtu didina bendrą dujų išėigą.

Šiame skyriuje apžvelgtos pasaulyje naudojamos biomasės dujinimo technologijos, jų dėka gaunami produktai ir jų kokybiniai parametrai. Pateikta esamų naujausių mokslinių darbų apžvalga, akcentuojant katalitinio dervų šalinimo pasiekimus bei problematiką.

1.1. Dujinimo technologijų apžvalga

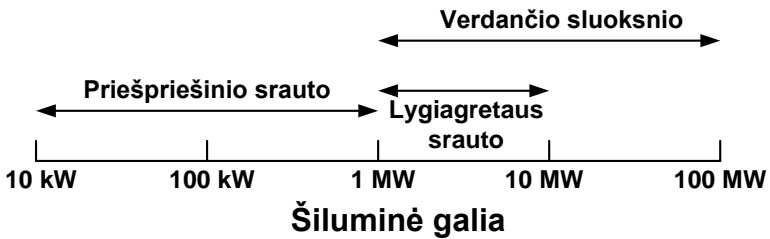
1.1.1. Dujinimo įrenginių tipai ir taikymas



1.1 pav. Judančio sluoksnio dujinimo įrenginių tipai: a – priešpriešinio srauto, b – lygiagreto srauto, c – kryžminio srauto

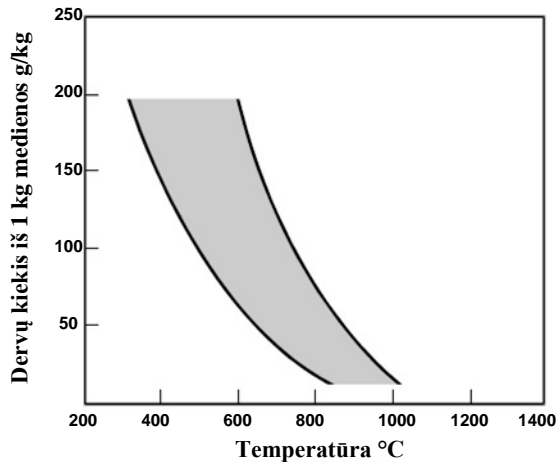
Dujinimo įrenginiai skirstomi į tris pagrindinius tipus: judančio sluoksnio, verdančio sluoksnio ir nepertraukiamo kuro tiekimo. Judančio sluoksnio dujinimo įrenginiai skirstomi į priešpriešinių srautų, lygiagrečių srautų ir kryžminių srautų (žr. 1.1 pav.).

Pasirenkant dujinimo įrenginio tipą, vienas svarbiausių kriterijų yra reaktoriaus galia. Autorius (Basu, 2010) pateikia reaktorių skirstymą pagal šiluminę galią (žr. 1.2 pav.). Matyti, kad mažos galios (iki 1 MW) reaktoriai yra tinkami judančio sluoksnio (priešpriešinio srauto), nuo 1 iki 10 MW judančio (lygiagretaus srauto) ir verdančio sluoksnio, bet dėl paprastesnės konstrukcijos iki 10 MW dažniausiai pasirenkama judančio sluoksnio su lygiagrečiu srautu, o tai ir būtų aktualu Lietuvoje.



1.2 pav. Dujinimo įrenginių modifikacijos pagal šiluminę galią (Basu, 2010)

Dujinimo įrenginio konstrukcija turi įtaką dervų kiekiui generatorinėse dujose, pavyzdžiui, kryžminių srautų su judančiu sluoksniu dervų koncentracija generatorinėse dujose gali susidaryti iki $0,1 \text{ g/m}^3$ (Susanto ir Beenackers, 1996). O priešpriešinių srautų dervų kiekis gali susidaryti ir 150 g/m^3 . Siekiant suprasti dujinimo įrenginio konstrukcijos įtaką turi dervų susidarymui, toliau apžvelgiami dervų formavimosi procesai.



1.3 pav. Temperatūros įtaka dervoms susidaryti dujinimo įrenginyje (Baker ir kt., 1988)

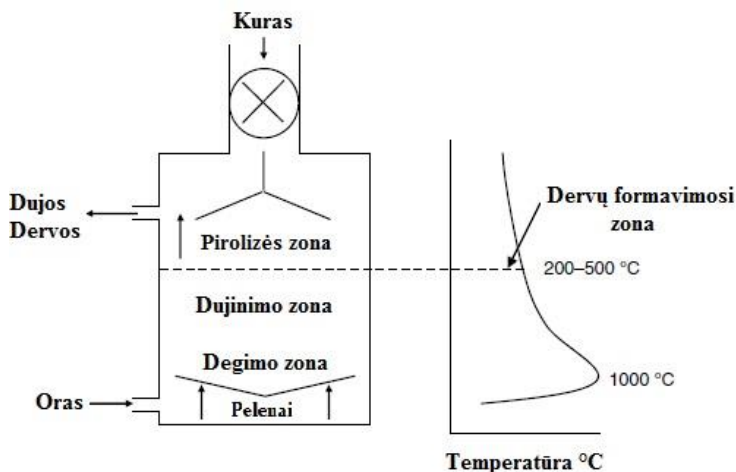
Autoriai savo darbe (Baker ir kt., 1988) pateikė dervų išeią, atsižvelgiant į dujinimo temperatūrą. 1.3 pav. matyti, kad daugiausiai dervų susidaro žemoje

temperatūroje (200–500) °C, keliant proceso temperatūrą, dervų koncentracija mažėja ir artėja mažiausios reikšmės link. Daugiausiai dervos susidaro pirolizės metu. Priešpriešinių, lygiagrečių ir nepertraukiamo srauto dujinimo įrenginiai pasižymi skirtingu dervų formavimosi procesu. Dervų susidarymas priklauso nuo įrenginio konstrukcijos, o tai sąlygoja, kuriose įrenginio vietose bei kokiose temperatūrose vyksta pirolizė ir dervos reaguoja su oksidatoriumi (1.1 lentelė).

1.1 lentelė. Judančio sluoksnio dujinimo įrenginių pagrindiniai tipai ir jų charakteristikos (Knoef, 2005)

Parametras	Priešpriešinio srauto	Lygiagretaus srauto	Kryžminio srauto
Drėgmė kure (%)	iki 60	iki 25	10–20
Peleningumas (%)	iki 25	iki 6	0,5–1
Pelėnų lydymosi temperatūra (°C)	>1000	>1250	–
Kuro dalelės dydis (mm)	5–100	20–100	5–20
Tipinė įrenginio galia (MW)	2–30	1–2	–
Išėinančių dujų temperatūra (°C)	200–400	700	1250
Dervų koncentracija (g/m ³)	30–150	0,02–3	0,01–0,1
Generatorinių dujų šilumingumas (MJ/Nm ³)	5–6	4,5–5	4,0–4,5

1.1.2. Priešpriešinių srautų dujinimo įrenginys



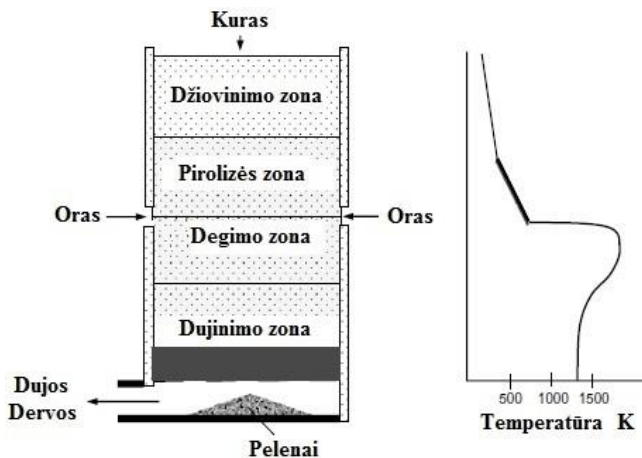
1.4 pav. Priešpriešinio srauto dujinimo įrenginio schema (Basu, 2010)

Priešpriešinių srautų dujinimo įrenginyje biomasė tiekama iš viršaus, o oras iš apačios. Susidarancios generatorinės dujos išteka viršuje, o pelėnai išbyra apačioje (žr. 1.4 pav.). Šio tipo dujinimo įrenginyje aukščiausia temperatūra prie ardyno. Kylant aukštyr karštos dujos perneša šilumą pradinėms dujinimo reakcijoms. Iš temperatūros profilio (žr. 1.4 pav.) matyti, kad atitinkamai sumažėja temperatūra. Pirolizės zonos temperatūrų intervale (200–500 °C) susidaro daugiausiai dervų. Dėl

tokio dujinimo įrenginio veikimo principo gautose generatorinėse dujose esančių dervų koncentracija siekia nuo 30 iki 150 g/m³ (žr. 1.1 lentelę).

1.1.3. Lygiagrečių srautų dujinimo įrenginys

Lygiagrečių srautų dujinimo įrenginyje (Basu, 2010) kuras tiekiamas iš viršaus, o oras tiekiamas į degimo zoną ir juda ta pačia kryptimi kartu su dujinama žaliava. Gautos dujos teka žemyn ir išteka per ardyną (1.5 pav.). Šio tipo reaktoriuose dervos susidaro po džiovavimo, pirolizės zonoje, kur temperatūra siekia 200–500 °C. Susidariusios dervos patenka į degimo zoną, kur dėl deguonies ir aukštos temperatūros yra deginamos. Oras tiekiamas degimo zonoje, aplink reaktorių, kur susidaro aukšta temperatūra. Susidarę pelenai išbyra drauge su dujomis, nukrisdami reaktoriaus apačioje. Kadangi dujos perteka aukštos temperatūros zoną, dalis dervų suskaidomos. Dėl šios priežasties dujinimo įrenginyje dujos gaunamos su mažesnėmis dervų koncentracijomis (0,02–3 g/m³), nei priešpriešinio srauto.

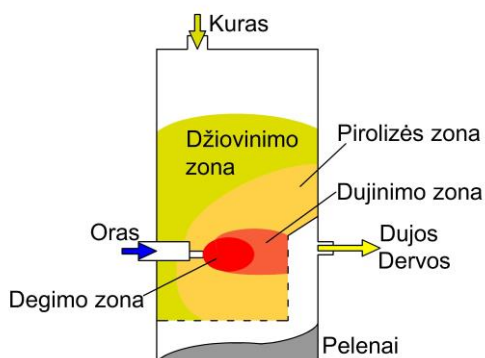


1.5 pav. Lygiagrečio srauto dujinimo įrenginio schema (Basu, 2010)

1.1.4. Kryžminių srautų dujinimo įrenginys

Kryžminių srautų dujinimo įrenginys (Basu, 2010) – tai dviejų srovių reaktorius su judančiu ardynu, kuriame kuras tiekiamas iš viršaus, o oras įpučiamas iš šono (1.6 pav.). Oro tiekimo vietoje susidaro aukštos temperatūros zona (>1000 °C). Generatorinės dujos išteka iš priešingos dujinimo įrenginio pusės. Šiluma iš degimo zonos pasiskirsto aplink pirolizės zoną, todėl per ją slenkanti biomasė yra pirolizuojama. Šio tipo reaktoriuose dervų susidarymas yra nežymus, kadangi jos praeina per aukštos temperatūros (>1000 °C) zoną, todėl gaunamos generatorinės dujos, kuriose dervų koncentracija yra 0,01–0,1 g/m³.

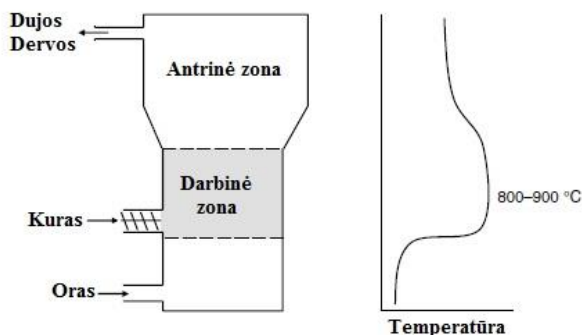
Kryžminių srautų dujinimo įrenginys dažniausiai būna mažos galios. Viena jo neigiamų savybių yra palyginus maža reakcijos zona, dėl to gaunama maža šiluminė galia bei būtina naudoti mažai pelenų turintį kurą.



1.6 pav. Kryžminio srauto dujinimo įrenginio schema

1.1.5. Verdančio sluoksnio dujinimo įrenginys

Verdančio sluoksnio dujinimo įrenginio atveju (1.7 pav.) oras patenka iš apačios, o kuras tiekiamas iš šono. Kuras paskirstomas po visą sluoksnį, o oras, patenkantis per ardyną, sąveikauja su dujinama biomase ir anglies dalelėmis. Nors reakcijos zonoje temperatūra siekia iki 900 °C, bet dėl didesnės reakcijos zonos dervos išbūna ilgiau aukštoje temperatūroje. Dėl šios priežasties dervų susidarymas verdančio sluoksnio dujinimo įrenginyje užima tarpinę vietą tarp priešpriešinių srautų ir lygiagrečių srautų dujinimo įrenginių. Šio tipo įrenginiuose vidutinė dervų koncentracija generatorinėse dujose siekia ~10 g/m³.



1.7 pav. Verdančio sluoksnio dujinimo įrenginio schema (Basu, 2010)

1.2. Generatorinių dujų valymas

Dervų šalinimas iš generatorinių dujų vis dar yra iki galo neišspręsta technologinė problema (Xu, 2010), siekiant platesnio dujinimo įrenginių panaudojimo pramonėje. Sprendžiant dervų problematiką, vykdomi dviejų kryptių tyrimai:

- pirminis dervų mažinimas, išvengiant dervų formavimosi, arba jų suskaidymas dujinimo įrenginyje;
- antrinis dervų mažinimas po dujinimo, kurio metu susiformavusios dervos šalinamos/skaidomos kituose įrenginiuose.

Pirminis dervų mažinimas atliekamas siekiant sumažinti dervų formavimąsi dujinimo įrenginyje. Šis procesas vyksta reaktoriuje ir tai turi įtakos generatorinių dujų kokybei. Tačiau, norint išlaikyti dujų kokybę, ne visada įmanoma pašalinti dervas iki reikiamos koncentracijos, todėl neapsieinama be antrinio generatorinių dujų valymo. Pavyzdžiui, vidaus degimo varikliui ar dujų turbina reikia švaresnių generatorinių dujų, o tiesioginio deginimo atveju dervų koncentracijos neribojamos (žr. 1.2 lentelė). Šiuo metu taikomi du pagrindiniai antriniai dervų šalinimo metodai: fizinis ir katalitinis-terminis.

1.2 lentelė. Rekomenduojamos dervų koncentracijos dujose atsižvelgiant į generatorinių dujų taikymą (Milne, Evans ir Abatzoglou, 1998)

Pritaikymas	Dervų koncentracija (g/m ³)
Tiesioginis deginimas	neribojamas
Vidaus degimo variklis	0,05–0,10
Dujų turbina	<0,005
Kuro celės	<0,001

1.2.1. Fizinis dervų pašalinimas

Fizinis valymas vadovaujasi tais pačiais principais, kaip ir kietųjų dalelių šalinimas iš dujų/dūmų, todėl su dervom prarandama energija. Fizinis dervų pašalinimas atliekamas naudojant ciklonus, barjerinius filtrus, šlapius elektrostatinius filtrus bei šlapius skruberius.

Barjeriniai filtrai. Barjeriniai filtrai sudaro fizinį barjerą dervų ir dalelių kelyje, tuo pačiu praleisdami švarias dujas. Šie filtrai yra dviejų tipų: žvakiniai ir audekliniai (Hasler, Bühler ir Nussbaumer, 1997; Hasler ir Nussbaumer, 1999):

- *Žvakiniai filtrai.* Sudaryti iš porėtos medžiagos, kad nepraeitų smulkiausios dalelės. Dalelės, kurios nepraeina per filtrą, kaupiasi ant sienelės, formuodamos kietųjų medžiagų sluoksnį. Viena pagrindinių problemų yra tai, jog didėjant nuosėdų sluoksniui, filtre didėja pasipriešinimas (Hasler ir kt., 1997). Dalinė išeitis yra keraminiai filtrai, kurie gali veikti net 800–900 °C temperatūroje (Hasler ir kt., 1999).
- *Audekliniai filtrai,* kitaip nei žvakiniai filtrai, pagaminti iš audeklo. Jie gali veikti tik žemesnėje temperatūroje (<350 °C). Dervų kondensacija ant audeklo kelia problemų, dujoms ataušus dervos užkemša audeklo poras.

Granuliuoti filtrai. Granuliuotuose filtruose kaip filtravimo medžiaga naudojamas smėlis arba medžio pjuvenos. Hasler ir kt. (1997) nustatė, kad medžio pjuvenų filtro efektyvumas yra 60–95 %. Taip pat jie teigia, kad naudojant pjuvenų filtrą, reikia itin griežtų apsaugos priemonių, kadangi pjuvenos su dervom yra toksiškos (Hasler ir kt., 1997). Tačiau po filtravimo pjuvenų ir dervų mišinį galima dujinti maišant su kuru, tiekiamu į dujinimo įrenginį.

Šlapi elektrostatiniai filtrai. Tekant generatorinėms dujoms per kamerą, turinčią aukštą elektrinį potencialą, dujose esančios dalelės bei dervos įelektrinamos ir nusodinamos ant teigiamai įkrautų katodinių plokštelių. Šlapi elektrostatiniai filtrai pasižymi didesniu nei 90 % (Hasler ir kt., 1999) surinkimo efektyvumu

visame dalelių diapazone (iki 0,5 mikrono) bei mažu hidrauliniu pasipriešinimu. Nors Hasler ir kt. (1999), atlikę eksperimentinius bandymus, nustatė, kad dervų atskyrimo efektyvumas siekia iki 60 %. Taip pat problemų kelia kibirkštiniai pramušimai. Be to, šlapių elektrostatiinių filtrų naudojimas reikalauja 3–4 kartus didesnių investicijų nei šlapio skruberio filtrai.

Šlapi skruberiai. Vanduo purškiamas ant generatorinių dujų. Kietosios dalelės ir dervų lašeliai susiduria su vandens lašais sudarydami didesnius lašus. Pastaruosius galima nesunkiai surinkti ciklone. Tačiau prieš valymą dujas reikia atvėsinti iki žemesnės nei 100 °C temperatūros (Hasler ir kt., 1997; Hasler ir kt., 1999; Stevens, 2001).

Skruberiai pasižymi didesniu nei 90 % dervų išvalymo efektyvumu. Tačiau, kai dalelės yra mažesnės už 1 mikroną, šis efektyvumas gerokai sumažėja. Hasler ir kt. (1999), atlikę eksperimentinius tyrimus, nustatė, kad šlapio skruberio efektyvumas siekia 51–91 %. Taip pat šio tipo skruberiuose yra dideli slėgio nuostoliai, dėl to padidėja energijos sąnaudos, nors reikia mažiau investicijų, palyginus su elektrostatiiniu filtru. Šiuo atveju dervų šalinimo procesų metu susidaro skystos atliekos, pasižyminčios didele organinių junginių koncentracija ir, priskiriamos pavojingoms atliekoms (Stevens, 2001).

1.2.2. Katalitinis dervų skaidymas

Katalitinio generatorinių dujų valymo metu angliavandeniliai (dervos) suskaidomi iki kaloringų dujinių produktų, susidarančių daugiausiai iš H₂ ir CO. Biomasės dujinimo metu gautas dervas sudaro įvairūs cheminiai junginiai, kuriuos sudaro daugiausia aromatiniai ir policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (Devi, Ptasincki ir Janssen, 2005a). Atlikus literatūros, susijusios su katalitinių dervų skaidymo tyrimais, apžvalgą, pastebimos dvi pagrindinės tyrimų kryptys:

- Pirma, dėl didelio spektro medžiagų, esančių dervose, kai kurie mokslininkai dervų skaidymą tiria naudodami medžiagas, sudarančias dervas, t. y. tik dervas imituojančius junginius, o būtent pagrindinius dervų komponentus, tokius kaip benzeną, tolueną, fenolį ir naftaleną (Boerrigter ir kt., 2004). Daugiausiai mokslinėje literatūroje aptinkamas dervų komponentas – naftalenas. Šie tyrimai vadovaujasi aromatinių junginių modeliu, kaip biomasės dervų junginiu. Pagrindinė šio junginio naudojimo priežastis yra tai, kad naftaleno koncentracija dervose yra didžiausia po benzeno bei yra stabilus ir sunkiai skaidomas junginys;

- Antra, tyrimuose naudojamos tikroviškos generatorinės dujos su jose esančiomis dervomis.

Nagrinėjama technologinė problema nėra naujiena, ir šioje srityje jau daugelį metų dirba mokslininkai. Nustatytos ir plačiai išnagrinėtos pirminės dervų susidarymo priežastys, temperatūros, slėgio, katalizatorių, reakcijos laikų ir proceso parinkimo įtaka. Žinoma dervas sudarančių junginių įvairovė, jų savybės ir skaidymas atsižvelgiant į temperatūrą (Milne ir kt., 1998; Li ir Suzuki, 2009a). Ištirta aktyviųjų metalų (nikelio, vanadžio, chromo, mangano, kobalto, vario, molibdeno, aliuminio) katalizatorių, tačiau pastarųjų panaudojimas yra sudėtingas dėl užsinešimo ir deaktyvuotų katalizatorių utilizavimo problemų (El-Rub, Bramer ir

Brem, 2004; Dayton, 2002; Xu ir kt., 2010). Taip pat šiuo metu itin populiarėja gamtinės kilmės katalizatorių (kalcinuoto dolomito, magnezito, natūralių ceolitų, olivinų ir t. t.) panaudojimas terminiam dervų skaidymui. Šių medžiagų savybės priklauso nuo jų kilmės ir amžiaus. Lietuvoje taip pat gausu dolomito. Ši karbonatų grupės uoliena slūgso Šiaurės Lietuvoje, devono sluoksniuose. Dolomito sudėtyje 29–32 % kalcio oksido (CaO), 17–20 % magnio oksido (MgO), 37–48 % anglies dioksido (CO₂) (Balandis ir kt., 2010). Užsienio mokslininkai savo mokslinėse publikacijose daugiausia tyrinėjo dolomitą, kurio sudėtyje MgO yra nuo 20 iki 30 %, ir atsižvelgiant į proceso sąlygas pasiekė iki 80–100 % dervų suskaidymą. Tačiau Lietuvos dolomite MgO koncentracija kinta tik 17–20 % ir nėra visiškai aiškus jo aktyvumas dervoms skaidyti. Iki šiol mūsų šalyje randamo dolomito pritaikymas dujinimo procesams netyrinėtas, todėl naudinga išanalizuoti pigaus katalizatoriaus panaudojimo galimybes.

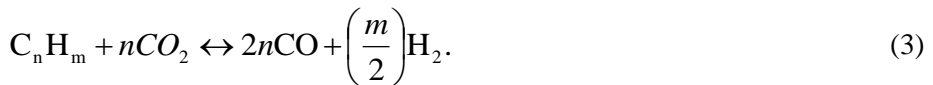
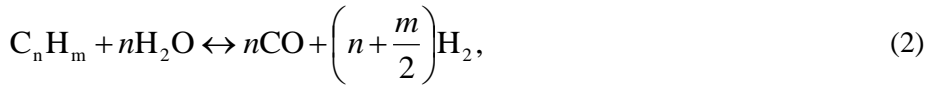
Aktyvuotos anglies naudojimas dervoms suskaidyti pasaulyje taip pat nagrinėtas. Užsienio mokslininkų tyrimuose daugiausia naudojama biomasės pirolizės metu gauta aktyvinta anglis (Brandt ir kt., 2000; Gilbert ir kt., 2009; Mun, Seon ir Kim, 2010; Dabai ir kt., 2010). LEI mokslininkų grupė yra sukūrusi naudotų padangų dujinimo įrenginį. Šioje technologijoje naudota padanga terminiu būdu suskaidoma į: lakiąsias medžiagas (generatorines dujas), anglinį likutį (koksas) ir vielas. Gautos karštos generatorinės dujos deginamos vietiniuose deginimo įrenginiuose šilumos energijai gauti, o likutinę anglį galima ne tik naudoti kaip kurą, bet ir panaudoti katalitiniam dervų skaidymui.

Sutton ir kt. (2001) išskyrė tokius katalizatorių kriterijus: (1) katalizatoriai turi būti efektyvūs; (2) katalizatoriai turi būti atsparūs deaktivavimui; (3) katalizatoriai turi būti lengvai regeneruojami; (4) katalizatoriai turi būti mechaniškai stiprūs; (5) katalizatoriai turi būti pigūs. Praktikoje katalizatorių efektyvumas priklauso nuo jų sudėties ir tipo. Han ir Kim (2008) apžvelgė dervų katalitinį skaidymą ir suskirstė katalizatorius į šešias grupes: nikelio pagrindo katalizatoriai, ne nikelio metalų katalizatoriai (rutenio, paladžio, platinos ir k. t.), šarminių metalų katalizatoriai (kalio, natrio, kalcio, magnio), baziniai katalizatoriai (dolomitas, olovitas ir k. t.), rūgštiniai katalizatoriai ir aktyvuotos anglies katalizatoriai.

Neatsižvelgiant į katalizatoriaus rūšį, taip pat svarbus faktorius, turintis įtakos dervoms skaidyti, yra temperatūra ir išbuvimo katalizatoriaus aplinkoje laikas (Rabou, Zwart ir Vreugdenhil, 2009). Kitas svarbus faktorius yra aplinka, kurioje dervos skaidomos. Dujinant biomasę su oro trūkumu susidaro dujos, daugiausia susidedančios iš H₂ (~15 tūrio%), CO (~20 tūrio%), CO₂ (~9 tūrio%), N₂ (~48 tūrio%), H₂O (~6 tūrio%) ir CH₄, C₂H₂, C₂H₆ lengvieji angliavandeniai (~2 tūrio%). Kiekvienas generatorinių dujų komponentas savaip lemia susidariusių dervų skaidymą: H₂ stabdo dervų komponentų virsmą į lengvuosius angliavandenilius, dėl sąveikos su anglimi (Fushimi, Wada ir Tsutsumi, 2011; Hosokai ir kt., 2008) CO dalyvauja vandens garų konversijos reakcijoje (1) ir taip pat stabdo dervų skaidymą (Devi, Ptasincki ir Frans, 2005b; Gilbert ir kt., 2009);



H₂O dalyvauja riformingo reakcijoje (2) ir suaktyvina dervų skaidymą (Wang, Namioka ir Yoshikawa, 2009) lengvieji angliavandeniliai, tokie kaip CH₄, dalyvauja reakcijoje su CO₂ (3) bei susidaro H₂ ir CO, stabdantys dervų skaidymą (Fidalgo ir kt., 2008); galiausiai CO₂ junginys yra vienas pagrindinių, dalyvaujančių dujinime, ir dervos gali būti suskaidytos ant katalizatoriaus paviršiaus iki CO ir H₂, vadinamojo sauso riformingo (3) būdu (Basu, 2010).



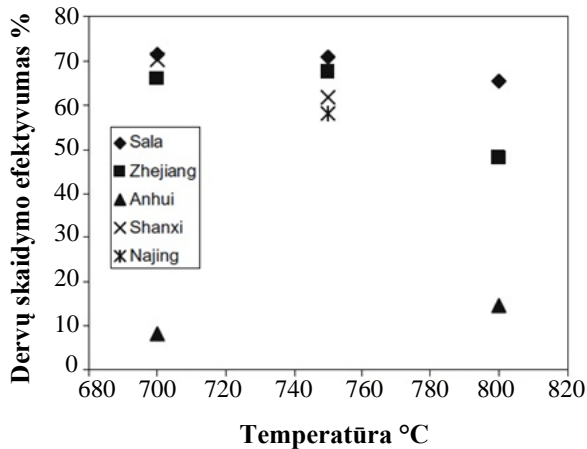
1.2.3. Dolomitas

Gamtinės kilmės katalizatorių (dolomito ir magnezito, olivinų ir t. t.) naudojimas dervoms skaidyti dujose aprašytas daugelyje tyrimų (El-Rub ir kt., 2004; Xu ir kt., 2010; Sutton ir kt., 2001; Ham ir kt., 2008; Zhang ir kt., 2010; Orio ir kt., 1997; Dufoura ir kt., 2007; Torres ir kt., 2007; Xie ir kt., 2009; Simell ir kt., 1999; Simell ir kt., 1997; Simell ir kt., 1995; Delgado ir kt., 1997; Wang ir kt., 2005; Olivares ir kt., 1997; Lammers ir kt., 1997). Kalcinuoto dolomito aktyvumas, mažinant dervų kiekį, buvo nagrinėjamas autorių (Myren ir kt., 2002; Gil ir kt., 1999; Gusta ir kt., 2009; Yu ir kt., 2009; He ir kt., 2009; Li ir kt., 2009b; Meng ir kt., 2010). Kalcinuotas dolomitas (MgO–CaO) gautas kalcinavus dolomitą CaMg(CO₃)₂ 800–900 °C temperatūroje, naudojant katalizatorių dujinimo reaktoriuje. Hu ir kt. (2006) lygino kalcinuotą ir nekalcinuotą dolomitą ir oliviną. Nustatyta, kad iš visų išbandytų katalizatorių kalcinuotas dolomitas yra efektyviausias. Corella ir kt. (1999) tyrė kalcinuotą dolomitą kaip pagrindinį ir antrinį katalizatorių. Jie nustatė, kad kalcinuotas dolomitas vienodai efektyvus tiek kaip pagrindinis, tiek kaip antrinis katalizatorius. Simell ir kt. (1996) tyrė dervų šalinimą, naudodami antrinius katalizatorius, kurių sudėtyje yra CaO bei MgO, ir nustatė, kad katalizatorių aktyvumas išsidėsto atitinkamai: CaO > CaO-MgO > MgO, o tai rodo, jog CaO dolomite gali būti atsakingas už dervų skaidymo procesą. Naudojant kalcinuotą dolomitą kaip antrinį katalizatorių, H₂ kiekis bei H₂/CO santykis produkto dujose padidėja, o tai prisideda prie dervų skaidymo efektyvumo (Hu ir kt., 2006).

Corella ir kt. (1999) teigia, kad dolomito efektyvumas katalitiniame reaktoriuje yra tik šiek tiek didesnis nei katalizatorių naudojant dujinimo reaktoriuje. Tam pritarė Deni ir kt. (2005c), kurie nustatė, kad įdėjus 17 % kalcinuoto dolomito, 90 % sumažėjo dervų. Kai dujinimo reaktoriuje yra 15–30 % degto dolomito, įmanoma pasiekti mažesnę nei 1 g/m³ dervų kiekį (Gil ir kt., 1999; Gusta ir kt., 2009).

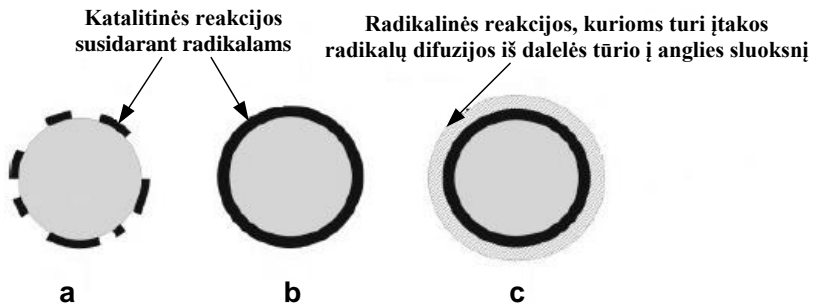
Dolomito rūšies poveikį dervoms skaidyti taip pat nagrinėjo Yu ir kt. (2009). Beržo medienai dujinti jie naudojo dolomitus: Zhenjiang (CaO = 30,7 % ir MgO = 20,1 %), Nanjing (CaO = 37,5 % ir MgO = 31,7 %), Shanxi (CaO = 26,1 % ir MgO = 22,4 %), Sala (CaO = 30,5 % ir MgO = 20,2 %) ir Anhui (CaO = 4,7 % ir

MgO = 5,6 %). Nustatyta, kad visi dolomitai, išskyrus Anhui, efektyviai skaido dervas į dujas (žr. 1.8 pav.). Anhui dolomitas pasižymėjo prastu skaidymo efektyvumu, skaidant dervas 700 ir 800 °C temperatūroje, o Sala dolomitas yra efektyvesnis nei kiti dolomitai, skaidant naftaleną. Naftaleno skaidymo efektyvumas yra itin svarbus (Myren ir kt., 2002), kadangi tai yra sunkiausiai skaidomas junginys, kuomet naudojami dolomito katalizatoriai.



1.8 pav. Dervų skaidymo efektyvumas atsižvelgiant į temperatūrą ir katalizatoriaus kilmę (Yu ir kt., 2009)

Nors kalcinuoto dolomito katalizatoriai aktyviai skaido dervas, tačiau didžiausia kalcinuoto dolomito bėdų yra tai, jog ši medžiaga yra itin minkšta ir trapi (Devi ir kt., 2005a). Svarbiausia, kad anglies kaupimasis ant dolomito reaktoriuje yra 6–20 kartų didesnis nei kitų metalinių katalizatorių atveju (Mastellone ir Arena, 2008; Zhang ir kt., 2004). Mastellone ir Arena (2008) teigia, kad katalitinės reakcijos tarp skirtingų radikalų sąlygoja anglinių nuosėdų susidarymą (žr. 1.9 pav. a). Nuosėdos sudaro sluoksnį, kuris toliau auga, ir sluoksniui storėjant didėja difuzinis pasipriešinimas (1.9 pav. b). Difuzinio pasipriešinimo įtaka išauga tiek, kad slopinamos katalitinės reakcijos ir prasideda radikalinės reakcijos (žr. 1.9 pav. c).



