

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

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



ZESZYT NR 18

Gliwice 2014

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

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

Zeszyt 18

Gliwice 2014

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 2014

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 7,8

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. Anna Szczotka, Agnieszka Gąszczak, Grażyna Bartelmus
Substancje pochodzenia farmaceutycznego jako wylaniające się zagrożenie dla środowiska wodnego5
2. Aleksandra Janusz-Cygan, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik, Marek Tańczyk
Badanie procesów rozdziału mieszanin azot – ditlenek węgla – para wodna w module membranowym17
3. Klaudia Odrozek, Katarzyna Maresz, Agnieszka Koreniuk, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń
SBA-15 modyfikowany tlenkiem glinu jako nośnik nanocząstek złota27
4. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński
Zastosowanie wieloskładnikowej izotermy Langmuira-Freundlicha do opisu równowagi mieszanin $CO_2/N_2/O_2$ na ZSM 13X39
5. Marcin Piątek, Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Mieczysław Jaroszyński, Bożena Janus, Roman Pędrys, Tadeusz Kleszcz, Joanna Kryca, Franciszek Owczarek, Andrzej Kołodziej
Parametry morfologiczne i współczynniki transportowe szklistych pian węglowych (RVC)51
6. Daniel Piech, Krzysztof Warmuziński
Wpływ stopnia usieciowania membran z cieczy polijonowych na dyfuzyjność i rozpuszczalność gazów65
7. Rafał Sarzyński, Joanna Kaleta, Hanna Kolarczyk
Usprawnienie biofiltracji LZO w bioreaktorach zawierających fazę podziałową o charakterze hydrofobowym73
8. Waldemar Krajewski, Krystian Kalinowski, Wincenty Turek
Wpływ odchyleń parametrów procesu od parametrów optymalnych na pracę nośników katalizatorów w reaktorach wielorurowych93

CONTENTS

1. Anna Szczotka, Agnieszka Gąszczak, Grażyna Bartelmus
Pharmaceuticals in the aquatic environment5
2. Aleksandra Janusz-Cygan, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik,
Marek Tańczyk
*Investigation on separation of mixtures of nitrogen – carbon dioxide – water
vapor in the membrane module*17
3. Klaudia Odrozek, Katarzyna Maresz, Agnieszka Koreniuk,
Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń
SBA-15 as a carrier for gold nanoparticles27
4. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński
*Multicomponent Langmuir-Freundlich equation for the prediction of
adsorption equilibria of CO₂/N₂/O₂ mixtures over ZMS 13X*39
5. Marcin Piątek, Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn,
Mieczysław Jaroszyński, Bożena Janus, Roman Pędrys, Tadeusz Kleszcz,
Joanna Kryca, Franciszek Owczarek, Andrzej Kołodziej
*Morphological characteristics and transport coefficients for reticulated
vitreous carbon (RVC) foams*51
6. Daniel Piech, Krzysztof Warmuziński
*Influence of cross-linking in poly(ionic liquid) membranes on diffusivity and
solubility of gases*65
7. Rafał Sarzyński, Joanna Kaleta, Hanna Kolarczyk
*Improvement of VOCs biofiltration in bioreactors containing partitioning
phase with hydrophobic properties*73
8. Waldemar Krajewski, Krystian Kalinowski, Wincenty Turek
*The effect of deviations of process parameters from optimum parameters
on the work of catalyst carriers in multi-tubular reactors*93

ANNA SZCZOTKA, AGNIESZKA GĄSZCZAK, GRAŻYNA BARTELMUS

SUBSTANCJE POCHODZENIA FARMACEUTYCZNEGO JAKO WYŁANIAJĄCE SIĘ ZAGROŻENIE DLA ŚRODOWISKA WODNEGO

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

W pracy przedstawione zostały zagadnienia związane z obecnością w środowisku wodnym związków pochodzenia farmaceutycznego. Omówiono najważniejsze drogi przedostawania się leków do wód, problemy związane z oceną ryzyka ekotoksykologicznego oraz losy leków w oczyszczalniach ścieków.

The key issues concerning the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment are presented. The most important pathways of drugs entering aquatic ecosystems, problems associated with ecotoxicological risk assessment and the fate of pharmaceuticals in conventional wastewater treatment plants are discussed.

1. WPROWADZENIE

Farmaceutyki zaliczane są do grupy tzw. „emerging contaminants”, gdyż wzbudziły zainteresowanie jako potencjalne źródło zagrożenia dopiero w ostatnich kilkunastu latach, kiedy wraz z rozwojem nowoczesnych metod analitycznych pojawiła się możliwość oznaczania substancji znajdujących się w środowisku w bardzo niskich stężeniach (rzędu $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Farmaceutyki stanowią grupę różnorodnych związków chemicznych, często o bardzo złożonej strukturze, które zostały zaprojektowane tak, by być biologicznie aktywne, zdolne do modyfikacji procesów fizjologicznych zachodzących w organizmach żywych. Charakteryzują się one zazwyczaj bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie, niską lotnością oraz odpornością na biodegradację. Wszystkie te wymienione wyżej cechy powodują, iż uważa się, że ich obecność w środowisku wodnym może stanowić potencjalne źródło zagrożenia dla człowieka i organizmów wodnych.

Leki zanieczyszczające środowisko wodne najczęściej należą do jednej z wymienionych grup [1]: leki przeciwzapalne i przeciwbólowe, antybiotyki, leki psychotropowe, leki regulujące gospodarkę lipidową, β -blokery, hormony.

Niestety, ilość informacji, na podstawie których można przeprowadzić analizę ryzyka związanego z obecnością substancji biologicznie aktywnych w wodach jest wciąż bardzo skąpa. Spośród tysięcy leków obecnych na rynku (w samej Unii Europejskiej zarejestrowanych jest około 3000 substancji leczniczych [2]) zaledwie niewielki procent został przebadany pod względem występowania w środowisku. Brak jest informacji na temat efektów długotrwałej, wielopokoleniowej ekspozycji organizmów wodnych na niskie dawki poszczególnych substancji bioaktywnych. Badania toksyczności przeprowadzane były dla stężeń leków 100-1000 krotnie wyższych (rzędu mg/l) niż te faktycznie obserwowane w środowisku. Ponadto czas ekspozycji był stosunkowo krótki [3]. Jeszcze bardziej skąpe są informacje ekotoksykologiczne, dotyczące produktów transformacji farmaceutyków w organizmie [4]. Po spożyciu leki wydalone są z organizmu częściowo w postaci niezmienionej, a częściowo w postaci metabolitów. Podlegają one metabolizmowi fazy I lub fazy II. Na metabolizm fazy I składają się reakcje utlenienia, redukcji i hydrolizy, natomiast metabolizm fazy II obejmuje reakcje sprzęgania z kwasem glukuronowym, siarczanami i aminokwasami [5, 6]. Produkty metabolizmu fazy I są często bardziej reaktywne i toksyczne niż macierzysta forma leku. Natomiast produkty fazy II, tzw. koniugaty, to formy leku nieaktywne, jednakże mogą one w wyniku reakcji hydrolizy wrócić do formy pierwotnej, aktywnej [5–7].

Kolejnym problemem jest fakt, że badania toksyczności prowadzone są zazwyczaj dla pojedynczego leku, natomiast w środowisku substancje te nie występują indywidualnie, lecz tworzą wieloskładnikowe mieszaniny. W ocenie ryzyka nie są więc uwzględniane oddziaływania pomiędzy składnikami: możliwe efekty addytywne i synergiczne. Nawet jeśli stężenia konkretnych substancji bioaktywnych są bardzo niskie, to należy pamiętać, że do ekosystemu trafia wiele substancji o podobnym spektrum działania i ich wpływ może być wielokrotnie wyższy niż dla pojedynczej substancji [8–10].

2. OBECNOŚĆ LEKÓW W WODACH NATURALNYCH

W ciągu ostatniej dekady opublikowano szereg prac wskazujących na obecność leków w ściekach i wodach powierzchniowych [11–29]. Stężenia tych zanieczyszczeń w wodach wypływających z oczyszczalni ścieków i wodach powierzchniowych były na poziomie $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ do niskich $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Również w wodzie pitnej stwierdzano obecność farmaceutyków [13] (w stężeniach rzędu kilku – kilkudziesięciu $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$). W tabeli 1 zebrano dane literaturowe, dotyczące stężeń popularnych farmaceutyków w wodach powierzchniowych i pitnych.

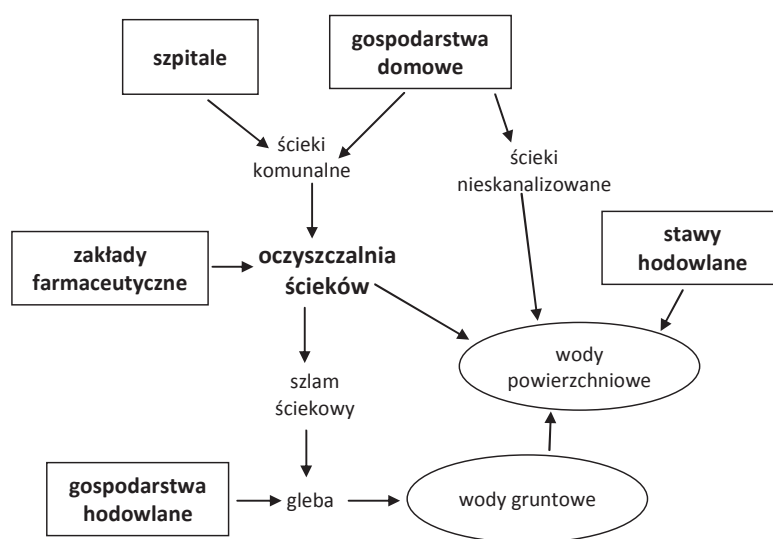
Tabela 1. Przykładowe wartości stężeń wybranych farmaceutyków w wodach powierzchniowych i pitnych
 Table 1. Concentrations of selected pharmaceuticals in surface and drinking waters

lek	występowanie	stężenie [ng·dm ⁻³]	literatura
diklofenak	w. powierzchniowe	15-150	[11]
	w. powierzchniowe	2040	[12]
	w. powierzchniowe	1,3-33	[13]
	w. pitna	0-2,5	
ibuprofen	w. powierzchniowe	200	[14]
	w. powierzchniowe	4461	[12]
	w. powierzchniowe	n.d.-150	[11]
	w. powierzchniowe	n.d.-4,5	[13]
	w. pitna	n.d.-0,6	
ketoprofen	w. powierzchniowe	n.d.-14,5	[13]
	w. pitna	n.d.-3	
naproksen	w. powierzchniowe	n.d.-9	[13]
	w. pitna	n.d.-0,2	
paracetamol	w. powierzchniowe	110	[14]
	w. powierzchniowe	n.d.-1388	[15]
	w. powierzchniowe	10-72	[13]
	w. pitna	n.d.-210	
metoprolol	w. powierzchniowe	7-155	[15]
	w. powierzchniowe	52	[12]
propranolol	w. powierzchniowe	1-790	[15]
	w. powierzchniowe	46	[12]
atenolol	w. powierzchniowe	3-60	[15]
	w. powierzchniowe	2225	[12]
bezafibrat	w. powierzchniowe	5-350	[11]
gemfibrozyl	w. powierzchniowe	n.d.-23	[13]
	w. powierzchniowe	48	[14]
kwas klofibrowy	w. powierzchniowe	0,5-9	[16]
	w. powierzchniowe	40	[12]
karbamazepina	w. powierzchniowe	30-250	[11]
	w. powierzchniowe	n.d.-56	[13]
	w. pitna	n.d.-43	
erytromycyna	w. powierzchniowe	100	[14]
	w. powierzchniowe	7-22	[15]
sulfametoksazol	w. powierzchniowe	n.d.-30	[11]
	w. powierzchniowe	26-60	[15]
	w. powierzchniowe	150	[14]
roksytromycyna	w. powierzchniowe	n.d.-9	[11]
	w. powierzchniowe	50	[14]
amoksycylina	w. powierzchniowe	39-245	[15]
17 α-etynioestradiol	w. powierzchniowe	73	[14]

n.d. - nie wykryto

3. ŹRÓDŁA LEKÓW W ŚRODOWISKU WODNYM

Główne drogi przedostawania się farmaceutyków do wodnych ekosystemów zilustrowane zostały na rysunku 1. Spośród najważniejszych źródeł leków w środowisku wodnym wymienić należy: gospodarstwa domowe, szpitale, gospodarstwa hodowlane, stawy hodowlane i zakłady farmaceutyczne. Do ścieków komunalnych trafiają przede wszystkim stosowane w gospodarstwach domowych i szpitalach leki, które po zażyciu wydalone są z organizmu w postaci metabolitów lub w formie pierwotnej. Trafiają tam też leki niezużyte bądź przeterminowane, które nie są w odpowiedni sposób utylizowane, lecz bezpośrednio wyrzucane do kanalizacji. Ścieki komunalne, wraz ze ściekami z zakładów farmaceutycznych, kierowane są do oczyszczalni. Losy leków w oczyszczalni mogą być różnorodne i zostaną omówione w dalszej części pracy. Leki nie zatrzymane na etapie oczyszczania ścieków wprowadzane są wraz ze strumieniami wylotowymi z oczyszczalni bezpośrednio do wód powierzchniowych. Pewna część farmaceutyków zatrzymywana jest w szlamie ściekowym, który może być wykorzystywany do nawożenia gleb lub kierowany jest na składowiska odpadów. Stamtąd leki zawarte w szlamie mogą przenikać do wód gruntowych i powierzchniowych. Bezpośrednio do wód powierzchniowych dostają się substancje lecznicze, pochodzące z nieskanalizowanych gospodarstw domowych, a także ze stawów hodowlanych (aplikacja leków wprost do stawów). Istotnym źródłem farmaceutyków są również gospodarstwa hodowlane. Leki weterynaryjne stosowane w leczeniu, promotory wzrostu, środki przeciw pasożytnicze wydalone są na powierzchnię gleby, skąd przedostają się do wód gruntowych. Również stosowane w rolnictwie nawozy pochodzenia zwierzęcego niosą w sobie ładunek substancji bioaktywnych, które po aplikacji na pola uprawne przedostają się do wód.



Rys. 1. Podstawowe drogi przedostawania się farmaceutyków do wody
Fig. 1. The main pathways for the pharmaceuticals to enter the aquatic environment

4. ZACHOWANIE LEKÓW W OCZYSZCZALNIACH ŚCIEKÓW

Większość stosowanych w medycynie farmaceutyków trafia wraz ze ściekami do oczyszczalni, gdzie - w zależności od struktury chemicznej leku, jego właściwości fizykochemicznych (rozpuszczalność w wodzie, lotność, kwasowość) oraz od konfiguracji samej oczyszczalni - możliwe są następujące scenariusze [11]:

- sorpcja na osadach
- biodegradacja do produktów o mniejszej masie cząsteczkowej, prowadząca czasem do całkowitej mineralizacji
- odparowanie
- chemiczne utlenienie
- uwolnienie do wód powierzchniowych w niezmienionej postaci

Ilość substancji, która ulegnie odparowaniu w napowietrzonym zbiorniku zależy od wielkości strumienia powietrza będącego w kontakcie ze ściekami, sposobu napowietrzania ścieków oraz stałej Henry'ego danej substancji. Biorąc pod uwagę typowe natężenia przepływu stosowane w konwencjonalnych oczyszczalniach oraz fakt, że dla większości farmaceutyków wartości stałej Henry'ego są mniejsze niż 10^{-5} , przyjmuje się, że odparowanie ma znaczenie marginalne dla omawianej grupy związków [11, 30].

Sorpcja leków na osadach ściekowych może przebiegać według mechanizmu absorpcji, jak i adsorpcji. Absorpcja uzależniona jest od właściwości lipofilowych związku. Farmaceutyki o charakterze lipofilowym częściej ulegają absorpcji w szlamie ściekowym, aniżeli związki hydrofilowe, gdyż łatwiej wchodzi w interakcje z lipofilowymi błonami komórkowymi mikroorganizmów oraz lipidową frakcją osadów. Adsorpcją rządzą oddziaływania elektrostatyczne leku z powierzchnią cząstek stałych osadu i mikroorganizmów. Związki o charakterze zasadowym, dysocjujące z wytworzeniem kationów ulegają adsorpcji na skutek oddziaływań z ujemnie naładowaną powierzchnią mikroorganizmów, natomiast leki o charakterze kwasowym nie ulegają adsorpcji [30].

Zachowanie związku wobec osadu charakteryzuje współczynnik sorpcji K_d , zdefiniowany równaniem:

$$K_d = \frac{X}{X_{SS} \cdot S} \quad (1)$$

Generalnie przyjmuje się, że w przypadku związków, dla których wartość $K_d \leq 0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ eliminacja poprzez sorpcję wynosi mniej niż 10% i jest zanedbywalna [11]. Należy pamiętać, że eliminacja leku ze ścieków na drodze sorpcji nie jest równoznaczna z usunięciem zagrożenia. Sorbowany związek może łatwo ulec desorpcji ze składowanych osadów i ponownie przedostać się, poprzez glebę, do wody.

Biodegradacja leku w oczyszczalni zachodzi przede wszystkim podczas aerobowego oczyszczania za pomocą osadu czynnego. W przypadku farmaceutyków, efek-

tywność tego procesu jest ograniczona przez kilka zasadniczych problemów [6]. W pierwszej kolejności wymienić należy zbyt niskie stężenia omawianych związków w ściekach, co powoduje, iż mikroorganizmy obecne w osadzie nie są w stanie wyprodukować enzymów koniecznych do ich metabolizowania. Kolejną przeszkodę stanowi fakt, że wiele z tych związków to całkowicie nowe substancje chemiczne, z którymi mikroorganizmy nigdy wcześniej się nie zetknęły. Dodatkowo, w wielu przypadkach, związki te mają złożoną i trwałą strukturę chemiczną.

Kinetyka biodegradacji farmaceutyku może być opisana za pomocą równania reakcji pseudopierwszorzędowej [2]:

$$\left(-\frac{dS}{dt}\right) = \frac{k_{biol} \cdot X_{SS}}{1 + K_d \cdot X_{SS}} \cdot S \quad (2)$$

Joss i wsp. [2] zaproponowali następujący podział leków, ze względu na ich biodegradowalność:

- gdy $k_{biol} < 0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}_{ss}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ – związek nie ulega biodegradacji lub degradowany jest w niewielkim stopniu (mniej niż 20%),
- gdy $0,1 < k_{biol} < 10 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}_{ss}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ – biodegradacja jest możliwa (20 do 90% związku ulega biodegradacji),
- gdy $k_{biol} > 10 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}_{ss}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ – ponad 90% związku usuwane jest przez biodegradację.

Na sprawność procesu eliminacji leku w oczyszczalni wpływ mają czynniki środowiskowe (temperatura, pH), parametry operacyjne, charakteryzujące pracę oczyszczalni (HRT, SRT), oraz oczywiście struktura i właściwości samego farmaceutyku.

W zależności od wartości stałej biodegradacji k_{biol} oraz współczynnika sorpcji K_d można wyróżnić następujące przypadki [30]:

- związki, dla których stałe k_{biol} i K_d przybierają wysokie wartości są bardzo dobrze usuwane, niezależnie od wartości HRT i SRT,
- związki, dla których wartości k_{biol} są niskie, a K_d wysokie ulegają w pierwszej kolejności sorpcji i, jeśli SRT jest wystarczająco długi, następuje biodegradacja,
- związki, dla których wartości k_{biol} są wysokie, a K_d średnie ulegają eliminacji w umiarkowanym stopniu, niezależnie od HRT, natomiast SRT ma niewielki wpływ na efektywność procesu,
- związki, dla których stałe k_{biol} i K_d przybierają niskie wartości nie są eliminowane, niezależnie od wartości HRT i SRT.

SRT jest jednym z ważniejszych parametrów operacyjnych oczyszczalni [31]. Wielkość ta określa średni czas przebywania mikroorganizmów w reaktorze. Wysokie wartości SRT pozwalają na wzbogacenie flory bakteryjnej osadu w mikroorganizmy wolniej rosnące i uzyskanie tym samym bardziej różnorodnej biocenozy. Dla wielu farmaceutyków można określić krytyczne wartości SRT, poniżej których biodegradacja nie zachodzi.

W tabeli 2 przedstawiono dane dotyczące efektywności eliminacji wybranych farmaceutyków w różnych oczyszczalniach, z których wynika, że stopień eliminacji leku jest zróżnicowany, nawet dla tego samego leku.

Tabela 2. Efektywność eliminacji wybranych farmaceutyków w oczyszczalniach ścieków
Table 2. Removal efficiency of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants

lek	stężenie w strumieniu wlotowym [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	stężenie w strumieniu wylotowym [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	stopień eliminacji %	literatura
kwasy acetylosalicylowe	3,2	0,6	81	[17]
diklofenak	-	-	50,1	[18]
	2,8	1,9	23-30	[19]
	3,0	2,5	17	[7]
	1,0	0,29	71	[20]
	0,35-3,5	0,25-1,5	28-77	[11]
ibuprofen	5,7	0,18	97	[19]
	28	3,0	98	[20]
	-	-	82,5	[18]
	1,5-13	0,02-1,3	65-99	[11]
ketoprofen	-	-	51,5	[18]
	-	-	69	[21]
kwas mefenamowy	-	-	29,6	[18]
	-	-	91,54	[22]
naproksen	-	-	85,1	[18]
paracetamol	6,9	0	100	[20]
	-	-	98,4	[18]
	-	-	99	[23]
	-	-	91,93	[22]
metoprolol	-	-	83	[24]
	-	-	<10	[18]
propranolol	-	-	96	[24]
atenolol	-	-	<10	[18]
bezafibrat	-	-	83	[24]
	2,6	0,24	91	[19]
	0,42-4,9	0,1-2,2	51-96	[11]
	-	-	48,4	[18]
gemfibrozyl	-	-	38,8	[18]
	-	-	46	[21]
karbamazepina	1,78	1,63	8	[24]
	0,75-2,2	0,4-2,1	0-47	[11]
	-	-	<10	[18]
	-	-	0	[25]
	-	-	0-14	[26]

kwas klofibrowy	0,34	0	91	[20]
	-	-	27,7	[18]
	-	-	0-30	[25]
erytromycyna	3,9	1,1	72	[27]
	-	-	23,8	[18]
	-	-	0	[25]
sulfametaxozol	0,31	0,27	13	[27]
	-	-	56	[18]
roksytromycyna	0,02-0,83	0,015-0,1	0-88	[11]
ofloksacyna	-	-	23,8	[18]
amoksycylina	-	-	75-100	[25]
17 α - etynyloestradiol	0,003	0,0004	85	[28]
	-	-	71-94	[29]

Aby zapobiec przedostawaniu się do środowiska potencjalnie niebezpiecznych substancji konieczna jest optymalizacja pracy istniejących oczyszczalni oraz rozwój nowych, efektywnych technologii, które mogłyby stanowić dodatkowy stopień oczyszczania. Wśród badanych nowych technologii należy wymienić różne zaawansowane procesy utleniania (ozonowanie, fotoutlenianie, radioliza), adsorpcję na węgla aktywnym, bądź kombinację tych metod [29]. Niestety duża zawartość materii organicznej w strumieniach kierowanych do oczyszczenia znacznie podwyższa koszty wymienionych metod i stanowi poważną barierę przed powszechnym ich stosowaniem.

WNIOSKI

- Ilość danych, na podstawie których można przeprowadzić analizę ryzyka związanego z przedostawaniem się substancji pochodzenia farmaceutycznego (macierzysta forma leku, produkty jego transformacji oraz mieszaniny tych związków) do środowiska wodnego jest bardzo ograniczona.
- Największy ładunek substancji pochodzenia farmaceutycznego niosą ze sobą ścieki komunalne.
- Bardzo niskie stężenia leków w strumieniach trafiających do oczyszczalni oraz złożona struktura chemiczna tych związków powodują, że nie są one skutecznie usuwane ze ścieków i zanieczyszczają środowisko wodne.
- Stopień eliminacji leku w oczyszczalni jest zróżnicowany, nawet dla tego samego leku i zależy od warunków środowiskowych, parametrów operacyjnych oczyszczalni (przede wszystkim SRT) oraz konfiguracji oczyszczalni (np. zastosowanie dodatkowych stopni oczyszczania).

- Aby zapobiec przedostawaniu się do środowiska potencjalnie niebezpiecznych substancji konieczna jest optymalizacja pracy istniejących oczyszczalni oraz rozwój nowych, efektywnych technologii.

OZNACZENIA - SYMBOLS

S	– stężenie związku rozpuszczonego w wodzie, $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ soluble compound concentration
X	– stężenie związku sorbowanego, $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ sorbed compound concentration
k_{biol}	– stała szybkości reakcji biodegradacji $\text{dm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ biodegradation rate constant
K_d	– współczynnik sorpcji, $\text{dm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ sorption coefficient
t	– czas, d time
X_{SS}	– stężenie cząstek zawieszonych, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ suspended solids concentration

SKRÓTY – ABBREVIATIONS

HRT	– hydrauliczny czas zatrzymania ścieku, godz. hydraulic retention time
SRT	– czas retencji osadu (wiek osadu), d solids retention time (sludge age)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] RIVERA-UTRILLA J., SÁNCHEZ-POLO M., FERRO-GARCÍA M.Á., PRADOS-JOYA G., OCAMPO-PÉREZ R., *Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review.*, Chemosphere 2013, 93, 1268.
- [2] JOSS A., ŻABCZYŃSKI S., GÖBEL A., HOFFMANN B., LÖFFLER D., MCARDELL C.S., TERNES T.A., THOMSEN A., SIEGRIST H, *Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme.* Water Res. 2006, 40, 1686.
- [3] SOSNOWSKA K., GROCHOWIAK-STYSZKO K., GOŁAS J., *Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia.* Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, 2009.
- [4] FARRÉ M., PÉREZ S., KANTIANI L., BARCELÓ D., *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment.* Trends Anal. Chem. 2008, 27, 991.
- [5] HALLING-SORENSEN B., NIELSEN N.S., LANZKY S.F., INGERSLEV F., *Occurrence, fate, and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review.* Chemosphere, 1998, 36, 357.
- [6] DAUGHTON C.G., TERNES T.A., *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?* Environ. Health Persp. 1999, 107, 907.
- [7] HEBERER T., *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data.* Toxicol. Lett. 2002, 131, 5.

- [8] FLAHERTY C.M., DODSON S.I. *Effects of pharmaceuticals on Daphnia survival, growth, and reproduction*. Chemosphere, 2005, 61, 200.
- [9] BACKHAUS T., SUMPTER J., BLANCK H., *On the ecotoxicology of pharmaceutical mixtures in: Pharmaceuticals in the environment*, 2008, 257.
- [10] RICHARDS S.M., WILSON C.J., JOHNSON D.J., CASTLE D.M., LAM M., MABURY S.A., SIBLEY P.K., SOLOMON K.R., *Effects of pharmaceutical mixtures in aquatic microcosms*. Environ. Toxicol. Chem. 2004, 23, 1035.
- [11] TERNES T.A., *Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse*, raport końcowy projektu Poseidon, 2004.
- [12] VALCARCEL Y., GONZALEZ ALONSO S., RODRIGUEZ-GIL J.L., *Analysis of the presence of cardiovascular, analgesic, anti-inflammatory, antipyretic pharmaceuticals in river and drinking water of the Madrid Region of Spain*, Chemosphere 2011, 82, 1062.
- [13] TOGOLA A., BUDZINSKI H., *Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples*. J. Chromatogr. A, 2008, 1177, 150.
- [14] KOLPIN D.W., FURLONG E.T., MEYER M.T., THURMAN E.M., ZAUGG S.D., BARBER L.B., BUXTON H.T., *Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance*. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 1202. doi: 10.1021/es011055j.
- [15] KASPRZYK-HORDERN B., DINSDALE R.M., GUWY A.J., *Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry*. J. Chromatogr. A, 2007 1161, 132.
- [16] BUSER H.R., MULLER M.D., THEOBALD N., *Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea*. Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 188.
- [17] TERNES T.A., STUMPF M., MUELLER J., HABERER K., WILKEN R.D., SERVOS M., *Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil*. Sci. Total Environ. 1999, 225, 81.
- [18] RADJENOVIC J., PETROVIC M., BARCELO D., *Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor*. Anal. Bioanal. Chem. 2007, 387, 1365. doi:10.1007/s00216-006-0883-6.
- [19] QUINTANA J.B., WEISS S., REEMTSMA T., *Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor*. Water Res. 2005, 39, 2654.
- [20] ROBERTS P.H., THOMAS K.V., *The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment*. Sci. Total Environ. 2006, 356, 143.
- [21] STUMPF M., TERNES T.A., WILKEN R.D., RODRIGUES S.V., BAUMANN W., *Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro*. Brazil. Sci. Total Environ. 1999, 225, 135. doi:10.1016/S0048-9697(98)00339-8.
- [22] JONES O.A.H., VOULVOULIS N., LESTER J.N., *The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment*. Environ. Pollut 2007, 145, 738. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.077.
- [23] GOMEZ M.J., MARTINEZ BUENO M.J., LACORTE S., FERNANDEZ-ALBA A.R., AGUERA A., *Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast*. Chemosphere 2007, 66, 993. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.07.051.
- [24] TERNES T.A., *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Res. 1998, 32, 3245.

- [25] CASTIGLIONI S., BAGNATI R., FANELLI R., POMATI F., CALAMARI D., ZUCCATO E., *Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy*. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 357. doi:10.1021/es050991m.
- [26] CLARA M., STRENN B., GANS O., MARTINEZ E., KREUZINGER N., KROISS H., *Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants*. Water Res. 2005, 39, 4797. doi:10.1016/j.watres.2005.09.015.
- [27] KARTHIKEYAN K.G., MEYER M.T., *Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA*. Sci. Total Environ. 2006, 361, 196.
- [28] BARONTI C., CURINI R., D'ASCENZO G., DI CORCIA A., GENTILI A., SAMPERI R., *Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludges sewage treatment plants and in a receiving river water*, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 5059.
- [29] JOSS A., ANDERSEN H., TERNES T., RICHLER P.R., SIEGRIST H., *Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization*. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 3047. doi:10.1021/es0351488.
- [30] SUÁREZ S., CARBALLA M., OMIL F., LEMA J.M., *How are pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?*. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2008, 7, 125-138.
- [31] CLARA M., KREUZINGER N., STRENN B., GANS O., KROISS H., *The solids retention time – a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants*, Water Res. 2005, 39, 97.

ANNA SZCZOTKA, AGNIESZKA GĄSZCZAK, GRAŻYNA BARTELMUS

PHARMACEUTICALS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

Pharmaceuticals are among the prime examples of emerging contaminants. Until recently, they have received little attention because of the lack of analytical methods capable of detecting these compounds at low concentrations in the environment. Over the past 15 years scientist have been reporting occurrence of pharmaceuticals in wastewater, surface water, even in drinking water (measured concentrations fall to a level $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ – $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Pharmaceuticals are special kind of chemicals, they are designed to have potential effect on living organisms, what makes them more hazardous in the environment. However, there is still lack of comprehensive and systematized knowledge about ecotoxicological risk related to presence of drugs in aquatic systems.

Wastewater from private households, hospitals and pharmaceutical plants and also breeding farms and aquacultures are the main sources of drugs in the environment. Pharmaceuticals after their release into a sewage system pass through wastewater treatment plant. The removal of pharmaceuticals during wastewater treatment mainly proceeds by sorption onto a sludge and by biological degradation. Sorption behaviour of the compound can be estimated with the help of sorption coefficient (K_d). When $K_d < 0.5 \text{ dm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ compound removal by sorption is less than 10 % and it may be neglected. The biodegradation of pharmaceuticals can be described by pseudo first order reaction kinetics. According to biodegradation rate constant all pharmaceuticals may be divided into three groups:

- compounds with $k_{biol} < 0.1 \text{ dm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ are not removed by biological degradation (less than 20%),
- compounds with $0.1 < k_{biol} < 10 \text{ dm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ are partially removed by biological degradation (between 20% - 90%),
- compounds with $k_{biol} > 10 \text{ dm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ are significantly removed by biological degradation (more than 90%).

Due to their complex structure and low concentrations pharmaceuticals are not effectively eliminated from wastewater and along with effluent are released into the environment. The removal efficiency of existing wastewater treatment plant must be optimized and new technologies need to be developed to prevent the discharge of dangerous substances to the aquatic environment.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK,
MAREK TAŃCZYK

BADANIE PROCESÓW ROZDZIAŁU MIESZANIN AZOT - DITLENEK WĘGLA - PARA WODNA W MODULE MEMBRANOWYM

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

Zasadniczym celem pracy było doświadczalne określenie wpływu obecności pary wodnej na proces wydzielania ditlenku węgla ze spalin. Przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie danych niezbędnych do obliczeń procesu permeacji oraz jednoznacznie potwierdziły, że nie można pomijać wpływu obecności pary wodnej na proces wydzielania CO₂ ze spalin.

The main aim of the study was to experimentally determine the impact of water vapor in the process of carbon dioxide separation from flue gases. The conducted research allowed us to determine the data required for the calculation of the process of permeation and unambiguously confirmed that the impact of the water vapor in the process of separation of CO₂ from flue gases cannot be ignored.

1. WPROWADZENIE

Wydzielanie CO₂ z gazów spalinowych i ograniczenie jego emisji do atmosfery odegra ważną rolę w minimalizacji globalnej zmiany klimatu. Wykorzystanie metod membranowych w tym kontekście możemy zaliczyć do technik przyszłościowych [1]. Usuwanie ditlenku węgla z gazów odlotowych jest kosztowne i energochłonne, dlatego wciąż trwają prace nad zastąpieniem konwencjonalnych, aminowych technologii usuwania CO₂ np. metodami membranowymi [2]. Badania ukierunkowane są zarówno na opracowanie wysokoselektywnych (z punktu widzenia rozdziału CO₂-N₂) i tanich membran [3,4], jak i procesów hybrydowych, w których łączy się procesy membranowe z innymi metodami separacji gazów [5,6].

Gazy odlotowe emitowane przez przemysł energetyczny zawierają między innymi około 11% pary wodnej. Osuszanie ich przed wprowadzeniem do membranowego

węzła separacyjnego podwyższałoby koszty takich procesów. Przeprowadzenie analizy zmiany współczynnika permeacji CO_2 i N_2 w membranach w obecności pary wodnej posłużyć może do pełniejszego opisu pracy modułów membranowych w ich przemysłowym zastosowaniu. Przeprowadzono zatem analizę literaturową wpływu pary wodnej na procesy rozdziału mieszanin gazowych w modułach membranowych. Z analizy tej wynika, że wpływ obecności pary wodnej na przenikalność gazów zależy między innymi od rodzaju materiału, z którego wykonana jest membrana. W przypadku membrany PDMS zarówno współczynnik permeacji CO_2 jak i N_2 spada, gdy w mieszaninie zasilającej znajdują się takie gazy jak CO , H_2S i H_2O [7]. W membranach kopolimerowych PEO-ran-PPO współczynnik permeacji CO_2 w układzie CO_2 - H_2O oraz N_2 w układzie N_2 - H_2O jest niższy niż dla czystych gazów, natomiast wzrasta współczynnik rozdziału mieszaniny CO_2 - N_2 [8].

