

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK



ZESZYT NR 19

Gliwice 2015

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

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

Zeszyt 19

Gliwice 2015

Rada Redakcyjna

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

Redaktor

Grażyna Bartelmus

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2015

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 5,3

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. Elżbieta Szczyrba, Joanna Kaleta, Anna Szczotka, Grażyna Bartelmus
*Kinetyka biodegradacji fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w reaktorze okresowym*5
2. Jolanta Jaschik, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński
*Sekwestracja ditlenku węgla metodą mineralnej karbonatyzacji z wykorzystaniem popiołów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego*21
3. Katarzyna Maresz, Agnieszka Koreniuk, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń
*Badania porównawcze przepływowych monolitycznych mikroreaktorów i reaktorów ze złożem stałym w reakcji estryfikacji*37
4. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Artur Wojdyła, Daniel Piech, Aleksandra Janusz-Cygan, Elżbieta Sołtys
*Zatężanie niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w strumieniu powietrza w doświadczalnej instalacji do adsorpcji zmiennociśnieniowej.....*49
5. Anna Szczotka, Agnieszka Gąszczak, Hanna Kolarczyk, Rafał Sarzyński
*Stopień zatrzymania gazu w reaktorach airlift: studia literaturowe i eksperymenty*61
6. Marcin Piątek, Marzena Iwaniszyn, Mieczysław Jaroszyński, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Anna Gancarczyk
*Wpływ struktury morfologicznej pian na transport ciepła*75

CONTENTS

1. Elżbieta Szczyrba, Joanna Kaleta, Anna Szczotka, Grażyna Bartelmus
Kinetics of phenol biodegradation by Stenotrophomonas maltophilia KB2 strain in batch reactor5
2. Jolanta Jaschik, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński
Sequestration of carbon dioxide by mineral carbonation process using fly ash from lignite fluidized bed combustion21
3. Katarzyna Maresz, Agnieszka Koreniuk, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń
Comparative studies of monolithic continuous-flow microreactors and packed bed reactors in the esterification reaction37
4. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Artur Wojdyła, Daniel Piech, Aleksandra Janusz-Cygan, Elżbieta Sołtys
The enrichment of low-concentrated impurities in air using an experimental pressure swing adsorption installation49
5. Anna Szczotka, Agnieszka Gąszczak, Hanna Kolarczyk, Rafał Sarzyński
Gas holdup in airlift reactors: literature study and measurements61
6. Marcin Piątek, Marzena Iwaniszyn, Mieczysław Jaroszyński, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Anna Gancarczyk
The impact of foams structure on heat transfer75

ELŻBIETA SZCZYRBA, JOANNA KALETA, ANNA SZCZOTKA, GRAŻYNA BARTELMUS

KINETYKA BIODEGRADACJI FENOLU PRZEZ SZCZEP *STENOTROPHOMONAS MALTOPHILIA* KB2 W REAKTORZE OKRESOWYM

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

W pracy badano biodegradację fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w reaktorze okresowym. Dla różnych początkowych stężeń fenolu zmienianych w zakresie $25-500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, przeprowadzone zostały testy wzrostu mikroorganizmów, dla których degradowany związek był jedynym źródłem węgla i energii. Model kinetyczny Haldane'a najlepiej przybliżał dane eksperymentalne zatem wyestymowano stałe równania kinetycznego oraz współczynnik wydajności biomasy.

The biodegradation of phenol by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain in a batch reactor was studied. Microbial growth tests in the presence of phenol as the sole carbon and energy source were conducted for different initial concentrations of the degraded compound changed in the range $25-500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Haldane's growth kinetic model was found to be the best to fit the experimental data so constants of the kinetic equation as well as yield coefficient were estimated.

1. WPROWADZENIE

Rosnące zanieczyszczenie środowiska pogarsza stopniowo jakość naszego życia. Stąd coraz więcej uwagi poświęca się opracowaniu efektywnych metod remediacji środowiska. Bioremediacja obejmuje 3 główne etapy [1]:

- transformację bądź nieznaczną modyfikację cząstki zanieczyszczenia,
- fragmentację molekuly na prostsze składniki,
- mineralizację bądź konwersję na proste składniki (H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4 itp.).

W procesy bioremediacji zaangażowanych jest wiele mikroorganizmów (bakterie, grzyby drożdże, algi). Stąd w ostatnich dekadach uwagę skupiono na określeniu aktywności biodegradacyjnej wielu mikroorganizmów w odniesieniu do licznych antropogenicznych zanieczyszczeń. Nie należy bowiem zapominać, że rośnie liczba opornych na biodegradację substancji, takich jak syntetyczne polimery, barwniki, pestycydy, farmaceutyki czy detergenty, które nie mogą być rozłożone w sposób

naturalny w środowisku. Substancje te, zwane ksenobiotykami, są wysoce toksyczne nawet w niewielkim stężeniu i wykazują właściwości mutagenne, kancerogenne i alergenne. Stąd tak ważne staje się zastosowanie biodegradacyjnych zdolności mikroorganizmów do usuwania antropogenicznych zanieczyszczeń ze środowiska.

Fenol i jego pochodne są obecne w środowisku jako naturalne i antropogeniczne produkty, zanieczyszczające głównie powietrze i wodę. Są bowiem obecne w ściekach z wielu procesów przemysłowych, takich jak: produkcja olejów i produktów olejowych, koksu, stali, materiałów wybuchowych, farb, włókna szklanego, produkcja i recykling wyrobów gumowych, przemysł tekstylny i niektóre gałęzie przemysłu spożywczego. Fenol stosowany jest przy produkcji kaprolaktamu, bisfenolu A, środków do dezynfekcji i preparatów czyszczących, w farmacji i medycynie [2,3]. Stężenie fenolu w ściekach może osiągać nawet poziom $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ [4].

Negatywny wpływ fenolu i jego pochodnych na środowisko naturalne, zdrowie ludzi i jakość życia jest szeroko dyskutowany w literaturze [5]. Ze względu na wysoką toksyczność, nawet w niewielkich stężeniach i zdolność do bioakumulacji stanowi on poważne zagrożenie dla ekosystemu [6,7]. W naturalnym środowisku fenol występuje w rozkładającej się martwej materii organicznej. Związek ten i jego pochodne są częstymi składnikami ścieków z przemysłu chemicznego, petrochemicznego, farmaceutycznego, metalurgicznego oraz z produkcji pestycydów [2,3].

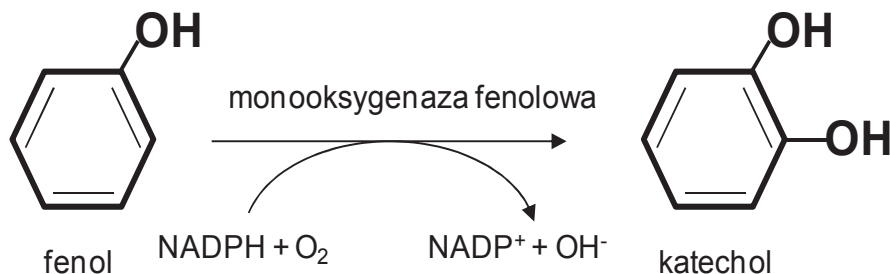
Stąd duża liczba dokumentów regulujących i określających normy bezpieczeństwa dla wody pitnej i środowiska. Dyrektywa EU 80/778/EEC określa stężenie fenolu i wszystkich jego pochodnych w wodzie pitnej na poziomie $0,5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ [8]. US EPA określa jako bezpieczne stężenie $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ fenolu i jego nitro-, metylo- i chloropochodnych [9].

Fakty te spowodowały, że intensywnie rozwijane są fizyczne, chemiczne i biologiczne metody usuwania fenolu i jego pochodnych ze środowiska. Praktyka pokazuje, że fizykochemiczne metody / technologie są stosunkowo drogie i mało efektywne przy małym stężeniu zanieczyszczenia. Jedną z podstawowych wad tych metod jest tworzenie toksycznych, wtórnych produktów pośrednich [10]. Stąd metody biologiczne są obiecującą alternatywą ponieważ całkowicie degradują zanieczyszczenia, są stosunkowo tanie i proste w obsłudze.

Fenol i jego pochodne nie są łatwo biodegradowalne, ponieważ są toksyczne dla wielu mikroorganizmów i w wyższych stężeniach inhibitują wzrost mikroorganizmów. Tak więc fenol jest stosowany jako środek dezynfekujący oraz znajduje się w preparatach medycznych takich jak krople do oczu i nosa, maści, płyny do płukania ust i płyny antyseptyczne [11].

W procesie degradacji fenolu bierze udział wiele mikroorganizmów zarówno bakterie (*Micrococcus*, *Nocardia*, *Pseudomonas putida*), grzyby (*Aspergillus*, *Corpinus*, *Geotrichum*, *Phanerochaete*), drożdże (*Candida*) oraz algi (*Ankistrodesmus*, *Ochromonas*, *Scenedesmus*), które wykorzystują ten związek jako źródło węgla i energii [12]. W podstawowym etapie biodegradacji bierze udział monooksygenaza fenolowa [EC 1.14.13.7], która katalizuje przyłączenie grupy

hydroksylowej do pierścienia aromatycznego tworząc katechol, a następnie degradacja zachodzi drogą *orto*- (produktem końcowym jest kwas bursztynowy i acetylo-CoA) lub *meta*- (produktem końcowym jest aldehyd octowy oraz kwas pirogronowy) [13].



Rys.1. Pierwszy etap rozkładu fenolu [33]
Fig.1. The first step degradation of phenol [33]

W niniejszym opracowaniu uwagę skupiono na określeniu kinetyki reakcji biodegradacji fenolu za pomocą gram ujemnych bakterii *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, których zdolność do rozkładu licznych związków monoaromatycznych została potwierdzona we wcześniejszych testach [13,14].

2. KINETYKA WZROSTU BAKTERII

W ostatnich trzydziestu latach w literaturze ukazało się wiele prac, których autorzy badali kinetykę biodegradacji fenolu i jego pochodnych przez różne mikroorganizmy. W tabeli 1 zestawiono parametry kinetyczne uzyskane w tych pracach dla różnych szczepów bakterii.

Kinetykę wzrostu biomasy określa się wykonując serię eksperymentów/hodowli w reaktorze okresowym, przy różnych początkowych stężeniach substratu wzrostowego, monitorując, w określonych odstępach czasowych, zmiany stężenia biomasy. W fazie zrównoważonego wzrostu właściwa szybkość wzrostu biomasy (μ_{max}) jest stała i zależna jedynie od początkowego stężenia substratu w roztworze. Szybkość wzrostu biomasy opisuje więc zależność:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \cdot X \quad (1)$$

Scałkowanie równania (1) przy warunku początkowym: $X = X_0$ dla $t = 0$ daje:

$$\ln X = \mu_{max} t + \ln X_0 \quad (2)$$

Tabela 1. Porównanie parametrów kinetyki wzrostu biomasy uzyskanych podczas biodegradacji fenolu w hodowli okresowej

Table 1. Comparisons of growth kinetic parameters obtained during phenol biodegradation in batch mode

Szczep	Zakres stężeń fenolu [mg·l ⁻¹]	Równanie Haldane'a			Warunki hodowli		Lit.
		μ_{max} [h ⁻¹]	K_s [mg·l ⁻¹]	K_i [mg·l ⁻¹]	Temperatura [°C]	pH	
Konsorcjum bakterii	100-800	0,3085	44,92	525,0	27	7,0	[15]
<i>Pseudomonas putida</i> DSM 548	1-100	0,436	6,19	54,1	26	6,8-6,3	[16]
<i>Bacillus brevis</i>	750-1750	0,026-0,078	2,2-29,3	868-2434,7	34	8,0	[17]
<i>Pseudomonas putida</i> (Tan1) i <i>Staphylococcus ureus</i> (Tan2)	100-800	3,56	18,7	212,48	35	6,0	[18]
<i>Bacillus cereus</i>	50-600	0,153	21,33	238,0	30	7,0	[19]
Konsorcjum bakterii	25-1450	0,143	87,44	107,06	25	6,9	[20]
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	100-500	0,357	50,2	67,7	30	---	[21]
Konsorcjum bakterii	500-3000	0,355	603,803	40,0	----	6,0	[22]
Konsorcjum bakterii	23,5-659	0,3095	74,65	648,13	25	7,2	[23]

Dla każdego punktu eksperymentalnego, tj. dla każdego początkowego stężenia fenolu, wykres zależności $\ln X = f(t)$ jest linią prostą, której współczynnik kierunkowy określa wartość μ_{max} . Zmieniając początkowe stężenie substratu uzyskuje się bazę danych eksperymentalnych $\mu_{max} = f(S)$, umożliwiającą wybór formy równania opisującego kinetykę wzrostu biomasy oraz estymację stałych tego równania. W hodowli okresowej wzrostowi stężenia biomasy towarzyszy spadek stężenia substratu wzrostowego, który opisać można zależnością:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{XS}} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3)$$

Jak widać z powyższej zależności, współczynnik wydajności biomasy umożliwia transformację równania opisującego szybkość wzrostu biomasy w równanie opisujące szybkość zużywania substratu wzrostowego. Jest on definiowany jako stosunek przyrostu biomasy do masy wykorzystanego substratu, mierzonych w tym samym interwale czasowym fazy wzrostu:

$$Y_{XS} = \frac{\Delta X}{-\Delta S} \quad (4)$$

3. MATERIAŁY I METODY

Szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, pochodzący z kolekcji Katedry Biochemii Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (przechowywany pod numerem E-113197 w kolekcji VTT w Finlandii), został wyizolowany z osadu czynnego oczyszczalni ścieków w Bytomiu-Miechowicach. Bakterie należące do szczepu KB2 to tlenowe, Gram-ujemne, ruchliwe pałeczki, nie tworzące form przetrwalnikowych [14]. Szczep przechowywany jest na skosach agarowych w temperaturze 4°C.

Skład pożywki mineralnej, w której hodowano bakterie, a także prowadzono badania przedstawiał się następująco: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ 3,78 g; KH_2PO_4 0,5 g; NH_4Cl 5 g; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 0,2 g; ekstrakt drożdżowy 0,01 g; woda destylowana 1000 ml; pH 7,1-7,3, wzbogacanej roztworem mikroelementów TMS (ang. *Trace Mineral Solution*), w ilości 1 ml na 1000 ml pożywki, o składzie: $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 3,82g; $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 295 mg; $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ 82 mg; $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 141 mg; H_3BO_3 6 mg; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 40 mg; $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 82 mg; $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 2,9 mg; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ 148 mg; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 6 mg rozpuszczone w 10 ml 32% HCl i uzupełnione dejonizowaną wodą destylowaną do objętości 1000 ml.

W celu przygotowania mikroorganizmów do badań komórki *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 przenoszono ze skosów agarowych do probówek zawierających pożywkę mineralną (20 ml) i do każdej probówki dodawano 150 µl fenolu. Po 24 h zawiesinę przenoszono do kolb Erlenmayera, uzupełniono do 100 ml roztworem soli mineralnych i dodawano 750 µl fenolu. W kolejnej dobie hodowle przenoszono do kolb o objętości 500 ml, uzupełniano pożywką do uzyskania 300 ml hodowli, dodawano roztwór mikroelementów oraz 2,25 ml fenolu. Hodowle prowadzono przez 2-3 doby, dodając każdego dnia 2,25 ml fenolu. Po tym czasie komórki odwirowywano i przechowywano w probówkach, w postaci zawiesiny, w temperaturze 4°C. Hodowle komórek prowadzono w wytrząsarkach inkubacyjnych w temperaturze 30°C.

Przed przystąpieniem do właściwych badań przetestowano dwa sposoby natleniania hodowli: poprzez dozowanie do roztworu nadtlenu wodoru oraz napowietrzanie. W hodowlach prowadzonych z użyciem 0,075% roztworu H_2O_2 nie zaobserwowano przyrostu biomasy, a stężenie fenolu zmieniało się nieznacznie. Prawdopodobnie, w wyniku utleniania jonu Fe^{2+} w centrum aktywnym monooksygenazy fenolowej, nadtlenek wodoru powodował spadek aktywności tego enzymu [13]. W związku z tym tlen dostarczany był do hodowli przez barbotowanie zawiesiny powietrzem i utrzymywany na poziomie $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Badania prowadzono w bioreaktorze Biostat B firmy Sartorius (USA) o objętości roboczej $2,7 \text{ dm}^3$. Aparat wyposażony był w czujnik temperatury, elektrodę pH i pO_2 . Badania prowadzono w środowisku o odczynie pH 7 i temperaturze 30°C, przy obrotach mieszadła 300 rpm (rys.2).



Rys.2. Zdjęcie stanowiska badawczego
Fig.2. Picture of experimental setup

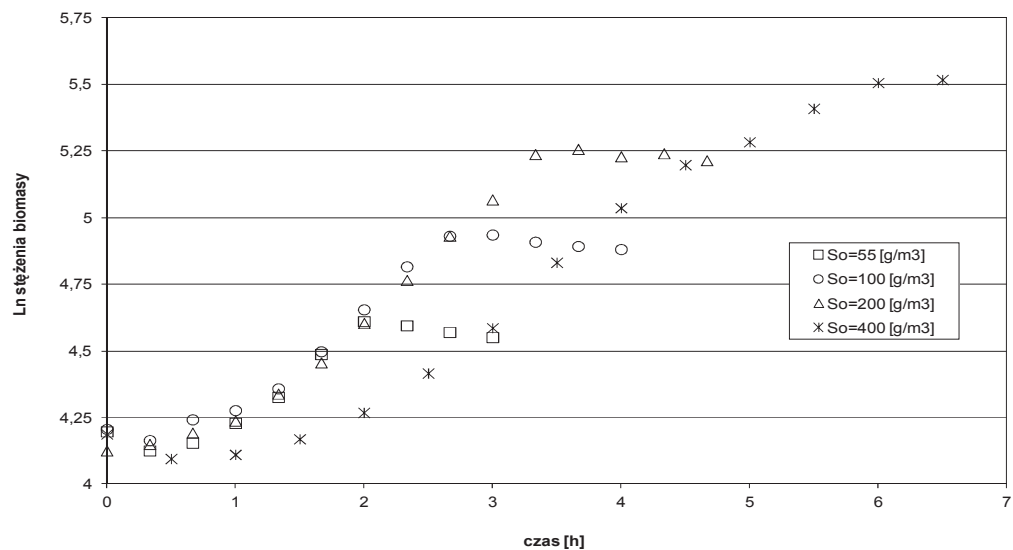
Stężenie mikroorganizmów oznaczano metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr HACH 3900), mierząc absorbancję próbek zawiesiny przy długości fali $\lambda = 550$ nm. Zmiany stężenia substratu wzrostowego (fenol) w płynie hodowlanym określano za pomocą chromatografu cieczowego firmy Waters, wyposażonego w pompę gradientową Waters 1525 oraz dwufalowy detektor UV-VIS Waters M2487. Rozdział prowadzono na kolumnie z odwróconym układem faz (Spherisorb ODS 2, $5\mu\text{m}$, $150 \times 4,6\text{mm}$). Jako fazę ruchomą stosowano układ metanol - 1% wodny roztwór kwasu octowego w stosunku 40:60 (v:v). Natężenie przepływu eluentu wynosiło 1 ml/min. Detekcję prowadzono przy długości fali $\lambda = 272$ nm. Próbki do analizy chromatograficznej pobierano z bioreaktorów, odwirowywano, przeciskano przez filtr strzykawkowy (średnica porów $0,2\mu\text{m}$) i rozcieńczano wodą w stosunku 1:1.

Przed każdym pomiarem przygotowywano 1500 ml zawiesiny mikroorganizmów o $A_{550} \sim 0,200$ nm, którą przelewano do sterylnej bioreaktora, a następnie - po ustabilizowaniu parametrów procesowych - dodawano określoną dawkę fenolu.

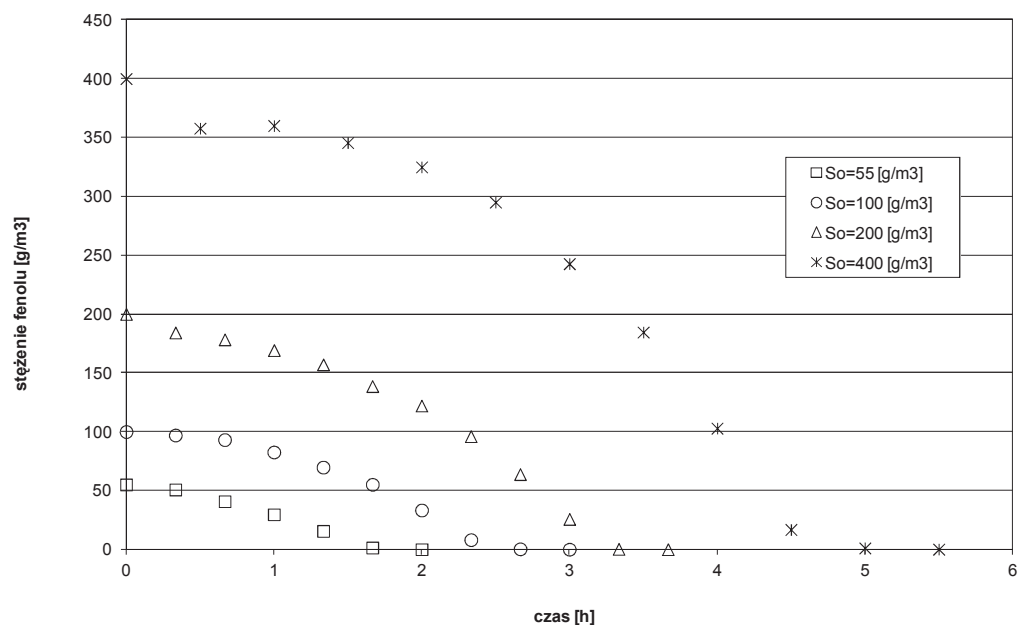
4. WYNIKI BADAŃ

Badania kinetyki biodegradacji fenolu przez bakterie szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 prowadzono w reaktorze okresowym dla początkowego stężenia substratu wzrostowego zmienianego w zakresie od 25 do $500 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, przy niezmiennych pozostałych parametrach, takich jak: temperatura, pH czy pO_2 . Dla wybranych początkowych stężeń fenolu wyniki badań przedstawiono w postaci

krzywych wzrostu populacji komórek *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 (rys.3) oraz spadku stężenia substratu wzrostowego (rys.4).



Rys.3. Zmiana stężenia biomasy w czasie dla wybranych początkowych stężeń fenolu
Fig.3. The variation of biomass concentration versus time for selected initial concentration of phenol



Rys.4. Zmiana stężenia fenolu w czasie dla różnych stężeń początkowych substratu
Fig.4. Variation of phenol concentration versus time for different initial substrate concentration

Analizując wyniki pomiarów stwierdzono, że wzrost początkowego stężenia substratu nie wpływa znacząco na wydłużenie lag fazy. Zauważono także, że faza wzrostu wykładniczego nie jest wspólna, a uzyskane wartości μ_{max} sugerują inhibicję substratową.

Ważną cechą szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 jest ich zdolność do szybkiej utylizacji fenolu. W tabeli 2 porównano czas trwania rozkładu takich samych dawek fenolu przez badany szczep KB2 i szczepy opisane w literaturze.

Tabela 2. Czas trwania rozkładu fenolu przez różne szczepy
Table 2. Time of phenol decomposition by different strains

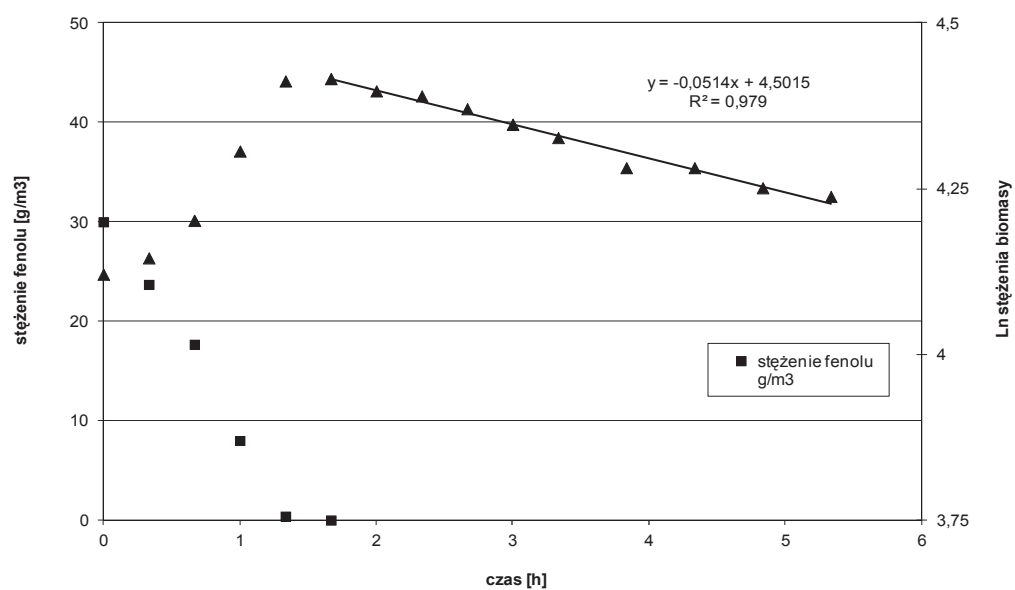
	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i> KB2	<i>Pseudomonas fluorescens</i> [21]	Konsorcjum bakterii [15]	Konsorcjum bakterii [25]	<i>Bacillus cereus</i> WJ1 [19]
Stężenie [g·m ⁻³]	Czas [h]				
100	3	90	10	8,2	16
200	3,7	126	15	12	26
300	4,7	168	19	12,5	28
400	5,5	250	26	20	40

Stwierdzono, że w momencie całkowitego wyczerpania fenolu w reaktorze, kończyła się faza wzrostu (rys.5). Podobne zjawisko obserwowali Zhang i wsp. [19] dla szczepu *Bacillus cereus* WJ1. W kilku hodowlach kontynuowano pomiar absorbancji po wyczerpaniu substratu. Zaobserwowano, że faza zamierania, czyli takiego okresu w hodowli, kiedy część populacji staje się pokarmem dla innych komórek [17,24] rozpoczynała się po bardzo krótkiej fazie stacjonarnej lub wręcz natychmiast po zakończeniu fazy wzrostu logarytmicznego. Zebrane dane umożliwiły wyznaczenie współczynnika zamierania komórek (k_d) (rys.5) opisanego zależnością:

$$\frac{dX}{dt} = -k_d X \quad (5)$$

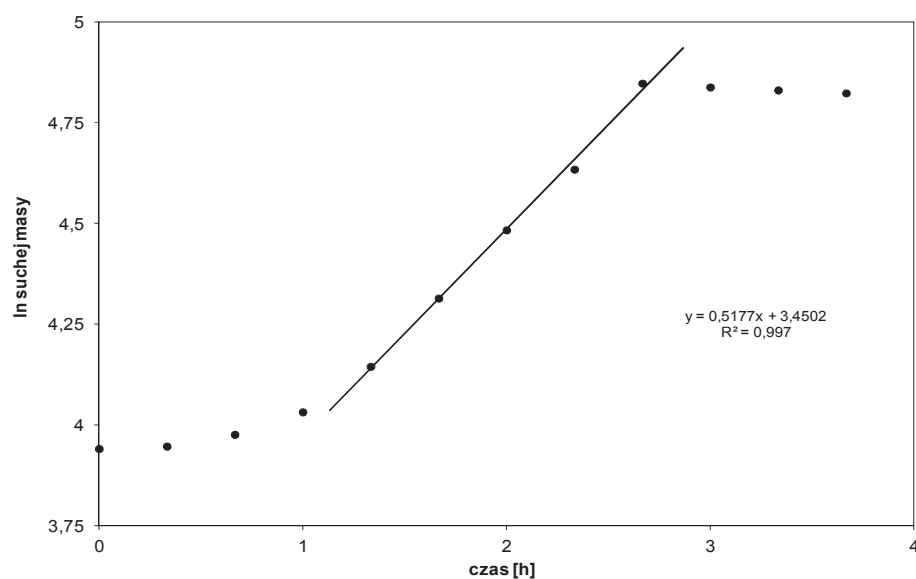
Należy podkreślić, że wartość współczynnika zamierania nie zależy od początkowego stężenia substratu w hodowli. Parametr ten wykorzystany będzie przy modelowaniu procesu kometabolicznej degradacji chlorofenoli w obecności fenolu jako substratu wzrostowego.

