

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

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

Zeszyt 24

Gliwice 2020

Rada Redakcyjna

**Anna Gancarczyk, Aleksandra Janusz-Cygan, Katarzyna Maresz,
Adam Rotkegel**

Redaktor

Andrzej Kołodziej

Sekretarz Redakcji

Agnieszka Gąszczak

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2020

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 6,6

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

<i>Ku pamięci prof. Andrzeja Burghardta</i>	5
<i>Ku pamięci dr inż. Manfreda Jaschika</i>	7
1. Stoyan Nedeltchev <i>Określenie stałej i stabilnej prędkości przejściowej w reaktorach barbotażowych</i>	9
2. Ewelina Basiak <i>Wpływ folii na bazie skrobi na jakość śliwek</i>	29
3. Mateusz Korpyś, Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Katarzyna Sintera, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej <i>Optymalizacja aranżacji struktur krótkokanałowych stanowiących wypełnienie reaktora katalitycznego</i>	37
4. Agnieszka Ciemięga, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń, Katarzyna Maresz <i>Monolity węglowe jako sorbenty CO₂</i>	51
5. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski <i>Badania efektywności rozdziału CO₂/N₂ na membranach SILM o podłożu ceramicznym</i>	65
6. Aleksandra Janusz-Cygan, Marek Tańczyk, Jolanta Jaschik, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys <i>Zastosowanie separacji membranowej do uzdatniania biogazu</i>	83
7. Elżbieta Szczyrba, Agnieszka Gąszczak, Anna Szczotka, Hanna Kolarczyk, Bożena Janus <i>Wpływ niklu na wzrost szczepu <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> KB2 w obecności fenolu</i>	95

CONTENTS

In Memoriam <i>prof. Andrzej Burghardt</i>	5
In Memoriam <i>dr inż. Manfred Jaschik</i>	7
1. Stoyan Nedeltchev <i>Identification of constant and stable main transition velocity in bubble column reactors</i>	9
2. Ewelina Basiak <i>Impact of starch-based films on the quality of plums</i>	29
3. Mateusz Korpyś, Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Katarzyna Sindera, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej <i>Optimization of the arrangement of short-channel structures constituting the filling of the catalytic reactor</i>	37
4. Agnieszka Ciemięga, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń, Katarzyna Maresz <i>Carbon monoliths as CO₂ sorbents</i>	51
5. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski <i>Investigation of CO₂/N₂ separation efficiency on silms based on ceramic support</i>	65
6. Aleksandra Janusz-Cygan, Marek Tańczyk, Jolanta Jaschik, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys <i>The biogas upgrading by membrane separation</i>	83
7. Elżbieta Szczyrba, Agnieszka Gąszczak, Anna Szczotka, Hanna Kolarczyk, Bożena Janus <i>Impact of nickel on growth of Stenotrophomonas maltolophilus KB2 in the presence of phenol</i>	95

KU PAMIĘCI PROFESORA ANDRZEJA BURGHARDTA



1 marca 2020 roku odszedł od nas Profesor Andrzej Burghardt. Inżynieria chemiczna w Polsce utraciła tym samym wybitnego uczonego i wychowawcę kilku pokoleń naukowców.

Profesor Andrzej Burghardt urodził się 9 grudnia 1928 roku w Falenicy. Po ukończeniu Liceum Ogólnokształcącego w Opolu podjął studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, uzyskując w roku 1954 dyplom magistra inżyniera chemii w specjalności inżynieria chemiczna. W 1962 obronił pracę doktorską, a już w dwa lata później pracę habilitacyjną przedstawioną Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, uzyskując stopień doktora habilitowanego. Tytuł profesora nadzwyczajnego uzyskał w 1971 roku, a profesora zwyczajnego nauk technicznych w 1979. W 1991 roku Profesor Andrzej Burghardt został wybrany członkiem rzeczywistym Polskiej Akademii Nauk. W latach 1970-2003 pełnił funkcję dyrektora, najpierw Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury, a potem Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach.

Nie sposób wymienić wszystkich osiągnięć Profesora. Jego imponujący dorobek naukowy obejmuje 7 monografii, prawie dwieście publikacji zamieszczonych w prestiżowych czasopismach naukowych oraz szereg projektów zrealizowanych na rzecz przemysłu.

Profesor Andrzej Burghardt aktywnie uczestniczył w działalności szeregu organizacji naukowych i eksperckich. Był przewodniczącym rady redakcyjnej kwartalnika PAN Inżynieria Chemiczna i Procesowa, redaktorem Chemical Engineering and Processing oraz Canadian Journal of Chemical Engineering, a także stałym recenzentem Industrial and Engineering Chemistry Research. Był przewodniczącym Komitetu Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN, Członkiem Centralnej Komisji Kwalifikacyjnej ds. Kadry Naukowej, Komisji Nagród Państwowych, Centralnej Komisji ds. Tytułu Naukowego i Stopni Naukowych.

Trudno nie wspomnieć o dydaktycznej działalności Profesora Burgharda. Był pracownikiem dydaktyczno-naukowym w katedrze Inżynierii i Konstrukcji Aparatury Politechniki Śląskiej, prowadził wykłady w Instytucie Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej. Monografia Profesora Podstawy Inżynierii Reaktorów Chemicznych jest fundamentalnym podręcznikiem dla wielu pokoleń studentów. Profesor Andrzej Burghardt wypromował 8 doktorów, z których dwoje uzyskało stopień doktora habilitowanego, a troje tytuł profesora.

Profesor Andrzej Burghardt był uczonym niezwykle cenionym w polskim i zagranicznym środowisku naukowym. W uznaniu jego osiągnięć naukowych oraz niekwestionowanego autorytetu był wielokrotnie nagradzany przez Ministra Oświaty i Szkolnictwa Wyższego oraz Ministra Przemysłu. Został też odznaczony Krzyżami Kawalerskim, Oficerskim i Komandorskim Orderu Odrodzenia Polski. W roku 2000 otrzymał tytuł Doktora Honoris Causa Politechniki Śląskiej, a w roku 2002 Politechniki Wrocławskiej.

KU PAMIĘCI DOKTORA MANFREDA JASCHIKA



1 czerwca 2020 roku, przeżywszy 58 lat, zmarł Doktor Manfred Jaschik, Dyrektor Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. Odszedł od nas wybitny naukowiec, dyrektor, współpracownik i przyjaciel.

Doktor Manfred Jaschik urodził się 30 maja 1962 roku w Gliwicach. Praktycznie całą jego działalność zawodowa związana była z Instytutem Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach, gdzie w 1986 roku rozpoczął pracę po ukończeniu studiów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Przez te wszystkie lata przepracowane w Instytucie angażował się niezwykle tak w działalność naukową jak i organizacyjną. W 1994 roku uzyskał z wyróżnieniem stopień doktora nauk technicznych, od 1996 roku był nieprzerwanie członkiem Rady Naukowej Instytutu. W latach 2005-2019 pełnił funkcję zastępcy dyrektora ds. technicznych Instytutu, a od października 2019 dyrektora.

W swojej działalności naukowej Doktor Manfred Jaschik zajmował się, między innymi, zagadnieniami związanymi z odsiarczaniem gazów, krystalizacją, różnymi procesami separacji i oczyszczania mieszanin gazowych. Jest autorem i współautorem blisko 90 publikacji, 5 opracowań monograficznych i ponad 40 wystąpień

konferencyjnych. Zawsze dużą wagę przykładął do tego, by wyniki badań mogły być stosowane w praktyce. Jest w tym zakresie współautorem 5 patentów, 4 wdrożeń i kilkunastu prac wykonanych na potrzeby przemysłu. Doktor Manfred Jaschik potrafił podejmować różne wyzwania, mógł odnosić się merytorycznie i kompetentnie do wielu spraw: naukowych, organizacyjnych, ale także takich osobistych, ludzkich. Kiedy się czegoś podejmował, działał z ogromnym zaangażowaniem. Był przy tym człowiekiem prawym, uczciwym i pokornym.

Przez wiele lat działalność naukowa Doktora Manfreda Jaschika musiała być wpleciona w jego absorbującą i owocną pracę w Dyrekcji Instytutu. Był on aktywnym przełożonym, troszczącym się o losy Instytutu i jego pracowników, stawiającym zadania, uczestniczącym w ich realizacji i egzekwującym ich wykonanie. Z drugiej zaś strony w społeczności Instytutu zawsze jawił się jako człowiek bardzo pomocny i pełen empatii w odniesieniu do ludzkich problemów.

STOYAN NEDELTCHEV

IDENTIFICATION OF CONSTANT AND STABLE MAIN TRANSITION VELOCITY IN BUBBLE COLUMN REACTORS

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

This work presents new results about the reliable identification of the main transition velocity $U_{trans-1}$ in different bubble columns (0.1 – 0.46 m in inner diameter) equipped with several perforated plate gas distributors. Two different gas-liquid systems (air-water and air-therminol LT) have been used. The most important finding in this work is that $U_{trans-1}$ (end of the homogeneous regime) occurs at 0.04 m·s⁻¹ irrespective of the operating conditions studied. For the $U_{trans-1}$ identification, the following parameters have been used: Kolmogorov and reconstruction entropies, degree of randomness and information entropy.

Keywords: bubble columns, flow regime identification, main transition velocity, entropy analysis

W pracy przedstawiono nowe wyniki dotyczące wiarygodnej identyfikacji głównej prędkości przejścia $U_{trans-1}$ w różnych kolumnach barbożowych (o średnicy wewnętrznej 0,1 - 0,46 m) wyposażonych w kilka dystrybutorów gazu typu płyta perforowana. Zastosowano dwa różne układy gaz-ciecz (powietrze-woda i powietrze-therminol LT). Najważniejszym odkryciem w tej pracy jest to, że $U_{trans-1}$ (koniec reżimu przepływu homogenicznego) występuje dla prędkości 0,04 m·s⁻¹ niezależnie od badanych warunków pracy. Do identyfikacji $U_{trans-1}$ wykorzystano następujące parametry: entropię Kołmogorowa, entropię rekonstrukcyjną, stopień losowości oraz entropię informacji.

Słowa kluczowe: kolumny barbożowe, identyfikacja reżimu przepływu, główna prędkość przejścia

1. INTRODUCTION

Bubble columns (BCs) are simple but very effective (in terms of mass and heat transfer) gas-liquid reactors. They are frequently used in the chemical, petrochemical, biochemical and mining industries. In BCs such reactions as oxidations, chlorinations, hydrogenations, etc. are performed. In the BC design, the most important step is the selection of an effective gas distributor (GD) type. It determines both the initial and mean bubble diameter as well as the flow structures in the bubble bed (BB).

The influences of operating conditions, reactor geometry and physico-chemical properties of each phase on the reactor performance are not yet fully understood. That is why, both the BC design and scale-up is considered a difficult task. Vial et al. [1]

argue that it is still difficult to quantify the GD impact on the regime transitions. The complicated liquid hydrodynamics have a strong influence on mixing, heat and mass transfer and thus on the BC performance. The latter is affected by the prevailing flow regime (FR) and the quality of the gas distribution. The effect of the GD layout and regime transitions on the liquid hydrodynamics should be studied more systematically by means of the new advanced techniques (especially tomographic scans).

The superficial gas velocity U_g is the most important parameter in the BC operation. When the U_g value is below $0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (in the case of perforated plate (PP) gas sparger) the homogeneous (bubbly flow) regime prevails [2-3]. This FR is generated by porous plates or PP with small and closely spaced orifices [4]. The stable homogeneous flow regime begins when all orifices of the PP sparger form bubbles. Uniform layers of equally-sized small and rigid spherical or oblate ellipsoidal bubbles are continuously formed at the GD plate. The bubbles rise almost vertically and they agitate the BB. The homogeneous (bubbly flow) regime is observed at low U_g values. According to Simonnet et al. [5] this hydrodynamic regime is observed when the gas is uniformly distributed and the U_g value does not exceed $0.03 - 0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. This conclusion will also be supported by the results in this work.

The homogeneous FR is characterized by a gentle agitation of the gas-liquid dispersion by means of relatively small uniform (spherical or ellipsoidal) bubbles, which rise vertically. The rise velocity of the bubbles in this FR is between 0.18 and $0.30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [2], depending on the mean bubble diameter and physico-chemical properties of the liquid. The bubble size distribution (BSD) is very narrow (essentially monomodal) and it is only affected by the GD layout. In other words, the BB hydrodynamics are strongly affected by the GD design. Bubble coalescence is insignificant. A relatively uniform and flat radial gas holdup profile and a rather flat liquid velocity profile are observed. The liquid moves upwards in the vicinity of the bubbles and downwards between the bubbles. No liquid macrostructure is observed [5]. In this FR there is inexistence of large-scale liquid circulations and only small liquid vortices are observed [6]. Flotation columns are normally operated at low U_g values, which maintain homogeneous (bubbly flow) conditions. As the U_g value increases, loss of the bubbly flow conditions is observed and this causes adverse effects on the BC performance. Thus, it is very important to identify the upper boundary of the homogeneous regime (so-called first transition velocity $U_{trans-1}$).

When the U_g value exceeds $0.03 - 0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, the homogeneous FR becomes unstable and the transition regime is formed. This FR occurs because the transformation from the homogeneous to the heterogeneous FR is a gradual process. During the transition from bubbly flow to churn-turbulent flow, the bubble size increases rapidly due to bubble coalescence. The range of the transition regime depends on the column dimension, GD design and gas-liquid properties [7]. This FR is characterized by the formation of large macrostructures (large eddies) and widened BSD. In addition, both the gas holdup and liquid velocity profiles become parabolic. The transition regime corresponds to the development of local liquid circulation patterns in the column. The

occurrence and the persistence of the transition regime depends largely on both the uniformity and the quality of aeration. Simonnet et al. [5] argue that the transition regime is characterized by the existence of a central bubble stream, where bubbles move in an oscillating spiral manner and where large bubbles concentrate.

As the U_g value increases, the homogeneity is gradually deteriorated and ultimately destroyed by turbulence due to liquid circulations. The transition from the homogeneous to the heterogeneous FR is not a sudden event [4]. It is characterized with an intermittent character. The transition proceeds slowly and it is characterized by an increasing number of coherent structures (circulations, vortices, etc.) of increasing size and intensity within the BB. Chen et al. [8] argue that a vortical-spiral flow structure is formed in the transition regime and it disappears at higher gas flow rates (heterogeneous FR).

The homogeneous and heterogeneous FRs may coexist in the BB. The main transition velocity $U_{trans-1}$ has been identified by analyzing pressure signals, liquid velocity signals and by applying the drift-flux concept [4]. Several models for explanation of the onset of the transition regime have been proposed based on the bubble drag force [9], gas phase slip velocity [10], energy balance of the gas-liquid mixture [11] or the concept of small and large bubbles [12]. The predictive value of these models is rather poor [4]. A criterion for prediction of the main transition (end of homogeneous regime) has been developed by Shnip et al. [13] and Ruzicka et al. [4].

When the U_g value becomes higher than about $0.05 - 0.06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, the flow structure in the transition regime reorganizes itself and the heterogeneous (churn-turbulent flow) regime is established. In this FR, there is a stronger turbulent motion of the gas bubbles and both bubble coalescence and break-up occur [7]. Larger spherical-cap (mushroom-like) bubbles and bubble clusters begin to form in the core and their wakes cause gross circulation patterns in the BB. The large bubbles are associated with the generation of eddies in the column. The onset of the heterogeneous FR is also associated with the formation of “coalescence-induced structures”. Mudde et al. [14] reported the existence of coherent (or large-scale) structures (eddies, circulation cells, etc.).

The mass transfer in the heterogeneous FR is considerably different than the one in the homogeneous FR. The heterogeneous FR is characterized by a wide BSD, at least two bubble classes, vigorous mixing and the existence of a radial parabolic profile of both gas holdup and liquid velocity, which causes gross liquid circulation. The liquid phase develops highly chaotic and dynamic macro-scale circulation patterns [6]. In fact, in this FR a liquid macro-circulation exists, where the liquid ascends in the column center and descends near the column walls. This flow pattern (structure) is called “gulf stream” or “cooling tower” [6]. Several circulation cells [15] are also observed. In this FR, the GD layout plays a negligible role. Very often a spiral liquid flow pattern is observed. The liquid flow structure is much more chaotic and dynamic than in the previous two FRs. Industrial BCs mainly operate in the heterogeneous FR [7]. Therefore, the onset of this FR should be accurately identified.

The heterogeneous (churn-turbulent flow) regime is produced by either PP with small and closely spaced orifices at high U_g values or PP with large orifices at any U_g value [4]. In the first case, an instability of the homogeneous FR occurs at certain U_g value and this leads to the formation of the transition regime. The second case results from the non-uniform gas distribution at the PP due to the large orifices and their large spacing [4]. In the heterogeneous FR populations of large and highly non-uniform bubbles prone to coalesce are generated. The liquid flow pattern in the heterogeneous FR is substantially different than the one in the homogenous FR. Large-scale and strong non-uniformities in the BSD generate strong liquid convective motions within the entire BB – so-called gross liquid circulations [4]. High-voidage regions are accelerated and advected to the top where bubbles escape at the bed surface and the bubble-free liquid flows downwards near the walls.

The liquid circulations in the heterogeneous FR are highly non-stationary on short time scales [8,16]. The long-time radial profiles of liquid velocity and voidage are roughly parabolic as a function of column radius with a maximum on the centerline [17].

The available correlations [7,18,19] for prediction of the end of the homogeneous regime or the first transition velocity $U_{trans-l}$ do not take into account the effects of the GD layout, column diameter or the liquid height. In principle, the effects of the gas-liquid properties and the aspect ratio on the $U_{trans-l}$ values have not been studied exhaustively. However, Besagni and Inzoli [20] have included the three main BC design criteria into the most famous empirical correlations [18,19]. It is noteworthy that these authors identified the first transition velocities $U_{trans-l}$ based on simple methods, which are not very precise.

The aim of this work is to present new results, which reveal that the main transition velocity $U_{trans-l}$ is constant (it occurs at $0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) and stable irrespective of the operating conditions tested. For this purpose, the nonlinear chaos analysis will be used for calculating both the Kolmogorov entropy (KE) and degree of randomness (DR).

2. IDENTIFICATION METHODS

2.1. KOLMOGOROV ENTROPY

The Kolmogorov entropy (KE) is the most important parameter in the nonlinear chaos analysis. This chaotic invariant can provide important insights into the complex hydrodynamics of BCs. Nonlinear chaos analysis can be used for a quantitative characterization of various regime transitions in a BC.

The BC can be regarded as a chaotic system [21], that is, as a system governed by nonlinear interactions between the system variables. Due to the nonlinearity, this deterministic system is sensitive to small changes in initial conditions and is, therefore, characterized by a limited predictability. The dynamics of the chaotic system are fully

represented by the so-called strange attractor („imaginary figure”) in the phase space. The attractor of the chaotic system (so-called „chaotic attractor”) is not finite and the system never returns to the same state. Van den Bleek and Schouten [22] developed a reliable technique for attractor reconstruction. A typical feature of the nonlinear system is that it spontaneously develops time-dependent behavior. The chaotic system differs considerably from the system usually encountered, especially with respect to its predictability. It has been shown that BCs [21] and fluidized beds [22] are chaotic systems.

The KE quantifies the degree of unpredictability of the system. The KE value reflects the rate of information loss of the system, and thus accounts for the accuracy of the initial conditions that is required to predict the evolution of the system over a given time interval [22]. $KE > 0$ is a sufficient condition for chaos, and to some extent the chaotic system is only predictable over a restricted time interval. KE is large for very irregular dynamic behavior, small in the case of more regular, periodic-like behavior, and zero for completely periodic systems. This parameter is sensitive to changes in operating conditions and as such, can be employed for FR identification. The study of BCs as chaotic systems has provided new conceptual and theoretical tools enabling a better understanding of their complex behavior. For a nonlinear system such as a BC, a small change in a key parameter can lead to sudden and dramatic changes in both the qualitative and quantitative behavior of the system. For one value, the behavior might be periodic, whereas for another value only slightly different from the first, the behavior might be completely aperiodic (it never exactly repeats). Some sudden and dramatic changes in the nonlinear system may give rise to the complex behavior called chaos. The time-dependent (or transient) behavior of the BC is described as chaotic when that behavior is aperiodic and is apparently random. Hence, the focus of this paper is to demonstrate that the nonlinear chaos analysis (the KE concept) can be applied successfully to tomographic (Computed Tomography (CT) and Nuclear Gauge Densitometry (NGD)) data obtained in a BC for the sake of identification of the boundaries of various FRs. To the best of the author's knowledge, the nonlinear chaos analysis is applied for the first time to nonintrusive CT data. By means of the chaos theory, attempts to extract information hidden in the CT and NGD signals will be presented. The transition velocities determined by means of the KE values will be compared with those identified by means of the information entropy (IE) theory.

Schouten et al. [23] have developed an algorithm for maximum-likelihood estimation of KE. According to it, KE is a function of the sampling frequency f_s and the mean b value, which is the average number of steps needed for the exponential divergence of two imaginary (state) vectors:

$$KE = -f_s \ln(1 - b_{mean}^{-1}) \quad (1)$$

Random vectors are generated and the distance between each vector pair is calculated and compared with a preselected parameter called cut-off length L . The latter is set proportional to the average absolute deviation (AAD), which is a standard statistical parameter. It is a robust statistical estimator of the data width around the mean. For

instance, one can start generating state vectors from the first element x_1 with embedding dimension 50 and time delay of unity. The following vectors can be generated: $(x_1 \dots x_{50})$, $(x_{51} \dots x_{100})$, $(x_{101} \dots x_{150})$, $(x_{151} \dots x_{200})$, etc. Then the first vector pairs could be set with an element difference of 100-vector $(x_1 \dots x_{50})$ will be compared with vector $(x_{101} \dots x_{150})$, then vector $(x_{51} \dots x_{100})$ with vector $(x_{151} \dots x_{200})$ and so on. Another random vector generation could be based on element difference of 200, 300, 400, etc. The time series has consisted of 10 000 points. The distance between the vector pairs has been estimated on the basis of the maximum norm definition [23]. This means that the absolute differences between the corresponding elements in each vector are calculated and then the maximum value is considered as the distance between the two vectors. It is compared with the cut-off length and it is less than L , then we increase with one element the two vectors and compare again the distance between them. The number of such steps before the vector distance becomes higher than L gives one b value. At least 10 000 b_{mean} values are needed for reliable KE calculation (with error less than 1 %). The definition of the state vectors, their dependence on the embedding dimension and the delay time are explained in [23].

2.2. DEGREE OF RANDOMNESS

This new parameter has been defined by Nedeltchev et al. [24]. It is based on the nonlinear chaos theory. Again the signal is reconstructed into different vectors and multiple vector pairs are generated. The difference between the elements of the vectors is fixed at 100. No other vector combination is considered. All the vector pairs with a distance higher than the preselected cut-off length L are counted. The ratio of this number of vector pairs to the total number of generated vector pairs yields the degree of randomness (DR). This parameter is dimensionless and it varies from 0 to 1. This index is selected since it shows a well-pronounced local minimum at every transition velocity. The spatial DR is just a modification of the DR algorithm and it is defined in [24]. The x-ray scans from the ultrafast x-ray tomography are divided into multiple semi-rings and the time series in each entity are analyzed based on the generation of state vector pairs with a distance of 100 between their elements. If only in one entity the vector pair distance is lower than L and in the others this is not the case, then b is equal to 1. If we have two such cases, then b is equal to 2 and so on. The total number of b cases equal to 1 divided by the sum of these $b=1$ values plus the other b values (higher than 1) yields the spatial DR. It also varies between 0 and 1. The algorithm is very well explained with an example (in table form) in Nedeltchev et al. [24].

2.3. INFORMATION ENTROPY

The information entropy (IE) algorithm is explained exhaustively in Nedeltchev and Shaikh [25]. It is based on the estimation of the probability, information amount and their product. In this work, the IE algorithm was applied to the vector pairs gener-

ated from the reconstructions based on chaos analysis. In the case of 10000 photon counts measured by Computed Tomography (CT), 99 vector pairs were generated with a difference between the elements set equal to 100. The probability P was calculated as a ratio of the number N_V of vector pairs with a distance smaller than L to total number of generated vector pairs.

$$P = N_V / N \quad (2)$$

The information amount IA is a negative logarithmic function of the probability:

$$IA = -\log(P) \quad (3)$$

The IE (type 1) is a product of both P and IA . The IE (type 2) has been defined on the basis of the reconstruction of the signal into two different parts consisting of 5000 elements and comparison of the absolute difference between each two elements from the two parts. The cases with an absolute difference less than L were divided by 5000 (total number of element pairs) in order to obtain the probability. Then the rest of the IE algorithm was applied.