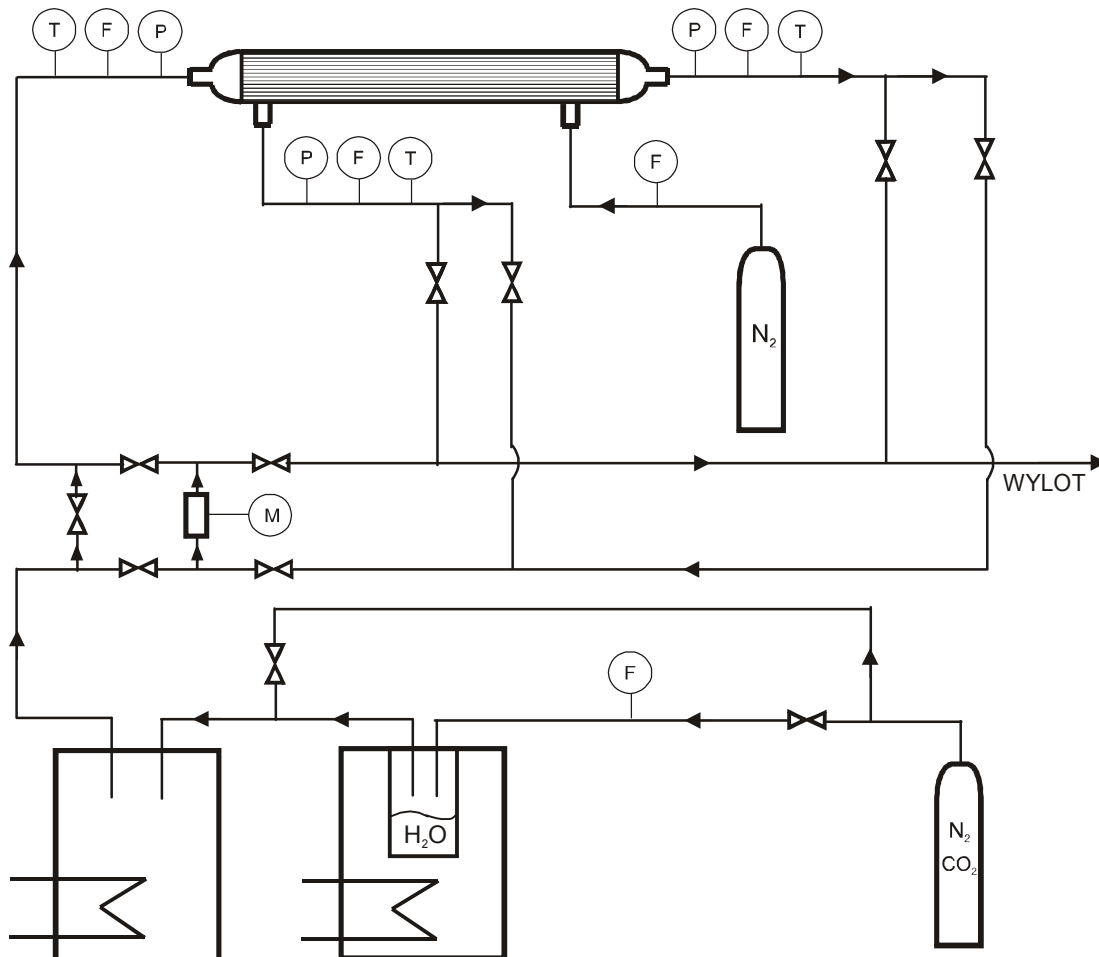
Zasadniczym celem pracy było określenie wpływu obecności pary wodnej w mieszaninie gaz - para wodna na efekt permeacji ditlenku węgla w module membranowym UMS-A5 firmy UBE. Eksperymenty przeprowadzono dla mieszanin CO_2 oraz N_2 z parą wodną.

2. APARATURA BADAWCZA

Badania permeacji mieszanin azot - para wodna i ditlenek węgla - para wodna przeprowadzono w instalacji doświadczalnej, przedstawionej schematycznie na rysunku 1.

Głównym elementem instalacji był moduł membranowy oraz układ przygotowania gazów wilgotnych. W badaniach wykorzystano polimerowy moduł membranowy UMS-A5 firmy UBE z włóknami kanalikowymi wykonanymi z modyfikowanego poliimidu. W celu przygotowania gazów zawierających parę wodną wyposażono istniejącą instalację membranową w wytwornicę pary oraz w układ umożliwiający pomiar wilgotności badanych gazów w strumieniu zasilającym, retentacie i permeacie. Gaz z butli (czysty CO_2 lub N_2) pobierano poprzez zawór regulacyjny i dzielono na dwa strumienie. Część gazu przepuszczano przez wytwornicę pary w celu uzyskania mieszaniny gaz - para wodna. Następnie obydwa strumienie gazu zasilającego łączono i poprzez termostat do modułu membranowego wprowadzano gaz o określonej wilgotności. Gaz zasilający wprowadzany był do wnętrza włókien, gdzie częściowo rozpuszczał się w materiale membrany, a następnie, jako permeat, dyfundował do przestrzeni międzywłóknowej. Reszta odbierana była na wylocie z modułu jako retentat. Układ do pomiaru wilgotności składał się z miernika wilgotności oraz zestawu zaworów odcinających. Odpowiednie położenie każdego zaworu decydowało o tym, czy strumień gazu omywa sondę do pomiaru wilgotności, czy też kierowany jest na zewnątrz instalacji. W układzie N_2 - H_2O w celu zabezpieczenia modułu membranowego przed wykropleniem pary wodnej zastosowano azot jako gaz nośny, doprowadzany do wnętrza modułu w przeciwnym kierunku do strumienia zasilającego. Następnie gaz ten łączył się w module z permeującą parą wodną. Natężenie przepływu permeatu było

w takim procesie funkcją rozpuszczalności i szybkości dyfuzji poszczególnych składników mieszanki w materiale membrany oraz różnicy ciśnień cząstkowych między stroną zasilania i permeatu. Rozpuszczalność i szybkość dyfuzji są ujmowane zwykle jednym współczynnikiem permeacji, który może zmieniać się z temperaturą. W związku z tym zarówno moduł membranowy, jak i droga doprowadzająca oraz drogi odprowadzające gaz z modułu zostały zaizolowane, a gaz zasilający był termostatowany.



Rys. 1. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej. F - przepływomierz, M - miernik wilgotności względnej, P - ciśnieniomierz, T - termopara

Fig. 1. Experimental set-up. F - flowmeter, M - relative humidity meter, P - pressure gauge, T - thermocouple

3. METODYKA BADAŃ

W badaniach wyznaczano natężenia przepływu permeatu oraz jego wilgotność dla różnych wartości wilgotności gazu zasilającego, przy zadanym i stałym natężeniu przepływu oraz stałej wartości ciśnienia gazu zasilającego. W trakcie badań w sposób ciągły mierzono natężenie przepływu, ciśnienie oraz temperaturę gazu zasilającego, permeatu i retentatu. Natomiast w sposób okresowy mierzono wilgotność gazów w każdym strumieniu. Dla mieszaniny N₂-H₂O badania przeprowadzono zmieniając ciśnienie gazu zasilającego w granicach 1,3 - 3,7 bar(a) i wilgotność względną tego gazu w zakresie 0,7 - 7,9% dla natężenia przepływu gazu zasilającego wynoszącego 0,012 kmol h⁻¹. Dalsze zwiększenie ciśnienia gazu okazało się niemożliwe ze względu na ograniczenia wynikające z zastosowanej wytwornicy pary. Natomiast dla mieszaniny CO₂-H₂O przeprowadzono badania doświadczalne dla ciśnienia gazu zasilającego równego 1,3 bar(a), wilgotności względnej 1,9 - 10,4% i dla wartości natężeń przepływu równych 0,012 i 0,025 kmol h⁻¹.

Związek między natężeniem przepływu składników permeatu a transmembranową różnicą ciśnień cząstkowych opisano równaniem (1)

$$F_{per(i)} = Q_i A \Delta p_{(i)} \quad (1)$$

Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że dostawcy modułów membranowych nie ujawniają zwykle ani powierzchni membrany, ani współczynników permeacji. Jednak z równania (1) można wyznaczyć iloczyn tych wielkości, który z kolei wystarcza do określenia idealnego współczynnika separacji, α_{ij} , zdefiniowanego równaniem (2)

$$\alpha_{ij} = \frac{(AQ_i)}{(AQ_j)} \quad (2)$$

i będącego podstawowym wskaźnikiem służącym do oceny właściwości rozdzielczych modułów membranowych.

Wilgotność względną gazu mierzono za pomocą wilgotnościomierza firmy Vaisala HMP 233, który posiada przewodnościowy sensor wilgotności typu HUMICAP oraz termoparę Pt100. Zaletą tego miernika jest możliwość pomiaru wilgotności względnej w zakresie 0 - 100% z dokładnością $\pm 1\%$ zakresu pomiarowego, oraz temperatury (-40) - (+80)°C z dokładnością 0,1°C.

4. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

W tabelach 1-2 przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych procesów rozdziału mieszanin azot - para wodna i ditlenek węgla - para wodna.

Pewnym mankamentem przedstawionych tu wyników badań jest niedomykanie się bilansów masowych w poszczególnych punktach pomiarowych. Stwierdzone błędy pomiarowe wiązały się z klasą dokładności zastosowanych mierników przepływu

(maksymalne możliwe do osiągnięcia natężenie przepływu permeatu było tego samego rzędu, co dokładność zastosowanego miernika). Niemniej jednak z szeregu przeprowadzonych serii pomiarowych dla mieszaniny N₂-H₂O wybrano 3 punkty obciążone najmniejszymi błędami, na podstawie których określono iloczyn współczynnika permeacji i powierzchni membrany dla pary wodnej. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

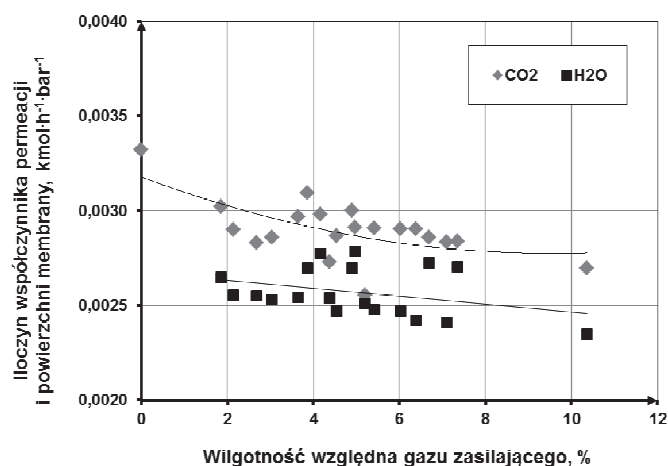
Tabela 1. Wyniki pomiarów procesu rozdziału mieszaniny N₂-H₂O
Table 1. The experimental data for the separation of N₂-H₂O

F _{zas} [kmol·h ⁻¹]	P _{zas} [bar(a)]	φ _{zas} [%]	F _{ret} [kmol·h ⁻¹]	P _{ret} [bar(a)]	φ _{ret} [%]	F _{per} [kmol·h ⁻¹]	P _{per} [bar(a)]	φ _{per} [%]
0,012	2,36	0	0,013	2,34	0	0,001	0,998	0
0,012	1,67	5,2	0,013	1,65	4,2	0,001	0,986	4,5
0,012	1,66	7,1	0,013	1,64	6,0	0,001	0,986	6,1
0,012	1,67	7,9	0,013	1,65	6,6	0,001	0,986	6,7

Tabela 2. Wyniki pomiarów procesu rozdziału mieszaniny CO₂-H₂O
Table 2. The experimental data for the separation of CO₂-H₂O

F _{zas} [kmol·h ⁻¹]	P _{zas} [bar(a)]	φ _{zas} [%]	F _{ret} [kmol·h ⁻¹]	P _{ret} [bar(a)]	φ _{ret} [%]	F _{per} [kmol·h ⁻¹]	P _{per} [bar(a)]	φ _{per} [%]
0,025	1,33	0	0,024	1,29	0	0,004	0,987	0
0,024	1,33	1,9	0,022	1,29	1,7	0,004	0,994	1,4
0,025	1,33	3,0	0,022	1,29	2,8	0,004	0,984	2,3
0,012	1,33	3,6	0,010	1,30	2,9	0,004	0,985	2,8
0,012	1,33	4,5	0,010	1,31	3,7	0,004	0,985	3,4
0,012	1,33	4,9	0,010	1,31	3,5	0,004	0,987	3,6
0,012	1,32	5,0	0,010	1,30	3,7	0,004	0,983	3,6
0,012	1,32	5,2	0,010	1,31	3,8	0,004	0,988	3,5
0,012	1,33	5,4	0,010	1,31	4,4	0,004	0,985	4,1
0,025	1,33	6,0	0,022	1,29	5,6	0,004	0,994	4,6
0,012	1,33	6,4	0,010	1,30	5,2	0,004	0,985	4,9
0,012	1,32	6,7	0,010	1,30	5,0	0,004	0,983	4,8
0,012	1,33	7,1	0,010	1,31	5,7	0,004	0,985	5,4
0,012	1,32	7,4	0,010	1,30	5,5	0,004	0,983	5,2
0,025	1,33	10,4	0,022	1,29	9,0	0,004	0,994	7,7

Na rysunku 2 przedstawiono zależność iloczynu współczynnika permeacji gazu i powierzchni membrany (AQ) od wilgotności względnej gazu zasilającego dla mieszaniny CO₂-H₂O.



Rys. 2. Zależność iloczynu współczynników permeacji i powierzchni membrany od wilgotności względnej gazu zasilającego dla mieszaniny CO₂-H₂O

Fig. 2. Dependence of the product of permeation coefficients and membrane surface area vs. relative humidity of the feed gas (CO₂-H₂O)

Stwierdzono, że para wodna obecna w mieszaninie CO₂-H₂O zmienia właściwości transportowe membrany. Iloczyn współczynników permeacji CO₂ i powierzchni membrany dla gazu nie zawierającego pary wodnej wynosi 0,0033 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. Nawet niewielka ilość pary wodnej w gazie (0 ÷ 2%) powoduje znaczny spadek (AQ). Dalszy przyrost wilgotności badanego gazu z 2 do 10% nie powoduje już tak dużych zmian. Dla gazu zasilającego o wilgotności względnej 10%, iloczyn współczynników permeacji i powierzchni membrany wynosi 0,0027 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. W zakresie wilgotności względnych 2 - 10% średnia wartość (AQ) dla CO₂ wynosi 0,0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹ i jest o około 15% niższa niż w przypadku permeacji czystego ditlenku węgla. Dla pary wodnej wyznaczono średnią wartość (AQ) w całym przebadanym zakresie; wynosi ona 0,0026 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. W przypadku mieszaniny N₂-H₂O stwierdzono, że azot praktycznie nie permeuje, a określona jako średnia arytmetyczna wartość (AQ) dla H₂O wynosi 0,0030 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. Jak można zauważyć, wyznaczone w obydwu układach wartości iloczynu współczynników permeacji i powierzchni membrany dla pary wodnej są zbliżone. Do obliczeń procesowych proponuje się przyjąć średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (AQ) dla H₂O, tj. (AQ)_{H₂O} = 0,0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹.

W literaturze dotyczącej rozdziału mieszanin N₂-CO₂-H₂O nie znaleziono ani współczynników permeacji, ani iloczynu (AQ) dla H₂O. Uzyskana w badaniach wartość iloczynu współczynników permeacji i powierzchni membrany dla pary wodnej umożliwia zatem przeprowadzenie obliczeń symulacyjnych wydzielania ditlenku węgla w układach rzeczywistych, zawierających oprócz azotu i tlenu także parę wodną.

WNIOSKI

- Określono wpływ obecności pary wodnej w mieszaninie gaz - para wodna na efekt permeacji w module membranowym UMS-A5 firmy UBE. W mieszaninie ditlenek węgla - para wodna otrzymano średnią wartość (AQ) dla CO₂ w zakresie wilgotności względnej 2 - 10% równą 0,0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. Natomiast średnia wartość (AQ) dla H₂O wyniosła 0,0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹.
- Stwierdzono, że para wodna obecna w mieszaninie CO₂-H₂O zmienia właściwości transportowe membrany. Przechodzi ona przez membranę poliimidową w takim samym stopniu jak CO₂, a zatem w przypadku wydzielania CO₂ ze spaliny konieczne będzie jej wcześniejsze usunięcie kosztem dodatkowego zużycia energii.
- Uzyskane iloczyny współczynników permeacji gazów i powierzchni membrany będą służyły jako wstępne dane do modelu matematycznego i symulatora numerycznego procesu separacji ditlenku węgla w membranach polimerowych.

OZNACZENIA - SYMBOLS

<i>A</i>	–powierzchnia membrany, m ² membrane surface area
<i>F</i>	–natężenie przepływu gazu, kmol·h ⁻¹ gas flow rate
<i>Q</i>	–współczynnik permeacji, kmol·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹ permeation coefficient
<i>p</i>	–ciśnienie bezwzględne, bar(a) pressure
<i>T</i>	–temperatura, K temperature
<i>α</i>	–idealny współczynnik separacji ideal separation factor
<i>φ</i>	–wilgotność względna, % relative humidity

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

<i>i</i>	–składnik <i>i</i> component <i>i</i>
<i>j</i>	–składnik <i>j</i> component <i>j</i>
H ₂ O	–para wodna water vapor
per	–permeat permeate
ret	–retentat retentate
zas	–zasilanie feed

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] METZ B., DAVIDSON O., DE CONINCK H., LOOS M., MEYER L. (EDS), *IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005.
- [2] MERKEL T.C., HAIQING L., XIAOTONG W., BAKER R., *Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes*. Journal of Membrane Science, 2010, 359, 126.
- [3] POWELL C.E., QIAO G.G., *Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases*. Journal of Membrane Science, 2006, 279, 1.
- [4] SCHOLES C.A., KENTISH S.E., STEVENS G.W., *Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications*. Rec. Pat. Chemical Engineering, 2008, 1, 52.
- [5] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., JANUSZ-CYGAN A., *Koncepcja wydzielenia ditlenku węgla ze spalin w procesie hybrydowym*. Polityka Energetyczna, 2011, 14, 2, 427.
- [6] SCHOLES C.A., STEVENS G.W., KENTISH S.E., *The effect of hydrogen sulfide, carbon monoxide and water on the performance of a PDMS membrane in carbon dioxide/nitrogen separation*. Journal of Membrane Science, 2010, 350, 189.
- [7] KHALILPOUR R., ABBAS A., ZHIPING L., PINNAU I., *Modeling and parametric analysis of hollow fiber membrane system for carbon capture from multicomponent flue gas*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2012, 58, 1550.
- [8] REIJERKERK S.R., JORDANA R., NIJMEIJER K., WESSLING M., *Highly hydrophilic, rubbery membranes for CO₂ capture and dehydration of flue gas*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5, 26.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK, MAREK TAŃCZYK

INVESTIGATION ON SEPARATION OF MIXTURES OF NITROGEN - CARBON DIOXIDE - WATER VAPOR IN THE MEMBRANE MODULE

The main aim of the study was to experimentally determine the impact of water vapor in the process of carbon dioxide separation from flue gases. The research on permeation of mixtures nitrogen - water vapor and carbon dioxide - water vapor was performed using the experimental installation, shown schematically in Figure 1.

The main element of the installation was a membrane module and wet gases preparation system. The study used a polymeric membrane module UMS-A5 produced by UBE with hollow fibers made of modified polyimide. In order to prepare gases containing water vapor the existing membrane installation was equipped with the steam generator, and a system allowing the measurement of the humidity of the test gases in each stream - in the feed, retentate and permeate stream.

For the measurement of the water vapor concentration in gases the relative humidity meter was used. The tests were performed in the range of gas relative humidity of 0 to 10%, the feed gas flow rates from 0.0121 to 0.0246 kmol·h⁻¹ and the supply pressure of 3.7 bar(a) in the case of a mixture of N₂-H₂O and 1.3 bar(a) in the case of a mixture of CO₂-H₂O.

Based on performed experimental studies the product of the permeation coefficients and the surface of the module (AQ) was determined. It has been found that, in a mixture N₂-H₂O the nitrogen practically does not permeate. In this case the averaged value (AQ) for the permeation of water vapor was 0.0030 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. In the case of a mixture of CO₂-H₂O, the influence of water vapor in the feed stream on the carbon dioxide permeation was determined. It was found that the presence of water vapor in the feed mixture has an influence on the transport properties of the membrane. In the humidity ranges from 2 to 10%, relative standard value (AQ) for CO₂ is 0.0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹ and is about 15% lower than in the case of permeation of pure carbon dioxide.

The conducted research allowed us to determine the data required for the calculation of the process of permeation and unambiguously confirmed that the impact of the water vapor in the process of separation of CO₂ from flue gases cannot be ignored.

KLAUDIA ODROZEK¹⁾, KATARZYNA MARESZ²⁾, AGNIESZKA KORENIUK²⁾, JANUSZ J. MALINOWSKI²⁾, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ^{1,2)}

SBA-15 MODYFIKOWANY TLENKIEM GLINU JAKO NOŚNIK NANOCZĄSTEK ZŁOTA

¹⁾Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego,
ul. Ks. M. Strzody 7, 44-100 Gliwice

²⁾Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Modyfikowany krzemionkowy materiał SBA-15, charakteryzujący się dużą powierzchnią właściwą i objętością porów, zastosowano jako nośnik nanocząstek złota. W pracy porównano wpływ metody funkcjonalizacji tego nośnika tlenkiem glinu oraz metody nanoszenia nanocząstek złota na aktywność katalizatorów w procesie utleniania glukozy za pomocą nadtlenku wodoru.

Modified silica material – SBA-15, with high specific surface area and large pore volume, was used as a carrier for gold nanoparticles. The influence of alumina modification and activation methods with gold nanoparticles on catalysts activity in glucose oxidation with hydrogen peroxide were compared.

1. WPROWADZENIE

Kwas glukonowy i jego sole otrzymywane w procesie utleniania glukozy są ważnymi produktami przemysłowymi [1, 2]. Szacuje się, że roczna produkcja glukonianów sięga 100 tysięcy ton i przewiduje się wzrost zapotrzebowania na nie w najbliższych latach. Opracowanie chemicznej, efektywnej metody ich otrzymywania stanowi obiekt badań wielu naukowców, gdyż dotychczas stosowana metoda utleniania glukozy, oparta na procesach biotechnologicznych (fermentacja z udziałem grzybów *Aspergillus niger* czy bakterii *Gluconobacter suboxydans*), związana jest z problemami wynikającymi z konieczności separacji mikroorganizmów, produktów ubocznych oraz utylizacji dużej ilości odpadów [3, 4].

Nanocząstki złota (AuNPs) wykazują wysoką aktywność i selektywność katalityczną w licznych procesach chemicznych, prowadzonych w łagodnych warunkach oraz przy użyciu niewielkiej ilości katalizatora. Kluczowym parametrem

determinującym ich aktywność oraz selektywność jest ich rozmiar oraz specyficzne oddziaływanie z nośnikiem. Mezoporowaty materiał krzemionkowy SBA-15 jest dobrym nośnikiem cząstek aktywnych ze względu na specyficzne właściwości, tj. dużą powierzchnię właściwą (do $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) oraz wąski rozkład jednorodnych, heksagonalnie uporządkowanych porów o średnicach w zakresie 5 - 15 nm. Ponadto, charakteryzuje się dobrą stabilnością hydrotermalną oraz grubymi ściankami szkieletu krzemowego (3 - 6 nm) [5]. Odpowiednia modyfikacja nośnika tlenkami metali (Ti, Al) oraz/lub grupami organicznymi ($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$) ma decydujący wpływ na aktywność katalizatorów [6, 7].

Celem pracy było porównanie dwóch metod modyfikacji SBA-15 tlenkiem glinu - metody bezpośredniego wprowadzenia (D) oraz impregnacji (IM), a także porównanie sposobów aktywacji tych nośników nanocząstkami złota: metody mocznikowej (M) i koloidalno-osadzeniowej (KO). Aktywność otrzymanych katalizatorów została zbadana w reakcji utleniania glukozy za pomocą H_2O_2 .

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. SYNTEZA NOŚNIKA

SBA-15 otrzymano zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Zhao [5]. W skrócie: 2 g niejonowego związku powierzchniowo czynnego - Pluronic P123 rozpuszczano w 60 cm^3 1,65M HCl, mieszano w 35°C przez 1 godzinę, dodawano $4,6 \text{ cm}^3$ tetraetoksylanu (TEOS) i mieszano w tej samej temperaturze przez 20 godzin. Mieszaninę poddawano starzeniu w 80°C przez 24 godziny. Otrzymany materiał filtrowano, suszono w temperaturze otoczenia przez 3 dni. Szablon organiczny usuwano poprzez wyprażenie w 550°C .

2.2. MODYFIKACJA TLENKIEM GLINU

2.2.1. METODA IMPREGNACJI (IM)

Przed funkcjonalizacją, krzemionkowy nośnik poddawano adsorpcji pary wodnej i wygrzewano w 200°C (2 godziny), w celu wygenerowania możliwie największej ilości grup hydroksylowych na powierzchni, zdolnych do przyłączenia grup funkcyjnych [8]. Tak przygotowaną krzemionkę (1 g) wprowadzano do roztworu prekursora glinu (Aluminium butoxide ethylacetoacetate) w heksanie (30 cm^3) i mieszano przez 24 godz. w 40°C . Następnie rozpuszczalnik odparowywano w temperaturze 55°C . Otrzymany materiał kalcynowano w temperaturze 500°C przez 5 godzin. Nominalna ilość wprowadzanego glinu wynosiła 10% masowych.

2.2.2. METODA BEZPOŚREDNIEGO WPROWADZENIA (D)

2 g związku powierzchniowo czynnego rozpuszczano w 20 cm³ 0,1 M kwasu solnego i mieszano 12 godzin w 30°C. Do roztworu dodano 20 cm³ wody i 4 cm³ TEOSu i kontynuowano mieszanie w tej samej temperaturze. Po 2 godzinach wkraplono prekursor glinu, a temperaturę podwyższano do 40°C. Następnego dnia otrzymaną mieszaninę umieszczano w reaktorze ciśnieniowym w 100°C. Po upływie 72 godzin produkt przemywano wodą destylowaną, suszono w 90°C przez 24 godziny i kalcynowano w 500°C.

2.3. AKTYWACJA NANOCZĄSTKAMI ZŁOTA

Prekursorem złota był kwas chlorozłotowy (HAuCl₄·4H₂O). Złoto wprowadzono w ilości 1% masowych. Nanocząstki złota osadzano na modyfikowanych nośnikach dwoma metodami.

W metodzie mocznikowej (M) 1g nośnika mieszano z 50 cm³ roztworu mocznika (0,21 M) w 80°C przez 1 godzinę, następnie wkraplano roztwór prekursora złota (10 g l⁻¹) i kontynuowano mieszanie przez 20 godzin w tej samej temperaturze.

W metodzie koloidalno-osadzeniowej Al-SBA-15 wprowadzono do koloidalnego roztworu nanocząstek złota, otrzymanego przez redukcję kwasu chlorozłotowego roztworem borowodorku sodu. Całość mieszano 1,5 godziny w temperaturze otoczenia.

W obu przypadkach zawiesinę filtrowano, osad przemywano wielokrotnie wodą destylowaną i suszono w 80°C.

2.4. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Do określenia parametrów strukturalnych materiałów zastosowano metodę niskotemperaturowej adsorpcji azotu (Micromeritics ASAP 2020). Powierzchnia właściwa została wyznaczona za pomocą standardowej metody zaproponowanej przez Braunauera, Emmeta, Tellerę (BET) [9]. Rozkład objętości porów wyznaczono metodą Barreta, Joynera, Hallendy (BJH) [10]. Do pełnej charakterystyki struktury SBA-15 wykorzystano technikę transmisyjnej mikroskopii elektronowej (JOEL3010). Wprowadzenie tlenku glinu potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni FT-IR (Nicolet 6700). Rozkład wielkości nanocząstek złota w koloidalnym roztworze wyznaczono metodą dynamicznego rozpraszania światła DLS (Zetasizer S90 Instrument, Malvern).

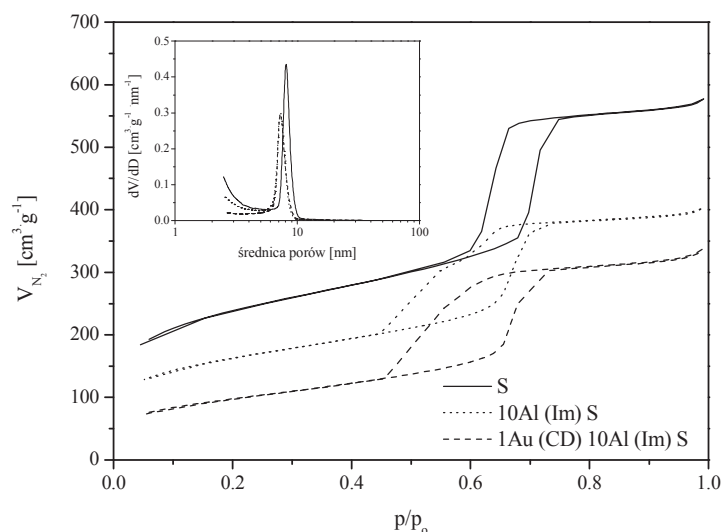
2.5. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE

Utlenianie glukozy za pomocą nadtlenu wodoru w obecności otrzymanych katalizatorów prowadzono w 60°C w reaktorze okresowym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, króciec do dozowania KOH oraz pH-metr. Badania

proawodno dla stosunku molowego glukozy do H_2O_2 1:1. Stężenie katalizatora wynosiło $3,2\text{ g l}^{-1}$. Postęp reakcji określano na podstawie ilości wodorotlenku potasu zużytego do neutralizacji powstającego kwasu glukonowego. pH mieszaniny reakcyjnej utrzymywano w zakresie 7,5- 8,5.

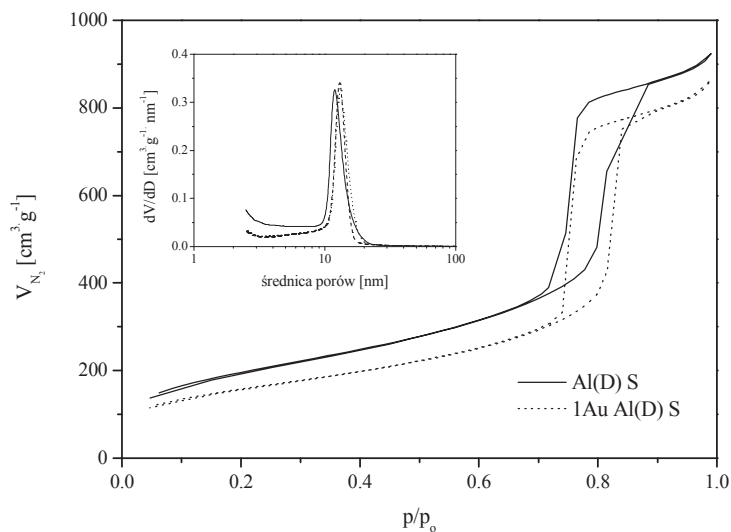
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Właściwości strukturalne otrzymanych materiałów określono na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196°C . Przykładowe izotermy oraz rozkłady wielkości porów otrzymane dla próbek, w których glin wprowadzono różnymi metodami a złoto nanoszono metodą koloidalno-osadzeniową (KO) zaprezentowano na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu i rozkład wielkości porów SBA-15 (linia ciągła), SBA-15 po modyfikacji tlenkiem glinu metodą impregnacji (linia wykropkowana) i wprowadzeniu złota metodą koloidalno-osadzeniową (linia przerywana)

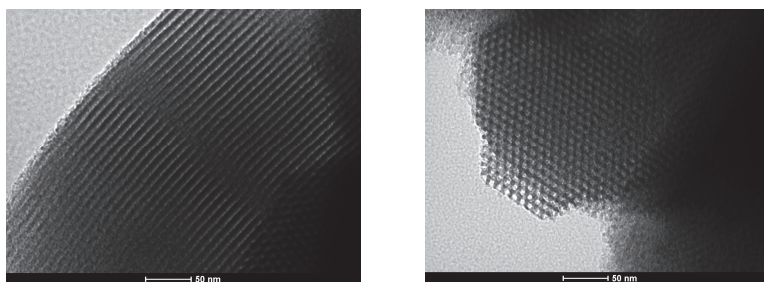
Fig. 1. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of SBA-15 (solid line), SBA-15 after alumina modification by impregnation method (dot line) and after gold incorporation by colloidal-deposition method (dash line)



Rys. 2. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu i rozkład wielkości porów próbek modyfikowanych glinem otrzymanych metodą bezpośredniego wprowadzenia (linia ciągła) i próbek po wprowadzeniu złota metodą koloidalno-osadzeniową (linia wykropkowana)

Fig. 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of alumina modified samples obtained by direct method (solid line) and after gold incorporation by colloidal-deposition method (dot line)

Izotermy posiadały kształt charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych, z pętlą histerezy świadcząca o występowaniu w materiale uporządkowanych, jednorodnych porów. Materiał SBA-15 cechuje dwuwymiarowa heksagonalna struktura, przypominająca plaster miodu (rys. 3).



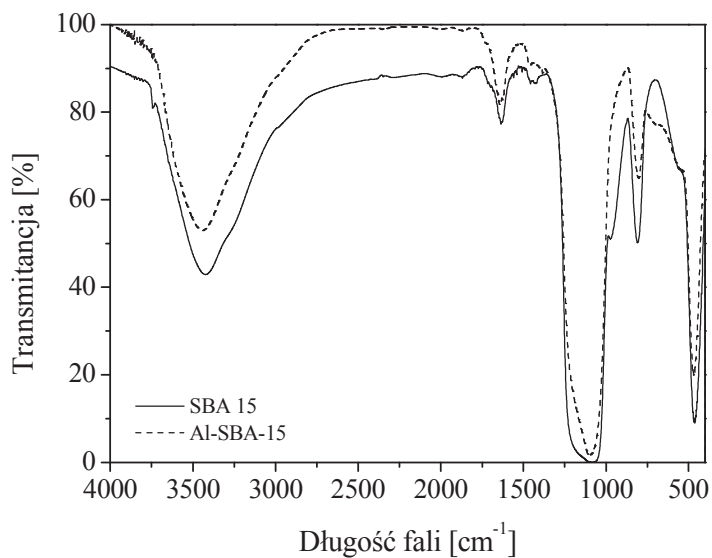
Rys. 3. Obrazy TEM materiału SBA-15
Fig. 3. TEM images of SBA-15

Tabela 1. Właściwości strukturalne materiałów
 Table 1. Structure parameters of materials

Próbka	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	V_p [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	d_p [nm]
SBA-15 (S)	769	0,79	8
Al(IM)S	543	0,57	7
Au(KO)Al(IM)S	334	0,54	7
Al(D)S	683	1,46	10,5
Au(KO)Al(D)S	543	1,37	10,5

Parametry tekstury zostały zestawione w Tabeli 1. Wszystkie nośniki charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą, przy czym każda kolejna modyfikacja, której poddawano próbkę (wprowadzenie glinu, następnie złota) powodowała jej zmniejszenie. Zaobserwowano duże różnice w objętości porów dla próbek otrzymanych metodą bezpośredniego wprowadzenia (D) i impregnacji (IM). W próbkach, w których glin wprowadzano na etapie syntezy objętość porów wynosiła $1,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, natomiast w próbkach impregnowanych wynosiła tylko $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Osadzenie złota metodą KO na nośnikach modyfikowanych glinem powodowało dalsze zmniejszenie powierzchni materiałów. Podobną zależność zaobserwowano dla próbek, w których złoto wprowadzano metodą mocznikową (M).