Dla każdego eksperymentu na podstawie krzywej wzrostu biomasy wyznaczono właściwą szybkość wzrostu z nachylenia prostej na półlogarytmicznym wykresie zależności stężenia biomasy od czasu hodowli podczas wzrostu logarytmicznego, kiedy to właściwa szybkość wzrostu jest stała (rys.6).



Rys.5. Zmiany stężenia biomasy i fenolu w czasie z uwzględnieniem fazy zamierania po wyczerpaniu substratu wzrostowego k_d (dla $S_0 = 30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)

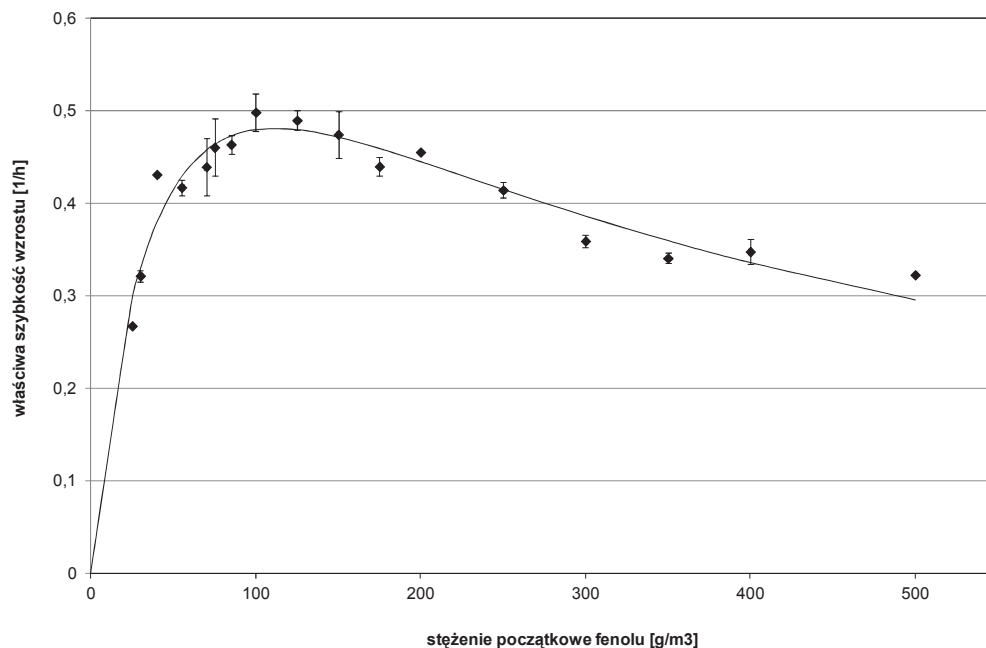
Fig.5. The variation of biomass and phenol concentration versus time and the evaluation of decay coefficient after complete consumption of substrate k_d (for $S_0 = 30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)



Rys.6. Wyznaczenie właściwej szybkości wzrostu z półlogarytmicznego wykresu zależności stężenia biomasy od czasu (dla $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)

Fig.6. Estimation of specific growth rate from the semi-logarithmic plot of biomass concentration versus time (for $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)

Zgromadzona została w ten sposób baza danych $\mu = f(S)$, którą przedstawiono na wykresie (rys.7), a jej kształt potwierdza wcześniejsze obserwacje, że mamy do czynienia z reakcją enzymatyczną inhibitowaną przez substrat.



Rys.7. Wpływ początkowego stężenia fenolu na właściwą szybkość wzrostu
Fig.7. Effect of initial phenol concentration on specific growth rate

W literaturze znaleźć można wiele propozycji równań opisujących kinetykę wzrostu mikroorganizmów inhibitowaną substratem [21,26]. Najczęściej stosowane jest równanie Haldene'a w postaci:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{(K_s + S)(1 + \frac{S}{K_i})} \quad (6)$$

Jeśli $K_i \gg K_s$ przedstawione powyżej równanie upraszcza się do:

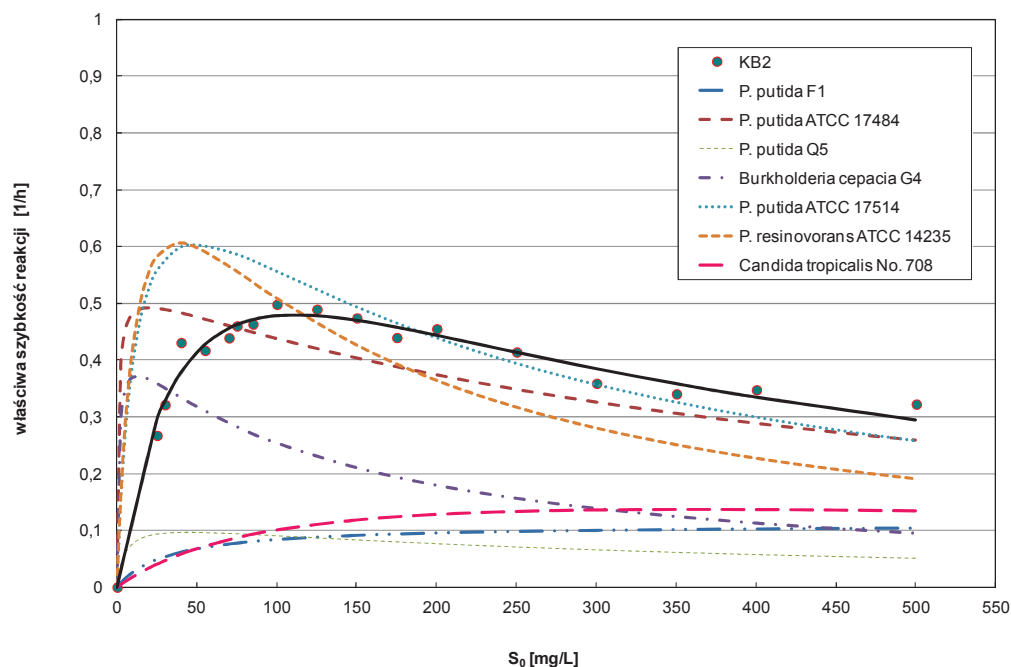
$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (7)$$

W oparciu o własną bazę danych eksperymentalnych wyestymowano wartości stałych równania kinetycznego, otrzymując:

$$\mu = \frac{0,9 \cdot S}{48,97 + S + \frac{S^2}{256,12}} \quad (8)$$

które ze średnim błędem procentowym nie przekraczającym 5 % ($R^2 = 0,95$) przybliża eksperymentalne dane.

Na rys.8 porównano właściwą szybkość wzrostu szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 z danymi zaczerpniętymi z literatury, uzyskanymi dla innych mikroorganizmów [27,28,29,30,31,32].



Rys.8. Właściwa szybkość wzrostu różnych mikroorganizmów na fenolu: *P. putida* F1 [27]; *P. putida* ATCC 17484 [28]; *P. putida* Q5 [29]; *Burkholderia cepacia* G4 [30]; *P. putida* ATCC 17514 i *P. resinovorans* ATCC [31]; *Candida tropicalis* No. 708 [32]

Fig.8. The specific growth rate of various microorganisms in phenol: *P. putida* F1 [27]; *P. putida* ATCC 17484 [28]; *P. putida* Q5[29]; *Burkholderia cepacia* G4 [30]; *P. putida* ATCC 17514 i *P. resinovorans* ATCC 14235 [31]; *Candida tropicalis* No. 708 [32]

Większość badaczy stwierdza inhibujący wpływ fenolu na proces jego biodegradacji, a zjawisko to opisują również równaniem Haldane'a. W przypadku szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 najwyższą właściwą szybkość wzrostu obserwowano dla stężenia początkowego fenolu wynoszącego 100 g m^{-3} , podczas gdy dane literaturowe wskazują, że mikroorganizmy osiągają najwyższą właściwą szybkość wzrostu dla o wiele niższych stężeń substratu wzrostowego. Wyznaczona

została również średnia wartość współczynnika wydajności biomasy ($Y_{XS} = 0,65$) oraz współczynnika zamierania $k_d = 0,05 \text{ h}^{-1}$.

Powyższe fakty wskazują, że szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 jest obiecującym kandydatem dla zastosowań przemysłowych (krótka faza zastoju, duża aktywność biodegradacyjna, optymalna szybkość wzrostu osiągana przy stosunkowo dużych stężeniach fenolu).

WNIOSKI

- W reaktorze okresowym przeprowadzono badania kinetyki biodegradacji fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2. Badania prowadzono w warunkach optymalnych dla wybranych mikroorganizmów (pH 7, temp. 30°C, natlenienie 5-7 mg·l⁻¹) stosując różne stężenia początkowe fenolu.
- Stwierdzono, że szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 wykorzystuje intensywnie fenol jako źródło węgla i energii, a duże stężenia początkowe fenolu nie wydłużają znacząco fazy lag.
- W oparciu o eksperymentalną bazę danych jako model kinetyczny wybrano równanie Haldane'a i wyestymowano stałe tego równania, otrzymując: $\mu_{max} = 0,9 \text{ h}^{-1}$, $K_S = 48,97 \text{ g m}^{-3}$ i $K_i = 256,12 \text{ g m}^{-3}$.
- Stwierdzono, że wraz z całkowitym wyczerpaniem substratu wzrostowego następuje gwałtowne zatrzymanie wzrostu biomasy, a następnie rozpoczyna się faza zamierania komórek.

OZNACZENIA - SYMBOLS

A_{550}	– absorbancja mierzona przy długości fali 550 nm absorbance by wave length 550 nm
k_d	– współczynnik zamierania, h^{-1} decay coefficient
K_i	– stała inhibicji, g m^{-3} inhibition constant
K_s	– stała nasycenia, g m^{-3} half saturation constant
μ	– właściwa szybkość wzrostu, h^{-1} specific growth rate
λ	– długość fali wave length
μ_{max}	– maksymalna właściwa szybkość wzrostu, h^{-1} maximum specific growth rate
R^2	– współczynnik korelacji correlation rate
S	– stężenie substratu, g m^{-3}

S_0	substrate concentration – stężenie początkowe substratu, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ initial substrate concentration
t	– czas, h time
X	– stężenie biomasy, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ biomas concentration
X_0	– początkowe stężenie biomasy, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ initial biomas concentration
Y_{XS}	– współczynnik wydajności yield coefficient

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1]. KRASTANOV A., ALEXIEIEVA Z., YEMENDZHIEV H., *Microbial degradation of fenol and fenolic derivatives*, Eng. Life Sci. 2013, 13, 76.
- [2]. VIJAYARAGHAVAN S., SRINIVASARAGHAVAN T., MUSTI S., KAR S., SWAMINATHAN T., BARADARAJAN A., *Biodegradation of phenol by arthrobacter and modelling of the kinetic*, Bioprocess Eng. 1995, 12, 227.
- [3]. BASHA K.M., RAJENDRAN A. THANGAVELU V., *Recent advances in the biodegradation of phenol: A review*, Asian J. Exp. Biol. Sci. 2010, 1, 219.
- [4]. FEDORAK P.M., HRUDEY S.E., *Anaerobic degradation of phenolic compounds with application to treatment of industrial waste waters*, Biotreatment Systems, CRC, Boca Raton 1988, 170.
- [5]. CALABRESE E.J., KENYON E.M., *Air toxics and risk assesments*, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan 1991.
- [6]. AL-KHALID T., EL-NAAS M.H., *Aerobic biodegradation of phenols: A comprehensive review*, Crit. Rev. Env. Sci. Tech. 2012, 42, 1631.
- [7]. BHANDARI A., FANGXIANG X., *Containment of phenolic contaminants in soils by peroxidase addition*, International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition. Orlando, Florida 2001.
- [8]. *Drinking Water Directive 80/778/EEC*, Commision of the European Communities, 1980.
- [9]. U.S. EPA Current National Recommended Water Quality Criteria. (accessed Aug.23.2007).
- [10]. KLEIN J.A., LEE D.D., *Biological treatment of aqueous wastes from usual conversion processes*, Biotechnol. Bioeng. 1978, 8, 379.
- [11]. JAKUBOWSKI M., *Fenol. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego*, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2003, 35, 87.
- [12]. SRIDEVI V., CHANDANA LAKSHMI M.V.V., MANASA M., SRAVANI M., *Metabolic pathways for the biodegradation of phenol*, Int. J. Eng. Sci. Adv. Technol. 2012, 2, 695.
- [13]. WOJCIESZYŃSKA D., GREŃ I., ŁABUŻEK S., RESPONDEK M., *Specyficzność substratowa oraz wrażliwość monoooksygenazy fenolowej ze szczepu Stenotrophomonas maltophilia KB2 a jej potencjalne zastosowanie w bioremediacji środowiska*, Biotechnologia 2007, 2, 181.
- [14]. GUZIK U., GREŃ I., WOJCIESZYŃSKA D., ŁABUŻEK S., *Isolation and characterization of a novel strain of stenotrophomonas maltophilia possessing various dioxygenases for monocyclic hydrocarbon degradation*, Braz. J. Microbiol. 2009, 40.
- [15]. SARAVANAN P., PAKSHIRAJAN K., SAHA P., *Growth kinetics of an indigenous mixed microbial consortium during phenol degradation in a batch reactor*, Bioresour. Technol. 2008, 99, 205.
- [16]. MONTEIRO A.M.G., BOAVENTURA R.A.R., RODRIGUES A.E., *Phenol biodegradation by Pseudomonas putida DSM 548 in batch reactor*, Biochem. Eng. J. 2000, 6, 45.

- [17]. ARUTCHELVAN V., KANAKASABAI V., ELANGOVAR R., NAGARAJAN S., MURALIKRISHNAN V., *Kinetics of high strength phenol degradation using Bacillus brevis*, J. Hazard. Mater. 2006, 129, 216.
- [18]. SENTHILVELAN T., KANAGARAJ J., *Biodegradation of phenol by mixed microbial culture: An eco-friendly approach for the pollution reduction*, Clean Technol. Envir. 2014, 16, 113.
- [19]. ZHANG Y., LU D., JU T., WANG L., LIN S., ZHAO Y., WANG CH., HEI H., DU Y., *Biodegradation of phenol using bacillus cereus WJ1 and evaluation of degradation efficiency based on a graphene modified electrode*, Int. J. Electrochem. Sci. 2013, 8, 504.
- [20]. NUHOGLU A., YALCIN B., *Modelling of phenol removal in a batch reactor*, Process Biochem. 2005, 40, 1233.
- [21]. AGARRY S.E., SOLOMON B.O., *Kinetics of batch microbial degradation of phenols by indigenous Pseudomonas fluorescence*, Int. J. Environ. Sci. Tech. 2008, 5, 223.
- [22]. HUSSAIN A., DUBEY S.K., KUMAR V., *Kinetic study for aerobic treatment of phenolic wastewater*, Water Resources and Industry, 2015, 11, 81.
- [23]. BAJAJ M., GALLERT C., WINTER J., *Phenol degradation kinetics of an aerobic mixed culture*, Biochem. Eng. J. 2009, 46, 205.
- [24]. KUMAR A., KUMAR S., KUMAR S., *Biodegradation kinetics of phenol and catechol using Pseudomonas putida MTCC 1194*, Biochem. Eng. J. 2005, 22, 151.
- [25]. DEY S., MUKHERJEE S., *Performance and kinetic evaluation of phenol biodegradation by mixed microbial culture in a batch reactor*, Int. J. Water Resour Environ. Eng. 2010, 2, 40.
- [26]. SINGH S., SINGH B.B., CHANDRA R., *Biodegradation of phenol in batch culture by pure and mixed strains of Paenibacillus sp. and Bacillus cereus*, Pol. J. Microbiol. 2009, 58, 319.
- [27]. REARDON K.F., MOSTELLER D.C., BULL ROGERS J.D., *Biodegradation kinetics of benzene, toluene, and phenol as single and mixed substrates for Pseudomonas putida F1*, Biotechnol. Bioeng. 2000, 69, 385.
- [28]. HILL G.A., ROBINSON C.W., *Substrate inhibition kinetics: Phenol degradation by Pseudomonas putida*, Biotechnol. Bioeng. 1975, 17, 599.
- [29]. KOTTURI G., ROBINSON C.W., INNIS W.E., *Phenol degradation by a psychotropic strain of Pseudomonas putida*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 1991, 34, 539.
- [30]. SÁEZ P.B., RITTMANN B.E., *Biodegradation kinetics of a mixture containing a primary substrate (phenol) and inhibitory co-metabolite (4-chlorophenol)*, Biodegradation 1993, 4, 3.
- [31]. DIKSHITULU S., BALZIS B.C., LEWANDOWSKI G.A., PAVLOU S., *Competition between two microbial populations in a sequencing fed-batch reactor*, Biotechnol. Bioeng. 1993, 42, 643.
- [32]. SHIMIZU T., UNO T., DAN Y., NEI N., ICHIKAWA K., *Continuous treatment of wastewater containing phenol by Candida tropicalis*, J. Ferm. Technol. 1973, 51, 809.
- [33]. <http://eawag-bbd.ethz.ch/servlets/pageservlet?ptype=r&reacID=r0696>.

KINETICS OF PHENOL BIODEGRADATION BY *STENOTROPHOMONAS MALTOPHILIA* KB2 STRAIN IN BATCH REACTOR

The subject of analysis presented in this study was kinetics of phenol biodegradation by bacterial strain *Stenotrophomonas maltophilia* KB2. The examined strain was isolated from the activated sludge of a sewage treatment plant. The ability of that Gram-negative strain to use phenol as the only source of carbon and energy was connected with presence of special enzyme - phenol monooxygenase which took part in first step of phenol metabolic pathway (formation of catechol) and then the biodegradation went *ortho*- or *meta*- cleavage pathway. The experiments were conducted in a batch bioreactor for different initial concentrations of phenol (25 - 500 g·m⁻³) which was the only source of carbon and energy for the tested microorganisms. Every test was conducted in the same conditions: temperature 30°C, pH 7,0,

aeration 5-7 mg·l⁻¹. During the experiment, at regular intervals, biomass concentration and growth substrate concentration were determined. The concentration of biomass was determined by measuring the absorbance of the fluid culture ($\lambda = 550$ nm). Next the suspension absorbance was converted into grams of dry biomass according to the earlier calibration. The concentration of utilized substrate was determined by means of the HPLC method.

For every experimental point, that was, for every initial dose of substrate, the $\ln X = f(t)$ graph was prepared, from which the specific growth rate was determined. The data base compiled in this way was shown in Fig.7. The research showed that at concentration in the solution exceeding ~ 100 g·m⁻³, phenol began to act as an inhibitor of bacterial activity. Therefore, the Haldane's model was used to describe *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain growth kinetics on phenol, and kinetic equation parameters were estimated ($\mu_{max} = 0.9$ h⁻¹, $K_s = 48.97$ g·m⁻³ and $K_i = 256.12$ g·m⁻³). The equation (8) with the mean percentage error not exceeding 5% approximates the experimental data. The conducted experiments made it possible to determine the value of the biomass yield coefficient. Its value changed depending on the initial phenol concentration in the solution. The mean integral value of Y_{XS} determined in the range of changes of the initial phenol concentration in the solution of 25 - 500 g·m⁻³ was 0.65.

JOLANTA JASCHIK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

SEKWESTRACJA DITLENKU WĘGLA METODĄ MINERALNEJ KARBONATYZACJI Z WYKORZYSTANIEM POPIOŁÓW FLUIDALNYCH ZE SPALANIA WĘGLA BRUNATNEGO

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

Prezentowano wstępne wyniki badań procesu mineralnej karbonatyzacji prowadzonej w roztworze wodnym z wykorzystaniem popiołów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego. Roztwór po rozpuszczeniu odpadu o pH=13 zawierał $0,0535 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ca}^{+2}$. Badania przeprowadzono dla mieszaniny gazów zawierających 13% CO_2 . Po 9 minutach prowadzenia procesu osiągnięto 50% stopień konwersji wapnia, przy jednoczesnym związaniu całkowitej ilości CO_2 kierowanego do reaktora.

The preliminary studies of indirect aqueous carbonation process using fly ash from lignite fluidized bed combustion are presented. Leachate after the dissolution of waste of pH=13 contained $0.0535 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ of Ca^{+2} . The experimental research were conducted for a mixture of nitrogen and carbon dioxide, with about 13% of CO_2 . After 9 minutes of conducting the process a 50 % conversion of calcium was attained, and almost 100% of carbon dioxide supplied to the reactor was captured.

1. WPROWADZENIE

Proces karbonatyzacji, polegający na reakcji ditlenku węgla z tlenkami metali, rozważany jest jako jeden ze sposobów wiązania i unieszkodliwiania CO_2 [1-3], uważanego za głównego sprawcę zmian klimatycznych obserwowanych w ostatnim czasie na Ziemi. W wyniku reakcji karbonatyzacji powstają trwałe geologicznie i całkowicie nieszkodliwe dla otoczenia węglany, które mogą być następnie składowane. Naturalnym źródłem tlenków metali są minerały zawierające krzemiany wapnia i magnezu, np. wolastonit, serpentyn czy talk.

Do niewątpliwych zalet procesu karbonatyzacji należy trwałe i bezpieczne wiązanie CO_2 oraz możliwość wykorzystania uzyskanego materiału jako np. materiału budowlanego. Największą wadą tego procesu jest długi czas reakcji, ogromne ilości minerałów potrzebne do wiązania ditlenku węgla, jeśli redukcja emisji CO_2 ma być

znacząca oraz koszty. Wysokie koszty procesu karbonatyzacji ciągle ograniczają możliwości zastosowania tego procesu na skalę przemysłową.

Alternatywnym źródłem tlenków metali mogą być także alkaliczne odpady przemysłowe, np. odpady azbestowe, żużle wielkopiecowe, popioły lotne ze spalania węgla lub popioły z instalacji odsiarczania spalin [4-9]. Popioły ze spalania węgla nie wymagają dodatkowego rozdrabniania, wydobycia, transportu i obróbki termicznej. Są tanim i łatwo dostępnym źródłem sorbentu do wiązania CO₂.

Technologia wiązania CO₂ z zastosowaniem odpadów betonowych i żużla wielkopiecowego została przedstawiona w literaturze [6], a koszty tego procesu oszacowano na 8 \$/tonę CO₂ netto. Wartość ta jest dużo niższa aniżeli koszty usuwania ditlenku węgla z wykorzystaniem naturalnych minerałów, oszacowane przez IPCC na 50-100 \$/tonę CO₂ netto [1]. Porównanie kosztów usuwania CO₂ różnymi metodami przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Koszty usuwania CO₂
Table 1. Costs of storage per tonne of CO₂ avoided

Składowanie w formacjach geologicznych	0,5 – 8 \$ / t CO ₂
Składowanie na dnie oceanu	5 – 30 \$ / t CO ₂
Mineralna karbonatyzacja wykorzystująca:	
naturalne minerały	50 – 100 \$ / t CO ₂
cement, beton [4]	22 -35 \$ / t CO ₂
żużel, odpady betonowe [6]	8 \$ / t CO ₂

Wykorzystywanie zasadowych odpadów przemysłowych w procesie karbonatyzacji, poza unieszkodliwianiem CO₂, daje dodatkowe korzyści: pozwala na utylizację szkodliwych odpadów, dostarcza wartościowych, użytecznych i komercyjnych produktów reakcji, a także na drodze odpowiednio dobranego procesu technologicznego, w zależności od składu i pochodzenia odpadów, pozwala na odzyskiwanie wartościowych metali i minerałów zawartych w odpadach (np. dla odpadów z kopalni rud metali możliwe jest odzyskiwanie miedzi, kobaltu, niklu i innych metali [7]).

Proces mineralnej karbonatyzacji z zastosowaniem odpadów przemysłowych cechuje się także lepszą kinetyką, albowiem podstawowe składniki odpadów biorące udział w reakcji z ditlenkiem węgla to tlenki i wodorotlenki wapnia i/lub magnezu, które cechują się większą reaktywnością i dużo szybciej rozpuszczają się w wodzie (lub innych rozpuszczalnikach) aniżeli zawarte w minerałach glinokrzemiany. Proces ekstrakcji jonów wapnia i/lub magnezu ze struktury krystalicznej minerałów do roztworu jest etapem limitującym szybkość wiązania CO₂ poprzez karbonatyzację naturalnych minerałów, jeśli proces prowadzony jest w środowisku wodnym [2-4]. Jednocześnie opisane w literaturze badania pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że w roztworze wodnym możliwe jest prowadzenie procesu karbonatyzacji z szybkością pozwalającą na praktyczne zastosowanie tego procesu [2-4].

Możliwości wiązania ditlenku węgla drogą mineralnej karbonatyzacji z wykorzystaniem odpadów przemysłowych są jednak ograniczone. Ilość emitowanego CO₂ (w Polsce ok. 330 000 Gg rocznie [10], w tym 150 000 Gg rocznie przez sektor energetyczny [11]) znacznie przewyższa ilość produkowanych odpadów (tabela 2) [12]. Np. dla średnich parametrów węgla stosowanego w polskich elektrowniach [11] ze spalania 1000 kg węgla brunatnego w kotłach fluidalnych uzyskuje się ok. 100 kg popiołu o zawartości 18% masowych tlenku wapnia [13], przy jednoczesnej emisji ok. 950 kg ditlenku węgla [14]. Oznacza to, że przy całkowitym wykorzystaniu CaO zawartego w popiołach produkowanych w danej elektrowni możliwe jest związanie ok. 1,5% CO₂ emitowanego w tej elektrowni. Podobną wartość, 2%, otrzymano dla procesu wiązania CO₂ z wykorzystaniem popiołów ze spalania węgla brunatnego w elektrowniach niemieckich [15]. Dla popiołów pochodzących ze spalania węgla kamiennego wskaźnik ten jest jeszcze niższy, ze względu na dużo niższą zawartość tlenku wapnia (2-5% mas.) w tych odpadach.

