

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK



ZESZYT NR 20

Gliwice 2016

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**PRACE NAUKOWE
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Zeszyt 20

Gliwice 2016

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Julita Mrowiec-Białoń,
Adam Rotkegel, Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Grażyna Bartelmus

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2015

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 10,8

Druk i oprawa:
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11
tel./fax (071) 78 99 218
argi@wr.home.pl

SPIS TREŚCI

1. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński
*Impact of the heat capacity of adsorbed phase on process performance in the capture of CO₂ from flue gas using pressure swing adsorption ...*7
2. Andrzej Burghardt
*Teoria dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach płynnych*17
3. Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Łukasz Mokrzycki, Wojciech Rojek, Dorota Duraczyńska, Tadeusz Machej, Jolanta Kowalska, Mieczysław Jaroszyński, Andrzej Kołodziej
*VOC combustion on ceramic foam supported catalyst*63
4. Rafał Sarzyński, Grażyna Bartelmus, Agnieszka Gąszczak
*Oczyszczanie powietrza z dwuskładnikowej mieszaniny lotnych związków organicznych w bioreaktorze strużkowym*77
5. Krzysztof Gosiewski
*Ocena możliwości utylizacji energii spalania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego do odsalania ścieków*91
6. Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik, Marek Tańczyk, Artur Wojdyła, Aleksandra Janusz-Cygan, Elżbieta Sołtys
*Badania procesu rozdziału mieszaniny metan – azot w komercyjnych modułach membranowych*117
7. Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń
*Monolityczne hybrydowe sorbenty ditlenku węgla*127
8. Elżbieta Szczyrba, Anna Szczotka, Grażyna Bartelmus, Agnieszka Gąszczak, Izabela Greń, Hanna Kolarczyk
*Kometaboliczna biodegradacja 4-chlorofenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2*137

-
9. Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Marcin Piątek, Bartosz Leszczyński, Grzegorz Ziółkowski, Daniel Piech, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej
Parametry morfologiczne pian stałych – metody i wyzwania155
10. Maria Kulawska, Wiesław Organek
Estryfikacja kwasu oktanowego alkoholem n-oktylowym w obecności katalizatorów enzymatycznych167
11. Maria Madej-Lachowska, Henryk Moroz, Hildegarda Wyżgoł, Łukasz Hamryszak
Zastosowanie katalizatorów miedziowych w procesie rozkładu metanolu175
12. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Pochłanianie ditlenku węgla w kolumnie zraszanej cieczą jonową. Część I – Badania doświadczalne189
13. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Pochłanianie ditlenku węgla w kolumnie zraszanej cieczą jonową. Część II – Model matematyczny i wyniki obliczeń203

CONTENTS

1. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński
Impact of the heat capacity of adsorbed phase on process performance in the capture of CO₂ from flue gas using pressure swing adsorption ...7
2. Andrzej Burghardt
Theory of multicomponent diffusion in fluid systems17
3. Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Łukasz Mokrzycki, Wojciech Rojek, Dorota Duraczyńska, Tadeusz Machej, Jolanta Kowalska, Mieczysław Jaroszyński, Andrzej Kołodziej
VOC combustion on ceramic foam supported catalyst63
4. Rafał Sarzyński, Grażyna Bartelmus, Agnieszka Gąszczak
Purification of air from a two-component mixture of volatile organic compounds in a trickle-bed bioreactor77
5. Krzysztof Gosiewski
Rating of utilization option of energy from coal mines ventilation air methane combustion for desalination plants91
6. Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik, Marek Tańczyk, Artur Wojdyła, Aleksandra Janusz-Cygan, Elżbieta Sołtys
The study on the separation of methane – nitrogen mixtures in commercial membrane modules117
7. Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń
Monolithic carbon dioxide hybrid adsorbents127
8. Elżbieta Szczyrba, Anna Szczotka, Grażyna Bartelmus, Agnieszka Gąszczak, Izabela Greń, Hanna Kolarczyk
Cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain137

9. Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Marcin Piątek, Bartosz Leszczyński, Grzegorz Ziółkowski, Daniel Piech, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej
Morphological parameters of solid foams – chalanges faced155
10. Maria Kulawska, Wiesław Organek
Esterification of octanoic acid with n-octyl alcohol over enzymatic catalysts167
11. Maria Madej-Lachowska, Henryk Moroz, Hildegarda Wyżgoł, Łukasz Hamryszak
Cu catalyst usage in a hydrogen production in the methanol decomposition process175
12. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Absorption of carbon dioxide in packed column sprayed with ionic liquid. Part I – Experimental research189
13. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Absorption of carbon dioxide in column sprayed with ionic liquid. Part II – Mathematical model and calculation results203

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

IMPACT OF THE HEAT CAPACITY OF ADSORBED PHASE ON PROCESS PERFORMANCE IN THE CAPTURE OF CO₂ FROM FLUE GAS USING PRESSURE SWING ADSORPTION

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

The present study aims at demonstrating how important it is to include the substantial increase in CO₂ heat capacity around the critical temperature in the modelling of relevant PSA separations. It is shown that this parameter may considerably alter simulation results, especially in the cases when the adsorbed phase concentration is high, regeneration pressure is moderate and CO₂ content in the enriched stream is large.

Keywords: carbon dioxide abatement, flue gas, pressure swing adsorption, specific heat of adsorbed phase, critical temperature

Celem tej pracy jest zwrócenie uwagi na konieczność uwzględniania bardzo dużego wzrostu ciepła właściwego zaadsorbowanego ditlenku węgla w pobliżu temperatury krytycznej przy modelowaniu procesów wydzielania CO₂ ze spalin metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Wykazano, że przyjmowana w obliczeniach symulacyjnych takich procesów wartość ciepła właściwego fazy zaadsorbowanej wpływa znacząco na wyniki symulacji w sytuacji, gdy na złożu utrzymuje się duże stężenie ditlenku węgla, stosowane są umiarkowane ciśnienia regeneracji oraz otrzymuje się duże stężenie CO₂ w gazie wzbogaconym.

Słowa kluczowe: ograniczanie emisji ditlenku węgla, spaliny, adsorpcja zmiennociśnieniowa, ciepło właściwe fazy zaadsorbowanej, temperatura krytyczna

1. INTRODUCTION

Any process design and optimisation should be based on sufficiently rigorous quantitative models. In developing such models we usually have to introduce certain simplifying assumptions and approximations that may have some effect upon the results and thus lead to deviations from the target product parameters or optimum

operating conditions. Commercial numerical simulators (e.g. ASPEN, gPROMS, MATLAB) provide useful tools in formulating mathematical description of a process under a range of conditions, as well as in its optimisation. However, the practical value of a given simulation package (i.e. model and simulator) depends on the extent to which it has been validated experimentally. Only such validation can safeguard the necessary accuracy of the package.

In the available literature a number of studies are presented concerning the removal of CO₂ from flue gas using various techniques (e.g. absorption, adsorption, membrane separation, or combinations of the individual methods). Whereas absorptive techniques are mature and extensively tested, the models for adsorptive and membrane separations of CO₂ from gas streams are still insufficiently verified. The majority of studies on post-combustion capture are either purely theoretical or predominantly experimental [1]. However, unwarranted simplifications may seriously distort both quantitative and qualitative conclusions. A case in point is the modelling of CO₂ capture from flue gas at temperatures around the critical value for CO₂ (304.13K). Large heat effects associated with CO₂ adsorption/desorption on a number of carbonaceous and zeolite materials, combined with the inherently cyclic nature of PSA processes lead to both bed and adsorbed phase temperatures oscillating around the critical value. This affects physicochemical parameters of the adsorbed phase and, especially, its heat capacity. The aim of the present paper is, therefore, to underline the importance of a considerable increase in the heat capacity of the adsorbed carbon dioxide in the vicinity of its critical temperature, and the impact of this increase on the modelling of the PSA separation of CO₂ from flue gas.

2. EFFECT OF ADSORBATE HEAT CAPACITY ON THE PARAMETERS OF ENRICHED GAS STREAMS

In theoretical analyses of PSA (or its special case – VSA, vacuum swing adsorption) separation of CO₂ from nitrogen/air mixtures it is usually assumed that the adsorbed phase heat capacity falls in the range 0 – 4 J g⁻¹ K⁻¹ [2-7]. Numerical results were generally in good agreement with experimental data concerning CO₂ concentration in both enriched and purified gas streams, as well as regarding CO₂ recovery (e.g. Krishnamurthy et al. [5], Tanczyk et al. [7]). Krishnamurthy et al. [5] (who assumed a value of 0.7 J g⁻¹ K⁻¹ as the adsorbed phase heat capacity) note, however, a peculiarity appearing once the cyclic steady state has been attained: both the amplitude and average values of the temperatures calculated for the bottom and top of the bed were considerably higher than those measured experimentally. They suggest that this peculiarity “most likely arises from not fully capturing the dynamics of rapid pressurization from low vacuum pressure to atmospheric pressure at the entrance of the bed”. A mathematical model and numerical simulator, which were successfully employed in the quantitative description of CO₂ separation in a two-column PSA installation (Tanczyk et al. [7]; adsorbate heat capacity = 0) failed

completely in the case of a four-column VSA system (Warmuzinski et al. [8]; heat capacity = 0 – 4 J g⁻¹ K⁻¹). The latter case is illustrated in Fig. 1 which shows CO₂ content in the enriched stream. The experimental points, represented by solid diamonds, correspond to Cases 1 – 3 in Warmuzinski et al.'s [8] study and deviate considerably from the values predicted using the model developed by Tanczyk et al. [7] for the heat capacity of the adsorbed phase ranging between 0 and 4 J g⁻¹ K⁻¹. However, when the heat capacity is raised to a value of 60 J g⁻¹ K⁻¹, the agreement becomes much better. The increase in the heat capacity was justified by the fact that all the other key physical and process parameters were carefully tested and verified using various approaches. Moreover, this increase simultaneously improved the agreement between the experimental and predicted temperatures (concerning both their absolute values along the bed and the amplitudes of temperature variation).

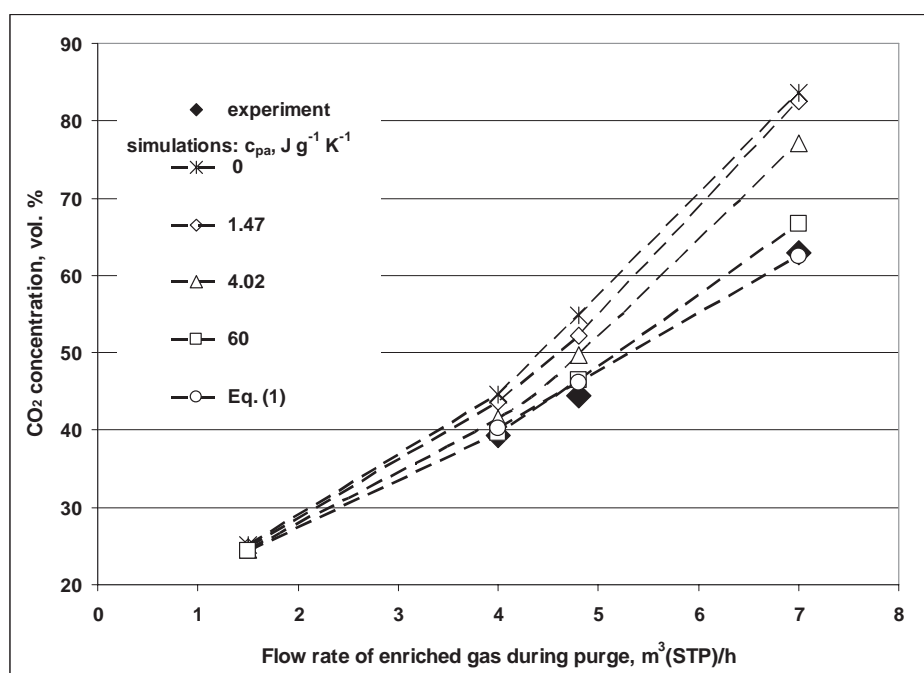


Fig. 1. CO₂ concentration in the enriched gas as a function of the enriched stream flow rate during purge (experiment: Cases 1-3, Warmuzinski et al. [8])

Rys. 1. Stężenie CO₂ w gazie wzbogaconym w zależności od natężenia przepływu gazu wzbogaconego w kroku płukania (eksperymenty: przypadki 1-3, Warmuzinski i in. [8])

This can be seen in Figs. 2 and 3 which show the temperature variation in subsequent VSA cycles at distances of 0.1 and 1.4 m from the bed inlet. It may be noted that, for a low value of the heat capacity (4.02 J g⁻¹ K⁻¹), the calculated temperature front appears at the bed outlet, contrary to the experimental data (Fig.3). Another important characteristic can be seen in Fig. 1: the differences between the measured values and those predicted using the model tend to disappear with

a decrease in the inlet flow rate of the enriched gas during purge, irrespective of the value assumed for the heat capacity of the adsorbed phase. This is due to a decrease in the portion of the bed saturated with CO₂-rich gas, and thus, a much weaker effect of the adsorbate heat capacity upon the overall heat capacity of the system. The phenomenon observed would also explain why the simulation tool that yielded quite accurate results for the system with a low degree of CO₂ enrichment [7], failed in the case when more concentrated streams of CO₂ were obtained [8].

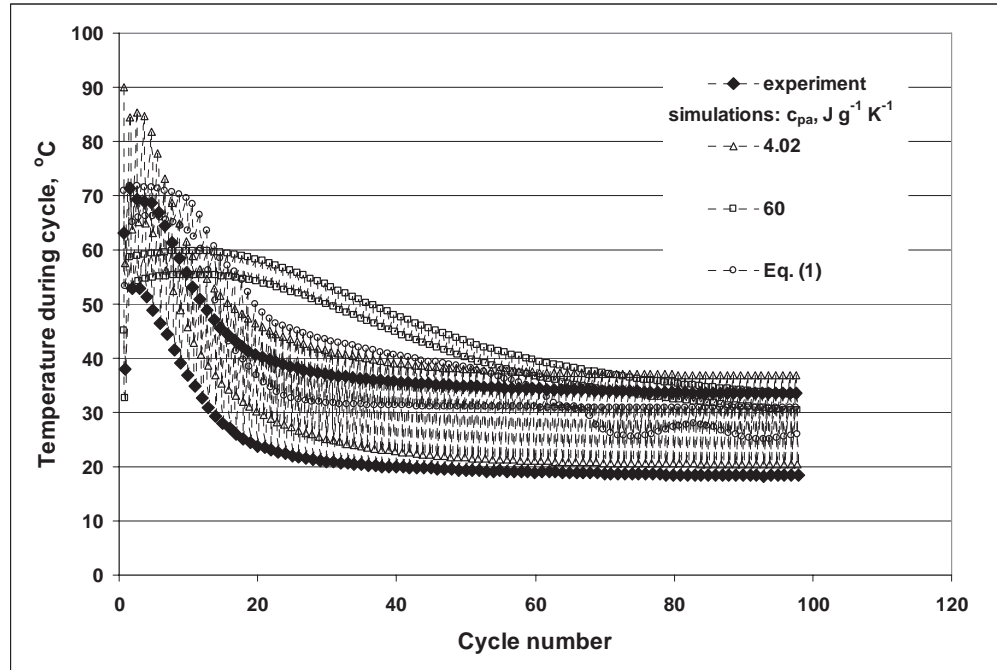


Fig. 2. Temperature variation over VSA cycles at a distance of 0.1 m from the bed inlet (experiment: Case 4, Warmuzinski et al. [8])

Rys.2. Zmiany temperatury w cyklu VSA w odległości 0,1 m od początku złoża (eksperyment: przypadek 4, Warmuzinski et al. [8])

Fig. 4 shows the dependence of CO₂ concentration in the enriched stream upon the regeneration pressure. Again, the agreement between simulations and experiment (Case 4, Warmuzinski et al. [8]) becomes satisfactory only after the value of the heat capacity of the adsorbed phase has been raised to 60 J g⁻¹ K⁻¹. It may also be noted that a decrease in the regeneration pressure leads to a better agreement between the values calculated for the different heat capacities. The lower regeneration pressure results in a decreased CO₂ concentration in the adsorbed phase, and thus, limits the effect of the adsorbate heat capacity on the overall heat capacity of the system. It is worth noting that the regeneration pressure reported by Krishnamurthy et al. [5] (0.009 – 0.025 bar) was notably lower than that employed by Warmuzinski et al. [8] (0.151 – 0.198 bar). This was probably one of the reasons why Krishnamurthy et al. [5] obtained a good agreement between their predictions and the experimental results

concerning CO₂ concentration and recovery, despite using a similar numerical tool and a low value of the heat capacity.

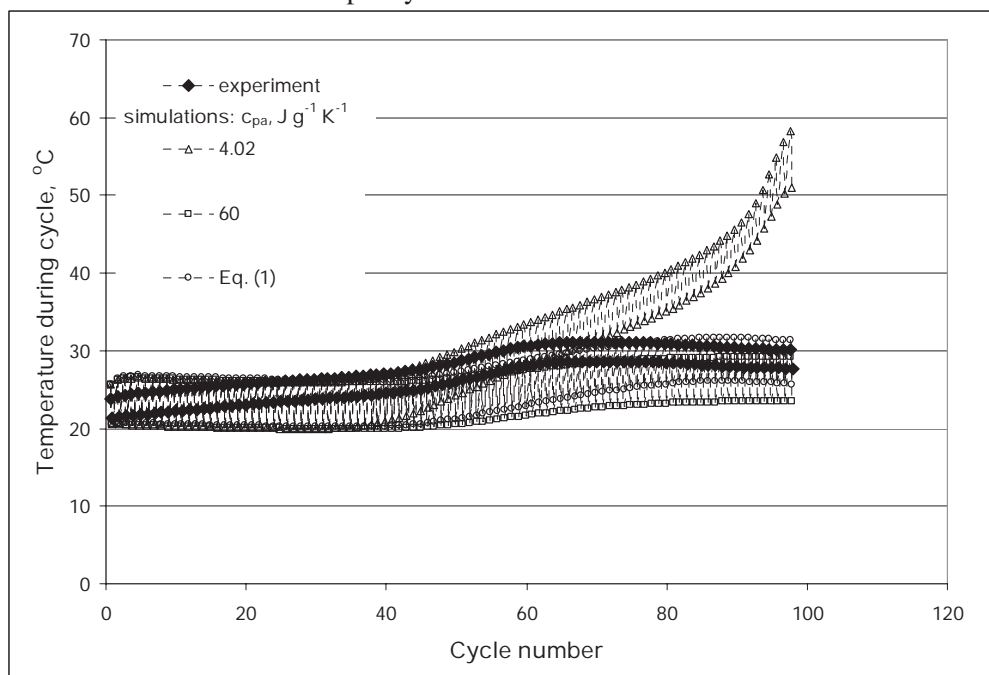


Fig. 3. Temperature variation over VSA cycles at a distance of 1.4 m from the bed inlet (experiment: Case 4, Warmuzinski et al. [8])

Rys.3. Zmiany temperatury w cyklu VSA w odległości 1,4 m od początku złoża (eksperyment: przypadek 4, Warmuzinski et al. [8])

It remains to be demonstrated, however, that the use of increased heat capacities for the adsorbed phase has a sound physical justification. One such reason may be the strong, nonlinear rise in c_p for fluids around critical temperatures. For CO₂ at 304 K the isobaric heat capacity may reach 386.9 J g⁻¹ K⁻¹ (saturated liquid) or 555.6 J g⁻¹ K⁻¹ (saturated dry vapour) [9]. In the case of the adsorbed phase a similar phenomenon was observed by Rahman et al. [10] who derive a thermodynamic relation to predict the heat capacity and then use it to model the behaviour of the system methane – activated carbons. This relation has, however, to be further verified [11] and cannot be directly extended onto CO₂ – ZMS 13X systems. It may be concluded from the study of Rahman et al. [10] that at temperatures below the critical temperature the heat capacity of the adsorbed phase virtually coincides with the values for the saturated liquid. The assumption that the adsorbed phase may, under such conditions, be treated as a saturated liquid is also suggested by, among others, Critoph [12]. Moreover, the cyclic nature of PSA processes that are based on rapidly alternating steps of adsorption and desorption leads to concomitant phase changes of the adsorbate. We may thus infer that at temperatures below the critical temperature the

physical properties of the adsorbed CO₂ are close to those of the liquid CO₂ on the liquid-vapour saturation line.

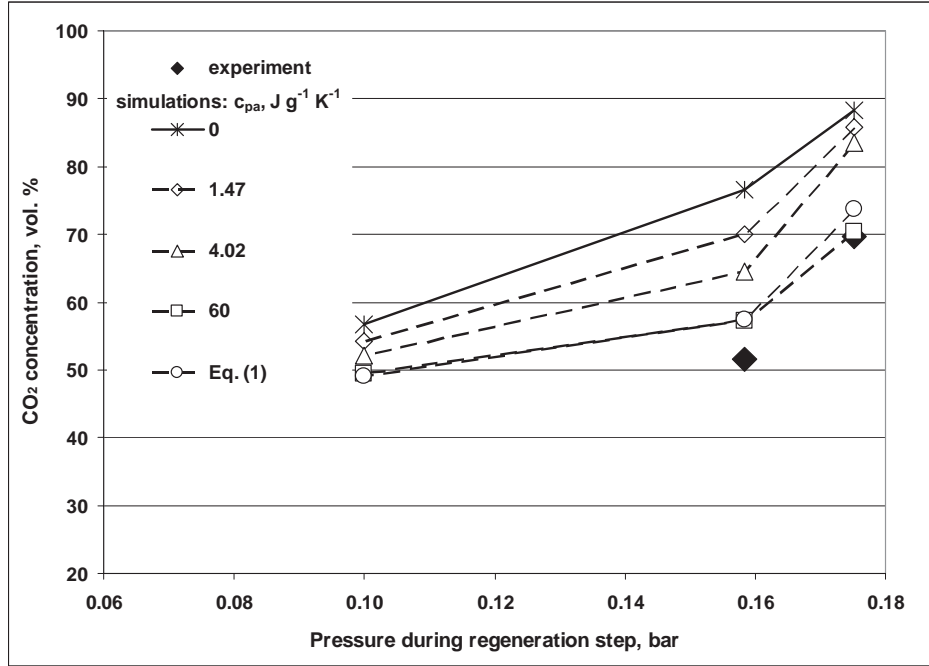


Fig. 4. CO₂ concentration in the enriched gas as a function of the regeneration pressure (experiment: Case 4, Warmuzinski et al. [8])

Rys. 4. Stężenie CO₂ w gazie wzbogaconym w zależności od ciśnienia regeneracji (eksperyment: przypadek 4, Warmuzinski i in. [8])

Therefore, for the cases shown in Figs. 1-4 simulations were done using heat capacities of the adsorbed phase (c_{pa}) calculated from the equation proposed by Grønvold [13], with the relevant coefficients evaluated based on the study of Span and Wagner [9]:

$$c_{pa} = \frac{367.17}{0.125} \cdot \left(\left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-0.125} - 1 \right) \left(1 + 14.01 \cdot \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{0.38} \right) - 7968.6 + 12951.4 \cdot \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \quad (1)$$

where T and T_c denote, respectively, the actual temperature and the critical temperature. In the analysis, the concentrations of nitrogen and oxygen in the adsorbed phase were neglected as negligibly low compared with that of carbon dioxide. As may be seen from Figs. 1 and 4, the concentrations of CO₂ in the enriched gas stream essentially coincide with the results obtained using a constant value of 60 J g⁻¹ K⁻¹ for the adsorbed phase heat capacity. However, the use of Eq. (1) leads to

even further improvement, both qualitative and quantitative, in temperature profiles relative to the measured values (Figs.2,3).

3. CONCLUSIONS

In the present paper several clues were highlighted, that suggest a substantial increase, under certain conditions, in the heat capacity of the adsorbed CO₂. These include much lower experimental temperature amplitudes compared with simulations and a sharp rise in the heat capacity around critical temperatures for both fluids in general (among others, CO₂) and adsorbed phases (e.g. CH₄ – see Rahman et al. [10]). It was concluded that the commonly assumed values of the heat capacity of the adsorbed phase may seriously affect the results predicted for the removal of CO₂ from flue gas via pressure swing adsorption under such circumstances as elevated CO₂ concentrations over the adsorbent (as is the case when zeolite adsorbents are used), moderate regeneration pressures and high CO₂ content in the enriched stream. It was also shown that, even if the model itself is firmly based on a sound physical representation of the process, unrealistic values of this single parameter may, under certain circumstances, jeopardize the quality of the conclusions thus obtained. Consequently, the numerical optimization of the process (leading to the maximization of CO₂ recovery and concentration in the enriched stream and/or to lowering the energy demand by increasing the regeneration pressure) may yield unreliable or confusing results.

SYMBOLS - OZNACZENIA

- c_{pa} – heat capacity of adsorbed phase, J g⁻¹ K⁻¹
ciepło właściwe fazy zaadsorbowanej
- T – temperature, K
temperatura
- T_c – critical temperature, K
temperatura krytyczna

REFERENCES - PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Abanades J.C., Arias B., Lyngfelt A., Mattisson T., Wiley D.E., Li H., Ho M.T, Mangano E., Brandani S., 2015. Emerging CO₂ capture systems. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 40, 126-166.
- [2] Shen C., Yu J., Li P., Grande C.A., Rodrigues A.E., 2011. Capture of CO₂ from flue gas by vacuum pressure swing adsorption using activated carbon beads. *Adsorption*, 17, 179–188.
- [3] Grande C.A., Blom R, Möller A, Möllmer J., 2013. High-pressure separation of CH₄/CO₂ using activated carbon. *Chem. Eng. Sci.*, 89,10–20.

- [4] Haghpanah R., Majumder A., Nilam R., Rajendran A., Farooq S., Karimi I.A., Amanullah M., 2013. Multiobjective optimization of a four-step adsorption process for postcombustion CO₂ capture via finite volume simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 4249-4265.
- [5] Krishnamurthy S., Rao V.R., Guntuka S., Sharratt P., Haghpanah R., Rajendran A., Amanullah M., Karimi I.A., Farooq S., 2014. CO₂ capture from dry flue gas by Vacuum Swing Adsorption: A pilot plant study. *AIChE J.* 60, 1830-1842.
- [6] Riboldi L., Bolland O., 2015. Evaluating Pressure Swing Adsorption as a CO₂ separation technique in coal-fired power plants. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 39, 1–16.
- [7] Tanczyk M., Warmuzinski K., Jaschik M., Wojdyla A., Gielzak K., 2010. Separation of carbon dioxide from flue gases by pressure swing adsorption. *Chem. and Process Eng.*, 31, 359-372.
- [8] Warmuzinski K., Tanczyk M., Jaschik M., 2015. Experimental study on the capture of CO₂ from flue gas using adsorption combined with membrane separation. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 37, 182–190.
- [9] Span R., Wagner W., 1996. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25, 1509-1596.
- [10] Rahman K.A., Chakraborty A., Saha B.B., Ng K.C., 2012. On thermodynamics of methane + carbonaceous materials adsorption. *Int. J. Heat and Mass Transf.*, 55, 565–573.
- [11] Jaschik M., Tanczyk M., Warmuzinski K., Wojdyla A., 2015. Letter to the Editor: “Comments on the paper *On thermodynamics of methane + carbonaceous materials adsorption*”. *Int. J. Heat and Mass Transf.*, 91, 1308.
- [12] Critoph D.E., 1999. Adsorption refrigerators and heat pumps. In: Burchell T.D., editor. *Carbon Materials for Advanced Technologies*, First Ed., Oxford, Pergamon Press, p. 303–340.
- [13] Grønvdal F., 1976. Heat capacities in critical regions. *Pure and Appl. Chem.*, 47, 251-266.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

WPLYW CIEPŁA WŁAŚCIWEGO FAZY ZAADSORBOWANEJ NA PROCES WYDZIELANIA CO₂ ZE SPALIN METODĄ ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ

Większość publikacji dotyczących adsorpcyjnego wydzielania CO₂ po procesach spalania to prace bądź tylko teoretyczne bądź tylko doświadczalne [1]. Tymczasem zastosowanie w modelowaniu pewnych założeń upraszczających może w istotny sposób wpływać na wyniki obliczeń i poprawność wysnuwanych na ich podstawie wniosków. Z taką sytuacją mamy do czynienia przy modelowaniu adsorpcyjnego procesu wydzielania ditlenku węgla ze spalin w zakresie temperatur bliskich temperaturze krytycznej CO₂ (304,13 K). Duże efekty termiczne towarzyszące adsorpcji/desorpcji CO₂ na wielu adsorbentach węglowych i zeolitowych oraz cykliczność procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) prowadzą do tego, że temperatura złoża i fazy zaadsorbowanej stale przekracza granicę wyznaczaną przez temperaturę krytyczną. Ma to wpływ na właściwości fizyczne fazy zaadsorbowanej, a w szczególności na jej ciepło właściwe, które w pobliżu temperatury krytycznej podlega istotnym zmianom.

W publikacjach dotyczących teoretycznej analizy procesu zatężania CO₂ w mieszaninach z tlenem i powietrzem metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej w bilansie cieplnym układu gaz/adsorbent/adsorbat przyjmuje się zazwyczaj wartości ciepła właściwego fazy zaadsorbowanej z zakresu 0–4 J g⁻¹ K⁻¹ [3-7]. Tam, gdzie możliwa jest eksperymentalna weryfikacja modelu obserwowane są w pewnych przypadkach rozbieżności między wynikami doświadczeń i obliczeń. I tak na przykład w pracy Krishnamurthy’ego

i in. [5] (ciepło właściwe fazy zaadsorbowanej: $0,7 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) stwierdzono, że po osiągnięciu cyklicznego stanu ustalonego obliczeniowa amplituda i średnie wartości temperatury na początku i końcu złoża były w kolejnych cyklach znacząco wyższe niż wartości eksperymentalne. Z kolei model matematyczny i symulator numeryczny, które z powodzeniem zastosowano do opisu wydzielania CO_2 w dwukolumnowej instalacji PSA ([7], ciepło właściwe adsorbentu: $0 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) zupełnie zawodziły w przypadku opisu pracy czterokolumnowej instalacji VSA ([8], 2015, ciepło właściwe adsorbentu: $0\text{--}4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$), rys. 1-4.

Według Spana i Wagnera [9] w najbliższym otoczeniu temperatury krytycznej ma miejsce radykalny, silnie nieliniowy wzrost wartości izobarycznego ciepła właściwego płynów, sięgającego w przypadku CO_2 w temperaturze 304 K pułapu $386,9 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (ciecz nasycona). Zależność tę można opisać równaniem (1), którego ogólna postać została zaproponowana przez Grønvolda [13]. Jej zastosowanie prowadzi do znaczącej jakościowej oraz ilościowej poprawy obliczeniowego przebiegu zmian parametrów procesu w stosunku do wartości zmierzonych (rys. 1-4).

W pracy wykazano, że przyjmowana w obliczeniach wartość ciepła właściwego fazy zaadsorbowanej wpływa znacząco na wyniki symulacji procesu zatężania CO_2 w strumieniu spalin metodą adsorpcji zmieniociśnieniowej w sytuacji, gdy na złożu utrzymuje się duże stężenie ditlenku węgla, stosowane są umiarkowane ciśnienia regeneracji oraz otrzymuje się duże stężenia CO_2 w gazie wzbogaconym.

Received: 04.10.2016 r.

Accepted: 18.11.2016 r.

ANDRZEJ BURGHARDT

TEORIA DYFUZJI WIELOSKŁADNIKOWEJ W OŚRODKACH PŁYNNYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie szczegółowych równań dyfuzji wieloskładnikowej, wyprowadzonych w oparciu o mechaniczną teorię dyfuzji wieloskładnikowej. Porównano różne postacie równań definiujących siły napędowe dyfuzji wieloskładnikowej (uogólnione równania Maxwella-Stefana i Ficka-Onsagera). Przedstawiono również inne teorie dyfuzji (termodynamika nierównowagowa, mechanika statystyczna).

Słowa kluczowe: mechaniczna teoria dyfuzji wieloskładnikowej, uogólnione równanie Maxwella-Stefana, uogólnione równanie Ficka-Onsagera, termodynamika nierównowagowa, mechanika statystyczna

The aim of the study is to present in detail the constitutive equations of multicomponent diffusion derived on the basis of the mechanical theory of multicomponent diffusion. Various formulations of the diffusion driving force have been compared (generalized Maxwell-Stefan, generalized Fick-Onsager equations). Other theories of the multicomponent diffusion (nonequilibrium thermodynamics, statistical mechanics) have been also discussed.

Keywords: mechanical theory of multicomponent diffusion, generalized Maxwell-Stefan equation, generalized Fick-Onsager equation, nonequilibrium thermodynamics, statistical mechanics

1. WPROWADZENIE

Teoria dyfuzji wieloskładnikowej i wynikające z niej różne postacie dyfuzyjnych sił napędowych omawiana jest w wielu książkach jak i artykułach przeglądowych z inżynierii chemicznej, by przytoczyć jedynie te najbardziej reprezentatywne [1-11].

Niemniej analiza tych prac prowadzi do wniosku, iż prawie wszystkie opierają się na dwóch fundamentalnych teoriach, a mianowicie: teorii Chapmana i Cowlinga [12] oraz Hirschfeldera, Curtissa i Birda [13].

Pierwsza z nich wykorzystując podstawy mechaniki statystycznej (kinetycznej teorii gazów) prowadzi do przybliżonego rozwiązania równania Boltzmanna, w oparciu o które definiowane są konstytutywne równania dyfuzji dla rozrzedzonych gazów jednoatomowych.

W drugiej zaś w oparciu o zasady termodynamiki procesów nieodwracalnych (termodynamika nierównowagowa) uzyskano zależności określające zjawiska transportu molekularnego dla gazów pod wysokimi ciśnieniami oraz dla cieczy.

Proces dyfuzji w płynnych mieszaninach wieloskładnikowych opisywany jest zazwyczaj za pomocą jednego z dwóch alternatywnych sformułowań.

W pierwszym tzw. uogólnionym sformułowaniu Ficka-Onsagera [14, 15], strumień składnika dyfundującego przedstawiany jest jako liniowa kombinacja dyfuzyjnych sił napędowych (d_i) wszystkich zjawisk występujących w ciągłym ośrodku izotropowym. W drugim natomiast zwanym uogólnionym równaniem Maxwella-Stefana [16-18], dyfuzyjna siła napędowa składnika jest liniową kombinacją wszystkich strumieni. Dzięki liniowej zależności między strumieniami i siłami napędowymi sformułowania te są wzajemnie przekształcalne przy zastosowaniu metod algebry liniowej. Obydwa sformułowania prezentują ogólne formy zależności określających zjawiska transportu molekularnego w ciągłych układach izotropowych.

W trakcie rozważań związanych z wyprowadzeniem wspomnianych powyżej zależności wprowadzono pewne założenia aproksymacyjne, z których najistotniejsze polega na pominięciu zjawisk związanych z tarciem lepkościowym (naprężeniami ścinającymi) w bilansach pędu składników dyfundujących. Tym samym te klasyczne zależności nie są w stanie opisać zjawisk zachodzących w procesach, w których siły ścinające odgrywają istotną rolę jak np. w procesach dyfuzji w kapilarach, czy porach katalizatorów i adsorbentów, ogólnie w ciałach porowatych. Mogą one być stosowane jedynie w układach, w których siły te nie odgrywają istotnej roli.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na dość paradoksalną historię badań nad dyfuzją wynikającą z faktu, iż w zależnościach przedstawionych przez Maxwella [16] i Stefana [18] definiujących dyfuzyjny transport składników mieszaniny występują człony charakteryzujące naprężenia ścinające, które zostały pominięte w prawie wszystkich późniejszych rozważaniach.

Podstawą analizy wykorzystującej zasady termodynamiki procesów nieodwracalnych, dla ustanowienia konstytutywnych równań dyfuzji, jest bilans entropii dla płynu poruszającego się ze średnią prędkością masową. Dla sporządzenia tego bilansu wykorzystywane są równania ciągłości składników mieszaniny oraz równanie bilansu energii wewnętrznej, podstawiając je do równania Gibbsa [5, 19-21]. Wynikiem tej analizy jest jednoznaczne określenie członu bilansu entropii definiującego źródła produkcji entropii. Człon ten będący sumą iloczynów strumieni dyfuzyjnych i ich sił napędowych definiuje różne siły napędowe wchodzące w skład uogólnionej siły napędowej (d_i). Uogólniona siła napędowa zawiera zatem jak zwykle gradient stężenia (dyfuzja stężeniowa), ale również gradient ciśnienia całkowitego (dyfuzja ciśnieniowa), gradient temperatury (dyfuzja termiczna), jak i zewnętrzne siły oddziaływujące na masę składnika (dyfuzja wymuszona). Dla uzyskania przytoczonego powyżej

sformułowania zależności strumienia od sił napędowych wykorzystano postulat liniowości, uzależniając strumień składnika od liniowej kombinacji wszystkich sił napędowych występujących w członie produkcji entropii.

Główne zastrzeżenia dotyczące teorii dyfuzji wynikającej z nierównowagowej termodynamiki dotyczą [22] braku sprzężenia między dywergencją tensora naprężeń ścinających, jako siły napędowej dyfuzji, a strumieniem dyfuzji masowej, co wynika z postulatu Curie niedopuszczającego związku między strumieniami a siłami napędowymi w różnym rzędzie tensorowym.

Uzyskane w oparciu o tę teorię równania dyfuzji wieloskładnikowej mogą być stosowane do dowolnej izotropowej mieszaniny płynnej, niemniej współczynniki transportowe traktowane są jako wielkości fenomenologiczne i muszą być wyznaczone eksperymentalnie, względnie z zależności ustanowionych w oparciu o molekularną teorię mieszanin.

Większość prac, których celem było ujednoczenie i uściślenie zależności konstytutywnych dyfuzji molekularnej, wykorzystywała podstawy kinetycznej teorii gazów (mechaniki statystycznej) dla uzyskania przybliżonego rozwiązania równania Boltzmanna, w oparciu o które zdefiniowano równania dyfuzji dla mieszanin rozrzedzonych gazów jednoatomowych [12, 13]. Uogólniona siła napędowa występująca w tych równaniach zawiera gradient ciśnienia cząstkowego, ciśnienia całkowitego oraz siły masowe, definiując dyfuzję stężeniową, ciśnieniową i wymuszoną. Nie zawiera natomiast, podobnie jak w poprzednim sformułowaniu, siły napędowej dyfuzji wynikającej ze sprzężenia z tensorem naprężeń ścinających.

Dlatego już uprzednio, w nielicznych pracach starano się zaradzić temu niedostatkowi zależności klasycznych poprzez uwzględnienie również zjawisk tarcia lepkościowego.

Grad [23] i Zhdanov i wsp. [24] stosując w rozwiązywaniu równania Boltzmanna alternatywną metodę aproksymacji (tzw. metodę momentów) funkcji rozkładu prędkości molekularnych składnika wprowadzili do uogólnionej siły napędowej dyfuzji dywergencję tensora naprężeń ścinających.

Kerkhof i wsp. [10, 11] stosując metodę Chapmana i Cowlinga [12], przy sukcesywnym poprawianiu założonej funkcji próbnej rozkładu prędkości molekularnych składnika, rozwiązali równanie Boltzmanna uzyskując bilans pędu składnika, w którym występuje dywergencja tensora naprężeń. W rozważaniach swych założyli, że fluktuacje molekularne zachodzą wokół uśrednionej prędkości składnika, a nie wokół średniej masowej prędkości mieszaniny.

W tym miejscu należy podkreślić, iż wpływ sił ścinających na strumień dyfuzji uwydatnia się w roztworach polimerów [3, 25], jak również w procesach dyfuzji w kapilarach czy porach katalizatorów i adsorbentów; ogólnie w ciałach porowatych. Teoria Grada-Zhdanova stanowiła zatem podstawę dla opracowania tzw. Dusty Gas Model dla transportu gazu w mediach porowatych [26-28].

Teoria z zakresu mechaniki określana jako „Teoria Mieszanin” stanowiła podstawę dla opracowania mechanicznej teorii dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach ciągłych, której podstawę stanowi bilans pędu dyfundującego składnika [22, 29-34].

Teoria ta charakteryzuje się jasno sprecyzowanymi podstawami i założeniami, jak i przejrzystą metodyką rozwiązywania problemów z zakresu dyfuzji.

Mimo iż podstawy mechanicznego formalizmu dyfuzji wieloskładnikowej zostały w zasadzie stworzone przez Maxwella [16, 17] i Stefana [18], znalazły one raczej skromne zainteresowanie w literaturze inżynierii chemicznej [2, 9, 35].

Podstawę swych rozważań Stefan [18] wyraził we wstępie do jednego z opracowań: „*Aby wyznaczyć rzeczywisty przebieg zjawisk zachodzących w mieszaninie, nie wystarczy traktować ją jako jednorodną ciało jednolite, jak to zazwyczaj czyni się w mechanice, lecz należy wyprowadzić równania, które będą opisywały warunki równowagi i prawa ruchu dla każdego pojedynczego składnika mieszaniny*”.

Zależnością stanowiącą w tej teorii podstawę rozważań i obliczeń jest zasada zachowania pędu, wyrażona w bilansie pędu składnika o prędkości translacji v_{is} , będącej wypadkową funkcji rozkładu prędkości molekularnych składnika w mieszaninie,

$$\text{poruszającej się ze średnią prędkością } v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_{is}}{\rho} .$$

Uwzględniając w bilansie pędu tzw. siłę ciągnienia (drag force), wynikającą z oddziaływań między składnikami o różnych prędkościach v_{js} (przekazywanie pędu między składnikami), uzyskano wewnątrznie spójny opis dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodku ciągłym, definiujący uogólnioną siłę napędową. Uogólniona siła napędowa zawiera zatem gradient potencjału chemicznego (dyfuzja stężeniowa), gradient ciśnienia całkowitego (dyfuzja ciśnieniowa), gradient temperatury (dyfuzja termiczna), oddziaływanie różnych sił masowych (dyfuzja wymuszona) oraz dywergencję tensora naprężeń ścinających. Tego ostatniego wpływu na dyfuzję nie przewidziano w nierównowagowej termodynamice i kinetycznej teorii gazów [13]. Niestety współczynniki transportu, jak binarne współczynniki dyfuzji czy parcjalna lepkość składnika nie mogły być w tej teorii przewidziane (podobnie jak w nierównowagowej termodynamice) w sposób ścisły i muszą być wyznaczone w oparciu teorie molekularne [50] lub eksperymentalnie.

2. MECHANICZNA TEORIA DYFUZJI WIELOSZKŁADNIKOWEJ W OŚRODKACH PŁYNNYCH

2.1. BILANS PĘDU SKŁADNIKA

Weźmy pod uwagę układ stanowiący homogeniczną mieszaninę wieloskładnikową o stężeniu składników zmieniających się z położeniem i czasem. Oczywistym jest, że pod wpływem zaistniałych gradientów stężeń powstaną strumienie masowe składników mieszaniny zwane strumieniami dyfuzyjnymi. Nie wnikając na razie w istotę mechanizmu tych strumieni, możemy przypisać każdemu składnikowi odpowiednią prędkość v_{is} odniesioną do układu współrzędnych umiejscowionego w przestrzeni.

Prędkość ta oczywiście nie jest prędkością indywidualnej cząstki składnika i , ale pewną średnią statystyczną prędkością przemieszczania się cząstek składnika i w stosunku do obranego i umiejscowionego w przestrzeni układu współrzędnych. Ściśle biorąc, jest to prędkość składnika i uśredniona w oparciu o jego rozkład prędkości molekularnych dla płynu w ruchu. Na bazie wprowadzonego pojęcia prędkości składnika i możemy zdefiniować strumień masy składnika i jako wielkość wektorową określającą masę składnika i , która przepływa przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu. W stosunku do umiejscowionego w przestrzeni układu współrzędnych strumień masowy przedstawia się następująco:

$$\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{v}_{is} \quad [\text{kg } i \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (2.1)$$

$$N_i = C_i \mathbf{v}_{is} \quad [\text{kmol } i \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (2.2)$$

Sumując po wszystkich składnikach mieszaniny zależności (2.1) lub (2.2) otrzymujemy wypadkową masę mieszaniny wyrażoną w kg lub kmolach, która przemieszcza się w jednostce czasu, w określonym kierunku przez jednostkową powierzchnię umiejscowioną w określonym punkcie przestrzeni:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{n}_i = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_{is} = \mathbf{n} \quad (2.3)$$

lub

$$\sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_{is} = \mathbf{N} \quad (2.4)$$

Wielkość ta stanowi podstawę dla zdefiniowania lokalnej średniej prędkości masowej lub molowej dla mieszaniny jako:

$$\mathbf{v}^{\rho} = \mathbf{n} = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_{is} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}^m \mathbf{C} = \mathbf{N} = \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_{is} \quad (2.6)$$

Maxwell [16] interpretuje tę prędkość w następujący sposób:

Jeżeli w układzie stanowiącym mieszaninę wieloskładnikową wyobrazimy sobie wymagowaną płaszczyznę, to trajektorie bardzo dużej liczby cząstek przemieszczających się w określonych kierunkach będą przecinały tę płaszczyznę. Nadmiarowa masa tych cząstek, które przecinają płaszczyznę w kierunku dodatnim jest miarą przepływu mieszaniny przez tę płaszczyznę w kierunku dodatnim. Jeżeli płaszczyzna poruszała się z taką prędkością, że nie byłoby nadmiaru przepływu cząstek w określonym kierunku przez tę płaszczyznę, to prędkość poruszania się tej płaszczyzny byłaby średnią prędkością mieszaniny w kierunku prostopadłym do płaszczyzny.

Na podstawie zależności (2.5) i (2.6) otrzymuje się następujące związki definiujące:

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_{is}}{\rho} \quad (2.7)$$

jako prędkość średnią masową, często nazywaną prędkością przemieszczania się środka masy lub krótko barycentryczną, oraz:

$$\mathbf{v}^m = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_{is}}{C} \quad (2.8)$$

jako prędkość średnią molową, określającą prędkość przemieszczania się środka masy mieszaniny wyrażonego w molach.

Bilans pędu składnika i w mieszaninie wieloskładnikowej, to znaczy wielkości $\rho_i \mathbf{v}_{is}$ w objętości kontrolnej $V_i(t)$ i otaczającej ją powierzchni $S_i(t)$, sporządzony w oparciu o zasadę zachowania pędu ma postać:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_i(t)} \rho_i \mathbf{v}_{is} dV = \int_{S_i(t)} \boldsymbol{\pi}_i \cdot \mathbf{n} dS + \sum_{\alpha} \int_{V_i(t)} \rho_i f_{i\alpha} dV + \int_{V_i(t)} C_i \mathbf{F}_i^* dV + \int_{V_i(t)} M_i r_i \mathbf{v}_{ip} dV \quad (2.9)$$

gdzie $\mathbf{v}_{is}(r, t)$ jest prędkością składnika uśrednioną po jego rozkładzie prędkości molekularnych dla płynu w ruchu.

- Pierwszy człon prawej strony reprezentuje siły powierzchniowe działające na składnik i wewnątrz elementu kontrolnego, gdzie $\boldsymbol{\pi}_i$ jest parcjalnym molekularnym tensorem naprężeń oddziaływującym na składnik i (wielkość podobna do parcjalnej objętości składnika).
- Drugi człon to siły masowe, (gdzie α to grawitacja, siła odśrodkowa lub elektromagnetyczna), czyli rodzaj siły działającej na jednostkę masy składnika i .
- Trzeci człon stanowi siłę wewnętrzną \mathbf{F}_i^* oddziaływującą na każdy mol składnika i przez wszystkie inne składniki w elemencie kontrolnym.
- Ostatni człon przedstawia szybkość produkcji netto pędu składnika, gdzie r_i to efekt produkcji składnika i w chemicznych reakcjach zachodzących w elemencie,

$$\text{czyli } r_i = \sum_{\rho=1}^{\rho} \nu_{\rho i} \cdot r_{\rho} .$$

Ponadto zakłada się, że prędkość translacji wyprodukowanego składnika i \mathbf{v}_{ip} jest taka sama jak prędkość składnika w mieszaninie czyli $\mathbf{v}_{ip} = \mathbf{v}_{is}$, bazując na lokalnej równowadze termodynamicznej.

Stosując ogólne teorematy transportu do strony lewej, która zawiera akumulację pędu w objętości kontrolnej oraz przyrost netto pędu w wyniku transportu konwekcyjnego, jak i teoremat Gaussa do strony prawej otrzymuje się w rezultacie bilans pędu składnika i w ośrodku ciągłym:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \mathbf{v}_{is}) + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_{is} \mathbf{v}_{is}) = \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_i + \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \mathbf{C}_i \mathbf{F}_i^* + \mathbf{M}_i \mathbf{r}_i \mathbf{v}_{is} \quad (2.10)$$

W równaniu (2.10) $\boldsymbol{\pi}_i$ jest parcjalnym molekularnym tensorem naprężeń składnika i związanym z tensorem naprężeń mieszaniny zależnością:

$$\sum_{i=1}^n \boldsymbol{\pi}_i = \boldsymbol{\pi} = -\mathbf{P}\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} \quad (2.11)$$

gdzie pierwszy człon przedstawia tzw. naprężenia równowagowe zwane też tensorem izotropowym, \mathbf{P} (ciśnienie), gdzie \mathbf{I} to tensor jednostkowy, podczas gdy drugi człon to nierównowagowy anizotropowy tensor naprężeń ścinających $\boldsymbol{\tau}$. Stąd dywergencja molekularnego tensora naprężeń mieszaniny jest następująca:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} = \sum_{i=1}^n \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_i = -\nabla \mathbf{P} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (2.12)$$

z której wynika również:

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\tau}_i \quad (2.13)$$

Przy wykorzystaniu równania Gibbsa-Duhema:

$$\mathbf{S}d\mathbf{T} - \mathbf{V}d\mathbf{P} + \sum_{i=1}^n \mathbf{n}_i d\mu_i = 0 \quad (2.14)$$

dla warunków izotermicznych oraz przy założeniu równowagi termodynamicznej w nieskończenie małym elemencie, otrzymujemy:

$$\nabla \mathbf{P} = \sum_{i=1}^n \mathbf{C}_i \nabla_T \mu_i \quad (2.15)$$

gdzie μ_i to potencjał chemiczny składnika i . Stąd dywergencja parcjalnego molekularnego tensora naprężeń przyjmuje postać:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_i = -\mathbf{C}_i \nabla_T \mu_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i \quad (2.16)$$

Wprowadzając tę zależność do równania (2.10) i rozwijając lewą stronę tego równania przy wykorzystaniu równania ciągłości:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_{is}) = M_i r_i \quad (2.17)$$

otrzymujemy:

$$\rho_i \mathbf{a}_i = \rho_i \frac{D_i \mathbf{v}_{is}}{Dt} = \rho_i \left(\frac{\partial \mathbf{v}_{is}}{\partial t} + \mathbf{v}_{is} \cdot \nabla \mathbf{v}_{is} \right) = -C_i \nabla_T \mu_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i + \sum_a \rho_i \mathbf{f}_{ia} + C_i \mathbf{F}_i^* \quad (2.18)$$

gdzie \mathbf{a}_i jest parcjalnym przyspieszeniem składnika i , a $\frac{D_i}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_{is} \cdot \nabla$ (gdzie ∇ jest operatorem nabra) jest pochodną substancjalną składnika i , która przemieszcza się z ruchem składnika i , a nie jak $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$, która podąża za ruchem mieszaniny.

Ponadto należy zaznaczyć, że człon reakcyjny nie występuje w równaniu (2.18) ze względu na wprowadzenie do niego równania ciągłości (2.17).

Sumując to równanie bilansu pędu składnika po wszystkich składnikach, otrzymuje się równanie bilansu pędu mieszaniny, które posiada konwencjonalną postać bilansu pędu pojedynczego składnika, za wyjątkiem jednego członu zawierającego sumę $\rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i$ po wszystkich składnikach, gdzie $\mathbf{u}_i = \mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}$ jest prędkością dyfuzji w stosunku do średniej prędkości masowej mieszaniny \mathbf{v} .

Człon ten jest następnie wykorzystany do zdefiniowania całkowitego parcjalnego tensora naprężeń $\boldsymbol{\tau}_i^t = \boldsymbol{\tau}_i + \boldsymbol{\tau}_i^D$, który zawiera zarówno parcjalny molekularny tensor naprężeń $\boldsymbol{\tau}_i$, jak i parcjalny dyfuzyjny tensor naprężeń $\boldsymbol{\tau}_i^D$, to znaczy diadę ze względu na szybkości dyfuzji:

$$\boldsymbol{\tau}_i^D = -\rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i \quad (2.19)$$

Jest to pozorne naprężenie powstające w wyniku dyfuzji, podobnie jak naprężenie Reynoldsa w przepływie turbulentnym.

Analogia do procedury stosowanej w analizie ruchu turbulentnego wynika z definicji prędkości dyfuzji, w oparciu o którą ciągła prędkość składnika \mathbf{v}_{is} jest sumą średniej prędkości mieszaniny \mathbf{v} i prędkości dyfuzji \mathbf{u}_i , traktowanej jako zmienne odstępstwo (fluktuacja) od średniej prędkości \mathbf{v} . Średnia masowa fluktuacji dyfuzyjnych \mathbf{u}_i jest równa zero. Stąd całkowity parcjalny tensor przyjmuje postać:

$$\boldsymbol{\tau}_i^t = \boldsymbol{\tau}_i - \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i \quad (2.20)$$

W związku z tym do lewej strony równania (2.18) dodano człon $-\rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i$, uzyskując następującą postać bilansu pędu składnika:

$$\rho_i \mathbf{a}_i = \rho_i \frac{D_i \mathbf{v}_{is}}{Dt} - \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i = -C_i \nabla_T \mu_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t + \sum_a \rho_i \mathbf{f}_{ia} + C_i \mathbf{F}_i^* \quad (2.21)$$

gdzie po prawej stronie wystąpił całkowity tensor naprężeń parcjalnych (2.20).

W dalszych rozważaniach, w wyniku wyłącznie matematycznych operacji, zastąpiono człon $\frac{D_i v_{is}}{Dt}$ przez człon $\frac{Dv}{Dt}$, przekształcając równanie (2.21) do postaci:

$$\rho_i \frac{Dv}{Dt} + \varepsilon_i = -C_i \nabla_T \mu_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t + \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + C_i \mathbf{F}_i^* \quad (2.22)$$

i stwarzając w ten sposób inny układ odniesienia. W równaniu (2.22) $\frac{D}{Dt}$ jest pochodną substancjalną podążającą za ruchem średnim mieszaniny \mathbf{v} , a nie prędkością średnią składnika \mathbf{v}_{is} , a ε_i przedstawia następujący zbiór wyrażeń:

$$\varepsilon_i = \rho_i \frac{D\mathbf{u}_i}{Dt} + \rho_i \mathbf{u}_i \cdot \nabla \mathbf{v}_{is} - \nabla \cdot \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i \quad (2.23)$$

Otrzymujemy zatem równanie, w którym przyspieszenie odnosi się do średniej masowej prędkości mieszaniny \mathbf{v} , a nie do \mathbf{v}_{is} .

Wielkość ε_i , przedstawiająca przyspieszenie dyfuzyjne, człon konwekcyjny i człon naprężeń, wynika z dążenia do wyrażenia członu przyspieszenia występującego w równaniu bilansu pędu składnika, przez średnią prędkość masową mieszaniny, jako ramy referencyjnej, a nie przez prędkość składnika \mathbf{v}_{is} , jak w równaniu (2.21). Zostało to uczynione w tym celu, aby przy zsumowaniu bilansu składnika po wszystkich składnikach uzyskać bilans pędu mieszaniny w zazwyczaj stosowanej postaci.

Wielkość ε_i może być przekształcona do alternatywnej postaci:

$$\varepsilon_i = \frac{Dj_i}{Dt} + \mathbf{j}_i \nabla \cdot \mathbf{v}_{is} + \mathbf{j}_i \cdot \nabla \mathbf{v}_{is} - M_i \mathbf{r}_i \mathbf{u}_i \quad (2.24)$$

w której $\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{u}_i$, jest strumieniem dyfuzyjnym składnika.

Można bowiem sprawdzić, że suma bilansów pędu (Równ. 2.22) po wszystkich n -składnikach daje całkowity bilans pędu mieszaniny w zazwyczaj stosowanej postaci jak dla składnika pojedynczego:

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} \quad (2.25)$$

Przy sumowaniu wykorzystano relację (2.15) $\nabla P = \sum_{i=1}^n C_i \nabla_T \mu_i$, jak również wynik

sumowania $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = 0$, co wynika z równania (2.24), ponieważ $\sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i = 0$, oraz

$$\sum_{i=1}^n (M_i r_i) \mathbf{u}_i = \sum_{q=1}^{\rho} r_q \sum_{i=1}^n v_{qi} M_i \mathbf{u}_i = 0 \quad (2.26)$$

stosując zasadę zachowania, tak masy, jak i pędu w zjawiskach dyfuzyjnych i reakcyjnych wewnątrz elementu kontrolnego.

Oddziaływanie $(n-1)$ składników j na składnik i wywiera na ten składnik siłę:

$$\mathbf{F}_i^* = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_j \mathbf{F}_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.27)$$

gdzie \mathbf{F}_{ij} jest siłą oddziaływania na jeden mol składnika i przez składnik j , który występuje w mieszaninie o jednostkowej koncentracji ($C_j^0 = 1 \text{ kmol m}^{-3}$). Jest to molarny analog siły wzajemnego oddziaływania między cząstką składnika i a cząstką składnika j . Na poziomie molekularnym \mathbf{F}_{ij} reprezentuje przekazywanie pędu między i a j w wyniku molekularnych zderzeń.

Ponieważ $\mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{F}_{ij}$

$$\text{stąd:} \quad \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{F}_i^* = \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_i C_j \mathbf{F}_{ij} = 0 \quad (2.28)$$

co jest zgodne z zasadą zachowania pędu w indywidualnych oddziaływaniach molekularnych, to znaczy zgodne z trzecim prawem Newtona.

Ponadto zależności (2.26) i (2.28) wyrażają zasadę, że na pęd mieszaniny (Równ. 2.25) nie mają wpływu wewnętrzne wymiany oddziaływań chemicznych lub fizycznych.

Oczywiście obowiązuje zależność:

$$\boldsymbol{\tau}^t = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\tau}_i^t = \sum_{i=1}^n (\boldsymbol{\tau}_i - \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i) \quad (2.29)$$

to znaczy całkowity tensor naprężeń w mieszaninie wynika ze wszystkich oddziaływań pomiędzy cząsteczkami. Należy podkreślić, że tensor ten jest symetryczny [35].

W tej sytuacji jedynie $(n-1)$ bilansów pędu składników (2.22) jest liniowo niezależnych i stąd n -ta wartość \mathbf{v}_{ns} musi być wyznaczona z relacji między średnią prędkością mieszanin a prędkościami n składników $\rho \mathbf{v} = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_{is}$, przy czym \mathbf{v} wyznacza

się z bilansu pędu mieszaniny. Kerkhof i wsp. [10] sugerują, aby alternatywnie, zamiast stosować bilans pędu mieszaniny, rozwiązywać n -bilansów pędu składników wyznaczając n -wartości translacji składników \mathbf{v}_{is} ($i = 1, 2, \dots, n$).

2.2. SIŁA NAPĘDOWA DYFUZJI

Tak zwana uogólniona „siła napędowa dyfuzji” \mathbf{d}_i , a w rzeczywistości „dyfuzyjna siła ciągnięcia (diffusion drag force)” związana jest z \mathbf{F}_i^* następującą zależnością:

$$\mathbf{CRTd}_i = \mathbf{C}_i \mathbf{F}_i^* \quad (2.30)$$

W związku z tym, z równania (2.22) wynika następująca relacja definiująca \mathbf{d}_i :

$$\mathbf{d}_i = \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{F}_i^*}{\mathbf{RT}} = \frac{1}{\mathbf{CRT}} \left(\mathbf{C}_i \nabla_{\mathbf{T}} \mu_i - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \rho_i \frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}} + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right) \quad (2.31)$$

która zawiera potencjał chemiczny, całkowity parcjalny tensor naprężeń ścinających, zewnętrzne siły masowe, jak również człon przyspieszenia oraz człony bezwładnościowe reprezentowane przez $\boldsymbol{\varepsilon}_i$. Człon $\nabla_{\mathbf{T}} \mu_i$ jest zazwyczaj przedstawiany w postaci alternatywnej przy użyciu zależności termodynamicznej

$$\nabla_{\mathbf{T}} \mu_i = \tilde{\mathbf{V}}_i \nabla \mathbf{P} + \nabla_{\mathbf{T},\mathbf{P}} \mu_i \quad (2.32)$$

oraz wykorzystaniu definicji parcjalnej objętości molowej składnika $\tilde{\mathbf{V}}_i = \frac{\Phi_i}{\mathbf{C}_i}$ definiując siłę napędową w postaci:

$$\mathbf{d}_i = \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{F}_i^*}{\mathbf{RT}} = \frac{1}{\mathbf{CRT}} \left[\mathbf{C}_i \nabla_{\mathbf{T},\mathbf{P}} \mu_i + \Phi_i \nabla \mathbf{P} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \rho_i \frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}} + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.33)$$

Jest to postać siły napędowej dyfuzji wyprowadzona w oparciu o mechaniczną teorię dyfuzji dla płynnego continuum, zazwyczaj przedstawiana w literaturze [32].

Aby otrzymać bardziej znaną postać wyprowadzoną w oparciu o nierównowagową termodynamikę, człon przyspieszenia $\frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}}$ w równaniu (2.33) wyznaczany jest z bilansu pędu mieszaniny (Równ. 2.25), prowadząc do zależności:

$$\mathbf{d}_i = \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{F}_i^*}{\mathbf{RT}} = \frac{1}{\mathbf{CRT}} \left[\mathbf{C}_i \nabla_{\mathbf{T},\mathbf{P}} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla \mathbf{P} - (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_{j\alpha} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.34)$$

w której dodatkowe człony wspólnie reprezentują człon $\rho_i \frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}}$. W stanie równowagi mechanicznej $\left(\rho_i \frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}} = 0 \right)$ człony zawierające ω_i mogą być opuszczone, ponieważ

wówczas suma tych dodatkowych członów równa się zero. Mogą być również zostawione, gdyż nie powodują zmiany wartości wyrażenia (2.34).

Jest to zależność zazwyczaj podawana w literaturze, wyznaczana jednak znacznie bardziej skomplikowanymi i mniej przejrzystymi metodami.

Uogólniona siła napędowa dyfuzji reprezentuje zatem dyfuzję zwyczajną (stężeniową, pierwszy człon), dyfuzję ciśnieniową (drugi człon), dyfuzję wywołaną gradientem naprężenia ścinającego (trzeci człon) oraz dyfuzję wymuszoną (czwarty człon). Ostatni człon ε_i jest zbiorem wyrażeń składających się z dyfuzyjnego przyspieszenia i członów bezwładnościowych, często pomijanych, za wyjątkiem szybko oscylujących pól elektrycznych i ciśnieniowych.

Godnym podkreślenia jest również fakt, iż wyprowadzając uogólnioną siłę napędową dyfuzji bezpośrednio z bilansu pędu składnika, nie uczyniono żadnych założeń co do stanu ośrodka płynnego. Mogą to być zatem gazy, plazma, ciecze, roztwory polimerów i mieszaniny płynów sprężystych i lepkosprężystych. Ponadto, ze względu na równość (2.28) jedynie $(n-1)$ sił napędowych jest niezależnych.

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{d}_i = 0 \quad (2.35)$$

2.3. STRUMIENIE I PRĘDKOŚCI DYFUZJI

W zależności od celu badań i własności fizykochemicznych badanego układu stosowane są różne postacie średniej prędkości mieszaniny, zwanej również prędkością centrowaną, dla zdefiniowania prędkości dyfuzji.

Celem uogólnienia i ujednoczenia zależności określających te średnie wprowadzono relację, która uzależnia średnią prędkość centrowaną mieszaniny od parametrów λ :

$$\mathbf{v}^\lambda = \frac{\sum_{j=1}^n \lambda_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad (2.36)$$

i stąd uogólniona prędkość dyfuzji:

$$\mathbf{u}_i^\lambda = \mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}^\lambda \quad (2.37)$$

oraz strumień dyfuzji:

$$\Lambda_i = \lambda_i (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}^\lambda) = \lambda_i \mathbf{v}_{is} - \lambda_i \frac{\sum_{j=1}^n \lambda_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} = \lambda_i \mathbf{v}_{is} - \zeta_i \sum_{j=1}^n \lambda_j \mathbf{v}_{js} \quad (2.38)$$

$$\zeta_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad (2.39)$$

jest uogólnionym stężeniem składnika dla wartości λ_i , charakteryzującej przyjętą centrowaną wartość prędkości mieszaniny.

Przykładowo:

$\lambda_i = \rho_i$ – prędkość średnia masowa

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n \rho_j} ; \quad \mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{v}_{is} - \frac{\rho_i}{\sum_{j=1}^n \rho_j} \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{v}_{js} = \mathbf{n}_i - \omega_i \sum_{j=1}^n \mathbf{n}_j \quad (2.40)$$

$\lambda_i = C_i$ – prędkość średnia molowa

$$\mathbf{v}^m = \frac{\sum_{j=1}^n C_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n C_j} ; \quad \mathbf{J}_i = C_i \mathbf{v}_{is} - \frac{C_i}{\sum_{j=1}^n C_j} \sum_{j=1}^n C_j \mathbf{v}_{js} = \mathbf{N}_i - x_i \sum_{j=1}^n \mathbf{N}_j \quad (2.41)$$

$\lambda_i = C_i \tilde{V}_i = \Phi_i$ – prędkość średnia objętościowa

$$\mathbf{v}^o = \frac{\sum_{j=1}^n \Phi_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n \Phi_j} ; \quad \mathbf{j}_i^v = \Phi_i \mathbf{v}_{is} - \frac{\Phi_i}{\sum_{j=1}^n \Phi_j} \sum_{j=1}^n \Phi_j \mathbf{v}_{js} = \mathbf{n}_i^v - \Phi_i \sum_{j=1}^n \mathbf{n}_j^v \quad (2.42)$$

2.4. ZALEŻNOŚCI KONSTITUTYWNE

Aby móc analizować i rozwiązywać wyprowadzone zależności definiujące proces dyfuzji wieloskładnikowej, konieczne jest uzupełnienie tych zależności o tzw. relacje konstytutywne. Relacje te uzależniają, występujące w wyprowadzonych uprzednio równaniach, strumienie i człony źródłowe od ich sił napędowych, składających się ze zmiennych stanu i własności fizykochemicznych układu. W związku z tym są to zwykle zależności empiryczne uzyskane w oparciu o eksperymenty lub przybliżone przy wykorzystaniu teoretycznych modeli mieszanin.

Występujący w wyprowadzonych zależnościach potencjał chemiczny μ_i określany jest zazwyczaj za pomocą następującego równania:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \quad (2.43)$$

gdzie dla cieczy $a_i = \gamma_i x_i$, przy czym dla mieszanin gazowych o niskich ciśnieniach i dla idealnych cieczy $a_i = x_i$. Alternatywnie potencjał chemiczny uzależniony jest dla mieszanin gazowych od fugatywności, którą definiuje następujące równanie:

$$f_i = \varphi_i y_i P \quad (2.44)$$

φ_i – jest współczynnikiem fugatywności i zależy od ciśnienia, temperatury i składu mieszaniny. Dla gazów doskonałych $\varphi_i = 1$. Podobnie współczynnik aktywności jest określany przez następującą funkcję $\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_{n-1})$,

$$\text{stąd:} \quad \nabla_{T,P} \mu_i = RT \nabla \ln a_i = \frac{RT}{x_i} \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j \quad (2.45)$$

gdzie tzw. współczynnik termodynamiczny dany jest zależnością:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{T,P} \quad (2.46)$$

δ_{ij} – delta Kroneckera

Dla idealnych mieszanin cieczy lub gazów $\gamma_i = 1$ i

$$\nabla_{T,P} \mu_i = \frac{RT}{x_i} \nabla x_i \quad (2.47)$$

Niezmiernie istotna jest zależność definiująca parcjalny tensor naprężeń składnika i w mieszaninie $\boldsymbol{\tau}_i^t = \boldsymbol{\tau}_i - \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i$, którą zaproponowali Bearman i Kirkwood [36], w postaci analogicznej do równania dla pojedynczego składnika [1]:

$$\boldsymbol{\tau}_i^t = \eta_i (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) - \left(\frac{2}{3} \eta_i - \lambda_i \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \quad (2.48)$$

gdzie η_i i λ_i są parcjalnymi współczynnikami lepkości ścinającej i rozciągającej, to

znaczy dla mieszaniny $\eta = \sum_{i=1}^n \eta_i$ i $\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i$ prowadząc przy sumowaniu po wszystkich

składnikach do standardowej postaci fenomenologicznego równania konstytutywnego dla pojedynczego składnika:

$$\boldsymbol{\tau}^t = \eta (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) - \left(\frac{2}{3} \eta - \lambda \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \quad (2.49)$$

Oczywiście nie ma jednoznacznego dowodu, dlaczego równanie konstytutywne tensora naprężeń w mieszaninie winno być identyczne jak dla składnika czystego. W związku z tym inni autorzy proponują alternatywne wyrażenia określające naprężenia składników w mieszaninie [32, 37]. Kerkhof i wsp. [10] zaproponowali zależność konstytutywną parcjalnego tensora naprężeń jako funkcję gradientu $\nabla \mathbf{v}_{is}$, czyli prędkości translacji składnika, a nie gradientu średniej prędkości masowej mieszaniny $\nabla \mathbf{v}$, jak w równaniu (2.48). Stąd równanie Kerkhofa i wsp. [10] dla parcjalnego tensora naprężeń przyjmuje postać:

$$\boldsymbol{\tau}_i^t = \eta_i (\nabla \mathbf{v}_{is} + \nabla \mathbf{v}_{is}^T) - \frac{2}{3} (\eta_i - \lambda_i) (\nabla \cdot \mathbf{v}_{is}) \mathbf{I} \quad (2.50)$$

łącznie z równaniem $\boldsymbol{\tau}^t = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\tau}_i^t$.