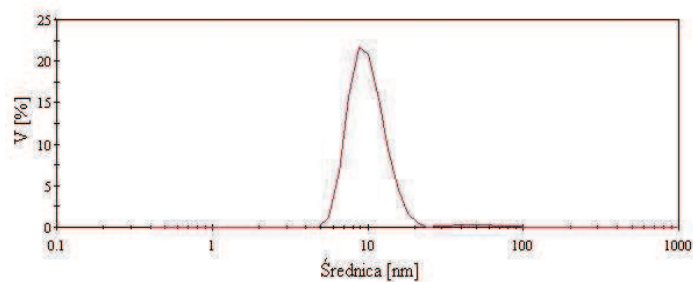
Celem potwierdzenia obecności tlenku glinu, próbki poddano badaniu metodą spektroskopii w zakresie podczerwieni. Na rys. 4 zamieszczono widma otrzymane dla krzemionki (linia ciągła) oraz dla próbki po funkcjonalizacji (linia przerywana). Szerokie pasmo absorpcyjne, w zakresie $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, jest charakterystyczne dla grup hydroksylowych. Typowe dla materiałów krzemionkowych jest również pasmo w zakresie $850 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadające rozciągającym, asymetrycznym drganiom połączenia Si-O-Si. Wiązaniu temu odpowiada także pasmo widoczne w zakresie $780 - 800 \text{ cm}^{-1}$ oraz pik przy długości fali 471 cm^{-1} . Na widmie otrzymanym dla próbki po modyfikacji można zaobserwować zanik piku przy długości $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ związany z utworzeniem wiązania Al-O-Si w wyniku kondensacji prekursora glinu z grupami silanolowymi. O wprowadzeniu glinu w strukturę SBA-15 świadczy również zwięźnienie piku posiadającego maksimum przy długości fali 1050 cm^{-1} [11, 12].



Rys. 4. Widma w podczerwieni próbki krzemionkowej (linia ciągła) oraz próbki po modyfikacji tlenkiem glinu (linia przerywana)

Fig. 4. Infrared spectra of pristine silica (solid line) and after modification with alumina (dash line)

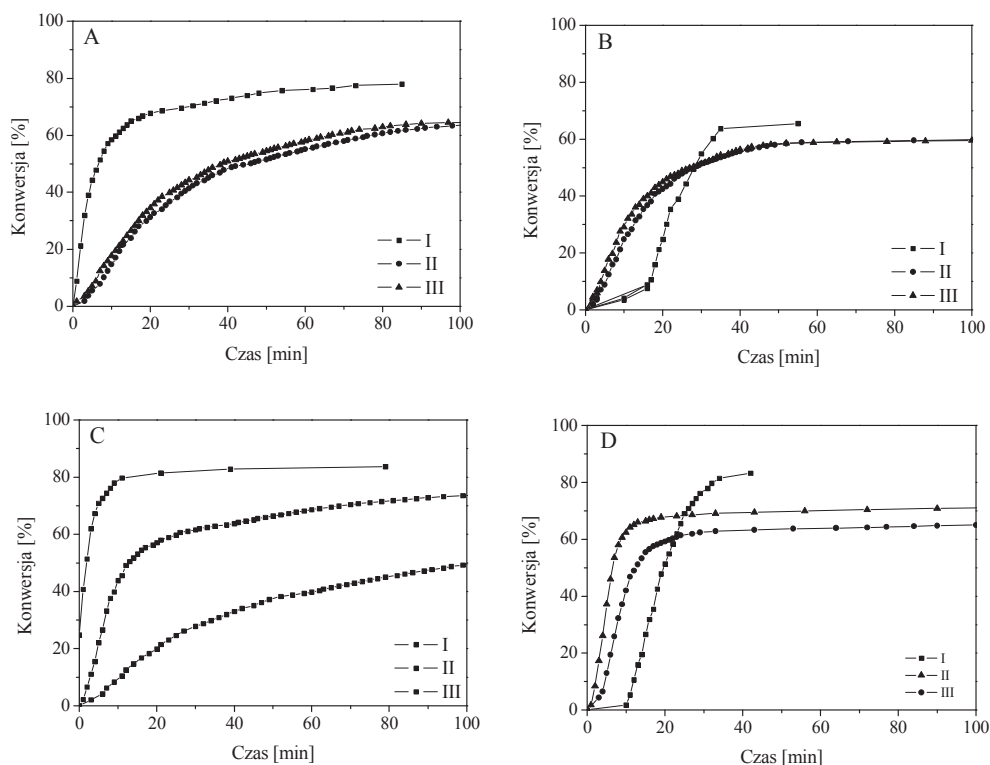
Rozmiary nanocząstek złota w koloidalnym roztworze wyznaczone za pomocą metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS), wynosiły 5 – 25 nm. Wyniki analizy zamieszczono na rys. 5.



Rys. 5. Rozkład wielkości nanocząstek złota otrzymanych metodą koloidalną

Fig. 5. Size distribution of gold nanoparticles obtained by colloidal method

Aktywność katalityczną zbadano w reakcji utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru. Na rys. 6 zaprezentowano wyniki eksperymentów przeprowadzonych w obecności otrzymanych katalizatorów. Największe konwersje otrzymano dla materiałów, w których glin wprowadzano metodą impregnacji. W kolejnych cyklach utleniania obserwowano spadek aktywności, zwłaszcza dla katalizatora aktywowanego nanocząstkami złota metodą koloidalno-osadzeniową.

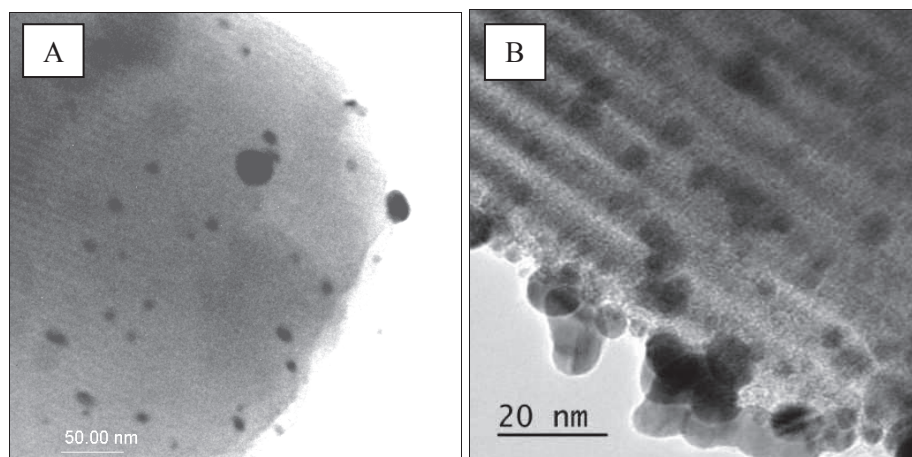


Rys. 6. Zależność konwersji od czasu dla katalizatorów: **(A)** Au(KO) Al(D) S, **(B)** Au(M) Al(D) S, **(C)** Au(KO) Al(IM) S, **(D)** Au(M) Al(IM) S

Fig. 6. Conversion vs. time for catalysts: **(A)** Au(KO) Al(D) S, **(B)** Au(M) Al(D) S, **(C)** Au(KO) Al(IM) S, **(D)** Au(M) Al(IM) S

W metodzie KO nanocząstki złota otrzymywane są poprzez redukcję HAuCl_4 w roztworze, a następnie są osadzone na nośniku. W związku z tym, że średnica nanocząstek w roztworze koloidalnym wynosi 5 - 25 nm, a średnica porów SBA-15 po

modyfikacji ok. 7 nm, stąd prawdopodobnie większość AuNPs osadza się na zewnętrznych powierzchniach ziaren materiału, sprzyjając tym samym ich aglomeracji.



Rys. 7 Obrazy TEM próbek po osadzeniu nanocząstek złota metodą: (A) mocznikową, (B) koloidalno-osadzeniową

Fig. 7 TEM images of samples after gold nanoparticles deposition by: (A) deposition-precipitation method and (B) colloidal-deposition method

Znacznie lepszą stabilność obserwowano dla katalizatorów, w których nanocząstki złota otrzymano metodą mocznikową bezpośrednio na nośniku. Obrazy TEM otrzymane dla katalizatorów Au(M)Al(IM)S oraz Au(KO)Al(IM)S zaprezentowano na rys. 7.

Po pierwszym utlenianiu dla katalizatora 1Au(KO)Al(D)S obserwowano spadek aktywności, którego przyczyną może być aglomeracja złota.

Dla obu próbek (IM oraz D), aktywowanych metodą (M), w pierwszym utlenianiu obserwowano opóźnienie, które może wynikać z obecności śladowych ilości mocznika, pozostałego po syntezie tych katalizatorów, który jest inhibitorem rozkładu nadtlenu wodoru.

We wszystkich przeprowadzonych reakcjach uzyskano wysoką selektywność, wynoszącą ~ 97%. Jedynym tworzącym się produktem ubocznym była fruktoza.

4. WNIOSKI

- Wszystkie katalizatory były aktywne w procesie utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru.

- Metody modyfikacji SBA-15 tlenkiem glinu oraz sposoby otrzymywania nanocząstek złota miały znaczący wpływ na rozmiar oraz ułożenie AuNPs na powierzchni oraz w porach materiałów.
- Struktura nośników wpływała na aktywność katalizatorów w reakcji.
- Katalizator otrzymany metodą impregnacji, aktywowany nanocząstkami złota metodą koloidalno-osadzeniową wykazał największą aktywność w pierwszym utlenianiu, jednakże okazał się niestabilny w kolejnych cyklach reakcyjnych.
- Katalizatory otrzymane metodą mocznikową były mniej aktywne, ale bardziej stabilne, niż katalizatory otrzymane metodą koloidalno-osadzeniową.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] RAMACHANDRAN S., FONTANILLE P., PANDEY A., LARROCHE C., *Gluconic Acid: Properties, Applications and Microbial Production*, Food Technol. Biotechnol., 2006, 44, 185.
- [2] SINGH V., KUMAR R., *Biotechnological production of gluconic acid: future implications*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 2007, 75, 713.
- [3] DOWDELLS D., JONES R.L., MATTEY M., BENČINA M., LEGIŠA M., MOUSDALE D.M., *Gluconic acid production by Aspergillus terreus*, Lett. Appl. Microbiol., 2010, 51, 252.
- [4] BUCHHOLZ K., SEIBEL J., *Industrial carbohydrate biotransformation*, Carbohydr. Res., 2008, 343, 1966.
- [5] ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDRICKSON G.H., CHMELKA B.F., STUCKY G.D., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*, Science, 1998, 279, 548.
- [6] ODROZEK K., MARESZ K., KORENIUK A., MROWIEC-BIAŁOŃ J., *Nanocząstki złota jako aktywne katalizatory utleniania glukozy*, Prace Naukowe ICh PAN, 2013, 17, 105.
- [7] ODROZEK K., MARESZ K., KORENIUK A., PRUSIK K., MROWIEC-BIAŁOŃ J., *Amine-stabilized small gold nanoparticles supported on ALSBA-15 as effective catalysts for aerobic glucose oxidation*, Appl. Catal. Gen., 2014, 457, 203.
- [8] MROWIEC-BIAŁOŃ J., *Determination of hydroxyls density in the silica-mesostructured cellular foams by thermogravimetry*, Thermochim. Acta, 2006, 443, 49.
- [9] BRAUNAUER S., EMMET P. H., TELLER E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Chem. Soc. 1938, 60, 309.
- [10] BARRETT E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.P., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 373.
- [11] LIA Q., WUA Z., TUA B., PARKB S.S., HAB C.S., ZHAO D., *Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio*, Micropor. Mesopor. Mater., 2010, 135, 95.
- [12] MOULI K. C., CHOUDHARY O., SONI K., DALA A.K., *Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts*, Catal. Today, 2012, 198, 69.

SBA-15 AS A CARRIER FOR GOLD NANOPARTICLES

In recent years, growing importance of glucose transformation to gluconic acid is observed. The oxidation of glucose to gluconic acid is of fundamental as well as technological interest. To date, gluconic acid and its salts have been mostly manufactured by submerged fermentation employing fungal species *Aspergillus niger* with glucose as a carbon source. However, biochemical glucose transformation process is quite complicated and yield a large amount of wastes. Thus, chemical synthetic methods are highly sought.

In the present paper we report the preparation of fine gold nanoparticles supported on functionalized mesoporous materials of SBA-15 type, which are characterized by high surface area and a very narrow size distribution of hexagonally ordered pores with large volume. This study is focused on the impact of the structure of the support and its subsequent modification, and the gold nanoparticles (AuNPs) preparation methods, on catalytic activity of prepared materials. The effective methods, impregnation (IM) and direct (D), for synthesis of the silica SBA-15 alumina containing support were proposed. The modified materials were successfully activated by AuNPs using two methods: deposition-precipitation (M) and colloidal-deposition (KO). The catalysts thus obtained, were tested for their activity and stability in glucose oxidation reaction using hydrogen peroxide as an oxidant. Catalyst evaluation at controlled pH was carried out in a batch reactor at 60°C.

The activity of the catalysts depended on the structure of support, the method of functionalization with alumina and activation with AuNPs. All investigated catalysts were active in glucose oxidation process. Good selectivity of the reaction was observed. The highest conversion was achieved for catalyst prepared by KO method using support synthesized via silica impregnation with alumina precursor. However, low stability was observed in the further reaction cycles. The deposition-precipitation method allowed to obtain small AuNPs which ensured good catalytic properties.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

ZASTOSOWANIE WIELOSKŁADNIKOWEJ IZOTERMY LANGMUIRA-FREUNDLICHACH DO OPISU RÓWNOWAGI MIESZANIN CO₂/N₂/O₂ NA ZSM 13X

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

Przedstawiono wyniki doświadczalnych badań równowagi adsorpcji mieszanin zawierających ditlenek węgla, azot i tlen na zeolitowych sitach molekularnych 13X Grace, które są stosowane w adsorpcyjnych procesach wydzielenia CO₂ ze strumieni spalin. Wyniki tych badań porównano z wynikami obliczeń przy zastosowaniu równania wieloskładnikowej izotermy adsorpcji Langmuira-Freundlicha. Stwierdzono dobrą zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeń, a tym samym potwierdzono przydatność równania izotermy do obliczeń równowagi gaz – ciało stałe w układach wieloskładnikowych zawierających CO₂, N₂, i O₂ oraz zeolitowe sita molekularne 13X Grace.

Experimental results are presented which concern the adsorption equilibria of gaseous mixtures containing carbon dioxide, nitrogen and oxygen over zeolite molecular sieves 13X Grace which may be used in the separation of CO₂ from flue gases. Experimental results are compared with the results of calculations using the Langmuir-Freundlich equation. Good agreement is found between the experiment and calculations. It is shown that the Langmuir-Freundlich equation can be used for the calculation of gas-solid equilibria in systems containing mixtures of CO₂, N₂, O₂ and zeolite molecular sieves 13X Grace.

1. WPROWADZENIE

Od szeregu już lat w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach prowadzi się prace badawcze związane z rozdzielaniem składników mieszanin gazowych metodami adsorpcyjnymi. W wyniku przeprowadzonych obszernych studiów literaturowych jak i badań doświadczalnych opracowano bazę danych oraz narzędzia numeryczne mogące stanowić podstawę do projektowania i optymalizacji wielu

procesów adsorpcyjnych. Przykładowo, modelowanie i analizę typowych procesów separacji mieszanin gazowych drogą adsorpcji zmiennociśnieniowej opisano w pracy [1]. Separacja mieszanin metanu i azotu była przedmiotem badań w ramach projektu badawczego dotyczącego możliwości wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w instalacji adsorpcyjnej wypełnionej węglowym sitem molekularnym [2]. Badania nad wydzielaniem wodoru z mieszanin gazowych powstałych w procesie wysokotemperaturowej konwersji gazu koksowniczego realizowano zaś w ramach projektu badawczego zamawianego [3], w którym m.in. na podstawie badań doświadczalnych i obliczeń symulacyjnych sformułowano założenia do procesu wydzielania wodoru z gazów w czterokolumnowej instalacji PSA wypełnionej zeolitowymi sitami molekularnymi 5A. W wyniku prowadzonych badań opracowano również technologię usuwania ditlenku węgla ze spalin w dwukolumnowej instalacji adsorpcyjnej metodą PTSA [4]. W każdym z powyższych przypadków obliczenia numeryczne procesów przeprowadzono w oparciu o opracowane i zweryfikowane modele matematyczne, w których wykorzystano rzetelne dane fizykochemiczne, m.in. dotyczące równowag gaz-ciało stałe w układach wieloskładnikowych. Do opisu tych równowag zastosowano równanie wieloskładnikowej izotermy Langmuira-Freundlicha [5-8].

W latach 2010-2013 realizowano w Instytucie projekt badawczy rozwojowy, w rezultacie którego opracowano technologię wydzielania ditlenku węgla ze spalin w procesie hybrydowym łączącym adsorpcję zmiennociśnieniową i separację membranową, szczegółowo opisanym w pracach [9,10]. Technologia ta polega, najogólniej rzecz biorąc na adsorpcji ditlenku węgla ze spalin na złożu stałego adsorbentu i uzyskaniu gazu wzbogaconego w CO₂ w czterokolumnowej instalacji adsorpcyjnej, wypełnionej zeolitowymi sitami molekularnymi 13X firmy Grace, oraz zateżeniu tak otrzymanego gazu w procesie separacji membranowej do stężenia umożliwiającego jego bezpieczne składowanie. Zastosowanie praktyczne procesu wymaga przeprowadzenia, dla każdego konkretnego przypadku, obliczeń procesowych i analizy kosztowej. Obliczenia te wymagają m.in. znajomości szeregu parametrów fizykochemicznych, w szczególności równowagi międzyfazowej gaz (mieszanina gazowa) – ciało stałe. Do opisu równowagi adsorpcji mieszaniny gazowej zawierającej CO₂, O₂, N₂ na ZSM 13X firmy Grace zaproponowano w opracowanym symulatorze numerycznym [9] równanie wieloskładnikowej izotermy Langmuira-Freundlicha. Także i w tym przypadku, modelowanie i projektowanie adsorpcyjnych procesów separacji powinno opierać się na wiarygodnych, tzn. zweryfikowanych doświadczalnie danych dotyczących równowagi gaz-ciało stałe.

Celem pracy jest więc weryfikacja zasadności stosowania wieloskładnikowej izotermy Langmuira-Freundlicha, opartej na współczynnikach wyznaczonych z badań równowag adsorpcji dla czystych składników mieszaniny gazowej na ZSM 13X, do opisu równowagi w układzie wieloskładnikowym CO₂/O₂/N₂ – ZSM 13X.

2. METODYKA BADAŃ

Badania adsorpcji mieszaniny CO₂/O₂/N₂ na próbce ZSM 13X Grace wykonano przy pomocy analizatora grawimetrycznego (IGA – Intelligent Gravimetric Analyser) firmy Hiden Isochema. Urządzenie to umożliwia przeprowadzenie całej procedury pomiarowej związanej z wyznaczaniem izoterm adsorpcji gazów i par na dowolnym adsorbencie stałym lub ciekłym. Procedura ta obejmuje przygotowanie próbki przez odgazowanie próżniowe i regenerację termiczną, określenie rzeczywistej gęstości próbki, wyznaczenie izoterm adsorpcji dla sekwencji wymaganych temperatur i w zadanym zakresie ciśnienia oraz prezentację wyników pomiarów bądź ich eksport do zewnętrznego programu. Masa próbki jest rejestrowana w sposób ciągły jako funkcja czasu, zatem z każdym punktem izotermy jest związana dynamiczna krzywa sorpcji. Schemat urządzenia przedstawiono i szczegółowo omówiono m.in. w pracy [11].

W badaniach wykorzystano dostępny na rynku adsorbent ZSM 13X firmy Grace. Próbkę reprezentatywną o wadze 154,8 mg przygotowano przy pomocy urządzenia Spinning Riffler firmy Microscal. Przed rozpoczęciem procedury wyznaczania izoterm adsorpcji próbka adsorbentu była odgazowywana przez 24 h w temperaturze 320°C. Na początku cyklu badań adsorpcyjnych wyznaczono jej gęstość rzeczywistą. W tym celu odgazowaną próbkę ważono w atmosferze helu o dużej czystości (99,9999%), zmieniając ciśnienie skokowo co 500 mbar w zakresie 2-20 bar. W trakcie pomiaru utrzymywano stałą temperaturę równą 20°C. Wyznaczona doświadczalnie gęstość rzeczywista próbki wyniosła 2,38 g·cm⁻³.

Izotermy adsorpcji mieszanin w zadanej temperaturze wyznaczano zmieniając skokowo ciśnienie w zakresie od 0 do 5 bar. Dla każdej wartości ciśnienia rejestrowano krzywą sorpcji, tj. zmianę ciężaru próbki w czasie. Oprogramowanie sterujące monitorowało dochodzenie do stanu równowagi, określając na bieżąco wartość asymptotyczną dla krzywej sorpcji. Pomiar danego punktu izotermy kończył się, gdy zmierzona zmiana masy próbki osiągała 99,5% prognozowanej wartości asymptotycznej lub czas pomiaru dla danego punktu przekroczył 30 minut. Prognozowana wartość asymptotyczna jest tu rozumiana jako przewidywany ciężar próbki przy czasie dążącym do nieskończoności, wyznaczany poprzez opisanie krzywej sorpcji modelem LDF (linear driving force). Badania równowagowe prowadzono dla mieszanin o następującym składzie: **mieszanina 1** – (15% CO₂, 0% O₂, 85% N₂), **mieszanina 2** – (15% CO₂, 5% O₂, 80% N₂), **mieszanina 3** – (15% CO₂, 10% O₂, 75% N₂), **mieszanina 4** – (15% CO₂, 15% O₂, 70% N₂).

3. WIELOSŁADNIKOWA IZOTERMA LANGMUIRA-FREUNDLICHA

Dla mieszanin wieloskładnikowych model Langmuira-Freundlicha pozwala obliczyć wprost stężenia zaadsorbowanych składników, na podstawie znajomości izoterm czystych składników, zgodnie z równaniem [6, 12-13]:

$$q_i^* = q_{si} \frac{b_i p_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j p_j^{n_j}} \quad (1)$$

Całkowitą ilość zaadsorbowaną można wyznaczyć w oparciu o sumę stężeń zaadsorbowanych składników. Zależność parametru b_i od temperatury jest zdefiniowana równaniem:

$$b_i = b_{0i} \exp(Q_i/T) \quad (2)$$

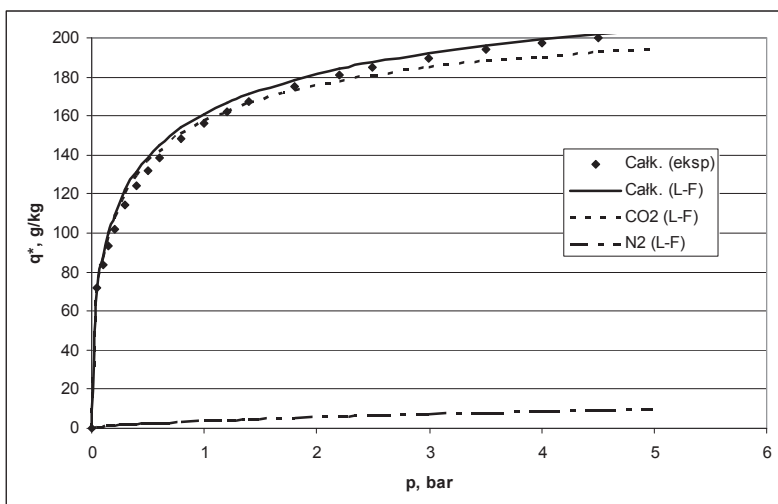
W tabeli 1 podano współczynniki izoterm Langmuira-Freundlicha czystych gazów wyznaczone w pracach [7, 8].

Tabela. 1. Współczynniki izoterm Langmuira-Freundlicha
Table 1. Parameters of the Langmuir-Freundlich isotherm

Gaz	q_s [mol/kg]	b_0 [bar ⁻ⁿ]	Q [K]	n [-]
ZSM 13X Grace				
CO ₂	6,34	2,4·10 ⁻³	2122,7	0,473
N ₂	5,21	1,9·10 ⁻⁴	1749,1	0,929
O ₂	5,32	1,1·10 ⁻⁴	1552,8	1,026

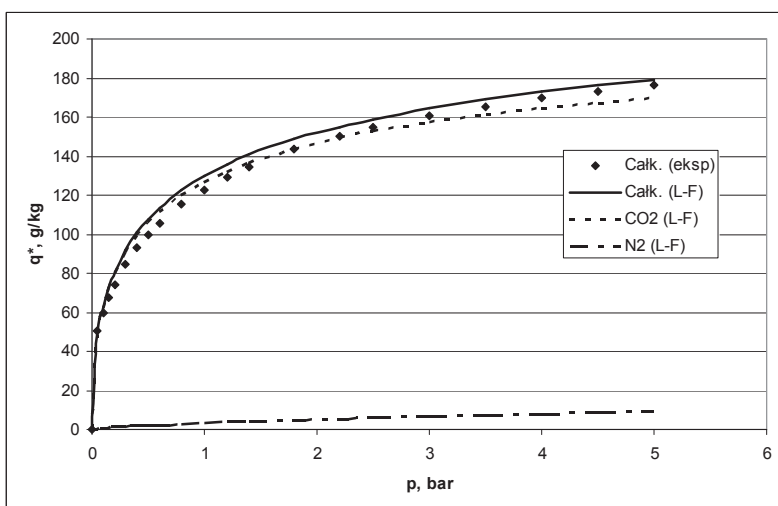
4. RÓWNOWAGA ADSORPCJI NA ADSORBENCIE ZSM 13X

Wyznaczone w badaniach izoterm adsorpcji składników mieszaniny 1 (15% CO₂, 85% N₂) na zeolitywym sicie molekularnym 13X Grace w temperaturach 20-60°C zostały przedstawione na rysunkach 1-3. Izoterm te obrazują całkowite stężenie składników mieszaniny w fazie zaadsorbowanej i mają silnie nieliniowy przebieg, podobny do izoterm dla ditlenku węgla. Sugerowałoby to, że w fazie zaadsorbowanej dominuje CO₂, co potwierdzają przebiegi stężeń w fazie zaadsorbowanej, wyznaczone za pomocą równania (1) i także przedstawione na rysunkach 1-3.



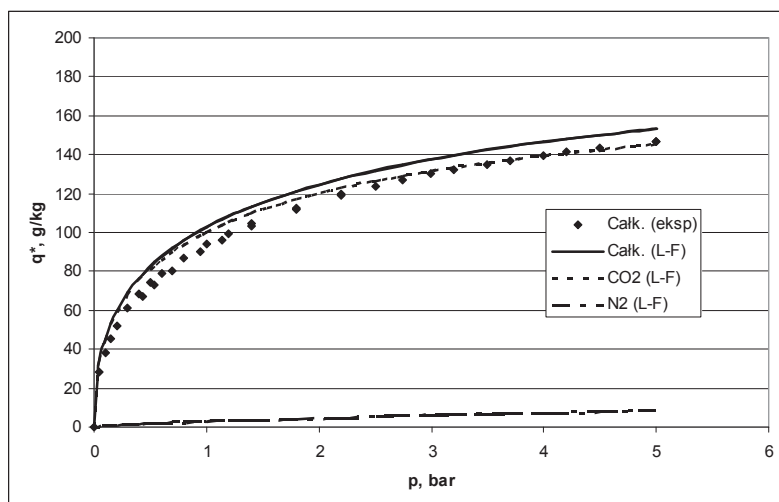
Rys. 1. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszaniny: CO₂ (15% obj.) i N₂ (85% obj.) w temperaturze 20°C

Fig. 1. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixture containing 15 vol.% CO₂ and 85 vol.% N₂ at 20°C



Rys. 2. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszaniny: CO₂ (15% obj.) i N₂ (85% obj.) w temperaturze 40°C

Fig. 2. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixture containing 15 vol.% CO₂ and 85 vol.% N₂ at 40°C



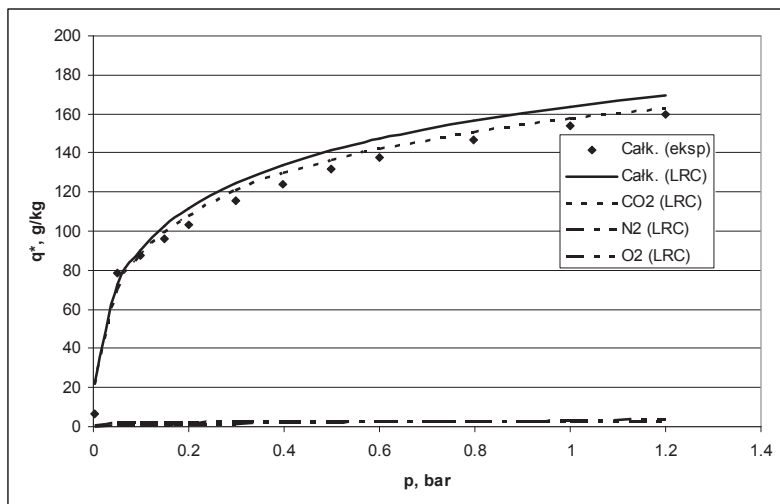
Rys. 3. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszaniny: CO₂ (15% obj.) i N₂ (85% obj.) w temperaturze 60°C

Fig. 3. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixture containing 15 vol.% CO₂ and 85 vol.% N₂ at 60°C

Stężenia równowagowe CO₂ są w każdym przypadku zbliżone do stężeń całkowitych, podczas gdy udział masowy azotu w fazie zaadsorbowanej nie przekracza 6%.

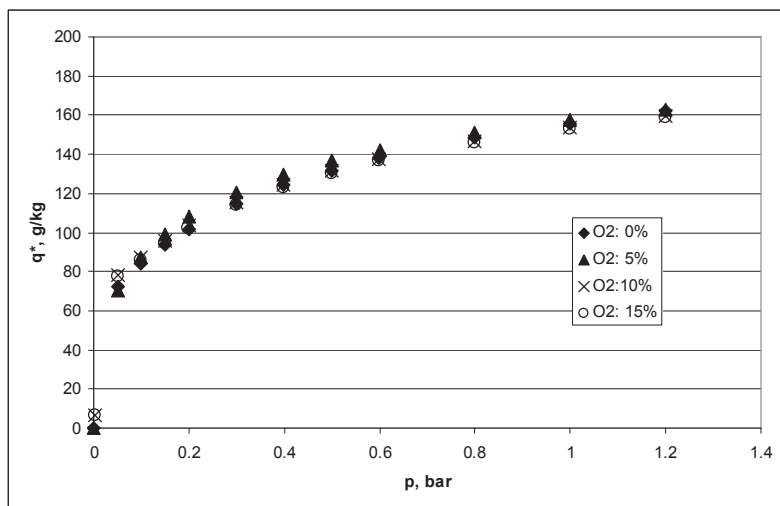
Na rysunku 4 przedstawiono izotermę adsorpcji dla mieszaniny trójskładnikowej w temperaturze 20°C. Uzyskano podobny jak w poprzednich przypadkach przebieg zależności całkowitej masy zaadsorbowanej od ciśnienia. Na rysunku 5 przedstawiono z kolei doświadczalne izotermy składników mieszanin 1-4 w temperaturze 20°C. Zaobserwować można w tym przypadku praktyczny brak wpływu obecności tlenu (w zakresie stężeń od 0 do 15% obj.) na całkowite stężenie składników w fazie zaadsorbowanej, co także potwierdzałoby wniosek o dominującym udziale ditlenku węgla w fazie zaadsorbowanej.

Na rysunku 6 porównano doświadczalne i obliczeniowe wartości całkowitego stężenia składników mieszaniny w fazie zaadsorbowanej dla mieszanin 1-4 w temperaturze 20°C.



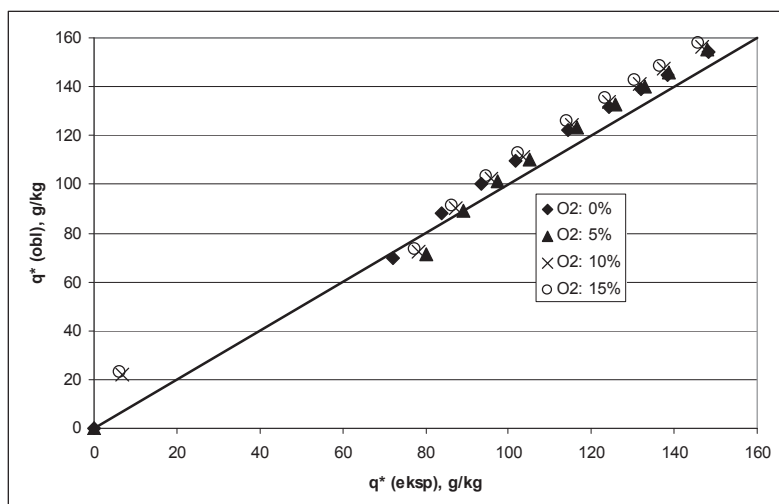
Rys. 4. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszaniny: CO_2 (15% obj.), O_2 (10% obj.) i N_2 (75% obj.) w temperaturze 20°C

Fig. 4. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixture containing 15 vol.% CO_2 , 10 vol.% O_2 and 75 vol.% N_2 at 20°C



Rys. 5. Izoterma adsorpcji na ZSM 13X Grace dla mieszanin zawierających 0, 5, 10 i 15% obj. tlenu w temperaturze 20°C

Fig. 5. Adsorption isotherms over ZSM 13X for the gaseous mixtures containing 0, 5, 10 and 15 vol.% of oxygen at 20°C



Rys. 6. Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości całkowitej masy zaadsorbowanej dla mieszanin 1-4 w temperaturze 20°C

Fig. 6. Parity plot of the total mass adsorbed for gaseous mixtures 1-4 at 20°C

Obliczeniowe stężenia składników w fazie zaadsorbowanej wyznaczono za pomocą równania (1), do którego wstawiano współczynniki dla czystych składników, przedstawione w tabeli 1. Jak można zauważyć, choć wartości obliczeniowe są w większości przypadków nieco wyższe niż wartości doświadczalne, różnice nie są duże. Średni błąd względny wyznaczania całkowitej ilości zaadsorbowanej nie przekracza 10% w przypadku badanego zeolitu 13X Grace (tabela 2).