Tabela 2. Produkcja żużli i popiołów w Polsce (Mt/rok) [12]
Table 2. Production of ashes and slags from power stations in Poland (Mt/year) [12]

	Popiół ze spalania węgla		Żużel ze spalania węgla		Razem
	kamiennego	brunatnego	kamiennego	brunatnego	
2000	7,718	5,647	1,719	0,145	15,229
2004	7,141	6,317	2,074	0,165	15,697
2008	7,080	6,339	1,337	0	14,756
2011	8,260	7,416	1,718	0	17,394
2012	19,052		2,398		21,450

Jednakże w niektórych, specyficznych przypadkach sekwestracja ditlenku węgla z wykorzystaniem alkalicznych odpadów przemysłowych może być rozważana jako interesująca opcja. Np. przy stosowaniu paliw o większej zawartości popiołów lub większej zawartości tlenków alkalicznych możliwe jest zwiększenie ilości związanego CO₂. Przykładem może być proces karbonatyzacji z wykorzystaniem popiołów po spalaniu ropy z łupków naftowych w elektrowniach w Estonii, który pozwala na związanie ok. 10-11% emitowanego CO₂ [16]. Odpady przemysłowe mogą być stosowane jako dodatkowy wsad w procesie mineralnej karbonatyzacji, przyspieszający proces wiązania ditlenku węgla ze względu na swoją dużą reaktywność [4]. Dodatkowym zyskiem takiego procesu może być otrzymywanie wysokowartościowego produktu ubocznego, jakim jest węglan wapnia. Ponadto proces karbonatyzacji może być rozważany jako sposób modyfikacji popiołów w celu uzyskania surowca do produkcji cementu lub innych materiałów budowlanych. Ten ostatni aspekt odnosi się głównie do popiołów fluidalnych po spalaniu węgla brunatnego, albowiem popioły lotne ze spalania węgla kamiennego w paleniskach konwencjonalnych są cennym, pełnowartościowym surowcem mineralnym już wykorzystywanym w przemyśle materiałów bu-

dowlanych. W Polsce prawie 100% popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego jest wykorzystywanych gospodarczo [17]. Stopień wykorzystania popiołów fluidalnych jest znacznie niższy i wynosi ok. 15%.

Dotychczasowe badania prowadzone w ICh PAN w celu określenia możliwości zastosowania zasadowych odpadów przemysłowych do wiązania CO₂ dotyczyły procesu ich rozpuszczania, będącego pierwszym etapem mineralnej karbonatyzacji realizowanej w środowisku wodnym. Badano rozpuszczalność 3 rodzajów odpadów:

- popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych,
- popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych, zawierających produkty odsiarczania spalin,
- popiołów ze spalania węgla brunatnego w kotłach fluidalnych.

Z wymienionych wyżej powodów najbardziej interesujące jest wykorzystanie popiołów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego. Przeprowadzone badania rozpuszczalności potwierdziły, że spośród wszystkich badanych odpadów popiół fluidalny jest najbardziej odpowiedni do wykorzystania w procesie mineralnej karbonatyzacji [18], ze względu na dobrą kinetykę rozpuszczania i wysoką alkaliczność otrzymywanych roztworów. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań drugiego etapu procesu karbonatyzacji z wykorzystaniem popiołu fluidalnego z Elektrowni Turów, tj. procesu precypitacji węglanów wapnia i magnezu z roztworów otrzymanych po rozpuszczaniu odpadu.

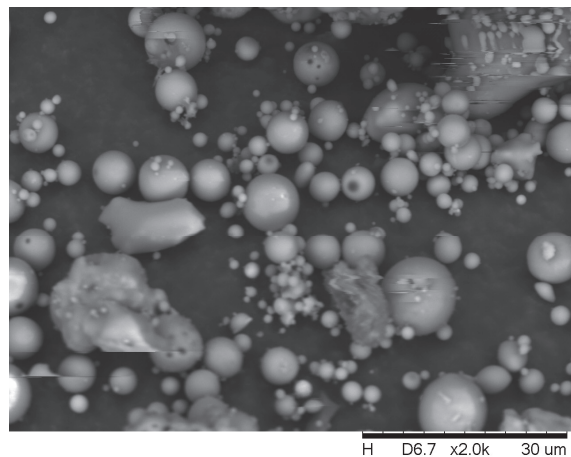
2. CHARAKTERYSTYKA POPIOŁU FLUIDALNEGO

Skład chemiczny oraz jakościowy i ilościowy skład fazowy popiołu zostały określone z wykorzystaniem odpowiednio spektrometru plazmowego Thermo iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific) i dyfraktometru proszkowego Empyrean X-ray (PANalytical). Pomiar rozkładu rozmiarów cząstek wykonano na analizatorze laserowym Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), w zawiesinie, z zastosowaniem 2-propanolu jako dyspersanta. Badania powierzchni właściwej i rozkładu rozmiarów porów wykonano z zastosowaniem aparatu do niskotemperaturowej adsorpcji azotu i chemisorpcji ASAP 2020 (Micromeritics). W tabelach 3 i 4 przedstawiono właściwości wykorzystywanego w badaniach popiołu fluidalnego z Elektrowni Turów. Zdjęcia cząstek wykonano z wykorzystaniem mikroskopu SEM, TM 30000 Hitachi.

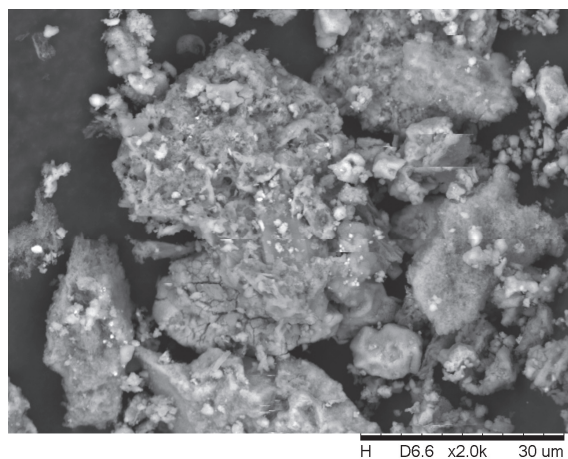
Popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego cechuje się wysoką zawartością tlenku wapnia, zwłaszcza w formie wolnego CaO, a także charakterystyczną strukturą odróżniającą go od popiołu z kotłów pyłowych, co widać wyraźnie na zdjęciach mikroskopowych (rys. 1 i 2). Popiół ze spalania węgla w kotłach pyłowych składa się z cząsteczek o kulistym kształcie, posiadających równą, gładką powierzchnię, utworzoną przez powstającą w kotle w wysokiej temperaturze fazę szklistą (rys. 1). W kotle fluidalnym spalanie następuje w niższej temperaturze i powstający popiół zawiera dużo mniej fazy szklistej, a jego cząsteczki mają nieregularny kształt i porowatą

powierzchnię (rys. 2), co dodatkowo ułatwia reakcję tlenku wapnia z ditlenkiem węgla, będącą podstawą procesu karbonatyzacji.

Pozostałe parametry charakteryzujące popiół fluidalny z Elektrowni Turów przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys. 1. Popiół ze spalania węgla kamiennego w kotle pyłowym, obraz z mikroskopu SEM
Fig. 1. SEM image of the ash from pulverized hard coal fired boilers



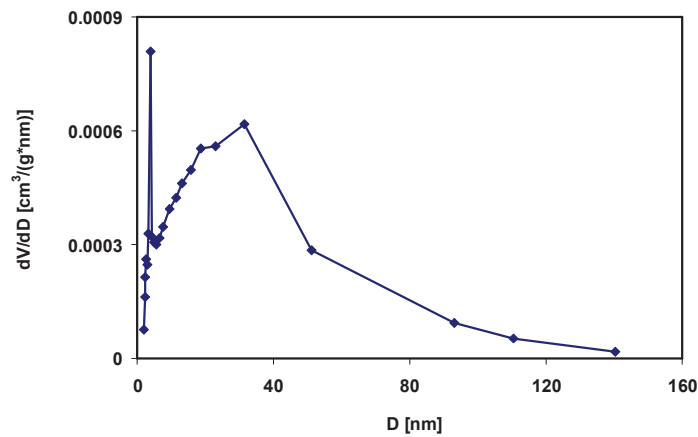
Rys. 2. Popiół ze spalania węgla brunatnego w kotle fluidalnym, obraz z mikroskopu SEM
Fig. 2. SEM image of ash from lignite fluidized bed combustion

Tabela 3. Skład chemiczny i fazowy popiołu fluidalnego
Table 3. Chemical and phase composition of fluidized ash studied

Skład chemiczny, % mas.				
SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
27,0	29,1	2,02	20,2	4,54
Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
1,27	1,01	8,75	0,2	1,68
Skład fazowy, % mas.				
SiO ₂	CaSO ₄	CaO	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
1,9	12,4	12,0	0,2	6,4
α-Fe ₂ O ₃	NaAlSi ₃ O ₈	FeSO ₄ ·4H ₂ O	jarosyt	składnik amorficzny
1,6	1,5	0,6	0,4	63,0

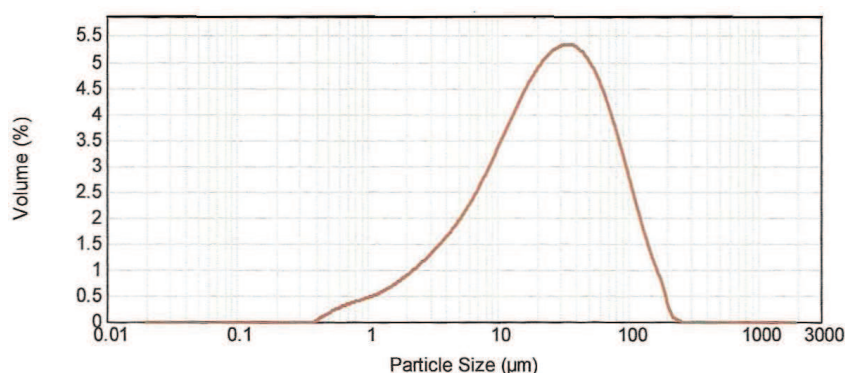
Tabela 4. Charakterystyka popiołu fluidalnego
Table 4. Main characteristics of fluidized ash studied

Rozkład rozmiarów cząstek, μm				
D _{0,1}	D _{0,5}	D _{0,9}	D ₃₂	D ₄₃
3,957	24,644	87,356	8,942	36,792
Rozkład rozmiarów porów				
BET, m ² /g	Powierzchnia mikroporów, m ² /g	Całkowita objętość porów, mm ³ /g	Objętość mikroporów, mm ³ /g	Średni rozmiar porów, nm
6,664	0,588	3,71	0,026	14,24



Rys. 3. Rozkład rozmiarów porów w cząstkach popiołu ze spalania węgla brunatnego w kotle fluidalnym

Fig.3. Pore size distribution in particles of ash from lignite fluidized bed combustion



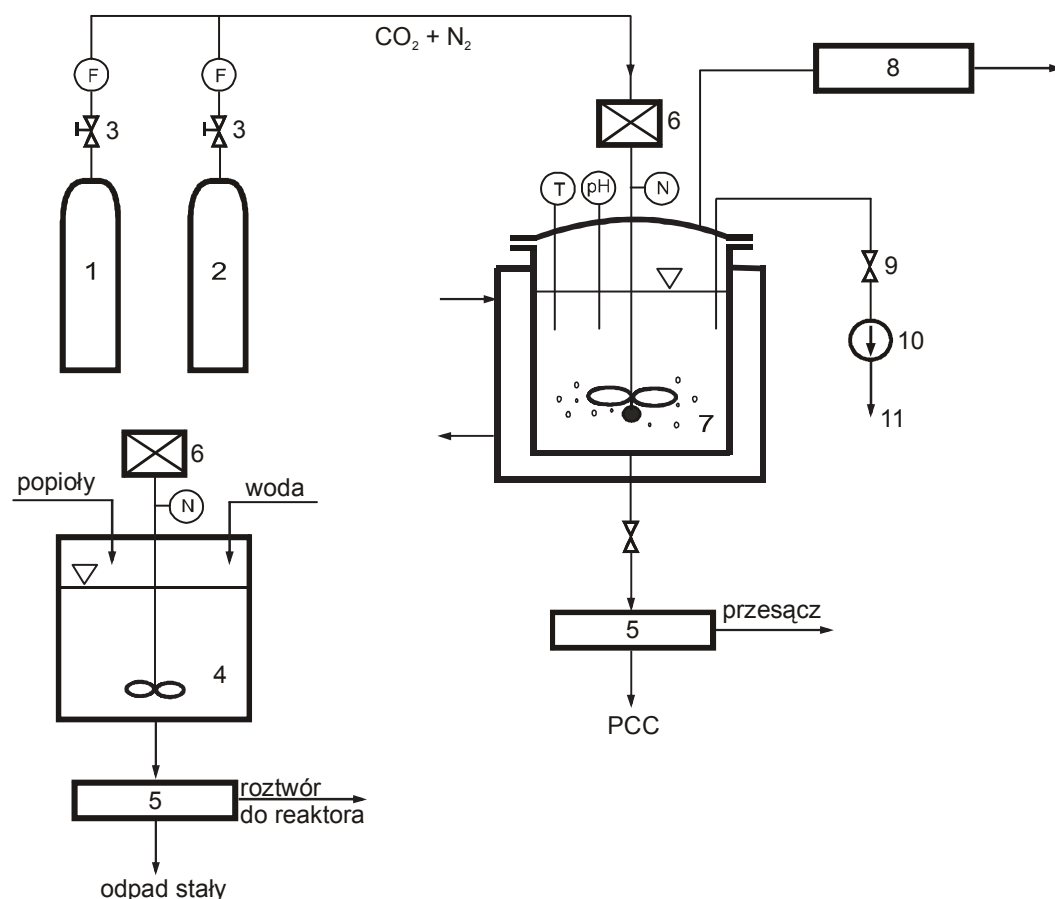
Rys.4. Rozkład rozmiarów cząstek popiołu ze spalania węgla brunatnego w kotle fluidalnym
 Fig. 4. Particle size distribution of ash particles from lignite fluidized bed combustion

3. BADANIA PROCESU PRECYPITACJI

Badania procesu precypitacji w procesie dwustopniowej karbonatyzacji wykonano w laboratoryjnej instalacji badawczej, której schemat przedstawiono na rysunku 5. Podstawowym elementem instalacji jest reaktor szklany z płaszczem grzejnym o pojemności 1 dm³, z rurą cyrkulacyjną i 4 przegrodami, zaopatrzony w mieszadło śmigłowe. Reaktor wyposażony jest w układ dozowania mieszaniny gazów (N₂/CO₂) i dyspergowania gazów w cieczy, którą jest roztwór otrzymany po rozpuszczeniu odpadu w wodzie, zawierający głównie jony wapniowe i wodorotlenowe, a także jony Mg⁺² i SO₄⁻². Reaktor zaopatrzony jest w mierniki pozwalające na pomiar podstawowych parametrów, tj. temperatury i pH roztworu, natężenia przepływu gazów dozowanych do reaktora i stężenia CO₂ na wylocie z reaktora.

Proces rozpuszczania odpadu (popiołu), w wyniku którego otrzymywano roztwór zawierający jony wapnia i magnezu, prowadzono w reaktorze o pojemności 5 litrów zaopatrzonym w mieszadło śmigłowe z kontrolerem prędkości. Do dozowania gazów w procesie absorpcji CO₂ wykorzystano wał mocujący mieszadło, wykonany z rury stalowej. Do środka wału wprowadzono przewód o średnicy wewnętrznej 4 mm, wykonany z polipropylenu, którego koniec wyprowadzono tuż poniżej łopatek mieszadła. Na końcu przewodu zamontowano urządzenie dyspergujące. Testowano różne warianty dyspergowania gazów w cieczy: dozowanie rurką o średnicy wewnętrznej 4 mm, dyspergowanie poprzez spiek szklany o dużej porowatości oraz dozowanie z wykorzystaniem kulistego kamienia napowietrzającego o małej porowatości. Spośród testowanych sposobów dyspergowania gazów w cieczy wybrano jako odpowiedni do dalszych badań wariant z wykorzystaniem kamienia napowietrzającego. W przypadku szklanego spieku o dużej porowatości, na skutek bardzo intensywnego

wytrącania się cząstek węglanów następowało zatykanie spieku, co uniemożliwiało dalsze prowadzenie procesu. Dozowanie prostą rurką (pojedyncze pęcherze o stosunkowo dużej średnicy) nie zapewniało takiego stopnia konwersji wapnia i wydajności procesu wiązania ditlenku węgla jaki osiągnięto w przypadku zastosowania kamienia napowietrzającego.



Rys. 5. Schemat instalacji do badania kinetyki precypitacji węglanów powstających w procesie mineralnej karbonatyzacji; 1 – butla N_2 , 2 – butla CO_2 , 3 – zawory regulacyjne, 4 – zbiornik przygotowania roztworu, 5 – separacja zawiesiny (lejek Büchnera, spiek szklany), 6 – napęd mieszadła, 7 – reaktor, 8 – analizator CO_2 , 9 – zawór, 10 – pompa perystaltyczna, 11 – pobór próbek do analizy, F – pomiar natężenia przepływu gazu, T – pomiar temperatury roztworu, pH – pomiar pH roztworu, N – regulacja prędkości obrotowej mieszadła, PCC – węglan wapnia

Fig. 5. Schematic diagram of the experimental setup: 1 – N_2 bottle, 2 – CO_2 bottle, 3 – regulatory valve, 4 – tank of feed solution, 5 – separation of slurry, 6 – mixer, 7 – reactor, 8 – CO_2 analyser, 9 – stop valve, 10 – peristaltic pump, 11 – sample withdrawal, F – gas flow measurement, T – temperature control, pH – measurement of pH in solution, N – mixer speed control, PCC – precipitated calcium carbonate

Badania wstępne precypitacji wykonano z wykorzystaniem roztworów otrzymanych po rozpuszczeniu w wodzie pyłów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni Turów (w stosunku 1:20) i mieszaniny gazów zawierających ok. 13% CO₂, co odpowiada stężeniu ditlenku węgla w gazach spalinowych. Proces rozpuszczania odpadu prowadzono ok. 30 minut, a otrzymany roztwór o pH ok. 13 zawierał 0,0535 mol·l⁻¹ Ca⁺², 0,0125 mol·l⁻¹ SO₄⁻² i 0,01 mol·l⁻¹ Mg⁺².

Badania procesu precypitacji prowadzono w następujący sposób:

Opróżniony reaktor przemywano strumieniem azotu. Następnie reaktor napełniano przygotowanym wcześniej roztworem po rozpuszczeniu odpadu, dalej dozując do reaktora strumień czystego azotu o określonym natężeniu przepływu. Po osiągnięciu zadanej temperatury i ustabilizowaniu się wskazań mierników (pH, stężenie CO₂) włączano przepływ ditlenku węgla. W trakcie pomiaru mierzono w sposób ciągły pH i temperaturę roztworu, natężenie przepływu dozowanych gazów (osobno N₂ i CO₂) oraz prędkość obrotową mieszadła. W trakcie prowadzenia procesu z reaktora pobierano próbki zawiesiny (ok. 20-25 ml), którą następnie filtrowano. W otrzymanym przesączu oznaczano stężenia: jonów Ca⁺² metodą miareczkowania kompleksometrycznego w obecności kalcesu z wykorzystaniem roztworu EDTA, jonów Mg⁺² (test LCK326) oraz jonów SO₄⁻² (test LCK353) z wykorzystaniem spektrofotometru KORONA DR 2800. W przesączu oznaczano także całkowitą ilość rozpuszczonego CO₂ (test LCK388). Po zakończeniu pomiaru reaktor opróżniano. Część zawiesiny filtrowano, a otrzymany przesącz analizowano. Pozostałą część zawiesiny wykorzystano do wykonania analizy ziarnowej powstałego produktu.

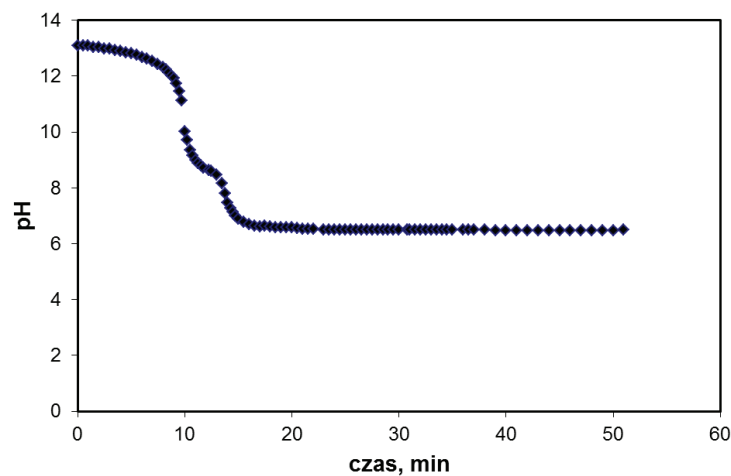
Proces precypitacji prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, dla prędkości obrotowej mieszadła równej 600 min⁻¹, a sumaryczne natężenie przepływu gazu dozowanego do reaktora wynosiło ok. 700 cm³·min⁻¹. Dla podanych warunków proces prowadzono: 1 - do ustalenia się stanu równowagi (ustalenie wskazań pH, ustalenie stężenia CO₂ w gazie na wylocie z reaktora), 2 - do wartości pH ok. 10.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

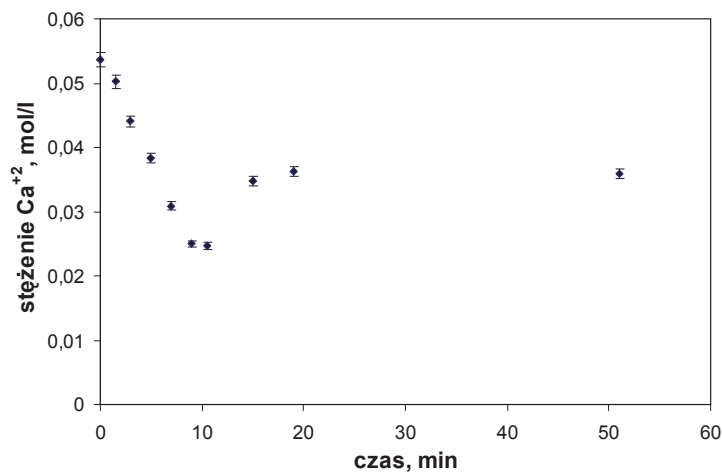
Na rysunku 6 przedstawiono zmiany pH roztworu w trakcie prowadzenia procesu. Na rysunkach 7-9 przedstawiono zmiany stężeń jonów Ca⁺², SO₄⁻² oraz całkowitej ilości ditlenku węgla rozpuszczonego w roztworze. Na rysunkach zaznaczono błędy pomiarowe wyznaczonych stężeń. Dla stężeń wyznaczanych na spektrofotometrze maksymalny błąd pomiaru wg certyfikatu producenta wynosi ±20 mg·l⁻¹ (SO₄⁻²) oraz ±10 mg·l⁻¹ (CO₂). Ponieważ do analizy jonów siarczanowych próbkę rozcieńczano w stosunku 1:1, błąd pomiaru tego stężenia wynosi u nas ±40 mg·l⁻¹. Błąd pomiaru stężenia jonów Ca⁺² obliczony metodą różniczeki zupełnej wynosi maksymalnie ±2% wartości mierzonej.

Z analizy danych przedstawionych na rysunkach 6-9 wynika, że do wartości pH roztworu ok. 12 (tj. w warunkach prowadzenia procesu ok. 9 minut) stężenie jonów wapniowych systematycznie maleje, a całkowita ilość CO₂ rozpuszczonego w wodzie

praktycznie się nie zmienia. Jednocześnie spadek stężenia jonów wapnia odpowiada ilości CO_2 wprowadzonego do reaktora. Oznacza to, że całkowita ilość ditlenku węgla kierowanego do reaktora w tym czasie została związana w postaci węglanu wapnia.



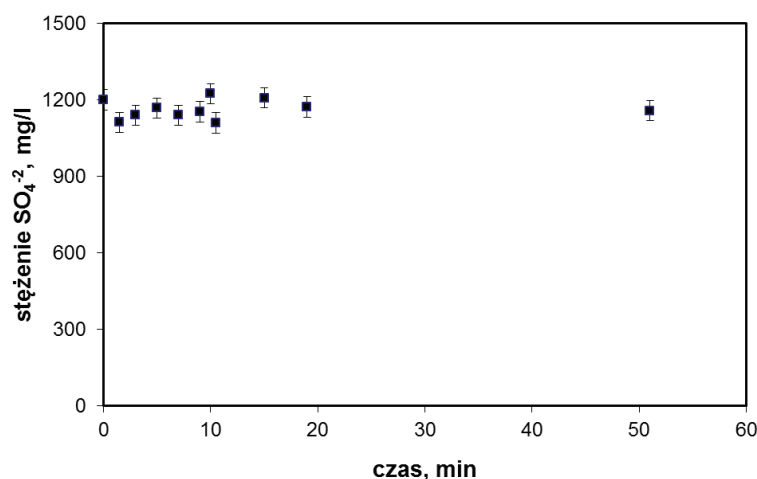
Rys. 6. Zmiana pH roztworu podczas procesu karbonatyzacji
Fig. 6. Changes of solution pH value during the carbonation process



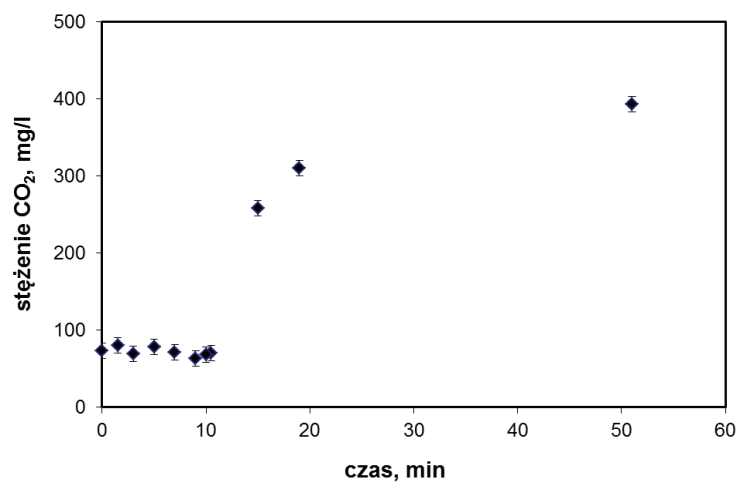
Rys. 7. Zmiana stężenia jonów Ca^{+2} w roztworze podczas procesu karbonatyzacji
Fig. 7. Changes of concentration of Ca^{+2} ions in solution during the carbonation process

Po tym czasie następuje gwałtowny spadek pH roztworu, rośnie stężenie całkowitego CO_2 w roztworze, a stężenie jonów wapniowych przez krótki czas jeszcze maleje, a następnie zaczyna rosnąć. W tych warunkach (wzrost pH roztworu) następuje

bowiem rozpuszczanie się węglanu wapnia, na skutek wzrostu stężenia jonów HCO_3^- w roztworze. Stężenie jonów wapniowych w roztworze po 9 minutach prowadzenia procesu wynosiło ok. $0,025 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, a więc ok. 50% jonów Ca^{+2} przereagowało w tym czasie z ditlenkiem węgla i praktycznie 100% przepływającego CO_2 zostało związane w postaci węglanu wapnia.