2.4. RECONSTRUCTION ENTROPY

The reconstruction entropy (RE) algorithm has been explained by Nedeltchev [26]. Basically, the signal has been divided into two equal parts and the absolute difference between the elements (from both parts) has been calculated. It is noteworthy that the elements are not organized into vectors in this approach. It has been compared with the cut-off length L (set proportional to the AAD) and the number of element pairs with a distance smaller than L have been taken into account. When there are repeating cases with an absolute difference less than L this forms one b value (the number of steps before the absolute difference becomes higher than L). When all b values are estimated, then b_{mean} is calculated and Eq. (1) is used to extract the RE value. This means that an exponential divergence of the element pairs has been assumed.

3. EXPERIMENTAL SETUPS

3.1. DIFFERENTIAL PRESSURE (DP) FLUCTUATIONS

The differential pressure (DP) fluctuations were measured in a BC (0.1 m in ID) operated with nitrogen-tap water system at ambient conditions (temperature=293 K and pressure=0.1 MPa). The column was equipped with a perforated plate (PP) gas sparger (19 orifices, $d_0 = 1.0$ mm, OA = 1.0 %). One leg of the DP transducer (Labom GmbH, Germany) was installed at an axial position z of 0.65 m. The other leg was connected to the top of the column. The sampling frequency was set at 100 Hz. Fig. 1

shows an example (first 500 points (5 s)) of DP fluctuations at $U_g = 0.027 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. The schematic of the facility is shown in [25].

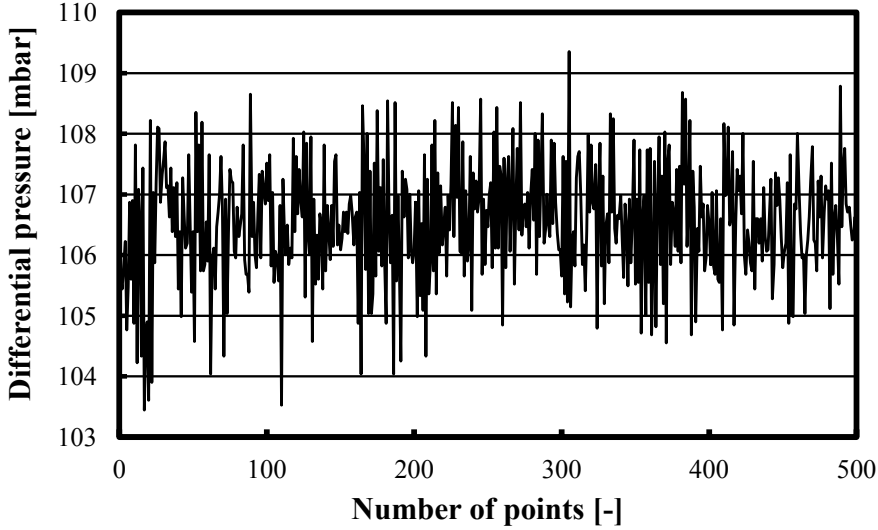


Fig. 1. DP fluctuations in a BC (0.1 m in ID) operated with a nitrogen-tap water system at $U_g = 0.027 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2. GAUGE PRESSURE (GP) FLUCTUATIONS

The gauge pressure (GP) fluctuations were measured by means of GP transducer PX409 (Omega Eng., USA) installed at $z = 1.05 \text{ m}$ in a BC (0.14 m in ID) operated with an air-deionized water system at ambient conditions (temperature=293 K and pressure=0.1 MPa). The BC was equipped with a PP gas sparger (121 orifices, $d_o = 1.32 \text{ mm}$, OA = 1.08 %). The f_s value was fixed at 67 Hz.

3.3. COMPUTED TOMOGRAPHY (CT)

The Computed tomography (CT) facility consists of a radioactive source (Cs-134) and five scintillation detectors. In the middle of the BC (0.162 m in ID) the radioactive source was placed at one side of the column and five scintillation detectors (made of NaI) were mounted at the opposite side. The CT facility was capable of rotating at 360° and multiple scans of the gas-liquid dispersion from all possible angles were performed. More information is provided in Nedeltchev et al. [27].

The gamma-ray photon counts (shown in [26]) from the central scintillation detector were treated by both the IE and RE algorithms. The sampling frequency was set at

20 Hz. The BC was equipped with a PP gas sparger (163 orifices $\times$ $\varnothing$ 1.32 mm, OA=1.09 %). The column operated with an air-therminol LT system at ambient conditions (temperature=293 K and pressure=0.1 MPa).

3.4. NUCLEAR GAUGE DENSITOMETRY (NGD)

The same CT facility was used. However, only one scintillation detector was centrally positioned against the radioactive source (Cs-134). The NGD facility was static, i.e. the source and the detector were not rotating around the column. After the opening of the radioactive source, the gamma rays penetrated through the gas-liquid dispersion and were recorded by the scintillation detector (made of NaI). The sampling frequency was set at 50 Hz. More information (including photon count time series) is provided in Nedeltchev et al. [28]. A smaller air-distilled water BC (0.1 m in ID) was used. The column was equipped with a PP gas sparger (64 orifices $\times$ $\varnothing$ 1.32 mm, OA=1.09 %). Only scans at ambient conditions (temperature=293 K and pressure=0.1 MPa) were performed.

3.5. X-RAY TOMOGRAPHY

X-ray tomographic facility was used to record the X-ray passings through a small air-distilled water BC (0.1 m in ID, clear liquid height H_0 = 0.66 m) operated at ambient conditions. X-rays passing the BC were recorded by a very fast multi-pixel X-ray arc detector co-aligned with the target. The x-ray tomographic facility can provide useful information (including the bubble size and its distribution) about the multiphase flow. The x-ray scans (shown in [29]) were performed at an axial height of 0.5 m with a sampling frequency of 1000 Hz (ultrafast operation). At each U_g value 29 000 subsequent images were recorded. More information about the facility's operating principle is provided in Nedeltchev et al. [29]. Only x-ray scans at ambient conditions (temperature=293 K and pressure=0.1 MPa) were performed.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows that the KE profile (extracted from DP fluctuations at $z = 0.65$ m) in a narrow nitrogen-tap water BC (0.1 m in ID) is capable of identifying two transition velocities U_{trans} in the U_g range between 0.014 and 0.041 m·s⁻¹. The BC was equipped with a PP gas distributor (19 orifices, $d_o = 1.0$ mm). Two well-pronounced local KE minima are observed at $U_g = 0.023$ and 0.039 m·s⁻¹. The first one distinguishes the boundary between the gas maldistribution regime and the homogeneous FR. The second minimum identifies the onset of the transition FR. It is noteworthy that these critical U_{trans} values are strictly valid for the preselected key parameters (cut-off length = 3AAD, delay time of unity and embedding dimension = 50) for extraction of the KE

values. Fig. 2 shows that there are some conditions, which are characterized with the same KE values (degree of chaos), so they should correspond to the same hydrodynamics. For instance, at $U_g = 0.018$ and $0.021 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ the KE values are practically the same as the ones at $U_g = 0.027$, 0.029 and $0.031 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fig. 3 shows that the DR profile is also capable of identifying the two U_{trans} values (based on two local minima), however, they occur at somewhat different U_g values. According to the DR values, the gas maldistribution regime ends at $U_g = 0.027 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. In comparison to the KE result, this is a deviation of 17.4 %. Fig. 3 shows that the onset of the transition FR occurs at $U_g = 0.039 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, which result coincides with the one in Fig.2. It is noteworthy that the DR values at $U_g = 0.027$, 0.033 , 0.035 and $0.037 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ are practically the same.

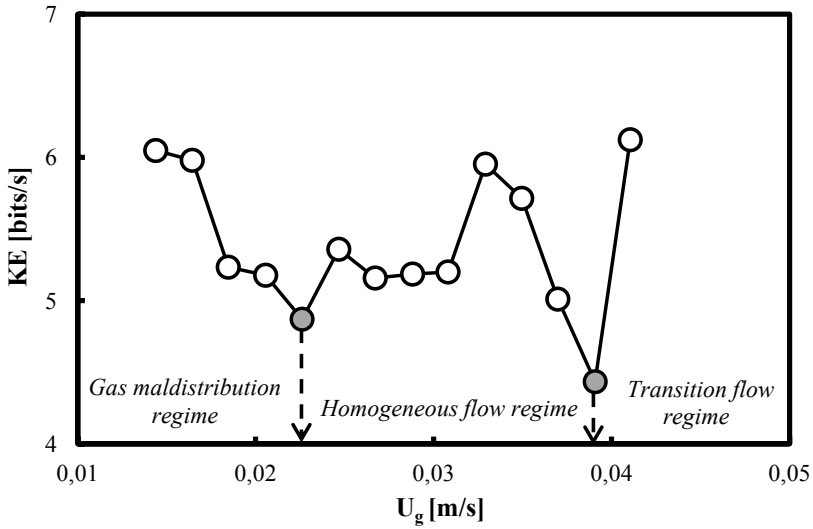


Fig. 2. KE profile as a function of U_g in a small nitrogen-tap water BC (0.1 m in ID) equipped with a PP gas sparger (19 orifices $\times \varnothing 1 \text{ mm}$).

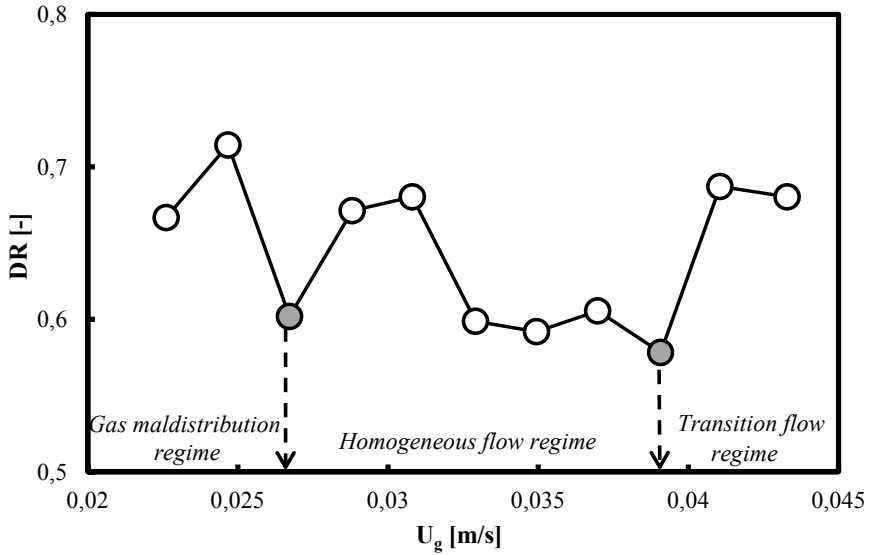


Fig. 3. DR profile as a function of U_g in a small nitrogen-tap water BC (0.1 m in ID) equipped with a PP gas sparger (19 orifices $\times$ $\varnothing$ 1 mm).

Fig. 4a shows that the IE (type 1) extracted from photon counts (recorded by a centrally positioned detector against the gamma-ray source) measured by CT in a BC (0.162 m in ID) operated with an air-therminol LT system can also identify successfully the boundary between homogeneous FR and transition FR. The BC has been equipped with a PP gas sparger (163 orifices, $d_o = 1.32$ mm). At $U_g = 0.04$ m·s⁻¹ a well-pronounced local IE (type 1) minimum is observed. Before this critical velocity the IE (type 1) values monotonously decrease, while above it the IE (type 1) values constantly increase. Fig. 4b shows that in the case of profiles of IE (type 2) and RE, the first transition velocity $U_{trans-1}$ is also identifiable at $U_g = 0.04$ m·s⁻¹. Both parameters exhibit a well-pronounced local minimum at this critical gas velocity. Fig. 4b clearly demonstrates that below $U_{trans-1}$ the IE (type 2) values monotonously decrease and this IE (type 2) behavior characterizes the homogeneous FR. Beyond 0.04 m·s⁻¹ the IE (type 2) values steadily increase and this is an indication for the formation of a new hydrodynamic regime, i.e. the transition FR.

A comparison between the results in Figs. 2-3 and Figs. 4a-b reveal that the type of gas-liquid system, the column diameter and the orifice diameter do not have a significant effect on the boundary between the homogeneous FR and transition FR. This result has been confirmed by analyzing x-ray scans in a small air-distilled water BC (0.1 m in ID) equipped with a PP gas sparger (55 orifices, $d_o = 0.5$ mm). Fig. 5 shows that in this gas-liquid system the onset of the transition FR occurs at $U_g = 0.04$ m·s⁻¹.

So, even when an orifice diameter of 0.5 mm is used, the main transition velocity is not changed.

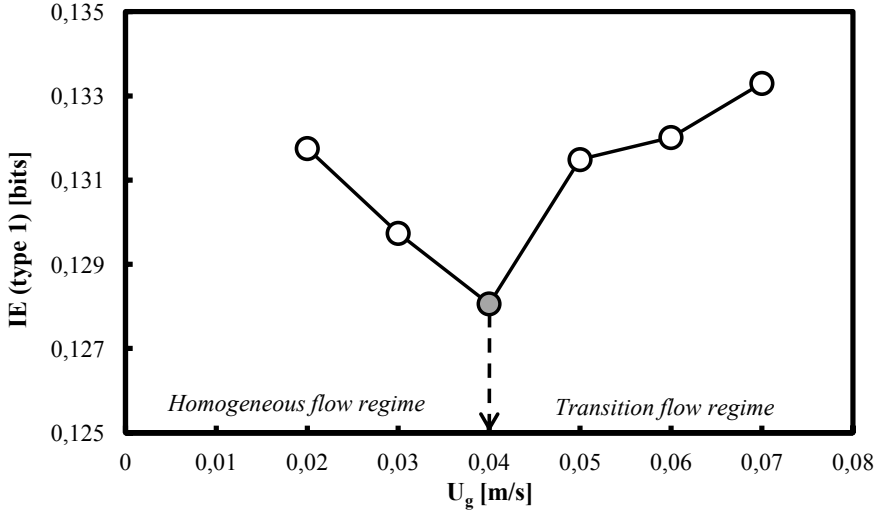


Fig. 4a. IE (type 1) profile as a function of U_g in an air-therminol LT BC ($D_C=0.162$ m in ID, $H_0=2.0$ m) equipped with a PP gas sparger (163 orifices $\times$ $\varnothing$ 1.32 mm).

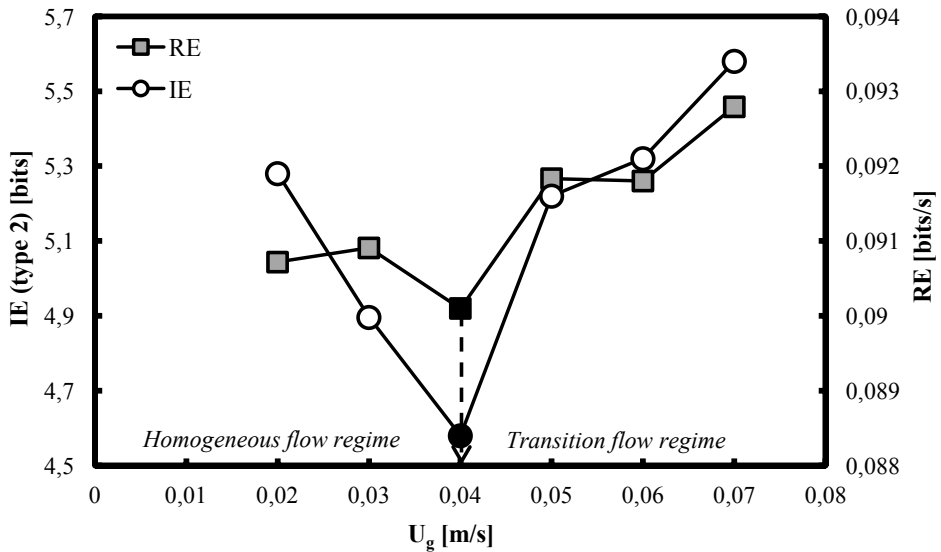


Fig. 4b. Profiles of IE (type 2) and RE as a function of U_g based on CT data in a BC ($D_C=0.162$ m, $H_0=2.0$ m) operated with an air-therminol LT system.

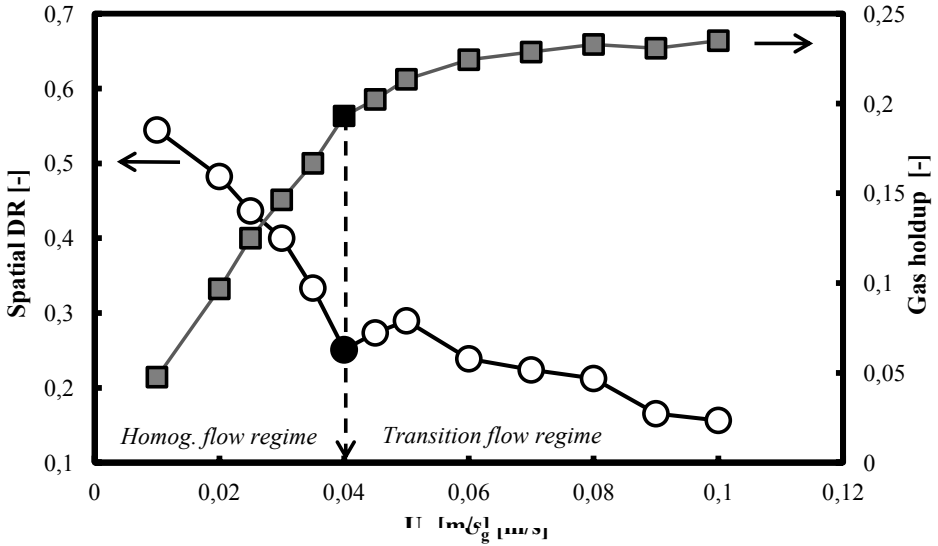


Fig. 5. Spatial DR profile as a function of U_g in an air-distilled water BC (0.1 m in ID) equipped with a PP gas sparger (55 orifices $\times$ $\varnothing$ 0.5 mm, $H_0 = 0.66$ m).

In order to support the above-mentioned findings, the previous similar results (in cylindrical BCs) reported in the literature will be summarized. Hyndmann et al. [30] have reported a $U_{trans-1}$ value of $0.038 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ in an air-water BC (0.2 m in ID, $H_0 = 1.4$ m) equipped with a PP gas sparger: 69 orifices, $d_0 = 1.0$ mm, $OA = 0.17$ %. Zahradnik and Fialová [31] reported that in an air-water BC (0.14 m in ID) the first transition velocity $U_{trans-1}$ occurs at $U_g = 0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. The BC was equipped with a PP gas sparger (157 orifices, $d_0 = 0.5$ mm, $OA = 0.2$ %). Vial et al. [1] reported that when a small BC (0.1 m in ID) equipped with a multiple-orifice gas sparger (50 orifices, $d_0 = 1$ mm) is used, then the homogeneous flow conditions prevail up to $U_g = 0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

The KE profile extracted from NGD data [28] in a narrow BC (0.1 m in ID) confirms that the onset of the transition FR occurs at $U_g = 0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. The column has been equipped with a PP gas sparger (64 orifices, $d_0 = \varnothing$ 1.32 mm, $OA = 1.09$ %). Fig. 6 exhibits a well-pronounced local KE minimum at this critical gas velocity. It is noteworthy that in the imperfect homogeneous FR the KE values monotonously increase. This KE behavior was modelled by Nedeltchev et al. [28].

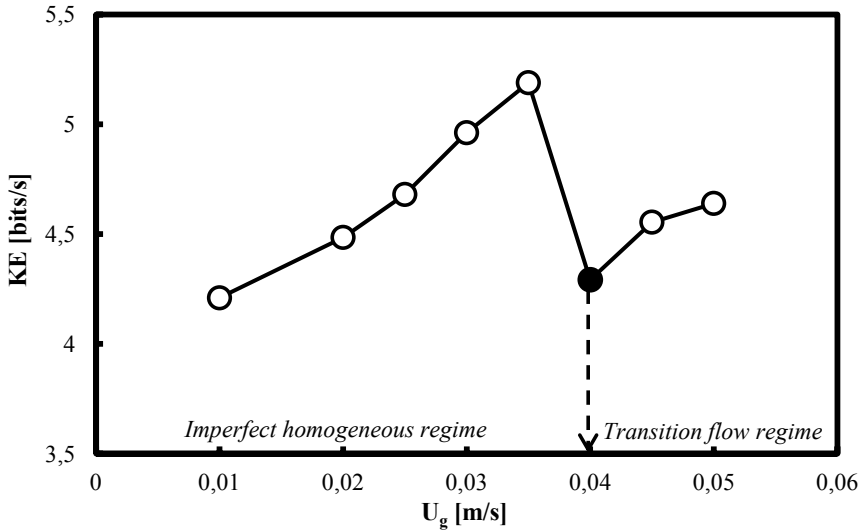


Fig. 6. KE profile (from NGD data) as a function of U_g in an air-distilled water BC (0.1 m in ID) equipped with a PP gas sparger ($64 \times \varnothing 1.32$ mm, $H_0 = 1.2$ m, OA = 1.09 %).

The KE values extracted from GP fluctuations in an air-deionized water BC (0.14 m in ID) confirm the finding that the first transition velocity $U_{trans-1}$ occurs at $U_g = 0.04$ m·s⁻¹. The column has been equipped with a PP gas sparger (121 orifices, $d_0 = 1.32$ mm, OA = 1.08 %). The onset of the transition FR is distinguishable based on the well-pronounced local KE minimum (see Fig. 7).

The KE profile extracted from GP fluctuations recorded at $z = 1.05$ m (clear liquid height: 1.91 m) in a large BC (0.46 m in ID) equipped with a PP gas sparger (241 orifices, $d_0 = 3.0$ mm, OA = 1.09 %) reveals that the end of the homogeneous FR occurs at $U_g = 0.039$ m·s⁻¹. Fig. 8 shows that a well-pronounced local KE minimum occurs at this critical gas velocity ($U_{trans-1}$). In addition, the DR profile (see Fig. 8) exhibits also a local minimum at $U_g = 0.039$ m·s⁻¹. This critical gas velocity $U_{trans-1}$ is in agreement with the result (0.04 m·s⁻¹) of Zahradnik and Fialová [31].

In table 1 are summarized the obtained results. Columns with four different diameters have been used. Four different gas-liquid systems have been investigated. PP gas spargers with six different number of orifices and four different orifice diameters d_0 have been tested. All these conditions corresponded to a first transition velocity $U_{trans-1}$ in the range of 0.039-0.04 m·s⁻¹. The next step in the near future would be to find a suitable dimensionless number, which remains constant for all these operating conditions.

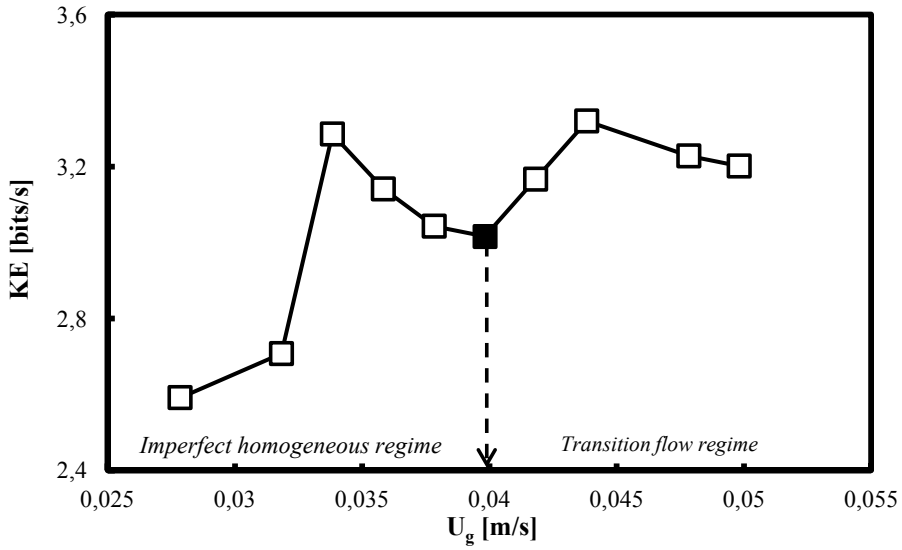


Fig. 7. KE profile (from GP fluctuations) as a function of U_g in an air-deionized water BC (0.14 m in ID) equipped with a PP gas sparger (121 × Ø 1.32 mm, OA = 1.08 %).