Dla wyznaczenia lepkości parcjalnej η_i wykorzystali równanie Wilkego dla mieszanin gazowych, które prowadzi do następujących relacji definiujących η_i :

$$\eta_i = \frac{x_i \eta_i^o}{\sum_{j=1}^n x_j \zeta_{ij}} \quad (2.51)$$

gdzie:

$$\zeta_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i^o}{\eta_j^o} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (2.52)$$

w którym wielkości η_i^o są lepkościami czystych składników.

Jak wynika z przytoczonych wzorów, lepkość parcjalna η_i jest silnie zależna od składu mieszaniny, osiągając wartość równą zero dla stężenia składnika zbliżającego się do zera. Należy sobie bowiem uzmysłwić, że dla stężeń składnika bliskich zero, może co prawda istnieć gradient prędkości składnika, niemniej przy silnym rozcieńczeniu cząstki składnika będą tak dalece rozproszone w przestrzeni, że spotkanie ich dla wymiany pędu będzie mało prawdopodobne.

Pytanie o właściwą formę równania konstytutywnego dla parcjalnego tensora naprężeń pozostaje nadal otwarte i jest szeroko dyskutowane w literaturze inżynierii mechanicznej.

Podobne kontrowersje wysuwane są w literaturze w stosunku do wewnętrznych sił oddziaływań między składnikami F_i^* . Sugerowane jest włączenie różnorodnych sił oddziaływań między składnikami, jak siły ciągnięcia wynikającej z różnicy prędkości składników, czy siły termicznej [38], wynikającej z gradientu temperatury lub siły wyporu powodowanej gradientem gęstości i kilku innych sił, uznanych raczej za kontrowersyjne i dziwaczne. W większości studiów brane są pod uwagę jedynie dwie siły, które są dobrze udowodnione i znaczące dla dyfuzji, a mianowicie: siła wynikająca z relatywnego ruchu składników zwana siłą ciągnięcia oraz siła termiczna spowodowana istniejącym w mieszaninie gradientem temperatury.

Ostatecznie, zakładane jest [39, 40], że:

$$F_i^* = F_{iD}^* + F_{iT}^* \quad (2.53)$$

Wewnętrzna siła działająca na składnik i jako wynik interakcji ze wszystkimi składnikami (innymi niż i) może być przedstawiona następująco:

$$F_i^* = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_j F_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.54)$$

gdzie F_{ij} jest siłą interakcji (zawierającą siłę ciągnięcia i siłę termiczną) działającą na mol składnika i , jako wynik jego interakcji ze składnikiem j , obecnym w jednostkowej koncentracji w mieszaninie; jest to molarny analog interakcji między cząsteczkami i oraz j . Na poziomie molekularnym F_{ij} reprezentuje przekazywanie pędu między i oraz j w wyniku molekularnych kolizji.

Hydrodynamiczna siła ciągnięcia $F_{ij,D}$ [36, 41-44], zakładana jest jako proporcjonalna do różnicy prędkości dwóch składników i oraz j i skierowana tak, aby przeciwstawić się ruchowi składnika i :

$$F_{ij,D} = -\zeta_{ij} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) \quad (2.55)$$

gdzie ζ_{ij} to fenomenologiczny współczynnik oporu ciągnięcia lub impedancji $\zeta_{ij} > 0$. Podobnie założono, że siła termiczna jest proporcjonalna do relatywnej termicznej prędkości dyfuzji dwóch składników [36, 37, 39, 40]:

$$F_{ij,T} = -\zeta_{ij} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.56)$$

Wynika to z faktu, że strumień dyfuzji termicznej dany jest fenomenologiczną zależnością $\mathbf{j}_i^T = -D_i^T \nabla \ln T$ i stąd $-\frac{D_i^T}{\rho_i} \nabla \ln T = \mathbf{u}_i^T$ jest prędkością składnika

spowodowaną dyfuzją termiczną, gdzie D_i^T jest wieloskładnikowym współczynnikiem dyfuzji termicznej spełniającym równość:

$$\sum_{i=1}^n D_i^T = 0 \quad (2.57)$$

W wyniku otrzymujemy:

$$-F_{ij} = \zeta_{ij} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \zeta_{ij} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.58)$$

W stosunku do F_{ij} istnieje równa i przeciwnie skierowana siła oddziaływania składnika j na i $F_{ij} = -F_{ji}$, wynikająca z bilansu pędu lub trzeciego prawa Newtona jako wynik zderzeń molekuł, prowadząc do relacji $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$, to znaczy współczynniki oporu są symetryczne.

Należy również zaznaczyć, że współczynniki dyfuzji termicznej mogą być dodatnie lub ujemne i są silnie zależne od składu mieszaniny. Bardziej ogólne zależności określające termiczne współczynniki dyfuzji dla gazów przedstawiają: Chapman i Cowling [12], Hirschfelder i wsp. [13], Eu [45], Ferziger i Kaper [46], a dla monoatomowych cieczy Bearman i Kirkwood [36].

W oparciu o zależność (2.54) otrzymujemy ostatecznie:

$$-F_i^* = \sum_{j=1}^n C_j \zeta_{ij} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n C_j \zeta_{ij} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.59)$$

do sumowania włączono również $j = i$, ponieważ $F_{ii} = 0$.

Następnie definiowany jest współczynnik dyfuzji Maxwella-Stefana \mathcal{D}_{ij} jako:

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{RT}{C \zeta_{ij}} \quad (2.60)$$

i ze względu na symetryczność współczynnika oporu ζ_{ij} współczynniki dyfuzji Maxwella-Stefana są również symetryczne $\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}_{ji}$.

2.5. UOGÓLNIONE RÓWNANIE MAXWELLA-STEFANA (GMS)

Uogólnione równanie Maxwella-Stefana (nazywane tak, ponieważ oryginalne równania Maxwella-Stefana były ograniczone jedynie do gazów) otrzymuje się przez połączenie zależności (2.59) i (2.60) oraz zastosowanie relacji $CRTd_i = C_i F_i^*$:

$$-\mathbf{d}_i = \frac{-x_i F_i^*}{RT} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.61)$$

które może być również alternatywnie zapisywane jako:

$$-\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{u}_i^\lambda - \mathbf{u}_j^\lambda) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.62)$$

ponieważ $\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js} = \mathbf{u}_i^\lambda - \mathbf{u}_j^\lambda$.

W równaniach tych stosowana jest również alternatywna definicja współczynnika dyfuzji termicznej:

$$D_{ij}^T = \frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \quad (2.63)$$

Innymi zazwyczaj stosowanymi współczynnikami transportu termicznego są:

$$\alpha_{ij}^T = \frac{D_{ij}^T}{\mathcal{D}_{ij}} = \frac{\left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right)}{\mathcal{D}_{ij}} \quad \text{zwane dzielnikiem dyfuzji termicznej, a } k_{ij}^T = \alpha_{ij}^T x_i x_j$$

stosunkiem dyfuzji termicznej.

Równania GMS mogą być również przedstawione przy wykorzystaniu definicji strumieni całkowitych N_i i dyfuzyjnych J_i np. dla procesu izotermicznego:

$$-\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}} (x_j J_i^\lambda - x_i J_j^\lambda) \quad (2.64)$$

i procesu nieizotermicznego:

$$-\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}} (x_j J_i^\lambda - x_i J_j^\lambda) + \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij}^T \nabla \ln T \quad (2.65)$$

Ze względu na równość $\sum_{j=1}^n \mathbf{d}_i = 0$ jedynie $(n-1)$ równań GMS jest liniowo niezależnych dla całkowitych strumieni N_i , lub dyfuzyjnych strumieni J_i^λ , jak i prędkości dyfuzyjnych \mathbf{u}_i^λ składników.

Dlatego, celem rozwiązania tego układu równań i wyznaczenia wszystkich strumieni, konieczna jest dodatkowa zależność między strumieniami składników nazywana „sznurowadłem” (boot strap). Ta relacja jest zazwyczaj przyjmowana w postaci:

Dlatego, celem rozwiązania tego układu równań i wyznaczenia wszystkich strumieni, konieczna jest dodatkowa zależność między strumieniami składników nazywana „sznurowadłem” (boot strap). Ta relacja jest zazwyczaj przyjmowana w postaci:

$$\sum_{j=1}^n \alpha_j N_j = 0 \quad (2.66)$$

gdzie α_j jest nazywany współczynnikiem determinacji. Na przykład, gdy $\alpha_j = \text{const}$ (niezależne od j) otrzymujemy zależność $\sum_{j=1}^n N_j = 0$, czyli tzw. dyfuzję ekwimolarną.

Jeśli natomiast $\alpha_j = \nu_j$ (gdzie ν_j to współczynnik stechiometryczny reakcji), strumienie są określane przez stechiometrię reakcji zachodzącej w ziarnie katalizatora. Założenie $\alpha_j = \tilde{V}_j$ określa zerową średnią prędkość objętościową mieszaniny $\mathbf{v}^o = 0$, a $\alpha_j = \delta_{jn}$ reprezentuje proces dyfuzji przez składnik referencyjny $\alpha_j = \delta_{jn}$ (inert) w stagnacji.

Jeśli nie dysponujemy zależnością typu (2.66), mogą być wyznaczone jedynie strumienie dyfuzyjne lub różnice prędkości z równań GMS.

W oparciu o równanie (2.38) uogólnione strumienie dyfuzyjne, scharakteryzowane parametrem λ , spełniają zależność:

$$\sum_{j=1}^n \Lambda_j = 0 \quad (2.67)$$

Ponieważ strumienie dyfuzyjne występujące w równaniach GMS są strumieniami molowymi \mathbf{J}_i^λ , zależność (2.67) musi być przekształcona do postaci:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\lambda_j}{C_j} \mathbf{J}_j^\lambda = 0 \quad (2.68)$$

aby mogła odpowiadać relacji (2.66).

Współczynniki zależności (2.68) określają odpowiednio: $\frac{\lambda_j}{C_j} = 1$ dla średniej

prędkości molowej odniesienia \mathbf{v}^m , M_j dla średniej prędkości masowej \mathbf{v} oraz \tilde{V}_j dla średniej prędkości objętościowej \mathbf{v}^o . W związku z tym dla wyznaczenia strumieni dyfuzyjnych nie są wymagane żadne dodatkowe informacje. Innymi słowy, ($n-1$) niezależnych strumieni dyfuzyjnych może być wyznaczonych z ($n-1$) niezależnych równań GMS, przy wykorzystaniu zależności (2.68).

Połączenie równań (2.61, 2.62, 2.64 i 2.65) z siłą napędową:

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{CRT} \left[C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla P - (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_{j\alpha} \mathbf{f}_{j\alpha} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.69)$$

prowadzi do kompletnych uogólnionych równań (GMS).

Są to najbardziej ogólne postacie równań dyfuzji wieloskładnikowej, które mogą być stosowane do szerokiej różnorodności mieszanin gazowych i ciekłych, roztworów polimerów, cieczy koloidalnych i mieszanin aerozolowych.

Dla cieczy równanie (2.69) może być stosowane przy wykorzystaniu zależności (2.45) dla określenia pierwszego członu w nawiasie kwadratowym tego równania, natomiast dla idealnych mieszanin gazowych, ponieważ $a_i = x_i$ oraz $\Phi_i = x_i$ prowadzi do zależności:

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{P} \left[\nabla p_i - \omega_i \nabla P - (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_{j\alpha} \mathbf{f}_{j\alpha} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.70)$$

Alternatywna postać tych równań, która odkrywa nieco więcej ich właściwości, wynika z algebraicznych przekształceń drugiego, trzeciego i czwartego wyrazu równania (2.69) dając:

$$\mathbf{d}_i = x_i \nabla \ln a_i + \frac{1}{CRT} \left[\rho \sum_{j=1}^n \omega_i \omega_j \left\{ (\tilde{v}_i - \tilde{v}_j) \nabla P - \left(\frac{1}{\rho_i} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \frac{1}{\rho_j} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_j^t \right) - \sum_{\alpha} (\mathbf{f}_{i\alpha} - \mathbf{f}_{j\alpha}) \right\} + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.71)$$

gdzie masowa parcjalna objętość właściwa składnika i jest $\tilde{v}_i = \frac{\tilde{V}_i}{M_i}$. Ta forma siły

napędowej wykazuje wyraźnie, że dyfuzja ciśnieniowa zachodzi jedynie wówczas, gdy masowe (a nie molowe) parcjalne objętości właściwe dwóch składników są różne. Podobnie dyfuzja wymuszona możliwa jest jedynie wówczas, gdy właściwe siły masowe indywidualnych składników są różne. W związku z tym siły grawitacyjne i odśrodkowe nie generują dyfuzji w sposób bezpośredni.

Opierając się na przeprowadzonych rozważaniach i uzyskanych zależnościach, można zestawić następujące postacie uogólnionych równań GMS:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T$$

$$= -\frac{1}{\text{CRT}} \left[C_i \nabla_{T,P} \mu_i + \Phi_i \nabla P - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \rho_i \frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.72)$$

a po wyeliminowaniu pochodnej $\rho_i \frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ i skorzystaniu ze wzoru (2.45):

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ &= -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{\text{CRT}} \left[(\Phi_i - \omega_i) \nabla P - (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_{j\alpha} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \end{aligned} \quad (2.73)$$

oraz w postaci alternatywnej:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ &= -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{\text{CRT}} \left\{ \rho \sum_{j=1}^n \omega_i \omega_j \left[(\tilde{\mathbf{v}}_i - \tilde{\mathbf{v}}_j) \nabla P - \left(\frac{\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t}{\rho_i} - \frac{\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_j^t}{\rho_j} \right) - \sum_{\alpha} (\mathbf{f}_{i\alpha} - \mathbf{f}_{j\alpha}) \right] + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right\} \end{aligned} \quad (2.74)$$

2.6. UOGÓLNIONE RÓWNANIE FICKA-ONSAGERA DLA PROCESU IZOTERMICZNEGO (GFO)

Jak wspomniano we wstępie, proces dyfuzji wieloskładnikowej opisywany jest za pomocą dwóch alternatywnych sformułowań.

W pierwszym, omówionym w poprzednim rozdziale sformułowaniu GMS, siła napędowa dyfuzji składnika \mathbf{d}_i jest liniową funkcją strumieni dyfuzyjnych. W drugim, zwanym sformułowaniem Ficka-Onsagera [1, 8], strumień dyfuzyjny jest kombinacją liniową sił napędowych dyfuzji.

Podczas gdy forma równań GMS jest wygodna dla wielu rodzajów obliczeń, w wielu innych przypadkach pożądane jest takie przekształcenie tych zależności, aby uzyskać funkcję, która uzależnia strumień dyfuzyjny składnika od kombinacji liniowej sił napędowych.

Ze względu na liniową zależność między strumieniami a siłami napędowymi w równaniach GMS, możliwe jest ich odwrócenie przy zastosowaniu metod algebry liniowej.

Dla procesu izotermicznego równanie (2.64) można zapisać w następującej postaci:

$$-C\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n B_{ij}^\lambda \mathbf{J}_j^\lambda \quad (2.75)$$

gdzie współczynniki:

$$B_{ij}^\lambda = \delta_{ij} \left(\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}} \right) + (\delta_{ij} - 1) \frac{x_i}{\mathcal{D}_{ij}} \quad (2.76)$$

δ_{ij} – delta Kroneckera

są elementami macierzy kwadratowej $[B]^\lambda$ prowadząc do zapisu macierzowego:

$$(-C\mathbf{d}) = [B]^\lambda (\mathbf{J}^\lambda) \quad (2.77)$$

Niestety, odwrócenie równania macierzowego (2.77) celem uzyskania zależności, w której strumienie byłyby funkcjami sił napędowych jest niemożliwe, bowiem macierz $[B]^\lambda$ jest macierzą osobliwą. Aby usunąć tę osobliwość, konieczne jest skorzystanie ze związku (2.68), aby wyeliminować n -ty strumień dyfuzyjny:

$$\mathbf{J}_n^\lambda = -\frac{C_n}{\lambda_n} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\lambda_j}{C_j} \mathbf{J}_j^\lambda \quad (2.78)$$

uzyskując w ten sposób nieosobliwą macierz $[B]^\lambda$ oraz przekształconą zależność (2.75):

$$-C\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^{n-1} B_{ij}^\lambda \mathbf{J}_j^\lambda \quad (2.79)$$

o elementach macierzy $[B]^\lambda$:

$$B_{ij}^\lambda = \delta_{ij} \left(\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}} + \frac{\lambda_i}{C_i} \frac{C_n}{\lambda_n} \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} \right) + (\delta_{ij} - 1) \left(\frac{x_i}{\mathcal{D}_{ij}} - \frac{\lambda_i}{C_i} \frac{C_n}{\lambda_i} \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} \right) \quad (2.80)$$

prowadząc do równania macierzowego:

$$-C(\mathbf{d}) = [B^\lambda] (\mathbf{J}^\lambda) \quad (2.81)$$

Odwrócenie tego równania daje żadaną zależność GFO:

$$(\mathbf{J})^\lambda = -C [B^\lambda]^{-1} (\mathbf{d}) = -C [D^\lambda] (\mathbf{d}) \quad (2.82)$$

W równaniu tym elementy macierzy D_{ij}^λ są to tzw. współczynniki dyfuzji w mieszaninie wieloskładnikowej dla uogólnionego równania Ficka-Onsagera i nie należy ich utożsamiać z binarnymi współczynnikami dyfuzji \mathcal{D}_{ij} . Nie mają one tego znaczenia co \mathcal{D}_{ij} , albowiem nie odzwierciedlają interakcji między składnikami i oraz j . Współczynniki D_{ij} mogą przyjmować wartości dodatnie i ujemne, co dodatkowo utrudnia nadanie im odpowiedniego sensu fizycznego, sprowadzając do roli parametrów. Ponadto współczynniki D_{ij}^λ nie mają właściwości symetrii, to znaczy $D_{ij}^\lambda \neq D_{ji}^\lambda$.

Największym utrudnieniem w stosowaniu uogólnionego prawa Ficka-Onsagera jest fakt, iż w układach wieloskładnikowych współczynniki dyfuzji D_{ij} zależą od obranej prędkości odniesienia – odmiennie, niż w układach dwuskładnikowych, gdzie \mathcal{D}_{ij} jest identyczny we wszystkich układach odniesienia.

Warto przypomnieć, iż Fick [14] sformułował swoje równanie dyfuzji w postaci:

$$N_1 = -\mathcal{D}_{12} \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.83)$$

w oparciu o eksperymenty dyfuzji soli w wodzie. Ciekawe jest wyprowadzenie tego równania, przy wykorzystaniu podstawowego równania dyfuzji dwuskładnikowej:

$$N_1 = Nx_1 - C \mathcal{D}_{12} \frac{dx_1}{d\xi} \quad (2.84)$$

gdzie:

$$N = N_1 + N_2 \quad (2.85)$$

Zazwyczaj zakłada się, iż przekształcenie równania (2.84) w równanie (2.83) wymaga założenia stałej gęstości molowej mieszaniny (zerowy sumaryczny strumień molowy N). Mniej znane jest założenie o minimalnej zmianie objętości mieszaniny, to jest założenie zerowej wartości średniej prędkości objętościowej mieszaniny, czyli:

$$N_1 \tilde{V}_1 + N_2 \tilde{V}_2 = 0 \quad (2.86)$$

$$C_1 \tilde{V}_1 + C_2 \tilde{V}_2 = \Phi_1 + \Phi_2 = 1 \quad (2.87)$$

Druga zależność stwierdza, iż suma udziałów objętościowych składników mieszaniny równa się jedności.

Wyznamy zatem pochodną:

$$C \frac{dx_1}{d\xi} = C \frac{d\left(\frac{C_1}{C}\right)}{d\xi} = \left(1 - \frac{C_1}{C} \frac{dC}{dC_1}\right) \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.88)$$

Różniczkując zależność (2.87) po C_1 przy wykorzystaniu związku:

$$C_1 + C_2 = C \quad (2.89)$$

otrzymujemy:

$$\frac{dC}{dC_1} = 1 - \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \quad (2.90)$$

czyli:

$$C \frac{dx_1}{d\xi} = \left[1 - \frac{C_1}{C} \left(1 - \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \right] \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.91)$$

Stosunek $\frac{C_1}{C}$ wyznaczamy z równania (2.87) i związku (2.89):

$$\frac{C_1}{C} = \frac{1 - \tilde{V}_2}{\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2} \quad (2.92)$$

który podstawiony do (2.91) prowadzi ostatecznie do zależności:

$$C \frac{dx_1}{d\xi} = \frac{1}{\tilde{V}_2} \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.93)$$

Stąd dla średniej prędkości objętościowej równej zero, równanie (2.84) przyjmie postać:

$$N_1 = (N_1 + N_2)x_1 - \frac{\mathcal{D}_{12}}{\tilde{V}_2} \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.94)$$

Z równania (2.86) sumaryczny strumień N , wyrażony przez N_1 wynosi:

$$N = N_1 \left(1 - \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \quad (2.95)$$

Po podstawieniu zależności (2.95) do (2.94) i przekształceniach algebraicznych otrzymujemy ostatecznie:

$$N_1 = -\mathcal{D}_{12} \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.96)$$

czyli równanie wyprowadzone przez Ficka, z którego wynika, iż u jego podstaw leży założenie o zerowaniu się średniej prędkości objętościowej mieszaniny. Oczywistym jest, iż przy powyższym założeniu średnia prędkość masowa będzie różna od zera, ze względu na zmianę gęstości mieszaniny.

3. PORÓWNANIE Z INNYMI TEORIAMI DYFUZJI

3.1. TERMODYNAMIKA NIERÓWNOWAGOWA JAKO PODSTAWA TEORII DYFUZJI WIELOSKŁADNIKOWEJ

Termodynamika nierównowagowa wykorzystuje w toku postępowania dążącego do uzyskania równania konstytutywnego wieloskładnikowej dyfuzji molekularnej cztery postulaty:

1. Zależności termodynamiki równowagowej mogą być stosowane w badaniu systemów, które co prawda nie są w stanie równowagi termodynamicznej, lecz charakteryzują się niezbyt dużymi gradientami zmiennych stanu (postulat quasi-równowagi).
2. Każdy niezależny strumień J_i systemu może być przedstawiony jako liniowa kombinacja wszystkich niezależnych sił napędowych X_i , a współczynnikami proporcjonalności są tzw. współczynniki fenomenologiczne (postulat liniowości):

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (3.1)$$

3. Zasada Curie, według której strumień i związane z nim siły napędowe muszą mieć ten sam rząd tensorowy. Zasada ta wyklucza zatem związek między strumieniami masowym i cieplnym a tensorem naprężeń ścinających τ_i .
4. Macierz współczynników fenomenologicznych w relacjach strumień – siły napędowe jest symetryczna (relacje odwrotności Onsagera).

Podstawą analizy, wykorzystującej zasady i postulaty termodynamiki nierównowagowej, dla ustanowienia konstytutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej, jest różniczkowy bilans entropii mieszaniny wieloskładnikowej przemieszczającej się ze średnią prędkością masową. Jak każdy bilans zawiera on człony określające akumulację entropii w badanym systemie, człony transportu entropii oraz źródła entropii wewnątrz układu, generowane przebiegającymi procesami nieodwracalnymi:

$$\rho \frac{D\hat{S}}{Dt} = -\nabla \cdot S + \sigma \quad (3.2)$$

gdzie \hat{S} to entropia na jednostkę masy badanego układu, S – strumień entropii, a σ – szybkość produkcji entropii na jednostkę objętości. Aby wielkości występujące w równaniu (3.2) wyrazić przez strumienie i gradienty zmiennych stanu, konieczne jest założenie, że równania termodynamiki równowagowej są ważne lokalnie (postulat quasi-równowagi). Oznacza to, że równanie Gibbsa:

$$d\hat{U} = Td\hat{S} - Pd\hat{v} + \sum_{j=1}^n \frac{\mu_j}{M_j} d\omega_j \quad (3.3)$$

może być zastosowane dla układu niezbyt odległego od stanu równowagi. W równaniu tym μ_i to potencjał chemiczny składnika i .

Ponieważ mieszanina ta przemieszcza się ze średnią prędkością masową, różniczki w równaniu Gibbsa mogą być wyrażone przez pochodne $\frac{D\hat{S}}{Dt}$, $\frac{D\hat{U}}{Dt}$ i $\frac{D\omega}{Dt}$, co prowadzi do zastosowania równań zachowania (bilansów) energii wewnętrznej i równań ciągłości składników mieszaniny w bilansie entropii (3.2).

Po skomplikowanych przekształceniach wielkości występujące w równaniu (3.2) przyjmują następującą postać:

$$S = \frac{1}{T} \left(\mathbf{q} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{M_k} \mathbf{j}_k \right) \quad (3.4)$$

$$\text{oraz} \quad T\sigma = -\mathbf{q} \cdot \nabla \ln T - \sum_{k=1}^n \left(\mathbf{j}_k \cdot \frac{CRTd_k}{\rho_k} \right) - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{M_k} r_k \quad (3.5)$$

Człon produkcji entropii, który jak wynika z równania (3.5), jest sumą iloczynów strumieni i sił napędowych, stanowi podstawę opisu procesu dyfuzji molekularnej w układach mieszanin wieloskładnikowych.

Wynikająca z równania (3.5) siła napędowa dyfuzji jest następująca:

$$CRTd_i = C_i \nabla_{T,P} \mu_i + \Phi_i \nabla P - \rho_i \mathbf{f}_i \quad (3.6)$$

Następnie do tej siły napędowej dodano w sposób zupełnie dowolny, człon $\frac{1}{\rho} \left(-\nabla P + \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \right)$, (rzekomo „dla wygody”), prowadząc ostatecznie do następującej postaci siły napędowej [1]:

$$CRTd_i = C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla P - \rho_i \mathbf{f}_i + \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \quad (3.7)$$

Ta dowolność, spowodowana nieuzasadnionym dodaniem członu $\frac{1}{\rho} \left(-\nabla P + \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \right)$, czyni według Cusslera [4] procedurę bazującą na zasadach termodynamiki nierównowagowej niezbyt wiarygodną.

Dodany człon, jak wynika z bilansu pędu mieszaniny (2.25) dotyczy równowagi mechanicznej układu, czyli $\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = 0$, przy wykluczeniu tensora naprężeń (gradienty prędkości mieszaniny równe zero). Najprawdopodobniej, dodanie tego

członu miało na celu stworzenie analogii do siły napędowej wyprowadzonej w teorii kinetycznej rozrzedzonych gazów jednoatomowych.

Równanie (3.7) przyjmuje dla gazów doskonałych następującą postać:

$$\mathbf{d}_i = \nabla x_i + \frac{x_i - \omega_i}{P} \nabla P - \frac{1}{P} \left(\rho_i \mathbf{f}_i - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \right) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (3.8)$$

Główne zastrzeżenia w stosunku do teorii dyfuzji wynikającej z termodynamiki nierównowagowej [22] dotyczą braku sprzężenia między tensorem naprężeń ścinających a strumieniem dyfuzji. Tym bardziej, że według Truesdella, w pracach Curie trudno doszukać się „zasady symetrii Curie” (Postulat 3).

Połączenie równań (2.61), (2.62), (2.64) i (2.65) z siłą napędową (3.7) prowadzi do różnych postaci uogólnionych równań (GMS) wyprowadzonych w oparciu o zasady termodynamiki nierównowagowej.

Zależność definiująca masowy strumień dyfuzji składnika i w postaci sformułowania Ficka-Onsagera, w którym strumień jest kombinacją liniową sił napędowych wyraża się następująco:

$$\mathbf{j}_i = -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \mathbf{d}_j - D_i^T \nabla \ln T \quad (3.9)$$

D_{ij} jest współczynnikiem dyfuzji w mieszaninie wieloskładnikowej, zwanym współczynnikiem Ficka (Patrz Rozdz. 2.6.) różnym od współczynnika Maxwella \mathcal{D}_{ij} .

Reasumując, konstytutywne równania dyfuzji wyprowadzone w ramach termodynamiki nierównowagowej nie zawierają sprzężenia między strumieniem dyfuzji a dywergencją tensora naprężeń ścinających, mimo eksperymentalnego uzasadnienia takiej zależności [25].

3.2. RÓWNANIA DYFUZJI WYNIKAJĄCE Z KINETYCZNEJ TEORII GAZÓW (MECHANIKI STATYSTYCZNEJ)

Podstawę dla wyprowadzenia konstytutywnych równań dyfuzji w ramach kinetycznej teorii rozrzedzonych, niereagujących gazów jednoatomowych stanowi równanie Boltzmanna definiujące funkcję rozkładu prędkości cząstek $\mathbf{f}_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t)$. Wielkość $\mathbf{f}_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v}_i \cdot d\mathbf{r}$ jest prawdopodobną liczbą cząstek substancji i , które w momencie czasu t zlokalizowane są w elemencie $d\mathbf{r}$ w pozycji \mathbf{r} i posiadają prędkości wewnętrzny zakresu $d\mathbf{v}_i$ wokół prędkości \mathbf{v}_i .

Równanie to, opisujące zmiany funkcji rozkładu prędkości \mathbf{f}_i z czasem i położeniem, przedstawia się następująco:

$$\frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \nabla \mathbf{f}_i + \frac{1}{m_i} \left(\mathbf{X}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{v}_i} \right) = \sum_j \mathbf{J}(\mathbf{f}_i, \mathbf{f}_j) \quad (3.10)$$

Dwa pierwsze człony lewej strony równania są pochodną substancjalną funkcji f_i , kolejny natomiast ujmuje działanie siły zewnętrznej na cząstkę substancji i , gdzie:

$$\frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} = \mathbf{e}_x \frac{\partial f_i}{\partial v_{ix}} + \mathbf{e}_y \frac{\partial f_i}{\partial v_{iy}} + \mathbf{e}_z \frac{\partial f_i}{\partial v_{iz}} \quad (3.11)$$

$\sum_j J(f_i, f_j)$ jest bardzo skomplikowanym członem zawierającym sumę całek potrójnych i opisuje częstotliwość zderzeń między cząstką i oraz wszystkimi cząstkami j . W rezultacie człon ten określa szybkość zmian funkcji f_i w wyniku zderzeń cząstki i z cząstkami j . Równanie Boltzmana może być zatem traktowane jako równanie ciągłości funkcji rozkładu prędkości cząstek f_i w przestrzeni sześciowymiarowej o trzech współrzędnych położenia i trzech prędkościach, a $\sum_j J(f_i, f_j)$ w tym równaniu stanowi człon źródłowy.

Jedno z klasycznych równań dyfuzji wieloskładnikowej jest wynikiem przybliżonych rozwiązań równania Boltzmana uzyskanych przez Chapmana i Cowlinga [12] oraz Hirschfeldera i wsp. [13].

Nie jest celem niniejszego opracowania przedstawienie bardzo żmudnego i niezmiernie skomplikowanego toku wyprowadzania równań dyfuzji tą metodą, a jedynie przytoczenie podstawowych założeń i jakościowego omówienia metodyki rozwiązywania, dla porównania wyników z mechaniczną teorią dyfuzji wieloskładnikowej.

W metodzie rozwiązywania równania Boltzmana wspomniani autorzy zastosowali sukcesywną aproksymację rozkładu prędkości cząstek, stosując funkcje perturbacyjne określające odstępstwa od rozkładu równowagowego.

Funkcja rozkładu prędkości została zatem rozwinięta w szereg kolejnych przybliżeń:

$$f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} + f_i^{(2)} + \dots \quad (3.12)$$

Jako aproksymację zerowego rzędu przyjęto rozkład określony przez funkcję Maxwella-Boltzmana, wynikającą z równowagowej mechaniki statystycznej:

$$f_i^{(0)} = n_i \left(\frac{m_i}{2kT} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v})^2}{2kT} \right] \quad (3.13)$$

Występującą w równaniu tym temperaturę autorzy definiowali jako uśredniony kwadrat prędkości fluktuacji w odniesieniu do średniej prędkości masowej (Patrz Równ. 3.17), czyli jako różnicę między „totalną” energią kinetyczną i „translacyjną” energią kinetyczną mieszaniny.

Założono zatem lokalną równowagę wokół prędkości średniej masowej mieszaniny \mathbf{v} . W tym przypadku strumienie masy, pędu i energii substancji i są równe zero.

W wyniku pojawienia się w mieszaninie gazowej gradientów koncentracji, prędkości i temperatury równowagowa funkcja rozkładu Maxwella-Boltzmana musi być

skorygowana poprzez uzupełnienie jej funkcjami perturbacyjnymi, aby mogła opisać rozkład prędkości molekularnych w zmienionych warunkach.

$$f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) = f_i^{(0)} \left[1 + \Phi_i^{(1)}(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) + \Phi_i^{(2)}(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) + \dots \right] \quad (3.14)$$

gdzie $\Phi_i \ll 1$ jest funkcją perturbacyjną.

Wprowadzając następnie do tak przekształconego równania Boltzmanna pewną molekularną wielkość fizyczną $\psi_i(\mathbf{v}_i)$ i następnie całkując to równanie po wszystkich prędkościach rozkładu ($f_i = 0$ dla prędkości nieskończenie wielkich), uzyskuje się uogólnione i uśrednione po rozkładzie prędkości równanie określające bilans tej wielkości (równanie zachowania).

Obierając jako $\psi_i(\mathbf{v}_i)$ masę cząstki m_i , jej pęd $m_i \mathbf{v}_i$, czy energię $\frac{1}{2} m_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i)$, wielkości podlegające zasadzie zachowania dla gazów jednoatomowych, otrzymuje się po scałkowaniu równania Boltzmanna, uśrednione bilanse masy, pędu i energii dla składnika i mieszaniny gazowej, w którym suma całek członu równania $\sum_j \mathbf{J}(f_i, f_j)$ przedstawia uśrednione po prędkościach oddziaływanie między składnikiem i a wszystkimi składnikami j , co w przypadku bilansu pędu definiuje siłę ciągnięcia (drag force).

Zsumowanie dwóch ostatnich zależności po wszystkich składnikach mieszaniny prowadzi do następujących równań zachowania:

Równanie ciągłości składnika i :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = -\nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (3.15)$$

Bilans pędu mieszaniny:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{v} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \quad (3.16)$$

Bilans energii mieszaniny:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right) = -\nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right) \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) + \sum_{j=1}^n (\mathbf{j}_j + \rho_j \mathbf{v}) \cdot \mathbf{f}_j \quad (3.17)$$

gdzie:
$$\rho \hat{U} = \frac{3}{2} n k T = \sum_j \frac{1}{2} n_j m_j \int (\mathbf{v}_j - \mathbf{v})^2 f_j d\mathbf{v}_j = \sum_j \frac{1}{2} n_j m_j v_{js}^2 - \frac{1}{2} \rho v^2$$

Jak widać, energia wewnętrzna jest definiowana jako różnica między „całkowitą” energią kinetyczną, a „translacyjną” energią kinetyczną mieszaniny.

Człon reprezentujący oddziaływania między składnikiem i a wszystkimi składnikami j , ulega zerowaniu przy zsumowaniu po składnikach zgodnie z trzecią zasadą Newtona, iż każdej akcji odpowiada równa co do wielkości i przeciwnie skierowana reakcja (np. $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ w bilansie pędu, Patrz Rozdz. 2.1).

Istotne jest przeanalizowanie dokonanego przez autorów wyboru prędkości odniesienia w równaniu Boltzmanna, wokół której określona jest funkcja rozkładu prędkości, to jest średniej masowej prędkości mieszaniny \mathbf{v} .

Według Kerkhofs i Geboersa [10] założenie to prowadzi do definicji dość dziwnej (peculiar) prędkości stosowanej jako zmienna niezależna w równaniu Boltzmanna:

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v} \quad (3.18)$$

podczas gdy prędkość dyfuzji wyraża się następująco:

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{v}_{is} - \mathbf{v} \quad (3.19)$$

gdzie \mathbf{v}_{is} jest prędkością składnika uśrednioną po rozkładzie prędkości molekularnych.

Definicja powyższej prędkości wynika z podstawowego założenia autorów omawianych opracowań, którzy uznali, że molekularne zjawiska transportowe można traktować jako małe perturbacje prędkości mieszaniny wokół średniej prędkości masowej. W konsekwencji powyższego założenia stwierdzili, że przyspieszenie

każdego ze składników $\frac{D\mathbf{v}_{is}}{Dt}$ może być w pierwszym przybliżeniu równe przyspie-

szeniu mieszaniny $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$.

Efektom tych założeń było wprowadzenie „dziwnej prędkości” (3.18) i pojawienia się w bilansie pędu składnika i wielkości $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ prowadzącej do następującej postaci siły napędowej dyfuzji jako wyniku przybliżonego rozwiązania równania Boltzmanna:

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{P} \left[\nabla p_i - \rho_i \left(\mathbf{f}_i - \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right) \right] \quad (3.20)$$

Dla wyeliminowania pochodnej $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ zastosowano bilans pędu mieszaniny przy pominięciu tensora naprężeń ścinających:

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \quad (3.21)$$

i wprowadzeniu go do równania (3.20), uzyskując siłę napędową dyfuzji w postaci:

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{\mathbf{P}} \left[\nabla \mathbf{p}_i - \rho_i \mathbf{f}_i - \frac{\rho_i}{\rho} \left(\nabla \mathbf{P} - \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \right) \right] \quad (3.22)$$

i ostatecznie bilans pędu składnika w postaci:

$$\mathbf{d}_i = - \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{x}_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) \quad (3.23)$$

Ta postać siły napędowej dyfuzji (3.22) jest wynikiem eliminacji pochodnej prędkości średniej masowej mieszaniny $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ z równania bilansu pędu składnika,

gdzie została wprowadzona jako konsekwencja założenia „dziwnej prędkości” określającej zmienną niezależną w równaniu Boltzmann’a.

Według Ketkhoa i Geboersa [10], aby zgodnie z tą metodą opisać zjawiska transportu molekularnego, konieczna jest a priori znajomość średniej prędkości masowej mieszaniny. W ten sposób wielkość ta traktowana jest jako wielkość niezależna od transportu molekularnego składników. Ponadto z eksperymentów Remicka i Geankoplisa [48] wynika, że prędkości składników nie są małe w porównaniu do średniej masowej prędkości mieszaniny.

Powyższe rozważania pozwoliły na przedstawienie przyczyn różnic w siłach napędowych dyfuzji w omawianych opracowaniach w stosunku do mechanicznej teorii dyfuzji.

Pominięte w rozważaniach sprzężenie między strumieniem dyfuzji a tensorem naprężeń ścinających odgrywa istotną rolę w roztworach polimerów [3, 25], jak również w procesach dyfuzji w kapilarach czy porach katalizatorów, ogólnie w ciałach porowatych.

Grad [23] opracował alternatywną metodę wyznaczania funkcji rozkładu prędkości molekularnych, a mianowicie tzw. metodę momentów funkcji rozkładu prędkości, którą Zhdanov i wsp. [24] wykorzystali dla wyprowadzenia bilansu pędu składnika w postaci:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{n}_i \mathbf{n}_j kT}{\mathbf{n}_i \mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{js} - \mathbf{v}_{is}) = \nabla \mathbf{p}_i - \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_i - \mathbf{n}_i \mathbf{X}_i \quad (3.24)$$

gdzie $\boldsymbol{\pi}_i$ dane jest zależnością:

$$\boldsymbol{\pi}_i = \eta_i \left[\nabla(\mathbf{v}) + \nabla(\mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \right] \quad (3.25)$$

włączając do siły napędowej dyfuzji dywergencję naprężeń $\boldsymbol{\pi}_i$ jako dodatkowy składnik tej siły.

Zależność (3.24) została wykorzystana przez Masona i wsp. [47] oraz Zhdanova i Roldughina [49] do wyprowadzenia równania transportu molekularnego w ciałach porowatych tzw. Dusty Gas Model.

Kerkhof i Geboers [10], wyprowadzając bilans pędu składnika dla rozrzedzonych gazów jednoatomowych, wykorzystali w zasadzie metodykę rozwiązywania równania Boltzmanna stosowaną w pracach Chapmana i Cowlinga [12] oraz Hirschfeldera i wsp. [13].

Zasadnicza różnica polegała na zastosowaniu jako prędkości odniesienia nie średniej masowej prędkości mieszaniny, a uśrednionej po rozkładzie prędkości \mathbf{v}_{is} .

W związku z tym w pierwszym przybliżeniu funkcji rozkładu $f_i^{(0)}$ wystąpiła zmienna $\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{is}$ w równaniu Boltzmanna.

Ostatecznie bilans pędu składnika wyprowadzony przez tych autorów przedstawia się następująco:

$$\rho_i \frac{\partial \mathbf{v}_{is}}{\partial t} = -\nabla p_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t + \rho_i \mathbf{f}_i - \rho_i \mathbf{v}_{is} \cdot \nabla \mathbf{v}_{is} - P \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \right] \quad (3.26)$$

Celem rozszerzenia wyprowadzonego bilansu pędu składnika, obowiązującego rozcieńczone gazy jednoatomowe, na mieszaniny gazów o wysokich ciśnieniach i ciecze, konieczne było wprowadzenie wielkości uwzględniających odstępstwa od stanu idealnego.

W związku z tym:

- ciśnienie całkowite zastąpiono przez CRT
- gradient ciśnienia cząstkowego przez gradient potencjału chemicznego μ_i

$$C_i \nabla_T \mu_i = C_i \nabla_{T,P} \mu_i + C_i \tilde{V}_i \nabla P$$

otrzymując następującą postać równania (3.26):

$$\rho_i \frac{\partial \mathbf{v}_{is}}{\partial t} = -\rho_i (\mathbf{v}_{is} \cdot \nabla \mathbf{v}_{is}) - C_i \nabla_{T,P} \mu_i - C_i \tilde{V}_i \nabla P + \rho_i \mathbf{f}_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - CRT \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \right] \nabla \ln T \quad (3.27)$$

Równanie to jest identyczne z równaniem (2.18) wyprowadzonym w oparciu o zasady mechanicznej teorii dyfuzji, przy uwzględnieniu zależności (2.61) definiującej siłę napędową F_i^* .

WNIOSKI

Znaczną część niniejszego opracowania poświęcono szczegółowemu przedstawieniu teorii dyfuzji wieloskładnikowej wykorzystującej zasady mechaniki ośrodków ciągłych. Uczyniono tak dlatego, iż ta teoria dyfuzji wieloskładnikowej charakteryzuje się wyjątkową przejrzystością i prostotą, prezentując podstawowe założenia oraz opis metodyki wyprowadzania konstytutywnych równań dyfuzji w porównaniu do dwóch pozostałych teorii omawianych w tym opracowaniu, wynikających z podstaw nierównowagowej termodynamiki i kinetycznej teorii gazów.

Podstawę rozważań w tej teorii stanowi zasada zachowania pędu dyfundującego składnika mieszaniny o prędkości translacji będącej uśrednioną wartością funkcji rozkładu prędkości molekularnych składnika w mieszaninie przepływającej ze średnią masową prędkością. Wyprowadzony bilans pędu składnika, jak i wynikająca z niego uogólniona siła napędowa dyfuzji definiują dyfuzję stężeniową, dyfuzję ciśnieniową i termiczną, jak również oddziaływanie różnych sił masowych na składnik (dyfuzja wymuszona) oraz sprzężenie strumienia dyfuzji z tensorem naprężeń ścinających. Uzyskane w oparciu o tę teorię równania dyfuzji wieloskładnikowej mogą być stosowane do dowolnej, izotropowej mieszaniny płynnej, jak gazy pod wysokim ciśnieniem, ciecze, roztwory elektrolitów i polimerów oraz plazma.

W wyniku połączenia bilansu pędu składnika ze sformułowaną uogólnioną siłą napędową dyfuzji uzyskuje się w prosty sposób uogólnione równania dyfuzji w sformułowaniach Maxwella-Stefana oraz Ficka-Onsagera, wzajemnie przekształcanych przy wykorzystaniu metod algebry liniowej. Alternatywna postać uogólnionej siły napędowej dyfuzji pozwala na wyciągnięcie ciekawych wniosków. Wynika z niej, iż dyfuzja ciśnieniowa zachodzi jedynie wówczas, gdy masowe parcjalne objętości właściwe składników są różne. Podobnie, wskazuje wyraźnie, iż dyfuzja wymuszona może zachodzić jedynie wówczas, gdy właściwe siły masowe składników indywidualnych są różne. W związku z tym siły grawitacyjne i odśrodkowe nie generują dyfuzji w sposób bezpośredni.

Podstawą analizy wykorzystującej zasady i postulaty termodynamiki nierównowagowej, dla ustalenia konstytutywnych równań dyfuzji, jest różniczkowy bilans entropii mieszaniny wieloskładnikowej przemieszczającej się ze średnią masową prędkością.

Aby wielkości występujące w tym równaniu wyrazić przez strumienie i gradienty prędkości oraz zmiennych stanu, konieczne jest zastosowanie równania Gibbsa, które obowiązuje układy w równowadze termodynamicznej. Założono zatem postulat quasi-równowagi uznając, że lokalnie układ nie jest zbyt odległy od stanu równowagi, charakteryzując się małymi gradientami prędkości i zmiennych stanu.

Człon produkcji entropii w bilansie entropii, który jest sumą iloczynów strumieni i sił napędowych stanowił podstawę opisu dyfuzji molekularnej w układach mieszanin wieloskładnikowych.

Uzyskana w wyniku tych rozważań siła napędowa dyfuzji zawierała gradient potencjału chemicznego (dyfuzja stężeniowa), gradient ciśnienia (dyfuzja ciśnieniowa) i siłę masową określającą dyfuzję wymuszoną. Do tak wyprowadzonej siły napędowej dodano, w sposób zupełnie dowolny, człon, który wynika z bilansu pędu mieszaniny i dotyczy równowagi mechanicznej układu, przy wykluczeniu tensora naprężeń ścinających, jako cząstkowej siły napędowej dyfuzji. Ta dowolność czyni według Cusslera [4] procedurę bazującą na zasadach termodynamiki nierównowagowej niezbyt wiarygodną.

Główne zastrzeżenia w stosunku do teorii dyfuzji, wynikającej z termodynamiki nierównowagowej, dotyczą braku sprzężenia między tensorem naprężeń ścinających, a strumieniem dyfuzji, jak również nieuzasadnionych przekształceń w procedurze wyprowadzania równań dyfuzji.

Podstawę dla wyprowadzenia równań dyfuzji wieloskładnikowej w oparciu o kinetyczną teorię rozrzedzonych gazów jednoatomowych (mechanikę statystyczną) stanowi równanie Boltzmanna, które można traktować jako równanie ciągłości funkcji rozkładu prędkości cząstek składnika mieszaniny gazowej. Klasyczne równanie dyfuzji, będące wynikiem przybliżonych rozwiązań równania Boltzmanna przez Chapmana i Cowlinga [12]; Hirschfeldera, Curtissa i Birda [13] oraz Zhdanova, Kagana i Sazykina [24], może być stosowane jedynie dla układów o niskich naprężeniach ścinających, ze względu na brak zależności między strumieniem dyfuzji, a dywergencją tensora naprężeń.

W wymienionych wyżej opracowaniach przyjęto, jako podstawowe założenie, iż molekularne zjawiska transportu są wynikiem małych fluktuacji prędkości wokół średniej masowej prędkości mieszaniny.

Efektom tego założenia było wprowadzenie do równania Boltzmanna jako zmiennej niezależnej „dziwnej prędkości” cząstki odniesionej do średniej masowej prędkości mieszaniny. Spowodowało to wystąpienie w bilansie pędu składnika pochodnej $\frac{Dv}{Dt}$ i konieczność wyeliminowania jej w wyniku zastosowania bilansu pędu miesza-

niny, co skomplikowało znacznie siłę napędową dyfuzji.

W alternatywnym rozwiązaniu równania Boltzmanna, Kerkhof i Geboers [10] wykorzystali w zasadzie metodykę rozwiązywania Chapmana i Cowlinga. Zasadnicza różnica polegała na zastosowaniu jako prędkości odniesienia nie średniej masowej prędkości mieszaniny, a uśrednionej po rozkładzie prędkości molekularnych prędkości cząsteczki.

W wyprowadzonym bilansie pędu składnika obok sił napędowych rozwiązań klasycznych wystąpiła również dywergencja tensora naprężeń ścinających jako dodatkowa siła napędowa.

Równanie to, wynikające z podstaw kinetycznej teorii gazów, obowiązuje jedynie układy o rozrzedzonych gazach jednoatomowych. Celem rozszerzenia jego stosowalności na gazy pod wysokim ciśnieniem i ciecze, konieczne było wprowadzenie wiel-

kości uwzględniających odstępstwa od stanu idealnego, to jest gradientu potencjału chemicznego w miejsce ciśnienia cząstkowego składnika.

Należy jednak zaznaczyć, że zależności teoretyczne określające binarne współczynniki dyfuzji \mathcal{D}_{ij} jako wielkości fizykochemiczne wyprowadzono jedynie stosując zasady mechaniki statystycznej. W pozostałych dwóch teoriach są one traktowane jako współczynniki fenomenologiczne i muszą być wyznaczone eksperymentalnie, względnie na podstawie dostępnych wzorów molekularnych teorii mieszanin.

Przedstawiony opis metod wyprowadzania równań dyfuzji wieloskładnikowej w oparciu o trzy najważniejsze teorie dyfuzji pozwala na wyciągnięcie wniosku, iż mechaniczna teoria dyfuzji wieloskładnikowej stwarza najkorzystniejsze warunki stosowania jej w problematyce inżynierii chemicznej i procesowej. Dlatego zdecydowano przedstawić możliwie dokładnie i szczegółowo metodykę formułowania konstytutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej w oparciu o tę teorię, wykorzystując w tym celu publikacje [22, 29-34], aby w ten sposób przybliżyć i rozszerzyć możliwości stosowania podstaw tej teorii w problematyce inżynierii chemicznej i procesowej, oferując logiczną i przejrzystą metodykę analizy.

OZNACZENIA – SYMBOLS

a_i	– aktywność składnika i activity of component i
a_i	– przyspieszenie składnika i , $m\ s^{-2}$ acceleration of component i
B	– indukcja magnetyczna, $kg\ s^{-3}A^{-1}$ magnetic induction
C	– gęstość molowa mieszaniny, $kmol\ m^{-3}$ mixture molar density
C_i	– gęstość molowa składnika i , $kmol\ m^{-3}$ molar density of component i
d_i	– siła napędowa dyfuzji składnika i , m^{-1} diffusion driving force of component i
\mathcal{D}_{ij}	– binarny współczynnik dyfuzji Maxwella, $m^2\ s^{-1}$ Maxwell binary diffusion coefficient
D_{ij}	– wieloskładnikowy współczynnik dyfuzji, $m^2\ s^{-1}$ multicomponent diffusion coefficient
D_i^T	– wieloskładnikowy termiczny współczynnik dyfuzji, $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ multicomponent thermal diffusion coefficient
E	– pole magnetyczne, $-\nabla\Phi$, $V\ m^{-1}$ electric field
F	– stała Faradaya, $96487\ C\ mol^{-1}$ Faraday constant
f	– funkcja rozkładu prędkości cząstek molecular velocity distribution function
f_{ia}	– siła masowa rodzaju α na jednostkę masy składnika i , $N\ kg^{-1}$ body force of type α per unit mass of component i

- F_{ij} – siła oporu wywierana na mol składnika i przez składnik j o jednostkowej koncentracji, $\text{N kmol}^{-1}(\text{kmol m}^{-3})^{-1}$
frictional force exerted per mol of component i via its interaction with component j , present at unit concentration
- F_i^* – siła interakcji wywierana na mol składnika i przez wszystkie pozostałe składniki, N kmol^{-1}
the force of interaction exerted on mol i by all other components
- F_{iD}^* – siła ciągnięcia wywierana na składnik i przez wszystkie pozostałe składniki, N kmol^{-1}
drag force exerted on component i by all other components
- F_{iT}^* – siła termoforetyczna działająca na składnik i w wyniku istnienia gradientu temperatury, N kmol^{-1}
thermophoretic force acting on i due to temperature gradient
- g – przyspieszenie grawitacyjne
gravitational acceleration
- I – tensor jednostkowy
unit tensor
- J_i – dyfuzyjny strumień molowy składnika i w odniesieniu do prędkości średniej masowej, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diffusive molar flux of species i with respect to mass average velocity
- j_i – dyfuzyjny strumień masowy składnika i w odniesieniu do prędkości średniej masowej, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diffusive mass flux of species i with respect to mass average velocity
- J_i^λ – dyfuzyjny strumień molowy składnika i w odniesieniu do λ -centrowanej prędkości mieszaniny, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diffusive molar flux of component i with respect to λ -centred velocity of the mixture
- j_i^λ – dyfuzyjny strumień masowy składnika i w stosunku do λ -centrowanej prędkości mieszaniny, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diffusive mass flux of species i with respect to λ -centred velocity of the mixture
- k – stała Boltzmanna
Boltzmann constant
- k_{ij}^T – termiczny stosunek dyfuzyjny, $a_{ij}^T x_i x_j$
thermal diffusion ratio
- M_i – masa molowa składnika i , kg mol^{-1}
molar mass of component i
- m_i – masa cząstki, kg (cząstka)^{-1}
molecular mass
- n – wektor normalny do powierzchni
unit vector perpendicular to the surface
- n – całkowita liczba składników
total number of components
- n_i – gęstość cząstkowa (liczba cząstek) m^{-3}
molecular density
- N_i – całkowity strumień składnika i , $\text{kmol/m}^2 \text{s}^{-1}$
absolute flux of component i
- P – ciśnienie, N m^{-2}
pressure
- p_i – ciśnienie cząstkowe składnika i , N m^{-2}

	partial pressure of component i
q	– liczba reakcji chemicznych w systemie number of chemical reactions in the system
q	– strumień ciepła, $J m^{-2} s^{-1}$ heat flux
r	– wektor pozycji, m position vector
r_p	– szybkość reakcji, $kmol m^{-3} s^{-1}$ reaction rate
r_i	– szybkość produkcji netto składnika i w reakcjach chemicznych, $kmol m^{-3} s^{-1}$ net molar rate of production of species i in chemical reactions
R	– stała gazowa, $J kmol^{-1} K^{-1}$ gas constant
\hat{S}	– entropia na jednostkę masy, $J K^{-1} kg^{-1}$ entropy per unit mass
S	– strumień entropii, $J K^{-1} m^{-2} s^{-1}$ entropy flux
$S_i(t)$	– powierzchnia ograniczająca element kontrolny, m^2 bounding surface of control element
t	– czas, s time
T	– temperatura, K temperature
\hat{U}	– energia wewnętrzna na jednostkę masy, $J kg^{-1}$ internal energy per unit mass
u_i	– prędkość dyfuzyjna składnika i w odniesieniu do prędkości średniej masowej, $v_{is} - v$, $m s^{-1}$ diffusive velocity of component i with respect to mass average velocity, $v_{is} - v$
u_i^λ	– prędkość dyfuzyjna składnika i w odniesieniu do λ -centrowanej prędkości mieszaniny $v_{is} - v^\lambda$, $m s^{-1}$ diffusion velocity of component i with respect to λ -centered velocity of mixture $v_{is} - v^\lambda$
v	– średnia masowa prędkość mieszaniny, $m s^{-1}$ mass average convective velocity of mixture
v^λ	– λ -centrowana prędkość mieszaniny, $m s^{-1}$ λ -centered velocity of the mixture
v^m	– średnia molowa prędkość mieszaniny, $m s^{-1}$ molar average velocity of the mixture
v^o	– średnia objętościowa prędkość mieszaniny, $m s^{-1}$ volume average velocity of the mixture
v_{is}	– uśredniona prędkość składnika i po rozkładzie prędkości, $m s^{-1}$ averaged velocity of component i over the velocity distribution
v_i	– prędkość cząstki, $m s^{-1}$ particle velocity
$V_i(t)$	– objętość elementu kontrolnego, m^3 control element volume
\tilde{v}_i	– parcjalna specyficzna objętość składnika i , $m^3 kg^{-1}$

	partial specific volume of component i
\tilde{V}_i	– parcjalna molowa objętość składnika i , $\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
	partial molar volume of component i
X_i	– siła działająca na cząstkę, $\text{N}(\text{cząstka})^{-1}$
	force per particle
x_i	– udział molowy
	mole fraction
z_i	– ładunek składnika i
	charge number of component i

LITERY GRECKIE – GREEK LETTERS

α_{ij}^T	– dzielnik dyfuzji termicznej $\frac{D_{ij}^T}{\mathcal{D}_{ij}}$
	thermal diffusion factor $\frac{D_{ij}^T}{\mathcal{D}_{ij}}$
γ_i	– współczynnik aktywności
	activity coefficient
Γ_{ij}	– współczynnik termodynamiczny
	thermodynamic factor
δ_{ij}	– delta Kroneckera, $\delta_{ij} = 0$ dla $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$ dla $i = j$
	Kronecker delta function, $\delta_{ij} = 0$ for $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$ for $i = j$
ε_i	– zbiór członów przyspieszenia i bezwładności (Równ. 2.23)
	collection of acceleration and inertial terms (Eq. 2.23)
η	– współczynnik lepkości mieszaniny, Pa s
	mixture viscosity coefficient
η_i	– parcjalny współczynnik lepkości składnika i , Pa s
	partial viscosity coefficient of component i
λ	– współczynnik lepkości objętościowej mieszaniny, Pa s
	mixture coefficient of bulk viscosity
λ_i	– parcjalny współczynnik lepkości objętościowej, Pa s
	partial coefficient of bulk viscosity
λ_j	– parametr określający ramy odniesienia dyfuzji
	parameter of reference frame for diffusion
Λ_i	– uogólniony strumień dyfuzji
	generalized diffusion flux
μ_i	– potencjał chemiczny, J kmol^{-1}
	chemical potential
$v_{\rho i}$	– współczynnik stechiometryczny składnika i w reakcji ρ
	stoichiometric coefficient of component i in reaction ρ
ρ	– gęstość, kg m^{-3}
	density
ρ_i	– parcjalna gęstość masowa składnika i , kg m^{-3}

	partial mass density of component i
σ	– produkcja entropii, $\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$ rate of entropy production
π	– molekularny tensor naprężeń mieszaniny, N m^{-2} molecular stress tensor of the mixture
π_i	– parcjalny molekularny tensor naprężeń składnika i , N m^{-2} partial molecular stress tensor of component i
τ	– molekularny tensor naprężeń ścinających mieszaniny, N m^{-2} molecular shear stress tensor of the mixture
τ_i	– parcjalny molekularny tensor naprężeń ścinających składnika i , N m^{-2} partial molecular shear stress tensor of component i
τ_i^D	– parcjalny dyfuzyjny molekularny tensor naprężeń ścinających składnika i , N m^{-2} partial diffusive molecular shear stress tensor of component i
τ_i^t	– całkowity parcjalny tensor naprężeń ścinających składnika i , N m^{-2} total partial shear stress tensor of component i
τ^t	– całkowity tensor naprężeń ścinających mieszaniny, N m^{-2} total shear stress tensor of the mixture
φ_i	– współczynnik fugatywności fugacity coefficient
Φ	– potencjał elektryczny, V electric potential
Φ_i	– udział objętościowy składnika i volume fraction of component i
ω	– prędkość kątowna wirowania, radian s^{-1} angular velocity of rotation
ω_i	– udział masowy składnika i mass fraction of component i
ξ_i	– uogólniony udział składu składnika i generalized composition fraction of component i
ξ_{ij}	– współczynnik oporu lub impedancji, interakcji między składnikiem i oraz j , $\text{J s m}^{-5} (\text{m}^3/\text{kmol})^{-2}$ frictional, or impedance, coefficient for interaction between species i and j
χ_i^{el}	– elektryczna podatność składnika i electric susceptibility of component i
χ_i^{mag}	– magnetyczna podatność składnika i magnetic susceptibility of component i

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i, j, k	– składnik component
T, P	– przy stałej temperaturze i ciśnieniu at constant temperature and pressure
s	– wielkość uśredniona po rozkładzie prędkości składnika quantity averaged over the velocity distribution of the species

α	– rodzaj siły masowej type of body force
o	– substancja czysta pure species
\wedge	– wielkość na jednostkę masy quantity per unit mass

PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1]. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2002. Transport phenomena. John Wiley, New York.
- [2]. Curtiss C.F., Bird R.B., 1999. Multicomponent diffusion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2515-2522.
- [3]. Curtiss C.F., Bird R.B., 1996. Multicomponent diffusion in polymeric liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93, 7440-7445.
- [4]. Cussler E.L., 1997. Diffusion: Mass transfer in fluid systems. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [5]. Lightfoot E.N., 1994. Transport phenomena in living systems. John Wiley, New York.
- [6]. Slattery J.C., 1981. Momentum, energy and mass transfer in continua. Second Ed., R.E. Krieger Publishing Company Huntington, New York.
- [7]. Slattery J.C., 1999. Advanced Transport phenomena. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [8]. Taylor R., Krishna R., 1993. Multicomponent mass transfer. John Wiley, New York.
- [9]. Wesselingh J.A., Krishna R., 2000. Mass transfer in multicomponent mixtures. The Netherlands: Delft University Press.
- [10]. Kerkhof P.J.A.M., Geboers M.A.M., 2005a. Toward a unified theory of isotropic molecular transport phenomena. *AIChE. J.*, 51, 79-121.
- [11]. Kerkhof P.J.A.M., Geboers M.A.M., 2005b. Analysis and extension of the theory of multicomponent fluid diffusion. *Chem. Eng. Sci.*, 60, 3129-3167.
- [12]. Chapman S., Cowling T.G., 1970. The Mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [13]. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., 1964. Molecular theory of gases and liquids. Wiley, New York.
- [14]. Fick A., 1855. Über diffusion. *Ann. Phys. Chem.*, 94, 59-86.
- [15]. Onsager L., 1945. Theories and problems of liquid diffusion. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 46, 241-265.
- [16]. Maxwell J.C., 1866. On the dynamical theory of gases. *Phil. Trans. Roy. Soc., London*, 157, 49-88.
- [17]. Maxwell J.C., 1868. On the dynamical theory of gases, (with corrections). *Philos. Mag.*, 35, 129-145, 185-217.
- [18]. Stefan J., 1871. Über das gleichgewicht und die bewegung insbesondere die diffusion von gasgemengen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 63, 63-124.
- [19]. de Groot S.S., Mazur P., 1962. Non-equilibrium thermodynamics. North Holland Publication Co. Amsterdam, The Netherlands.
- [20]. Haase R., 1969. The thermodynamics of irreversible processes. Addison-Wesley, London, U.K.
- [21]. Kuiken G.D.C., 1994. Thermodynamics of irreversible processes. John Wiley, Chichester, U.K.
- [22]. Truesdell C., 1984. Rational thermodynamics. Springer-Verlag, New York.
- [23]. Grad H., 1949. On the kinetic theory of rarefied gases. *Commun. Pure Appl. Math.*, 2, 331-407.
- [24]. Zhdanov V., Kagan Y., Sazykin A., 1962. Wpływ lepkościowego przenoszenia pędu na dyfuzję w rozrzedzonych mieszaninach gazów. *Żurnal Eksperimentalnoi i Teoreticzeskiej Fiziki*, 15, 596-602.

- [25]. Agarwal U.S., Dutta A., Mashelkar R.A., 1994. Migration of macromolecules under flow the physical origin and engineering applications. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 1693-1717.
- [26]. Cunningham R.E., Williams R.J.J., 1980. *Diffusion in gases and porous media*. Plenum Press, New York.
- [27]. Mason E.A., Malinauskas A.P., 1983. *Gas transport in porous media: The dusty gas model*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- [28]. Kerkhof P.J.A.M., 1996. A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model. *Chem. Eng. J.*, 64, 319-343.
- [29]. Atkin R.J., Craine R.E., 1976. Continuum theories of mixtures: basic theory and historical development. *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 29, 209-244.
- [30]. Bowen R.M., 1967. Toward a thermodynamics and mechanics of mixtures. *Arch. Ration. Mech. Anal.* 28, 1-39.
- [31]. Müller I., 1968. A thermodynamic theory of mixtures of fluids. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 28, 1-39.
- [32]. Snell F.M., Spangler R.A., 1967. A phenomenological theory of transport in multicomponent systems. *J. Phys. Chem.*, 71, 2503-2510.
- [33]. Truesdell C., 1962. Mechanical basis of diffusion. *J. Chem. Phys.*, 37, 2336-2344.
- [34]. Datta R., Vilekar S.A., 2010. The continuum mechanical theory of multicomponent diffusion in fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 5976-5989.
- [35]. Whitaker S., 1986. Transport processes with heterogeneous reactions. In: S. Whitaker, A.E. Casano (eds.), *Concepts and Design of Chemical Reactors*, Gordon and Breach, New York.
- [36]. Bearman R.J., Kirkwood J.G., 1958. Statistical mechanics of transport processes. XI. Equations of transport in multicomponent systems. *J. Chem. Phys.*, 28, 130-145.
- [37]. Snell F.M., Aranow R., Spangler R.A., 1967. Statistical – mechanical derivation of partial molecular stress tensors in isothermal multicomponent systems. *J. Chem. Phys.*, 47, 4959-4969.
- [38]. Bielenberg J.R., Brenner H., 2005. A hydrodynamic/Brownian motion model of thermal diffusion in liquids. *Physica A*, 356, 279-293. DOI: 10.1016/j.physa.2005.03.033.
- [39]. Lamm S.H., 2006. Multicomponent diffusion revisited. *Phys. Fluids*, 18, 073101. DOI: 10.1063/1.2221312.
- [40]. Ramshaw J.D., 1993. Hydrodynamic theory of multicomponent diffusion and thermal diffusion in multitemperature gas mixtures. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 18, 121-134.
- [41]. Laity R.W., 1959. General approach to the study of electrical conductance and its relation to mass transport phenomena. *J. Chem. Phys.*, 30, 682-691.
- [42]. Lamm O., 1957. An analysis of the dynamical equations of three component diffusion for the determination of friction coefficients. *J. Phys. Chem.*, 61, 948-952.
- [43]. Spiegler K.S., 1958. Transport processes in ionic membranes. *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1408-1428.
- [44]. Tyrrell H.J.V., Harris K.R., 1984. *Diffusion in liquids*. Butterworth, London, U.K.
- [45]. Eu B.C., 1992. *Kinetic theory and irreversible thermodynamics*. Wiley Interscience, New York.
- [46]. Ferziger J.H., Kaper H.G., 1972. *Mathematical theory of transport processes in gases*. Elsevier, Amsterdam, North-Holland, The Netherlands.
- [47]. Mason E.A., Malinauskas A.P., Erans R.B., 1967. Flow and diffusion of gases in porous media. *J. Chem. Phys.*, 46, 3199-3216.
- [48]. Remick R.R., Geankoplis C.J., 1973. Binary diffusion of gases in capillaries in the transition region between Knudsen and molecular diffusion. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 12, 214-220.
- [49]. Zhdanov V.M., Roldughin V.I., 2002. Kinetic phenomena in the diffusion of gases in capillaries and porous bodies. *Colloid J.*, 64 (1), 1-24. (Przetłumaczone z *Kolloidnyj Zhurnal*, 64 (1) 5-29).
- [50]. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., 2001. *The properties of gases and liquids*. Fifth ed. McGraw-Hill, New York.

OPERACJE WEKTOROWE I TENSOROWE
VECTOR AND TENSOR OPERATIONS

$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i v_i$	– wektor	I
	vector	
$\boldsymbol{\tau} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \tau_{ij}$	– tensor drugiego rzędu	II
	second order tensor	
$\mathbf{vw} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j v_i w_j$	– diada – tensor drugiego rzędu	III
	dyad – second order tensor	
$\nabla = \sum_{i=1}^n \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i}$	– operator wektorowy (nabla)	IV
	vector operator (nabla)	
$\nabla S = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i \frac{\partial S}{\partial x_i}$	– gradient skalara – wektor	V
	gradient of a scalar – vector	
$\nabla \mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \frac{\partial}{\partial x_i} v_j$	– gradient wektora – tensor	VI
	gradient of a vector – tensor	
$\nabla \cdot \mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial v_i}{\partial x_i}$	– dywergencja wektora – skalar	VII
	divergence of a vector – scalar	
$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^3 \mathbf{e}_k \left[\sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \tau_{ik} \right]$	– dywergencja tensora – wektor	VIII
	divergence of a tensor – vector	
$\nabla \cdot (\mathbf{vw}) = \sum_{k=1}^3 \mathbf{e}_k \left[\sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i w_j) \right]$	– dywergencja diady – wektor	IX
	divergence of a dyad – vector	
$\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \sum_{k=1}^3 \mathbf{e}_k \left[\sum_{i=1}^3 v_i \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right]$	– wektor	X
	vector	

ANDRZEJ BURGHARDT

THEORY OF MULTICOMPONENT DIFFUSION IN FLUID SYSTEMS

In order to formulate the constitutive equations of multicomponent diffusion in fluid mixtures the fundamentals and laws of one of the following theories are usually exploited: of the kinetic theory of gases (statistical mechanics), the thermodynamics of irreversible processes (non-equilibrium thermodynamics) or the theory of mixtures called also the continuum mechanical theory of multicomponent diffusion.