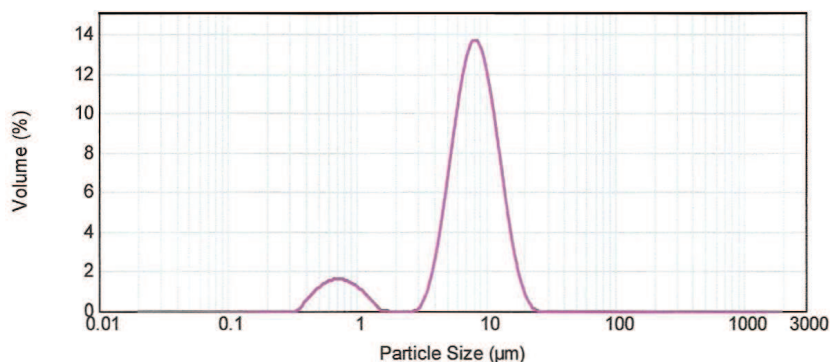
Rys. 8. Zmiana stężenia jonów siarczanowych w roztworze podczas procesu karbonatyzacji
Fig. 8. Changes of concentration of sulphate ions in solution during the carbonation process



Rys. 9. Zmiana stężenia CO_2 (całkowitego) w roztworze podczas procesu karbonatyzacji
Fig. 9. Changes of concentration of total CO_2 in solution during the carbonation process

Jednocześnie w roztworze zarówno w trakcie procesu jak i po zakończeniu procesu precypitacji stężenie jonów siarczanowych jest niewiele niższe, aniżeli w roztworze wejściowym. Nie zmienia się także stężenie jonów Mg^{+2} . Widać więc, że z roztworu wytrąca się głównie węglan wapnia. Uwzględniając ten fakt, stopień konwersji wapnia w stosunku do wolnych jonów Ca^{+2} , czyli pochodzących tylko z rozpuszczenia tlenku i wodorotlenku wapnia, wynosi ok. 68%.

Proces rozpuszczania się węglanu wapnia w kwaśnym środowisku prowadzi do zmniejszenia rozmiarów otrzymywanych cząstek. Mediana rozkładu rozmiarów produktu otrzymanego po 10 minutach prowadzenia procesu wynosi ok. 7,83 μm , natomiast gdy proces prowadzono do ustalenia się równowagi (pH równe ok. 6,5), otrzymano cząstki, dla których mediana rozkładu wynosi ok. 5,87 μm . Rozkład rozmiarów cząstek węglanu wapnia otrzymanych po 10 minutach prowadzenia procesu przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Rozkład rozmiarów cząstek otrzymanych w procesie karbonatyzacji roztworów otrzymanych po rozpuszczeniu popiołu fluidalnego ze spalania węgla brunatnego

Fig. 10. Particle size distribution of product of carbonation process using fly ash from lignite fluidized bed combustion

WNIOSKI

- Badany popiół fluidalny po spalaniu węgla brunatnego może być wykorzystany do wiązania ditlenku węgla w środowisku wodnym. Roztwory po rozpuszczeniu odpadu są mocno alkaliczne (pH ok. 13), a proces karbonatyzacji tych roztworów prowadzi do wytrącania węglanu wapnia o rozmiarach cząstek rzędu kilku mikrometrów.
- W warunkach, w których prowadzono badania, dla stężenia CO_2 w strumieniu dozowanym do reaktora równym ok. 13%, po 9 minutach procesu otrzymano 50% konwersję wapnia, przy jednoczesnej 100% konwersji ditlenku węgla.

- Przedstawiona w pracy instalacja może pracować zarówno w sposób ciągły jak i okresowy ze względu na roztwór. W obu wariantach gazy dozowane są w sposób ciągły. Planuje się wykorzystanie instalacji do badań procesu wiązania CO₂ z zastosowaniem pyłów fluidalnych z Elektrowni Turów, pochodzących ze spalania węgla brunatnego. Planowane badania pozwolą określić wpływ stężenia CO₂ w gazach, czasu przebywania w reaktorze, intensywności mieszania oraz stężenia jonów wapnia i jonów siarczanowych w roztworze na efektywność wiązania ditlenku węgla oraz właściwości otrzymywanego produktu. Wyniki tych badań pozwolą także na określenie czasu niezbędnego do osiągnięcia żadanego stopnia konwersji tlenków metali oraz ilości odpadu potrzebnego do związania jednostkowej masy CO₂.

OZNACZENIA - SYMBOLS

D_{32}	– średnica Sautera, μm Sauter mean diameter, μm
D_{43}	– średnica de Brouckere'a, μm de Brouckere mean diameter, μm

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L. (Eds.), 2005. Carbon Dioxide Capture and Storage. Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge.
- [2] Huijgen W. J. J., Comans R. N. J., 2003. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review. ECN-C-03-016. Report of ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, Petten, The Netherlands.
- [3] Huijgen W. J. J., Comans R. N. J., 2005. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review Update 2003-2004. ECN-C-05-022. Report of ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, Petten, The Netherlands.
- [4] Huijgen W. J. J., Comans R. N. J., 2005a. Mineral sequestration by carbonation of industrial residues. Literature overview and selection of residue. ECN-C-05-074. Report of ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, Petten, The Netherlands.
- [5] Soong Y., Fauth D. L., Howard B. H., Jones J. R., Harrison D. K., Goodman A. L., Gray M. L., Frommell E. A., 2006. CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes. Energy Convers. Mgmt., 47, 1676-1685. DOI: 10.1016/j.enconman.2005.10.021.
- [6] Stolaroff J. K., Lowry G. V., Keith D. W., 2005. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. Energy Convers. Mgmt., 46, 687-699. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.05.009.
- [7] Patent WO 2011/047070 A1: Carbon-dioxide mineral sequestration using mine waste.
- [8] Meima J. A., Weijden R. D., Eighmy T. T., Comans R. N. J., 2002. Carbonation process in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. Applied Geochemistry, 17, 1503-1513. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00015-X.
- [9] Uibu M., Uus M., Kuusik R., 2009. CO₂ mineral sequestration in oil-shale wastes from Estonian power production. Journal of Environmental Management, 90, 1253-1260. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.07.012.
- [10] Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2013, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 110.

- [11] Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., 2007. Emissions from the Polish power industry. *Energy*, 32, 2370-2375. DOI: 10.1016/j.energy.2007.05.008.
- [12] Szczygielski T., 2011. Nowa Dyrektywa ramowa a rozporządzenie REACH. Od odpadu do produktu na przykładzie ubocznych produktów spalania. *Materiały Polskiej Unii UPS*, Warszawa.
- [13] Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., 2006. Utilization of carbon dioxide in fly ash and water mixtures. *Trans IchemE, Part A*, 84(A9), 843-846. DOI: 10.1205/cherd.05146.
- [14] Bednarczyk J., Nowak A., 2010. Strategie i scenariusze perspektywicznego rozwoju produkcji energii elektrycznej z węgla brunatnego w świetle występujących uwarunkowań. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 34, 67-83.
- [15] Back M., Kuehn M., Stanjek H., Peiffer S., 2008. Reactivity of Alkaline Lignite Fly Ashes Towards CO₂ in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4520-4526. DOI: 10.1021/es702760v.
- [16] Uibu M., Uus M., Kuusik R., 2009. CO₂ mineral sequestration in oil-shale wastes from Estonian power productions. *Journal of Environmental Management*, 90, 1253-1260. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.07.012.
- [17] Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A., 2005. Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 21, 23-42.
- [18] Jaschik J., Jaschik M., Warmuzinski K., 2016. The utilization of fly ash in the process of CO₂ mineral carbonation. *Chem. Process Eng.* (in press).

JOLANTA JASCHIK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

SEQUESTRATION OF CARBON DIOXIDE BY MINERAL CARBONATION PROCESS USING FLY ASH FROM LIGNITE FLUIDIZED BED COMBUSTION

The fixation of CO₂ in the form of inorganic carbonates, also known as mineral carbonation, is an interesting option for the removal of carbon dioxide from various gas streams. The captured CO₂ is reacted with metal-oxide bearing materials, usually naturally occurring minerals. The alkaline industrial waste, such as fly ash can also be considered as a source of calcium or magnesium. The waste commonly occurs in the pulverized form and thus does not require additional mechanical processing. The calcium and/or magnesium oxides are usually unbounded and are more reactive towards CO₂ than silicates. The industrial waste does not have to be mined and a relevant installation can be placed close to a waste source, thus lowering the overall cost. Additionally, the hazardous waste can be deactivated through pH-neutralization and mineral transformation. The storage capacity of industrial waste is limited and dependent on developments of technology. However for specific applications carbon dioxide sequestration in alkaline solid residues might be an attractive option.

In this work the preliminary studies of indirect (two-step) aqueous carbonation process using fly ash from lignite fluidized bed combustion (FBC) are presented. The chemical and phase analyses show that the FBC ash contains 29.1 wt. % of calcium (expressed in terms of CaO), and the content of free calcium oxide is 12 wt. % (table 3). Based on the laser diffraction analyses it was found that the median particle size is about 25 µm, so the dust was finely comminuted (table 4). The experiments concerning the absorption of CO₂ and precipitation of carbonates were conducted in a laboratory installation that included a reactor of a capacity of 1 dm³ with a heating jacket. A schematic diagram of the experimental setup is shown in Fig. 5. The solution directed to the reactor (7 in Fig. 5) was obtained after 30 min dissolution of FBC ash in water under ambient conditions with an ash-to-solvent ratio of 1:20. The leachate contains 0.0535 mol·l⁻¹ of Ca²⁺ and 0.0125 mol·l⁻¹ of SO₄²⁻. The inlet gas stream was a mixture of nitrogen and carbon dioxide, with about 13% of CO₂ (corresponding to its content in the flue gas). The measurements were conducted under atmospheric pressure, at ambient temperature and for a stirrer speed of 600 min⁻¹.

The change of pH of solution and of the concentrations of Ca^{+2} , SO_4^{-2} and total CO_2 in solution during the carbonation process are shown in Figs. 6-9. After 9 minutes a 50% conversion of calcium was attained, and almost 100% of carbon dioxide supplied in this time to the reactor was captured. The solid phase contained only calcium carbonate, and no crystallization of calcium sulphate was observed. The median size of CaCO_3 particles was about 8 μm (Fig. 10).

The results obtained clearly show that the fluidized lignite fly ash studied has the potential for carbonation and can be employed in the CO_2 capture from flue gas. Studies on CO_2 absorption and the precipitation of calcium carbonate in the process of mineral carbonation are underway. The dependence of: CO_2 content in the inlet gas, intensity of mixing, concentration of Ca^{+2} and SO_4^{-2} ions in the solution and residence time on the effectiveness of CO_2 capture and product characterization will be determined.

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

BADANIA PORÓWNAWCZE PRZEPŁYWOWYCH MONOLITYCZNYCH MIKROREAKTORÓW I REAKTORÓW ZE ZŁOŻEM STAŁYM W REAKCJI ESTRYFIKACJI

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

Otrzymano przepływowe monolityczne mikroreaktory krzemionkowe z centrami kwasowymi, różniące się parametrami strukturalnymi, a w szczególności wielkością przelotowych makroporów. Porównano właściwości katalityczne mikroreaktorów i przepływowych reaktorów ze złożem stałym w reakcji estryfikacji kwasu octowego butanolem. Jako złożo stosowano żywicę jonowymienną Amberlyst 15 i żel krzemionkowy sfunkcjonalizowany grupami kwasowymi.

Continuous-flow silica monolithic microreactors functionalized with acidic centers were obtained. The monoliths exhibited different structural parameters; in particular the size of flow-through macropores. The performance of microreactors and packed bed reactors with Amberlyst 15 and silica gel with acidic centers was compared in esterification of acetic acid with butanol.

1. WPROWADZENIE

Zastosowanie reaktorów przepływowych, ze złożem stałego katalizatora, niesie wiele korzyści, w porównaniu z reaktorami okresowymi: ciągłą produkcję, uproszczenie procesu, łatwiejszą jego automatyzację oraz kontrolę parametrów procesowych i zmniejszenie kosztów [1]. Często w procesie przepływowym uzyskuje się większe wydajności, większą selektywność, brak jest etapu rozdziału katalizatora od mediów reakcyjnych. Ciągłe przepływowe mikroreaktory pozwalają na miniaturyzację aparatury, co ma szczególne znaczenie w produkcjach małotonażowych, w przemyśle farmaceutycznym i chemicznym [2]. Duży stosunek powierzchni właściwej do objętości reaktora umożliwia osiągnięcie wysokiego stężenia centrów aktywnych w jednostce objętości oraz zapewnia lepszą wymianę

ciepła i masy. Ponadto, precyzyjna kontrola temperatury reakcji i czasu przebywania ma korzystny wpływ na wydajność i selektywność procesu.

Wśród różnych typów mikroreaktorów [3] w ostatnich latach sporo uwagi poświęcono reaktorom, w których reaktywne rdzenie wykonane zostały z monolitycznych materiałów krzemionkowych o bimodalnej strukturze porów. W monolitach tych obecne są makropory, o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, tworzące ciągłą, przelotową strukturę, oraz dyfuzyjne mezopory. Wielkość porów oraz porowatość materiałów silnie zależą od warunków syntezy: składu mieszaniny reakcyjnej oraz parametrów procesu. W literaturze opisano różne sposoby otrzymywania monolitów oraz ich aktywacji za pomocą grup organicznych [4, 5], enzymów [6] i kompleksów metali [7].

W prezentowanej pracy krzemionkowe monolity zsyntetyzowano z wykorzystaniem odmiennych procedur, co pozwoliło na otrzymanie nośników o istotnie różnych parametrach strukturalnych. Materiały sfunkcjonalizowano grupami kwasowymi i zbadano ich efektywność w procesie estryfikacji kwasu octowego butanolem. Porównano właściwości monolitycznych mikroreaktorów i reaktorów przepływowych ze złożem stałym, którym była żywica jonowymienna Amberlyst 15 oraz komercyjny, mezoporowaty żel krzemionkowy MN Kieselgel 60, aktywowany grupami kwasowymi w taki sam sposób jak monolity krzemionkowe.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 SYNTEZA MONOLITÓW

Monolity krzemionkowe oznaczone symbolami M1 i M2, charakteryzujące się różnymi parametrami strukturalnymi, otrzymano stosując odmienne procedury syntezy. Stosunki molowe substratów oraz warunki syntezy zestawiono w tabeli 1. Proces otrzymywania monolitów składał się z kilku etapów. W pierwszym etapie przygotowywano mezofazę, dodając kolejno do roztworu kwasu azotowego odpowiednie ilości glikolu polietylenowego (PEG 35000), tetraetoksysilanu (TEOS) oraz związku powierzchniowo-czynnego – bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB), intensywnie mieszając aż do uzyskania klarownego roztworu. Roztwór przelewano do polipropylenowych naczyń w kształcie walców. Po zżelowaniu i starzeniu w temperaturze 40°C otrzymane monolity przemywano wodą destylowaną i poddawano obróbce w 1 M roztworze amoniaku. Po przemyciu wodą i wysuszeniu próbki kalcynowano w temperaturze 550°C.

Tabela 1. Parametry syntezy monolitów
Table 1. Synthesis parameters of monoliths

Stosunki molowe substratów						Warunki syntezy				
Monolit	TEOS	PEG	HNO ₃	H ₂ O	CTAB	$\tau_{\text{starzenia}}$ [godz]	$T_{\text{starzenia}}$ [°C]	C_{amoniaku} [M]	$\tau_{\text{obróbki}}$ [godz]	$T_{\text{obróbki}}$ [°C]
M1	1	0,52	0,26	14,25	0,027	180	40	1	9	90
M2	1	0,63	0,25	14,92	-	72	40	1	24	80

2.2 FUNKCJONALIZACJA MATERIAŁÓW

Materiały monolityczne oraz mezoporowaty żel krzemionkowy MN Kieselgel (KG) sfunkcjonalizowano grupami sulfonowymi, metodą impregnacji. Prekursorem centrów kwasowych był 2-(4-chlorosulfonylofenylo)etylotrimetoksysilan. Nośniki impregnowano roztworem prekursora w etanolu w temperaturze 60°C przez 48 godzin. Nominalna ilość wprowadzanych grup funkcyjnych wynosiła 1,5 mmol/g_{nośnika}. Po funkcjonalizacji materiały przemywano obficie etanolem, celem usunięcia niezwiązanych chemicznie grup.

2.3 CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Właściwości fizykochemiczne nośników oraz katalizatorów zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem szeregu technik instrumentalnych. Do określenia parametrów strukturalnych materiałów zastosowano: skaningową mikroskopię elektronową i niskotemperaturową adsorpcję azotu. Powierzchnia właściwa materiałów została wyznaczona za pomocą standardowej metody zaproponowanej przez Braunauera, Emmeta, Teller (BET) [8], a rozkład objętości porów metodą Barreta, Joynera, Hallendy (BJH) [9]. Całkowita objętość porów w monolitach została wyznaczona za pomocą porozymetrii rtęciowej. Badania właściwości kwasowych centrów aktywnych, wbudowanych w szkielet krzemionkowy nośnika przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni FT-IR oraz analizy termogravimetrycznej.

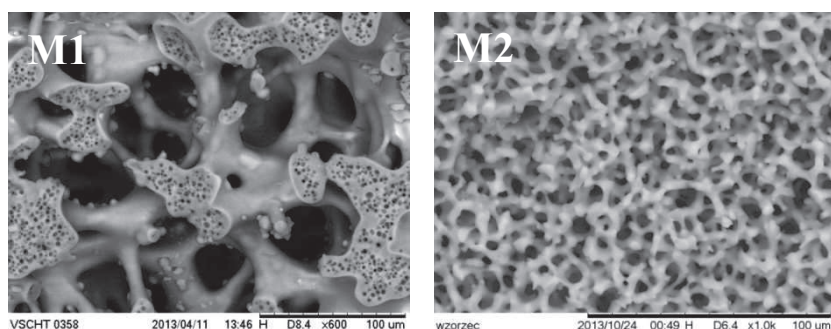
2.4 BADANIA KATALITYCZNE

Aktywność katalityczna została zbadana w reakcji estryfikacji kwasu octowego butanolem w dwóch układach reakcyjnych: ciągłym monolitycznym mikroreaktorze oraz w reaktorze ze złożem stałym. Rdzenie aktywne mikroreaktorów, o wymiarach 40 x 4,5 mm, stanowiły monolity M1 i M2 z przyłączonymi grupami sulfonowymi. Jako złożo zastosowano żywicę jonowymienną Amberlyst 15 (wielkości ziaren 0,7 ± 0,1 mm) oraz sfunkcjonalizowany żel krzemionkowy, KG (wielkości ziaren 0,35 ± 0,1 mm). Ziarna

katalizatora, w ilości odpowiadającej masie monolitu M1, umieszczono w reaktorze rurowym o średnicy 4,5 mm. Badania prowadzono w temperaturze 75°C przez 6 godzin, dla stosunku molowego substratów 1:1, stosując natężenie przepływu 0,03 ml·min⁻¹. Postęp reakcji śledzono za pomocą chromatografii gazowej.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zsyntetyzowano dwa rodzaje monolitów krzemionkowych M1 i M2, różniących się właściwościami strukturalnymi. Na podstawie obrazów, otrzymanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (rys. 1) scharakteryzowano strukturę makroporową monolitów. Potwierdzono obecność ciągłej struktury makroporów w obu typach monolitów. Stwierdzono, że w monolicie M1, syntetyzowanym w obecności związku powierzchniowo-czynnego oraz poddanego obróbce w roztworze amoniaku w wyższej temperaturze (tabela 1), obecne są makropory o średnicach w zakresie 30-50 µm. Natomiast w monolicie M2 średnice makroporów wynoszą około 10 µm. Oba monolity różnią się również budową krzemionkowego szkieletu. Monolit M2 charakteryzuje się zdecydowanie większą jednorodnością grubości ścian (około 5 µm), podczas gdy w monolicie M1 dobrze widoczne są elementy struktury o różnej grubości, w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.



Rys. 1. Obrazy SEM monolitów M1 i M2

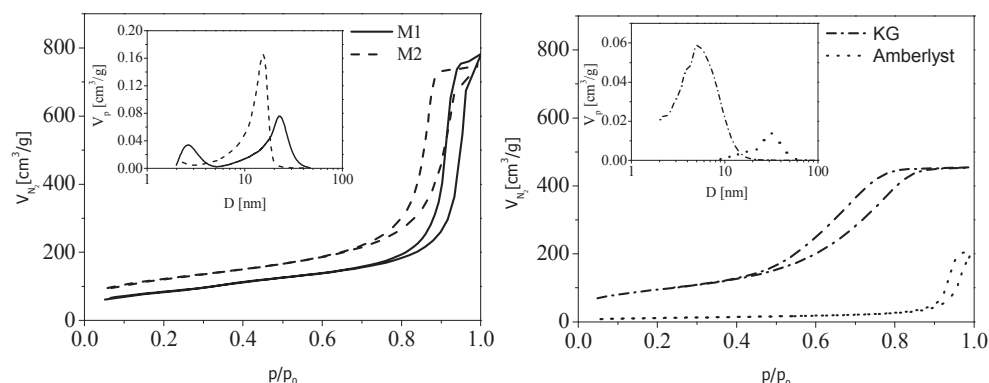
Fig. 1. SEM images of M1 and M2 monoliths

Właściwości mezostrukturalne materiałów określono na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196°C (rys. 2), a parametry tekstury zestawiono w tabeli 2.

W przypadku monolitów kształt izotermy, ze stromą pętlą histerezy w zakresie wysokich ciśnień względnych jest charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych, o jednorodnych porach. W próbce M1 obserwowano bimodalny rozkład mezoporów z małymi porami o średnicach w zakresie 2 - 4 nm oraz dużymi o wielkości 10 - 35 nm. W monolicie M2 obecne były jednorodne mezopory o średnicach

w zakresie 10 - 20 nm. W obu materiałach objętość mezoporów była porównywalna, natomiast monolit M2 charakteryzował się o 40% większą powierzchnią właściwą, co jest związane z obecnością mniejszych mezoporów.

Materiały komercyjne: Amberlyst 15 oraz KG również należą do grupy materiałów mezoporowatych. Objętość mezoporów w obu materiałach jest podobna, jednakże jest ona cztery razy mniejsza niż w monolitach. Materiały te różnią się także wielkością mezoporów. Amberlyst 15 posiada pory o średnicach w zakresie 20-50 nm, natomiast Kieselgel od 2-10 nm.



Rys. 2. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu oraz rozkłady wielkości porów próbek M1, M2, KG, Amberlyst 15

Fig. 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of M1, M2, KG, Amberlyst 15 samples

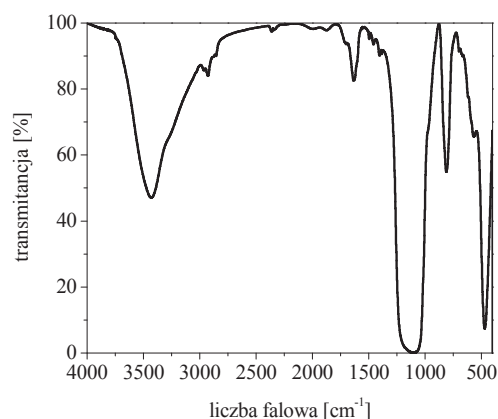
Tabela 2. Właściwości materiałów

Table 2. Properties of the materials

	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$V_{\text{p}_{\text{mezo}}}$ [cm ³ ·g ⁻¹]	V_{T} [cm ³ ·g ⁻¹]	D_{makro} [μm]	D_{mezo}^* [nm]	H^+ [mmol·g ⁻¹]
M1	295	1,20	3,5	30-50	2,5/23	0,75
M2	413	1,12	3,2	5-15	16	0,85
Amberlyst 15	40	0,33	-	-	31	4,7**
K _G	212	0,30	-	-	5	0,47

* maksimum na krzywej rozkładu wielkości porów

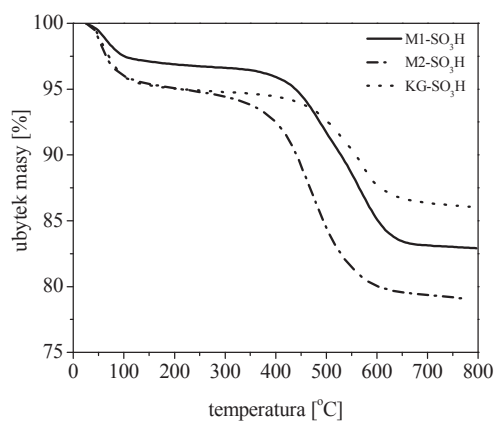
** dane producenta



Rys. 3. Widmo w podczerwieni próbki M1

Fig. 3. Infrared spectra of M1 sample

Rys. 3 przedstawia przykładowe widmo IR, zarejestrowane dla próbki M1, w której grupy sulfonowe przyłączono do nośnika krzemionkowego poprzez grupy etylofenylowe. Widmo to jest reprezentatywne dla wszystkich materiałów poddanych modyfikacji. Potwierdzeniem funkcjonalizacji nośnika są piki charakterystyczne dla drgań w pierścieniu aromatycznym przy długościach fal 696 oraz 736 cm^{-1} oraz piki w zakresie 1400 – 1600 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym grup C-H [10]. Absorbancja promieniowania w zakresie 2850 - 3000 cm^{-1} jest związana z występowaniem asymetrycznych, rozciągających drgań wiązań grup metylowych, łączących pierścień aromatyczny z nośnikiem. Pozostałe pasma są charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych [11].