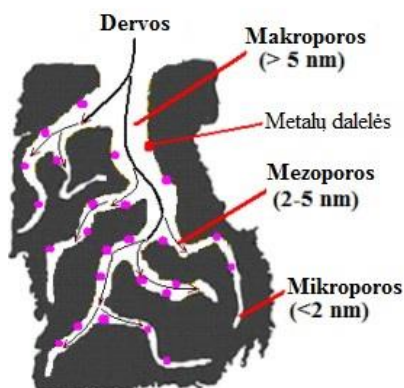
1.9 pav. Anglies susidarymo fizikinė-cheminė kinetika (Mastellone ir kt., 2008)

Be dolomito (Ammendola ir kt., 2010; Devi ir kt., 2005a; Devi ir kt., 2005c; Devi ir kt., 2005d; Mastellone ir kt., 2008; Swierczynski ir kt., 2008; Pinto ir kt., 2007; Kuhn ir kt., 2008; Xie ir kt., 2009), taip pat tyrinėjamas olivino katalizatorių panaudojimas dervoms skaidyti. Olivinas (olivinas – silikatų klasės mineralas, magnio, geležies silikatas ($Mg, Fe)_2SiO_4$) yra viena iš dervų kiekio mažinimo medžiagų, gerokai pagerina generuojamų dujų kokybę (Mastellone ir kt., 2008). Nustatyta, kad naudojant oliviną nesusidaro anglinis apvalkalas – koksas (Ammendola ir kt., 2010). Panašius rezultatus pateikė Xie ir kt. (2009). Pridėjus 17 % olivino į smėlį, esant 900 °C temperatūrai, dervų sumažėja iki 71 % (Devi ir kt., 2005c).

Nors dolomito ir olivino katalizatoriai gali sumažinti dervų kiekį, jų aktyvumas yra mažesnis nei kitų metalinių katalizatorių. Palyginus su nikelio, magnio, cinko, kobalto ir molibdeno oksidais, dolomitas ir olivinas mažiau efektyviai skaido dervas (Ammendola ir kt., 2010).

1.2.4. Anglies katalizatorius

Dėl savo porėtos struktūros (1.10 pav.) aktyvuota anglis plačiai naudojama kaip katalizatorius dervoms skaidyti (Xu ir kt., 2010). Anglies poros skirstomos į mikroporas (<2 nm), mezoporas (2–50 nm) ir makroporas (>50 nm). Poros padidina aktyvuotos anglies vidinį paviršių ir tūrį, kuris kinta nuo 250 iki 1500 m²/g (Fortier ir kt., 2008; Anisa ir Zainala, 2011), o tankis nuo 0,3 iki 1,0 g/ml (Xu, Hamilton ir Ghosh, 2009). El-Rub (2008a) teigia, kad anglies katalitinis aktyvumas dervų skaidymo atžvilgiu gali būti siejamas su poros dydžiu, paviršiaus plotu, pelenų ar mineralų kiekiu anglyje. Pirmieji du veiksniai priklauso nuo anglies gamybos metodo (kaitinimo greičio ir temperatūros), o paskutinis veiksnys – nuo anglies kilmės. Taip pat yra prielaidų, kad aktyvuotos anglies mezoporos labai svarbios skaidant sunkiuosius angliavandenilius į lengvesnius junginius (Xu ir kt., 2009; Fukuyama ir kt., 2004).



1.10 pav. Anglies katalizatoriaus struktūra (Xu ir kt., 2010)

Zanzi, Sjostrom ir Bjornbom (2002) teigia, kad dėl didesnio pelenų kiekio anglis, gauta iš atliekų ir šiaudų, yra efektyvesnė nei anglis iš medienos. Anot autorių, katalizatoriai pirma pasiekia didžiausią skaidymo efektyvumą, tada

sumažėja arba išlieka beveik pastovūs, o tuomet vėl padidėja. Ši tendencija paaiškinama tuo, kad dėl temperatūros poveikio paviršiaus plotas ir pelenų santykis su anglimi didėja. Chen ir kt. (2009), priešingai, nustatė, kad anglies tipas neturi reikšmingos įtakos dervų kiekio sumažėjimui. Dervų skaidymo efektyvumas ryžių šiaudų anglies atveju yra šiek tiek mažesnis nei naudojant kukurūzų šiaudus ir eglės medienos pjuvenas. Taip pat El-Rub (2008a) teigia, kad ant anglies katalizatoriaus formuojasi koksas, kuris blokuoja poras, mažina katalizatoriaus paviršiaus plotą ir kartu katalizatorius mažėja, kadangi anglis reaguoja su vandens garu bei CO₂ dujomis.

El-Rub ir kt. (2008b) atliko eksperimentinius dervų skaidymo efektyvumo tyrimus naudojant biomasės anglį ir kitus katalizatorius (dolomitą, oliviną, biomasės pelenus ir komercinį nikelio katalizatorių). Fenolis ir naftalenas naudojami kaip dervas imituojantys komponentai. 900 °C temperatūroje visi katalizatoriai pasižymėjo dideliu efektyvumu, fenolis suskaidytas visiškai. Atitinkamai 700 °C temperatūroje katalizatorių aktyvumas fenolio skaidymui išsidėsto taip: nikelis > dolomitas > komercinė biomasės anglis > olivinas > smėlis. Naftaleno skaidymo bandymai atlikti taip pat esant 900 °C. Biomasės anglis pasiekė beveik visišką naftaleno suskaidymą, o dolomito atveju pasireiškė tik 55 % naftaleno skaidymo efektyvumas. Biomasės anglis skaidant naftaleną nežymiai nusileido Ni katalizatoriui, tačiau aktyvesnė už kitus išbandytus katalizatorius. Šiuo atveju aktyvumas išsidėstė atitinkamai: nikelis > komercinė biomasės anglis > biomasės anglis > biomasės pelenai > dolomitas > olivinas > kvarcinis smėlis.

Gilbert ir kt. (2009) nagrinėjo katalitinį dervų skaidymą, kaip katalizatorių naudojant medžio anglį. Eksperimentai atlikti esant 500 ir 800 °C reakcijos temperatūrai. Terminis skaidymas iš esmės lėmė dervų skaidymą aukštesnėje temperatūroje. Norint visiškai suskaidyti dervas, būtinas ilgesnis išbuvimo laikas ir vandens garas su deguonimi arba be jo. Temperatūros ir išbuvimo laiko (erdvinio greičio) poveikį dervoms skaidyti, kai naudojama biomasės anglis, taip pat nagrinėjo Rabou ir kt. (2009). Dervų kiekio sumažėjimas akivaizdus, tačiau būtinas ilgesnis išbuvimo laikas. Chen ir kt. (2009) analizavo dervų skaidymą dviejų laipsnių reaktoriuje, naudojant skirtingą reakcijos temperatūrą, įvairius anglies tipus, skirtingo dydžio daleles ir skirtingą išbuvimo laiką. Autoriai teigia, kad dervų skaidymas intensyvėja didėjant reakcijos temperatūrai, išbuvimo trukmei ir mažėjant anglies dalelių dydžiui. Dervų skaidymui naudojant aktyvuotą anglį dviejų laipsnių reaktoriuje atliko Mun ir kt. (2010) ir Mun, Kang ir Kim (2009). Esant 793 °C temperatūrai aktyvuota anglis darė kur kas didesnę poveikį dervų suskaidymui į lengvesnius angliavandenilius. Dabai ir kt. (2010) nagrinėjo dervų skaidymą dviejų laipsnių reaktoriuje. Gautais rezultatais nustatė, kad esant 1000 °C temperatūrai anglies reaktoriuje dervų skaidymo efektyvumas yra lygus 99,1 %. Sun ir kt. (2010) tyrė biomasės dervų skaidymą, kai anglis naudojama kaip katalizatorius dviejų laipsnių reaktoriuje. Katalitinis anglies poveikis pastebėtas žemesnės temperatūros diapazone (500–600 °C).

Min ir kt. (2011) nustatė, kad garas turėjo įtakos dervų skaidymui aukštesnėje temperatūroje, palyginti su riformingu ir pirolize be katalizatoriaus. Hosokai ir kt. (2008) tyrė dviejų dervų junginių – benzeno ir naftaleno – skaidymą naudojant anglį

800–900 °C temperatūroje su vandens garu. Esant šiai temperatūrai bei dujų išbuvimo laikui 0,2 sekundės, naftaleno skaidymo efektyvumas siekė 99,9 %. Benzeno skaidymo efektyvumas buvo mažesnis ir siekė 84–98 %. El-Rub (2008a) atliko biomasės anglies palyginimą su kitais katalizatoriais, naudojamais realių dervų riformingo garu procesui. Esant 850 °C temperatūrai, dervų skaidymo efektyvumas reaktoriuje siekė maždaug 97 %. Vidutinė dervų koncentracija dujose išliko 115 mg/Nm³. Dujose rasta tik benzo(a)pireno ir naftaleno, atitinkamai esant 800 °C ir 750 °C temperatūroms.

Dalinės oksidacijos įtaka dervoms skaidyti aprašyta keliuose tyrimuose (Wang ir kt., 2009; Chen ir kt., 2009; Su ir kt., 2011). Chen ir kt. (2009) analizavo dervų skaidymą su daline oksidacija 900–1000 °C temperatūroje. Eksperimentiniai tyrimai atskleidė oro poveikį dervų skaidymui: oro naudojimas be katalizatoriaus pasireiškė dervų koncentracijos sumažėjimu generatorinėse dujose. Naudojant anglį bei orą, dervų koncentracija sumažėja dar daugiau. Šulc ir kt. (2012) sukūrė dviejų laipsnių bandomąjį biomasės dujinimo reaktorių ir išbandė jo tinkamumą dervoms mažinti ir elektros energijai generuoti. Dalinė dervų oksidacija anglies reaktoriuje antrojo etapo reaktoriuje buvo akivaizdi; dujose buvo tik 45 mg/m³ dervų. Vienintelis neigiamas šio proceso aspektas buvo didelis oro pertekliaus koeficientas, kuris sumažino bendrą energetinį efektyvumą.

Wang ir kt. (2009) darbe pateiktas dalinės oksidacijos ir vandens garų riformingo nekatalitiniams dervų skaidymui palyginimas. Šie autoriai nagrinėjo oro pertekliaus koeficiento, garo ir anglies santykio ir išbuvimo laiko įtaką iš biomasės ir polietileno pirolizės gautoms dervoms skaidyti 900 °C temperatūroje. Darbe pateikti rezultatai rodo, kad oro (deguonies) tiekimas efektyvesnis nei garo tiekimas, kalbant apie dervų kiekio mažinimą. Vis dėlto dar nėra aišku, kuriam procesui – dalinei oksidacijai ar vandens garų riformingui – reikėtų teikti pirmenybę dervų riformingui anglies ar aktyvuotos anglies reaktoriuje, nes reikia atsižvelgti į proceso bendrą energetinį efektyvumą.

Taip pat nemažai darbų atlikta nagrinėjant lengvųjų angliavandenilių (C1-C4) sausąjį riformingą (3), naudojant anglį kaip katalizatorių, siekiant gauti generatorines dujas. Nustatyta, kad anglis vaidina aktyvų vaidmenį metano dujų riformavimui per tris pagrindines reakcijas: CH₄ skaidymą (4), anglies dujinimą (5) ir Boudouard reakciją (6) (Haghighi ir kt., 2007). Tačiau mokslinėje literatūroje trūksta žinių apie sunkesniųjų dervų komponentų riformingą su anglies dioksidu naudojant anglinį katalizatorių. Wu ir kt. (2011) atliko homogeninius dervų skaidymo tyrimus, tiekiant skirtingus CO₂ kiekius 815 °C temperatūroje. Autoriai išvadose pateikia, kad didinant CO₂ koncentraciją, daugiau susidaro laisvųjų radikalų OH ir H, o tai katalizuoja dervų oksidavimą. Keletas darbų atlikta tyrinėjant katalitinį CO₂ riformingą naudojant nikelio, mangano ir geležies metalų pagrindu pagamintus katalizatorius (Mendiara ir kt., 2011; Kong ir kt., 2011).



1.2.5. Terminis dervų skaidymas

Terminis dervų skaidymas – tai procesas, kurio metu dervos suskaidomos į lengvesnes dujas, kaitinant jas tam tikroje temperatūroje ir esant atitinkamam išbuvimo laikui. Aukštesnė temperatūra lemia mažesnę dervų ir didesnę dujinių produktų išėigą (Zanzi ir kt., 2002).

Daugelyje tyrimų teigiama, jog dervų terminio skaidymo temperatūra kinta nuo 700 iki 1250 °C (Myren ir kt., 2001; Phuphuakrat, Namioka ir Yoshikawa, 2009; Qin ir kt., 2007; Phuphuakrat ir kt., 2010; Rao ir Kunzru, 2006; Fagbemi, Khezami ir Capart, 2001). El-Rub ir kt. (2008b) nustatė, kad terminis fenolio skaidymas įvyksta 700–900 °C temperatūroje. Fenolis yra stabilus 700 °C temperatūroje, kuomet pasireiškia tik 6,3 % skaidymo efektyvumas, tačiau temperatūrai didėjant, stabilumas mažėja. 800 °C temperatūroje skaidymo efektyvumas siekia per 97 %, o 900 °C – per 98 %. Phuphuakrat ir kt. (2009) eksperimentiškai nustatė, jog terminio skaidymo 800 °C temperatūroje atveju dervų sumažėjo 78 %, tuo tarpu garo ir oro atveju ši reikšmė siekė 77–92 %.

Morf ir Hasler (2002) atskleidė, kad medienos skiedrų pirolizės atveju, kai išbuvimo laikas yra 0,12 sekundės, o temperatūra 900 °C, dervų skaidymo efektyvumas siekia 88 %. Rao ir Kunzru (2006) eksperimente dervų terminio skaidymo efektyvumas kinta nuo 10,4 iki 61,1 %. Tyrimas atliktas vamzdiniame reaktoriuje, esant atmosferos slėgiui, 630–695 °C temperatūrai, ir išbuvimo laikui nuo 0,7 iki 6,4 s. Fagbemi ir kt. (2001) teigia, kad terminis dervų skaidymas yra efektyvus, kai temperatūra perkopia 700 °C.

Myren ir kt. (2002) tyrė terminį dervų skaidymą, naudojant beržo medieną ir šiaudus, esant 700, 850 ir 900 °C temperatūroms. Pagrindiniai komponentai, sudarantys dervas analizuojamuose mėginiuose, yra benzenas, toluenas ir naftalenas. Apibendrinant, galima teigti, kad benzeno ir naftaleno kiekis auga didėjant temperatūrai, o kitų lengvųjų dervų junginių kiekis mažėja. Han ir kt. (2008) nustatė, kad norint pasiekti pakankamai didelį dervų skaidymo efektyvumą, temperatūra ir išbuvimo laikas turi būti 1250 °C ir 0,5 s.

Houben, Lange ir Steenhoven (2005) sumažino dervų kiekį, naudodami dalinio degimo degiklį. Šiame eksperimente naftalenas naudojamas kaip dervas imituojantis komponentas. Esant kuro/oro santykiui nuo 0,2 iki 0,65, dervų koncentracija atitinkamai sumažėja nuo 1,8 iki 0,4 mg/m³. Esant kuro/oro santykiui 0,2 ir vandenilio koncentracijai nuo 0 iki 25 %, dervų kiekis sumažėja nuo 1,8 iki 0,35 mg/m³, t. y. dalinio degimo degiklis mažina dervų koncentraciją dujose daugiau nei 90 %.

Zhang ir kt. (2010) analizavo dalinę oksidaciją (deguonies ir azoto mišinio srautas) plačiame temperatūrų intervale, t. y. nuo 600 iki 1400 °C. Nustatyta, kad didinant temperatūrą, dervų koncentracija mažėja. Benzenas ir toluenas yra sunkiausiai skaidomas besikondensuojančių dervų junginys. Norint jas visiškai išnaikinti dujose, reikia didesnės nei 1200 °C temperatūros, nepaisant dujinimo medžiagų.

1.3. Darbo uždavinių formulavimas ir autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką

Literatūros apžvalgoje išnagrinėti dervų susidarymo ir valymo iš generatorinių dujų, gautų integruotuose dujinimo įrenginiuose, rezultatai. Daugiausiai dėmesio skirta katalitiniams dervų skaidymo tyrimams. Tokį pasirinkimą lėmė tai, kad dervų formavimasis dujinimo įrenginyje yra išnagrinėtas, taip pat be generatorinių dujų antrinio valymo nepasiekama reikiama generatorinių dujų kokybė. Dervas šalinant fiziniais būdais (skruberiais ir filtrais), kartu su dervomis prarandamas generatorinių dujų šilumingumas bei susidaro atliekos, kurios priskiriamos pavojingų atliekų kategorijai, priešingai nei katalitinio dervų skaidymo atveju.

Apžvelgus literatūrą, nuspręsta eksperimentinius katalitinio dervų skaidymo tyrimus atlikti su dviem katalizatoriais: kalcinuotu dolomitu ir padangų anglimi. Nors šie katalizatoriai mažiau efektyviai skaido dervas, tačiau įprastiniai metalo pagrindo katalizatoriai (nikelio, vanadžio, chromo, mangano, kobalto, vario, molibdeno) yra brangūs. Todėl pastaruoju metu pasaulyje atliekami tyrimai su gamtinės kilmės katalizatoriais (dolomitu ir magnezitu, ceolitais, olivinais ir t. t.) bei anglies katalizatoriais. Dolomito kaip katalizatoriaus panaudojimas dervoms skaidyti generatorinėse dujose plačiai tyrinėtas mokslinėje literatūroje, tačiau nėra bendros nuomonės dėl dolomito efektyvumo, atsižvelgiant į jo sudėtį ar išgavimo vietą. Taip pat vyrauja skirtingos nuomonės dėl dolomito katalizatoriaus deaktyvacijos. Aktyvuotos anglies naudojimas dervoms šalinti taip pat plačiai nagrinėtas, tačiau nepavyko aptikti aktyvuotos naudotų padangų anglies pritaikymo atvejų. Naudotų padangų anglies prigimtis skiriasi nuo medžio anglies, kuri dažniausiai naudojama katalitiniams dervų skaidymui.

Atsižvelgus į literatūros apžvalgą, nutarta atlikti trijų tipų eksperimentinius tyrimus:

- Su atskirais dervų cheminiais junginiais benzenu ir naftalenu. Eksperimentiniai tyrimai su atskirais cheminiais junginiais, kurių daugiausiai būna generatorinėse dujose, leis įvertinti ir palyginti kalcinuoto dolomito ir aktyvuotos padangų anglies katalizatorių efektyvumą su kitų autorių rezultatais.
- Padangų anglies ir dolomito katalizatorių eksperimentiniai tyrimai su realiomis dervomis esant skirtingoms sąlygoms, tai yra katalizatoriaus temperatūros (700, 800, 900 °C) ir katalizatoriaus kiekio (tūrinio greičio). Šie eksperimentiniai tyrimai temperatūros atžvilgiu nagrinėti, tačiau skirtingų autorių esant kitokiems tūriniais greičiams, o ir palyginti gautus rezultatus ne visada galima dėl skirtingų sąlygų.
- Eksperimentiniai tyrimai skirtingais procesais: vandens garų riformingo, dalinės oksidacijos ir anglies dioksido riformingo. Tokį pasirinkimą nulėmė tai, kad dar nėra aišku, kuriam procesui teikti pirmenybę, o apie sausojo riformingo taikymą dervoms skaidyti mokslinėje literatūroje trūksta žinių. Siekiant įvertinti skirtingų procesų efektyvumą, atliekant šiuos tyrimus numatyta įvertinti ne tik dervų skaidymą, bet ir dujų sudėties pokyčius, atsižvelgiant į taikomą procesą.

Dervų, esančių generatorinėse dujose, skaidymo efektyvumas yra svarbus veiksnys. Atsižvelgiant į katalitinio dervų skaidymo termocheminių procesų parametrus, keičiasi ir dujų sudėtis. Siekiant įvertinti bendrą efektyvumą integruotame dujinimo cikle, reikia atlikti energetinio efektyvumo įvertinimą integruotoje dujinimo sistemoje, t. y. nuo kuro džiovinimo iki galutinių produktų – elektros ir šilumos energijos gavimo. Tai leis įvertinti bendrą integruotos dujinimo technologijos efektyvumą atsižvelgiant į pasirinktą dervų valymo būdą.

Disertacijos autorius atliko mokslinės informacijos apie dervų skaidymą analizę. Suprojektavo bei sukonstravo dervų katalitinio-terminio skaidymo tyrimo stendą, kuriame atlikti moksliniai tyrimai disertacijos tema. Siekiant nustatyti optimalias proceso vyksmo sąlygas, kurioms esant suskaidomos dervos, taip pat nustatė skirtingų oksidatorių įtaką bei katalizatoriaus tipo (dolomito ir padangų anglies) ir kiekio įtaką dervų skaidymui.



2. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Katalizatorių paruošimas

2.1.1. Dolomitas

Eksperimentiniams tyrimams naudotas Lietuvoje, Pakruojo r. Petrašiūnų kaime, randamas dolomitas, kuris prieš atliekant eksperimentinius tyrimus kalcinuojamas ir frakcionuojamas. Dolomitas sumalamas ir frakcionuojamas perforuotais nuo 2,2 iki 1,1 mm sietais. Gautos frakcijos dolomito dalelės kalcinuojamos 850 °C temperatūroje dvi valandas. Procesui intensifikuoti naudojamas vandens garas. Siekiant išvengti drėgmės ir dujų, esančių aplinkos ore, adsorbcijos, kalcinuotas dolomitas laikomas uždarame inde. Kalcinuoto vandens garu dolomitui apibūdinti atlikti piltinio tankio matavimai, pagal literatūroje (Kičaitė ir Mačiulaitis, 2001) pateiktą metodiką. Nustatyta, kad kalcinuoto vandens garu dolomito piltinis tankis sumažėja ~ 45 %. Kalcinuoto dolomito granulimetrinė sudėtis išliko nepakitusi, tačiau svorio sumažėjimas leidžia teigti, kad kalcinuoto dolomito aktyvusis paviršius padidėjo. Šiam teiginiui patvirtinti atlikta paviršiaus ir poringumo analizė, pagrįsta Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodu. Kaip matyti iš rezultatų (žr. 2.1 lentelę), porų tūris po dolomito kalcinavimo padidėjo nuo 9,2 iki 19 mm³/g, o paviršiaus plotas nuo 5,9 iki 11,3 mm²/g.

2.1 lentelė. Dolomito ir padangų anglies katalizatorių parametrai

Parametras	Neparuošto katalizatoriaus	Paruošto katalizatoriaus	
Dolomito katalizatorius			
Dalelių dydis mm	2,2–1,1		
Piltinis tankis g/cm ³	1,42	0,78	
BET paviršiaus plotas, m ² /g	5,9	11,3	
Visų porų tūris mm ³ /g	9,2	19	
Mikroporų tūris mm ³ /g	0,8	1,5	
Padangų anglies katalizatorius			
Dalelių dydis mm	2,2–1,1		
Piltinis tankis g/cm ³	0,26	0,19	
BET paviršiaus plotas m ² /g	75,2	480,4	
Visų porų tūris mm ³ /g	686	1435	
Mikroporų tūris mm ³ /g	18,6	176,1	

2.1.2. Aktyvuota anglis

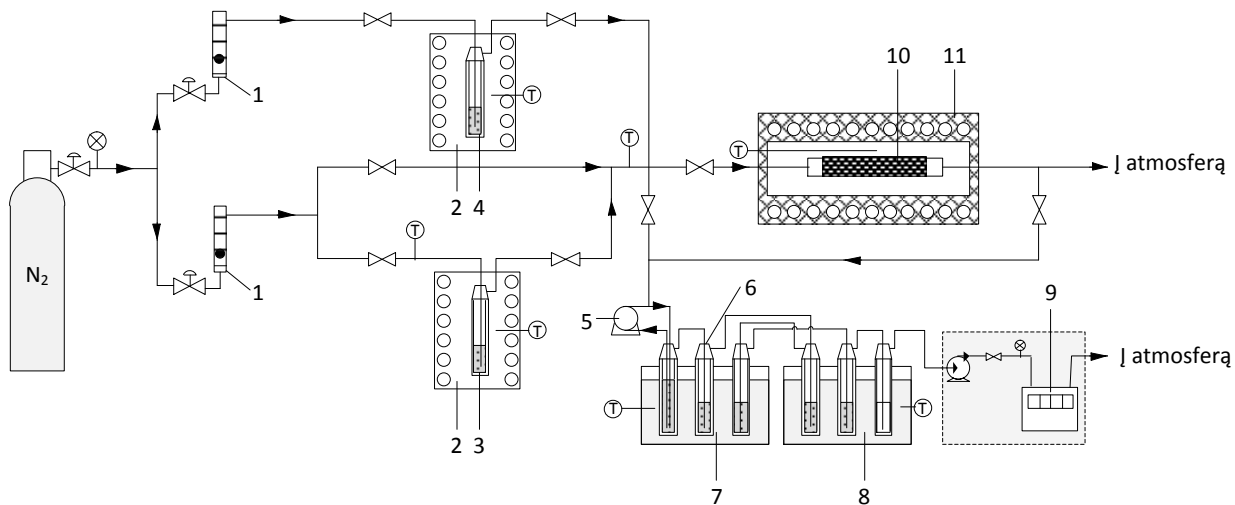
Supjaustytos naudotos padangos gabalėliai mufelinėje krosnelėje dujinami 850 °C temperatūroje. Po 600 s. iš padangos išsiskiria lakiosios medžiagos ir gaunamas porėtas anglies likutis. Iš gautos anglies pašalinami padangos metalinių kordų likučiai, o anglis sutrinama ir frakcionuojama perforuotais nuo 2,2 iki 1,1 mm sietais. Gauta anglies frakcija patalpinama į kamerą, kurioje 850 °C temperatūroje ir perkaitinto vandens garo aplinkoje vykdomas aktyvacijos procesas. Aktyvacija, kaip

ir kalcinavimas, trunka 2 val. Anglies dalelių aktyvavimuisi įvertinti išmatuojamas piltinis tankis. Nustatyta, kad aktyvuojant vandens garu, padangų anglies piltinis tankis sumažėjo nuo 0,26 iki 0,19 g/cm³, t. y. 28,4 % (žr. 2.1 lentelę). Iš gautų rezultatų galime daryti išvadą, kad susiformavo porų struktūra ir padidėjo vidinis aktyvus anglies paviršius. Šiam teiginiui patvirtinti atlikta paviršiaus ir poringumo analizė, pagrįsta Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodu. Kaip matyti iš rezultatų (2.1 lentelė), porų tūris po padangų anglies aktyvavimo padidėjo nuo 686 iki 1435 mm³/g, o paviršiaus plotas nuo 75,2 iki 480,4 mm²/g.

2.2. Dervas sudarančių junginių, benzeno ir naftaleno, katalitinio-terminio skaidymo tyrimų metodika

Atsižvelgiant į literatūroje (Devi ir kt., 2005; El-Rub ir kt., 2008b; Zhang ir kt., 2010; Orio ir kt., 1997; Dufoura ir kt., 2007) pateikiamas metodikas, katalitinio dervas sudarančių junginių, benzeno ir naftaleno, skaidymo tyrimams atlikti suprojektuotas ir pagamintas eksperimentinis stendas (žr. 2.1 pav.). Eksperimentinis stendas susideda iš trijų pagrindinių dalių: benzeno arba naftaleno garinimo sistemos, katalitinio pastovaus sluoksnio reaktoriaus bei dervų kondensatorių. Benzeno ir naftaleno skaidymo eksperimentiniai bandymai vykdomi taip: pastovaus slėgio iki 250 °C pašildytas azotas (99,6 % grynumo, AB „Achema“) tiekiamas į šildymo kameras 2, kuriose sumontuoti garintuvai 3 ir 4. Garintuvuose esant pastoviai temperatūrai garinamas naftalenas (120 °C) (98 %, „SigmaAldrich“) arba benzenas (20 °C) (99,7 %, „SigmaAldrich“) bei vanduo (90 °C). Azoto srautas, tekėdamas per garintuvą, išneša tam tikrą tiriamos medžiagos kiekį. Dervų bei vandens garų koncentraciją azote galima keisti, keičiant sočiųjų garų slėgį garinimo kameroje. Siekiant išvengti dervų ir vandens garo kondensacijos, tiekimo linijoje iki dervų skaidymo reaktoriaus 11 bei dervų kondensatorių 6 palaikoma 250 °C temperatūra. Vykdamas terminio skaidymo procesą, prieš katalitinį reaktorių azoto – dervų bei azoto – vandens garų mišiniai sumaišomi. Gautas dujų mišinys patenka į dervų skaidymo reaktorių. Reaktoriuje įstatomas 40 cm ilgio ir 2,1 cm skersmens nerūdijančio plieno vamzdis, kurio viduje patalpinama 35 cm ilgio katalizatoriaus įkrova 10. Reaktoriaus viduje sumontuota K tipo termopora, kuria kontroliuojama ir palaikoma terminiam skaidymui numatyta temperatūra.

Prieš katalitinį reaktorių ir po jo dujų sraute esančių dervų koncentracijai nustatyti taikoma standartinė metodika (CEN BT/TF 14385, 2005), paremta dervų kondensavimu tirpiklyje (angl. *cold trapping*). Mėginių paėmimo sistemą sudaro šeši buteliukai, pripildyti tirpikliu – izopropanoliu (99,5 %, „SigmaAldrich“), kurie sudedami į dvi vones 7, 8 su skirtingomis temperatūromis. Pirmajame kondensatoriuje įpilama 150 ml izopropanolio, kituose keturiuose – po 100 ml, o į paskutinį pripilama tik 6 mm skersmens stiklinių rutuliukų. Prieš patenkant dujų srautui į stiklinius kondensatorius, pirminei kondensacijai vykdyti įpurškiamas tirpiklis, kuris peristaltinio siurblio 5 dėka cirkuliuoja uždaru ratu (žr. 2.1 pav.).



2.1 pav. Dervas sudarančių junginių, benzeno ir naftaleno, katalitinio-terminio skaidymo eksperimentinis tyrimų stendas.
 1 – rotametas; 2 – šildytuvas; 3 – vandens garintuvas;
 4 – testuojamos medžiagos garintuvas; 5 – peristaltinis siurblys; 6 – stikliniai kondensatoriai; 7 – šildymo vonelė;
 8 – šaldymo vonelė; 9 – dujų skaitiklis; 10 – katalizatoriaus įkrova; 11 – reaktorius

Dujų ir tirpiklio mišinys patenka į pirmą buteliuką, kuriame dujos praplaunamos ir atskiriamos nuo tirpiklio. Dujų plovimas nuo dervų vykdomas pirmuosiuose penkiuose buteliukuose, esant atitinkamoms temperatūroms: 1 buteliukas (+40 °C) → 2 – (+40 °C) → 3 – (-16 °C) → 4 – (+40 °C) → 5 – (-16 °C). Šeštasis buteliukas (kurio temperatūra -16 °C) surenka likusius dervų bei tirpiklio lašus, kuriuos išneša dujų srautas po praplovimo.

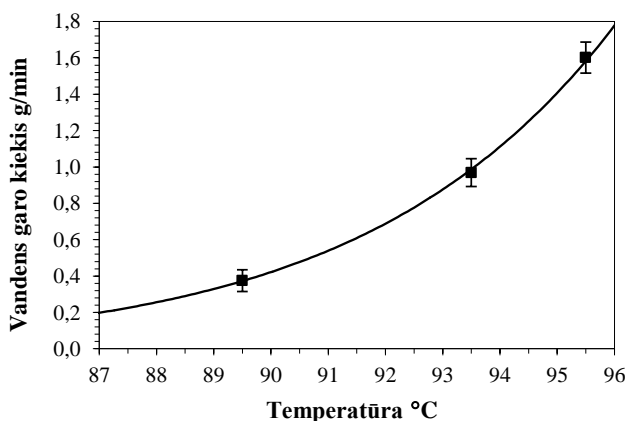
Eksperimento metu pratekėjusių dujų kiekis sumuojamas dujiniu skaitikliu 9. Gauti mėginiai sveriami bei analizuojami dujinės chromatografijos metodu.

Kiekvieno mėginio analizės atveju į dujinio chromatografo inžektorių tiekiami 1 µl ekstrakcinio tirpalo. Mėginių analizė atlikta Varian GC-3800 dujų chromatografu, junginiams aptikti naudotas liepsnos jonizacijos detektorius. Junginių chromatografiniam išskyrimui naudota Restek RXI-5ms universali 60 m ilgio ir 0,25 mm vidinio skersmens kapiliarinė kolonėlė su 0,25 µm storio (5 %-Fenolio) metilpolisiloksano sluoksniu. Kitos sąlygos: inžektoriaus temperatūra 275 °C, praskiedimo nešančiomis dujomis santykis 1:75, chromatografinės kolonėlės temperatūra programuojama nuo 50 °C (5 min.) iki 325 °C (8 °C/min.), 325 °C (30 min.), nešančių helio dujų tekėjimo greitis visos chromatogramos metu palaikomas vienodas (1,2 ml/min.). Sudarant analitinės analizės metodiką vadovautasi (Environmental Protection Agency [EPA], 1995) aprašytu aromatinųjų angliavandenilių identifikavimo iš biomasės terminio skaidymo produktų ekstrakto eksperimentu bei standartinėmis angliavandenilių išskyrimo metodikomis (Kondjoyan ir Berdague, 1996).