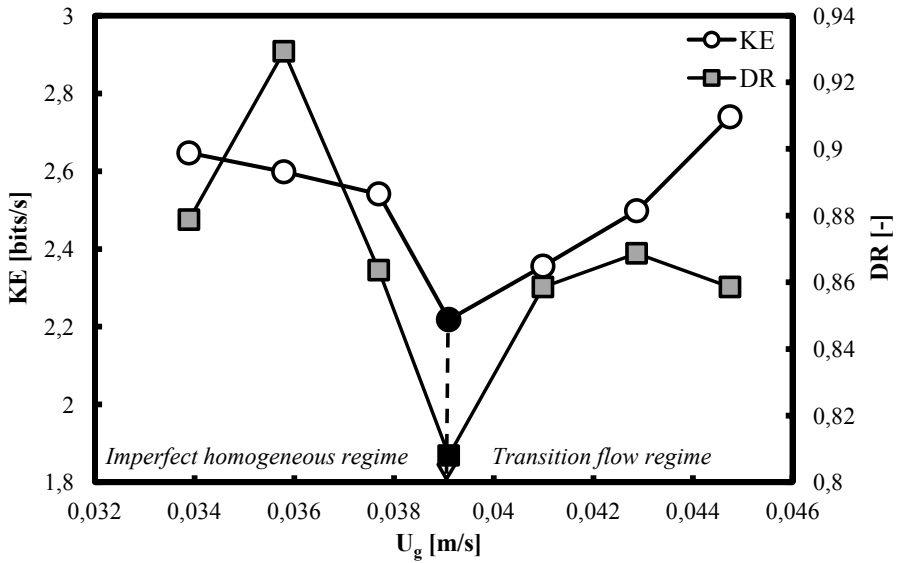


Fig. 8. KE profile (from GP fluctuations) as a function of U_g in an air-deionized water BC (0.46 m in ID) equipped with a PP gas sparger (241 orifices × Ø 3.0 mm, OA = 1.09 %).

Table 1. Summary of the operating conditions and constant $U_{trans-I}$ value

D_c , m	d_0 , mm	Number of orifices	$U_{trans-I}$, m/s	Gas-liquid system
0.1	1.0	19	0.039	Nitrogen-tap water
0.162	1.32	163	0.040	Air-therminol LT
0.1	0.5	55	0.040	Air-distilled water
0.1	1.32	64	0.040	Air-distilled water
0.14	1.32	121	0.040	Air-deionized water
0.46	3.0	241	0.039	Air-deionized water

CONCLUSIONS

The first transition velocity $U_{trans-I}$ in BCs has been identified by means of new and advanced methods. Based on various measurements with different experimental techniques, the following conclusions have been drawn:

- The first transition velocity $U_{trans-I}$ occurs at $0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ irrespective of the column diameter and gas distributor layout (orifice diameter and number of orifices);
- The reported results in the article imply that the $U_{trans-I}$ value is independent of or a weak function of the physicochemical properties of the liquid;
- The article provides information about the most powerful identification method for every signal used;

SYMBOLS

b	—number of steps before two vectors (or two element pairs) deviate, -
b_{mean}	—mean b value from the reconstructions, -
d_0	—orifice diameter, m
D_c	—column diameter, m
DR	—degree of randomness, -
H_0	—clear liquid height, m
IA	—information amount, -
IE	—information entropy, bits
KE	—Kolmogorov entropy, bits s^{-1}
L	— cut-off length, -
N_V	—number of vector pairs with a distance smaller than L , -

N	—total number of vector pairs generated, -
P	—probability, -
U_g	—superficial gas velocity, m s^{-1}
U_{trans}	—transition velocities, m s^{-1}
$U_{trans-l}$	—main transition velocity, m s^{-1}
z	—axial position, m

ABBREVIATIONS

AAD	— average absolute deviation
BB	— bubble bed
BC	— bubble column
BSD	— bubble size distribution
CT	— computed tomography
DP	— differential pressure
FR	— flow regime
GD	— gas distributor
GP	— gauge pressure
NGD	— nuclear gauge densitometry
OA	— open area
PP	— perforated plate

REFERENCES

- [1] Vial, Ch., Lainé, R., Poncin, S., Midoux, N., Wild, G., 2001. Influence of gas distribution and regime transitions on liquid velocity and turbulence in a 3-D bubble column. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1085-1093.
- [2] Shah, Y. T., Kelkar, B. G., Godbole, S. P., Deckwer, W.-D., 1978. Design Parameters Estimations for Bubble Column Reactors. *AIChE J.*, 28, 353-379.
- [3] Leonard, C., Ferrasse, J.-H., Boutin, O., Lefevre, S., Viand, A., 2005. Bubble column reactors for high pressures and high temperatures operation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 100, 391-421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.013>.
- [4] Ruzicka, M. C., Zahradnik, J., Drahoš, J., Thomas, N. H., 2001. Homogeneous-heterogeneous regime transition in bubble columns. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 4609-4626.
- [5] Simmonet, M., Gentric, C., Olmos, E., Midoux, N., 2008. CFD simulation of the flow field in a bubble column reactor: importance of the drag force formulation to describe regime transitions. *Chem. Eng. & Process.*, 47, 1726-1737.
- [6] Diaz, M. E., Montes, F. J., Galán, M. A., 2008. Experimental study of the transition between unsteady flow regimes in a partially aerated two-dimensional bubble column. *Chem. Eng. & Process.*, 47, 1867-1876.
- [7] Im, H., Park, J., Lee, J. W., 2019. Prediction of main regime transition with variations of gas and liquid phases in a bubble column. *ACS Omega*, 4, 1329-1343.
- [8] Chen, R. C., Reese, J., Fan, L.-S., 1994. Flow structure in a three-dimensional bubble column and three-phase fluidized bed. *AIChE J.*, 40, 1093-1104.
- [9] Riquarts, H. P., 1979. Model representation of homogeneous and heterogeneous two-phase flow in fluidized beds and bubble columns. *Germ. Chem. Eng.*, 2, 268-274.
- [10] Joshi, J. B., Lali, A. M., 1984. Velocity-hold up relationship in multiphase contactors-a unified approach. *Frontier in Chem. Reac. Eng.*, 1, 314-329.
- [11] Gharat, S. D., Joshi, J. B., 1992. Transport phenomena in bubble column reactors II. *Chem. Eng. J.*, 48, 153-166.

- [12] Krishna, R., Wilkinson, P. M., Van Dierendonck, L. L., 1991. A model for gas holdup in bubble columns incorporating the influence of gas density on flow regime transitions. *Chem. Eng. Sci.*, 46, 2491-2496.
- [13] Shnip, A. I., Kolhatkar, R. V., Swamy, D., Joshi, J. B., 1992. Criteria for the transition from the homogeneous to the heterogeneous regime in two-dimensional bubble column reactors. *Int. J. Multiphase Flow*, 17, 18, 705-726.
- [14] Mudde, R. F., Lee, D. J., Reese, J., Fan, L.-S., 1997. Role of coherent structures on Reynolds stresses in a 2-D bubble column. *AIChE J.*, 43, 913-926.
- [15] Joshi, J. B., Axial mixing in multiphase contactors: a unified correlation. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 58, 155-165.
- [16] Devanathan, N., Dudukovic, M. P., Lapin, A., Lubbert, A., 1995. Chaotic flow in bubble column reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 50, 2661-2667.
- [17] Franz, K., Borner, T., Kantorek, H. J., Buchholz, R., 1984. Flow structures in bubble columns. *Germ. Chem. Eng.*, 7, 365-374.
- [18] Wilkinson, P. M., Spek, A. P., Van Dierendonck, L. L., 1992. Design parameters estimation for scale up of high pressure bubble columns. *AIChE J.*, 38, 544-554.
- [19] Reilly, I. G., Scott, D. S., De Bruijn, T. J. W., MacIntyre, D., 1994. The role of gas phase momentum in determining gas holdup and hydrodynamic flow regimes in bubble column operations. *Can. J. Chem. Eng.*, 72, 3-12.
- [20] Besagni, G., Inzoli, F., 2017. Novel gas holdup and regime transition correlation for two-phase bubble columns. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 923, 012011.
- [21] Letzel, H. M., Schouten, J. C., Krishna, R., Van den Bleek, C. M., 1997. Characterization of regimes and regime transitions in bubble columns by chaos analysis of pressure fluctuations. *Chem. Eng. Sci.*, 52, 4447-4459.
- [22] Van den Bleek, C. M., Schouten, J. C., 1993. Deterministic chaos: a new tool in fluidized bed design and operation. *Chem. Eng. J.*, 53, 75-87.
- [23] Schouten, J. C., Takens, F., Van den Bleek, C. M., 1994. Maximum-likelihood estimation of the entropy of an attractor, *Phys. Rev. E Stat. Phys Plasmas Fluids Relat. Interdisc. Top.*, 49, 126-129.
- [24] Nedeltchev, S., Top, Y., Hlawitschka, M., Schubert, M., Bart, H.-J., 2020. Identification of the regime boundaries in bubble columns based on the degree of randomness in the signals. *Can. J. Chem. Eng.*, 98, 1607-1621. DOI: 10.1002/cjce.23719.
- [25] Nedeltchev, S., Shaikh, A., 2013. A new method for identification of the main transition velocities in multiphase reactors based on information entropy theory. *Chem. Eng. Sci.*, 100, 2-14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.039>.
- [26] Nedeltchev, S., 2015. New methods for flow regime identification in bubble columns and fluidized beds. *Chem. Eng. Sci.*, 137, 436-446. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.054>.
- [27] Nedeltchev, S., Shaikh, A., Al-Dahhan, M., 2006. Flow regime identification in a bubble column based on both statistical and chaotic parameters applied to computed tomography data. *Chem. Eng. & Technol.* 29, 1054-1060. DOI: 10.1002/ceat.200600162.
- [28] Nedeltchev, S., Shaikh, A., Al-Dahhan, M., 2011. Flow regime identification in a bubble column via nuclear gauge densitometry and chaos analysis. *Chem. Eng. Technol.*, 34, 225-233. DOI: 10.1002/ceat.201000308.
- [29] Nedeltchev, S., Schubert, M., Hampel, U., 2017. Extraction of information and reconstruction entropies from ultrafast X-ray tomography data in a bubble column. *Chem. Eng. Sci.*, 170, 225-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.020>.
- [30] Hyndman, C. L., Larachi, F., Guy, C., 1997. Understanding gas-phase hydrodynamics in bubble columns: a convective model based on kinetic theory. *Chem. Eng. Sci.*, 52, 63-77.
- [31] Zahradnik, J., Fialova, M., 1996. The effect of bubbling regime on gas and liquid phase mixing in bubble column reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 2491-2500.

STOYAN NEDELTCHEV

OKREŚLENIE STAŁEJ I STABILNEJ PRĘDKOŚCI PRZEJŚCIOWEJ W REAKTORACH BARBOTAŻOWYCH

Stopień wymieszania oraz transport ciepła i masy w kolumnach barbotażowych (BC) zależą od granic głównych reżimów przepływu. W pracy przedstawiono nowe, najbardziej wiarygodne metody identyfikacji głównej prędkości przejścia pomiędzy reżimami $U_{trans-1}$ w kilku BC, wyposażonych wyłącznie w dystrybutory gazu typu płyta perforowana. Badaniom poddano BC dla czterech różnych średnic kolumny i średnic otworów, a także sześciu różnych liczb otworów. Kolumny pracowały w warunkach otoczenia. Wykazano, że wartości entropii Kołmogorowa (KE) można wiarygodnie wyodrębnić z 10 000 zliczeń fotonów (zarejestrowanych za pomocą nieinwazyjnej densytometrii jądrowej (NGD)), a następnie wykorzystać do oznaczenia $U_{trans-1}$. Na podstawie dobrze zaznaczonego lokalnego minimum w profilu KE w BC (średnica kolumny $D_c = 0,1$ m) pracującej w układzie powietrze - woda dejonizowana stwierdzono, że $U_{trans-1}$ występuje dla prędkości $0,04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Wybrano najbardziej odpowiednie parametry dla dokładnych obliczeń KE (długość odcięcia, wymiar osadzania i opóźnienie czasowe). Profil KE został również wyodrębniony z wahań ciśnienia różnicowego (DP) zarejestrowanych w kolumnie o małej skali ($D_c = 0,1$ m), pracującej w układzie azot - woda wodociągowa. W porównaniu z ustawieniami dla uzyskania KE z danych NGD, tylko długość odcięcia (proporcjonalna do średniego odchylenia bezwzględnego) była nieco inna. Stwierdzono, że granica reżimu homogenicznego pojawia się dla $0,039 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Poniżej prędkości gazu na pełny aparat $U_g = 0,023 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ stwierdzono nieprawidłową dystrybucję gazu. Te dwie prędkości przejścia zostały potwierdzone przez nowy parametr zwany stopniem losowości (DR). Granica wyznaczająca koniec reżimu jednorodnego przepływu przy $0,039 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ została potwierdzona, natomiast koniec zakresu nieprawidłowej dystrybucji gazu nastąpił nieco później, przy $0,027 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Profil KE został również wyodrębniony z wahań ciśnienia zarejestrowanych w kolumnie dużej skali ($D_c = 0,46$ m), pracującej w układzie powietrze - woda dejonizowana w warunkach otoczenia. W porównaniu z poprzednimi przypadkami (wyniki NGD i DP), jedynie długość odcięcia była nieco inna. Ponownie wystąpiło dobrze zaznaczone lokalne minimum przy $0,04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, wyznaczające granicę reżimu homogenicznego.

W przypadku kolumny o średnicy $D_c = 0,162$ m pracującej w układzie powietrze-therminol LT, dwa typy entropii informacji (IE) i entropii rekonstrukcyjnej potwierdziły, że granica $U_{trans-1}$ wystąpiła dla $0,04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Te trzy parametry uzyskano z 10 000 zliczeń fotonów zarejestrowanych przez centralny detektor (umieszczony naprzeciw źródła promieniotwórczego) z nieinwazyjnej tomografii komputerowej (CT).

Na końcu opracowano nowy parametr zwany przestrzennym stopniem losowości (*spatial degree of randomness*, SDR) w celu wyodrębnienia wartości $U_{trans-1}$ z nieinwazyjnych ultraszybkich tomogramów rentgenowskich. Wyniki SDR dla małej kolumny ($D_c=0,1$ m, powietrze - woda destylowana) potwierdziły, że główna prędkość przejścia występuje przy $0,04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ niezależnie od zarówno średnicy kolumny i otworu, jak i układu gaz-ciecz. To główny wniosek z bieżącej pracy.

Porównanie z ustaleniami kilku innych grup badawczych potwierdza istotność i dokładność rezultatów, przedstawionych w niniejszym artykule.

Received: 16.11.2020

EWELINA BASIAK

IMPACT OF STARCH-BASED FILMS ON THE QUALITY OF PLUMS

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

Śliwki (*Prunus domestica* cv. Jojo) zostały podzielone na 5 grup. Po 28 dniach testów twardość owijanych filmami owoców była największa, zaś owoców powlekanych roztworami nieznacząco różniła się od grupy kontrolnej. Oznacza to, że czas sprzedaży śliwek może być o 1/3 dłuższy.

Słowa kluczowe: filmy do żywności, powłoki, materiały skrobiowe

Plums (*Prunus domestica* cv. Jojo) were divided onto 5 groups. After 28 days of conducted tests, firmness was greatest with starch and starch-whey protein films, and with coated materials was not significantly less than with the control group. This means that customers can consume plums for even 1/3 longer than their shelf-life.

Keywords: edible films, coatings, starch materials

1. INTRODUCTION

Plums are a seasonal fruit with a short postharvest storage life due to the acceleration of quality parameters loss such as firmness, balance, colour, titratable acidity (TA) and total soluble solids (TSS). Edible starch-based coatings have a positive effect on quality parameters. The main aim of this work was to measure the firmness and the total acidity.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. MATERIALS

Wheat starch was supplied by Hortimex (Konin, Poland). The whey protein isolate (WPI, ~90% protein) BiPRO was obtained from Davisco Foods International Inc. (Le Sueur, MN., USA). Anhydrous glycerol (99.9% purity) was purchased from Sigma-

Aldrich (Germany). 600 plums of the *Prunus domestica* variety Jojo were harvested in ripening time from 4 trees. Plums were picked from a garden and they were directly transported to the laboratory. Fruits were put in a storage chamber (3.5°C, 35% relative humidity (RH)) and were kept there for one day. After that, the fruits were divided into five parts: fresh, coated in starch solution, coated in starch-whey protein solution (80/20%), wrapped in starch films and wrapped in starch-whey protein films (80/20%). There were 120 plums in each of groups. Next these plums were put onto plastic trays. There were 6 plums on each of these trays. This means that 20 trays with the same treated fruit were prepared for 10 days of measurements. Every week, 4 trays of each sort were taken from the cooling room. One part was used for measurements on the same day and the second part was kept for a few days at room temperature (to achieve the same conditions as in a grocery). The tests were then executed and experiments were conducted for 28 days.

2.2. PREPARATION OF STARCH AND STARCH/WHEY PROTEIN EDIBLE FILMS AND COATINGS

Film-forming aqueous solutions were prepared by casting wheat starch and whey protein isolate in the following proportions: 100-0% and 20-80%. Glycerol was used as a plasticiser at 50% w/w of the biopolymer dry weight (i.e. 50% of its total dry weight). Wheat starch film-forming solutions were prepared by dissolving 5 g of whey starch powder in 100 ml distilled water. Whey protein film-forming solutions were also prepared by dissolving 5 g of whey protein isolate in 100 ml distilled water. The solutions were heated in separate beakers in a water bath under a 700 rpm stirring at 85°C for 30 minutes to denature the whey protein and to obtain a complete gelatinisation of starch. Then, film-forming solutions were cooled down to 40°C. Glycerol was added. Solutions were cooled down to equal room temperature (25°C). Then, part of the solutions was used for films, and the second part as coatings. In order to prepare the films, 30 ml of film-forming solutions (starch and starch-whey protein) were poured onto a Petri plate to obtain a constant film thickness of about 80 µm. Films were dried at 25°C and 30% RH for 48 hours. Dry films were peeled off and stored at 53±1% RH and 25±1°C in desiccators containing saturated magnesium nitrate for 7 days prior to testing. With the second part of solutions (starch and starch-whey protein), fruits were immersed for 60 seconds, directly before the experiment. The coating solution and fruit had the same temperature.

2.3. FIRMNESS

The firmness of the fruit was measured using a TA.XT plus texturometer (Stable Microsystems, United Kingdom) equipped with a special 4 mm tip for this study. The plum peel was removed as thin as it was possible (with a new sharp razor) and the flesh was located on the texturometer table. Measurements were made in 15 repetitions.

2.4. TITRATABLE ACIDITY AND TOTAL SOLUBLE SOLID

Using garlic press equipment, the juice was squeezed from plums. Juice samples were centrifuged and divided into two parts. One part was used for the TSS determination. Using a digital refractometer, the TSS was measured and expressed as a percentage (%) of dry content. The second part of the juice was used for TA measurements taken by an automatic titrator (compact titrosampler rondo tower, Mettler Toledo, Switzerland) with 0.1 mol L^{-1} NaOH to an end-point of pH 8.2. The TA was expressed as a gram of citric acid per litre of plum juice (g L^{-1}). The TSS: TA ratio was calculated and expressed as %. 3 replications of each sample were made.

2.5. STATISTICAL ANALYSIS

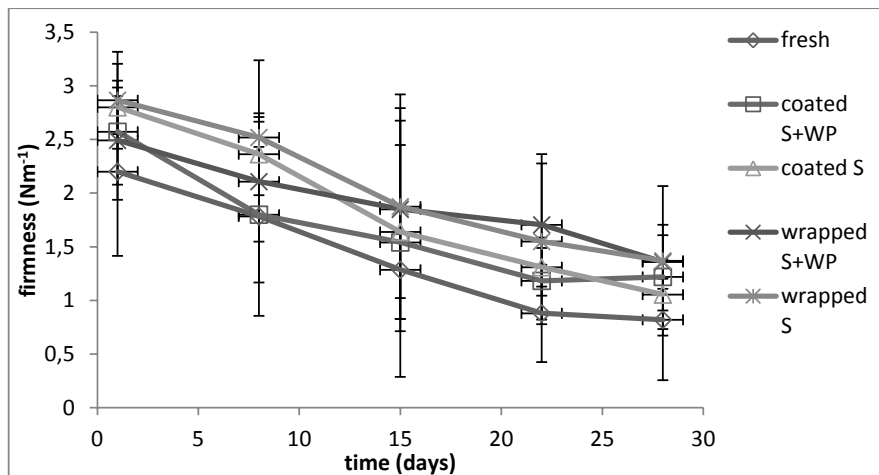
Statistical analysis was performed with Statgraphics Plus, version 5.0 (Manugistics Corp., Rockville, Md, U.S.A.). The analysis of variance (ANOVA) and Fisher's LSD multiple comparisons were performed to detect significant differences in the film properties. The significance level used was 0.005.

3. RESULTS

3.1. FIRMNESS

One of the crucial factors affecting fruits and vegetables shelf life is flesh firmness, which is directly related to postharvest product ripeness [1]. The firmness of plums stored in 3.5°C and 22°C was presented on the figures 1a and 1b respectively. In the first two weeks of storage, the highest firmness is noticed for fruits wrapped by starch material and for plums coated by starch-based solution at both temperatures. After the next two weeks, firmness is highest for fruits wrapped in starch-whey protein (80/20%) films. During the whole storage process, the lowest firmness is observed for fresh plums. Independent of their storage temperature, fresh fruits firmness loss was the fastest.

a)



b)

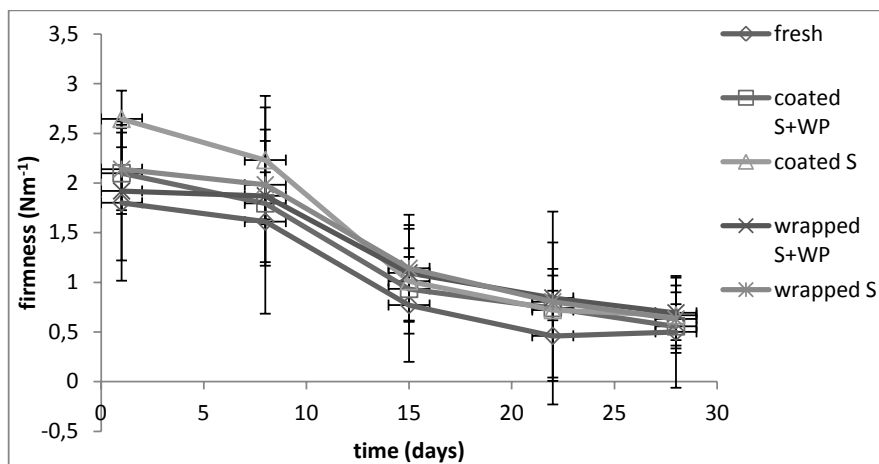


Figure 1a,b Firmness of fresh, coated in starch solution, coated in starch/whey protein solution (80/20), wrapped in starch film and wrapped in starch/whey protein (80/20) film plums in 3.5°C and 22°C, respectively.

Rysunek 1a,b. Twardość świeżych, powlekanych roztworem skrobi i skrobi z białkiem (80-20%), pakowanych w folie skrobiowe i skrobiowo-białkowe (80-20%) śliwek w 3,5°C i 22°C.

Firmness depends on factors as fruit maturity, harvesting time and variety of fruit, so values in literature for different kinds of plums at different maturity stages are not comparable with those ones presented in this study, but the trend is the same [2].