Rys. 4. Krzywe TG sfunkcjonalizowanych materiałów

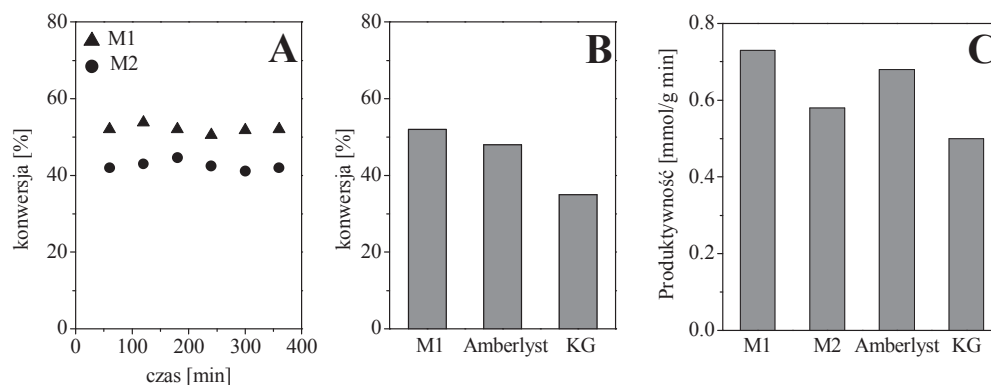
Fig. 4. TG curves of functionalized materials

Stabilność temperaturową oraz ilość przyłączonych grup organicznych otrzymanych materiałów wyznaczono metodą termogravimetryczną. Wyniki zaprezentowano na rys. 4 oraz w tabeli 2. Wszystkie otrzymane próbki charakteryzowały się stabilnością do temperatury 350°C, powyżej której następował termiczny rozkład grup funkcyjnych. Stwierdzono wyraźną zależność pomiędzy wielkością powierzchni właściwej S_{BET} , a ilością trwale przyłączonych grup. W monolicie M2, który cechował się powierzchnią 413 m²·g⁻¹, ilość związanych grup była największa (0,75 mmol·g⁻¹), zaś w żelu krzemionkowym, którego powierzchnia wynosiła 212 m²·g⁻¹ stężenie H⁺ wynosiło tylko 0,47 mmol·g⁻¹. Biorąc pod uwagę fakt, że próbki krzemionkowe były przygotowane w identyczny sposób i nominalna ilość wprowadzanych grup wynosiła 1,5 mmol·g⁻¹, obserwowane różnice wynikały wyłącznie z parametrów tekstury nośników.

Tabela 3. Charakterystyka przepływowych mikroreaktorów
Table 3. Properties of flow microreactors

Reaktor	Masa [g]	Długość [cm]	Wolna objętość [cm ³]	Czas kontaktu [min]	H ⁺ [mmol]
M1	0,1444	4	0,51	16,9	0,11
M2	0,1513	4	0,48	16,1	0,13
KG	0,1444	1,9	0,21	6,8	0,07
Amberlyst	0,1444	1,7	0,24	8	0,68

Badania katalityczne przeprowadzono w reakcji estryfikacji kwasu octowego butanolem w czterech przepływowych układach reakcyjnych. Wyniki badań w mikroreaktorach, w których rdzeniem aktywnym były monolity M1 i M2, przedstawiono na rys. 5A. W procesie użyto monolitów o identycznych wymiarach geometrycznych, ale ze względu na różną porowatość obu materiałów ich masy były różne i wynosiły 0,1444 g oraz 0,1513 g, odpowiednio dla M1 i M2.

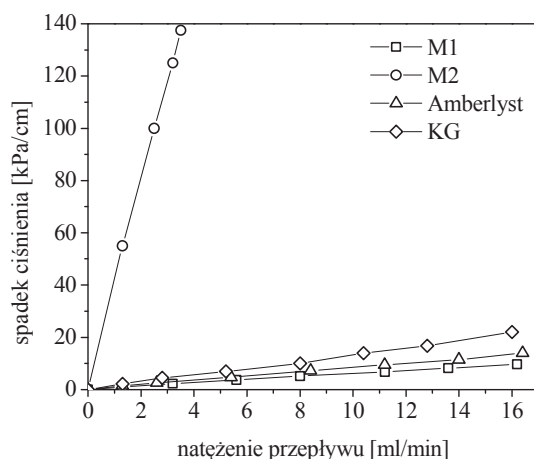


Rys. 5. Zależność konwersji od czasu w mikroreaktorach M1 i M2 (A), średnia wielkość konwersji uzyskana w mikroreaktorze M1 i reaktorach ze złożem stałym (B), produktywność reaktorów (C)

Fig. 5. Conversion vs. time in monolithic microreactors M1 and M2 (A), average conversion obtained in M1 microreactor and packed-bed reactors (B), productivity (C)

Oba mikroreaktory wykazywały dobrą stabilność właściwości katalitycznych w badaniach prowadzonych przez 6 godzin. Większą konwersję (52%) oraz większą produktywność ($0,73 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{reaktor}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, rys. 5C) uzyskano w mikroreaktorze M1, pomimo mniejszego stężenia grup aktywnych, w porównaniu z monolitem M2. Zdecydowanie lepsza efektywność procesu związana była z ułatwionym transportem substratów i produktów reakcji do/z centrów aktywnych katalizatora w większych mezoporach oraz nieco dłuższym czasem przebywania, wynikającym z większej porowatości monolitu.

Mikroreaktor, w którym uzyskano wyższą konwersję porównano z reaktorami ze złożem stałym. Reaktory rurowe o średnicy wewnętrznej równej 4,5 mm (odpowiadającej średnicy monolitów) wypełniono złożem aktywowanego żelu krzemionkowego lub żywicy jonowymiennej (Amberlyst 15), o masie równej masie monolitu M1. Reaktor M2 nie został uwzględniony w badaniach porównawczych ze względu na różną masę monolitu stanowiącego rdzeń aktywny. Wysokość złoża była niejednakowa i wynikała z różnej gęstości katalizatorów stosowanych w badaniach. Średnie wielkości konwersji uzyskane w reaktorach przedstawiono na rys. 5B. W obu przepływowych reaktorach ze stałym złożem uzyskano mniejsze konwersje kwasu octowego niż w mikroreaktorze przepływowym M1. Zastosowane dwa złoża różniły się zdecydowanie ilością aktywnych grup kwasowych. W żywicy jonowymiennej ich ilość była kilkakrotnie większa niż w pozostałych materiałach (tabela 1), jednakże, ze względu na budowę chemiczną polimeru, tylko powierzchniowe grupy funkcyjne biorą udział w reakcji.



Rys. 6. Opory przepływu cieczy w badanych reaktorach
Fig. 6. Pressure drop in investigated flow reactors

Dla wszystkich badanych reaktorów przepływowych zbadano opory przepływu cieczy (woda, 20°C) przez monolit/złoże. Wyniki zamieszczono na rys. 6. Zdecydowanie największe spadki ciśnienia odnotowano w monolicie M2, najmniejsze w M1. Zaobserwowano, że zmniejszenie w monolitach wielkości przelotowych makroporów z 40 μm na 10 μm skutkowało prawie 55-krotnym wzrostem oporu przepływu. Spadek ciśnienia w reaktorze wypełnionym żywicą jonowymienną był nieznacznie większy niż w mikroreaktorze M1, a w reaktorze z żelą krzemionkowym był dwukrotnie większy. Różnice te wynikają z wielkości średnic kanałów między ziarnami katalizatorów, wynoszących około 116 μm i 60 μm , odpowiednio dla żywicy jonowymiennej i żelu krzemionkowego.

4. WNIOSKI

- Struktura monolitów krzemionkowych silnie zależy od składu mieszaniny reakcyjnej oraz parametrów procesu ich otrzymywania.
- Ilość trwale przyłączonych do powierzchni materiału krzemionkowego grup kwasowych zależała od powierzchni właściwej nośnika.
- Wszystkie reaktory wykazały aktywność w procesie estryfikacji kwasu octowego butanolem.
- Najwyższą konwersję i produktywność oraz najmniejszy spadek ciśnienia uzyskano w mikroreaktorze monolitycznym M1, charakteryzującym się najkorzystniejszymi parametrami strukturalnymi i przepływowymi.

Oznaczenia-Symbols

$\tau_{starzenia}$	– czas starzenia [godz.] aging time
$T_{starzenia}$	– temperatura starzenia [°C] aging temperature
$C_{amoniaku}$	– stężenie roztworu amoniaku [M] ammonia solution concentration
$\tau_{obróbki}$	– czas obróbki w roztworze amoniaku [godz.] time of ammonia treatment
$T_{obróbki}$	– temperatura obróbki w roztworze amoniaku [°C] temperature of ammonia treatment
S_{BET}	– powierzchnia właściwa [m ² ·g ⁻¹] specific surface area
$V_{p\ mezo}$	– objętość mezoporów [cm ³ ·g ⁻¹] mesopore volume
V_T	– całkowita objętość porów [cm ³ ·g ⁻¹] total pore volume
D_{makro}	– średnica makroporów [μm] micropore diameter
D_{mezo}	– średnica mezoporów [nm] mesopore diameter
H^+	– stężenie grup kwasowych [mmol·g ⁻¹] acidic groups concentration

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*. Second Edition Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
- [2] Malet-Sanz L., Susanne F., *Continuous Flow Synthesis. A Pharma perspective*, J. Med. Chem., 2012, 55, 4062.
- [3] Kirchning A., Altwicker C., Dräger G., Harders J., Hoffmann N., Hoffmann U., Shonfeld H., Sodolenko W., Kunz U., *PASSFlow synthesis using functionalized monolithic polymer/glass composites in flow-through microreactors*, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 3995.
- [4] Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzębski A.B., Mrowiec-Białoń J., *Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactor for acid catalyzed processes*, Appl. Catal. A: Gen., 2015, 489, 203.
- [5] Sachse A., Galarnau A., Fajula F., Di Renzo F., Creux P., Coq B., *Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as a continuous flow catalytic reactors*, Appl. Catal. A: Gen., 2011, 140, 58.
- [6] Szymańska K., Pudło W., Mrowiec-Białoń J., Czardybon A., Kocurek J., *Immobilization of invertase on silica monoliths with hierarchical pore structure to obtain continuous flow enzymatic microreactors of high performance*, Microporous Mesoporous Mater., 2013, 170, 75.
- [7] Koreniuk A., Maresz K., Mrowiec-Białoń J., *Supported zirconium-based continuous-flow microreactor for effective Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cyclohexanone*, Catal. Commun., 2015, 64, 48.
- [8] Braunauer S., Emmet P. H., Teller E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Chem. Soc. 1938, 60, 309.

- [9] 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.
- [10] Ou D.L., Seddon A.B., *Near and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates*, J. Non-Cryst. Solids., 1997, 210, 187.
- [11] Wouters B. H, Chen T., Dewilde M., Grobet P. J., *Reactivity of the surface hydroxyl groups of MCM-41 towards sililation with trimethylchlorosilane*, Microporous Mesoporous Mater., 2001, 453, 44.

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

COMPARATIVE STUDIES OF MONOLITHIC CONTINUOUS-FLOW MICROREACTORS AND PACKED BED REACTORS IN THE ESTERIFICATION REACTION

The continuous flow reactors have many advantages over the batch reactors: continuous production, easier automation and control of the process parameters, and reduced cost of operation. Continuous-flow process offers higher selectivity, productivity, and elimination of costly catalyst separation from the reaction mixture. The replacement of continuous flow reactor by monolithic microreactor-based technology appeared to be promising for the effective production of fine chemicals. Most recently, monolithic silica microreactors with a bimodal pore structure have been developed. This type of microreactors, with a high ratio of specific surface area to the reactor volume, enables high concentrations of active sites per unit volume and provides better heat and mass transfer.

In the present work, silica monoliths with different porous structure parameters, in particular the size of flow-through macropores, were obtained. The performance of monolithic microreactors and the continuously operated packed bed reactors with Amberlyst 15 resin or commercial silica gel functionalized with arenesulfonic acid groups was compared, in esterification of acetic acid with n-butanol.

Two silica monoliths (M1 and M2) with different pore structure were synthesized. Functionalized monoliths formed active cores of microreactors. Macropore structure of monoliths was investigated by scanning electron microscopy and low temperature nitrogen sorption was applied to determine textural properties of materials. Incorporation of acidic centers was confirmed by FT-IR analysis. Thermal properties and an amount of arenesulfonic groups anchored to the silica surface were determined by thermogravimetric method.

The bi-continuous structure of macropores in both monoliths was observed. Monolith structure strongly depends on the composition of the reaction mixture and the process parameters synthesis thereof. Monolith M1 synthesized in presence of surfactant and hydrothermally treated in ammonia solution at 90°C, featured bimodal mesopore structure (small mesopores with diameters of 2-4 nm and larger ones with diameters of 10-35 nm) and large macropores with diameters in the range of 30-50 µm. Monolith M2 hydrothermally treated in ammonia solution at 80°C owned uniform mesopore structure in the range of 10-20 nm and macropores with diameters ca. 10 µm. Monoliths exhibited specific surface area of about 295 m²·g⁻¹ (M1) and 413 m²·g⁻¹ (M2), and comparable mesopore volume 1.20 cm³·g⁻¹ for M1 and 1.12 cm³·g⁻¹ for M2. A strong relationship between specific surface area of silica skeleton and the amount of permanently attached acidic groups was observed. The monolith M2, which was characterized by the largest specific surface area, had the greatest amount of anchored acidic groups.

Four continuous flow reaction systems, two monolithic microreactors and two packed bed reactors, were evaluated in esterification of acetic acid and n-butanol. Catalytic experiments were performed for the molar ratio of substrates 1:1, at 75°C using flow rate 0.03 ml·min⁻¹ in all reactors. The performance of reactors was compared under identical condition: the same catalyst load in the form of monolith or powder, reaction time of 6 h. All tested reactors have proved active in the continuous esterification reaction. The highest conversion of acid (52%), productivity of ester (0.73 mmol·g⁻¹·min⁻¹) and the smallest pressure drop were achieved in microreactor M1. Good efficiency of the esterification process

was associated with the most favorable structural and flow parameters of this monolith. Silica monolithic microreactors proved more effective than the packed bed reactors in a test reaction.

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

ZATĘŻANIE NISKOSTĘŻONYCH ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH W STRUMIENIU POWIETRZA W DOŚWIADCZALNEJ INSTALACJI DO ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ

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

Celem pracy było określenie granicznych wartości zateżenia niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) na potrzeby badań doświadczalnych nad zateżaniem metanu w powietrzu wentylacyjnym. Jako zanieczyszczenie, w miejsce CH_4 , dobrano ditlenek węgla, który adsorbuje się lepiej i bardziej selektywnie w stosunku do składników powietrza niż metan na zastosowanym adsorbencie. Przeprowadzono zatem badania dla mieszanin zawierających 0,24-0,69% obj. CO_2 w powietrzu. Stwierdzono, że w proponowanym procesie można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu nawet siedmiokrotnie wyższym niż stężenie CO_2 w gazie zasilającym. Ponadto stwierdzono, że w żadnym z przypadków eksperymentalnych stężenie zanieczyszczenia w gazie wzbogaconym nie przekroczyło 5% obj., czyli dolnej granicy wybuchowości metanu.

In the case of experimental investigations concerning methane enrichment in the air it is necessary to avoid a rise of CH_4 concentration above 5 vol.% i.e. its lower explosive limit. In order to determine experimentally safe ranges of pressure swing adsorption (PSA) parameters and the maximum level of the enrichment CO_2 was considered as a low-concentrated impurity in the air instead of methane because of higher adsorption capacity and selectivity towards nitrogen and oxygen in available adsorbents. Experimental results are therefore presented of the enrichment of CO_2 (0.24-0.69 vol.%) mixed with the air. It was found that the concentration of carbon dioxide in a CO_2 -enriched stream is up to seven times higher than that in the raw gas. It was also concluded that in all experimental cases CO_2 concentration in the CO_2 -enriched stream did not exceed 5 vol.%.

1. WPROWADZENIE

Jedną z bardziej istotnych kwestii o znaczeniu ekologicznym i gospodarczym, będącą przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków badawczych, jest sprawa zagospodarowania metanu emitowanego z powietrzem wentylacyjnym, opuszczającym szyby kopalń węgla kamiennego. Zasadnicza trudność jest w tym przypadku związana z tym, że metan występuje w bardzo małych stężeniach w potężnej masie balastu. W kopalniach krajowych z pojedynczego szybu odprowadza się od 270 000 do 1 400 000 Nm^3h^{-1} mieszaniny powietrzno-metanowej o średnim stężeniu metanu wynoszącym około 0,3% obj. [1]. W Instytucie opracowano technologię utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego w niekatalitycznym, termicznym reaktorze rewersyjnym [2]. Wykazano, że reaktor taki może pracować autotermicznie już przy stężeniach metanu wynoszących 0,2% obj., jednak utylizacja wydzielanego ciepła jest możliwa przy stężeniach metanu wyższych od 0,4% obj. [3]. Wykorzystanie w tym przypadku energii zawartej w metanie emitowanym z powietrzem wentylacyjnym wiąże się zatem z koniecznością podwyższenia stężenia CH_4 w gazie zasilającym reaktor rewersyjny do poziomu wyższego niż 0,4% obj. Naturalnym sposobem zwiększenia stężenia CH_4 w powietrzu wentylacyjnym wydawać się może mieszanie go z wysokostężonym strumieniem gazu z odmetanowania złoża węgla. Metan z odmetanowania jest już jednak w polskich kopalniach wykorzystywany w różny sposób [4]. Alternatywą jest mieszanie powietrza wentylacyjnego z gazem ziemnym bądź zateżnianie metanu metodami separacyjnymi. W tym drugim przypadku interesującą opcją wydaje się proces zateżniania zanieczyszczeń powietrza metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) opracowany w Instytucie na potrzeby wydzielania CO_2 ze strumieni spalin [5].

W procesie takim możliwe było zwiększenie stężenia CO_2 z poziomu 12-13% obj. do co najmniej 70% obj. (czyli prawie sześciokrotnie). Nie było natomiast wiadome, jaki byłby stopień wzbogacenia przy znacznie niższym stężeniu zanieczyszczenia (<1%), jak to ma miejsce w przypadku metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym. Brak tej informacji uniemożliwiał przeprowadzenie stosownych eksperymentów dla mieszaniny metanu z powietrzem w sposób bezpieczny, a tym samym bezpośrednią weryfikację przydatności tego procesu PSA do zateżniania CH_4 w powietrzu wentylacyjnym. Przy poziomie wzbogacenia uzyskiwanym dla wyższych stężeń zanieczyszczenia istniało duże prawdopodobieństwo, że stężenie metanu (chwilowe, lokalne bądź średnie) we wzbogacanej mieszance może przekraczać dolną granicę wybuchowości, wynoszącą 5% obj. Z tego względu w warunkach laboratoryjnych badania procesów separacji mieszanin zawierających metan prowadzi się często przy wykorzystaniu gazów syntetycznych pozbawionych tlenu. W rozważanym przypadku gazem nośnym jest powietrze ze sprężarki, jednak ze względu na duże ($\sim 10 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$) wydajności instalacji nie było praktycznie możliwe zastąpienie go odpowiednio wysokim strumieniem azotu. W tej sytuacji, w badaniach wstępnych, wskazanym wydało się zastąpienie samego metanu gazem

niewybuchowym i niepalnym podobnie lub lepiej adsorbującym się na stosowanym adsorbencie.

Celem zaprezentowanych w tej pracy badań było zatem z jednej strony określenie przydatności opracowanego w Instytucie procesu PSA do zateżniania niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w powietrzu, a z drugiej ustalenie warunków bezpiecznego ich prowadzenia, gdyby zanieczyszczeniem był gaz wybuchowy, taki jak metan. W badaniach metan, ze względów bezpieczeństwa, został zastąpiony ditlenkiem węgla. W niniejszej pracy przedstawiono w związku z tym wyniki eksperymentów dotyczących zateżniania mieszanin CO_2 (do około 1% obj.) z powietrzem. Biorąc pod uwagę fakt, że pojemność adsorpcyjna dla ditlenku węgla oraz selektywność CO_2 względem tlenu i azotu na planowanych do stosowania adsorbentach jest większa niż w przypadku metanu, określono w ten sposób graniczne wartości stężeń składnika zateżnionego dla różnych parametrów procesowych. Dzięki temu możliwe będzie w dalszej kolejności prowadzenie badań procesu separacji mieszanin CH_4 /powietrze w taki sposób, by zawartość CH_4 w gazie zateżnionym nie przekroczyła dolnej granicy wybuchowości. Zgromadzono także dane doświadczalne, które posłużą do opracowania i wstępnej weryfikacji opisu matematycznego procesu zateżniania metanu w powietrzu wentylacyjnym emitowanym z szybów kopalń węglowych.

2. METODYKA BADAŃ

Badania wydzielania CO_2 z mieszaniny $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ wykonano w czterokolumnowej instalacji PSA, stanowiącej pierwszy węzeł separacyjny w adsorpcyjno-membranowej instalacji hybrydowej, której schemat połączeń pozwala na niezależne prowadzenie badań w każdym węźle separacyjnym. Adsorpcyjny węzeł separacji przedstawiono szczegółowo na rysunku 1. Jego kolumny mają średnicę 0,2 m i wysokość złoża adsorbentu 1,5 m. Adsorbentem jest zeolitowe sito molekularne 13X Grace MS 544HP.

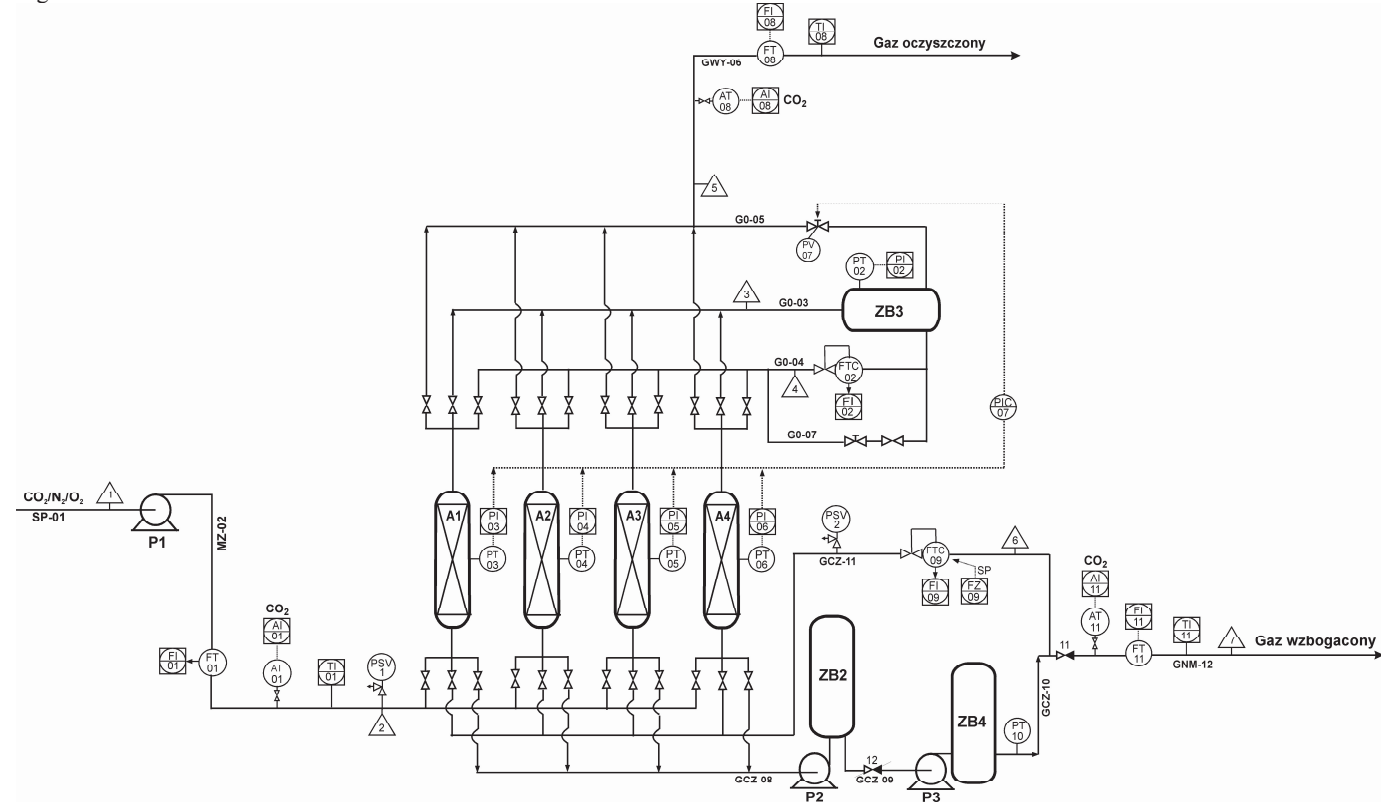
Instalacja PSA była zasilana mieszaniną suchego powietrza i ditlenku węgla (0,24-0,69% obj.) o natężeniu przepływu $8,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ i ciśnieniu $\sim 1,14\text{-}1,19 \text{ bar}$. Przepływ gazu na wlocie do PSA był regulowany przy pomocy układu regulacyjnego FT-01. Temperatura mieszaniny zasilającej była mierzona w sposób ciągły w punkcie TI-01. Ciśnienie gazu w instalacji PSA było regulowane za pomocą zaworu pneumatycznego PV-07 umieszczonego na wylocie ze zbiornika ZB3. Regulator PV-07 jest skojarzony z pomiarem ciśnienia w punktach PT-03 – PT-06 w adsorberach A1-A4. Węzeł PSA opuszczały dwa strumienie gazu: gaz oczyszczony kierowany do zbiornika ZB3, a następnie do otoczenia oraz gaz wzbogacony w CO_2 kierowany za pośrednictwem pompy próżniowej P2 do zbiornika ZB2. Gaz wzbogacony (2-4% obj. CO_2) ze zbiornika ZB2 był sprężany w sprężarce P3 do ciśnienia 2,5-4 bar i kierowany do zbiornika ZB4. Część gazu wzbogaconego ze zbiornika ZB4 była zawracana po rozprężeniu do instalacji PSA, a resztę odprowadzano jako produkt procesu.

Każdy z 4 adsorberów instalacji PSA pracował na zmianę w krokach zasilania (adsorpcji), współprądowego rozprężania, współprądowego płukania złoża adsorbentu strumieniem gazu wzbogaconego w CO₂, rozprężania przeciwpłukowego, przeciwpłukowej regeneracji adsorbentu strumieniem gazu oczyszczonego i sprężania gazu w kolumnie. Kroki te omówiono bardziej szczegółowo poniżej.