Analysing the methods of derivation of the diffusion equations which are basing on the theories mentioned above leads to the conclusion that the mechanical theory of multicomponent diffusion is characterized by clearly defined fundamentals and assumptions as well as a comprehensive derivation method in comparison to the other two theories.

Therefore the purpose of this paper is to provide a complete and very detailed derivation of the multicomponent diffusion equations based on mechanical theory of multicomponent diffusion, to this end the publications [22, 29-34] have been exploited.

The basis of this theory constitutes the principle of momentum conservation of the diffusing species the translation velocity of which is the averaged value of the distribution function of molecular velocities of the species in the mixture moving with mass-average velocity.

The accumulation of momentum in a control volume is caused by the following phenomena: the surface forces acting on the component within the control volume defined by the partial molecular stress tensor, the external body forces (i.e. gravity, electrostatic and magnetic etc.) acting on the component, the internal forces of interaction between component *i* and all other components of the mixture and the net production of the species momentum by means of chemical reactions taking place in the control volume. From the momentum balance derived results, after some transformations, the generalized driving force of diffusion, which determines the concentration diffusion defined by the gradient of chemical potential, the pressure diffusion and thermal diffusion, the forced diffusion (caused by external body forces), as well as the coupling between diffusion flux and the shear stress tensor.

The interaction force between components *i* and *j* called the diffusional drag force is assumed to be proportional to the difference of velocities of two species. At the molecular level it represents the momentum transfer between *i* and *j* due to molecular collisions.

Connecting this drag force with the generalized driving force of diffusion leads directly to the generalized diffusion equations in the formulations of Maxwell-Stefan and Fick-Onsager, mutually transformable by methods of linear algebra. An alternative form of the general driving force allows us to draw very interesting conclusions. It shows that the pressure diffusion takes place only in these cases where the partial specific volumes of species are different. Similarly, it states that the forced diffusion can proceed only in that case when the specific body forces of the individual species are different. Thus, the gravity and centrifugal forces do not generate diffusion in a direct manner.

Depending on the research goal and physicochemical properties of the system investigated, various forms of the average mixture velocity (mass, molar and volume) are used. In order to generalize and unify the dependences determining the average values of the mixture velocities a relationship has been derived between the average, centered mixture velocity and the parameter λ , which defines the physicochemical properties of the system.

In this way the general diffusion velocity and diffusion flux have been formulated and subsequently introduced into the Maxwell-Stefan and Fick-Onsager equations.

The diffusion equations derived can be applied to any isotropic liquid mixture like gases under high pressure, liquids, solutions of electrolytes, polymers and plasma.

The basis of the analysis which applies the principles and postulates of the nonequilibrium thermodynamic in the method of formulation of constitutive diffusion equations is the differential entropy

balance of the mixture moving with the mass average velocity into which the balances of mass, energy and components of the mixture have been incorporated. In order to express the quantities appearing in this balance by means of fluxes and gradients of the state variables it was necessary to apply the Gibbs equation which is valid only for systems in thermodynamic equilibrium. So, the postulate of the quasi-equilibrium of the system has been assumed considering that locally the system is not far from equilibrium because the gradients of velocity and state variables are small.

The term of entropy production in the entropy balance which is a sum of the products of fluxes and driving forces forms the basis for the description of the molecular diffusion in multicomponent mixtures.

Next, the linearity postulate is used which states that the flux of a species is a linear combination of all the driving forces appearing in the system. The mass-transfer driving force obtained as a result of these considerations contained the gradient of chemical potential (concentration diffusion) the gradient of pressure (pressure diffusion) and the body force (forced diffusion).

To the driving force derived in this way a term is arbitrarily added (for “convenience”) which results from the momentum balance of the mixture and concerns the mechanical equilibrium of the mixture, excluding the shear stress tensor as a partial driving force of diffusion. According to Kerkhof and Geboers [10] this arbitrary addition of a term is probably made to obtain the analog of the driving force as developed in the kinetic theory of dilute gases.

Cussler [4] stated that the derivation procedure based on the principles of nonequilibrium thermodynamic is “intimidating”.

The main criticism with respect to the diffusion theory resulting from the nonequilibrium thermodynamics concerns the lack of coupling between the shear stress tensor and the diffusion flux, resulting from their different tensorial rank according to the postulate of Curie, though this phenomenon has been observed experimentally in polymer solutions, as well as unjustified transformations in the derivation procedure of the diffusion equations.

The fundamental relationship in the kinetic theory of low-density, nonreacting mixtures of monoatomic gases is the Boltzmann equation for the velocity distribution function $f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t)$. This equation can be treated as a continuity equation of the molecular velocity distribution function $f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t)$. The quantity $f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v}_i \cdot d\mathbf{r}$ is the probable number of molecules of species i which at time t are located within the volume element $d\mathbf{r}$ at position \mathbf{r} and have velocities within $d\mathbf{v}_i$ around \mathbf{v}_i .

The classical diffusion equations which are the result of approximate solutions of the Boltzmann equations by Chapman and Cowling [12], Hirschfelder, Curtiss and Bird [13] and Zhdanov, Kagan and Sazykin [24] can be applied only for systems with low shear stress, because of the lack of the dependency between diffusion flux and the divergence of shear stress tensor.

In the studies cited above the fundamental assumption is that the molecular transport phenomena are the result of small velocity fluctuations around the mass average velocity of the mixture. The effect of this assumption leads to the introduction into the Boltzmann equation as an independent variable “the peculiar velocity” of the molecule referred to the mass average of the mixture. This caused the appearance of the derivative $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ in the momentum balance of the species, what complicated considerably the diffusion driving force.

In an alternative solution of the Boltzmann equation, Kerkhof and Geboers [10] exploited in principle the method of solution of Chapman and Cowling. The main difference consisted in applying as the reference velocity the averaged value of the distribution function of molecular velocities instead of the mass average velocity of the mixture. In the momentum balance of the species derived appeared the divergence of the shear stress tensor as an additional driving force besides the driving forces of the classical solutions.

The diffusion equation derived on the basis of the kinetic theory of gases is valid only for systems of diluted monoatomic gases.

In order to enlarge its applicability on gases under high pressure and liquids it was necessary to introduce quantities which take into account the nonideal state of the system i.e. the gradient of the chemical potential instead of the partial pressure of the species.

It has to be stressed that the theoretical relationships determining the binary diffusion coefficients have been developed only applying the principles of the statistical mechanics.

In the remaining two theoretic they are treated as phenomenological coefficients and have to be estimated either experimentally or from correlations of the molecular theory of mixtures. From the description of the three most important theories of diffusion, the aim of which was to present their advantages and shortcomings, results that the mechanical theory of multicomponent diffusion gives the best possibilities for its application in the problems of chemical engineering connected with diffusion and offers a logic and clear method of analysis.

Received: 22.08.2016 r.

Accepted: 24.10. 2016 r.

ANNA GANCARCZYK^a, MARZENA IWANISZYN^a, ŁUKASZ MOKRZYCKI^b,
WOJCIECH ROJEK^b, DOROTA DURACZYŃSKA^b, TADEUSZ MACHEJ^b,
JOLANTA KOWALSKA^d, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI^a, ANDRZEJ KOŁODZIEJ^a

VOC COMBUSTION ON CERAMIC FOAM SUPPORTED CATALYST

^aInstitute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences, Bałtycka 5, 44-100 Gliwice, Poland

^bJerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences Niezapominajek 8, 30-239 Krakow, Poland

^cFaculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Krakow, Poland

^dFaculty of Civil Engineering, Opole University of Technology, Katowicka 48, 45-061 Opole, Poland

Open cellularceramic foam with the Mn-Cu catalyst layered was investigated in the toluene combustion process. Foam morphology was studied using computed microtomography. The results proved satisfactory functioning of the foam supported catalyst, better than the monolith supported one, probably due to more intense mass transfer of the foam-based reactor.

Keywords: catalytic combustion, ceramic foam, solid foam morphology, reaction kinetics

Stała piana ceramiczna o otwartych porach z naniesionym katalizatorem Mn-Cu była badana w procesie dopalania toluenu. Morfologia piany była badana z użyciem mikrotomografii komputerowej. Wyniki wykazały zadowalające funkcjonowanie katalizatora naniesionego na pianę, prawdopodobnie wobec intensywniejszego transportu masy.

Słowa kluczowe: dopalanie katalityczne, piana ceramiczna, morfologia pian stałych, kinetyka reakcji

1. INTRODUCTION

Heterogeneous catalytic reactors are commonly applied e.g. in chemical industry and environmental protection. Two essential reactor types include the packed bed [1] and the monolithic reactors [2]. Both designs have well-known positive and negative features. The packed beds display satisfactory heat and mass transfer characteristics between catalyst particles and flowing fluid, but the catalyst efficiency is often weak due to strong resistances of internal diffusion within large porous catalyst grains. Moreover, flow resistances are significant. Monolithic reactors, on the other hand, assure low flow resistances, large specific surface area and satisfactory efficiency of

the catalyst deposited as a thin porous layer, thus causing low diffusional resistances. However, weak mass transfer rate may limit fast catalytic reactions.

Researchers are still trying to develop alternative reactor structures free of the above mentioned disadvantages. The structures considered are small catalyst grains encapsulated in wire gauzes, wire meshes with the catalyst layers, short monoliths of varying cross section, perforated metallic foils, solid open cellular foams (that should be properly called sponges), and others [3].

From the chemical reaction engineering point of view, the essential features of the heterogeneous catalytic reactor structure are:

- large specific surface area. The contact surface between the catalyst and flowing fluid has to be large enough to enable appropriate mass transfer of reactants. The catalyst has to be deposited as a thin layer at the carrier to give low internal diffusion resistance, thus good catalytic material exploitation,
- large void fraction (or porosity). Generally, structures of high porosity give relatively low flow resistance,
- high intensity of the heat and mass transfer. The mass transfer intensity has to be suitable for the reaction kinetics so as not to lower the process rate. The heat transfer should be appropriate to carry the reaction heat,
- the structure material has to allow for the catalyst layering, thus the structure material should be appropriate,
- the mechanical and thermal resistance should be sufficient.

Amongst other designs, solid foams offer some unique characteristics. Their specific surface is fairly large, while the void fraction is extraordinarily high, reaching even over 90%. Foams are manufactured from various materials including ceramics (cordierite, mullite, alumina, etc.), metals (aluminum, NiCr, nickel, steel, kanthal, etc.), vitreous carbon, glass, and others. The foams show excellent mechanical and thermal properties (light, resistant to temperature and mechanical stretches). Moreover, in comparison to honeycomb monoliths, ceramic foams provide intense radial mixing as well as enhanced mass and heat transfer. Considering the above, solid foams appear to be promising catalyst carriers; the number of researches still grows.

The solid foams were tested in different catalytic reactions like e.g. catalytic oxidation of CO [4-7], Fisher-Tropsch synthesis [8], purification of waste gases and neutralization of automotive emissions [9] or carbon dioxide reforming [10] as well as in processes of partial oxidation of hydrocarbons [11-13], catalytic combustion [14], soot removal reactions [15-17] or selective reduction of NO with ammonia [18, 19]. Many of the foregoing literature reports that the solid foams give very interesting results in comparison to commonly used reactor fillings like packed beds and monoliths: the transfer intensity and the pressure drop decrease in the sequence: particles > foams > honeycombs [9]; thus, foams offer advantageous mass transfer/pressure drop ratio in comparison to other solutions [5, 7]. Moreover, foams ensure better radial mixing and heat transfer than the honeycomb [5]. For fast processes limited by mass transfer,

foams offer conversion similar to honeycombs but accompanied with significant reductions of the reactor size [7].

The aim of this work is to study reactive behavior of ceramic foam covered with active catalyst compared with the standard monolithic reactor. The reaction chosen was the VOC (volatile organic compounds) combustion. The problem of VOC emissions becomes crucial due to development of industrial hydrocarbons processing, especially aromatic ones. Catalytic combustion (or total catalytic oxidation) is perhaps the most successful technology used to control VOC emissions. In this work, VOC was represented by toluene. The possibility of using such catalytic VOC removal in industrial processes requires application of a catalyst displaying low pressure drop due to large flow of pollutants and sufficiently intense mass transfer [20]. The requirements can be met by the use of structured catalyst supports – ceramic monoliths or foams, the former being most suitable where low pressure drop is mandatory. In comparison to honeycomb monoliths, ceramic foams provide intense radial mixing of the reagents and enhanced mass transfer rates. This paper presents the results on the ceramic foam morphology and catalytic activity of the foam supported catalyst in the toluene combustion reaction.

2. EXPERIMENTAL

2.1. THE FOAM STUDIED

The open cell ceramic foam used was Vukopor S 20 PPI. The foam material mainly bases on SiC with alumina admixture and is produced by Lanik s.r.o. and displaying pore density 20 PPI (pores per inch). The morphological parameters of the foam were obtained using microtomography method and are presented in Table 1.

Table 1. Morphological parameters of the foam obtained by microtomography
Tabela 1. Parametry morfologiczne piany uzyskane przy pomocy mikrotomografii

strut diameter, d_s , mm	0.58
pore diameter, d_p , mm	2.3
porosity, ε	0.78
geometric area of foam, S_v , $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	1073
PPI ^a /PPI ^b	20/9

Pores per inch: ^a – declared by the manufacturer, ^b – calculated according to pore diameter

2.2. CATALYST PREPARATION AND CATALYTIC TEST CONDITIONS

2.2.1. IMPREGNATION WITH ACTIVE PHASE

45 g of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox, Condea) were impregnated with an aqueous solution of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (both POCh, Gliwice). The concentration of

manganese and copper salts was calculated to result with 10 wt% coverage (with respect to Al_2O_3 Puralox) of Mn/Cu oxides (molar ratio of Mn : Cu was 1:1). Prepared aqueous slurry containing metal salts and Al_2O_3 powder was mixed at room temperature until it was to dry, and then additionally dried at 500C for 60 minutes. After impregnation and drying, material was transferred to a quartz container and calcined in a stream of air at 550°C for 360 minutes.

2.2.2. WASHCOAT PREPARATION

The coating slurry was prepared by adding 5.6 g of boehmite (Disperal S, Sasol), 22.5 g of CuOx-MnOx@Puralox, deionized water and 4.3 ml of acetic acid (POCh, Gliwice, 99.5%). Dry mass content in such prepared mixture was equal to 18%. The slurry was ball-milled at 400 rpm for 48 hours.

2.2.3. CERAMIC FOAM SUPPORTED CATALYST PREPARATION

Commercial, 1.4 cm x 1.4 cm (diameter x height) cylindrical foam pieces (Vukopor S 20 PPI) were used as a catalyst support which was covered by the prepared coating slurry. The foam substrate was immersed for 1 minute into the washcoat containing vessel. Next, the excess of the washcoat was removed by the air stream and the foam elements were left for drying at room temperature for 24 hours. The final step was calcination in air at 550°C for 360 minutes. The procedure of coating, drying and calcination was repeated 2 times. Similar procedures were also applied for coating the 100 cpsi (channels per square inch) cordierite monolith (1cm x 1cm x 10cm) that was chosen as a reference catalytic structure. The reason was to compare behavior of the same catalyst deposited at alternative carriers to evaluate the carrier impact on the catalytic reaction.

2.2.4. XRD MEASUREMENT

The powder diffractograms were collected and recorded using Panalytical X'PERT PRO MPD diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation. Investigation and identification of the crystalline phases were performed with PDF-4 data base.

2.2.5. CATALYTIC TESTS

Catalytic tests of toluene combustion were conducted in a quartz tubular reactor equipped with glass saturator, mass flow controllers (Aalborg) and a heating unit (furnace, controller and TC). The catalytic reactor operated under the steady state conditions with toluene concentration equal to $2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ and GHSV=5000 h^{-1} . Toluene oxidation reaction was investigated by means of GC-FID (Perkin-Elmer Clarus 500, Elite-1 30m column) apparatus. Calibration of the GC signal was performed based on gas mixtures of known composition.

3. RESULTS

3.1. MORPHOLOGICAL PARAMETERS OF THE SOLID FOAMS

Based on the morphological parameters derived from the microtomography, a problem of the PPI definition occurred. The foam studied - Vukopor S 20 PPI - has the pore densities about 20 pores per inch (PPI) according to the manufacturers (Table 1). However, the PPI numbers derived from our own microtomography observations significantly differ from the manufacturer's declaration (cf. Table 1). Perhaps, the definition of the PPI number used by various manufacturers is still not uniform, although the foams have been produced for many years. This may lead to many misunderstandings, like e.g. unexpectedly low (or high) flow resistance and specific surface area.

3.2. CATALYTIC TESTS

3.2.1. CATALYST PREPARATION

The highest stability of a washcoat slurry and, as a result, homogenous distribution of all the slurry components is attained when forces of gravity and Brownian motion are of equal magnitude. The smaller the dimensions of all the solid particles in a slurry are, the lower the input of gravitational component (higher stabilization) is and, consequently, the better the quality of obtained coating. The stability of a slurry can also be improved by electrostatic interaction – it helps preserve Brownian motion when particle dimensions are small and tend to stick. The electrostatic stabilization can be tuned by the value of the *Zeta* potential, i.e. shift from *IEP* (isoelectric point) of the slurry components (for γ -Al₂O₃, IEP = 7.7) by changing the pH value of coating mixture. In a classical work by Agrafiotis et al. [21] the region for highest stability (good dispersion) of the γ -Al₂O₃ based slurry has been achieved for pH lower than 5 or greater than 9. Therefore in our preparation process we decided to stabilize the slurry within one of the highest *Zeta* potential regions and tune the pH at the level of 4.7 by adding acetic acid. The ball milling process resulted with pseudo-plastic slurry (18% solid content), i.e. viscosity decreased with increasing shear rate.

The apparent viscosity $\eta = 35$ mPa·s of the obtained washcoat slurry enabled penetration of both the ceramic foam cells and monolith channels. Dynamic Light Scattering (DLS) measurements and particle size analysis performed in aqueous suspensions of the analyzed slurry revealed that washcoat slurry constitute particles predominantly with diameters of 0.1 μ m and 1 μ m ($d_{90} < 5 \mu$ m) (Fig. 1). Moreover, just two cycles (coating, drying and calcination) resulted with 9-10 wt% of coverage (with respect to the foam support). The SEM and microtomography images of the ceramic foam coated with the layer of active phase are presented in Fig. 2.

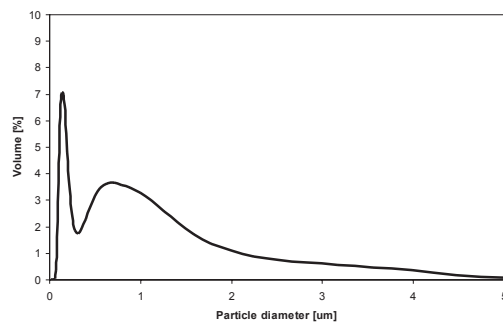


Fig. 1. Particle size distribution in washcoat slurry
Rys. 1. Rozkład średnic cząstek w zawieszynie

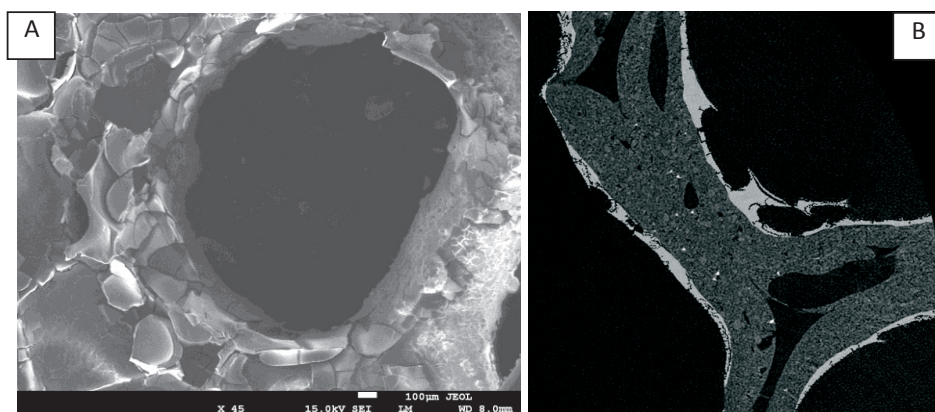


Fig. 2. A – SEM and B – microtomography images of ceramic foam coated with catalyst
Rys. 2. Obrazy: A - SEM i B - mikrotomograficzny piany ceramicznej pokrytej katalizatorem

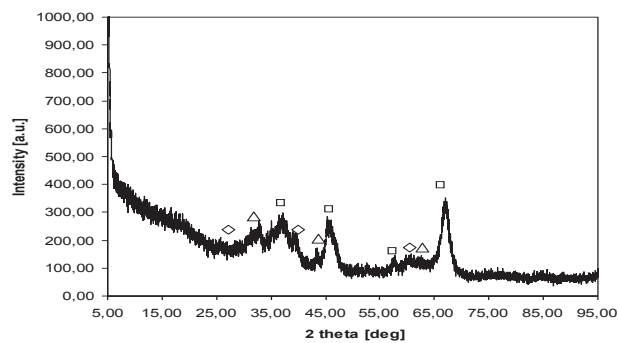


Fig. 3. XRD powder pattern of the calcined washcoat slurry with essential reflexes: Al_2O_3 (square), Mn_2O_3 (triangle), CuO (diamond)
Rys. 3. Widmo XRD wyprażonej zawieszyny katalizatora z najważniejszymi refleksami: Al_2O_3 (kwadrat), Mn_2O_3 (trójkąt), CuO (romb)

The XRD data show the most pronounced presence of Al_2O_3 support phase in the catalyst washcoat prepared (Fig. 3). The analysis of the powder pattern revealed the presence of Mn_2O_3 (cubic, Ia-3) and CuO (monoclinic, C2/c) oxide phases in the calcined washcoat material. The absence of strong X-ray reflexes connected to those crystalline oxides may indicate good dispersion of an active phase in a ceramic support. Presence of the Mn and Cu atoms within the active phase of the catalyst prepared has also been confirmed by SEM-EDX measurement (not shown here) – giving atomic percent ratio of 1 : 1 (Mn:Cu).

3.2.2. CATALYTIC ACTIVITY

Toluene conversion (X_{tol}) was calculated according to the formula typical for differential reactor:

$$X_{tol} = \frac{C_{tol,in} - C_{tol,out}}{C_{tol,out}} \cdot 100\% \quad (1)$$

where $C_{tol, in}$ and $C_{tol, out}$ are the inlet and outlet concentration of toluene, respectively. Fig. 4 shows the catalytic activity of both foam and monolith supported catalysts in toluene combustion reaction. Differences in toluene conversions for both supported catalyst are clearly visible.

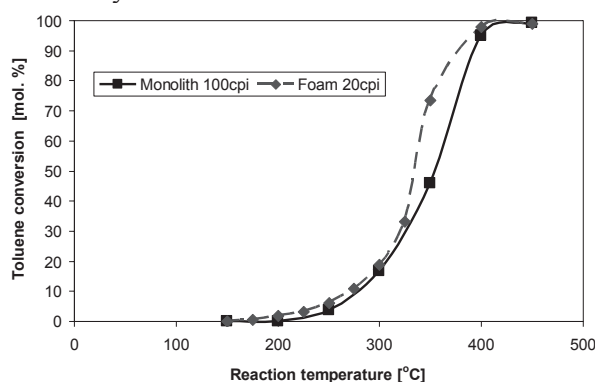


Fig. 4. Catalytic activity of foam and monolith supported catalysts in toluene combustion
Rys. 4. Aktywność katalizatora naniesionego na pianie i monolit w reakcji dopalania toluenu

Up to the reaction temperature of 300°C both supported catalysts show similar catalytic activity with 18.8% conversion for the foam based catalyst and 16.7% for the monolith based one. However, for reaction temperatures higher than 325°C the differences are more pronounced. Comparison of both T50 and T90 values (temperatures recorded for 50% and 90% conversion levels, estimated assuming linear correlation between conversion and reaction temperature in the region analyzed) are given in Table 2.

Table 2. T50 and T90 values for both types of supported catalysts
 Tabela 2. Wartości T50 i T90 dla obu badanych katalizatorów

	Foam supported catalyst	Monolith supported catalyst
T50	335.8	346.8
T90	385.4	397.9

It is clearly visible that CuOx-MnOx mixed oxide catalyst supported on ceramic foam exhibits higher catalytic activity, about 11⁰C lower for both T50 and T90 temperatures, in the oxidation reaction studied. In the catalytic oxidation of toluene, the reaction rate can be based on the simple kinetic model and can be expressed as:

$$r = k \cdot C_{tol}^n \cdot C_{O_2}^m \quad (2)$$

In this case (practical application) the concentration (partial pressure) of oxygen is much higher than the concentration of volatile organic compound and can be considered as constant. Thus, the observed rate will depend only on the toluene concentration. For experiments carried out at steady state conditions (i.e. toluene concentration kept at constant level), the apparent activation energies of the investigated reaction are determined from the $\ln(r)$ data. The rate of the oxidation reaction was calculated as

$$r = X_{tol} / (W_{cat} / F_{tol,in}) \quad (3)$$

where $F_{tol,in}$ is the inlet molar flow rate of toluene and W_{cat} is the weight of the catalyst (weight of the washcoat layer in this case) used in the reactor. Figure 13 presents kinetic data – rate of the reaction (A) and Arrhenius plots for solid foam (B) and monolith (C).

Both, CuOx-MnOx@foam and CuOx-MnOx@monolith catalysts exhibit comparable rates of conversion of toluene within the temperature range 250-325⁰C (Fig. 5A). At reaction temperature of 350⁰C, the toluene conversion rate is about 20% over foam supported catalyst than over monolith supported one, indicating its better catalytic performance.

The apparent activation energies obtained from Arrhenius plots (Figs 5B, C) range from 58.4 kJ·mol⁻¹ (ceramic foam catalyst) to 69.1 kJ·mol⁻¹ (monolith) and are within domain reported in the literature: 37-150 kJ·mol⁻¹ [21, 22]. In the latter case, higher activation energy is slightly compensated by a pre-exponential factor $\ln A=21.3$ for monolith and $\ln A=19.1$ for foam. The higher pre-exponential factor for monolith supported catalyst can be explained when we consider the geometrical area of both supports. Having comparable level of coverage with washcoat and the same type of active sites present in both catalyst samples, higher geometrical surface area of monolith (ca. 1300 m²·m⁻³) makes the collision of reagents with the catalyst active sites more frequent than for the foam case (1073 m²·m⁻³).

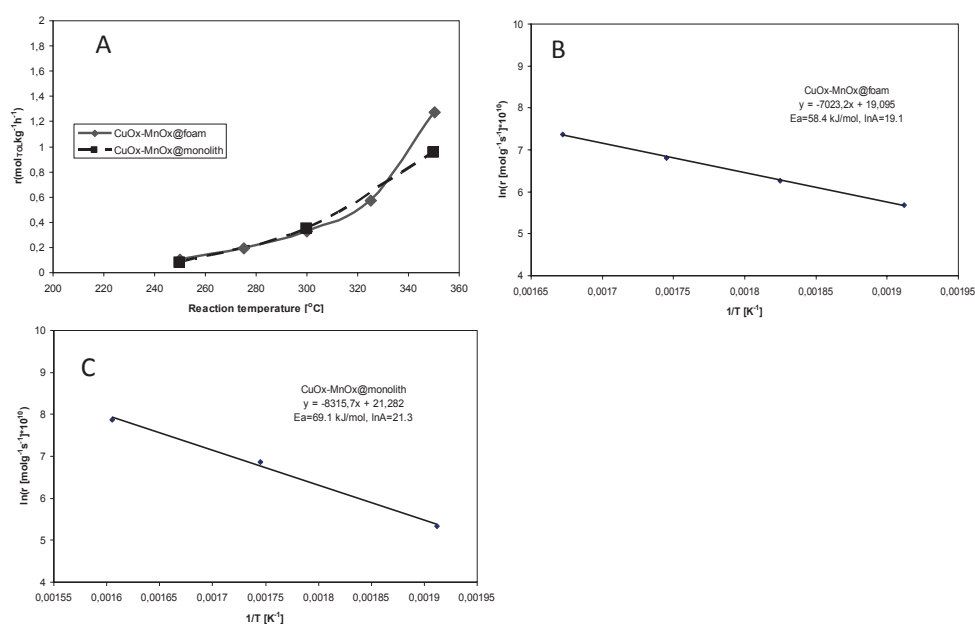


Fig. 5. Kinetics of toluene oxidation: A – reaction rate; B – Arrhenius plots (foam); C – Arrhenius plots (monolith)

Rys. 5. Kinetyka dopalania toluenu: A - szybkość reakcji; B - wykres Arrheniusa (piana); C - wykres Arrheniusa (monolit)

Regarding Arrhenius plot for monolith catalyst (Fig. 5C), the line tends to bend for higher temperatures. Consequently, the activation energy for higher temperatures is slightly smaller than for the lower ones. This can be the result of the mass transfer resistance between catalyst surface and flowing fluid. Such phenomenon doesn't appear for solid foam catalyst (cf. Fig. 5B) showing more intense mass transfer compared with the monolith. Indeed, monoliths display rather moderate transfer intensity, usually lower than the foams; this can reduce the overall process rate especially for fast catalytic reactions at elevated temperatures, as was also discussed in our former study [22].

3. CONCLUSIONS

Open cellular ceramic foam with the Mn-Cu oxide reaction catalyst deposited was experimentally tested to evaluate its performance in the VOC combustion reaction. VOC was represented by toluene vapour in an excess of air. The Mn-Cu oxide catalyst was washcoated from slurry solution at the ceramic foam studied. For comparison, the same catalyst, using the same washcoating procedure, has been deposited at the classic 100 cpsi ceramic monolith.

As judged from the microtomography and SEM pictures (Fig. 2), almost all external surface of the foam is covered by the catalyst layer. However, the layer is not perfectly tight, both tomography and SEM show many small cracks. The cracked catalyst layer may significantly limit the foam catalyst activity.

Catalytic tests of toluene combustion proved satisfactory performance of the foam supported catalyst. At higher temperatures, the toluene conversion was elevated by about 20% for solid foam compared to monolith despite lower geometric surface area of the foam (by ca. 25%). The Arrhenius plots presented (Figs. 5B, C) suggest that better conversion for the foam catalyst may be attributed to higher mass transfer intensity of the foam-based reactor.

SYMBOLS - OZNACZENIA

A	–pre-exponential term in Arrhenius equation, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ stała przedwykładnicza w równ. Arrheniusa
C	–reactant concentration, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ stężenie reagenta
d_p, d_s	–dimension of foam's pore, strut respectively, m średnica odpowiednio poru lub mostka piany
E_a	–activation energy, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energia aktywacji
$F_{tol, in}$	–inlet toluene molar flow rate, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ wlotowy molowy strumień toluenu
m, n	–exponents in eq. (2) wykładniki w równ. (2)
r	–reaction rate, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ szybkość reakcji
T	–temperature, K temperatura
S_v	–catalyst specific surface area, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ powierzchnia właściwa katalizatora
W_{cat}	–catalyst weight, kg masa katalizatora
X	–conversion konwersja
ε	–porosity porowatość

SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS - INDEKSY DOLNE I GÓRNE

tol	–refers to toluene dotyczy toluenu
in, out	–denotes reactor inlet or outlet, respectively dotyczy odpowiednio wlotu lub wylotu reaktora

REFERENCES- PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Duduković M.P., Larachi F., Mills P.L., 2002. Multiphase catalytic reactors: A perspective on current knowledge and future trends. *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 44, 123-246. DOI: 10.1081/Cr-120001460.
- [2] Cybulski A., Moulijn J.A., 1994. Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 36, 179-270. DOI: 10.1080/01614949408013925.
- [3] Pangarkar K., Schildhauer T.J., van Ommen J.R., Nijenhuis J., Kapteijn F., Moulijn J.A., 2008. Structured packings for multiphase catalytic reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3720-3751. DOI: 10.1021/ie800067r.
- [4] Incera Garrido G., Patcas F.C., Lang S., Kraushaar-Czarnetzki B., 2008. Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities. *Chem. Eng. Sci.*, 63, 5202-5217. DOI: 10.1016/j.ces.2008.06.015.
- [5] Patcas F.C. Incera Garrido G., Kraushaar-Czarnetzki B., 2007. CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 3984-3990. DOI: 10.1016/j.ces.2007.04.039.
- [6] Richardson J.T., Remue D., Hung J.-K., 2003. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. *Appl. Catal., A*, 250, 319. DOI: 10.1016/S0926-860x(03)00287-4.
- [7] Giani L., Groppi G., Tronconi E., 2005. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4993-5002. DOI: 10.1021/ie0490886.
- [8] Lacroix M., Dreibine L., de Tymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., Nguyen P., Pham C., Savin-Poncet S., Luck F., Ledoux M.-J., Pham-Huu C., 2011. Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Appl. Catal., A*, 397, 62-72. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.02.012.
- [9] Pestryakov A.N., Yurchenko E. N., Feofilov A. E., 1996. Foam-metal catalysts for purification of waste gases and neutralization of automotive emissions. *Catal. Today*, 29, 67. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00266-9.
- [10] Richardson J.T., Garrait M., Hung J.K., 2003. Carbon dioxide reforming with Rh and Pt–Re catalysts dispersed on ceramic foam supports. *Appl. Catal., A*, 255, 69-82. DOI: 10.1016/S0926-860x(03)00645-8.
- [11] Liebmann L.S., Schmidt L.D., 1999. Oxidative dehydrogenation of isobutane at short contact times. *Appl. Catal., A*, 179, 93-106. DOI: 10.1016/S0926-860x(98)00302-0.
- [12] Flick D.W., Huff M.C., 1999. Oxidative dehydrogenation of ethane over supported chromium oxide and Pt modified chromium oxide. *Appl. Catal., A*, 187, 13-24. DOI: 10.1016/S0926-860x(99)00179-9.
- [13] Twigg M.V., Richardson J.T., 1995. Preparation and properties of ceramic foam catalyst supports. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91, 345-359. DOI: 10.1016/S0167-2991(06)81771-4.
- [14] Cerri I., Saracco G., Specchia V., 2000. Methane combustion over low-emission catalytic foam burners. *Catal. Today*, 60, 21-32. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00313-8.
- [15] Saracco G., Badini C., Specchia V., 1999. Catalytic traps for diesel particulate control. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3035-3041. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00462-X.
- [16] van Setten B.A.A.L., Bremmer J., Jelles S.J., Makkee M., Moulijn J.A., 1999. Ceramic foam as a potential molten salt oxidation catalyst support in the removal of soot from diesel exhaust gas. *Catal. Today*, 53, 613-621. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00149-2.
- [17] Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S., 2000. Soot catalytic combustion in the presence of NO. *Combust. Sci. Technol.*, 153, 325-337. DOI: 10.1080/00102200008947268.
- [18] Ochońska-Kryca J., Iwaniszyn M., Piątek, M., Jodłowski P.J., Thomas J., Kołodziej A., Łojewska J., 2013. Mass transport and kinetics in structured steel foam reactor with Cu-ZSM-5 catalyst for SCR of NO_x with ammonia. *Catal. Today*, 216, 135-141. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.05.018.
- [19] Ochońska J., McClymont D., Jodłowski P.J., Knapik A., Gil B., Makowski W., Łasocha W., Kołodziej A., Kolaczowski S.T., Łojewska J., 2012. Copper exchanged ultrastable zeolite Y–A catalyst for NH₃-SCR of NO_x from stationary biogas engines. *Catal. Today*, 191, 6-11. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.06.010.

- [20] Agüero F.N., Barbero B.P., Sanz O., Echave Lozano F.J., Montes M., Cadus L.E., 2010. Influence of the support on MnOx metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 1663–1668. DOI: 10.1021/ie901567a.
- [21] Agrafiotis C., Tsetsekou A., 2000. The effect of processing parameters on the properties of γ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs. *J. Mater. Sci.*, 35, 951-960. DOI: 10.1023/A:1004762827623.
- [22] Kołodziej, A., Łojewska, J., Tyczkowski, J., Jodłowski, P., Redzyna, W., Iwaniszyn, M., Zapotoczny, S., Kuśtrowski, P., 2012. Coupled engineering and chemical approach to the design of a catalytic structured reactor for combustion of VOCs: Cobalt oxide catalyst on knitted wire gauzes. *Chem. Eng. J.*, 200-202, 329-337. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.067.

ANNA GANCARCZYK^a, MARCIN PIĄTEK^a, MARZENA IWANISZYN^a,
ŁUKASZ MOKRZYCKI^b, JOANNA ŁOJEWSKA^c, ANDRZEJ KOŁODZIEJ^{a,d}

DOPALANIE LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH NA KATALIZATORZE NANIESIONYM NA PIANIE CERAMICZNEJ

Zasadniczymi typami heterogenicznych reaktorów katalitycznych są reaktor ze złożem usypanym [1] i reaktor monolityczny [2]. Pierwszy z nich wykazuje zadowalająco intensywny transport ciepła i masy, lecz znaczne opory przepływu mediów i ograniczoną efektywność katalizatora wskutek oporów dyfuzji wewnętrznej. Monolit posiada niewielkie opory przepływu i znaczną efektywność katalizatora, lecz współczynniki transportu ciepła i masy są niewielkie, niewystarczające dla szybkich reakcji. W poszukiwaniu optymalnych wypełnień katalitycznych rozważane są m.in. piany stałe [3] oferujące znaczną powierzchnię właściwą, dużą porowatość (stąd niewielkie opory przepływu) oraz zadowalającą intensywność procesów transportowych. Celem pracy jest ocena funkcjonowania piany ceramicznej z naniesionym katalizatorem w reakcji dopalania lotnych związków organicznych (LZO), reprezentowanych tu przez toluen, i porównanie katalizatora naniesionego na pianę z takim samym katalizatorem naniesionym na standardowy monolit ceramiczny.

Badaną pianą był Vukopor S 20 PPI (PPI – liczba porów na cal); parametry geometryczne podano w tabeli 1. Materiał piany zawiera głównie SiC oraz Al₂O₃. Dla naniesienia na nią katalizatora γ -Al₂O₃ (Puralox) impregnowano wodnym roztworem Mn(NO₃)₂·4H₂O i Cu(NO₃)₂·2H₂O. Stosunek Mn/Cu wynosił 1:1. Sporządzono zawiesinę Puraloxu (CuOx-MnOx@Puralox) z dodatkiem bohemitu. Zawiesinę naniesiono na pianę Vukopor S 20PPI oraz dla porównania na monolit ceramiczny 100 cpsi (kanałów na cal kwadratowy) przez dwukrotne zanurzenie, suszenie i końcową kalcynację. Przeprowadzono badania dyfraktometryczne (XRD) katalizatora oraz analizę ziarnową zawiesiny, określono też jej lepkość plastyczną. Przygotowane katalizatory, naniesione na monolit i pianę, poddano badaniom w reakcji dopalania toluenu w strumieniu powietrza w reaktorze rurowym.

Podczas prowadzonych badań mikrotomograficznych morfologii badanych pian stwierdzono rozbieżność pomiędzy wartością PPI podaną przez producenta a wynikającą z własnych pomiarów. Jest to zapewne wynik odmiennych definicji liczby PPI, problem często spotykany dla pian stałych.

Analizę ziarnową zawiesiny katalizatora przedstawiono na rys. 1; dominujące średnice ziaren to ok. 0,1mm i 1mm. Lepkość zawiesiny określono na 35 mPas. Pokrycie piany oceniono metodą wagową na 9% - 10% masowych w stosunku do piany stałej. Obrazy piany z naniesionym katalizatorem – wykonane skaningową mikroskopią elektronową (SEM) i mikrotomografią komputerową przedstawiono na rys. 2.

Na rys. 3 przedstawiono widmo XRD katalizatora na pianie Vukopor. Stwierdzono obecność faz katalitycznych Mn_2O_3 i CuO , jednak refleksy są mało intensywne, co może być wynikiem dobrej dyspersji Mn i Cu. Stwierdzono sygnał pochodzący od Al_2O_3 nośnika (piany).

Wyniki konwersji toluenu, obliczonej wzorem (1), dla katalizatora pianowego i monolitu przedstawiono na rys. 4. W tabeli 2 podano wartości temperatur T50 i T90 (temperatur odpowiadających konwersji odpowiednio 50% i 90%). Powyżej temperatury $300^\circ C$ widoczna jest większa konwersja na pianie, zapewne wynikająca z intensywniejszego transportu masy dla pian, istotnego w zakresie szybszego przebiegu reakcji. Szybkość reakcji odnoszono do masy katalizatora, obliczano ją wzorem (3) i korelowano równaniem (2) z założeniem pierwszego rzędu względem toluenu i zerowego względem tlenu (znaczny nadmiar). Szybkość reakcji w funkcji temperatury oraz wykresy Arrheniusa dla piany i monolitu zestawiono na rys. 5. Energia aktywacji dla piany wyniosła $58,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a dla monolitu $69,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Powierzchnia właściwa piany wynosiła $1073 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ a monolitu $1300 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$.

Na podstawie obrazów SEM i tomografii stwierdzono, że naniesiona warstwa katalityczna pokryła prawie całą powierzchnię piany (rys. 2), lecz wykazywała wiele pęknięć. Potwierdza to analiza XRD: piki od tlenków Mn i Cu są stosunkowo słabe, za to wyraźnie widoczny jest tlenek glinu z materiału piany. Badania reakcyjne wykazały zadowalające funkcjonowanie katalizatora naniesionego na pianę: powyżej $300^\circ C$ zapewniał on konwersję lepszą, niż monolit, prawdopodobnie wobec intensywniejszego transportu masy reagentów do powierzchni katalizatora.

Received: 10.10.2016 r.

Accepted: 18.11.2016 r.

RAFAŁ SARZYŃSKI, GRAŻYNA BARTELMUS, AGNIESZKA GĄSZCZAK

OCZYSZCZANIE POWIETRZA Z DWUSKŁADNIKOWEJ MIESZANINY LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W BIOREAKTORZE STRUŻKOWYM

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Badano eksperymentalnie efektywność procesu oczyszczania powietrza z mieszaniny dwóch lotnych związków organicznych, styrenu i p-ksylenu. Eksperymenty prowadzono przez okres 248 dni w instalacji pilotowej bioreaktora strużkowego, pracującego przy współprądowym przepływie gazu i cieczy, zmieniając w szerokim zakresie stężenia obu substancji organicznych w powietrzu doprowadzanym do bioreaktora. Dla testowanego zakresu zmian parametrów ruchowych bioreaktora uzyskano zadowalającą efektywność procesu: stopień konwersji styrenu zmienił się w zakresie 80-95%, a trudnego do biodegradacji p-ksylenu w zakresie 40-55%.

Słowa kluczowe: bioreaktor strużkowy, styren, p-ksylen

The efficiency of the process of air purification from the mixture of two volatile organic compounds (styrene and p-xylene) was experimentally tested. The experiment was carried out for 248 days in a pilot installation of a trickle-bed bioreactor, operating at co-current gas and liquid flow, changing in a wide range the concentrations of both organic substances in the air supplied to the bioreactor. Satisfactory efficiency of the process was obtained for the tested range of changes of the operational parameters: styrene conversion changed within the range of 80-95%, and the difficult to biodegradation p-xylene in the range of 40-55%.

Keywords: trickle-bed bioreactor, styrene, p-xylene

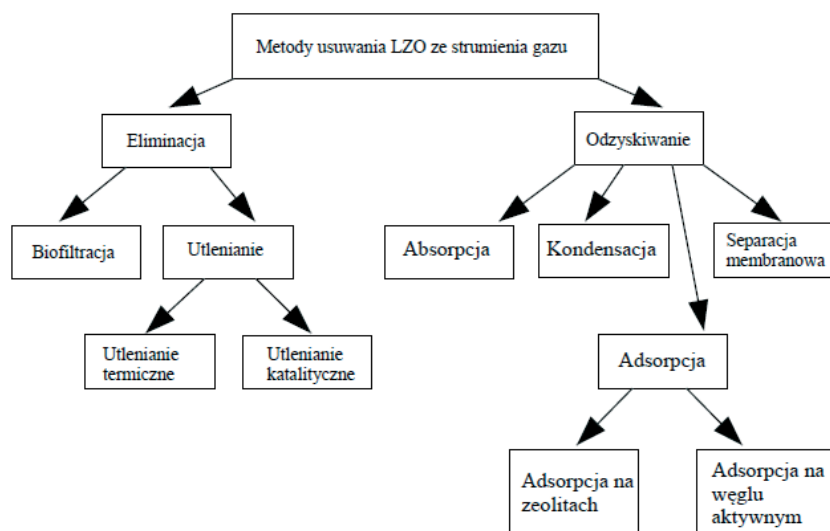
1. WPROWADZENIE

Intensywny rozwój przemysłu skutkuje systematycznym wzrostem ilości zanieczyszczeń emitowanych do powietrza atmosferycznego, między innymi lotnych związków organicznych (LZO). Związki te łatwo przedostają się do atmosfery i rozprzestrzeniają, stanowiąc problem zarówno w miejscu ich powstania, jak i na znacznym obszarze wokół źródeł emisji. Ich obecność w środowisku pogarsza ogólny stan atmosfery i sprzyja formowaniu się smogu fotochemicznego [1]. Dlatego w przypadku

zanieczyszczeń powietrza LZO najlepiej zastosować odpowiednie metody zaradcze bezpośrednio u źródła emisji.

Z danych KOBIZE [2] wynika, że w ostatnich latach w Polsce ilość emitowanych do atmosfery niemetanowych związków organicznych (NMLZO) wynosiła ~630 Gg. Spośród źródeł stacjonarnych, największy udział w tej emisji mają procesy, w których stosowane są rozpuszczalniki (~33%), środki transportu i urządzenia napędzane silnikami spalinowymi (28,7%), procesy spalania poza przemysłem (~17,4%), procesy produkcyjne (10,5%) oraz wydobycie i dystrybucja paliw (~6%).

Podstawowym kryterium wyboru technologii oczyszczania powietrza powinno być stężenie zanieczyszczenia w strumieniu zanieczyszczonego gazu i wielkość tego strumienia. Jeśli stężenie to jest duże, rozważyć można zastosowanie metod, umożliwiających odzyskanie LZO. W przypadku emisji znacznych objętości gazów o niewielkim stężeniu zanieczyszczenia należy wziąć pod uwagę koszty inwestycyjne i operacyjne procesu. Na rys.1 zestawiono technologie stosowane w procesach oczyszczania powietrza z LZO [3].



Rys. 1. Zestawienie technologii wykorzystywanych do oczyszczania powietrza z LZO

Fig. 1. The list of technologies used to purify air from VOC

Schenk i wsp. [4] przeprowadzili analizę kosztów i zapotrzebowania na energię technologii klasycznych i takich, w których stosowane są metody biodegradacji LZO w gazach odlotowych (Tabela 1). Przeanalizowali również takie wskaźniki jak: zużycie odczynników, zużycie energii, koszty inwestycyjne i operacyjne oraz powierzchnie zajmowane przez instalacje.

Przedstawione w Tabeli 1 porównanie wskazuje, że w przypadku emisji dużych strumieni gazu, zawierających niewielkie ilości LZO, uzasadnione ekonomicznie jest

zastosowanie metod biologicznych oczyszczania powietrza. Metody te posiadają szereg zalet: są na ogół względnie proste, tanie w eksploatacji, łatwe w obsłudze, a przede wszystkim przyjazne dla środowiska, bowiem nie generują żadnych produktów ubocznych, które trzeba deponować. Należy podkreślić, że w metodach biologicznych zanieczyszczenie nie jest jedynie przesuwane z gazu do ciała stałego (adsorpcja) lub cieczy (absorpcja), lecz rozkładane do ditlenku węgla i wody. Metody biologiczne mają również pewne ograniczenia: usuwane zanieczyszczenie musi być podatne na rozkład biologiczny i rozpuszczalne, nawet słabo, w wodzie, natomiast oczyszczany gaz musi mieć temperaturę, gwarantującą aktywność mikroorganizmów biorących udział w procesie i nie zawierać składników trujących dla mikroorganizmów. Ponadto, jak wykazali Estrada i wsp. [5], w metodach biologicznych zużywana jest stosunkowo duża ilość wody, niezbędnej dla prawidłowego przebiegu procesów biologicznych.

Tabela 1. Koszty inwestycyjne i operacyjne oraz zużycie energii w różnych technologiach oczyszczania gazów [4]

Table 1. Investment and operational costs as well as energy consumption in various technologies of gas purification [4]

Technologie klasyczne			
Rodzaj technologii	Koszty inwestycyjne 1000 €	Koszty operacyjne	Zapotrzebowanie na energię kWh/1000m ³ ·h
Separacja membranowa	34,5 dla instalacji 200m ³ ·h ⁻¹	<50 €·1000m ⁻¹ ·h	250÷300
Kondensacja	0,5÷15	b.d	b.d
Kriokondensacja	400	10÷15 kg kW ⁻¹ dla ciekłego azotu	70
Adsorpcja – węgiel aktywny	10÷50	zakup węgla aktywnego	b.d
Absorpcja	2÷25	personel - 5 000÷8 000 €rok ⁻¹	0,2÷0,5
Spalanie termiczne, regeneracyjne, rekuperacyjne	10÷45 10÷50 20÷40	<1000 € rok·1000m ⁻³ ·h 3 000÷14000 € rok·1000m ⁻³ ·h 1000€ € rok·1000m ⁻³ ·h	3÷8 - 1,5÷2,25
Dopalenie katalityczne rekuperacyjne regeneracyjne	10÷80 10÷50 25÷89	2 500÷20 000€ b.d. 3 500÷ 12 000€	1÷2

Procesy biofiltracji			
	1000 € 1000 m ⁻³ h		
Biofiltr	8÷14	<200€ m ⁻³ materiału do filtracji, koszt wody	niskie
Bioskruber	6÷20	odczynniki, personel	0,2-0,5
Bioreaktor strużkowy	10÷30	odczynniki	< 1

Ten niekorzystny wskaźnik można zmniejszyć poprzez zamknięcie obiegów wodnych lub wykorzystując zużyte wody procesowe np. do przygotowania kompostu [6].

Procesy biologicznego oczyszczania powietrza prowadzone są najczęściej w biofiltrach i bioskruberach [4], choć w ostatnich latach coraz większą popularność zdobywają bioreaktory strużkowe (ang. trickle-bed bioreactor, TBB). Zaletą TBB są nie tylko niskie koszty inwestycyjne i operacyjne tej technologii, ale przede wszystkim znacznie lepsza, w porównaniu z biofiltrem, możliwość kontroli warunków prowadzenia procesu (np. utrzymania odpowiedniego pH układu, co umożliwia biodegradację substancji wytwarzających kwaśne produkty, utrzymanie odpowiedniego składu pożywki krążącej w układzie, do której dodawać można składniki odżywcze i roztwory buforowe) [7].

2. CHARAKTERYSTYKA USUWANYCH LZO

Testy pilotowej instalacji bioreaktora strużkowego przeprowadzono na powietrzu zanieczyszczonym mieszaniną styren/p-ksylen, o różnym stężeniu obu substancji.

Styren to surowiec do produkcji tworzyw styrenowych (polistyreny ogólnego przeznaczenia) oraz polistyrenu do spieniania, stosowanego do produkcji styropianu. SYNTHOS S.A. w Oświęcimiu produkuje w ciągu roku ~50 tys. ton polistyrenu oraz ~80 tys. ton polistyrenu do spieniania. W 2008 roku wyprodukowano w świecie ponad 30 mln ton styrenu, a zapotrzebowanie na ten surowiec rośnie ~3% rocznie. Styren działa drażniąco na błony śluzowe oczu, jamy ustnej i układu oddechowego, a chroniczny kontakt z parami styrenu powoduje ból głowy, depresję i obwodowe neuropatie. Ponadto, pierwszym metabolitem w szlaku rozkładu styrenu w wątrobie jest rakotwórczy tlenek styrenu [9].

Ksyleny (dimetylobenzeny) występują w wielu produktach takich jak farby, lakiery, kleje, spoiwa, tusze, środki czyszczące i odtłuszczające, benzyna. Są one również stosowane przy produkcji wielu tworzyw i włókien syntetycznych. Naturalnym źródłem ksylenów jest ropa naftowa i smoła węglowa, stąd praktycznie cała produkcja

tych związków jest zlokalizowana w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym. Zatrucia parami ksyleny występują przede wszystkim w miejscach, w których jest on stosowany jako rozpuszczalnik (lakiernie, poligrafia, budownictwo). Jego wdychanie powoduje depresję centralnego układu nerwowego, nudności, wymioty i bóle głowy [10]. Przemysłową, roczną emisję ksylenów do atmosfery szacuje się w USA na 57 tys. ton, a w Kanadzie na 96 tys. ton, z czego 58% związane jest z użyciem rozpuszczalników, a 39% z eksploatacją samochodów [11]. W Japonii przemysłowa, roczna emisja ksylenów do atmosfery szacowana jest na ~48 tys. ton [12]. Około 10-22% produkowanego ksyleny wykorzystuje się do wzbogacania paliw. Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie i znikomą adsorpcję w glebie, jedynie ~1% ksylenów wprowadzanych do środowiska znajduje się w wodzie lub w glebie, reszta przechodzi do atmosfery. Ze względu na toksyczne działanie i obniżanie komfortu życia (przykry, drażniący zapach) obie substancje umieszczone zostały przez US EPA (Environmental Protection Agency) – Clean Air Act 1990 – na liście 189 najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń powietrza.

Tak powszechne i duże ilościowo wykorzystanie wybranych substancji znacząco wpływa na wielkość ich emisji do atmosfery. Stąd konieczność poszukiwania ekonomicznie uzasadnionych metod oczyszczania dużych strumieni powietrza, zanieczyszczonego niewielką ilością wspomnianych powyżej LZO.

Przedmiotem niniejszej pracy jest proces oczyszczania powietrza z wybranej mieszaniny LZO (styren/p-ksylen), prowadzony w bioreaktorze strużkowym w skali pilotowej. Konstrukcja tego reaktora stanowi połączenie biofiltra i bioskrubera. Podobnie jak w biofiltrze, wewnątrz reaktora znajduje się złożo, na którym osadzone są mikroorganizmy. Podobnie jak w bioskruberze, ciecz jest recyrkulowana w układzie, ale – w przeciwieństwie do bioskrubera – w TBB procesy transportu zanieczyszczenia z gazu do cieczy i biodegradacji prowadzone są w jednym aparacie. W literaturze znane są przypadki, gdy zmiana chemicznego skrubera na bioreaktor strużkowy w znacznym stopniu obniżyła koszty eliminacji LZO i siarkowodoru [8].

3. INSTALACJA DOŚWIADCZALNA I OPIS PROCESU

Badania procesu oczyszczania powietrza z mieszaniny styren-p-ksylen przeprowadzono w pilotowej instalacji, której schemat przedstawiono na rys. 1. Zasadniczym elementem instalacji był bioreaktor strużkowy, w którym zanieczyszczone powietrze płynie w dół, wzdłuż warstwy inertnego wypełnienia, pokrytego warstwą aktywnego biofilmu. Współprądowo z gazem rozprowadzany jest po wypełnieniu roztwór soli mineralnych, którego zadaniem jest dostarczenie mikroorganizmom substancji, niezbędnych dla ich prawidłowego funkcjonowania (źródła azotu, fosforu i mikroelementów). Roztwór, stosowany w przedstawianych badaniach, zawierał w jednym litrze destylowanej wody: 0,2 g $\text{EDTANa}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$; 0,58 g $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$; 0,05 g CaCl_2 ;

0,002 g $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$; 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3,4 g KH_2PO_4 ; 4,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ oraz pierwiastki śladowe.

Współprądowy przepływ gazu i cieczy umożliwia oczyszczanie dużych strumieni gazu, bez obawy spowodowania zachłystywania, stanowiącego kres prawidłowej pracy układu. Wielkość zaprojektowanego aparatu determinują dwa parametry: czas przebywania gazu w złożu (ang. empty bed residence time, EBRT) i wielkość strumienia oczyszczanego powietrza. Dla substancji trudno biodegradowalnych, takich jak pierścieniowe węglowodory np. styren, ksylen, zalecany czas przebywania gazu w złożu powinien być nie mniejszy niż 30 s. Przy założonym, maksymalnym strumieniu oczyszczanego powietrza ($100 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$), daje to objętość złoża $\approx 1,70 \text{ m}^3$.

Biorąc ponadto pod uwagę zalecany stosunek wysokości warstwy wypełnienia do średnicy kolumny, wynoszący 5:3 [13], zaprojektowano bioreaktor strużkowy o średnicy wewnętrznej $D = 1,084 \text{ m}$ i wysokości warstwy wypełnienia $H_w = 1,81 \text{ m}$. Kolumna wykonana została z polerowanej stali nierdzewnej. Warstwę wypełnienia podzielono na 3 sekcje, w których wypełnienie, polipropylenowe pierścienie Ralu firmy Raschig GMBH o średnicy $d = 50,8 \text{ mm}$ ($a = 110 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, $\varepsilon = 0,95$) spoczywały na stalowych rusztach wykonanych z płaskowników.

Wszystkie eksperymenty prowadzono w temperaturze 30°C i przy pH środowiska równym 7.

W czasie pracy instalacji, raz na dobę, mierzono:

– stężenia LZO w strumieniu gazu dopływającego do dystrybutora i opuszczającego reaktor (chromatograf Varian 450 GC, wyposażony w kolumnę CP-WAX 52CB i detektor FID). Próbkę gazu pobierano z portów usytuowanych na wlocie i wylocie gazu z bioreaktora. Kapilary doprowadzające próbki gazowe do chromatografu stabilizowano termicznie. Analizy chromatograficzne prowadzono w ilości 10 powtórzeń.

W trakcie prowadzenia procesu monitorowano:

– stężenie mikroorganizmów w recyrkulującej cieczy (pomiar absorpcji zawiesiny przy długości fali $\lambda=550 \text{ nm}$).

– stężenie azotu i fosforu w cyrkulującym roztworze (sonda ISEmax CAS40D oraz testy firmy HACH (metoda kolorymetryczna)).

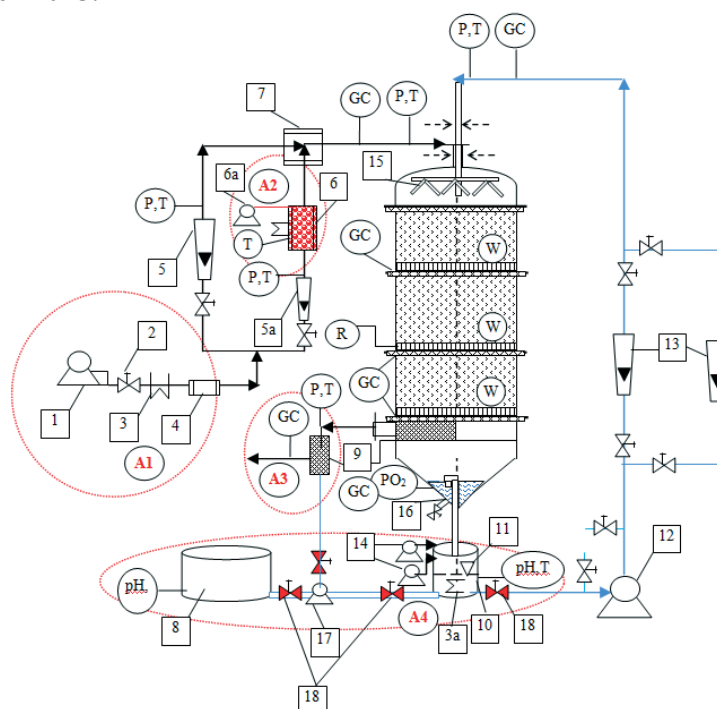
– stężenie ditlenku węgla w powietrzu opuszczającym bioreaktor (chromatograf Varian 450 GC).

– stężenia LZO w cieczy cyrkulującej w instalacji.

Analizę prowadzono z użyciem chromatografu gazowego Varian 3800, wyposażonego w autosampler, kolumnę CP-WAX (hel jako gaz nośny) i detektor FID. Próbkę cieczy pobierano okresowo strzykawką, poprzez septy umieszczone na bocznikach.

Wartości: natężenia przepływu obu faz, temperatury w oznaczonych na schemacie punktach instalacji, pH i ilość rozpuszczonego tlenu w roztworze, w zbiorniku (10), spadek ciśnienia gazu na złożu były rejestrowane „on-line” w pamięci komputera i regulowane automatycznie.

Instalacja była dwukrotnie sterylizowana. Wstępną sterylizację prowadzono przez 24 godziny wodą o temperaturze 95°C, a następnie przez 48 godzin powietrzem o temperaturze 110°C.



Rys. 2. Schemat instalacji badawczej

1) dmuchawa z falownikiem, 2) zawory, 3) nagrzewnica powietrza, 3a) nagrzewnica recyklującej cieczy 4) filtry, 5 i 5a) przepływomierze gazowe, 6) odparowywacz, 6a) pompa dozująca LZO, 7) mieszalnik, 8) zbiornik z r-rem soli mineralnych, 9) odkraplacze, 10) zbiornik recyklującej cieczy, 11) poziomowskaz, 12) pompa cieczy z falownikiem 13) przepływomierze cieczy, 14) pompki dozujące r-ry KOH i KH_2PO_4 , 15) zraszacz, 16) zawór spustowy, 17) pompa, 18) elektrozawory, P- pomiar ciśnienia, T- pomiar temperatury, pH – pomiar pH, pO_2 – pomiar O_2 , GC – miejsce poboru próbek do analizy chromatograficznej, R - ruszt wypełnienia, W- wziernik, — faza ciekła, — faza gazowa; A1; A2; A3; A4; - obszary wymagające automatycznej regulacji.

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental set-up.

1) blower with inverter, 2) valves, 3) heater of air, 3a) heater of recycling liquid, 4) filters, 5, 5a) gas flowmeters, 6) vaporizer, 6a) VOC metering pump, 7) mixer, 8) tank of mineral salt solution, 9) catch-drip, 10) tank of recycling liquid, 11) level indicator, 12) liquid pump with inverter, 13) liquid flowmeters, 14) metering pumps for KOH and KH_2PO_4 solutions, 15) sprinkler, 16) draining valve, 17) pump, 18) electromagnetic valves, P – pressure measurement, T – temperature control, pH – measurement of pH in solution, pO_2 – measurement of O_2 , GC – sampling for chromatographic analysis, R – grid of packing, W – sight-glass, — liquid phase, — gas phase, A1; A2; A3; A4 – zones requiring automatic control.

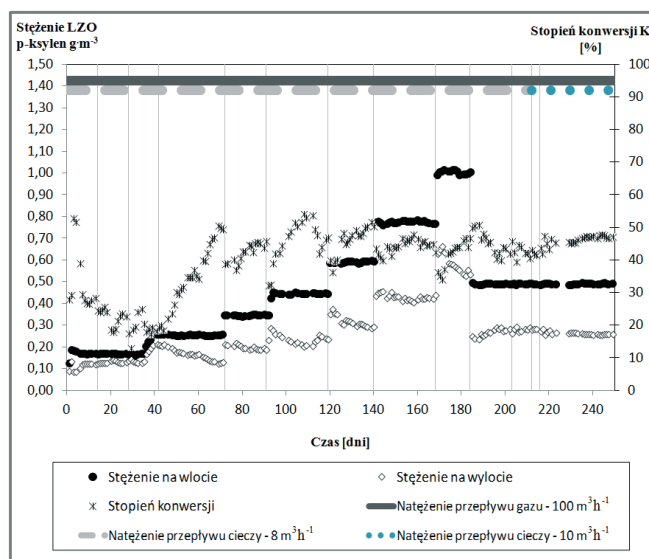
4. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

Pierwszym etapem testów była immobilizacja mikroorganizmów na złożu. Ponieważ w przeprowadzonych wstępnych testach laboratoryjnych nie uzyskano pojedynczego szczepu, który byłby zdolny biodegradować efektywnie obie substancje, postanowiono unieruchomić na wypełnieniu dwa szczepy. Były to: szczep *Pseudomonas* sp. E-93486, który nie posiada zdolności wykorzystywania ksylenu jako źródła węgla, ale degraduje styren, oraz szczep *Pseudomonas putida* mt-2, rozkładający p-ksylen. Oba szczepy pochodziły z VTT Collection (Finlandia). W hodowlach okresowych wyznaczona została kinetyka reakcji biodegradacji styrenu i p-ksylenu przez wybrane mikroorganizmy.

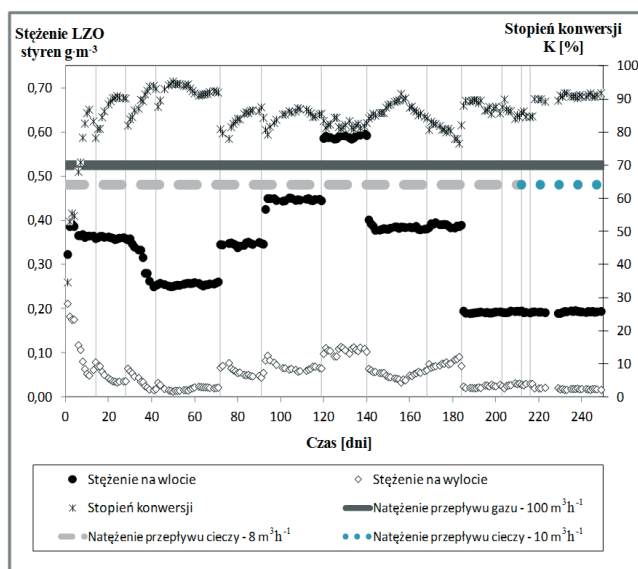
Aby unieruchomić materiał biologiczny na wypełnieniu, zbiornik (10) wypełniano zawiesiną $\sim 50 \text{ dm}^3$ zaadaptowanych do usuwanych zanieczyszczeń mikroorganizmów i recyrkulowano ją przez złożo, przy równoczesnym zasileniu bioreaktora powietrzem z niewielką ilością ($\sim 0,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) obu substratów. Opracowana procedura immobilizacji określała tempo zmian stężenia zanieczyszczeń w dozowanym powietrzu oraz moment zakończenia immobilizacji.

Układ pomiarowy z trudem adaptował się do utylizowanych zanieczyszczeń, szczególnie do p-ksylenu. Ponieważ stopień konwersji p-ksylenu był bardzo niski i obniżał się w miarę upływu czasu, zdecydowano się na uzupełnienie materiału biologicznego bakteriami *Pseudomonas putida* mt-2, utylizującymi p-ksylen. Procedurę powtarzano trzykrotnie i dopiero po ~ 70 dniach uzyskano w miarę stabilną pracę układu i stopień konwersji p-ksylenu w granicach $\sim 40\text{-}50\%$, przy stężeniu w gazie doprowadzanym do bioreaktora zmienianym w zakresie $0,3 - 1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (rys. 3). Linie pionowe na rys. 3 i 4 oznaczają dni wymiany roztworu soli mineralnych; procedurę tę powtarzano zawsze przed zmianą parametrów operacyjnych (stężeń LZO w powietrzu).

Stopień konwersji drugiego z utylizowanych substratów, styrenu, od początku procesu był w miarę stabilny i, w zależności od obciążenia złoża, wahał się w granicach $80\text{-}95\%$. Dopiero gdy stężenie p-ksylenu w gazie doprowadzanym do reaktora zwiększono do $\sim 1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (170-180 dzień testu), zaobserwowano postępujący spadek stopnia konwersji styrenu (rys. 4).



Rys. 3. Zmiany stężenia p-ksylenu na wlocie i wylocie z reaktora oraz stopnia konwersji p-ksylenu w czasie procesu biodegradacji mieszanki styren- p-ksylen
 Fig. 3. Changes of p-xylene concentrations at inlet and outlet of the reactor and conversion degree p-xylene during the biodegradation process of styrene/p-xylene mixture



Rys. 4. Zmiany stężenia i stopnia konwersji styrenu w procesie biodegradacji mieszanki styren-ksylen
 Fig. 4. Changes of styrene concentrations at the inlet and outlet of the reactor and styrene conversion degree during the biodegradation process of the styrene-xylene mixture

Opracowano schemat obliczeń podstawowych danych procesowych, którymi – między innymi – były:

– sprawność oczyszczania powietrza (EC, elimination capacity), zdefiniowana zależnością:

$$EC = \frac{C_g^0 - C_g^H}{\tau_g} \quad (1)$$

gdzie τ_g to średni czas przebywania gazu w złożu,

$$\tau_g = \frac{V_w}{V_g^*} \quad (2)$$

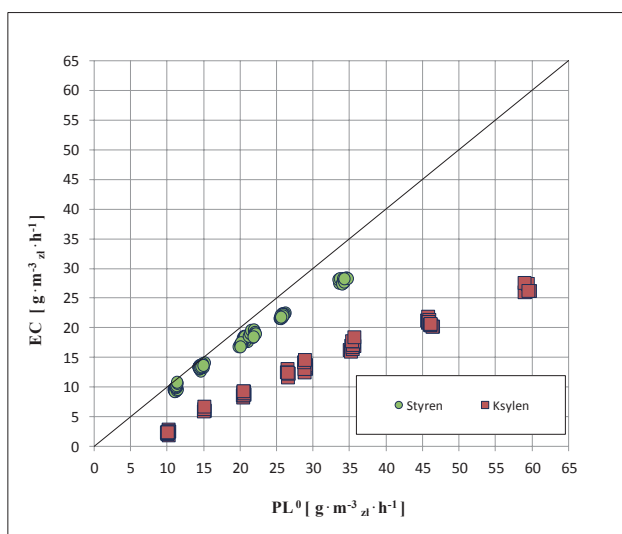
– obciążenie złoża zanieczyszczeniem (PL^0 i PL^H , pollutant load) obliczane z zależności:

$$PL^{0,H} = \frac{C_g^{0,H}}{\tau_g} \quad (3)$$

– stopień konwersji K, definiowany jako:

$$K = \frac{C_g^0 - C_g^H}{C_g^0} \cdot 100\% \quad (4)$$

Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badań w postaci zależności $EC = f(PL^0)$.