Tabela 2. Średni błąd względny wyznaczania całkowitej ilości zaadsorbowanej dla zeolitowych sit molekularnych 13X Grace [%]

Table 2. Average relative error of calculation of the total mass adsorbed over ZMS 13X Grace [%]

Temperatura	Mieszanina 1	Mieszanina 2	Mieszanina 3	Mieszanina 4
t=20°C	-3,09	-3,21	-5,39	-7,40
t=40°C	-4,67	-	-	-
t=60°C	-9,26	-	-	-

5. WNIOSKI

W wyniku badań równowagi adsorpcji przeprowadzonych na zeolitowych sitach molekularnych 13X firmy Grace stwierdzono, że:

- przebiegi całkowitych stężeń równowagowych są silnie nieliniowe i podobne do izoterm dla czystego CO₂,
- dominujący udział w fazie zaadsorbowanej ma ditlenek węgla,
- stężenie tlenu w mieszaninie nie ma praktycznie wpływu na całkowitą masę zaadsorbowaną na sorbencie,
- wieloskładnikowa izoterma adsorpcji Langmuira-Freundlicha dobrze odwzorowuje doświadczalnie wyznaczoną równowagę adsorpcji mieszanin ditlenku węgla, azotu i tlenu na ZSM 13X, a średni błąd względny wyznaczania całkowitej ilości masy zaadsorbowanej nie przekracza 10%.

Przeprowadzone badania i obliczenia jednoznacznie wykazały, że równanie wieloskładnikowej izotermi Langmuira-Freundlicha ze współczynnikami wyznaczonymi dla czystych składników może być z powodzeniem stosowane w obliczeniach projektowych i optymalizacyjnych procesu wydzielania ditlenku węgla ze spalin metodą hybrydową, łączącą adsorpcję zmiennociśnieniową na ZSM 13X Grace z separacją membranową.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- b* – współczynnik izotermi Langmuira-Freundlicha, bar⁻ⁿ
coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
- b*₀ – współczynnik w równaniu (2), bar⁻ⁿ
coefficient in Eq. (2)
- N* – liczba składników mieszaniny gazowej
number of components of a gaseous mixture
- n* – współczynnik izotermi Langmuira-Freundlicha
coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
- p* – ciśnienie, bar
pressure
- PSA* – adsorpcja zmiennociśnieniowa
pressure swing adsorption
- PTSA* – adsorpcja zmiennociśnieniowa z termiczną regeneracją złoża
pressure-temperature swing adsorption
- Q* – współczynnik w równaniu (2), K
coefficient in Eq. (2)
- q*^{*} – stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej, g·kg⁻¹ lub mol·kg⁻¹
equilibrium adsorbed phase concentration
- q*_s – stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$, mol·kg⁻¹
equilibrium adsorbed phase concentration for $p \rightarrow \infty$

T – temperatura, K
temperature

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

i, j – składnik i, j
component i, j

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] TAŃCZYK M., *Modelowanie i analiza typowych procesów separacji mieszanin gazowych metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej*, Praca doktorska, Gliwice 1996.
- [2] WARMUZIŃSKI K., BUZEK L., TAŃCZYK M., JASCHIK J., SODZAWICZNY W., JANUSZ-CYGAN A., GIELZAK K., *Opracowanie metodyki optymalizacji instalacji PSA do wzbogacania mieszanin gazowych w metan w oparciu o badania doświadczalne i opis ilościowy procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej*. Sprawozdanie IIC PAN z realizacji projektu badawczego KBN Nr 3 T09C 024 17. Gliwice, 2002.
- [3] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK J., JASCHIK M., JANUSZ-CYGAN A., *Materiały i technologie dla rozwoju gospodarki wodorowej. Zadanie I.4. Modele separacji wodoru z dużych strumieni gazu*. Sprawozdanie IIC PAN z realizacji projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-117/T08/2005. Gliwice, 2009.
- [4] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., JASCHIK J., JANUSZ-CYGAN A., WOJDYŁA A., *Usuwanie CO₂ ze strumieni spalin w energetyce metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej z dodatkową termiczną regeneracją złoża adsorbentu*. Sprawozdanie IIC PAN z realizacji projektu badawczego zamawianego PBZ-MEiN-3/2/2006. Gliwice, 2010.
- [5] WARMUZIŃSKI K., BUZEK L., SODZAWICZNY W., TAŃCZYK M., ŚMIGASIEWICZ S., *Separacja mieszanin metanu i azotu na węglowym sicie molekularnym metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej*. Inż. Chem. Proc., 1998, 19, 915.
- [6] JASCHIK J., TAŃCZYK M., WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., *The modelling of multicomponent adsorption equilibria in hydrogen recovery by pressure swing adsorption*. Chem. Proc. Eng. 2009, 30, 511.
- [7] TAŃCZYK M., JASCHIK M., WARMUZIŃSKI K., JANUSZ-CYGAN A., JASCHIK J., *Wyznaczanie właściwości separacyjnych adsorbentów do procesów wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Inż. i Ap. Chem., 2010, 49, 82.
- [8] TAŃCZYK M., WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., *Równowaga adsorpcji tlenu na adsorbentach zeolitowych stosowanych w procesach wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN, 2011, 15, 5.
- [9] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., JASCHIK J., JANUSZ-CYGAN A., WOJDYŁA A., *Opracowanie hybrydowego procesu separacji adsorpcyjno-membranowej do wysokosprawnego wydzielania ditlenku węgla z gazów odlotowych*. Sprawozdanie IIC PAN z realizacji projektu badawczego rozwojowego NR14 0113-10/2010. Gliwice, 2010.
- [10] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., JANUSZ-CYGAN A., *A hybrid separation process for the recovery of carbon dioxide from flue gases*. Energy Procedia, 2013, 37, 2154.
- [11] TAŃCZYK M., JASCHIK M., WARMUZIŃSKI K., JANUSZ-CYGAN A., *Równowaga adsorpcji pary wodnej na adsorbentach zeolitowych stosowanych w procesach wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN, 2013, 15, 5.
- [12] YANG R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, London, Imperial College Press, 1997.

- [13] YANG R.T., *Adsorbents. Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, 2003.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

MULTICOMPONENT LANGMUIR-FREUNDLICH EQUATION FOR THE PREDICTION
OF ADSORPTION EQUILIBRIA OF CO₂/N₂/O₂ MIXTURES OVER ZMS 13X

The removal of CO₂ from flue gas streams can be realized via techniques used in other separation tasks. One of these techniques is pressure swing adsorption (PSA). A key problem in the design and optimization of PSA processes is the prediction of multicomponent adsorption equilibria over an adsorbent used. The present study shows the results of experimental studies concerning adsorption equilibria of gaseous mixtures of CO₂/N₂/O₂ over zeolite molecular sieves 13X Grace and their comparison with the results provided by the multicomponent Langmuir-Freundlich equation. The measurements were done using a gravimetric analyser (Intelligent Gravimetric Analyser, Hiden Isochema, UK).

CO₂/N₂/O₂ adsorption isotherms were measured over a range of pressures (0-5 bars) and at temperatures of 20, 40 and 60°C (Figs. 1-4). All the isotherms are highly non-linear for the experimental conditions employed which suggests that carbon dioxide plays a dominant role in the composition of the adsorbed phase. Fig 5 shows multicomponent isotherms for different oxygen concentrations (0, 5, 10 and 15 vol.%) in the gaseous mixtures over ZMS 13X Grace at 20°C, demonstrating that O₂ plays a very minor part in the composition of the adsorbed phase.

The experimental data are compared with the predictions of the multicomponent Langmuir-Freundlich isotherm (equations 1 and 2) fed with the values of the individual coefficients for pure gases given in Table 1. As can be seen in Figs 1-4 and 6, there is a good agreement between experimental and theoretical data. The Langmuir-Freundlich equation can thus be used for the calculation of gas-solid equilibria in the system containing mixtures of CO₂, N₂, O₂ and zeolite molecular sieves 13X.

MARCIN PIĄTEK¹, ANNA GANCARCZYK¹, MARZENA IWANISZYN¹, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI¹, BOŻENA JANUS¹, ROMAN PĘDRYS², TADEUSZ KLESZCZ¹, JOANNA KRYCA¹, FRANCISZEK OWCZAREK¹, ANDRZEJ KOŁODZIEJ¹

PARAMETRY MORFOLOGICZNE I WSPÓŁCZYNNIKI TRANSPORTOWE SZKLISTYCH PIAN WĘGLOWYCH (RVC)

1 - Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice
2 - Uniwersytet Jagielloński, Instytut Fizyki, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

W pracy przedstawiono parametry morfologiczne oraz współczynniki transportowe dla szklistych pian węglowych (RVC) o gęstości porów wynoszącej 30 i 80 PPI. Parametry morfologiczne pian określono za pomocą mikrotomografu SkyScan 1172. Współczynniki wnikania ciepła wyznaczono ogrzewając pianę przepływającym przez nią prądem elektrycznym. Współczynniki wnikania masy wyznaczono w oparciu o analogię Chiltona-Colburna.

In this paper, the morphological parameters and transport coefficients are studied for the reticulated vitreous carbon (RVC) foams of pore density 30 and 80 PPI. SkyScan 1172 X-ray microtomograph was used to study the foam structure. Heat transfer coefficients were determined by foam heating by electric current flowing directly through it. Mass transfer coefficients were determined based on the Chilton-Colburn analogy.

1. WPROWADZENIE

Szklista piana węglowa (*reticulated vitreous carbon (RVC) foam*) o otwartej strukturze porów postrzegana jest jako ultralekki materiał charakteryzujący się dużą odpornością chemiczną oraz małą wartością współczynnika rozszerzalności cieplnej. W warunkach nieutleniających piany te mogą pracować w bardzo wysokich temperaturach (do ok. 3500°C). Ze względu na unikalne właściwości tych pian, znalazły one liczne zastosowania w lotnictwie oraz w przemyśle, między innymi jako materiały izolacyjne, pochłaniacze energii, ogniwa paliwowe, testowane są również w medycynie jako implanty kości [1,2]. Biorąc pod uwagę dużą powierzchnię właściwą pian węglowych oraz ich znaczną porowatość (ok. 97%), piany te rozpatrywane są również jako nośniki katalizatorów w reaktorach wielofazowych [3].

Niezależnie od sposobu zastosowania piany stałej, kluczowa jest znajomość jej parametrów morfologicznych (porowatość, powierzchnia właściwa, średnica porów i mostków), które mają duży wpływ zarówno na hydrodynamikę (opory przepływu, zawieszenie cieczowe) jak również na współczynniki transportu masy i ciepła pian. Ponadto, znajomość ich jest niezbędna do wyznaczenia bezwymiarowych liczb kryterialnych (np. Reynoldsa, Nusselta, Schmidta, Sherwooda), stosowanych w modelach matematycznych opisujących pracę reaktorów. Struktura pian zwykle opisywana jest za pomocą gęstości porów (*pore per inch*, PPI) podawanej przez producenta. Wartość ta może wahać się od 10 do nawet 100. Większa wartość PPI oznacza równocześnie większą powierzchnię właściwą piany, jednak zależność ta niekoniecznie jest proporcjonalna. Również zależność pomiędzy wartością PPI a porowatością piany jest bardziej złożona. Parametry morfologiczne pian zależą w dużym stopniu od materiału, z którego są one wykonane, jak również technologii produkcji. Przykładowo, średnice porów pian ceramicznych i metalowych o identycznej wartości PPI porów różnią się znacznie [4].

W celu wyznaczenia parametrów morfologicznych pian stałych stosuje się obecnie kilka technik. Najbardziej zaawansowane metody to: mikrotomografia komputerowa (μ -CT) oraz obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego (MRI). Za pomocą mikroskopii optycznej lub elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) można wyznaczyć średnice porów i mostków, natomiast piknometria helowa pozwala wyznaczyć porowatość piany stałej z zależności [5]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_p}{\rho_{sp} V_p} \quad (1)$$

Do matematycznego opisu struktury przestrzennej pian zwykle wykorzystywane są tzw. modele „piłki futbolowej” (dodekahedron, tetrakaidekahedron) lub prosty model sześcienny (cubic cell, CC). Przegląd i opis dostępnych modeli zamieścili w swojej pracy Gibson i Ashby [6].

Celem prezentowanej pracy było wyznaczenie parametrów morfologicznych piany stałej (szklista piana węglowa) metodą mikrotomografii komputerowej oraz parametrów transportowych (współczynniki transportu ciepła i masy).

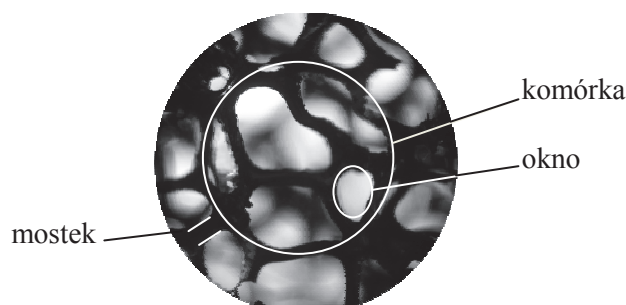
2. METODYKA POMIARÓW

2.1. MORFOLOGIA SZKLISTYCH PIAN WĘGLOWYCH

W badaniach wykorzystano szkliste piany węglowe (ERG Materials and Aerospace Corp., Emeryville, USA) o różnej gęstości porów: 30 i 80 PPI (rys. 1), określanych w dalszej części pracy odpowiednio jako C-30 i C-80.

Parametry morfologiczne pian (średnicę porów, średnicę mostków, porowatość, powierzchnię właściwą) uzyskano przy użyciu mikrotomografu SkyScan 1172 (Aarse-laar, Belgia) o mocy lampy rentgenowskiej 8 W i maksymalnym napięciu 80 keV. Z punktu widzenia tej metody pomiarowej, piany węglowe należą do materiałów

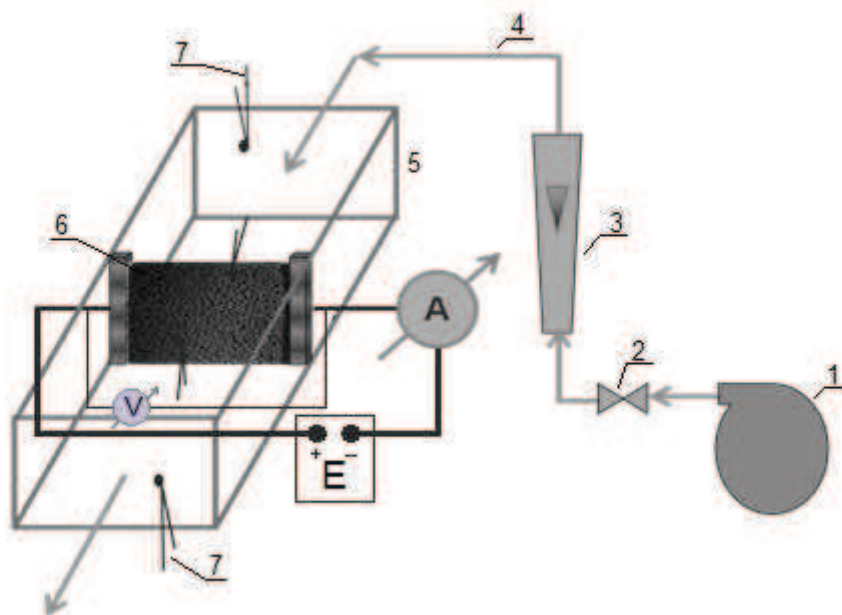
stwarzających szereg trudności eksperymentalnych. Jest to związane z małą wartością liczby atomowej tego pierwiastka. Należało zatem zwrócić uwagę na staranny dobór parametrów pracy aparatu, które zapewniłyby optymalny czas pomiaru oraz wysoką jakość otrzymanych wyników. W przypadku pian węglowych użyto zatem energii dwukrotnie niższej od maksymalnej. Wynikało to z małej liczby atomowej ($Z=6$), którą charakteryzują się atomy węgla. W efekcie przez niski liniowy współczynnik osłabienia badane próbki były niemal niewidoczne przy maksymalnej energii 80 keV. Obniżenie energii do 40 keV spowodowało większe pochłanianie wiązki w materiale piany i poprawiło kontrast oraz stosunek sygnału do szumu na obrazie projekcji. Ponadto, w odróżnieniu od pian metalowych (np. NiCr), piany węglowe badane były z ponad trzykrotnie większą rozdzielczością (wielkość piksela wynosiła ok. $3 \mu\text{m}$). Zastosowanie wielkości piksela $\sim 10 \mu\text{m}$ (jak to miało miejsce w przypadku np. piany chromoniklowej) prowadziłoby do reprezentowania średnicy mostków jedynie przez trzy piksele. Zrekonstruowane projekcje nie pozwalałyby w takim wypadku na wykonanie precyzyjnych obliczeń parametrów morfologicznych dla pian węglowych.



Rys. 1. Obraz szklistej piany węglowej 30 PPI w optycznej mikroskopii cyfrowej
Fig. 1. Optical digital microscope image of RVC 30 PPI foam

2.2. TRANSPORT CIEPŁA I MASY

Eksperymenty zostały przeprowadzone w laboratoryjnym reaktorze o przekroju prostokątnym, o wymiarach $45 \times 30 \text{ mm}$. Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat instalacji badawczej: E – źródło prądu elektrycznego; 1 – dmuchawa; 2 – zawór;
 3 – rotametr; 4 – przewód gumowy; 5 – reaktor; 6 – badana piana; 7 – termopary
 Fig. 2. Scheme of the experimental set-up: E – electric power generation system; 1 – blower; 2 – valve;
 3 – rotameter; 4 – rubber wire; 5 – reactor; 6 – foam sample; 7 – thermocouples

Powietrze do reaktora tłoczone było dmuchawą. W zależności od rodzaju piany (gęstości porów) uzyskano maksymalne prędkości gazu wynoszące $10,9-14,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Natężenie przepływu powietrza mierzono za pomocą rotametrów. Stosowano piany dopasowane do wewnętrznych wymiarów reaktora, wypełniające w pełni przekrój poprzeczny, wymiar w kierunku przepływu powietrza (grubość piany) wynosił 5 mm. Badane piany były ogrzewane prądem elektrycznym o maksymalnym natężeniu 5,5 A. Do pomiaru temperatur przepływającego powietrza oraz powierzchni piany użyto kilku termopar typu K. Termopary o średnicy 0,05 mm przyklejono do powierzchni piany za pomocą kleju, który zapewniał doskonałą izolację elektryczną i dobre przewodnictwo cieplne.

Rozważając modelowanie reaktorów wypełnionych materiałem o wysokiej porowatości, jak np. siatki metalowe czy piany stałe, stosowane są dwa podejścia: opływ ciała stałego lub przepływ przez kapilarę. Biorąc po uwagę budowę pian stałych, do modelowania reaktora użyte zostało drugie podejście.

Współczynniki wnikania ciepła obliczono na podstawie średniej logarytmicznej różnicy temperatur pomiędzy powierzchnią piany i przepływającym strumieniem powietrza. Otrzymane wyniki opisano równaniem:

$$Nu = C Re^A Pr^B \quad (2)$$

gdzie liczbę Reynoldsa zdefiniowano z wykorzystaniem rzeczywistej prędkości gazu ($w=w_0/\varepsilon$) i średniej średnicy porów d_p :

$$Re = \frac{w_0 d_p \rho}{\varepsilon \eta} \quad (3)$$

Badania transportu masy nie zostały przeprowadzone. Jednak, wykorzystując analogię Chiltona-Colburna dla przepływu laminarnego ($Re < 2100$) [7] możliwe jest wyznaczenie współczynników transportu masy:

$$j^H = St^H Pr^{\frac{2}{3}} = \frac{Nu}{Re Pr^{\frac{1}{3}}} = j^M = St^M Sc^{\frac{2}{3}} = \frac{Sh}{Re Sc^{\frac{1}{3}}} \quad (4)$$

co można sprowadzić do relacji:

$$\frac{Sh}{Nu} = \frac{Sc^{1/3}}{Pr^{1/3}} \quad (5)$$

W pracy błąd średni mierzonych wartości był obliczany z zależności:

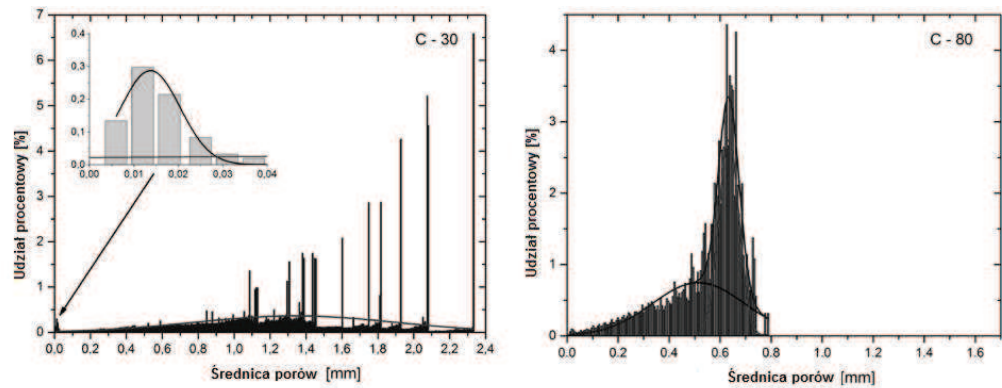
$$e_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{\text{exp}-i} - x_{\text{obl}-i}}{x_{\text{obl}-i}} \right| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i \quad (6)$$

3. WYNIKI BADAŃ

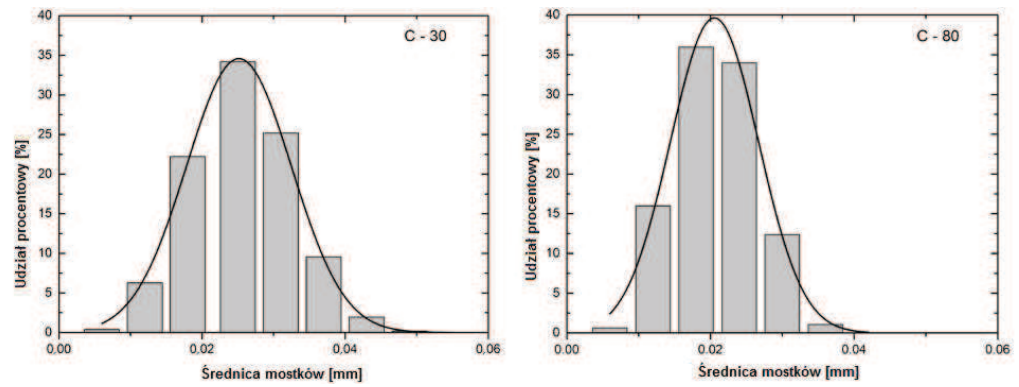
3.1. MORFOLOGIA

Przy rekonstrukcji struktury pian została wykorzystana tzw. metoda globalnego progowania (GT). Otrzymany rozkład średnic porów dla obu badanych pian węglowych przedstawiono na rys. 3. Otrzymane rozkłady posiadają własne indywidualne cechy: dla piany C-30 można zauważyć szereg pojedynczych pików po stronie dużych wartości średnic i względnie dobrze określony rozkład po stronie małych wymiarów. W pianie tej dominują pory o dużych średnicach, większych od 1,2 mm. Dla piany o gęstości 80 PPI można zauważyć dobrze określone rozkłady zarówno po stronie małych jak i po stronie dużych wymiarów. Jednak, w tym przypadku zakres dużych średnic mieści się w zakresie 0,5-0,7 mm. Tym samym redukcja wymiarów porów ze wzrostem PPI jest wyraźnie widoczna. W przeciwieństwie do rozkładów porów, otrzymane rozkłady średnic mostków dla obu badanych pian są bardzo podobne, co przedstawiono na rys. 4. Dotyczy to zarówno zakresu rejestrowanych średnic, jak też położenia maksimum. Wyjątkowość szklistych pian węglowych polega zatem na nie-

mal identycznym rozmiarze szkieletu. Parametry morfologiczne badanych pian zostały zestawiono w Tabeli 1.



Rys. 3. Rozkłady średnicy porów pian węglowych
Fig. 3. Structure separation of RVC foams

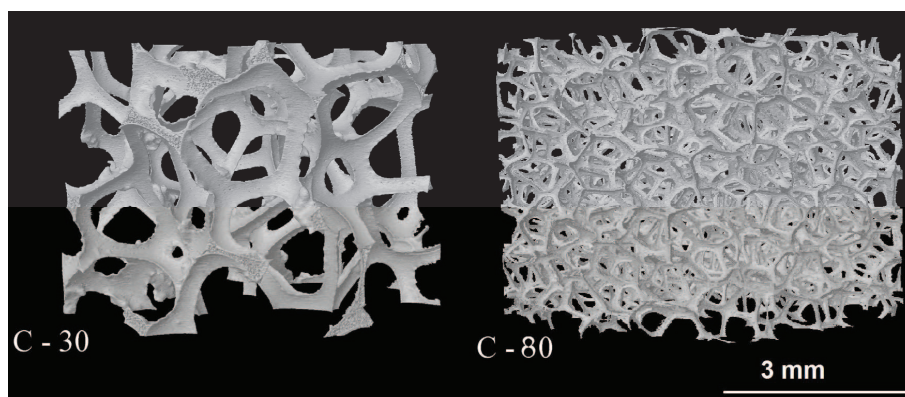


Rys. 4. Rozkłady średnicy mostków pian węglowych
Fig. 4. Structure thickness of RVC foams

Tabela 1. Parametry pian węglowych
Table 1. Parameters of RVC foams

Piana	30 PPI	80 PPI
Średnia średnica porów, d_p , mm	1,43	0,55
Średnia średnica mostków, d_m , mm	0,02	0,02
Porowatość, ε	0,97	0,97
Powierzchnia właściwa, a , m^{-1}	3122	4130

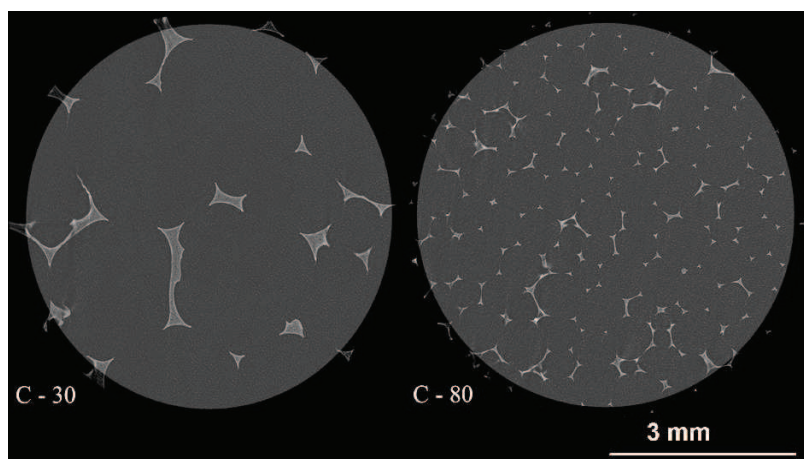
Na podstawie pomiarów otrzymanych metodą μ -CT wykonano trójwymiarową rekonstrukcję badanych pian węglowych. Przykład takiej rekonstrukcji przedstawiono rys. 5.



Rys. 5. Trójwymiarowa wizualizacja pian węglowych 30 oraz 80 PPI

Fig. 5. 3-D visualization of RVC 30 and 80 PPI foams

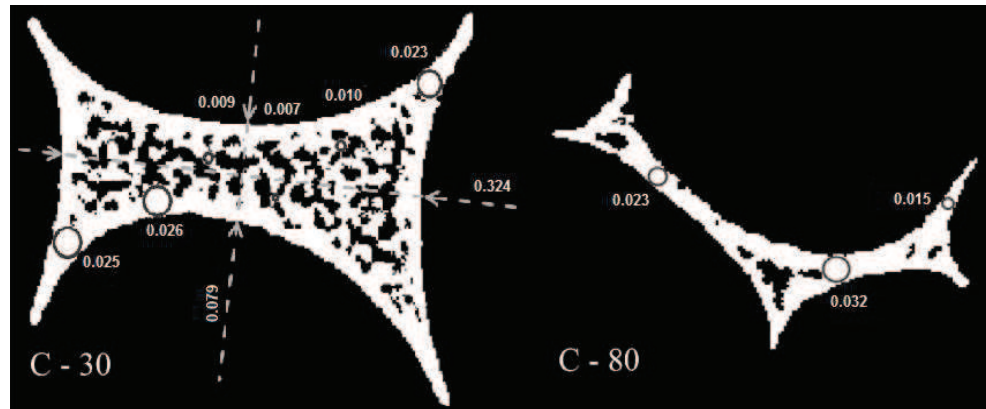
Szkielet piany węglowej składa się z sieci połączonych ze sobą mostków o cienkich, wklęsłych powierzchniach ograniczonych ostrymi, nieregularnymi krawędziami. W węzłach, tj. miejscach połączeń mostków, nie obserwowano pogrubienia materiału, charakterystycznego dla pian wykonanych z innych materiałów. Stwierdzono również, że krawędzie szkieletu są wyraźnie „postrzępione”. Analizując otrzymane obrazy przekrojów poprzecznych pian (rys. 6) wyraźnie widać, że rozmiar szkieletu piany ulega zmianie wraz ze zmianą gęstości porów. Nie znalazło to jednak odzwierciedlenia w otrzymanych rozkładach średnic mostków (rys. 4).



Rys. 6. Przykładowe przekroje poprzeczne pian węglowych 30 oraz 80 PPI

Fig. 6. Exemplified of cross-sections of RVC 30 and 80 PPI foams

Dopiero dokładna analiza otrzymanego obrazu szkieletu piany przy odpowiednim powiększeniu, co pokazano na rys. 7, oraz otrzymanych rozmiarów mostków pozwoliła na wyjaśnienie tego zjawiska.



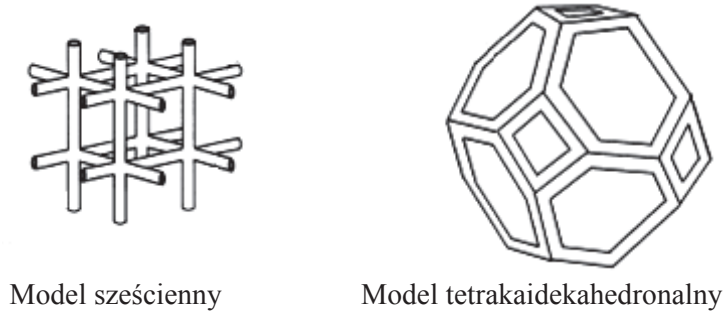
Rys. 7. Fragmenty mostków pian węglowych 30 i 80 PPI po rekonstrukcji. Linia przerywaną oznaczono wymiary mostka, a okręgami przykładowe przekroje sfer wykorzystywanych do wyznaczenia rozkładu średnic mostków (structure thickness). Wszystkie wymiary na rysunku 7 podane są w milimetrach
Fig. 7. Fragments of the struts of RVC 30 and 80 PPI foams after reconstruction. The dotted line shows the dimensions of the strut, and spheres sectional sample used to determine the diameter distribution of strut (structure thickness). All dimensions in Figure 7 are given in millimeters

Można zauważyć, że przekrój poprzeczny mostków piany węglowej uwidacznia tzw. „gąbczastą strukturę”. Wyraźnie widać, że dla piany C-30 ta „gąbczasta struktura” rozciąga się wzdłuż całej długości mostka. W pole mostka można zatem wpisać tylko kręgi o średnicach co najwyżej rzędu setnych części mm. Należy zatem stwierdzić, że rozkład średnic mostków przedstawiony na rys. 4 nie odzwierciedla rzeczywistych zewnętrznych (poprzecznych) wymiarów mostków ze względu na obecność wewnętrznej struktury z licznymi porami. Oszacowanie ich rozmiarów wynika z rozkładu średnic porów piany (rys. 3) z wyeksponowaną częścią rozkładu dla najmniejszych średnic. Ta część rozkładu reprezentuje wymiary małych porów wnętrza mostka. Jak widać, wymiary te są rzędu 0,01 mm. Wielkość ta jest zgodna z wymiarami, które otrzymano na podstawie rys. 7.

Ilość wewnętrznych porów w mostku piany C-80 jest dużo mniejsza, stąd rozkład średnic mostków (rys. 4) zawiera częściowo wartości związane z ich zewnętrznymi, poprzecznymi wymiarami (okręgi na rysunku dla C-80). Zatem średnice mostków otrzymane metodą mikrotomografii komputerowej należy zweryfikować inną metodą pomiarową.

3.2. MODELOWANIE STRUKTURY PRZESTRZENNEJ

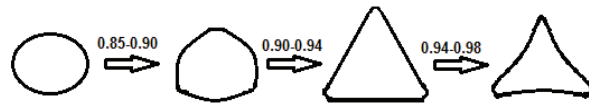
Struktura przestrzenna pian stałych opisywana jest najczęściej za pomocą dwóch modeli przestrzennych: modelu sześciennego (ang. cubic cell, CC) oraz modelu tetrakaidekahedralnego (ang. tetrakaidecahedron, TTKD) z jego licznymi modyfikacjami. Podstawowe modele przedstawiono schematycznie na rys. 8.



Rys. 8. Modele opisujące strukturę przestrzenną pian stałych

Fig. 8. Models describing spatial structure of solid foams

Analizując rzeczywistą przestrzenną budowę piany węglowej (rys. 1) można zauważyć, że jest ona bardziej zbliżona do modelu TTKD, natomiast kształt mostków jest zbliżony do hipocykloidy (deltoidy) Steiner'a (ang. *concave triangular strut* [8]). Jest to zgodne z wnioskami przedstawionymi w pracy Bhattacharya i wsp. [9], którzy stwierdzili, że przekrój poprzeczny mostków zależy od porowatości piany stałej i zmienia się od okrągłego do trójkątnego, wg zależności przedstawionej na rys. 9.



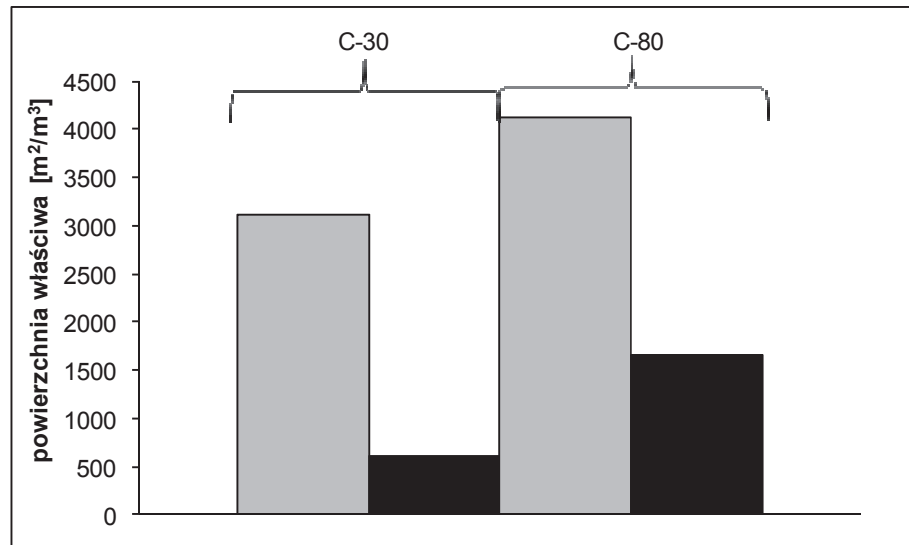
Rys. 9. Kształt przekroju poprzecznego mostka w zależności od porowatości piany stałej.