- **Zasilanie** (adsorpcja), prowadzone było przy ciśnieniu 1,14-1,19 bar. Podczas tego kroku ditlenek węgla adsorbował się na wypełnieniu ZSM 13X. Gaz oczyszczony był odbierany wtedy przez górny króciec aparatu, skąd odprowadzano go do zbiornika ZB3. Nadwyżka gazu oczyszczonego była kierowana do otoczenia przez zawór regulacyjny PV-07.
- **Współprądowe rozprężanie.** Po zakończeniu kroku zasilania redukowano ciśnienie w adsorberze do ciśnienia atmosferycznego przez otwarcie zaworu wydmuchowego, łączącego adsorber bezpośrednio z kolektorem wydmuchowym.
- **Współprądowe płukanie złoża adsorbentu strumieniem gazu wzbogaconego w CO₂ ze zbiornika ZB4.** Strumień gazu wzbogaconego ze zbiornika ZB4, regulowany za pomocą układu regulacyjnego FTC-09, był doprowadzany od dołu kolumny pod ciśnieniem atmosferycznym, a wypierany z kolumny gaz oczyszczony, odbierany przez górny króciec, był odprowadzany do kolektora wydmuchu z pominięciem zbiornika ZB3.
- **Rozprężanie przeciwpłukowe.** Ciśnienie w kolumnie obniżane było do poziomu 0,1-0,2 bar. Ditlenek węgla, zaadsorbowany na złożu oraz wypełniający swobodną przestrzeń kolumny i makroporową przestrzeń wypełnienia, był usuwany z aparatu za pomocą pompy próżniowej P2 i gromadzony w zbiorniku ZB2 pod ciśnieniem atmosferycznym.
- **Przeciwpłukowa regeneracja adsorbentu strumieniem gazu oczyszczonego.** Po obniżeniu ciśnienia w adsorberze do poziomu 0,1-0,2 bar rozpoczynał się kolejny krok regeneracji adsorbentu, polegający na przemywaniu złoża strumieniem gazu oczyszczonego. Gaz oczyszczony, pobierany ze zbiornika ZB3, przepływał przez wypełnienie adsorbera pod ciśnieniem 0,1-0,2 bar, usuwając ze złoża pozostałą ilość zaadsorbowanego CO₂, który był odprowadzany do zbiornika ZB2 przez pompę próżniową P2. Strumień gazu do regeneracji był regulowany przez układ pomiarowo-regulacyjny FTC-02.
- **Sprężanie gazu w kolumnie.** Dopływ gazu ze zbiornika ZB3 do kolumny adsorpcyjnej przy zamkniętym odprowadzeniu na ssanie pompy próżniowej powodował kontrolowany wzrost ciśnienia w kolumnie aż do jego wyrównania z ciśnieniem gazu oczyszczonego w zbiorniku ZB3. Krok sprężania kończył pełny cykl i kolumna była gotowa do ponownej pracy w kroku zasilania.

The diagram illustrates a CO₂ capture and storage system. Key components and flow paths include:

- Feed Gas:** CO₂/N₂/O₂ gas enters from the left, passing through a pressure transmitter (PT 01) and a pump (P1).
- Storage and Distribution:** The gas is distributed through a network of pipes and valves to various storage tanks (ZB2, ZB3, ZB4) and absorbers (A1, A2, A3, A4).
- Process Flow:** The gas flows through a series of absorbers (A1, A2, A3, A4) and reboilers (G0-03, G0-04) before being released or used.
- Control and Monitoring:** The system is equipped with numerous control valves (e.g., PSV 1, PSV 2), pressure transmitters (PT 02, PT 03, PT 04, PT 05, PT 06, PT 07, PT 10, PT 11), flow transmitters (FT 01, FT 02, FT 03, FT 04, FT 05, FT 06, FT 07, FT 11), and temperature transmitters (TT 01, TT 02, TT 03, TT 04, TT 05, TT 06, TT 07, TT 11).
- Outputs:** The final product is "Gaz wzbogacony" (enriched gas), which is released from the system.



Tab.1. Parametry ruchowe oraz wyniki badań doświadczalnych procesu wydzielania ditlenku węgla z niskostężonej mieszaniny z powietrzem
 Tab.1. Process parameters and experimental results concerning CO₂ removal from low-concentrated CO₂ mixture with the air

L.p.	parametry ruchowe										wyniki doświadczalne	
	długość kroku	V_z^{wlot}	$[CO_2]_z^{wlot}$	T_{gz}^{wlot}	p _z	$V_{PŁ}^{wlot}$	p _{PŁ}	V_{Reg}^{wlot}	p _{R↓}	p _{Reg}	$[CO_2]_z^{wylot}$	$[CO_2]_{R↓+Reg}^{wylot}$
	s	Nm ³ ·h ⁻¹	% obj.	K	bar	Nm ³ ·h ⁻¹	bar	Nm ³ ·h ⁻¹	bar	bar	% obj.	% obj.
1	105	8,598	0,27	301,06	1,146	3,434	1,046	1,032	0,149	0,170	0	1,95
2	105	8,598	0,24	301,06	1,146	3,434	1,046	1,032	0,149	0,170	0	1,76
3	105	8,593	0,53	298,77	1,144	3,425	1,052	1,032	0,155	0,172	0	3,24
4	105	8,592	0,69	296,00	1,144	3,444	1,053	1,032	0,156	0,172	0	4,11
5	135	8,595	0,49	297,19	1,184	1,100	1,051	1,032	0,154	0,171	0	1,70
6	135	8,593	0,51	300,54	1,188	1,415	1,047	1,032	0,150	0,175	0	2,02
7	135	8,593	0,50	296,25	1,180	1,856	1,055	1,032	0,158	0,175	0	2,11
8	105	8,593	0,50	296,50	1,154	1,859	1,046	1,032	0,157	0,174	0	1,72
9	115	8,596	0,50	297,85	1,177	1,862	1,052	1,032	0,163	0,180	0	1,83

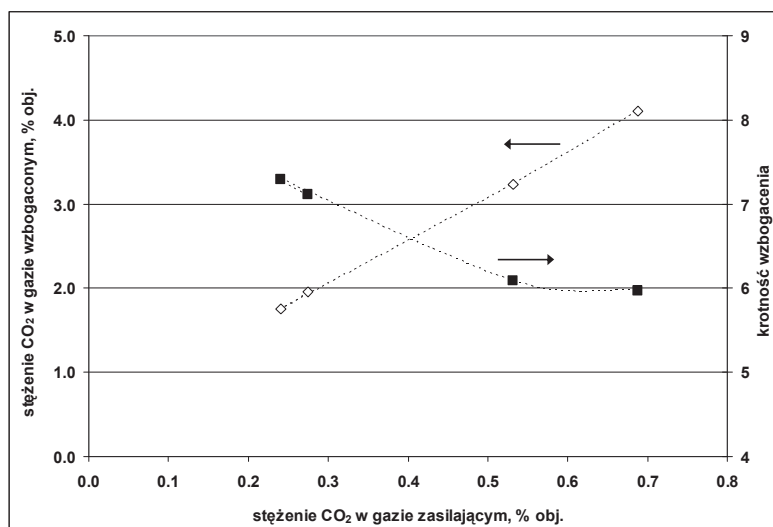
3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

W badaniach zmieniano stężenie CO₂ w gazie zasilającym, natężenie przepływu gazu wzbogaconego w kroku płukania oraz długość kroku cyklu PSA. Wyniki badań w cyklicznym stanie ustalonym przedstawiono zbiorczo w tabeli 1 oraz na rysunkach 2-4. Cykliczny stan ustalony był osiągany po około 100 cyklach PSA. We wszystkich przypadkach przedstawionych w tabeli 1 sprawność odzysku ditlenku węgla wynosiła 100%.

Na rysunku 2 przedstawiono stężenie ditlenku węgla w gazie wzbogaconym w funkcji stężenia CO₂ w gazie zasilającym, przy natężeniu przepływu gazu w kroku płukania wynoszącym około 3,4 Nm³·h⁻¹ (przypadki 1-4 w tabeli 1). Jak widać na tym rysunku wzrost stężenia CO₂ na wlocie do instalacji PSA prowadzi do praktycznie prostoliniowego wzrostu stężenia CO₂ w gazie wzbogaconym. Trend taki jest związany z liniowym charakterem izotermy adsorpcji ditlenku węgla na ZSM 13X w bardzo niskim obszarze ciśnień cząstkowych. Krotność wzbogacenia (stosunek stężeń CO₂ w gazie wzbogaconym i zasilającym) spada natomiast od 7,3 do 6 przy wzroście stężenia CO₂ w gazie zasilającym z 0,24 do 0,69% obj.

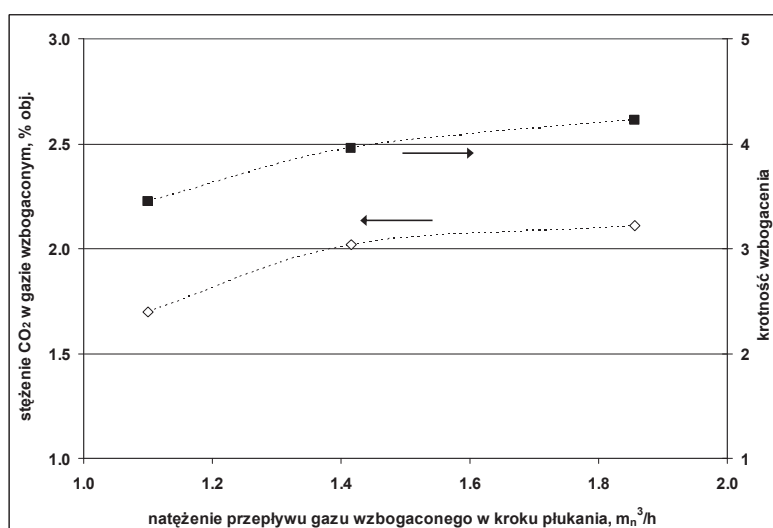
Na rysunku 3 przedstawiono stężenie CO₂ w gazie wzbogaconym w funkcji wlotowego natężenia przepływu gazu w kroku płukania, przy stężeniu CO₂ w gazie zasilającym wynoszącym 0,5% obj. (przypadki 5-7 w tabeli 1). Wzrost natężenia przepływu na wlocie w kroku płukania ma prowadzić w zamierzeniu do wysycenia większych partii złoża gazem wzbogaconym, a w konsekwencji do wzrostu stężenia CO₂ w tym gazie. Taki też wniosek wynika z zależności przedstawionej na rysunku 3. Odbiciem tego trendu jest oczywiście wzrostrotności wzbogacenia, która jest jednak w tym przypadku (krok cyklu 135 s i wlotowe natężenie przepływu gazu w kroku płukania 1,1-1,9 Nm³·h⁻¹) niższa niż w sytuacji przedstawionej na rysunku 2 (krok cyklu 105 s i wlotowe natężenie przepływu gazu w kroku płukania 3,4 Nm³·h⁻¹). Należy też zauważyć, że w sytuacji opisanej na rysunku 3 stosunkowo duża zmiana natężenia przepływu gazu wzbogaconego w kroku płukania (o około 72% w przypadku dwóch skrajnych punktów) prowadzi do stosunkowo niewielkiego wzrosturotności wzbogacenia (o 22%).

Na rysunku 4 przedstawiono zależność stężenia CO₂ w gazie wzbogaconym w funkcji długości kroku cyklu PSA, przy stężeniu CO₂ w gazie zasilającym wynoszącym 0,5% obj. i natężeniu przepływu gazu w kroku płukania wynoszącym około 1,9 Nm³·h⁻¹ (przypadki 7-9 w tabeli 1). Jak widać na tym rysunku, wydłużenie czasu trwania kroku w instalacji PSA o prawie 30%, przy ustalonych natężeniach przepływu gazu zasilającego, regenerującego i płuczącego prowadzi do wzrostu stężenia CO₂ w gazie wzbogaconym od 1,7 do 2,11% obj. Obserwowany trend jest zgodny z oczekiwaniami, gdyż wydłużenie czasu trwania cyklu skutkuje wysyceniem przez ditlenek węgla większych partii złoża i w konsekwencji wzrostem stężenia CO₂ w gazie wzbogaconym.



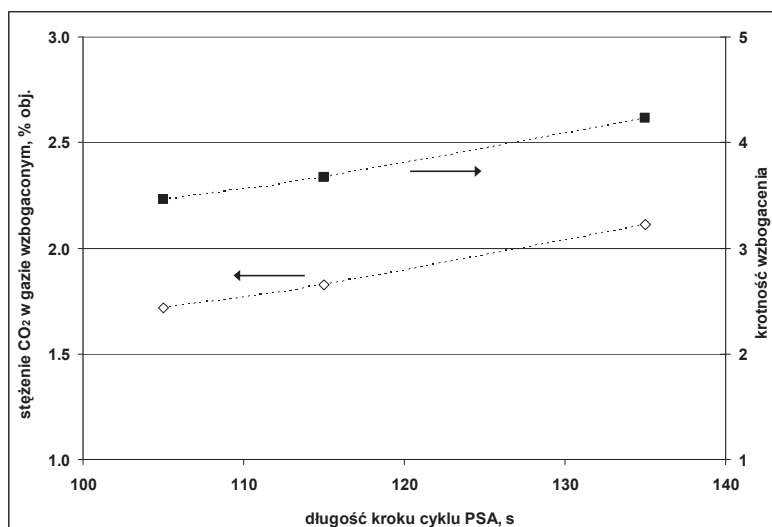
Rys. 2. Stężenie CO₂ w gazie wzbogaconym w funkcji stężenia CO₂ w gazie zasilającym (przypadki 1-4 w tabeli 1)

Fig. 2. Carbon dioxide concentration and enrichment in CO₂-enriched stream vs. CO₂ content in raw gas (Table 1, Runs 1-4)



Rys. 3. Stężenie CO₂ w gazie wzbogaconym w funkcji natężenia przepływu gazu wzbogaconego na wlocie w kroku płukania gazem wzbogaconym (przypadki 5-7 w tabeli 1)

Fig. 3. Carbon dioxide concentration and enrichment in CO₂-enriched stream vs. inlet flow rate of enriched gas during purge (Table 1, Runs 5-7)



Rys. 4. Stężenie CO₂ w gazie wzbogaconym w funkcji długości kroku cyklu PSA (przypadki 7-9 w tabeli 1)

Fig. 4. Carbon dioxide concentration and enrichment in CO₂-enriched stream vs. duration of PSA cycle step (Table 1, Runs 7-9)

4. WNIOSKI

W wyniku badań procesu wydzielania CO₂ z niskostężonych mieszanin z powietrzem stwierdzono, że w proponowanym procesie PSA można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu nawet siedmiokrotnie wyższym niż stężenie CO₂ w gazie zasilającym. Jednocześnie stwierdzono, że w żadnym z przypadków eksperymentalnych stężenie ditlenku węgla w gazie wzbogaconym nie przekroczyło 5% obj. Uzyskane wartości można traktować jako graniczne poziomy wzbogacenia dla dalszych badań nad wydzielaniem metanu z niskostężonych mieszanin z powietrzem, gdyż pojemność adsorpcyjna CO₂ oraz jego selektywność względem tlenu i azotu na planowanych do stosowania adsorbentach są większe niż w przypadku CH₄. Można także stwierdzić, że w przypadku eksperymentów z metanem, prowadzonych w podobnym zakresie parametrów jak w niniejszej pracy, nie powinno dojść do przekroczenia dolnej granicy wybuchowości.

W wyniku przeprowadzonych badań zgromadzono także dane doświadczalne, które będą pomocne przy opracowaniu i weryfikacji opisu matematycznego procesu zatażania metanu w powietrzu wentylacyjnym emitowanym z szybów kopalń węglowych.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- p – ciśnienie, bar
pressure
- T – temperatura, K
temperature
- V – natężenie przepływu gazu, $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
gas flow rate

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

- g – faza gazowa
gaseous phase
- PL – krok płukania strumieniem gazu wzbogaconego w CO_2
purge with the CO_2 -enriched stream
- $R\downarrow$ – krok rozprężania przeciwpłukowego
countercurrent depressurization
- Reg – krok regeneracji próżniowej
vacuum regeneration
- Z – krok zasilania (adsorpcji)
feed (adsorption)
- $wlot$ – dotyczy parametrów gazu doprowadzanego do kolumny
inlet gas parameters
- $wylot$ – dotyczy parametrów gazu wyprowadzanego z kolumny
outlet gas parameters

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Nawrat S., Gatnar K., 2008. Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna*, 11 (Zeszyt 2), 69-84.
- [2] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2011. Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym. *Przemysł Chemiczny*, 10, 1917-1923.
- [3] Pawlaczyk A., 2012. Opis procesu homogenicznego spalania niskostężonych mieszanin powietrze-metan w wypełnieniu monolitycznym i ocena jego przydatności do modelowania reaktorów rewersyjnych. Praca doktorska. Gliwice, 131-133.
- [4] Gatnar K., 2006. Metan pokładów węgla jako paliwo alternatywne – przykłady rozwiązań w Jastrzębskiej Spółce Węglowej S.A., *Polityka Energetyczna*, 9 (Zeszyt specjalny), 423-437.
- [5] Warmuzinski K., Tanczyk M., Jaschik M., 2015. Experimental study on the capture of CO_2 from flue gas using adsorption combined with membrane separation, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 37, 182–190. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.009.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, ARTUR WOJDYLA, DANIEL PIECH,
ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, ELŻBIETA SOLTYS

THE ENRICHMENT OF LOW-CONCENTRATED IMPURITIES IN AIR USING AN EXPERIMENTAL PRESSURE SWING ADSORPTION INSTALLATION

The removal and utilization of ventilation air methane (VAM) is a big ecological and economical issue. A process of VAM oxidation in the thermal reverse flow reactor was developed in the Institute which requires however methane concentration in the feed air above 0.4 vol.% if the produced heat is to be utilized. One of the possible ways of increasing methane concentration in the ventilation air could be pressure swing adsorption process (PSA). In the case of experimental investigations concerning methane enrichment in the air it is necessary to avoid a rise of CH_4 concentration above 5 vol.% i.e. its lower explosive limit. In order to determine experimentally safe ranges of PSA parameters and the maximum level of the enrichment CO_2 was considered as a low-concentrated impurity in the air instead of methane because of higher adsorption capacity and selectivity towards nitrogen and oxygen in available adsorbents.

The experimental investigations concerning CO_2 removal from $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixture were performed in a laboratory pressure swing adsorption installation (Fig.1) which is the part of a hybrid installation described in detail in [5]. Experimental runs are presented in Table 1 and in Figs 2-4. It can be seen in Fig.2 that carbon dioxide concentration in CO_2 -enriched stream increases linearly with CO_2 concentration in the feed gas from 1.95 to 4.11 vol.% and the enrichment level lies between 6 and 7.3. Both CO_2 concentration in the CO_2 -enriched stream and the enrichment level increase with an increase of the inlet flow rate of the enriched gas during purge (Fig.3) and with an increase of the single step length of the PSA cycle (Fig.4).

It was found that the concentration of carbon dioxide in a CO_2 -enriched stream is up to seven times higher than that in the raw gas. It was also concluded that in all experimental cases CO_2 concentration in the CO_2 -enriched stream did not exceed 5 vol.%, i.e. lower explosive limit of methane. The experimental data presented in this study will form the basis for the formulation and verification of a mathematical model of the pressure swing adsorption process concerning the enrichment of low-concentrated impurities (especially methane) in the air.

ANNA SZCZOTKA, AGNIESZKA GĄSZCZAK, HANNA KOLARCZYK, RAFAŁ SARZYŃSKI

STOPIEŃ ZATRZYMANIA GAZU W REAKTORACH AIRLIFT: STUDIA LITERATUROWE I EKSPERYMENTY

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

W pracy przedstawiono podstawowe typy reaktorów airlift oraz reżimy hydrodynamiczne, w jakich pracują. Omówiono wpływ takich czynników jak prędkość gazu i cieczy, geometria reaktora oraz własności fazy ciekłej na stopień zatrzymania gazu. Zaprezentowane zostały również wyniki pomiarów tego parametru w reaktorze airlift z cyrkulacją wewnętrzną.

Basic types of airlift reactors are presented and hydrodynamic regimes of their operation are described. Influence of some parameters (gas and liquid velocity, reactor geometry and liquid properties) on gas holdup in airlift reactor is discussed. Results of gas holdup measurements in internal loop reactor are presented.

1. WPROWADZENIE

Reaktory, w których prowadzone są aerobowe procesy biologiczne, muszą spełniać kilka zasadniczych warunków. Mianowicie powinny one zapewniać:

- odpowiednią szybkość transportu tlenu do fazy ciekłej,
- odpowiednią homogeniczność układu, przy jednoczesnym zastosowaniu niewielkich sił ścinających,
- odpowiednio długi czas przebywania.

Wymienione wyżej warunki często mają sprzeczny charakter, np. wzrost szybkości transportu tlenu możemy osiągnąć poprzez zwiększenie turbulentności układu, jednakże powoduje to wzrost sił ścinających, co może doprowadzić do zniszczenia delikatnych struktur komórkowych. Dlatego dobór odpowiedniego typu reaktora do danego procesu wymaga optymalnego zbalansowania wymienionych czynników.

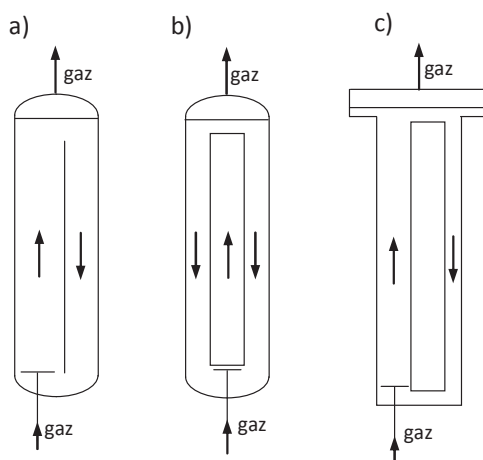
Wyróżnić możemy trzy podstawowe typy reaktorów stosowanych w procesach biotechnologicznych z udziałem tlenu: reaktor zbiornikowy z mieszadłem, kolumna barbotażowa oraz reaktor airlift.

Reaktory airlift posiadają wiele zalet w porównaniu z pozostałymi dwoma typami reaktorów. Dzięki mieszaniu za pomocą strumienia gazu w reaktorach tych mamy znacznie bardziej jednorodny rozkład sił ścinających niż w przypadku mieszania mechanicznego. Ponadto wyeliminowanie mieszadła zmniejsza ryzyko zakażenia układu. Reaktory airlift charakteryzują się stosunkowo niskim zużyciem energii. Efektywność transportu tlenu, tj. ilość zaabsorbowanego tlenu na jednostkę zużytej energii i jednostkę czasu jest największa spośród wymienionych wyżej reaktorów [1]. W przypadku procesów, w których wartość produktu jest niska, jak np. procesy oczyszczania ścieków, efektywność energetyczna jest bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na obniżenie kosztów operacyjnych.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE REAKTORÓW AIRLIFT I REŻIMY HYDRODYNAMICZNE

Podstawowe typy reaktorów airlift przedstawiono na rysunku 1. Zasadniczo reaktory te możemy podzielić na dwie grupy: z cyrkulacją wewnętrzną (ang. internal loop reactors) i z cyrkulacją zewnętrzną (ang. external loop reactors). Reaktor z cyrkulacją wewnętrzną to kolumna barbotażowa, w której umieszczono przegrodę w postaci płyty lub współśrodkowej rury. Reaktor z cyrkulacją zewnętrzną składa się z dwóch oddzielnych kolumn połączonych przez poziome sekcje w dolnej i górnej części reaktora. Poprzez napowietrzanie tylko jednej części powstaje gradient ciśnień hydrostatycznych w obu częściach reaktora, który jest siłą napędową cyrkulacji płynów między tymi częściami [2].



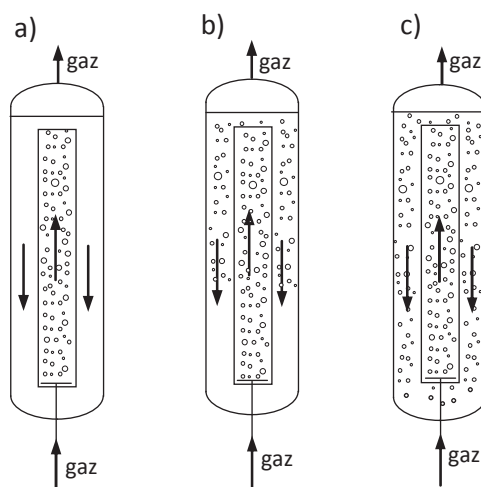
Rys. 1. Rodzaje reaktorów airlift: a) z cyrkulacją wewnętrzną z przegrodą w postaci płyty,

b) z cyrkulacją wewnętrzną z przegrodą w postaci rury, c) z cyrkulacją zewnętrzną

Fig. 1. Types of airlift reactors: a) split-cylinder internal-loop, b) concentric draught-tube internal-loop, c) external-loop

Generalnie, w każdym reaktorze airlift wyróżnić możemy cztery strefy: strefę wznoszenia, strefę opadania oraz separator (strefa odgazowania) i strefę przydenną. W części napowietrzanej reaktora mamy tzw. strefę wznoszenia (ang. riser), gdzie gaz i ciecz płyną współprądowo w górę. W zależności od prędkości gazu, podobnie jak w kolumnach barbotażowych, możemy tu rozróżnić reżim przepływu homogenicznego, charakteryzujący się niewielkimi oddziaływaniami wzajemnymi pomiędzy poszczególnymi pęcherzami gazu, wąskim rozkładem średnicy pęcherzy i niewielką turbulentnością układu oraz reżim przepływu heterogenicznego, w którym następuje koalescencja pęcherzy, w związku z czym mamy szerszy rozkład średnicy pęcherzy, większa też jest turbulentność układu.

W strefie opadania częściowo lub całkowicie odgazowana ciecz płynie w dół reaktora. W zależności od konstrukcji separatora, charakterystyki geometrycznej samego reaktora oraz od natężenia przepływu gazu zasilającego możemy mieć do czynienia z trzema obszarami pracy reaktora (rys.2). Mianowicie, wyróżniamy obszar całkowitego odgazowania (gaz znajduje się tylko w strefie wznoszenia), obszar przejściowy (gaz częściowo wypełnia strefę opadania) oraz obszar cyrkulacji fazy gazowej [3, 4]. Reaktory z cyrkulacją zewnętrzną pracują zazwyczaj w obszarze całkowitego odgazowania. Konstrukcja tych aparatów powoduje, iż nagazowana ciecz musi pokonać dość długi odcinek między strefą opadania i wznoszenia, co powoduje efektywne odgazowanie. W przypadku reaktorów z cyrkulacją wewnętrzną odcinek między strefą opadania i wznoszenia jest krótki (o ile nie wydłużymy drogi, którą ciecz musi pokonać poprzez specjalną konstrukcję separatora) i dlatego przy odpowiednio dużej prędkości cieczy część pęcherzy może zostać porwana do strefy opadania.



Rys. 2. Hydrodynamiczne obszary pracy reaktora airlift: a) obszar całkowitego odgazowania, b) obszar przejściowy, c) obszar cyrkulacji gazu

Fig. 2. Hydrodynamic regimes in an airlift reactor: a) complete degassing, b) transition regime, c) gas circulation regime

Aby pęcherze gazu zostały porwane do strefy opadania, prędkość cieczy w tej strefie powinna być równa lub większa niż prędkość swobodnego wznoszenia pęcherzy. Przy niskich natężeniach przepływu gazu prędkość cyrkulacji cieczy jest niewielka, prawie wszystkie pęcherze ulegają odgazowaniu i w strefie opadania płynie sama ciecz. Wzrost prędkości gazu powoduje wzrost prędkości cyrkulacji cieczy aż do momentu, gdy zaczyna ona porywać do strefy opadania pęcherze, których prędkość swobodnego wznoszenia jest mniejsza od prędkości cieczy. Dalszy wzrost prędkości gazu powoduje stopniowe wypełnianie się strefy opadania pęcherzykami gazu (wraz ze wzrostem natężenia przepływu gazu obserwujemy przesuwanie się frontu stacjonarnych pęcherzy w dół strefy opadania). Zwiększając w dalszym ciągu przepływ gazu dochodzimy do momentu, gdy pęcherze wypełniają całą strefę opadania i gaz zaczyna cyrkulować.