Rys. 5. Wykres zależności sprawności oczyszczania powietrza od obciążenia złoża zanieczyszczeniami
Fig. 5. Effect of styrene/p-xylene inlet load on specific elimination capacity

WNIOSKI

Trwająca 248 dni, ciągła praca pilotowej instalacji do biooczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych potwierdziła zarówno efektywność samego bioreaktora strużkowego, jak i układów automatycznego sterowania pracą całego układu, zapewniających bezpieczeństwo i utrzymanie optymalnych parametrów operacyjnych procesu. Testy potwierdziły również korzyści płynące z zastosowania bioreaktora strużkowego. Pomimo zmienianego stężenia zanieczyszczeń w powietrzu doprowadzanym do bioreaktora, układ pracował stabilnie dzięki stałej kontroli składu i pH roztworu soli mineralnych zraszającego biofilm i jego okresowej wymianie, co zapewniało mikroorganizmom unieruchomionym na wypełnieniu optymalne warunki bytowe.

Testy przeprowadzono dla dwóch, trudnych do biodegradacji substancji, styrenu i p-ksylenu. Dla stosowanego w pomiarach zakresu zmian stężenia obu substancji zanieczyszczających powietrze (stosunek stężeń p-ksylenu do styrenu zmieniano w zakresie 1-2,6) uzyskano zadowalającą efektywność procesu. Stopień konwersji styrenu wahał się w granicach 80-95%, natomiast p-ksylenu w granicach 40-50%.

OZNACZENIA – SYMBOLS

a	– powierzchnia właściwa wypełnienia, $m^2 \cdot m^{-3}$ specific packing surface
C	– stężenie, $g \cdot m^{-3}$ concentration
d	– średnica wypełnienia, m packing diameter
D	– średnica kolumny, m column diameter
H	– wysokość, m height
PL	– obciążenie złoża zanieczyszczeniem, $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ pollutant load,
EC	– zdolność eliminacji zanieczyszczenia, $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ elimination capacity of pollutant,
V	– objętość, m^3 volume
V*	– objętościowe natężenie przepływu, $m^3 \cdot h^{-1}$ volumetric flow rate
τ	– czas przebywania, h residence time
ϵ	– porowatość wypełnienia, - bed porosity

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

0	– dotyczy parametrów gazu doprowadzanego do reaktora inlet gas parameters
H	– dotyczy parametrów gazu opuszczającego reaktor outlet gas parameters
g	– faza gazowa gas phase
L	– faza ciekła liquid phase
w	– wypełnienie packing

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Ma J. Z., Xu X. B., Zhao C. S., Yan P., 2012. A review of atmospheric chemistry research in China: Photochemical smog, haze pollution, and gas-aerosol interactions. *Adv. Atmos. Sci.*, 29, 5, 1006–1026. DOI: 10.1007/s00376-012-1188-7.
- [2] www.kobize.pl/uploads/materialy/Inwentaryzacje_krajowe/2014/NIR-2014-PL-v1.3.pdf, dostęp 14 01 2016.
- [3] Faisal K. I., Ghoshal A., 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss. Prevent. Poc.*, 13, 6, 527–45. DOI:10.1016/S0950-4230(00)00007-3.
- [4] www.infomil.nl/publish/pages/70280/fact_sheets_on_air_emission_abatement_techniques_-_final_2009_02_20.pdf, dostęp 14 01 2016.
- [5] Estrada J. M., Kraakman N. J. R. B., Muñoz R., Lebrero R., 2011. A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3, 1100–1106. DOI:10.1021/es103478j.
- [6] Wu C., Wang Q., Shi S., Xue N., Zou D., Pan S., Liu S., 2015. Effective utilisation of trickling liquid discharged from a bio-trickling filter as a moisture conditioning agent for composting. *Biosystems Engineering* 129: 378–87. DOI:10.1016/j.biosystemseng.2014.04.002.
- [7] Webster T.S., Cox H.H., Deshusses M., 1999. Resolving operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-scale biotrickling filter reactor. *Fundamental Progress.*, 18, 162-172. DOI:10.1002/ep.670180312.
- [8] Santos A., Guimerà X., Dorado A.D., Gamisans X., Gabriel D., 2014. Conversion of chemical scrubbers to biotrickling filters for VOCs and H₂S treatment at low contact times. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99, 1, 193–203. DOI:10.1007/s00253-014-5796-2.
- [9] O’Leary N.D., O’Connor K.E., Dobson A.D.W., 2002. Biochemistry, genetics and physiology of microbial styrene degradation. *FEMS Microbiological Reviews*, 26, 403-417. DOI:10.1111/j.1574-6976.2002.tb00622.x
- [10] Robledo-Ortíz J.R., Ramírez-Arreola D.E., Pérez-Fonseca A.A., Gómez C., González-Reynoso O., Ramos-Quirarte J., González-Núñez R., 2011. Benzene, toluene, and o-xylene degradation by free and immobilized *P. putida* F1 of postconsumer agave-fiber/polymer foamed composites. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 65, 539-546. DOI:10.1016/j.ibiod.2010.12.011.
- [11] Jorio H., Bibeau L., Viel G., Heitz M.; 2000. Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance. *Chem. Eng. J.*, 76, 209-221. DOI:10.1016/S1385-8947(99)00160-6.
- [12] Jeong E., Hirai M., Shoda M., 2006, Removal of p-xylene with *Pseudomonas* sp. NBM21 in biofilter. *J. Biosci. Bioeng.*, 102, 281-287. DOI:10.1263/jbb.102.281.
- [13] Kennes C., Veiga M.C.; 2001. *Bioreactors for waste gas treatment*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London.

RAFAL SARZYŃSKI, GRAŻYNA BARTELMUS, AGNIESZKA GĄSZCZAK

PURIFICATION OF AIR FROM A TWO-COMPONENT MIXTURE OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN A TRICKLE-BED BIOREACTOR

The subject of research was the process of bio-purification of air from a mixture of two volatile organic compounds: styrene and p-xylene. Both substances are commonly used in industry as starting material or solvent to produce a lot of plastics and synthetic fibres.

Such a great quantitative use of both substances significantly influences the amount of their emission to the atmosphere. Thus the necessity to look for efficient and economically profitable methods to purify great streams of gases containing small amounts of volatile organic compounds. Both styrene and p-xylene, due to their toxicity, are to be found on the list of 189 most hazardous and toxic air pollutants.

The process of bio-purification of air was carried out for 248 days in a pilot installation of a trickle bed bioreactor operating at co-current gas and liquid flow. The reactor was filled with polypropylene Ralu rings by Raschig GMBH company, having the diameter of 50.8 mm, on the surface of which two strains of bacteria were immobilized. They were *Pseudomonas* sp. E-93486, which does not possess the ability to use p-xylene as a source of carbon but biodegrades styrene, and *Pseudomonas putida* mt-2 degrading p-xylene. Both strains came from VTT Collection (Finland).

During the experiment, for the volumetric rate of air flow of $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, the concentrations of both substances polluting the air were changed in a wide range: styrene in the range of $0.2\text{-}0.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ and p-xylene in the range of $0.2\text{-}1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (three values of the xylene to styrene ratios were tested: 1:1, 2:1 and 2.6:1). The dose of xylene equaling $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ turned out to be toxic for the strain biodegrading styrene. During ten-day tests carried out at such a concentration of p-xylene the styrene conversion rate was smaller day by day. The installation operated without any disruptions for the whole duration of the test. Neither the increase in the gas pressure drop (which would indicate excessive biomass growth in packing) nor the amount of biomass circulating in the system were observed.

Satisfactory efficiency of the process was obtained for the tested range of changes of operational parameters: the conversion rate changed in the range of 80-95% and the difficult to biodegrade xylene in the range of 40-55%.

Received: 24.08.2016 r.

Accepted 6.10.2016 r.

KRZYSZTOF GOSIEWSKI

OCENA MOŻLIWOŚCI UTYLIZACJI ENERGII SPALANIA METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ WĘGLA KAMIENNEGO DO ODSALANIA ŚCIEKÓW

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Spalanie nisko stężonego metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń węgla kamiennego rodzi problem racjonalnego wykorzystania uzyskiwanej energii. Dokonano analizy zapotrzebowania energii różnych metod odsalania. Artykuł zawiera studium możliwości wykorzystania energii spalania metanu wentylacyjnego do odsalania ścieków kopalnianych w układzie kogeneracyjnym, w którym w pełni wykorzystuje się uzyskiwaną energię cieplną i elektryczną.

Słowa kluczowe: spalanie metanu, odsalanie wód, powietrze wentylacyjne, odzysk energii

Combustion of lean methane contained in the hard coal mines ventilation air raises a problem of rational use of the obtained energy. An analysis of energy demand for various desalination methods was done. The paper presents a study of possibilities to utilize energy of the ventilation air methane for desalination of mine sewage in the cogeneration system, which fully exploits the produced heat and electrical energy.

Keywords: methane combustion, water desalination, ventilation air, energy recovery

1. WPROWADZENIE

Spalanie nisko stężonego metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń węgla kamiennego, określanego w literaturze jako VAM (od ang. *Ventilation Air Methane*), pozwala w przeciętnej kopalni uzyskiwać do wykorzystania moce cieplne rzędu kilkudziesięciu megawatów. Istotnym problemem jest racjonalne wykorzystanie tego ciepła, gdyż zwykle zapotrzebowanie lokalne na nośniki ciepła jest niewielkie, zaś produkcja wyłącznie energii elektrycznej oddawanej do systemu w układach bez kogeneracji jest mało opłacalna [1]. Jedną z metod może być opisana w [2, 3] kogeneracyjna metoda produkcji chłodu klimatyzacyjnego, używanego do klimatyzacji głębokich wyrobisk górniczych (zwykle poniżej 800 m głębokości). Są jednak kopalnie, które takich pokładów nie mają i tam należy szu-

kać innych metod racjonalnego sposobu zagospodarowania nośnika ciepła uzyskiwanego ze spalania. W ostatnich latach najbardziej zaawansowaną technologię oferuje firma MEGTEC. W swoich materiałach reklamowych [4] proponuje wykorzystanie ciepła spalania VAM do ogrzewania i klimatyzacji osiedli mieszkaniowych. Większość kopalnianych szybów wentylacyjnych, zarówno w Polsce, jak i na świecie znajduje się w dużych odległościach od potencjalnych klientów takiej oferty, więc jej opłacalność wydaje się wątpliwa. Firma MEGTEC ma już kilka wdrożeń dużych instalacji spalających VAM (w Australii i w Chinach), jednak jak pośrednio wynika z licznych publikacji, nigdzie nie udało się użyć odzyskiwanego ciepła do celów komunalnych.

Liczne kopalnie, zarówno w Polsce, jak i za granicą, zmuszone są do odsalania kopalnianych wód ściekowych. Procesy odsalania są bardzo energochłonne i w zależności od zastosowanej technologii potrzebują zasilania zarówno energią elektryczną, jak i ciepłą w różnych proporcjach. Tym samym stanowią proces znakomicie nadający się do współpracy z kogeneracyjnym zespołem energetycznym wykorzystującym ciepło odzyskiwane w procesie rewersyjnego spalania VAM. Ponadto takie rozwiązanie spełnia wyrażony w [1] postulat użycia odzyskiwanego ciepła na potrzeby własne kopalni, w której utylizacja VAM ma miejsce. Rzeczywisty efekt ekonomiczny takiego utylizowania odzyskiwanej energii może być większy niż w wyniku handlu energią elektryczną, czy zwłaszcza nośnikami ciepła lub/i chłodu, na które jak wspomniano wyżej, w okolicy kopalni jest tylko teoretyczne zapotrzebowanie.

Technologię rewersyjnego, termicznego (niekatalitycznego) spalania metanu o stężeniu odpowiadającym jego zawartości w powietrzu wentylacyjnym opracowano [5] w latach 2007 – 2010 w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN na podstawie eksperymentów prowadzonych na instalacji badawczo-demonstracyjnej wybudowanej przez firmę „Katalizator” Sp. z o.o. z Krakowa. Badania [5] prowadzone na tej instalacji wykazały, że spalanie metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym może przebiegać autotermicznie (bez zasilania dodatkowym paliwem) w stężeniach CH_4 wyższych od 0,2% obj., co stanowi tzw. „próg autotermii”. Wykazano również, że odzysk ciepła staje się opłacalny i racjonalny technicznie już przy nieco wyższych stężeniach CH_4 . Symulacje matematyczne z użyciem modelu opisanego w [6] wykazują, że w większych instalacjach w skali przepływów tysięcy $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ możliwy jest racjonalny odzysk ciepła już przy średnich stężeniach powyżej 0,3% obj. CH_4 . Jednak przy niskich stężeniach nawet niewielkie zatężnienie zawartości metanu podwyższałoby sprawność odzysku i stabilność pracy instalacji. Instalacja badawczo-demonstracyjna powstała w ramach projektu [5] opisana była w publikacji [7]. Dobrą zgodność modelu reaktora [6] z rzeczywistością uzyskano stosując opracowany w ramach pracy doktorskiej [8] model kinetyki procesu spalania, którego ostateczna forma dostępna jest w publikacji [9]. Powyższe szczegóły dotychczasowych prac i uzyskane wyniki badań, ze względu na zwięzłość, nie będą tutaj szczegółowo omawiane.

Brak informacji o wykonywanych na świecie próbach wykorzystania ciepła spalania VAM do zasilania instalacji odsalania świadczy o tym, że takie rozwiązanie miałyby charakter innowacyjny.

Docelowa instalacja przemysłowa wykorzystująca ciepło spalania VAM do zasilania procesu odsalania ścieków kopalnianych będzie zawierać 2 moduły technologiczne:

- I. Moduł rewersyjnego spalania metanu;
- II. Moduł odsalania wód kopalnianych.

Parametry aparaturowe ([10]) i bilansowe (Tabela 1) dotyczące modułu I zaczerpnięto z uzyskanych wcześniej projektów i wyników symulacji matematycznych wykonywanych w ramach prac badawczych ICh PAN. Z tego względu niniejszy artykuł ograniczony będzie przede wszystkim do analizy wykonalności wykorzystania ciepła spalania VAM do odsalania ścieków w warunkach przeciętnego stężenia CH_4 i przeciętnego zasolenia wód kopalnianych w Module II, wykonanym wg aktualnie stosowanych technologii.

2. WEJŚCIOWE ZAŁOŻENIA DLA KALKULACJI

W roku 2013 opracowano projekt technologiczny [10] dla pilotowej instalacji spalania metanu wentylacyjnego o przepustowości 25 do 35 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, którą zamierzano uruchomić w kopalni węgla kamiennego „Brzeszcze”. Projekt [10] zawierał: parametry technologiczne procesu, rysunki konstrukcyjne aparatów z ich wyceną oraz kosztorys całości instalacji, wraz z rozruchem, uruchomieniem i odbiorem obiektu. Schemat technologiczny takiej instalacji jest analogiczny do schematu instalacji badawczej

[1, 5, 7]. Jedynie aparaty i przepływy mediów są w tym projekcie znacząco większe, niż w instalacji badawczej. Ponadto geometria reaktora i jego wypełnienie dostosowane zostało do prędkości liniowej w monolitycznym wypełnieniu zwiększonej z ok. $0,55 \text{ Nm} \cdot \text{s}^{-1}$ (w instalacji badawczej) do ok. $0,78 \text{ Nm} \cdot \text{s}^{-1}$ (w instalacji pilotowej).

Największe pojedyncze jednostki termicznego, rewersyjnego spalania metanu firmy MEGTEC, pracujące w Australii, mają przepustowość 250 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [11, 12]. Spotyka się również instalacje o większej przepustowości, np. w Chinach w zakładzie SongZao Coal & Electricity, Shenzhen Dongjiang, która zawiera 6 równoległych jednostek o przepustowości 62,5 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, co łącznie daje 375 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Tak więc, skoro największe rzeczywiście pracujące jednostki mają przepustowość 250 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, postanowiono dalszą analizę i kalkulacje ekonomiczne przeprowadzić dla jednostki o takiej przepustowości. Ze względu na to, że aktualnie posiadane dane eksperymentalne i symulacyjno-projektowe uzyskiwano dla różnych przepustowości procesu, w podanych dalej wyliczeniach dane wejściowe uzyskane dla innych przepustowości przeliczano na jednostki o przyjętej przepustowości 250 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Przeliczenia danych ekonomicznych prowadzono stosując zaczerpniętą z [13], następującą formułę przeliczeniową:

$$a = b \times \left(\frac{c}{d} \right)^{0.65} \quad (1)$$

Wartości wydzielanych czy pobieranych mocy lub energii przy zmianie skali wielkości przeliczano wprost proporcjonalnie do przepustowości analizowanej jednostki.

Do porównań energetycznych wykorzystano przede wszystkim dane z raportu [14] oraz z publikacji firmowej GE [15], w których zawarto opisy różnych metod odsalania wód wraz z ich zapotrzebowaniem na energię. Ponadto, jako bazę odniesienia wzięto również pod uwagę technologię zastosowaną w Zakładzie Odsalania „Dębieńsko”. Ta instalacja będzie dalej nazywana „referencyjną”. Informacje i pewne dane dotyczące wdrożonej tam technologii zaczerpnięto głównie z [16-19].

Zapotrzebowanie mocy dla odsalania wód ściekowych szacowano więc przy następujących założeniach:

- Ilość zasolonych ścieków: 14 000 m³/dobę (~ 4,666 mln m³/rok);
- Średnie roczne stężenie soli: 8 – 115 kg·m⁻³ (czyli 8000 do 115 000 mg·l⁻¹);
- Produkcja soli średnio: 100 tys. ton;
- Ilość godzin pracy instalacji odsalania w roku: ~ 8000 h.

Z publikacji [14, 15] można oszacować zakresy i średnie wartości zużycia energii na m³ odsalanej wody w zależności od stosowanej metody i stopnia zasolenia.

Niniejsze Studium nie będzie zawierać ścisłego wyboru technologii odsalania. Analiza podana dalej ograniczać się będzie jedynie do oceny realności wykorzystania energii odzyskiwanej ze spalania VAM do zasilania tą energią instalacji odsalającej.

3. PARAMETRY BILANSOWE PILOTOWEGO WĘZŁA REWERSYJNEGO SPALANIA METANU WENTYLACYJNEGO

Tabela 1 zawierająca wyciąg z wyników symulacji numerycznych jednostki pilotowej o przepustowości 35 tys. Nm³·h⁻¹ (w kolumnie 6), została uzupełniona o przeliczenia przewidywanego odzysku ciepła dla jednostki 250 tys. Nm³·h⁻¹ (w kolumnie 7), czyli takiej, jaka będzie przedmiotem analizy efektów ekonomicznych w niniejszym opracowaniu, oraz przewidywany maksymalny odzysk ciepła dla parametrów średniego przepływu z przeciętnego szybu wentylacyjnego w Polsce (kolumna 8).

Tabela 1. Podsumowanie wyników symulacji dla jednostki o przepustowości 35 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ oraz przeliczenia dla większej przepustowości powietrza wentylacyjnegoTable 1. Summary of simulation results for the unit of capacity 35 thous. $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ and recalculated for higher capacities

Stężenie metanu w pow. went	Upust do utylizacji		Temp. gorącego upustu	Wyliczana konwersja CH_4	Szacowany odzysk ciepła instalacji $35\,000\ \text{Nm}^3/\text{h}$	Przewidywany odzysk ciepła przeliczony dla instalacji $250\,000\ \text{Nm}^3/\text{h}$	Przewidywany odzysk ciepła przeliczony dla przepływu powietrza z przeciętnego szybu went. ($720\,000\ \text{Nm}^3/\text{h}$)
	% CH_4	%					
1	2	3	4	5	6	7	8
0,34	10	3500	918	99,98	1024	7,3	21,024
0,37	12	4200	918	99,99	1229	8,8	25,344
0,5	16	5600	974	99,99	1654	11,8	33,984
0,7	18	6300	951	99,84	1934	13,8	39,744

4. ANALIZA ISTNIEJĄCYCH PRZEMYSŁOWYCH METOD ODSALANIA POD KĄTEM ICH PRZYDATNOŚCI DO ZASTOSOWANIA PRZY WYKORZYSTANIU CIEPŁA SPALANIA METANU WENTYLACYJNEGO

Na podstawie zakresów zużycia energii, które zawiera Tabela 2, dokonano szacunku mocy elektrycznej i cieplnej, jakie muszą być dostępne dla przyjętej do analizy referencyjnej instalacji odsalania Zakładu Odsalania „Dębieńsko”, dla różnych technologii, które mogą być brane pod uwagę dla takiej instalacji. Szacunki takich zakresów zapotrzebowania mocy zawiera Tabela 3.

Praca [14] zawiera również dwie tabele podające zapotrzebowanie wielkości mocy dla systemu destylacji wielostopniowej MSF i destylacji wielokrotnej MED odniesione do tysiąca m^3 solanki na dobę. Tabela 4 oraz Tabela 5 zawierają te dane, by uniknąć niejasności nomenklaturowych, podane w formie takiej jak w oryginale. Zostały one jednak dodatkowo (w kolumnach 4, 5 i 6) uzupełnione o wyliczone na ich podstawie wielkości zapotrzebowania mocy dla referencyjnej instalacji odsalania, odpowiednio dla różnych technologii odsalania omawianych w [14]. Widać, że wielkość zapotrzebowania mocy, a także podział na energię elektryczną i cieplną silnie zależy od technologii, którą się zastosuje. Konkretny wybór musi nastąpić na etapie projektowania instalacji odsalania.

Tabela 2. Zakresy zużycia energii dla różnych metod odsalania na podstawie danych z publikacji
 Table 2. Energy consumption ranges for various desalination methods based on the published data

Metoda	Źródło	Energia elektryczna			Calkowita energia	Energia cieplna		
		kWh _e /m ³			kWh/m ³	kWh _t /m ³		
		min.	max.	średnio	woda morską (35 000 mg/l)	min.	max.	średnio
Proces idealny	[14]	0,7	b.d.	b.d.	0,8	b.d.	b.d.	b.d.
Całkowite odparowanie wody	[14]	b.d.	b.d.	b.d.	650	b.d.	b.d.	b.d.
Odwrócona osmoza RO	[14]	2,25	2,75	2,5	1,6	0	0	0
Destylacja	[14]	0,8	4,5	2,65	b.d.	40	1200	620
Kogeneracyjny MED ^{*)}	[14]	0,8	1,25	1,025	b.d.	b.d. (zależna od rozwiązania kogeneracji)		
Koncentrator Solanki RCC ^{**)}	[15]	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	Moc całkowita		
						64,61		

Tabela 3. Zapotrzebowanie mocy referencyjnej instalacji odsalania na podstawie danych z publikacji
 Table 3. Power requirements for reference desalination plant according to the published data

Technologia	Źródło	Moc elektryczna			Moc cieplna		
		min.	max.	średnio	min.	max.	średnio
		MW _e			MW _t		
RO Odwrócona osmoza	[14]	1,31	1,60	1,46	0,00	0,00	0,00
Destylacja	[14]	0,47	2,62	1,55	23,33	699,90	361,62
Kogeneracja z MED ^{*)}	[14]	0,47	0,73	0,60	b.d. (zależna od rodzaju kogeneracji)		
Koncentrator solanki RCC ^{**)}	[15]	b.d.	b.d.	b.d.	Moc całkowita		
					37,68		

b.d. – brak danych ^{*)} MED – destylacja wielokrotna (multiple effect distillation)
^{**)} RCC – symbol firmowy (Resources Conservation Company)
 Dla RCC podano moc całkowitą, jednak może w tym być duży udział mocy cieplnej

Tabela 4. Zapotrzebowanie mocy dla odsalania dla różnych wersji metody MSF

Table 4. Power requirements for the various MSF methods

Power-to-Water Ratio (MSF)	MSF = multistage flash		Szacowane zapotrzebowanie mocy instalacji referencyjnej	W tym średnio mocy cieplnej	Średni udział mocy cieplnej
Power generating configuration	MW/MIGD ^{*)}	MW/(1 000 m ³ /d)	MW	MW _t	%
1	2	3	4	5	6
(MSF) Back-pressure steam turbine	5	1.1	15,40	14,93	96,95
Extraction steam turbine (MSF)	10	2.2	30,80	30,33	98,47
Gas turbine (HRSG-MSF)	8	1.76	24,64	24,17	98,09
Combined cycle back pressure turbine (MSF)	16	3.52	49,27	48,81	99,07
Combined cycle condensing turbine (MSF)	19	4.18	58,51	58,05	99,21

Kolumny 1,2 i 3 zostały przeniesione z zamieszczonej w pracy [14] *Table 1* w formie oryginalnej. By uniknąć wątpliwości nomenklaturowych, ta część Tabeli opisana jest jak w źródle, w języku angielskim.

^{*)} MIGD = Million Imperial gallons per day (milion galonów brytyjskich/dzień)

5. INFORMACJE O RZECZYWISTYM ZUŻYCIU ENERGII W REFERENCYJNYM ZAKŁADZIE ODSALANIA „DĘBIEŃSKO”

Wg. [19] Zakład „Dębieniecko” przerabia ok. 14 000 m³/dobę, co daje ok. 4,7 mln m³ solanki na rok. Wylczyć można, że zasolenie odsalanych ścieków w Zakładzie „Dębieniecko” wynosi średnio ok. 67,2 kg·m⁻³. Zużycie energii w tym Zakładzie można również znaleźć w publikacji [19], w której wartość tę wylicza się z ilości odsalanych ścieków, natomiast w pracach [20, 21], zawarte są informacje o zużyciu energii na tonę wyprodukowanej soli dla istniejącej instalacji. Porównanie parametrów energetycznych tej instalacji wg ilości przerabianej solanki wg [19] zawiera Tabela 6, natomiast Tabela 7 podaje porównanie parametrów zastosowanej w Zakładzie „Dębieniecko” technologii RCC z rozwiązaniami mniej energochłonnymi, proponowanymi w pracach [20, 21]. Dane z tych prac uzupełniono wyliczonym zapotrzebowaniem mocy cieplnej dla porównywanych technologii.

Tabela 5. Zapotrzebowanie mocy dla odsalania dla różnych wersji metody MED.
Table 5. Power requirements for the various MED methods

Power-to-Water Ratio (MED)	MED = multiple effect distillation		Szacowane zapotrzebowanie mocy instalacji referencyjnej MW	W tym średnio mocy cieplnej MW _t	Średni udział mocy cieplnej %
	MW/MIGD	MW/(1 000 m ³ /d)			
Power generating configuration	MW/MIGD	MW/(1 000 m ³ /d)	MW	MW _t	%
1	2	3	4	5	6
Back-pressure steam turbine (MED)	3.5	0.77	6,01	2,67	44,43
Extraction steam turbine (MED)	7	1.54	12,01	8,68	72,27
Gas turbine heat recovery steam generator (HRSG-MED)	6	1.32	10,30	6,96	67,57
Combined cycle back pressure turbine (MED)	10	2.2	17,16	13,83	80,59
Combined cycle condensing turbine (MED)	12	2.64	20,59	17,26	83,82

Kolumny 1,2 i 3 zostały przeniesione z zamieszczonej w pracy [14] *Table 2* w formie oryginalnej. By uniknąć wątpliwości nomenklaturowych, ta część Tabeli opisana jest jak w źródle, w języku angielskim.
*) MIGD = Million Imperial gallons per day (milion galonów brytyjskich/dzień)

Tabela 6. Porównanie danych energetycznych instalacji referencyjnej wyliczane z przepustowości ścieków 4,7 mln m³/rok wg danych z [19]
Table 6. Comparison of energy data desalination plant „Dębieńsko” calculated for the plant capacity of 4.7 M m³/yr acc. [19]

Przepustowość instalacji: 14 000 m ³ /dobę				Szacunek mocy dla Zakładu „Dębieńsko” MW _e
			Wskaźniki zużycia	
Zużycie energii elektrycznej odwróconej osmozy (RO)	Min.	kWh/m ³	MWh/rok	
			4	18 648
	Max.	5	23 310	2,92
Zużycie energii odsalania termicznego (RCC)		44	205 128	25,67

Tabela 7. Porównanie danych energetycznych wyliczonych dla ZO „Dębieńsko” z produkcji soli (100 tys. ton/rok) z dwoma wybranymi konkurencyjnymi technologiami (poz. 2 i 3) wg [20, 21]

Table 7. Comparison of energy data calculated for the „Dębieńsko” plant from the salt productivity (100 thous. T/yr) with the two chosen competitive technologies acc. [20, 21]

Technologia		Całkowite zużycie energii ^{*)}		Szacunek mocy całkowitej dla Z.O. „Dębieńsko”
		kWh/t	MWh/rok	MW _e
1.	Istniejąca instalacja RCC	970	97000	12,13
2.	ED -ewaporacja-krystalizacja	500	50000	6,25
3.	NF -ewaporacja-krystalizacja	450	45000	5,63

^{*)} Praca [20] podaje, że Zakład „Dębieńsko” zużywa do odsalania wyłącznie energię elektryczną, tak więc w szacunku przyjęto, że wszystkie podane wartości dotyczą takiej formy energii. Można jednak zakładać, że podane wyżej metody mogłyby być w dużym stopniu zasilane wprost energią cieplną.

Wartości, które zawiera Tabela 7 świadczą o tym, że stosując nowocześniejsze technologie odsalania można uzyskać mniejsze zapotrzebowanie mocy niż istniejące obecnie w tym Zakładzie. Do mocy istniejącej instalacji RCC, którą podaje Tabela 7, należy dodać jeszcze moc elektryczną, zasilającą zespół odwróconej osmozy (RO), na którym dokonuje się wstępnego odsolenia ścieków, jeśli również taka instalacja miałaby być zastosowana. Wg danych, które zawiera Tabela 3, moc dla tej instalacji można szacować na ok. 1,5 MW_e.

6. PODSUMOWANIE KONCEPCJI WYKORZYSTANIA CIEPŁA SPALANIA METANU WENTYLACYJNEGO DO ZASILANIA INSTALACJI ODSALANIA ŚCIEKÓW

W punkcie 4 dokonano wyliczenia zapotrzebowania mocy elektrycznej i cieplnej na podstawie teoretycznych danych z raportu [14] oraz z publikacji firmowej GE [15]. Na obecnym etapie trudno jest przesądzać, jaka technologia odsalania byłaby zastosowana, jednak na podstawie danych, które zawierają punkty 4 i 5 można sądzić, że łączne zapotrzebowanie mocy przy zastosowaniu nowoczesnych technologii nie powinno przekraczać kilkunastu MW.

W szacunkach wykorzystano dane z publikacji [19-21], poświęconych temu Zakładowi. Dane, które zawiera Tabela 7 pozwalają wnioskować, że przy zastosowaniu nowoczesnej technologii odsalania (patrz publikacje [20, 21]) można by zmniejszyć zapotrzebowanie mocy nawet do wartości poniżej 10 MW. Wadą danych z prac [20, 21] jest to, że są one odniesione do produkcji soli i z tego względu dość trudno je przeliczać na inny obiekt odsalający pracujący na innej solance. Natomiast przelicze-

nie danych, które zawiera Tabela 7 wg proporcji przepływów ścieków może dawać szacunki prawdopodobnie zbyt zaniżone.

Łatwiejsze do przeliczenia i tym samym bardziej realne dane zawiera publikacja [19], w której zużycie energii w Zakładzie „Dębieńsko” podane jest w odniesieniu do przepływu przerabianych ścieków. Szacunki oparte na tej publikacji zawiera Tabela 6, z których wynikałoby, że łączne zapotrzebowanie mocy dla referencyjnej instalacji przekracza obecnie 20 MW, lecz można by je znacząco obniżyć stosując bardziej nowoczesne technologie. Trudno na obecnym etapie przesądzać, jaka technologia winna być w konkretnym przypadku zastosowana. Z dokonanej analizy wynika, że stosując kogeneracyjny układ wykorzystania ciepła spalania VAM skojarzenie takiego układu z instalacją odsalania umożliwiłoby skuteczne wykorzystanie tego ciepła poprzez zasilanie tej instalacji zarówno niezbędną energią elektryczną, jak i ciepłą.

7. KOSZTY INWESTYCYJNE PRZEMYSŁOWEJ INSTALACJI SPALANIA VAM O PRZEPUSTOWOŚCI 250 TYS. $\text{NM}^3 \cdot \text{H}^{-1}$ ($4167 \text{NM}^3 \cdot \text{MIN}^{-1}$)

Tabela 8. Zestawienie kosztów inwestycyjnych modułu spalania rewersyjnego spalania VAM o przepustowości 250 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Table 8. Summary of the investment costs of the flow reversal VAM combustion module of capacity 250 thous. $\text{m}^3_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1}$

L.p.	Rodzaj	Koszt netto PLN
1.	Opracowanie i wykonanie dokumentacji w oparciu o założenia procesowe oraz określoną lokalizację instalacji	1 831 402
2.	Prace budowlane dla posadowienia instalacji zamówienia podzespołów, zakupy elementów i przygotowanie realizacji dostaw	17 805 607
3.	Montaż instalacji wraz z oprzyrządowaniem elektrycznym, gazowym i AKP wraz z rozruchem, testami, dokumentacją powykonawczą i przekazanie do eksploatacji	5 770 571
	Łącznie:	25 407 580

Tabela 8 zawiera nakłady inwestycyjne przemysłowej instalacji spalania metanu wentylacyjnego liczone wg danych z założeń do projektu instalacji pilotowej [10], jednak przeliczonych wzorem (1) na przepustowość 250 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

W dalszej części (pkt 11) rozważane są opcje (Wariant II i Wariant III), w których przewiduje się zatężanie kierowanego do spalania strumienia powietrza wentylacyjnego. W takim przypadku koszt, który podaje Tabela 8 należałoby podnieść o wydatki na infrastrukturę doprowadzającą gaz ziemny do instalacji spalania. Koszt ten szacuje się na ok. 2 mln PLN. Tak więc dla tych wariantów w analizie opłacalności (pkt 11) przyjmowano łączne nakłady inwestycyjne jako ok. 27,4 mln PLN.

8. METODYKA SZACOWANIA EFEKTÓW EKONOMICZNYCH

Podstawowym założeniem dla szacunku efektów ekonomicznych jest przyjęcie, że inwestorem jest kopalnia, która dla dalszej eksploatacji zmuszona jest zbudować i uruchomić instalację odsalania ścieków kopalnianych. Przyjęto więc, że nakład inwestycyjny poniesiony na instalację odsalania musiałyby być poniesiony, niezależnie od sposobu zasilania tej instalacji energią, czyli koszt inwestycyjny instalacji odsalania nie będzie uwzględniony w szacunku efektów ekonomicznych. Efekty ekonomiczne należałoby porównywać z instalacją alternatywną, która do zasilania energią instalacji odsalającej zużywałaby nośniki energii czerpane z innego źródła, np. z lokalnej, najlepiej kogeneracyjnej, elektrociepłowni.

W szacowaniu efektów ekonomicznych zastosowano metodę wartości bieżącej netto, analogicznie jak w pracy [22]. Efekty ekonomiczne instalacji rewersyjnego spalania metanu z powietrza wentylacyjnego w połączeniu z instalacją odsalania ścieków pochodzą z 2 następujących źródeł:

- a. Z obniżenia kosztów zasilania odzyskaną energią (cieplną i elektryczną) pochodzącą ze spalania odpadu gazowego, jakim jest metan wentylacyjny, który obecnie jest emitowany do atmosfery w stosunku do kosztów nośników energii uzyskiwanych w konwencjonalnych układach zasilania instalacji odsalania.
- b. Z uzyskiwanych ze sprzedaży pozwoleń na emisję CO₂ (tzw. jednostek EUA), wynikających z faktu, że spalanie CH₄ do CO₂ znacząco obniża efekt cieplarniany.

Do szacowania efektów ekonomicznych związanych z zasilaniem instalacji odsalania (punkt a) zastosowana będzie metoda oparta o wyliczenia rocznego przychodu wynikającego z wartości energii elektrycznej i cieplnej uzyskanej ze spalania odpadu gazowego, który w przypadku zaniechania inwestycji byłby emitowany do atmosfery, a instalacja odsalania musiałyby być obciążona kosztem energii uzyskiwanej w sposób konwencjonalny.

Efekty ze sprzedaży pozwoleń (punkt b) szacowane będą zgodnie z metodyką stosowaną w [23]. Szacowane przychody winny być pomniejszane o dyskontowany na rok zapoczątkowania budowy udział poniesionych nakładów inwestycyjnych uwzględniających jednak tylko nakłady na część związaną ze spalaniem metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym.

Biorąc pod uwagę fakt, że bez ścisłych danych, jaka technologia zostanie zastosowana do odsalania i jakie będzie ostatecznie jej zapotrzebowanie mocy, kalkulacje uzyskiwanych efektów ekonomicznych ze spalania metanu z powietrza wentylacyjnego przeprowadzone zostaną tylko dla modułu spalania o przepustowości 250 tys. Nm³·h⁻¹. Zakłada się, że dane bilansowe, które zawiera Tabela 1 oraz podane w punktach 4 i 5 szacunki zapotrzebowania mocy na odsalanie pozwolą wstępnie ocenić realność wykorzystania odzyskanego ciepła do odsalania ścieków.

Rzeczywisty efekt ekonomiczny będzie mógł być jednak określony dopiero po ustaleniu zapotrzebowania na energię wybranej technologii odsalania.

9. SZACOWANIE ROCZNEGO DODATKOWEGO PRZYCHODU Z ODZYSKU ENERGII ELEKTRYCZNEJ I CIEPLNEJ OTRZYMANEYCH ZE SPALANIA ODPADU GAZOWEGO

9.1. ZAŁOŻENIA DLA KOGENERACYJNEGO PRZETWARZANIA ODZYSKANEJ ENERGII CIEPLNEJ

W przypadku omawianej instalacji spalania metanu Tabela 1 w kolumnie 7 pokazuje efektywne wartości mocy dla różnych stężeń CH_4 w powietrzu wentylacyjnym, w całości pochodzące z odzysku ciepła spalania tego odpadu gazowego i w całości przekazywane do instalacji odsalania.

Przyjmując za [24, 25], że ogólna sprawność kogeneracyjnego układu odzysku ciepła wynosi ok. 90% i że tylko poniżej 1/3 uzyskanej energii w takim układzie może mieć formę elektryczną, dla obliczeń dodatkowego przychodu orientacyjnie można przyjąć, że 25% ciepła wyprowadzanego z modułu spalania VAM będzie w takim

Tabela 9. Zestawienie szacunków efektywnych mocy odzyskiwanych w układzie kogeneracyjnym

Table 9. Summary of estimates of effective power recovered in cogeneration system

Stężenie metanu pow. went.	Przewidywany odzysk ciepła przeliczony dla instalacji 250 000 Nm^3/h			
	1	2	3	4
		Całkowita moc odzyskiwana	Moc elektryczna	Moc cieplna
% CH_4		MW	MW_e	MW_t
0,34		7,3	1,8	4,7
0,37		8,8	2,2	5,7
0,4		9,6	2,4	6,2
0,5		11,8	3,0	7,7

układzie przetwarzane na energię elektryczną, zaś 65% na parowy nośnik ciepła wykorzystywany w termicznej części instalacji odsalania. Tabela 9 zawiera szacunki mocy, które można by odzyskać z jednostki o przepływie 250 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, przy różnych średnich stężeniach CH_4 . Wartość energii otrzymywanej w wyniku utylizacji ciepła spalania stanowi dodatkowy przychód, który może być ujęty w rachunku ekonomicznym. W punkcie 9.2 podane zostaną szacunki wielkości tego przychodu przy założeniu różnych stężeń metanu podawanego do spalania.

9.2. WYLICZENIA PRZYCHODU Z TYTUŁU PRODUKCJI ENERGII ELEKTRYCZNEJ I CIEPLNEJ W KOGENERACYJNYM UKŁADZIE ZASILANYM ODZYSKANĄ ENERGIĄ SPALANIA METANU

Wartość energii elektrycznej i ciepłej, produkowanej na miejscu w zakładzie wydobywczym i zużywanej do zasilania instalacji odsalania stanowi w sensie fiskalnym niewątpliwy przychód kopalni. Jednak wyliczenie tej wartości jest wbrew pozorom obciążone znacznym marginesem błędu, ze względu na różnorodność cen dla różnych odbiorców oraz stałe zmiany tych cen.

Podobne do niniejszego obliczenie efektu ekonomicznego dla instalacji klimatyzującej głębokie pokłady wydobywcze w kopalni Pniówek zawarte w publikacji [26] pozwala przyjąć, że skoro dla tej kopalni w roku 2002 cena zakupu energii elektrycznej przez JSW S.A. wynosiła wg [26] ok. 159 PLN/MWh, zaś średni wzrost cen energii elektrycznej dla przemysłu w latach 2002 – 2012 wg [27] był nierównomierny, ale wyniósł średnio ok. 4% rocznie, to na tej podstawie można w przybliżeniu szacować ceny tej energii dla kopalń w poszczególnych latach, objętych analizą. Przyjmując powyższe założenie można wyliczyć, że w roku 2015 byłaby to wartość ok. 265 PLN/MWh. Można zauważyć, że jest to cena dość realna, a w każdym razie niezawyżona, skoro Taryfa sprzedażowa Tauron na rok 2012 dla grupy taryfowej B23, podawała dla cen zmiennych (zależnie od pory dnia i rodzaju tzw. pakietu zakupowego), wartości z przedziału 187,90 do 402,90 PLN/MWh.

Tabela 10. Szacunek dodatkowego przychodu, wyliczony z kosztów odzyskiwanej energii elektrycznej i ciepłej, dla instalacji spalania VAM o przepustowości 250 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Table 10. The estimate of additional revenue, calculated from the cost of recovered electricity and heat for the VAM combustion plant of capacity 250 thous. $\text{m}^3_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1}$

Stęż. CH_4	Energia elektryczna			Energia ciepła			Łączna wartość przy- chodu
	Moc odzy- sku	Produkcja energii	Przychód z odzysku energii	Moc odzy- sku	Produkcja energii	Przychód z odzysku energii	
% obj.	MW_e	MWh_e/rok	mln PLN/rok	MW_t	GJ/rok	mln PLN/rok	mln PLN/rok
0,34	1,8	14400	3,82	4,7	135 360	11,91	15,73
0,37	2,2	17600	4,66	5,7	164 160	14,48	19,14
0,4	2,4	19200	5,09	6,2	178 560	15,71	20,08
0,5	3,0	24000	6,36	7,7	221 760	19,51	25,87

Do określenia cen energii ciepłej posłużono się danymi zawartymi w publikacji [28], z których wynika, że na przestrzeni lat 2007 – 2013 dla przemysłu średnia cena energii ciepłej wyprodukowanej w ciepłowniach na gaz ziemny wzrosła

od 67 do 82 PLN/GJ. Stanowi to roczny 3,7% wzrost i pozwala estymować cenę zakupu ciepła w roku 2015 na 88 PLN/GJ.

Wartości oszacowanego przychodu z tytułu energii elektrycznej i cieplnej uzyskiwanej ze spalania VAM zawiera Tabela 10.

W Polsce w wielu kopalniach stężenia VAM są niskie. Przyjmując „bezpiecznie”, że jeśli np. średnie stężenie CH_4 w powietrzu wentylacyjnym wynosi 0,34% obj. CH_4 a przyjmimy, że jest to minimalna wartość stężenia, przy której bezpieczny odzysk ciepła byłby możliwy, to efekt spalania VAM stanowią tylko te parametry uzyskiwanej energii i jej wartości, które zawiera Tabela 11 dla tego stężenia. Dane zawarte w tej tabeli wskazują jednak, że podniesienie stężenia od 0,34 do 0,5% CH_4 , czyli o ok. 47 procent, powoduje wzrost produkcji energii o 64 procent. Ponadto takie podniesienie stężenia zwiększa stabilność pracy instalacji spalania, jest więc ze wszelkich miar korzystne. Generuje jednak dodatkowy koszt eksploatacyjny wskutek konieczności zakupu metanu użytego do zateżnienia powietrza wentylacyjnego, który należy wprowadzić do instalacji spalania. Przyjmując, że do zateżnienia zostałby użyty gaz ziemny (sieciovowy), należałoby uwzględnić koszt zakupu tego paliwa w prowadzonych kalkulacjach. Dodatkowy koszt zakupu takiego gazu ujęty zostanie, jako opcja, w wariantach kalkulacji opłacalności przedsięwzięcia zateżnienia.

10. DODATKOWY PRZYCHÓD UZYSKIWANY ZE SPRZEDAŻY POZWOLEŃ NA EMISJĘ CO_2 (TZW. JEDNOSTEK EUA)

W ostatnich latach wprowadzono ograniczenia stosowania jednostek CER/EUA i sukcesywnie zastępują je certyfikaty EUA [29]. Z tego względu w niniejszym opracowaniu przeprowadzony będzie rachunek ekonomiczny sprzedaży pozwoleń na emisję przy użyciu w kalkulacjach cen EUA.

Tabela 11 prezentuje kalkulację potencjalnych korzyści w postaci zysków ze sprzedaży pozwoleń na emisję gazu cieplarnianego – metanu, dla jednostki zbliżonej do pojedynczych instalacji przemysłowych firmy MEGTEC z USA, dla których średni przepływ powietrza wentylacyjnego wynosi 250 tys. $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Dostosowując szacunki do warunków krajowych przyjęto średnie stężenie VAM ok. 0,34% CH_4 . Potencjalne korzyści to ponad 3,8 mln PLN w skali jednego roku dla jednostki o przepustowości 250 tys. $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Cena jednostki EUA jest ceną rynkową i z tego względu zmienia się. Ceny jednostek EUA w październiku 2015 wynosiły około 8,5 EUR/t [30], lecz wykazywały tendencję wzrostową. Z drugiej strony, opracowane w roku 2010 prognozy [29], wg różnych scenariuszy przygotowanych przez Deutsche Bank i Société Générale, przewidują znaczny wzrost wartości cen tzw. uprawnień do emisji EUA do roku 2020 średnio nawet do poziomu od 26 do 64 EUR/t. Wg [29] wzrost ceny tych uprawnień niewątpliwie pociągnie w górę wzrost rynkowej ceny jednostek EUA. Rzeczywiste efekty ekonomiczne z przemysłowego wykorzystania technologii spalania metanu

wentylacyjnego nie nastąpią wcześniej niż w roku 2018, w związku z tym do kalkulacji przyjęto wartość EUA jako 20 EUR/t liczoną na rok uruchomienia instalacji docelowej.

Tabela 11. Kalkulacja efektów ze sprzedaży pozwoleń na emisję CO₂ (tzw. jednostki EUA) dla instalacji o przepustowości ok. 250 tys. m³·h⁻¹ i VAM o stężeniu 0,34% obj. CH₄

Table 11. Calculation of allowances' for emissions' CO₂ trading effects (the so-called EUA units) for the plant of capacity 250 thous. m³_{STP}·h⁻¹ and VAM concentration of 0.34 vol%

Przepływ powietrza wentylacyjnego o stężeniu VAM 0,34% obj. CH ₄	Przepływ czystego 100% metanu		Emisja:	Ekwiwalent:
			Ilość ton CH ₄ /jedn. czasu	Ilość ton CO ₂ /jedn. czasu
250 000 m ³ /h	850 m ³ /h		0.6 t/h	5 t/h
2 190 000 000 m ³ /rok	7 446 000 m ³ /rok		5339 t/rok	48049 t/rok
Wartość EUA 20 EUR/t		Efekt sprzedaży:	960 981 EUR	
			3 843 923 PLN/rok	
	Kurs EUR:	4,00 PLN/EUR	~ 3,84 mln PLN/rok	

W świetle faktu, że na przestrzeni ostatnich lat ceny jednostek EUA silnie się zmieniały, trudno jest obecnie precyzyjnie wyliczyć efekt ekonomiczny wynikający ze sprzedaży pozwoleń na emisję, jednak przychody z tego tytułu mogą być znaczne. W dalszych obliczeniach przyjęto, że wartość jednostki EUA, którą podaje Tabela 11 będzie w następnych latach wzrastać tylko o 1% rocznie. Do niniejszych kalkulacji, by uniknąć zarzutu zawyżania spodziewanych wyników sprzedaży, przyjęto znacznie niższe wartości, zarówno EUA, jak i dalszej rocznej stopy wzrostu niż można by przyjmować na podstawie prognoz podanych w [29].

11. WARIANTY EKSPLOATACJI INSTALACJI SPALANIA

Przy założeniu, że średnie stężenie VAM jest względnie niskie i wynosi tylko 0,34% obj. CH₄, w dalszej części uwzględnione zostaną warianty pracy z zateżnieniem do wyższych stężeń. Trudno również wykluczyć, że mogą zdarzać się kilkudniowe okresy, kiedy stężenie będzie zbliżać się do wartości grożących wygaszeniem reaktora (tzw. próg autotermii to ok. 0,2% obj. CH₄). W związku z tym instalacja winna posiadać możliwość mieszania powietrza wentylacyjnego z gazem zawierającym metan

w wyższych stężeniach (gaz z odmetanowania, bądź ewentualnie sieciowy gaz ziemny). Podniesienie stężenia do ok. 0,5% obj. CH₄ podniosłoby ilość uzyskiwanego ciepła, jak i poprawiłoby stabilność procesu. Wiązałoby się to jednak z dodatkowym kosztem inwestycyjnym (koszt instalacji doprowadzającej sieciowy gaz ziemny oszacowano na 2 mln PLN) i koszt eksploatacyjny zakupu gazu ziemnego.

Analizę opłacalności inwestycji przeprowadzono w 3 następujących wariantach:

- **Wariant I**, w którym założono pracę instalacji rewersyjnego spalania metanu bez dodatkowego zateżania powietrza wentylacyjnego, czyli ze średnim stężeniem wlotowym powietrza wentylacyjnego 0,34% obj. CH₄.
- **Wariant II**, w którym przyjęto, że powietrze wentylacyjne będzie zateżane sieciowym gazem ziemnym do 0,4% obj. CH₄.
- **Wariant III**, w którym przyjęto, że powietrze wentylacyjne będzie zateżane sieciowym gazem ziemnym do 0,5% obj. CH₄.

Do wyliczenia kosztów zakupu gazu ziemnego przyjęto średnie ceny dla odbiorców przemysłowych z Taryfy na rok 2015 [31]. Taryfa ta różnicuje ceny gazu ziemnego wysokometanowego o ciśnieniu do 0,5 MPa w przedziale od 9,5 do 11,5 gr/kWh dla różnych kategorii odbiorców. Na obecnym etapie trudno jest przesądzać, jaka cena zostałaby zastosowana. Jednak przyjęcie ceny 0,11 PLN/kWh można uznać za realne dla szacunku kosztów zakupu gazu. Tabela 12 zawiera zestawienie efektów energetycznych i kosztów zakupu dodatkowego gazu ziemnego użytego do zateżania powietrza wentylacyjnego.

Tabela 12. Zestawienie wielkości i ewentualnych kosztów zakupu gazu ziemnego dla poszczególnych wariantów pracy modułu spalania VAM

Table 12. Summary of volume and possible costs of purchasing natural gas for individual Variants of the module combustion VAM

Wariant	Stężenie CH ₄	Dodatkowy przepływ gazu ziemnego	Szacowane roczne zużycie gazu ziemnego	Koszt inwestycyjny	Dodatkowa energia cieplna	Produkowana energia spalania (łącznie)	Koszt zakupu gazu
-	% obj.	m ³ /h	m ³ /rok	mln PLN	MWh/rok	MWh/rok	mln PLN/rok
I	0,34	0	0	25,4	0	58 400	0
II	0,4	158	1 264 000	27,4	12 686	76 800	1,40
III	0,5	420	3 360 000	27,4	33 721	94 400	3,71

Dla celów niniejszego opracowania przyjęto więc urzędowe prognozy wzrostu cen gazu ziemnego wykonywane w Ministerstwie Gospodarki [32] lub na zlecenie tego Ministerstwa [33]. Z tych dokumentów wyliczono średni roczny wskaźnik wzrostu cen gazu ziemnego w latach 2015 do 2030. Z raportu [32] wartość tego wskaźnika

wynosiłaby 1,97%/rok, zaś z danych przytoczonych w [33] można uzyskać wartość 1,44%/rok. Upraszczając, w niniejszych kalkulacjach przyjęto średnioroczny wzrost cen gazu ziemnego jako 2,0%/rok.

12. ANALIZA OPŁACALNOŚCI INWESTYCJI

Analizę opłacalności inwestycji wykonano stosując (analogicznie do [22]) metodę obliczania wartości bieżącej netto NPV (*Net Present Value*) wg następującego wzoru:

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{CF_t}{\left(1 + \frac{r}{100\%}\right)^t} - I_0 \quad (2)$$

Wartość CF_t we wzorze (2) wyliczano wg formuły:

$$CF_t = I_t^{el} + I_t^{therm} + I_t^{EUA} - K_t^{Gaz} \quad (3)$$

gdzie:

$$I_t^j = I_0^j \times \left(1 + \frac{w_{cen}^j}{100\%}\right)^{t-1} \quad (4)$$

oznacza zdyskontowany przychód na kolejny rok t

dla: $j = el$ (z uzyskanej energii elektrycznej)

$j = therm$ (z uzyskanej energii cieplnej)

$j = EUA$ (ze sprzedaży pozwoleń na emisję)

w_{cen}^j - wskaźnik wzrostu cen w przychodach j (jak wyżej):

$$K_t^{Gaz} = K_0^{Gaz} \times \left(1 + \frac{w_{cen}^{Gaz}}{100\%}\right)^{t-1} \quad (5)$$

oznacza wydatek na zakup gazu ziemnego w roku t przy przyjęciu rocznego wskaźnika wzrostu cen gazu w_{cen}^{Gaz} (w obliczeniach przyjęto wzrost 2% rocznie)

Do obliczeń przyjęto następujące założenia (wzorowane na przyjętych w pracy [22] dla przykładu podobnej inwestycji w kopalni Pniówek, w której gaz z odmetanowania zużywa się do produkcji chłodu klimatyzacyjnego):

1. Ceny i koszty przyjęte do obliczeń nie zawierają podatku VAT.
2. Obliczenia dokonywane są w złotych polskich (PLN).
3. Inwestycja nie powoduje wzrostu kosztów osobowych i administracyjnych w obiekcie.
4. W obliczeniach nie przyjęto obciążeń wynikających z ewentualnego kredytu na budowę instalacji.
5. Wartość stopy dyskonta przyjęto równą 10%.
6. Uwzględniano wskaźniki realnego wzrostu cen energii elektrycznej (4%/rok)

i cieplej (3,7%/rok), a także niewielki wzrost wartości jednostki EUA (1%/rok).

7. Czas budowy obiektu w ciągu jednego roku przyjęto jako rok „zerowy”, w którym nie ma żadnych przychodów z tytułu pracy instalacji.
8. Czas eksploatacji obiektu przyjęto jako 15 lat od uruchomienia (tzw. „ekonomiczny czas życia”).

Tabela 13. Wartości wskaźnika NPV (wzór (2)) wyliczane dla różnych wariantów zasilania procesu spalania metanu

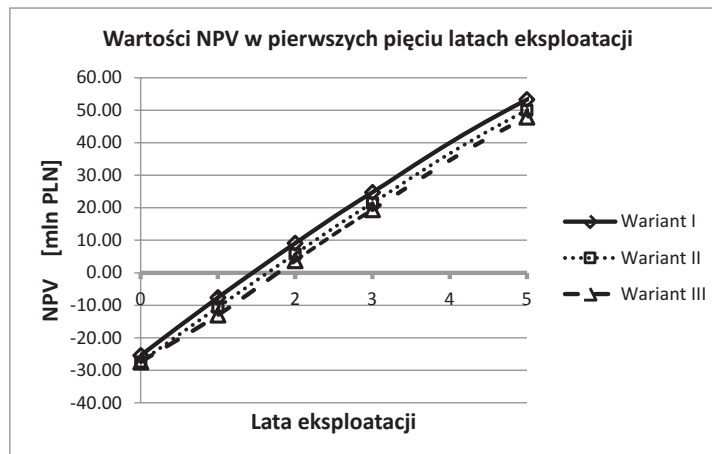
Table 13. Index NPV values (formula (2)) calculated for different Variants of the gas supply for the combustion of methane

Lata eksploatacji	Wariant I	Wariant II	Wariant III
	mln PLN		
0	-25,41	-27,41	-27,41
1	-7,62	-10,59	-12,99
2	9,08	5,80	3,70
3	24,75	21,47	19,37
5	53,26	49,99	47,89
10	110,65	107,38	105,28
15	152,62	149,34	147,24
20	183,38	180,11	178,01

na PLN. Ujemne wartości NPV oznaczają, że koszty (w tym przypadku przede wszystkim zdyskontowane wydatki inwestycyjne) są wyższe niż przychody.

Wartości wskaźnika NPV wyliczane dla różnych wariantów pokazuje Tabela 13. Natomiast wykresy obrazujące zmiany NPV w trakcie lat eksploatacji pokazano na rys. 1.

Wartości NPV oznaczają zdyskontowane na rok rozpoczęcia inwestycji (rok zerowy) zbilansowane kwoty przychodów i wydatków dla kolejnych lat, przeliczone



Rys. 1. Wartości wskaźnika opłacalności inwestycji NPV netto w pierwszych 5 latach eksploatacji

Fig. 1. The value of net investment cost-effectiveness ratio NPV in the 5 years of operation

Przyjęto, że w roku „0” trwa budowa i uruchomienie, więc instalacja nie daje żadnych przychodów. Moment po rozpoczęciu eksploatacji, kiedy wartość NPV osiąga zero i pojawiają się dodatnie wartości NPV oznacza, że instalacja zaczyna przynosić dochody.

Na wykresach z rys. 1 pokazano przebieg wskaźników NPV w 5 pierwszych latach eksploatacji, z którego widać, że zwrot zainwestowanych wydatków nastąpi, co najmniej po 2 latach od uruchomienia instalacji. Dla wszystkich wariantów obliczeń jest to czas bardzo krótki. Wykresy z rys. 1 pokazują również, że różnice NPV dla różnych wariantów, czyli sposobów zasilania procesu spalania, są niewielkie. Czasy zwrotu nakładów byłyby zapewne nieco dłuższe, gdyby koszt budowy instalacji wymagał zaciągnięcia kredytu, ale i tak byłaby to instalacja bardzo rentowna. Ze względu na to, że główny koszt eksploatacyjny, który wystąpi w wariantach II i III (koszt zakupu gazu ziemnego) ma mały wpływ na opłacalność przedsięwzięcia, warianty z niewielkim zateżaniem powietrza wentylacyjnego warto poważnie brać pod uwagę w podejmowaniu decyzji inwestycyjnej.

13. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przyjęta referencyjna instalacja odsalania w Z.O „Dębieńsko” wg [34] dokonuje odsalania wód ściekowych 3 czynnych kopalń węgla kamiennego: KWK „Knurów”, KWK „Szczygłowice” i KWK „Budryk”, a ponadto odsala wody nieczynnej już kopalni „Dębieńsko”. Z tego względu jej przepustowość jest większa, niż ewentualna instalacja odsalania dla pojedynczej kopalni. Należy mieć na uwadze, że instalacja odsalania dla jednej kopalni miałaby znacznie mniejszą przepustowość, a co za tym idzie mniejsze zapotrzebowanie energetyczne. Przyjęcie Z.O. „Dębieńsko” jako punktu odniesienia w niniejszej pracy było podyktowane tym, że jest to jedyna taka instalacja w kraju, więc porównania dokonywane dla niej mają istotny walor praktyczny, ponadto jej parametry, znane z licznych opracowań, odnoszą się do warunków krajowych.

Wykazano, że istnieje techniczna możliwość zrealizowania utylizacji ciepła spalania metanu z powietrza wentylacyjnego do odsalania ścieków kopalń węgla kamiennego, gdyż prognozowane uzyski energii ze spalania tego odpadu powinny wystarczyć dla całkowitego pokrycia zapotrzebowania mocy, których wymaga wiele stosowanych obecnie w świecie technologii odsalania. Ze względu na to, że energia spalania VAM odzyskiwana jest w postaci energii cieplnej, a jej dalsze wykorzystanie w układach kogeneracyjnych pozwala uzyskać ilość energii elektrycznej nieprzekraczającą 25% ogólnie odzyskiwanej energii, w dalszych pracach powinny być preferowane metody, które mają znaczące zapotrzebowanie na energię cieplną.

Niniejsza analiza ma charakter przybliżony, gdyż pomija problem, jaka technologia odsalania miałaby być rzeczywiście zastosowana. Dokładną analizę techniczno-ekonomiczną będzie można wykonać po podjęciu konkretnych decyzji inwestycyjnych w zakresie technologii przewidzianej dla instalacji odsalania wód kopalnianych.

Z wykonanego Studium wynikają następujące wnioski:

- Dla wykorzystania ciepła odzysku spalania VAM do odsalania wód należy preferować metody, które mogą być zasilane z przewagą energii cieplnej.
- W dalszych pracach należy zwrócić uwagę na nowoczesne formy metod destylacyjnych odsalania jak MED i MSF cf. e.g. [14] oraz na metody z zateżaniem solanki i krystalizacją soli ze wstępnym zateżaniem solanki metodami elektrodializy ED, czy nanofiltracji NF cf. e.g. [20, 21], lub połączeniem różnych metod w układach hybrydowych [35].
- Wymienione wyżej metody w odpowiedniej konfiguracji kogeneracyjnej mogą mieć zapotrzebowanie mocy mniejsze, niż obecna instalacja Z.O. „Dębieńsko”, w której połączono zateżanie w systemie RCC z odwrotną osmozą RO. Ponadto wymienione technologie spełniają postulat możliwości zasilania energetycznego z przewagą energii cieplnej.
- W przypadku kopalń o niskim stężeniu VAM podnoszenie stężenia, do co najmniej 0,5% obj. CH₄, jest ekonomicznie i energetycznie opłacalne.
- Wg danych odzysku, które zawiera Tabela 1, instalacja rewersyjnego spalania VAM o przepustowości 250 tys. Nm³·h⁻¹ powietrza wentylacyjnego powinna wystarczyć do zasilania energią stacji odsalania o wydajności równej co najmniej 50% ilości solanki przerabianej w Z.O. „Dębieńsko”. Spalanie VAM z przeciętnego szybu wentylacyjnego pozwalałoby zasilać odsalanie w instalacji większej niż przyjęty zakład referencyjny.

OZNACZENIA – SYMBOLS

<i>a, b</i>	- cena urządzenia 1 lub 2 we wzorze (1), odpowiednio, PLN price of device 1 or 2 in the formula (1), respectively
<i>c, d</i>	- moc urządzenia 1 lub 2 we wzorze (1), odpowiednio, kW lub MW power of device 1 or 2 in the formula (1), respectively
<i>CF_t</i>	- przepływy gotówkowe netto w kolejnym roku <i>t</i> we wzorach (2) i (3), PLN net cash flows in the subsequent year <i>t</i> in the formulas (2) and (3)
ED	- elektrodializa electrodialysis
EUA	- jednostki związane z handlem pozwoleniami na emisję European Union Allowances units

K_j^{GAZ}	- wydatek na zakup gazu ziemnego, PLN expense for the natural gas purchase
I	- zdyskontowany przychód na kolejny rok t we wzorach (3) i (4), PLN discounted income for the next year t in the formulas (3) and (4)
I_0	- początkowe nakłady inwestycyjne we wzorze (2), PLN initial investment in the formula (2)
MED	- destylacja wielokrotna Multiple Effect Distillation
MSF	- destylacja wielostopniowa Multi Stage Flash
n	- ilość lat przyjętych do analizy we wzorze (2), bezwymiarowe the number of years taken for analysis in the formula (2)
NF	- nanofiltracja nanofiltration
NPV	- wartość bieżąca netto we wzorze (2), PLN net present value in the formula (2)
r	- stopa dyskonta we wzorze (2), discount rate in the formula (2)
RCC	- symbol firmowy koncentratora Solanki trade symbol of Resources Conservation Company for saline waters concentrator
RO	- odwrócona osmoza reverse osmosis
t	- numer bieżący kolejnego roku od uruchomienia instalacji we wzorze (2), bezwymiarowe consecutive number of current year from the installation start-up in the formula (2)
VAM	- metan z powietrza wentylacyjnego ventilation air methane
w_{cen}^j	- wskaźnik wzrostu cen we wzorach (4) i (5), % rise of prices indicator in the formulas (4) and (5)

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

0	- oznacza początkowe denotes initial
el, e	- dotyczy energii elektrycznej concerns electrical energy
EUA	- dotyczy sprzedaży pozwoleń na emisję concerns emission allowances trading
j	- wskaźnik rodzaju przychodu we wzorze (4) indicates kind of incomes in the formula (4)
t	- dotyczy kolejnego roku lub w jednostkach mocy i energii cieplnej (od: termicznej) indicates consecutive year or thermal energy
$therm$	- dotyczy energii cieplnej indicates thermal energy

PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2015. Energy recovery from ventilation air methane via reverse-flow reactors. *Energy*, 92, 13-23.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.004>.
- [2] Piekarczyk W., 2015. Wykorzystanie ciepła odpadowego powstałego w instalacji utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego. Seminarium: utylizacja metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Gliwice: Instytut Inżynierii Chemicznej PAN. 43-58.
- [3] Piekarczyk W., Gosiewski K., Gładysz P., Stanek W., 2016. Combined cooling, heat and power from ventilation air methane - an exergy and thermo-ecological analysis. 4th International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering CPOTE. Katowice, Poland. 1-14.
- [4] Mattus R., Presentation: VAM processing. 2011, MEGTEC Systems: Ukraina.
- [5] Gosiewski K., Jaschik M., Pawlaczyk A., Tańczyk M., Warmuziński K., Wojdyła A., Gielzak K., 2010. Proj. Bad. Rozwój. Nr R14 020 02: Termiczne spalanie metanu z górniczych gazów wentylacyjnych w urządzeniu rewersyjnym z regeneracją i odzyskiem ciepła spalania, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice.
- [6] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2012. Thermal combustion of lean methane-air mixtures: Flow reversal research and demonstration reactor model and its validation. *Chemical Engineering Journal*, 207–208, 76–84.
- [7] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2010. Utylizacja metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego w termicznym reaktorze rewersyjnym. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* Nr 3, 37-38.
- [8] Pawlaczyk A., 2013, Rozprawa doktorska: Opis procesu homogenicznego spalania niskostężonych mieszanin powietrze-metan w wypełnieniu monolitycznym i ocena jego przydatności do modelowania reaktorów rewersyjnych., In: Instytut Inżynierii Chemicznej PAN: Gliwice, Stron: 213.
- [9] Pawlaczyk A., Gosiewski K., 2013. Simplified Kinetic Model For Thermal Combustion Of Lean Methane – Air Mixtures In a Wide Range Of Temperatures. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 11(1), 1-11.
- [10] Michalski L., Machej T., Gosiewski K., 2013. Moduł instalacji do produkcji ciepła z metanu wentylacyjnego - Projekt technologiczny, Katalizator Sp. z o.o., Kraków.
- [11] Somers J., Burklin C., A 2012 update on the world VAM oxidizer technology market, In 14th United States/North American Mine Ventilation Symposium, 2012 C. Nelson, Editor. 2012: University of Utah, Dept. of Mining Engineering.
- [12] Megtec Systems Inc., Leaflet: Ventilation Air Methane (VAM) Processing, MEGTEC Solutions for VAM Abatement, Energy Recovery & Utilization, 2014
- [13] Skorek J., Kalina J., 2005. Gazowe układy kogeneracyjne. WNT.
- [14] Tonner J., 2008. Barriers to Thermal Desalination in the United States, Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No. 144, Water Consultants International, Mequon, Wisconsin, 1-43.
- [15] Bostjancic J., Ludlum R., 2005. Getting to Zero Discharge: How to Recycle That Last Bit of Really Bad Wastewater. GE Power&Water (Technical Paper) - Water&Process Technologies, 1-7.