Policikliniams aromatiniams angliavandeniliams (benzenui ir naftalenui) identifiukuoti, šiai metodikai buvo atliktas kalibravimas grynomis medžiagomis, paruoštomis skirtingomis koncentracijomis. Junginiai, gauti eksperimento metu, identifiukuoti pagal charakteringus išėjimo laikus, gautus išanalizavus šį kalibravimo mišinį. Priimant ir apdorojant rezultatus naudotasi Varian Workstation v6.9.1, programine įranga.

2.3. Biomasės terminio-katalitinio dervų skaidymo tyrimų metodika

Biomasės terminio-katalitinio dervų skaidymo eksperimentinis stendas (žr. 2.3 pav.) susideda iš keturių pagrindinių dalių: biomasės pirolizės reaktoriaus, katalitinio pastovaus sluoksni reaktoriaus, dervų kondensatorių ir dujinio mėginio paėmimo sistemos. Biomasės dervų terminio skaidymo eksperimentai vykdomi taip: azotas (99,6 % grynumo, AB „Achema“) palaikant pastovų slėgį bei 0,9 l/min. srautu tiekiamas į šildymo kamerą 2, kurioje sumontuotas garintuvas 3. Garintuve esant pastoviai temperatūrai garinamas vanduo. Azoto srautas, tekėdamas per garintuvą, prisisotina tam tikru vandens kiekiu. Vandens garų koncentracija azote viso eksperimento metu nekeičiama. Atliekant vandens garų įtakos dervoms skaidyti tyrimus, siekiant didesnės H₂O koncentracijos, keičiama tik garinamo vandens temperatūra, o azoto srautas išlaikomas pastovus (žr. 2.2 pav.).



2.2 pav. Kalibracinė vandens garo kreivė

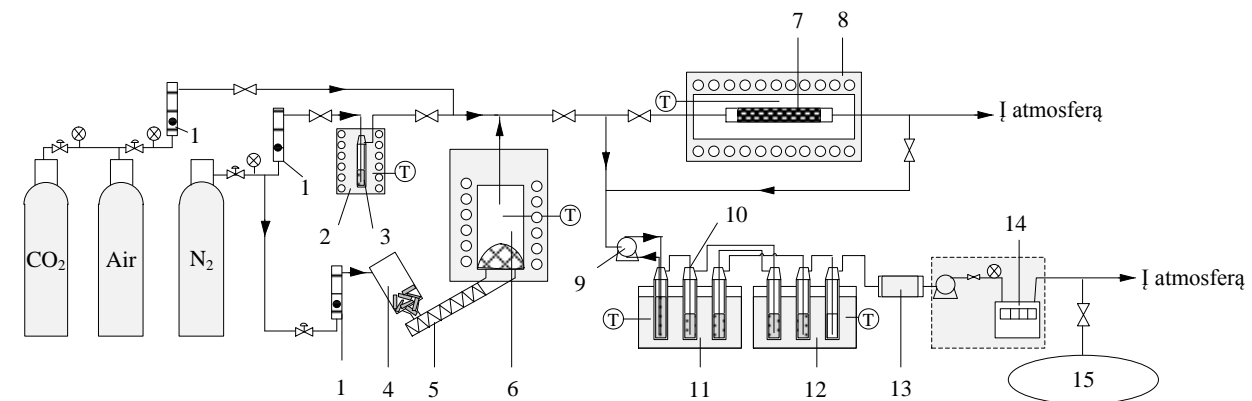
Kitas, matuojamas, azoto srautas (1,8 l/min.) generatorinėms dujoms transportuoti yra tiekiamas į konteinerį 4 su kuro granulėmis. Eksperimentiniuose tyrimuose naudojamos komercinės spygliuočių (eglės ir pušies) medžių granulės (UAB „Baltwood“), kurių savybės nustatytos atlikus eksperimentinius tyrimus (2.2 lentelė). Sraigtinis transporteris 5 pastoviais sūkais tiekia pastovų 5 g/min. kuro granulių kiekį į pirolizės reaktorių. Pirolizės reaktoriuje palaikoma pastovi 850 °C temperatūra. Prieš patenkant į katalitinį reaktorių, gautos generatorinės dujos su dervomis sumaišomos su azoto–vandens garų, oro ar anglies dioksido srautu. Siekiant išvengti garų ir dervų kondensacijos, tiekimo linijoje iki pat reaktoriaus 8 ir dervų kondensatorių 10 palaikoma 250 °C temperatūra. Gautas dujų mišinys patenka į dervų skaidymo reaktorių.

2.2 lentelė. Medienos granulių sudėtis

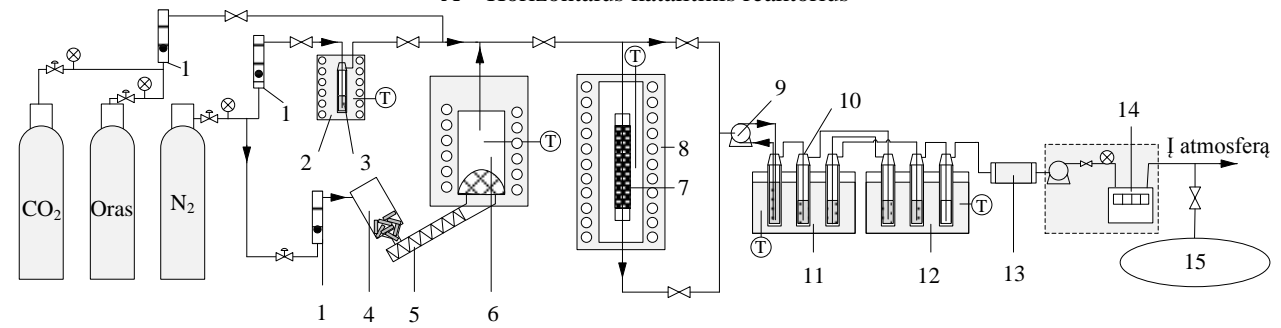
Parametras	Vertė	Taikytas tyrimo metodas
Pelenai masės %	0,35	LST EN 14775
Drėgmė masės %	5,2	LST EN 14774-1
Aukštutinis šilumingumas MJ/kg	19	LST EN 14918
Sauso kuro elementinė sudėtis masės %:		LST EN 15104
C	49,2	
H	6,2	
O (skirtuminis)	44,46	
N	0,08	
S	0,06	

Dėl eksperimentų įvairovės, reaktoriaus viduje montuojamas skirtingų ilgių katalizatoriaus sluoksnis 7. Reaktoriaus viduje sumontuota K tipo termopora, pagal kuria kontroliuojama užsiduota terminiam skaidymui vykti reikiama temperatūra (700 – 900 °C).

Prieš ir po katalinio reaktoriaus dujų sraute esančių dervų koncentracijai nustatyti taikoma ta pati standartinė metodika ir mėginio paėmimo sistema, kaip ir ankstesniuose tyrimuose 2.2 skyriuje. Atlikti tik keli papildomi pakeitimai: siekiant



A – Horizontalus katalitinis reaktorius






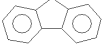




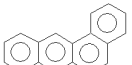
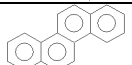
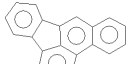



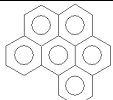
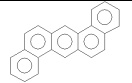


B – Vertikalus katalitinis reaktorius

2.3 pav. Dervas sudarančių junginių katalitinio terminio skaidymo eksperimentinis tyrimų stendas.

1 – rotametas; 2 – šildytuvas; 3 – vandens garintuvas; 4 – medžio granulių konteineris; 5 – sraigtinis konvejeris; 6 – pirolizės reaktorius; 7 – katalizatoriaus įkrova; 8 – katalitinis reaktorius; 9 – peristaltinis siurblys; 10 – stikliniai kondensatoriai; 11 – šildymo vonelė; 12 – šaldymo vonelė; 13 – filtras; 14 – dujų skaitiklis; 15 – „Tedlar“ dujų maišeliai.

2.3 lentelė. Biomasės pirolizės metu (850 °C) identifikuotų ir sukalibruotų dervose esančių komponentų sąrašas

Nr.	Junginys	Formulė	Molekulinė masė	Struktūra	Koncentracija, g/m ³
1	Benzenas	C ₆ H ₆	78		8,66
2	Toluenas	C ₇ H ₈	92		1,67
3	Naftalenas	C ₁₀ H ₈	128		4,82
4	Acenaftilenas	C ₁₂ H ₈	152		1,66
5	Acenaftenas	C ₁₂ H ₁₀	154		0,03
6	Fluorenas	C ₁₃ H ₁₀	166		0,53
7	Fenantrenas	C ₁₄ H ₁₀	178		1,12
8	Antracenas	C ₁₄ H ₁₀	178		0,58
9	Fluorantenas	C ₁₆ H ₁₀	202		0,81
10	Pyrenas	C ₁₆ H ₁₀	202		0,62
11	Benz[a]antracenas	C ₁₈ H ₁₂	228		0,33
12	Chrysenas	C ₁₈ H ₁₂	228		0,25
13	Benzo[b]fluorantenas	C ₂₀ H ₁₂	252		0,02
14	Benzo[k]fluorantenas	C ₂₀ H ₁₂	252		0,01
15	Benzo[a]pyrenas	C ₂₀ H ₁₂	252		0,02
16	Indeno[1,2,3-cd]pyrenas	C ₂₂ H ₁₂	276		0,006
17	Benzo[ghi]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276		0,0005
18	Dibenz[a,h]antracenas	C ₂₂ H ₁₄	278		0,0005
Iš viso					21,12

patikrinti dervų surinkimo efektyvumą, po dujų praplovimo buteliukų papildomai sumontuotas kvarcinio stiklo pluošto filtras 13 bei atšaka dujiniam mėginiui 15 paimti. Eksperimento metu pratekėjusių dujų kiekis sumuojamas dujiniu skaitikliu 14. Gauti mėginiai sveriami bei analizuojami dujų chromatografijos metodu.

Dujiniu chromatografu *Agilent 7890A* su kvadrupoliniu masių spektrometriniu detektoriumi *Agilent 5975C* bei masių spektrų biblioteka *NIST v2.0* nustatyta aštuoniolika cheminių junginių, sukalibruotų ir analizuotų eksperimentų metu (žr. 2.3 lentelę).

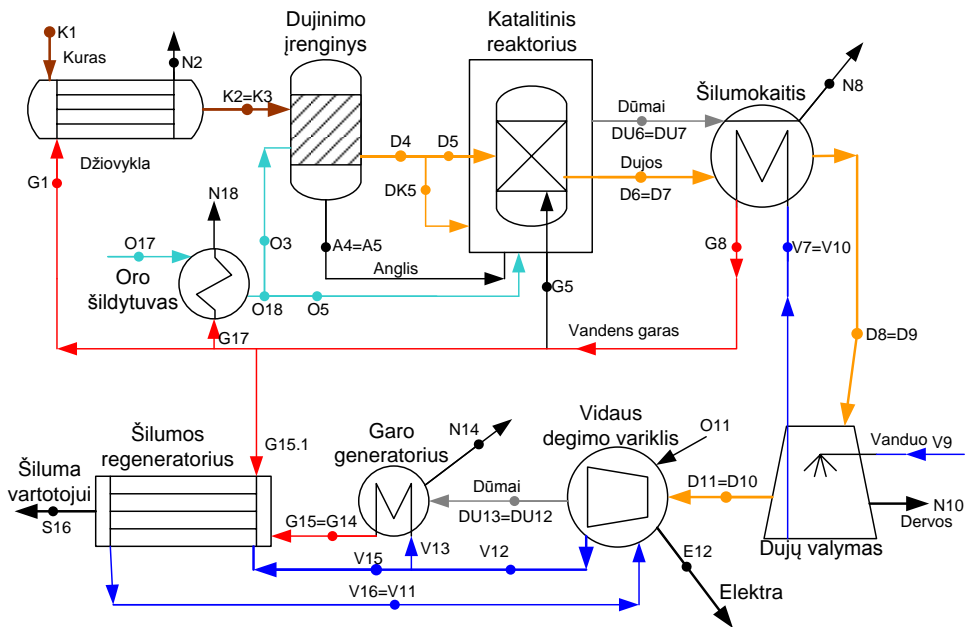
Kalibruotų junginių analizė atlikta *Varian GC-3800* dujų chromatografu, aprūpintu liepsnos jonizacijos detektoriumi. Junginių chromatografiniam išskyrimui naudota *Restek RXI-5ms* universali 60 m ilgio ir 0,25 mm vidinio skersmens kapiliarinė kolonėlė su 0,25 μm storio (5 %-Fenolio) metilpolisiloksano sluoksniu. Kitos sąlygos: inžektoriaus temperatūra 275 °C, praskiedimo nešančiomis dujomis santykis 1:75, chromatografinės kolonėlės temperatūra programuojama nuo 50 °C (5 min.) iki 325 °C (8 °C/min.), 325 °C (30 min.), nešančių helio dujų tekėjimo greitis visos chromatogramos metu palaikomas vienodas (1,2 ml/min.). Junginiai, gauti eksperimento metu, identifikuoti pagal charakteringus išėjimo laikus, gautus išanalizavus kalibravimo mišinį *EPA 610*. Benzeno, naftaleno bei tolueno kalibravimas atliktas grynomis medžiagomis. Priimant ir apdorojant rezultatus naudotasi *Varian Workstation v6.9.1* programine įranga.

Dujinių mėginių analizė atlikta dujiniu chromatografu *Agilent 7890A* su dvių kanalų šiluminio laidumo detektoriais (*TCD*) bei specialia vožtuvų sistema. Vienas iš kanalų naudojamas O₂, N₂, CO₂, CH₄, CO dujoms atskirti, o kitas kanalas aprūpintas pakuotomis *Porapak Qft, 60/80* ir *Haysep 3ft* kolonėlėmis su vožtuvų sistema lengviesiems angliavandeniliams atskirti. H₂ dujos atskiriamos *60/80 Molsieve* pakuota kolonėle. Azoto ir helio dujos naudojamos kaip nešančios dujos. Kitos sąlygos: mėginio dydis 25 ml, azoto srautas pirminiame kanale 30 ml/min., helio antriniame 10 ml/min., abiejų detektorių temperatūra 200 °C, vožtuvų temperatūra 120 °C, chromatografinių kolonėlių temperatūra programuojama nuo 40 °C (13 min.) iki 160 °C (8 min.) esant 20 °C/min. kaitinimui.

2.4. Energetinio balanso skaičiavimas

Dervų katalitinis skaidymas daugiausia vykdomas pagal reakcijos lygtis: terminis skaidymas, vandens garų riformingas (2), anglies dioksido skaidymas ir dalinė oksidacija.

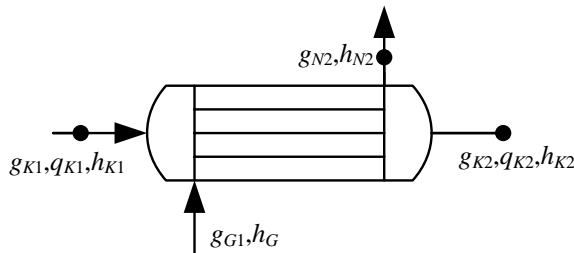
Šio energetinio balanso skaičiavimų tikslas yra atlikti energetinio efektyvumo įvertinimą, pagal atliktų eksperimentinių tyrimų rezultatus ir sudarytas integruotas dujinimo technologines schemas (žr. 2.4 pav.). Papildomai atlikti palyginamieji skaičiavimai tuo atveju, jei dervos iš dujų pašalinamos mechaniniu būdu. Toliau pateikta principinė energetinio balanso integruota dujinimo ciklo schema, pagal kurią atlikti skaičiavimai.



2.4 pav. Integruota dujinimo ciklo principinė schema

Siekiant apskaičiuoti ciklo energetinį efektyvumą, naudojant skirtingus dervų valymo būdus, sudarytas atskirų įrenginių medžiagų ir energijos balansas:

a) Biomasės džiovykla:

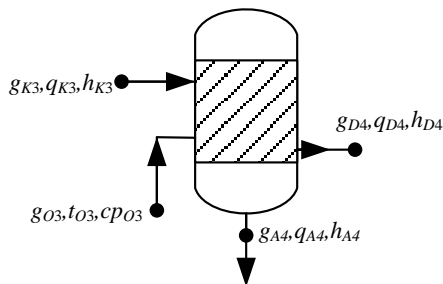


$$g_{K1}(q_{K1} + h_{K1}) + g_{G1}h_{G1} = g_{K2}(q_{K2} + h_{K2}) + g_{N2}h_{N2}; \quad (7)$$

čia g_{K1} – šlapios biomasės srautas į džiovyklą kg/s; g_{K1} – sausos biomasės srautas iš džiovyklos kg/s; q_{K1}, q_{K2} – biomasės šilumingumas kJ/kg; g_{G1} ir g_{N2} – vandens garo masės srautas į džiovyklą ir iš jos kg/s; h_{K1} ir h_{K2} – biomasės fizinė šiluma prieš džiovyklą ir po jos; h_{G1} ir h_{N2} – vandens garo fizinė šiluma prieš džiovyklą ir po jos kJ/kg.

Priimta, kad biomasės, tiekiamos į džiovyklą, drėgnumas 50 %, po džiovinimo drėgnumas sumažinamas iki 7 %. Pradinė kuro drėgmė priimta, atsižvelgus, kad iš miško gaunamos biomasės drėgmė ~50 %.

b) Dujinimo generatoriaus:



$$g_{K3}(q_{K3} + h_{K3}) + g_{O3}Cp_{O3}(t_{O3} - t) = g_{D4}(q_{D4} + h_{D4}) + g_{A4}(q_{A4} + h_{A4}); \quad (8)$$

čia g_{K3} – biomasės srautas į dujinimo generatorių, po džiovoklos kg/s; q_{K3} – biomasės šilumingumas kJ/kg; h_{K3} – biomasės fizinė šiluma kJ/kg; g_{O3} – oro masės srautas į dujinimo generatorių kg/s; Cp_{O3} – oro savitoji šiluma kJ/kg K; t_{O3} – oro temperatūra po oro pašildytuvo °C; t – aplinkos oro temperatūra °C; g_{D4} – generatorinių dujų masės srautas iš dujinimo reaktoriaus kg/s; q_{D4} – generatorinių dujų šilumingumas kJ/kg; h_{D4} – generatorinių dujų fizinė šiluma kJ/kg; g_{A4} – biomasės anglies srautas iš dujinimo reaktoriaus kg/s; q_{A4} – biomasės anglies šilumingumas kJ/kg; h_{A4} – biomasės anglies fizinė šiluma kJ/kg.

Dujų šilumingumas q_{D4} apskaičiuojamas pagal (dujų sudėtis paimta iš eksperimentinių tyrimų rezultatų):

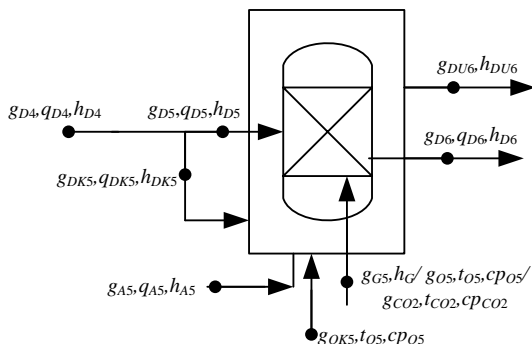
$$q_{D4} = 126,4CO + 358CH_4 + 560C_2H_2 + 591C_2H_4 + 633C_2H_6 + 108H_2; \quad (9)$$

Generatorinių dujų entalpija h_{D4} (kJ/kg) apskaičiuota pagal:

$$h_{D4} = h_{CO} \cdot CO + h_{CH_4} \cdot CH_4 + h_{C_2H_2} \cdot C_2H_2 + h_{C_2H_4} \cdot C_2H_4 + \\ + h_{C_2H_6} \cdot C_2H_6 + h_{C_{10}H_8} \cdot C_{10}H_8 + h_{H_2} \cdot H_2 + h_{H_2O} \cdot H_2O + h_{CO_2} \cdot CO_2; \quad (10)$$

čia CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 , CO_2 ir H_2O – atitinkamo komponento masės procentas generatorinėse dujose; h_{CO} , h_{CH_4} , $h_{C_2H_2}$, $h_{C_2H_4}$, $h_{C_2H_6}$, h_{H_2} , h_{CO_2} ir h_{H_2O} – atitinkamo komponento fizikinė šiluma generatorinėse dujose.

c) Katalitinis generatorinių dujų valymas.



Katalitinis reaktorius sudarytas iš dviejų dalių: katalizatoriaus įkrovos talpos ir degimo kameros. Į katalizatoriaus įkrovą tiekiamos generatorinės dujos su dervom bei oksidatorius (vandens garas, oras arba anglies dioksidas). Norint pasiekti reikiamą temperatūrą reaktoriuje (pvz., 900 °C), degimo kameroje deginama anglis ir dalis generatorinių dujų iš dujinimo įrenginio.

Energetinio balanso skaičiavimų tikslas – įvertinti energetinį efektyvumą, kai generatorinių dujų valymo nuo dervų skirtingi būdai. Todėl skaičiavimo metodika skiriasi dėl naudojamų skirtingų oksidatorių. Toliau pateikta skirtingų nagrinėjamų procesų skaičiavimo metodika:

✓ Vandens garo riformingo atveju:

$$g_{D5}(q_{D4} + h_{D4}) + g_{DK5}(q_{D1} + h_{D1}) + g_{A5}(q_{A5} + H_{A5}) + g_{O5}Cp_{O5}(t_{O5} - t) + g_{G5}h_G = g_{DU6}h_{DU6} + g_{D6}(q_{D6} + h_{D6}); \quad (11)$$

✓ Dalinės oksidacijos atveju:

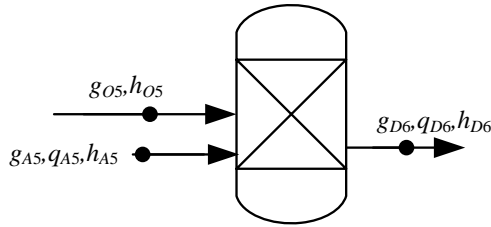
$$g_{D5}(q_{D4} + h_{D4}) + g_{DK5}(q_{D5} + h_{D5}) + g_{A5}(q_{A5} + H_{A5}) + g_{O5}Cp_{O5}(t_{O5} - t) + g_{OK5}Cp_{O5}(T_{O5} - T) = g_{DU6}h_{DU6} + g_{D6}(q_{D6} + h_{D6}); \quad (12)$$

✓ Sausojo riformingo :

$$g_{D5}(q_{D4} + h_{D4}) + g_{DK5}(q_{D4} + h_{D4}) + g_{A5}(q_{A5} + H_{A5}) + g_{O5}Cp_{O5}(t_{O5} - t) + g_{CO2}Cp_{CO2}(T_{CO2} - T) + g_{G5}h_G = g_{DU6}h_{DU6} + g_{D6}(q_{D6} + h_{D6}); \quad (13)$$

čia g_{D5} – generatorinių dujų masės srautas valymui kg/s; g_{DK5} – generatorinių dujų masės srautas, reikalingas katalitiniam reaktoriui kaitinti kg/s; q_{D4} – generatorinių dujų šilumingumas kJ/kg; h_{D4} – generatorinių dujų fizinė šiluma kJ/kg; g_{A5} – biomasės anglies srautas iš dujinimo reaktoriaus kg/s; q_{A5} – biomasės anglies šilumingumas kJ/kg; h_{A5} – biomasės anglies fizinė šiluma kJ/kg; g_{O5} – oro masės srautas katalitiniam reaktoriui kaitinti kg/s; Cp_{O5} – oro savitoji šiluma kJ/kgK; t_{O5} – oro temperatūra už oro šildytuvo °C; t – aplinkos oro temperatūra °C; g_{OK5} – oro masės srautas į katalitinį reaktorių kg/s; g_{G5} – vandens garo masės srautas į katalitinį reaktorių kg/s; h_G – vandens garo fizinė šiluma kJ/kg; g_{CO2} – anglies dioksido masės srautas į katalitinį reaktorių kg/s; Cp_{CO2} – anglies dioksido savitoji šiluma kJ/kg K; t_{CO2} – anglies dioksido temperatūra °C; g_{D6} – generatorinių dujų masės srautas po katalitinio valymo kg/s; q_{D6} – generatorinių dujų šilumingumas kJ/kg; h_{D6} – generatorinių dujų fizinė šiluma kJ/kg; g_{DU6} – degimo produktų masės srautas iš katalitinio reaktoriaus kg/s; h_{DU6} – degimo produktų fizinė šiluma kJ/kg.

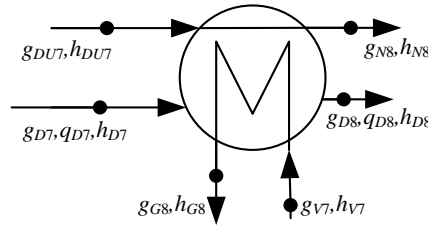
✓ Mechaninio valymo atveju gautos dujos iš medžio dujinimo reaktoriaus tiekiamos tiesiai į šilumokaitį. Kad mechaninio valymo atveju integruotoje dujinimo sistemoje neatsirastų nuostolių dėl medžio anglies nepanaudojimo, ji papildomai dujinama medžio anglies dujinimo įrenginyje, kurio energetinis balansas pateiktas toliau.



$$g_{A5}(q_{A5} + h_{A5}) + g_{O5}h_{O5} = g_{D6}(q_{D6} + h_{D6}); \quad (14)$$

čia: g_{A5} – biomasės anglies srautas iš dujinimo reaktoriaus kg/s; q_{A5} – biomasės anglies šilumingumas kJ/kg; h_{A5} – biomasės anglies fizinė šiluma kJ/kg; g_{O5} – oro masės srautas į medžio anglies dujinimo įrenginį kg/s; h_{O5} – oro fizinė šiluma kJ/kg; g_{D6} – dujų masės srautas iš medžio anglies dujinimo įrenginio kg/s; q_{D6} – generatorinių dujų iš medžio anglies dujinimo įrenginio šilumingumas kJ/kg; h_{D6} – generatorinių dujų iš medžio anglies dujinimo įrenginio fizinė šiluma kJ/kg.

d) Dujų–vandens šilumokaitis:



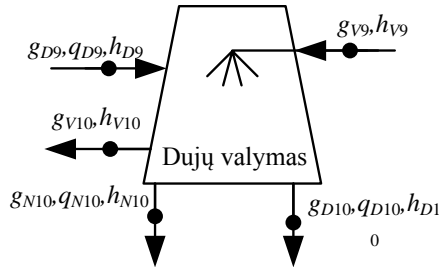
$$\begin{aligned} g_{D7}(q_{D7} + h_{D7}) + g_{V7}h_{V7} + g_{DU7}h_{DU7} = \\ = g_{D8}(q_{D8} + h_{D8}) + g_{G8}h_{G8} + g_{N8}h_{N8}; \end{aligned} \quad (15)$$

čia g_{D7} – generatorinių dujų masės srautas po katalitinio valymo kg/s; q_{D7} – generatorinių dujų šilumingumas kJ/kg; h_{D7} – generatorinių dujų fizinė šiluma kJ/kg; g_{DU7} – degimo produktų masės srautas iš katalitinio reaktoriaus kg/s; h_{DU7} – degimo produktų fizinė šiluma kJ/kg; g_{V7} – vandens masės srautas į šilumokaitį kg/s; h_{V7} – vandens fizinė šiluma kJ/kg; g_{D8} – generatorinių dujų masės srautas už dujų–vandens šilumokaičio kg/s; h_{D8} – generatorinių dujų fizinė šiluma po dujų–vandens šilumokaičio kJ/kg; g_{G8} – vandens garo masės srautas iš dujų–vandens šilumokaičio kg/s; h_{G8} – vandens garo fizinė šiluma kJ/kg; g_{N8} – degimo produktų masės srautas už dujų–vandens šilumokaičio kJ/kg; h_{N8} – degimo produktų fizinė šiluma už dujų–vandens šilumokaičio kJ/kg;

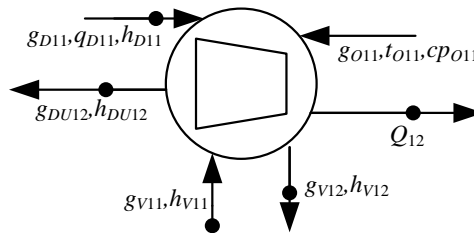
e) Skruberis:

$$g_{D9}(q_{D9} + h_{D9}) + g_{V9}h_{V9} = g_{D10}(q_{D10} + h_{D10}) + g_{V10}h_{V10} + g_{N10}(q_{N10} + h_{N10}); \quad (16)$$

čia g_{D9} – generatorinių dujų masės srautas už dujų–vandens šilumokaičio kg/s; h_{D9} – generatorinių dujų fizinė šiluma už dujų–vandens šilumokaičio kJ/kg; q_{D9} – generatorinių dujų šilumingumas kJ/kg; g_{V9} – vandens masės srautas į skruberį kg/s; h_{V9} – vandens fizinė šiluma kJ/kg; g_{V10} – vandens masės srautas iš skruberio kg/s; h_{V10} – vandens fizinė šiluma už skruberio kJ/kg; g_{D10} – generatorinių dujų masės srautas už skruberio kg/s; h_{D10} – generatorinių dujų fizinė šiluma už skruberio kJ/kg; q_{D10} – generatorinių dujų šilumingumas už skruberio kJ/kg; g_{N10} – skruberyje surinktų dervų masės srautas kg/s; h_{N10} – dervų fizinė šiluma kJ/kg; q_{N10} – dervų šilumingumas kJ/kg;



- f) Vidaus degimo variklio energetinis balansas. Skaičiavimuose vidaus degimo variklio efektyvumas elektrai gaminti priimamas 30 %, o išeinančių degimo produktų temperatūra 500 °C (Dogru, 2013).

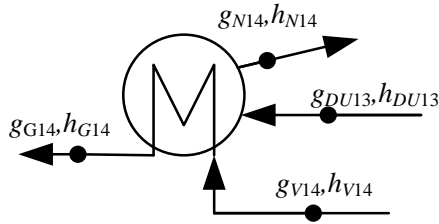


$$g_{D11}(q_{D11} + h_{D11}) + g_{V11}h_{V11} + g_{O11}Cp_{O11}t_{11} = Q_{E12} + g_{V12}h_{V12} + g_{DU12}h_{DU12}; \quad (17)$$

$$Q_{E12} = 0,3g_{D11}(q_{D11} + h_{D11}); \quad (18)$$

čia g_{D11} – generatorinių dujų masės srautas už skruberio kg/s; h_{D11} – generatorinių dujų fizinė šiluma už skruberio kJ/kg; q_{D11} – generatorinių dujų šilumingumas po skruberio kJ/kg; g_{V11} – vandens masės srautas vidaus degimo varikliui aušinti kg/s; h_{V11} – vandens, tiekiamo į vidaus degimo variklį, fizinė šiluma kJ/kg; g_{O11} – oro masės srautas vidaus degimo varikliui kg/s; Cp_{O11} – oro savitoji šiluma kJ/kgK; t_{11} – aplinkos oro temperatūra °C; g_{V12} – vandens masės srautas iš vidaus degimo variklio aušinimo sistemo kg/s; h_{V12} – vandens iš vidaus degimo variklio fizinė šiluma kJ/kg; g_{DU12} – degimo produktų masės srautas iš vidaus degimo variklio kg/s; h_{DU12} – degimo produktų iš vidaus degimo variklio fizinė šiluma kJ/kg; Q_{E12} – elektrinė galia kJ/s (kW).

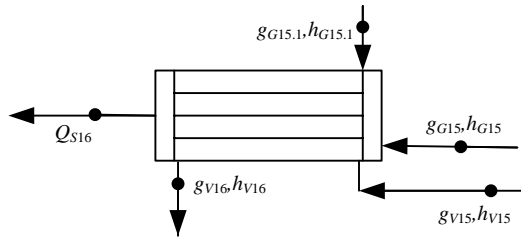
g) Garo generatoriaus energetinis balansas:



$$g_{DU13}h_{DU13} + g_{V13}h_{V13} = g_{N14}h_{N14} + g_{G14}h_{G14}; \quad (19)$$

čia g_{DU13} – degimo produktų iš vidaus degimo variklio masės srautas kg/s; h_{DU13} – degimo produktų iš vidaus degimo variklio fizinė šiluma kJ/kg; g_{V13} – vandens masės srautas į garo generatorių kg/s; h_{V13} – vandens, tiekiamo į garo generatorių, fizinė šiluma kJ/kg; g_{N14} – degimo produktų masės srautas po vandens garo generatoriaus kg/s; h_{N3} – degimo produktų už vandens garo generatoriaus fizinė šiluma kJ/kg; g_{G14} – vandens garo masės srautas iš garo generatoriaus kg/s; h_{G14} – vandens garo iš garo generatoriaus fizinė šiluma kJ/kg.

h) Šilumos regenerorius.



$$g_{G15}h_{G15} + g_{G15}h_{G15} + g_{V15.1}h_{V15.1} = g_{V16}h_{V16} + Q_{S16} \quad (20)$$

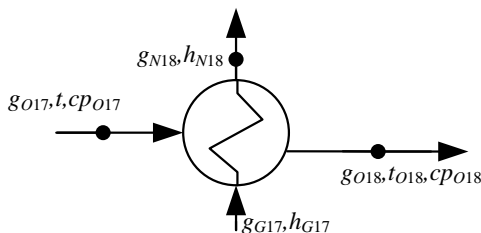
čia g_{V15} – vandens masės srautas į šilumos regeneratorių kg/s; h_{V15} – vandens tiekiamo į šilumos regeneratorių fizinė šiluma kJ/kg; g_{G15} – vandens garo masės srautas iš garo regeneratoriaus kg/s; h_{G15} – vandens garo iš garo regeneratoriaus fizinė šiluma kJ/kg; $g_{G15.1}$ – vandens garo perteklius iš technologijos kg/s; h_{G15} – vandens garo fizinė šiluma iš technologijos kJ/kg; g_{V16} – vandens masės srautas į šilumos regeneratorių kg/s; h_{V7} – vandens fizinė šiluma į šilumos regeneratorių kJ/kg; Q_{S16} – šiluminė galia kJ/s.

i) Oro šildytuvas.

$$g_{G17}h_{G17} + g_{O17}cp_{O17}t = g_{N18}h_{N18} + g_{O18}cp_{O18}(t_{O18} - t); \quad (21)$$

čia g_{G17} – vandens garo masės srautas orui šildyti kg/s; h_{G7} – vandens garo fizinė šiluma kJ/kg; g_{O17} – oro masės srautas į oro šildytuvą kg/s; cp_{O17} – oro savitoji šiluma kJ/kgK; t – aplinkos oro temperatūra °C; g_{N18} – vandens kondensato masės

srautas kg/s; h_{N18} – vandens garo kondensato fizinė šiluma kJ/kg; g_{O18} – oro masės srautas iš oro šildytuvo kg/s; t_{O18} – oro temperatūra už oro šildytuvo °C.