2.2. STOPIEŃ ZATRZYMANIA GAZU

Stopień zatrzymania gazu, tj. objętościowy udział gazu w dyspersji ciecz-gaz w reaktorze airlift jest podstawowym parametrem decydującym o pracy tego reaktora.

Ilość zatrzymanego gazu, w połączeniu z rozmiarem pęcherzy, wpływa na wielkość powierzchni międzyfazowej, a tym samym na objętościowy współczynnik wnikania masy $k_L a$. Różnica między ilością gazu zatrzymanego w strefie wznoszenia i strefie opadania decyduje o szybkości cyrkulacji cieczy. Stopień zatrzymania gazu wpływa również na czas przebywania gazu w cieczy.

Zatrzymanie gazu w strefie wznoszenia (ε_{gr}), w strefie opadania (ε_{gd}) oraz całkowity stopień zatrzymania gazu w reaktorze (ε_g) powiązane są ze sobą następującą zależnością:

$$\varepsilon_g = \frac{A_r \varepsilon_{gr} + A_d \varepsilon_{gd}}{A_r + A_d} \quad (1)$$

Powyższe równanie jest słuszne dla reaktorów o stałym przekroju strefy opadania i wznoszenia.

Na wielkość stopnia zatrzymania gazu wpływa przede wszystkim natężenie przepływu gazu, prędkość cieczy, geometria reaktora (separator, dystrybutor gazu, stosunek przekroju strefy opadania do strefy wznoszenia) oraz własności fizykochemiczne cieczy.

Wpływ prędkości gazu na stopień zatrzymania uzależniony jest od reżimu hydrodynamicznego, w jakim pracuje reaktor i jest on najsilniejszy dla przepływu homogenicznego. W reżimie heterogenicznym wpływ prędkości gazu staje się słabszy [5, 6]. Dla określonej geometrii reaktora oraz układu ciecz-gaz korelacje umożliwiające wyznaczenie stopnia zatrzymania gazu przybierają następującą postać [5, 6]:

$$\varepsilon_r = \alpha \cdot u_{gr}^\beta \quad (2)$$

Współczynnik β zależy od reżimu przepływu gazu: dla przepływu homogenicznego β przybiera wartości z przedziału 0,7–1,2, zaś dla przepływu przejściowego i heterogenicznego mieści się w zakresie 0,4–0,7. Współczynnik α natomiast opisuje wpływ geometrii reaktora oraz rodzaju cieczy [7].

Onken i Weiland [8] zaobserwowali silny wpływ prędkości cieczy na stopień zatrzymania gazu. Wraz ze wzrostem prędkości cieczy ilość gazu zatrzymanego w strefie wznoszenia maleje. Wynika to z efektu „przyspieszania” wznoszących się pęcherzy przez płynącą w tym samym kierunku ciecz. Odwrotny efekt jest obserwowany w strefie opadania, gdzie wraz ze wzrostem prędkości cieczy rośnie liczba porrywanych pęcherzy gazu.

Wpływ geometrii reaktora na stopień zatrzymania gazu często ujmowany jest za pomocą stosunku A_d / A_r . Wraz ze wzrostem tego stosunku stopień zatrzymania gazu maleje [9, 10]. Wzrost wielkości A_d / A_r oznacza bowiem niższe prędkości cieczy w strefie opadania lub wyższe w strefie wznoszenia, a to w obu przypadkach skutkuje zmniejszeniem ilości gazu zatrzymanego.

Zależność stopnia zatrzymania gazu od lepkości cieczy jest dość złożona. Wraz ze wzrostem lepkości stopień zatrzymania gazu początkowo rośnie, a następnie maleje. Wzrost lepkości fazy ciekłej do wartości ok. 3,7 cP powoduje zwiększenie ilości gazu zatrzymanego, ponieważ w tym zakresie większa lepkość cieczy zmniejsza prędkość wznoszenia pęcherzy gazowych. Dalszy wzrost lepkości cieczy promuje jednak koalescencję pęcherzy. Większe pęcherze wznoszą się z większą prędkością, a zatem spada ilość gazu zatrzymanego [5].

Moraveji i wsp. [11] zauważyli, że obniżenie napięcia powierzchniowego poprzez dodatek środka powierzchniowo czynnego zwiększa stopień zatrzymania gazu.

Na objętościowy udział gazu w dyspersji ciecz-gaz ma również wpływ konstrukcja dystrybutora gazu [6] oraz separatora, która decyduje o stopniu odgazowania cieczy wpływającej ze strefy wznoszenia, a tym samym o stopniu zatrzymania gazu w strefie opadania [12,13].

Badacze [10, 14–16] często stwierdzają, że stosunek stopnia zatrzymania gazu w strefie opadania i strefie wznoszenia jest wielkością stałą i dla reaktorów z cyrkulacją wewnętrzną bez separatora mieści się w granicach 0,8–1. Jednakże van Benthum i wsp. [3] zauważają, że jest to tylko przybliżenie. Dokładniejsze badania wykazały, że wraz ze wzrostem prędkości gazu stosunek ten rośnie w obszarze przejściowym pracy reaktora, a nieco maleje w obszarze pełnej recyrkulacji gazu.

W literaturze dostępnych jest bardzo wiele korelacji pozwalających wyznaczyć stopień zatrzymania gazu w reaktorze (tabela 1). Niestety, korelacje te dają dobre przybliżenie jedynie wtedy, gdy stosowane są dla tego samego typu reaktora o zbliżonej geometrii i takiej samej konstrukcji separatora oraz dla cieczy o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych.

Tabela 1. Empiryczne korelacje umożliwiające wyznaczenie stopnia zatrzymania gazu w reaktorach airlift

Table 1. Empirical gas holdup correlations for airlift reactors

Autorzy	Typ reaktora	Korelacja	Faza ciekła
[17]	CZ	$\varepsilon_{gr} = 0,29u_{gr}^{0,74}$ dla $0 \leq u_{gr} \leq 0,02$ $\varepsilon_{gr} = 0,37u_{gr}^{0,81}$ dla $0,02 \leq u_{gr} \leq 0,043$ $\varepsilon_{gr} = 1,58u_{gr}^{1,232}$ dla $u_{gr} \geq 0,043$ $\varepsilon_{dr} = 0,174\varepsilon_{gr}$	woda
[12]	CW	$\varepsilon_{gr} = 0,0176(u_{gr}^t)^{0,71} \left(\frac{d_{er}}{d_{ed}} \right)^{0,32}$ $\varepsilon_{gr} = 0,0136(u_{gr}^t)^{0,69}$ $\varepsilon_{gd} = 0,0311(u_{gd})^{0,68}$	woda
[15]	CW	$\varepsilon_g = (1,488 - 0,496C_c) \cdot u_g^{0,892 \pm 0,075}$	0,15 M NaCl, 0,15M NaCl +1% sproszkowanej celulo- zy, 0,15M NaCl +2% sproszkowanej celulo- zy
	CZ	$\varepsilon_{gr} = 0,65u_{gr}^{(0,603+0,078C_c)} \cdot \left(1 + \frac{A_d}{A_r} \right)^{-0,258}$ $\varepsilon_{gr} = (0,053 \pm 0,008) + (2,172 \pm 0,362)\varepsilon_{gd}$	
[14]	CW	$\varepsilon_{gr} = 0,16 \left(\frac{u_{gr}}{u_{Lr}} \right)^{0,57} \cdot \left(1 + \frac{A_d}{A_r} \right)$ $\varepsilon_{gd} = 0,89\varepsilon_{gr}$	woda, 0,15 M NaCl,
	CZ	$\varepsilon_{gr} = 0,16 \left(\frac{u_{gr}}{u_{Lr}} \right)^{0,57} \cdot \left(1 + \frac{A_d}{A_r} \right)$ $\varepsilon_{gd} = 0,79\varepsilon_{gr} - 0,057$	
[18]	CZ	$\varepsilon_g = 0,55u_{gr}^{0,78} F_f^{0,2} d_r^{0,42}$	woda
[19]	CZ	$\varepsilon_{gr} = 0,203 \frac{Fr^{0,31}}{Mo^{0,0211}} \cdot \left(\frac{u_{gr}}{u_{Lr}} \frac{A_r}{A_d} \right)^{0,74}$	ciecze newtonowskie o różnej gęstości i lepkości, ciecze nienewtonowskie
[6]	CW	reżim homogeniczny $\varepsilon_g = 2,821u_g^{0,9548}$ dystrybutor: dysza z 2 otworami $\varepsilon_g = 0,7071u_g^{0,7264}$ dystrybutor: dysza z 4 otworami $\varepsilon_g = 3,574u_g^{0,9806}$ dystrybutor pierścieniowy reżim heterogeniczny $\varepsilon_g = 0,3218u_g^{0,6118}$ dystrybutor: dysza z 2 otworami $\varepsilon_g = 0,9837u_g^{0,7761}$ dystrybutor: dysza z 4 otworami $\varepsilon_g = 0,3388u_g^{0,6078}$ dystrybutor pierścieniowy	woda

[20]	CZ	$\varepsilon_g = 0,0329u_{gr} \cdot C_a^{0,22}$ dla metanolu $\varepsilon_g = 0,0358u_{gr} \cdot C_a^{0,227}$ dla etanolu $\varepsilon_g = 0,0591u_{gr}^{1,013} \cdot C_a^{0,258}$ dla propanolu $\varepsilon_g = 0,0448u_{gr}^{1,043} \cdot C_a^{0,187}$ dla butanolu	0,25-1% wodne roztwory alkoholi (metanol, etanol, propanol, butanol)
[11]	CW	$\varepsilon_{gr} = 0,02u_{gr}^{0,74} \cdot C_s^{0,007}$ dla SDS $\varepsilon_{gr} = 0,02u_{gr}^{0,71} \cdot C_s^{0,22}$ dla Tween 80 $\varepsilon_{gr} = 0,015u_{gr}^{0,72} \cdot C_s^{0,31}$ dla Triton X - 405	woda z dodatkiem 0-5 ppm związków powierzchniowo czynnych (SDS, Tween 80, TritonX-405)
[21]	CW	$\varepsilon'_{gr} = 44,1u_{gr}^{0,841} \cdot \mu_{ap}^{-0,135}$ $\varepsilon'_{gd} = 29,7u_{gr}^{0,935} \cdot \mu_{ap}^{-0,107}$	wodny roztwór 1-4% wag. CMC
[22]	CW	$\varepsilon'_g = 131u_{gr}^1$ dla reaktora o poj. 100 l $\varepsilon'_g = 316u_{gr}^{1,48}$ dla reaktora o poj. 7,25 l	woda, wodny roztwór skrobi o stężeniu 0,2-1%
[5]	CZ	$\varepsilon_g = 0,018(u'_{gr})^{0,682} \cdot \mu_L^{-0,083}$	wodne roztwory CMC o lepkości 1-51,25 cP

CW – reaktor z cykulacją wewnętrzną, CZ – reaktor z cykulacją zewnętrzną

3. EKSPERYMENTY

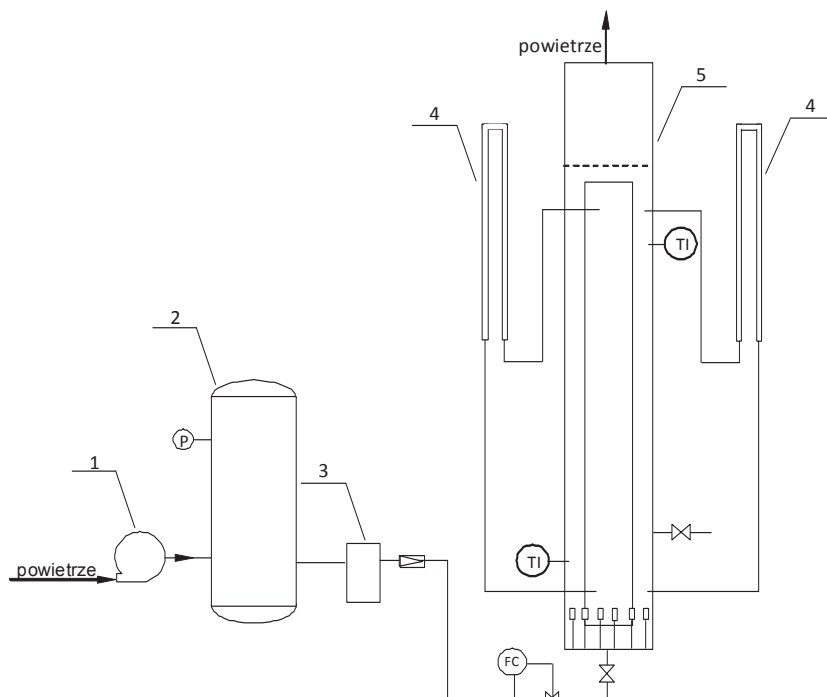
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań stopnia zatrzymania gazu w reaktorze airlift z cykulacją wewnętrzną. Eksperymenty te stanowią pierwszy etap badań procesu biologicznego oczyszczania ścieków ze związków fenolowych. Schemat instalacji wraz z reaktorem przedstawiono na rysunku 3.

Doświadczenia prowadzono w reaktorze składającym się z dwóch koncentrycznych rur wykonanych z przezroczystego PCW. Wymiary rur wynosiły $d_r = 0,192$ m i $H_r = 2,05$ m oraz $d_d = 0,134$ m i $H_d = 1,5$ m odpowiednio dla rury zewnętrznej i wewnętrznej. Stosunek A_d / A_r wynosił 1,05. Rura cykulacyjna umieszczona była 0,07 m od dna kolumny. Zgodnie z sugestiami Chisti [15], dystrybutor gazu zlokalizowany był tuż ponad dolną krawędzią rury cykulacyjnej. Składał się on z 12, wykonanych z Tetraglasu, porowatych walców o wymiarach $0,026$ m $\times$ $0,013$ m. Walce rozmieszczone były równomiernie w przestrzeni pierścieniowej pomiędzy dwoma kolumnami. Średnica porów walca wynosiła $d = 90$ μ m.

Wszystkie pomiary wykonywano pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze pokojowej, stosując układ powietrze – woda.

Powietrze pompowano za pomocą sprężarki (1) do zbiornika (2), a stamtąd poprzez osuszacz (3) i zawór redukcyjny do instalacji. Natężenie przepływu powietrza regulowano za pomocą masowego regulatora przepływu firmy Bronkhorst.

Wysokość dyspersji gaz-ciecz we wszystkich eksperymentach wynosiła 1,62 m.



Rys. 3. Schemat instalacji doświadczalnej: 1 – sprężarka, 2 – zbiornik sprężonego powietrza, 3 – osuszacz, 4 – u-rurki, 5 – reaktor airlift

Fig. 3. Experimental setup: 1 – air compressor, 2 – compressed air tank, 3 – dryer, 4 – u-tube manometers, 5 – airlift reactor

Stopień zatrzymania gazu w strefie wznoszenia i opadania wyznaczano za pomocą odwróconych u-rurek stosując następującą zależność [15]:

$$\varepsilon_g = \frac{\rho_w}{\rho_w + \rho_p} \cdot \frac{\Delta h_M}{\Delta z} \quad (3)$$

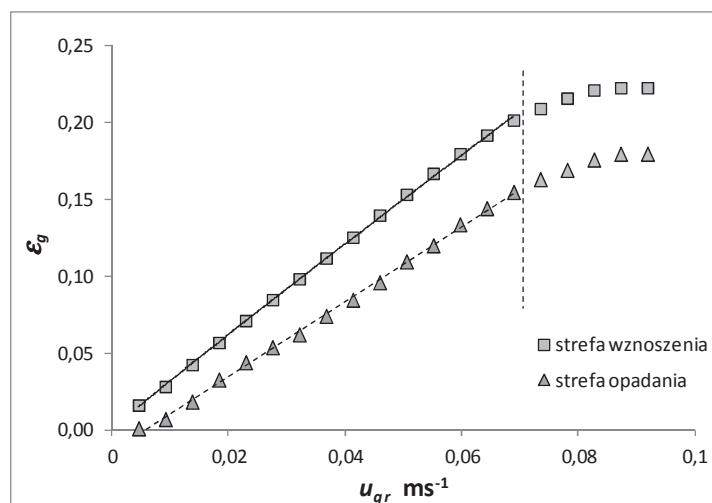
W całym badanym zakresie prędkości gazu reaktor pracował w obszarze przejściowym, tzn. pęcherze powietrza częściowo wypełniały strefę opadania, natomiast nie obserwowano pełnej recyrkulacji powietrza. W zależności od prędkości gazu front pęcherzy przesunął się od 0,12 m do 0,82 m poniżej górnej krawędzi rury cyrkulacyjnej. W strefie wznoszenia obserwowano pęcherze o średnicy $d = 4\text{--}6$ mm. Podobną wielkość pęcherzy obserwowano w obszarze nagazowanym w rurze cyrkulacyjnej. Poniżej frontu pęcherzy w strefie opadania widoczne były drobne pojedyncze pęcherzyki o średnicy $d = 1\text{--}3$ mm, z których część poruszała się powoli w górę, natomiast część wędrowała w dół. Należy zauważyć, że ze względu na fakt, iż strefę opadania stanowiła rura wewnętrzna, dokładna obserwacja pęcherzy w tej strefie możliwa była tylko przy niewielkich prędkościach gazu ($u_{gr} \leq 0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Przy wyższych prędkościach gazu pęcherze w rurze cyrkulacyjnej były słabo widoczne. Możliwa była jedy-

nie obserwacja frontu pęcherzy oraz drobnych, pojedynczych pęcherzyków cyrkulujących do strefy wznoszenia. Niemniej jednak wybrano taką właśnie konfigurację reaktora mając na uwadze przyszłe eksperymenty i możliwość zamontowania w strefie opadania mieszkadła.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów stopnia zatrzymania gazu w strefie opadania i w strefie wznoszenia. Przepływ homogeniczny w strefie wznoszenia obserwowano do prędkości gazu $u_{gr} = 0,07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dalsze zwiększanie prędkości gazu prowadziło do koalescencji pęcherzy. Układ zaczynał wykazywać znaczną turbulentność. Prędkość, przy której zaobserwowano zmianę charakteru przepływu pokrywa się dobrze z prędkością, przy której zmienia się charakter zależności stopnia zatrzymania gazu od prędkości gazu. Zmierzone wartości stopnia zatrzymania gazu w strefie opadania i w strefie wznoszenia dla reżimu przepływu homogenicznego skorelowano za pomocą następujących równań:

$$\varepsilon_{gr} = 2,68u_{gr}^{0,96} \quad (4)$$

$$\varepsilon_{gd} = 2,43u_{gr} - 0,014 \quad (5)$$



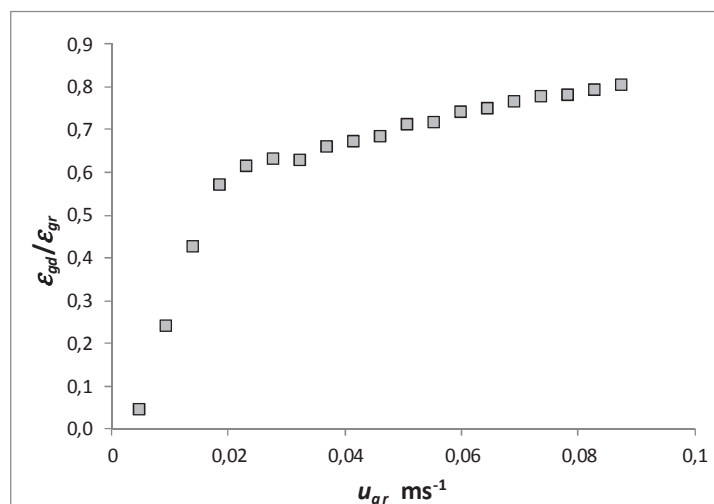
Rys. 4. Stopień zatrzymania gazu w strefie wznoszenia i opadania w zależności od prędkości gazu.

—— wartości wyznaczone z równania (4), ----- wartości wyznaczone z równania (5),
pionowa linia przerywana oddziela reżim homogeniczny i heterogeniczny

Fig. 4. Gas holdup in the riser and downcomer vs riser superficial gas velocity.

—— values calculated according to equation (4), ----- values calculated according to equation (5),
vertical dotted line separates homogenic and heterogenic regime

Na rysunku 5 przedstawiono zależność stosunku $\varepsilon_{gd}/\varepsilon_{gr}$ od prędkości gazu. Charakter tej zależności jest zgodny ze spostrzeżeniami van Benthum i wsp. [3]. Nie jest to wielkość stała, lecz rośnie wraz ze wzrostem prędkości gazu.



Rys. 5. Stosunek stopnia zatrzymania gazu w strefie opadania i strefie wznoszenia w zależności od prędkości gazu w strefie wznoszenia

Fig. 5. The ratio between downcomer and riser gas holdup as a function of riser superficial gas velocity

WNIOSKI I PODSUMOWANIE

Ze względu na skomplikowane powiązania pomiędzy poszczególnymi parametrami reaktora airlift i jego budową geometryczną w literaturze brak jest uniwersalnej zależności pozwalającej wyznaczyć stopień zatrzymania gazu dla różnych reaktorów. Należy z dużą ostrożnością stosować wyprowadzone przez innych autorów zależności. Zastosowanie dostępnych korelacji jest ograniczone tylko do tego samego typu reaktora (o zbliżonej geometrii i tej samej konstrukcji separatora) oraz dla tych samych układów gaz-ciecz.

OZNACZENIA - SYMBOLS

A	– pole przekroju, m^2 crosssectional area
C_a	– stężenie alkoholu, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ alcohol concentration
C_c	– stężenie celulozy, % cellulose concentration
C_s	– stężenie związku powierzchniowo czynnego, ppm surfactant concentration
d	– średnica, m diameter

F_f	– współczynnik wypełnienia, $F_f = \frac{V_{L,sep}}{V_L}$ filling factor
Fr	– liczba Froudea, $Fr = \frac{(u_{Lr} + u_{gr})^2}{g \cdot d_r}$ Froude number
g	– przyspieszenie ziemskie, $m \cdot s^{-2}$ acceleration due to gravity
H	– wysokość, m height
Δh_M	– odczyt z u-rurki, mm u-tube manometr reading
k	– współczynnik konsystencji, $Pa \cdot s^n$ flow consistency index
Mo	– liczba Mortona, $Mo = \frac{g(\rho_L - \rho_g)}{\sigma^3 \cdot \rho_L^2} \cdot k^4 \left(\frac{8u_{Lr}}{d_r} \right)^{4(n-1)}$ Morton number
n	– charakterystyczny współczynnik płynięcia flow behaviour index
Q_{gr}	– natężenie przepływu gazu świeżego w strefie wznoszenia, $cm^3 \cdot s^{-1}$ riser fresh gas flowrate
Q_{gc}	– natężenie przepływu gazu cyrkulującego, $cm^3 \cdot s^{-1}$ circulating gas flowrate
u	– prędkość liczona na pusty przekrój, $m \cdot s^{-1}$ superficial velocity
u_{gr}^t	– prawdziwa prędkość gazu w strefie wznoszenia, $u_{gr}^t = \frac{Q_{gr} + Q_c}{A_r}$, $cm \cdot s^{-1}$ riser true gas velocity
u_{gr}'	– prędkość gazu liczona na pusty przekrój w strefie wznoszenia, $cm \cdot s^{-1}$ riser superficial gas velocity
V_L	– całkowita objętość cieczy w reaktorze, m^3 total liquid volume in the reactor
$V_{L,sep}$	– objętość cieczy w separatorze, m^3 liquid volume in the separator
Δz	– odległość między punktami pomiarowymi, mm the distance between measurement points
a	– odległość między punktami pomiarowymi, mm the distance between measurement points
ε	– stopień zatrzymania gazu gas holdup
ε'	– stopień zatrzymania gazu, % gas holdup
μ_{ap}	– lepkość pozorna cieczy, $Pa \cdot s$ apparent viscosity
μ_L	– lepkość cieczy, cP viscosity of liquid phase

ρ	– gęstość, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ density
σ	– napięcie powierzchniowe, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ surface tension

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

d	– dotyczy strefy opadania denotes downcomer
g	– dotyczy fazy gazowej denotes gas phase
L	– dotyczy fazy ciekłej denotes liquid phase
p	– dotyczy powietrza denotes air
r	– dotyczy strefy wznoszenia denotes riser
w	– dotyczy wody denotes water

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Merchuk J.C., Gluz M., 1999. Bioreactors, airlift reactors, W: Flickinger M.C., Drew S.W., (Eds.), Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation., John Wiley, Nowy Jork, 320-352.
- [2] Siegiel M.H., Robinson C.W., 1992. Applications of airlift gas-liquid-solid reactors in biotechnology. Chem. Eng. Sci., 47, 3215-3229. DOI: 10.1016/0009-2509(92)85030-F.
- [3] van Benthum W.A.J., van der Lans R.G.J.M., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J., 1999. Bubble recirculation regimes in an internal-loop airlift reactor. Chem. Eng. Sci., 54, 3995-4006. DOI: 10.1016/S0009-2509(99)00097-4.
- [4] Blažej M., Kiša M., Markoš J., 2004. Scale influence on the hydrodynamics of an internal loop airlift reactor. Chem. Eng. Process., 43, 1519-1527. DOI: 10.1016/j.cep.2004.02.003.
- [5] Wu Q., Wang X., Wang T., Han M., Sha Z., Wang J., 2013. Effect of liquid viscosity on hydrodynamics and bubble behavior of an external-loop airlift reactor. Can. J. Chem. Eng., 91, 1957-1963. DOI: 10.1002/cjce.21788.
- [6] Luo L., Liu F., Xu Y., Yuan J., 2011. Hydrodynamics and mass transfer characteristics in an internal loop airlift reactor with different spargers. Chem. Eng. J., 175, 494-504. DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.078.
- [7] Jin B., Yin P., Lant P., 2006. Hydrodynamics and mass transfer coefficient in three-phase air-lift reactors containing activated sludge. Chem. Eng. Proc., 45, 608-617. DOI:10.1016/j.cep.2005.08.007.
- [8] Onken U., Weiland P., 1980. Hydrodynamics and mass transfer in an airlift loop fermentor. Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 10, 31-40.
- [9] Guieysse B., Quijano G., Munoz R. 2012, Bioreactors design. Airlift reactors, W: Moo-Young M. (Ed.) Comprehensive Biotechnology, Vol 2. Engineering fundamentals and biotechnology., Elsevier, 199-212.
- [10] Korpipajarvi J., Oinas P., Reunanen J., 1999. Hydrodynamics and mass transfer in an airlift reactor. Chem. Eng. Sci., 54, 2255-2262. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00439-4.
- [11] Moraveji M.K., Pasad M.M., Davarnejad R., Chisti Y., 2012. Effects of surfactants on hydrodynamics and mass transfer in a split-cylinder airlift reactor. Can. J. Chem. Eng., 90, 93-99. DOI: 10.1002/cjce.20516.