- [16] Magdziorz A., Lach R., 2002. Analiza możliwości ograniczenia zasolenia Bierawki i Odry przez wody kopalniane. *Prace Naukowe GIG - Górnictwo i Środowisko*, (2/2002) 69-88.
- [17] Bobik M., Labus K., 2014. Metody odsalania wód kopalnianych w praktyce przemysłowej – stan obecny technologii i nowe wyzwania. *Przegląd Górniczy*, Nr 4, 99-105.
- [18] GIG, 2013. Metody ograniczenia zasolenia wód powierzchniowych ściekami przemysłowymi. *Biuletyn wdrożeń czystszej produkcji*, 50, (5/2013) 3-4.
- [19] Sikora J., Szyndler K., 2004. Debiensko, Poland Desalination Plant Treats Drainage for Zero Liquid Discharge (ZLD). *GE Power&Water (Technical Paper) - Water&Process Technologies*, 1-5.
- [20] Turek M., Dydo P., Klimek R., 2005. Salt production from coal-mine brine in ED–evaporation–crystallization system. *Desalination*, 184, (1–3) 439-446.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.047>.
- [21] Turek M., Dydo P., Klimek R., 2008. Salt production from coal-mine brine in NF — evaporation — crystallization system. *Desalination*, 221, (1–3) 238-243.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.080>.
- [22] Kalina J., 2003. Skojarzone wytwarzanie ciepła, zimna i energii elektrycznej w systemach trójgeneracyjnych-aspekty techniczne i ekonomiczne, Seria: Kogeneracja w energetyce przemysłowej i komunalnej, Instytut Techniki Ciepłej-Politechnika Śląska w Gliwicach, 225-244.
- [23] Metodyka wyliczania carbon footprint. 2009, Ministerstwo Gospodarki: Warszawa, 26.
- [24] Kiciński J., Lampart P. Kogeneracja w dużej i małej skali. *Acta Energetica 2009*; Dostępne w: <http://actaenergetica.org/article/pl/kogeneracja-w-duzej-i-malej-skali.html>.
- [25] Ziębik A., Liszka M., Hoinka K., Stanek W., 2012. Poradnik inwestora i projektanta układów wysokosprawnej dużej kogeneracji. Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Techniki Ciepłej, 122.
- [26] Postrzednik S., Wawro A., 2002. Możliwość zastosowania gazowych silników spalinowych w układach skojarzonej produkcji energii elektrycznej, ciepła oraz chłodu (The possibility of using the gaseous internal combustion engines in cogenerative systems to power, heat and frigidty production). *Journal of KONES Internal Combustion Engines*, No 3-4, 239-249.
- [27] Peryt S., Jurgas A., Roman W., Dziedzina K., 2014. Efektywność wykorzystania energii w latach 2002 - 2012, Informacje i opracowania statystyczne, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 1-69.
- [28] Pająk L., Bujakowski W., 2013. Porównanie cen energii ciepłej pochodzącej z instalacji geotermalnych z cenami konwencjonalnych źródeł energii na podstawie taryf rozliczeniowych obowiązujących w 2013 roku. *Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój*, nr 1, 35-43.
- [29] Robert Jeszke, Sebastian Lizak, Maciej Pyrka, Eugeniusz Smol, Błachowicz A., Analiza wpływu ograniczenia wykorzystania jednostek CER/ERU z projektów redukujących emisje gazów przemysłowych na rynek węglowy i cenę uprawnień do emisji. 2010, KASHUE-KOBiZE.
- [30] Ceny uprawnień do emisji CO₂ najwyżej od 3,5 roku. 2015; Dostępne w: <http://gramzielone.pl/trendy/19002/ceny-uprawnien-do-emisji-co2-najwyzej-od-35-roku>.
- [31] Taryfa w zakresie dostarczania paliw gazowych Nr 8/2015. (17.07.2015), PGNiG S.A.
- [32] Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku (Załącznik 2. do „Polityki energetycznej Polski do 2030 roku”). 2009, Ministerstwo Gospodarki.

- [33] Aktualizacja Prognozy zapotrzebowania na paliwa i energię do roku 2030. 2011, Agencja Rynku Energii S.A. (Wykonano na zamówienie Ministerstwa Gospodarki).
- [34] Korczak K., Bzowski Z., 2009. Wpływ aktualnej i dokonanej eksploatacji górniczej na wody zlewni rzeki Bierawki, w aspekcie wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej UE. Warsztaty Górnicze. Kraków: IGSMiE PAN. 104-115.
- [35] Turek M., 2002. Dual-purpose desalination-salt production electro dialysis. *Desalination*, 153, (1) 377-381.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01131-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01131-1).
- [36] Anderson J., Bassi S., Dworak T., Fergusson M., Laaser C., Le Mat O., Matteiß V., Strosser P., 2008. Potential impacts of desalination development on energy consumption, Eco Logic ACTeon, Institute for European Environmental Policy, London and Brussels, 1-86.

KRZYSZTOF GOSIEWSKI

RATING OF UTILIZATION OPTION OF ENERGY FROM COAL MINES VENTILATION AIR METHANE COMBUSTION FOR DESALINATION PLANTS

Nearly 70% of the methane released from hard coal seams, as the so-called Ventilation Air Methane (VAM), is emitted to the atmosphere with the air discharged by the mine ventilation system. Therefore, utilization of this emission, especially with a rational heat recovery becomes an important challenge for hard coal mines. Combustion in Thermal Flow Reversal Reactors, currently is the most promising and technically advanced method of solving this problem. Research and development activities, carried out in the recent years in the Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences in Gliwice allowed to get a technology which enables autothermal run for the inlet VAM concentration as low as 0.2 vol. CH₄% with rational heat recovery for higher concentrations. This technology was briefly described in [1]. However, combusting VAM raises a problem of rational use of the obtained energy. The most preferred method would be the total utilization at the spot in the mine. An attractive solution for numerous mines, which have a problem with waste waters desalination, would be utilization of the recovered energy for desalination of these wastes to be disposed outside. There are many methods of desalination, requiring different amounts of energy; both electricity and/or heat (cf. e.g. [14, 15, 36]).

The paper contains an analysis of possibility to connect the VAM combustion with a desalination plant. To estimate real energy demand of a coal mines the „Dębieńsko” Desalination Plant was taken as a reference. First, a literature review of nowadays available desalination methods was presented. Additionally an energy or power demand estimated needs of a plant of the reference plant’s brine size capacity was given. Next, an investment costs for the reverse flow reactor VAM combustion plant of the ventilation air capacity 250 thous. m³_{STP}·h⁻¹ was given. The cost of a desalination plant was not estimated due to that the paper author would not dare to decide what technology and what the size of the future plant would be. The economic effect of the recovered from VAM combustion which might arise, however, was estimated. Both, as the value of possible energy carriers which are recovered and also economic effect from possible EUA units trade incomes.

It is claimed that the desalination technology which is to be selected should enable to be powered mainly thermal energy, and not more than 25% of electricity. The use of the cogeneration systems is advised. Concluding, the distillation preferably with crystallization systems MED or MFS and also

electrodialysis ED or nanofiltration NF should be taken into account in further steps. In addition, it is noted that the reference plant desalinate brine for at least 3 coal mines. Therefore its capacity is rather large. For a single coal mine the energy recovered from e.g. combustion of VAM unit with the ventilation air capacity 250 thous. $\text{m}^3_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1}$ should allow to recover the energy amount enough for a single coal mine.

Received: 20.10.2016 r.

Accepted: 22.11.2016 r.

KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK, MAREK TAŃCZYK, ARTUR
WOJDYŁA, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, ELŻBIETA SOŁTYS

BADANIA PROCESU ROZDZIAŁU MIESZANINY METAN – AZOT W KOMERCYJNYCH MODUŁACH MEMBRANOWYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Zasadniczym celem badań było określenie przydatności dostępnych komercyjnie modułów membranowych w procesie wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Przeprowadzono doświadczalne badania procesu permeacji czystego metanu i azotu oraz mieszaniny tych gazów w trzech modułach membranowych. Istotnym wnioskiem płynącym z wykonanych prac jest fakt, że moduły firmy UBE mogłyby zostać wykorzystane do zateżnienia niskostężonej mieszaniny metan–azot.

Słowa kluczowe: separacja membranowa, komercyjne moduły membranowe, metan z powietrza wentylacyjnego kopalń

The basic aim of this study was to analyze the possibility of using commercial membrane modules to the removal of CH₄ from ventilation air methane (VAM). Experimental investigations concerning the permeation of pure gases (CH₄, N₂) and mixture of these gases, in three membrane modules, were carried out. An important conclusion is that the UBE modules may successfully be used in the enrichment of dilute mixtures of methane and nitrogen.

Keywords: membrane separation, commercial membrane modules, ventilation air methane

1. WPROWADZENIE

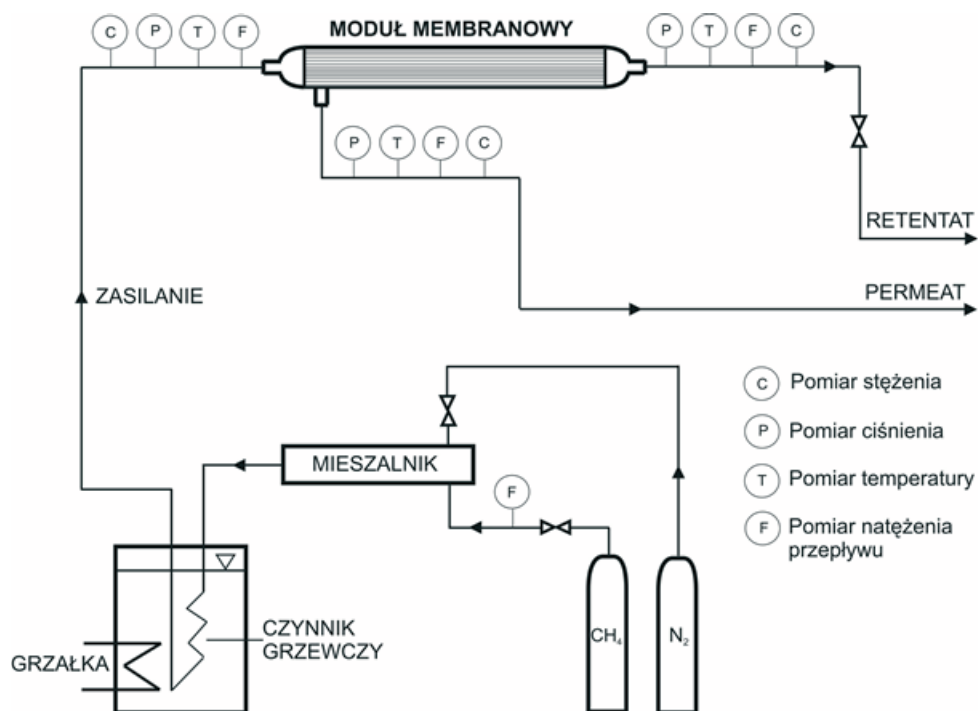
Powietrze wentylacyjne kopalń to mieszanina powietrza atmosferycznego oraz gazów powstających w wyrobiskach górniczych, między innymi metanu. Stężenie metanu w powietrzu wentylacyjnym emitowanym z szybów kopalń węgla kamiennego wynosi najczęściej poniżej 0,3% [1]. Tak niskie stężenie CH₄ praktycznie uniemożliwia jego utylizację. Istnieje, co prawda, wiele metod wykorzystania bądź unieszkodliwiania metanu z mieszanin metan–azot–tlen [2], jednak wymagają one zazwyczaj dysponowania gazem o określonym wysokim i stabilnym stężeniu metanu. W związku z tym prowadzone na świecie badania ukierunkowane są na opracowanie wysokoselektywnych (z punktu widzenia rozdziału CH₄/N₂) i tanich metod wzbogacania powie-

trza wentylacyjnego w metan [3]. Prace prowadzone w Instytucie skupione są m.in. na określeniu możliwości stosowania w tym przypadku separacji membranowej.

Zasadniczym celem niniejszej pracy było określenie przydatności dostępnych komercyjnie modułów membranowych w procesie wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Przeprowadzono w związku z tym doświadczalne badania procesu permeacji czystego metanu i azotu oraz mieszaniny tych gazów w modułach firm UBE i Air Products. Było to istotne, gdyż jakkolwiek różne membranowe procesy wydzielania metanu z mieszanin gazowych są stosowane komercyjnie (np. separacja CO_2/CH_4), to membranowe zateżnienie niskostężonego metanu w powietrzu nadal pozostaje w sferze badań podstawowych.

2. APARATURA BADAWCZA

Badania procesu permeacji azotu i metanu oraz zateżnienia metanu w mieszaninie z azotem przeprowadzono w instalacji doświadczalnej przedstawionej na rysunku 1. Stanowisko badawcze zostało tak skonstruowane, aby możliwa była łatwa wymiana modułu membranowego.



Rys. 1. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej
Fig. 1. Experimental set-up

Głównymi elementami instalacji były moduł membranowy oraz układ przygotowania mieszaniny gazów składający się z mieszalnika i termostatu. Mieszalnik stanowiła metalowa kolumna o średnicy 2 cm i wysokości 50 cm, wypełniona szklanymi walcami o wymiarach 18x3 mm, do której wprowadzano czyste gazy w odpowiednich proporcjach. Zadana w pomiarach temperaturę gazów zasilających moduł uzyskiwano, przepuszczając gaz przez przeponowy wymiennik ciepła (termostat) z wodą jako czynnikiem grzewczym. Gazy z butli (czysty CH₄ lub N₂) pobierano poprzez zawory regulacyjne. Następnie strumień gazu poprzez mieszalnik i termostat wprowadzano do modułu membranowego. Gaz zasilający wprowadzany był do wnętrza włókien. Jego część przechodziła przez materiał membrany do przestrzeni międzywłóknowej, skąd była odbierana jako permeat. Reszta gazu odprowadzana była na wylocie z modułu jako retentat. Ponieważ współczynnik permeacji może zmieniać się wraz z temperaturą, zarówno moduł membranowy, jak i droga doprowadzająca oraz drogi odprowadzające gaz z modułu zostały zaizolowane.

W badaniach wykorzystano polimerowe moduły membranowe z włóknami pustymi typu UMS-A5 i CO-C05 firmy UBE oraz moduł typu PRISM firmy Air Products. Warstwę aktywną membrany w modułach firmy UBE stanowi modyfikowany polimid, natomiast w module firmy Air Products warstwa aktywna membrany wykonana jest z polisulfonu.

3. METODYKA BADAŃ

Badania procesu permeacji czystych gazów prowadzono w stałej temperaturze dla natężenia przepływu gazu zasilającego wynoszącego 0,052 kmol h⁻¹ oraz w zakresie ciśnień gazu zasilającego wynoszącym od 1 do 6 bar (g). W trakcie badań w sposób ciągły mierzono natężenie przepływu, ciśnienie oraz temperaturę gazu zasilającego, permeatu i retentatu. Po stronie permeatu panowało ciśnienie atmosferyczne.

Związek między natężeniem przepływu permeatu a transmembranową różnicą ciśnień opisywano równaniem [4]:

$$F_p = Q_i A \Delta p \quad (1)$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że dostawcy modułów membranowych nie ujawniają zwykle ani powierzchni membrany, ani współczynników permeacji. Jednak dzięki znajomości natężenia przepływu permeatu możliwe jest wyznaczenie z równania (1) iloczynu $A \cdot Q_i$ dla każdego gazu, a tym samym idealnego współczynnika separacji, α_{N_2/CH_4}^* , zdefiniowanego równaniem [4]:

$$\alpha_{N_2/CH_4}^* = \frac{A \cdot Q_{N_2}}{A \cdot Q_{CH_4}} \quad (2)$$

Znajomość α_{N_2/CH_4}^* oraz $A \cdot Q_i$ składników mieszaniny umożliwia prowadzenie obliczeń symulacyjnych dotyczących jej rozdziału w danym module membranowym [5].

Przeprowadzono również badania procesu rozdziału mieszaniny azot–metan w celu określenia rzeczywistych współczynników separacji. Badania prowadzono dla natężeń przepływu gazu zasilającego wynoszących $0,052 \text{ kmol h}^{-1}$ i $0,077 \text{ kmol h}^{-1}$, w stałej temperaturze, dla trzech ciśnień z zakresu 1–6 bar (g), przy stężeniu metanu równym 0,3%. Także w trakcie tych badań w sposób ciągły mierzono natężenie przepływu, ciśnienie oraz temperaturę gazu zasilającego, permeatu i retentatu. Natomiast w sposób okresowy mierzono stężenie metanu w każdym ze strumieni za pomocą mikrochromatografu gazowego firmy Varian.

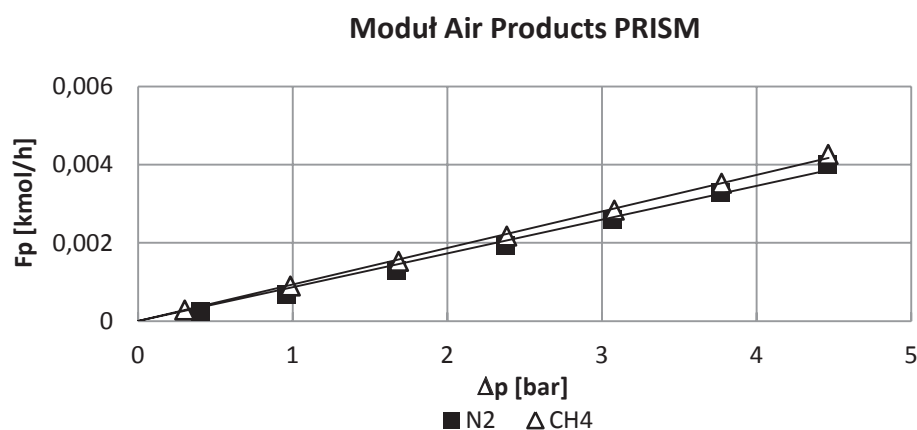
Na podstawie wyników badań mieszaniny metan–azot wyznaczano sprawność odzysku (wydajność) η , czyli ilość odzyskiwanego składnika w produkcie (w permeacie lub retentacie) w stosunku do całkowitej jego ilości wprowadzonej do procesu, zdefiniowaną równaniem [4]:

$$\eta = \frac{F_{Prod} \cdot y_{Prod_{CH_4}}}{F_Z \cdot x_{Z_{CH_4}}} \quad (3)$$

4. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

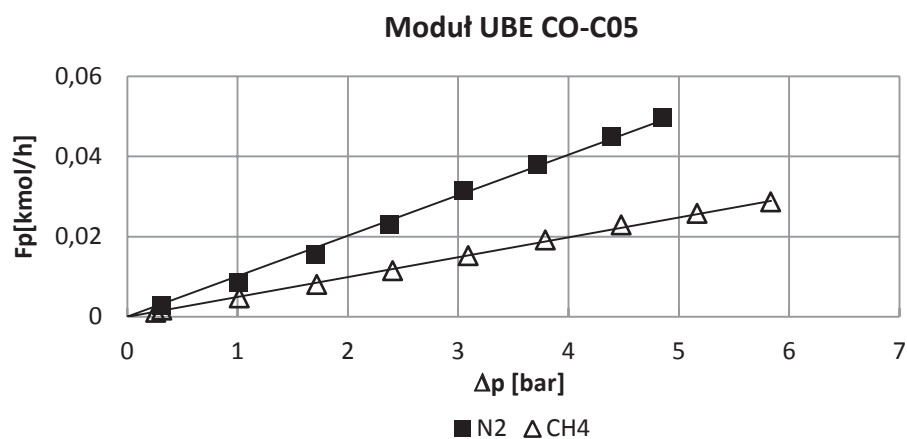
Na rysunku 2 przedstawiono zależność natężenia przepływu czystego metanu i czystego azotu po stronie permeatu od transmembranowej różnicy ciśnień, wyznaczoną w temperaturze 21°C w module PRISM firmy Air Products. Jak widać na tym rysunku, natężenie przepływu permeatu rośnie prostoliniowo wraz ze wzrostem transmembranowej różnicy ciśnień i jest prawie jednakowe w przypadku obu gazów. Ze współczynników kierunkowych linii prostych wyznaczono $A \cdot Q_i$, które są równe, odpowiednio, $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ dla metanu oraz $7,99 \cdot 10^{-4} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ dla azotu. Idealny współczynnik separacji α_{N_2/CH_4}^* wynosi zatem 0,94, czyli jest nieznacznie mniejszy od jedności. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że moduł firmy Air Products nie jest przydatny w procesie wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Nieprzydatność tego typu materiału membrany do zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym stwierdzono także w pracy [6].

Na rysunku 3 przedstawiono z kolei wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych w module firmy UBE typu CO-C05 dla temperatury gazu zasilającego równej $22,5^\circ\text{C}$. W przypadku tego modułu lepiej permeującym gazem jest azot. Tak jak w przypadku modułu firmy Air Products natężenie przepływu permeatu rośnie prostoliniowo wraz ze wzrostem transmembranowej różnicy ciśnień. Iloczyny $A \cdot Q_i$ azotu i metanu wynoszą odpowiednio $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ oraz $4,57 \cdot 10^{-3} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, natomiast idealny współczynnik separacji α_{N_2/CH_4}^* jest równy w tym przypadku 2,08.



Rys. 2. Zależność natężenia przepływu permeatu (F_p) od transmembranowej różnicy ciśnień (Δp)

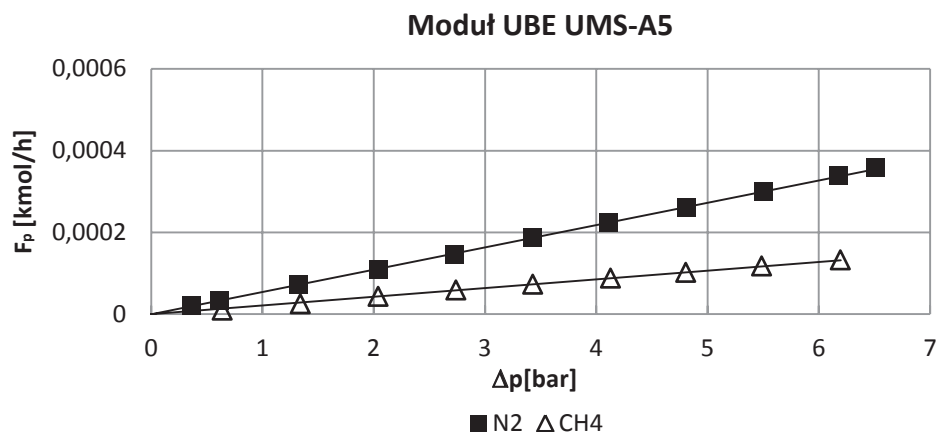
Fig. 2. Flow rate of permeate (F_p) vs. transmembrane pressure drop (Δp)



Rys. 3. Zależność natężenia przepływu permeatu (F_p) od transmembranowej różnicy ciśnień (Δp)

Fig. 3. Flow rate of permeate (F_p) vs. transmembrane pressure drop (Δp)

Wyniki badań permeacji czystych gazów w trzecim z rozważanych modułów (UBE typu UMS-A5) przedstawiono na rysunku 4. Temperatura gazu zasilającego wynosiła w tym przypadku 21,5°C. Z przedstawionej zależności wynika, że również w przypadku tego modułu lepiej permeującym gazem jest azot. Iloczynny $A \cdot Q_i$ azotu i metanu wynoszą odpowiednio $5,38 \cdot 10^{-5} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ oraz $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ kmol h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, natomiast idealny współczynnik separacji α_{N_2/CH_4}^* jest równy w tym przypadku 2,56.



Rys. 4. Zależność natężenia przepływu permeatu (F_p) od transmembranowej różnicy ciśnień (Δp)

Fig. 4. Flow rate of permeate (F_p) vs. transmembrane pressure drop (Δp)

Warstwę aktywną membrany w obydwu modułach firmy UBE stanowi modyfikowany poliimid. Jednak moduły te charakteryzują się zupełnie innymi właściwościami separacyjnymi. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że na właściwości separacyjne membrany ogromny wpływ mają nawet niewielkie zmiany parametrów procesu polimeryzacji oraz stosowanie w matrycy polimerowej dodatków o różnym składzie ilościowym i jakościowym.

Literatura przedmiotu podaje, że idealny współczynnik separacji w membranie wykonanej z poliimidu wynosi 1,5–3,2 [6-8]. Można zatem zauważyć, że otrzymane idealne współczynniki separacji są dobrze skorelowane z danymi literaturowymi.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych procesu separacji mieszaniny 0,3% obj. metanu w azocie w module membranowym CO-C05 firmy UBE. Można zauważyć, że wzrost natężenia przepływu gazu zasilającego z 0,052 kmol h⁻¹ do 0,077 kmol h⁻¹ w tym module nie powoduje istotnych zmian stężenia CH₄ w permeacie. Stężenie metanu w permeacie jest również praktycznie niezmiennie w całym przebadanym zakresie ciśnień i oscyluje ono w okolicach 0,24% obj. Natężenie przepływu gazu zasilającego wpływa natomiast na stężenie metanu w retentacie. Mniejsze natężenie przepływu gazu zasilającego prowadzi do wyższego stężenia CH₄ w retentacie. Dodatkowo wzrost ciśnienia gazu zasilającego z 1,0 bar (g) do 3,8 bar (g), dla natężenia przepływu gazu zasilającego $F_z=0,052$ kmol h⁻¹, spowodował wzrost stężenia CH₄ w retentacie od 0,32 do 0,46% obj. Podobnie dla przepływu gazu zasilającego $F_z=0,077$ kmol h⁻¹ wzrost ciśnienia gazu zasilającego z 1,7 bar (g) do 4,5 bar (g) spowodował wzrost stężenia CH₄ w retentacie od 0,34% do 0,43%. Maksymalna wydajność procesu uzyskana dla modułu CO-C05 firmy UBE wyniosła 84% przy minimalnej wartości stężenia CH₄ w produkcie (retentat) 0,32%, a przy maksymalnym uzyskanym stężeniu metanu w produkcie (0,46%) wydajność spadła do 34,1%.

Tabela 1. Właściwości rozdzielcze modułu membranowego UBE CO-C05

Table 1. Separation properties of the UBE CO-C05 membrane module

Mieszanina 99,7% N ₂ - 0,3% CH ₄							
F _Z kmol h ⁻¹	p _Z bar (g)	F _P kmol h ⁻¹	F _P /F _Z %	η %	x _{ZCH₄} % obj.	y _{PCH₄} % obj.	y _{RCH₄} % obj.
5,2·10 ⁻²	1	8,10·10 ⁻³	15,6	84,0	0,305	0,238	0,321
	2,4	2,22·10 ⁻²	43,0	62,3	0,311	0,238	0,378
	3,8	3,56·10 ⁻²	68,5	34,1	0,307	0,249	0,455
7,7·10 ⁻²	1,7	1,54·10 ⁻²	20,1	80,2	0,315	0,236	0,343
	3,1	3,10·10 ⁻²	40,2	65,8	0,315	0,235	0,372
	4,5	4,49·10 ⁻²	58,3	49,3	0,314	0,241	0,430

WNIOSKI

- Określono iloczyny powierzchni membrany i współczynników permeacji azotu i metanu (AQ_i) oraz współczynnik separacji mieszaniny metan–azot w trzech komercyjnie dostępnych modułach membranowych.
- Stwierdzono, że moduł firmy Air Products nie jest przydatny w procesie wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, gdyż jego idealny współczynnik separacji jest bliski jedności.
- Z przeprowadzonych badań dla czystych gazów wynika, że moduły firmy UBE mogłyby zostać wykorzystane do zateżniania niskostężonej mieszaniny metan–powietrze. Idealny współczynnik separacji w module CO-C05 wynosi $\alpha_{N_2/CH_4}^* = 2$, a w module UMS-A5 – $\alpha_{N_2/CH_4}^* = 2,6$. Potwierdziły to także wstępne badania separacji mieszaniny metan–azot w module CO-C05.
- Otrzymane iloczyny współczynników permeacji czystych gazów i powierzchni membrany mogą posłużyć jako dane do weryfikacji modelu matematycznego i symulatora numerycznego procesu wydzielania metanu w membranach polimerowych.

OZNACZENIA – SYMBOLS

A	– powierzchnia membrany, m^2 membrane surface area
F	– natężenie przepływu gazu, $kmol \cdot h^{-1}$ gas flow rate
Q	– współczynnik permeacji, $kmol \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ permeability
p	– naciski, bar (g) pressure
x	– udział objętościowy składnika po stronie zasilania, % obj. volume fraction on the feed side
y	– udział objętościowy składnika po stronie permeatu lub retentatu, % obj. volume fraction on the permeate or retentate side
α^*	– idealny współczynnik separacji ideal separation factor
η	– sprawność odzysku (wydajność procesu), % recovery
Δp	– transmembranowa różnica ciśnień, bar transmembrane pressure drop

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i	– składnik i component i
j	– składnik j component j
P	– permeat permeate
Prod	– produkt (strumień wzbogacony w CH_4) product (stream enriched in CH_4)
R	– retentat retentate
Z	– zasilanie feed

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Nawrat S., Gatnar K., 2008. Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna*, 11 (Zeszyt 2), 69-83, <https://min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/PE112/08-nawrat-gatnar.pdf>
- [2] Gatnar K., 2006. Metan pokładów węgla jako paliwo alternatywne – przykłady rozwiązań w Jastrzębskiej Spółce Węglowej S.A., *Polityka Energetyczna*, 9 (Zeszyt specjalny), 423-437, https://www.min-pan.krakow.pl/se/pelne_teksty20/k20_gatnar.pdf
- [3] Poshusta J., Tuan V., Pape E., Noble R., Falconer J., 2000. Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membrane *AIChE Journal*, 46, 779-789. DOI: 10.1002/aic.690460412.
- [4] Rautenbach R., 1996. *Procesy membranowe*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 13-25, 316-357.

- [5] Janusz-Cygan A., Jaschik M., Tańczyk M., Warmuziński K., Wojdyła A., Pawełczyk R., 2016, *Przem. Chem.* 95/9, 1833-1837. DOI: 10.15199/62.2016.9.35.
- [6] Baker R. W., 2000. *Membrane Technology and Applications*. McGraw-Hill, New York, 295.
- [7] Ettouney H., Majeed U., 1997. Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition. *J. Membrane Sci.*, 135, 251-261.
- [8] Li N., Fane A., Ho W., Matsuura T., 2008. *Advanced membrane Technology and Applications*. Wiley, New Jersey, 617-619.

KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK, MAREK TAŃCZYK, ARTUR WOJDYŁA, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, ELŻBIETA SOLTYS

THE STUDY ON THE SEPARATION OF METHANE–NITROGEN MIXTURES IN COMMERCIAL MEMBRANE MODULES

The removal of ventilation air methane (VAM) is an important ecological and economic issue. The basic aim of this study was to analyze the possibility of using commercial membrane modules to VAM recovery.

Experimental investigations concerning CH₄ removal from CH₄/N₂ mixtures were performed in a laboratory membrane installation shown in Fig. 1. Experimental tests were carried out in three hollow-fibre commercial modules (Air Products module PRISM PA1020 – wherein the active layer is made of polysulfone, and in two UBE modules (CO-C05 and UMS-A5), in which a modified polyimide is an active layer). Extensive experimental studies on the permeation of pure gases (CH₄, N₂) as well as a study on the separation of a binary gas mixture containing 0.3 vol.% CH₄ in N₂ were done. The results are presented in Fig. 2-4. It is found that in the case of the Air Products module the permeability of methane is slightly higher and the ideal separation factor (N₂/CH₄) is equal to 0.94. It may be concluded that this module is not useful in the process of VAM recovery. On the other hand, in the case of the two UBE modules it is found that the better permeating component is nitrogen, and the ideal separation factor (N₂/CH₄) equals 2 for the module CO-C05 and 2.6 for UMS-A5. The results concerning the separation of a binary gas mixture are presented in Table 1. An important conclusion is that the UBE modules could be used in the enrichment of low-concentrated mixtures of methane–nitrogen.

The experimental data presented will form the basis for the formulation and verification of a mathematical model of the membrane process concerning the removal of dilute impurities (especially methane) from air.

Received: 04.10.2016 r.

Accepted: 18.11.2016 r.

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

MONOLITYCZNE HYBRYDOWE SORBENTY DITLENKU WĘGLA

Institut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Opracowano nowe strukturalne sorbenty ditlenku węgla oparte na poliaminach osadzonych w krzemionkowych monolitycznych materiałach o bimodalnej strukturze porów. Zbadano zależność pojemności sorpcyjnej od rodzaju i ilości wprowadzonych prekursorów amin. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi sorpcji CO₂ na podobnie zmodyfikowanych proszkowych, porowatych materiałach. Zaproponowane nośniki, poza zdecydowanie lepszą użytkową formą, wykazywały lepsze właściwości sorpcyjne.

Słowa kluczowe: adsorpcja CO₂, hierarchiczne monolity krzemionkowe

New structural carbon dioxide sorbents based on supported polyamines onto silica monoliths with hierarchical pore structure were elaborated. Sorption capacity/type/amount of amine precursor relationships were studied. The results obtained were compared with the literature data relating to the sorption of CO₂ on similarly modified powdered porous materials. The proposed carriers, in addition to a more usable form, showed improved sorption properties.

Keywords: CO₂ adsorption, hierarchical silica monoliths

1. WPROWADZENIE

Świadomość lawinowego wzrostu ilości gazów cieplarnianych trafiających do atmosfery, w tym ditlenku węgla, obserwowana w ostatnich dziesięcioleciach, zmusza inżynierów i naukowców do poszukiwania rozwiązań zmierzających do ograniczenia ich emisji. Dane statystyczne [1] wskazują, że ok. 87% całkowitej ilości CO₂, powstającego w wyniku działalności człowieka, pochodzi ze spalania paliw kopalnych, zatem zasadnym jest opracowanie i wdrożenie metod, umożliwiających efektywne wyłapywanie powstającego gazu u jego źródła. Prowadzone są liczne prace poświęcone sorpcji ditlenku węgla w roztworach amin, jednak koszt odzysku

i regeneracji tych roztworów jest wysoki, stąd ukierunkowanie badań na opracowanie stałych sorbentów CO₂, m.in. poprzez wykorzystanie nośników krzemionkowych, zmodyfikowanych poliaminami. Szereg prac poświęcono zastosowaniu do tego celu mikro- oraz mezoporowatych materiałów, takich jak MCM-41, MCF czy SBA-15 [2-4]. Materiały te modyfikowano poliaminami na drodze adsorpcji (impregnacja) oraz chemicznego wiązania z krzemionkową powierzchnią (graftowanie). Pomimo obiecujących wyników, uzyskiwanych w laboratoriach, wykorzystanie takich sorbentów w skali przemysłowej jest trudne ze względu na ich proszkową postać (ziarna 5 – 50 μm). Alternatywą dla materiałów sypkich są porowate monolity, których kształt, wielkość i parametry struktury (wielkość powierzchni, objętość całkowita, kształt i rozmiar porów) mogą być „zaprojektowane” z uwzględnieniem ich przeznaczenia. W pracy przedstawiono wyniki badań nad nowymi monolitycznymi sorbentami, otrzymanymi na bazie krzemionkowych monolitów o hierarchicznej strukturze porów, modyfikowanych poliaminami metodą adsorpcji oraz graftowania. Zbadano właściwości fizyko-chemiczne i sorpcyjne otrzymanych materiałów.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Monolity krzemionkowe, w postaci cylindrów o wymiarach 5x5 mm (rys. 1), otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [5]. Materiał proszkowy typu SBA-15 syntetyzowano według przepisu przedstawionego w pracy [6]. Oba nośniki sfunkcjonalizowano następującymi prekursorami grup aminowych: polietylenoiminą (PEI) oraz polietylenoiminą zmodyfikowaną grupami trimetoksylilopropylowymi (AM). Przed funkcjonalizacją krzemionki suszono w temperaturze 110°C.

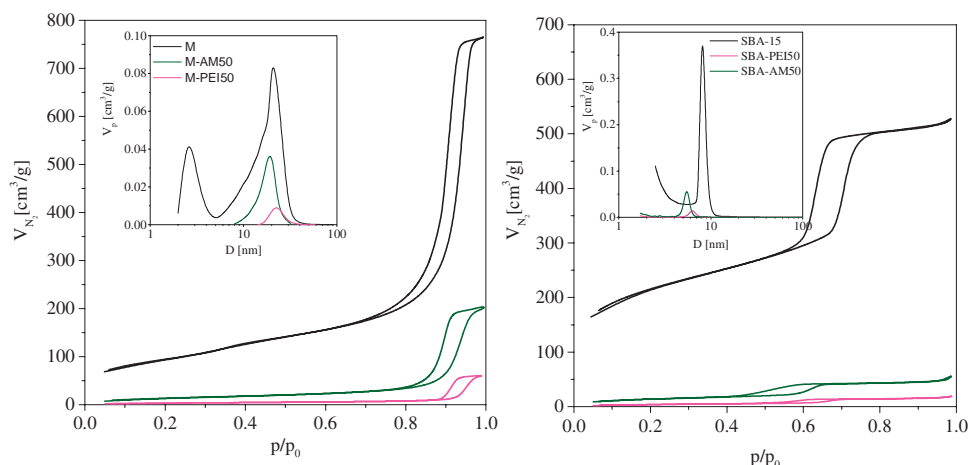
Materiały impregnowano roztworami prekursorów w etanolu, tak aby końcowe stężenie poliamin w próbkach wynosiło 30–75% masy sorbentu. Do roztworu zawierającego prekursor AM dodatkowo dodawano wodę w ilości 0,4 ml na 1 g nośnika, niezbędną do hydrolizy grup metoksyloowych. Ilość wprowadzanego roztworu odpowiadała całkowitej objętości porów w materiale. W obu przypadkach, proces modyfikacji prowadzono w zamkniętych naczyniach przez 24 godziny w temperaturze 60°C. Następnie próbki suszono w tej samej temperaturze celem usunięcia rozpuszczalnika.

Właściwości strukturalne próbek materiałów krzemionkowych przed i po modyfikacji zbadano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono wprowadzenie grup funkcyjnych, a metodą termogravimetryczną określono rzeczywistą ilość amin.

Proces sorpcji CO₂ prowadzono w przepływie, w kolumnie wypełnionej sorbentem. Materiały, bezpośrednio przed procesem, suszono w temperaturze 110°C przez 2 godziny w przepływie azotu. Sorpcję CO₂ prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze 75°C pod ciśnieniem atmosferycznym, natężenie przepływu gazu wynosiło 90 ml·min⁻¹. Pojemność sorpcyjną materiałów określano metodą

termogravimetryczną: mierzono ubytek masy próbki związany z desorpcją ditlenku węgla. Desorpcję prowadzono w temperaturze 130°C w przepływie azotu, przez 1 godzinę.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW



Rys. 1. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu oraz rozkłady wielkości porów dla monolitu oraz materiału SBA-15 przed funkcjonalizacją (linia czarna) oraz po modyfikacji poliaminami AM (linia zielona) i PEI (linia różowa)

Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore sizes distribution for pristine monolith and SBA-15 material (black line) and after modification with polyamines AM (green line) and PEI (pink line)

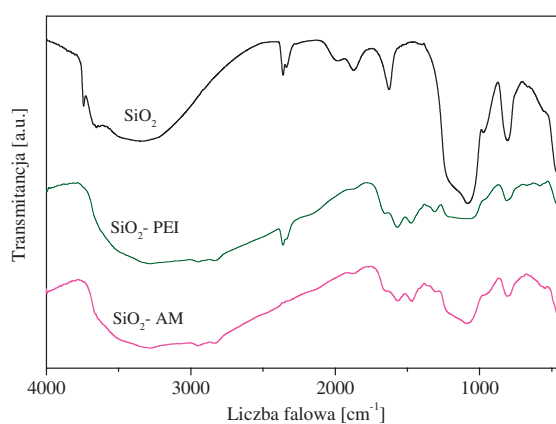
Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla wybranych próbek przed oraz po funkcjonalizacji poliaminami PEI i AM zamieszczono na rys. 1. Nośnik monolityczny (M) charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą oraz bimodalnym rozkładem mezoporów. Po modyfikacji powierzchnia monolitów oraz objętość mezoporów uległy znacznemu zmniejszeniu (Tabela 1). Jednocześnie zaobserwowano zanik mniejszych mezoporów ($d=2,5$ nm). Dane te potwierdzają, że w przypadku sorbentu M-PEI50 poliaminy całkowicie zapełniły mezopory, a w sorbencie M-AM50 mezopory zostały w 75% zabudowane przez poliaminę. W przypadku próbki M-AM50 część prekursora uległa kondensacji na ścianach szkieletu krzemionkowego tworzonego przez makropory. Procesowi temu sprzyjało dodanie wody na etapie funkcjonalizacji. Sposób związania z powierzchnią był różny dla obu amin: polietylenoimina AM ze względu na obecność grup silylopropylowych została

związana z powierzchnią poprzez utworzenie wiązań chemicznych (grafting), natomiast PEI fizycznie wypełniała strukturę monolitu (impregnacja).

Tabela 1. Właściwości materiałów
Table 1. Properties of the materials

Próbka	S_{BET} [m ² /g]	V_{mezo} [cm ³ /g]	d_{mezo} [nm]
M	331	1,18	2,5/20
M-PEI50	12	0,095	23
M-AM50	51	0,3	20
SBA	700	0,8	8
SBA-PEI50	15	0,03	6
SBA-AM50	50	0,08	5

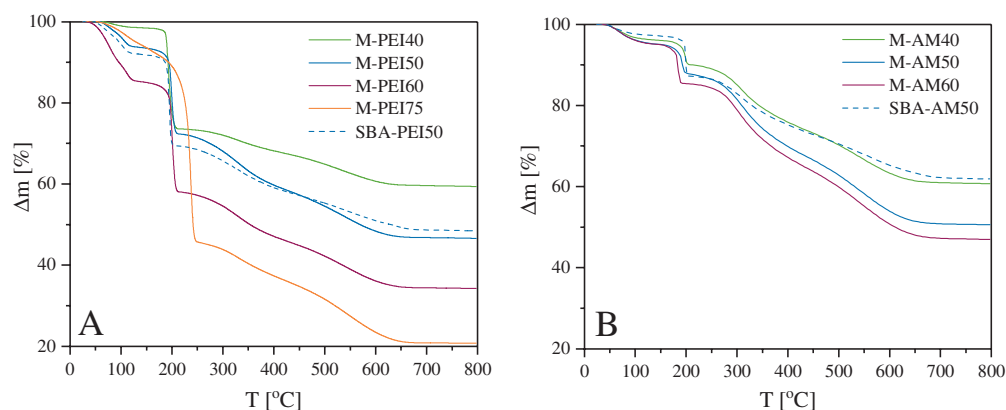
Referencyjny materiał krzemionkowy SBA-15 w postaci proszku, charakteryzował się obecnością heksagonalnie uporządkowanych mezoporów o średnicach 8 nm. Powierzchnia S_{BET} tego materiału przed funkcjonalizacją wynosiła 700 m²·g⁻¹, objętość całkowita porów 0,8 cm³·g⁻¹.



Rys. 3. Widmo w podczerwieni próbek M, M-PEI50, M-AM50
Fig. 3. Infrared spectra of M, M-PEI50, M-AM50 samples

Wprowadzenie grup funkcyjnych zostało potwierdzone metodą spektroskopii w podczerwieni. Widma próbek przed i po modyfikacji zaprezentowano na rys. 3. Na widmie otrzymanym dla próbki niesfunkcjonalizowanej obserwowano piki charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych przy liczbach falowych: 960,

1000-1250 oraz 3745 cm^{-1} odpowiadające kolejno drganiom wiązań Si-OH, Si-O-Si, izolowanych Si-OH. Wprowadzenie poliamin skutkowało zanikaniem pików charakterystycznych dla hydroksyli ($960, 3745\text{ cm}^{-1}$) oraz zmniejszeniem piku odpowiadającego drganiom wiązań Si-O-Si. Ponadto zarejestrowano piki dla liczb falowych: i) 1650 cm^{-1} , odpowiadające drganiom zginającym wiązania N-H w aminach pierwszorzędowych, ii) 1300 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy C-N oraz iii) pasma drgań wiązań C-H w grupie metylenowej: rozciągających dla 2858 cm^{-1} i asymetrycznych dla 2950 cm^{-1} [7].



Rys. 4. Krzywe TG materiałów sfunkcjonalizowanych poliaminami

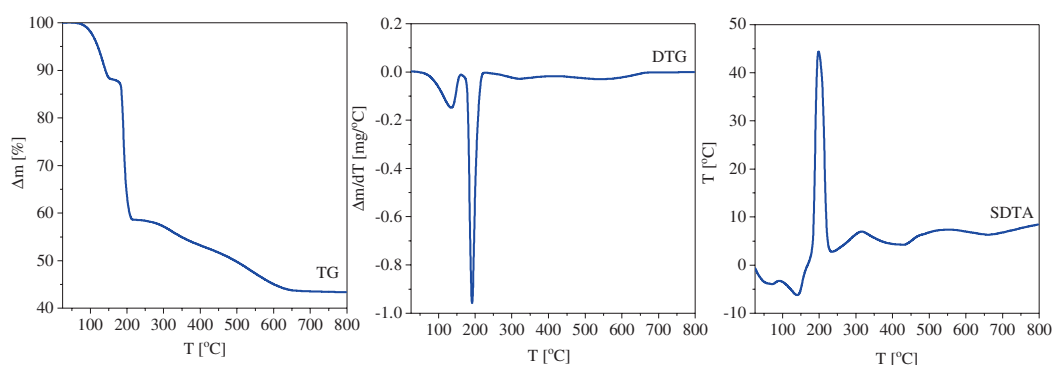
Fig. 4. TG curves of polyamine functionalized materials

Rzeczywista ilość amin w próbkach została wyznaczona metodą termogravimetryczną. Krzywe TG, przedstawiające ubytek masy próbek modyfikowanych PEI zaprezentowano na rys. 4A, a próbek modyfikowanych AM na rys. 4B. Widoczny na obu rysunkach ubytek masy obserwowany w temperaturze poniżej 110°C był związany z odparowaniem resztek rozpuszczalnika i zaadsorbowanej wody. Obserwowano różnice w rozkładach próbek w zależności od zastosowanej poliaminy. W przypadku próbek impregnowanych rozkład poliamin przebiegał dwustopniowo. Pierwszy etap – intensywnego rozkładu, zachodził w temperaturze ok. 200°C i był związany z usuwaniem poliamin z makroporów. Jedynie w próbce zawierającej 75% poliaminy proces ten zachodził w temperaturze 250°C . Wydzielanie prekursora z mezoporów następowało w temperaturze $250\text{--}650^{\circ}\text{C}$. W próbkach modyfikowanych AM obserwowano usuwanie niezwiązanej chemicznie poliaminy w temperaturze ok. 200°C (ubytek masy ok. 15%), a następnie powyżej 275°C rozkład chemicznie związanej poliaminy, najpierw z makroporów, a następnie mezoporów. Rozkład grup aminowych, prowadzony w atmosferze

powietrza, jest procesem egzotermicznym, co dobrze odzwierciedla krzywa SDTA zamieszczona dla przykładowej próbki M-PEI50 na rys. 5. Nominalną oraz rzeczywistą ilość grup aminowych w próbkach przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Nominalna i rzeczywista ilość poliamin w próbkach
Table 2. Nominal and measured amount of polyamines in the samples

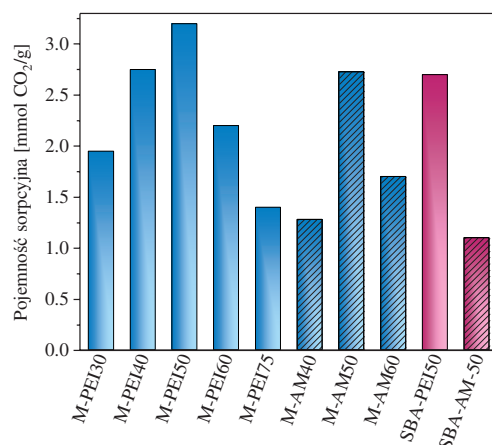
Poliamina	Próbka	Nominalna ilość poliamin [%]	Rzeczywista ilość poliamin [%]
PEI	M-PEI30	30	26,9
	M-PEI40	40	38,2
	M-PEI50	50	44,9
	M-PEI60	60	49,1
	M-PEI70	75	69,3
	SBA-PEI50	50	42,0
AM	M-AM40	40	33,9
	M-AM50	50	43,0
	M-AM60	60	46,2
	SBA-AM50	50	34,4



Rys. 5. Krzywe TG/DTA/SDTA próbki M-PEI50 po adsorpcji CO₂
Fig. 5. TG/DTA/SDTA curves of M-PEI50 sample after CO₂ adsorption

Zgodnie z danymi literaturowymi [8], optymalną temperaturą do prowadzenia sorpcji CO₂ jest 75°C i w takiej temperaturze prowadzono proces z użyciem badanych materiałów. Z kolei wyniki badań metodą termogravimetryczną zamieszczone na rys. 5 pozwalają stwierdzić, że największa szybkość desorpcji CO₂ zachodzi w temperaturze 130°C (dobrze widoczny ubytek masy na krzywej TG, któremu

odpowiada minimum na krzywej DTG dla tej temperatury). Zastosowanie takiej temperatury umożliwiało z jednej strony przeprowadzenie całkowitej desorpcji ditlenku węgla, z drugiej zaś uniknięcie rozkładu poliamin. Proces rozkładu poliamin zachodzi w zakresie temperatury 170-230°C z maksimum szybkości w 190°C, o czym świadczy minimum na krzywej DTG. Jest on silnie egzotermiczny, co potwierdza obecność intensywnego piku na krzywej SDTA. Wyniki badań sorpcyjnych uzyskane dla wszystkich próbek zestawiono na rys. 6. Badania dla każdej próbki wykonano 3-krotnie. Słupki na wykresie odpowiadają średniej wartości pojemności sorpcyjnej. Błąd względny, we wszystkich przypadkach, nie przekraczał 5%.



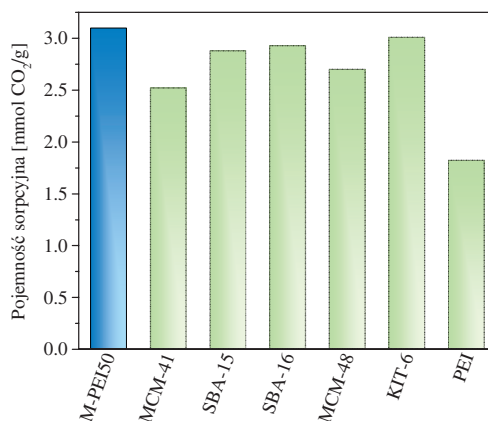
Rys. 6. Pojemność sorpcyjna dla materiałów modyfikowanych PEI oraz AM

Fig. 6. Sorption capacities of PEI and AM modified materials

Pojemność sorpcyjna monolitów z poliaminą PEI rosła wraz z ilością wprowadzanego prekursora, osiągając maksimum ($3,2 \text{ mmolCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$) dla próbki M-PEI50 zawierające 50% poliaminy. Dalszy wzrost stężenia poliaminy w próbce powodował obniżenie jej możliwości sorpcyjnych. Podobną tendencję zaobserwowano dla monolitów zmodyfikowanych poliaminą (AM): największą pojemność odnotowano dla próbki M-AM50 ($2,75 \text{ mmolCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$). Różnice w efektywności wychwytywania ditlenku węgla przez próbki otrzymane metodą graftowania i impregnacji mogą być związane z ograniczoną dostępnością CO₂ w stosunku do części grup aminowych w próbkach AM. W celach porównawczych przeprowadzono analogiczne badania z wykorzystaniem proszkowego materiału porowatego typu SBA-15. Pojemności sorpcyjne uzyskane dla tego nośnika, zarówno impregnowanego PEI, jak i AM, były niższe o odpowiednio 13% i 60% od analogicznych próbek, w których zastosowano nośnik monolityczny.

Na rys. 7 zaprezentowano porównanie wyników uzyskanych w badaniach własnych z wynikami innych autorów [9]. Adsorpcja CO₂ w tych próbkach była badana w zbliżonych warunkach (50% PEI, 75°C, stężenie CO₂ – 99,99%)

z wykorzystaniem różnych nośników proszkowych. Właściwości sorpcyjne mezoporowatych, krzemionkowych materiałów modyfikowanych PEI były porównywalne z właściwościami monolitycznych sorbentów sfunkcjonalizowanych tą samą poliaminą. Zasadniczą zaletą proponowanych sorbentów jest ich makroskopowy kształt. Mogą one być zastosowane jako wypełnienie kolumny sorpcyjnej, co w przypadku proszkowych sorbentów jest trudne.



Rys. 7. Pojemność sorpcyjna dla różnych mezoporowatych materiałów modyfikowanych 50% PEI oraz czystego roztworu PEI

Fig. 7. CO₂ adsorption capacities of various mesoporous silica materials after 50% PEI loading and pure PEI

4. WNIOSKI

- Nośniki sfunkcjonalizowane poliaminą PEI wykazywały większą pojemność sorpcyjną niż te zmodyfikowane poliaminą AM
- Najlepsze właściwości sorpcyjne odnotowano dla nośników monolitycznych zmodyfikowanych poliaminami PEI oraz AM w ilości 50%.
- Możliwości sorpcyjne wszystkich nośników zmodyfikowanych PEI 50% były porównywalne. Znacząco niższa była pojemność sorpcyjna samego prekursora.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Le Quéré, C. et al., 2013, The global carbon budget 1959-2011. *Earth Syst. Sci. Data*, 165-185. DOI: 10.5194/essd-5-165-2013.
- [2] Sanz R., Calleja G., Arencibia A., Sanz-Perez E.S., 2015, CO₂ capture with pore-expanded MCM-41 silica modified with amino groups by double functionalization. *Microporous Mesoporous Mater.*, 209-171, 165. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.10.045.

- [3] Ma J., Liu Q., Chen D., Zhou Y., Wen S., 2014, Carbon dioxide adsorption using amine-functionalized mesocellular siliceous foams. *J. Mater. Sci.*, 49, 7585-7596. DOI: 10.1007/s10853-014-8467-x.
- [4] Cheng D., Liu Y., Wang H., Weng X., Wu Z., 2015, Enhanced CO₂ adsorptive performance of PEI/SBA-15 adsorbent using phosphate ester based surfactants as additives. *J. Environ. Sci.*, 38, 1-7, DOI: 10.1016/j.jes.2015.04.025.
- [5] Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzębski A.B., Mrowiec-Białoń J., 2015, Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes. *Appl. Catal. A-Gen.*, 489, 203-208, DOI: 10.1016/j.apcata.2014.10.047.
- [6] Odrozek K., Maresz K., Koreniuk A., Prusik K., Mrowiec-Białoń J., 2014, Amine-stabilized small gold nanoparticles supported on SBA-15 as effective catalysts for aerobic glucose oxidation. *Appl. Catal. A-Gen.*, 475, 203-210. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.01.024.
- [7] Qi G., Wang Y., Estevez L., Duan X., Anako., Park A-H. A., Li W., Jones C.W., Giannelis E.P., 2011, High efficiency nanocomposite sorbents for CO₂ capture based on amine-functionalized mesoporous capsules. *Energy. Environ. Sci.*, 4, 444-4452. DOI: 10.1039/C0EE00213E.
- [8] Heydari-Gorji A., Yang Y., Sayari A., 2011, Effect of the Pore Length on CO₂ Adsorption over Amine-Modified Mesoporous Silicas, *Energy & Fuels*, 25, 4206-4210. DOI: 10.1021/ef200765f.
- [9] Son W-J., Choi J-S., Ahn W-S., 2008, Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, 113, 31-40. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.049.

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

MONOLITHIC CARBON DIOXIDE HYBRID ADSORBENTS

Dramatic increase in the amount of greenhouse gases, including carbon dioxide, going into the atmosphere, observed in recent decades, forcing engineers and scientists to search solutions for reduce their emissions. The vast majority of the carbon dioxide released into the environment comes from large stationary sources like power plant, cement and steel factories due to the extensive utilization of fossil fuels. Thus, it is reasonable to develop and implement methods to enable effective capturing the emerging gas at its source. Currently, absorption processes based on amine-containing solvents have been applied for post combustion CO₂ capture. The main drawbacks of this technology are high capital and operation costs, as well as high energy demand for regeneration of this liquid sorbents. The CO₂ sequestration using solid adsorbents is more promising technique due to lower operational costs and greater chemical flexibility. More recently, mesoporous silicas, MCM-41, MCF and SBA-15 functionalized with molecules containing amino groups have been studied as solid CO₂ adsorbents. Despite the promising results obtained in the laboratory, powder form (5-50 μm) of such adsorbents limits their use on industrial scale.

In the present work, new structural carbon dioxide sorbents based on polyamines modified silica monoliths with bimodal pore structure were proposed. Monoliths in the form of cylinders (5 x 5 mm) were synthesized following the procedure described in paper [5]. SBA-15 mesostructured silica used as reference material was prepared according to Ref. [6]. Both carriers were impregnated with polyethyleneimine (PEI) or grafted using trimethoxysilylpropyl modified polyethyleneimine (AM). The nominal content of amine was in the range of 30-75 wt.%. The low temperature nitrogen adsorption was applied to determine textural properties of synthesized materials. Incorporation of functional groups was confirmed by FT-IR spectroscopy. The amount of amine groups anchored to the silica surface was determined by thermogravimetric method. CO₂ adsorption tests were carried out in a column at 75°C under atmospheric pressure, and CO₂ flow rate was 90 ml·min⁻¹. The sorption capacity of the materials were determined by thermogravimetry. The mass loss associated with the desorption of carbon dioxide was measured. Desorption was carried out at 130°C under nitrogen flow for 1 h.

Monolithic support featured bimodal mesopore structure (small mesopores with diameters of 2.5 nm and larger ones with diameters of 20 nm) with high surface area of 331 m²·g⁻¹ and mesopore volume of

1.18 cm³·g⁻¹. The surface area and mesopore volume of sorbents significantly decreased after functionalization. Additionally, a disappearance of small mesopores was observed. The structural analysis confirmed that mesopores in PEI-loaded sorbent (M-PEI50) were completely filled with polyethyleneimine, while in M-AM50, only 75% of mesopore volume was occupied by polyamines.

Adsorption capacity increased with PEI loading to reach a maximum of 3.2 mmolCO₂·g⁻¹ for sample M-PEI50. A similar trend was observed for monoliths functionalized with AM. In this case, the highest CO₂ uptake (2.75 mmolCO₂·g⁻¹) was reported for M-AM50. Further increase in polyamine loading, resulted in a reduction of CO₂ sorption capacity. This can be attributed to the packing effect of polyamines on the silica surface of the monoliths.

Similar adsorption tests were carried out using SBA-15 as a polyamines carrier. However, the sorption capacity, was lower of 13% and 60% than those found in M-PEI50 and M-AM50, respectively.

To conclude, silica monoliths functionalized with polyamine PEI showed a higher sorption capacity than samples modified with polyamine AM. The highest sorption capacity was achieved for sorbents containing 50 wt.% of polyamines. Moreover, the proposed monolithic sorbents can be used as a packing of adsorption columns contrary to powdered materials based on SBA-15.

Received: 16.09.2016 r.

Accepted: 26.10.2016 r.

ELŻBIETA SZCZYRBA¹, ANNA SZCZOTKA¹, GRAŻYNA BARTELMUS¹, AGNIESZKA GĄSZCZAK¹, IZABELA GREŃ², HANNA KOLARCZYK¹

KOMETABOLICZNA BIODEGRADACJA 4-CHLOROFENOLU PRZEZ SZCZEP *STENOTROPHOMONAS MALTOPHILIA* KB2

1. Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice
2. Katedra Biochemii, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach ul. Jagiellońska 28, 40-032 Katowice

W pracy badano biodegradację 4-chlorofenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w układzie kometabolicznym z fenolem jako substratem wzrostowym. Eksperymenty prowadzono w reaktorze okresowym, w temperaturze 30°C, przy pH środowiska 7 i natlenieniu rzędu 5–7 mg_{tlenu}·l⁻³. Zmieniając w szerokim zakresie początkowe stężenia fenolu (50 do 300 g·m⁻³) i 4-chlorofenolu (25 do 100 g·m⁻³) analizowano wpływ zmian stężeń obu substratów na szybkość ich transformacji i wzrost biomasy. Oszacowano również wartości współczynnika wydajności transformacyjnej substratu wzrostowego (*W*) oraz współczynnika *f*, wskazującego, jaka część równoważników redukcyjnych z utlenienia fenolu została użyta do transformacji 4-chlorofenolu.

Słowa kluczowe: kometabolizm, fenol, chlorofenol

The cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain in the presence of phenol as the sole carbon and energy source was studied. The experiments were carried out in a batch bioreactor. The tests were conducted at 30°C, pH 7 and oxygenation maintained at the level of 5–7 mg·l⁻³. The effect of changes in initial concentration of both substrates on the rate of biomass growth and substrates transformation were analyzed. The initial concentration of phenol was changed within the range of 50–300 g·m⁻³ and 4-chlorophenol within the range of 25–100 g·m⁻³. The values of growth substrate transformation yield (*W*) and the *f* coefficient, indicating the fraction of reductant from phenol oxidation used to transform 4-chlorophenol, were also estimated.

Keywords: cometabolism, phenol, chlorophenol

1. WPROWADZENIE

Zdobycze cywilizacyjne poprawiły warunki życia ludzi, lecz jednocześnie przyczyniły się do wzrostu zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Toksyczne związki przeniknęły do atmosfery, wody i gleby. Od dawna dysponujemy technikami usuwania zanieczyszczeń, wykorzystującymi procesy fizykochemiczne (absorpcja, adsorpcja czy katalityczne utlenianie). Praktyka wykazała jednak, że fizykochemiczne

metody są stosunkowo drogie i mało efektywne, szczególnie przy małych stężeniach zanieczyszczenia w oczyszczanym strumieniu. Przyjaznym dla środowiska naturalnego rozwiązaniem jest zastosowanie technologii opartych na metodach biologicznych, które są stosunkowo tanie i nie generują toksycznych, wtórnych produktów pośrednich [1].

Chlorowane związki organiczne stanowią jedną z głównych grup zanieczyszczeń środowiska. Ze względu na toksyczność, jaką wykazują nawet w niewielkich stężeniach oraz zdolność do bioakumulacji, zostały one zakwalifikowane jako zanieczyszczenia pierwszej kategorii i umieszczone na priorytetowej liście zarówno przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA), Agencję ds. Substancji Toksycznych oraz Rejestru Chorób (ATSDR), jak i Unię Europejską [2, 3]. Przykładem związku o istotnym znaczeniu środowiskowym jest 4-chlorofenol (4-CP). Związek ten jest półproduktem w syntezie insektycydów, herbicydów, konserwantów, środków antyseptycznych i dezynfekujących. Jest on używany również do produkcji leków, barwników, środków zapachowych, jako rozpuszczalnik przy ekstrakcji związków siarki i azotu z węgla oraz selektywny rozpuszczalnik w procesach rafinacji olejów mineralnych [4, 5]. Dawniej stosowany był powszechnie jako środek dezynfekujący i antyseptyczny, dzisiaj jego rolę przejęły inne substancje [6]. Jego obecność w środowisku jest głównie wynikiem chlorowania ścieków, procesów bielenia w przemyśle tekstylnym i papierniczym oraz rozpadu fenoksyherbicydów [7]. Wody pochodzące z tych przemysłów są bogate w rozpuszczalne w wodzie monochlorofenole i niewłaściwe ich traktowanie może skazić gleby i wody podziemne. 4-chlorofenol jest toksyczny przede wszystkim dla układu nerwowego, przyczyniając się do demielinizacji włókien nerwowych oraz obniżenia stężenia wszystkich neuroprzekazników. Badania przeprowadzone na zwierzętach potwierdziły również jego toksyczny wpływ na narządy wewnętrzne, w tym działanie hepatotoksyczne [2, 4, 8]. Jego obecność w wodzie jest wyczuwalna już przy stężeniach rzędu ppb, nadając jej nieprzyjemny smak i zapach (próg smakowy to $\sim 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, zapachowy $\sim 33 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) [2].

Wiele związków aromatycznych obecnych w środowisku łatwo ulega biodegradacji przez mikroorganizmy, jednak ich chlorowcopochodne są bardziej trwałe i często toksyczne dla większości mikroorganizmów [9]. W literaturze można znaleźć informacje na temat mikrobiologicznego rozkładu chlorofenoli, zarówno na drodze tlenowej, jak i beztlenowej, prowadzonego zarówno przez bakterie, jak i grzyby. Jednak tylko nieliczne mikroorganizmy są w stanie wykorzystać je jako jedyne źródło węgla i energii [6, 10], najczęściej są one transformowane w procesach kometabolicznych.

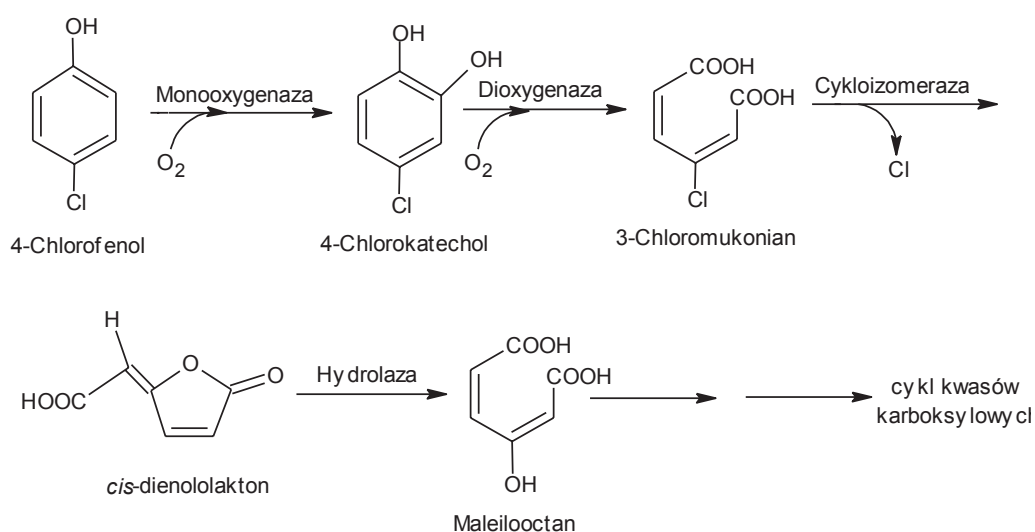
Criddle [11], powołując się na pracę Horvatha [12], definiuje kometabolizm jako transformację niewzrostowego substratu, która zachodzić może zarówno w obecności substratu wzrostowego, jak i w hodowlach komórek w fazie spoczynku (ang. resting cells), lecz aktywnych metabolicznie, nie zawierających substratu wzrostowego [13]. Mianem substratu wzrostowego określane jest donor elektronów, który zapewnia

zdolność redukcyjną oraz energię dla wzrostu mikroorganizmów i podtrzymania ich funkcji życiowych (przemiany podstawowej). Substrat wzrostowy indukuje wiele kometabolicznych enzymów i kofaktorów, chociaż wiele kometabolicznych czynników może być indukowanych przez inne czynniki, lub mogą być produkowane konstytucyjnie. Z kolei transformacja substratu niewzrostowego w ogóle nie dostarcza węgla i energii do wzrostu komórek (jest on wówczas nazywany kometabolitem) albo też zapewnia je w niedostatecznych ilościach. Główne czynniki, warunkujące dość powszechne występowanie kometabolizmu wśród mikroorganizmów, to szeroka specyficzność substratowa enzymów, odpowiedzialnych za kometaboliczne reakcje oraz obecność kofaktorów, będących uniwersalnymi źródłami elektronów, takich jak NAD(P)H i FADH₂. W związku z tym substraty niewzrostowe, które są strukturalnie podobne do substratów wzrostowych, mogą wiązać się z enzymami odpowiedzialnymi za ich metabolizm i ulegać transformacji poprzez ich niespecyficzną aktywność. W szczególności dotyczy to enzymów utleniających (oksygenaz) [14]. Ponieważ aktywne miejsca enzymów, które katalizują kometaboliczne reakcje mogą reagować zarówno z substratem wzrostowym, jak i szeroką gamą kometabolitów, stąd pomiędzy substratami wystąpić może inhibicja kompetycyjna, której wynikiem jest obniżenie szybkości transformacji każdego z nich [15]. Rolę substratów wzrostowych mogą pełnić także substancje nie będące strukturalnymi analogami kometabolitów, ale należące do grupy łatwo przyswajalnych źródeł węgla, np. cukry proste czy aminokwasy. Poza podtrzymywaniem wzrostu komórek, taki substrat wzrostowy indukuje kofaktory, niezbędne do przebiegu reakcji kometabolicznych.

Termin kometabolizm jest tradycyjnie stosowany dla procesów utleniania, jednak wiele procesów redukcji również z powodzeniem można opisać za pomocą przedstawionej powyżej definicji. Wiele związków, zawierających jeden-/dwa chlorowane węgle, jest koredukowanych przez bakterie redukujące siarczany (VI), bakterie metanogenne, fakultatywne anaeroby, acetobakterie i clostridia.

Kinetyka kometabolicznych przemian może być czynnikiem limitującym w procesach bioremediacji. Stąd odpowiednie wyrażenia matematyczne, opisujące te zjawiska, są kluczowe dla opisanie szybkości procesu, w którym substancje, często bardzo szkodliwe dla środowiska, są utylizowane w drodze kometabolizmu. Tym bardziej, że kinetyka tych przemian jest często bardzo złożona, a co za tym idzie trudna do opisanie.

Przedmiotem badań niniejszej pracy był kometaboliczny rozkład 4-chlorofenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w obecności fenolu jako łatwego do mineralizacji substratu wzrostowego oraz analiza interakcji pomiędzy obydwoma substratami.