Results presented by Hussain et al. [3] show that the coating process significantly prolongs the firmness of agriculture products. *Prunus domestica* L. cv. Santa Rosa covered by carboxymethyl cellulose coatings after 12 days of storage had firmness even 3 times higher than fresh fruit. Liu et al. (2014) worked with *Prunus salicina* L. cv. Sanhuali plums. Some of the fruits were kept in plastic baskets for 20 days wrapped by chitosan films, and somewhere coated by chitosan solution. After 3 weeks of storage at 5°C and 90% of RH, the firmness of fresh fruit decreased by more than 5 times, and the firmness of coated and wrapped Japanese plums was 2 and 2.5 times lower for treated plums. Choi et al. [4] also showed that the *Prunus salicina* L. plum cv. Formosa coated by hydroxypropyl methylcellulose with essential oils have higher firmness in storage and in room conditions. After 14 days of storage at 23°C, the firmness of fresh plums was at approximately 5.33 Nm⁻¹ and 9.58 Nm⁻¹ for HPMC coating with essential oil addition. Results obtained after 14 days of storage at 5°C showed a higher value of firmness than in room conditions. At 5°C, the respiration is lower so mass and water losses are lower as well. Firmness for control plums in 5°C was 11.68 Nm⁻¹ and 15.45 Nm⁻¹ for HPMC coating.

3.2. TITRATABLE ACIDITY AND TOTAL SOLUBLE SOLID

The effect of coating and wrapping on TA and TSS of plums kept at 3.5°C and 22°C is shown in table 1.

Table 1. The effect of coating and wrapping on titratable acidity (TA) and total soluble solid (TSS) of plums kept at 3.5°C and 22°C. Data are expressed as mean $\pm$ SD.

Tabela 1. Wpływ powlekania i pakowania na kwasowość miareczkową i zawartość substancji stałych przechowywanych w 3,5°C i 22°C.

time (days)		1	8	15	22	28
TA (g/100mL) in 3.5°C	control	0.75 $\pm$ 0.03 ^c	0.69 $\pm$ 0.01 ^c	0.68 $\pm$ 0.02 ^c	0.62 $\pm$ 0.01 ^b	0.64 $\pm$ 0.01 ^b
	coated S+WP	0.74 $\pm$ 0.02 ^c	0.70 $\pm$ 0.03 ^c	0.69 $\pm$ 0.02 ^c	0.68 $\pm$ 0.03 ^c	0.63 $\pm$ 0.01 ^b
	coated S	0.69 $\pm$ 0.03 ^c	0.66 $\pm$ 0.03 ^{b,c}	0.64 $\pm$ 0.03 ^b	0.61 $\pm$ 0.02 ^b	0.60 $\pm$ 0.01 ^b
	wrapped S+WP	0.71 $\pm$ 0.03 ^c	0.68 $\pm$ 0.02 ^c	0.63 $\pm$ 0.04 ^b	0.62 $\pm$ 0.02 ^b	0.58 $\pm$ 0.01 ^a
	wrapped S	0.69 $\pm$ 0.02 ^c	0.67 $\pm$ 0.03 ^c	0.65 $\pm$ 0.03 ^{b,c}	0.61 $\pm$ 0.02 ^b	0.59 $\pm$ 0.02 ^{a,b}
TA (g/100mL) in 22°C	control	0.76 $\pm$ 0.04 ^c	0.72 $\pm$ 0.03 ^c	0.69 $\pm$ 0.01 ^c	0.67 $\pm$ 0.02 ^b	0.62 $\pm$ 0.01 ^{a,b}
	coated S+WP	0.76 $\pm$ 0.04 ^c	0.73 $\pm$ 0.02 ^c	0.71 $\pm$ 0.03 ^c	0.65 $\pm$ 0.02 ^b	0.59 $\pm$ 0.01 ^a
	coated S	0.72 $\pm$ 0.02 ^c	0.68 $\pm$ 0.03 ^{b,c}	0.66 $\pm$ 0.03 ^b	0.62 $\pm$ 0.03 ^{a,b}	0.58 $\pm$ 0.01 ^a
	wrapped S+WP	0.73 $\pm$ 0.03 ^c	0.70 $\pm$ 0.03 ^{b,c}	0.67 $\pm$ 0.03 ^b	0.64 $\pm$ 0.02 ^b	0.61 $\pm$ 0.02 ^{a,b}
	wrapped S	0.75 $\pm$ 0.03 ^c	0.69 $\pm$ 0.04 ^{b,c}	0.66 $\pm$ 0.02 ^b	0.64 $\pm$ 0.03 ^b	0.60 $\pm$ 0.03 ^{a,b}
TSS (°Bx) in 3.5°C	control	15.82 $\pm$ 0.34 ^c	18.15 $\pm$ 0.27 ^c	20.16 $\pm$ 0.21 ^f	20.70 $\pm$ 0.20 ^f	20.40 $\pm$ 0.15 ^f
	coated S+WP	12.50 $\pm$ 0.25 ^a	15.01 $\pm$ 0.15 ^c	18.55 $\pm$ 0.27 ^e	17.92 $\pm$ 0.29 ^e	18.23 $\pm$ 0.19 ^e
	coated S	15.70 $\pm$ 0.26 ^c	15.02 $\pm$ 0.12 ^c	15.64 $\pm$ 0.14 ^d	14.88 $\pm$ 0.22 ^c	15.84 $\pm$ 0.23 ^d
	wrapped S+WP	12.81 $\pm$ 0.21 ^a	14.10 $\pm$ 0.19 ^b	18.29 $\pm$ 0.32 ^e	13.07 $\pm$ 0.22 ^a	16.03 $\pm$ 0.17 ^d
	wrapped S	12.81 $\pm$ 0.32 ^a	14.00 $\pm$ 0.17 ^b	15.13 $\pm$ 0.26 ^{c,d}	14.54 $\pm$ 0.26 ^b	15.00 $\pm$ 0.12 ^c
TSS (°Bx) in 22°C	control	15.07 $\pm$ 0.36 ^b	19.20 $\pm$ 0.41 ^e	21.91 $\pm$ 0.50 ^g	20.81 $\pm$ 0.32 ^f	21.15 $\pm$ 0.28 ^g
	coated S+WP	12.50 $\pm$ 0.24 ^a	18.18 $\pm$ 0.31 ^d	19.42 $\pm$ 0.19 ^c	20.70 $\pm$ 0.21 ^f	20.34 $\pm$ 0.29 ^f
	coated S	13.05 $\pm$ 0.35 ^a	19.05 $\pm$ 0.35 ^e	18.92 $\pm$ 0.24 ^e	19.01 $\pm$ 0.32 ^e	20.10 $\pm$ 0.27 ^f
	wrapped S+WP	15.19 $\pm$ 0.22 ^b	16.16 $\pm$ 0.31 ^c	16.57 $\pm$ 0.18 ^c	15.28 $\pm$ 0.23 ^b	16.30 $\pm$ 0.26 ^c
	wrapped S	18.09 $\pm$ 0.40 ^d	16.25 $\pm$ 0.28 ^c	18.34 $\pm$ 0.19 ^d	18.22 $\pm$ 0.16 ^d	18.20 $\pm$ 0.21 ^d

*) Values denoted by the same letter for a given parameter of the ambient air were not significantly different ($p < 0.05$)

Titrate acidity decreased according to the storage time. Values obtained in the same week of measurements do not affect significant differences at 3.5°C, nor at 22°C. Valero et al. [1] coated 4 varieties of European plums in alginate solution. The presented results showed the titrate acidity depending on plum cultivar. Anyway, edible coatings based on alginate delayed titrate acidity decrease in Blacamber, Lary Ann, Golden Globe and Songold varieties. Díaz-Mula et al. [5] presented a similar trend for yellow and purple European plum cultivars wrapped in MAP packages.

At both temperatures, the total soluble solid increases faster in fresh fruit. This means that untreated plums ripened quicker than coated and wrapped fruits. Changes of wrapped fruits are lower than those of coated, but the trend during the storage time is increasing. However, comparing to fresh fruit starch and starch-whey protein (80/20%) coatings and films significantly delayed the rising in total soluble solid. It means that using biodegradable films for packaging fresh material can keep the total soluble solid longer, which is better received by consumers. The same wrapping and coating processes also prolongate the shelf-life of storage postharvest crops. This data agrees with results reached by Liu et al. [6] for *Prunus salicina* L. cv. Sanhuali obtained plums coated and packaged in chitosan solution and films respectively, and with data published by Choi et al. [4] for *Prunus salicina* L. cv. Formosa plums covered in hydroxypropyl methylcellulose. The authors obtained the same rising trend with values from around 14 to 16 °Bx in the first two weeks of storage at 23°C.

CONCLUSIONS

European *Prunus domestica* cv. *Jojo* plums were covered and wrapped in coatings and films made from starch and starch-whey protein (80/20%) suspensions. The total soluble solid increased lower as well in treated fruits. Thus, titrate acidity increased according to storage time for all conducted samples. Fruits packaged in starch-based biomaterials can be stored for even 1/3 of their shelf-life longer.

Acknowledgment

This research was conducted in Leibniz Institute Potsdam, Germany, Department of Horticulture Engineering. The author is very thankful to Mr. Manfred Linke and Mr. Martin Geyer for tips and advices.

REFERENCES

- [1] Valero, D., Díaz-Mula, H.M., Zapata, P.J., Guillén, F., Martínez-Romero, D., Castillo, S., Serrano, M., 2013. Effects of alginate edible coating on preserving fruit quality in four plum cultivars during postharvest storage. *Postharvest Biol. Technol.* 77, 1-6.
- [2] Mukhtar, A., Damerow, L., Blanke, M., 2014. Non-invasive assessment of glossiness and polishing of the wax bloom of European plum. *Postharvest Biol. Technol.* 87, 144–151.
- [3] Hussain, P.R., Suradkar, P.P., Wani, A.M., Dar, M.A., 2015. Retention of storage quality and post-refrigeration shelf-life extension of plum (*Prunus domestica* L.) cv. Santa Rosa using combination of carboxymethyl cellulose (CMC) coating and gamma irradiation. *Radiation Phys. Chem.* 107, 136–148.
- [4] Choi, W.S., Singh, S., Lee, Y.S., 2016. Characterization of edible film containing essential oils in hydroxypropyl methylcellulose and its effect on quality attributes of 'Formosa' plum (*Prunus salicina* L.). *LWT - Food Sci. Technol.* 70, 213-222.
- [5] Díaz-Mula, H.M., Martínez-Romero, D., Castillo, S., Serrano, M., 2011. Modified atmosphere packaging of yellow and purple plum cultivars. I. Effect on organoleptic quality. *Postharvest Biol. Technol.* 61, 103–109.
- [6] Liu, K., Yuan, Ch., Chen, Y., Liu H., 2014. Combined effects of ascorbic acid and chitosan on the quality maintenance and shelf life of plums. *Sci. Hort.* 176, 45–53.

EWELINA BASIAK

WPLYW POWLEKANIA ŚLIWEK FILMEM NA BAZIE SKROBI NA JAKOŚĆ ŚLIWEK

Śliwki są owocami sezonowymi, dostępnymi w Polsce (z europejskich sadów) przez około 4-6 tygodni w ciągu roku. Śliwki odmiany *Prunus domestica* cv. Jojo zostały zebrane w ogrodzie Instytutu Leibniz w Poczdamie i bezpośrednio po zebraniu przewiezione do laboratorium i umieszczone w chłodni, w temperaturach 3,5°C i 22°C, 35% wilgotności powietrza. Owoce podzielono na 5 grup: kontrolna, śliwki umieszczone na plastikowych tackach i pokryte filmem skorobiowym, pokryte filmem skrobiowo-białkowym (80-20%), śliwki powlekane skrobią i powlekane skrobią z białkiem (80-20%). 1, 8, 15, 22 i 28 dni po zebraniu owoców z sadu zostały przeprowadzane testy na twardość, kwasowość miareczkową i na zawartość całkowitej rozpuszczalnej substancji stałej. Każdego dnia, w którym były przeprowadzane testy, próbki z owocami przeniesiono z chłodni do temperatury pokojowej 22°C. Po kilku godzinach zmierzono temperaturę i przy pomocy ostrego noża z owoców usunięto skórki i przeprowadzono test twardości w 15 powtórzeniach. Test został wykonany na teksturometrze TA.XT plus (Stable Microsystems, Wielka Brytania), przy użyciu specjalnej 4 mm końcówki dedykowanej do tego rodzaju testów. Za pomocą wyciskarki do czosnku wyciskano sok ze śliwek. Próbkę soku odwirowano i podzielono na dwie części. Jedną część wykorzystano do oznaczenia całkowitej zawartości rozpuszczalnych substancji stałych (TSS). Za pomocą cyfrowego refraktometru zmierzono TSS i wyrażono jako procent (%) suchej masy. Drugą część soku wykorzystano do pomiarów kwasowości dającej się miareczkować (TA) wykonanych za pomocą automatycznego titratora (Mettler Toledo, Szwajcaria) z 0,1 mol L⁻¹ NaOH do wartości końcowej pH 8,2. Miareczkowalna kwasowość została wyrażona jako gram kwasu cytrynowego na litr soku śliwkowego (g L⁻¹). Obliczono stosunek TSS: TA i wyrażono w %. Wykonano 3 powtórzenia dla każdej próbki. Jednym z kluczowych czynników wpływających na trwałość owoców i warzyw jest jędrność miąższu, która jest bezpośrednio związana z dojrzałością produktów po zbiorze [1]. W pierwszych dwóch tygodniach przechowywania najwyższą jędrność mają owoce zawijane w skrobię oraz śliwki powlekane roztworem na bazie skrobi w obu temperaturach. Po kolejnych dwóch tygodniach jędrność jest największa w przypadku owoców zawiniętych w folię skrobiowo-białkową (80/20%). W całym okresie przechowywania najmniejszą jędrność mają świeże śliwki. Świeże owoce, niezależnie od temperatury przechowywania, najszybciej tracą jędrność. Jędrność zależy od takich czynników jak dojrzałość owoców, termin zbioru i różnorodność owoców, dlatego wartości literaturowe dla różnych rodzajów śliwek w różnych etapach dojrzałości nie są porównywalne z prezentowanymi w niniejszym opracowaniu, ale trend jest ten sam [2]. Kwasowość podlegająca miareczkowaniu zmniejszała się wraz z czasem przechowywania. Wartości uzyskane w tym samym tygodniu pomiarów nie wpływają na istotne różnice przy 3,5°C, ani przy 22°C. W obu temperaturach wzrost całkowitej rozpuszczalnej substancji stałej następuje szybciej w świeżych owocach. Oznacza to, że nietraktowane śliwki dojrzewają szybciej niż owoce powlekane i opakowane. Zmiany w owocach opakowanych są mniejsze niż w owocach powlekanych, ale tendencja w czasie przechowywania jest rosnąca. Jednak w porównaniu do powłok z filmami ze skrobi i skrobi z białkiem (80/20%) można wywnioskować, że zmiany postępują wolniej w filmach. Oznacza to, że użycie biodegradowalnych folii do pakowania świeżego materiału może dłużej zachować całkowitą rozpuszczalną substancję stałą, co jest lepiej odbierane przez konsumentów. Procesy owijania i powlekania wydłużają również okres przydatności do spożycia upraw pożywnych.

*Received: 16.11.2020**Accepted: 14.12.2020*

MATEUSZ KORPYŚ, ANNA GANCARCZYK, MARZENA IWANISZYN, KATARZYNA SINDERA, TADEUSZ KLESZCZ, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

OPTIMALIZACJA ARANŻACJI STRUKTUR KRÓTKOKANAŁOWYCH STANOWIĄCYCH WYPEŁNIENIE REAKTORA KATALITYCZNEGO

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

Krótkokanałowe wypełnienia strukturalne reaktorów chemicznych pracujących w reżimie przepływu laminarnego, w celu intensyfikacji procesów transportowych, powinny charakteryzować się rozwijającym profilem prędkości w kolejnych sekcjach. W pracy omówiono wyniki obliczeń numerycznych dotyczących zmiany profilu prędkości płynu w zależności od szerokości szczeliny między kolejnymi strukturami. Wykazano, iż dla danych warunków przepływu istnieje optymalna szerokość szczeliny.

Słowa kluczowe: struktury krótkokanałowe; profil prędkości

In order to intensify transport processes, short-channel structural fillings of chemical reactors operating in the laminar flow regime should be characterized by a developing velocity profile in the subsequent sections. The paper discusses the results of numerical calculations concerning the change of the fluid velocity profile depending on the gap width between these structures. It has been shown that for given flow conditions there is an optimal gap width.

Keywords: short-channel structures; velocity profile

1. WPROWADZENIE

Reaktory chemiczne z katalizatorami naniesionym na wypełnienia strukturalne o starannie dobranej geometrii znajdują zastosowanie w wielu procesach, w szczególności tam, gdzie wymagane są niewielkie opory przepływu, intensywny transport ciepła i masy wymuszony szybką reakcją chemiczną oraz znaczna powierzchnia kontaktu faz. Wymienić tu można procesy katalityczne ochrony środowiska takie, jak katalityczne dopalanie lotnych związków organicznych, tlenku węgla czy metanu [1–4]. Są to procesy o dużej skali i wielkim znaczeniu środowiskowym. Każde zmniejszenie zużycia energii, katalizatorów, redukcja wymiarów aparatury czy zwiększenie konwersji daje wymierne korzyści finansowe. Jednak często intensywność procesów transportu ciepła i masy jest zbyt mała w stosunku do szybkości reakcji katalitycznej; powoduje to ograniczenie ogólnej szybkości procesu do wartości otrzymywanych w procesach transportu

masy. Dla danej szybkości reakcji, stosując wypełnienie w postaci struktur krótkokanałowych, można tak zaprojektować reaktor, aby nie ograniczać wydajności procesu, możliwej do osiągnięcia z punktu widzenia reakcji chemicznej. Poznanie zjawisk zachodzących w takich strukturach umożliwi istotny postęp w projektowaniu reaktorów katalitycznych.

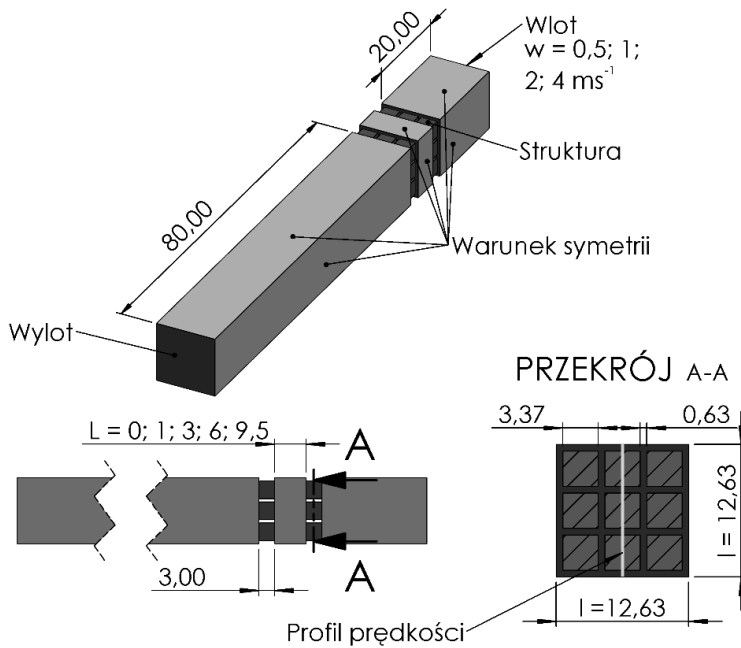
Prowadzone dotychczas prace badawcze na temat struktur krótkokanałowych obejmują badania doświadczalne i modelowanie struktur pod kątem współczynników transportu ciepła i masy oraz oporów przepływu [5–9]. Istotnym zagadnieniem, rzadko poruszonym w literaturze, jest problem odległości pomiędzy kolejnymi strukturami oraz ich wzajemne usytuowanie. Aranżacja struktur, czyli ich wzajemne ustawienie, może intensyfikować lub osłabiać transport ciepła i masy oraz wpływać na opory przepływu przez reaktor. Jest to istotne zagadnienie projektowe.

Dlatego celem niniejszej pracy jest określenie optymalnego ułożenia struktur krótkokanałowych, stanowiących wypełnienie reaktora katalitycznego dla intensywnych procesów transportu ciepła i masy. Kształt profilu prędkości na wlocie do kanału wpływa istotnie na intensywność procesów transportu pędu, ciepła i masy, a zatem na funkcjonowanie reaktora [10–13]. Profil prędkości płynu formujący się w kanale posiada cechy rozwijającego się przepływu laminarnego. Po opuszczeniu kanału profile łączą się i dążą do profilu charakterystycznego dla całego reaktora o średnicy wielokrotnie większej, niż średnica pojedynczego kanału. Określenie odległości pomiędzy kolejnymi strukturami, na której uzyskuje się połączenie profili prędkości uformowanych w ich kanałach, zapewni uzyskanie maksymalnych współczynników transportowych w kolejnych segmentach wypełnienia reaktora.

2. METODA OBLICZEŃ

Do modelowania analizowanego przypadku wykorzystano techniki numeryczne. Metody CFD (Computational Fluid Dynamics) pozwalają na numeryczne rozwiązanie układu równań różniczkowych opisujących przepływ płynów, wymianę ciepła i masy oraz innych powiązanych z nimi zjawisk. Obecnie metody numeryczne obok podejścia doświadczalnego i teoretycznego stanowią jeden z kluczowych etapów projektowania. Niewątpliwą zaletą modelu numerycznego odwzorowującego rzeczywistość jest łatwość odczytu takich parametrów i w takich obszarach aparatu, w których pomiar doświadczalny jest bardzo trudnym lub wręcz niemożliwym przedsięwzięciem.

W badanym układzie rozważany jest trójwymiarowy przepływ płynu. Na rys. 1 przedstawiono geometrię badanego wypełnienia oraz warunki brzegowe i początkowe zastosowane w obliczeniach.



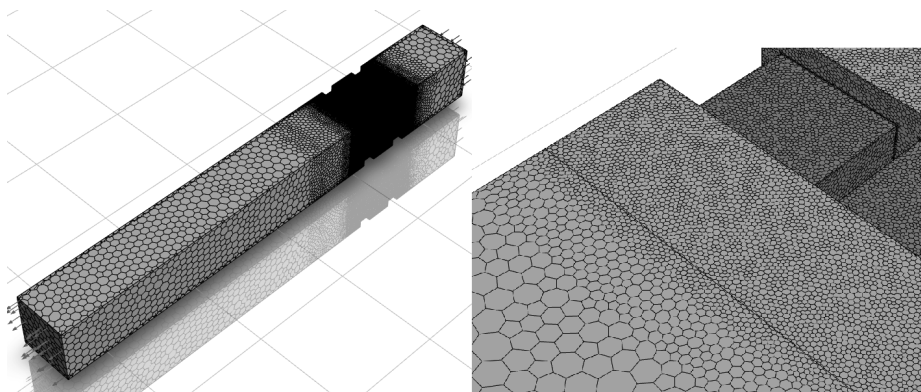
Rys. 1. Wymiary struktury i domena obliczeniowa.

Fig. 1. Structure dimensions and computational domain.

Analizie poddano strukturę składającą się z dziewięciu kanałów kwadratowych o średnicy wewnętrznej 3,37 mm każdy. Grubość ścianek kanału wynosiła 0,63 mm, a ich długość 3 mm. W symulacjach wykorzystano dwie struktury o identycznych wymiarach. Struktury zostały umieszczone współosiowo. Odległość pomiędzy strukturami wynosiła 0; 1; 3; 6 oraz 9,5 mm. Obliczenia wykonano dla prędkości płynu na wlocie wynoszącej 0,5; 1; 2 oraz 4 ms⁻¹.

2.1. SIATKA NUMERYCZNA

Do obliczeń wygenerowano siatkę numeryczną składającą się z elementów wielościennych (polyhedral mesh). Po wstępnej analizie do dalszych obliczeń wybrano siatki o liczbie elementów od 1,3 mln do 2,4 mln w zależności od odległości dzielącej badane struktury. Na rys. 2 przedstawiono przykładową siatkę zastosowaną do obliczeń.



Rys. 2. Siatka numeryczna.

Fig. 2. Numerical grid.

Parametrem jakościowym, określającym, na ile wygenerowane elementy kształtem odpowiadają „komórce idealnej” czyli sześcianowi, jest parametr „orthogonal quality”. Przyjmuje się, że wartość tego parametru powinna być większa od 0,1, natomiast komórki o wartości powyżej 0,7 są bardzo dobrej jakości. Wartość minimalna orthogonal quality w niniejszej pracy wynosiła od 0,2 do 0,4, natomiast wartość średnia – powyżej 0,7. Można zatem przyjąć, że wygenerowane siatki są bardzo dobrej jakości. Należy mieć na uwadze, że wyżej wymienione wartości parametrów określających jakość siatki odnoszą się do solwera Fluent, w przypadku innych kodów CFD konieczne może być spełnienie dodatkowych warunków jakościowych.