2.5. Eksperimentinių bandymų rezultatų apdorojimas

Eksperimento metu matuojami tam tikri fizikiniai dydžiai. Dydis nusako reiškinio, kūno arba medžiagos esminę savybę, kuri gali būti kokybiškai išskirta ir kiekybiškai surasta. Tikrųjų matuojamųjų dydžių verčių skirtumas vadinamas matavimo klaida. Tačiau tikroji vertė negali būti rasta, nes neįmanoma atlikti absoliučiai tobulo matavimo. Matavimo klaidų būna sisteminių ir atsitiktinių, todėl statistinis duomenų apdorojimas leidžia nustatyti matuojamojo dydžio pasikliaujamąjį intervalą esant pasikliaujamajai tikimybei.

Eksperimentinių katalitinio dervų skaidymo bandymų rezultatai buvo apdorojami GUM Workbench (LEI licencija) neapibrėžčių vertinimo programine įranga (Kruopis, 1993). Matematinė statistinė eksperimentinių bandymo rezultatų analizė ir skaičiavimai šioje programoje vykdomi, vadovaujantis Tarptautinės standartų organizacijos (ISO) parengtu Matavimo neapibrėžties vadovu.

Tiesiogiai matuojamas įėjimo dydis turi mažiausiai vieną neapibrėžties šaltinį. Kiekvieno neapibrėžties šaltinio įtaka išėjimo dydžio neapibrėžčiai įvertinama įėjimo dydžio standartinė neapibrėžtimi. Pastaroji apibūdinama standartiniu nuokrypiu, kuris darbe įvertinamas A ir B būdais.

Standartinė neapibrėžtis A buvo taikoma, turint įėjimo dydžio n nepriklausomų matavimo rezultatų, esant toms pačioms matavimo sąlygoms.

Eksperimentiniuose bandymuose matuojant įėjimo dydį X , gaunamos vertės x_1, x_2, \dots, x_n . Taip apskaičiuojant verčių aritmetinis vidurkis :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; \quad (22)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – i -tojo matavimo metu gauta matuojamojo dydžio vertė.

Apskaičiuojama eksperimentinio matavimo rezultato vidutinė kvadratinė paklaida:

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (23)$$

Nekoreliuoto įėjimo dydžio X matavimo standartinė neapibrėžtis $u(\bar{x})$:

$$u(\bar{x}) = \frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}}. \quad (24)$$

Naudojant standartinę neapibrėžtį B , nėra analizuojami matavimų rezultatai. Šiuo būdu standartinės neapibrėžties vertė gaunama pagal: prietaisų gamintojų specifikacijas, kalibravimo liudijimus. Programinėje įrangoje GUM Workbench, įvertinant B neapibrėžtį, naudojamas teoriškai priimtas sklaidos dėsnis. Priimant, kad dydžio vertės yra arčiau realios reikšmės ir pagal trikampio simetrijos sklaidos dėsnį, pagal kurį standartinė neapibrėžtis apskaičiuojama taip:

$$u(\bar{x}) = \frac{a}{2} \frac{1}{\sqrt{6}}; \quad (25)$$

čia a – įėjimo dydžio sklaidos intervalas.

Nekoreliuotų įėjimo dydžių, išėjimo įverčio matavimo suminė standartinė neapibrėžtis $u(y)$ skaičiuojama pagal lygtį:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{x}_i} \right)^2 u_i^2(\bar{x})}. \quad (26)$$

Modelio funkcijos f dalinė išvestinė pagal įėjimo įvertį yra vadinama įtakos koeficientu, $c_i(\bar{x})$:

$$c_i(\bar{x}) = \frac{\partial f}{\partial \bar{x}_i} = \frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}_i}. \quad (27)$$

Išėjimo dydžio matavimo išplėstinė neapibrėžtis U skaičiuojama taip:

$$U = ku(y); \quad (28)$$

čia k – standartinis aprėpties daugiklis; $u(y)$ – suminės standartinės neapibrėžties.

Ekspperimentiniams rezultatams įvertinti kaip galutinis matavimo rezultatas yra pateikiamas matuojamo dydžio Y įvertis \bar{y} ir išplėstinė matavimo neapibrėžtis U , esant tikimybei $P = 95\%$:

$$Y = \bar{y} \pm U. \quad (29)$$

Matuojamo dydžio Y santykinė neapibrėžtis $\delta(Y)$ išreiškiama:

$$\delta(Y) = \frac{U}{\bar{y}} \cdot 100\%. \quad (30)$$

Atliekant eksperimentinius bandymus, kiekvienas dydis matuotas ne mažiau kaip penkis kartus. Matavimo neapibrėžties analizė, apima visų neapibrėžties šaltinių susijusiomis standartinėmis matavimo neapibrėžtimis ir jų vertinimo

metodais, esant nekoreliuotiems įėjimo dydžiams, 2.4 lentelėje pateikti matuotų išėjimo dydžių rezultatai.

2.4 lentelė. Matavimo dydžiai ir jų neapibrėžtys

Dydis Y	Matuojamo išėjimo dydžio įvertis \bar{y}	Išplėstinė neapibrėž- tis U	Aprėpties daugiklis esant $P = 95\%$ tikimybei k	Dydžio santykinė neapibrėžtis $\delta(Y) \%$
Katalitinio reaktoriaus temperatūra t_{kr} °C	900	14,4	2,87	1,6
Generatorinių dujų linijų temperatūra t_l °C	256	19,5	2,87	7,6
Šaldomos vonelės temperatūra t_{sal} °C	-16	0,8	2,32	4,9
Šildomos vonelės temperatūra t_{sil} °C	20,1	0,8	2,37	4,2
Azoto debitas į H ₂ O garintuvą V_{H_2O} l/min.	0,9	0,06	1,9	6,4
Vandens garo kiekis G_{H_2O} g/min.	1,6	0,08	2,87	5,2
Azoto debitas į dervų garintuvą V_{dervu} l/min.	3,6	0,1	2,65	3,7
Pirolizės reaktoriaus temperatūra t_p °C	849	11	2,87	1,4
Medžio granuliu kiekio į pirolizės reaktorių G_r g/min.	5,0	0,5	2,87	9,6
Azoto debitas į pirolizės reaktoriaus V_b l/min.	1,8	0,1	2,87	4,8
Oro debitas V_{oro} l/min.	0,4	0,03	2,87	6,4
CO ₂ debitas V_{CO_2}	0,9	0,05	2,87	5,9
Vandens garų–anglies santykis H ₂ O/C	0,5	0,07	2,09	8,1
Kalciuoto dolomito piltinis tankis δ_d g/cm ³	0,777	0,037	2	4,76
Aktyvuotos anglies piltinis tankis δ_a g/cm ³	0,187	0,009	2	4,81

Dujinės chromatografijos tyrimo metodu nustatinėjant susidariusių reakcijos produktų koncentracijas, susiduriama su koreliaciniais priklausomumais, t. y. kalibracinėmis matuojamų dujinių reakcijos produktų koncentracijų kreivėmis. Šiuo cheminės analizės metodu buvo nustatinėjamos dujų ir dervų koncentracijos. Turint kalibravimo eksperimento metu gautus dydžių tarpusavio priklausomumo duomenis, x–y koordinatėse išsidėsto tam tikra kreive. Programinės įranga išveda šių priklausomumų empirines išraiškas, kurias pateikiamos taip:

$$y = ax + b \text{ arba } y = ax^3 + bx^2 + cx; \quad (31)$$

čia y – matuojamą medžiagą atitinkančios chromatogramoje esančios smailės plotas; x – matuojamos medžiagos koncentracija; a , b ir c – tiesinę kreivę aprašantys koeficientai, apskaičiuoti naudojantis mažiausių kvadratų metodu, kurie randami taikant formulę:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})}, \quad (32)$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}. \quad (33)$$

Tiesinį priklausomumą apibūdinantis koreliacijos koeficientas $r(x,y)$ apskaičiuojamas:

$$r(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}. \quad (34)$$

Standartinis numatomo įvertio vidurkio nuokrypis $s(\bar{y})$ kiekvienai regresijos x_i reikšmei apskaičiuojamas:

$$s(\bar{y}) = \sqrt{\frac{1}{(n-2)} \left[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 - \frac{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \right]^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right]}. \quad (35)$$

Matuojamos medžiagos koncentracijos x_0 standartinė neapibrėžtis $u(x_0)$ apskaičiuojama taip:

$$u(x_0) = \frac{s(\bar{y})}{a} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\left(\sum_{i=1}^n (x_i)^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n} \right)}}. \quad (36)$$

2.5 ir 2.6 lent. pateikiami dujinių ir dervų reakcijos produktų koncentracijų neapibrėžties, atsirandančios dėl koreliacinių priklausomumų, skaičiavimo pavyzdžiai. Skaičiuojant suminę dujinių reakcijos produktų neapibrėžtį, įvertinamos neapibrėžtys, atsirandančios dėl pakartotinio vieno įėjimo dydžio matavimo. Dujinių reakcijos produktų matavimo neapibrėžties analizė, apimanti visų neapibrėžties šaltinių kartu su susijusiomis standartinėmis matavimo neapibrėžtimis ir jų vertinimo metodais, 2.7 lentelėje pateikti matuotų išėjimo dydžių galutiniai rezultatai.

2.5 lentelė. Dujinių ir dervų reakcijos produktų matavimo neapibrėžtys

Matuojamas dydis	Vandenilio (H ₂) koncentracija tūrio%	Azoto (N ₂) koncentracija tūrio%	Anglies monoksido (CO) koncentracija tūrio%	Anglies dioksido (CO ₂) koncentracija tūrio%	Metano (CH ₄) koncentracija tūrio%	Acetileno (C ₂ H ₂) koncentracija tūrio%	Etano (C ₂ H ₆) koncentracija tūrio%
Priklausomumo empirinė išraiška $y = ax + b$	$y = 465,12 \cdot x - 112,67$	$y = 225,24 \cdot x + 36,03$	$y = 238,81 \cdot x + 8,75$	$y = 237,93 \cdot x + 9,88$	$y = 178,17 \cdot x + 6,37$	$y = 199,2 \cdot x$	$y = 276,17 \cdot x + 3,85$
Koreliacijos koeficientas r	0,99978	0,99999	0,99999	0,99999	1,00000	1,00000	1,00000
Standartinis nuokrypis $s(\bar{y})$	75,9	55,1	60,0	59,0	36,3	4,08	2,86
Matuojama koncentracija x_0	17,1	43,6	19,2	10,8	8,0	0,2	0,08
Standartinė neapibrėžtis $u(x_0)$	0,163	0,245	0,251	0,248	0,204	0,021	0,01

2.6 lentelė. Dervų matavimo neapibrėžtys

Matuojamas dydis	Benzeno (C ₆ H ₆) koncentracija g/m ³	Tolueno (C ₇ H ₈) koncentracija g/m ³	Naftaleno (C ₁₀ H ₈) koncentracija g/m ³	Acenaftileno (C ₁₂ H ₈) koncentracija g/m ³
Priklausomumo empirinė išraiška $y = ax + b$	$y = 1434115 \cdot x$	$y = 917156 \cdot x$	$y = 129278 \cdot x$	$y = 2,151 \cdot 10^{-6} \cdot x^3$ $- 2,249 \cdot 10^{-3} \cdot x^2$ $+ 1133 \cdot x$
Koreliacijos koeficientas r	0,9961	0,9840	0,9964	0,9992
Standartinis nuokrypis $s(\bar{y})$	14800	2300	8190	275
Matuojama koncentracija x_0	8,66	1,68	4,82	1,66
Standartinė neapibrėžtis $u(x_0)$	0,103	0,025	0,063	0,025

2.7 lentelė. Dujas ir dervas sudarančių junginių išplėstinės neapibrėžtys

Dydis Y	Matuojamo išėjimo dydžio įvertis \bar{y}	Išplėstinė neapibrėžtis U	Aprėpties daugiklis esant $P = 95\%$ tikimybei k	Dydžio santykinė neapibrėžtis $\delta(Y) \%$
H ₂ koncentracija tūrio%	17,1	1,2	2,87	6,8
CH ₄ koncentracija tūrio%	8,1	0,9	2,87	10,9
C ₂ H ₂ koncentracija tūrio%	0,2	0,06	2,87	32
C ₂ H ₆ koncentracija tūrio%	0,15	0,05	2,87	32
N ₂ koncentracija tūrio%	43,5	2,0	2,87	4,6
CO koncentracija tūrio%	19,1	1,4	2,87	7,1
CO ₂ koncentracija tūrio%	10,8	1,0	2,87	9,3
C ₆ H ₆ koncentracija g/m ³	8,7	0,7	2,87	7,7
C ₇ H ₈ koncentracija g/m ³	1,7	0,15	2,87	8,6
C ₁₀ H ₈ koncentracija g/m ³	4,8	0,4	2,87	8,4
C ₁₂ H ₈ koncentracija g/m ³	1,7	0,16	2,87	9,8

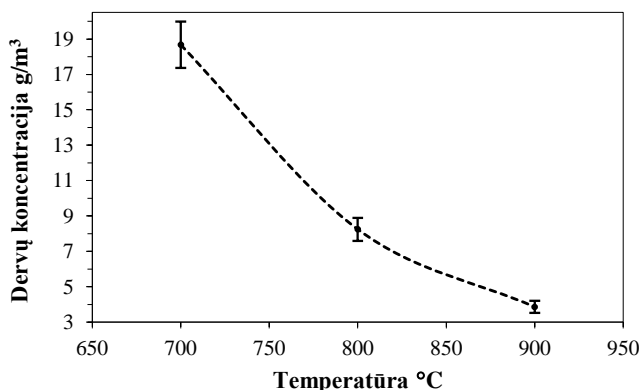
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Dervas sudarančių junginių, benzeno ir naftaleno, katalitinio skaidymo tyrimai

3.1.1. Benzeno skaidymas

Nagrinėjant benzeno katalitinį terminį skaidymą, buvo atlikti dviejų tipų eksperimentiniai bandymai, naudojant skirtingus dolomito ir padangų pirolizės anglies katalizatorius. Kiekvieno katalizatoriaus aktyvumas nagrinėtas esant skirtingoms reaktoriaus temperatūroms (700, 800, 900 ir 1000 °C). Prieš pradėdant katalitinius benzeno skaidymo bandymus, nustatyta pradinė benzeno koncentracija azote – $47,13 \pm 1,31 \text{ g/m}^3$.

Benzeno koncentracijos priklausomumas dujose praėjus dolomito katalizatoriaus įkrovą, atsižvelgiant į temperatūrą bei esant pastoviam vandens garų/anglies santykiui ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1$), pavaizduota 3.1 pav. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų, didėjant temperatūrai benzeno koncentracija mažėja ir esant 900 °C temperatūrai koncentracija sumažėja iki $3,86 \pm 0,65 \text{ g/m}^3$. Padidinus temperatūrą iki 1000 °C nustatyta, kad dolomito katalizatoriaus dalelių dydis mažėja ir dalis katalizatoriaus išnešama su dujų srautu. Todėl, toliau esant 1000 °C temperatūrai eksperimentiniai tyrimai nebuvo atliekami, nes katalizatorius praranda mechanines savybes ir dėl katalizatoriaus mažėjimo negalima užtikinti vienodų sąlygų eksperimentinio tyrimo metu.



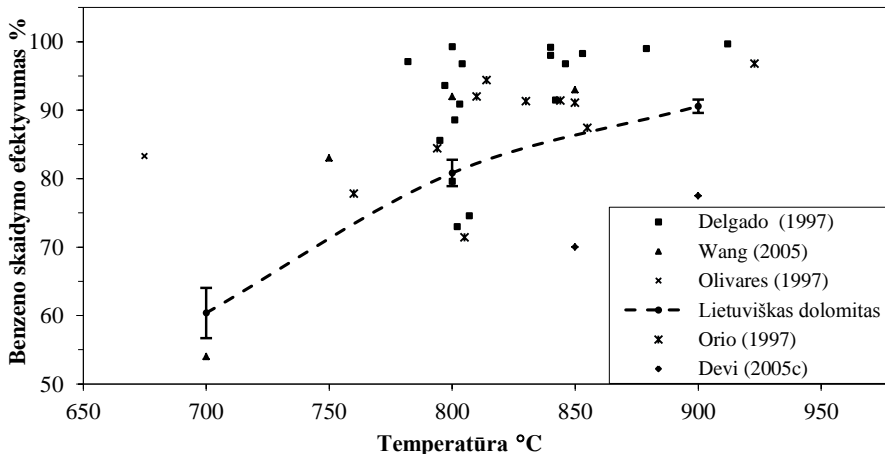
3.1 pav. Benzeno koncentracijos kitimo priklausomumas nuo temperatūros už dolomito katalizatoriaus

Siekdami palyginti gautus rezultatus su kitų autorių darbais, benzeno koncentracijos sumažėjimą (skaidymo efektyvumas X) išreikšime procentais:

$$X = 100 \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{C_1}; \quad (37)$$

čia C_1 ir C_2 – benzeno koncentracija prieš katalizatorių ir už jo, g/m^3 .

Gauti skaičiavimo rezultatai pateikiami 3.2 paveiksle. Kaip matyti paveiksle, benzeno skaidymo efektyvumas, esant 700 °C temperatūrai, siekė $60,38 \pm 3,68$ %, o esant 900 °C – $90,58 \pm 0,34$ %. Nagrinėjant literatūrą nepavyko aptikti mokslinių darbų, kuriuose tiesiogiai būtų nagrinėjamas benzeno terminis skaidymas dolomito sluoksnyje. Itin detaliai ir vienas pirmųjų benzeno katalitinį terminį skaidymą naudojant Suomijoje randamą dolomitą tyrinėjo Simell ir kt. (1999), Simell ir kt. (1997), o gautus eksperimentinius rezultatus aprašė Langmuir–Hinshelwood tipo kinetinėmis lygtimis. Siekiant įvertinti šio autoriaus atliktus darbus ir gautus rezultatus, reikia atlikti daugelį skaičiavimų ar kompiuterinio modeliavimo darbų ir taip apskaičiuoti gautą benzeno skaidymo efektyvumą. Daugelis kitų autorių įvairiose pasaulio vietose randamo dolomito efektyvumą dervų skaidymui nagrinėjo naudodami kitas medžiagas, pvz., naftaleną, n-heptaną, realias dujinimo dujas iš įvairiausių dujinimo įrenginių, naudojant skirtingas žaliavas. Dujinant medieną 850–950 °C temperatūroje, gautų dujų dervose yra apie 50–60 % benzeno (Simell ir kt., 1995). Todėl gautus rezultatus galima lyginti su autorių eksperimentiniais darbais, kuriuose buvo tyrinėjamas realių dervų skaidymas.



3.2 pav. Benzeno skaidymo, naudojant dolomito katalizatorių, efektyvumo palyginimas su kitų autorių gautais rezultatais

Didžiausią dervų skaidymo, naudojant dolomitą kaip katalizatorių efektyvumą, pasiekė Delgado ir kt. (1997) (3.2 pav.). Darbe naudotas dolomitas randamas Kantabrijoje, Ispanijoje. Naudojant šį dolomitą autorius nustatė, kad net 800 °C temperatūroje galima pasiekti 99,3 % dervų suskaidymą. Kaip matyti paveiksle, šiame temperatūros taške su mano gautais eksperimentiniais rezultatais nustatytas benzeno skaidymo efektyvumas yra $80,83 \pm 1,94$ %. Ir šis skirtumas galėjo atsirasti dėl naudotos skirtingos dolomito frakcijos: Delgado ir kt. (1997) didelį skaidymo efektyvumą pasiekė, naudodami 1,3 mm dolomito daleles, o aš atlikdamas eksperimentinius tyrimus, naudojau frakciją nuo 2,2 iki 1,1 mm ir tikslus dalelių pasiskirstymas nėra žinomas. Didžiausia tyrinėta dolomito frakcija Delgado ir kt. (1997) darbe buvo 3,3 mm ir šiame taške nustatytas dervų skaidymo efektyvumas buvo tik 73 %.

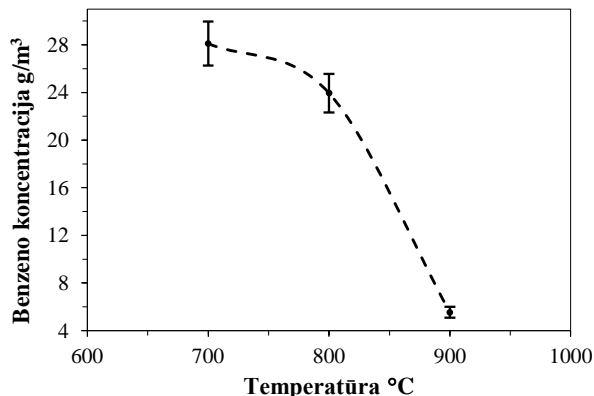
Wang ir kt. (2005) savo darbe naudojo Kinijoje randamą dolomitą (žr. 3.2 pav.), o dervų skaidymo efektyvumas, atsižvelgiant į temperatūrą, kito nuo 45 iki 93 %. Olivares ir kt. (1997) ir Orio ir kt. (1997) tyrinėjo Ispanijos regionuose randamą dolomitą bei jo aktyvumą biomasės dujinimo dervoms skaidyti. Gauti rezultatai artimi kitų autorių eksperimentiniams rezultatams. Kiek prastesnį dervų skaidymo efektyvumą nustatė Devi ir kt. (2005c), o sumažėjimą autorius grindžia įdėtomis smėlio priemaisomis į katalizatorių.

3.1 lentelė. Cheminė dolomito sudėtis

Dolomito kilmė	CaO (%)	MgO (%)
Petrašiūnai (Pakruojis) Lietuva	30–31	18–19
Nyderlandai (Devi ir kt., 2005c)	31,5	20,3
Kinija (Wang ir kt., 2005)	31	20
Kantabrija, Ispanija (Delgado ir kt., 1997; Olivares ir kt., 1997)	30,9	20,9
Sevilija, Ispanija (Olivares ir kt., 1997; Orio ir kt., 1997)	30,5	21,5

Atliekant eksperimentinius tyrimus, viena numatytų užduočių buvo nustatyti lietuviško dolomito cheminės sudėties įtaką benzeno skaidymo efektyvumui ir palyginti su kitų autorių rezultatais. Iš 3.1 lentelės duomenų matyti, kad lietuviškame dolomite MgO koncentracija mažiausia (18–19 %), tačiau pagal dervų skaidymo efektyvumą išsibarstymą (žr. 3.2 pav.) matyti, kad dolomito cheminė sudėtis neturi arba mažai turi įtakos benzeno skaidymo efektyvumui.

Gautais eksperimentinių tyrimų rezultatais nustatyta, kad tinkamai paruošus Lietuvoje randamą dolomitą, jį galima naudoti benzeno ir biomasės ar kitų atliekų dujinimo metu gautoms generatorinėms dujoms valyti nuo dervų.

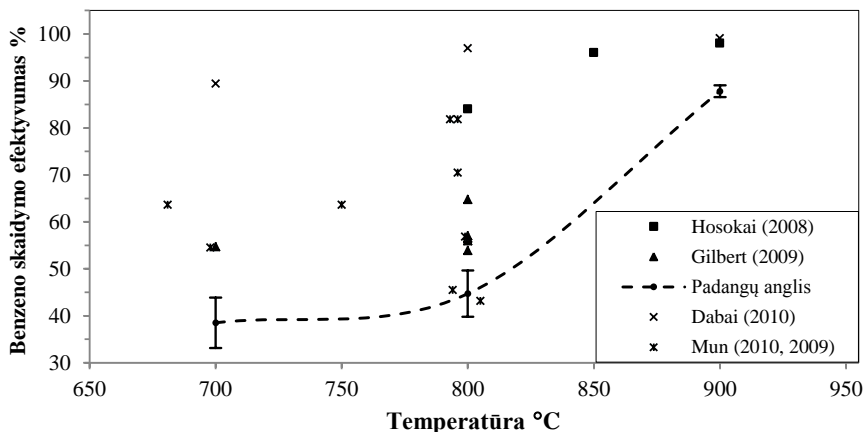


3.3 pav. Benzeno koncentracijos kitimo priklausomumas nuo temperatūros po padangų anglies katalizatoriaus

Kiti eksperimentai atlikti, naudojant naudotų padangų pirolizės likutinės anglies katalizatorių. Pradinės sąlygos bei katalizatoriaus kiekis išliko toks pat, kaip ir terminio skaidymo su dolomitu atveju. Kaip keičiasi benzeno koncentracija dujose praėjus aktyvuotos anglies įkrovą, atsižvelgiant į temperatūrą bei esant pastoviam vandens garų/anglies santykiui ($H_2O/C=1$), pavaizduota 3.3 paveiksle. Kaip matyti

iš pateiktų rezultatų, didėjant temperatūrai benzeno terminis skaidymas didėja ir koncentracija sumažėja iki $5,54 \pm 0,45 \text{ g/m}^3$. Kitaip nei nuo dolomito, padangų anglies aktyvumas pasireiškė tik aukštesnėje temperatūroje (ties $900 \text{ }^\circ\text{C}$) ir savo aktyvumu termiškai skaidant benzeną nenusileidžia dolomito atvejui. Kaip ir dolomito atveju, padidinus temperatūrą iki $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nustatyta, kad padangų anglies katalizatoriaus dalelių dydis mažėja ir dalis katalizatoriaus išnešama su dujų srautu. Todėl toliau, esant šiai temperatūrai, su padangų anglies katalizatoriumi eksperimentiniai tyrimai nebuvo atliekami.

Atliekant literatūros apžvalgą nepavyko rasti darbų, kurie nagrinėtų padangų pirolizės anglies pritaikymą dervoms skaidyti. Tačiau iš biomasės pirolizės gauta aktyvuota anglis, dėl savo itin porėtos struktūros, taip pat gana plačiai naudojama dervoms skaidyti (Devi ir kt., 2003; El-Rub ir kt., 2004; Xu ir kt., 2010). Gauti rezultatai palyginti su užsienio moksliniuose darbuose publikuotais rezultatais (žr. 3.4 pav.). Kaip matyti paveiksle, eksperimentinių tyrimų metu nustatytas benzeno skaidymo efektyvumas esant $700 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai siekė tik $38,51 \pm 5,39 \%$ ir net dvigubai daugiau esant $900 \text{ }^\circ\text{C}$ – $87,82 \pm 1,23 \%$. Rezultatams palyginti išanalizuoti kitų autorių rezultatai, kurie apibendrinti pateikti grafiškai 3.4 paveiksle. Kaip ir dolomito atveju, gryno benzeno skaidymas aktyvuotos anglies sluoksniuose mažai nagrinėtas. Vienintelį šaltinį, kurį pavyko aptikti, buvo Hosokai ir kt. (2008) gauti rezultatai (3.4 pav.). Autorius nagrinėjo komercinio biomasės dujinimo metu gautos aktyvuotos anglies aktyvumą benzenui skaidyti: nustatytas 98 % skaidymo efektyvumas esant $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ir mažesnis kaip 84 % esant $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Autorius mini, kad skaidymo išbaigtumas labai priklauso nuo anglies mikroporų dydžio. Hosokai ir kt. (2008) naudotos aktyvuotos anglies piltnis tankis buvo $0,095 \text{ g/cm}^3$, o mūsų tyrimuose aktyvuotos anglies iš naudotų padangų piltnis tankis – dvigubai didesnis, $0,19 \text{ g/cm}^3$ (2.1 lentelė), tuo tarpu granulimetrinė sudėtis vienoda. Dėl šio skirtumo padangų anglies efektyvumas galėjo būti prastesnis.



3.4 pav. Benzeno skaidymo, naudojant padangų anglies katalizatorių, efektyvumas, palyginti su kitų autorių gautais rezultatais

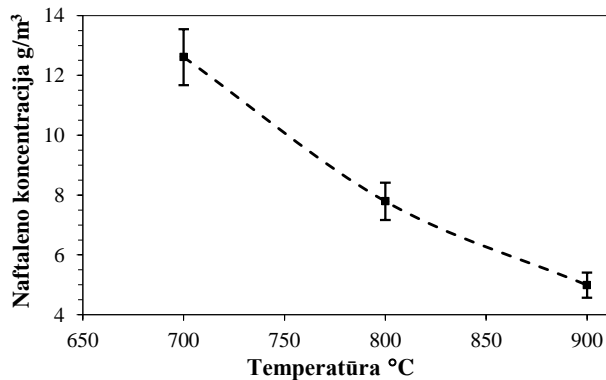
Mun ir kt. (2010) ir Mun ir kt. (2009) savo darbuose tyrinėjo medienos atliekų ir nusausinto nuotekų dumblo dujinimo proceso metu generuotose dujose esančio

benzeno skaidymą (žr. 3.4 pav.) komercinės aktyvuotos anglies sluoksnyje. Kaip matyti iš autoriaus pateikiamų rezultatų, gautas benzeno skaidymo efektyvumas labai skirtingas: didesnis efektyvumas nustatytas dirbant su mažesniu dervų kiekiu, mažesnis – su didesniu, todėl šio autoriaus ir mūsų gautus rezultatus galima vertinti kaip artimus.

Gilbert ir kt. (2009) tyrinėjo realių biomasės dujinimo dervų skaidymą iš medienos pirolizės gautos anglies sluoksnyje (žr. 3.4 pav.). 700–800 °C temperatūroje gautas skaidymo efektyvumas išlieka stabilus apie 55 %, tačiau autorius yra prieštaringos nuomonės apie anglies įkrovos efektyvumą ir teigia, kad pagrindinis veiksnys yra terminis skaidymas. Tačiau tiek iš mano, tiek iš kitų mokslininkų eksperimentų matyti, kad anglis efektyvina dervų skaidymą. Dabai ir kt. (2010) (žr. 3.4 pav.) gauti rezultatai taip pat pagrindžia šį reiškinį. Dabai ir kt. (2010) taip pat pastebėjo, kad pakėlus temperatūrą iki 1000 °C, papildomo efekto dervų skaidymui negaunama ir likutinė koncentracija dujose išlieka tokia pat, kaip ir 900 °C temperatūroje.

3.1.2. Naftaleno skaidymas

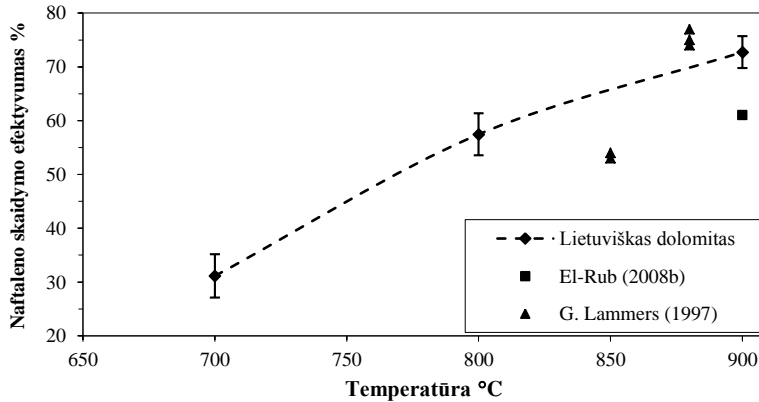
Naftalenas yra antras pagal kiekį dervose esantis junginys, todėl šio junginio terminio skilimo tyrinėjimas taip pat aktualus, kaip ir benzeno. Naftaleno terminiam skaidymui įvertinti buvo atlikti dviejų tipų eksperimentiniai bandymai naudojant skirtingus dolomito ir padangų pirolizės anglies katalizatorius. Kiekvieno katalizatoriaus aktyvumas naftalenui skaidyti tyrinėtas esant trijms skirtingoms reaktoriaus temperatūroms (700, 800 ir 900 °C). Prieš pradėdant katalitinius naftaleno skaidymo bandymus, nustatyta pradinė jo koncentracija azote, kuri siekė $18,31 \pm 1,28 \text{ g/m}^3$.