Rys. 1. Zmodyfikowany szlak *ortho* biodegradacji 4-CP [10]
 Fig. 1. 4-CP degradation via modified *ortho* cleavage pathway [10]

Wybór fenolu jako substratu wzrostowego wydaje się być rozwiązaniem optymalnym. Reakcje enzymatyczne, składające się na szlak rozkładu fenolu, można zgrupować w trzy kluczowe etapy degradacyjne. Pierwszy związany jest z utlenieniem wyjściowej struktury związku aromatycznego, z udziałem monoooksygenazy fenolowej, do centralnego metabolitu, tj. katecholu. Drugi etap obejmuje reakcje rozszczepienia struktury aromatycznej z wykorzystaniem dioksygenaz, a trzeci dalsze przemiany produktów rozszczepienia do intermedatów cyklu Krebsa [16]. Szlak rozkładu 4-chlorofenolu [17] i fenolu [18] cechuje duże podobieństwo enzymów, a istotną różnicą w specyficzności enzymów, uczestniczących w rozkładzie chlorowanej struktury aromatycznej, jest zdolność do przemiany związków zawierających podstawnik chlorowy lub zdolność do jego usuwania. Na rysunku 1 przedstawiono zmodyfikowany mikrobiologiczny szlak rozkładu 4-CP. Pierwszym etapem jest reakcja hydroksylacji do kluczowego intermedatu – chlorokatecholu, katalizowana przez monoooksygenazę chlorofenolową [EC 1.14.13], enzym zależny od NADH/NAD(P)H. Następnym etapem jest rozszczepienie pierścienia aromatycznego, katalizowane przez 1,2-dioksygenazę katecholową [EC 1.13.11.1], której produktem jest kwas 3-chloromukonowy. Związek ten jest następnie transformowany przez cykloizomerazę chloromukonianową [EC 5.5.1.7] do *cis*-dienololaktonu z jednoczesną eliminacją jonu Cl⁻ (dehalogenacja). Hydroliza, katalizowana przez hydrolazę dienololaktonową [3.1.1.45] przekształca go do maleilooctanu, który jest następnie przekształcany do intermedatów cyklu TCA [10].

2. KOMETABOLICZNY ROZKŁAD 4-CHLOROFENOLU

W literaturze znaleźć można wiele opracowań, których autorzy badali procesy rozkładu 4-chlorofenolu w układach kometabolicznych, stosując różne mikroorganizmy i różne substraty wzrostowe. W niniejszej pracy skupiono uwagę jedynie na tych opracowaniach, w których substratem wzrostowym był fenol. Związek ten nie tylko łatwo indukuje monooksygenazę, niezbędną do transformacji 4-CP, ale jednocześnie, w wyniku jego utlenienia, uwalniane są elektrony niezbędne do regeneracji NAD(P)H, również zużywanego podczas tej transformacji [19]. Niestety, obydwa substraty, fenol i 4-chlorofenol, hamują wzajemnie szybkość swej biodegradacji. W Tabeli 1 zestawiono ważniejsze dane literaturowe, podając stosowane w badaniach zakresy zmian stężeń obu substratów.

Analiza danych literaturowych, zestawionych w Tabeli 1, wydaje się potwierdzać, że kluczowe dla analizy i zrozumienia interakcji, zachodzących w układzie fenol/4-CP, były prace Saeza i Rittmanna [19], Kima i Hao [14] oraz Wanga i Loha [31, 32, 33].

Saez i Rittmann [19] przeprowadzili eksperymenty dla dwóch wartości początkowego stężenia fenolu, równych $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ i $175 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ zmieniając początkową dawkę 4-CP. W pierwszej serii wartości stosunku fenol/4-CP były równe 2; 1 i 0,66, natomiast w drugiej 7; 3,5 i 1,75. Jedynie w testach, w których stosunek fenol/4-CP równy był 2; 7 i 3,5 uzyskano całkowitą biodegradację 4-CP, jednak nawet dla najniższych dawek obu substratów (50/25) czas ich rozkładu wynosił 35 godzin dla fenolu i 65 godzin dla 4-CP.

Równoczesna transformacja obu substratów zaczynała się po trwającej ~25 godzin fazie zastoju, przy czym fenol był degradowany znacznie szybciej niż 4-CP. Wyczerpanie fenolu zatrzymywało wzrost bakterii, ale transformacja 4-chlorofenolu trwała dalej, chociaż znacznie wolniej. Wg autorów, parametrem, który wskazuje, czy 4-CP będzie całkowicie zdegradowany, jest wartość stosunku $(4\text{-CP}/X)$, określona w momencie całkowitego wyczerpania fenolu; dla $(4\text{-CP}/X) \leq 0,21$ należy oczekiwać pełnej transformacji kometabolitu, natomiast dla $(4\text{-CP}/X) \geq 0,38$ pozostanie on w hodowli. Wyniki doświadczeń wskazały, że oba substraty współzawodniczą o centrum aktywne monooksygenazy, a utleniony intermediat fenolu może również konkurować z 4-CP o miejsce regulatorowe enzymu.

Tabela 1. Zestawienie danych literaturowych odnoszących się do kometabolicznej transformacji 4-CP z fenolem

Table 1. Comparison of the literature data referring to cometabolic transformation of 4-CP with phenol

Mikroorganizm	Stężenie fenolu, mg·l ⁻³	Stężenie 4-CP, mg·l ⁻³	Temp., °C	Literatura
<i>Burkholderia tropicalis</i>	200	20	33±2	[7]
<i>Alcaligenes eutrophus</i>	250–700	60	25–29	[9]
<i>Acinetobacter</i>	55–297	23–46,5	30	[14]
<i>Pseudomonas putida</i> PpG4 (ATCC 17453)	50 lub 175	25–100	23–26	[19]
<i>Pseudomonas putida</i> LY1	20–400	15 lub 40	25	[20]
<i>Pseudomonas</i> sp. cbp1-3*	100–600	60–150	30	[21]
<i>Comamonas testosteroni</i> CECT326T	40–180	20 lub 40	30	[22]
<i>Candida tropicalis</i> W1	150	150	b.d.	[23]
<i>Rhodococcus</i> sp. RSP8*	5–1600	5–250	37	[24]
osad czynny	525	105–2100	20–35	[25]
<i>Candida tropicalis</i> CTM2*	0–800	400	30	[26]
<i>Candida tropicalis</i>	100–800	350 lub 420	30	[27]
mieszana kultura bakterii	5–500	10–50	25	[28]
<i>Pseudomonas putida</i> (ATCC 49451)	150–300	50–100	30	[29]
<i>Comamonas testosteroni</i> *CPW301	28,2; 56,4; 92,1	38,6; 77,2; 126	30	[30]

* Mikroorganizm może wykorzystywać 4-CP jako jedyne źródło węgla

Jeśli fenol jest utleniany z dostatecznie dużą prędkością, a więc produkowana jest dostatecznie duża ilość katecholu, wówczas 4-CP nie może wiązać się efektywnie z monooksygenazą i w ten sposób zredukowany jest dezaktywujący enzym wpływ 4-CP, ale równocześnie nie jest on transformowany. Jeśli natomiast fenol nie jest dostępny w dostatecznie dużym stężeniu, wówczas 4-CP konkuruje z nim o aktywne miejsce enzymu (inhibicja kompetycyjna). Równie wysoki stosunek obydwu substratów, niezbędny dla ich całkowitej transformacji, wykazali Wang i wsp. [20] dla *Pseudomonas putida* LY1. Efektywna kometaboliczna transformacja 4-CP była możliwa wówczas, gdy stosunek stężeń fenolu i 4-chlorofenolu był nie mniejszy niż 1,25.

Inhibicję kompetycyjną można wyeliminować, jeśli oba substraty będą transformowane przez różne enzymy. Jeśli kometabolit jest zdolny indukować enzymy dla własnej transformacji, wówczas substrat wzrostowy jest odpowiedzialny jedynie za wzrost mikroorganizmów i regenerację kofaktorów.

Wang i Loh [31, 32, 33] badali biodegradację 4-CP z użyciem szczepu *Pseudomonas putida* ATCC 49451 w obecności fenolu oraz dodatkowego źródła węgla. Autorzy stosowali jako dodatkowy substrat wzrostowy glutaminian sodu lub glukozę. Oba substraty wzrostowe spełniały wówczas odmienne funkcje. Specyficzny substrat (fenol) był odpowiedzialny za indukcję enzymów transformacyjnych, natomiast dodatkowy substrat wspomagał wzrost mikroorganizmów, czego konsekwencją była redukcja toksycznego wpływu 4-CP, a tym samym wzrost szybkości jego biodegradacji. Suplementacja hodowli dodatkowym źródłem węgla w postaci glukozy powodowała jednak obniżenie pH roztworu, w wyniku tworzenia się dużych ilości kwaśnych metabolitów (kwas octowy, mlekowy itp.), co źle wpływało na aktywność enzymów transformacyjnych. Również Tobajas i wsp. [22] stosowali dwusubstratowy układ fenol-glukoza w procesie biodegradacji 4-CP. Autorzy wykazali, że dodatek glukozy w ilości $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ do roztworu zawierającego $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ fenolu i $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 4-CP obniża dwukrotnie czas transformacji substratów (z 18 do 9 godzin). Dwukrotne zwiększenie stężenia glukozy nie przyniosło znaczących zmian w szybkości degradacji obu substratów.

Kim i Hao [14] stosowali w badaniach komórki *Acinetobacter* sp. indukowane fenolem. Całkowitą transformację 4-chlorofenolu uzyskiwali wówczas, gdy stosunek fenol/4-CP był większy od 4. Przyczyną tego była prawdopodobnie niedostateczna ilość równoważników redukcyjnych NAD(P)H, otrzymywanych w wyniku utlenienia fenolu. Dwukrotne zwiększenie stężenia 4-CP (z 25 do $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), przy stężeniu fenolu $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, spowodowało dwukrotny wzrost czasu transformacji obu substratów, co świadczy o inibicji kompetycyjnej pomiędzy substratami. Obliczona przez autorów wartość wydajności transformacyjnej, wskazująca, ile gramów fenolu zostało zużyte tylko na transformację 4-CP, wahała się w granicach 0,78–1,57.

Jiang i wsp. [27], w wyniku napromieniowania laserem dzikiego szczepu *Candida tropicalis*, uzyskali mutant, oznaczony symbolem CTM 2. Jego zdolność do wykorzystania 4-chlorofenolu jako jedynego źródła węgla wzrosła z $350 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ do $400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Badane przez Sinha i wsp. [24] bakterie *Rhodococcus* sp. RSP8 również są w stanie wykorzystać oba substraty, tj. fenol i 4-CP, jako źródło węgla i energii. Gdy są utylizowane wspólnie, obserwuje się silne wzajemne interakcje inhibujące ich transformację. Przedstawiony przegląd ważniejszych danych literaturowych wskazuje, że obecnie badania są ukierunkowane na poszukiwanie mikroorganizmów, które są w stanie efektywnie i w rozsądnym przedziale czasu zdegradować oba substraty oraz znalezienie sposobu zmniejszenia toksyczności obu substratów w stosunku do mikroorganizmów.

3. MATERIAŁY I METODY

Szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, pochodzący z kolekcji Katedry Biochemii Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (przechowywany pod numerem E-113197 w kolekcji VTT

w Finlandii), został wyizolowany z osadu czynnego oczyszczalni ścieków w Bytomiu – Miechowicach. W badaniach procesu biodegradacji fenolu [34] szczep wykazał wysoką aktywność biodegradacyjną i odporność na inhibitujący jego wzrost wpływ dużych stężeń fenolu. Stąd następnym etapem badań było sprawdzenie jego aktywności w kometabolicznej transformacji 4-chlorofenolu w obecności fenolu. Szczep przechowywany był na skosach agarowych w temperaturze 4°C.

Skład pożywki mineralnej, w której hodowano bakterie i prowadzono badania przedstawiony został we wcześniejszym opracowaniu [34].

Badania prowadzono w bioreaktorze Biostat B firmy Sartorius (USA) o objętości roboczej 2,7 dm³ (objętość hodowli 1,5 dm³). Aparat wyposażony był w czujnik temperatury, elektrody pH i pO₂. Badania prowadzono w środowisku o odczynie pH 7, w temperaturze 30°C, przy obrotach mieszadła 300 rpm, utrzymując natlenienie roztworu na poziomie 5–7 mg·l⁻¹.

Stężenie mikroorganizmów oznaczano metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr HACH 3900), mierząc absorbancję próbek zawiesiny przy długości fali $\lambda = 550$ nm. Przed rozpoczęciem badań przygotowano krzywe wzorcowe, umożliwiające przeliczenie absorbancji na stężenie suchej masy komórek.

Zmiany stężenia substratu wzrostowego (fenol) i niewzrostowego (4-CP) w płynie hodowlanym określano za pomocą chromatografu cieczowego firmy Waters, wyposażonego w pompę gradientową Waters 1525 oraz dwufalowy detektor UV-VIS Waters M2487. Rozdział prowadzono na kolumnie z odwróconym układem faz (Spherisorb ODS2, 5 μ m, 150×4,6 mm). Jako fazę ruchomą stosowano układ metanol – 1% wodny roztwór kwasu octowego w stosunku 40:60 (v:v). Natężenie przepływu eluentu wynosiło 1 ml·min⁻¹. Detekcję prowadzono przy długości fali $\lambda = 272$ nm. Przed analizą pobrane z biostatu próbki odwirowywano, odfiltrowywano w filtrze strzykawkowym (średnica porów 0,2 μ m) i rozcieńczano wodą w stosunku 1:1.

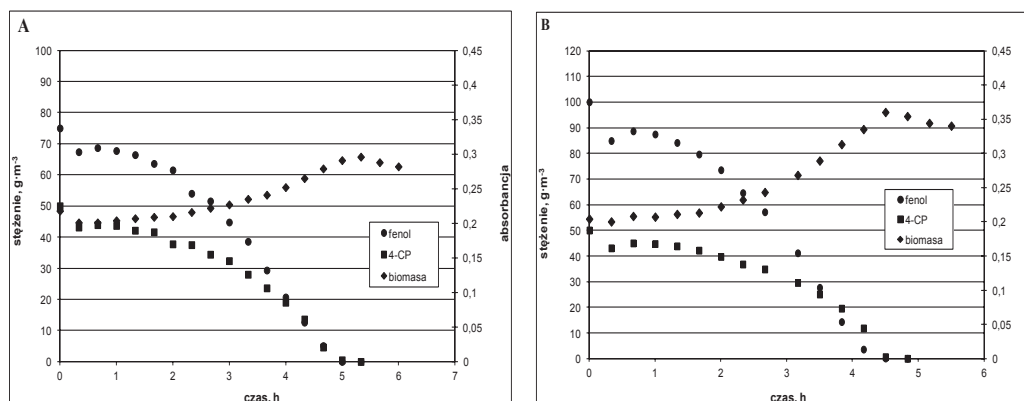
4. WYNIKI BADAŃ

4.1 BIODEGRADACJA 4-CP JAKO JEDYNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA I ENERGII

Dla sprawdzenia, czy stosowany w badaniach szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 może wykorzystywać 4-chlorofenol jako jedyne źródło węgla i energii dla wzrostu komórek, przeprowadzono serię testów, zmieniając początkowe stężenie 4-CP w granicach 10–50 g·m⁻³. Nie zaobserwowano ani znaczącego ubytku substratu, ani wzrostu ilości biomasy. Niewielki, rzędu kilku procent, ubytek substratu był zapewne spowodowany faktem, że szczep namnażany był na fenolu, który indukuje enzymy niezbędne do rozkładu 4-chlorofenolu, a zatem niewielkie ilości enzymów mogły być tą drogą wprowadzone do hodowli. Eksperymenty potwierdziły, że szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 nie potrafi wykorzystać 4-CP jako jedyne źródła węgla i energii.

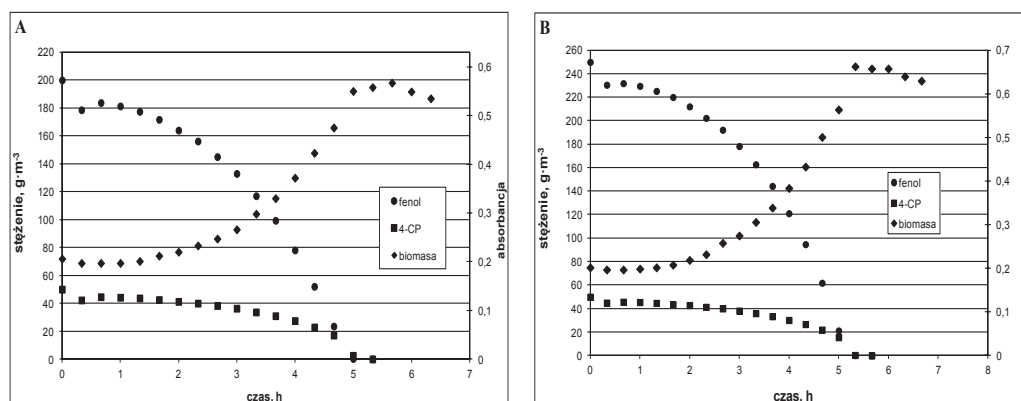
4.2 WPLYW FENOLU NA BIODEGRADACJĘ 4-CHLOROFENOLU

Badania procesu kometabolicznej transformacji 4-chlorofenolu (substrat niewzrostowy, kometabolit) w obecności fenolu (substrat wzrostowy, źródło węgla i energii) przeprowadzono w dwóch seriach. Seria pierwsza obejmowała hodowle prowadzone przy stałym początkowym stężeniu 4-CP, wynoszącym $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, natomiast początkowe stężenie fenolu zmieniano w kolejnych eksperymentach w granicach $50\text{--}300 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Tabela 2). Rysunki 2 i 3 przedstawiają zmiany w czasie stężeń obu substratów i biomasy dla 4 wybranych wartości stosunku fenol/4-CP.



Rys. 2. Zmiana stężenia fenolu, 4-CP i biomasy w czasie dla stosunku początkowych stężeń fenol/4-CP równych 75/50 (A) i 100/50 (B)

Fig. 2. Time-dependent curves of phenol and 4-CP degradation and cell growth for initial concentration ratio of phenol to 4-CP 75/50 (A) and 100/50 (B)



Rys. 3. Zmiana stężenia fenolu, 4-CP i biomasy w czasie dla stosunku początkowych stężeń fenol/4-CP równych 200/50 (A) i 250/50 (B)

Fig. 3. Time-dependent curves of phenol and 4-CP degradation and cell growth for initial concentration ratio of phenol to 4-CP 200/50 (A) and 250/50 (B)

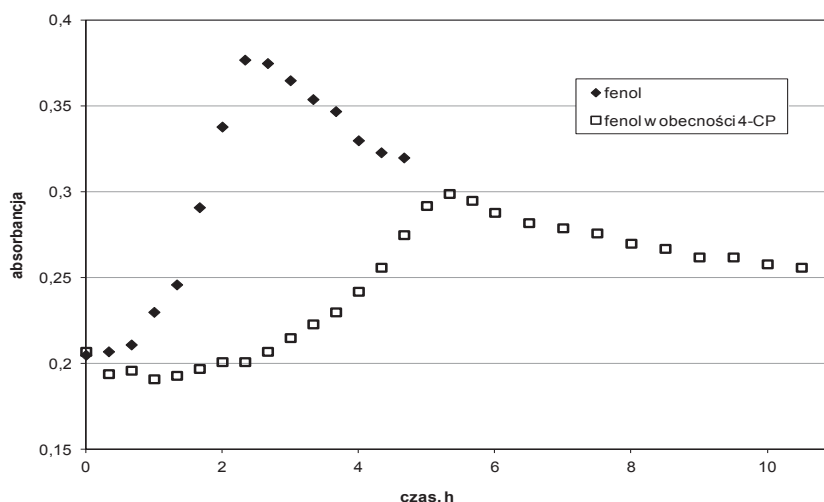
Tabela 2. Parametry kometabolicznej degradacji 4-chlorofenolu w obecności różnych stężeń początkowych fenolu
 Table 2. Parameters of cometabolic degradation of 4-CP in the presence of phenol at various initial concentration

Stężenie substratów, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		$dX,$ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	W	f	4-CP/ fenol	Fenol/4-CP	Czas, po którym stężenie substratów = 0, min
fenol	4-CP						
50	50	12,57	1,627	0,614	1,000	1	360
50	50	16,55	2,000	0,500	1,000	1	330
75	50	31,88	1,876	0,355	0,667	1,5	320
75	50	28,20	1,551	0,430	0,667	1,5	340
100	50	47,82	1,876	0,267	0,500	2	290
100	50	40,77	1,335	0,375	0,500	2	280
125	50	61,93	1,665	0,240	0,400	2,5	280
125	50	56,10	1,277	0,313	0,400	2,5	300
150	50	69,28	1,143	0,292	0,333	3	290
150	50	67,44	1,074	0,310	0,333	3	290
200	50	110,67	1,652	0,151	0,250	4	320
200	50	110,67	1,652	0,151	0,250	4	320
250	50	142,86	1,618	0,124	0,200	5	320
250	50	141,32	1,504	0,133	0,200	5	340
300	50	175,05	1,586	0,105	0,167	6	340
300	50	172,59	1,417	0,118	0,167	6	306

Należy nadmienić, że dla całego badanego zakresu zmian stosunku masowego fenol/4-CP (1–6), oba substraty były degradowane równocześnie, a czas ich degradacji nie przekraczał 6 godzin. Świadczy to o dużej aktywności testowanego szczepu. Dla porównania: w pracy [20] dawka $50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ fenolu i $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 4-CP była degradowana przez bakterie *Pseudomonas putida* LY1 w ciągu 65 godzin, natomiast dawka $200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ fenolu i $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 4-CP przez około 120 godzin.

Duża początkowa dawka fenolu (rys. 3a, 3b) powodowała, że to on był degradowany jako pierwszy; wyraźny rozkład 4-chlorofenolu rozpoczynał się, gdy stężenie fenolu obniżało się do $\sim 150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Świadczy to o wyraźnej inhibicji kompetycyjnej substratów. Gdy stosunek fenolu do 4-CP jest wysoki, współzawodnictwo jest zdominowane przez utlenianie fenolu, a zatem 4-CP nie może połączyć się efektywnie z monooksygenazą [22]. W momencie całkowitego wyczerpania fenolu praktycznie kończyła się faza wzrostu komórek, po czym natychmiast, lub po bardzo krótkiej fazie stacjonarnej, zaczynała się faza zamierania.

Porównując wzrost szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w hodowli mono- i dwusubstratowej (rys. 4) można stwierdzić wyraźną inhibicję wzrostu mikroorganizmów przez dodatek do roztworu toksycznego kometabolitu.



Rys. 4. Zmiana stężenia biomasy (OD) w hodowli mono- ($C_{\text{fenolu}} = 75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) i dwusubstratowej ($C_{\text{fenolu}} = 75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, $C_{4\text{-CP}} = 50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)

Fig. 4. Changes in biomass concentration (OD) in mono- ($C_{\text{Ph}} = 75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) and dual-substrate ($C_{\text{Ph}} = 75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, $C_{4\text{-CP}} = 50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) cultures

Biodegradacja fenolu dostarcza reduktorów dla wzrostu komórek i transformacji 4-CP [14]. Pomijając zużycie substratu w wyniku metabolizmu endogenego, sformułować można bilans masowy substratu wzrostowego. I tak, fenol zużywany jest na transformację kometabolitu oraz na wzrost biomasy, co można zapisać jako:

$$-\Delta S_g = -\frac{\Delta S_c}{W} + \frac{\Delta X}{Y_{X/S}} \quad (1)$$

gdzie: ΔS_g , ΔS_c , ΔX to zmiany stężenia substratów wzrostowego i niewzrostowego oraz biomasy ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), W to wydajność transformacyjna substratu wzrostowego ($\text{g}_{4\text{-CP}}/\text{g}_{\text{fenolu}}$ zużytego wyłącznie na transformację kometabolitu), natomiast $Y_{X/S}$ to współczynnik wydajności biomasy w hodowlach bez 4-CP. Dla szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 jego wartość wynosi 0,652 [34]. Przekształcając zależność (1) otrzymać można równanie, umożliwiające obliczenie wartości W :

$$W = \frac{\Delta S_c}{\Delta S_g + \frac{\Delta X}{Y_{X/S}}} \quad (2)$$

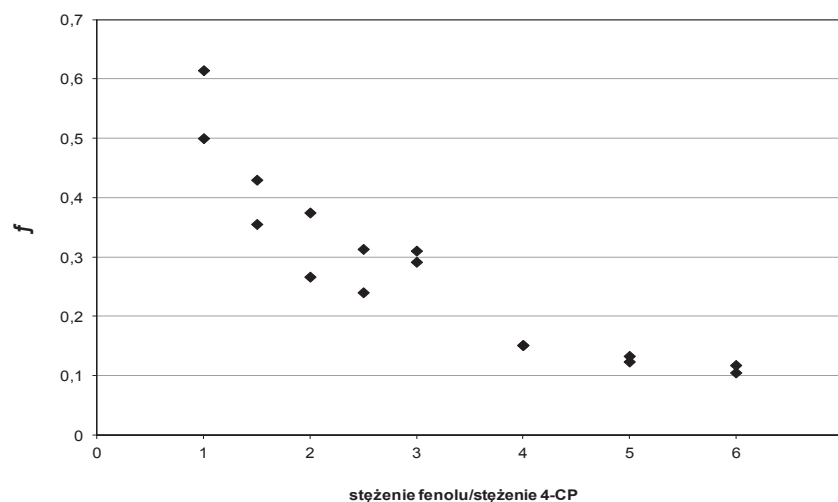
W tabeli 2 zestawiono wyestymowane wartości W , które zmieniały się w zakresie 1,1–2, co świadczy o dużej aktywności transformacyjnej testowanych mikroorganizmów. Dzieląc zależność (1) przez $(-\Delta S_g)$ i oznaczając:

$$f = 1 - \left(\frac{\Delta X}{(-\Delta S_g) \cdot Y_{X/S}} \right) \quad (3)$$

otrzymuje się współczynnik f wskazujący, jaka część równoważników redukcyjnych, otrzymywanych z utleniania fenolu jest zużywana na biodegradację 4-CP. Pozostała część, a więc $(1-f)$, to część zużywana na wzrost biomasy. Zatem:

$$1 - f = \frac{\Delta X}{(-\Delta S_g) \cdot Y_{X/S}} \quad (4)$$

Jak widać z tabeli 2, wraz ze wzrostem początkowego stężenia fenolu (przy $C_{4-CP} = \text{const.}$) maleje wartość współczynnika f , co jest zgodne z obserwacjami Kima i wsp. [14] oraz Wang'a i wsp. [20]. Przyczyną tego jest zapewne inhibicja kompetycyjna obydwóch substratów, która zależy od stężenia obu substancji w roztworze (rys. 5).



Rys. 5. Część równoważników redukcyjnych dostarczonych z utleniania fenolu zużyta na kometaboliczne przemiany, w zależności od początkowego stosunku stężeń fenolu i 4-CP

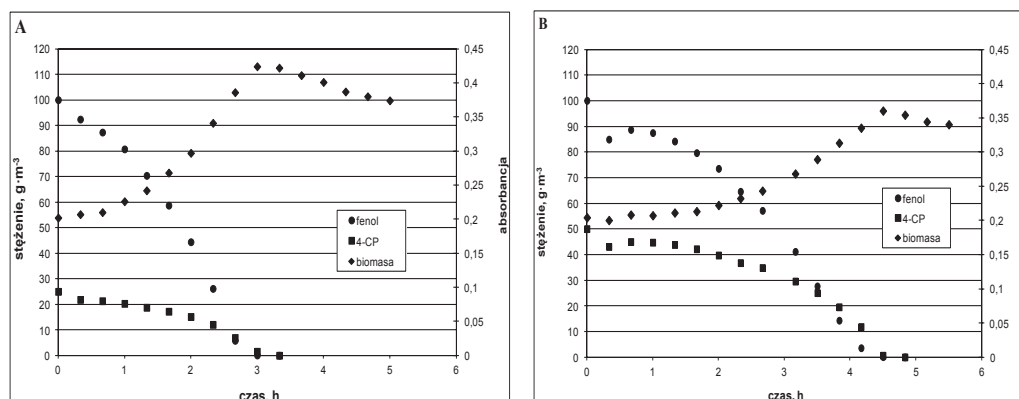
Fig. 5. Fraction of reductant supply from phenol oxidation used for cometabolism versus the initial (C_{Ph}/C_{4-CP}) ratio

4.3 WPŁYW 4-CHLOROFENOLU NA BIODEGRADACJĘ FENOLU

Dla sprawdzenia wpływu 4-CP na wzrost mikroorganizmów i degradację fenolu wykonano dwie serie eksperymentów (Tabela 3), w których dla stałych wartości stężenia fenolu, równych $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ i $75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, zmieniano w kolejnych hodowlach początkowe stężenie 4-CP w granicach $25\text{--}100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (rys. 6 i 7).

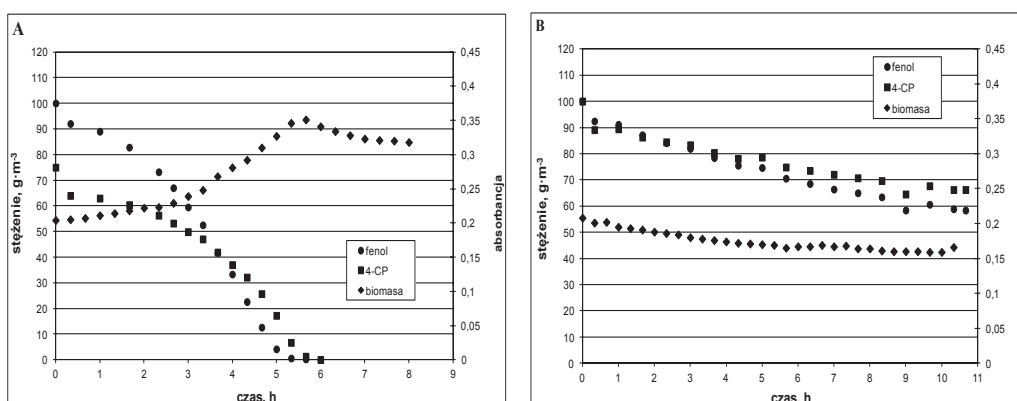
Tabela 3. Zestawienie wyników kometabolicznej degradacji różnych dawek 4-CP w obecności fenolu
 Table 3. Summarized results for cometabolic degradation of various concentration of 4-chlorophenol in the presence of phenol

Stężenie substratów, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$		$dX,$ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	W	f	4-CP/ fenol	Fenol/4-CP	Czas, po którym stężenie substratów = 0, min
fenol	4-CP						
75	25	44,45	3,664	0,091	0,333	3	180
75	25	45,37	4,619	0,072	0,333	3	200
75	50	31,88	1,876	0,355	0,667	1,5	320
75	50	28,20	1,551	0,430	0,667	1,5	340
75	75	15,63	1,450	0,690	1,000	1	440
75	75	21,46	1,776	0,563	1,000	1	420
75	100	Brak przyrostu biomasy, brak degradacji			1,333	0,75	
100	25	62,54	6,124	0,041	0,250	4	200
100	25	68,06	-5,707	-0,044	0,250	4	200
100	50	47,82	1,876	0,267	0,500	2	290
100	50	40,77	1,335	0,375	0,500	2	280
100	75	29,43	1,344	0,558	0,750	1,33	420
100	75	45,063	2,429	0,309	0,750	1,33	360



Rys. 6. Zmiana stężenia fenolu, 4-CP i biomasy w czasie dla stosunku początkowych stężeń fenol/4-CP równych 100/25 (A) i 100/50 (B)

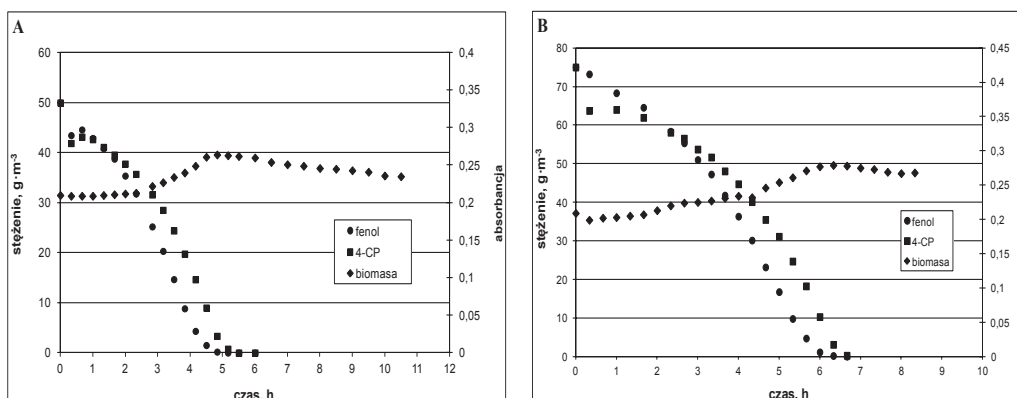
Fig. 6. Time-dependent curves of phenol and 4-CP degradation and cell growth for initial concentration ratio of phenol to 4-CP 100/25 (A) and 100/50 (B)



Rys. 7. Wpływ początkowego stężenia 4-CP na degradację substratów i wzrost biomasy dla początkowego stosunku stężeń fenol/4-CP: 100/75 (A) i 100/100 (B)

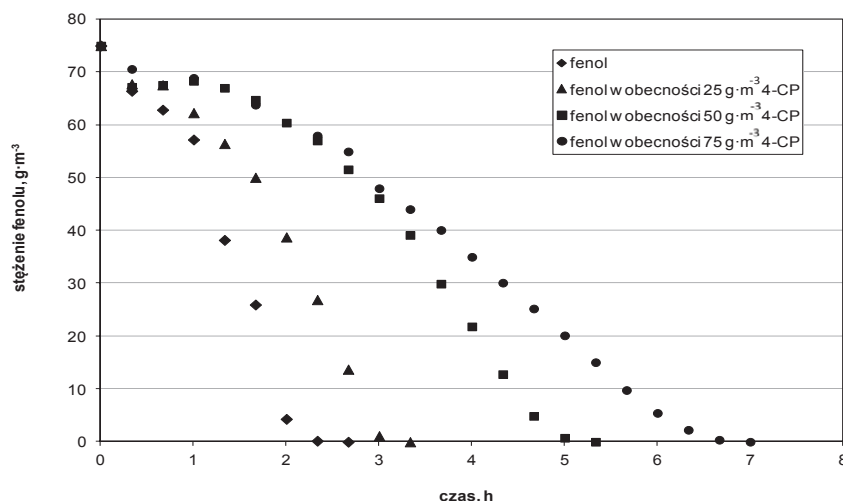
Fig. 7. Effect of initial 4-CP concentration on substrates degradation and cell growth for initial phenol/4-CP concentration ratio: 100/75 (A) i 100/100 (B)

Jak widać z rys. 7b, dla stężenia 4-CP rzędu $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, przy stosunku fenol/4-CP równym 1, w hodowli nie zaobserwowano ani wzrostu mikroorganizmów, ani efektywnej degradacji obu substratów, podczas gdy dla stężeń $50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ fenolu/ $50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 4-CP i $75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ fenolu/ $75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 4-CP, a więc również dla ich stosunku równego 1, oba substraty uległy całkowitej degradacji, chociaż wzrost biomasy nie był zbyt intensywny (rys. 8). Wynika z tego, że samo operowanie stosunkiem obu substratów jako kryterium efektywnej biodegradacji obu substancji nie jest właściwe.



Rys. 8. Biodegradacja fenolu, 4-CP i wzrost biomasy przy początkowych stężeniach obu substratów $50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (A) i $75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (B)

Fig. 8. Biodegradation of phenol, 4-CP and biomass growth at the initial concentration of both substrates: $50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (A) i $75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (B)

Rys. 9. Wpływ 4-CP na biodegradację fenolu ($C_{\text{fenolu}} = 75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)Fig. 9. Effect of 4-CP on phenol degradation ($C_{\text{Ph}} = 75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Porównując wyniki badań rozkładu fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 (rys. 9) w hodowli monosubstratowej oraz w obecności rozkładanego kometabolicznie 4-chlorofenolu stwierdzono, że wzrost początkowego stężenia 4-CP w roztworze wydłuża znacznie czas całkowitego rozkładu fenolu. Wzrost stężenia 4-chlorofenolu w hodowli, przy stałym stężeniu początkowym fenolu, wydaje się obniżać wydajność transformacyjną substratu wzrostowego (ze wzrostem stężenia 4-CP maleje wartość W), natomiast coraz większa część równoważników redukcyjnych jest zużywana na biodegradację 4-CP (rośnie znacząco wartość f).

WNIOSKI

Badania wykazały bardzo wysoką aktywność biodegradacyjną szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w hodowlach dwusubstratowych fenol/4-CP. Oba substraty były całkowicie degradowane w hodowlach, w których stosunek fenol/4-CP zmieniał się w granicach 1–6. Należy podkreślić, że całkowitą biodegradację obu substratów uzyskiwano w czasie nie dłuższym niż 6 godzin. Opracowanie zależności opisujących kinetykę kometabolicznego rozkładu 4-chlorofenolu w obecności fenolu jako łatwo przyswajalnego źródła węgla i energii, wymaga jeszcze wykonania serii badań rozkładu 4-CP przez komórki *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w fazie spoczynku (ang. resting cell).

OZNACZENIA – SYMBOLS

A_{550} – absorbancja mierzona przy długości fali 550 nm
absorbance by wave length 550 nm

f	– ilość reduktora wykorzystana na transformację 4-CP fraction of reductant used for 4-CP transformation
S_g	– stężenie substratu wzrostowego, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ growth substrate concentration
S_c	– stężenie substratu niewzrostowego, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nongrowth substrate concentration
W	– wydajność transformacji substratu wzrostowego ($\text{mg}_{4\text{-CP}}/\text{mg}_{\text{fenolu}}$ zużytego tylko na transformację 4-CP) growth substrate transformation yield ($\text{mg}_{4\text{-CP}}/\text{mg}_{\text{phenol}}$ solely used for 4-CP transformation)
X	– stężenie biomasy, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ biomass concentration
$Y_{x/s}$	– współczynnik wydajności dla czystego fenolu, $\text{g}_{\text{s.m.}}/\text{g}_{\text{substr.}}$ yield coefficient for phenol alone
4-CP	– 4-chlorofenol 4-chlorophenol
λ	– długość fali wave length

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1]. Klein J.A., Lee D.D., 1978. Biological treatment of aqueous wastes from usual conversion processes. *Biotechnol. Bioeng.*, 8, 379.
- [2]. U.S. Environmental Protection Agency, 1980. Ambient water quality criteria for chlorinated phenols. 440/5-80-032. U.S. Washington.
- [3]. ATSDR, 2015. Comprehensive environmental response, compensation and liability act (CERCLA), priority list of hazardous substances.
- [4]. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [5]. Gaofeng W., Hong X., Mei J., 2004. Biodegradation of chlorophenols. A review. *Chemical Journal on Internet.*, 6, 1-67.
- [6]. Field J.A., Sierra-Alvarez R., 2008. Microbial degradation of chlorinated phenols. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 7, 211-241.
- [7]. De Los Cobos-Vasconcelos D., Santoyo-Tepole F., Juarez-Ramirez C., Ruiz-Ordaz N., Galindez-Mayer C.J.J., 2006. Cometabolic degradation of chlorophenols by a strain of *Burkholderia* in fed-batch culture. *Enzyme Microb. Technol.*, 40, 57-60.
- [8]. <http://www.ciop.pl/>
- [9]. Hill G.A., Milne B.J., Nawrocki P.A., 1996. Cometabolic degradation of 4-chlorophenol by *Alcaligenes eutrophus*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 46, 163-168.
- [10]. Arora P.K., Bae H., 2014. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives. *Microb. cell fact.* 13, 1-31. (<http://www.microbialcellfactories.com/content/13/1/31>).
- [11]. Criddle C.S., 1993. The kinetics of cometabolism. *Biotechnol. Bioeng.* 41, 1048-1056.
- [12]. Horvath R.S., 1972. Microbial co-metabolism and the degradation of organic compounds in nature. *Bacteriol. Rev.*, 36 (2), 146-155.
- [13]. Aktas Ö., 2012. Effect of S0/X0 ratio and acclimation on respirometry of activated sludge in the cometabolic biodegradation of phenolic compounds. *Bioresource Technol.*, 111, 98-104. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.02.027.
- [14]. Kim M.H., Hao O.J., 1999. Cometabolic degradation of chlorophenols by *Acinetobacter* species. *Wat. Res.*, 33 (2), 562-574.

- [15]. Alvarez-Cohen L., Speitel Jr. G.E., 2001. Kinetics of aerobic cometabolism of chlorinated solvents. *Biodegradation*, 12, 105-126. DOI: 10.1023/A:1012075322466.
- [16]. Greń I., Guzik U., Wojcieszńska D., Łabużek S., 2008. Molekularne podstawy rozkładu ksenobiotycznych związków aromatycznych. *Biotechnologia*, 2 (81), 58-67.
- [17]. Wojcieszńska D., Guzik U., Hupert-Kocurek K., Siupka P., 2011. Mikrobiologiczny rozkład chlorofenoli, uciążliwych odpadów przemysłu chemicznego. *Przemysł Chemiczny*, 90 (8), 1515-1519.
- [18]. Wojcieszńska D., Greń I., Łabużek S., Respondek M., 2007. Specyficzność substratowa oraz wrażliwość monooksygenazy fenolowej ze szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 a jej potencjalne zastosowanie w bioremediacji środowiska. *Biotechnologia*, 2 (77), 181-191.
- [19]. Saéz P.B., Rittmann B.E., 1993. Biodegradation kinetics of a mixture containing a primary substrate (phenol) and an inhibitory co-metabolite (4-chlorophenol). *Biodegradation*, 4, 3-21. DOI: 10.1007/BF00701451.
- [20]. Wang Q., Li Y., Li J., Wang Y., Wang C., Wang P., 2015. Experimental and kinetic study on the cometabolic biodegradation of phenol and 4-chlorophenol by psychrotrophic *Pseudomonas putida* LY1. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 22, 565-573. DOI: 10.1007/s11356-014-3374-x.
- [21]. Liu J., Jia X., Wen J., Zhou Z., 2012. Substrate interactions and kinetics study of phenolic compounds biodegradation by *Pseudomonas* sp. cbp1-3. *Biochem. Eng. J.*, 67, 156-166. DOI:10.1016/j.bej.2012.06.008.
- [22]. Tobajas M., Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J., 2012. Enhancement of cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol induced with phenol and glucose as carbon sources by *Comamonas testosteroni*. *J. Environ. Manage.*, 95, 116-121. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.09.030.
- [23]. Wang J., Ma X., Liu S., Sun P., Fan P., Xia Ch., 2012. Biodegradation of phenol and 4-chlorophenol by *Candida tropicalis* W. *Procedia Environ. Sci.*, 16, 299-303. DOI: 10.1016/j.proenv.2012.10.042.
- [24]. Sinha P.K., Sinha A., Das M., 2011. Microbial removal of phenol and p-chlorophenol from industrial waste water using *Rhodococcus* sp. RSP8 and its growth kinetic modeling. *J. Water Resource Prot.*, 3, 634-642. DOI: 10.4236/jwarp.2011.38073.
- [25]. Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Casas J.A., Rodríguez J.J., 2009. Cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol by sequencing batch reactors at different temperatures. *Bioresource Technol.*, 100, 4572-4578. DOI:10.1016/j.biortech.2009.04.044.
- [26]. Jiang Y., Ren N., Cai X., Wu D., Qiao L. Lin S., 2008. Biodegradation of phenol and 4-chlorophenol by the mutant strain CTM 2. *Chin. J. Chem. Eng.*, 16, 796-800.
- [27]. Jiang Y., Wen J., Lan L. Hu Z., 2007. Biodegradation of phenol and 4-chlorophenol by the yeast *Candida tropicalis*. *Biodegradation*, 18, 719-729. DOI: 10.1007/s10532-007-9100-3.
- [28]. Lee C.-Y., Lee Y.-P., 2007. Degradation of 4-chlorophenol by enriched mixed cultures utilizing phenol and glucose as added growth substrate. *World J. Microb. Biot.*, 23, 383-391. DOI: 10.1007/s11274-006-9235-0.
- [29]. Loh K.-Ch., Wu T., 2006. Cometabolic transformation of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol in the presence of phenol by *Pseudomonas putida*. *Can. J. Chem. Eng.*, 84, 356-367.
- [30]. Bae H.S., Lee J.M., Kim Y.B., Lee S.T., 1996. Biodegradation of the mixtures of 4-chlorophenol and phenol by *Comamonas testosteroni* CPW301. *Biodegradation*, 7, 463-469.
- [31]. Loh K.-C., Wang S.-J., 1998. Enhancement of biodegradation of phenol and a nongrowth substrate 4-chlorophenol by medium augmentation with conventional carbon sources. *Biodegradation*, 8, 329-338. DOI: 10.1023/A:1008267607634.
- [32]. Wang S.-J., Loh K.-C., 2000. New cell growth pattern on mixed substrates and substrate utilization in cometabolic transformation of 4-chlorophenol. *Water Res.*, 34, 3786-3794. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00144-5.

- [33]. Wang S.-J., Loh K.-C., 2001. Biotransformation kinetics of *Pseudomonas putida* for cometabolism of phenol and 4-chlorophenol in the presence of sodium glutamate. *Biodegradation*, 12, 189-199. DOI: 10.1023/A:1013170322269.
- [34]. Szczyrba E., Kaleta J., Szczotka A., Bartelmus G., 2015. Kinetyka biodegradacji fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w reaktorze okresowym. *Prace Naukowe ICh PAN*, 19, 5-19.

ELŻBIETA SZCZYRBA, ANNA SZCZOTKA, GRAŻYNA BARTELMUS, AGNIESZKA GĄSZCZAK, IZABELA GREŃ,
HANNA KOLARCZYK

COMETABOLIC BIODEGRADATION OF 4-CHLOROPHENOL BY *STENOTROPHOMONAS*
MALTOPHILIA KB2 STRAIN

The subject of analysis of the present study was the cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol by *Stenotrophomas maltophilia* KB2 strain in the presence of phenol as the growth substrate. The tested strain was isolated from activated sludge coming from a city sewage-treatment plant. The ability of *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain to biodegrade phenol as the only source of carbon and energy was tested in earlier studies [34]. The strain is not capable of using 4-chlorophenol as growth substrate. Literature data relating to cometabolic biodegradation of the mixture of phenol and 4-chlorophenol by various microorganisms was surveyed. Next, a series of tests were carried out in a batch reactor changing, in a wide range, the initial ratios of concentrations of both substrates. Every test was carried out in the same conditions: temperature 30°C, pH 7, oxygenation 5–7 mg·dm⁻³.

During the experiment, at regular intervals, concentrations of biomass and substrates were determined. The first series of experiments was carried out at the initial concentration of 4-chlorophenol equaling 50 g·m⁻³, whereas the concentration of phenol was changed in the range of 50 to 300 g·m⁻³. Total biodegradation was achieved for the whole range of changes of concentrations of both substrates (at the same time substrates were transformed) and biodegradation time did not exceed 6 hours. It shows great activity of the tested strain.

The values of growth substrate transformation yield (W) and the f term, which indicates the fraction of reductant supply from phenol oxidation that is consumed for 4-CP biodegradation were also estimated. As it can be seen from Table 2, the f value decreases with the increase in the initial phenol concentration showing the competitive inhibition of both substrates.

The other series of experiments was carried out at constant initial phenol concentration (75 and 100 g·m⁻³), but various initial concentration of 4-chlorophenol (changed in the range of 25–100 g·m⁻³). It was stated that the increase in the initial 4-chlorophenol concentration significantly lengthens the time of total phenol degradation and decreases the amount of the formed biomass. The increase in the initial co-substrate concentration, at constant initial phenol concentration, decreases transformation yield of the growth substrate (W) and bigger and bigger fraction of reductant is used to biodegrade 4-chlorophenol (the f value increases significantly).

Received: 29.08.2016 r.

Accepted: 4.10.2016 r.

ANNA GANCARCZYK¹, MARZENA IWANISZYN¹, MARCIN PIĄTEK¹, BARTOSZ LESZCZYŃSKI², GRZEGORZ ZIÓLKOWSKI³, DANIEL PIECH¹, BOŻENA JANUS¹, TADEUSZ KLESZCZ¹, ANDRZEJ KOŁODZIEJ^{1,4}

PARAMETRY MORFOLOGICZNE PIAN STAŁYCH – METODY I WYZWANIA

1 - Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

2 - Uniwersytet Jagielloński, Instytut Fizyki, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

3 - Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczny, ul. Łukasiewicza 5, 50-371 Wrocław

4 - Politechnika Opolska, Wydz. Budownictwa i Architektury, ul. Katowicka 48, 45-061 Opole

Parametry morfologiczne pian stałych wyznaczone zostały przy użyciu mikrotomografii komputerowej, mikroskopii optycznej oraz piknometrii helowej. Dla pierwszej z zaproponowanych technik sprawdzono wpływ wielkości woksela oraz metody binaryzacji obrazów na mierzone wielkości. Porównano wartości parametrów morfologicznych pian stałych otrzymane zaproponowanymi technikami oraz przedyskutowano ewentualne różnice.

Słowa kluczowe: piany stałe, parametry morfologiczne, mikrotomografia komputerowa

Morphological parameters of the solid foams have been determined using computed microtomography, optical microscopy and helium pycnometry. For the first technique, impacts were studied of the voxel size and method of the image binarization on the measured parameters. Morphological parameters derived were compared and the differences discussed.

Keywords: solid foam, morphological parameters, computed microtomography

1. WPROWADZENIE

Piany stałe stanowią grupę materiałów porowatych powstałych w wyniku spieniania materiałów litych. Efektem tego procesu jest rozszerzenie zakresu podstawowych właściwości materiału litego, takich jak gęstość, przewodność elektryczna, moduł Younga i wytrzymałość, na obszar mniejszych wartości. Oznacza to, że piany charakteryzują się mniejszą przewodnością i wytrzymałością w porównaniu do materiału

litego, ale są od niego znacznie lżejsze i bardziej elastyczne. Dlatego piany stałe stosowane są jako izolacje cieplne, pochłaniacze energii zderzeń lub wybuchów oraz lekkie materiały strukturalne. Niewątpliwą zaletą pian stałych jest fakt, że mogą być wytwarzane z prawie każdego materiału; na rynku dostępne są piany metalowe (aluminowe, niklowe, miedziowe, kantalowe), ceramiczne (wytwarzane na bazie tlenku glinu lub cyrkonu, mullitu, węgla krzemu czy kordierytu), polimerowe (polistyrenowe, polietylenowe), jak również szklane czy węglowe (grafitowe, amorficzne) [1, 2].

Piany stałe produkowane są różnymi metodami [3], np. w wyniku spieniania ciekłego metalu gazem lub innymi czynnikami gazotwórczymi (porofoarami). Inną, powszechnie stosowaną metodą produkcji pian ceramicznych i metalowych, jest metoda replikacji polegająca na powlekanii piany polimerowej o otwartej strukturze komórek (tzw. wzorca) zawieszoną ceramiczną lub jonami metalu (np. elektrodepozycja). Wzorzec polimerowy, w końcowym etapie produkcji, jest wypalany. Piany węglowe są produkowane np. metodą pirolizy piany polimerowej.

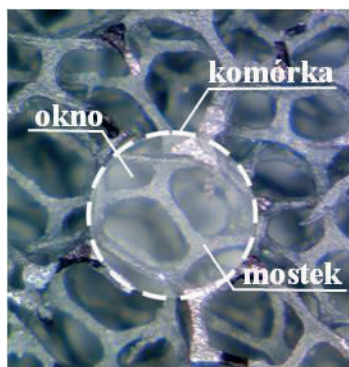
Rozpatrując ewentualne zastosowania piany stałej należy określić podstawowe parametry, którymi piana musi się charakteryzować. Należy tu przede wszystkim określić strukturę porów występujących w pianie (zamknięta, otwarta, mieszana), rodzaj materiału, z którego piana ma być wykonana, kształt elementów. Należy wziąć pod uwagę również względy ekonomiczne: koszty produkcji, obróbki i transportu.

Coraz częściej piany stałe rozpatrywane są również jako strukturalne nośniki warstwy katalitycznie aktywnej w procesach chemicznych, stąd dostępnych jest wiele pozycji literaturowych, których tematem są współczynniki transportu ciepła, masy i pędu, np. [4-10], dla pian stałych o otwartej strukturze komórek. Jednak każdy matematyczny opis tych wielkości wymaga znajomości podstawowych parametrów morfologicznych pian stałych takich jak np. porowatość, wymiary elementów składowych (komórki, okna i mostki) czy powierzchnia właściwa, stąd ich poprawne wyznaczenie jest kluczowe dla poprawnego modelowania i przenoszenia skali.

Parametry morfologiczne pian stałych mogą być wyznaczone za pomocą różnych technik, z których najbardziej zaawansowane to rentgenowska mikrotomografia komputerowa [11-13], która pozwala wyznaczyć większość z wymienionych powyżej parametrów, oraz tomografia metodą rezonansu magnetycznego (MRI) [14-16]. Porowatość pian może być wyznaczana przy pomocy piknometrii helowej i porozymetrii rtęciowej [15, 16], a analiza obrazu otrzymanego metodą mikroskopową (za pomocą mikroskopu optycznego lub elektronowego mikroskopu skaningowego) pozwala na zwymiarowanie elementów, tworzących przestrzenną strukturę piany (wymiarzy mostków, okien i komórek) [15, 17]. W pracy porównano wyniki otrzymane różnymi technikami (mikrotomografia komputerowa, piknometria helowa i mikroskopia optyczna), przedyskutowano problemy z nimi związane oraz ewentualne różnice w wartościach.

2. METODY POMIAROWE

Piana stała o otwartej strukturze porów jest to trójwymiarowa struktura przestrzenna, która składa się z mostków wykonanych z ciała stałego oraz porów, wśród których można wyróżnić komórki (w przybliżeniu kuliste przestrzenie ograniczone mostkami) oraz okna (otwory łączące sąsiadujące komórki) (rys. 1). Ponadto często wymagana jest również znajomość powierzchni właściwej S_v ($m^2 \cdot m^{-3}$) oraz porowatości ϵ piany stałej. Natomiast gęstość porów określająca liczbę porów na cal PPI (*pores per inch*) stosowana jest przez producentów do charakterystyki wytwarzanych pian.



Rys. 1. Parametry opisujące strukturę piany stałej (AlSi 30 PPI)

Fig. 1. Parameters describing solid foam structure

Kompleksową analizę struktury pian stałych przeprowadzono w oparciu o rentgenowską mikrotomografię komputerową (μ -CT). Pomiary zostały wykonane przy użyciu mikrotomografu SkyScan 1172 (Aartselaar, Belgia) wyposażonego w lampę rentgenowską o mocy 8 W i maksymalnym napięciu 80 kV. Emitowane przez źródło promieniowanie rentgenowskie prześwietla badany obiekt stożkową wiązką (ang. cone beam), a następnie obiekt jest skokowo obracany o niewielki kąt ($0,1 - 1^\circ$) do osiągnięcia 180° lub 360° . Projekcje rejestrowane są przy pomocy detektora dysponującego matrycą CCD (4024 x 2680 pikseli). Po zakończeniu procedury, na podstawie zgromadzonych danych, wykonywana jest komputerowa, trójwymiarowa rekonstrukcja obiektu w oparciu o zmodyfikowany algorytm Feldkampa (oprogramowanie NRecon, SkyScan). Zrekonstruowane obrazy były następnie binaryzowane (oprogramowanie CTAnalyser, SkyScan) [18]. Kolejnym krokiem było przeprowadzenie rekonstrukcji 3D, na podstawie której wyznaczono średnice mostków i porów metodą opracowaną przez Hildebranda i Ruegseggera [19]. W metodzie tej wymiar struktury w danym punkcie definiowany jest jako średnica największej kuli, która zawiera dany punkt i całkowicie zawiera się wewnątrz tej struktury (patrz rys. 3.B). W ten sposób otrzymano rozkład poszczególnych wymiarów, na podstawie którego wyznaczono uśrednione średnice mostków i porów. W oparciu o rekonstrukcję 3D wyznaczono również porowatość oraz powierzchnię właściwą badanych pian. Wpływ

wielkości woksela (najmniejszego elementu przestrzeni w grafice trójwymiarowej) na mierzone parametry morfologiczne pian stałych wyznaczono przy użyciu tomografu technicznego Metrotom 1500 (Zeiss, Szwajcaria).

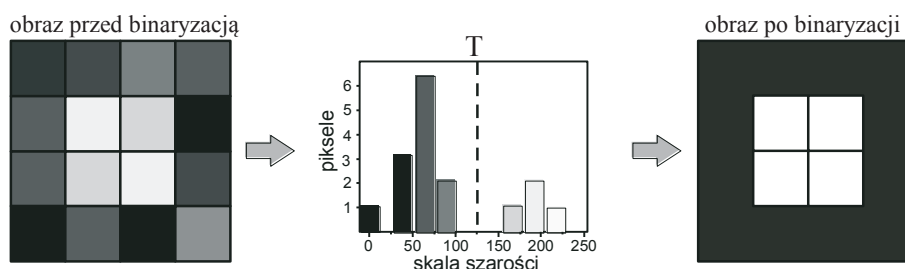
Ponieważ na podstawie rozkładu średnic porów otrzymanych techniką μ -CT trudno rozróżnić średnice okien i komórek, wielkości te wyznaczono na podstawie obrazów otrzymanych przy użyciu mikroskopii optycznej (powiększenie 10-250-krotne, maksymalna rozdzielczość 2 Mpx) i opracowywanych z wykorzystaniem oprogramowania nanoCAD. Dla każdej piany wyznaczono wymiary dla co najmniej 100 komórek, okien oraz mostków, co pozwoliło na porównanie ostatniego z parametrów z wymiarami otrzymanymi techniką μ -CT.

Porowatość pian określono dodatkowo w oparciu o gęstość szkieletową piany wyznaczoną metodą piknometrii helowej (Micromeritics AccuPyc 1330) [20].

Pomiary wykonano dla szeregu pian metalowych i ceramicznych.

2. WYNIKI BADAŃ

Binaryzacja obrazów otrzymanych metodą mikrotomografii komputerowej przeprowadzona może być w oparciu o metodę progowania globalnego (global thresholding, GT) lub lokalnego (adaptive thresholding, AT). W przypadku progowania globalnego progowy poziom szarości wybierany jest na podstawie histogramu całego rekonstruowanego obrazu lub zestawu obrazów. Wówczas piksele odpowiadające odcieniom szarości znajdującym się poniżej wartości progowej stają się czarne (tło), natomiast piksele o odcieniu szarości równym lub wyższym stają się białe (obiekt), co schematycznie przedstawiono na rys. 2.

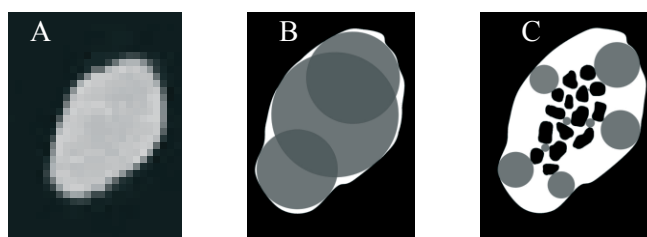


Rys. 2. Procedura progowania globalnego. Wartość progowa T jest wyznaczana na podstawie histogramu odcieni szarości obrazu przed binaryzacją (tzw. surowego). Czarne linie na obrazach reprezentują granice pomiędzy pikselami

Fig. 2. Schematic diagram of the global thresholding procedure. Thresholding level T is selected based on the grey level histogram for the image before binarization. The black grid represents boundaries between pixels

Metoda progowania lokalnego (AT) wydaje się być metodą bardziej precyzyjną, progowy odcień szarości wyznaczany jest bowiem dla każdego piksela osobno.

Porównanie wyników otrzymanych obiema metodami progowania, przeprowadzono dla piany chromoniklowej NC 2733 (Recemat B.V.) oraz trzech pian aluminiowych o różnej gęstości porów Al 10, Al 20 i Al 40 (ERG Materials and Aerospace Corp.). Otrzymane wyniki wskazały, że wybór metody progowania tylko w niewielkim stopniu wpływa na średnice porów (różnice w granicach kilku procent), natomiast różnice w wymiarach mostków były wyraźne, zwłaszcza dla pian aluminiowych (nawet powyżej 60%). Dokładna analiza obrazów przed i po binaryzacjach (rys. 3) ujawniła, że metoda progowania lokalnego „produkowała” nieistniejące w rzeczywistości pory w strukturze mostków, co istotnie wpływa na ich wymiar [18]. Efektu takiego nie obserwowano w przypadku binaryzacji obrazów prowadzonej metodą progowania globalnego. Dlatego w dalszej części pracy parametry morfologiczne pian stałych wyznaczane były na podstawie binarnych obrazów obliczonych na podstawie progowania globalnego.



Rys. 3. Porównanie obrazu rzeczywistego (A) i binarnych obrazów obliczonych na podstawie progowania globalnego (B) i lokalnego (C) wraz ze sposobem wyznaczania średnic mostków wg [19]. Piana Al 10
Fig. 3. Comparison of the real image (A) and the binary images obtained for global (B) and local (C) thresholding together with the method for determining the struts diameter by [19]. Al 10 foam

Średnice (grubość) mostków oraz porowatość pian stałych wyznaczane były różnymi technikami, a otrzymane wyniki zamieszczono w Tabeli 1 dla wybranych pian stałych. Jak można zauważyć, porowatości pian stałych wyznaczone metodami piknometrii helowej oraz mikrotomografii komputerowej są podobne, a różnice wynoszą do kilku procent. Porównując natomiast średnice mostków otrzymane metodą mikroskopii optycznej i μ -CT stwierdzono, że dla pewnej grupy pian metalowych (np. piany Al 10, Al 40 i AlSi) wyniki otrzymane obiema technikami są podobne, a dla innej grupy pian (np. piana kantłowa, NiCrAl, Vukopor A 10 oraz węglowa RVC 30) są one znaczące. Związane jest to z metodą produkcji pian stałych. Jeśli piany metalowe produkowane są z metalu płynnego, wówczas w szkielecie pian nie obserwuje się wewnętrznej porowatości, co oznacza, że mostki wykonane są z litego materiału, stąd wymiary mostków wyznaczone obiema technikami są podobne. Dla pian produkowanych metodą replikacji, jak w przypadku pian ceramicznych i niektórych pian metalowych (np. piana kantłowa, NiCrAl, a także NiCr, Ni i inne) szkieleciany

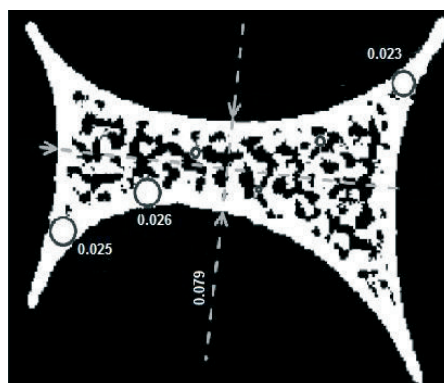
charakteryzuje się dużą porowatością wewnętrzną, na co zwracano już uwagę w pracach [21, 22].

Tabela 1. Porównanie parametrów morfologicznych pian stałych
Table 1. Comparison of the morphological parameters of the solid foams

Piana	PPI	Średnica mostka		Porowatość	
		μ-CT [mm]	Optyczna [mm]	μ-CT	Piknometria helowa
Al ¹	10	0,44	0,45	0,90	0,91
AlSi ²	30	0,24	0,22	0,94	0,94
Kantal ³	20	0,12	0,21	0,88	0,93
NiCrAl 1200 ⁴		0,06	0,15	0,90	0,94
Vukopor A ⁵	10	0,49	0,77	0,82	0,84
Vukopor S ⁵	20	0,58	0,49	0,78	0,83
RVC ¹	30	0,02	0,08	0,97	0,97

1 - ERG Materials and Aerospace Corp.; 2 - m.pore; 3 - SELEE Corp.; 4 - Alantum Corp.; 5 - Lanik s.r.o.

Oznacza to, że jeśli metodą mikroskopii optycznej można wyznaczyć jedynie zewnętrzny wymiar mostka (a ściślej mówiąc jego grubość), to mikrotomografia komputerowa pozwala na wyznaczenie jego rzeczywistej litej grubości, np. odległości pomiędzy powierzchnią mostka a wewnętrznym porem, co wyraźnie widać na rys. 4 przedstawiającym porównanie wymiarów otrzymywanych metodą μ-CT (reprezentowanych na rysunku okręgami wpisanymi w mostek) oraz optyczną (linia przerywana).

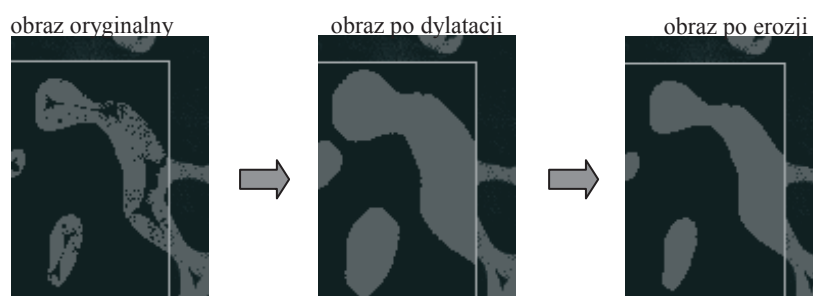


Rys. 4. Fragment mostka piany RVC 30 PPI. Linia przerywaną oznaczono wymiar mostka otrzymany metodą mikroskopii optycznej, a okręgami wymiary mostka wyznaczone metodą μ-CT [21]

Fig. 4. Fragment of the strut of RVC 30 PPI foam. The dotted line shows the dimensions of the strut obtained by optical microscopy and circles by μ-CT method [21]

Jeśli jednak rozpatrujemy pianę stałą jako potencjalny nośnik warstwy katalitycznie aktywnej, wówczas interesuje nas zewnętrzna, dostępna dla katalizatora po-

wierzchnia piany, która definiowana jest jako stosunek zewnętrznej powierzchni piany do jej objętości. Należy jednak podkreślić, że porowatość ta w istotny sposób wpływa na wytrzymałość, masę i elastyczność piany, wydaje się również, że może wpływać na obserwowane współczynniki transportu ciepła pian. Wewnętrzna powierzchnia szkieletu piany jest niedostępna dla warstwy katalitycznej, zatem, z punktu widzenia zastosowania piany jako nośnika katalizatora, jest nieistotna. W związku z tym, obrazy otrzymane metodą μ -CT należało poddać odpowiedniemu opracowaniu. Standardowe oprogramowanie uwzględniało bowiem także powierzchnię wewnętrznych porów, tym samym istotnie zawyżając wielkość powierzchni pian. Dlatego zastosowano program iMorph i przeprowadzono dylatację morfologiczną, która zamyka otwory oraz zatoki we wnętrzu figury. Jednak w wyniku tej operacji obiekty zwiększają swoją objętość, a jeśli dwa lub więcej obiektów położonych jest blisko siebie, zrastają się w większe obiekty. Stąd w kolejnym kroku konieczne było przeprowadzenie operacji erozji, której działanie polega na obcinaniu brzegów obiektu na obrazie. Schemat przeprowadzonej procedury przedstawiono na rys. 5. Dla tak opracowanych obrazów przeprowadzono powtórny rekonstrukcję 3D i wyznaczono parametry morfologiczne pian.



Rys. 5. Procedura operacji morfologicznych iMorph na obrazie μ -CT
Fig. 5. Scheme of the iMorph morphological operations on the μ -CT image

Parametry morfologiczne wyznaczone w oparciu o oryginalne obrazy otrzymane metodą μ -CT oraz po zastosowaniu operacji morfologicznych przedstawiono w Tabeli 2. Jak można zauważyć, zastosowanie operacji morfologicznych nie wpłynęło na wielkość porowatości, natomiast istotnie zmieniło powierzchnię właściwą grupy pian stałych produkowanych metodą replikacji lub pirolizy, w których szkielecie występują wewnętrzne pory. W tym przypadku powierzchnia pian stałych pomniejszona została o powierzchnię wewnętrznych porów w wyniku zastosowania programu iMorph.

Tabela 2. Parametry morfologiczne pian: standardowa procedura μ -CT oraz wyniki programu iMorph
 Table 2. Morphological parameters of the foams: standard μ -CT procedure and iMorph's software results

Piana	PPI	Porowatość ε		Powierzchnia właściwa S_v [m^2/m^3]	
		iMorph	μ -CT	iMorph	μ -CT
Al ¹	10	0,89	0,89	861	866
AlSi ²	30	0,94	0,94	1006	1034
Ni ³	27...33	0,88	0,91	3411	4920
NC ³	06...10	0,88	0,92	1298	1675
Vukopor A ⁴	10	0,78	0,82	859	1446
Vukopor S ⁴	20	0,70	0,73	1281	1670
RVC ¹	30	0,96	0,97	1223	3122

1 - ERG Materials and Aerospace Corp.; 2 - m.pore; 3 - Recemat B.V.; 4 - Lanik s.r.o.

Sprawdzono również wpływ wielkości woksela na mierzone wartości parametrów morfologicznych pian. Badania te wykonano przy użyciu dwóch różnych urządzeń, a warunki pomiarów oraz otrzymane wyniki zamieszczono w Tabeli 3. Testy przeprowadzono dla piany ceramicznej Vukopor A (na bazie Al_2O_3) o gęstości porów wynoszącej 10 PPI (Lanik s.r.o.), poddając otrzymane obrazy tomograficzne operacjom morfologicznym (dylatacji i erozji). Można zauważyć, że ze wzrostem wielkości woksela maleje powierzchnia właściwa piany, ale, pomimo zastosowania różnych warunków pracy aparatów (wynikających z ich specyfikacji) różnice te są niewielkie.