2.2. MODEL MATEMATYCZNY

Model CFD badanego przypadku oparty jest o uniwersalne równania zachowania masy,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho v) = 0 \quad (1)$$

oraz pędu

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla p - (\nabla \cdot \tau) + \rho g \quad (2)$$

Obliczenia były prowadzone w stanie ustalonym, badanym płynem było powietrze traktowane jako gaz nieściśliwy o stałej wartości gęstości wynoszącej $1,225 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ oraz stałym dynamicznym współczynnikiem lepkości $1,7894 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

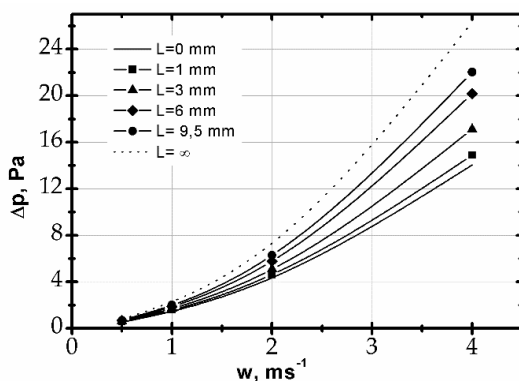
2.3. MODELOWANIE CFD

Do przeprowadzenia symulacji wykorzystano komercyjny pakiet CFD dostarczony przez firmę ANSYS, jako solwera użyto programu Fluent, działającego w oparciu o metodę objętości skończonych. W obliczeniach dla wszystkich równań wykorzystano dyskretyzację drugiego rzędu pod prąd. Do obliczeń gradientów wykorzystano metodę „Least-Squares Cell-Based” oraz standardowy algorytm sprzęgania ciśnienia z prędkością, SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) [14]. Pozostawiono domyślne wartości proponowane przez program dla współczynników relaksacji.

W modelowaniu wykorzystano warunek brzegowy stałej prędkości na wlocie oraz warunek „pressure-outlet” na wylocie (wymaga on określenia ciśnienia statycznego na wylocie i obowiązuje w zakresie przepływu poddźwiękowego, pozostałe parametry są ekstrapolowane na podstawie wartości z „wnętrza” domeny obliczeniowej). Kierunek przepływu płynu na wlocie zdefiniowano jako prostopadły do powierzchni wlotu, profil prędkości na wlocie był płaski. Na „ścianach” domeny obliczeniowej, z wyjątkiem struktur, zastosowano warunek symetrii, oznacza to, że w czasie przepływu płynu na takiej powierzchni nie występuje tarcie. Jedynymi obiektami powodującymi opory przepływu były analizowane struktury.

3. WYNIKI

Obliczenia przeprowadzono dla czterech szerokości szczeliny pomiędzy strukturami, było to odpowiednio 1; 3; 6 i 9,5 mm. Dodatkowo, wykonano obliczenia spadku ciśnienia dla zerowej odległości pomiędzy strukturami oraz dla odległości nieskończenie dużej (co odpowiada podwojonym oporom przepływu dla pojedynczej struktury o dł. 3mm). Na rys. 3 przedstawiono zestawienie spadków ciśnienia dla różnych układów struktur oraz czterech prędkości na wlocie do reaktora, było to odpowiednio 0,5; 1; 2 oraz 4 ms⁻¹. Otrzymane spadki ciśnienia mieszczą się pomiędzy wartościami granicznymi, tzn. najniższy możliwy spadek ciśnienia dla układu dwóch struktur jest możliwy w przypadku braku szczeliny pomiędzy nimi; najwyższy natomiast dla odległości nieskończenie dużej. W rozważanych przypadkach profil prędkości na wlocie do pierwszej struktury jest płaski.



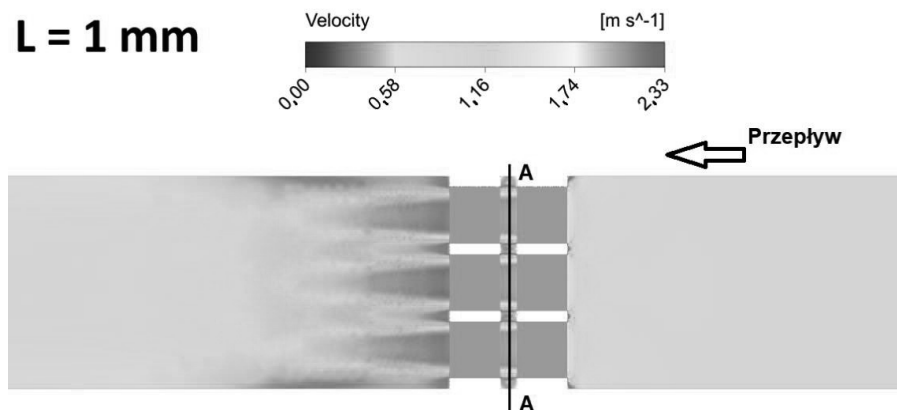
Rys. 3. Spadek ciśnienia w analizowanym ułożeniu struktur.

Fig. 3. Pressure drop in the analysed structure arrangement.

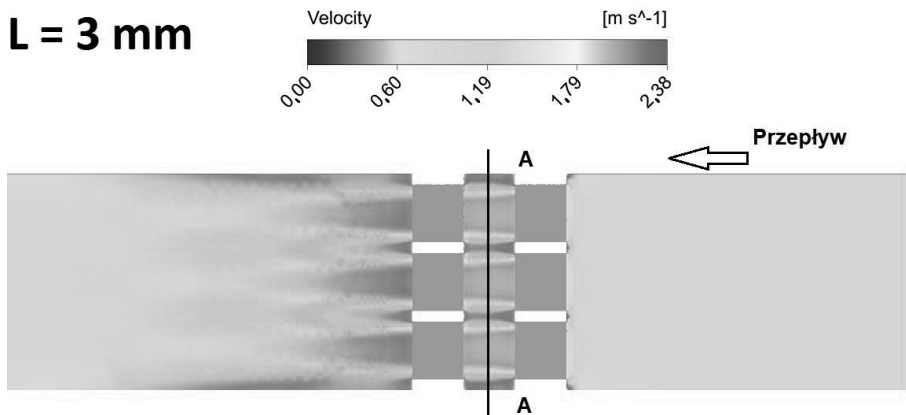
Z rys. 3 wynika, że spadki ciśnienia do prędkości ok. 2 ms^{-1} na wlocie do reaktora są do siebie zbliżone i odstęp pomiędzy strukturami nie wnosi znacznego udziału do całkowitych oporów przepływu. Dla prędkości powyżej 2 ms^{-1} i szerokości szczeliny powyżej 1 mm obserwuje się istotny wzrost oporów przepływu.

Na rys. 4 przedstawiono profile prędkości dla różnych szerokości szczelin pomiędzy strukturami otrzymane w wyniku obliczeń CFD. Prędkość na wlocie do reaktora wynosiła 1 m/s . Na rysunku bardzo dobrze widoczne są obszary stagnacji oraz obszary znacznego przyspieszenia przepływającego płynu.

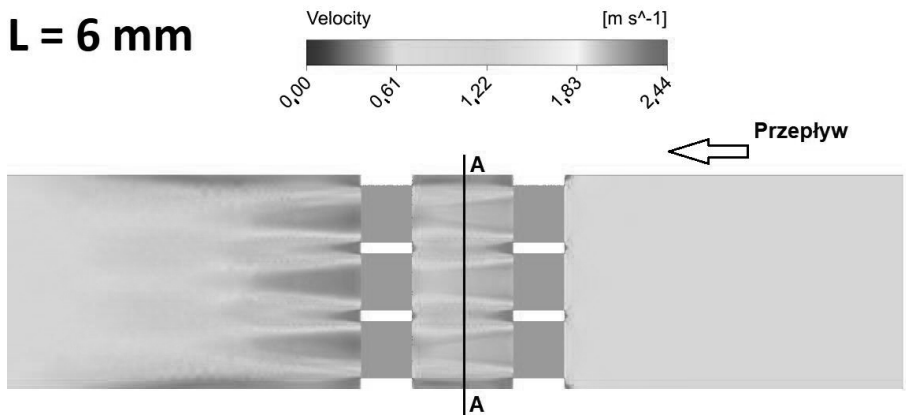
L = 1 mm

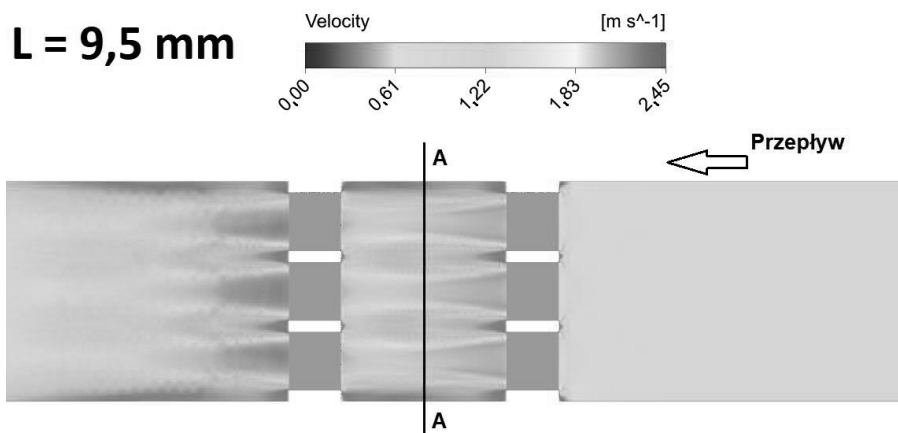


L = 3 mm



L = 6 mm

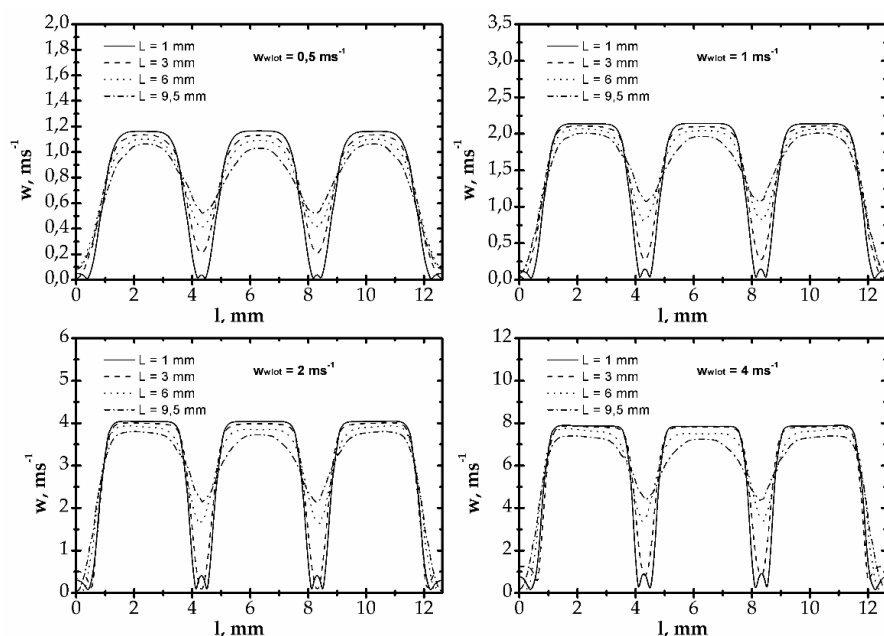




Rys. 4. Wykresy konturowe prędkości płynu dla różnych szerokości szczeliny pomiędzy strukturami.

Fig. 4. Contour plots of fluid velocity for different widths of the gap between structures.

Na rys.5 przedstawiono profile prędkości w środkowej części szczeliny (w przekroju A-A, patrz rys. 4) pomiędzy strukturami (w zależności od prędkości na wlocie do reaktora. Długość oznaczona na osi odciętych jako, l , jest to wysokość analizowanego reaktora; na rys. 1 zaznaczono zielonym kolorem linię z opisem „profil prędkości” - jest to linia (12,63 mm), na długości której w różnych przekrojach reaktora odczytano profile prędkości i zaprezentowano na poniższych rysunkach. Profile prędkości odnoszą się do przekroju w jej środku, będzie to odpowiednio 0,5; 1,5; 3 oraz 4,75 mm.

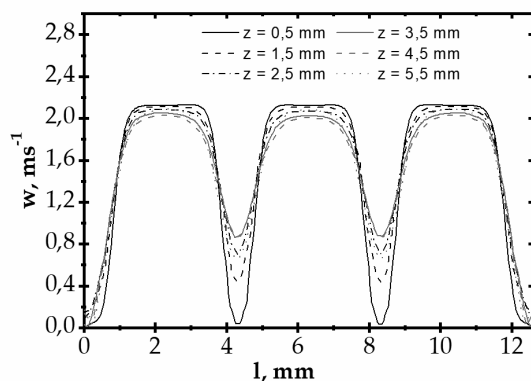


Rys. 5. Zmiana profilu prędkości w środkowej części szczelin w zależności od szerokości szczelin pomiędzy strukturami dla różnych prędkości wlotowych gazu.

Fig. 5. Change of the velocity profile in the middle of the gaps depending on the width of the gaps between the structures for different gas inlet velocities.

Z rys. 5 wynika, że prędkość przepływu płynu po opuszczeniu struktury w obszarach odpowiadających grubości ścianki struktury jest bliska zeru, jest to widoczne zwłaszcza dla szczeliny o grubości 1 mm. W przypadku szczelin o większych szerokościach widoczne jest formowanie się parabolicznego profilu prędkości.

Na uwagę zasługuje również przyjrzenie się zmianie profilu prędkości wzdłuż kierunku przepływu w szczelinie pomiędzy strukturami, jak również za drugą strukturą. Na rys. 6 przedstawiono zmianę profilu prędkości dla szerokości szczeliny wynoszącej 6 mm oraz prędkości na wlocie 1 ms^{-1} . Profil prędkości został oznaczony w sześciu przekrojach zgodnych z kierunkiem przepływu, z krokiem 1 mm zaczynając od przekroju usytuowanego w odległości 0,5 mm za pierwszą strukturą. W legendzie rysunku wyróżniono odległości przekrojów.

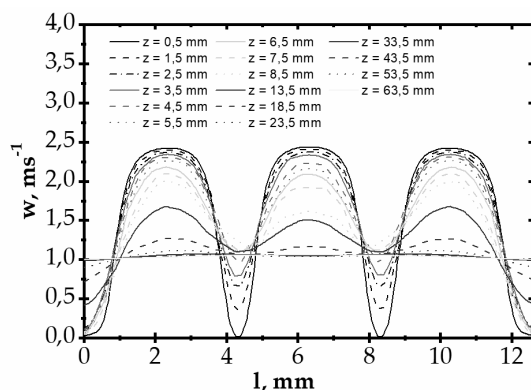


Rys. 6. Zmiana profili prędkości w przekrojach szczeliny między strukturami oddalonymi od siebie o 6 mm, prędkość na wlocie 1 ms^{-1} .

Fig. 6. Change of velocity profiles in cross-sections of the gap between structures spaced 6 mm apart, inlet velocity 1 ms^{-1} .

Z rys. 6 wynika, że obszar stagnacji obserwowany w okolicy ścianek struktury zanika w odległości ok. 1,5 mm. Z rysunku widać, że średnia prędkość w szczelinie nie ulega znacznym zmianom. Modyfikacje kształtu profilu prędkości dotyczą głównie obszarów związanych ze ścianami struktury, na osi odciętych jest to zakres 0–0,63; 4–4,63; 8–8,63 oraz 12–12,63 mm.

Na rys. 7 przedstawiono, analogicznie jak powyżej, zmiany profilu prędkości dla tego samego przypadku z tym, że dotyczą przekrojów za drugą strukturą.

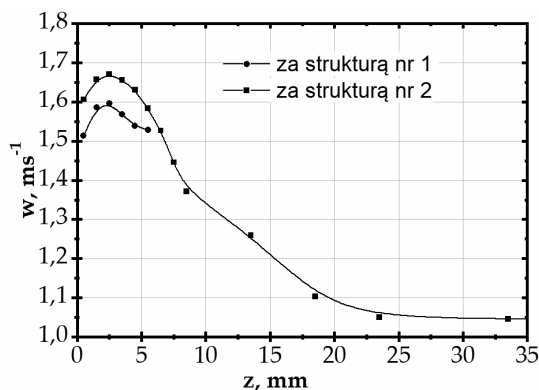


Rys. 7. Zmiana profili prędkości w zależności od odległości (z) za drugą strukturą. Struktury oddalone od siebie o 6 mm, prędkość na wlocie 1 ms^{-1} .

Fig. 7. Changing the velocity profiles depending on the distance (z) behind the second structure. Distance between structures 6mm, inlet velocity 1 ms^{-1} .

Z rys. 7 wynika, że istotna zmiana profilu prędkości, polegająca na jego „wypłaszczeniu” następuje w odległości ok. 23 mm za strukturą. Jeśli istotne „wypłaszczenie” profilu prędkości następuje na tej odległości, oznacza to, że jest to minimalna szerokość szczeliny, jaka powinna być zastosowana pomiędzy strukturami w celu maksymalizacji korzyści wynikających z rozwijającego się profilu prędkości płynu w kolejnej strukturze. Szerokość 23 mm dotyczy tylko omawianego przypadku tj. grubość struktury 3 mm i prędkość powietrza na wlocie do reaktora 1 ms^{-1} .

Rys. 8 przedstawia uśrednione wartości prędkości w poszczególnych przekrojach.

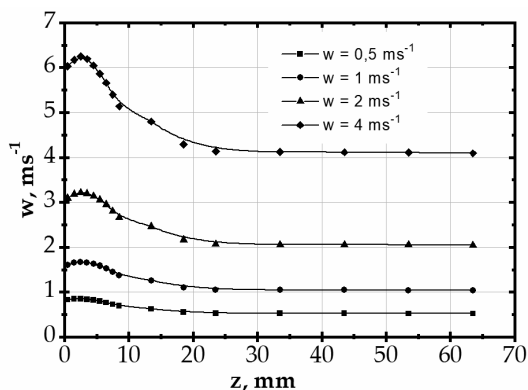


Rys. 8. Średnia prędkość płynu w kolejnych przekrojach szczeliny między strukturami oraz za drugą strukturą. Odległość między strukturami 6 mm, predkosc na wlocie 1 ms^{-1} .

Fig. 8. Average fluid velocity in successive cross sections of the gap between the structures and behind the second structure. Distance between structures 6 mm, inlet velocity 1 ms^{-1} .

Z rys. 8. wynika, że średnia wartość prędkości za drugą strukturą w stosunku do prędkości w analogicznych odstępach za pierwszą strukturą jest nieco większa. Potwierdza to, że profil prędkości na wlocie do drugiej struktury jest inny, niż do pierwszej (płaski profil prędkości). Z powyższego rysunku, podobnie jak z rys. 7, można odczytać, że profil prędkości płynu ulega znaczącemu ujednorodnieniu w odległości ok. 23 mm za drugą strukturą.

Na rys. 9 przedstawiono zestawienie średnich prędkości w kolejnych przekrojach za drugą strukturą dla założonych prędkości wlotowych płynu. Z rysunku wynika, że prędkość początkowa nie ma istotnego wpływu na odległość, na której następuje „wypłaszczenie” profilu prędkości. Dla wszystkich analizowanych prędkości jest to odległość ok. 23 mm.



Rys. 9. Średnia prędkość płynu w kolejnych przekrojach dla różnych prędkości początkowych. Struktury oddalone od siebie o 6 mm.

Fig. 9. Average fluid velocity in consecutive sections for different initial velocities. Distance between structures 6 mm.

WNIOSKI

- Optymalna szerokość szczeliny pomiędzy kolejnymi elementami wypełnienia może zostać określona na podstawie obliczeń CFD. Dodatkowo, dzięki wynikom z obliczeń można uzyskać informacje o kształcie profilu prędkości płynu w różnych przekrojach reaktora.
- Prędkość początkowa nie ma istotnego wpływu na odległość, na której dochodzi do łączenia się profili prędkości opuszczających kanały struktury. W analizowanym przypadku struktury o kwadratowym kształcie kanałów odległość, na której obserwuje się ujednorodnienie profilu prędkości wynosi ok. 23 mm.
- Dla prędkości płynu wynoszącej do ok. 2 ms⁻¹ nie obserwuje się wpływu odstępu pomiędzy kolejnymi strukturami na wartość oporów przepływu, powyżej tej prędkości opory przepływu rosną ze wzrostem szczeliny pomiędzy elementami wypełnienia.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] A. Kołodziej, J. Łojewska, Short-channel structured reactor for catalytic combustion: Design and evaluation, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 46 (2007) 637–648. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.009>.
- [2] A. Kołodziej, J. Łojewska, J. Ochońska, T. Łojewski, Short-channel structured reactor: Experiments versus previous theoretical design, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 50 (2011) 869–876. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.05.003>.

- [3] A. Kołodziej, J. Łojewska, J. Tyczkowski, P. Jodłowski, W. Redzynia, M. Iwaniszyn, S. Zapotoczny, P. Kuśtrowski, Coupled engineering and chemical approach to the design of a catalytic structured reactor for combustion of VOCs: Cobalt oxide catalyst on knitted wire gauzes, *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.067>.
- [4] A. Gancarczyk, K. Sinder, M. Iwaniszyn, M. Piątek, W. Macek, P.J. Jodłowski, S. Wroński, M. Sitarz, J. Łojewska, A. Kołodziej, Metal Foams as Novel Catalyst Support in Environmental Processes, *Catalysts*. 9 (2019) 587. <https://doi.org/10.3390/catal9070587>.
- [5] A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, M. Piątek, K. Sinder, M. Korpyś, P.J. Jodłowski, J. Łojewska, A. Kołodziej, Interfacial heat and momentum transfer relation for porous media, *Int. J. Therm. Sci.* 132 (2018) 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.04.028>.
- [6] A. Kołodziej, M. Jaroszyński, B. Janus, T. Kleszcz, J. Łojewska, T. Łojewski, An experimental study of the pressure drop in fluid flows through wire gauzes, *Chem. Eng. Commun.* 196 (2009) 932–949. <https://doi.org/10.1080/00986440902743851>.
- [7] A. Kołodziej, J. Łojewska, Mass transfer for woven and knitted wire gauze substrates: Experiments and modelling, *Catal. Today*. 147 (2009) S120–S124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.038>.
- [8] A. Gancarczyk, M. Iwaniszyn, M. Piątek, M. Korpyś, K. Sinder, P.J. Jodłowski, J. Łojewska, A. Kołodziej, Catalytic Combustion of Low-Concentration Methane on Structured Catalyst Supports, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 10281–10291. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01987>.
- [9] A. Gancarczyk, M. Piątek, M. Iwaniszyn, P. Jodłowski, J. Łojewska, J. Kowalska, A. Kołodziej, In Search of Governing Gas Flow Mechanism through Metal Solid Foams, *Catalysts*. 7 (2017) 124. <https://doi.org/10.3390/catal7040124>.
- [10] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2nd ed., Wiley, New York, 2007.
- [11] R.A. Granger, *Fluid Mechanics*, 1st ed., Dover Publications, New York, 1995.
- [12] H. Schlichting, K. Gersten, *Boundary-Layer Theory*, 9th ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52919-5>.
- [13] R.K. Shah, A.L. London, *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*, 1st ed., Academic Press, New York, 1978.
- [14] S. V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, CRC Press, 1980.

OPTIMIZATION OF THE ARRANGEMENT OF SHORT-CHANNEL STRUCTURES CONSTITUTING THE FILLING OF THE CATALYTIC REACTOR

Chemical reactors with catalysts applied to structural packing with carefully selected geometry are used in many processes, in particular where low flow resistance, intensive heat and mass transport forced by a rapid chemical reaction and a large contact surface area are required.

Each reduction in the consumption of energy, catalysts, apparatus dimensions or increase in conversion gives measurable financial benefits. However, often the intensity of the heat and mass transport processes is too low in relation to the rate of the catalytic reaction; this limits the overall rate of the process to the value allowed by mass transport. Short-channel structures make it possible to design the reactor for a known reaction rate in such a way as not to limit the efficiency of the process, achievable from the point of view of the chemical reaction. Understanding the phenomena occurring in such structures will enable significant progress in the design of catalytic reactors.

The aim of this study is to determine the optimal arrangement of short-channel structures for a catalytic reactor characterized by intensive heat and mass transport processes. The shape of the velocity profile at the inlet to the channel significantly affects the intensity of heat and mass transport, and thus the reactor work conditions. The fluid velocity profile that forms in the channel has the characteristics of a developing laminar flow. Determining the distance between successive structures, at which the connection of the velocity profiles formed in their channels is obtained, ensures the achievement of maximum transport coefficients in the successive segments of the reactor filling.