3.5 pav. Naftaleno koncentracijos kitimo priklausomumas nuo temperatūros už dolomito katalizatoriaus

Kaip keičiasi naftaleno koncentracija dujose praėjus dolomito katalizatoriaus įkrovą, atsižvelgiant į temperatūrą bei esant pastoviam vandens garų/anglies santykiui ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1$), pavaizduota 3.5 pav. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų, kaip ir benzeno atveju, didėjant temperatūrai naftaleno terminis skaidymas didėja ir koncentracija sumažėja iki $4,99 \pm 0,42 \text{ g/m}^3$. Iš atliktų tyrimų matyti, kad naftalenas

aukštoje temperatūroje yra stabilėnis ir visiškai jo suskaidymui įvykdyti būtinas ilgesnis generatorinių dujų išlaikymas katalizatoriuje.

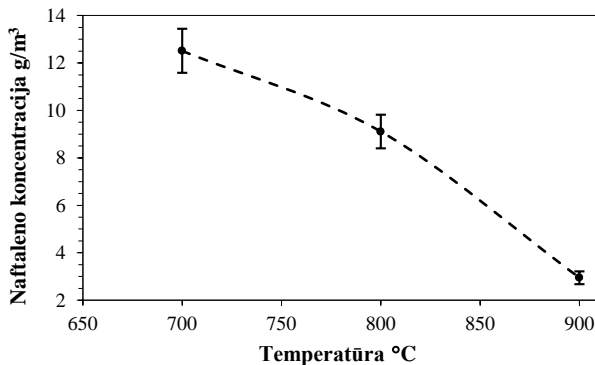


3.6 pav. Naftaleno skaidymo, naudojant dolomito katalizatorių, efektyvumo palyginimas su kitų autorių gautais rezultatais

Siekiant palyginti gautus rezultatus su kitų autorių darbais, kaip ir benzeno atveju, gautos koncentracijos perskaičiuojamos į naftaleno skaidymo efektyvumą, pagal (40) lygtį (žr. 3.6 pav.). Palyginti pateikiami darbai dviejų autorių – El-Rub ir kt. (2008b) bei Lammers ir kt. (1997), kurie atliko naftaleno, kaip vieno pagrindinių biomasės dervų komponentų, terminiam skaidymui naudojant kalcinuotą dolomitą, tyrimus. 3.2 lentelėje pateikta eksperimentiniams tyrimams naudotų dolomitų cheminė sudėtis. Kaip matyti, gauti rezultatai labai artimi kitų autorių atliktiems darbams ir galima daryti išvadą, kad Lietuvoje randamas dolomitas tinkamas generatorinėse dujose esančių dervų lašeliams skaidyti.

3.2 lentelė. Cheminė dolomito sudėtis

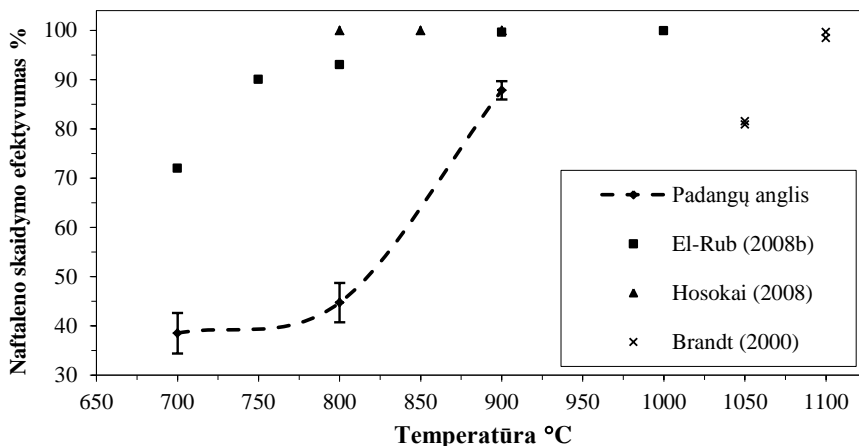
Dolomito kilmė	CaO (%)	MgO (%)
Petrašiūnai (Pakruojis) Lietuva	30–31	18–19
Glanshammar Švedija (Lammers ir kt., 1997)	29,4	21
Nyderlandai (El-Rub ir kt., 2008)	30,5	21,5



3.7 pav. Naftaleno koncentracijos kitimo priklausomumas nuo temperatūros už padangų anglies katalizatoriaus

Eksperimentinių bandymų, kuomet naudojama naudotų padangų pirolizės likutinė anglis, metu nustatyta, kad mažiausia naftaleno koncentracija dujose yra $2,95 \pm 0,27 \text{ g/m}^3$, kai temperatūra siekė $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (žr. 3.7 pav.). Palyginus 3.3 su 3.7 paveikslus matyti, kad naudojant aktyvuotą anglį, palyginti su dolomito atveju, nors ir nežymiai, skirtumas 6 %, bet naftaleno skaidymas intensyvesnis.

Tokią pat tendenciją pagrindžia ir kitų autorių gauti duomenys (žr. 3.8 pav.). Pagal paveiksle pateiktus duomenis, naudojant anglies katalitinį sluoksnį, naftaleno skaidymo efektyvumas gaunamas kur kas didesnis nei naudojant dolomitą. El-Rub ir kt. (2008b) savo darbuose nagrinėjo komercinės biomasės dujinimo metu gaunamos anglies panaudojimą naftaleno ir kitų dervas sudarančių junginių terminiam skaidymui. Anglies frakcija, palyginti su mano darbe naudotąja, buvo smulkesnė: nuo 1,4 iki 1,7 mm. Pasiiektas naftaleno skaidymo efektyvumas iki 99,6 %, esant $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 99,9 %, esant $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Hosokai ir kt. (2008) darbe visuose tirtuose taškuose nuo 800 iki $900 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros nustatytas naftaleno skaidymo efektyvumas buvo $> 99,99 \%$. Panašūs rezultatai užfiksuoti Brandt ir kt. (2000) darbe, tačiau jo deklaruojama naftaleno skaidymo temperatūra buvo aukštesnė ir siekė net $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.



3.8 pav. Naftaleno skaidymo, naudojant naudotų padangų anglies katalizatorių, efektyvumas, palyginti su kitų autorių gautais rezultatais

Vykdamas vienalaikio biomasės terminio skaidymo ir katalitinio dervų pašalinimo suderinamumo tyrimus, gautus rezultatus galima apibendrinti šiomis išvadomis: lyginant Lietuvoje randamo kalcinuoto dolomito ir naudotų padangų pirolizės anglies aktyvumą skaidant dervas sudarančius junginius, galima teigti, kad abi šios medžiagos yra aktyvios dervų skaidymui. Tačiau pastebėta, kad dolomitas aktyvesnis skaidant lengvesnius angliavandenilius (C_6H_6), o anglis – sunkesnius (C_{10}H_8).

Palyginus gautus rezultatus su kitų atliktais darbais, galima teigti, kad Lietuvoje randamas dolomitas ir padangų anglis efektyvi dervose esančių junginių benzeno ir naftaleno skaidymui.

3.2. Biomės dujinimo metu susidarančių dervų katalitinis-terminis skaidymas

Nagrinėjant biomasės dervų terminį skaidymą buvo atlikti trijų tipų eksperimentiniai bandymai, naudojant skirtingus dolomito ir padangų pirolizės anglies katalizatorius. Kiekvieno katalizatoriaus aktyvumas nagrinėtas esant trims skirtingoms reaktoriaus temperatūroms (700, 800 ir 900 °C). Prieš pradėdant bandymus, nustatyta, kad dervų koncentracija dujose laiko atžvilgiu išlieka pastovi ir lygi $21,12 \pm 0,85 \text{ g/m}^3$.

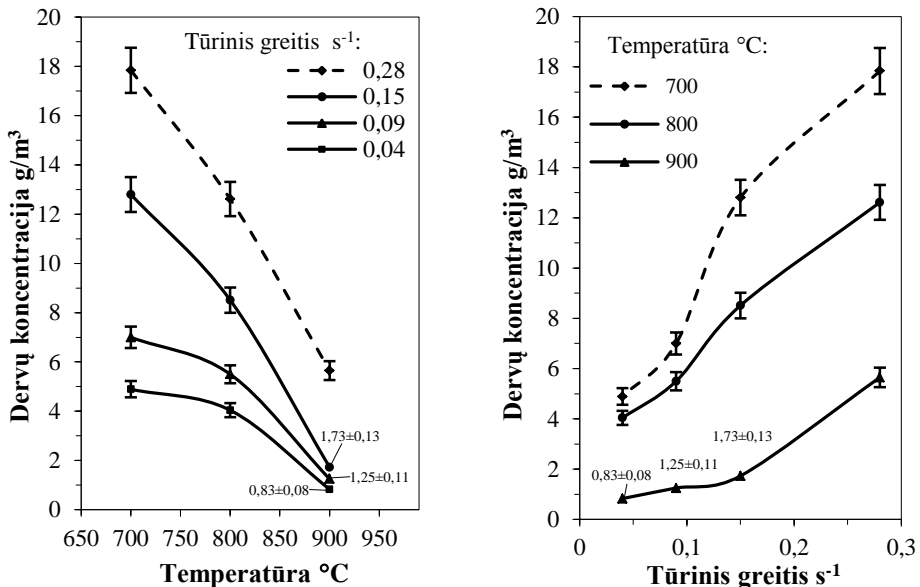
3.2.1. Katalitinis dervų skaidymas naudojant vietinį dolomitą

Pirmoji eksperimentų serija atlikta esant pastoviam tūriniam greičiui $v = 0,28 \text{ s}^{-1}$. Dervų skaidymo po katalitinio apdorojimo dolomito sluoksnyje esant įvairioms temperatūroms ir pastoviam vandens garo su anglies santykiui ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1$) rezultatai pavaizduoti 3.9 paveiksle. Temperatūros įtaka akivaizdi: esant 900 °C temperatūrai ir jau minėtam tūriniam greičiui, dervų koncentracija po katalitinio sluoksnio sumažėja iki $5,65 \pm 0,38 \text{ g/m}^3$.

Siekiant palyginti gautus duomenis tyrimuose vartota tūrinio greičio sąvoka:

$$v = \frac{Q}{V}; \quad (38)$$

čia v – tūrinis greitis s^{-1} ; Q – generatorinių dujų srautas per katalizatoriaus sluoksnį m^3/s ; V – katalizatoriaus sluoksnio tūris m^3 .



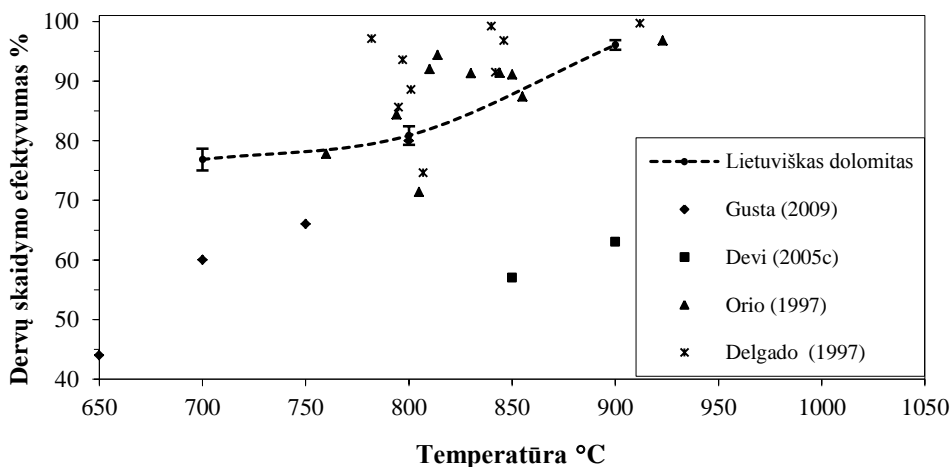
3.9 pav. Dervų koncentracija generatorinėse dujose, skaidant jas dolomito katalizatoriumi esant skirtingoms temperatūroms ir skirtingiems tūriniais greičiams.

Siekiant įvykdyti visišką biomasės dervų skaidymą, pailgintas generatorinių dujų kontakto laikas ant katalizatoriaus. Tūrinio greičio įtaka dervoms šalinti

pavaizduota 3.9 paveiksle. Dujų kontakto su dolomitu laiko padvigubinimas nulemia dervų koncentracijos sumažėjimą išėjime nuo $5,65 \pm 0,38$ iki $1,73 \pm 0,13$ g/m³, reakcijai vykstant 900 °C temperatūroje. Tolesnis dolomito kiekio didinimas neturi įtakos dervų skaidymui. Esant mažiausiam tūriniam greičiui ($v = 0,04$ s⁻¹) ir 900 °C temperatūrai, dervų koncentracija generatorinėse dujose buvo $0,83 \pm 0,08$ g/m³. Šiame taške lieka tik du dervų junginiai: benzenas $0,73 \pm 0,08$ g/m³ ir toluenas $0,10 \pm 0,02$ g/m³ (1 priedas). Ankstesniame skyriuje aprašytas benzeno ir naftaleno skaidymas kaip katalizatorių naudojant dolomitą ir nustatytas gana didelis katalitinis efektyvumas skaidant minėtuosius junginius. Tačiau šiais eksperimentais įrodyta, kad reikalingas labai ilgas kontakto su katalizatoriumi laikas tam, kad pasigaminusios dervos suskaidytos būtų visiškai.

3.3 lentelė. Cheminė dolomito sudėtis

Dolomito kilmė	CaO (%)	MgO (%)
Petrašiūnai (Pakruojis) Lietuva	30–31	18–19
Kantabrija, Ispanija (Delgado ir kt., 1997)	30,9	20,9
Kanada (Gusta ir kt., 2009)	34	25
Nyderlandai (Devi ir kt., 2005c)	31,5	20,3
Sevilija, Ispanija (Orio ir kt., 1997)	30,5	21,5

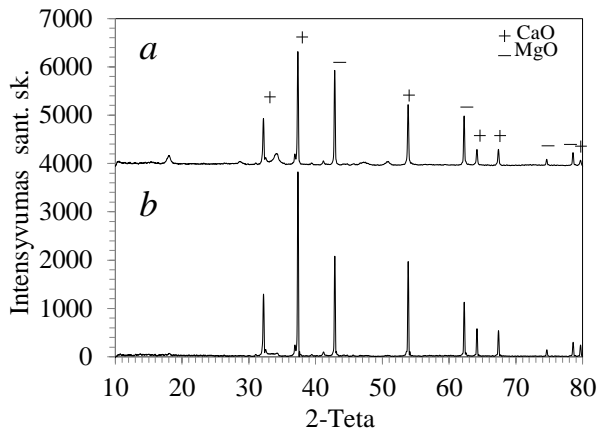


3.10 pav. Dervų skaidymo, naudojant dolomitą, kai reakcijos temperatūros skirtingos ir $v = 0,04$ s⁻¹, efektyvumo palyginimas su literatūros duomenimis

Dervų skaidymo efektyvumo, kai $v = 0,04$ s⁻¹, rezultatai, atsižvelgiant į temperatūrą, grafiškai pavaizduoti 3.10 paveiksle. Matyti, kad dervų skaidymo 700 °C temperatūroje efektyvumas buvo $76,85 \pm 1,84$ %, o 900 °C – dolomitas tampa labai aktyvus ir pasiekia didžiausią – $96,07 \pm 0,82$ % skaidymo efektyvumą. Literatūros analizė (Delgado ir kt., 1997; Gusta ir kt., 2009; Devi ir kt., 2005c; Orio ir kt., 1997) taip pat rodo skirtingą dervų skaidymą naudojant dolomitą: didžiausias dervų skaidymo efektyvumas (99,7 %) esant 912 °C, o mažiausias (44 %) esant 650 °C temperatūrai. Šis skirtumas rodo, kad dolomito iš skirtingų šalių cheminė

sudėtis (3.3 lentelė) daro panašų katalitinį poveikį ir visais atvejais yra tinkama dervoms skaidyti, tik reikia pasirinkti tinkamą tūrinį greitį ir temperatūrą.

Gusta ir kt. (2009) mini, kad keliuose aprašytuose darbuose dėl anglies nusėdimo įvyksta dolomito deaktyvacija. Atliekant eksperimentinius bandymus toks efektas nebuvo pastebėtas. Bandomasis dolomito katalizatorius eksperimentinėmis sąlygomis buvo naudojamas 12 valandų. Po kiekvieno mėginio ėmimo, kuris trunka 1 valandą, per katalizatoriaus įkrovą buvo leidžiamas vandens garas ir katalizatorius regeneruojamas. Siekiant įsitikinti, ar nepakito dolomito sudėtis po eksperimentinių bandymų, buvo atlikta nenaudoto ir panaudoto dolomito rentgeno spindulių difrakcinė analizė difraktometru BRUKER D8 Advance (žr. 3.11 pav.). Iš gautos rentgenogramos matyti, kad dolomito kristalografinė struktūra iš esmės nepakito ir pagrindinių komponentų CaO ir MgO kiekis išliko panašus, o po daugkartinės regeneracijos garu, dolomitas buvo visiškai kalcinuotas: smailės, nebūdingos kalciumui ir magniui, išnyko.



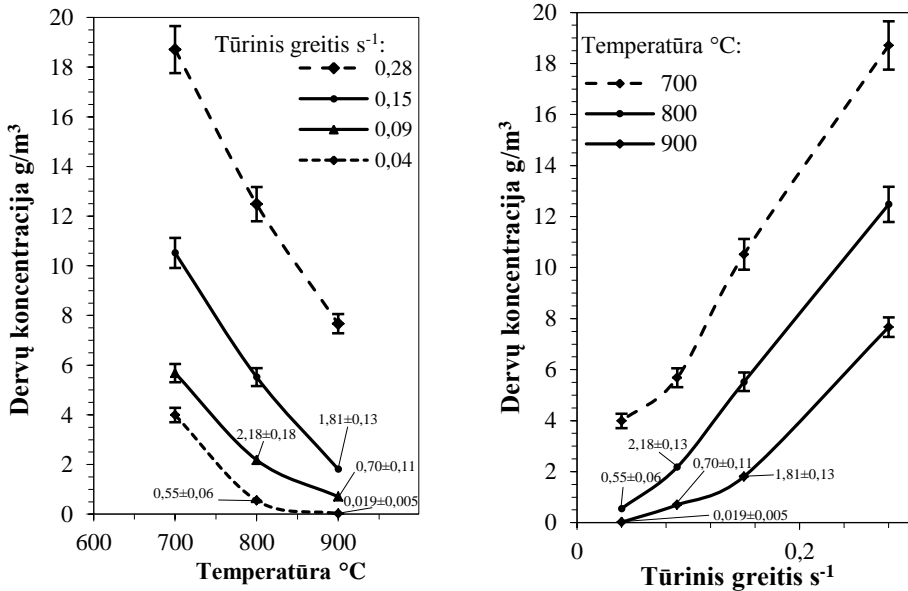
3.11 pav. Kalcinuoto dolomito rentgeno difrakcinė analizė:
a – prieš eksperimentus; *b* – po eksperimentų

3.2.2. Dervų skaidymas naudojant aktyvuotą anglį

Kiti eksperimentiniai bandymai atlikti kaip katalizatorių pasitelkus naudotų padangų pirolizės likutinę anglį. Pradinės sąlygos bei katalizatoriaus kiekis išliko toks pat, kaip ir katalitinio terminio skaidymo su dolomitu atveju (žr. 3.2.1 skyrių). Dervų koncentracijos priklausomumas generatorinėse dujose praėjus aktyvuotos anglies įkrovą, atsižvelgiant į temperatūrą bei esant pastoviam vandens garų/anglies, esančios dujose, santykiui ($H_2O/C=1$), pavaizduotas 3.12 paveiksle.

Pirmieji eksperimentai su likutine padangų anglimi, taip pat, kaip ir su dolomitu, buvo atliekami esant tūriniam greičiui $v = 0,28 \text{ s}^{-1}$. Kaip ir dolomito atveju, pastebima temperatūros įtaka: pradinė $21,12 \pm 0,85 \text{ g/m}^3$ dervų koncentracija sumažėja iki $18,71 \pm 0,95 \text{ g/m}^3$, esant $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $12,48 \pm 0,69 \text{ g/m}^3$, esant $800 \text{ }^\circ\text{C}$, ir $7,67 \pm 0,38 \text{ g/m}^3$, esant $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Tačiau esant tokiam pat tūriniam greičiui, padangų anglies įtaka dervoms skaidyti buvo mažesnė, nei naudojant dolomitą. Esant mažesniems tūriniam greičiams dervų koncentracija dujų sraute mažėja (3.12 pav.)

ir dervos visiškai suskaidomos, kai $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$ ir temperatūra $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Palyginus 3.9 ir 3.12 paveikslus, matyti, kad didėjant temperatūrai dervų skaidymas naudojant padangų anglinį intensyvėja labiau nei naudojant dolomitą. Šį efektą iliustruoja skirtingos kreivių formos ir jis pastebimesnis esant mažesniems tūriniais greičiams.



3.12 pav. Dervų skaidymo, naudojant aktyvuotą anglį, esant skirtingiems tūriniais greičiams ir temperatūroms, efektyvumas

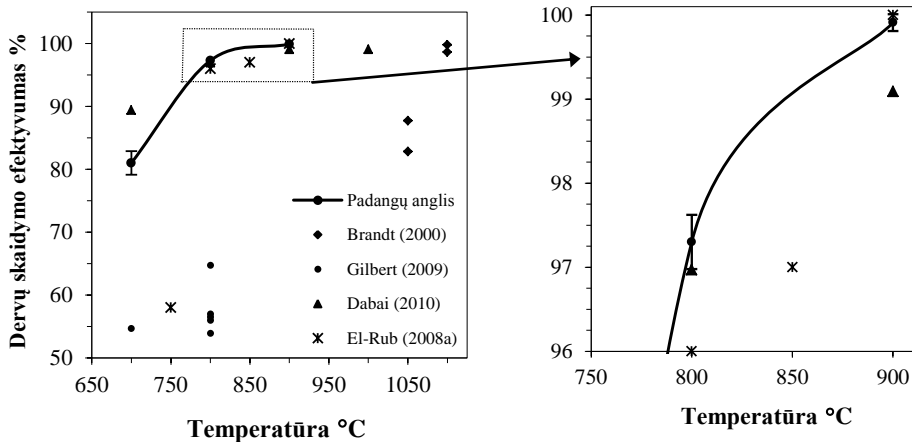
Dervoms skaidyti naudojant aktyvintą anglį, pagamintą iš naudotų padangų, atsiranda nepageidaujamas procesas: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje anglis pradeda intensyviai dujintis ir didelis kiekis smulkių anglies dalelių išnešamas dujų srauto į dervų kondensatorius. Anglies likučio netekimai, kaip vienas pagrindinių trūkumų, buvo paminėti Anisa ir kt. (2011) darbe.

El-Rub ir kt. (2008) darbe ir 3.1 skyriuje pastebėta, kad anglies įkrova efektyviau skaido dervas nei dolomitas, skaidant sunkesnius dervų junginius. Po eksperimentinio šių dviejų katalizatorių palyginimo įrodyta, kad anglies likutis pasiekia geresnių rezultatų skaidant dervas nei dolomitas.

Atlikęs eksperimentinius tyrimus taip pat nustačiau, kad esant tūriniam greičiui $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$ ir $900 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai su padangų anglies katalizatoriumi, lieka tik benzeno ir tolueno junginiai (žr. 1 priedą). O generatorines dujas, kuriose yra tik nesikondensuojantys (normaliomis sąlygomis) dervų junginiai benzenas ir toluenas, galima naudoti vidaus degimo varikliuose (Kuhn ir kt., 2008; El-Rub ir kt., 2008a).

Siekiant palyginti gautus rezultatus su kitų autorių atliktais darbais, kaip ir dolomito atveju, gautos koncentracijos buvo perskaiciuotos į dervų skaidymo efektyvumą (žr. 3.13 pav.). Šiame grafike palyginami 4 darbai: Brandt ir kt. (2000), Gilbert ir kt. (2009), Dabai ir kt. (2010) ir El-Rub (2008a), juose buvo atliekamas terminis biomasės dervų skaidymas panaudojant katalitinį anglies sluoksnį. Kaip

matyti 3.13 pav., dervų skaidymo efektyvumas skirtingų autorių išsibarstęs. Brandt ir kt. (2000) ištyrė anglies sluoksnio efektą dervoms skaidyti. Dervų skaidymo efektyvumas siekė 87,7 %, esant 1050 °C, ir 99,8 %, esant 1100 °C.

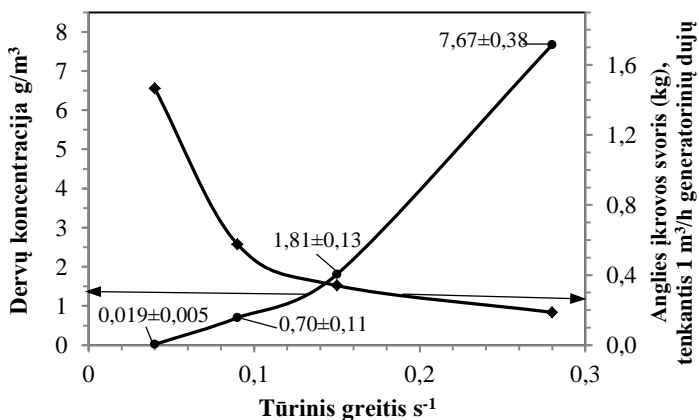


3.13 pav. Dervų skaidymo, naudojant padangų anglį, esant skirtingoms reakcijos temperatūroms ir $\nu = 0,04 \text{ s}^{-1}$ efektyvumo palyginimas su literatūros duomenimis

Gilbert ir kt. (2009) ištyrė realių dervų, gautų dujinant biomasę, skaidymo efektyvumą anglies sluoksnyje, gautame dujinant medieną. Skaidymo efektyvumas 700–800 °C temperatūroje išlieka stabilus maždaug 55–65 %, tačiau autorius yra kontraversiškos nuomonės dėl anglies sluoksnio efektyvumo ir daro išvadą, kad pagrindinis veiksnys yra terminis skaidymas. Eksperimentinės sąlygos literatūroje (Gilbert ir kt., 2009) labai artimos analizuojamoms šiame darbe. Pasak šių autorių, dujų išbuvimo katalitiniame sluoksnyje laikas buvo 11,3 s, o tai lygu tūriniam greičiui $\nu = 0,08 \text{ s}^{-1}$. Atliekant tyrimus nustatyta, kad esant tūriniam greičiui $\nu = 0,09 \text{ s}^{-1}$ ir 800 °C temperatūrai, dervų skaidymo efektyvumas siekė $89,6 \pm 1,1 \%$ su likutine koncentracija $2,18 \pm 0,18 \text{ g/m}^3$. Pagrindiniai junginiai, nustatyti dervose, buvo benzenas (~63 %), naftalenas (~25 %) ir toluenas (~6 %).

Kitokie rezultatai gauti Dabai ir kt. (2010) darbe. Autorius nustatė, kad anglies katalizatoriaus įkrova 1000 °C temperatūroje rodo didelį katalitinį efektą. Pagrindinis skirtumas, palyginti su šiuo darbu, yra tai, kad Dabai ir kt. (2010) darbe buvo naudojamas labai didelis tūrinis greitis $\sim 2,7 \text{ s}^{-1}$. Esant panašiam tūriniam greičiui ($\sim 3,3 \text{ s}^{-1}$) ir temperatūrai $\geq 800 \text{ °C}$, El-Rub (2008a) darbe pasiektas beveik visiškasis ($>99 \%$) dervų skaidymo efektyvumą.

Kita vertus, Nyderlandų energijos tyrimų centras yra paskelbęs savo ilgmetės patirties žinias biomasės dujose esančių dervų skaidymo tyrimuose (Rabou ir kt., 2009). Jų išvadose teigiama, kad biomasės anglis yra tinkama dervoms skaidyti generatorinėse dujose, bet anglies reikia itin daug, kad būtų galima praktiškai pritaikyti dujinimo įrenginiuose.

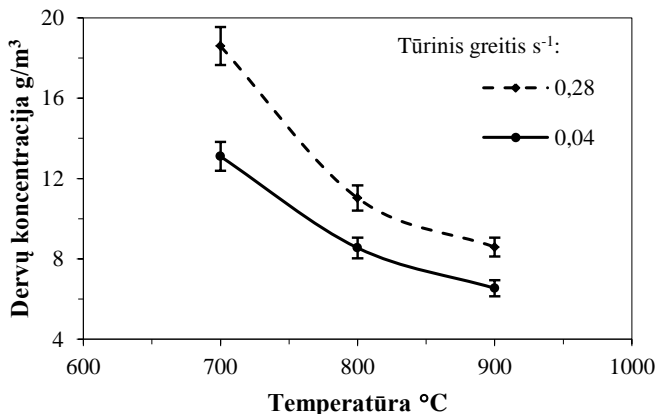


3.14 pav. Padangų anglies įkrovos kiekis, reikalingas suskaidyti dervas 900 °C temperatūroje su likutine dervų koncentracija dujose esant skirtingiems tūriniais greičiams

Pavyzdžiui, projektuojant dujinimo įrenginį, kurio našumas yra 150 m³/h generatorinių dujų, siekiant apdoroti generatorines dujas, kuriose pradinė dervų koncentracija yra 21,12±0,85 g/m³, reikia sluoksnio, kuriame būtų 86 kg (0,46 m³) anglies, t. y. 0,58 kg anglies tektų 1 m³/h generatorinių dujų, kuriose dervų koncentracija 0,70±0,11 g/m³, kai $v = 0,09 s^{-1}$ (3.14 pav.).

3.2.3. Nekatalitinis-terminis dervų skaidymas

Siekiant įvertinti katalizatoriaus aktyvumą, atlikti eksperimentiniai nekatalitiniai-terminiai dervų skaidymo tyrimai. Siekiant sutrumpinti daug laiko užimančius dervų skaidymo eksperimentus, tyrimai atlikti tik esant dviem tūriniais greičiams $v = 0,28$ ir $v = 0,04 s^{-1}$.



3.15 pav. Dervų koncentracija dujose po terminio skaidymo esant skirtingoms reakcijos temperatūroms ir tūriniais greičiams

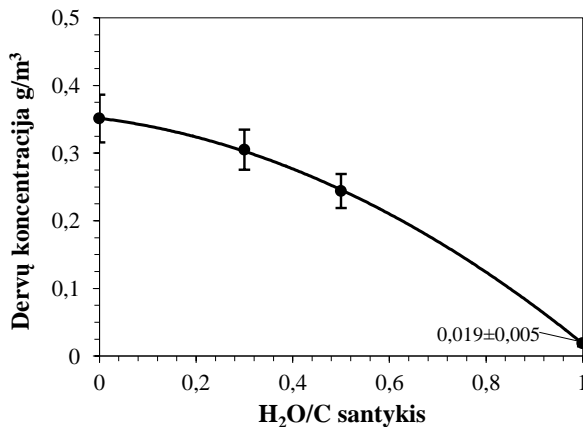
Temperatūrinis efektas dervoms skaidyti pavaizduotas 3.15 paveiksle. Didžiausio bandyto tūrinio greičio atveju, likutinės dervų koncentracijos

generatorinėse dujose buvo labai panašios gautoms katalitinio skaidymo eksperimentuose. Esant 900 °C temperatūrai ir tūriam greičiui $v = 0,28 \text{ s}^{-1}$, nustatyta dervų koncentracija generatorinėse dujose siekė $8,59 \pm 0,47 \text{ g/m}^3$. Didžiausias dervų skaidymas, esant šiai temperatūrai ir tūriniam greičiui, buvo gautas kaip katalizatorių naudojant dolomitą ($5,65 \pm 0,38 \text{ g/m}^3$), o su naudotų padangų anglimi koncentracija buvo $7,67 \pm 0,38 \text{ g/m}^3$. Kaip matyti iš gautų rezultatų, temperatūrinis efektas esant didesniems tūriniam greičiams jaučiamesnis nei katalizatorių įtaka.

Tolesnis tūrinio greičio mažinimas nekatalitiniu atveju turi tik nedidelės įtakos dervoms skaidyti. Dervų koncentracija sumažėja iki $6,54 \pm 0,40 \text{ g/m}^3$, kai katalitinio skaidymo metu pastebimas visiškas jų suskaidymas. Pažvelgus į junginių sąrašą (1 priedas), terminio skaidymo metu daugiausia sumažėja lengvųjų angliavandenilių – benzeno ir tolueno. Šių junginių sumažėjimas sudaro maždaug 66 % nuo bendro dervų sumažėjimo.

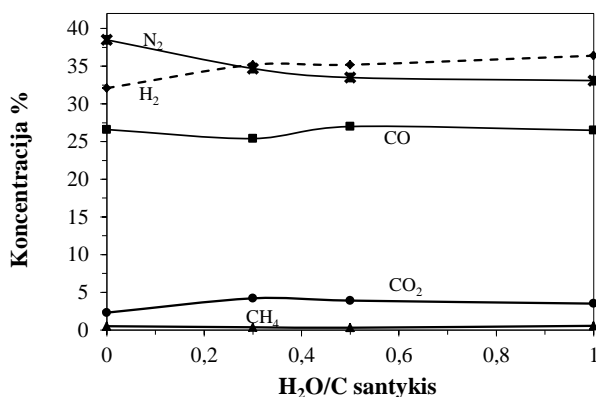
3.3. Vandens garų riformingas

Atlikus temperatūros įtakos dervoms skaidyti priklausomumo tyrimus, nustatyta, kad su padangų anglies katalizatoriumi, esant 900 °C temperatūrai ir $0,04 \text{ s}^{-1}$ tūriniam greičiui, pasiekiamas visiškas dervas sudarančių junginių suskaidymas. Todėl vandens garų riformingo tyrimai buvo atlikti esant 900 °C temperatūrai, $0,04 \text{ s}^{-1}$ tūriniam greičiui ir su padangų anglimi, tik buvo keičiamas $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ santykis nuo 0 iki 1.