- [12] Siegel M.H., Merchuk J.C., Schrugerl K., 1986. Air-lift reaktor analysis: interrelationships between riser, downcomer, and gas-liquid separator behavior, including gas recirculation effects. *AIChE J.*, 32, 1585-1595.
- [13] Merchuk J.C., Ladwa N., Cameron A., Bulmer M., Pickett A., 1994. Concentric-tube airlift reactors: effects of geometrical design on performance. *AIChE J.*, 40, 1105-1117. DOI: 10.1002/aic.690400703.
- [14] Bello M.A., Robinson C.W., Moo-Young M., 1985. Gas holdup and overall volumetric oxygen transfer coefficient in airlift contactors. *Biotechnol. Bioeng.*, 27, 369-381. DOI: 10.1002/bit.260270323.
- [15] Chisti M.Y., 1989. *Airlift bioreactors.*, Elsevier, Londyn, 132-229, 294-297.
- [16] Chisti Y., Wenge F., Moo-Young M., 1995. Relationship between riser and downcomer gas holup in internal-loop airlift reactors without gas-liquid separators. *Chem. Eng. J.*, 57, B7-B13. DOI: 10.1016/0923-0467(94)06083-5.
- [17] Abashar M.E., Narsingh U., Rouillard A.E., Judd R., 1998. Hydrodynamic flow regimes, gas hold-up, and liquid circulation in airlift reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1251-1259. DOI: 10.1021/ie9704612.
- [18] Ghirardini M., Donati G., Rivetti F., 1992. Gas lift reactors: hydrodynamics, mass transfer, and scale up. *Chem. Eng. Sci.*, 47, 2209-2214. DOI:10.1016/0009-2509(92)87036-P.
- [19] Kembłowski Z., Prywarski J., Diab A., 1993. An average gas hold-up and liquid circulation velocity in airlift reactors with external loop. *Chem. Eng. Sci.*, 48, 4023-4035. DOI: 10.1016/0009-2509(93)80380-9.
- [20] Gharib J., Moraveji M.K., Davarnejad R., Malool M.E., 2013. Hydrodynamics and mass transfer study of aliphatic alcohols in airlift reactors. *Chem. Eng. Res. Des.*, 91, 925-932. DOI: 10.1016/j.cherd.2012.08.021.
- [21] Li G., Yang S., Cai Z., Chen J., 1995. Mass transfer and gas-liquid circulation in an airlift bioreactor with viscous non-Newtonia fluids. *Chem. Eng. J.*, 56, B101- B107. DOI: 10.1016/0923-0467(94)06065-C.
- [22] Barker T.W., Worgan J.T., 1981. The application of airlift fermenters to the cultivation of filamentous fungi. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 13, 77-83.

ANNA SZCZOTKA, AGNIESZKA GĄSZCZAK, HANNA KOLARCZYK, RAFAŁ SARZYŃSKI

GAS HOLDUP IN AIRLIFT REACTORS: LITERATURE STUDY AND MEASUREMENTS

Airlift reactors are very convenient type of reactors for biological processes. Some attractive features of the airlift are good mixing capability to achieve homogenous distribution of oxygen and other nutrients, low and uniformly distributed shear forces, low power consumption, high efficiency of oxygen transport and simple construction without moving part.

One of the major hydrodynamics parameters of the airlift reactor is gas holdup. Its value in particular parts of the reactor or its total value notably affects other important parameters of the reactor operation as interfacial area, mass transfer coefficient, liquid circulation velocity, residence time of gas in the liquid phase. Detailed knowledge about gas holdup is essential for reliable designing and scaling up an airlift reactor.

In the paper, an influence of some important parameters (superficial gas velocity, liquid velocity, reactor geometry, properties of liquid phase) on gas holdup value is discussed on the basis of literature review. Some empirical correlations to predict gas holdup presented in the literature are summarized in the table. It is concluded that the prediction of this parameter is still limited. Although many empirical correlations are available they are generally restricted by reactor geometry and liquid properties.

The paper presents results of experiments on gas holdup measurement in internal-loop reactor. The work is a first step of research aimed at investigation of process of biological treatment of phenolic

wastewater in airlift reactor. Experiments were conducted in the reactor made of two concentric PVC tubes. Internal diameters and heights for the riser and downcomer were: $d_r = 0.192$ m, $H_r = 2.05$ m and $d_d = 0.134$ m, $H_d = 1.5$ m respectively. Reactor was annulus sparged. All the experiments were conducted for air-water system. It was observed, that in the entire range of applied gas velocities, reactor operated in transitional regime and air bubbles were present only in part of the downcomer. Gas holdup data for the riser and downcomer were correlated by the following equations: $\varepsilon_{gr} = 2.68u_{gr}^{0.96}$ and $\varepsilon_{gd} = 2.43u_{gr} - 0.014$. It was also concluded that $\varepsilon_{gd}/\varepsilon_{gr}$ ratio is not a constant value, as many researches postulated [10, 14–16], but in the transitional regime it increases when gas velocity is increased. This observation is in good agreement with van Benthum et al. [3].

MARCIN PIĄTEK, MARZENA IWANISZYN, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI,
BOŻENA JANUS, TADEUSZ KLESZCZ, ANNA GANCARCZYK

WPLYW STRUKTURY MORFOLOGICZNEJ PIAN NA TRANSPORT CIEPŁA

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

Piany metalowe są obiecującym nośnikiem katalizatorów dla szybkich procesów katalitycznych. Posiadają one wiele interesujących właściwości, z których najważniejsze to duża powierzchnia właściwa, duża wolna objętość (porowatość) oraz stosunkowo małe opory przepływu. Piany można traktować jako rozwiązanie pośrednie pomiędzy monolitami a złożem ziaren. W artykule przedstawiono wyniki badania wnikania ciepła dla piany chromoniklowej NC 2733 oraz trzech pian aluminiowych o różnej gęstości porów.

Metallic foams appear as promising catalyst carriers for fast catalytic reactions. They combine many beneficial properties, like large specific surface area, high porosity and relatively low pressure drop. The foams can be regarded as an intermediate between monolith and packed bed. In this paper, the heat transfer characteristic were studied for a 30 pores per inch NC 2733 and three Al foams.

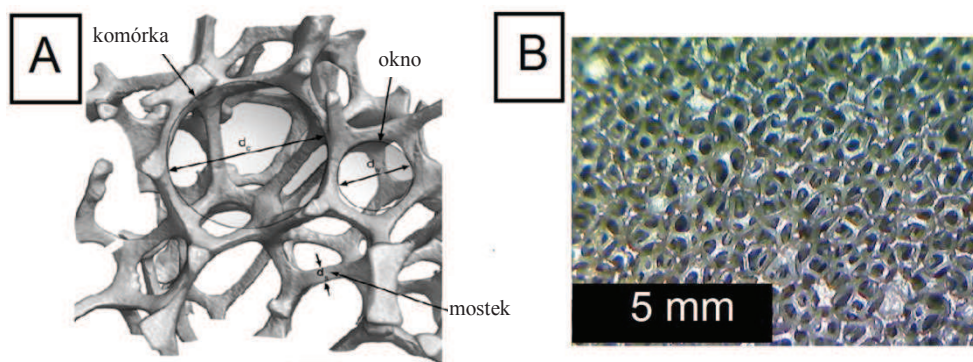
1. WPROWADZENIE

Piany stałe o otwartej strukturze porów reprezentują nowoczesną generację materiałów porowatych, które już od wielu lat wzbudzają duże zainteresowanie. Spowodowane to jest ich interesującymi cechami, a zwłaszcza dużą porowatością, co skutkuje relatywnie małymi oporami przepływu; do zalet należy także lekkość i sprężystość pian. Ponadto, piany stałe charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, na której możliwe jest osadzenie aktywnej warstwy katalizatora. Współczynniki wnikania masy i ciepła są znaczne [1,2]. Dodatkowo, piany mogą być wytwarzane z wielu różnych materiałów, m.in. z: metali, ceramiki, węgla, szkła i tworzyw sztucznych [3]. Wszystkie te właściwości sprawiają, że piany stałe znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu (m.in. wymienniki ciepła, elektrody) i w procesach ochrony środowiska (strukturalne reaktory chemiczne) [4,5]. Celem pracy było wyznaczenie

współczynników transportu ciepła dla piany niklowo-chromowej NC 2733 oraz dla trzech pian aluminiowych Al charakteryzujących się różną gęstością porów na cal (ang. *pores per inch, PPI*). Podjęto również dyskusję na temat wpływu morfologii pian na charakterystykę transportu ciepła.

2. METODYKA POMIARÓW

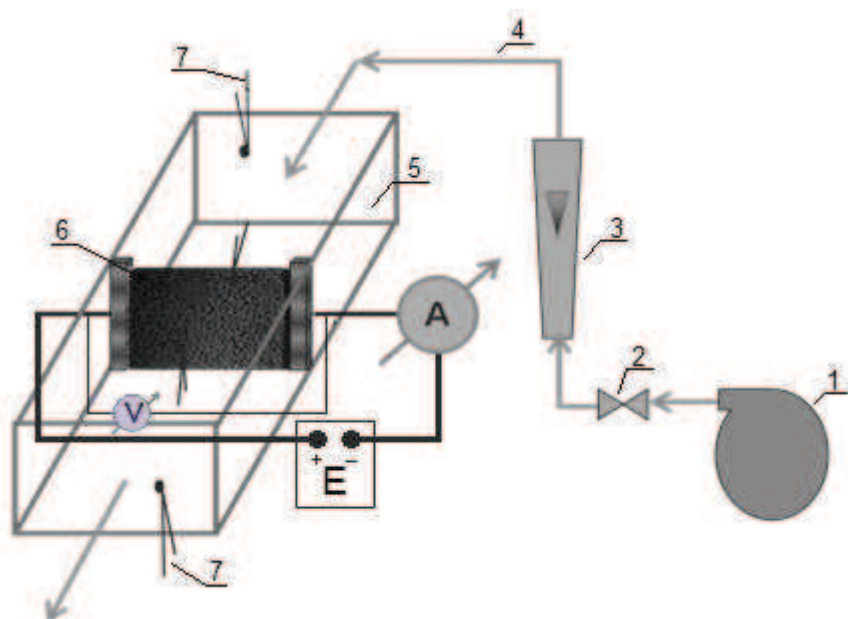
Na rys. 1A przedstawiono podstawowe elementy struktury morfologicznej pian stałych: komórkę (o średnicy d_c), okno łączące sąsiadujące komórki (d_w) i mostek (d_s). Rys. 1B przedstawia zdjęcie wykonane mikroskopem optycznym piany NC 2733 wykonanej ze stopu chromu i niklu, której deklarowana przez producenta (Recemat B.V., Holandia) gęstość porów mieści się w zakresie 27...33 porów na cal (*pores per inch, PPI*). Eksperymenty przeprowadzono również dla pian aluminiowych o wartości PPI wynoszącej 10, 20 oraz 40 (ERG Materials and Aerospace Corp., USA)



Rys. 1. Piana NC2733. A–komputerowa rekonstrukcja obrazu z mikrotomografii komputerowej;
B–zdjęcie z optycznej mikroskopii cyfrowej

Fig. 1. NC 2733 metallic foam. A–computer visualization of microtomography image;
B–digital microscope image

Badania transportu ciepła zostały przeprowadzone w laboratoryjnym reaktorze o przekroju prostokątnym, o wymiarach 45x30 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. Experimental set-up: E – electric power generation system; 1 – blower; 2 – valve; 3 – rotameter; 4 – rubber wire; 5 – reactor; 6 – foam sample; 7 – thermocouples

Piany ogrzewane były przy użyciu prądu elektrycznego przepływającego bezpośrednio przez metalowy szkielet piany, o natężeniu dochodzącym do 150 A. Próbki umieszczano prostopadle do strumienia powietrza tłoczonego dmuchawą. Temperatury przepływającego powietrza oraz powierzchni piany mierzono za pomocą termopar.

Właściwości fizyczne powietrza obliczane były dla średniej temperatury przepływającego gazu. Do obliczeń współczynników wnikania ciepła użyto średniej logarytmicznej różnicy temperatur pomiędzy powierzchnią piany a strumieniem powietrza, która utrzymywana była na poziomie 5-15 K.

Parametry morfologiczne pian określono za pomocą mikroskopu optycznego (Delta Optical Smart 2MP, Polska) oraz mikrotomografu komputerowego (SkyScan 1172, Belgium).

Wyniki uzyskane dla pian zostały porównane z klasycznymi wypełnieniami reaktorów: monolitem 100 cpsi oraz złożem usypanych ziaren o śr. 2 mm. Liczby Nusselta obliczono używając równania podanego przez Wakao i Kaguei [6] dla złoża ziaren oraz ze wzorów Hawthorne'a [7] dla monolitu ceramicznego.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Podstawowe parametry morfologiczne wyznaczone za pomocą obu stosowanych technik zostały zebrane w tabeli 1. Należy tu podkreślić, że na podstawie wyników uzyskanych metodą mikrotomografii komputerowej trudno rozróżnić średnicę okien i komórek. Dlatego, w metodzie tej używa się pojęcia „por”, które obejmuje łącznie okna i komórki, zatem wartość d_p jest średnią ważoną arytmetyczną wielkości d_w i d_c . Podane w tabeli 1 wielkości są średnimi z wielu pomiarów (ok. 150 dla mikroskopii optycznej i do kilku tysięcy dla tomografii).

Tabela 1. Parametry morfologiczne pian Al i NC 2733 otrzymane przy użyciu różnych technik
Table 1. Morphological parameters of the Al and NC foams derived using diverse techniques

Piana	Mikrotomografia komputerowa				Cyfrowa mikroskopia optyczna		
	Średnia średnica mostka d_s , mm	Średnia średnica porów d_p , mm	Porowatość ε	Powierzchnia właściwa a , m^{-1}	Średnia średnica		
					mostka d_s , mm	okna d_w , mm	komórki d_c , mm
Al 10	0,44	2,48	0,90	866	0,45	1,90	4,73
Al 20	0,39	2,02	0,91	1000	0,37	1,74	4,04
Al 40	0,34	1,70	0,90	1218	0,3	0,92	2,58
NC 2733	0,12	0,68	0,88	3900	0,14	0,29	0,85

Wyniki eksperymentalnych badań transportu ciepła przedstawiono w postaci zależności liczby Nusselta od liczby Reynoldsa (rys. 3, tabela 2):

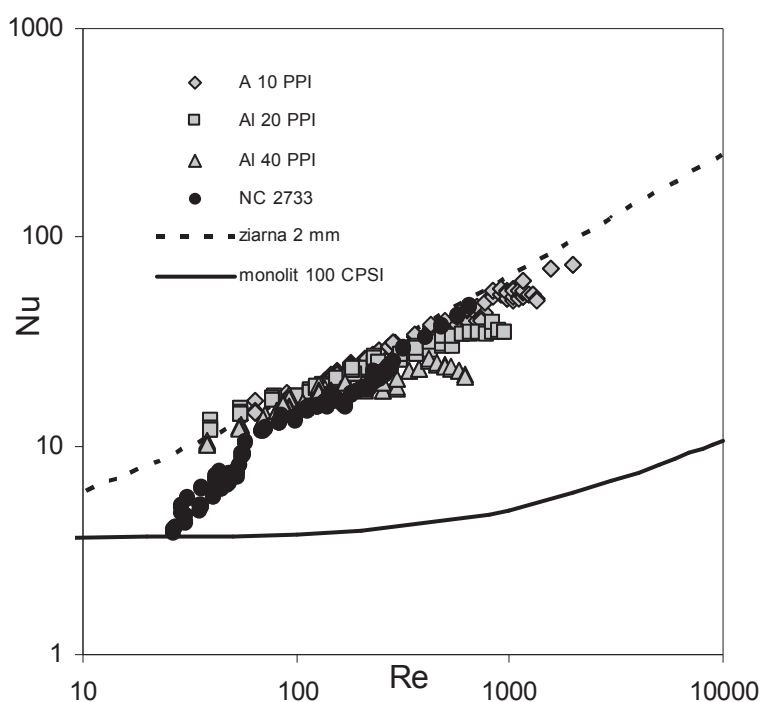
$$Nu = C Re^A Pr^B \quad (1)$$

gdzie liczbę Reynoldsa zdefiniowano z wykorzystaniem rzeczywistej prędkości gazu ($w=w_0/\varepsilon$):

$$Re = \frac{w_0 D_h \rho_g}{\varepsilon \eta} \quad (2)$$

natomiast średnicę hydrauliczną jako:

$$D_h = \frac{4\varepsilon}{a} \quad (3)$$



Rys. 3. Wyniki eksperymentalne badań transportu ciepła
Fig. 3. Heat transfer experimental results

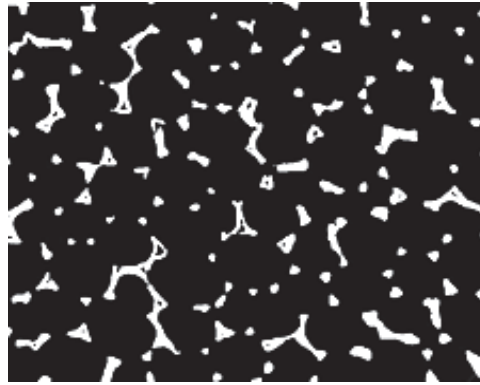
Tabela 2. Korelacje opisujące transport ciepła
Table 2. Heat transfer correlations

Piana	Korelacja
Al 10	$Nu = 2,43 Re^{0,46} Pr^{1/3}$
Al 20	$Nu = 3,90 Re^{0,35} Pr^{1/3}$
Al 40	$Nu = 4,83 Re^{0,28} Pr^{1/3}$
NC 2733	$Nu = 0,53 Re^{0,71} Pr^{1/3}$

Można zauważyć, że dla wszystkich stosowanych pian otrzymano podobne wartości Nu przy porównywalnych wartościach Re . Ponadto nie zaobserwowano istotnych zmian współczynników transportu ciepła wraz ze zmianą gęstości porów i średnicy mostka. Również w przypadku piany NC 2733, pomimo znacznie mniejszej wartości

d_s , ale bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej (patrz tabela 1), stwierdzono zbliżone wartości liczby Nu do pian Al dla tych samych wartości Re .

Wydaje się, że można to wyjaśnić porowatą strukturą mostków tworzących szkielet piany NC 2733, co wyraźnie widać na zdjęciu tomograficznym (rys. 4). Proces produkcji pian NC, w przeciwieństwie do pian aluminiowych wytwarzanych z ciekłego metalu, wykorzystuje metalizowany szkielet wykonany z piany poliuretanowej, która jest na pewnym etapie wypalana w wysokiej temperaturze. Efektem tego są wspomniane wewnętrzne nieciągłości w strukturze szkieletu piany metalowej, czyli wewnętrzna porowatość mostków (ϵ_p). Może ona wpływać na eksperymentalne wyniki badań transportu ciepła powodując lokalne przegrzania szkieletu piany. Zjawisko to będzie występować wyłącznie w przypadku elektrycznego ogrzewania pianek metalowych.



Rys. 4. Wewnętrzna porowatość piany NC 2733 widoczna na zbinaryzowanym obrazie mikrotomograficznym. Mostki mają kolor biały, natomiast wolna objętość zaznaczona jest kolorem czarnym

Fig. 4. NC 2733 foam inertial porosity visible in the microtomography binarized picture. The solid struts are white and the empty volume black

Zakładając oporność elektryczną wyrażoną prawem Ohma i powiązany z prawem Joule'a-Lenza strumień ciepła:

$$R = \rho_e \frac{l}{f} ; \quad Q = RI^2t = \frac{l}{f} I^2 \rho_e \quad (4)$$

gdzie l jest długością i f przekrojem poprzecznym przewodnika o oporności właściwej ρ_e . Przekształcając równania (4) w jednostkowy strumień ciepła otrzymamy:

$$q = \frac{Q}{2\pi r l} = \frac{I^2 \rho_e}{2\pi f} \quad (5)$$

przy założeniu, że r jest promieniem cylindrycznego przewodnika.

Powyższe równania są prawidłowe dla pian ciągłych, nie posiadających wewnętrznych porowatości szkieletu. W przypadku struktur, które posiadają wewnętrzne pory powierzchnia przekroju poprzecznego metalu (przewodnika) jest mniejsza o wartość $(1 - \varepsilon_p)$:

$$q_p = \frac{I^2 \rho_e}{2\pi f (1 - \varepsilon_p)} \quad (6)$$

Zakładając, że współczynnik wnikania ciepła $\alpha = \frac{q}{\Delta T}$ zależy wyłącznie od wartości natężenia przepływu (lub liczby Re), a zatem można przyjąć, że $\alpha \approx \alpha_p$, po przegrupowaniu, różnica temperatur ΔT pomiędzy powierzchnią piany a płynem wyniesie:

$$\Delta T_p = \frac{\Delta T}{(1 - \varepsilon_p)} > \Delta T \quad (7)$$

Z przeprowadzonej analizy wynika, że wewnętrzna porowatość pianki może powodować miejscowy wzrost temperatury prowadzący do zwiększenia ΔT , a więc pozornego spadku współczynnika wnikania ciepła. Z drugiej jednak strony, przewodzenie ciepła w pustej objętości wewnątrz mostka wyrównuje częściowo temperaturę powierzchni. Lokalne przegrzania tłumaczą zatem, dlaczego, pomimo gorszych właściwości piany niklowo-chromowej (mniejsza przewodność cieplna jak i elektryczna) od pian aluminiowych, eksperymentalnie otrzymane wyniki transportu ciepła dla obu typów pian są do siebie bardzo zbliżone.

WNIOSKI

Z przedstawionej analizy wynika, że wewnętrzna porowatość może wywoływać lokalne wzrosty temperatury. Tym samym morfologia pian, będąca efektem zastosowanej technologii produkcji, znacząco może wpływać na intensywność wnikania ciepła. Ich podstawowe parametry morfologiczne, takie jak średnice mostków, porów, komórek i okien, powierzchnia właściwa, porowatość, mają decydujący wpływ na właściwości transportowe pian. Jednak ich drugorzędne cechy morfologiczne (chropowatość powierzchni piany, porowatość wewnętrzna szkieletu, kształt mostków i węzłów łączących mostki), mogą także istotnie wpływać na właściwości pian. Te, wydawałoby się mniej istotne cechy budowy szkieletu piany, są, jak dotąd, słabo rozpoznane i zbadane.

OZNACZENIA - SYMBOLS

a – powierzchnia właściwa, m^{-1}

	specific surface area
A, B, C	– stałe (rów. (1)) constants (eq. (1))
c_p	– ciepło właściwe, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ specific heat
d_c	– średnia średnica komórki, m average cell diameter
D_h	– średnica hydrauliczna, m hydraulic diameter
d_s	– średnia średnica mostka, m average strut diameter
d_w	– średnia średnica okna, m window diameter
d_p	– średnia średnica poru, m average pore diameter
f	– pole przekroju poprzecznego przewodnika, m^2 cross section of the conductor
I	– natężenie prądu, A current
l	– długość, m length
Nu	– liczba Nusselta, $Nu = \alpha D_h \lambda^{-1}$ Nusselt number
Pr	– liczba Prandtla, $Pr = c_p \eta \lambda^{-1}$ Prandtl number
q	– gęstość strumienia ciepła, W m^{-2} heat flux
Q	– ilość ciepła, J heat
r	– promień przewodnika, m conductor radius
R	– opór elektryczny, Ω electrical resistance
Re	– liczba Reynoldsa, $Re = w_0 D_h \rho_g \eta^{-1}$ Reynolds number
t	– czas, s time
T	– temperatura, K temperature
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
α	– współczynnik wnikania ciepła, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ heat transfer coefficient
ε	– porowatość porosity
λ	– współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ thermal conductivity
η	– dynamiczny współczynnik lepkości, Pa s

	dynamic viscosity
ρ_e	– opór właściwy przewodnika, Ω m
	specific electrical resistance
ρ_g	– gęstość gazu, kg m^{-3}
	density

INDEKSY DOLNE – SUBSCRIPTS

p	– odnosi się do pian z wewnętrzną porowatością foams with inert porosity
---	---

PIŚMIENNICTWO CYTOANE - REFERENCES

- [1] Edouard D., Lacroix M., Huu C., Luck F., 2008. Pressure drop modeling on solid foam: State-of-the-art correlation. *Chem. Eng. J.*, 144, 299-311. DOI: 10.1016/j.cej.2008.06.007.
- [2] Grosse J., Dietrich B., Incerna Garrido G., Habisreuther P., Zarzalis N., Martin H., Kind M., Kraushaar-Czarnetzki B., 2009. Morphological characterization of ceramic sponges for applications in chemical engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10395-10401. DOI: 10.1021/ie900651c.
- [3] Scheffler M., Colombo P., 2005. *Cellular ceramics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim
- [4] <http://www.recemat.nl/eng/products/>; dostęp 13.11.2015.
- [5] <http://www.ergaerospace.com/Material-Applications-guide.html>; dostęp 13.11.2015.
- [6] Wakao N., Kaguei S., 1982. *Heat and mass transfer in packed beds*, Gordon and Breach Science Publisher, New York.
- [7] Hawthorn R.D., 1974. Afterburner catalysis – effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface, *AIChE Symposium Series*, 70, 428-438.

MARCIN PIĄTEK, MARZENA IWANISZYN, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI, BOŻENA JANUS, TADEUSZ KLESZCZ, ANNA GANCARCZYK

THE IMPACT OF FOAMS STRUCTURE ON HEAT TRANSFER

This study investigates the heat transfer characteristic of Nickel-Chromium and three Aluminium solid foams. The foams supplied by two producers were applied during the study. The NC 2733 foam, made from nickel-chromium alloy, produced by Recemat B.V., with declared density of 27...33 pores per inch (PPI), and three Aluminium (Al) foams, with declared density of 10, 20 and 30 PPI, produced by ERG Aerospace Corp. The NC foam is depicted in Fig. 1.

Laboratory-scale reactor of rectangular cross-section 45x30 mm (Fig. 2) was used to carry the heat transfer experiments out. Foam samples were heated by strong electric current (up to 150A) flowing directly through them. The foam samples were put perpendicularly to the air stream flowing through them. A dozen thermocouples were used to measure temperatures of the flowing gas stream and the foam surface.

The foam morphology was studied using the digital optical microscopy (Delta Optical Smart 2MP, Poland) and the X-ray computed microtomography (SkyScan 1172, Belgium). Mean diameters of: strut, d_s ; pore, d_p ; window, d_w and cell, d_c , were determined and then, foam specific surface area a and porosity ε were derived.

Basic morphological parameters of the NC 2733 and all the Al foams derived using the computed microtomography and optical microscopy, are summarized in Table 1. The heat transfer experimental results are presented in terms of the Nusselt versus Reynolds numbers (Fig. 3). The experiments covered wide range of the air flow rates: $0.23 \div 10.9 \text{ ms}^{-1}$ for NC 2733 foam and $0.14 \div 7.0 \text{ ms}^{-1}$ for the Al foams.

Foam morphology, being an effect of the production technology, influences significantly the heat transport characteristics. Primary morphological features, like strut, pore, cell and window diameter, specific surface area or void volume, might be not the only decisive factor. Secondary morphological features (foams surface roughness, inner skeleton porosity, strut and strut-node shape, number and shape of cells and windows) might also influence the foams transport characteristics. These secondary morphological characteristics are, however, not recognized well enough so far.