Fig. 9. Cross-sectional shape of the strut according to the porosity of the solid foam.

Biorąc pod uwagę cechy charakteryzujące pianę węglową, spośród dostępnych w literaturze modeli wybrano model zaproponowany przez Inayata i wsp. [8], który, w oparciu o model tetrakaidekahedralny, zmodyfikowany został w zależności od kształtu mostka. Dla mostka o przekroju hipocykloidy Steiner'a, powierzchnia właściwa piany wyrażona jest wówczas zależnością:

$$a = 6,49 \frac{[1 - 0,971(1 - \varepsilon)^{0,5}]}{d_o (1 - \varepsilon)^{0,5}} (1 - \varepsilon) \quad (7)$$

Porównanie powierzchni właściwej wyznaczonej w oparciu o badania mikrotomograficzne oraz obliczonej na podstawie równania (7) przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Porównanie powierzchni właściwej eksperymentalnej (wyznaczonej z μ -CT) (szare) i obliczonej na podstawie równania (7) (czarne) dla pian węglowych 30 i 80 PPI

Fig. 10. Comparison of the experimental (from μ -CT) (gray) and calculated from the equation (7) (black) specific surface area for the 30 and 80 PPI RVC foams

Tak duże rozbieżności pomiędzy otrzymanymi wynikami można tłumaczyć tym, że w równaniu (7), jako parametr charakterystyczny, brana jest pod uwagę średnica okien. W oparciu o badania tomograficzne możliwe jest wyznaczenie średniej średnicy porów (okna + komórki), a zatem wartości większej w porównaniu do średnicy okien. Ponieważ wartość ta występuje w mianowniku, powoduje to zaniżenie wartości obliczanej powierzchni właściwej. W celu weryfikacji poprawności rozpatrywanego modelu [9], konieczne jest zatem wyznaczenie średnicy okien za pomocą innych metod, np. metodą mikroskopii optycznej.

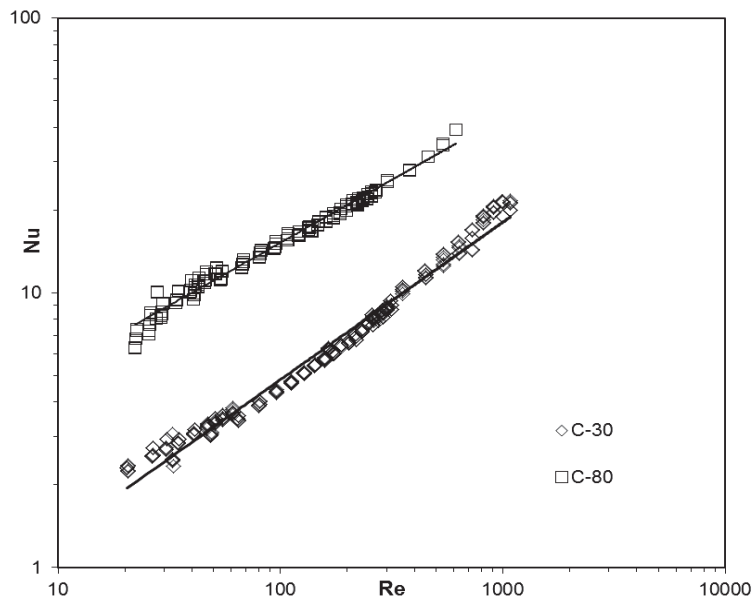
3.3. TRANSPORT CIEPŁA I MASY

Wyniki wnikania ciepła dla pian węglowych zebrano w tab. 2.

Tabela 2. Korelacja transport ciepła dla pian węglowych
Table 2. Heat transfer correlation of RVC foams

Piana	30 PPI	80 PPI
Ilość punktów pomiarowych	239	168
Korelacja	$Nu = 0,38 Re^{0,573} Pr^{1/3}$	$Nu = 2,07 Re^{0,457} Pr^{1/3}$
Błąd średni/maksymalny, e,%	5,4/18,3	3,8/20,9
Współczynnik determinacji R ²	0,98	0,98

Rys. 11 przedstawia otrzymane wyniki eksperymentalne wraz z opracowanymi korelacjami w zależności od liczby Reynoldsa.



Rys. 11. Wnikanie ciepła dla pian węglowych– zależność liczby Nusselta od liczby Reynoldsa

Fig. 11. Heat transfer for RVC foams– Nusselt number vs. Reynolds number

Można zauważyć, że ze wzrostem wartości PPI, a zatem i powierzchni właściwej piany węglowej, rośnie liczba Nusselta. Również wzrost prędkości przepływającego gazu intensyfikuje transport ciepła. Stosując analogię Chiltona-Colburna dla przepływu laminarnego, omówioną w pracy Iwaniszyn i wsp. [7], otrzymano równanie dla transportu masy dla piany C-30:

$$Sh = 0,38 Re^{0,573} Sc^{1/3} \quad (8)$$

oraz dla piany C-80:

$$Sh = 2,07 Re^{0,457} Sc^{1/3} \quad (9)$$

WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów parametrów morfologicznych szklistych pian węglowych o gęstości porów 30 i 80 PPI oraz podjęto próbę wyznaczenia ich powierzchni właściwej za pomocą modelu matematycznego. Jednak zaprezentowane wyniki badań tomograficznych ukazują specyficzną strukturę wnętrza mostków pian węglowych, która wynika najprawdopodobniej z metody produkcji tych pian. Wynika stąd, że rozkłady średnic mostków otrzymane tą metodą pomiarową mogą być w różnym stopniu, w zależności od wartości PPI, zafałszowane. Dlatego należy do nich podchodzić z jak największą ostrożnością.

Zaproponowano korelacje opisujące transport ciepła i masy dla badanych pian węglowych, które z dobrą dokładnością opisują dane eksperymentalne.

OZNACZENIA - SYMBOLS

a	– powierzchnia właściwa, $a=P_o O_o^{-1}$, m^{-1} specific surface area
A	– pole przekroju poprzecznego próbki, m^2 cross section of the sample
d_m	– średnia średnica mostków, m average struts diameter
d_o	– średnia średnica okna, m average window diameter
d_p	– średnia średnica porów, m average pores diameter
m_p	– masa próbki piany, kg mass of the foam sample
Nu	– liczba Nusselta, $Nu=\alpha d_p \lambda^{-1}$ Nusselt number
O_o	– objętość zrekonstruowanego obiektu, mm^3 volume of reconstructed object inside VOI
P_o	– powierzchnia zrekonstruowanego obiektu wewnątrz objętości próbki, mm^2 surface of reconstructed object inside VOI
Pr	– liczba Prandtla, $Pr=c_p \eta \lambda^{-1}$ Prandtl number
Re	– liczba Reynoldsa, $Re=w_o d_p \rho \eta^{-1}$

Sc	Reynolds number – liczba Schmidta, $Sc = \eta \rho^{-1} D_A^{-1}$ Schmidt number
Sh	– liczba Sherwooda, $Sh = k_C d_p D_A^{-1}$ Sherwood number
w	– prędkość rzeczywista płynu, $m s^{-1}$ interstitial fluid velocity
w ₀	– prędkość średnia płynu (liczona na przekrój pustego aparatu), $m s^{-1}$ superficial fluid velocity
V _p	– objętość próbki piany, m^3 volume of the foam sample
α	– współczynnik wnikania ciepła, $W m^{-2} K^{-1}$ heat transfer coefficient
ε	– wolna objętość void volume
η	– dynamiczny współczynnik lepkości, Pa s dynamic viscosity
λ	– współczynnik przewodzenia ciepła, $W m^{-1} K^{-1}$ thermal conductivity
ρ	– gęstość, $kg m^{-3}$ density
ρ _{sp}	– gęstość objętościowa szkieletu, $kg m^{-3}$ density of the solid material

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSRIPTS

exp	– wartość eksperymentalna experimental
obl	– wartość z korelacji correlation

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] [HTTP://WWW.ERGAEROSPACE.COM](http://www.ergaerospace.com).
- [2] GALLEGO N.G., KLETT J.W., *Carbon foams for thermal management*. Carbon, 2003, 41, 1461.
- [3] WENMAKERS P.W.A.M., VAN DER SCHAAF J., KUSTER B.F.M., SCHOUTEN J.C., *Enhanced liquid–solid mass transfer by carbon nanofibers on solid foam as catalyst support*. Chem. Eng. Sci., 2010, 64, 247.
- [4] DIETRICH B., *Pressure drop correlation for ceramic and metal sponges*. Chem. Eng. Sci., 2012, 74, 192.
- [5] Dietrich B. Garrido G., Habisreuther P. et al., *Morphological Characterization of Ceramic Sponges for Applications in Chemical Engineering*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 10395.
- [6] GIBSON L.J., ASHBY M.F., *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [7] IWANISZYN M., JAROSZYŃSKI M., OCHOŃSKA J., ŁOJEWSKA J., KOŁODZIEJ A., *Heat and mass transfer analogy: discussion of the problem*. Prace Naukowe IICH PAN, 2011, 15, 37.
- [8] INAYAT A., FREUND H., ZEISER T., SCHWIEGER W., *Determining the specific surface area of ceramic foams: The tetrakaidehedra model revisited*. Chem. Eng. Sci. 2011, 66, 1179.

[9] BHATTACHARYA A., CALMIDI V.V., MAHAJAN R.L., *Thermophysical properties of high porosity metal foams*, Int. J. Heat Mass Transf., 2002, 45, 1017.

MARCIN PIĄTEK, ANNA GANCARCZYK, MARZENA IWANISZYN, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI, BOŻENA JANUS,
ROMAN PĘDRYS, TADEUSZ KLESZCZ, JOANNA KRYCA, FRANCISZEK OWCZAREK, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS AND TRANSPORT COEFFICIENTS FOR RETICULATED VITREOUS CARBON (RVC) FOAMS

In this paper, the study on morphological parameters for RVC foams (pore density of 30 and 80 PPI called C-30 and C-80) is presented. The dimension distribution of the pore (Fig. 3) and strut (Fig. 4) were obtained using the X-ray microtomography (μ -CT). The pore distributions differ significantly for the foams of various pore density, however, the distributions of the struts dimensions are similar for both foams tested (C30 and C-80). Detailed analysis of the tomographic images showed specific inner structure of the RVC foams: the strut's interior porous (including many macro-pores) (Fig. 7), which probably results from the production method applied. This phenomenon leads to falsification of the obtained results (strut dimension).

The model proposed by Inayat et al. [2011] was selected for description of the foam specific surface area. The model belongs to the so-called "football models" class (Fig. 8). Starting from the basic tetrakaidecahedron model, the authors have modified it depending on the shape of the strut (and hence the porosity of the foam). The characteristic morphological parameter used by the authors was diameter of the window. However, based on the μ -CT method, the average diameter of the pore (combination of the cell and window diameters), is obtained. Therefore, a satisfactory agreement of the results was not achieved (Fig. 10).

In the next section, the results of the heat transfer measurements are gathered. The experimental set-up is presented in Fig. 2. The experimental results are shown in Fig. 11 in terms of Nusselt vs. Reynolds number together with the correlations derived. The correlations are summarized in Table 2, together with the estimation of their accuracy. Equations describing the mass transfer coefficients for C-30 and C-80 foams (Eq. 8 and 9) were obtained by means of Chilton-Colburn analogy.

In the conclusion, one can say that the application of the μ -CT method to determine the morphological parameters of the RVC foams should be used with a special care. Selection of the geometric parameters should be confirmed by another, alternative experimental method.

DANIEL PIECH, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

WPLYW STOPNIA USIECIOWANIA MEMBRAN Z CIECZY POLIJONOWYCH NA DYFUZYJNOŚĆ I ROZPUSZCZALNOŚĆ GAZÓW

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

Dokonano przeglądu literatury dotyczącej procesu separacji gazów przy zastosowaniu membran z cieczy polijonowych. Omówiono wpływ struktury polimeru (m.in. stopnia usieciowania) na dyfuzyjność oraz rozpuszczalność CO₂, N₂, CH₄. Wyjaśniono także pojęcie sieciowania cieczy polijonowych.

Review of literature data concerning poly(ionic liquid) membranes for gas separation is presented. The influence of polymer structure (e.g. cross-linking) on diffusivity and solubility of CO₂, N₂, CH₄ is discussed. Performance of cross-linking in poly(ionic liquid)s is described.

1. WPROWADZENIE

Ciecze jonowe są organicznymi solami o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Zbudowane są z organicznego kationu (np. imidazolowego, pirydynowego, pirolowego) oraz nieorganicznego anionu (np. BF₄⁻, PF₆⁻) [1]. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie cieczami polijonowymi (PILs, poly(ionic liquid)s). Ciecze polijonowe otrzymuje się w wyniku polimeryzacji cieczy jonowych zawierających w większości przypadków grupę winylową. Zazwyczaj w temperaturze pokojowej są one ciałami stałymi stabilnymi mechanicznie oraz termicznie. W cieczach polijonowych dobrze rozpuszcza się dwutlenek węgla. Dzięki tym właściwościom można je stosować jako adsorbenty lub membrany do separacji CO₂ z mieszanin gazowych [1–5].

W technikach membranowych separację mieszaniny gazów prowadzi się często przy znacznej transmembranowej różnicy ciśnień. Membrana musi być zatem wykonana z materiałów o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej, np. z usieciowanych cieczy polijonowych [6]. Ich właściwości mechaniczne wynikają z obecności wiązań kowalencyjnych między różnymi segmentami łańcuchów polimerowych. W procesach

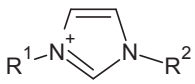
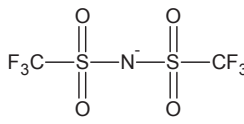
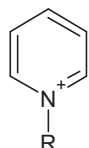

adsorpcyjnych cieczy polijonowe mają jeszcze jedną zaletę – ich znaczna wytrzymałość termiczna umożliwia regenerację złoża w podwyższonych temperaturach.

2. ROZPUSZCZALNOŚĆ I DYFUZYJNOŚĆ GAZÓW W CIECZACH POLIJONOWYCH

Separacja mieszaniny gazowej w membranach z cieczy polijonowych opiera się na mechanizmie rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym. Składniki mieszaniny gazowej rozpuszczają się w polimerze, a następnie dyfundują przez ciekłą warstwę cieczy polijonowej. Ich rozdział zachodzi wskutek odmiennych rozpuszczalności oraz szybkości dyfuzji składników mieszaniny gazowej [7–9]. Rozpuszczalność gazów w cieczach polijonowych rośnie w następującej kolejności: $\text{CH}_4 < \text{N}_2 < \text{CO}_2$ [10]. Jest ona skorelowana z temperaturą, ciśnieniem oraz oddziaływaniami między molekułami gazu a polimerem. Dyfuzyjność gazu zależy przede wszystkim od wielkości (średnicy kinetycznej) molekuł przenikających przez membranę. W przypadku polimerów dyfuzja zależy także od gęstości usieciowania, elastyczności łańcuchów, temperatury zeszklenia oraz wielkości wolnej przestrzeni [11–14].

Rozpuszczalność i dyfuzyjność dla poszczególnych składników ma związek ze strukturą cieczy polijonowej, z której wykonana jest membrana. W większości publikacji rozważa się wpływ kationu oraz anionu na właściwości rozdzielcze membrany [7, 13, 15–21]. Zespół Tanga uporządkował cieczy polijonowe z różnymi kationami według rosnącej pojemności sorpcyjnej CO_2 : kation imidazolowy < fosfinowy < pirydynowy < amonowy. Pojemność sorpcyjna CO_2 w cieczach polijonowych w zależności od anionu rośnie zgodnie z następującą sekwencją: $\text{Tf}_2\text{N}^- < \text{PF}_6^- < \text{BF}_4^-$ [15].

Tabela 1. Kationy i aniony wchodzące w skład cieczy polijonowych
Table 1. Cations and anions in poly(ionic liquids)

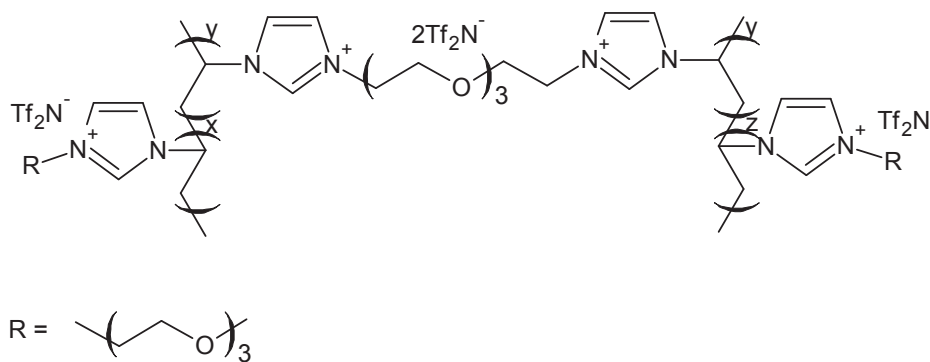
Kation	Wzór	Anion	Wzór
imidazolowy		bis(trifluorometylosulfonylo)amid (Tf_2N^-)	
pirydynowy		heksafluorofosforowy	

fosfinowy	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-P^+-R^3 \\ \\ R^4 \end{array}$	tetrafluoroborowy	$\begin{array}{c} F \\ \\ F-B^--F \\ \\ F \end{array}$
amonowy	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-N^+-R^3 \\ \\ R^4 \end{array}$		

Wprowadzenie halogenku do anionu lub w niektórych przypadkach do kationu, np. w postaci podstawnika fluoroalkilowego prowadzi do wzrostu rozpuszczalności CO₂ i N₂ oraz spadku rozpuszczalności CH₄ [7, 22]. Obecność polarnej grupy, np. eterowej, nitrylowej lub karbonylowej generalnie powoduje wzrost rozpuszczalności CO₂ i spadek rozpuszczalności CH₄ [14, 23–24], ale zarazem zmniejsza różnice w szybkości dyfuzji CO₂ i N₂ [14]. Zaobserwowano szybszą dyfuzję gazów po wprowadzeniu podstawnika alkilowego w kationie [7, 12].

3. USIECIOWANE CIECZE POLIIONOWE

Polimery usieciowane otrzymuje się przez dodatek monomeru wielofunkcyjnego (tzw. sieciującego) do mieszaniny reakcyjnej podczas polimeryzacji. Zmieniając proporcje monomeru monofunkcyjnego i sieciującego można regulować stopień usieciowania polimeru [25]. Większe stężenie odczynnika sieciującego powoduje wzrost gęstości otrzymanego polimeru, co jest związane z większą liczbą wiązań kowalencyjnych łączących różne segmenty łańcuchów polimerowych [25–28]. Stopień usieciowania zależy także od rodzaju oraz masy molowej czynnika sieciującego [29].



Rys. 1. Wzór strukturalny usieciowanego P[VMEEI][Tf₂N]
 Fig. 1. Structure of cross-linked P[VMEEI][Tf₂N]

Stopień usieciowania polimeru wpływa na właściwości separacyjne membran. Najobszerniejsze omówienie tego zagadnienia znajduje się w pracy Carlisle'a et al. [25]. Zmierzone tam szybkość dyfuzji oraz rozpuszczalność w szeregu membran wykonanych z poli[N,N-1-winylo-3-[2-[2-(2-metoksy-etoksy)etoksy]etylo]]-imidazolo bis(trifluorometylosulfonylo)imidu (w skrócie P[VMEEI][Tf₂N]) o różnym stopniu usieciowania. Poszczególne polimery otrzymano przez zmianę stężenia monomeru sieciującego w mieszaninie reakcyjnej. Dane eksperymentalne zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Szybkość dyfuzji oraz rozpuszczalność CO₂ i CH₄ w membranach z P[VMEEI][Tf₂N] o różnej zawartości odczynnika sieciującego
 Table 2. Diffusivity and solubility of CO₂ and CH₄ in P[VMEEI][Tf₂N] membranes with different content of cross-linker

Udział molowy monomeru sieciującego w mieszaninie reakcyjnej [%]	$D_{CO_2} \cdot 10^7$ [cm ² · s ⁻¹]	$D_{CH_4} \cdot 10^7$ [cm ² · s ⁻¹]	S_{CO_2} [cm ³ (STP) · cm ⁻³ · atm ⁻¹]	S_{CH_4} [cm ³ (STP) · cm ⁻³ · atm ⁻¹]
80	5,7	2,3	5,3	0,64
60	7,2	3,6	4,5	0,48
40	7,3	3,1	4,9	0,57
20	7,0	3,6	4,2	0,45
15	5,3	1,0	7,0	2,7
0	5,6	1,7	6,1	1,2

Z danych w tabeli 2 wynika, że dodatek odczynnika sieciującego początkowo powoduje nieoczekiwany wzrost szybkości dyfuzji. Prawdopodobnie obok efektu sieciowania należy uwzględnić efekt kopolimeryzacji, który częściowo ogranicza wzrost temperatury zeszklenia. Przy niskich stężeniach monomeru sieciującego przeważa efekt kopolimeryzacji, co znajduje odbicie w szybszej dyfuzji. Dopiero przy wyższych stężeniach monomeru sieciującego większą rolę odgrywa efekt sieciowania, zmniejszający szybkość dyfuzji CO₂ i CH₄ [25]. Dodatek monomeru sieciującego powoduje wzrost gęstości usieciowania polimeru. Zostają tym samym częściowo ograniczone ruchy segmentalne łańcuchów polimerowych, o czym świadczy wyższa temperatura zeszklenia. Mniejsza elastyczność polimeru skutkuje zmniejszeniem wolnej przestrzeni, w wyniku czego maleje szybkość dyfuzji cząsteczek CO₂, CH₄ i N₂ [25]. W pozostałych publikacjach nie uwzględnia się wpływu stężenia czynnika sieciującego na dyfuzję w cieczach polijonowych. Zależność szybkości dyfuzji od stopnia usieciowania nie została wyjaśniona w zadowalającym stopniu.

W tabeli 2 przedstawiono także wartości rozpuszczalności CO₂ i CH₄ w cieczach polijonowych o różnym stopniu usieciowania. W ogólności, dodatek monomeru sieciującego obniża rozpuszczalność CO₂ i CH₄. Prawdopodobnie jest to związane ze zmniejszeniem wewnętrznej powierzchni wolnych przestrzeni, gdzie zachodzi sorpcja

Langmuira [14–15]. Brak jest danych pozwalających ocenić wpływ stopnia usieciowania na rozpuszczalność N₂ w cieczach polijonowych.

Inne zespoły badawcze zajmują się także wpływem procesu sieciowania na pojemność sorpcyjną cieczy polijonowych. Wyniki publikowane przez różnych autorów są sprzeczne. Tang i współpracownicy stwierdzają, że pojemność sorpcyjna poli[1-para(vinylobenzylo)-trimetyloamino tetrafluoroboranu] (P[VBTMA][BF₄]) dla CO₂ maleje na skutek sieciowania [15, 30]. Według zespołu Yu G. pojemność sorpcyjna dla poli(4-winylobenzylo)-trietylamino heksafluorofosfiny (P[VBTEA][PF₆]) rośnie na skutek sieciowania [31]. Zagadnienie to nie zostało jeszcze opracowane w stopniu umożliwiającym sformułowanie jednoznacznych wniosków.

WNIOSKI

- Stopień usieciowania polimerów zależy od stężenia monomeru sieciującego (wielofunkcyjnego).
- W przypadku P[VMEEI][Tf₂N] dodatek monomeru sieciującego powoduje wzrost szybkości dyfuzji CO₂ i CH₄. Jego nadmiar prowadzi do obniżenia szybkości dyfuzji CO₂, CH₄ i N₂. Brak jest danych potwierdzających taką zależność dla znanych cieczy polijonowych.
- Stosunkowo niewielka liczba danych literaturowych oraz sprzeczne wyniki nie pozwalają na jednoznaczne porównanie rozpuszczalności CO₂, CH₄ i N₂ w liniowych oraz usieciowanych cieczach polijonowych.

OZNACZENIA - SYMBOLS

<i>D</i>	– współczynnik dyfuzji, cm ² ·s ⁻¹ diffusivity
<i>S</i>	– stała Henry’ego, cm ³ (STP)·cm ⁻³ ·atm ⁻¹ Henry’s constant
<i>STP</i>	– warunki standardowe standard temperature and pressure

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] MECERREYES D., *Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolyte*, Progress in Polymer Science 2011, 36, 1629.
- [2] GALLAGHER S., FLOREA L., FRASER K., DIAMOND D., *Swelling and Shrinking Properties of Thermo-Responsive Polymeric Ioinic Liquid Hydrogels with Embedded Linear pNIPAA*, Int. J. Mol. Sci. 2014, 15, 5337.
- [3] SOLL S., ZHAO Q., WEBER J., YUAN J., *Activated CO₂ Sorption in Mesoporous Imidazolium-Type Poly(ionic liquid)-Based Polyampholytes*, Chem. Mater. 2013, 25, 3003.

- [4] WILKE A., YUAN J., ANTONIETTI M., WEBER J., *Enhanced Carbon Dioxide Adsorption by a Mesoporous Poly(ionic liquid)*, ACS Macro Lett. 2012, 1, 1028.
- [5] KUMBHARKAR S., BHAVSAR R., KHARUL U., *Film forming polymeric ionic liquids (PILs) based on polybenzimidazoles for CO₂ separation*, RSC Adv. 2014, 4, 4500.
- [6] LI P., PRAMODA K., CHUNG T., *CO₂ Separation from Flue Gas Using Polyvinyl-(Room Temperature Ionic Liquid) Composite Membranes*, Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 9344.
- [7] CARLISLE T., WIESENAUER E., NICODEMUS G., GIN D., NOBLE R., *Ideal CO₂/Light Gas Separation Performance of Poly(vinylimidazolium) Membranes and Poly(vinylimidazolium)-Ionic Liquid Composite Films*, Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 1023.
- [8] GU Y., LODGE T., *Synthesis and Gas Separation Performance of Triblock Copolymer Ion Gels with a Polymerized Ionic Liquid Mid-Block*, Macromolecules 2011, 44, 1732.
- [9] BARA J., HATAKEYAMA E., GIN D., NOBLE R., *Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of solid composite with a room-temperature ionic liquid*, Polymer. Adv. Tech. 2008, 19, 1415.
- [10] TOME L., MECERREYES D., FREIRE C., REBELO L., *Pyroliidinium-based polymeric ionic liquid materials: New perspectives for CO₂ separation membranes*, J. Membr. Sci. 2013, 428, 260.
- [11] HOJNIAK S., KHAN A., HOLÓCZKI O., KIRCHNER B., VANKOLECOM I., DEHAEN W., BINNEMANS K., *Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen or Methane by Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs): Influence of the Cation Charge of the Ionic Liquid*, J. Phys. Chem. B 2013, 117, 15131.
- [12] LI P., PAUL D., CHUNG T., *High performance membranes based on ionic liquid polymers for CO₂ separation from the flue gas*, Green Chem. 2012, 14, 1052.
- [13] FANG W., LUO Z., JIANG J., *CO₂ capture in poly(ionic liquid) membranes: atomistic insight into the role of anions*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 651.
- [14] LIN H., FREEMAN B., *Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures*, J. Mol. Struct. 2005, 739, 57.
- [15] TANG J., SHEN Y., RADOSZ M., SUN W., *Isothermal Carbon Dioxide Sorption in Poly(ionic liquid)s*, Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 9113.
- [16] BLASIG A., TANG J., HU X., TAN S., SHEN Y., RADOSZ M., *Carbon Dioxide Solubility in Polymerized Ionic Liquids Containing Ammonium and Imidazolium Cations from Magnetic Suspension Balance: P[VBtMA][BF₄] and P[VbMI][BF₄]*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 5542.
- [17] CARLISLE T., BARA J., LAFRATE A., GIN D., NOBLE R., *Main-chain imidazolium polymer membranes for CO₂ separations: An initial study of a new ionic liquid-inspired platform*, J. Membr. Sci. 2010, 359, 37.
- [18] BARA J., GABRIEL C., HATAKEYAMA E., CARLISLE T., LESSMAN S., NOBLE R., GIN D., *Improving CO₂ selectivity in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through incorporation of polar substituents*, J. Membr. Sci. 2008, 321, 3.
- [19] TANG J., TANG H., SUN W., RADOSZ M., SHEN Y., *Poly(ionic liquid)s as New Materials for CO₂ Absorption*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2005, 43, 5477.
- [20] TANG J., SUN W., TANG H., RADOSZ M., SHEN Y., *Enhanced CO₂ Absorption of Poly(ionic liquid)s*, Macromolecules 2005, 38, 2037.
- [21] ZHAO Z., DONG H., ZHANG X., *The Research Progress of CO₂ Capture with Ionic Liquids*, Chin. J. Chem. Eng. 2012, 20, 120.
- [22] TORRALBA-CALLEJA E., SKINNER J., GUTIERREZ-TAUSTE D., *CO₂ Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods*, J. Chem. 2013, 1.
- [23] BARA J., LESSMAN S., GABRIEL C., HATAKEYAMA E., NOBLE R., GIN D., *Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 5397.
- [24] BARA J., HATAKEYAMA E., GABRIEL C., ZENG X., LESSMAN S., GIN D., NOBLE R., *Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room-temperature ionic liquid membranes*, J. Membr. Sci. 2008, 316, 186.

- [25] CARLISLE T., NICODEMUS G., GIN D., NOBLE R., *CO₂/light gas separation performance of cross-linked poly(vinylimidazolium) gel membranes as a function of ionic liquid loading and cross-linker content*, J. Membr. Sci. 2012, 397, 24.
- [26] WARD J., FURMAN K., PEPPAS N., *Effect of Monomer Type and Dangling End Size on Polymer Network Synthesis*, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 89, 3506.
- [27] SNEDDEN P., COOPER A., SCOTT K., WINTERTON N., *Cross-Linked Polymer-Ionic Liquid Composite Materials*, Macromolecules 2003, 36, 4549.
- [28] ZARZYKA I., PYDA M., LORENZO M., *Influence of crosslinker and ionic comonomer concentration on glass transition and demixing/mixing transition of copolymers poly(N-isopropylacrylamide) and poly(sodium acrylate) hydrogels*, Colloid Polym. Sci. 2014, 292, 485.
- [29] ORTEGA A., KASPRZAK S., YAKACKI C., DIANI J., GREENBERG A., GALL K., *Structure-Property Relationships in Photopolymerizable Polymer Networks: Effect of Composition on the Crosslinked Structure and Resulting Thermomechanical Properties of (Meth)acrylate-Based System*, J. Appl. Polym. Sci. 2008, 110, 1559.
- [30] TANG J., TANG H., SUN W., RADOSZ M., SHEN Y., *Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s*, Polymer 2005, 46, 12460.
- [31] YU G., LI Q., LI N., MAN Z., PU C., ASUMANA C., CHEN X., *Synthesis of New Crosslinked Porous Ammonium-Based Poly(ionic liquid) and Application in CO₂ Adsorption*, Pol. Eng. Sci. 2014, 59.

DANIEL PIECH, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

INFLUENCE OF CROSS-LINKING IN POLY(IONIC LIQUID) MEMBRANES ON DIFFUSIVITY AND SOLUBILITY OF GASES

Poly(ionic liquid)s (PILs) have been discussed as selective membrane material for gas separation. PILs are formed through polymerization of ionic liquid monomers containing vinyl groups. These polymers are solid at ambient temperatures. The main advantage of PILs is their ability to dissolve carbon dioxide. It is well known that cross-linking in poly(ionic liquid) membranes improves their mechanical and thermal stability.

The solubility and diffusivity of CO₂, CH₄ and N₂ in these membranes are strongly affected by the structure of poly(ionic liquid)s. Most authors assess the influence of cations and anions on membrane properties. There are only a few papers on relationships between the degree of cross-linking in poly(ionic liquid) membranes and their gas separation properties. The degree of cross-linking in polymers depends on the concentration of a cross-linking monomer (multifunctional monomer). An increase in the concentration of a cross-linking monomer leads to a higher density of a polymer.

Carlisle et al. demonstrated that addition of a cross-linking monomer into poly[N,N-1-vinyl-3-[2-[2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy]ethyl]]-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (abbreviated P[VMEEI][Tf₂N]) resulted in the enhancement of the diffusivity of CO₂ and CH₄. Excess of the cross-linking monomer decreased the diffusivity of CO₂, CH₄ and N₂. There are no data corroborating this dependence in other poly(ionic liquid)s.

It is pointed out that it is difficult to explain the influence of the degree of cross-linking in poly(ionic liquid) membranes on the solubility of CO₂, CH₄ and N₂. The data reported in the literature are often divergent and incomplete.

RAFAŁ SARZYŃSKI, JOANNA KALETA, HANNA KOLARCZYK

USPRAWNIENIE BIOFILTRACJI LZO W BIOREAKTORACH ZAWIERAJĄCYCH FAZĘ PODZIAŁOWĄ O CHARAKTERZE HYDROFOBOWYM

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

Proces biofiltracji powietrza z hydrofilowych lotnych związków organicznych przebiega ze znacznie większą wydajnością niż w przypadku związków hydrofobowych. Praca zawiera informacje o badaniach procesu biofiltracji hydrofobowych lotnych związków organicznych w obecności fazy hydrofobowej, pozytywnie wpływającej na przebieg procesu. Zastosowanie fazy hydrofobowej w bioreaktorach strzykowych umożliwi zwiększenie stopnia konwersji zanieczyszczenia.

Biofiltration of airstream contaminated by hydrophilic Volatile Organic Compounds (VOC) proceeds in a higher yield than for hydrophobic VOC. Improvement of the process for hydrophobic VOC is possible by addition a hydrophobic phase to bioreactor. Use of the hydrophobic phase in trickle bed bioreactors enable increased conversion degree of hydrophobic pollutant.

1. WPROWADZENIE

W procesie biologicznego oczyszczania gazów odlotowych zawierających lotne związki organiczne, czynnikami decydującymi o korzystnym przebiegu reakcji jest międzyfazowy transport zanieczyszczenia i zdolność mikroorganizmów do degradacji szkodliwych substancji organicznych.

Dla LZO (Lotnych Związków Organicznych) o charakterze hydrofilowym, transport zanieczyszczenia nie ma znacznego wpływu na przebieg procesu, a wydajność eliminacji zanieczyszczenia jest zależna od aktywności biologicznej mikroorganizmów i ich odporności na wysokie stężenia biodegradowanej substancji, obecnej w fazie ciekłej. W tym wypadku, czynnikiem wpływającym na przebieg procesu w układach: ciecz – rozpuszczalny w wodzie związek organiczny – mikroorganizmy,

jest tolerancja mikroorganizmów na obecność metabolitów powstających w procesie biologicznej degradacji zanieczyszczenia [1].