3.16 pav. Dervų koncentracijos po padangų anglies katalizatoriaus esant skirtingiems $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ santykiams ir pastoviai temperatūrai 900 °C

Vandens garo – anglies santykio tyrimų rezultatai dervoms skaidyti, esant 900 °C, pateikti 3.16 pav. Panaudojus katalizatorių, dervų koncentracija generatorinėse dujose mažėjo, kai tiekiamo garo kiekis didėjo. Vis dėlto šis indėlis į dervų skaidymą yra sąlyginai mažas. Katalitinio-terminio dervų skaidymo metu ($\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0$) dervų koncentracija generatorinėse dujose sumažėjo nuo $21,12 \pm 0,85$ iki $0,35 \pm 0,04 \text{ g/m}^3$, o vandens garų riformingo metu ($\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1$) – iki $0,019 \pm 0,005 \text{ g/m}^3$.



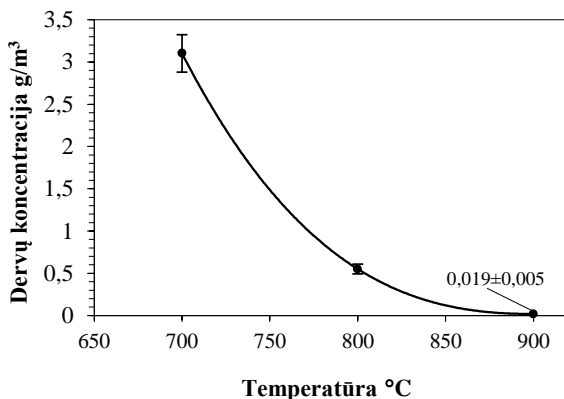
3.17 pav. Dujų sudėtis po dervų skaidymo esant skirtingiems H₂O/C santykiams ir pastoviai temperatūrai 900 °C

Dervų junginių likučių ir jų koncentracijos palyginimas pateikiamas 2 priede. Akivaizdu, kad garas prisideda prie visiško sunkesnių dervų angliavandenilių skaidymo. Be to, esant garo poveikiui, didėja vandenilio kiekis generatorinėse dujose (3.17 pav.). Ši koncentracijų kaita įrodo riformingo garu reakcijos egzistavimą. Lengvųjų angliavandenilių dujų CH₄ koncentracija išlieka itin stabili ir neviršija ~0,5 %, esant bet kokiam garo-anglies santykiui. Kitos pirolizės metu išgautos lengvosios dujos, C₂H₂ ir C₂H₆, išnyko arba buvo žemiau aptinkamos ribos.

3.4 lentelė. Pradinė generatorinių dujų sudėtis

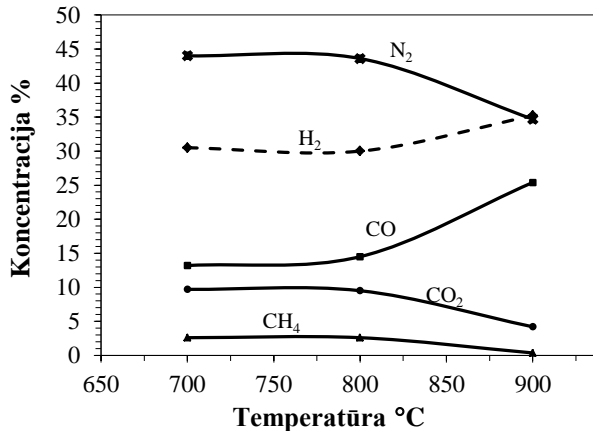
Junginys	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	CO ₂	N ₂
Koncentracija (%)	17,1	19,2	9,0	0,2	0,05	10,8	43,6

Pradinės generatorinių dujų (3.4 lentelė) sudėties palyginimas su sudėtimi, gauta po katalitinio skaidymo, atskleidė nemažą H₂, CO išeigos padidėjimą bei CH₄, C₂H₂, C₂H₆, ir CO₂ sumažėjimą. Žinoma, CO₂ dujinimo reakcijos negalima ignoruoti, kadangi šių dujų koncentracija sumažėja per pusę.



3.18 pav. Dervų koncentracijos už padangų anglies katalizatoriaus esant H₂O/C=1 santykiui ir skirtingoms temperatūroms

Temperatūros poveikis dervoms skaidyti nagrinėtas, esant optimaliam garo ir anglies santykiui $H_2O/C = 1$ (3.18 pav.). Didinant temperatūrą, dervų koncentracija dujose sumažėjo nuo pradinės $21,12 \pm 0,85$ iki $3,1 \pm 0,22 \text{ g/m}^3$ esant $700 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai; iki $0,55 \pm 0,06 \text{ g/m}^3$ – $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ir iki $0,019 \pm 0,05 \text{ g/m}^3$ – $900 \text{ }^\circ\text{C}$. 2 priede pateiktos dervų junginių koncentracijų reikšmės rodo, kad beveik visos sunkesnės dervos pasiekė visišką suskaidymą $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Žinant, kad benzenas ir toluenas nėra problemiški dervų junginiai (Kuhn ir kt., 2008; El-Rub ir kt. 2008a), rasos taškas yra tik $1,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ir tokios sudėties generatorines dujas galima tiekti tiesiai bent jau į vidaus degimo variklius.



3.19 pav. Dujų sudėtis po dervų skaidymo esant $H_2O/C=1$ santykiui ir skirtingoms temperatūroms

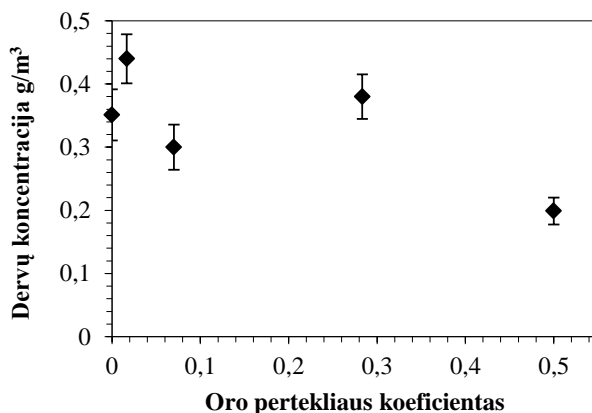
Beveik visi dervų junginiai buvo suardyti $900 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o generatorinių dujų sudėtis gerėja didėjant temperatūrai (žr. 3.19 pav.). Taip pat esant aukštesnei temperatūrai, nepageidaujamų CO_2 dujų koncentracijos pradėjo mažėti. Pagrindinė minėto dujų koncentracijos mažėjimo $900 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje priežastis yra riformingas bei dujinimo reakcijos su vandens garu ir CO_2 .

3.4. Dalinė oksidacija

Šiame skyriuje pateikiami eksperimentinių dalinės dervų oksidacijos tyrimų rezultatai. Atsižvelgiant į tai, kad geriausias riformingo garu rezultatas, naudojant aktyvuotą anglį, buvo gautas esant $900 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai ir $0,04 \text{ s}^{-1}$ tūriniam greičiui, eksperimentinis tyrimas pradėtas nuo optimalaus oro pertekliaus koeficiento nustatymo, kuris apskaičiuojamas:

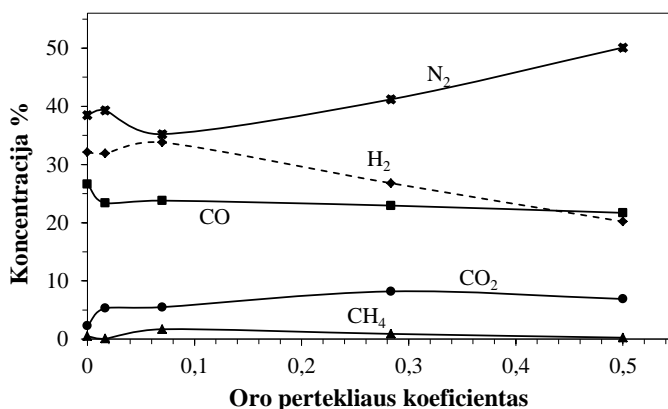
$$ER = \frac{V_{real}}{V_{teor}} ; \quad (39)$$

čia V_{real} – realas oro kiekis, tiekiamas į katalitinį reaktorių, m^3 ; V_{teor} – teorinis kiekis oro, reikalingo dervų oksidacijai, m^3 .



3.20 pav. Dervų koncentracijos po padangų anglies katalizatoriaus esant skirtingiems oro pertekliaus koeficientams ir pastoviai temperatūrai 900 °C

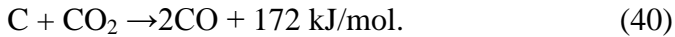
3.20 pav. pateikiami dalinės dervų oksidacijos, naudojant aktyvuotos anglies katalizatorių ir pastovią 900 °C temperatūrą, rezultatai. Akivaizdu, kad išorinis oras turi mažai įtakos dervų mažėjimui. Didinant į katalitinį reaktorių tiekiamo oro kiekį iki ER = 0,5, bendra dervų koncentracija generatorinėse dujose sumažėjo nuo $0,35 \pm 0,04 \text{ g/m}^3$ (ER = 0), su katalizatoriumi, be garo ir oro – iki $0,20 \pm 0,02 \text{ g/m}^3$. Kalbant apie dervų junginių koncentraciją (3 priedas), nėra jokios ženklios oro įtakos sunkesnėms dervoms skaidyti, kuri pastebima riformingo garu atveju. Pavyzdžiui, kai ER koeficientas yra mažas, sunkesnės dervos, pradedant benz[a]antracenu, išnyksta, o kai ER koeficientas yra didesnis, jos vėl gaminamos. Šį poveikį lemia dalinė katalizatoriaus oksidacija ir naujo dervų susiformavimo galimybė.



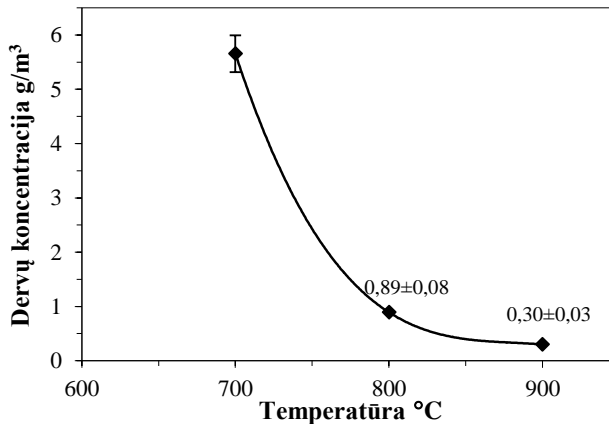
3.21 pav. Dujų sudėtis po padangų anglies katalizatoriaus esant skirtingiems oro pertekliaus koeficientams ir pastoviai temperatūrai 900 °C

Dujų sudėtis po dalinės katalitinės pirolizės produktų oksidacijos (3.21 pav.) rodo, kad tiekiant didesnę oro kiekį, prasideda vandenilio ir metano koncentracijos mažėjimas. Esant didesniai ER koeficientui, anglies dioksido koncentracija turėtų didėti (Dogru ir kt., 2013). Tačiau CO₂ kreivės pobūdis rodo kitokią padėtį: ji išlieka

stabili. Šį poveikį galėjo lemti faktas, jog oksidacijos reakcijos metu generuojamą CO₂ suvartoja anglies–anglies dioksido reakcija (Zhang ir kt., 2010):



Be to, (40) reakcija didina CO gamybą ir kompensuoja oksidacijos sukeltus nuostolius, taip palaikydama beveik stabilią CO koncentraciją dujose, esant bet kokiam ER santykiui ir 900 °C temperatūrai. Literatūroje (Su ir kt., 2011) pateikti duomenys aiškiai parodo, kad (40) reakcija be katalizatoriaus neįvyksta: dalinės dervų oksidacijos be katalizatoriaus, t. y. be C reaktoriuje, esant didesniai ER santykiui, CO išeiga mažėja, CO₂ išeiga didėja.

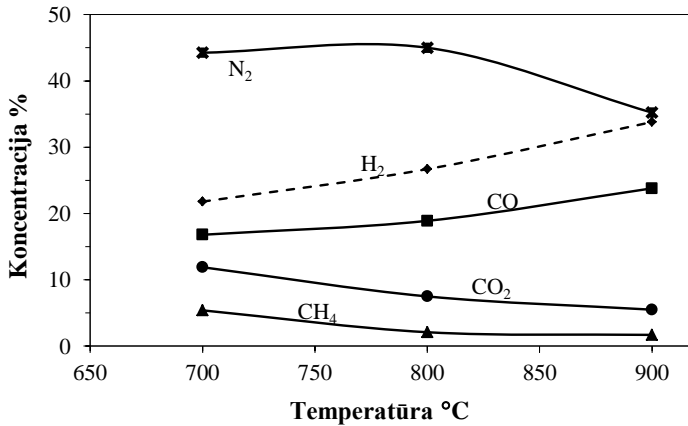


3.22 pav. Dervų koncentracijos po padangų anglies katalizatoriaus, esant pastoviam oro pertekliaus koeficientui ir skirtingoms temperatūroms

Pagal bendrą dervų kiekį, dervų rasos tašką ir dujų sudėtį, šiame skyriuje nustatytas optimalus oro pertekliaus koeficientas siekė 0,07. Dėl šios priežasties tolesni reakcijos temperatūros įtakos dervoms skaidyti tyrimai atlikti, naudojant dalinę oksidaciją, kai ER = 0,07. Kaip ir reformingo garu atveju, temperatūros padidėjimas lėmė dervų skaidymą (3.22 pav.). Dervos junginių sudėtis pasikeitė nežymiai, tačiau jų koncentracija sumažėjo (3 priedas). Esant tam pačiam tūriniam greičiui $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$ ir temperatūrai, išorinis gasas, palyginti su oru, efektyvesnis dervoms šalinti (3.18 pav. ir 3.22 pav.).

Panašus pastebėjimai ir dujų sudėties atveju. 3.19 pav. ir 3.23 pav. pateikti rezultatai rodo, kad vandenilio ir anglies monoksido koncentracija dujose, esant skirtingai temperatūrai, visada buvo aukštesnė tuo atveju, kai tiekiamas išorinis gasas. Naudojant orą, kaip oksidatorių, 800 °C temperatūroje CO₂ koncentracija buvo šiek tiek mažesnė.

Mažiausios dervų koncentracijos gautos vykdant dervų skaidymą 900 °C temperatūroje. Vandens garų reformingo atveju (H₂O/C=1) bendra dervų koncentracija dujose sumažėjo nuo pradinės 21,12±0,85 iki 0,019±0,005 g/m³, o dalinės oksidacijos atveju (ER = 0,5) – iki 0,20±0,02 g/m³.



3.23 pav. Dujų sudėtis po dervų skaidymo esant pastoviam oro pertekliaus koeficientui (0,07) ir skirtingoms temperatūroms

Nustatyta, kad dujinimo medžiagų įtaka bendram dervų skaidymui yra menka abiejų procesų, t. y. dalinės oksidacijos ir riformingo garų, atveju, kai naudojamas aktyvuotos anglies katalizatorius. Kalbant apie dervų skaidymą be garo ir oro, dervų skaidymo efektyvumas siekė 98,3 %. Panaudojus garą, minėtas skaidymo efektyvumas pasiekė 99,9 %, o orą – 99,05 %. Garo ir oro naudojimas daugiausia prisideda prie sunkesnių dervų junginių skaidymo. Tyrimuose optimalus H₂O/C santykis buvo lygus 1. Šiuo momentu generatorinėse dujose aptiktas tik vienas dervų junginys, t. y. benzenas. Dervų skaidymas, taikant dalinę oksidaciją buvo ne toks efektyvus: esant optimaliam oro pertekliaus koeficientui ER = 0,07, aptiktas sunkusis dervų junginys – pirenas. ER santykio didinimas pasireiškė dervų gamyba iš naudojamo anglies katalizatoriaus. Šis pastebėjimas suteikė galimybę nustatyti optimalų oro ekvivalentiškumo koeficientą pagal dervų kiekį generatorinėse dujose. Apskaičiuota, kad optimalus pertekliaus koeficientas yra ER = 0,5.

Dervų skaidymas, naudojant aktyvuotą padangų anglį ir taikant vandens garų riformingą, pasireiškė didesne pagrindinio dujinio produkto H₂ koncentracija, o CO koncentracija išliko stabili. Didžiausia vandenilio ir anglies monoksido išėiga, gauta garų riformingo metu, kai H₂O/C=1, atitinkamai siekė 36,4 % ir 26,5 %. Dalinės oksidacijos optimalaus ER koeficiento atveju H₂ koncentracija (32,1 %) išaugo (apdorojimas be oro) tik 1,7 %, o CO koncentracija sumažėjo iki 23,8 %, palyginus su 26,6 %.

Nustatyta, kad didėjant temperatūrai, CO₂ ir CH₄ koncentracija mažėja. Pagrindinė šių dujų mažėjimo priežastis yra CO₂ skaidymas ir vandens garų riformingas. Taip pat gautų rezultatų palyginimas atskleidė geresnį riformingo garų poveikį tiek dervų skaidymui, tiek dujinių produktų sudėčiai. Vienintelė bėda, susijusi su šio endoterminio proceso taikymu praktikoje, yra papildomos šilumos energijos, kurią turi generuoti dalinės generatorinių dujų oksidacijos reakcija, suvartojimas.

3.5. CO₂ riformingas

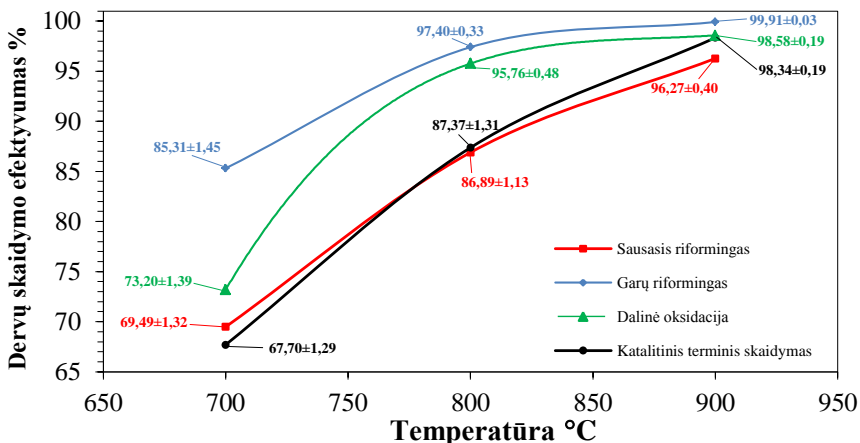
Vykdamas vandens garų konversijos ir dalinės oksidacijos tyrimus su aktyvinta padangų anglimi, pastebėtas žymus Boudouard reakcijos ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) bei sausojo riformingo vyksmas. Šalia gautų švarių, be dervų, generatorinių dujų siektina gauti didesnio kaloringumo dujas, praturtinant jas CO ir H₂ dujomis. Tuo tikslu atlikta eksperimentinių tyrimų ir greta vandens garų reakcijos įvesta papildomai anglies dioksido dujų, kad būtų įvertinta pradinė anglies dioksido įtaka dervų skaidymui.

3.5.1. Temperatūros įtaka

Atsižvelgiant į anksčiau aptartų tyrimų rezultatus, numatytos pradinės tyrimų sąlygos: vandens garų kiekis skaičiuotas pagal santykį $H_2O/C=1$, erdvinis greitis $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$ bei prieš katalitinį dervų skaidymo reaktorių CO₂ dujų koncentracija padidinta nuo 10,8 % iki 21,0 tūrio %. Papildomai įvedus CO₂, gauta dervų suminė koncentracija $18,3 \pm 0,82 \text{ g/m}^3$, o generatorinių dujų sudėtis pateikta 3.5 lentelėje. Keičiant reakcijos temperatūrą nuo 700 iki 900 °C buvo stebima įtaka dervų skaidymui bei dujinių reakcijos produktų sudėčiai (3.24 pav.).

3.5 lentelė. Generatorinių dujų sudėtis

Junginys	H ₂ %	CO %	CH ₄ %	C ₂ H ₂ %	C ₂ H ₆ %	CO ₂ %	N ₂ %
Iš pirolizės reaktoriaus	17,1	19,2	9,0	0,2	0,05	10,8	43,6
Įvedus papildomai CO ₂	15,8	16,2	6,5	0,05	0,02	21,0	39,6



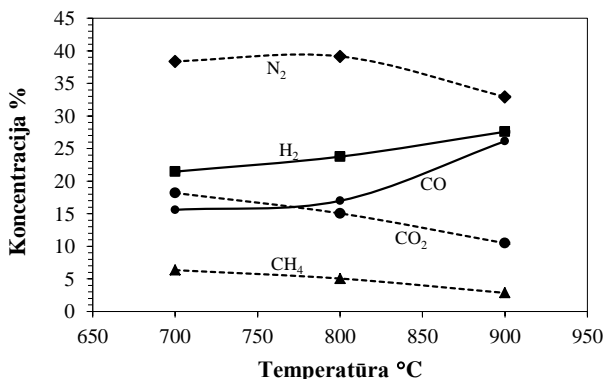
3.24 pav. Temperatūros įtaka dervų skaidymo efektyvumui esant skirtingiems procesams

Kaip matyti iš 3.24 pav. pateiktų rezultatų, temperatūros įtaka dervų skaidymo efektyvumui akivaizdi: didėjant temperatūrai skaidymo efektyvumas didėja. Tačiau lyginant įvairius procesus (žr. 3.24 pav.), matyti, kad įvedus papildomai CO₂, dervų skaidymo efektyvumas sumažėja. 900 °C temperatūroje, dervų skaidymo

efektyvumas mažiausias ($96,27 \pm 0,40$ %), palyginti su garų reformingo ($99,91 \pm 0,03$ %), dalinės oksidacijos ($98,58 \pm 0,19$ %) ir terminio katalitinio skaidymo procesais ($98,34 \pm 0,19$ %). Pagrindinė priežastis, ko dėl sumažėja dervų skaidymo efektyvumas, yra papildomas katalizatoriaus apkrovimas anglies dioksido dujomis. Jeigu dervas sudarančių angliavandenilių skaidymo procesas vyksta tik ant katalizatoriaus paviršiaus (Haghidhi ir kt., 2007), tuomet padidėjus CO_2 daliniam slėgiui, dervas sudarančių angliavandenilių difuzija link katalizatoriaus blokuojama.

Iš termodinamikos žinoma, kad 900 °C temperatūroje suintensyvėja tiek Boudouard reakcija, tiek CO_2 konversijos reakcija. Tačiau tyrimo metu gauti duomenys (4 priedas) rodo, kad šio eksperimentinio tyrimo sąlygos buvo palankesnės būtent Boudouard reakcijai: temperatūrai padidėjus iki 900 °C, generuotose dujose atsiranda sunkesniųjų dervų angliavandenilių. Panašus reiškinys pastebėtas ir atliekant dalinės dervų oksidacijos tyrimus.

Iš 3.25 pav. pateiktų dujinių reakcijos produktų koncentracijų matyti, kad CO_2 konversija į CO intensyvėja didėjant temperatūrai ir 900 °C temperatūroje anglies dioksido kiekis sumažėja nuo 21 iki 10,8 tūrio %. Metano koncentracija didinant temperatūrą ir esant 900 °C siekia 2,8 tūrio %.



3.25 pav. Anglies dioksido konversijos sausų dujinių produktų sudėtis, kai $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1$, CO_2 prieš = 21 tūrio %

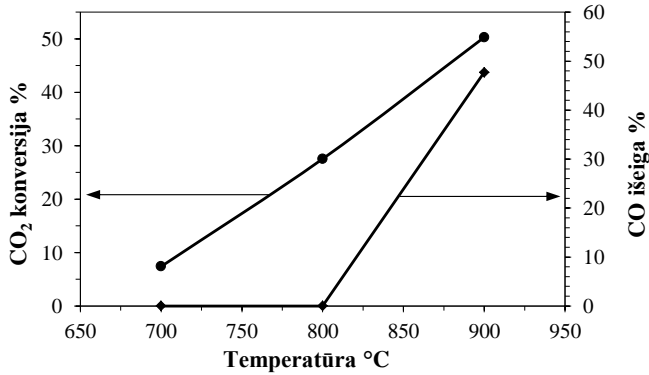
Siekiant įvertinti *Boudouard* reakcijos efektyvumą, gauti rezultatai buvo perskaičiuoti į anglies dioksido konversiją C_{CO_2} (44) ir anglies monoksido išėigą Y_{CO} (45):

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_{2\text{prieš}} - \text{CO}_{2\text{po}}}{\text{CO}_{2\text{prieš}}} 100 \% \quad (41)$$

$$Y_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}_{\text{prieš}} - \text{CO}_{\text{po}}}{\text{CO}_{2\text{prieš}}} 100 \% \quad (42)$$

čia $\text{CO}_{2\text{prieš}}$ – anglies dioksido koncentracija generatorinėse dujose prieš katalitinį reaktorių %; $\text{CO}_{2\text{po}}$ – anglies dioksido koncentracija generatorinėse dujose po katalitinio reaktoriaus %; $\text{CO}_{\text{prieš}}$ – anglies monoksido koncentracija generatorinėse

dujose prieš katalitinį reaktorių %; $\text{CO}_{2\text{po}}$ – anglies monoksido koncentracija generatorinėse dujose po katalitinio reaktoriaus %.

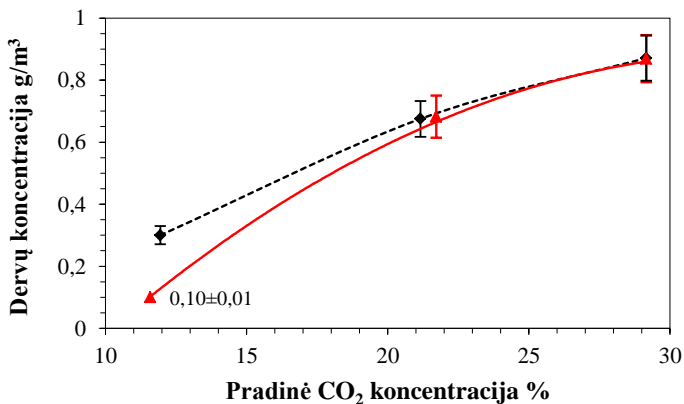


3.26 pav. Anglies dioksido konversija ir CO išeiga atsižvelgiant į temperatūrą, kai $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1$, $\text{ER} = 0$, $\text{CO}_{2\text{prieš}} = 21$ tūrio %

Gauti skaičiavimų rezultatai pavaizduoti 3.26 paveiksle. Iš rezultatų matyti, kad CO dujų išeiga suintensyvėja 900 °C temperatūroje. Žemesnėje 700–800 °C temperatūroje CO dujų išeiga anglies dioksido atžvilgiu nežymi ir yra artima nuliui. Nagrinėjant CO₂ konversijos procesą, nustatyta, kad šių dujų laipsniškai mažėja, o CO išeiga pagal Boudouard reakciją 900 °C temperatūroje yra 47,7 %.

3.5.2. Pradinės CO₂ koncentracijos įtaka

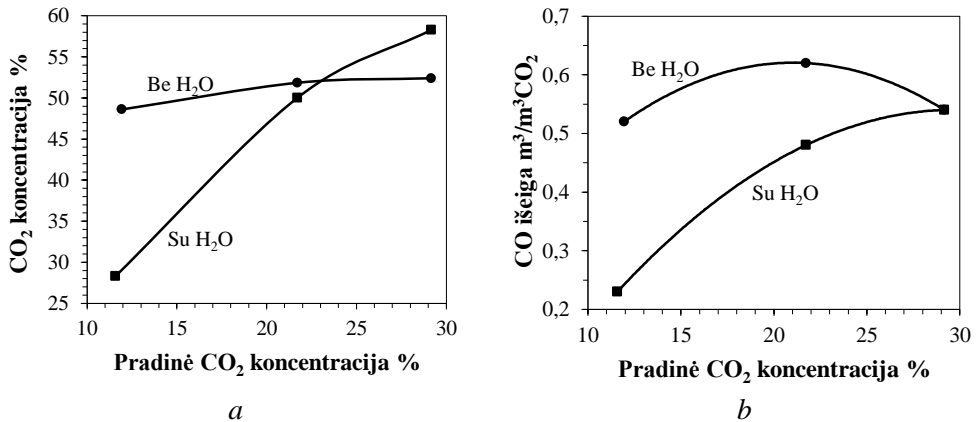
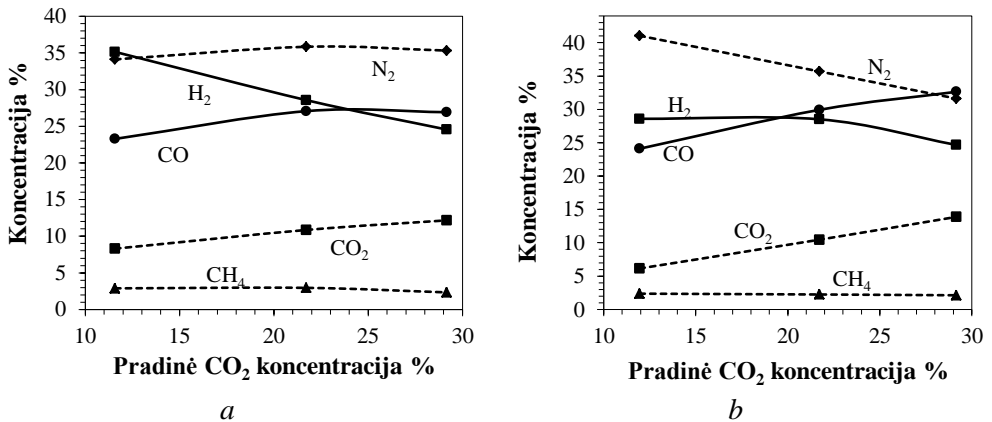
Anglies dioksido riformingo tyrimai buvo tęsiami 900 °C temperatūroje, kurioje tirta pradinės CO₂ koncentracijos ir vandens garų įtaka dervų skaidymui ir dujinių reakcijos produktų sudėčiai. Pradinės anglies dioksido koncentracijos dujose didėjimas sukelia dervų koncentracijos didėjimą (žr. 3.27 pav.), kitaip tariant, stabdomas jų suskaidymas.



3.27 pav. Dervų koncentracija dujose esant skirtingoms CO₂ pradinėms koncentracijoms bei su vandens garu ir be jo

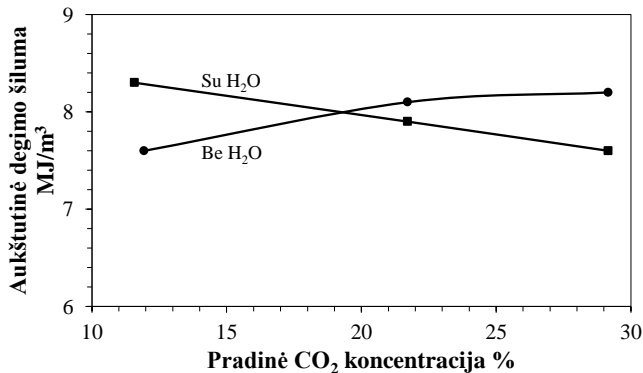
Nežymiai padidinus pradinę CO₂ koncentraciją dujose (nuo 10,8 tūrio % iki beveik 12 tūrio %) bei palikus tą patį vandens garų santykį ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1$), esant tam

pačiam tūriniam greičiui $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$, visiško dervų suskaidymo pasiekti nepavyko. Išmatuota likutinė dervų koncentracija dujose buvo $0,10 \pm 0,01 \text{ g/m}^3$. Esant mažoms pradinėms CO_2 koncentracijoms ir su vandens garu sunkesnieji angliavandeniliai suskaidomi ir, atvirksčiai, didėjant CO_2 kiekiui pastarųjų koncentracijos didėja. Nutraukus vandens garo tiekimą, dervų skaidymas taip pat sulėtėja. Vandens garo įtaka matoma esant mažesnėms pradinėms CO_2 koncentracijoms, didėjant CO_2 koncentracijai ši įtaka išnyksta ir abiem atvejais nustatytos artimos likutinės dervų koncentracijos.



Nagrinėjant dujinių reakcijų produktų sudėties kitimą bei apskaičiavus CO_2 konversiją ir CO išėigą pagal (44) ir (45) lygtis dviem skirtingais atvejais, su vandens garu ir be jo (žr. 3.28 ir 3.29 pav.), matyti, kad be vandens garo CO_2 dujų konversija visame bandymų diapazone išlieka $\sim 50 \%$. CO išėiga taip pat $\sim 0,5 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ CO}_2$. Įvedus vandens garą, reakcijų eiga pasikeičia: esant mažoms pradinėms CO_2

reikšmėms anglies dioksido konversija nesiekia 30 %, tuo tarpu esant didesnei reikšmei viršija 55 %. Šis pokytis rodo, kad konversijos eigai didelės reikšmės turi daliniai dujų slėgiai virš katalizatoriaus. Kol dalinis vandens garų slėgis didesnis už CO₂, tol intensyvesnė vandens garų konversija, kurios metu vyksta tiek dervas sudarančių angliavandenilių, tiek pačios anglies dujinimas. Šį procesą lydi didelė H₂ išeiga. Didinant pradinę CO₂ koncentraciją, didėja jų dalinis slėgis virš katalizatoriaus ir suintensyvėja minėtoji Boudouard reakcija, kurios pagrindinis produktas yra CO. Dėl šios priežasties vandenilio dujų sumažėja, padidėja dervų koncentracija bei CO₂ konversija. Kaloringiausios (~8,3 MJ/m³) dujos susidaro, kai pradinė CO₂ koncentracija lygi 12 % ir kai tiekiamas vandens garas (žr. 3.30 pav.). Didėjant pradinei CO₂ koncentracijai, lygiagrečiai mažėja H₂ koncentracija ir gaunamų dujų kaloringumas. Anglies dioksido konversijos atveju be vandens garų vyksta atvirkštinis procesas, didėjant pradinei CO₂ koncentracijai, didėja dujų kaloringumas. Šį didėjimą sukelia CO kiekio padidėjimas dujose. Generatorinių dujų gamyboje dažnai reikalingas H₂/CO santykis, lygus >1. Taip reguliuojant pradinę CO₂ koncentraciją prieš katalizatorių, galima gauti dujas reikiamu santykiu.