Numerical techniques were used to model the analysed case. CFD (Computational Fluid Dynamics) methods allow for numerical solution of a system of differential equations describing fluid flow, heat and mass transfer and other related phenomena.

The structure consisting of nine square channels with an internal diameter of 3,37 mm each was analysed. The channel walls were 0,63 mm thick and 3 mm long. Two structures with identical dimensions were used in the simulations. The structures were placed coaxially. The distance between the structures was 0; 1; 3; 6 and 9,5 mm. The calculations were made for the inlet fluid velocity of 0,5; 1; 2 and 4 ms⁻¹.

As a result of the calculations and analysis, it was found that:

- optimal width of the gap between successive filling elements can be determined on the basis of CFD calculations. Additionally, thanks to the results of the calculations, it is possible to obtain information on the shape of the fluid velocity profile in various sections of the reactor;

- initial velocity does not significantly affect the distance at which the velocity profiles exiting the channels of the structure connect. In the analysed case of a structure with a square shape of channels, the distance at which uniform velocity profile is observed is approx. 23 mm;

- for a fluid velocity of up to approx. 2 ms⁻¹, no effect of the interval between successive structures on the value of flow resistance is observed, above this velocity, the flow resistance increases significantly with the increase of the gap between the filling elements.

Received: 16.11.2020

Accepted: 01.12.2020

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

MONOLITY WĘGLOWE JAKO SORBENTY CO₂

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

W pracy przedstawiono wyniki badań nad syntezą monolitów węglowych. W syntezie zastosowano metodę twardego szablionowania a jako matrycę użyto monolitu krzemionkowego. Otrzymano monolity, które charakteryzowały się przepływową strukturą makroporów oraz rozbudowaną siecią mikro- i mezoporów. Zbadano wpływ prekursora węgla na właściwości strukturalne oraz sorpcyjne. Stwierdzono, że największą pojemność sorpcyjną wykazywały materiały otrzymane z rezorcyny oraz fenolu.

Słowa kluczowe: monolity węglowe, sorpcja ditlenku węgla

The paper presents the results of study on the synthesis of carbon monoliths. The hard template method was used in the synthesis, where a silica monolith was applied as a structure scaffold. The obtained monoliths were characterized by a flow structure of macropores and an extensive network of micro and mesopores. The influence of the carbon precursor on the structural and sorption properties was investigated. It was found that the materials synthesized using resorcinol and phenol showed the highest sorption capacity.

Keywords: carbon monoliths, carbon dioxide sorption

1. WPROWADZENIE

Synteza materiałów węglowych o uporządkowanej strukturze porów stanowi jeden z ważnych obszarów badawczych chemii materiałów [1-3]. Duża powierzchnia właściwa, objętość porów, uporządkowana ich struktura, która może być łatwo modyfikowana na etapie syntezy, w połączeniu z termiczną, chemiczną i mechaniczną stabilnością struktury węgla, otwiera pola zastosowania tych materiałów w adsorpcji, w tym sorpcji metali ciężkich [4, 5], ditlenku węgla [6, 7], katalizie [8-10], magazynowaniu nośników energii [11]. Duże zainteresowanie budzi potencjalne zastosowanie mezoporowatych struktur węglowych w biotechnologii, adsorpcji biomolekuł, katalizie enzymatycznej [12, 13]. Hydrofobowe właściwości materiałów węglowych oraz brak ładunku powierzchniowego skutkuje potencjalnie korzystniejszymi właściwościami sorpcyjnymi w odniesieniu np. do enzymów niż w przypadku mezoporowatych materiałów krzemionkowych [12].

Nanoporowate materiały węglowe można otrzymać w postaci proszku, włókien, rurek, prętów czy monolitów. Rozpatrując ich potencjalne zastosowania w sorpcji CO₂ czy w procesach katalitycznych, postać monolityczna materiału jest istotna, co potwierdzają wyniki badań krzemionkowych materiałów nanoporowatych [14, 15].

Znane są dwa główne sposoby syntezy mezoporowatych materiałów węglowych tzn., metoda twardego szablionowania oraz miękkiego odwzorowania [3, 16]. W pierwszym, nieorganiczną matrycę o uporządkowanej strukturze porów, np. krzemionkową (MCM-48, SBA-1, SBA-15, SBA-16) impregnuje się, następnie poddaje karbonizacji, a w etapie końcowym usuwa szablon krzemionkowy. Jako prekursorzy stosowane są najczęściej takie związki chemiczne jak glukoza, sacharoza, ksyloza, alkohol furfurylowy, alkohol krotonowy, żywice fenolowe [1, 17]. Otrzymany w ten sposób materiał węglowy jest do pewnego stopnia odwrotną repliką wyjściowej matrycy nieorganicznej. W metodzie miękkiego odwzorowania jako miękką matrycę czyli komponent strukturotwórczy wykorzystuje się kopolimery trójblokowe (np. Pluronic), a prekursorami węglowymi najczęściej są fenol, rezorcyna, formaldehyd. W wyniku procesu termicznego usieciowania prekursora węglowego w obecności samoorganizującej się miękkiej matrycy powstaje nanokompozyt, który następnie poddaje się obróbce termicznej, w efekcie której następuje rozkład kopolimeru blokowego, a karbonizacja w obojętnej atmosferze prowadzi do uzyskania uporządkowanego materiału węglowego [18-21].

W ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie syntezą nanoporowatych monolitów węglowych, które mogą być zastosowane jako adsorbenty czy nośniki katalizatorów [22]. Zainteresowanie badaczy zorientowane jest na materiały węglowe o hierarchicznej, mezo/makroporowatej strukturze porów [9, 23-26]. Synteza tych materiałów na ogół prowadzona jest metodą twardego szablionowania z wykorzystaniem monolitów krzemionkowych jako szablonów porowatej struktury [9, 26].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem węglowych materiałów monolitycznych, syntetyzowanych metodą twardego szablionowania. Zbadano wpływ rodzaju prekursora na właściwości strukturalne materiałów oraz sprawdzono możliwości ich wykorzystania w adsorpcji ditlenku węgla.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 SYNTEZA MONOLITÓW WĘGLOWYCH

Porowate monolity węglowe otrzymano z wykorzystaniem metody twardego odwzorowania (repliki). We wszystkich materiałach szablonem struktury był monolit krzemionkowy o multimodalnej strukturze porów (M).

Monolit krzemionkowy M. 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), tetraetoksylanu (TEOS) oraz związku powierzchniowo-czynnego – bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB), intensywnie mieszając aż do uzyskania klarownego roztworu. Roztwór przelewano do polipropylenowych naczyń w kształcie walców o średnicy 6 mm. Po żelowaniu 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.

Monolity W-g. Prekursorem węgla była glukoza. Monolit nasączano roztworem o składzie : glukoza : woda : kwas siarkowy – 5 g : 20 cm³ : 0,34 cm³. Następnie poddawano polimeryzacji stosując program temperaturowy: t_{ot}-24 godz., 40°C-24 godz., 110°C - 24 godz., 160°C - 5 godzin. Procedurę powtarzano jedno-, dwu-, trzy-, cztero- i pięciokrotnie (liczba warstw 1-5). Otrzymane monolity karbonizowano w przepływie azotu (1,5 dm³·min⁻¹) w temperaturze 950°C przez 5 godzin. Następnie usuwano szablon krzemionkowy w roztworze 3M NaOH (t_{ot}, 48 godzin), przemywano wielokrotnie wodą destylowaną i suszono w 110 °C.

Monolity W-r zostały otrzymane stosując roztwór przygotowany według Juhl [27]. W łaźni lodowej zmieszano 6,6 g rezorcyny, 12,5 cm³ 0,01M HCl i 2,5 cm³ alkoholu etylowego. Po otrzymaniu klarownego roztworu dodano 9 cm³ formaldehydu. Roztwór mieszano przez 10 minut, po czym nasączono nim monolit krzemionkowy, który następnie umieszczono w zamkniętym naczyniu w piecu w temperaturze 24°C na 24 godziny. Operację powtarzano trzykrotnie, po czym materiał karbonizowano, usuwano szablon krzemionkowy i suszono.

Monolity W-m otrzymano stosując zmodyfikowaną procedurę, zaproponowaną przez Liu [28]. Krótko: 0,61 g fenolu i 0,225 cm³ 20% roztworu NaOH zmieszano w temperaturze 40°C. Po 10 minutach dodano 0,965 cm³ formaldehydu (roztwór 37% wag.) Całość mieszano w 70°C przez 60 min. Do otrzymanego roztworu dodano mieszaninę 0,5 g melaminy i 0,89 cm³ formaldehydu otrzymaną w 80°C. Po wymieszaniu w 70°C dodano 0,4 g F127. Po całkowitym rozpuszczeniu, otrzymaną mieszaninę nasączono monolityczne monolity krzemionkowe, które z kolei umieszczono w autoklawie i trzymano w temperaturze 100°C przez 24 godziny.

Monolity W-r oraz W-m poddawano procesom karbonizacji, usuwania szablonu i suszenia w takich samych warunkach jak monolity W-g.

2.2 CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Różne prekursorzy węgla i warunki syntezy przy zastosowaniu tego samego szkieletu krzemionkowego pozwoliły na otrzymanie materiałów o odmiennych właściwościach strukturalnych. Parametry tekstury wyznaczone zostały na podstawie izoterm adsorpcji azotu otrzymanych w temperaturze -196°C. Wyznaczano właściwości materiałów w mikro- i mezo- skali. Powierzchnię właściwą oraz objętość i średnicę mikroporów obliczono z równania Dubinina-Astakhova, natomiast

parametry mezostrukturalne wyznaczono metodą Barretta-Joynera-Halendy (BJH). Przed przystąpieniem do badań próbki poddano odgazowaniu w temperaturze 200°C. Pomiar wykonano w aparacie Micromeritics ASAP 2020.

Przepływowa struktura makroporów była weryfikowana na podstawie obrazów uzyskanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (Hitachi HD-2300A).

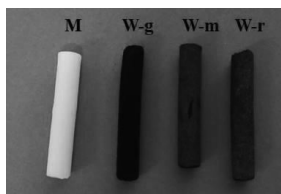
Spektroskopię w podczerwieni zastosowano do identyfikacji wiązań pomiędzy atomami węgla. Badania wykonano metodą transmisyjną. Próbkę rozcieńczano w KBr (stężenie próbki węglowej - 0,033%) następnie prasowano i analizowano za pomocą spektrometru Nicolet 4700.

Na podstawie analizy termogravimetrycznej, przeprowadzonej w temperaturze 30°C określono pojemność adsorpcyjną materiałów. Badania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w termogravimetrze STAR (Mettler Toledo) stosując przepływ CO₂ 20 cm³ · min⁻¹.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

Monolity krzemionkowe o wymiarach 40x4,5 mm zostały zastosowane jako szablony węglowej struktury. Próbki węglowe otrzymywano przez nasączenie krzemionkowych matryc roztworem zawierającym prekursor węgla. Procedurę powtarzano kilkakrotnie, do momentu braku dalszej możliwości sorpcji roztworu. Roztwory wypełniające pory materiału krzemionkowego ulegały polimeryzacji tworząc ciągłą strukturę pokrywającą szablon. Po procesie karbonizacji i usunięciu krzemionki otrzymywano porowate węglowe monolity. Podczas impregnacji pory nieorganicznego szablону wypełniane były prekursorem węgla, a grubość ścian szkieletu krzemionkowego definiowała średnice porów w węglowej replice. Średnica mezoporów w materiale węglowym była jednak mniejsza niż wynikałoby to z właściwości materiału odwzorowywanego, co przypisuje się kurczeniu krzemionki podczas karbonizacji.



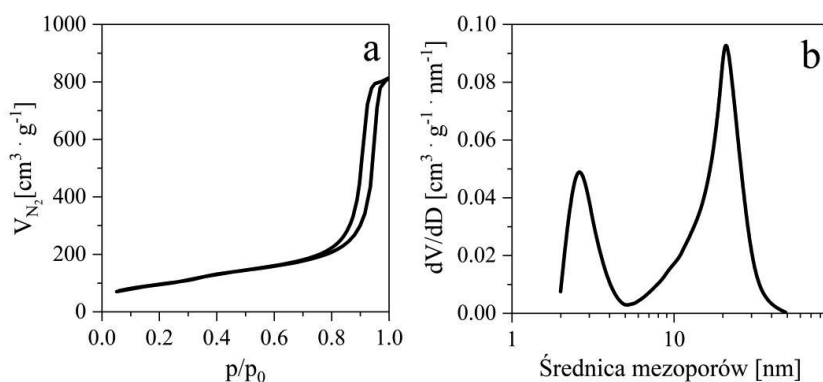
Rys. 1. Monolit krzemionkowy i monolity węglowe
Fig. 1. Silica and carbon monoliths

Właściwości strukturalne krzemionkowego monolitu oraz materiałów węglowych zbadano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz skaningowej

mikroskopii elektronowej. Obrazy otrzymane techniką SEM pozwoliły na obserwację przelotowej struktury.

Zastosowany monolit krzemionkowy, charakteryzował się hierarchiczną strukturą porów, tworzoną przez ciągłą strukturę transportowych makroporów o średnicach ok. 30 μm .

Izotermę adsorpcji i desorpcji azotu materiału krzemionkowego (rys. 2) cechował kształt typowy dla materiałów mezoporowatych, z pętlą histerezy typu H1. Szybki wzrost adsorpcji azotu, związany z kondensacją kapilarną w porach, następował w zakresie ciśnień względnych 0,7-0,95, co świadczy o występowaniu porów o średnicach większych niż 10 nm. Analiza BJH potwierdziła występowanie bimodalnego rozkładu wielkości porów, osiągającego maksima dla średnic 3 oraz 20 nm (rys. 2).

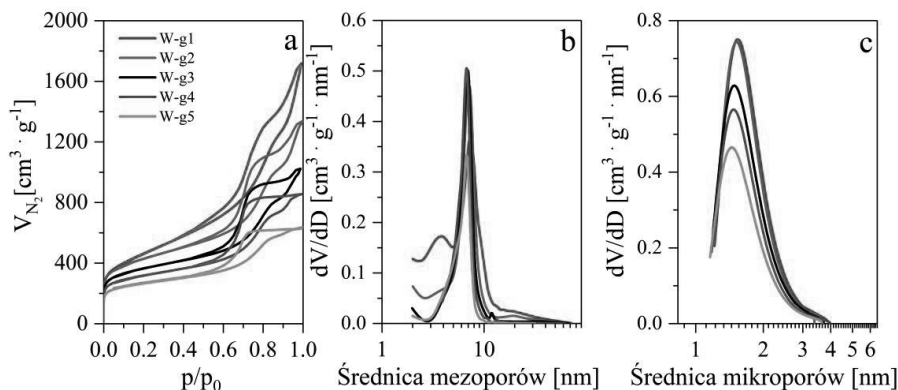


Rys. 2. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu (a); rozkład wielkości mezoporów (b) monolitu krzemionkowego

Fig. 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherm (a) and mesopore size distribution (b) of silica monolith

Zbadano wpływ ilości warstw na właściwości strukturalne monolitów serii W-g. Wyniki przedstawiono na rysunku 3 i w tabeli 1. Kształt izoterm próbek zmieniał się regularnie wraz ze zwiększającą się ilością warstw. Pętla histerezy przybierała stopniowo kształt klasyfikowany jako typ H2, charakterystyczny dla materiałów z połączonymi ze sobą porami butelkowymi. Zaobserwowano korelację pomiędzy ilością warstw węglowych a wartością ciśnienia względnego, przy którym następował szybki wzrost ilości adsorbowanego azotu: im większa ilość warstw, tym niższe ciśnienie, przy którym następowała kondensacja kapilarna. Taki przebieg izoterm świadczy o zmniejszaniu się średnic porów. Analiza krzywych rozkładu wielkości mezoporów i mikroporów pozwoliła stwierdzić, że w materiałach wygenerowano mezopory o średnicach 7-8 nm oraz mikropory o wielkości ok. 1,5 nm. Wraz ze zwiększeniem ilości warstw otrzymywano węższy rozkład wielkości a ich

objętość malała, co było wynikiem zwiększenia grubości szkieletu węglowego. Objętość mezoporów w próbce W-g5 była mniejsza o 62% w stosunku do próbki W-g1, podczas gdy objętość mikroporów zmniejszyła się o 37%.



Rys. 3. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (a); rozkład wielkości mezoporów (b); rozkład wielkości mikroporów (c) monolitu W-g dla różnej liczby warstw

Fig. 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a), mesopore size distribution (b), micropore size distribution (c) of W-g monolith of different number of layers

Tabela 1. Parametry strukturalne próbek serii W-g
Table 1. Structural parameters of W-g samples

Próbka	S [m ² ·g ⁻¹]	V _{mezo} [cm ³ ·g ⁻¹]	V _{mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]	d _{mezo} [nm]	d _{mikro} [nm]
W-g1	1483	2,66	0,65	4; 7,3	1,55
W-g2	1446	2,07	0,62	7,2	1,51
W-g3	1299	1,58	0,55	7,0	1,48
W-g4	1133	1,32	0,47	6,8	1,47
W-g5	966	0,99	0,47	6,8	1,44

Powierzchnia właściwa wszystkich materiałów węglowych była większa niż materiału krzemionkowego, co wynika z obecności mikroporów. Występowanie mikroporów jest cechą charakterystyczną materiałów węglowych, zwłaszcza syntezowanych za pomocą prekursorów, których cząsteczki są ze sobą luźno związane, takich jak sacharoza czy glukoza [3].

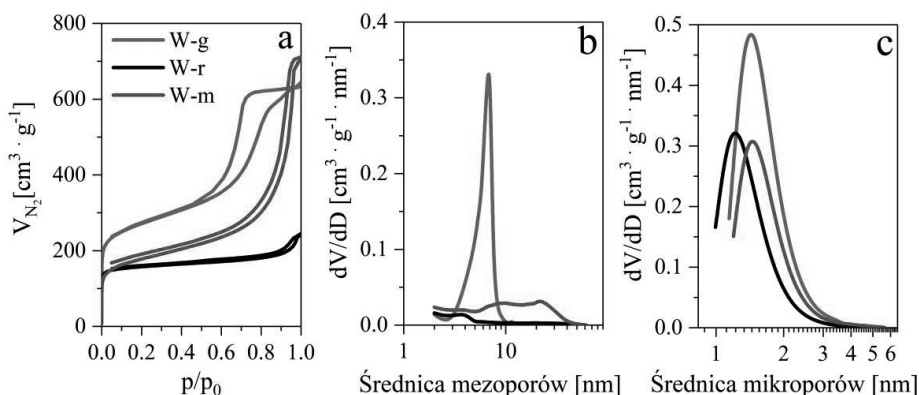
W pracy porównano właściwości materiałów otrzymanych przez zastosowanie różnych prekursorów węgla: monosacharydu (glukozy), związków aromatycznych (rezorcyny) oraz związków aromatycznych zawierających azot (melaminy) (tabela 2).

Tabela 2. Parametry strukturalne monolitów

Table 2. Structural parameters of monoliths

Nazwa próbki	S [m ² ·g ⁻¹]	V _{mezo} [cm ³ ·g ⁻¹]	V _{mikro} [cm ³ ·g ⁻¹]	d _{mezo} [nm]	d _{mikro} [nm]
M	338	1,24	-	2,5; 21	-
W-g5	966	0,99	0,4	7	1,4
W-r	705	0,38	0,25	4; ~20	1,2
W-m	636	1,1	0,26	4; 9; 20	1,4

Izotermy węglowych monolitów W-g oraz W-m należą do typu IV. Kształt izotermy oraz niewielka, płaska pętla histerezy monolitu W-r, wskazują, że materiał jest mikroporowaty. Z kolei pętla histerezy typu H1 otrzymana dla materiału W-m jest charakterystyczna dla porów o kształcie cylindrycznym. Na rys. 4b przedstawiano rozkłady wielkości mezoporów. Stwierdzono, że w próbce W-m występowały pory w szerokim zakresie wielkości, a ich całkowita objętość wynosiła 1,1 cm³·g⁻¹, natomiast objętość zaadsorbowanego azotu w porach próbki W-r była niewielka i wynosiła 0,38 cm³·g⁻¹.



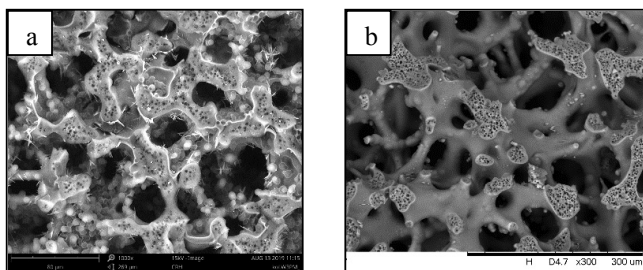
Rys. 4. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (a); rozkład wielkości mezoporów (b), rozkład wielkości mikroporów (c) monolitów węglowych

Fig. 4. Adsorption/desorption isotherms (a), mesopore size distribution (b), micropore size distribution (c) of carbon monoliths

Materiały otrzymane przez zastosowanie prekursorów o dużej liczbie pierścieni aromatycznych (W-m i W-r) charakteryzowały się mniejszą objętością mikroporów oraz mniejszą powierzchnią właściwą. Taką zależność można przypisać trwałości wiązań nienasyconych pomiędzy atomami węgla w tych pierścieniach, która z kolei determinuje proces formowania się mikroporów podczas karbonizacji [29].

Zauważono, że materiały węglowe otrzymywane za pomocą prekursorów z pierścieniami aromatycznymi cechowała lepsza stabilność mechaniczna niż te otrzymane z glukozy. Należy jednak podkreślić, że wszystkie monolity wykazywały dobrą stabilność. Wyjątek stanowił monolit W-g1 po pierwszym cyklu polimeryzacji i usunięciu szkieletu krzemionkowego. Pokrycie matrycy prekursorem węgla w tym wypadku okazało się niewystarczające. Stabilność mechaniczną uzyskano w kolejnych etapach preparatyki. Zauważono skurczenie się materiałów po karbonizacji o 4-9%.

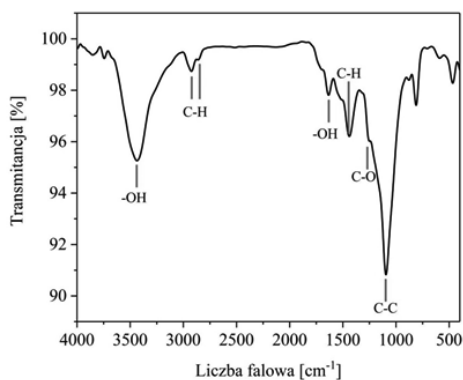
Obraz SEM (rys. 5) uzyskany dla materiału węglowego W-g5 pozwala stwierdzić, że jego struktura w skali makro pozostała przepływowa. Można jednak oczekiwać, że średnica makroporów uległaby zmniejszeniu podczas budowania kolejnych warstw na ściankach tworzących te pory.



Rys. 5. Obraz SEM monolitu krzemionkowego (a) oraz W-g (b)
Fig. 5. SEM image of silica (a) and W-g monolith (b)

3.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Widmo FTIR, uzyskane dla przykładowej próbki W-g przedstawiono na rys. 6. Pasma charakterystyczne dla materiałów węglowych, przypisywane ruchom stycznym (tangential motions) wiązań C-C w szkielecie, są wyraźnie widoczne dla liczby falowej 1100 cm^{-1} . Ponadto, można zaobserwować pasmo przy 1250 cm^{-1} , odpowiadające za rozciągające drgania wiązań C-O. Drganiom rozciągającym grup hydroksylowych -OH odpowiada pasmo przy ok. 3500 cm^{-1} , natomiast zginającym przy ok. 1620 cm^{-1} . Piki dla liczb falowych 2900 cm^{-1} i 2800 cm^{-1} są z kolei odpowiedzialne za występowanie symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających wiązań C-H w grupie metylenowej. Absorbencja dla 1420 cm^{-1} jest wynikiem występowania drgań zginających grupy C-H [30]. Uzyskane widmo bardzo dobrze koreluje z widmem czystej glukozy.