Tabela 3. Wpływ wielkości woksela na parametry morfologiczne piany Vukopor A 10 PPI
 Table 3. Influence of voxel size on the morphological parameters of the solid foams

Aparat	woksel [μm]	U [kV]	filtr	Powierzchnia właściwa, S_v [m^2/m^3]	Porowatość
SkyScan 1172	10	80	Al	846	0,8
Metrotom 1500	20	220	brak	823	0,71
Metrotom 1500	40	220	brak	778	0,68
Metrotom 1500	60	220	brak	755	0,68

WNIOSKI

- W pracy przedstawiono wartości parametrów morfologicznych pian stałych wyznaczonych metodą mikrotomografii komputerowej, mikroskopii optycznej oraz piknometrii helowej.
- Przedstawiono wpływ zmiany parametrów pracy mikrotomografu komputerowego na mierzone parametry. Stwierdzono, że wybór wielkości woksela nie ma istotne-

go wpływu na wyznaczone wielkości. Duży wpływ ma natomiast sposób binaryzacji otrzymanych obrazów (metody progowania), metoda progowania lokalnego może bowiem znacznie zafałszować wartości w wyniku tworzenia tzw. artefaktów w szkielecie piany. Metoda globalnego progowania, w przypadku pian stałych, wydaje się zatem metodą bardziej odpowiednią.

- Tomografia komputerowa jest techniką ukazującą nie tylko zewnętrzną budowę pian stałych, ale wnika również w wewnętrzną strukturę szkieletu piany ukazując jego złożoną budowę. Dlatego, w niektórych sytuacjach, konieczne jest przeprowadzenie morfologicznych operacji przetwarzania obrazów w celu uzyskania pożądaných wielkości.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Gibson L. J., Ashby M. F., 1987. *Cellular Solids: Structure and Properties*. First edition, Pergamon Press, Oxford.
- [2] Scheffler M., Colombo P., 2005. *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties, Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [3] Gancarczyk A., Piątek M., Iwaniszyn M., Kryca J., Leszczyński B., Łojewska J., Kołodziej A., 2015. Struktura, wytwarzanie i zastosowanie pian stałych. *Przem. Chem.*, 94, 1821-1824.
- [4] Kamath P. M., Balaji C., Venkateshan S. P., 2011. Experimental investigation of flow assisted mixed convection in high porosity foams in vertical channels. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 54, 5231-5241. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.08.020.
- [5] Lu T. J., Stone H. A., Ashby M. F., 1998. Heat transfer in open-cell metal foams. *Acta Mater.*, 46, 3619-3635. DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00031-7.
- [6] Giani L., Groppi G., Tronconi E., 2005. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4993-5002. DOI: 10.1021/ie0490886.
- [7] Patcas F. C., Garrido G. I., Kraushaar-Czarnetzki B., 2007. CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 3984-3990. DOI: 10.1016/j.ces.2007.04.039.
- [8] Inayat A., Klumpp M., Lammermann M., Freund H., Schwieger W., 2016. Development of a new pressure drop correlation for open-cell foams based completely on theoretical grounds: Taking into account strut shape and geometric tortuosity. *Chem. Eng. J.*, 287, 704-719. DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.050.
- [9] Richardson J. T., Peng Y., Remue D., 2000. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop. *Appl. Catal., A*, 204, 19-32. DOI: 10.1016/S0926-860x(00)00508-1.
- [10] Richardson J. T., Remue D., Hung J. K., 2003. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. *Appl. Catal., A*, 250, 319-329. DOI: 10.1016/S0926-860x(03)00287-4.
- [11] Calvo S., Beugre D., Crine M., Leonard A., Marchot P., Toye D., 2009. Phase distribution measurements in metallic foam packing using X-ray radiography and micro-tomography. *Chem. Eng. Process.*, 48, 1030-1039. DOI: 10.1016/j.ces.2009.02.001.
- [12] Appoloni C. R., Fernandes C. P., de Mello Innocentinc M. D., Macedo A., 2004. Ceramic Foams Porous Microstructure Characterization By X-ray Microtomography. *Mat. Res.*, 7, 557-564. DOI: 10.1590/S1516-14392004000400008.
- [13] Maire E., Colombo P., Adrien J., Babout L., Biasetto L., 2007. Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1973-1981. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.097.

- [14] Grosse J., Dietrich B., Martin H., Kind M., Vicente J., Hardy E. H., 2008. Volume image analysis of ceramic sponges. *Chem. Eng. Technol.*, 31, 2 307-314. DOI: 10.1002/ceat.200700403.
- [15] Grosse J., Dietrich B., Garrido G. I., Habisreuther P., Zarzalis N., Martin H., Kind M., Kraushaar-Czarnetzki B., 2009. Morphological Characterization of Ceramic Sponges for Applications in Chemical Engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10395-10401. DOI: 10.1021/ie900651c.
- [16] Garrido G. I., Patcas F. C., Lang S., Kraushaar-Czarnetzki B., 2008. Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities. *Chem. Eng. Sci.*, 63, 5202-5217. DOI: 10.1016/j.ces.2008.06.015.
- [17] Buciuman F. C., Kraushaar-Czarnetzki B., 2003. Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. 1. Adjustment and description of the morphology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1863-1869. DOI: 10.1021/ie0204134.
- [18] Leszczyński B., Gancarczyk A., Wróbel A., Piątek M., Łojewska J., Kołodziej A., Pędrys R., 2016. Global and Local Thresholding Methods Applied to X-ray Microtomographic Analysis of Metallic Foams. *J Nondestruct Eval.*, 35, 35. DOI: 10.1007/s10921-016-0352-x.
- [19] Hildebrand T., Ruegsegger P., 1997. A new method for the model-independent assessment of thickness in three-dimensional images. *J. Microsc.*, 185, 67-75. DOI: 10.1046/j.1365-2818.1997.1340694.x.
- [20] Grosse J., Dietrich B., Incera Garrido G., Habisreuther P., Zarzalis N., Martin H., Kind M., Kraushaar-Czarnetzki B., 2009. Morphological characterization of ceramic sponges for applications in chemical engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10395-10401. DOI: 10.1021/ie900651c
- [21] Piątek M., Gancarczyk A., Iwaniszyn M., Jaroszyński M., Janus B., Pędrys R., Kleszcz T., Kryca J., Owczarek F., Kołodziej A., 2014. Parametry morfologiczne i współczynniki transportowe szklanych pian węglowych (RVC). *Prace Naukowe ICh PAN*, 18, 51-64.
- [22] Piątek M., Iwaniszyn M., Jaroszyński M., Janus B., Kleszcz T., Gancarczyk A., 2015. Wpływ struktury morfologicznej pian na transport ciepła, *Prace Naukowe ICh PAN*, 19, 75-84.

ANNA GANCARCZYK, MARZENA IWANISZYN, MARCIN PIĄTEK, BARTOSZ LESZCZYŃSKI, GRZEGORZ
ZIÓLKOWSKI, DANIEL PIECH, BOŻENA JANUS, TADEUSZ KLESZCZ, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

MORPHOLOGICAL PARAMETERS OF SOLID FOAMS – CHALANGES FACED

Solid open-cellular foams are a wide group of porous materials displaying high porosity and specific surface area as well as unique physical properties like low weight, high strength and elasticity, low thermal conductivity and others. Besides different applications foams are considered as promising structured catalyst carrier after deposition of thin, uniform active catalyst layer. However, successful application requires determination of different morphological parameters like specific surface area, porosity as well as dimensions of foam elements like cells, windows and struts (Fig. 1).

Three analytical methods have been applied to study solid foams morphology, namely X-ray computed microtomography (μ -CT, SkyScan 11172 and Metrotom 1500), digital optical microscopy (magnitude within 10-2500) and helium pycnometry (Micromeritics AccuPyc 1330). Experiments were conducted for different metal and ceramic foams (see Table 1 and 2).

Two methods of binarization were applied for tomographic images, namely global (GT) and local (AT) thresholding. It was found that application of AT may produce artifacts (i.e. images not existing in reality). Therefore, only the GT method was considered in the subsequent steps. Scheme of the GT procedure is shown in Fig. 2 and production of artifacts is presented in Fig. 3. Differences of struts dimensions attained even 60% when compared AT and GT procedures.

Porosities of selected foams measured by μ -CT and He pycnometry (based on the skeleton density) are close (very few percent of accuracy, cf. Table 2). However, while for some foams strut dimensions

from μ -CT and optical microscopy are also close (foams Al 10, Al 20, Al 40, AlSi), for the others (Kanthal, NiCrAl, Vukopor A 10 and coal foam RVC 30) the divergences are substantial. The differences result from the inner structure of the foam skeleton and are connected with the manufacturing technology. Foams Al and AlSi are made from non-porous metal and their skeleton don't display inner porosity while the remaining ones (Kanthal, NiCrAl, Vukopor A 10, RVC 30) have porous skeleton. Internal pores are visible for X-rays and standard μ -CT software wrongly calculates much shorter distance between external strut surface and inner pores (cf. Fig. 4).

For catalytic applications, only the external surface of the skeleton on that the catalyst layer is deposited is crucial. To avoid misguided results of strut dimension and surface area, iMorph software was applied and two operations called dilation (to close the inner pores) and erosion (to cut the edges till the original strut dimension) were consecutively executed on original μ -CT images (cf. Fig. 5). The results of iMorph (Table 2) show good conformity of porosity derived by standard software and iMorph while specific surface area S_v overestimated by the original μ -CT software is strongly reduced (surface of the inner pores is rejected). Tomography can see inner structure of the foam skeleton therefore it is necessary to use specific software operations (iMorph) to derive interesting foam parameters.

Received: 17.10.2016 r.

Accepted: 18.11.2016 r.

MARIA KULAWSKA, WIESŁAW ORGANEK

ESTRYFIKACJA KWASU OKTANOWEGO ALKOHOLEM *n*-OKTYLOWYM W OBECNOŚCI KATALIZATORÓW ENZYMATYCZNYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono syntezę oktanianów *n*-oktylowych w obecności dostępnych w handlu katalizatorów enzymatycznych, NOVOZYM 435 i LIPOZYM Mm. Stężenia tych katalizatorów zmieniano w zakresie od 0,313% mas. do 1,25% mas. Pomiary wykonano w zakresie zmian wartości początkowego stosunku molowego substratów, alkoholu *n*-oktylowego do kwasu oktanowego, 1/1, 3/1, 5/1. Temperaturę reakcji zmieniano w zakresie 313 K do 333 K. Wstępne pomiary wykazały możliwość syntezy estrów w stosunkowo niskiej temperaturze reakcji ok. 323 K, w porównaniu z syntezą w obecności klasycznych katalizatorów chemicznych.

Słowa kluczowe: alkohol *n*-oktylowy, estryfikacja, katalizatory enzymatyczne

Octyl octanoates were synthesized in the presence of commercially available enzymes NOVOZYM 435 i LIPOZYM Mm as catalysts in the range of concentration 0.313–1.25 of mass. %, at temperature 313–333 K, at initial mole substrate ratio (*n*-octyl alcohol to octanoic acid) 1/1, 3/1, 5/1. Preliminary experiments showed a possibility of synthesis of esters at relatively low reaction temperature of 323 K compared with the synthesis in the presence of classical chemicals.

Keywords: *n*-octyl alcohol, esterification, enzymatic catalysts

1. WPROWADZENIE

Estry kwasu oktanowego i różnych alkoholi mają bardzo szerokie zastosowanie; w przemyśle chemicznym (zwłaszcza farb i lakierów) jako rozpuszczalniki, w przemyśle tworzyw sztucznych jako plastyfikatory (zwłaszcza po ograniczeniu stosowania niektórych ftalanów w tym charakterze), w przemyśle spożywczym jako dodatki smakowe oraz w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym jako składniki zapachowe [1]. Kwas oktanowy (nazwa zwyczajowa: kwas kaprylowy) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ należy do kwasów tłuszczowych, które mogą tworzyć triglicerydy o średniej długości łańcucha węglowego. Jest związkiem naturalnie występującym

w przyrodzie; składnikiem masła, oleju palmowego z nasion, oleju kokosowego oraz mleka większości ssaków. Kwas oktanowy ma różnorodne zastosowania w medycynie i w medycynie naturalnej. Jest środkiem dezynfekcyjnym, antybakteryjnym, przeciwgrzybicznym.

Alkohol *n*-oktylowy (kaprylowy) $C_8H_{17}OH$ jest szeroko stosowany w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i perfumeryjnym [1]. Jest produkowany na masową skalę jako prekursor zmiękczaczy tworzyw sztucznych. W przemyśle chemicznym ma zastosowanie jako środek przeciwpieniący oraz rozpuszczalnik w woskach, olejach i powłokach ochronnych.

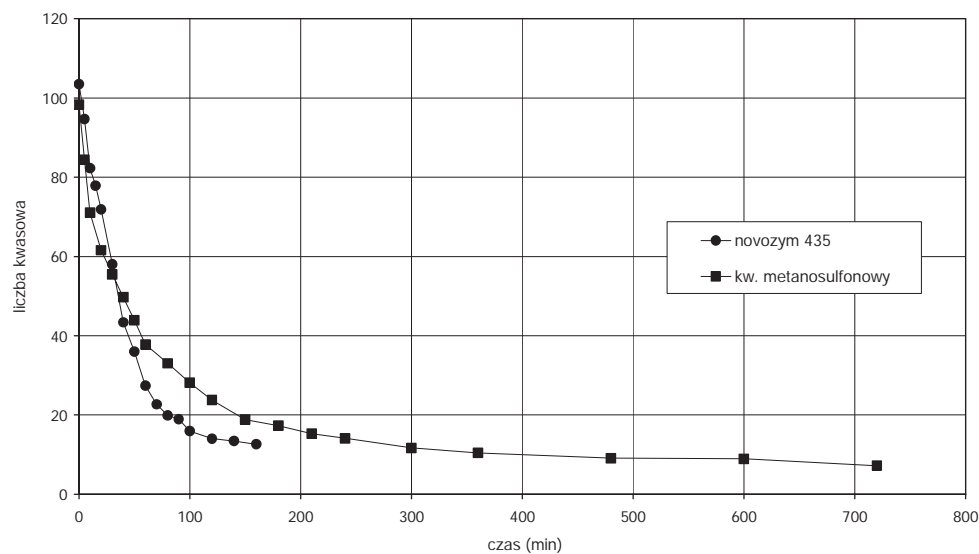
Od lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia problematyka wykorzystania enzymów jest coraz bardziej poszerzana i literatura jest bardzo obszerna. Poprzedzone to było intensywnym rozwojem badań w dziedzinie biochemii, co dało podstawy chemii klinicznej i wprowadziło użycie enzymów w diagnostyce medycznej. To z kolei spowodowało rosnące zainteresowanie zastosowaniem enzymów także w syntezie chemicznej. Jednak po zawężeniu poszukiwań literaturowych do enzymatycznej katalizy procesów estryfikacji, znaleziono już niewiele prac. Enzymy są naturalnymi katalizatorami, a więc z definicji przyjaznymi środowisku. Efektywne ich wykorzystanie wymaga dostosowania do wybranego procesu odpowiedniej grupy enzymów, o odpowiedniej strukturze, stabilnych i dostatecznie selektywnych w warunkach reakcji. W pracach Irimescu i in. [2], Lee i in. [3], Leszczak i Tran-Minh [4], czy Martínez i in. [5] nie podano, jakiego dokładnie typu jest użyty przez nich enzym. Yadav i Borkar [6] oraz Garcia i in. [7] zajmowali się procesami syntezy estrów, katalizowanymi lipazą. Esterazy wydają się rodziną enzymów szczególnie przydatną w procesach estryfikacji kwasów tłuszczowych lub ich hydrolizy. Jest to grupa enzymów z klasy hydrolaz, działających na wiązania kwasów karboksylowych; a w tej grupie najważniejsze są lipazy. Jednak Yadav i Lahti [8] oraz Huang i in. [9] w swoich badaniach stwierdzili, że kataliza enzymatyczna jest na tyle mało efektywna, że procesy estryfikacji trzeba wspomóc użyciem promieniowania mikrofalowego.

Celem pracy było otrzymanie oktanianów *n*-oktylowych w obecności dostępnych w handlu katalizatorów enzymatycznych, zawierających lipazę.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

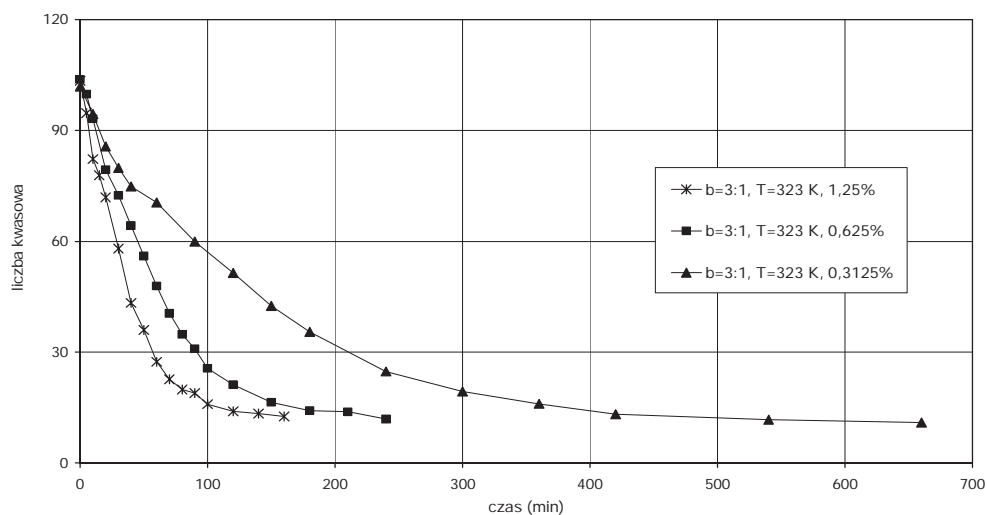
Zastosowane odczynniki: alkohol *n*-oktylowy; kwas oktanowy; kwas metanosulfonowy, katalizatory enzymatyczne NOVOZYM 435 i LIPOZYM Mm; wszystkie cz.d.a., produkcji Sigma-Aldrich.

Zasadniczym elementem instalacji doświadczalnej był termostatowany zbiornikowy periodyczny reaktor badawczy wyposażony w mieszadło magnetyczne, termometr i nasadkę z chłodnicą. Był to układ zamknięty. Alkohol podgrzewano, dodawano kwas oktanowy zmieszany z katalizatorem i podgrzewano do żądanej temperatury reakcji. W pierwszych eksperymentach zastosowano produkt handlowy



Rys. 1. Porównanie zmian liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego n-oktanołem wobec 1,25% mas. kwasu metanosulfonowego i Novozyemu 435. $T=323\text{ K}$, $b = 3:1$

Fig. 1. Comparison of changes in acid number during esterification of octanoic acid with n-octanol over 1,25 mass % of methane sulfonic acid and Novozym 435 catalysts



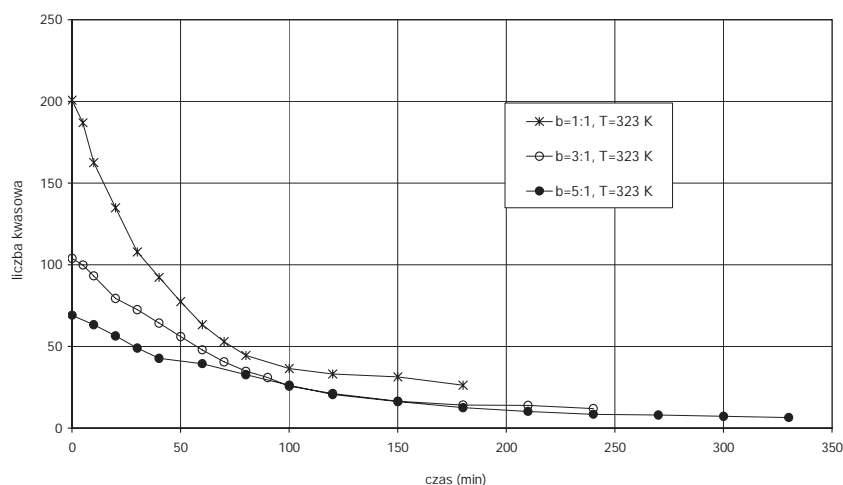
Rys. 2. Wpływ stężenia katalizatora na zmiany liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego n-oktanołem wobec Novozyemu 435

Fig. 2. Effect of catalyst concentration on course of acid number during esterification of octanoic acid with n-octanol over Novozym 435

NOVOZYM 435 (lipazę B uzyskaną z *Candida antarctica* osadzoną na żywicy akrylowej). Dla wstępnej oceny aktywności katalizatora wykonano syntezę oktanianu *n*-oktylowego w obecności kwasu metanosulfonowego, katalizatora stosowanego już uprzednio w reakcji z alkoholem 2-etyloheksylovym [10], lecz w temperaturze właściwej dla procesów enzymatycznych i porównano przebieg tych reakcji (rys. 1). Zmiany stężeń reagentów w przebiegu reakcji oznaczano analitycznie. W trakcie eksperymentów, w ustalonych odstępach czasu, pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej i oznaczano w nich miareczkowo stężenie grup karboksylowych poprzez oznaczenie liczby kwasowej, tj. masy wodorotlenku potasu potrzebnej do zobojętnienia wolnych kwasów organicznych. Przebieg zmian liczby kwasowej podczas reakcji kwasu kaprylowego z *n*-oktanołem, w zależności od zmiennych parametrów, przedstawiono na wykresach (rys. 2-4).

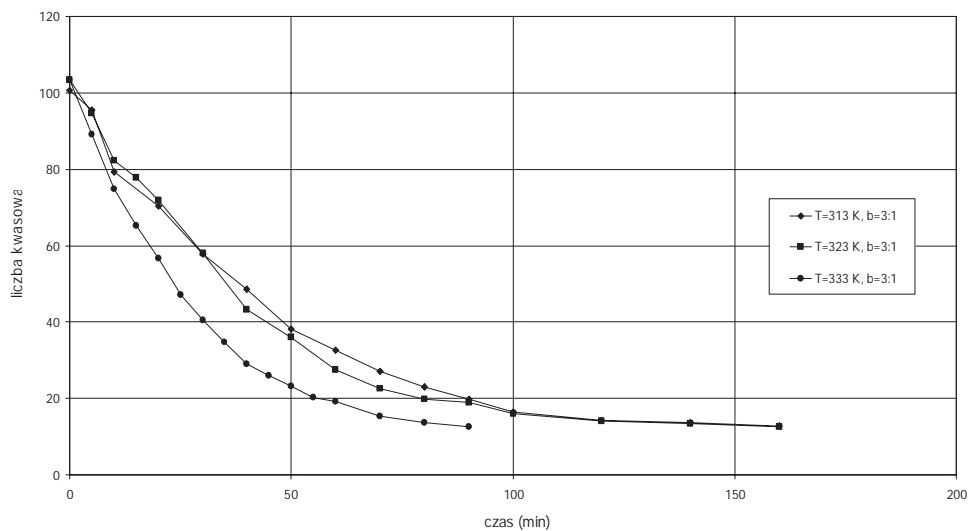
Dla wytypowanych syntez, przeprowadzonych przy jednakowym początkowym stosunku molowym substratów 3:1 oraz przy tym samym stężeniu 1,25% mas. katalizatora Novozym 435, wykonano analizę chromatograficzną składu mieszaniny poreakcyjnej. Zawartość wody w badanych próbkach oznaczono metodą miareczkowania elektrochemicznego Karla-Fischera.

W celu wyznaczenia zależności kinetycznych badano postęp estryfikacji w czasie w stałej temperaturze, w zależności od stosunku początkowych stężeń molowych substratów, alkoholu do kwasu oktanowego, zmieniając ten parametr w zakresie 1:1; 3:1; 5:1. Dla określenia wpływu temperatury wykonano doświadczenia w zakresie 313–333 K, przy stałym stosunku początkowych stężeń molowych substratów o wartości 3:1.



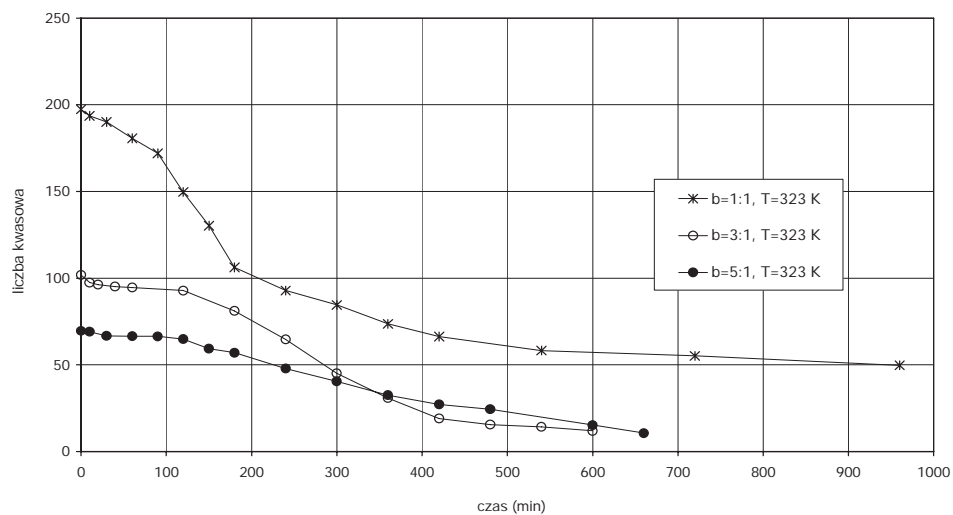
Rys. 3. Wpływ początkowego stosunku molowego substratów na przebieg liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. Novozymu 435

Fig. 3. Effect of initial mole ratio of substrates on course of acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % Novozym 435



Rys. 4. Wpływ temperatury na przebieg liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 1,25% mas. Novozymu 435

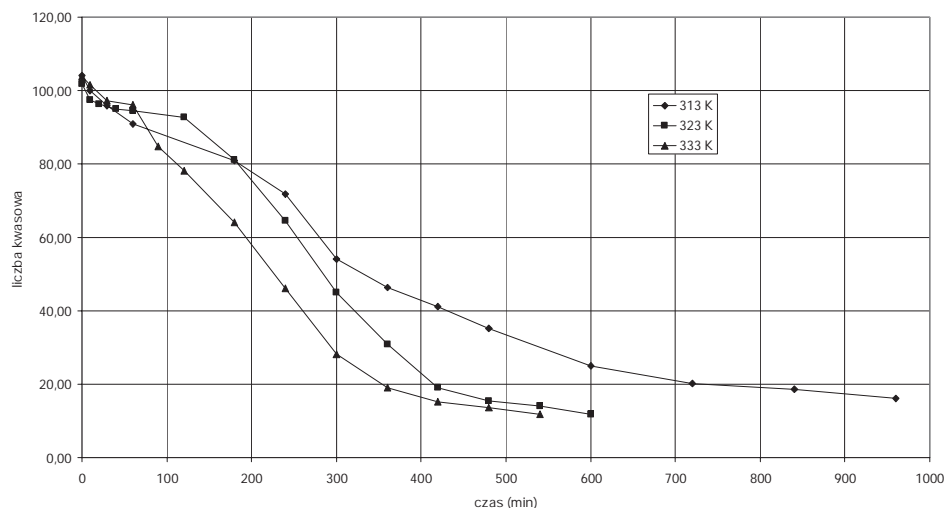
Fig. 4. Effect of temperature on course of acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 1.25 mass % Novozym 435



Rys. 5. Przebieg liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. Lipozymu Mm dla różnych wartości początkowego stosunku molowego substratów

Fig. 5. Course of acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % Lipozym Mm for various initial mole ratios of substrates

W następnym etapie badań przeprowadzono doświadczenia z zastosowaniem katalizatora enzymatycznego LIPOZYM Mm, tj. lipazy osadzonej na żywicy akrylowej uzyskanej z *Mucor miehei*. Zastosowano taką samą procedurę badań jak we wcześniejszych eksperymentach. Przebieg estryfikacji kwasu oktanowego alkoholem *n*-oktylowym w obecności katalizatora Lipozymu Mm przedstawiono na wykresach (rys. 5-6).



Rys. 6. Wpływ temperatury na przebieg liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. Lipozymu Mm. $b = 3:1$

Fig. 6. Effect of temperature on course of acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % of Lipozym Mm. $b = 3:1$

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Przeprowadzono wstępne serie badań nad warunkami stosowania enzymów jako katalizatorów estryfikacji. Przedmiotem badań kinetycznych była synteza estrów *n*-oktylowych kwasu oktanowego. Jako katalizatory zastosowano dostępne w handlu NOVOZYM 435 i Lipozym Mm, lipazy unieruchomione na żywicy akrylowej. Znacznie krótszy czas reakcji zapewnia NOVOZYM 435. W przebadanym zakresie zmian parametrów reakcji korzystne są wartości: stężenie katalizatora 0,625% mas.; temperatura 323 K; początkowy stosunek molowy alkoholu do kwasu 3:1. Otrzymano czysty produkt, z nieznaczną domieszką produktów ubocznych.

Ze względu na liczne zastosowania estrów oktylowych kwasu oktanowego niezwykle potrzebne są badania nad parametrami ich syntezy, w szczególności wybór katalizatora. Wstępne wyniki eksperymentów są obiecujące; możliwość obniżenia

temperatury procesu do około 323 K pozwala na duże oszczędności energetyczne i materiałowe w konstrukcji aparatury.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Różański H., Medycyna dawna i współczesna. <http://rozanski.li>
- [2] Irimescu R., Saito T., Kato K., 2004. Enzymatic kinetic resolution of primary alcohols by direct esterification in solvent-free system. *J. Mol. Catal. B.-Enzym.*, 27, 69-73.
- [3] Lee A., Chaibakhsh N., Basyaruddin M., Rahman A., Basri M., Tejo B.A., 2010. Optimized enzymatic synthesis of levulinic ester in solvent-free system. *Industrial Crops and Products*, 32, 246-251.
- [4] Leszczak J.P., Tran-Minh C., 1998. Optimized enzymatic synthesis of methyl benzoate in organic medium. Operating conditions and impact of different factors on kinetics. *Biotechnology and Bioengineering* 60, 3, 356-360.
- [5] Martínez M., Oliveros R., Aracil J., 2011. Synthesis of Biosurfactants: Enzymatic Esterification of Diglycerol and Oleic Acid. 1. Kinetic Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 6609-6614. [dx.doi.org/10.1021/ie102560b](https://doi.org/10.1021/ie102560b)
- [6] Yadav G.D., Borkar I.V., 2008. Kinetic modeling of immobilized lipase catalysis in synthesis of *n*-butyl levulinate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3358-3363.
- [7] Garcia T., Coteron A., Martinez M., Aracil J., 1996. *Chem. Eng. Sci.*, 51/11, 2841-2846.
- [8] Yadav G.D., Lahti P.S., 2006. Intensification of enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate from 1,2-propanediol and lauric acid under microwave irradiation: Kinetics of forward and reverse reactions. *Enzyme Microb. Tech.* 38, 814-820.
- [9] Huang W., Xia Y-M., Gao H., Fang Y-J., Wang Y., Fang Y., 2005. Enzymatic esterification between *n*-alcohol homologs and *n*-caprylic acid in non-aqueous medium under microwave irradiation. *J. Mol. Catal. B.-Enzym.*, 35, 113-116.
- [10] Kulawska M., Organek M., Organek W., 2014. Badania kinetyczne estryfikacji kwasu kaprylowego alkoholem *izo*oktylowym. *Przem. Chem.*, 93/6, 1016-1019.

MARIA KULAWSKA, WIESŁAW ORGANEK

ESTERIFICATION OF OCTANOIC ACID WITH *n*-OCTYL ALCOHOL OVER ENZYMATIC CATALYSTS

Preliminary experiments concerning potentiality of use of enzymes in reaction of octanoic acid with *n*-octyl alcohol have been conducted. Commercially available NOVOZYM 435 and Lipozym Mm are used in the reaction as catalysts. They are lipases immobilized on acrylic resin. Range of changed parameters are: temperature 313–333 K; initial mole ratio of substrates (alcohol to acid) 1/1, 3/1, 5/1; catalyst concentration 0.313–1.25 mass %. The product obtained contained only small amounts of undesired substances. The experiments showed a possibility of synthesis of octyl esters in the presence of enzymes at relatively low reaction temperature of 323 K compared with the synthesis in the presence of classical chemicals. The reaction in the presence of NOVOZYM 435 proceeded distinctly faster than over Lipozym Mm. Reaction parameters chosen to further investigations are: temperature 323 K, initial mole ratio of *n*-octyl alcohol to octanoic acid 3/1, catalyst concentration 0.625 mass %.

Received: 20.10.2016 r.

Accepted: 16.11.2016 r.

MARIA MADEJ-LACHOWSKA, HENRYK MOROZ, HILDEGARDA WYŻGOŁ,
ŁUKASZ HAMRYSZAK

ZASTOSOWANIE KATALIZATORÓW MIEDZIOWYCH W PROCESIE ROZKŁADU METANOLU

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono badania zastosowania katalizatorów miedziowych do produkcji wodoru w procesie rozkładu metanolu. Badano katalizatory w postaci tlenków metali CuOZnOZrO_2 z dodatkami tlenku galu, chromu oraz chromu i ceru, a także katalizator $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ promowany tlenkiem cyrkonu. Najwyższą wydajność wodoru wykazują katalizatory: $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ promowany tlenkiem cyrkonu oraz katalizator CuOZnOZrO_2 z dodatkiem tlenku galu. Stwierdzono, iż katalizator wytworzony metodą hydrotalkitową wykazuje najlepszą aktywność w badanym procesie.

Słowa kluczowe: produkcja wodoru, rozkład metanolu, katalizatory miedziowe

The studies of Cu catalyst usage in a hydrogen production in the methanol decomposition process were performed. Oxide metal of CuOZnOZrO_2 -based catalysts with Ga, Cr and Ce additives and $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ -based ones promoted by Zr were investigated. The highest hydrogen yield was achieved with $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$ catalysts and $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$ ones. It was established that the catalyst produced by hydrotalcite method showed the best activity.

Keywords: hydrogen production, methanol decomposition, copper catalysts

1. WPROWADZENIE

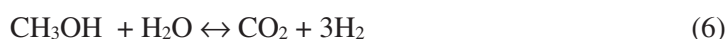
Biometanol jest jedynym ciekłym „nośnikiem energii”, który całkowicie uniezależnia dział transportu od paliw kopalnych. Może być on zastosowany bezpośrednio jako paliwo lub też jako substrat do produkcji wodoru zasilającego ogniwo paliwowe. Rozkład metanolu (DM – Decomposition of Methanol), obok procesów reformingu metanolu parą wodną (SRM – Steam Reforming of Methanol) oraz częściowego utleniania metanolu (POM – Partial Oxidation of Methanol) jest jedną z metod pozyskiwania wodoru z metanolu. W porównaniu z reformingiem metanolu parą wodną rozkład metanolu wymaga mniejszego nakładu energii w celu odparowania substratów reakcji, prowadzenia procesu oraz kompensacji strat ciepła w trakcie prowadzenia procesu. Można w nim wykorzystać ciepło wytworzone

w trakcie spalania tlenku węgla, będącego obok wodoru produktem reakcji. Przebiega on zgodnie z reakcją:



Jest to reakcja endotermiczna, katalityczna. Proces ten w porównaniu z reformingiem metanolu parą wodną wymaga mniejszego nakładu energii w celu odparowania substratów reakcji, prowadzenia procesu oraz kompensacji strat ciepła w trakcie prowadzenia procesu. Można w nim wykorzystać ciepło wytworzone w trakcie spalania tlenku węgla, będącego obok wodoru produktem reakcji. Stosuje się w nim zwykle katalizatory oparte na Cu, Ni, Mn oraz na bazie metali szlachetnych.

Reakcji podstawowej mogą towarzyszyć również reakcje uboczne:



W ciągu ostatniej dekady pojawiły się liczne prace dotyczące procesu rozkładu metanolu [1-25]. Porównanie właściwości katalizatorów opisanych w publikowanych pracach przedstawiono w tabeli 1. Trudno jest jednak na podstawie tych danych dokonać porównania badanych katalizatorów.

W przedstawionej pracy podjęto próbę zastosowania w procesie rozkładu metanolu modyfikowanych katalizatorów miedziowocynkowocytrkonowych. W związku z faktem szczególnych właściwości katalitycznych materiałów o strukturze hydrotalkitowej zdecydowano się na przeprowadzenie badań katalizatorów miedziowych CuOZnOZrO_2 promowanych galem, cerem i chromem oraz samym chromem, wytworzonych metodą umożliwiającą otrzymanie struktury hydrotalkitu, do procesu rozkładu metanolu.

Materiały o strukturze hydrotalkitowej charakteryzują się szczególnymi właściwościami katalitycznymi. Specyficzne właściwości teksturalne i chemiczne, jednolita dyspersja składników oraz duża odporność termiczna mieszanych tlenków pochodzenia hydrotalkitowego, to podstawowe zalety, dzięki którym cieszą się one rosnącym zainteresowaniem ze strony naukowców różnych dziedzin, w tym katalityków.

Tabela 1. Wykaz katalizatorów dostępnych w literaturze
Table.1. The list of catalysts available in the literature

Katalizator	Selektywność do CO	Produkty uboczne	Stabilność	Lit.
1	2	3	4	5
Ni (7% mas.)/UDD	99% w 230°C 22% w 380°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[1]
Pd (2,7% mol.)/CeO ₂	>90% w 200-270°C	MF, CO ₂ , CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[2]
Cu (5% mas.)/AC	> 90%	MF, CH ₄	Konwersja w 350°C spada od 100% do 30% w czasie 1 h	[3]
Cu (2% mas.)/AC	100%	—	Przebieg nieizotermiczny	[4]
Pt (9% mas.)/CeO ₂ (10% mas.)/Al ₂ O ₃	~100% w 315°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[5]
Cu (4,1% mas.)/utleniony AC	100% w 210°C 78% w 310°C	MF	Szybka dezaktywacja	[6]
U-350-35: CuO/Co ₃ O ₄ (35 mol.% Cu) na siatce	92% w 225°C 100% w 275°C	MF	Dość stabilny w różnych temperaturach w czasie do 7 h	[7]
Fe ₂ O ₃ (10% mas. Fe)/Ru (1% mas.)/AC	>95% w zakresie 220-450°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[8]
Pd (3% mas.) /mezoporowaty TiO ₂	100%	—	Przebieg nieizotermiczny	[9]
Ni (40% mas.)/SiO ₂	91% w 250°C	CH ₄	Nie badane	[10]
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (typ NC-306)] handlowy	Nie określona	Niewielkie ilości CO ₂ oraz MF	Przebieg nieizotermiczny	[11]
Cu/Zn/Ni (stosunek wagowy=5/4/1)	94% w 250°C	MF	Spadek konwersji w 250°C od 77% do 67% w czasie 20 h, następnie stabilny	[12]
Cu/Cr (Cu: 36% mas., Cr: 32% mas., Mn: 2,4% mas., Ba: 2,2% mas.) handlowy	95% w 250°C	CO ₂ , MF, DME (eter dimetylowy)	Przebieg nieizotermiczny	[13]
Fe ₂ O ₃ (współstrącanie i kalcynacja w 500°C)	67% w 250°C 15% w 350°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[14]
Re (1,5% mas.) /Cu (5% mas.)/AC	>90%	MF, CH ₄	Spadek konwersji w 350°C od 90% do 70% w czasie 1 h	[3]
Ni (7% mas.)/DB2	100% w 300°C 94% w 400°C	CH ₄	Przebieg nieizotermiczny	[1]
Fe (7% mas.)/UDD	100% w 250°C 31% w 450°C	CH ₄	Spadek konwersji w 380°C od ~90% do ~75% w czasie 1 h	[15]
C-350 naniesiony na siatkę Co ₃ O ₄	100% w 280°C 93% w 330°C	DME	Całkowicie stabilny w różnych temperaturach przez 7 h pracy	[7]

Katalizator	Selektywność do CO	Produkty uboczne	Stabilność	Lit.
$\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	~20% w 175°C 95% w 325°C	CO_2	Przebieg nieizotermiczny	[16]
Co_3O_4 (współstrącany i kalcynacja w 300°C)	100% w 250°C 77% w 375°C	CH_4	Przebieg nieizotermiczny	[14]
Pd (2% mas.)/La/CeO ₂ (molowo La/Pd=1)	99% w 220°C 92% w 290°C	$\text{CO}_2, \text{C H}_4$	Przebieg nieizotermiczny	[17]
Rh (2% mas.)/Norit	>93% w 200–450°C	CH_4	Stabilny w 450°C przez 10 h	[18]
Fe_2CoO_x	>96% dla 250–450°C	Nie stwierdzono	Przebieg nieizotermiczny	[19]
Komercyjny CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ [Sud-Chemie (catalyst #EX-2248)]. Molowo Cu/Zn=2	> 91% dla 150–300°C	W 225°C: MF>CO ₂ >DME	Spadek konwersji w 300°C od 100% do 60% w czasie 20 h	[20]
Ni (7% mas.)/DB1	100% dla 300°C 84% dla 350°C	CH_4	Przebieg nieizotermiczny	[1]
Co (6% mas.)/mezoporowaty CeO ₂	100% dla 300°C 97% dla 400°C	DME, CH_4	Przebieg nieizotermiczny	[21]
Mn (7,1% mas.)/AC (Mn prekursor: azotan metalu w metanolu)	90%	CO_2 , niewielkie ilości DME i $\text{C}_2\text{--C}_4$	Przebieg nieizotermiczny	[22]
Fe_2O_3 (6% mas.)/MCM-41 (Fe prekursor: azotan żelaza)	100% dla 300°C 55% dla 500°C	CH_4	Przebieg nieizotermiczny	[23]
CeO ₂ (82 m ² ·g ⁻¹ w 100°C, 11 nm) (NanoArc tlenek ceru SGH)	45% w 700°C 96% w 870°C	CH_4, CO_2	~5% spadek konwersji w 900°C, w czasie 20 h, następnie stabilizuje się	[24]
Ni ₃ Al folia	~90% w 520°C	$\text{CH}_4 > \text{CO}_2$	Wzrost konwersji w 520°C od ~40% do ~80% w czasie 20 h	[25]

MF – mrowczan metylu

AC – węgiel aktywny

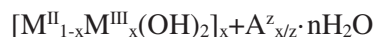
UDD – ultradroby diament >93% czystości w graficie

DB1 – ultradroby diament, 7% czystości w graficie

DB2 – ultradroby diament, 40% czystości w graficie

2. KATALIZATORY O STRUKTURZE HYDROTALKITOWEJ

Hydrotalkit jest minerałem występującym w przyrodzie. Nazwa ta stosowana jest również dla określenia grupy syntetycznych odpowiedników lub związków naśladujących charakterystyczną strukturę. W latach 40-tych ubiegłego wieku pojawiły się pierwsze doniesienia o możliwości otrzymywania tych materiałów w laboratorium. Od tamtej pory przybywa publikacji na temat syntezy, opisu właściwości fizyko-chemicznych oraz zastosowania hydrotalkitów w wielu dziedzinach [26]. Związki o strukturze hydrotalkitu stanowią grupę minerałów warstwowych, których budowę określa ogólny wzór:



Symbole oznaczają: M^{II} i M^{III} – kationy dwu- i trójwartościowych metali, A – aniony międzywarstwowe. W zależności od wzajemnego ułożenia warstw określa się symetrię jako heksagonalną lub romboedryczną, w której na komórkę elementarną przypadają odpowiednio dwie i trzy warstwy wodorotlenkowe. Wprowadzenie trójwartościowych kationów metali generuje w warstwach brucytowych nadmiarowy ładunek dodatni, który kompensowany jest przez lokujące się w przestrzeniach międzywarstwowych aniony. Wolną przestrzeń wypełniają cząsteczki wody. Badania dotyczące zarówno syntetycznych materiałów typu hydrotalkitu, jak i powstałych z nich mieszanych tlenków dowodzą, iż są one dobrymi katalizatorami w wielu procesach o istotnym znaczeniu praktycznym [1].

Warunkiem powstania prawidłowej struktury hydrotalkitowej jest wprowadzanie kationów metali o zbliżonych promieniach jonowych, np.: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} . Muszą także zostać zachowane odpowiednie proporcje metali dwu- i trójwartościowych, które określa ułamek molowy x mieszający się w przedziale od 0,2 do 0,33. Wprowadzenie zamiast M^{3+} kationu czterowartościowego, np. Zr^{4+} może w niektórych przypadkach doprowadzić do powstania struktury hydrotalkitowej. Rodzaj wprowadzonego anionu warunkuje nie tylko właściwości chemiczne hydrotalkitu, ale także dostępność powierzchni wewnętrznej materiału w przypadku zastosowania odpowiednich „podpórek”. Aniony mogą tworzyć wiązania wodorowe z grupami hydroksylowymi warstwy brucytowej bezpośrednio lub przez cząsteczki wody. Te ostatnie zajmują wolną przestrzeń pomiędzy anionami, zatem stopień uwodnienia zależy będzie od ich ilości i rodzaju, jak również siły oddziaływań z warstwą brucytową. Cząsteczki w obrębie przestrzeni międzywarstwowych wykazują dużą mobilność – mają zdolność przemieszczania się, czemu towarzyszy zrywanie lub tworzenie nowych wiązań.

2.1. PREPARATYKA HYDROTALKITÓW I MIESZANYCH TLENKÓW POCHODZENIA HYDROTALKITOWEGO

Opracowano wiele metod otrzymywania materiałów o strukturze hydrotalkitu, jednakże najbardziej efektywna metoda to strącanie przy stałym pH, polegająca na jednoczesnym dozowaniu roztworów zawierających kationy metali i OH^- . Wybór wartości pH uzależniony jest od rozpuszczalności poszczególnych wodorotlenków, jednak należy podkreślić, że obecność kilku składników w roztworze sprzyja wspólnemu ich strącaniu. Większość hydrotalkitów można otrzymać operując wartością pH w zakresie 7–10.

Powstające w wyniku kalcynacji hydrotalkitów, przeprowadzonej poniżej $500^\circ C$, mieszane tlenki metali wykazują bardzo charakterystyczną właściwość nazywaną „efektem pamięci”, która często wykorzystywana jest w preparatyce materiałów nie zawierających węglanów. Przeniesione do wody lub roztworu zawierającego pożądane aniony, odtwarzają one strukturę warstwową mieszanego wodorotlenku.

Podobne zjawisko obserwuje się dla próbek przechowywanych bez zabezpieczeń przed wilgocią i CO₂.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. WPŁYW PROMOTORÓW NA AKTYWNOŚĆ KATALIZATORÓW

Przeprowadzono badania zastosowania katalizatorów miedziowych do produkcji wodoru w procesie rozkładu metanolu. Do badań użyto katalizatora bazowego CuZnZr modyfikowanego galem, cyrkonem oraz cerem i cyrkonem, oraz katalizatora o strukturze hydrotalkitowej CuZnAl z dodatkiem cyrkonu. Badane katalizatory wytworzone zostały metodą hydrotalkitową w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN. W tabeli 2 przedstawiono składy badanych katalizatorów.

Pomiary prowadzono w reaktorze rurowym, podłączonym „on line” do chromatografu gazowego VARIAN STAR 3800. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 1. Do pomiarów użyto próbek katalizatorów o masie 2,0 g oraz frakcji 0,8–1,0 mm. Metanol podawano do odparownika przy pomocy mikropompy dozującej i dalej ze strumieniem azotu, mieszaninę reakcyjną (gazową) kierowano do reaktora. Substraty oraz produkty doprowadzono do chromatografu firmy VARIAN STAR 3800, grzaną do temperatury 443 K linią transferową.

Tabela 2. Skład badanych katalizatorów
Table 2. The composition of the tested catalysts

Katalizator	Metoda preparatyki	CuO % mas.	ZnO % mas.	ZrO ₂ % mas.	Ce ₂ O ₃ % mas.	Cr ₂ O ₃ % mas.	Ga ₂ O ₃ % mas.
Cu/Zn/Zr/Ga*	Hydrotalkitowa Cytrynianowa Współstrącania	65,3	26,3	4,5	–	–	3,9
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr*	Hydrotalkitowa	65,3	26,3	4,5	3,4	0,5	–
Cu/Zn/Zr/Cr*	Hydrotalkitowa	65,2	26,3	7,7	–	0,7	–
Cu/Zn/Al/Zr**	Hydrotalkitowa	Cu _{2,6} Zn _{0,24} Al _{1,0} Zr _{0,5} /ZrO ₂					

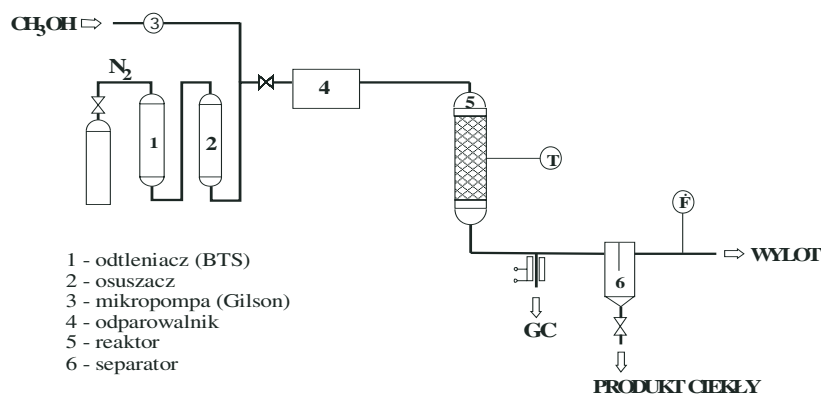
* składy wynikające z obliczeń teoretycznych

** skład katalizatora zgodnie z informacją autorów (pozyskany w ramach współpracy z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN)

Do analizy gazów stosowano układ kolumn Carbo Plot P7, 25m-0,53mm i Supelcowax 10, 30m-0,32mm. Metanol oznaczano ilościowo na kolumnie Supelcowax stosując detektor FID, a pozostałe gazy na kolumnie Carbo Plot używając detektora TCD. W celu zwiększenia czułości analizy tlenków węgla oraz metanu, zastosowano umieszczony szeregowo za detektorem TCD, metanizer wraz z detektorem FID. Wyrywkowe analizy wykonywane na chromatografii VARIAN STAR 3400, na kolumnie GS-Alumina, 50m-0,53mm połączonej z detektorem FID, pozwoliły na kontrolę ewentualnej obecności w produktach mrówczanu metylu.

Pomiary prowadzono dla natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej wynoszącego $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, stężenia początkowego metanolu wynoszącego $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, pod ciśnieniem atmosferycznym, w zakresie temperatur 433-533 K.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 3 oraz na wykresach (rys. 2-4). Dla badanych katalizatorów, nie stwierdzono obecności metanu ani mrówczanu metylu (produktów ubocznych) w mieszaninie poreakcyjnej.



Rys. 1. Schemat aparatury doświadczalnej

Fig.1. Experimental apparatus scheme

Na wykresach (rys. 2-4) przedstawiono porównanie właściwości katalitycznych: wydajności wodoru, stopnia przereagowania metanolu oraz selektywności w kierunku tworzenia CO dla badanych katalizatorów CuOZnOZrO_2 -promotor z katalizatorem „glinowym” – $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$ wytworzonych metodą hydrotalkitową.

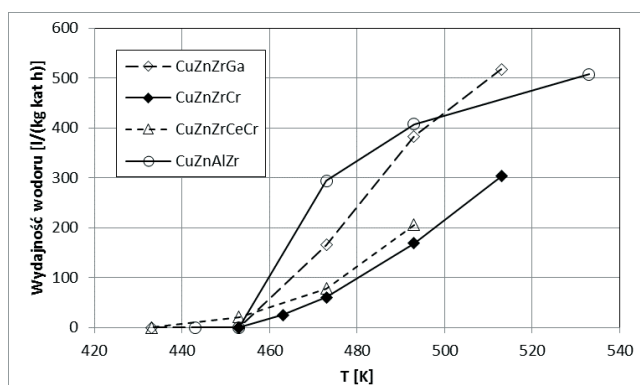
Najwyższą wydajność wodoru wykazują: katalizator „glinowy” $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$ oraz katalizator z dodatkiem galu (rys. 2). W wysokich temperaturach, dla katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$, wysokie wartości selektywności oraz stopnia przereagowania metanolu skutkują bardzo dobrymi wartościami wydajności wodoru.

Spośród testowanych katalizatorów, katalizator $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$ wykazuje najwyższe stopnie przereagowania (rys. 3), krzywa zależności stopnia przereagowania od temperatury jest bardzo stroma. W związku z tym stopnie przereagowania dla niskich temperatur są dużo niższe niż dla wysokich temperatur. Katalizatory $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$ (dla 513 K) oraz $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$ (dla 533 K) osiągają praktycznie całkowity stopień przereagowania metanolu.

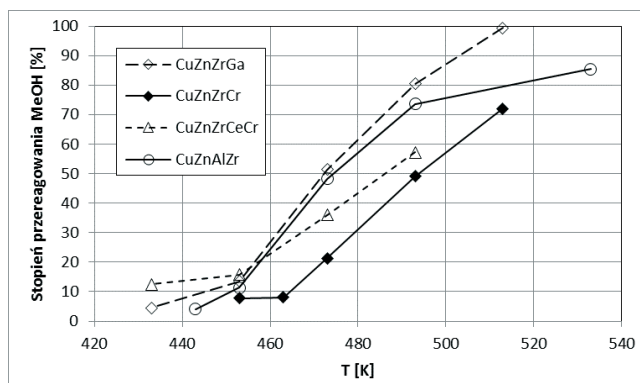
Charakter krzywych zależności selektywności (w kierunku tworzenia tlenku węgla) od temperatury jest analogiczny do krzywych zależności stopnia przereagowania od temperatury. Wielkości te rosną wraz z temperaturą. W tym jednak przypadku katalizatory typu CuOZnOZrO_2 -promotor wykazują selektywność zbliżoną do selektywności katalizatora $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. W górnym przedziale temperatur, katalizator z dodatkiem galu charakteryzuje się najwyższą selektywnością – powyżej 90% (rys. 4).

Tabela 3. Wartości konwersji metanolu i wydajności wodoru (W_{H_2}) dla wybranych temperatur
 Table 3. The methanol conversion and hydrogen yield (W_{H_2}) values for the selected temperatures

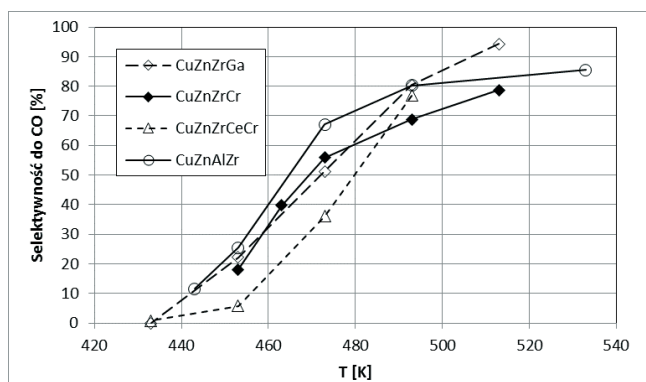
Katalizator-hydrotalkit	T = 473 K		T = 493 K		T = 513 K	
	Stopień konwersji %	W_{H_2} l·h ⁻¹ kg _{kat} ⁻¹	Stopień konwersji %	W_{H_2} l·h ⁻¹ kg _{kat} ⁻¹	Stopień konwersji %	W_{H_2} l·h ⁻¹ kg _{kat} ⁻¹
Cu/Zn/Zr/Ce/Cr	36,0	78	57,1	206	–	–
Cu/Zn/Zr/Cr	21,4	60	49,0	169	72,0	303
Cu/Zn/Zr/Ga	51,3	165	80,4	383	99,3	518
CuZnAlZr	72,0	294	91,7	407	–	–



Rys. 2. Zależność wydajności wodoru od temperatury dla badanych katalizatorów
 Fig. 2. The temperature dependence of methanol yield for the tested catalysts



Rys. 3. Zależność stopnia przereagowania metanolu od temperatury dla badanych katalizatorów
 Fig. 3. The temperature dependence methanol conversion for the tested catalysts



Rys. 4. Zależność selektywności w kierunku tworzenia CO od temperatury dla badanych katalizatorów

Fig. 4. The temperature dependence of CO selectivity to for the tested catalysts

3.2. BADANIE WPŁYWU METODY PREPARATYKI NA AKTYWNOŚĆ KATALIZATORA $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$

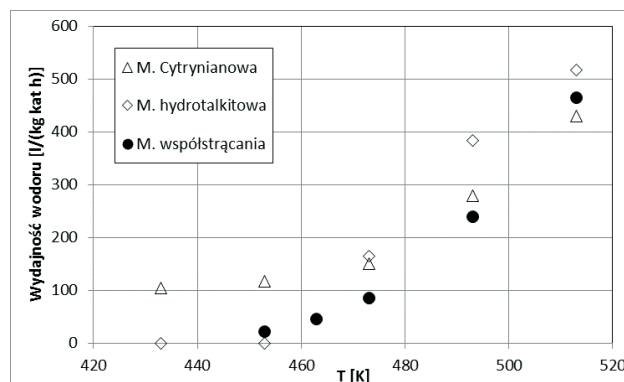
Przeprowadzono również badanie wpływu metody preparatyki na aktywność katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$. W celu określenia wpływu metody preparatyki na aktywność katalizatorów w procesie produkcji wodoru z metanolu, przeprowadzono testy na próbkach katalizatora o takim samym składzie, ale wytworzonych różnymi metodami: cytrynianową, „hydrotalkitową” oraz metodą współstrącania. Sporządzono trzy porcje katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$ o składzie: CuO –65,3%, ZnO –26,3%, ZrO_2 –4,5%, Ga_2O_3 –3,9%, różniące się jedynie metodą preparatyki. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 4 oraz zilustrowano na wykresach (rys. 5-7).

Tabela 4. Wyniki pomiarów aktywności katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wytworzonego różnymi metodami

Table 4. The results of catalyst activity measurement $\text{CuOZnOZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ prepared by various methods

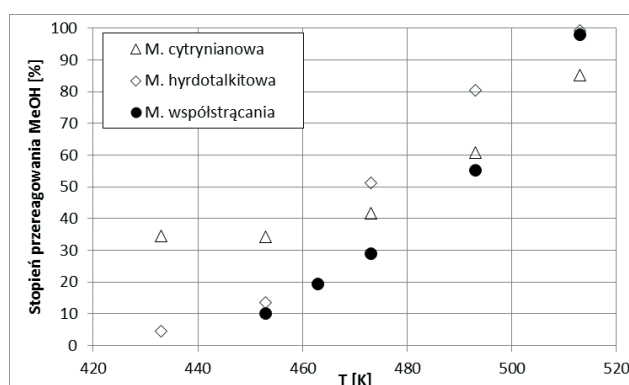
Metoda preparatyki	T = 453 K		T = 473 K		T = 493 K		T = 513 K	
	Stopień konwersji	W_{H_2}	Stopień konwersji	W_{H_2}	Stopień konwersji	W_{H_2}	Stopień konwersji	W_{H_2}
	%	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$	%	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$	%	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$	%	$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
cytrynianowa	34,3	116	43,4	131	64,2	323	85,3	430
hydrotalkitowa	13,5	0	45,5	111	80,4	383	99,3	518
współstrącania	10,6	23	21,6	72	56,2	237	97,9	464

Najwyższą wydajność wodoru uzyskano prowadząc proces na katalizatorze wytworzonym metodą hydrotalkitową w temperaturze 513 K. Nieco niższą uzyskano w przypadku zastosowania metody współstrącania. Katalizator wytworzony metodą cytrynianową wykazuje najniższą wydajność wodoru, jednakże należy zauważyć, iż już dla 493 K osiąga wyższą wydajność niż katalizator otrzymany metodą współstrącania, a dla niskich temperatur jego aktywność katalityczna jest znacznie wyższa niż katalizatorów wytworzonych metodami współstrącania oraz cytrynianową. Niskie wartości wydajności wodoru dla katalizatora współstrąconego wynikają najprawdopodobniej z jego niskiej selektywności w zakresie niskich temperatur.



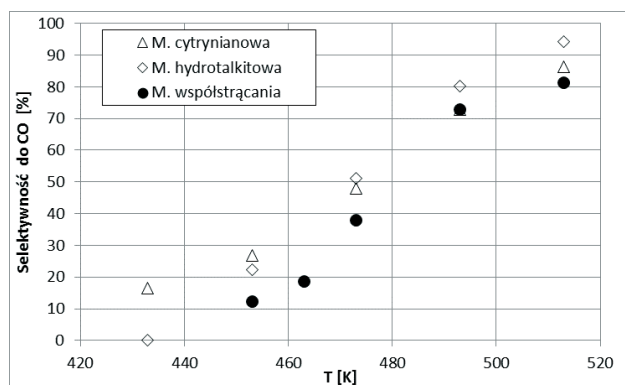
Rys. 5. Zależność wydajności wodoru od temperatury dla katalizatorów wytworzonych różnymi metodami

Fig. 5. The temperature dependence of methanol yield for the catalysts prepared by various methods



Rys. 6. Zależność stopnia przereagowania metanolu od temperatury dla katalizatorów wytworzonych różnymi metodami

Fig. 6. The temperature dependence of methanol conversion for the catalysts prepared by various methods



Rys. 7. Zależność selektywności w kierunku tworzenia CO od temperatury dla katalizatorów wytworzonych różnymi metodami

Fig. 7. The temperature dependence of CO selectivity to for the catalysts prepared by various methods

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że najwyższe wydajności wszystkie badane próbki osiągnęły dla najwyższej z badanych temperatur. Najwyższy stopień przereagowania i najwyższą wydajność wodoru uzyskano dla próbki katalizatora wytworzonego metodą hydrotalkitową. Dla próbki katalizatora otrzymanego metodą współstrącania, podobnie jak dla próbki wytworzonej metodą hydrotalkitową, uzyskano prawie 100% stopień przereagowania. Nie towarzyszy mu odpowiednio wysoka wydajność wodoru z powodu niskiej selektywności. Próbką katalizatora otrzymana metodą cytrynianową wykazała najniższą wydajność wodoru dla temperatury 513 K (około 17% niższą od wytworzonej metodą hydrotalkitową). Należy jednak zauważyć, iż dla dolnego zakresu temperatur próbka ta wykazuje najwyższy stopień przereagowania i wydajność wodoru.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzono próbę zastosowania katalizatorów miedziowocynkowo-cyrkonowych promowanych: galem, chromem, cerem i chromem oraz katalizatora miedziowocynkowoglinowego promowanego cyrkonem o strukturze hydrotalkitowej w procesie rozkładu metanolu. Spośród testowanych katalizatorów, katalizator miedziowocynkowo-cyrkonowy promowany galem wykazuje najwyższe stopnie przereagowania, a najwyższą wydajność wodoru wykazują miedziowocynkowoglinowy promowany cyrkonem oraz katalizator miedziowocynkowo-cyrkonowy z dodatkiem galu. W wysokich temperaturach, dla katalizatora $\text{CuOZnOZrO}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$, wysokie wartości selektywności oraz stopnia przereagowania metanolu skutkują bardzo dobrymi wartościami wydajności wodoru. Badane katalizatory pozwoliły osiągnąć prawie 100% stopień przereagowania w temperaturze około 500 K.

Badania wpływu metody preparatyki na aktywność katalizatora miedziowocynkowocyronowego z dodatkiem galu wykazały, iż najlepsze właściwości katalityczne wykazuje katalizator wytworzony metodą „hydrotalkitową”. Próbki katalizatorów wytworzonych metodami współstrącania i cytrynianową wykazują gorsze parametry katalityczne. Powyższe wyniki mogą świadczyć, iż obecność cyrkonu pozwoliła na uzyskanie struktury hydrotalkitowej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Tsoncheva T., Mavrodinova V., Ivanova L., Dimitrov M., Stavrev S., Minchev C., 2006. Nickel modified ultrananosized diamonds and their application as catalysts in methanol decomposition. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 259, 223-230. DOI:10.1016/j.molcata.2006.06.019.
- [2] Avgouropoulos G., Papavasiliou J., Ioannides T., 2009. Hydrogen production from methanol over combustion-synthesized noble metal/ceria catalysts. *Chem. Eng. J.*, 154, 274-280. DOI:10.1016/j.cej.2009.03.019.
- [3] Tsoncheva T., Vankova S., Bozhkov O., Mehandjiev D., 2005. Effect of rhenium on copper supported on activated carbon catalysts for methanol decomposition. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 225, 245-251. DOI:10.1016/j.molcata.2004.09.013.
- [4] Ubago-Pérez R., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C., 2004. Carbon-supported Pt as catalysts for low-temperature methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen. *Appl. Catal. A: Gen.*, 275, 119-126. DOI:10.1016/j.apcata.2004.07.027.
- [5] Brown J.C., Gulari E., 2004. Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al₂O₃ and ceria promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Commun.* 5, 431-436. DOI:10.1016/j.catcom.2004.05.008.
- [6] Nickolov R., Tsoncheva T., Mehandjiev D., 2002. Oxidized carbon as a support of copper oxide catalysts for methanol decomposition to hydrogen and carbon monoxide. *Fuel* 81, 203-209. DOI:10.1016/S0016-2361(01)00135-1.
- [7] Marbán G., López A., López I., Valdés-Solís T., 2010. A highly active, selective and stable copper/cobalt-structured nanocatalyst for methanol decomposition. *Appl. Catal. B: Environ.*, 99, 257-264. DOI:10.1016/j.apcatb.2010.06.028.
- [8] Paneva D., Tsoncheva T., Manova E., Mitov I., Ruskov T., 2004. Phase composition and catalytic properties in methanol decomposition of iron–ruthenium modified activated carbon. *Appl. Catal. A: Gen.* 267, 67-75. DOI:10.1016/j.apcata.2004.02.024.
- [9] Kopoor M.P., Ichihashi Y., Kuraoka K., Matsumura Y., *J. Mol.*, 2003. Catalytic methanol decomposition over palladium deposited on thermally stable mesoporous titanium oxide. *Catal. A: Chem.* 198, 303-308. DOI:10.1016/S1381-1169(02)00732-X.
- [10] Matsumura Y., Tanaka K., Tode N., Yazawa T., Haruta M., 2000. Catalytic methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen over nickel supported on silica. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 152, 157-165. DOI:10.1016/S1381-1169(99)00282-4.
- [11] Hong H., Jin H., Ji J., Wang Z., Cai R., 2005. Solar thermal power cycle with integration of methanol decomposition and middle-temperature solar thermal energy. *Solar Energy*, 78, 49-58. DOI:10.1016/j.solener.2004.06.019.
- [12] Xi J., Wang Z., Lu G., 2002. Improvement of Cu/Zn-based catalysts by nickel additive in methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 225, 77-86. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00786-4.
- [13] Lin S.D., Hsiao T.C., Chen L.C., 2009. The steady state methanol decomposition reaction over Cu/Zn and Cu/Cr catalysts: Pretreatment, operando EXAFS, and activity study. *Appl. Catal. A: Gen.* 360, 226-231. DOI:10.1016/j.apcata.2009.03.025.
- [14] Manova E., Tsoncheva T., Paneva D., Mitov I., Tenchev K., Petrov L., 2004. Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 277, 119-127. DOI:10.1016/j.apcata.2004.09.002.

- [15] Tsoncheva T., Ivanova L., Paneva D., Dimitrov M., Mitov I., Stavrev S., Minchev C., 2006. Iron-oxide-modified nanosized diamond: Preparation, characterization, and catalytic properties in methanol decomposition. *J. Colloid Interface Sci.* 302, 492-500. DOI:10.1016/j.jcis.2006.06.041.
- [16] Yong S.T., Hidajat K., Kawi S., 2008. The roles of Cu, Zn and Mn in $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel-lattice catalyst for methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 268, 107-113. DOI:10.1016/j.cattod.2007.10.042.
- [17] Sun K., Lu W., Wang M., Xu X., 2004. Characterization and catalytic performances of La doped Pd/CeO₂ catalysts for methanol decomposition *Appl. Catal. A: Gen.* 268, 107-113. DOI:10.1016/j.apcata.2004.03.020.
- [18] Tolmascov P., Gazsi A., Solymosi F., 2009. Decomposition and reforming of methanol on Pt metals supported by carbon Norit. *Appl. Catal. A: Gen.* 362, 58-61. DOI:10.1016/j.apcata.2009.04.015.
- [19] Manova E., Tsoncheva T., Estournes C., Paneva D., Tenchev K., Mitov I., Petrov L., 2006. Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 300, 170-180. DOI:10.1016/j.apcata.2005.11.005.
- [20] Choi Y., Stenger H.G., 2002. Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 38, 259-269. DOI:10.1016/S0926-3373(02)00054-1
- [21] Tsoncheva T., Ivanova L., Minchev C., Fröba M., 2009. Cobalt-modified mesoporous MgO, ZrO₂, and CeO₂ oxides as catalysts for methanol decomposition. *J. Colloid Interface Sci.* 333, 277. DOI:10.1016/j.jcis.2008.12.070.
- [22] Vankova S., Tsoncheva T., Mehandjiev D., 2004. Effect of precursor of manganese supported on activated carbon catalysts for methanol decomposition. *Catal. Commun.* 5, 95-99. DOI:10.1016/j.catcom.2003.11.019.
- [23] Tsoncheva T., Rosenholm J., Teixeira C.V., Dimitrov M., Linden M., Minchev C., 2006. Preparation, characterization and catalytic behavior in methanol decomposition of nanosized iron oxide particles within large pore ordered mesoporous silicas *Microporous Mesoporous Mater.* 89, 209-218. DOI:10.1016/j.micromeso.2005.10.028.
- [24] Laosiripojana N., Assabumrungrat S., 2006. The effect of specific surface area on the activity of nano-scale ceria catalysts for methanol decomposition with and without steam at SOFC operating temperatures. *Chem. Eng. Sci.* 61, 2540-2549. DOI: 10.1016/j.ces.2005.11.024.
- [25] Jang J.H., Xu Y., Chun D.H., Demura M., Wee D.M., Hirano T., 2009. Effects of steam addition on the spontaneous activation in Ni₃Al foil catalysts during methanol decomposition. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 307, 21-28. DOI:10.1016/j.molcata.2009.03.005.
- [26] Dziembaj R., Kuśtrowski P., Chmielarz L., 2003, Syntetyczne hydrotalkity jako prekursorzy wysoko zdyspergowanych katalizatorów tlenkowych. *Przem. Chem.*, 82/3, 170- 173.