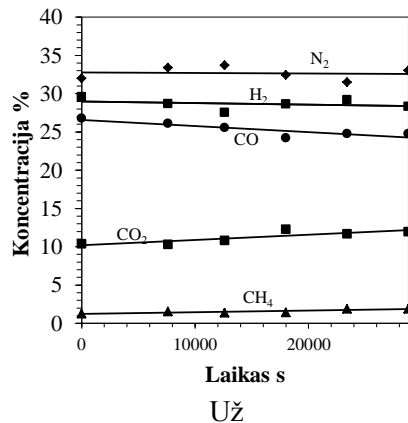
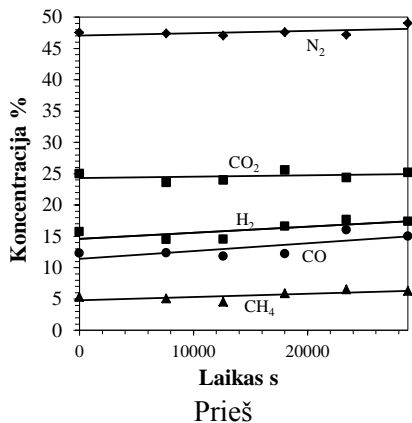


3.30 pav. Dujinių reakcijos produktų aukštutinė dujų degimo šiluma

Atlikus anglies dioksido konversijos reakcijos įtakos dervų skaidymui tyrimus, nustatyta, kad dėl papildomo anglies dioksido tiekimo sumažėja dervų skaidymo efektyvumas, padidina CO kiekį, tačiau pristabdo angliavandenilių ir anglies reakcijas su vandens garu, tuo pačiu sumažindama H₂ išeigą. Kadangi CO₂ konversija kinta 30–60 %, tai likutinė šių dujų koncentracija sudaro didelį balasto kiekį, kartu sumažindama dujų kaloringumą.

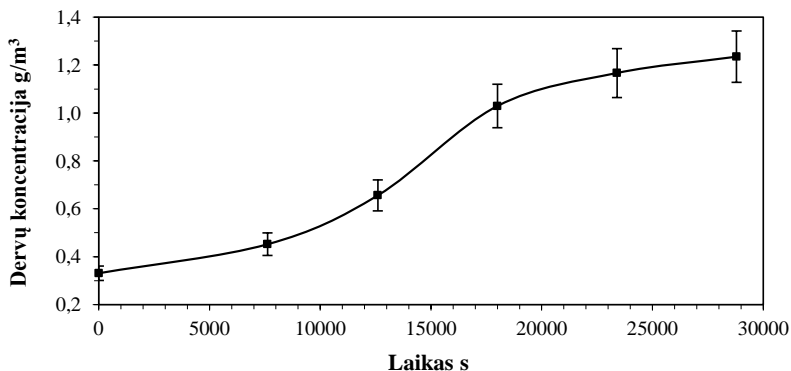
3.5.3. Katalizatoriaus darbo efektyvumas laiko atžvilgiu

Anglies dioksido konversijos tyrimai buvo tęsiami, siekiant nustatyti katalizatoriaus efektyvumą laiko atžvilgiu. Eksperimentai atlikti šiomis sąlygomis: vandens garų kiekio santykis H₂O/C = 1, tūrinis greitis $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$, reaktoriaus temperatūra 900 °C bei prieš katalitinį dervų skaidymo reaktorių pradinė CO₂ koncentracija 25 %. Katalizatoriaus eksperimentiniai tyrimai vykdyti 8 h (28800 s). Pradinė dervų koncentracija pirolizės dujose $17,49 \pm 0,83 \text{ g/m}^3$. Pirolizės dujų sudėties kitimas prieš katalitinį reaktorių laiko atžvilgiu pavaizduotas 3.31 paveiksle.



3.31 pav. Sausų dujinių reakcijos produktų sudėties, prieš katalitinį padangų anglies sluoksnį ir už, kitimas laiko atžvilgiu, kai $H_2O/C = 1$, $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$, $t = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

3.32 paveiksle pateikiamos dervų koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu. Po 8 (28800 s) val. katalizatoriaus darbo eksperimentinėmis sąlygomis dervų valymo efektyvumas sumažėja beveik tris kartus, t. y. jų koncentracija dujose keičiasi nuo $0,33 \pm 0,03$ iki $1,24 \pm 0,11 \text{ g/m}^3$. Pagrindinė priežastis, to dėl padidėjo dervų koncentracija, yra anglies katalizatoriaus reakcija su vandens garu ir anglies dioksidu. Sumažėjus katalizatoriaus tūriui, susidaro laisvas dujų pratekėjimas, dėl ko padidėja tūrinis greitis katalizatoriaus sluoksnyje. Jeigu dervų koncentracijos didėjimo priežastis būtų užsiteršimas, tuomet turėtų sumažėti aktyvus anglies paviršius. Tačiau ši teiginį galima atmesti. Atlikus BET paviršiaus analizę, nustatyta, kad naudotos ir nenaudotos aktyvuotos anglies paviršiaus plotas išliko panašus ir mažai pakito – nuo $480,4$ iki $499,8 \text{ g/m}^2$. Vadovaujantis šiomis prielaidomis galima teigti, kad toliau dirbant šiuo katalizatoriumi dervų koncentracija nuolat didėtų, atsižvelgiant į anglies sluoksnyje susidarantį laisvą, katalizatoriumi neužpildytą, tūrį. Siekiant išvengti šio proceso, būtina keisti katalizatoriaus padėtį iš horizontalios į vertikalią.



3.32 pav. Dervų koncentracija dujose atsižvelgiant į katalizatoriaus darbo laiką, kai $CO_{2\text{prieš}} = 25 \%$, $H_2O/C = 1$, $v = 0,04 \text{ s}^{-1}$, $t = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

3.31 paveiksle parodyta dujinių reakcijos produktų sudėtis laiko atžvilgiu. Nedidelis katalizatoriaus sumažėjimas ir dervų koncentracijos padidėjimas žymios įtakos dujų sudėčiai neturėjo, tačiau pastebimos tokios tendencijos: H_2 ir CO koncentracijos mažėja, CO_2 didėja, metano (CH_4) koncentracijai įtakos nepastebėta.

3.6. Dervų valymo energetinio efektyvumo įvertinimas

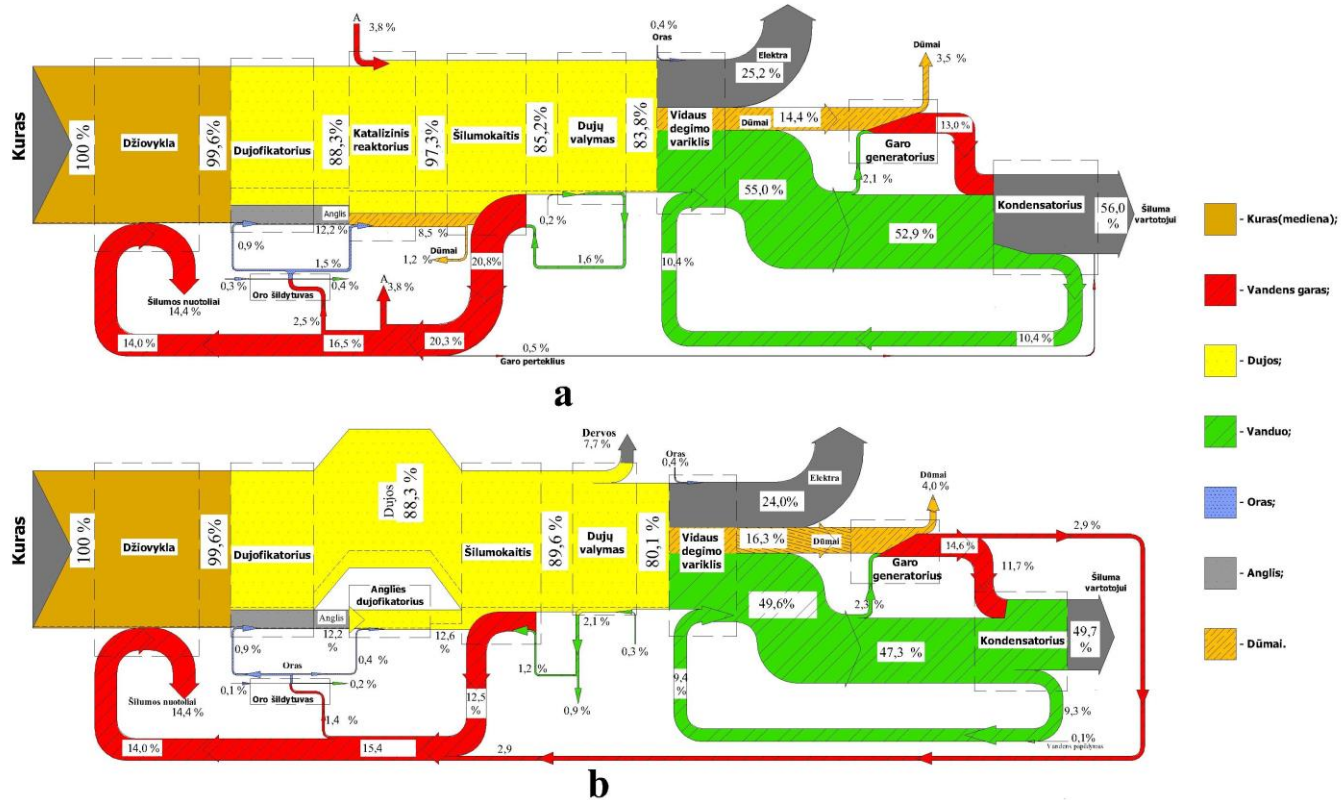
Siekiant įvertinti dervų valymo energetinį efektyvumą, sudarytas balansas, taikant tris katalitinius procesus: vandens garų riformingą, sausąjį riformingą, dalinę oksidaciją bei palyginimui naudojant mechaninį valymą. Pagrindiniai katalitinio dervų skaidymo parametrai: temperatūra $900\text{ }^\circ\text{C}$, erdvinis greitis $0,04\text{ s}^{-1}$. Mechaninio valymo skaičiavimuose priimta, kad dervų koncentracija dujose po valymo lygi nuliui.

Visais keturiais atvejais (žr. 3.33 ir 3.34 pav.) energetinis balansas iki dujinimo įrenginio yra vienodas. 50 % drėgmės medienos skiedros tiekiamos į džiovyklą, kurioje džiovinamos iki 7 % drėgmės. Kuriai džiovinti naudojamas vandens garas, kuris gaunamas bendroje technologinėje schemoje iš šilumokaičio arba, esant trūkumui, iš garo generatoriaus. Kitame etape į dujinimo įrenginį tiekiamas sausas kuras ir $200\text{ }^\circ\text{C}$ pašildytas oras. Iš dujinimo įrenginio išeina du srautai: generatorinės dujos ir medžio anglis. Generatorinių dujų bendra šiluminė energija siekia 88,3 % nuo bendro kuro balanso (504 kW).

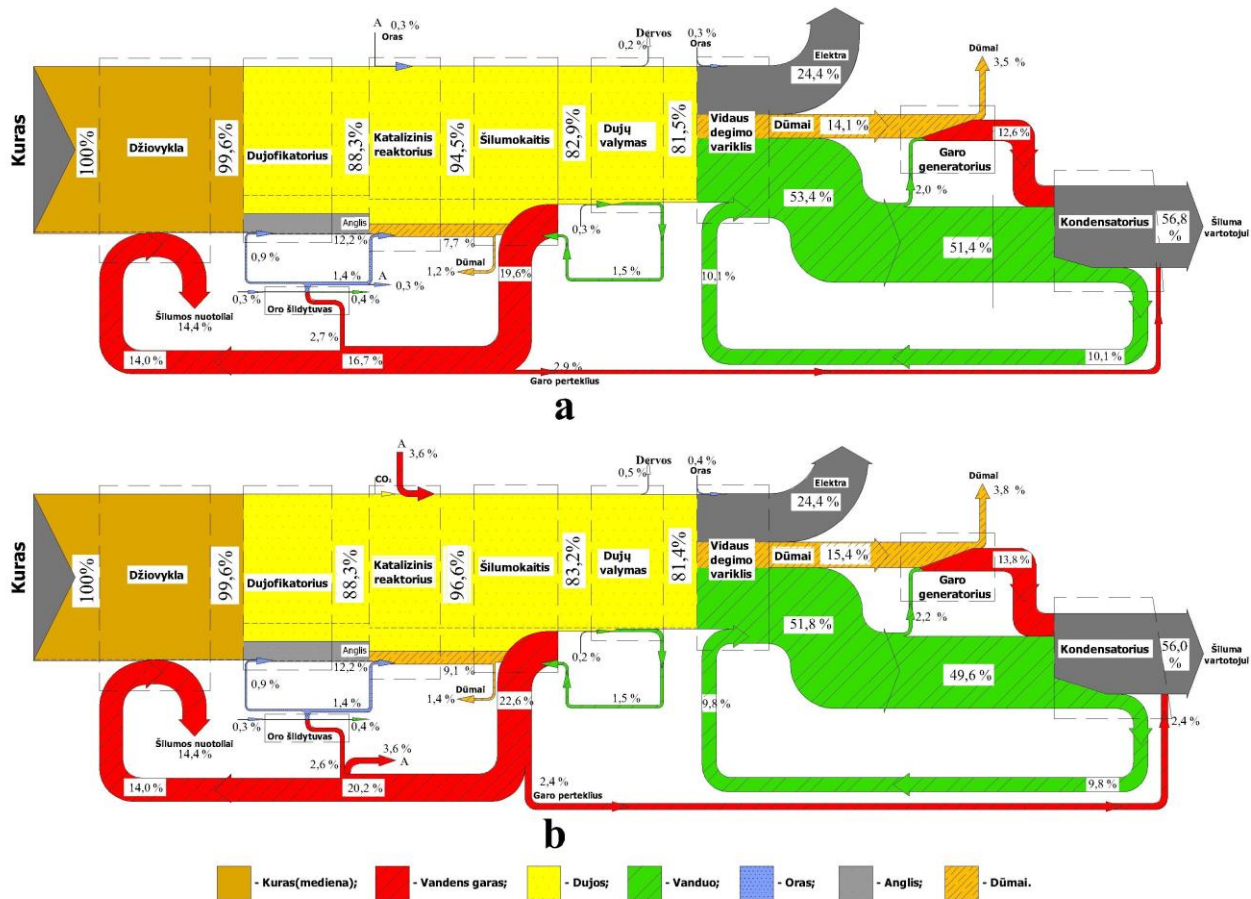
Katalitinio dervų valymo atveju gautos dujos tiekiamos į katalitinį reaktorių, kur palaikoma $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūra, atskirai sudeginus medžio anglį bei dalį dujų. Mechaninio valymo atveju anglis papildomai dujinama iki generatorinių dujų. Po katalizatoriaus garų riformingo pasiekta didžiausia dujų šiluminė vertė, t. y. 97,3 %. Sausojo riformingo ir dalinės oksidacijos atveju ši reikšmė atitinkamai siekė 96,6 ir 94,5 %. Mechaninio valymo atveju, sudujinus anglį, pagaminta papildomai 12,6 % dujų.

Kitame etape dujos ir dūmai šilumokaityje ataušinami iki $145\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros. Dujos toliau tiekiamos mechaniniam valymui, o dūmai išmetami į aplinką. Norint padidinti technologijos efektyvumą, šilumokaityje gaminamas garas, kuris panaudojamas technologinėms reikmėms. Jis panaudojamas orui šildyti, kuriai džiovinti ir katalitiniam reaktoriui vandens garų ir sausojo riformingo atveju. Vandens garų riformingo, sausojo riformingo ir dalinės oksidacijos atvejais gaunamas vandens garo perteklius (atitinkamai 0,5 %, 2,4 % ir 2,9 %) nuvedamas į kondensatorių. Ataušintos dujos po šilumokaičio toliau tiekiamos mechaniniam valymui (į skruberį), kurio metu dervos galutinai pašalinamos iš dujų. Iš grafikų matyti, kiek energijos prarandama su dervomis kiekvienu atveju atskirai: vandens garų riformingo 0 %, sausojo riformingo 0,5 %, dalinės oksidacijos 0,2 % ir tik mechaninio valymo atveju ši reikšmė siekia 7,7 %.

3.33 ir 3.34 paveiksluose matyti, kad po galutinio dujų valymo vandens garų riformingo atveju gaunamas didžiausias efektyvumas, t. y. 83,8 %. Toliau seka dalinė oksidacija ir anglies dioksido riformingas: atitinkamai 81,5 ir 81,4 %. Lyginant skirtingus katalitinius procesus, pastebima, jog skirtumas didesnis nei prarandama su dervomis. Tam įtakos turėjo ne tik dervų skaidymo efektyvumas, bet ir dujinių produktų reakcijos.



3.33 pav. Energijos srautų diagrama (%): *a* – katalitinio garų reformingo ir *b* –mechaninio valymo



3.34 pav. Energijos srautų diagrama (%): *a* – dalinė oksidacija ir *b* – sausasis reformingas.

Dalinės oksidacijos atveju dalis dujų oksidavosi, o tai sumažino dujų šilumine verte. Nors sausojo riformingo atveju vandens garas irgi buvo tiekiamas į reaktorių, dėl didesnės CO₂ koncentracijos dujose katalizatoriaus efektyvumas sumažėjo. Naudojant vien mechaninį valymą, dujų energetinė vertė siekė 80,1 %. Atsižvelgiant į šiuos rezultatus, galima daryti prielaidą, kad dėl šilumos, reikalingos dervoms skaidyti, dujų šiluminė vertė padidėja tik 3,8 %, palyginti su garų riformingu.

Švarios dujos tiekiamos į vidaus degimo variklį su elektros generatoriumi. Iš vidaus degimo variklio 500 °C temperatūros degimo produktai tiekiami į garo generatorių. Garo generatorius būtinas dėl kelių priežasčių: technologijos paleidimo metu vandens garo reikia kurui džiovinti, kol šilumokaitis pasiekia darbinę temperatūrą, ir, kaip matyti 3.33 pav., mechaninio valymo atveju šilumokaitis nepagamina pakankamai garo, todėl reikia papildomo vandens garo. Vandens garas (nepanaudotas technologinėms reikmėms) ir vidaus degimo variklio aušinimo vanduo, tiekiamas į kondensatorių, kur gaunama šiluma centralizuotam šildymui.

Palyginus skirtingus katalitinio riformingo procesus, matyti, kad efektyviausias yra vandens garų riformingas, kurio atveju gaunama 25,5 % elektros energijos, o dalinės oksidacijos ir sausojo riformingo atveju – tik 24,4 %. Lyginant bendrą energetinį balansą vandens garų riformingo (elektros 25,2 % ir šilumos 56,0 %) ir dalinės oksidacijos atveju (elektros 24,4 % ir šilumos 56,8 %), gaunamas toks pats rezultatas, t. y. 81,2 %. Sausojo riformingo atveju nuo bendros kuro energijos gauta 80,4 % (elektros 24,4 % ir šilumos 56,0 %). Iš į grafiko akivaizdu, kad tam įtakos turėjo su dervomis prarasta energija (0,5 %).

3.33 pav. pateikti energetinio balanso skaičiavimo rezultatai, katalitinio vandens garų riformingo ir mechaninio valymo atveju. Iš gautų rezultatų matyti, kad vandens garų riformingo atveju gaunama 30,2 % elektros ir 50,5 % šilumos nuo bendro kuro balanso (504 kW), o mechaninio valymo atveju gaunama 28,8 % elektros ir 44,9 % šilumos. Katalitinio vandens garų riformingo atveju gaunamas didesnis (7,0 %) bendras efektyvumas. Pažymėtina, kad mechaninio valymo atveju su dervomis prarandama 7,7 % energetinio efektyvumo.

Nors dalis dujų, gautų iš dujinimo įrenginio, naudojama katalizatoriui ir dujoms kaitinti iki 900 °C, dėl dervų suskaidymo susidaro degių dujų (H₂ ir CO), kurios padidino kalingumą. Tiksliau sakant, mechaninio valymo metu surinktas dervas vertinant kaip nuostolius arba kaip atlieką, bendra dujų šiluminė vertė sumažėja tik 0,7 % nuo bendro kuro balanso (504 kW). Nagrinėdami bendrą technologinę schemą, matome, kad mechaninio valymo atveju energetinį efektyvumą 2,9 % sumažino reikalingas papildomas garas technologinėms reikmėms. Katalitiniais atvejais susidarė vandens garo perteklius.

Apibendrinant rezultatus pagal energetinį efektyvumą, atliekamas toks paskirstymas: pirmiausiai katalitinis vandens garų riformingas, tada dalinė oksidacija, anglies dioksido riformingas ir, galiausiai, mechaninis valymas.

IŠVADOS

Darbe eksperimentiškai ištirtas katalitinis dervų, susidarančių dujinant biomasę, skaidymo efektyvumas. Tyrimuose naudoti katalizatoriai: išdujintų padangų anglis ir Lietuvoje išgaunamas dolomitas. Gautus rezultatus galima apibendrinti šiomis išvadomis:

1. Nustatyta, kad naudotų padangų dujinimo anglis ir Lietuvoje išgaunamas dolomitas yra aktyvūs katalizatoriai termiškai skaidant dervas sudarančius junginius, tačiau anglinis katalizatorius efektyviau skaido sunkesnius angliavandenilius ($\geq C_{10}H_8$), o dolomitas – lengvesnius ($\leq C_6H_6$). Optimalios skaidymo sąlygos abiem katalizatoriams $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 0,04\text{ s}^{-1}$ ir $H_2O/C = 1$.
2. Nustatyta, kad dervų skaidymo efektyvumas naudojant anglinį katalizatorių garų riformingo atveju yra 99,9 %, dalinės oksidacijos – 98,6 %, terminio skaidymo – 98,3 %, anglies dioksido riformingo – 96,3%.
3. Nustatyta, kad dervų skaidymo, naudojant anglies katalizatorių ir esant optimalioms proceso sąlygoms, efektyvumui didžiausią įtaką daro šie veiksniai:
 - ✓ Didinant vandens garo kiekį dervų koncentracija mažėja, o gaunamų dujų kaloringumas didėja. Pasiekus $H_2O/C=1$, dervų koncentracija $21,12\text{ g/m}^3$ įvedamose dujose sumažėja iki $0,019\text{ g/m}^3$ išeinančiose dujose;
 - ✓ Dalinės oksidacijos metu efektyviausiai (skaidymo efektyvumas 99,1 %) dervos skaidomos esant oro pertekliaus koeficientui 0,5. Tačiau kaloringiausios dujos susidaro, kai oro pertekliaus koeficientas yra 0,07 (skaidymo efektyvumas 98,6 %), nes dar labiau padidinus oro pertekliaus koeficientą degių dujų koncentracija mažėja;
 - ✓ Didėjant anglies dioksido koncentracijai pradinėse dujose didėja anglies monoksido koncentracija galutinėse dujose. Tai paaiškinama tuo, kad CO_2 slopina angliavandenilių sąveiką su vandens garu ant anglinio katalizatoriaus paviršiaus. Dėl šios priežasties sumažėja galutinių dujų kaloringumas, nes sumažėja H_2 ir padidėja balastinio CO_2 koncentracijos.
4. Teoriniai skaičiavimai parodė, kad integruotoje dujinimo technologijoje naudojant padangų anglies katalizatorių geriausias energetinis efektyvumas pasiekiamas garų riformingo atveju (81,2 %), o prasčiausias – mechaninio valymo (73,7 %). Dalinės oksidacijos ir CO_2 riformingo atvejais pasiekiamas energetinis efektyvumas yra atitinkamai 81,2 ir 80,4 %.

LITERATŪRA

1. AMMENDOLA, P., *et. al.* Dual bed reactor for the study of catalytic biomass tars conversion. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2010, vol. 34, no. 3, p. 269–274.
2. ANISA, S. and ZAINALA, Z. A. Tar Reduction in Biomass Producer Gas Via Mechanical, Catalytic and Thermal Methods: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, vol. 15, no. 5, p. 2355–2377.
3. BALANDIS, A. ir kt. *Silikatų chemija*. 2010.
4. BAKER, E.G., *et. al.* Characterization and Treatment of Tars and Biomass Gasifiers. *Conference: American Institute of Chemical Engineers summer national meeting*, Aug 21–27, 1988, Denver, USA.
5. BASU, P. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. 2010.
6. BOERRIGTER, H., *et. al.* Integrated biomass gasification and gas cleaning facility: *ECN Pilot-Plant for Biomass Research, Contributions ECN Biomass to “The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection”*, May 10–14, 2004, Rome, Italy. p. 40–43.
7. BRANDT, P., LARSEN, E. and HENRIKSEN, U. High Tar Reduction in a Two Stage Gasifier. *Energy & Fuel*, 2000, vol. 14, no. 4, p. 816–819.
8. CHEN, Y. Experimental Investigation on Tar Formation and Destruction in a Lab-Scale Two-Stage Reactor. *Energy Fuels*, 2009, vol. 23, no. 9, p. 4659–4667.
9. CORELLA, J., *et. al.* Biomass Gasification in Fluidized Bed: Where To Locate the Dolomite To Improve Gasification. *Energy Fuels*, 1999, vol. 13, no. 6, p. 1122–1127.
10. DABAI, F., *et. al.* Tar Formation and Destruction in Fixed- Bed Reactor Simulating Downdraft Gasification: Equipment Development and Characterization of Tar-Cracking Products. *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24, no. 8, p. 4560–4570.
11. DAYTON, D. *A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction: Milestone Completion Review*, 2002. NREL/TP-510-32815.
12. DELGADO, J. and AZNAR, M. P. Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1997, vol. 36, no. 5, p. 1535–1543.
13. DEVI, L., PTASINSKI, J. K. and JANSSEN, J. J. G. F. A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Biomass and Bioenergy*, 2003, vol. 24, no. 3, p. 125–140.
14. DEVI, L., PTASINSKI, K. J. and JANSSEN, F. J. Pretreated Olivine as Tar Removal Catalyst for Biomass Gasifiers: Investigation Using Naphthalene as Model Biomass Tar. *Fuel Processing Technology*, 2005a, vol. 86, no. 6, p. 707–730.
15. DEVI, L., PTASINSKI, K. J. J. and FRANS, J. J. G. Decomposition of Naphthalene as a Biomass Tar over Pretreated Olivine: Effect of Gas Composition, Kinetic Approach, and Reaction Scheme. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 2005b, vol. 44, no. 24, p. 9096–9104.
16. DEVI, L., *et. al.* Catalytic Decomposition of Biomass Tars: Use of Dolomite and Untreated Olivine. *Renewable Energy*, 2005c, vol. 30, no. 4, p. 565–587.

17. DEVI, L., *et al.* Olivine as Tar Removal Catalyst for Biomass Gasifiers: Catalyst Characterization. *Applied Catalysis A: General*, 2005d, vol. 294, no. 1, p. 68–79.
18. DOGRU, M. Experimental Results of Olive Pits Gasification in a Fixed Bed Downdraft Gasifier. *International Journal of Green Energy*, 2013, vol. 10, no. 4, p. 348–361.
19. DUFOURA, A., *et al.* Comparison of Two Methods of Measuring Wood Pyrolysis Tar. *Journal of Chromatography A*, 2007, vol. 1164, no. 1–2, p. 240–247.
20. EL-RUB, A. Z., BRAMER, E. A. and BREM, G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, no. 22, p. 6911–6919.
21. EL-RUB ZA. *Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems*: PhD thesis. 2008a.
22. EL-RUB, Z. A., *et al.* Experimental Comparison of Biomass Chars with other Catalysts for Tar Reduction. *Fuel*, 2008b, vol. 87, no. 10–11, p. 2243–2252.
23. *Environmental Protection Agency: Surratt, K.; Cathy, P.* Chicago Standard Operating Procedure for the Analysis of PAHs and Atrazine by GC. 1995.
24. FAGBEMI, L., KHEZAMI, L. and CAPART, R. Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar. *Applied Energy*, 2001, vol. 69, no. 4, p. 293–306.
25. FIDALGO, B., *et al.* Microwave-assisted Dry Reforming of Methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, no. 16, p. 4337–4344.
26. FORTIER, H. Ammonia, Cyclohexane, Nitrogen and Water Adsorption Capacities of an Activated Carbon Impregnated with Increasing Amounts of ZnCl₂, and Designed to Chemisorb Gaseous NH₃ from an Air Stream. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 320, no. 1, p. 423–435.
27. FUKUYAMA, H., *et al.* Activated Carbon Catalyst for Heavy Oil Upgrading. *Catalysis Today*, 2004, vol. 98, no. 1–2, p. 207–215.
28. FUSHIMI, Ch., WADA, T. and TSUTSUMI, A. Inhibition of steam gasification of biomass char by hydrogen and tar. *Biomass Bioenergy*, 2011, vol. 35, no. 1, p. 179–185.
29. GIL, J., *et al.* Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Effect of the In-Bed Use of Dolomite under Different Operation Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1999, vol. 38, no. 11, p. 4226–4235.
30. GILBERT, P., *et al.* Tar Reduction in Pyrolysis Vapours from Biomass over a Hot Char Bed. *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, no. 23, p. 6045–6051.
31. GUSTA, E., *et al.* Catalytic Decomposition of Biomass Tars with Dolomites. *Energy Fuels*, 2009 vol. 23, no. 4, p. 2264–2272.
32. HAGHIGHI, M., *et al.* On the Reaction Mechanism of CO₂ Reforming of Methane over a Bed of Coal Char. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, vol. 31, no. 2, p. 1983–1990.
33. HAN, J. and KIM, H. The Reduction and Control Technology of Tar During Biomass Gasification/Pyrolysis: an overview. *Renew Sustain Energy Rev*, 2008, vol. 12, no. 2, p. 397–416.
34. HASLER, P., BÜHLER, R. and NUSSBAUMER, T. *Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Small Scale Biomass Gasifiers*. 1997.

35. HASLER, P. and NUSSBAUMER, T. Gas Cleaning for IC Engine Applications From Fixed Bed Biomass Gasification. *Biomass and Bioenergy*, 1999, vol. 16, no. 6, p. 385–395.
36. HE, M., *et al.* Hydrogen-rich Gas From Catalytic Steam Gasification of Municipal Solid Waste (MSW): Influence of Catalyst and Temperature on Yield and Product Composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, no. 1, p. 1195–203.
37. HOSOKAI, S., *et al.* Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity. *Fuel*, 2008, vol. 87, no. 13-14, p. 2914–2922.
38. HOUBEN, M. P., LANGE, H. C. and STEENHOVEN, A. A. Tar Reduction Through Partial Combustion of Fuel Gas. *Fuel*, 2005, vol. 84, no. 7–8, p. 817–824.
39. HU, G., Xu, S., Li, S., Xiao, C., Liu, S. Steam Gasification of Apricot Stones with Olivine and Dolomite as Downstream Catalysts. *Fuel Processing Technology*, 2006, vol. 87, no. 5, p. 375–382.
40. KIČAITĖ, A. and MAČIULAITIS, R. *Neorganinių rišamųjų medžiagų ir užpildų tyrimas*: Laboratoriniai darbai. 2001. 70 p.
41. KNOEF, H. A. M. (Ed.), *Handbook Biomass Gasification*. 2005.
42. KONDOYAN, N. and BERDAGUÉ, J. L. *A Compilation of Relative Retention Indices for the Analysis of Aromatic Compounds*. Laboratoire Flaveur, Station de Recherches sur la Viande INRA de THEIX, France, 1996.
43. KONG, M., *et al.* Influence of Supports on Catalytic Behavior of Nickel Catalysts in Carbon Dioxide Reforming of Toluene as a Model Compound of Tar from Biomass Gasification. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, no. 2, p. 2004–2008.
44. KRUOPIS, J. *Matematinė statistika*. 1993, 348 p.
45. KUHN, J. N., *et al.* Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, vol. 81, no. 1–2, p. 14–26.
46. LAMMERS, G., BEENACKERS, A. A. C. M. and CORELLA, J. Catalytic Tar Removal from Biomass Producer Gas with Secondary Air. *In Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2. Edited by A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock*. London: Blackie Academic & Professional, 1997, p. 1179–1193.
47. LI, Ch. and SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009a, vol. 113, no. 3, p. 385–395.
48. LI, Ch., *et al.* Study on the Combustion Kinetic Characteristics of Biomass Tar Under Catalysts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009b, vol. 95, no. 3, p. 991–997.
49. MASTELLONE, M. L. and ARENA, U. Olivine as a Tar Removal Catalyst During Fluidized Bed Gasification of Plastic Waste. *AIChE Journal*, 2008, vol. 54, no. 46, p. 1656–1667.
50. MENDIARA, T., *et al.* Evaluation of Different Oxygen Carriers for Biomass Tar Reforming (II): Carbon Deposition in Experiments With Methane and Other Gases. *Fuel*, 2011, vol. 90, no. 4, p. 1370–1382.