Rys. 6 Widmo FTIR próbki W-g5

Fig. 6. FTIR spectrum of W-g5 sample

3.3. WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE

Otrzymane materiały badano pod kątem możliwości ich wykorzystania jako adsorbenty CO_2 . Adsorpcję prowadzono w 30°C . Wyniki przedstawiono w tabeli 3. Przed procesem próbkę ogrzewano w atmosferze azotu w temperaturze 100°C celu usunięcia zaadsorbowanych gazów i pary wodnej z powietrza.

Tabela 3. Pojemność sorpcyjna monolitów węglowych
Table 3. Sorption capacity of carbon monoliths

Nazwa próbki	Udział mikroporów [%]	Pojemność sorpcyjna [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Stężenie powierzchniowe [$\text{mmolCO}_2\cdot\text{m}^{-2}$]
M	-	0	0
W-g	29	1,05	$1,1\cdot 10^{-3}$
W-r	40	1,15	$1,6\cdot 10^{-3}$
W-m	17	0,78	$1,3\cdot 10^{-3}$

Największą pojemność sorpcyjną wykazywał monolit W-r. Nie zauważono bezpośredniej korelacji pomiędzy wielkością powierzchni właściwej oraz objętością porów w próbkach a właściwościami sorpcyjnymi. Jednak biorąc pod uwagę procentowy udział mikroporów w materiałach można zaobserwować silny związek pomiędzy ilością zaadsorbowanego ditlenku węgla a mikroporowością monolitów. Tę prawidłowość potwierdziły badania przeprowadzone dla próbki W-g przy różnej ilości warstw. Wyniki zestawione w tabeli 4 pozwoliły stwierdzić, że utworzenie kolejnych warstw sprzyja zwiększeniu udziału objętości mikroporów w całkowitej objętości porów, a tym samym wielkości adsorpcji.

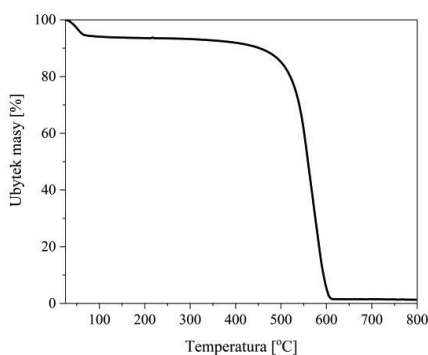
Tabela 4. Pojemność sorpcyjna monolitów serii W-g
Table 4. Sorption capacity of W-g monoliths

Próbka	Udział mikroporów [%]	Pojemność sorpcyjna [mmol·g ⁻¹]
W-g1	20	0,71
W-g2	23	0,72
W-g3	25	0,79
W-g4	26	0,81
W-g5	32	1,05

Pojemność sorpcyjną monolitów odniesiono do jednostki powierzchni adsorbentu (tabela 3). Uzyskane wyniki pokazują zdecydowanie lepsze właściwości sorpcyjne monolitów otrzymanych z prekursorów węglowych posiadających w swojej strukturze wiązania podwójne (π). Tak syntetyzowane materiały charakteryzują się z reguły większą zasadowością, co sprzyja sorpcji CO₂. Na właściwości adsorpcyjne próbki W-m, korzystny wpływ mógł również wywierać azot, który występował w melaminie - jednym ze składników mieszaniny syntezowej.

3.4. STABILNOŚĆ TERMICZNA

Badania stabilności termicznej przeprowadzono metodą termograwimetryczną (rys. 7) dla próbki W-g5. Próbkę ogrzewano w przepływie powietrza do temperatury 800°C. Poniżej 150°C obserwowano ubytek masy związany z desorpcją pary wodnej znajdującej się w porach materiału. Wykazano, że monolit zachowuje stabilność do temperatury 360°C. Masa próbki po analizie wskazuje bardzo dobre usunięcie matrycy krzemionkowej; w próbce pozostało ok. 1% SiO₂.



Rys. 7. Zależność ubytku masy od temperatury dla monolitu W-g5

Fig. 7. Mass loss vs. temperature for W-g5 monolith

WNIOSKI

- Prekursory o odmiennych właściwościach chemicznych pozwoliły na otrzymanie monolitów węglowych o satysfakcjonującej stabilności mechanicznej i termicznej, właściwościach przepływowych i korzystnych parametrach strukturalnych.
- Właściwości sorpcyjne silnie zależały od parametrów strukturalnych, szczególnie od stosunku objętości mikroporów do objętości porów w materiale.
- Wykazano zależność pomiędzy zastosowanym prekursorem węgla a właściwościami sorpcyjnymi otrzymanych monolitów, wskazując na korzystne działanie azotu, obecnego w prekursorze (monolit W-m) oraz na zasadowość próbek, otrzymanych z prekursorów zawierających grupy aromatyczne (W-m, W-r).
- Wielkość powierzchni właściwej, objętość porów i rozmiar porów zależały odwrotnie proporcjonalnie od ilości warstw węglowych tworzących monolit.

OZNACZENIA – SYMBOLS

V	– objętość porów, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pore volume
S	– powierzchnia właściwa wyznaczona z równania Dubinina-Astakhova surface area from Dubinin-Astakhov equation, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
d	– średnica porów, nm pore diameter

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

mezo	– mezopory mesopores
mikro	– mikropory micropores

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Ryoo R., Joo S.H., Jun S., 1999. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem B.*, 103(37), 7743-7746.
- [2] Davis M.E., 2002. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 417, 813-821.
- [3] Benzigar M.R., Talapaneni S.N., Joseph S., Ramadass K., Singh G., Scaranto J., Ravon U., Al-Bahily K., Vinu A., 2018. Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 47, 2680-2721. DOI: 10.1039/C7CS00787F.

- [4] Shin Y., Fryxell D.G., Um W., Parker K., Mattigod S.V., Skaggs R., 2007. Sulfur- Functionalized Mesoporous Carbon. *Adv. Funct. Mater.*, 17, 2897-2901. DOI: 10.1002/adfm.200601230.
- [5] A. Yazdankhah Y., Moradi S.E., Amirmahmoodi S., Abbasian M., Esmaily Shoja S., 2010. Enhanced sorption of cadmium ion on highly ordered nanoporous carbon by using different surfactant modification. *Microporous Mesoporous Mater.*, 133, 45–53. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.04.012.
- [6] Liu L., Deng Q.-F., Hou X.-X., Yuan Z.-Y., 2012. User-friendly synthesis of nitrogen-containing polymer and microporous carbon spheres for efficient CO₂ capture. *J. Mater. Chem.*, 22, 15540-15548. DOI: 10.1039/C2JM31441J.
- [7] Wei J., Zhou Z., Sun Z., Deng Y., Xia Y., Zhao D., 2013. A Controllable Synthesis of Rich Nitrogen- Doped Ordered Mesoporous Carbon for CO₂ Capture and Supercapacitors. *Adv. Functional Mater.*, 23, 2322-2328. DOI: 10.1002/adfm.201202764.
- [8] Rodríguez-Reinoso F., Sepúlveda-Escribano A., 2009. Carbon as catalyst support. In: *Carbon Materials for Catalysis*, Serp P., Figueiredo J.L., Eds., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. DOI: 10.1002/9780470403709.ch4.
- [9] Kim Y.-S., Guo X.-F., Kim G.-J., 2010. Synthesis of carbon monolith with bimodal meso/macroscale pore structure and its application in asymmetric catalysis. *Catalysis Today*, 150, 91-99. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.09.005.
- [10] Song P., Zhu L., Bo X., Wang A., Wang G., Guo L., 2014. Pt nanoparticles incorporated into phosphorus-doped ordered mesoporous carbons: enhanced catalytic activity for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 127, 307-314. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.068.
- [11] Almasoudi A., Mokaya R., 2014. A CVD route for the preparation of templated and activated carbons for gas storage applications using zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as template. *Microporous Mesoporous Mater.*, 195, 258-265. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.04.044.
- [12] Vinu A., Miyahara M., Sivamurugan V., Mori T., Ariga K., 2005. Large pore cage type mesoporous carbon, carbon nanocage: a superior adsorbent for biomaterials. *J. Mater. Chem.*, 15, 5122-5127. DOI: 10.1039/B507456H.
- [13] Sánchez-Sánchez Á., Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., 2015. pH-responsive ordered mesoporous carbons for controlled ibuprofen release. *Carbon*, 94, 152-159. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.062.
- [14] Maresz K., Ciemięga A., Malinowski J.J., Mrowiec-Białoń J., 2020. Effect of support structure and polyamine type on CO₂ capture hierarchically structured monolithic sorbents. *Chem. Eng J.*, 393, 123175. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123175.
- [15] Maresz K., Ciemięga A., Malinowski J.J., Mrowiec-Białoń J., 2017. Continuous-flow monolithic silica microreactors with arenesulphonic acid groups: structure-catalytic activity relationships. *Catalysts*, 7, 255. DOI: 10.3390/catal7090255.
- [16] Choma J., 2013. Mikro-mezoporowate węgle: otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. *Inż. Ochrona Środowiska*, 16, 163-178.
- [17] Kruk M., Jaroniec M., Ryoo R., Joo H., 2000. Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates. *J. Phys. Chem. B*, 104, 7960-7968. DOI: 10.1021/jp000861u.
- [18] Choma J., Kloske M., Zawislak A., Jaroniec M., 2007. Synteza i właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych z żywicy fenolowych w obecności polimerów blokowych. *Ochrona Środowiska*, 29, 3-9.
- [19] Ma T. -Y., Liu L., Zhao D., 2013. Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3977-4003. DOI: 10.1039/C2CS35301F.
- [20] Choma J., Jedynak K., Marszewski M., Jaroniec M., 2013. Organic acid-assisted soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbons. *Adsorption*, 19, 563-569. DOI: 10.1007/s10450-013-9479-6.

- [21] Enterría M., Figueiredo J.L., 2016. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. *Carbon*, 108, 79-102. DOI: j.carbon.2016.06.108.
- [22] Antonietti M., Fechner N., Fellingner T.P., 2014. Carbon aerogels and monoliths: Control of porosity and nanoarchitecture via sol-gel routes. *Chem. Mater.*, 16, 196-210. DOI: 10.1021/cm402239e.
- [23] Taguchi A., Smatt J.-H., Lindén M., 2003. Carbon monoliths possessing a hierarchical, fully interconnected porosity. *Adv. Mater.*, 15, 1209-1211. DOI: 10.1002/adma.200304848.
- [24] Álvarez S., Fuertes A.B., 2007. Synthesis of macro/mesoporous silica and carbon monoliths by using a commercial polyurethane foam as sacrificial template. *Mater. Lett.*, 61, 2378-2381. DOI: j.matlet.2006.09.017.
- [25] Tao G., Zhang L., Hua Z., Chen Y., Guo L., Zhang J., Shu Z., Gao J., Chen H., Wu W., Liu Z., Shi J., 2014. Highly efficient adsorbents based on hierarchically macro/mesoporous carbon monoliths with strong hydrophobicity. *Carbon*, 66, 547-559. DOI: j.carbon.2013.09.037.
- [26] Loeh M.O., Badaczewski F., von der Lehr M., Ellinghaus R., Dobrotka S., Metz J., Smarsly B.M., 2018. Hard-templating of carbon using porous SiO₂ monoliths revisited-Quantitative impact of special confinement on the microstructure evolution. *Carbon*, 129, 552-563. DOI: j.carbon.2017.12.044.
- [27] Juhl A., Elverfeldt C., Hoffmann F., Fröba M., 2018. Porous carbon monoliths with pore sizes adjustable between 10nm and 2µm prepared by phase separation – New insights in the relation between synthesis composition and resulting structure. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 255, 271-280 DOI:10.1016/j.micromeso.2017.07.040
- [28] Dawei L., Zhang L., Penggang Lv., 2020. Facile synthesis of ordered mesoporous carbon monolith with close-packed microspheres structure through emulsion templating. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 297, 110056. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110056.
- [29] Vinu A., Anandan S., Anand C., Srinivasu P., Ariga K., Morita T., 2008. Fabrication of partially graphitic three-dimensional nitrogen-doped mesoporous carbon using polyaniline nanocomposite through nanotemplating method. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 109, 398-404. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.037.
- [30] Lipińska M.E., Rebelo S.L.H., Pereira M.F.R., Gomes J.A.N.F., Freire C., Figueiredo J.L., 2012. New insights into the functionalization of multi-walled carbon nanotubes with aniline derivatives. *Carbon*, 50, 3280-3294. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.018.

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

CARBON MONOLITHS AS CO₂ SORBENTS

The synthesis of carbon materials with an ordered pore structure is one of the important research areas of material chemistry. The high specific surface area, large pore volume, ordered structure, which can be easily modified at the stage of synthesis, combined with the thermal, chemical and mechanical stability attract carbon materials for applications in adsorption, including sorption of heavy metals, carbon dioxide, and catalysis, energy storage. The potential application of mesoporous carbon materials in biotechnology, adsorption of biomolecules and enzymatic catalysis is of great interest.

Nanoporous carbon materials can be obtained in the form of powder, fibers, tubes, rods or monoliths. There are two main synthesis methods of mesoporous carbon materials, i.e. hard templating and soft templating approaches. In the first one, an inorganic matrix with an ordered pore structure, is impregnated

with a carbon precursor (e.g. glucose, sucrose, xylose, furfuryl alcohol, croton alcohol, phenolic resins, etc.), then it is carbonized, and in the final stage, the silica template is removed. The resulting carbon material is to some extent an inverse replica of the original inorganic matrix.

In recent years, the interest in synthesis of porous carbon monoliths, that can be used as adsorbents or catalyst supports, increased. The studies are focused on carbon materials with a hierarchical, meso/macroporous pore structure. The synthesis of these materials is usually carried out by the hard templating method with the use of silica monoliths as nanostructure templates.

The paper presents the results on carbon monolithic materials fabricated by nanocasting method. The influence of the type of precursor on the structural properties of materials was investigated and the possibilities of their use in adsorption of carbon dioxide were tested.

It was shown that precursors with different chemical properties allow to obtain carbon monoliths with good mechanical and thermal stability, flow properties and favorable structural parameters. The sorption properties strongly depended on the structural parameters, especially on the micropore content in the material. The relationship between carbon precursor and the sorption properties of monoliths was demonstrated, indicating the beneficial effect of nitrogen present in the precursor and the basicity of samples synthesized from precursors containing aromatic groups. The specific surface area, pore volume and pore size were inversely related to the number of carbon layers forming a monolith.

Received: 16.11.2020

Accepted: 4.12.2020

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

BADANIA EFEKTYWNOŚCI ROZDZIAŁU CO₂/N₂ NA MEMBRANACH SILM O PODŁOŻU CERAMICZNYM

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

W pracy przedstawiono wyniki badań separacji ditlenku węgla i azotu na ceramicznych membranach impregnowanych cieczami jonowymi [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) oraz Emim][Tf₂N] (1-etylo-3-metyloimidazolowy bis[tri(fluorometano)sulfonyl]imidek). Badania przeprowadzono dla membrany ceramicznej firmy Inopor w temperaturach 20-60°C dla ciśnień 1-7 bar. Ciecz jonową nanoszono metodą pokrywania oraz zanurzania. Stwierdzono, że otrzymane membrany SILMs charakteryzują się niewielkimi strumieniami masowymi oraz dużymi wartościami selektywności.

Słowa kluczowe: absorpcja, ditlenek węgla, ciecze jonowe

The experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes impregnated with ionic liquids [Emim][Ac] (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) and Emim][Tf₂N] (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) are presented. Ceramic membranes made by Inopor were investigated in 20-60°C and in the pressure range 1-7 bar. The ionic liquid was introduced into ceramic support by coating and soaking. It was found, that prepared SILMs are characterized by small mass fluxes and high selectivities.

Keywords: absorption, carbon dioxide, ionic liquids

1. WPROWADZENIE

Rosnące zużycie paliw kopalnych oraz wzrost emisji ditlenku węgla sprawia, że podejmowane są prace mające na celu opracowanie efektywnych i ekonomicznie opłacalnych technologii wychwytywania i składowania dużych ilości ditlenku węgla.

Usuwanie ditlenku węgla z gazów spalinowych (post combustion) na skalę laboratoryjną i przemysłową można realizować w oparciu o procesy absorpcji (chemicznej, fizycznej), adsorpcji, kondensacji niskotemperaturowej oraz separacji membranowej [1]. Obecnie najczęściej stosowane w przemyśle metody usuwania ditlenku węgla z gazów spalinowych to procesy pochłaniania ditlenku węgla w kolumnach zraszanych aminami. [2,3].

Jako alternatywa w ostatnich latach rozważane są ciekłe membrany na nośniku polimerowym lub ceramicznym impregnowane cieczami jonowymi (Supported Ionic Liquid Membranes, SILMs) [4]. Zastosowanie cieczy jonowych jako efektywnych rozpuszczalników do absorpcji ditlenku węgla pozwala uniknąć wad powszechnie stosowanych absorpcyjnych metod pochłaniania ditlenku węgla w aminach takich jak degradacja termiczna, straty absorbenta w wyniku parowania, korozyjny charakter i wysokie ciepło regeneracji amin [5]. Właściwości cieczy jonowych takie jak stabilność termiczna, pomijalna prężność par, znikoma korozyjność, duża zdolność pochłaniania ditlenku węgla, niska pojemność cieplna, możliwość projektowania własności fizykochemicznych czynią je atrakcyjnymi odwracalnymi absorbentami ditlenku węgla. Wadą cieczy jonowych jest z kolei ich cena i wysoka lepkość.

Santos [6] do rozdzielenia ditlenku węgla i azotu wykorzystał SILMs utworzony poprzez impregnację membrany polimerowej cieczami jonowymi [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy). Przepuszczalność CO_2 była w zakresie od 852 do 2114 barrer, a idealna selektywność CO_2/N_2 , $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ w zakresie od 26,4 do 39.

W pracy [7] Albo et al. badali membrany ceramiczne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ w połączeniu z [Emim][Ac], co pozwoliło na osiągnięcie dużych przepuszczalności CO_2 -780 barrer oraz idealnej selektywności CO_2/N_2 35,4, znacznie przewyższających wartości zmierzone dla procesów separacji przy wykorzystaniu materiałów polimerowych.

Sánchez Fuentes et al. [8] dla ceramicznych SILMs sfunkcjonalizowanych grupą Aminową NH_2 otrzymali duże wartości przepuszczalności dla ditlenku węgla rzędu 3000 barrer oraz idealnej selektywności CO_2/N_2 70.

Poprzez impregnację cieczą jonową można umieścić zarówno w materiale polimerowym jak i ceramicznym. Ciecze jonowe zawierające kation imidazolowy i anion octanowy mogą znacznie zwiększyć rozpuszczalność ditlenku węgla i rozdzielić CO_2/N_2 . Shiflett i Yokozeki [9,10] badali rozpuszczalność CO_2 w [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy) w zakresie temperatur 283 do 348 K i ciśnień do 2 MPa.

Impregnacja membran nanoporowych może znacząco poprawić stabilność i trwałość SILM poprzez zmniejszenie możliwości przemieszczania się cieczy jonowej w strukturze porów o mniejszych rozmiarach [11].

Do rozdzielenia gazów często wykorzystuje się membrany polimerowe wykonane z polidimetylosiloksanu (PDMS) [12,13]. Membrany te charakteryzują się dużymi strumieniami permeatu rzędu 4000 barrer oraz dosyć niską selektywnością rozdzielenia 2.6 [14]. Modyfikacja tych membran poprzez impregnację cieczą jonową może pozwolić na uzyskanie membran SILM o dużej selektywności i przepuszczalności oraz opracowanie oszczędnych i bardziej efektywnych technologii rozdzielenia.

W pracy przedstawiono wyniki badań rozdzielenia CO_2/N_2 w SILMs otrzymanych poprzez impregnację podłoża membrany ceramicznej Inopor cieczami jonowymi.

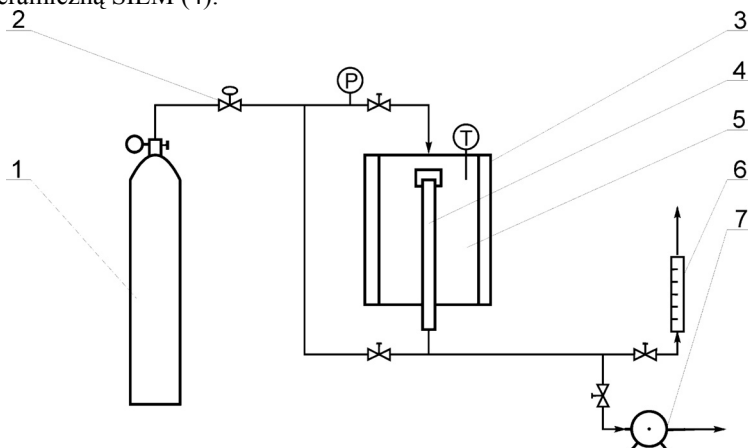
Podłoże ceramicznej membrany Inopor z naniesioną warstwą TiO_2 zostało wykonane z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o średnim rozmiarze porów 100 nm. Badane membrany miały postać rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm. Badano dwie metody impregnacji ceramicznego podłoża: powlekanie i zanurzanie.

Do badań wybrano ciecze jonowe $[\text{Emim}][\text{Ac}]$ oraz $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Ze względu na chemiczny charakter absorpcji określoną dużą pojemność sorpcji, znane własności i metody otrzymywania.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

2.1. STANOWISKO BADAWCZE

Stanowisko do badania procesów rozdziału gazów przedstawiono na rys. 1. Głównym elementem stanowiska jest moduł membranowy (5) z zamontowaną membraną ceramiczną SILM (4).



Rys. 1. Stanowiska badawcze: 1 - butla z gazem, 2 - reduktor ciśnienia, 3 - grzejnik, 4 - membrana SILM, 5 - komora badawcza, 6 - przepływomierz, 7 - pompa próżniowa.

Fig.1. Experimental setup: 1 - gas bottle, 2 - pressure valve, 3 - heater, 4 - SILM membrane, 5 - membrane module, 6 - flowmeter, 7 - vacuum pump.

Gaz z butli (1) poprzez zawór redukcyjny (2) podawany jest do termostатовanej komory badawczej (5) o średnicy 50 mm i długości 200 mm, wykonanej ze stali kwasoodpornej i wyposażonej w płaszcz grzewczy (3). W komorze (1) zamocowana jest membrana SILM (4), w postaci rurki o średnicy zewnętrznej 10 mm i długości 250 mm wykonanej z Al_2O_3 . Ciśnienie w komorze badawczej utrzymywano na stałym poziomie w zakresie 1 do 7 atm. nadciśnienia. Gaz przenika przez membranę i poprzez przepływomierz (6) wyprowadzany jest do otoczenia.

W czasie badań eksperymentalnych utrzymywano w komorze badawczej stałą temperaturę 20-60°C. Przed badaniami właściwymi aparaturę opróżniano z gazów pompą próżniową (7), a następnie wypełniano czystym gazem z butli (1).

2.2 WYBÓR NOŚNIKA SILM

Do badań wybrano mikrofiltracyjne membrany ceramiczne firmy INOPOR w postaci rurek wykonanych z Al_2O_3 o średnicach zewnętrznych 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm. Przebadano membrany z naniesioną od wewnątrz aktywną warstwę TiO_2 o wielkości porów 10, 30 i 100 nm.

2.3 SPOSÓB PRZYGOTOWANIA MEMBRAN SILM

Proces impregnacji materiału nośnika w cieczy jonowej może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod próżnią poprzez nanoszenie lub zanurzenie w cieczy jonowej.

Materiał ceramiczny impregnowano cieczą jonową metodą pokrywania i zanurzania. Metoda pokrywania (coating) polega na nanoszeniu na czystą i odtłuszczoną powierzchnię ceramiczną cieczy jonowej za pomocą pędzla. Nadmiar cieczy jonowej zbiera się z powierzchni rurki za pomocą bibuły, a następnie rurkę ceramiczną zostawia się do wyschnięcia (od 30 do 120 min). Proces nanoszenia powtarza się od 1 do 3 razy. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontroluje się metodą wagową.

Metoda zanurzania (soaking) polega na zanurzeniu czystej i odtłuszczonej rurki ceramicznej w cieczy jonowej na czas od 8 do 24 h. Po tym czasie rurkę wyciąga się z cieczy jonowej, a nadmiar cieczy usuwa się bibułą. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontroluje się metodą wagową.

Inną zastosowaną metodą impregnacji było nanoszenie cieczy jonowej na zewnętrzną powierzchnię membrany ceramicznej, zamontowanej w module membranowym, podłączonym do pracującej pompy próżniowej. Metoda ta pozwalała na lepsze (bardziej równomierne) wypełnienie porów powierzchni membrany cieczą jonową oraz eliminację możliwego uszkodzenia zaimpregnowanej membrany podczas montażu w module membranowym.