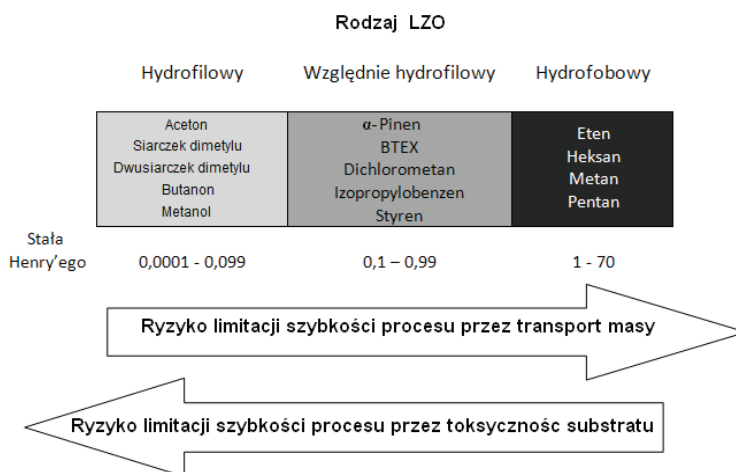
W przypadku obecności w gazach odlotowych LZO o charakterze hydrofobowym i umiarkowanie hydrofobowym, w tradycyjnej konfiguracji reaktora (faza gazowa - faza ciekła - mikroorganizmy), wydajność eliminacji jest ograniczona ze względu na utrudniony transport zanieczyszczenia w układzie badawczym. Zastosowanie bioreaktorów zawierających fazę hydrofobową (NAP, ang. Non Aqueous Phase) umożliwia ich wydajną pracę i wysoki stopień konwersji zanieczyszczenia [2].

2. STOSOWANIE BIOREAKTORÓW Z FAZĄ HYDROFOBOWĄ W PROCESACH BIODEGRADACJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Podczas biofiltracji lotnych związków organicznych o charakterze hydrofobowym, wyzwaniem jest osiągnięcie wysokiego stopnia eliminacji tych zanieczyszczeń. Przyczyną tego stanu są opory transportu masy, wynikające ze spadku wartości siły napędowej międzyfazowego transportu masy – zarówno dla substratu wzrostowego jak i tlenu, który jest konieczny do prawidłowego przebiegu biologicznych procesów aerobowych. Dla mikroorganizmów ma to kluczowe znaczenie, ponieważ przy ograniczonej dostępności organicznego źródła węgla (w postaci hydrofobowego LZO, degradowanego w wyniku przemian metabolicznych) i tlenu, dochodzi zwykle do stopniowego spowalniania procesu, czego efektem będzie niewielka sprawność eliminacji zanieczyszczenia w bioreaktorze [3].

Dla różnych rodzajów LZO, w zależności od ich rozpuszczalności w wodzie, można określić ryzyko wystąpienia spadku efektywności procesu, ze względu na inhibicję aktywności mikroorganizmów czy też niedostępność substratu, wywołaną oporami transportu masy (rys. 1).

Rozwiązaniem wymienionych problemów jest zastosowanie dwufazowego bioreaktora podziałowego (TPPB, ang. Two Phase Partitioning Bioreactor), w którym faza ciekła składa się z wody i hydrofobowej cieczy bądź stałego polimeru o odpowiednich właściwościach biologicznych, fizycznych i chemicznych.



Rys.1. Klasyfikacja LZO ze względu na wartość stałej Henry'ego, opory transportu masy i toksyczność dla mikroorganizmów [4]

Fig.1. Classification of VOC due to the constant Henry value, mass transport limitation and toxicity to microorganisms [4]

Początki stosowania dwufazowych reaktorów podziałowych w procesach biologicznych sięgają lat 80-tych XX wieku. Początkowo prace dotyczyły procesów fermentacji i biotransformacji. W tego typu procesach biotechnologicznych, otrzymany produkt reakcji często prowadził do inhibicji i spadku wydajności procesu. Dodanie ciekłej fazy hydrofobowej do fazy wodnej skutkowało tym, że produkt reakcji ulegał ekstrakcji z fazy wodnej do hydrofobowej, skąd był usuwany poza układ hodowlany. Związki chemiczne, które ekstrahowano z fazy wodnej, należały głównie do grupy niskocząsteczkowych lotnych związków organicznych (etanol, aceton, butanol) i organicznych kwasów (octowy, mlekowy, propionowy i masłowy)[5]. Zastosowanie dwufazowych reaktorów podziałowych zaowocowało rozwiązaniem kilku problemów operacyjnych – wpłynęło na poprawę stabilności pracy reaktora przy okresowym dozowaniu substratu, zapobiegało inhibicji procesu przy nadmiarze substratu, metabolitów pośrednich i produktów.

Przykładem może być proces biodegradacji fenolu przez bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, prowadzony w bioreaktorze z fazą hydrofobową, w którym osiągnięto znacznie wyższy stopień degradacji fenolu, w porównaniu do tradycyjnej konfiguracji reaktora [6, 7].

W literaturze potwierdzono, że obecność fazy hydrofobowej (ciecz lub polimer) w układzie umożliwia zachowanie większej stabilności pracy bioreaktora, szczególnie w przypadku obciążenia układu badawczego nadmierną ilością substratu [3,8]. Substancje hydrofobowe mogą być stosowane w procesach biosyntezy i biotransformacji związków organicznych, co potwierdzają prace związane z tą tematyką badawczą [9, 10, 11]. W niniejszej pracy przedstawione zostaną informacje dotyczące możliwości zastosowania bioreaktorów zawierających fazę hydrofobową (zbiornikowych, air-

lift oraz bioreaktorów strużkowych (TBB, ang. Trickle Bed Bioreactors), w celu przeprowadzania efektywnej biodegradacji hydrofobowych LZO.

W pracy zostaną przedstawione:

- kryteria decydujące o doborze substancji hydrofobowej, stosowanej w danym procesie biologicznym,
- przykładowe konfiguracje bioreaktorów podziałowych, pracujących w obecności cieczy hydrofobowych.

3. DOBÓR CIECZY HYDROFOBOWYCH DO PROCESU BIOLOGICZNEGO

Przy wyborze fazy hydrofobowej dla procesu biologicznego należy brać pod uwagę kryteria, które decydują o możliwościach stosowania testowanej NAP. Są to:

- biokompatybilność – faza hydrofobowa nie może wpływać negatywnie na czynności życiowe mikroorganizmów [12,13],
- znikoma biodegradowalność, gwarantująca niezmienną ilość fazy hydrofobowej w trakcie procesu [14],
- wysokie powinowactwo do zanieczyszczenia, gwarantujące efektywną absorpcję zanieczyszczenia w NAP,
- brak toksyczności, gwarancja czystości procesu bez wtórnych zanieczyszczeń, wymagających specjalistycznych metod utylizacji,
- niewielka tendencja do tworzenia emulsji – ułatwienie rozdziału faz i zniwelowanie ryzyka powstawania piany,
- dostępność w ilościach hurtowych – aspekt istotny przy powiększaniu skali procesu,
- niski koszt zakupu,
- gęstość – ułatwienie separacji [13],
- niska prężność par – brak strat NAP podczas prowadzenia procesu,
- brak zapachu – uniknięcie powstania kolejnego źródła emisji odorów,
- dobre właściwości hydrodynamiczne – dobre rozprowadzenie w fazie wodnej [4].

Uwzględniając wcześniej wymienione kryteria doboru substancji hydrofobowych należy przeprowadzić dodatkowe badania, pozwalające określić przydatność odpowiedniej substancji hydrofobowej do danego procesu. Dobór NAP pod kątem jakościowym wymaga przeprowadzenia następujących testów:

- wyznaczenie współczynnika podziału zanieczyszczenia w NAP,
- test toksyczności NAP,
- test biodegradacji NAP,
- test lotności NAP.

Do badań współczynnika podziału zanieczyszczenia w NAP należy przygotować próbki cieczy hydrofobowej w szczelnych pojemnikach, po czym trzeba dodać znaną objętość zanieczyszczenia. Następnie próbkę należy intensywnie mieszać w stałych warunkach temperatury i wykonać pomiar stężeń zarówno w fazie ciekłej jak i gazowej [15].

Do badań toksyczności NAP należy przygotować próbki hodowlane bakterii na pożywce standardowej, gdzie głównym źródłem węgla jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i łatwo biodegradowalny związek. Test toksyczności NAP polega na porównaniu wyników hodowli bez dodatku NAP z hodowlą z dodatkiem NAP. Próbki są porównywane pod kątem ilości wytworzonej biomasy, zużytego substratu i wytworzonego CO₂ [16]. Ocena toksyczności NAP ma kluczowe znaczenie, dlatego podczas selekcji ciekłej NAP należy zwrócić uwagę na wartość współczynnika K_{OW} (współczynnik podziału oktanol-woda) [13]. NAP o wartości log K_{OW} < 3 wykazywały negatywny wpływ na wzrost komórek szczepu *Pseudomonas putida*, NAP o wartości log K_{OW} < 4,5 były toksyczne dla grzyba *Fusarium solani*, a dla bakterii Gram-ujemnych NAP o log K_{OW} > 4 są uznawane za nietoksyczne [17].

Test biodegradacji NAP jest zbliżony do testu toksyczności, jednak do jego przeprowadzenia stosowana jest tylko pożywka minimalna z dodatkiem NAP, jako potencjalnego źródła węgla organicznego. Kontrolą podlega ilość wyprodukowanej biomasy i wytwarzanego CO₂ [16]. Dodatkowo, badanie zmiany wartości BOD₅ (ang. Biochemical Oxygen Demand) biochemicznego zapotrzebowania tlenu dla badanej fazy hydrofobowej, pozwoli określić stopień jej degradacji [14].

Do wykonania testu lotności NAP można zastosować 30-dniowy test odparowania NAP do strumienia przepływającego gazu. Badanie przebiegające w temperaturze pokojowej pozwala na bezpośrednią ocenę ubytku NAP z układu badawczego [15].

Biorąc pod uwagę dobór substancji hydrofobowej do procesu, należy zwrócić uwagę na problemy, które mogą wynikać z jej stosowania. W przypadku najczęściej stosowanej NAP – oleju silikonowego, problemem jest powstawanie piany i adhezja oleju do ścian reaktora, tworzenie się emulsji wodnych. Dla oleju silikonowego koszt zakupu jest często czynnikiem ograniczającym jego powszechne stosowanie (choć jest to kwestia dyskusyjna, bo olej silikonowy o czystości technicznej jest znacznie tańszy – 3,6 €·L⁻¹ [4], niż olej do zastosowań laboratoryjnych [16]). Właściwości wybranych cieczy hydrofobowych, z uwzględnieniem ich toksyczności oraz podatności na biodegradację mikrobiologiczną, zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości cieczy hydrofobowych, stosowanych w procesach biodegradacji [16]
Table 1. Properties of individual NAP liquids, used in biodegradation processes [16]

NAP	Gęstość [kg·dm ⁻³]	Koszt [€·L ⁻¹]	Toksyczność dla <i>Pseudomonas fluorescens</i>	Biodegradacja przez <i>Pseudomonas fluorescens</i> (Czas rozkładu)	Biodegradacja przez osad czynny (Czas rozkładu)
Olej silikonowy	0,98	131	Nie	Nie	Nie
Heksadekan	0,77	381	Nie	Nie	Tak (8 dni)

NAP	Gęstość [kg·dm ⁻³]	Koszt [€·L ⁻¹]	Toksyczność dla <i>Pseudomonas fluorescens</i>	Biodegradacja przez <i>Pseudomonas fluorescens</i> (Czas rozkładu)	Biodegradacja przez osad czynny (Czas rozkładu)
Olej parafinowy	0,86	71	Nie	Nie	Tak (8 dni)
Sebecynian dietylu	0,96	106	Nie	Tak (8 dni)	Tak (8 dni)
HMN	0,79	710	Nie	Nie	Nie
FC-40	1,85	229	Nie	Nie	Nie
HMS	0,82	1374	Nie	Nie	Nie
Ftalany dibutyli	1,04	25	Nie	Nie	Tak (8 dni)

Ważnym kryterium doboru odpowiedniej fazy hydrofobowej jest również wartość współczynnika podziału (bezwymiarowa stała Henry'ego) dla układu biodegradowany substrat/NAP (Tabela 2). Dla porównania w tej tabeli zamieszczono również wartości współczynnika podziału dla układu substrat/woda.

Tabela 2. Wartości stałych Henry'ego dla wybranych substancji [4]
Table 2. The values of Henry's constants for the substances [4]

Rodzaj substancji	H [-]		
	Tlen	Metan	Heksan
Woda	31,5	30,0	74,0
Heptametylononan	2,1	3,4	0,0027
Olej silikonowy	3,6	2,0	0,0058
Kraton G1657 - polimer	3,0	4,0	0,0057
Desmopan 9370A - polimer	5,1	5,4	0,0168

Istnieją jednak przypadki, gdy wysokie powinowactwo fazy hydrofobowej do organicznego zanieczyszczenia, nie gwarantuje uzyskania korzystniejszych wartości współczynników transportu masy.

Wykazano eksperymentalnie, że w obecności polimeru Kraton, mającego zbliżone do oleju silikonowego wartości współczynnika podziału, w warunkach stałego obciążenia bioreaktora zanieczyszczeniami, uzyskiwano gorszą sprawność eliminacji zanieczyszczenia niż w obecności ciekłej NAP [4]. Obserwacje te potwierdzone zostały również dla procesu biodegradacji BTEX, zarówno w reaktorze zbiornikowym, jak i w reaktorze air-lift [18].

Stosowanie polimerów stałych jest celowe jedynie przy niestabilnych warunkach dozowania substratu; w przypadku zbyt wysokiej zawartości substratu w układzie, polimer działa jako czynnik buforujący [19].

Ciecze jonowe, ze względu na takie właściwości jak niewielka prężność par, niepolarność, stabilność termiczna oraz powinowactwo do pochodnych fenolu, węglowodorów i kwasów organicznych również były brane pod uwagę jako ciekła faza hydrofobowa, stosowana w procesach biologicznych. Po testach stwierdzono jednak, że ich stosowanie w ilości od 5-10% objętościowych w mieszaninie powoduje inhibicję aktywności mikroorganizmów [20].

Stosowanie ciekłych NAP jest często ograniczone przez następujące czynniki:

- podatność na biodegradację – potwierdzona dla takich substancji jak heksadekan, sebacynian dietylu, cykloheksan, 2-dekanon, 1-dekanol, undekan, dodekan, tetradekan, fitol, skwalan i olej parafinowy [1],
 - toksyczność: ciecze jonowe na bazie imidazolu – przy stężeniu wyższym niż 5% objętościowych są toksyczne dla mikroorganizmów [20] i organizmów wyższych [21]; dodatkowo, dla niektórych cieczy jonowych potwierdzono ich rozpuszczalność w wodzie (dla tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego) [22].
- Biorąc pod uwagę wcześniej wymienione ograniczenia dla pewnych substancji chemicznych, najczęściej stosowaną fazą hydrofobową jest olej silikonowy.

3.1. POLIMERY JAKO ALTERNATYWA DLA CIEKŁYCH SUBSTANCJI HYDROFOBOWYCH

Stosowanie polimerów jest podyktowane łatwością separacji tych materiałów z roztworów wodnych, znaczną trwałością i niskimi kosztami zakupu. Na niekorzyść tych materiałów przemawia fakt, że wartości współczynników dyfuzji VOC w stałych NAP są 500 razy niższe niż dla NAP ciekłych. Znaczna trwałość stałych NAP przemawia za ich wielokrotnym stosowaniem.

Przy wyborze polimeru należy brać pod uwagę takie kryteria jak:

- polimer nie powinien posiadać dużej ilości stref krystalicznych albo domen ze zbyt zwartą strukturą sieciową, dodatkowo musi mieć odpowiednie właściwości mechaniczne – wpływa to na zdolność polimeru do pochłaniania i stopniowego uwalniania zanieczyszczenia do otoczenia,
- powinowactwo chemiczne polimeru do zanieczyszczenia [23],

- temperatura topnienia polimeru – ważna ze względu na okresy sterylizacji w wysokiej temperaturze [15],
- możliwość wielokrotnego użycia danego polimeru w procesie – w przypadku procesów o charakterze cyklicznym, polimer powinien zachować stabilność przez wiele cykli badawczych [24],
- koszt zakupu, który jest znacznie niższy niż dla ciekłych substancji hydrofobowych (porównanie kosztów zakupu ciekłych i stałych substancji hydrofobowych zestawiono w Tabeli 3). Jako faza stała stosowane są komercyjne polimery i kopolimery: Kraton, Pebax, Hytrel, Desmopan, Elvax [9, 25].

Tabela 3. Koszt wybranych polimerów w porównaniu do kosztu ciekłych NAP [26]
Table 3. The cost of selected polymers in comparison to the cost of liquid NAP [26]

NAP	Stabilność termiczna	Gęstość [kg·dm ⁻³]	Koszt [€·L ⁻¹]	Rozmiar i typ [mm]
Olej silikonowy 20 cSt	+	0,98	165	-
Olej silikonowy 200 cSt	+	0,98	232	-
Polimer Kraton	-	0,9	4	3÷4; paciorki
Polimer Desmopan	+	1,12	7	3×4; walce
Polimer Elvax	-	0,95	3	3÷4; paciorki

4. WPŁYW SUBSTANCJI HYDROFOBOWYCH NA TRANSPORT TLENU

W procesach biotechnologicznych kluczowym parametrem, gwarantującym ich prawidłowy przebieg, jest dostępność tlenu. Korzystne działanie hydrofobowych związków organicznych, stosowanych jako nośniki tlenu, polega na zmianie napięcia powierzchniowego fazy wodnej i zwiększeniu powierzchni międzyfazowej, co pozytywnie wpływa na transport tlenu w reaktorze [26].

W reaktorach zbiornikowych transport tlenu jest uzależniony od natężenia przepływu gazu przez reaktor i szybkości mieszania.

W reaktorze typu air-lift, parametrem kluczowym w procesie transportu tlenu jest dystrybucja pęcherzyków powietrza i natężenie przepływu gazu. Proces ten można

usprawnić poprzez zastosowanie odpowiednich nośników, w których rozpuszczalność tlenu jest większa niż w wodzie (rozpuszczalność tlenu w wodzie wynosi około $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, w n-dodekanie – $54,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)[27].

Podczas stosowania fazy hydrofobowej zaobserwowano spadek wartości $k_L a$ tlenu w emulsji woda/NAP w reaktorze zbiornikowym, jednak ze względu na dużą rozpuszczalność tlenu w oleju silikonowym (7 razy wyższą niż w wodzie) jest możliwe doprowadzanie większej ilości tlenu do układu [8].

Podczas badań nad transportem tlenu w kolumnie barbotażowej wykazano, że spośród substancji stosowanych jako NAP (oleje silikonowe - Rhodorsil® 47V5 i Rhodorsil® 47V10, dodekan, heksadekan, perfluorowęglowodór - PFC40) tylko dla układów badawczych zawierających olej silikonowy, uzyskano mniejsze wartości $k_L a = 0,0156 \text{ [s}^{-1}] \pm 15\%$ dla tlenu w fazie ciekłej, w stosunku do układu kontrolnego woda/powietrze. Mniejsze wartości $k_L a$ tlenu w układzie powietrze/olej silikonowy można tłumaczyć właściwościami oleju silikonowego. Substancja ta posiada właściwości antypieniące i wpływa na zmniejszenie napięcia powierzchniowego pomiędzy fazą ciekłą a gazową. Ma to wpływ na powstawanie mniejszych pęcherzyków gazu, co wpływa na zwiększenie międzyfazowej powierzchni właściwej. Z drugiej strony, dodatek oleju silikonowego wpływa również na zwiększoną koalescencję pęcherzyków gazu, z czego wynika zmniejszenie międzyfazowej powierzchni właściwej. Ostatecznie te dwa odmienne zjawiska decydują o mniejszych wartościach $k_L a$ mierzonych w układzie powietrze/woda/olej silikonowy [28].

Informacje odnośnie niższych wartości $k_L a$ tlenu dla emulsji z olejem silikonowym w stosunku do próby kontrolnej z wodą są potwierdzone w literaturze. Należy wspomnieć, że dodanie oleju silikonowego do fazy wodnej wpływa na uzyskanie wyższych wartości zatrzymania gazu w układzie [29].

Obecność NAP takich jak dodekan, heksadekan, perfluorowęglowodór w układach badawczych nie wpływa na znaczną zmianę wartości $k_L a$ mierzonego w układzie powietrze/woda/NAP (testowano stężenia NAP w zakresie 2% ÷ 10% objętościowych w wodzie), w stosunku do kontrolnego układu woda/powietrze. Obserwowany spadek wartości $k_L a$ tlenu w emulsji woda/olej silikonowy, może być rekompensowany wzrostem szybkości transportu tlenu wraz ze wzrostem stężenia oleju w fazie wodnej i większą rozpuszczalnością tlenu w emulsji woda/olej silikonowy [28].

Parametr E_f określa, o ile lepiej przebiega proces transportu tlenu podczas pracy reaktora podziałowego w stosunku do tradycyjnej konfiguracji (równanie 1), gdzie OTR_w – szybkość transportu tlenu w układzie kontrolnym, OTR_{NAP} – szybkość transportu tlenu w układzie z dodatkiem NAP.

$$E_f = \left(\frac{OTR_{NAP}}{OTR_w} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

Porównując wartości E_f obliczone dla reaktora z mieszadłem mechanicznym (STR) i reaktora air-lift (ARL), widoczny jest znaczny wzrost wartości E_f zarówno dla

reaktora STR, jak i reaktora ALR przy zastosowaniu NAP – Desmopan (Tabela 4). Te informacje mogą być przydatne podczas planowania procesów biologicznych, w których dostępność tlenu limituje szybkość procesu. Co jest istotne, w przypadku oleju silikonowego wpływ na transport tlenu może mieć lepkość danego oleju silikonowego.

Według danych z Tabeli 4, dla reaktora zbiornikowego większe wartości OTR uzyskano dla oleju silikonowego o większej lepkości, natomiast dla reaktora air-lift korzystniejsze było stosowanie oleju o mniejszej lepkości.

Tabela 4. Wartości OTR i E_f dla reaktora z mieszadłem (STR) i reaktora air-lift (ALR) mierzone w warunkach abiotycznych [26]

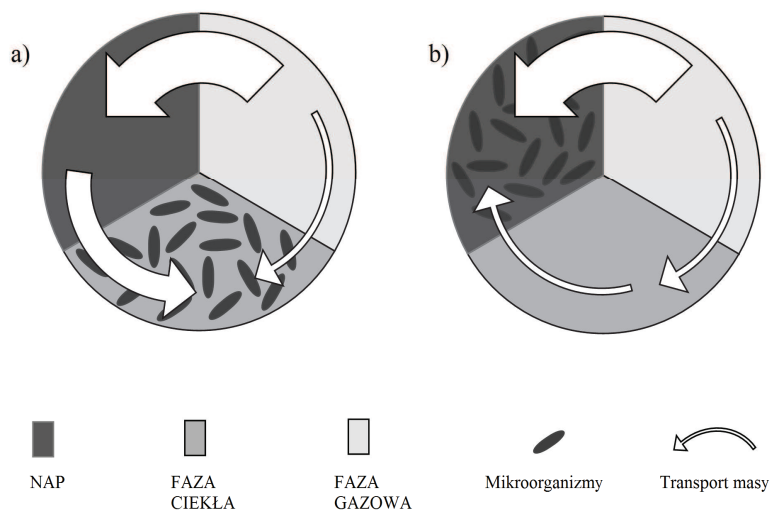
Table 4. The OTR and E_f for a stirred reactor (STR) and airlift reactor (ALR) measured in abiotic conditions [26]

NAP	Reaktor zbiornikowy		Reaktor air-lift	
	OTR [$\text{mg}\cdot\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	E_f [%]	OTR [$\text{mg}\cdot\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	E_f [%]
brak	770 ± 20	0	1046 ± 54	0
Ciecze				
Olej silikonowy 20 cSt	1445 ± 28	88	1811 ± 176	73
Olej silikonowy 200 cSt	1508 ± 41	96	1503 ± 69	44
Polimery				
HMN	1453 ± 70	89	1253 ± 129	20
Elvax	997 ± 10	29	1131 ± 11	8
Desmopan	2083 ± 57	171	3710 ± 156	255
Kraton	946 ± 36	23	1252 ± 60	20

5. WPŁYW MIKROORGANIZMÓW NA BIODEGRADACJĘ ZANIECZYSZCZENIA

Proces biodegradacji LZO, w zależności od stosowanego typu biomasy może przebiegać w fazie wodnej, ale również w fazie hydrofobowej, co potwierdzają prace, w których są stosowane mikroorganizmy zdolne do wzrostu w fazie hydrofobowej [30]. Aktywność mikroorganizmów ma kluczową rolę w prawidłowym przebiegu procesu biofiltracji zanieczyszczeń organicznych. W zależności od zdolności mikroorganizmów do wzrostu w fazie hydrofobowej proces może przebiegać według różnych schematów (rys. 2). W cyklu a) potencjał reaktora nie jest w pełni wykorzystany

ze względu na opory transportu zanieczyszczenia z fazy NAP do fazy wodnej, w której znajdują się mikroorganizmy. Dla schematu b), mikroorganizmy są w stanie przeżyć w fazie hydrofobowej, w której degradują zanieczyszczenie i pobierają z fazy wodnej składniki niezbędne do wzrostu, wykazując się znacznie wyższą wydajnością eliminacji niż biomasa w fazie wodnej.



Rys.2 Schematy opisujące możliwości przebiegu procesu biodegradacji LZO w bioreaktorze podziałowym [31]

Fig.2. Diagrams describing the ways of VOC biodegradation in two phase partitioning bioreactor [31]

W układach podziałowych, aktywność biomasy hydrofobowej jest wyższa w stosunku do biomasy hydrofilowej, a zmiana hydrofobowości komórek może być parametrem indukowanym [32]. Przykładem korzyści ze stosowania biomasy hydrofobowej może być seria badań biodegradacji heksanu z wykorzystaniem konsorcjum mikroorganizmów wyizolowanych z bioreaktora strzykowego, stosowanego do degradacji śladowych ilości związków organicznych. Dla hodowli zawierającej NAP i przy obciążeniu reaktora heksanem o wartości $PL^0 = 64 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, uzyskano wartość sprawności eliminacji zanieczyszczenia $EC = 59 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Dla układu bez fazy hydrofobowej sprawność eliminacji wynosił $3,93 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ [33].

6. PRZYKŁADOWE KONFIGURACJE BIOREAKTORÓW STOSOWANYCH W PROCESACH OCZYSZCZANIA POWIETRZA

Na podstawie znajomości parametrów fizykochemicznych takich jak hydrofobowość, wartość stałej Henry'ego i toksyczność danego związku organicznego można wstępnie określić:

- jaki typ bioreaktora powinien być wybrany do prowadzenia procesu degradacji danego zanieczyszczenia (reaktor zawierający fazę wodną i ciekłą fazę hydrofobową lub układ z fazą wodną i polimerem),
- jakie mikroorganizmy powinny zostać wykorzystane w procesie biologicznego rozkładu zanieczyszczenia (zdolne do wzrostu w warunkach hydrofilowych lub hydrofobowych),
- jakie warunki procesowe powinny być zapewnione (skład pożywki hodowlanej, temperatura, ciśnienie, stopień natlenienia, pH, zakres stężeń zanieczyszczenia, zmiany zakresów stężeń, czas pracy jednostki).

W przypadku oczyszczania powietrza z LZO należy brać pod uwagę energochłonność procesu biologicznego oczyszczania powietrza. Zgodnie z przedstawioną poniżej Tabelą 5, najwyższe wartości szybkości transportu zanieczyszczenia w stosunku do zapotrzebowania energetycznego posiada bioreaktor strużkowy, kolejno reaktor air-lift i reaktor zbiornikowy. Dobrym wskaźnikiem, potwierdzającym przewagę ekonomiczną bioreaktorów strużkowych w procesach oczyszczania powietrza jest praca, w której porównano efektywności trzech konfiguracji reaktorów – reaktora zbiornikowego, reaktora air-lift oraz bioreaktora strużkowego [34].

Tabela 5. R_{max} - Szybkość transportu LZO, P_g/V – zapotrzebowanie mocy na jednostkę objętości reaktora [34]

Table 5. R_{max} - VOCs transfer rate, P_g/V – power demand per volume of the reactor [34]

Konfiguracja	R_{max} [$g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$]	P_g/V [$kW \cdot m^{-3}$]	$R_{max}/(P_g/V)$ [$g \cdot h^{-1} \cdot kW^{-1}$]
Bioreaktor strużkowy	104	0,01	7618
Bioreaktor air-lift	41	0,06	720
Bioreaktor zbiornikowy	88	21,91	4

Podczas modelowania abiotycznego reaktora z mieszadłem mechanicznym, zawierającego NAP stwierdzono, że bezwymiarowa wartość β , określająca sprawność transportu LZO z gazu do fazy ciekłej wynosi $\beta = 0,23 \div 0,19$ (gdzie wartość $\beta = 1$ oznacza całkowite usunięcie zanieczyszczenia z fazy gazowej). Możliwość zwiększania skali procesu w takiej konfiguracji jest ograniczona ze względu na znaczne nakłady mocy,

związane bezpośrednio z pracą mieszadła. Dla reaktora air-lift zawierającego NAP bezwymiarowa wartość β mieści się w zakresie $\beta = 0,77 \div 0,49$; dla abiotycznego bio-reaktora strużkowego zawierającego NAP wartość $\beta = 0,87 \div 0,58$ [34]. W tym porównaniu reaktorów znaczną przewagę wykazuje reaktor strużkowy, co dodatkowo potwierdza zużycie mocy dla poszczególnych konfiguracji reaktorów ($0,20 \div 15,00 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ – dla reaktora zbiornikowego; $0,02 \div 0,06 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ – dla reaktora air-lift, oraz dla reaktora strużkowego wartość $0,01 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$) [4].

Poniżej przedstawiono tabele, zawierające informacje odnośnie stopnia eliminacji zanieczyszczenia w warunkach stałego i zmiennego dozowania zanieczyszczenia.

Zawarta w Tabeli 6 wartość EC_{imp} określa procent wzrostu wydajności eliminacji zanieczyszczenia w stosunku do układu badawczego bez substancji hydrofobowej. Dla procesu biodegradacji dichlorometanu, wzrost wartości EC nie jest tak znaczny jak dla pozostałych przykładów, ze względu na duże stężenie zanieczyszczenia i duże obciążenia reaktora zanieczyszczeniem, co wpływa na obniżenie aktywności mikroorganizmów podczas przebiegu procesu.

Tabela 6. Przykładowe procesy z zastosowaniem NAP – stałe warunki operacyjne dla bioreaktorów zbiornikowych

Table 6. Examples of processes using NAP – fixed operating conditions of the stirred tank bioreactors

NAP	Ilość NAP w reaktorze %	LZO	Mikroorganizm	C_g^0 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	PL^0 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$	EC $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$	EC_{imp} %	Źródło
<i>Olej silikonowy</i>	10	CH_2Cl_2	<i>Hyphomicrobium KDM2 i KDM4</i>	8	450	325	160	[35]
<i>Olej silikonowy</i>	10	heksan	<i>Bakterie degradujące heksan</i>	2,1	64	60	1500	[33]
<i>Heptametylononan</i>	10	α -pinen	<i>Pseudomonas fluorescens NCIMB 11671</i>	0,4	24	19	1087	[16]

W przypadku zmiennego obciążenia reaktora zbiornikowego zanieczyszczeniem (Tabela 7), również widoczny jest wzrost wydajności eliminacji w stosunku do próby kontrolnej, nie zawierającej NAP.

Dla układu badawczego, zawierającego heksadekan jako fazę hydrofobową [36], nawet 17-krotny wzrost stężenia toluenu nie wywołał całkowitej inhibicji mikroorganizmów, odpowiedzialnych za biodegradację tego zanieczyszczenia. Dzięki obecności fazy hydrofobowej w reaktorze, w którym degradowano α -pinen [8], znaczny wzrost

stężenia zanieczyszczenia, trwający przez stosunkowo długi okres czasu, również nie wpłynął negatywnie na efektywność procesu.

Stąd wniosek, że dodatek NAP wpływa pozytywnie na stabilność procesu, zarówno przy nagłym i krótkotrwałym wzroście stężenia zanieczyszczenia, jak i długotrwałym obciążeniu reaktora nadmiarem substratu.

Tabela 7. Przykładowe procesy z zastosowaniem NAP – zmienne warunki operacyjne dla bioreaktorów zbiornikowych

Table 7. Examples of processes using NAP - variable operating conditions for stirred tank bioreactors

NAP	Ilość NAP w reaktorze %	LZO	PL^0 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	Wzrost stężenia	Zmiany stężenia, ilość godzin	EC $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	EC_{imp} %	Źródło
<i>Olej silikonowy</i>	5	<i>a-pinen</i>	80	$\times 12,5$	8	500	150	[8]
<i>n-heksadekan</i>	33	<i>toluen</i>	343	$\times 17$	1	2328	108	[36]

Dla bioreaktora typu air-lift dodatek substancji hydrofobowej nie wpłynął na wzrost efektywności procesu (Tabela 8). Przy znacznym obciążeniu złoża zanieczyszczeniem zaobserwowano wzrost efektywności reaktorów air-lift, jeśli układ badawczy zawierał ciekłą lub stałą fazę hydrofobową (Tabela 9). Te obserwacje potwierdzają zasadność stosowania NAP w reaktorach typu air-lift, szczególnie w przypadku zmiennego dozowania biodegradowalnych związków organicznych.

Tabela 8. Przykładowe procesy z zastosowaniem NAP – stałe warunki operacyjne dla bioreaktorów air-lift

Table 8. Examples of processes using NAP - fixed operating conditions for air-lift bioreactors

NAP	Ilość NAP w reaktorze %	LZO	Mikroorganizmy	C_g^0 $g \cdot m^{-3}$	PL^0 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	EC $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$	EC_{imp} %	Źródło
<i>Olej silikonowy</i>	10	<i>BTEX</i>	<i>Bakterie degradowujące BTEX</i>	0,8	20	19	0	[18]
<i>paciorki silikonowe</i>	10	<i>BTEX</i>	<i>Bakterie degradowujące BTEX</i>	0,8	20	19	0	

Tabela 9. Przykładowe procesy z zastosowaniem NAP – zmienne warunki operacyjne dla bioreaktorów air-lift

Table 9. Examples of processes using NAP - variable operating conditions for air-lift bioreactors

NAP	Ilość NAP w reaktorze %	LZO	PL ⁰ g·m ⁻³ ·h ⁻¹	Wzrost stężenia	Zmiany stężenia, ilość godzin	EC g·m ⁻³ ·h ⁻¹	EC _{imp} %	Źródło
<i>Olej silikonowy</i>	10	<i>BTEX</i>	20	×3	4	37,2	40	[18]
<i>Paciorki silikonowe</i>	10	<i>BTEX</i>	20	×3	4	38,6	43	

Zastosowanie oleju silikonowego w bioreaktorach strużkowych również poprawia ich efektywność (Tabela 10). Dla dużych stężeń zanieczyszczenia [35] poprawa wydajności eliminacji zanieczyszczenia jest niewielka, jednak dla niższych stężeń zanieczyszczenia [37,38] jest zauważalna.