51. MENG, X., *et. al.* In Bed and Downstream Hot Gas Desulphurization During Solid Fuel Gasification: S Review. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no. 8, p. 964–981.
52. MILNE, T. A., EVANS, R. J. and ABATZOGLOU, N. *Biomass Gasifier “Tars“: Their Nature, Formation, and Conversion*. Prieiga internete: [http://www.ps-survival.com/PS/Gasifiers/Biomass Gasifier Tars Their Nature Formation And Conversion_1998.pdf](http://www.ps-survival.com/PS/Gasifiers/Biomass_Gasifier_Tars_Their_Nature_Formation_And_Conversion_1998.pdf)
53. MIN, Z., *et. al.* Catalytic Ceforming of Tar During Gasification. Part II. Char as a Catalyst or as a Catalyst Support for Tar Reforming. *Fuel*, 2011, vol. 90, no. 7, p. 2545–2552.
54. MYREN, C., *et. al.* Catalytic Tar Decomposition of Biomass Pyrolysis Gas with a Combination of Dolomite and Silica. *Biomass Bioenergy*, 2002, vol. 23, no. 3, p. 217–227.
55. MORF, P., HASLER, P. and NUSSBAUMER, T. Mechanisms and Kinetics of Homogeneous Secondary Reactions of Tar from Continuous Pyrolysis of Wood Chips. *Fuel*, 2002, vol. 81, no. 7, p. 843–853.
56. MUN, T. Y., KANG, B. S. and KIM, J. S. Production of a Producer Gas with High Heating Values and Less Tar from Dried Sewage Sludge through Air Gasification Using a Two-Stage Gasifier and Activated Carbon. *Energy and Fuels*, 2009, vol. 23, no. 6, p. 3268–3276.
57. MUN, T. Y., SEON, P. G. and KIM, J. S. Production of a Producer Gas from Woody Waste via Air Gasification using Activated Carbon and Two- Stage Gasifier and Characterization of Tar. *Fuel*, 2010, vol. 89, no. 11, p. 3226–3234
58. OLIVARES, A., *et. al.* Biomass Gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1997, vol. 36, no. 11, p. 5220–5226.
59. ORIO, A., CORELLA, J. and NARVAEZ, I. Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Developmen*, 1997, vol. 36, no. 9, p. 3800–3808.
60. PHUPHUAKRAT, T., NAMIOKA, T. and YOSHIKAWA, K. Tar Removal from Biomass Pyrolysis Gas in Two-step Function of Decomposition and Adsorption. *Applied Energy*, 2009, vol. 87, no. 7, p. 2203–2211.
61. PHUPHUAKRAT, T., *et. al.* Characterization of Tar Content in the Syngas Produced in a Downdraft Type Fixed Bed Gasification System from Dried Sewage Sludge. *Fuel*, 2010, vol. 89, no. 9, p. 2278–2284.
62. PINTO, F., *et. al.* Effect of Catalysts in the Quality of Syngas and By-products Obtained by Co-gasification of Coal and Wastes, 1. Tars and Nitrogen Compounds Abatement. *Fuel*, 2007, vol. 86, no. 14, p. 2052–2063.
63. QIN, Y. H., *et. al.* Characterization of Tar from Sawdust Gasified in the Pressurized Fluidized Bed. *Biomass Bioenergy*, 2007, vol. 31, no. 4, p. 243–249.
64. RABOU, L. P. L. M. and ZWART, R. W. R. Vreugdenhil, B. J. Tar in Biomass Producer Gas, the Energy research Centre of the Netherlands (ECN) Experience: An Enduring Challenge. *Energy Fuels*, 2009, vol. 23, no. 12, p. 6189–6198.
65. RAO, P. N. and KUNZRU, D. Thermal Cracking of JP-10: Kinetics and Product Distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, vol. 76, no. 1–2, p. 154–160.

66. SIMELL, P. A., LEPPÄLAHTI, J. K. and KURKELA, E. A. Tar-Decomposing Activity of Carbonate Rocks Under High CO₂ Partial Pressure. *Fuel*, 1995, vol. 74, no. 6, p. 938–945.
67. SIMELL, P., *et. al.* Catalytic Hot Gas Cleaning of Gasification Gas. *Catalysis Today*, 1996, vol. 27, no. 1–2, p. 55–62.
68. SIMELL, P. A., HAKALA, N. A. K. and HAARIO, H. E. Catalytic Decomposition of Gasification Gas Tar with Benzene as the Model Compound. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1997, vol. 36, no. 1, p. 42–51.
69. SIMELL, P. A., *et. al.* Steam Reforming of Gasification Gas Tar over Dolomite with Benzene as a Model Compound. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1999, vol. 38, no. 4, p. 1250–1257.
70. STEVENS, D. J. *Hot Gas Conditioning: Recent Progress with Larger Scale Biomass Gasification Systems*. 2001.
71. SU, Y., *et. al.* Experimental and Numerical Investigation of Tar Destruction Under Partial Oxidation Environment. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, no. 8, p. 1513–1524.
72. SUN, Q., *et. al.* Decomposition and Gasification of Pyrolysis Volatiles from Pine Wood Through a Bed of Hot Char. *Fuel*, 2010, vol. 90, no. 3, p. 1041–1048.
73. SUSANTO, H. and BEENACKERS, A. Moving Bed Gasifier with Internal Recycle of Pyrolysis Gas. *Fuel*, 1996, vol. 75, no. 11, p. 1339–1347.
74. SUTTON, D., KELLEHER, B. and ROSS, J. R. H. Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification. *Fuel Process Technology*, 2001, vol. 73, no. 3, p. 155–173.
75. SWIERCZYNSKI, D., COURSON, C. and KIENNEMANN, A. Study of Steam Reforming of Toluene Used as Model Compound of Tar Produced By Biomass Gasification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, vol. 47, no. 3, p. 508–513.
76. ŠULC, J., *et. al.* Biomass Waste Gasification – Can be the Two Stage Process Suitable for Tar Reduction and Power Generation. *Waste Management*, 2012, vol. 32, no. 4, p. 692–700.
77. TORRES, W., PANSARE, S. S. and GOODWIN, J. G. Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2007, vol. 49, no. 4, p. 407–456.
78. VENTRESS, L., *Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases*. Prepared under CEN BT/TF 143 „Organic contaminants („tar“) in biomass producer gases“. 2005. Prieiga internete: http://www.eeci.net/results/pdf/Technical-Report-version-3_8-final.pdf
79. WANG, T., CHANG, J. and PENGMEI, L. Novel Catalyst for Cracking of Biomass Tar. *Energy & Fuels*, 2005, vol. 19, no. 1, p. 22–27.
80. WANG, Y., NAMIOKA, T. and YOSHIKAWA, K. Effects of the Reforming Reagents and Fuel Species on Tar Reforming Reaction. *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, no. 24, p. 6610–6614.
81. WU, W., *et. al.* Nascent Biomass Tar Evolution Properties under Homogeneous/Heterogeneous Decomposition Conditions in a Two-Stage Reactor. *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, no. 11, p. 5394–5406.

82. XIE, Y. R., *et. al.* Influences of Additives on Steam Gasification of Biomass. 1. Pyrolysis Procedure. *Energy Fuels*, 2009, vol. 23, no. 10, p. 5199–5205.
83. XU, C., HAMILTON, S. and GHOSH, M. Hydro-conversion of Athabasca Vacuum Tower Bottoms in Supercritical Toluene With Highly Porous Biomass-derived Activated Carbon And Metal–Carbon Composite. *Fuel*, 2009, vol. 88, no. 11, p. 2097–2105.
84. XU, C., *et. al.* Recent Advances in Catalysts for Hot-Gas Removal of Tar and NH₃ from Biomass Gasification. *Fuel*, 2010, vol. 89, no. 8, p. 1784–1795.
85. YU, Q. Z., *et. al.* Effects of Chinese Dolomites on Tar Cracking in Gasification of Birch. *Fuel*, 2009, vol. 88, no. 10, p. 1922–1926.
86. ZANZI, R., SJOSTROM, K. and BJORNBOOM, E. Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperature. *Biomass Bioenergy*, 2002, vol. 23, no. 1–2, p. 357–366.
87. ZHANG, R., *et. al.* Catalytic Destruction of Tar in Biomass Derived Producer Gas. *Energy Conversion and Management*, 2004, vol. 45, no. 7–8, p. 995–1014.
88. ZHANG, Y., *et. al.* Tar Destruction and Coke Formation During Rapid Pyrolysis and Gasification of Biomass in a Drop-tube Furnace. *Fuel*, 2010, vol. 89, no. 2, p. 302–309.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai, esantys „Thomson Reuters“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose žurnaluose

1. STRIŪGAS, N.; ZAKARAUSKAS, K.; DŽIUGYS, A.; GRIGAITIENĖ, V. Experimental modelling of tar destruction with addition of CO₂ for application in the biomass gasification system. *Applied Thermal Engineering*. ISSN 1359-4311. 2013. Vol. 61, Iss. 2 p. 213–219.
2. STRIŪGAS, N.; ZAKARAUSKAS, K.; STRAVINSKAS, G.; GRIGAITIENĖ, V. Comparison of steam reforming and partial oxidation of biomass pyrolysis tars over activated carbon derived from waste tire. *Catalysis Today*. ISSN 0920-5861. 2012. Vol. 196, Iss. 1, p. 67–74.

Pranešimai tarptautinėse konferencijose

1. ZAKARAUSKAS, K.; STRIŪGAS, N.; STRAVINSKAS, G. Comparison of steam reforming and partial oxidation of biomass gasification tars over waste tire char. *International Conference on Materials and Technologies for Green Chemistry 2011*, Tallinn, Estonia, September 5–9, 2011, p. 152.
2. STRIŪGAS, N.; ZAKARAUSKAS, K.; STRAVINSKAS, G. Experimental comparison of performance of Lithuanian dolomite and waste tires char for steam reforming of real tars from biomass gasification. *19th European Biomass Conference and Exhibition*, Berlin, Germany, June 6–10, 2011. Germany, 2011, p. 1582–1588.
3. ZAKARAUSKAS, K.; STRIŪGAS, N.; STRAVINSKAS, G. Thermal decomposition of biomass and analysis of resin destruction. *8th International Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI 2011*, Kaunas, Lithuania, May 26-27, 2011. Kaunas: LEI, 2011. ISSN 1822–7554, p. 98–103.
4. ZAKARAUSKAS, K.; STRIŪGAS, N.; STRAVINSKAS, G. Investigation of thermal cracking of syngas tar from biomass gasification by catalytic steam reforming. *9th Annual Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI 2012: international conference*, Kaunas, Lithuania, 24–25 May 2012. Kaunas: LEI, 2012. ISSN 1822-7554, p. 96–101.
5. STRIŪGAS, N.; ZAKARAUSKAS, K.; STRAVINSKAS, G. Experimental investigation of the upgrading of producer gas with CO₂ over a bed of activated charcoal made from waste tire. *21st European Biomass Conference and Exhibition, Setting the Course for a Biobased Economy: Proceedings of the International Conference*, Copenhagen, Denmark, June 3-7, 2013. Denmark, 2013. ISBN 978-88-89407-530, p. 795–799.

Pranešimai Lietuvos konferencijose

1. ZAKARAUSKAS, K.; STRIŪGAS, N.; STRAVINSKAS, G. Biomassės pirolizės metu susidarančių dervų analizė ir jų mažinimo būdai. *Šilumos energetika ir technologijos-2011: konferencijos pranešimų medžiaga*, Kauno technologijos universitetas, 2011 vasario 3,4. Kaunas: Technologija, 2011. ISBN 978-609-02-0179-4, p. 71-76.

PRIEDAI

Dervų junginių koncentracijos generatorinėse dujose, esant skirtingam tūriniam greičiui (t = 900 °C, H₂O/C = 1)

Nr.	Junginys	Koncentracija g/m ³									
	Katalizatorius	Dolomitas				Padangų anglis				Tuščias	
	Erdvinis greitis	0,28	0,15	0,09	0,04	0,28	0,15	0,09	0,04	0,28	0,04
1.	Benzenas	4,42	1,26	1,00	0,73	5	1,13	0,57	0,019	4,99	4,16
2.	Toluenas	0,33	0,07	0,1	0,1	0,53	0,11	0,08	0	0,53	0
3.	Naftalenas	0,64	0,22	0,08	0	1,42	0,45	0,05	0	1,7	1,67
4.	Acenaftilenas	0,01	0,02	0,01	0	0,11	0,02	0	0	0,33	0,42
5.	Acenaftenas	0,005	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0,01
6.	Fluorenas	0,025	0,02	0	0	0,02	0,01	0	0	0,05	0,01
7.	Fenantrenas	0,1	0,06	0,04	0	0,32	0,06	0	0	0,39	0,07
8.	Antracenas	0,015	0,01	0	0	0,04	0	0	0	0,09	0
9.	Fluorantenas	0,025	0,02	0,01	0	0,08	0,01	0	0	0,16	0,15
10.	Pyrenas	0,04	0,02	0,01	0	0,09	0,01	0	0	0,13	0
11.	Benz[a]antracenas	0,02	0,03	0	0	0	0	0	0	0,07	0,03
12.	Chrysenas	0,015	0	0	0	0,02	0	0	0	0,06	0,002
13.	Benzo[b]fluorantenas	0	0	0	0	0,02	0	0	0	0,04	0,004
14.	Benzo[k]fluorantenas	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,007
15.	Benzo[a]pyrenas	0	0	0	0	0,01	0	0	0	0,03	0
16.	Indeno[1,2,3-cd]pyrenas	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,012
17.	Benzo[ghi]perylene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18.	Dibenz[a,h]antracenas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Iš viso		5,65	1,73	1,25	0,83	7,67	1,80	0,7	0,019	8,59	6,55

Dervų junginių koncentracijos generatorinėse dujose po aktyvintos anglies sluoksnio, prie skirtingų H₂O/C santykių ir temperatūrų.

Nr.	Junginys	Koncentracija g/m ³					
	Temperatūra °C	900				700	800
	H ₂ O/C	0	0,3	0,5	1,0	1,0	
1.	Benzenas	0,262	0,21	0,15	0,019	2,224	0,47
2.	Toluenas	0	0	0	0	0,292	0,03
3.	Naftalenas	0	0,006	0,083	0	0,43	0,05
4.	Acenaftilenas	0	0	0	0	0,067	0
5.	Acenaftenas	0,001	0,004	0	0	0,008	0
6.	Fluorenas	0,002	0	0	0	0,012	0
7.	Fenantrenas	0	0	0,011	0	0,028	0
8.	Antracenas	0	0	0	0	0	0
9.	Fluorantenas	0	0	0	0	0	0
10.	Pyrenas	0	0	0	0	0	0
11.	Benz[a]antracenas	0,008	0,012	0	0	0	0
12.	Chrysenas	0,017	0	0	0	0	0
13.	Benzo[b]fluorantenas	0	0	0	0	0,041	0
14.	Benzo[k]fluorantenas	0,033	0,035	0	0	0	0
15.	Benzo[a]pyrenas	0,02	0,022	0	0	0	0
16.	Indeno[1,2,3-cd]pyrenas	0	0,006	0	0	0	0
17.	Benzo[ghi]perylenas	0	0	0	0	0	0
18.	Dibenz[a,h]antracenas	0,008	0,01	0	0	0	0
Iš viso		0,351	0,305	0,244	0,019	3,102	0,550
Dervų rasos taškas °C		170,8	174,4	42	-	158,8	1,2

Dervų junginių koncentracijos generatorinėse dujose po aktyvintos anglies sluoksnio, esant skirtingiems ER santykiams ir temperatūroms.

Nr.	Junginys	Koncentracija g/m ³						
	Temperatūra °C	900					700	800
	ER	0	0,02	0,07	0,28	0,5	0,07	
1.	Benzenas	0,262	0,24	0,24	0,216	0,028	3,38	0,637
2.	Toluenas	0	0,01	0,01	0,005	0	1,2	0,047
3.	Naftalenas	0	0,02	0,02	0,057	0,026	0,68	0,14
4.	Acenaftilenas	0	0,03	0,01	0,019	0,027	0,11	0,015
5.	Acenaftenas	0,001	0	0	0,003	0	0,02	0
6.	Fluorenas	0,002	0,01	0	0	0,002	0,02	0
7.	Fenantrenas	0	0,05	0,01	0,003	0,001	0,12	0,01
8.	Antracenas	0	0,01	0	0	0	0,02	0
9.	Fluorantenas	0	0,01	0	0	0	0	0
10.	Pyrenas	0	0,06	0,01	0,004	0	0,04	0
11.	Benz[a]antracenas	0,008	0	0	0	0	0	0
12.	Chrysenas	0,017	0	0	0	0	0	0
13.	Benzo[b]fluorantenas	0	0	0	0,046	0,066	0,065	0,045
14.	Benzo[k]fluorantenas	0,033	0	0	0,027	0,04	0	0
15.	Benzo[a]pyrenas	0,02	0	0	0	0	0	0
16.	Indeno[1,2,3-cd]pyrenas	0	0	0	0	0,009	0	0
17.	Benzo[ghi]perylene	0	0	0	0	0	0	0
18.	Dibenz[a,h]antracenas	0,008	0	0	0	0	0	0
Iš viso		0,351	0,44	0,3	0,38	0,199	5,655	0,894
Dervų rasos taškas °C		170,8	95,8	73,4	163,6	177,9	166,1	160,2

Dervas sudarančių junginių koncentracijos, atsižvelgiant į reakcijos temperatūrą ir pradinę CO₂ koncentraciją, už padangų anglies katalizatoriaus (v=0,04 s⁻¹)

Nr.	Junginys	Koncentracija g/m ³							
	H ₂ O/C	1				0			
	Temperatūra °C	700	800	900	900		900		
	CO ₂ prieš tūrio %	21,72			11,58	29,16	11,58	21,72	29,16
1.	Benzenas	4,046	1,899	0,573	0,053	0,634	0,21	0,458	0,604
2.	Toluenas	0,953	0,253	0,015	0,011	0,022	0,02	0,01	0,03
3.	Naftalenas	0,532	0,216	0,054	0,018	0,134	0,006	0,057	0,11
4.	Acenaftilenas	0,022	0,01	0,002	0	0,03	0	0	0,06
5.	Acenaftenas	0,024	0,021	0,002	0,006	0,01	0,004	0,018	0,01
6.	Fluorenas	0	0	0,001	0,001	0	0	0,005	0
7.	Fenantrenas	0,007	0	0,002	0	0	0	0	0
8.	Antracenas	0	0	0	0,001	0	0	0	0
9.	Fluorantenas	0	0	0	0	0	0	0	0
10.	Pyrenas	0	0	0	0	0	0	0	0
11.	Benz[a]antracenas	0	0	0,007	0,011	0,01	0,009	0,017	0,018
12.	Chrysenas	0	0	0	0	0	0	0	0
13.	Benzo[b]fluorantenas	0	0	0,015		0	0	0,069	0
14.	Benzo[k]fluorantenas	0	0	0	0	0,029	0,035	0,041	0,039
15.	Benzo[a]pyrenas	0	0	0,011	0	0	0,02	0	0
16.	Indeno[1,2,3-cd]pyrenas	0	0	0	0	0	0	0	0
17.	Benzo[ghi]perylene	0	0	0	0	0	0	0	0
18.	Dibenz[a,h]antracenas	0	0	0	0	0	0	0	0
Iš viso		5,584	2,399	0,682	0,101	0,869	0,304	0,675	0,871

Dervas sudarančių junginių koncentracijos už padangų anglies katalizatoriaus, atsižvelgiant į proceso vyksmo laiką

($\text{CO}_{2\text{prieš}} = 25 \%$, $\text{H}_2\text{O/C} = 1$, $\nu = 0,04 \text{ s}^{-1}$, $t = 900^\circ\text{C}$)

Nr.	Junginys	Koncentracija g/m^3					
	Laikas min.	0	127	210	300	390	480
1.	Benzenas	0,209	0,371	0,525	0,769	0,895	0,956
2.	Toluenas	0,009	0,009	0,011	0,026	0,035	0,034
3.	Naftalenas	0,047	0,051	0,109	0,202	0,208	0,211
4.	Acenaftilenas	0	0	0,004	0,012	0,014	0,016
5.	Acenaftenas	0	0,003	0,004	0,007	0,003	0,004
6.	Fluorenas	0	0	0	0	0	0
7.	Fenantrenas	0	0	0	0	0	0
8.	Antracenas	0,006	0	0,003	0,013	0,012	0,014
9.	Fluorantenas	0,003	0	0	0	0	0
10.	Pyrenas	0	0	0	0	0	0
11.	Benz[a]antracenas	0	0	0	0	0	0
12.	Chrysenas	0,007	0	0	0	0	0
13.	Benzo[b]fluorantenas	0	0	0	0	0	0
14.	Benzo[k]fluorantenas	0,036	0,018	0	0	0	0
15.	Benzo[a]pyrenas	0,014	0	0	0	0	0
16.	Indeno[1,2,3-cd]pyrenas	0	0	0	0	0	0
17.	Benzo[ghi]perylenas	0	0	0	0	0	0
18.	Dibenz[a,h]antracenas	0	0	0	0	0	0
Iš viso		0,331	0,452	0,656	1,029	1,167	1,235

6 PRIEDAS

Energijos srautų balanso skaičiavimų suvestinė, katalitinio garų reformingo atveju

Nr.	Taško pav.	g (kg/s)	q (kJ/kg)	Q (kW)	Fizinė šiluma				%
					T (°C)	Cp (kJ/kg K)	h (kJ/kg)	Q (kW)	
1.	K1	0,0548	9118,1	500	25	2,89	72,29	3,96	100
2.	G1	0,0254	-	-	180	-	2778,4	70,44	14,0
3.	K2=K3	0,0295	16959,6	500	40	1,78	71,23	2,10	99,6
4.	N2	0,0507	-	-	65	-	2026,3	71,16	14,4
5.	O3	0,0209	-	-	200	1,068	213,60	4,47	0,9
6.	D4	0,0486	8025,8	390,18	700	1,616	1131,09	54,99	97,3
7.	A4=A5	0,0018	33421	59,12	700	1,836	1284,90	2,27	12,2
8.	O5	0,0355	-	-	200	1,068	213,60	7,58	1,5
9.	G5	0,0066	-	-	180	-	2778,4	7,58	3,8
10.	DK5	0,0074	8025,8	59,49	700	1,616	1131,09	8,38	13,5
11.	D5	0,0412	8025,8	330,69	700	1,616	1131,09	46,61	74,9
12.	D6=D7	0,0478	8756,71	418,55	900	1,664	1497,20	71,56	97,3
13.	DU6=DU7	0,0447	-	-	900	1,068	961,20	42,91	8,5
14.	V7=V10	0,0376	-	-	47,5	4,180	198,644	7,47	1,6
15.	N8	0,0447	-	-	135	1,070	144,180	6,44	1,2
16.	G8	0,0376	-	-	180	-	2778,4	104,48	20,8
17.	D8=D9	0,0478	8756,71	418,55	145	1,591	230,665	11,03	85,2
18.	V9	0,0282	-	-	10	4,191	41,910	1,18	0,2
19.	N10	-	-	-	-	-	-	-	0
20.	D10=D11	0,0478	8756,71	418,55	60	1,543	92,596	4,04	83,8
21.	O11	0,0786	-	-	20	1,20	-	1,89	0,4
22.	E12				126,77 (kW)				25,2
23.	DU13=DU12	0,122	-	-	500	1,19	592,5	72,39	14,4
24.	V12	0,627	-	-	20	4,191	83,820	52,56	10,4
25.	V11=V16	0,627	-	-	105	4,220	443,1	277,84	55,0
26.	V13	0,0234	-	-	105	4,220	443,1	10,36	2,1
27.	N14	0,122	-	-	135	1,08	145,8	17,81	3,5
28.	G14	0,0234	-	-	180	-	2778,4	64,94	13,0
29.	G15	0,0011	-	-	180	-	2778,4	2,56	0,5
30.	V15	0,6037	-	-	105	4,220	443,1	267,48	52,9
31.	S16				279,861 (kW)				56,0
32.	G17	0,0045	-	-	180	-	2778,4	12,55	2,5
33.	N18	0,0045	-	-	98	-	411,6	1,86	0,4
34.	O17	0,0564	-	-	20	1,2	24,0	1,35	0,3

Energijos srautų balanso skaičiavimų suvestinė, katalitinio sausojo reformingo atveju

Nr.	Taško pav.	g (kg/s)	q (kJ/kg)	Q (kW)	Fizinė šiluma				%
					T (°C)	Cp (kJ/kg K)	h (kJ/kg)	Q (kW)	
1.	K1	0,0548	9118,1	500	25	2,89	72,29	3,96	100
2.	G1	0,0254	-	-	180	-	2778,4	70,44	14,0
3.	K2=K3	0,0295	16959,6	500	40	1,78	71,23	2,10	99,6
4.	N2	0,0507	-	-	65	-	2026,3	71,16	14,4
5.	O3	0,0209	-	-	200	1,068	213,60	4,47	0,9
6.	D4	0,0486	8025,8	390,18	700	1,616	1131,09	54,99	97,3
7.	A4=A5	0,0018	33421	59,12	700	1,836	1284,90	2,27	12,2
8.	O5	0,0376	-	-	200	1,068	213,60	8,04	1,4
9.	G5	0,0064	-	-	180	-	2778,4	17,90	3,6
10.	5CO2	0,0092	-	-	20	1,270	25,40	0,23	0,3
11.	DK5	0,0084	8025,82	67,09	700	1,616	1131,09	9,46	15,2
12.	D5	0,0403	8025,82	323,09	700	1,616	1131,09	45,53	73,1
13.	D6=D7	0,0559	7300,75	408,05	900	1,561	1405,26	78,54	96,6
14.	DU6=D U7	0,0478			900	1,068	961,20	45,90	9,1
15.	D8=D9	0,0559	7300,75	408,05	145	1,407	203,95	11,40	83,2
16.	V7=V10	0,0411	-	-	48	4,180	202,08	8,31	1,5
17.	G8	0,0411	-	-	180		2778,40	114,47	22,6
18.	V8	0,0315	-	-	10	4,191	41,91	1,32	0,3
19.	N10		40230,0	1,52	60	4,178	250,68	0,88	0,5
20.	D10=D1 1	0,0524	7758,19	406,24	60	1,347	80,83	4,23	81,5
21.	O11	0,0784	-	-	20	1,200	-	1,88	0,3
22.	E12	-	-	123,14	-	-	-	-	24,4
23.	DU12=D U13	0,1307	-	-	500	1,185	592,50	77,46	15,4
24.	V16=V1 7	0,5894	-	-	20	4,191	83,82	49,40	9,8
25.	V12	0,5894	-	-	105	4,220	443,10	261,16	51,8
26.	V13	0,0250	-	-	105	4,220	443,10	11,08	2,2
27.	N14	0,1307	-	-	135	1,080	145,80	19,06	3,8
28.	G14	0,0250	-	-	180		2778,40	69,48	13,8
29.	G15	0,5894	-	-	180		2778,40	12,50	2,4
30.	V15	0,5644	-	-	105	4,220	443,10	250,08	49,6
31.	S16	-	-	282,65	-	-	-	-	56,0
32.	G17	0,0047	-	-	180		2778,40	13,03	2,6
33.	N18	0,0047	-	-	98	4,200	411,60	1,93	0,4

8 PRIEDAS

Energijos srautų balanso skaičiavimų suvestinė, dalinės oksidacijos atveju

Nr.	Taško pav.	G (kg/s)	q (kJ/kg)	Q (kW)	Fizinė šiluma				%
					T (°C)	Cp (kJ/kg K)	h (kJ/kg)	Q (kW)	
1.	K1	0,0548	9118,1	500	25	2,89	72,29	3,96	100
2.	G1	0,0254	-	-	180	-	2778,4	70,44	14,0
3.	K2=K3	0,0295	16959,6	500	40	1,78	71,23	2,10	99,6
4.	N2	0,0507	-	-	65	-	2026,3	71,16	14,4
5.	O3	0,0209	-	-	200	1,068	213,60	4,47	0,9
6.	D4	0,0486	8025,8	390,18	700	1,616	1131,09	54,99	97,3
7.	A4=A5	0,0018	33421	59,12	700	1,836	1284,90	2,27	12,2
8.	O5	0,0325	-	-	200	1,068	213,60	6,932	1,4
9.	DK5	0,0061	8025,8	48,92	700	1,616	1131,09	6,894	11,1
10.	D5	0,0425	8025,8	341,26	700	1,616	1131,09	48,095	77,3
11.	D6=D7	0,0487	8359,5	407,13	900	1,573	1415,41	68,934	94,5
12.	DU6=D U7	0,0403	-	-	900	1,068	961,20	38,754	7,7
13.	V7=V10	0,0356	-	-	53	4,180	219,59	7,817	1,5
14.	G6=G8	0,0356	-	-	180	-	2778,40	99,022	19,6
15.	D8=D9	0,0487	8359,5	407,13	145	1,511	219,11	10,671	82,9
16.	V9	0,0303	-	-	10	4,191	41,91	1,270	0,3
17.	N10		40230,0	0,67	60	4,178	250,68	0,235	0,2
18.	D10=11	0,0477	8509,8	406,32	60	1,484	89,03	4,251	81,5
19.	O11	0,0718	-	-	20	1,200	-	1,723	0,3
20.	E12	-	-	123,17	-	-	-	-	24,4
21.	DU12= DU13	0,1195	-	-	500	1,185	592,50	70,820	14,1
22.	V11=V1 6	0,1195	-	-	20	4,191	83,82	50,930	10,1
23.	V12	0,6076	-	-	105	4,220	443,10	269,232	53,4
24.	V13	0,0229	-	-	105	4,220	443,10	10,131	2,0
25.	DU14	0,1195	-	-	135	1,080	145,80	17,427	3,5
26.	G14	0,0229	-	-	180	-	2778,40	63,523	12,6
27.	G15	0,0055	-	-	180	-	2778,40	14,724	2,9
28.	V15	0,5847	-	-	105	4,220	443,10	259,101	51,4
29.	S16		-	286,42	-	-	-	-	56,8
30.	G17	0,0048	-	-	180	-	2778,40	13,253	2,7
31.	N18	0,0048	-	-	98	4,200	411,60	1,963	0,4
32.	O17	0,0595	-	-	20	1,200	24,00	1,429	0,3

9 PRIEDAS

Energijos srautų balanso skaičiavimų suvestinė, mechaninio valymo atveju

Nr.	Taško pav.	g (kg/s)	q (kJ/kg)	Q (kW)	Fizinė šiluma				%
					T (°C)	Cp (kJ/kg K)	h (kJ/kg)	Q (kW)	
1.	K1	0,0548	9118,1	500	25	2,89	72,29	3,96	100
2.	G1	0,0254	-	-	180	-	2778,4	70,44	14,0
3.	K2=K3	0,0295	16959,6	500	40	1,78	71,23	2,10	99,6
4.	N2	0,0507	-	-	65	-	2026,3	71,16	14,4
5.	O3	0,0209	-	-	200	1,068	213,60	4,47	0,9
6.	D4	0,0486	8025,8	390,2	700	1,616	1131,09	54,99	97,3
7.	A4=A5	0,0018	33421	59,12	700	1,836	1284,90	2,27	12,2
8.	AO	0,0092			200	1,068	213,60	1,966	0,4
9.	AD	0,0110	4321,0	47,41	900	1,616	1454,05	15,952	12,6
10.	V7=V10	0,0227	-	-	65	4,178	271,57	6,161	1,2
11.	G8	0,0227	-	-	180	-	2778,40	63,039	12,5
12.	D8=D9	0,0596	7343,8	437,60	146	1,616	235,88	14,055	89,6
13.	V7.1	0,0389	-	-	65	4,178	271,57	10,567	2,1
14.	V9	0,0389	-	-	10	4,191	41,91	1,631	0,3
15.	N10		40230,0	38,18	60	4,178	250,68	0,755	7,7
16.	D10=D11	0,0566	7056,6	399,22	60	1,343	80,55	4,557	80,1
17.	O11	0,0824	-	-	20	1,200	-	1,978	0,4
18.	E12				121,1(kW)				24,0
19.	DU13	0,1390	-	-	500	1,185	592,50	82,341	16,3
20.	V16=V11	0,5630	-	-	20	4,191	83,82	47,192	9,4
21.	V12	0,5630	-	-	105	4,220	443,10	249,472	49,5
22.	V13	0,0266	-	-	105	4,220	443,10	11,779	2,3
23.	DU14	0,1390	-	-	135	1,080	145,80	20,262	4,0
24.	G14	0,0266	-	-	180	-	2778,40	73,858	14,6
25.	G14.1	0,0214	-	-	180	-	2778,40	59,339	11,8
26.	G15	0,0052	-	-	180	-	2778,40	-14,519	-2,9
27.	V15	0,5364	-	-	180	-	2778,40	237,693	47,3
28.	S16				250,2 (kW)				49,7
29.	G17	0,0026	-	-	180		2778,40	7,113	1,4
30.	N18	0,0026	-	-	97	4,200	407,40	1,043	0,2
31.	O17	0,0301	-	-	10	1,200	12,00	0,361	0,1