MARIA MADEJ-LACHOWSKA, HENRYK MOROZ, HILDEGARDA WYŻGOŁ, ŁUKASZ HAMRYSZAK

Cu CATALYST USAGE IN A HYDROGEN PRODUCTION IN THE METHANOL DECOMPOSITION PROCESS

Methanol significance is increasing due to its application as chemical energy carrier i.e. the fuel for fuel cells and as a potential substitute for gasoline. Methanol produced from carbon dioxide and hydrogen may be considered as an agent for hydrogen storage and distribution. Methanol decomposition process beside methanol steam reforming and partial oxidation of methanol is one method of producing hydrogen from methanol.

The studies of Cu catalyst usage in a hydrogen production in the methanol decomposition process were performed. CuOZnOZrO₂-based catalysts with Ga, Cr and Cr-Ce additives and CuOZnOAl₂O₃-based ones promoted by Zr were investigated. The catalysts were prepared using hydrocalcites method.

The catalytic activity was measured using a tubular, flow, fixed-bed reactor using 2g sample of the catalyst. The catalytic activity in the methanol decomposition was determined under the following conditions: atmospheric pressure, temperature range 433-533 K, the reactant flow 100 ml·min⁻¹, inner methanol concentration 0.1 g·l⁻¹. The reaction mixture was analyzed chromatographically with the Varian Star 3800 apparatus. The methanol content was determined by the flame ionization detector (FID) with CP-Wax column. Gases were analyzed by the thermal-conductivity detector (TCD) with Carbo Plot column connected with methanizer and flame ionization detector. No other by species than methanol, CO, CO₂ and CH₄ were detected. The highest hydrogen yield was achieved with CuOZnOAl₂O₃ZrO₂ catalysts and CuOZnOZrO₂Ga₂O₃.

The measurements of the effect of the preparation method of the catalyst activity was performed. Three samples of CuOZnOZrO₂Ga₂O₃ catalyst (65.3% mas. CuO, 26.3% mas. ZnO, 4.5% mas. ZrO₂ and 3.9% mas. Ga₂O₃) differing only by preparation method were done. The co-precipitation of basic carbonates, complexing with citric acid and hydrotalcites methods were used. It was established that the catalyst produced by hydrotalcite method showed the highest hydrogen yield (about 518 l·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹) and more than 99% methanol conversion at 513 K). Almost 17% lower hydrogen yield was obtained for complexing with citric acid and about 10% for co-precipitation method.

Received: 21.10.2016 r.

Accepted: 16.11.2016 r.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

POCHŁANIANIE DITLENKU WĘGLA W KOLUMNIE ZRASZANEJ CIECZĄ JONOWĄ. CZĘŚĆ I – BADANIA DOŚWIADCZALNE

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono wyniki badań pochłaniania CO₂ w cieczach jonowych [Emim][Ac] i [Bmim][Ac] pod ciśnieniem atmosferycznym, w kolumnie wypełnionej. W badaniach doświadczalnych określono wpływ zawartości CO₂ w gazie wlotowym, temperatury absorpcji oraz zawartości wody w cieczy jonowej na sprawność usuwania CO₂ z gazu. Badania pokazały, że w tych samych warunkach doświadczalnych pojemności sorpcyjne CO₂ zastosowanych cieczy jonowych i roztworów amin są porównywalne, jednakże w przypadku cieczy jonowych potrzebny jest znacznie dłuższy czas kontaktu dla usunięcia tej samej ilości CO₂.

Słowa kluczowe: absorpcja CO₂, kolumna wypełniona, ciecze jonowe.

The experimental study of CO₂ absorption in ionic liquids: [Emim][Ac] and [Bmim][Ac] in packed bed column is presented. The influence of initial CO₂ concentration, absorption temperature and water content in ionic liquid on removal efficiency was investigated. The results show that in the same experimental conditions ILs have comparable CO₂ absorption capacities with amine solution. However ILs need much longer times to absorb the same amount of carbon dioxide from gas mixture.

Keywords: CO₂ absorption, packed column, ionic liquids.

1. WPROWADZENIE

Według raportu International Energy Agency z 2011 r. prognozowany wzrost emisji CO₂ ze spalania paliw kopalnych do 2030 r. ma osiągnąć 40.2 GT [1]. W związku z rosnącym zużyciem paliw kopalnych i wzrostem emisji ditlenku węgla podejmowane są prace mające na celu opracowanie efektywnych i ekonomicznie opłacalnych technologii wychwytywania i składowania dużych ilości ditlenku węgla [2-4].

Najczęściej stosowane w przemyśle metody usuwania ditlenku węgla z gazów spalinowych (post combustion) to procesy absorpcji w kolumnach zraszanych aminami takimi jak monoetanolamina MEA, dietanolamina DEA, metyldietanolamina MDEA oraz mieszaniny amin i różnych dodatków uszlachetniających i antykorozyjnych [5,6].

Wadami rozwiązań opartych na aminach są: ograniczona pojemność sorpcyjna, utrata rozpuszczalnika poprzez odparowanie, degradacja i słaba stabilność termiczna, duża korozyjność, jak również toksyczność i słaba biodegradowalność w środowisku naturalnym [7,8]. Ponadto etap regeneracji rozpuszczalnika może zwiększyć koszty całkowite instalacji o 70% szczególnie w przypadku amin 1- i 3-rzędowych, gdzie ciepło reakcji jest duże [9,10].

W ostatnich latach, jako alternatywa dla amin, rozważane są ciecze jonowe (ILs), jako efektywne rozpuszczalniki, do absorpcji ditlenku węgla [2,11]. Ich własności takie jak: stabilność termiczna, pomijalna prężność par, mała korozyjność, duża zdolność pochłaniania ditlenku węgla, możliwość projektowania własności fizykochemicznych czynią je atrakcyjnymi odwracalnymi absorbentami ditlenku węgla. Niska pojemność cieplna (1/3 pojemności wodnych roztworów amin) wraz z obniżoną korozyjnością znacząco wpływają na redukcję kosztów inwestycyjnych i operacyjnych [12-14]. Wadą jest z kolei ich cena i wysoka lepkość.

Shiflett et al. [13] w 2010 r. przedstawili symulację procesu usuwania CO₂ przy pomocy cieczy jonowej [Bmim][Ac] jako ciekłego absorbenta i porównali z procesem opartym o MEA. Stwierdzili, że ciecz jonowa [Bmim][Ac] może zastąpić MEA w procesie absorpcji ditlenku węgla z gazów spalinowych w elektrowni węglowej (180 MW). Strata energii może być ograniczona o 16%, a koszty inwestycyjne o 11% w porównaniu do procesu z MEA. Basha et al. [15] w 2014 r. opracowali proces usuwania ditlenku węgla z gazów spalinowych wytwarzanych w 400 MW bloku elektrowni węglowej przy wykorzystaniu cieczy jonowych [Bmim][Tf₂N] oraz mieszanin dostarczonych przez Evonik-Degrass GmbH Co.Hopewell, VA, USA. Wyniki potwierdziły możliwość zastosowania badanych cieczy jonowych jako ciekłych absorbentów ditlenku węgla. Huang et al. [16] w 2014 r. porównali procesy wykorzystujące mieszaniny cieczy jonowych i amin (IL-MEA) i MEA i stwierdzili, że proces wykorzystujący IL-MEA daje 15% oszczędności wymaganego ciepła regeneracji w porównaniu do MEA [22].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań pochłaniania ditlenku węgla w cieczach jonowych pod ciśnieniem atmosferycznym, w kolumnie wypełnionej, co pozwoli ocenić możliwość zastosowania cieczy jonowych w przypadku procesów usuwania ditlenku węgla z gazów spalinowych (post combustion, gdzie ciśnienie gazów jest bliskie ciśnieniu atmosferycznemu) przy wykorzystaniu kolumn wypełnionych, które są standardowym rozwiązaniem technicznym stosowanym w wielu procesach przemysłowych i obecnie są najczęściej stosowanym rozwiązaniem w procesach pochłaniania gazów.

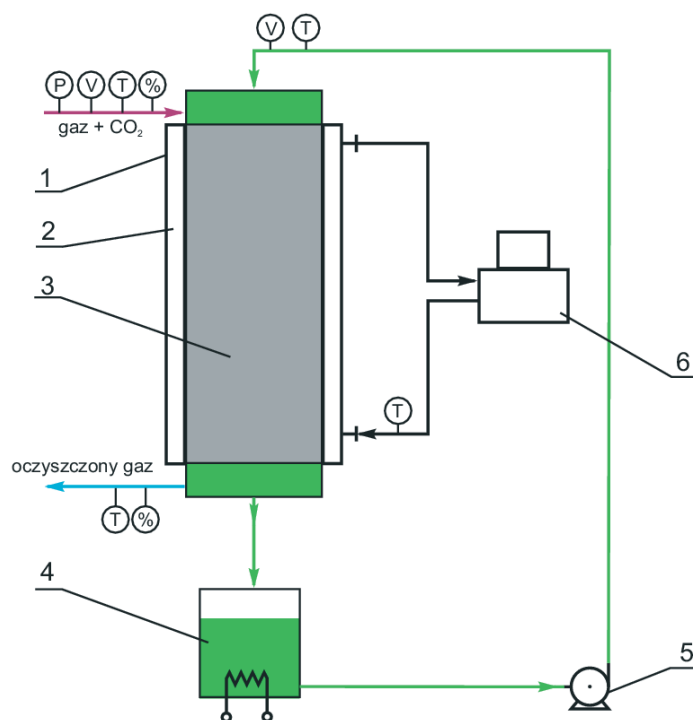
Do badań wybrano ciecze jonowe: octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([Bmim][Ac]) oraz octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([Emim][Ac]), ze wzgl. na

chemiczny charakter absorpcji, określoną dużą pojemność sorpcji, znane własności i metody otrzymywania. Zastosowanie ILS charakteryzujących się dominującym fizycznym mechanizmem absorpcji prowadzi do zdecydowanie mniejszej pojemności sorpcyjnej w porównaniu do MEA.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

2.1. STANOWISKO BADAWCZE

Badania doświadczalne CO_2 w cieczach jonowych [Bmim][Ac] i [Emim][Ac] w przepływie przez złożę wypełnione przeprowadzono na stanowisku badawczym. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1 - kolumna zraszana, 2 - płaszcz termostatu, 3 - wypełnienie, 4 - naczynie zbiorcze, 5 - pompa perystaltyczna, 6 - termostat

Figure 1. Experimental setup: 1- column, 2 - water jacket, 3 - packing, 4 - collecting vessel, 5 - dosing pump, 6 - thermostat

Głównym elementem badawczym jest zraszana kolumna wypełniona (1) o średnicy wewnętrznej 50 mm i długości 350 mm wykonana ze szkła, zaopatrzona w termostatowany płaszcz grzewczy (2).

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów do badań absorpcji CO₂ z wykorzystaniem cieczy jonowych wybrano pierścienie Rashiga $\phi 5 \times 5 \times 1$. Stwierdzono, że dla tego wypełnienia opory przepływu gazu w kolumnie badawczej były niewielkie, a spływ cieczy po wypełnieniu był równomierny. Zgodnie z zaleceniami projektowymi optymalny stosunek średnicy kolumny do średnicy elementu wypełnienia był zachowany (był większy od 7). Kolumna wypełniona została zabudowana nad stalowym zbiornikiem zbiorczym (4) o średnicy 200 mm i wysokości 250 mm wyposażonym w zamknięcie hydrauliczne, spiralę grzewczą oraz wskaźnik poziomu cieczy. Zadana temperaturę cieczy jonowej (płaszcz kolumny oraz spirala grzewcza naczynia zbiorczego) utrzymywano przy pomocy termostatu Lauda Eco Gold (6). Ciecz jonowa przy pomocy pompy perystaltycznej (5) podawana była do zraszacza, spływając po wypełnieniu kontaktowała się z mieszaniną gazową podawaną współprądowo lub przeciwprądowo. Odpowiedni skład mieszaniny gazowej zawierającej ditlenek węgla otrzymywano mieszając sprężone gazy: azot (o czystości 99,99), ditlenek węgla (o czystości 99,99) w kolumnie mieszającej, wykorzystując układ zaworów redukcyjnych i rotametrów gazowych. Kolumnę mieszającą stanowiła ogrzewana szklana rurka wypełniona ceramicznymi elementami, pozwalająca na dokładne wymieszanie gazów i ogrzanie ich do zadanej temperatury. Kolumna zraszana oraz naczynie zbiorcze zostały wyposażone w króćce do pomiaru temperatury cieczy jonowej, stężenia mieszaniny gazowej na wlocie i wylocie, różnicy ciśnień, króćce wlotu i wylotu mieszaniny ciekłej, gazowej oraz króciec spustowy.

2.2. BADANIA ABSORPCJI CO₂ W CIECZACH JONOWYCH

Wykonano badania eksperymentalne procesu absorpcji CO₂ w kolumnie wypełnionej dla cieczy jonowych [Bmim][Ac], [Emim][Ac] oraz 15% wag. wodnego roztworu MEA. Ze względu na swoje własności sorpcyjne, jak również stosunkowo niskie koszty produkcji masowej są one obiecującą alternatywą dla amin stosowanych do usuwania ditlenku węgla w warunkach przemysłowych. Własności fizykochemiczne wybranych cieczy jonowych takie jak: lepkość, gęstość, równowagowa pojemność sorpcyjna zostały przebadane i opisane w literaturze. Odpowiednie mieszaniny gazowe otrzymywano poprzez mieszanie w kolumnie mieszającej sprężonych gazów: ditlenku węgla oraz azotu. Mieszaninę gazową o określonej zawartości CO₂ podawano na złożę we współprądzie lub przeciwprądzie ze spływającą po wypełnieniu cieczą jonową. W trakcie przygotowywania aparatury do pomiarów podgrzewano ciecz jonową do zadanej temperatury przy wybranym natężeniu przepływu fazy ciekłej. Etap ten trwał około 1-2 godzin. W międzyczasie przygotowywano mieszaninę gazową o odpowiednim natężeniu przepływu i składzie (kontrolowanym miernikiem IR Madur GA - 40 T plus). Po osiągnięciu zadanej temperatury przez ciecz jonową i złożę w kolumnie oraz po ustabilizowaniu się natężeń przepływu do kolumny kierowano

mieszaninę gazową mierząc zawartość ditlenku węgla na wlocie i wylocie z kolumny wypełnionej, w określonych odstępach czasu, do pełnego nasycenia cieczy jonowej ditlenkiem węgla. Ponadto mierzono i rejestrowano następujące wielkości pomiarowe: temperatury fazy ciekłej i gazowej, natężenia przepływu fazy ciekłej i gazowej, różnice ciśnień.

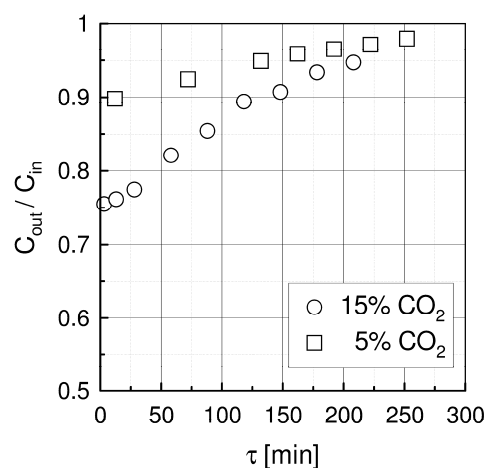
Pomiary wykonano w seriach, rejestrowano zmiany zawartości ditlenku węgla na wlocie i wylocie z kolumny w czasie, natężenia przepływu i temperatury cieczy i gazu. Stwierdzono, że w przypadku wybranego wypełnienia dla przeciwpłądowego przepływu czynników zakres natężeń fazy ciekłej zawiera się w granicach 50-100 ml/min i do 2100 ml/min dla fazy gazowej. W przypadku współprądowego przepływu czynników zakres natężeń fazy ciekłej zawiera się w granicach 50-500 ml/min dla fazy ciekłej i do 2300 ml/min dla fazy gazowej. Przy większych natężeniach fazy ciekłej lub gazowej następowało zalewanie kolumny.

Po zakończeniu serii pomiarowej ciecz jonową regenerowano desorbując ditlenek węgla w temperaturze 85°C przy przepływie gazu inertnego (hel) przez złożo. Proces desorpcji prowadzono do zupełnego usunięcia ditlenku węgla z fazy ciekłej, kontrolując wagowo całkowity ubytek CO₂ (około 12-24 godz.).

2.3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

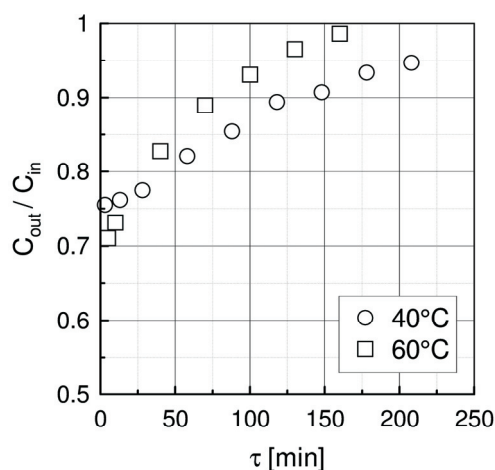
Wyniki badań doświadczalnych procesu absorpcji CO₂ w cieczach jonowych przedstawiono na rys. 2-6. Stosunek C_{out}/C_{in} przedstawia bezwymiarowe stężenia CO₂ w gazie opuszczającym kolumnę wypełnioną. Na początku każdego eksperymentu wartość stosunku C_{out}/C_{in} jest niska z powodu braku zawartości CO₂ w fazie ciekłej. Po odpowiednio długim czasie wartość $C_{out}/C_{in} = 1$, ciecz jonowa zostaje nasycona i proces absorpcji zatrzymuje się. Badania prowadzono do momentu uzyskania stężenia w gazie wylotowym $C_{out}/C_{in} = 0,90-0,98$.

Na rys. 2-3 pokazano wpływ zawartości CO₂ w fazie gazowej na wlocie oraz temperatury procesu absorpcji na zawartość CO₂ w mieszaninie gazowej opuszczającej kolumnę wypełnioną zraszaną cieczą jonową [Emim][Ac] (współprąd). Dla małej zawartości ditlenku węgla w mieszaninie wlotowej (5% obj.) zaobserwowano niewielkie zmiany profilu stężeń, natomiast dla większej zawartości ditlenku węgla na wlocie (15% obj.) początkowe obniżenie stężenia CO₂ w gazie wylotowym jest większe i potrzeba dłuższego okresu czasu do osiągnięcia wylotowego stężenia CO₂ $C_{out}/C_{in} = 0,95$ w temperaturze 40°C (rys.2). Przy wyższej temperaturze absorpcji (60°C) i 15% obj. zawartości ditlenku węgla na wlocie początkowe obniżenie stężenia CO₂ w gazie wylotowym jest mniejsze i wzrasta szybciej niż dla temperatury 40°C.



Rys. 1. Wpływ stężenia CO_2 w gazie wlotowym na stężenie CO_2 w gazie wylotowym dla [Emim][Ac], $t=40^\circ C$

Fig. 2. The effect of CO_2 concentration in inlet gas on outlet gas concentration profiles for [Emim][Ac] $t=40^\circ C$

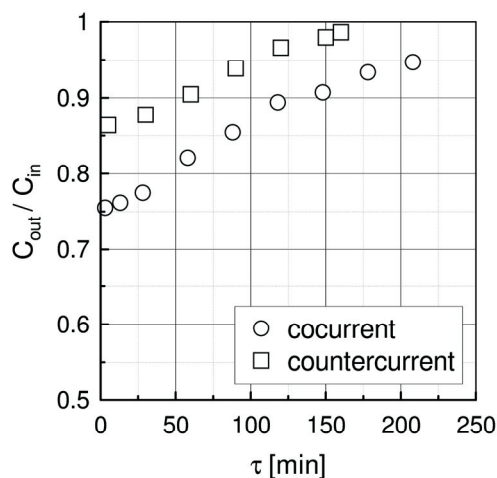


Rys. 3. Wpływ temperatury absorpcji na stężenia CO_2 w gazie wylotowym dla [Emim][Ac], $C_{in}=15\%$ obj.

Fig. 4. The effect of absorption temperature on outlet gas concentration for [Emim][Ac], $C_{in}=15\%$ vol.

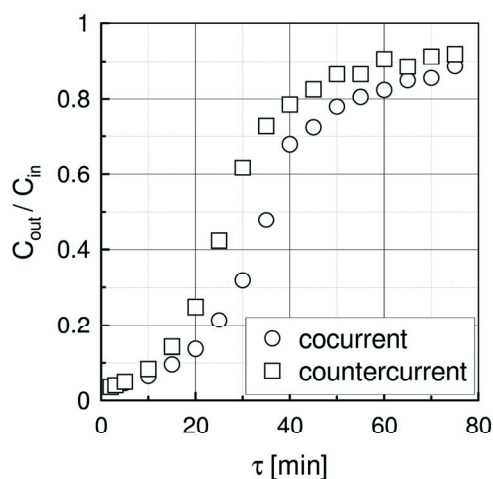
Na rys.4-5 porównano profile stężeń dla [Emim][Ac] i 15% MEA otrzymane dla współprądu i przeciwpądu w temperaturze $40^\circ C$ przy zawartości CO_2 w gazie wlotowym 15% obj. Jak można zauważyć, dla obu układów zmierzone zawartości

CO₂ w gazie wylotowym są większe dla przeciuprądu niż dla współprądu. Otrzymano różne profile stężeń dla cieczy jonowej i roztworu MEA .



Rys. 5. Profile stężeń dla [Emim][Ac] we współprądzie i przeciuprądzie

Fig. 6. Concentration profiles of [Emim][Ac] in cocurrent and countercurrent flow

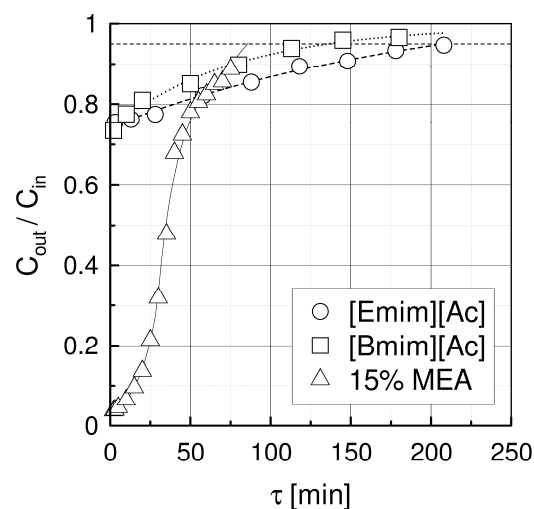


Rys. 7. Profile stężeń dla 15% wag. MEA we współprądzie i przeciuprądzie

Fig. 8. Concentration profiles of 15% MEA in cocurrent and countercurrent flow

Na rys.6 porównano wyniki badań absorpcji CO₂ w cieczach jonowych [Bmim][Ac], [Emim][Ac] oraz w 15% wag. roztworze MEA w tych samych warunkach: przepływ współprądowy, wlotowa zawartość CO₂ 15% obj., temperatura T=40°C. Dodatkowo na wykres naniesiono przybliżone profile stężeń otrzymane z aproksymacji punktów doświadczalnych w celu porównania stężeń CO₂ na wylocie

z kolumny oraz czasów potrzebnych do osiągnięcia stosunku stężeń ratio $C_{out}/C_{in} = 0,95$.

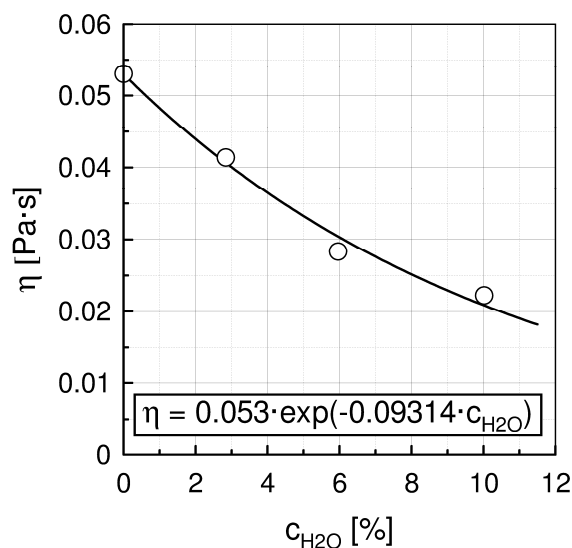


Rys. 9. Porównanie zmierzonych stężeń CO_2 w [Emim][Ac], [Bmim][Ac] i 15% MEA
Fig. 10. Comparison of outlet CO_2 concentration profiles of [Emim][Ac], [Bmim][Ac] and 15% MEA

Dla obu cieczy jonowych zmierzone początkowe stężenie CO_2 na wylocie z kolumny oraz czas potrzebny do osiągnięcia stosunku stężeń $C_{out}/C_{in} = 0,95$ są znacząco wyższe niż dla 15% wag. roztworu MEA. Dla MEA zmierzona początkowa wartość stosunku stężeń wynosi $C_{out}/C_{in} = 0,03$ (0,53% obj.) natomiast dla [Emim][Ac] $C_{out}/C_{in} = 0,76$ (11,4% obj.). Porównując przybliżone profile stężeń na rys.6 można zauważyć, że wylotowe stężenie CO_2 dla roztworu MEA rośnie szybciej i osiąga wartość $C_{out}/C_{in} = 0,95$ po około 80 minutach. W przypadku [Emim][Ac] i [Bmim][Ac] wartość $C_{out}/C_{in} = 0,95$ zostaje osiągnięta odpowiednio po 210 minutach i 135 minutach.

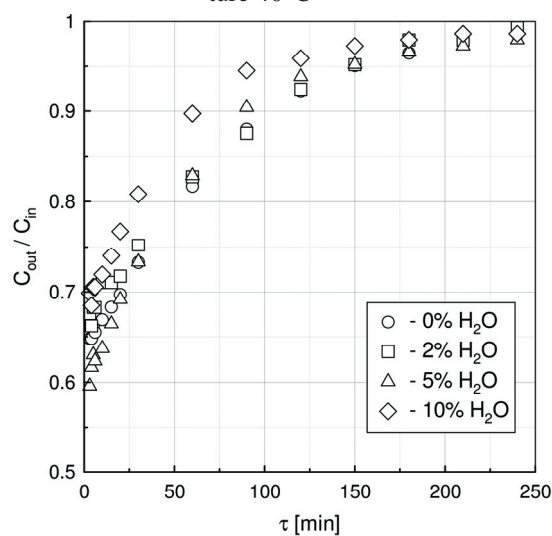
2.4. BADANIA WPŁYWU NIEWIELKIEJ ZAWARTOŚCI WODY NA PROCES ABSORPCJI CO_2 W CIECZACH JONOWYCH

Przeprowadzono także badania dotyczące wpływu niewielkiej zawartości wody na proces absorpcji CO_2 w kolumnie wypełnionej dla cieczy jonowej [Emim][Ac] (rys.8). Przed pomiarami dotyczącymi wpływu zawartości wody na proces absorpcji CO_2 w kolumnie wypełnionej zmierzono przy pomocy wiskozymetru Hoesplera lepkości cieczy jonowej bez i z dodatkiem wody oraz wyznaczono zależność lepkości cieczy jonowej od zawartości wody, rys.7.



Rys. 7 Zależność lepkości cieczy jonowej [Emim][Ac] od zawartości wody w temperaturze 40°C

Fig. 7. The effect of water content on viscosity of ionic liquid [Emim][Ac] in the temperature 40°C



Rys. 8. Porównanie wpływu zawartości wody na mierzone wylotowe wartości stężeń CO₂ dla [Emim][Ac]

Fig. 8. The effect of water content in [Emim][Ac] on the outlet CO₂ concentration

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów, wpływ dodatku 2% lub 5% wag. wody na efektywność procesu absorpcji CO₂ w kolumnie wypełnionej dla cieczy jonowej [Emim][Ac] jest niewielki. Większe różnice można zaobserwować przy 10%

wag. wody. W tym wypadku efektywność procesu ulega widocznemu pogorszeniu, jednakże może to także wynikać z mniejszej pojemności sorpcyjnej roztworu cieczy jonowej z dodatkiem 10% wag. wody.

W trakcie badań mierzono także przy pomocy wiskozymetru Hoeplera lepkości cieczy jonowej bez i z dodatkiem wody przed i po procesie absorpcji w kolumnie wypełnionej. Zmierzone wartości lepkości zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Lepkość [Emim][Ac] przed i po procesie absorpcji CO₂

Table 1. [Emim][Ac] viscosity before and after CO₂ absorption.

zawartość wody % wag.	0	2	5	10
lepkość przed absorpcją [Pas]	0,05188	0,0456	0,03773	0,02627
lepkość po absorpcji [Pas]	0,05653	0,05216	0,04331	0,02782

Jak można zauważyć, absorpcji ditlenku węgla w cieczy jonowej towarzyszy zwiększenie lepkości cieczy jonowej. Wzrost ten, w przypadku pełnego nasycenia CO₂, wynosi od 6 do 15% i jest największy dla 2 i 5% dodatku wody (wzrost o około 15%), nieco mniejszy dla cieczy jonowej bez dodatku wody (wzrost o około 10%) i najmniejszy dla cieczy jonowej z dodatkiem 10% wody (wzrost o ok. 6%).

5. WNIOSKI

Ciecze jonowe [Bmim][Ac] i [Emim][Ac] mogą być użyte do usuwania CO₂ z gazów, jednak ze względu na ich wysoką lepkość oraz wysoką cenę zastosowanie ich jest obecnie ograniczone.

Sprawność usuwania CO₂ z gazów zależy od temperatury absorpcji oraz początkowego stężenia CO₂ w gazie (rys. 2 i 3).

W tych samych warunkach eksperymentalnych [Bmim][Ac] i [Emim][Ac] mają podobną pojemność sorpcyjną CO₂, jak 15% roztwór MEA, jednakże w przypadku cieczy jonowych usuwanie CO₂ z gazów jest znacznie wolniejsze i usunięcie tej samej ilości wymaga znacznie dłuższego czasu (rys. 6).

Wpływ dodatku 2% lub 5% mas. wody na efektywność procesu absorpcji CO₂ w kolumnie wypełnionej dla cieczy jonowej [Emim][Ac] jest niewielki. Dodatek 10% mas. powoduje nieznaczne pogorszenie absorpcji CO₂ (Rys.9).

Dalsze badania są niezbędne do opracowania przemysłowych metod usuwania CO₂ z gazów za pomocą cieczy jonowych. Masowa produkcja niedrogich cieczy jo-

nowych charakteryzujących się stabilnością, małą korozyjnością, a przede wszystkim małą lepkością może pozwolić na zastosowanie cieczy jonowych na większą skalę.

OZNACZENIA–SYMBOLS

- A - powierzchnia wypełnienia, m^2
bed area
- C - koncentracja CO_2 w fazie gazowej, $kmol \cdot m^{-3}$
 CO_2 concentration in gas phase
- D - współczynnik dyfuzji, $m^2 \cdot s^{-1}$
diffusion coefficient
- E - współczynnik wzmocnienia
enhancement factor
- G_L - całkowita masa cieczy, $kmol$
total mass of liquid
- k - współczynnik wnikania masy, $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
mass transfer coefficient
- K_{ov} - współczynnik przenikania masy, $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
total mass transfer coefficient
- N_{CO_2} - strumień absorpcji CO_2 , $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
 CO_2 absorption flux
- Re - liczba Reynoldsa
Reynolds number
- Sc - liczba Schmidta
Schmidt number
- Sh - liczba Sherwooda
Sherwood number
- T - temperatura, $^{\circ}C$
temperature
- t - czas, s
time
- V - natężenie przepływu, $kmol \cdot s^{-1}$
flow rate
- x - ułamek molowy w fazie ciekłej
mol fraction in liquid phase
- y - ułamek molowy w fazie gazowej
mol fraction in gas phase
- η - lepkość (Pa·s)
viscosity

INDEKS DOLNY–SUBSCRIPTS

- G - gaz
gas
i - inert
inert
in - wlot do kolumny
column inlet
L - ciecz
liquid
m - średnia wartość na drodze dyfuzji
mean value along the diffusion path
out - wylot z kolumny
column outlet

INDEKS GÓRNY–SUPERSSCRIPTS

- * - stan równowagi
equilibrium state
- - średnia wartość na wlocie i wylocie z kolumny
mean value between inlet and outlet of the column

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE–REFERENCES

- [1] International Energy Agency, CO₂ emissions from fuel combustion highlights, Paris, 2011.
[2] Blatha J., Deublerb N., Hirtha T., Schiestelb T., 2012. Chemisorption of carbon dioxide in imidazolium based ionic liquids with carboxylic anions, Chemical Engineering Journal, 181/182, 152-158.
[3] Zhao Z., Dong H., Zhang X., 2012. Research Progress of CO₂ Capture with Ionic Liquids, Chinese Journal of Chemical Engineering, 20(1), 120-129.
[4] D'Alessandro D.M., Simit B., Long J., 2010. Carbon dioxide capture: prospects for new materials, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 6058-6082.
[5] Rochelle G.T., 2009. Amine scrubbing for CO₂ capture, Science, 325, 1652-1654.
[6] Budzianowski W.M., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review, Int. J.Global Warming, Vol. 7, No. 2, 184-225.
[7] Hasib-ur-Rahmana M., Siaj M., Larachia F., 2010. Ionic liquids for CO₂ capture-Development and Progress Chemical Engineering and Processing, 49, 313-322.
[8] Zhao B., Sun Y., Yuan Y., Gao J., Wang S., Zhuo Y., Chen C., 2011. Study on corrosion in CO₂ chemical absorption process using amine solution, Energy Proced., 4, 93-100.
[9] Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L. (Eds.), 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, New York.

- [10] Schäfer B., Mather A.E., Marsh K.N., 2002. Enthalpies of solution of carbon dioxide in mixed solvents, *Fluid Phase Equilib.*, 194, 929-935.
- [11] Baltus R.E., et al., 2005. Examination of the potential of ionic liquids for gas separations, *Sep. Sci. Technol.* 40 (1-3), 525-541.
- [12] Yujiao Xie, Yingying Zhang, Xiaohua Lu, Xiaoyan Ji, 2014. Energy consumption analysis for CO₂ separation using imidazolium-based ionic liquids, *Applied Energy*, 136, 325-335.
- [13] Shiflett M.B., Drew D.W., Cantini R.A., Yokozeki A., 2010. Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate, *Energy Fuels*, 24, 5781-5789.
- [14] Perissi I., Bardi U., Caporali S., Lavacchi A., 2006. High temperature corrosion properties of ionic liquids, *Corrosion Sci.*, 48 (9), 2349-2362.
- [15] Basha O.M., Heintz Y.J., Keller M.J., Luebke D.R., Resnik K.P., Morsi B.I., 2014. Development of a conceptual process for selective capture of CO₂ from fuel gas streams using two TEGO ionic liquids as physical solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 3184-3195.
- [16] Huang Y., Zhang Y., Dong H., Zhang S., Thermodynamic modeling and assessment of ionic liquid-based CO₂ capture processes. *Ind Eng. Chem. Res.*, 53, 1805-1817.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN PACKED COLUMN SPRAYED WITH IONIC LIQUID, PART I-EXPERIMENTAL RESEARCH

The study of CO₂ absorption in ionic liquids: [Emim] [Ac], [Bmim] [Ac] and 15% MEA solution in packed bed column is presented. Absorption column of inner diameter 0.05 m and 0.35 m length was filled with Rashig rings $\phi 5 \times 5 \times 1$ mm. Investigations were performed at low pressures what is important in the case of post combustion flue gases. The influence of initial CO₂ concentration, absorption temperature, gas and liquid flow direction and 2, 5, 10% wt. water addition on removal efficiency was investigated.

The results show that in the same experimental conditions ILs have comparable CO₂ absorption capacities with MEA solution. However ILs need much longer times to absorb the same amount of carbon dioxide from gas mixture. The research for new ILs with lower viscosity and price is needed to take advantages of ionic liquids for the process of CO₂ stripping in packed column.

Small amounts of water (5 - 10%) was added to ionic liquid [bmim][Ac]. It was found that 5% amount of water increases CO₂ absorption rates significantly, while equilibrium absorption capacity does not change. Higher amount of water (10%) does not increase CO₂ absorption rate, but decreases absorption capacity (fig. 5).

The small amounts of water decrease significantly viscosity of [Emim][Ac] Tab.1. However influence of water content in [Emim][Ac] on CO₂ efficiency absorption in packed column is small (Fig.7).

The CO₂ absorption efficiency in packed column depends on temperature and initial CO₂ concentration. The addition of small amounts of water to [Emim][Ac] is of minor effect on CO₂ absorption.

The results show, that in the same experimental conditions investigated ILs have comparable CO₂ absorption capacities with MEA solution. However liquid side mass transfer coefficients for ILs are signifi-

cantly lower and times of removal the same amount of carbon dioxide from gas mixture are much longer. The research for new ILs with lower viscosity and price is needed to take advantages of ionic liquids for the process of CO₂ stripping in packed column

Received: 2.09.2016 r.

Accepted: 20.10.2016 r.

ADAM ROTKEGEL^{1,2}, ZENON ZIOBROWSKI¹

POCHŁANIANIE DITLENKU WĘGLA W KOLUMNIE ZRASZANEJ CIECZĄ JONOWĄ. CZĘŚĆ II – MODEL MATEMATYCZNY I WYNIKI OBLICZEŃ

¹Institut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Politechnika Opolska, Wydział Inżynierii Produkcji i Logistyki, ul. Gen. Sosnkowskiego 31, 45-272
Opole

W pracy przedstawiono model matematyczny procesu usuwania ditlenku węgla z gazów w kolumnie wypełnionej zraszanej cieczami jonowymi [Bmim][Ac] i [Emim][Ac]. Uzyskane dane doświadczalne porównano z wynikami obliczeń prowadzonych według opracowanego modelu procesu uzyskując dobrą zgodność obliczeń z danymi eksperymentalnymi.

Słowa kluczowe: absorpcja CO₂, kolumna wypełniona, ciecze jonowe.

The mathematical model of carbon dioxide removal from gases in a packed column using ionic liquids [Bmim][Ac] and [Emim][Ac] was presented. Experimental data obtained in previous work was compared with calculations results carried out using developed mathematical model of the process with good agreement with experimental data.

Keywords: CO₂ absorption, packed column, ionic liquids.

1. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU

Ciecze jonowe zawierające anion octanowy, takie jak [Emim][Ac] czy [Bmim][Ac] są bardzo obiecujące jako absorbent dwutlenku węgla, głównie ze względu na dominujący charakter reakcji chemicznej [1].

Sugerowany mechanizm reakcji z grupą karboksylową zaproponowano w pracy Marginna [2]. Anion octanowy deprotonuje kation [Emim]⁺, [Bmim]⁺ przy drugim węglu w pierścieniu imidazolowym. Rozpuszczony CO₂ reaguje z ujemnie naładowa-

nym atomem tworząc formację karboksylową. Dla [Bmim][Ac] mechanizm reakcji jest bardziej skomplikowany, ze względu na różnice rozpuszczalności w dwóch różnych zakresach [3,4]. Pierwszy zdominowany jest przez reakcję chemiczną CO₂ z formacją karboksylową, (ułamek molowy CO₂ mniejszy niż 0,35). W drugim zakresie reakcja zatrzymuje się i dominujący charakter wykazuje absorpcja fizyczna.

Reakcja cieczy jonowej z CO₂ może być traktowana jako reakcja pseudo-pierwszego rzędu w odniesieniu do CO₂ [5]. Reakcja chemiczna w fazie ciekłej powoduje zwiększenie strumienia dyfundującej masy. Opisujący to zjawisko współczynnik wzmocnienia E zdefiniowany jest jako iloraz strumienia masy w procesie absorpcji z zachodzącą reakcją chemiczną, do strumienia wymienionej masy, gdy zachodzi jedynie absorpcja fizyczna.

W modelu matematycznym do opisu ogólnego współczynnika transportu masy K_{ov} zastosowano model sumowania oporów dyfuzyjnych w fazie ciekłej i gazowej [6-8]. Uwzględniając reakcję chemiczną w fazie ciekłej wyrażoną przez współczynnik wzmocnienia E , można napisać:

$$\frac{1}{K_{ov}} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{Ek_L} \quad (1)$$

gdzie k_G i k_L są współczynnikami wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej, E jest współczynnikiem wzmocnienia dla reakcji absorpcji CO₂ w fazie ciekłej, a H jest stałą Henrygo zdefiniowaną jako:

$$H = \frac{y^* \rho_G}{x^* \rho_L} \quad (2)$$

Iloraz ułamka molowego CO₂ w fazie gazowej i ciekłej wyraża stałą absorpcji K_a

$$K_a = \frac{y^*}{x^*} \quad (3)$$

Współczynnik wzmocnienia E wyznaczony z uproszczonego równania DeCourseya [9] w przypadku reakcji pseudo-pierwszego rzędu można zapisać jako:

$$E = \sqrt{1 + Ha^2} \quad (4)$$

gdzie liczba Hatty może być przedstawiona jako iloraz czasu dyfuzji i czasu reakcji

$$Ha^2 = \frac{\tau_{diffusion}}{\tau_{reaction}} \quad (5)$$

Duże wartości liczby Hatty wskazują, że czas dyfuzji jest znacznie dłuższy niż czas reakcji, i stąd reakcja chemiczna zachodzi w filmie cieczy.

Głównym celem modelu matematycznego jest opisanie procesu absorpcji CO₂ z towarzyszącą reakcją chemiczną w kolumnie wypełnionej, przy wykorzystaniu współczynnika wzmocnienia E jako parametru modelu. Ponieważ w literaturze brak jest danych kinetycznych dla reakcji CO₂ z cieczami jonowymi, wartości współczynnika

wzmocnienia estymowano z danych eksperymentalnych, a następnie użyto do obliczenia strumieni masowych CO₂ absorbowanych w cieczach jonowych.

Założenia do modelu matematycznego i uproszczenia:

- reakcja CO₂ z cieczami jonowymi jest rozpatrywana jako pseudo-pierwszego rzędu w odniesieniu do CO₂,
- proces zachodzi w warunkach izobarycznych i adiabatycznych,
- na powierzchni międzyfazowej zachodzi równowaga gaz-ciecz,
- zgodnie z teorią filmu opór transportu masy zachodzi jedynie w cienkiej warstwie przyściennej,
- współczynnik wzmocnienia E jest estymowany z danych doświadczalnych.

Strumień wymiany masy może być obliczony z równań bilansowych w fazie gazowej:

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{V_G}{A} (y_{\text{in}} - y_{\text{out}}) = K_{\text{OV}} \left(\frac{\bar{y} - K_a \bar{x}}{\bar{y}_{i,m}} \right) \quad (6)$$

Strumień wymienianego CO₂, w fazie gazowej i ciekłej, między rdzeniem fazy a powierzchnią międzyfazową jest taki sam i może być zapisany jako:

$$N_{\text{CO}_2} = Ek_L \left(\frac{\bar{x} - \bar{x}^*}{\bar{x}_{i,m}} \right) = k_G \left(\frac{\bar{y}^* - \bar{y}}{\bar{y}_{i,m}} \right) \quad (7)$$

Aby otrzymać profile zmiany koncentracji CO₂ w gazie i w cieczy należy rozwiązać równanie różniczkowe (8). Na każdym kroku całkowania równania wartość y_{out} była obliczana zgodnie z równaniami (6) i (7).

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{AN_{\text{CO}_2}}{G_L}$$

dla warunków brzegowych

$$\tau = 0 \rightarrow x = 0 \quad (8)$$

W konsekwencji zmiana stężenia CO₂ w fazie ciekłej w czasie była wyrażona zależnością:

$$x(\tau) = \int_0^\tau \frac{AN_{\text{CO}_2}}{G_L} d\tau \quad (9)$$

Dane równowagowe gaz-ciecz dla CO₂ i cieczy jonowych [Emim][Ac] i [Bmim][Ac] podane zostały przez Shiflett et al. [3, 10].

Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej był obliczany z zależności dla przepływu laminarnego i przejściowego [11]:

$$\begin{aligned}
 k_L &= 3,76 \text{Re}^{-1/3} & \text{for } \text{Re}^{2/3} \text{Sc}^{1/2} \left(\frac{v_z}{h} \right)^{1/2} < 5,17 \\
 k_L &= 0,725 \text{Re}^{1/3} \text{Sc}^{1/2} \left(\frac{v_z}{h} \right)^{1/2} & \text{for } \text{Re}^{2/3} \text{Sc}^{1/2} \left(\frac{v_z}{h} \right)^{1/2} > 5,17
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

Współczynniki dyfuzji CO₂ w imidazolowych cieczach jonowych obliczano zgodnie z zależnością podaną przez Morgan et al. [12]:

$$D_{\text{CO}_2} = 2,66 \times 10^{-3} \frac{1}{\mu_2^{0,66} \bar{V}_1^{1,04}}
 \tag{11}$$

gdzie μ_2 jest lepkością cieczy jonowej wyrażoną w cP, a \bar{V}_1 jest objętością molową CO₂ w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem 1 atm. (33,3 cm³/mol). Tak otrzymane współczynniki dyfuzji wyrażone są w cm² s⁻¹.

Współczynnik wnikania masy w fazie gazowej obliczano z korelacji Van Krevelena i Hoftijzera [13]:

$$\text{Sh} = 0,11 \text{Re}^{0,8} \text{Sc}^{0,33}
 \tag{12}$$

2. WYNIKI OBLICZEŃ I PORÓWNANIE Z DANymi DOŚWIADCZALNYMI

W celu rozwiązania równań modelowych (1-12) napisano program obliczeniowy w MATLAB-ie. Danymi wejściowymi do obliczeń były natężenia przepływów faz ciekłej i gazowej, stężenie wlotowe CO₂ w gazie oraz stężenie początkowe w fazie ciekłej (równe 0), temperatury gazu i cieczy oraz czas trwania procesu.

Wyniki obliczeń przedstawiono jako profile stężenia CO₂ w cieczy i w gazie wylotowym z absorbera. Stężenie wylotowe CO₂ obliczano przez całkowanie równania (8). Całkowanie prowadzono wykorzystując standardową procedurę MATLAB-a stosowaną do rozwiązywania układów równań różniczkowych nie sztywnych – ode45. Algorytm procedury ode45 bazuje na jawnej metodzie Runge-Kutty (4,5). Obliczenia przeprowadzono przy maksymalnym błędzie względnym i bezwzględnym równym 10⁻⁶. W każdym kroku całkowania stężenie gazu wylotowego (y_{out}) oraz strumień CO₂ (N_{CO_2}) były obliczane z zależności równości strumieni dyfundującego CO₂ na powierzchni międzyfazowej (równanie 8). Równanie to rozwiązywano wykorzystując wbudowaną funkcję MATLAB-a fsolve z dokładnością do 10⁻⁹.

Stała absorpcji K_a była obliczana zgodnie z równaniem (3) na podstawie danych literaturowych równowag rozpuszczania CO₂ w cieczach jonowych [9]. W obliczeniach wartości K_a zmieniały się w granicach 0,02 do 0,8 dla [Bmim][Ac], 0,03 do 2,5 dla [Emim][Ac].

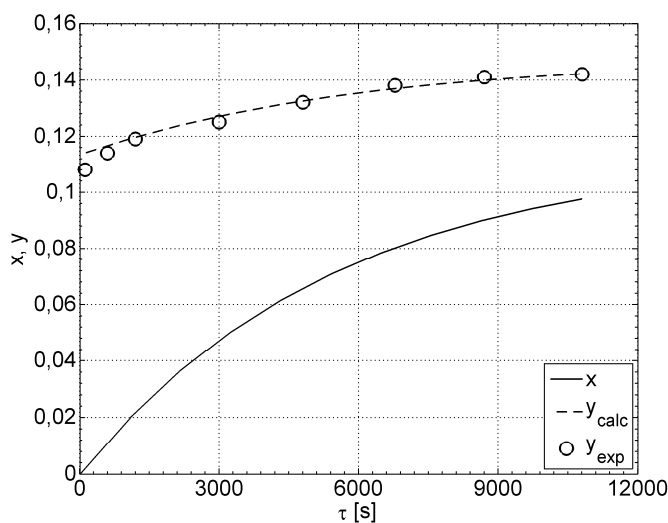
W tabeli 1 przedstawiono parametry fizyczne absorpcji CO₂ w kolumnie wypełnionej. Wszystkie parametry obliczono dla tych samych wartości doświadczalnych: temperatura równa 40°C, współprąd oraz stężenie wlotowe CO₂ równe 15% obj. Dla porównania zamieszczono wartości obliczone dla 15% mas. roztworu MEA.

Tabela 1. Parametry fizyczne procesu absorpcji CO₂ w kolumnie wypełnionej
 Table 1. Physical parameters of CO₂ absorption in packed column

ciecz	ρ kg m ⁻³	$\eta \times 10^3$ Pa s	$D_{\text{CO}_2} \times 10^{10}$ m ² s ⁻¹	$k_L \times 10^8$ kmol m ⁻² s ⁻¹	$k_G \times 10^5$ kmol m ⁻² s ⁻¹	$N_{\text{exp}, \tau=0} \times 10^6$ kmol m ⁻² s ⁻¹	s kg/kg
[Emim][Ac]	1025	53,05	4,21	9,90	3,08	0,166	0,053
[Bmim][Ac]	1050	145,3	2,51	6,04	3,08	0,177	0,043
15% MEA	999	0,938	22,4	204	3,08	0,668	0,049

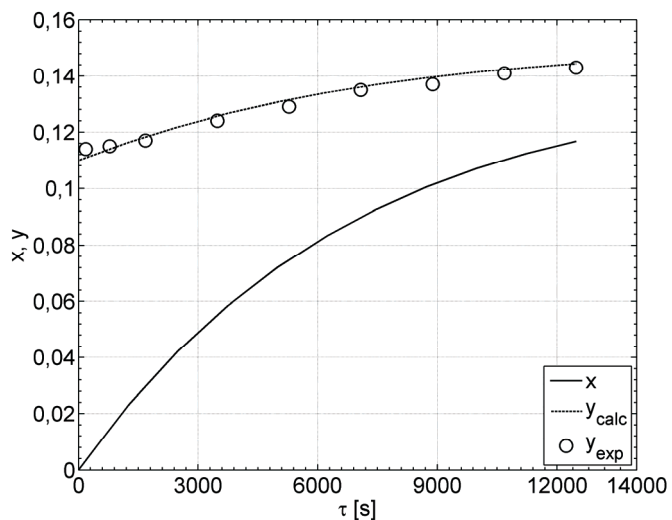
Jak można zauważyć, lepkość cieczy jonowych jest znacząco większa niż roztworu MEA. W związku z powyższym współczynniki dyfuzji oraz współczynniki wnikania masy w fazie ciekłej dla obydwóch cieczy jonowych są znacznie mniejsze niż dla roztworu MEA. Obliczone współczynniki wnikania masy w fazach ciekłej i gazowej wskazują, że główny opór dyfuzyjny jest po stronie ciekłej. Gómez-Coma et al. [6] oraz Luis et al. [8] potwierdzają większy opór wnikania masy w fazie ciekłej w cieczach jonowych. Współczynniki wnikania masy w fazie ciekłej, a także strumień wymiany masy na początku procesu w przypadku cieczy jonowej są wielokrotnie mniejsze niż dla roztworu MEA. Pojemności sorpcyjne s (masa zaabsorbowanego CO₂/masę cieczy) w podanych warunkach są porównywalne dla wszystkich cieczy.

Na rysunkach 1 i 2 porównano obliczone wartości stężenia wylotowego CO₂ w fazie gazowej z danymi doświadczalnymi. Dodatkowo przedstawiono obliczony profil stężenia CO₂ w fazie ciekłej. Wykresy przedstawiono dla współprądu, wlotowego stężenia CO₂ równego 15% obj. i temperatury 40°C. Dla obydwóch cieczy jonowych obliczenia są zgodne z wartościami doświadczalnymi. Dla porównania na rys. 3 zamieszczono analogiczny wykres dla absorpcji CO₂ w 15% mas. roztworze MEA.

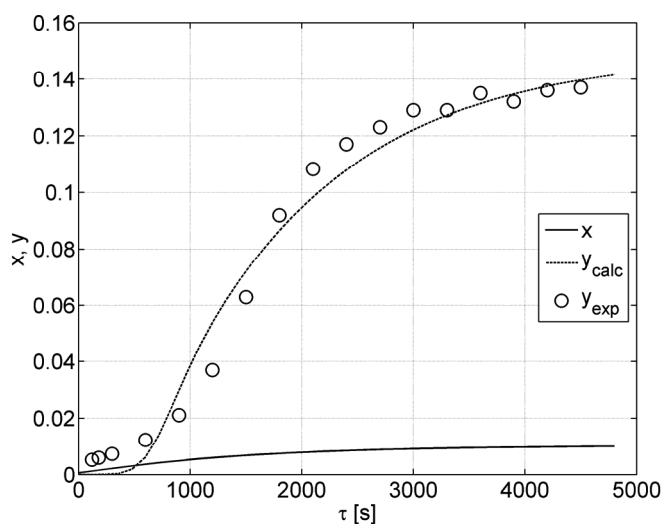


Rys. 1. Profile stężeń CO₂ w gazie i cieczy dla [Bmim][Ac], T=40°C

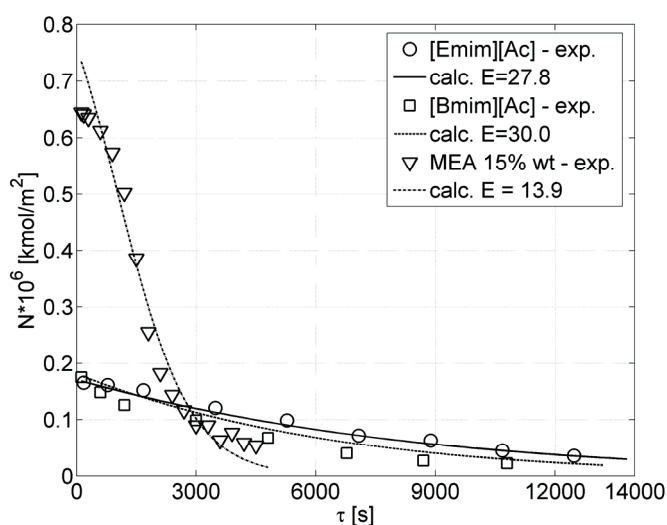
Fig. 1. CO₂ concentration profiles in gas and liquid for [Bmim][Ac], T=40°C



Rys. 2. Profile stężeń CO₂ w gazie i cieczy dla [Emim][Ac], T=40°C
Fig. 2. CO₂ concentration profiles in gas and liquid for [Emim][Ac], T=40°C



Rys. 3. Profile stężeń CO₂ w gazie i cieczy dla 15% mas.. roztworu MEA, T=40°C
Fig. 3. CO₂ concentration profiles in gas and liquid for 15% wt. MEA solution, T=40°C



Rys. 4. Porównanie doświadczalnych i obliczeniowych strumieni absorpcji CO₂, T=40°C

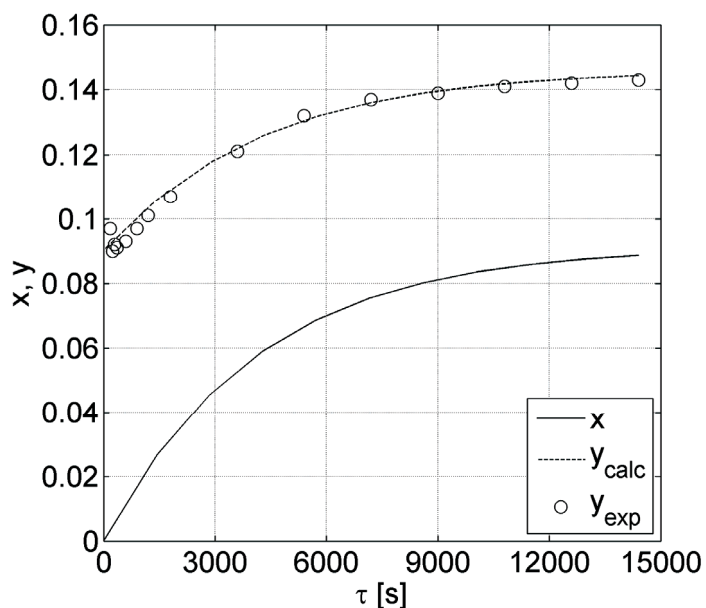
Fig. 4. Comparison of experimental and calculated CO₂ absorption fluxes, T=40°C

Porównanie obliczeniowych i doświadczalnych wartości masowych strumieni absorpcji CO₂ pokazano na rys. 4. Z powodu braku danych literaturowych dotyczących stałych kinetycznych reakcji chemicznej CO₂ z badanymi cieczami jonowymi współczynnik wzmocnienia (E) był estymowany z danych doświadczalnych. Wyestymowane wartości współczynnika wzmocnienia pozwoliły na obliczanie zaabsorbowanych strumieni masowych CO₂ w badanych cieczach jonowych. W celu porównania wyników obliczeniowych analogicznie postąpiono w przypadku pochłaniania CO₂ w roztworze MEA.

Wyznaczone wartości współczynnika wzmocnienia są bliskie wartościom znalezionym w literaturze dla podobnych przypadków, np. Meldon et.al. [14] wyznaczył wartość $E \cong 20$ dla absorpcji CO₂ w 18,3% mas. roztworze MEA. Gomez-Coma [6] dla absorpcji CO₂ w [Emim][Ac] w temperaturze 45°C, w module membranowym typu hollow-fiber wyznaczył współczynnik wzmocnienia jako równy około 51.

Zarówno obliczone, jak i zmierzone wartości początkowych strumieni masowych absorpcji CO₂ w 15% mas. roztworze MEA są około 4-krotnie większe niż otrzymane dla obydwóch badanych cieczy jonowych. Strumień masowy absorbującego CO₂ w roztworze MEA zmniejsza się szybciej z czasem niż w badanych cieczach jonowych. We wszystkich przypadkach ilości zaabsorbowanego CO₂ były podobne.

Porównanie doświadczalnych i obliczeniowych wartości stężenia wylotowego CO₂ w fazie gazowej dla przypadku zraszania złoża cieczą jonową [Emim][Ac] z 5% dodatkiem wody pokazano na rys. 5.

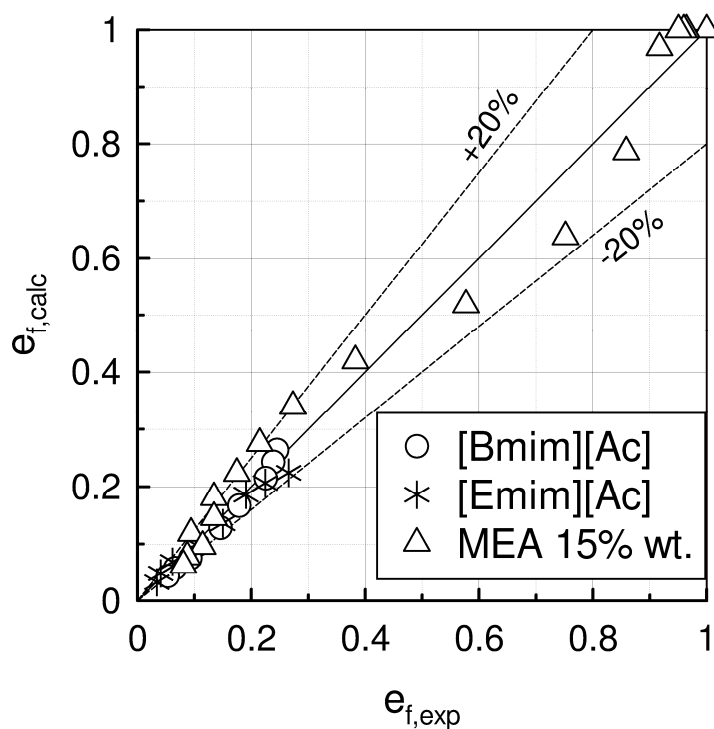


Rys. 5. Profile stężeń CO_2 w gazie i cieczy dla [Emim][Ac] z 5% mas. dodatkiem wody, $T=40^\circ\text{C}$

Fig. 5. CO_2 concentration profiles in gas and liquid for [Emim][Ac] with 5% wt. water content, $T=40^\circ\text{C}$

Można zauważyć, że w początkowej fazie procesu ($\tau < 3000$ sek.) uzyskano nieznacznie lepszą sprawność usuwania CO_2 z gazu dla cieczy jonowej z dodatkiem wody w porównaniu do czystej cieczy jonowej. W późniejszym czasie ($\tau > 3000$ sek.) wyniki dla czystej cieczy jonowej i z dodatkiem wody są zbliżone.

Na rys. 6 pokazano zgodność obliczonych wartości sprawności usuwania CO_2 z gazu z doświadczalnymi dla obydwu przebadanych cieczy jonowych i roztworu MEA. Wyniki obliczeń zgadzają się z wynikami doświadczalnymi w granicach $\pm 20\%$.



Rys. 6. Porównanie doświadczalnych i obliczonych wartości efektywności usuwania CO_2

Fig. 6. Comparison of experimental and calculated CO_2 removal efficiency

3. WNIOSKI

- Porównanie wyników doświadczalnych i obliczeniowych uzyskanych według przedstawionego modelu wskazuje, że główny opór dyfuzyjny występuje w fazie ciekłej. Współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej oraz początkowy strumień masowy absorpcji CO_2 w przypadku cieczy jonowych był wielokrotnie niższy niż w przypadku roztworu MEA (Tab. 1).
- Wyniki obliczeń stężenia wylotowego CO_2 uzyskane według opracowanego modelu matematycznego są zgodne z danymi doświadczalnymi (rys 1,2,5), a różnice między danymi doświadczalnymi a obliczonymi mieszczą się w granicach $\pm 20\%$ (rys. 6).
- Wyestymowane wartości współczynnika wzmocnienia pozwoliły z dobrą dokładnością obliczyć strumień absorpcji CO_2 w cieczach jonowych w kolumnie wypełnionej (rys. 4).

OZNACZENIA – SYMBOLS

A - powierzchnia złoża usypanego, m^2

- area of the packing bed
a - powierzchnia właściwa złoża, $m^2 \cdot m^{-3}$
specific area of the bed
- C - stężenie CO₂ w gazie
gas CO₂ concentration
- D - współczynnik dyfuzji, $m^2 \cdot s^{-1}$
diffusion coefficient
- d - średnica, m
diameter
- E - współczynnik wzmocnienia
enhancement factor
- F - pole przekroju kolumny, m^2
column cross section area
- G_L - całkowita masa cieczy, kmol
total mass of liquid
- Ha - liczba Hatty
Hatta number
- H - stała Henryego
Henry's constant
- h - długość kolumny, m
column length
- k - współczynnik wnikania masy, $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
mass transfer coefficient
- K_a - stała absorpcji
absorption constant
- k_{CF} - stała szybkości reakcji, $kmol^{-1} \cdot s^{-1}$
reaction rate constant
- K_{ov} - całkowity współczynnik transportu masy, $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
overall mass transfer coefficient
- L - wysokość złoża, m
bed height
- N_{CO2} - strumień absorpcji CO₂, $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
CO₂ absorption flux
- r - szybkość reakcji, $kmol \cdot s^{-1}$
reaction rate
- Re - liczba Reynoldsa
Reynolds number
- s - pojemność sorpcyjna
sorption capacity
- Sc - liczba Schmidta
Schmidt number
- Sh - liczba Sherwooda
Sherwood number

- T - temperatura, °C
temperature
V - natężenie przepływu, kmol·s⁻¹
flow rate
x - udział molowy w fazie ciekłej
mol fraction in liquid phase
y - udział molowy w fazie gazowej
mol fraction in gas phase

LITERY GRECKIE – GREEK LETTERS

- ε - porowatość złoża
bed porosity
Δπ - moduł napędowy ruchu masy
mass transfer driving force
η - lepkość, Pa·s
viscosity
ρ - gęstość molowa, kmol·m⁻³
molar density
τ - czas, s
time
ϑ_z - długość zastępcza, m
equivalent length

INDEKSY DOLNE - SUBSCRIPTS

- CO₂ - dwutlenek węgla
carbon dioxide
col - kolumna
column
G - gaz
gas
i - inert
inert
in - wlot do kolumny
column inlet
L - ciecz
liquid
m - wartość średnia na drodze dyfuzji
mean value along diffusion path
out - wylot z kolumny
column outlet
r - pierścień Raschiga

Raschig ring

INDEKSY GÓRNE - SUPERSCRIPPTS

- * - stan równowagi
equilibrium state
- - wartość średnia między wlotem i wylotem z kolumny
mean value between inlet and outlet of the column

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Blatha J., Deublerb N., Hirtha T., Schiestelb T., 2012. Chemisorption of carbon dioxide in imidazolium based ionic liquids with carboxylic anions, *Chem. Eng. J.* 181–182, 152–158.
- [2] Maginn E.J., 2005. Design and Evaluation of Ionic Liquids as Novel CO₂ Absorbents, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556..
- [3] Shiflett M.B., Kasprzak D.J., Junk C.P., Yokozeki A., 2008. Phase behavior of (carbon dioxide+[Bmim][Ac]) mixtures, *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 25–31.
- [4] Cabaco M.I., Besnard M., Danten Y., Coutinho J.A.P., 2012. Carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. I. Unusual solubility investigated by Raman spectroscopy and DFT calculations, *J. Phys. Chem. A.*, 116, 1605–1620.
- [5] Galan-Sanchez L.M., Meindersma G.W., de Haan A.B., 2011. Kinetics of absorption of CO₂ in amino-funtionalized ionic liquids, *Chem. Eng. J.*, 166, 1104–1115.
- [6] Gómez-Coma L., Garea A., Irabien A., 2014. Non-dispersive absorption of CO₂ in [emim][EtSO₄] and [emim][Ac]: Temperature influence, *Sep. Purif. Technol.*, 132, 120–125.
- [7] Shulman H.L., Ulrich C.F, Proulx A.Z., Zimmerman J.O., 1955. Performance of packed columns: II Wetted and effective-interfacial areas, gas-and liquid-phase mass transfer rates, *AIChE J.*, 1, 253–258.
- [8] Luis P., Garea A., Irabien A., 2009. Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids, *J. Membr. Sci.*, 330, 80–89.
- [9] DeCoursey W.J., 1982. Enhancement factors for gas absorption with reversible reaction, *Chem. Eng. Sci.*, 37, 1483–1489.
- [10] Shiflett M.B., Yokozeki A., 2009. Phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids: [EMIM] [Acetate], [EMIM] [Trifluoroacetate], and [EMIM] [Acetate] + [EMIM] [Trifluoroacetate] mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 108–114.
- [11] Sherwood T.K., Pigford R.L., 1952. Absorption and extraction, McGraw-Hill, New York.
- [12] Morgan D., Ferguson L., Scovazzo P., 2005. Diffusivities of gases in room-temperature ionic liquids: data and correlation obtained using a lag-time technique, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4815–4823.
- [13] Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2002. Transport phenomena, second ed., Jon Wiley & Sons Inc., New York.
- [14] Meldon J.H., Morales-Cabrera A.A., 2011. Analysis of carbon dioxide absorption in and stripping from monoethanolamine, *Chem. Eng. J.*, 171, 753–759.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI,

ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN COLUMN SPRAYED WITH IONIC LIQUID. PART II – MATHEMATICAL MODEL AND CALCULATION RESULTS

The mathematical model of carbon dioxide removal from gases in packed bed column sprayed with ionic liquid was presented. Calculations were performed for column sprinkled with ionic liquids [Emim][Ac] and [Bmim][Ac] in temperature range 20-60°C, for cocurrent flow of gas and liquid phase.

The influence of mass transfer resistances, initial CO₂ concentration, absorption temperature and 2, 5, 10% wt. water addition on CO₂ removal efficiency was investigated.

The resistance in series model and estimated values of enhancement factor were used to predict with good accuracy: mass fluxes of absorbed carbon dioxide for both ILs (Fig. 4) and CO₂ concentration in gases leaving column (Fig. 1-3). The CO₂ absorption efficiency in packed column depends on temperature and initial CO₂ concentration.

The calculation results shows that main mass transfer resistance in the process of CO₂ absorption in packed column is in the liquid phase for both investigated ILs. The mass transfer resistance in gas phase can be neglected (Table 1).

The addition of small amounts of water to [Emim][Ac] (5%) slightly increases CO₂ absorption rates (especially in the first period of time $\tau < 3000$ s), while equilibrium absorption capacity does not change.

Received: 2.09.2016 r.

Accepted: 20.10.2016 r.

PL ISSN 1509-0760