Tabela 10. Przykładowe procesy z zastosowaniem NAP – stałe warunki operacyjne dla bioreaktorów strużkowych

Table 10. Examples of processes using NAP - fixed operating conditions for trickle bed bioreactors

NAP	Ilość NAP w reaktorze %	LZO	Mikroorganizmy	C _g ⁰ g·m ⁻³	PL ⁰ g·m ⁻³ ·h ⁻¹	EC g·m ⁻³ ·h ⁻¹	EC _{imp} %	Źródło
<i>Olej silikonowy</i>	10	<i>CH₂Cl₂</i>	<i>Hyphomicrobium KDM2 i KDM4</i>	13,8	550	200	25	[35]
<i>Olej silikonowy</i>	10	<i>styren</i>	<i>Sporothrix variecibatus</i>	2,2	400	350	120	[37]
<i>Olej silikonowy</i>	5	<i>α-pinen</i>	<i>Konsorcjum wyizolowane z biofiltra z obecnością grzyba Ophiostoma stenoce-ras</i>	7,7	464	464	100	[38]
<i>Olej silikonowy</i>	10	<i>metan</i>	<i>Konsorcjum metanotroficzne izolowane z osadu czynnego</i>	11,1	131	51	131	[39]

7. WNIOSKI I PODSUMOWANIE

W przypadku biofiltracji hydrofobowych LZO czynnikiem decydującym o efektywności procesu jest dostępność zanieczyszczenia dla mikroorganizmów. Stosowanie dodatku hydrofobowej cieczy do tradycyjnego układu hodowlanego umożliwia efektywniejszą degradację lotnych związków organicznych. W układach badawczych z NAP, ze względu na większą rozpuszczalność zanieczyszczenia w cieczy oraz większą dostępność tlenu w bioreaktorze, proces przebiega efektywniej w stosunku do konfiguracji tradycyjnych.

Prowadzenie procesu biofiltracji hydrofobowych LZO w reaktorze zbiornikowym nie jest opłacalne ekonomicznie dla dużych emisji zanieczyszczeń, bo zmiana skali aparatu wpływa na wysokie koszty prowadzenia procesu. Alternatywą dla reaktorów zbiornikowych są bioreaktory air-lift i bioreaktory strużkowe, gdzie możliwość zmiany skali aparatu nie jest czynnikiem ograniczającym zakres ich stosowania, a efektywność ekonomiczna jest wyższa niż dla reaktorów zbiornikowych.

Opracowanie metod oczyszczania powietrza z hydrofilowych LZO w bioreaktorach strużkowych jest dobrze opanowaną technologią, jednak biooczyszczanie powietrza ze związków hydrofobowych jest wyzwaniem, które wymaga przeprowadzenia kompleksowych badań.

Rozwój technologii biofiltracji hydrofobowych LZO z wykorzystaniem TBB jest przyszłością technik związanych z biologicznym oczyszczaniem powietrza z lotnych związków organicznych. Skuteczność tego typu bioreaktora dla układów z fazą wodną była wielokrotnie potwierdzona w literaturze. Dla konfiguracji TBB zawierających NAP, ilość doniesień na temat układów podziałowych jest znikoma. Dlatego celem dalszych badań powinno być prowadzenie biofiltracji hydrofobowych LZO w obecności wyselekcjonowanej NAP w badaniach długookresowych, potwierdzających możliwość stosowania tej technologii na szerszą skalę.

OZNACZENIA – SYMBOLS

a	– powierzchnia właściwa, $m^2 \cdot m^{-3}$ surface area,
C	– stężenie składnika, $kg \cdot m^{-3}$ component concentration,
EC	– zdolność eliminacji zanieczyszczenia, $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ elimination capacity of pollutant,
E_f	– współczynnik wzmocnienia, % enhancement factor,
H	– bezwymiarowa stała Henry'ego, dimensionless Henry's constant,
k	– współczynnik transportu masy, $m \cdot s^{-1}$ mass transfer coefficient,
OTR	– szybkość transportu tlenu, $mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oxygen transfer rate,

P	– moc, kW power,
PL	– obciążenie reaktora zanieczyszczeniem, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ pollutant load,
V	– objętość, m^3 volume,
β	– parametr określający sprawność transportu LZO z gazu do fazy ciekłej, parameter defining VOC transport efficiency from the gas to the liquid phase,

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

⁰	– dotyczy stanu początkowego, refers to initial state,
G, g	– dotyczy fazy gazowej, refers to gas phase,
imp	– dotyczy usprawnienia wartości, refers to improved value,
L, w	– dotyczy fazy ciekłej, refers to liquid phase,
max	– dotyczy wartości maksymalnej, refers to maximum value,
NAP	– dotyczy fazy hydrofobowej, refers to non aqueous phase,

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] DARRACQ G., COUVERT A., COURIOL C., AMRANE A., LE CLOIREC P., *Removal of hydrophobic volatile organic compounds in an integrated process coupling absorption and biodegradation–selection of an organic liquid phase*. Water Air Soil Pollut. 2012, 223, 4969.
- [2] DAUGULIS A.J. *Two-phase partitioning bioreactors: a new technology platform for destroying xenobiotics*. Trends Biotechnol. 2001, 19, 457.
- [3] SINGH D., FULEKAR M.H., *Benzene bioremediation using cow dung microflora in two phase partitioning bioreactor*. J. Hazard. Mater. 2010, 175, 336.
- [4] MUÑOZ R., DAUGULIS A.J., HERNANDEZ M., QUIJANO G., *Recent advances in two phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds*. Biotech. Adv. 2012, 30, 1707.
- [5] MALINOWSKI J.J., *Two-phase partitioning bioreactors in fermentation technology*. Biotech. Adv. 2001, 19, 525.
- [6] VRIONIS H.A., KROPINSKI M.A., DAUGULIS A.J., *Enhancement of two-phase partitioning bioreactor system by modification of the microbial catalyst: demonstration of concept*. Biotechnol. Eng. 2002, 79, 587.
- [7] HAGESTEIJN K.F.L., DAUGULIS A.J., *Passive/aggressive detoxification of continuous flow biotreatment systems using absorptive polymers: partitioning bioreactors treating transient phenol loadings*. Biotechnol. Lett. 2012, 34, 1817.
- [8] MONTES M., VEIGA M.C., KENNES C., *Effect of oil concentration and residence time on the biodegradation of α -pinene vapours in two-liquid phase suspended-growth bioreactors*. J. Biotechnol. 2012, 157, 554.
- [9] MORRISH J. L.E., DAUGULIS A.J., *Improved reactor performance and operability in the biotransformation of carveol to carvone using a solid–liquid two-phase partitioning bioreactor*. Biotechnol. Bioeng. 2008, 101, 946.
- [10] SENDOVSKI M., NIR N., FISHMAN A., *Bioproduction of 2-phenylethanol in a biphasic ionic liquid aqueous system*. Agric. Food Chem. 2010, 58, 2260.

- [11] GAO F., DAUGULIS A.J. *Bioproduction of the aroma compound 2-phenylethanol in a solid–liquid two-phase partitioning bioreactor system by Kluyveromyces marxianus*. *Biotechnol. Bioeng.* 2009, 104, 332.
- [12] BAUMANN M.D., DAUGULIS A.J., JESSOP P.G., *Phosphonium ionic liquids for degradation of phenol in a two-phase partitioning bioreactor*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005, 67, 131.
- [13] YEOM S.H., DAUGULIS A.J., *Benzene degradation in a two-phase partitioning bioreactor by Alcaligenes xylosoxidans Y234*. *Process Biochem.* 2001, 36, 765.
- [14] DARRACQ G., COUVERT A., COURIOL C., AMRANE A., THOMAS D., DUMONT E., ANDRES Y., LE CLOIREC P., *Silicone oil: an effective absorbent for the removal of hydrophobic volatile organic compounds*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010, 85, 309.
- [15] HERNANDEZ M., VILLAVARDE S., QUIJANO G., MUÑOZ R., THALASSO F., DAUGULIS A.J., *A comparative study of solid and liquid non-aqueous phases for the biodegradation of hexane in two-phase partitioning bioreactors*. *Biotechnol. Bioeng.* 2010, 106, 731.
- [16] MUÑOZ R., CHAMBAUD M., BORDEL S., VILLAVARDE S., *A systematic selection of the non-aqueous phase in a bacterial two liquid phase bioreactor treating α -pinene*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2008, 79, 33.
- [17] QUIJANO G., HERNANDEZ M., THALASSO F., MUÑOZ R., VILLAVARDE S., *Two-phase partitioning bioreactors in environmental biotechnology*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009, 84, 829.
- [18] LITTLEJOHNS J.V., DAUGULIS A.J., *A two-phase partitioning airlift bioreactor for the treatment of BTEX contaminated gases*. *Biotechnol. Bioeng.* 2009, 103, 6.
- [19] MONTES M., VEIGA M.C., KENNES C., *Influence of solid polymers on the response of multi-phase bioreactors treating α -pinene-polluted air*. *New Biotechnol.* 2014, 31, 5.
- [20] QUIJANO G., COUVERT A., AMRANE A., DARRACQ G., COURIOL C., LE CLOIREC PIERRE., PAQUIN L., CARRIE D., *Potential of ionic liquids for VOC absorption and biodegradation in multiphase systems*. *Chem. Eng. Sci.* 2011, 66, 2707.
- [21] ZHAO D., LIAO Y., ZHANG Z., *Toxicity of ionic liquids*. *Clean.* 2007, 35, 42.
- [22] PARK S., KAZLAUSKAS R.J., *Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green technology*. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2003, 14, 432.
- [23] PARENT J.S., CAPELA M., DAFOE J.T., DAUGULIS A.J., *A first principles approach to identifying polymers for use in two-phase partitioning bioreactors*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2012, 87, 1059.
- [24] TOMEI M.C., RITA S., ANGELUCCI D. M., ANNESINI M.C., DAUGULIS A.J., *Treatment of substituted phenol mixtures in single phase and two-phase solid–liquid partitioning bioreactors*. *J. Hazard. Mater.* 2011, 191, 190.
- [25] MONTES M., DAUGULIS A.J., VEIGA M.C., KENNES C., *Characterization of absorbent polymers for the removal of volatile hydrophobic pollutants from air*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2011, 86, 47.
- [26] QUIJANO G., MUÑOZ R., ORDAZ A., THALASSO F., *New insights on O_2 uptake mechanisms in two-phase partitioning bioreactors*. *Biotechnol. Lett.* 2010, 32, 223.
- [27] FOLESCU E., FERREIRA A., ROCHA F., TEIXEIRA J.A., *Enhancement of oxygen mass transfer in pneumatical bioreactors using n-dodecane as oxygen-vector*. *Environ. Eng. Manag. J.* 2012, 11, 11, 1953.
- [28] DUMONT E., ANDRÉS Y., LE CLOIREC P., *Effect of organic solvents on oxygen mass transfer in multiphase systems: application to bioreactors in environmental protection*. *Biochem. Eng. J.* 2006, 30, 245.
- [29] ALDRIC J.M., LECOMTE J.P., THONART P., *Study on mass transfer of isopropylbenzene and oxygen in a two-phase partitioning bioreactor in the presence of silicone oil*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2009, 153, 67.
- [30] MUÑOZ R., GAN E.I.H.H., HERNÁNDEZ M., QUIJANO G., *Hexane biodegradation in two-liquid phase bioreactors: High-performance operations based on the use of hydrophobic biomass*. *Biochem. Eng. J.* 2013, 70, 9.

- [31] MUÑOZ R., QUIJANO G., REVAH S., *Two-phase partitioning bioreactors: towards a new generation of high-performance biological processes for VOC and CH₄ abatement*. *Electronic Journal of Energy and Environment* 2014, 2, 1.
- [32] HERNÁNDEZ M., MUÑOZ R., *Long-term influence of the presence of a non-aqueous phase on the cell surface hydrophobicity of Pseudomonas in two-phase partitioning bioreactors*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011, 89, 1573.
- [33] HERNANDEZ M., QUIJANO G., MUÑOZ R., *Key role of microbial characteristics on the performance of VOC biodegradation in two-liquid phase bioreactors*. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 4059.
- [34] HERNÁNDEZ M., QUIJANO G., MUÑOZ R., BORDEL S., *Modeling of VOC mass transfer in two-liquid phase stirred tank, biotrickling filter and airlift reactors*. *Chem. Eng. J.* 2011, 172, 961.
- [35] BAILÓN L., NIKOLAUSZ M., KÄSTNER M., VEIGA M.C., KENNES C., *Removal of dichloromethane from waste gases in one- and two-liquid-phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters*. *Water Res.* 2009, 43, 11.
- [36] BOUDREAU N.G., DAUGULIS A.J., *Transient performance of two-phase partitioning bioreactors treating a toluene contaminated gas stream*. *Biotechnol. Bioeng.* 2006, 94, 3, 448.
- [37] RENE E.R., MONTES M., VEIGA M.C., KENNES C., *Styrene removal from polluted air in one and two-liquid phase biotrickling filter: Steady and transient-state performance and pressure drop control*. *Bioresource Technol.* 2011, 102, 6791.
- [38] MONTES M., VEIGA M.C., KENNES C., *Two-liquid-phase mesophilic and thermophilic biotrickling filters for the biodegradation of α -pinene*. *Bioresource Technol.* 2010, 101, 9493.
- [39] ROCHA-RIOS J., BORDEL S., HERNÁNDEZ S., REVAH S., *Methane degradation in two-phase partition bioreactors*. *Chem. Eng. J.* 2009, 152, 289.

RAFAL SARZYŃSKI, JOANNA KALETA, HANNA KOLARCZYK

IMPROVEMENT OF VOCS BIOFILTRATION IN BIOREACTORS CONTAINING PARTITIONING PHASE WITH HYDROPHOBIC PROPERTIES

Elimination capacity of hydrophobic and moderately hydrophobic VOCs in the process of biofiltration is limited, due to the transport resistance of contaminants in the aqueous phase. The use of bioreactors containing additional, non aqueous phase may provide stable operational conditions and high conversion of hydrophobic pollutants. Application of two-phase partitioning bioreactors, results in the solution of several operational problems – it improves the stability of the reactor in case of fluctuating substrate loadings, prevents the process inhibition, when excessive amount of substrate, intermediate metabolites and products is present in the bioreactor. Non Aqueous Phase (NAP), as a key component of the partitioning bioreactors may be present as a liquid or solid phase. In the case of liquid, number of NAPs is narrowed to several representative types of hydrophobic liquids. For NAPs with solid nature (polymer, copolymer or blend of polymers or materials having the desired properties) there are much more choices. The most commonly used liquid NAP is a silicone oil. The addition of NAP is dictated by the ease of separation of these materials from aqueous solutions, their significant stability and durability, and resistance for biodegradation. The polymer and liquid NAP, in the case of excessively high content of the substrate in the system, acts as a buffering agent. On the other hand, the diffusion coefficients of VOCs in the solid NAPs are 500 times lower than for liquid NAPs. Application of solid NAPs has a purpose only, when unstable substrate concentration exist in bioreactor. The character of used biomass is also important, because the process of biodegradation may take place both in the aqueous phase and the hydrophobic phase. Reports in the literature confirm the possibility of application microorganisms with

hydrophobic properties. The activity of the hydrophobic biomass is higher than the hydrophilic one. In addition, hydrophobic character of cells can be an induced parameter during cells growth. Considering the issue of energy demands and effectiveness in VOCs abatement the best economic characteristics has trickle bed bioreactor, successively airlift bioreactor and stirred tank bioreactor. Containing NAP bioreactors, due to the higher solubility of contaminants in the liquid and greater availability of oxygen, have better effectiveness in comparison to the conventional configuration without NAP. The further development of hydrophobic VOCs biofiltration, by using trickle bed bioreactors is the future of biological waste air purification techniques. The performance of TBB in VOC biofiltration has been repeatedly confirmed in the literature, but in the case of hydrophobic compounds, the number of reports in the literature is limited. Therefore, the goal of research should be the determination of the biofiltration process stability, in the presence of silicone oil, during long-term studies in TBB.

WALDEMAR KRAJEWSKI¹, KRYSZTOF KALINOWSKI², WINCENTY TUREK³

WPLYW ODCHYLEŃ PARAMETRÓW PROCESU OD PARAMETRÓW OPTYMALNYCH NA PRACĘ NOŚNIKÓW KATALIZATORÓW W REAKTORACH WIELORUROWYCH

¹ Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

² Wyższa Szkoła Informatyki i Zarządzania, ul. Legionów 81, 43-300 Bielsko-Biała

³ Politechnika Śląska, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, ul. M. Strzody 9,
44-100 Gliwice

Katalizatory wanadowo-tytanowe osadzone na nośnikach strukturalnych pracują w przemysłowych reaktorach wielorurkowych najczęściej w warunkach odchylonych od parametrów optymalnych. W rezultacie obserwowane są różnice w wydajnościach procesu w poszczególnych rurach reaktora. Przedstawiono wpływ odchylenia od parametrów optymalnych na charakterystyki cieplno-przepływowe katalizatorów strukturalnych. Zastosowano kryterium minimalnej generacji entropii.

Vanadium-titanium catalysts deposited on structural carriers work in industrial multi-tubular reactors most often in conditions deviated from optimum parameters. As a result we observe distinct differences in productivities of the process in individual tubes of the reactor. The effect of deviations from optimum parameters on thermal-flow characteristics of structural catalysts has been presented. A criterion of the minimum generation of the entropy was applied.

1. WPROWADZENIE

Procesy przemysłowe selektywnego katalitycznego utleniania w fazie gazowej o-ksylenu do bezwodnika ftalowego lub n-butanu do maleinowego w reaktorach wielorurkowych są ciągle intensyfikowane [1, 2]. Najnowsze katalizatory są badane w jednostkowych reaktorach rurkowych i dla nich są ustalane optymalne warunki prowadzenia reakcji. Jednakże po umieszczeniu tych katalizatorów w kilkunastu do kil-

kudziesięciu tysięcy rurek w reaktorze przemysłowym, nie udaje się uzyskać wyznaczonej w warunkach laboratoryjnych, optymalnej zdolności produkcyjnej i selektywności; bowiem w wielu rurkach nie można utrzymać optymalnych warunków prowadzenia procesu. W kilkuletnich okresach pracy reaktora przemysłowego spada aktywność i selektywność katalizatora [3]. W wielu rurkach ziarna katalizatora pękają lub są zgniatane i wysokość złoża maleje. Kawałki zniszczonego złoża często blokują przepływ przez rurki reaktora.

Reaktor przemysłowy jest umieszczony w ciągu technologicznym [4]. Zakłócenia pracy pozostałych aparatów powodują również odchylenia parametrów pracy reaktora. Omówiono to szczegółowo w sprawozdaniu [5]. Aby nie zwiększać objętości pracy, nie zamieszczono w artykule tych rozważań.

Celem pracy jest określenie wpływu przypadkowych zmian parametrów wypełnienia i punktu pracy reaktora (wysokość złoża, temperatura wlotowa reagentów na złożo, temperatura ścianek rur, ciśnienie na wylocie ze złoża) na moduły określające poprawność pracy reaktora, takich jak liczba Reynoldsa, liczba Nusselta czy liczba Bejana. Z kolei te moduły mają wpływ na zdolność produkcyjną i selektywność przemysłowego reaktora wielorurkowego.

2. METODYKA BADAŃ I OBLICZEŃ

Opracowano nowe stale chromowo-glinowe 00H20J5 i powstała możliwość konstruowania lepszych metalowych nośników katalizatorów. W pracy [6] przedstawiono kilkanaście takich nośników. Dla tych nośników wykonano pomiary wymiany ciepła i oporów przepływu. Charakterystyki cieplno-przepływowe nośników zamieszczono w tabeli 1. Pomiary wykonywano w rurze o średnicy $D = 25,4$ mm i wysokości 0,6 m. Przez rurę tłoczono powietrze. Przyjęto średnicę obliczeniową $D = 25,4$ mm i liczbę Reynoldsa zdefiniowaną wzorem $Re = GD/\eta$. Liczby Reynoldsa zmieniano w zakresie 1000 - 10000. W pomiarach temperatura wlotowa powietrza zmieniała się w granicach 292 - 322 K, a temperatura ścianki rury 324 - 458 K.

Średnie arytmetyczne wartości parametrów w pomiarach wynosiły:

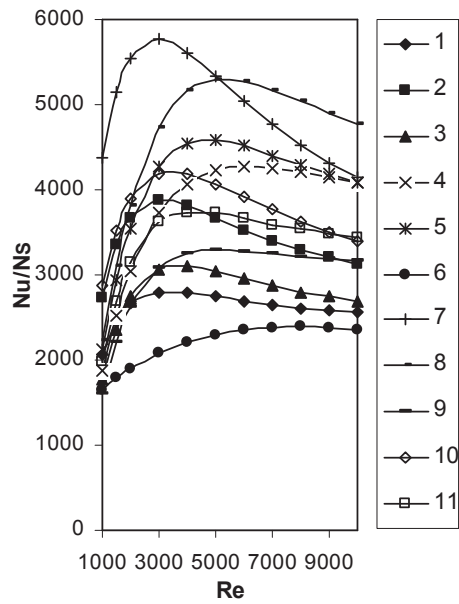
$$\begin{aligned}L_m &= 0,6 \text{ m} \\P_m &= 101,325 \text{ kPa} \\T_{in,m} &= 315 \text{ K} \\T_{w,m} &= 398 \text{ K}\end{aligned}\tag{1}$$

Ponieważ mamy do dyspozycji dużą ilość różnych typów nośników katalizatorów, powstaje problem wyboru najlepszego nośnika dla danego procesu. Jednocześnie trzeba uzasadnić, iż jest to rzeczywiście najlepsze rozwiązanie. Należy dobierać nośniki o jak największej intensywności wymiany ciepła i jednocześnie przy minimalnej szybkości generacji entropii. Poszukuje się nośników charakteryzujących się największym stosunkiem liczb Nusselta do bezwymiarowej szybkości

Tabela 1. Charakterystyki cieplno-przepływowe nośników [6]
 Table 1. The heat-flow characteristics of carriers [6]

Nr	Charakterystyka nośnika	a, m ² /m ³	ε, m ³ /m ³	Współczynnik oporu hydraulicznego	Liczba Nusselta
1	Żebro spiralne φ=24,3 nawinięte na rurze φ _r =10. Skok żebra 7,5 mm, grubość 0,5 mm	238	0,803	f=1116,9 Re ^{-0,46}	Nu=0,0538 Re ^{0,930}
2	Pierścienie metalowe Raschiga φ5,1x5x0,25 mm usypane	905	0,892	f=190,4 Re ^{-0,285}	Nu=0,0604 Re ^{0,927}
3	Powierzchnia śrubowa jednozwojna wykonana z drutu; do wnętrza kanału śrubowego ze zwiniętego drutu wsunięto półpierścienie z folii φ _w /φ _z =7,8/24,4 g=0,05	408	0,946	f=87,53 Re ^{-0,184}	Nu=0,0252 Re ^{1,017}
4	Rozetki metalowe (20 listków φ=26, h=22, g=0,05) z wbudowanym rdzeniem o kształcie kropli (φ=11,8, h=19,1) ułożone naprzemiennie z pierścieniami (φ _w /φ _z =16/25,3 g=0,05)	857	0,858	f=80,09 Re ^{-0,279}	Nu=0,0442 Re ^{0,94}
5	Dwie rozetki metalowe (20 listków φ=26, h=10, g=0,05) ułożone naprzemiennie z pierścieniami (φ _w /φ _z =16/25,3 g=0,05)	963	0,976	f=44,13 Re ^{-0,171}	Nu=0,0295 Re ^{1,004}
6	Dwie rozetki metalowe (20 listków φ=26, h=10, g=0,05) ułożone naprzemiennie z pierścieniami wyoblonymi typ A (φ _w /φ _z =14,1/24,3 h=2,0 g=0,3)	896	0,974	f=14,45 Re ^{-0,118}	Nu=0,0755 Re ^{0,873}
7	Rozetki (20 listków φ=26, h=10, g=0,05) i pierścienie wyoblone typ B (φ _w /φ _z =11,8/22,4 h=2,2 g=0,3)	918	0,956	f=62,34 Re ^{-0,216}	Nu=0,156 Re ^{0,820}
8	Rozetki metalowe (20 listków φ=26, h=10, g=0,05) i pierścienie wyoblone typ A (φ _w /φ _z =14,1/24,3 h=2,0 g=0,3)	903	0,959	f=22,55 Re ^{-0,129}	Nu=0,0338 Re ^{0,986}
9	Pierścienie metalowe z wewnętrznym listkiem φ4,5x5x0,05mm usypane	1504	0,925	f=209,5 Re ^{-0,298}	Nu=0,018 Re ^{1,058}
10	Pierścienie ceramiczne Rashiga z zaokrąglonymi krawędziami φ7x7x1,5 mm usypane	750	0,537	f=116,7 Re ^{-0,272}	Nu=0,0933 Re ^{0,864}
11	Półpierścienie ceramiczne φ10x6x2 mm usypane	690	0,546	f=155,5 Re ^{-0,262}	Nu=0,0217 Re ^{1,048}

Oznaczenia: a- powierzchnia jednostkowa nośnika; ε- porowatość; φ- średnica, mm; φ_w, φ_z –średnica wewnętrzna, zewnętrzna, mm; g- grubość folii, mm; h- wysokość lub skok śruby, mm



Rys. 1. Zależność wielkości bezwymiarowej Nu/N_s od liczby Reynoldsa dla nośników podanych w tabeli 1

Fig.1. The Reynolds number relationship of the dimensionless term Nu/N_s on Reynolds number for the studied carriers described in Table 1

generacji entropii. Dysponując wynikami obliczeń przy takim kryterium, łatwo można uzyskać wyniki przeliczyć na inne przypadki. np. uwzględniające egzergie lub minimum kosztów ekonomicznych [7].

3. WYZNACZANIE MAKSYMALNYCH WARTOŚCI STOSUNKU LICZB NUSSELT A DO BEZWYMIAROWEJ SZYBKOŚCI GENERACJI ENTROPII

Szybkość generacji entropii przy przepływie w kanale, zgodnie z pracą [8] wyraża się wzorem:

$$\dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 \quad (2)$$

gdzie: szybkość generacji entropii przez opory przepływu wynosi:

$$\dot{S}_1 = \frac{2f \dot{m} c_p Ec}{D/L} \quad (3)$$

i szybkość generacji entropii przez wymianę ciepła:

$$\dot{S}_2 = \frac{(q^2 / L)D}{4T_m^2 \dot{m} c_p St} \quad (4)$$

Symbolem Ec oznaczono liczbę Eckerta, a St jest liczbą Stanton.
Wprowadzono liczbę Bejana:

$$Be = \dot{S}_2 / (\dot{S}_1 + \dot{S}_2) \quad (5)$$

oraz bezwymiarową szybkość generacji entropii:

$$N_S = \dot{S} / \dot{m} c_p \quad (6)$$

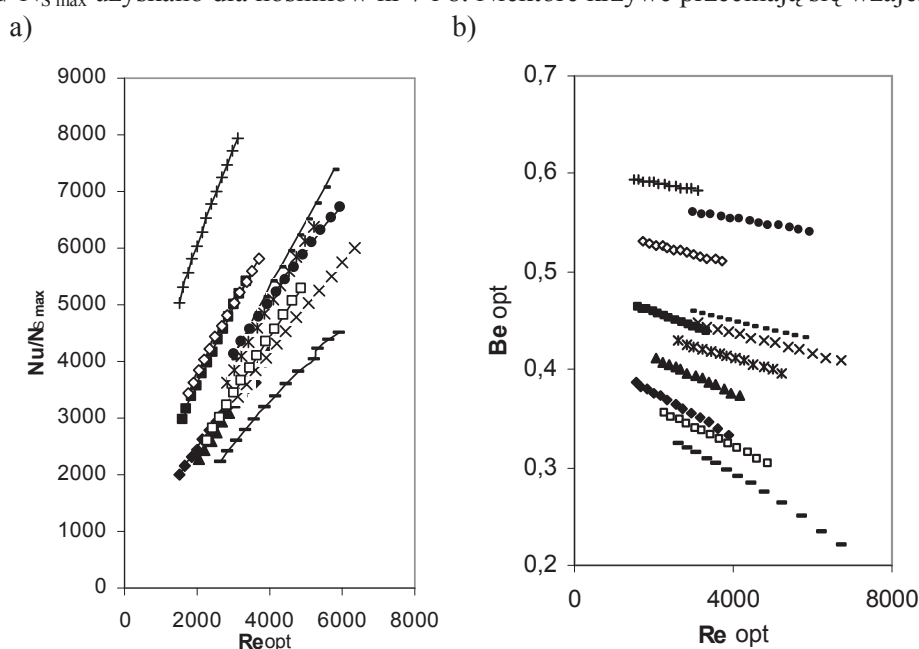
Wartości stosunku liczb Nusselta do bezwymiarowej szybkości generacji entropii Nu/N_S wyznaczano korzystając z korelacji liczb Nusselta i współczynników oporów przepływu podanych w tabeli 1. W pierwszej kolejności wykonano obliczenia przy wysokości złoża $L_m = 0,6$ m, temperaturze wlotowej powietrza na złożu $T_{in,m} = 315$ K, temperaturze ścianki $T_{w,m} = 398$ K i ciśnieniu na wylocie ze złoża $P_m = 101,325$ kPa. Otrzymano zależności Nu/N_S od liczb Reynoldsa dla 11 nośników i przedstawiono je na rys. 1. Kolejne nośniki z tabeli 1 opisano symbolami podanymi na tym rysunku. Dla każdego nośnika istnieje maksymalna wartość stosunku Nu/N_S oznaczana symbolem $Nu/N_{S \max}$.

Przy tej wartości uzyskuje się najbardziej intensywne chłodzenie złoża katalitycznego przy minimalnej ilości generowanej entropii. Dla wartości $Nu/N_{S \max}$ liczba Reynoldsa wynosi Re_{opt} . Z tej liczby wyznacza się natężenie przepływu reagentów dla którego uzyskuje się bardzo intensywne chłodzenie złoża katalitycznego.

Najwyższe wartości $Nu/N_{S \max}$ obserwowano dla nośnika nr 7, składającego się z rozetek i pierścieni wyoblonych typu B, następnie dla nośnika nr 8 i dalej dla nośników nr 5, 4, 10, 2, 11, 9, 3, 1 oraz 6. Wykresy w pobliżu maksimum mają niewielką krzywiznę. Nośniki w pobliżu Re_{opt} pracują dosyć blisko optymalnych warunków. Celowe jest więc podawanie wartości $Nu/N_{S \max}$ i Re_{opt} dla wszystkich nośników. Dla pełnego opisu procesu niezbędne jest również wyznaczenie optymalnych liczb Bejana Be_{opt} , opisujących stosunek ilości entropii generowanej przez wymianę ciepła do całkowitej ilości generowanej entropii.

4. ZALEŻNOŚĆ $Nu/N_{S\max}$ ORAZ OPTYMALNYCH LICZB REYNOLDSA I BEJANA OD PARAMETRÓW PROCESU

Wartości $Nu/N_{S\max}$, Re_{opt} i Be_{opt} zależą od parametrów procesu, takich jak ciśnienie na wylocie ze złoża, długość złoża, temperatura wlotowa powietrza i temperatura ścianki. Wprowadzono ciśnienie bezwymiarowe $p = P/P_m$, gdzie $P_m = 101,325$ kPa. Wyznaczono wartości $Nu/N_{S\max}$ kolejno dla ciśnień bezwymiarowych na wylocie ze złoża 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1,0; 1,05; 1,1; 1,15; 1,2; 1,25; 1,3; 1,35; 1,4 dla 11 nośników. Wyniki dla $Nu/N_{S\max}$ przedstawiono na rys. 2a. Długość złoża wynosiła 0,8 m, średnica rury 25,4 mm, temperatura wlotowa powietrza na złożu 315 K i temperatura ścianki rury 398 K. Poszczególne nośniki są oznaczone symbolami jak na rys. 1. Punkty połączone liniami i uzyskano krzywe rosnące. Lewe skrajne punkty na krzywych wyznaczono dla $p=0,8$, a prawe skrajne przy $p=1,4$. Ze wzrostem ciśnienia bezwymiarowego wielkości $Nu/N_{S\max}$ i Re_{opt} powiększają się. Najwyższe wartości $Nu/N_{S\max}$ uzyskano dla nośników nr 7 i 8. Niektóre krzywe przecinają się wzajemnie.



Rys. 2. Zależność maksymalnej wartości liczby bezwymiarowej $Nu/N_{S\max}$ oraz optymalnej liczby Bejana od optymalnej liczby Reynoldsa dla nośników podanych w tabeli 1 i na rys. 1 dla bezwymiarowych ciśnień na wylocie ze złoża $P=0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1,0; 1,05; 1,1; 1,15; 1,2; 1,25; 1,3; 1,35; 1,4$.

a) $Nu/N_{S\max}$, b) optymalna liczba Bejana Be_{opt}

Fig. 2. Optimum Reynolds number relationship of maximum dimensionless term $Nu/N_{S\max}$ or optimum Bejan number Be_{opt} on optimal Reynolds number, respectively, for the carriers described in Table 1 and Fig. 1 and the dimensionless outlet air pressure $P=0.8; 0.85; 0.9; 0.95; 1.0; 1.05; 1.1; 1.15; 1.2; 1.25; 1.3; 1.35; 1.4$. a) Dimensionless term $Nu/N_{S\max}$, b) Optimum Bejan number Be_{opt}

Dla wyznaczonych wielkości Re_{opt} obliczono odpowiadające im optymalne liczby Bejana Be_{opt} . Przedstawiono je na rys. 2b. Lewe skrajne punkty wyznaczono przy $p=0,8$, a prawe skrajne - dla $p=1,4$. Ze wzrostem ciśnienia bezwymiarowego wartości Re_{opt} powiększają się, a wielkości Be_{opt} maleją. Najwyższe wartości Be_{opt} uzyskano dla nośników nr 7 i 6.

Następnie wykonano obliczenia wartości Re_{opt} , $Nu/N_{S\ max}$ i Be_{opt} dla 533 różnych parametrów procesu.

5. KORELACJE DLA $Nu/N_{S\ max}$ ORAZ OPTYMALNYCH LICZB REYNOLDSA I BEJANA

Przy wyznaczaniu korelacji wprowadzono wielkości bezwymiarowe w odniesieniu do wartości średnich tych parametrów stosowanych w pomiarach. Bezwymiarową długość złoża, bezwymiarowe ciśnienie, bezwymiarową temperaturę wlotową na złożu i bezwymiarową temperaturę ścianki określają wzory:

$$\begin{aligned} l &= L/L_m \\ p &= P/P_m \\ t_{in} &= T_{in}/T_{in,m} \\ t_w &= T_w/T_{w,m} \end{aligned} \quad (7)$$

gdzie L_m , P_m , $T_{in,m}$ i $T_{w,m}$ podano w zależności (1).

Uzyskano korelację na optymalną wartość liczby Reynoldsa dla 11 nośników:

$$Re_{opt} = a_o l^a p^b t_{in}^c t_w^d \quad (8)$$

Korelacja jest funkcją 4 parametrów procesu. Dla tej korelacji stałe a_o , a , b , c i d dla 11 nośników podano w tabeli 5 w pracy [9].

Korelację na optymalną wartość $Nu/N_{S\ max}$ oraz optymalną wartość liczby Bejana opisują wzory:

$$Nu / N_{S\ max} = A_o l^A p^B t_{in}^C t_w^D \quad (9)$$

$$Be_{opt} = \alpha_o l^\alpha p^\beta t_{in}^\gamma t_w^\delta \quad (10)$$

Dla korelacji dla $Nu/N_{S\ max}$, stałe A_o , A , B , C i D oraz dla korelacji (10) na Be_{opt} , wartości stałych α_o , α , β , γ i δ dla 11 nośników także zamieszczono w tabeli 4 i 5 w pracy [9]. Aby nie zwiększać objętości publikacji, tych stałych nie zamieszczono w obecnej pracy. Korelacje (8) - (10) opisują wielkości Re_{opt} , $Nu/N_{S\ max}$ i Be_{opt} z dokładnością kilku procent.

6. WPŁYW ODCHYLEŃ PARAMETRÓW PROCESU OD WIELKOŚCI OPTYMALNYCH NA PRACĘ NOŚNIKÓW KATALIZATORÓW

W dalszej części pracy określono wpływ odchylenia parametrów procesu od parametrów optymalnych na intensywność wymiany ciepła w złożu katalitycznym. Przyjęto, iż dla nośników optymalne parametry pracy są następujące: optymalna długość złoża $L_o = 0,6$ m, ciśnienie na wylocie ze złoża $P_o = 101,325$ kPa, temperatura wlotowa na złożu $T_{in,o} = 315$ K, temperatura ścianek rur $T_{w,o} = 398$ K.

W kolejnej pracy zostaną przedstawione wyniki, w których te parametry będą przyjmować dowolne wartości. Obecnie, aby nie powiększać objętości pracy, tych wyników nie zamieszczono.

Wprowadzono zmienne bezwymiarowe:

$$\begin{aligned} l_o &= L/L_o \\ p_o &= P/P_o \\ t_{in,o} &= T_{in}/T_{in,o} \\ t_{w,o} &= T_w/T_{w,o} \end{aligned} \quad (11)$$

Obecnie bezwymiarowe optymalne parametry procesu wyrażają się wzorami: $l_o=1$, $p_o = 1$, $t_{in,o} = 1$ i $t_{w,o} = 1$. Optymalna liczba Reynoldsa dla tych parametrów wynosi:

$$Re_{opt,o} = Re_{opt}(l_o, p_o, t_{in,o}, t_{w,o}) \quad (12)$$

Maksymalną wartość stosunku liczb Nusselta do bezwymiarowej szybkości generacji entropii oraz optymalną wartość liczby Bejana opisują funkcje:

$$Nu/N_{Smax,o} = Nu/N_{Smax}(l_o, p_o, t_{in,o}, t_{w,o}) \quad (13a)$$

$$Be_{opt,o} = Be_{opt}(l_o, p_o, t_{in,o}, t_{w,o}) \quad (13b)$$

Rozpatrzono przypadek, gdy w rurkach przemysłowego reaktora wielorurowego bezwymiarowa wysokość złoża, ciśnienie bezwymiarowe odchylają się od wartości optymalnych w granicach od -20% do 20%, a bezwymiarowa temperatura wlotowa i temperatura ścianki w granicach od -7,5% do 7,5%.

Wprowadzono moduły bezwymiarowych odchylenia parametrów procesu od wielkości optymalnych:

$$\begin{aligned} \Delta l &= |l - l_o| \\ \Delta p &= |p - p_o| \\ \Delta t_{in} &= |t_{in} - t_{in,o}| \\ \Delta t_w &= |t_w - t_{w,o}| \end{aligned} \quad (14)$$

Odchylenia parametrów procesu zmieniano w zakresach:

$$\begin{aligned}\Delta l &= 0 - 0,2 \\ \Delta p &= 0 - 0,2 \\ \Delta t_{in} &= 0 - 0,075 \\ \Delta t_w &= 0 - 0,075\end{aligned}\quad (15)$$

Dla wartości $l=1+\Delta l$, $p=1+\Delta p$, $t_{in}=1+\Delta t_{in}$ oraz $t_w=1+\Delta t_w$ wyznaczono maksymalną wartość $Nu/N_{S\max}$. Dla tej wartości odczytano optymalną liczbę Reynoldsa Re_{opt} , oraz liczbę Bejana Be_{opt} . Z optymalnej liczby Reynoldsa wyznacza się optymalne natężenie przepływu reagentów w rurach reaktora.

Dla każdego punktu z podanego zakresu odchyłeń parametrów (15) można określić $Nu/N_{S\max}$, Re_{opt} i Be_{opt} .

W przemysłowych reaktorach wielorurowych małe odchylenia od optymalnych parametrów l_o , p_o , $t_{in,o}$ i $t_{w,o}$ są cały czas obserwowane. Natomiast większe odchylenia są niewskazane i należy je jak najszybciej usunąć. Najczęściej spotykany jest tu rozkład normalny prawdopodobieństwa odchyłeń parametrów procesu od warunków optymalnych, wyznaczonych przy l_o , p_o , $t_{in,o}$ i $t_{w,o}$. Taki problem będzie rozpatrywany w dalszej części pracy.

Rozkład normalny prawdopodobieństwa jednej zmiennej określa wzór [10]:

$$N(m, \sigma) = (1/(\sqrt{2\pi}\sigma) \exp(-((x - m)^2 / (2\sigma^2)))) , \quad (16)$$

gdzie σ jest odchyleniem standardowym.

W rozpatrywanym obecnie przypadku punkt m zależy od czwórki liczb $l_o=1$, $p_o=1$, $t_{in}=1$ i $t_w=1$. W miejsce wyrażenia $(x - m)^2$, wpisano $(l - 1)^2 + (p - 1)^2 + (t_{in} - 1)^2 + (t_w - 1)^2$. Wprowadzono funkcję:

$$f(l, p, t_{in}, t_w, \sigma) = \exp(-((l - 1)^2 + (p - 1)^2 + (t_{in} - 1)^2 + (t_w - 1)^2) / (2\sigma^2)) \quad (17)$$

Uzyskano zależność na wartość średnią z liczb Reynoldsa przy normalnym rozkładzie prawdopodobieństwa:

$$\begin{aligned}Re_{opt,m} &= \\ & (1/(16 \Delta l \Delta p \Delta t_{in} \Delta t_w)) \int_{1-\Delta l}^{1+\Delta l} \int_{1-\Delta p}^{1+\Delta p} \int_{1-\Delta t_{in}}^{1+\Delta t_{in}} \int_{1-\Delta t_w}^{1+\Delta t_w} f(l, p, t_{in}, t_w, \sigma) Re_{opt} dT_w dT_{in} dP dL\end{aligned}\quad (18)$$

Analogicznie wartość średnią z wielkości $Nu/N_{S\max}$ i wartość średnią z optymalnych liczb Bejana przy normalnym rozkładzie prawdopodobieństwa opisują wzory:

$$Nu / N_{S_{\max,m}} =$$

$$(1/(16\Delta l \Delta p \Delta t_{in} \Delta t_w)) \int_{1-\Delta l}^{1+\Delta l} \int_{1-\Delta p}^{1+\Delta p} \int_{1-\Delta t_{in}}^{1+\Delta t_{in}} \int_{1-\Delta t_w}^{1+\Delta t_w} f(l, p, t_{in}, t_w, \sigma) (Nu / N_{S_{\max}}) dt_w dt_{in} dp dl$$
(19)

$$Be_{opt,m} =$$

$$(1/(16 \Delta l \Delta p \Delta t_{in} \Delta t_w)) \int_{1-\Delta l}^{1+\Delta l} \int_{1-\Delta p}^{1+\Delta p} \int_{1-\Delta t_{in}}^{1+\Delta t_{in}} \int_{1-\Delta t_w}^{1+\Delta t_w} f(l, p, t_{in}, t_w, \sigma) Be_{opt} dT_w dT_{in} dP dL$$
(20)

W granicznym przypadku, gdy σ dąży do dużych wartości, uzyskuje się jednostajny rozkład prawdopodobieństwa (rozkład prostokątny, rozkład równomierny). W tym przypadku odchylenia parametrów procesu od warunków optymalnych przy $l_0, p_0 = 1, t_{in,0} = 1$ i $t_{w,0} = 1$ są jednakowe w całym podanym zakresie zmienności parametrów.

Jeżeli odchylenie standardowe σ osiąga wartość 2, to odchylenie od jednostajnego rozkładu prawdopodobieństwa jest niewielkie i wynosi tylko 2,6%. Powyżej tej wielkości to odchylenie jest bardzo małe.

Wprowadzono odchylenia liczb Reynoldsa i Bejana oraz stosunku liczb Nusselta do szybkości generacji entropii od wartości optymalnych:

$$\Delta Re^* = 1 - Re_{opt,m} / Re_{opt,o} \quad (21)$$

$$\Delta (Nu / N_{S_{\max}})^* = 1 - (Nu / N_{S_{\max,m}}) / (Nu / N_{S_{\max,o}}) \quad (22)$$

$$\Delta Be^* = 1 - Be_{opt,m} / Be_{opt,o} \quad (23)$$

Wykonano obliczenia dla ΔRe^* , $\Delta (Nu / N_{S_{\max}})^*$ i ΔBe^* przy różnych odchyleniach parametrów procesu w zakresach podanych w zależnościach (15). Odchylenie standardowe σ zmieniano w przedziale:

$$\sigma = 0,3 - 2 \quad (24)$$

Dla każdego nośnika wykonano po 160 obliczeń. W oparciu o obliczenia opracowano korelacje. Korelacja na odchylenia liczb Reynoldsa od wielkości optymalnej ma postać:

$$\Delta Re^* = 1 - a_{o1} (1 + \Delta l)^{a_1} (1 + \Delta p)^{b_1} (1 + \Delta t_{in})^{c_1} (1 + \Delta t_w)^{d_1} \sigma^{e_1} \quad (25)$$

Korelacja zawiera 5 parametrów. Bazując na obliczeniach wyznaczono wykładniki potęgowe dla tej korelacji. Wykładniki w korelacji (25) dla kolejnych nośników podano w tabeli 2a.

Korelacje na wielkość $\Delta(\text{Nu}/N_{S \max})^*$ oraz zmodyfikowaną liczbę Bejana określają wzory:

$$\Delta(\text{Nu}/N_{S \max})^* = 1 - A_{o1}(1 + \Delta l)^{A_1} (1 + \Delta p)^{B_1} (1 + \Delta t_{in})^{C_1} (1 + \Delta t_w)^{D_1} \sigma^{E_1} \quad (26)$$

$$\Delta \text{Be}^* = 1 - \alpha_{o1}(1 + \Delta l)^{\alpha_1} (1 + \Delta p)^{\beta_1} (1 + \Delta t_{in})^{\gamma_1} (1 + \Delta t_w)^{\delta_1} \sigma^{\varepsilon_1} \quad (27)$$

Wykładniki potęgowe w korelacjach (26) i (27) podano w tabelach 2b i 2c. W kolejnych wierszach przedstawiono wykładniki dla 11 nośników. Podane korelacje pozwalają bezpośrednio określić odchylenia liczb Reynoldsa i Bejana oraz odchylenia stosunku liczby Nusselta do szybkości generacji entropii od wielkości optymalnych. Zakresy dopuszczalnych odchyleń parametrów procesu określają zależności (15).

Do pełnego opisu zmian ΔRe^* , $\Delta(\text{Nu}/N_{S \max})^*$ i ΔBe^* dla nośnika wystarczy zbiór liczb zawartych w trzech liniijkach tabeli 2. Natomiast do przedstawienia graficznego wyników dla ΔRe^* , $\Delta(\text{Nu}/N_{S \max})^*$ i ΔBe^* , należałoby wykonać bardzo dużą ilość rysunków. Na jednym rysunku można zamieścić wyniki dla trzech zmiennych niezależnych. Dla pozostałych dwóch zmiennych oraz typu nośnika, należałoby dodać wiele dalszych rysunków. Aby nie zwiększać objętości pracy, takich rysunków nie podano. Jednocześnie w sprawozdaniu [5] przedstawiono przykładowe wykresy. W kolejnej pracy będzie podany szereg dalszych wykresów.

Wykładniki potęgowe w korelacjach (25) – (27) są małe. Przy niedużych odchyleniach Δl , Δp , Δt_{in} i Δt_w i małych współczynnikach potęgowych, korelacje (25) – (27) dają niezbyt duże wartości ΔRe^* , $\Delta(\text{Nu}/N_{S \max})^*$ i ΔBe^* . Wynoszą one od części procenta do kilkunastu procent. Te odchylenia zależą przede wszystkim od typu nośnika.

W przemysłowych reaktorach wielorurowych niekontrolowana zmiana parametrów procesu i pogorszenie wydajności, czy selektywności procesu o kilka procent jest jeszcze dopuszczalne. Natomiast zmiany kilkunastoprocentowe są niedopuszczalne i należy natychmiast podjąć działania w celu przywróceniu poprawnej pracy reaktora.

Analizując korelacje (25) – (27) można stwierdzić, iż największy wpływ na zmiany ΔRe^* , $\Delta(\text{Nu}/N_{S \max})^*$ i ΔBe^* mają zmiany odchylenia standardowego. Obserwuje się największy wpływ tego odchylenia na wartość ΔRe^* dla nośnika nr 1, a najmniejszy dla nośnika nr 3. Odchylenie standardowe ma największy wpływ na $\Delta(\text{Nu}/N_{S \max})^*$ dla nośnika nr 7, a najmniejszy- nr 9 oraz wpływ na ΔBe^* : największy – nośnik nr 9, najmniejszy- nr 8.

Nieco mniejszy wpływ na wielkości ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S \max})^*$ i ΔBe^* mają zmiany temperatury ścianek rur: największe zmiany ΔRe^* - nośnik nr 9, a najmniejsze - nr 3; największe zmiany $\Delta(Nu/N_{S \max})^*$ - nr 7, a najmniejsze - nr 11; największe zmiany ΔBe^* - nr 7, a najmniejsze - nr 8. Podobny wpływ na wielkości ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S \max})^*$ i ΔBe^* mają zmiany temperatury wlotowej na złożu. Mały wpływ na wielkości ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S \max})^*$ i ΔBe^* mają zmiany wysokości złoża i ciśnienia na wylocie ze złoża.

Korelacje (25) - (27) pozwalają określić, które nośniki katalizatorów charakteryzują się najmniejszym wpływem odchyłek parametrów procesu oraz odchylenia stan-

Tabela 2. Wykładniki potęgowe w korelacjach (25) – (27). a) na wartości ΔRe^* , b) na wartości $\Delta(Nu/N_{S \max})^*$, c) na wartości ΔBe^*

Table 3. Power expressions in correlations (25) – (27). a) for values of ΔRe^* , b) for values of $\Delta(Nu/N_{S \max})^*$, c) for values of ΔBe^*

a)

Nr nośnika	a_{01}	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1
1	1,2068	-2,824*10 ⁻⁴	-6,918*10 ⁻⁵	2,115*10 ⁻²	1,554*10 ⁻²	2,180*10 ⁻²
2	1,0686	1,529*10 ⁻⁴	-1,223*10 ⁻³	8,809*10 ⁻³	4,831*10 ⁻³	1,986*10 ⁻²
3	1,0514	-5,596*10 ⁻⁴	-4,419*10 ⁻⁴	6,635*10 ⁻³	3,853*10 ⁻³	1,917*10 ⁻²
4	1,1237	-8,986*10 ⁻⁴	-1,089*10 ⁻³	1,360*10 ⁻³	1,058*10 ⁻²	2,051*10 ⁻²
5	1,0919	-1,083*10 ⁻³	-1,697*10 ⁻³	1,132*10 ⁻²	7,814*10 ⁻³	1,997*10 ⁻²
6	1,0738	8,822*10 ⁻⁴	1,285*10 ⁻³	9,561*10 ⁻³	5,808*10 ⁻³	1,961*10 ⁻²
7	1,0686	1,529*10 ⁻⁴	-1,233*10 ⁻³	8,809*10 ⁻³	4,831*10 ⁻³	1,986*10 ⁻²
8	1,0659	-1,374*10 ⁻³	-1,926*10 ⁻³	1,017*10 ⁻²	4,384*10 ⁻³	1,930*10 ⁻²
9	1,2097	-2,178*10 ⁻³	-1,102*10 ⁻³	2,130*10 ⁻²	1,822*10 ⁻²	2,147*10 ⁻²
10	1,0989	-2,764*10 ⁻⁴	-9,954*10 ⁻⁴	1,172*10 ⁻²	7,453*10 ⁻³	2,021*10 ⁻²
11	1,0966	-1,831*10 ⁻³	-1,654*10 ⁻³	1,219*10 ⁻²	8,202*10 ⁻³	1,974*10 ⁻²

b)

Nr nośnika	A_{01}	A_1	B_1	C_1	D_1	E_1
1	1,0251	-2,645*10 ⁻³	-5,943*10 ⁻⁴	1,806*10 ⁻³	6,089*10 ⁻³	1,831*10 ⁻²
2	1,0397	-3,303*10 ⁻³	-7,812*10 ⁻⁴	3,032*10 ⁻³	8,316*10 ⁻³	1,845*10 ⁻²
3	1,0375	-2,903*10 ⁻³	-6,923*10 ⁻⁴	2,208*10 ⁻³	6,879*10 ⁻³	1,835*10 ⁻²
4	1,0375	-3,142*10 ⁻³	-7,575*10 ⁻⁴	2,815*10 ⁻³	7,971*10 ⁻³	1,846*10 ⁻²
5	1,0305	-2,965*10 ⁻³	-6,821*10 ⁻⁴	2,308*10 ⁻³	6,919*10 ⁻³	1,833*10 ⁻²
6	1,0652	-3,891*10 ⁻³	-9,321*10 ⁻⁴	5,150*10 ⁻³	1,156*10 ⁻²	1,882*10 ⁻²
7	1,0748	-3,817*10 ⁻³	-9,688*10 ⁻⁴	5,886*10 ⁻³	1,257*10 ⁻²	1,905*10 ⁻²
8	1,0378	-3,194*10 ⁻³	-7,573*10 ⁻⁴	2,911*10 ⁻³	7,972*10 ⁻³	1,844*10 ⁻²
9	1,0142	-2,195*10 ⁻³	-4,784*10 ⁻⁴	9,359*10 ⁻⁴	4,374*10 ⁻³	1,818*10 ⁻²
10	1,0554	-3,748*10 ⁻³	-8,946*10 ⁻⁴	4,373*10 ⁻³	1,036*10 ⁻²	1,866*10 ⁻²
11	1,0190	-2,536*10 ⁻³	-1,134*10 ⁻³	1,465*10 ⁻³	5,592*10 ⁻³	1,833*10 ⁻²

c)

Nr nośnika	α_{01}	α_1	β_1	γ_1	δ_1	ε_1
1	0,9750	$-2,926 \cdot 10^{-3}$	$-1,215 \cdot 10^{-3}$	$-8,300 \cdot 10^{-4}$	$-8,048 \cdot 10^{-4}$	$1,702 \cdot 10^{-2}$
2	0,9767	$-2,593 \cdot 10^{-3}$	$-1,213 \cdot 10^{-3}$	$-7,915 \cdot 10^{-4}$	$-7,443 \cdot 10^{-4}$	$1,718 \cdot 10^{-2}$
3	0,9778	$-2,646 \cdot 10^{-3}$	$-1,146 \cdot 10^{-3}$	$-7,495 \cdot 10^{-4}$	$-5,526 \cdot 10^{-4}$	$1,718 \cdot 10^{-2}$
4	0,9771	$-2,663 \cdot 10^{-3}$	$-1,181 \cdot 10^{-3}$	$-7,848 \cdot 10^{-4}$	$-6,348 \cdot 10^{-4}$	$1,717 \cdot 10^{-2}$
5	0,9756	$-2,633 \cdot 10^{-3}$	$-1,222 \cdot 10^{-3}$	$-7,760 \cdot 10^{-4}$	$-9,604 \cdot 10^{-4}$	$1,713 \cdot 10^{-2}$
6	0,9785	$-2,576 \cdot 10^{-3}$	$-1,086 \cdot 10^{-3}$	$-7,500 \cdot 10^{-4}$	$-5,054 \cdot 10^{-4}$	$1,722 \cdot 10^{-2}$
7	0,9770	$-2,582 \cdot 10^{-3}$	$-9,347 \cdot 10^{-4}$	$-7,484 \cdot 10^{-4}$	$-9,855 \cdot 10^{-4}$	$1,712 \cdot 10^{-2}$
8	0,9832	$-2,547 \cdot 10^{-3}$	$5,236 \cdot 10^{-4}$	$-5,831 \cdot 10^{-4}$	$-1,098 \cdot 10^{-4}$	$1,693 \cdot 10^{-2}$
9	0,9937	$-3,050 \cdot 10^{-3}$	$-1,008 \cdot 10^{-3}$	$2,910 \cdot 10^{-4}$	$1,846 \cdot 10^{-4}$	$1,743 \cdot 10^{-2}$
10	0,9767	$-2,593 \cdot 10^{-3}$	$-1,2131 \cdot 10^{-3}$	$-7,915 \cdot 10^{-4}$	$-7,443 \cdot 10^{-4}$	$1,718 \cdot 10^{-2}$
11	0,9807	$-2,740 \cdot 10^{-3}$	$-1,096 \cdot 10^{-3}$	$-6,128 \cdot 10^{-4}$	$-5,337 \cdot 10^{-4}$	$1,722 \cdot 10^{-2}$

standardowego σ na odchylenia liczb Reynoldsa i Bejana oraz wielkości $\Delta(\text{Nu}/\text{N}_{\text{Smax}})^*$ od wartości optymalnych. W reaktorach wielorurowych zawierających do kilkudziesięciu tysięcy rur, należy stosować tylko takie nośniki katalizatorów, dla których odchylenia Δl , Δp , Δt_{in} i Δt_w nie powodują dużych zmian ΔRe^* , $\Delta(\text{Nu}/\text{N}_{\text{Smax}})^*$ i ΔBe^* . Zapewnia to dobrą pracę reaktora. Wniosek ten jest ważny przy projektowaniu nowych reaktorów wielorurowych. Pozwala bowiem dobrać nośniki katalizatorów, które nie będą powodować pogorszenia optymalnej pracy reaktora. W kolejnej pracy zostaną przeanalizowane szczegółowo podane korelacje i będą podane wykresy. Również zostanie przedstawiony typoszereg nośników od największego do najmniejszego wpływu odchyleń parametrów procesu na odchylenia ΔRe^* , $\Delta(\text{Nu}/\text{N}_{\text{Smax}})^*$ i ΔBe^* .

WNIOSKI

- Przy doborze najlepszych nośników katalizatorów wykorzystano kryterium minimalnej szybkości generacji entropii. Dla nośników poszukiwano maksymalnej wartości stosunku liczby Nusselta do bezwymiarowej szybkości generacji entropii $\text{Nu}/\text{N}_{\text{Smax}}$ oraz optymalnej liczby Bejana. Te wielkości są funkcją długości złoża, ciśnienia na wylocie ze złoża, temperatury wlotowej gazu i temperatury ścianki.
- Procesy selektywnego utleniania związków organicznych są silnie egzotermiczne i prowadzi się je w reaktorach przemysłowych zawierających kilkanaście czy kilkadziesiąt tysięcy rur. Reaktory pracują z wkładem katalizatora do pięciu lat. W tym czasie złoża katalityczne ulega znaczącej degradacji. Optymalne parametry pracy złoża katalitycznego, wyznaczone reaktorach laboratoryjnych, nie są po tak długim czasie w reaktorach przemysłowych

utrzymywane. W pracy zajęto się spadkiem efektywności odbioru ciepła w reaktorze zawierającym dużą ilość rur po długim okresie pracy.

- W dużej części rur reaktora obserwuje się odchylenia parametrów procesu od parametrów optymalnych. Te odchylenia opisano odchyleniem Standardowym σ , stosowanym w rozkładach normalnych prawdopodobieństwa. Badano odchylenia długości złoża i odchylenia ciśnienia na wylocie ze złoża do +/- 20% oraz odchylenia temperatury na wlocie na złożu i temperatury ścianek rur do +/- 7,5%. Odchylenie standardowe σ zmieniano w zakresie od 0,3 do 2.
- Dla tych zakresów odchylenia parametrów procesu podano korelacje (25) - (27) na odchylenia liczb Reynoldsa i Bejana oraz stosunku liczby Nusselta do szybkości generacji entropii od wielkości optymalnych. W korelacjach uwzględniono 5 parametrów procesu.
- Największy wpływ zmian odchylenia standardowego na ΔRe^* , uzyskano dla nośnika nr 1, na $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ dla nośnika nr 7, na ΔBe^* - nr 9. Największy wpływ odchylenia temperatury ścianek rur na powyższe wielkości obserwuje się odpowiednio dla nośników nr 9 i nr 7. Nieco mniejszy wpływ na te wielkości mają odchylenia Δt_{in} . Mały wpływ na te wielkości mają Δl i Δp .
- Najmniejszy wpływ zmian odchylenia standardowego na ΔRe^* otrzymano dla nośnika nr 3, na $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ dla nośnika nr 9, na ΔBe^* - nr 8. Najmniejszy wpływ odchylenia temperatury ścianek rur na powyższe wielkości uzyskano odpowiednio dla nośników nr 9 i nr 7. Mały wpływ na te wielkości mają odchylenia Δt_{in} . Znikomy wpływ na te wielkości mają Δl i Δp .
- W przemysłowych reaktorach wielorurowych należy stosować tylko takie nośniki katalizatorów, dla których odchylenia Δl , Δp , Δt_w , Δt_{in} mają mały wpływ na ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ i ΔBe^* . Przedstawione wyniki należy uwzględnić przy projektowaniu nowych, udoskonalonych reaktorów wielorurowych ze złożem katalitycznym.

OZNACZENIA – SYMBOLS

a	– powierzchnia jednostkowa, $m^2 \cdot m^{-3}$ specific surface
Be	– liczba Bejana, $Be = \dot{S}_2 / (\dot{S}_1 + \dot{S}_2)$ Bejan number
c_p	– ciepło właściwe, $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ specific heat
D	– średnica rury, m tube diameter
Ec	– liczba Eckerta, $Ec = w^2 / c_p T_m$ Eckert number
f	– współczynnik oporu przepływu Fanninga Fanning friction factor
G	– masowe natężenie przepływu powietrza, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

	air mass velocity
L	– długość złoża, m length of the bed
l	– bezwymiarowa długość złoża, $l = L/L_m$ dimensionless length of the bed
l_o	– optymalna bezwymiarowa długość złoża optimum dimensionless length of the bed
\dot{m}	– natężenie przepływu masy, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ fluid mass flow rate
Nu	– liczba Nusselta, $Nu = \alpha D / \lambda$ Nusselt number
Nu/N_S	– stosunek liczby Nusselta do bezwymiarowej szybkości generacji entropii ratio of Nusselt number to dimensionless entropy generation rate
$Nu/N_{S_{max}}$	– maksymalna wartość wielkości Nu/N_S maximum of the value Nu/N_S
N_S	– bezwymiarowa szybkość generacji entropii., $N_S = \dot{S} / \dot{m} c_p$ dimensionless entropy generation rate
P	– ciśnienie, Pa pressure
p	– bezwymiarowe ciśnienie, $p = P/P_m$ dimensionless pressure
p_o	– optymalne bezwymiarowe ciśnienie optimum dimensionless pressure
q	– strumień ciepła, W heat flux
Re	– liczba Reynoldsa, $Re = GD/\eta$ Reynolds number
Re_{opt}	– liczba Reynoldsa dla $Nu/N_{S_{max}}$ Reynolds number for $Nu/N_{S_{max}}$
\dot{S}	– szybkość generacji entropii, $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}$ entropy generation rate
St	– liczba Santona, $St = Nu/Re\cdot Pr$ Stanton number
T_{in}	– temperatura wlotowa powietrza, K air inlet temperature
t_{in}	– bezwymiarowa temperatura wlotowa powietrza, $t_{in} = T_{in}/T_{in,m}$ dimensionless air inlet temperature
$t_{in,o}$	– optymalna bezwymiarowa temperatura wlotowa powietrza optimum dimensionless air inlet temperature
T_m	– średnia temperatura gazu, K mean gas temperature
T_w	– temperatura ścianki rury, K temperature of tube wall
t_w	– bezwymiarowa temperatura ścianki rury, $t_w = T_w/T_{w,m}$ dimensionless temperature of tube wall
$t_{w,o}$	– optymalna bezwymiarowa temperatura ścianki rury optimum dimensionless temperature of tube wall
w	– szybkość liniowa, m/s linear velocity
α	– współczynnik wnikania ciepła, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$

	heat transfer coefficient
$\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$	– odchylenie $Nu/N_{S_{max}}$ od wartości optymalnej deviation of $Nu/N_{S_{max}}$ from optimum value
ΔRe^*	– odchylenie liczby Reynoldsa od wartości optymalnej deviation of Reynolds from optimum value
ΔBe^*	– odchylenie liczby Bejana od wartości optymalnej deviation of Bejan number from optimum value
ε	– porowatość porosity
λ	– współczynnik przewodzenia ciepła, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ heat conduction coefficient
η	– lepkość, Pa·s viscosity
ρ	– gęstość gazu, $kg \cdot m^{-3}$ gas density
σ	– odchylenie standartowe standart deviation

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] CHRZĄSZCZ J., KRAJEWSKI W., KOŁODZIEJ A., DUBIS A., *Zastosowanie metalowego nośnika strukturalnego w procesie otrzymywania bezwodnika maleinowego*, Inż. Chem. Proc. 2001, **22**, 337.
- [2] GALANTOWICZ M., KRAJEWSKI W., KARPIŃSKI S., WIELOWIŃSKA B., *Effect of thermal deactivation of vanadium-titanium catalyst on o-xylene oxidation process yielding phthalic anhydride*, Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, **88**, 591.
- [3] KRAJEWSKI W., GALANTOWICZ M., *Effect of catalyst deactivation on the process of oxidation of o-xylene to phthalic anhydride in an industrial multitubular reactor*, Stud. Surf. Sci. Catal. 1999, **126**, 447.
- [4] RAY M.S., SNEESBY M.G., *Chemical Engineering Design Project. A Case Study Approach*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam B.V. 1998.
- [5] KRAJEWSKI W., *Badanie wpływu odchyleń parametrów procesu od parametrów optymalnych na pracę nośników katalizatorów w reaktorach wielorurowych*, Raport ICh PAN, Gliwice 2012 (praca niepublikowana).
- [6] KOŁODZIEJ A., KRAJEWSKI W., DUBIS A., *Alternative solution for strongly exothermic catalytic reactions: a new metal structured catalyst carrier*, Cat. Today 2001, **69**, 115.
- [7] SHUJA R.K., ZUBAIR S.M., KHAN M.S., *Thermoeconomic design and analysis of constant cross-sectional area fins*, Heat Mass Transfer 1999, **34**, 357.
- [8] SHAH R.K., SEKULIC D.P., *Fundamentals of heat exchangers design*, Wiley, New Jersey 2003.
- [9] KRAJEWSKI W., KALINOWSKI K., *Wpływ parametrów procesu na optymalne warunki pracy nośników i wypełnień*, Przem. Chem. 2012, **91**(12), 2447.
- [10] FISZ M., *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna*, PWN, Warszawa 1969.

**THE EFFECT OF DEVIATIONS OF PROCESS PARAMETERS FROM OPTIMUM
PARAMETERS ON THE WORK OF CATALYST CARRIERS IN MULTI-TUBULAR
REACTORS**

Multi-tubular industrial reactors for selective oxidizing of organic compounds contain from a dozen or so up to several dozen thousands of pipes and work with the catalyst insert up to five years. Within this period the catalyst bed undergoes significant degradation. The optimum working conditions of catalytic bed, determined in laboratory reactor, are not maintained in industrial reactor after such a long time. This study deals with the decrease of heat removal efficiency after such a long period of work in a reactor containing a great number of tubes. Table 1 presents 11 different catalyst carriers. Thermal-flow characteristics have been given for them. To evaluate the carriers, the criterion of minimum rate of entropy generation was applied. Such Reynolds numbers Re_{opt} were sought for, for which a maximum rate of Nusselt numbers to the rate of entropy generation was obtained. It was designated with a symbol $Nu/N_{S_{max}}$. The formulae (8) and (9) describe correlations to numbers Re_{opt} and values $Nu/N_{S_{max}}$. In table 2 are included indices for these correlations. Correlation (10) for optimum Bejan Be_{opt} numbers was also given.

In the industrial practice catalysts deposited on presented carriers and placed in big multi-tubular reactors do not work in optimum conditions determined in laboratory reactors. That is because in reactors containing tens of thousands of tubes it is not possible to maintain exact height of the bed in all tubes, exact temperature of walls of all tubes, exact inlet temperature and reagent pressure in all tubes in long periods of time. Deviations of these magnitudes from optimum values result in deviations of Reynolds numbers in particular tubes from optimum value, deviations of magnitude Nu/N_S from maximum value and deviations of Bejan numbers from optimum value. These deviations were designated with symbols ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ and ΔBe^* respectively. Deviations of process parameters from optimum values are described by variance σ , applied in calculus of probability. A great number of calculations have been done for magnitudes ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ and ΔBe^* at various deviations of process parameters and variance. The results have been correlated with index formulae (25) – (27). Index exponents for correlations have been given in table 2. These correlations enable to determine the influence of particular deviations of process parameters on ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ and ΔBe^* .

The changes of variance have the greatest impact on these magnitudes: the greatest changes of ΔRe^* are for the carrier no.1, and the smallest for the carrier no.3; the greatest changes of $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ are for the carrier no.7, and the smallest for the carrier no.9; the greatest changes of ΔBe^* - carrier no.9, and the smallest – no.8.

The changes of temperature of tube walls have slightly less impact on the magnitudes ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ and ΔBe^* : the greatest changes of ΔRe^* - carrier no.9, and the smallest – carrier no.3.; the greatest changes of $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ - no.7, and the smallest – no.11; the greatest changes of ΔBe^* - no.7, and the smallest – no.8. The changes of inlet temperature on the bed have similar impact on magnitudes ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ and ΔBe^* . The changes of the bed height and pressure at the outlet of the bed have little impact on magnitudes ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ and ΔBe^* .

The catalyst carriers for which deviations of ΔRe^* , $\Delta(Nu/N_{S_{max}})^*$ and ΔBe^* are small should be used in the multi-tube reactors containing many thousands of tubes. Then the correct and optimum work of the reactor is obtained in long periods of time.