2.4 WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Badania doświadczalne wykonano na stanowisku badawczym, rys.1. W badaniach wykorzystano membrany ceramiczne firmy INOPOR z aktywną warstwą TiO_2 o średnicach porów 10, 30 i 100 nm, oznaczone symbolem A.

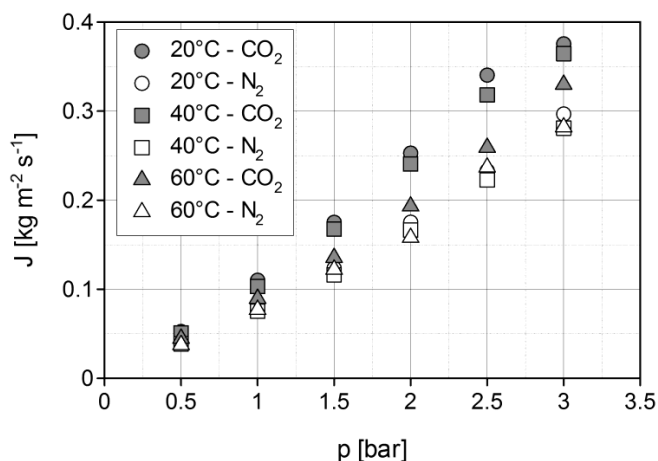
Powyższe membrany ceramiczne służyły do przygotowania ciekłych membran SILM poprzez impregnację wybranymi cieczami jonowymi: $[\text{Emim}][\text{Ac}]$ oraz $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Membrany ceramiczne po oczyszczeniu, wysuszeniu oraz odtłuszczeniu ważono. Po zamontowaniu w aparaturze badawczej mierzono masowe strumienie CO_2 i N_2 przechodzące przez daną rurkę ceramiczną przed impregnacją cieczą jonową.

Następnie rurki ceramiczne impregnowano cieczą jonową poprzez zanurzenie w cieczy jonowej lub poprzez pokrywanie. Po naniesieniu cieczy jonowej i wysuszeniu (ewentualnie osuszeniu bibułą) rurki ważono przed oraz po pomiarze. W ten sposób określano ilość cieczy jonowej wchłoniętej po impregnacji oraz utratę cieczy jonowej w trakcie pomiaru, co stanowiło o stabilności membrany przy danym ciśnieniu. W zależności od rodzaju materiału, rozkładu porów, lepkości cieczy jonowej przy wyższych ciśnieniach część cieczy jonowej jest wypychana z porów materiału ceramicznego, co powoduje pogorszenie działania membrany lub jej zniszczenie.

W trakcie pomiarów mierzono masowe strumienie gazów (J [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]) przechodzących przez otrzymaną membranę SILM oraz obliczano idealną selektywność α , dla czystych gazów CO_2 i N_2 [1, 4]. Wyniki badań doświadczalnych dla wybranych materiałów ceramicznych przedstawiono poniżej.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki pomiarów strumieni czystego azotu oraz czystego dwutlenku węgla płynących przez membranę A o średnicy porów 100 nm dla różnych temperatur.



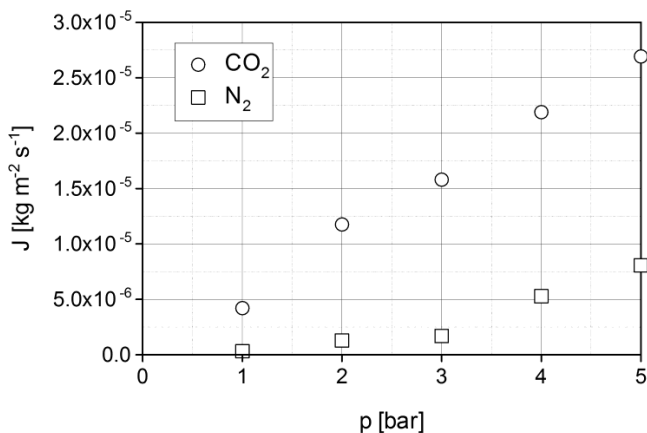
Rys.2. Porównanie strumieni masowych CO_2 i N_2 membrany ceramicznej A bez cieczy jonowej, w temperaturach 20, 40 i 60°C

Fig.2. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane without ionic liquid, at temperatures of 20, 40 and 60°C

Można zauważyć, że ze wzrostem temperatury strumienie CO_2 i N_2 nieznacznie maleją, a ich wartości są o kilka rzędów większe niż po pokryciu cieczą jonową.

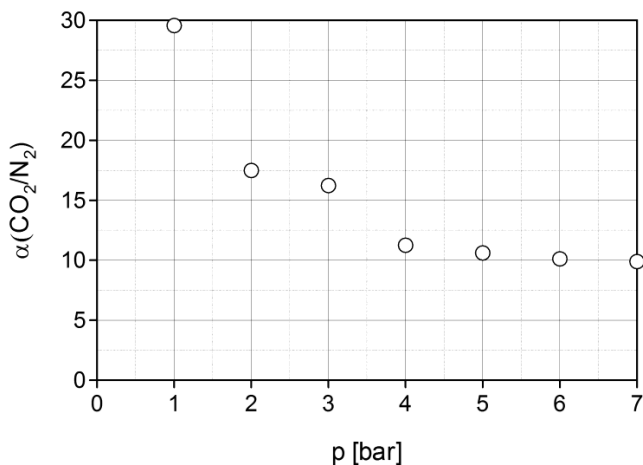
Na kolejnych rysunkach przedstawiono zależności strumienia N_2 i CO_2 oraz idealnej selektywności α od różnicy ciśnień dla SILM otrzymanych poprzez impregnację

cieczą jonową membran ceramicznych A (TiO_2) cieczą jonową $[\text{Emim}][\text{Ac}]$ w temperaturze 20°C . Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki dla membrany o średnicy porów 100 nm, na rys. 5 i 6 – 30 nm, a na rys. 7 i 8 – 10 nm.



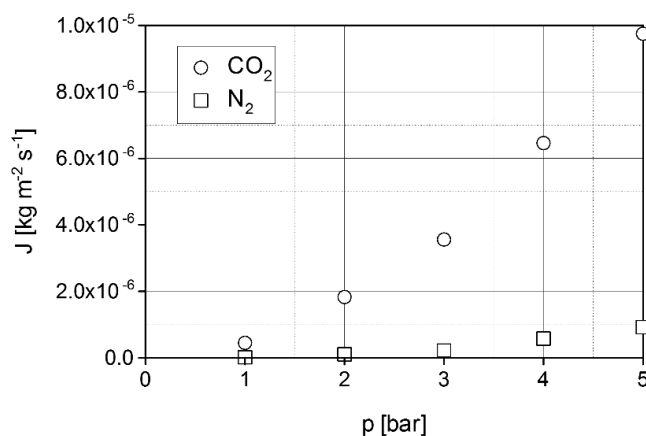
Rys.3. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, temperatura 20°C

Fig.3. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 100 nm, impregnated with $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, at temperature of 20°C



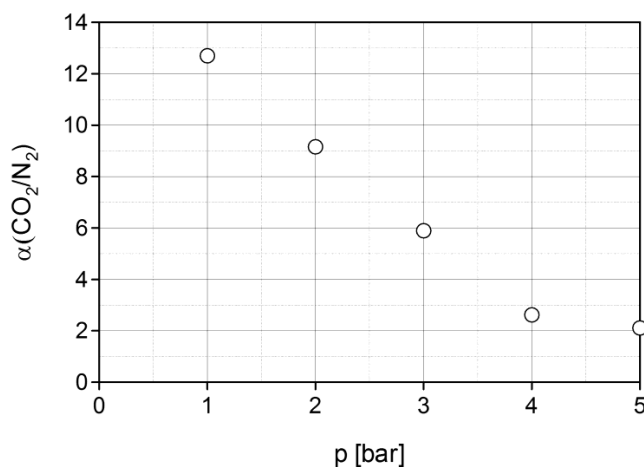
Rys.4. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, temperatura 20°C

Fig.4. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 100 nm, impregnated with $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, at temperature of 20°C



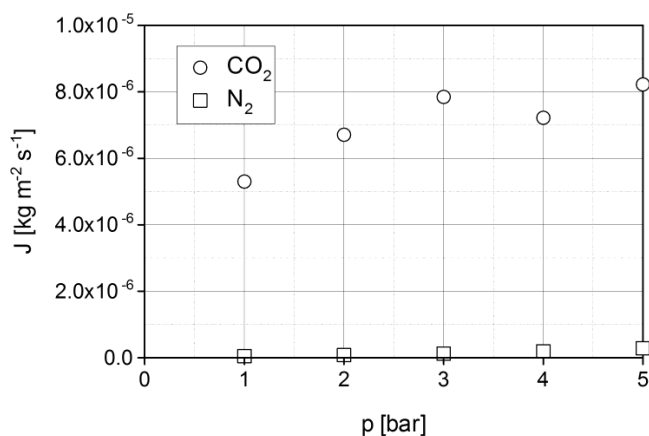
Rys.5. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig.5. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



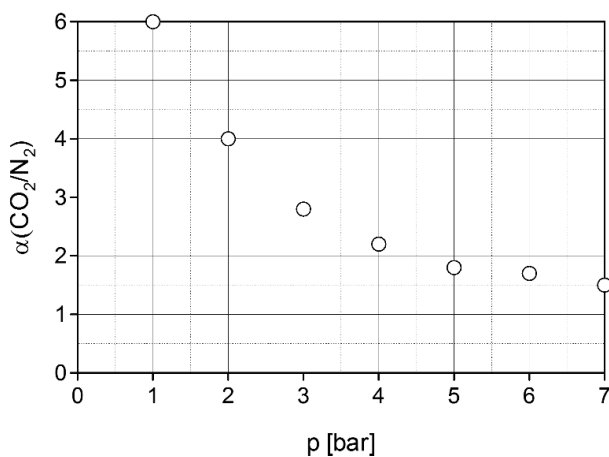
Rys.6. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig.6. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



Rys.7. Porównanie strumieni masy CO₂ i N₂ dla materiału ceramicznego A (TiO₂) o średnicy porów 10 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig.7. Comparison of CO₂ and N₂ mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C

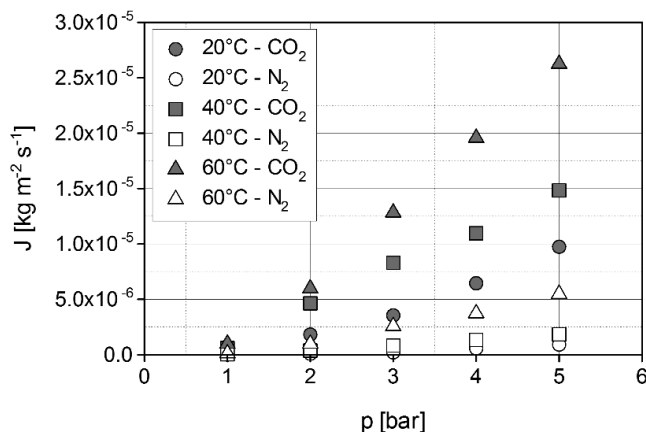


Rys.8. Porównanie selektywności rozdzielu (CO₂/N₂) dla materiału ceramicznego A (TiO₂) o średnicy porów 10 nm impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig.8. Comparison of the separation selectivity (CO₂/N₂) for ceramic material A with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C

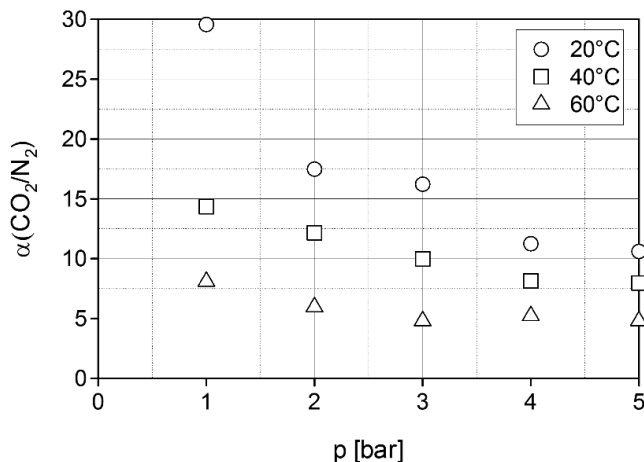
Analizując rys. 3 do 8 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem średnicy porów masowe natężenia przepływu oraz selektywności rozdzielu rosną.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono wpływ temperatury na wielkość strumienia masy CO_2 i N_2 przechodzącej przez membranę SILM i selektywność rozdzielu w zależności od ciśnienia.



Rys.9. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Ac], w temperaturach 20, 40 i 60°C

Fig.9. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20, 40 and 60°C

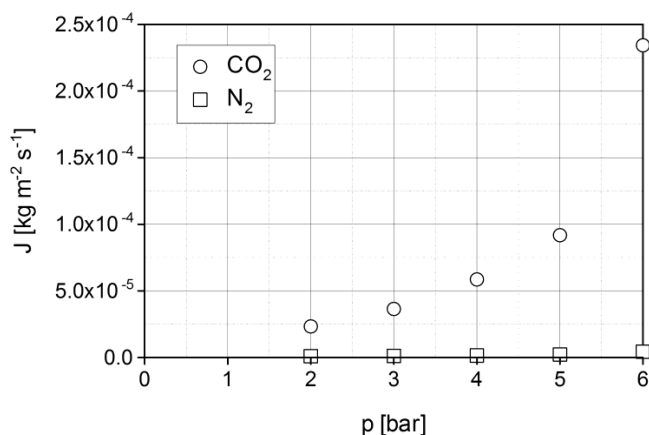


Rys.10. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Ac], w temperaturach 20, 40 i 60°C

Fig.10. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20, 40 and 60°C

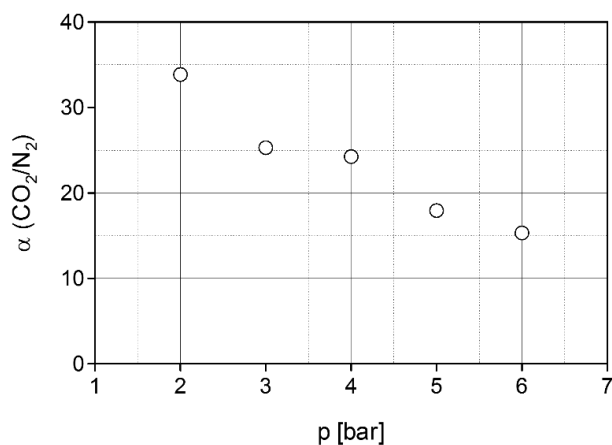
Dla badanej membrany SILM (średnica porów 100 nm, impregnowanej [Emim][Ac]) strumienie masowe CO_2 i N_2 rosną wraz ze wzrostem temperatury, natomiast mierzone selektywności rozdziálu CO_2/N_2 maleją.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono zależności strumienia N_2 i CO_2 płynących przez membranę oraz selektywności idealnej α od różnicy ciśnień dla SILM otrzymanych poprzez impregnację cieczą jonową membran ceramicznych A (TiO_2) cieczą jonową [Emim][Tf_2N] w temperaturze 20°C . Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono wyniki dla membrany o średnicy porów 100 nm, na rys. 13 i 14 – 30 nm, a na rys. 15 i 16 – 10 nm



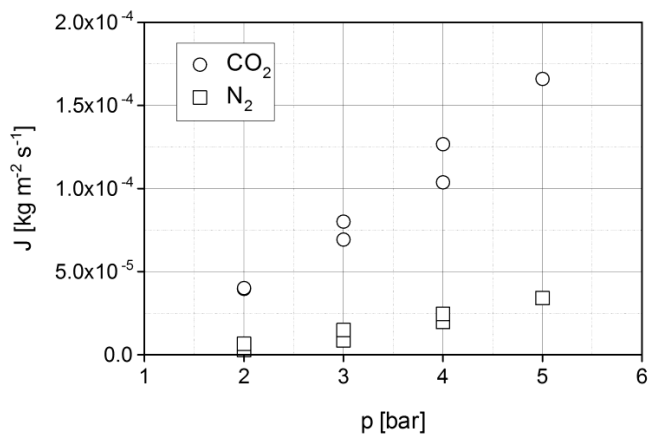
Rys.11. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego [Emim][Tf_2N], temperatura 20°C

Fig.11. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 100 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



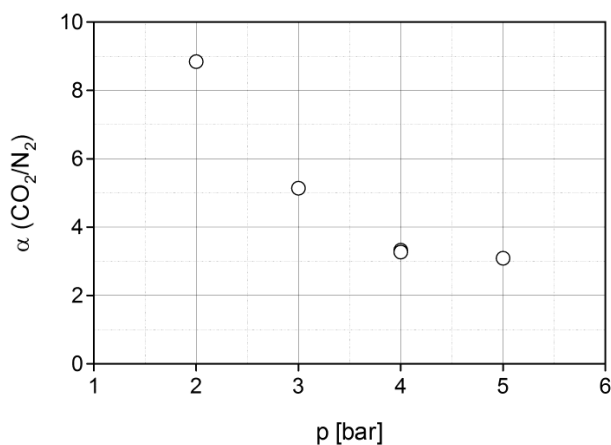
Rys.12. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 100 nm impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Tr}_2\text{N}]$, temperatura 20°C

Fig.12. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 100 nm, impregnated with $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, at temperature of 20°C



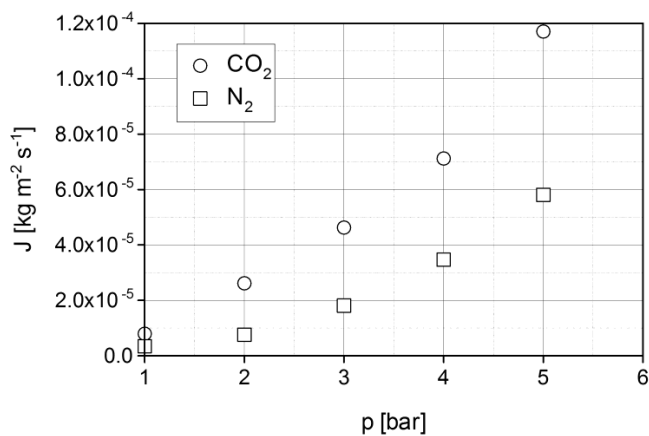
Rys.13. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Tr}_2\text{N}]$, temperatura 20°C

Fig.13. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 30 nm, impregnated with $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, at temperature of 20°C



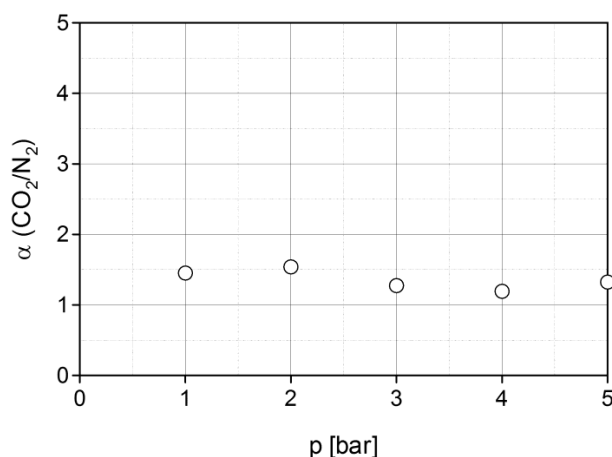
Rys.14. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Tf_2N], temperatura 20°C

Fig.14. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C



Rys.15. Porównanie strumieni masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 10 nm impregnowanego [Emim][Tf_2N], temperatura 20°C

Fig.15. Comparison of CO_2 and N_2 mass streams of A ceramic membrane with a pore diameter of 10 nm, impregnated with [Emim] [Ac], at temperature of 20°C

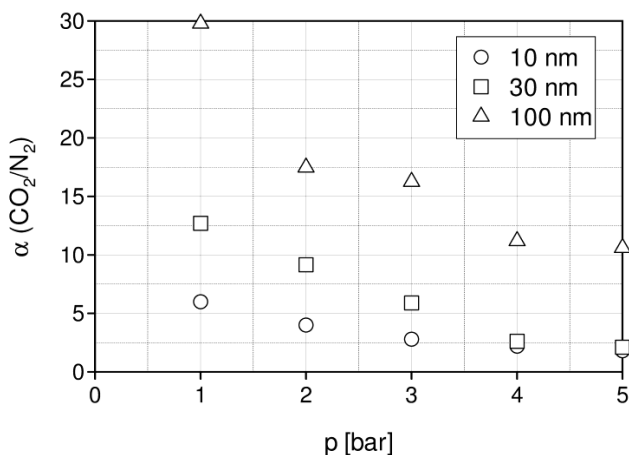


Rys.16. Porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 10 nm impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, temperatura 20°C

Fig.16. Comparison of the separation selectivity (CO_2/N_2) for ceramic material A with a pore diameter of 10 nm, impregnated with $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, at temperature of 20°C

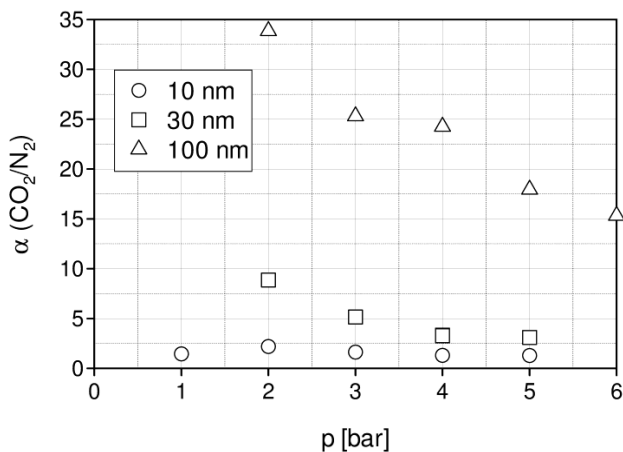
Wyniki pomiarów membran SILM otrzymanych przez impregnację materiału ceramicznego A (TiO_2) cieczą jonową $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, wskazują, że jedynie membrana SILM wykonana z materiału ceramicznego o średnicy porów 100 nm posiada właściwości separacyjne (α od 15 do 35). Pozostałe membrany SILM wykonane z materiału o średnicy porów 30 i 10 nm szybko traciły właściwości separacyjne wraz ze wzrostem ciśnienia (30 nm), lub w ogóle nie posiadały właściwości separacyjnych (10 nm).

Na kolejnych rysunkach przedstawiono zbiorcze porównania selektywności dla badanego materiału ceramicznego A (TiO_2) impregnowanego cieczami jonowymi $[\text{Emim}][\text{Ac}]$ (rys. 17) i $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (rys. 18)



Rys.17. Zbiórce porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicach porów 10, 30, 100 nm impregnowanego [Emim][AC], temperatura 20°C

Fig.17. Collective comparison of the separation selectivity (CO_2 / N_2) for ceramic material A (TiO_2) with pore diameters of 10, 30, 100 nm, impregnated with [Emim] [AC], temperature 20 °C

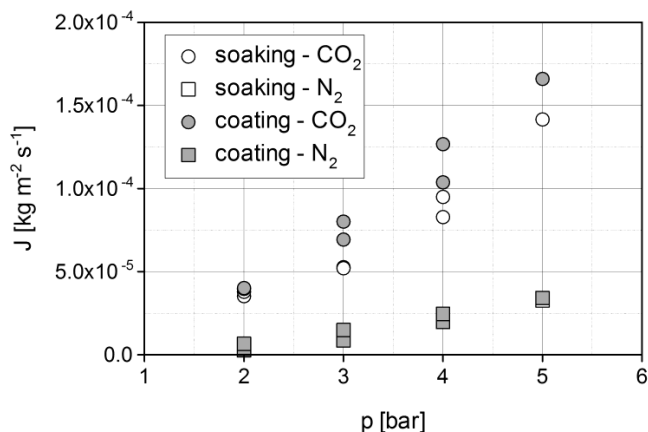


Rys.18. Zbiórce porównanie selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicach porów 10, 30, 100 nm impregnowanego [Emim][Tf₂N], temperatura 20°C

Fig. 18. Collective comparison of the separation selectivity (CO_2 / N_2) for A (TiO_2) ceramic material with pore diameters of 10, 30, 100 nm, impregnated with [Emim] [Tf₂N], temperature 20 °C

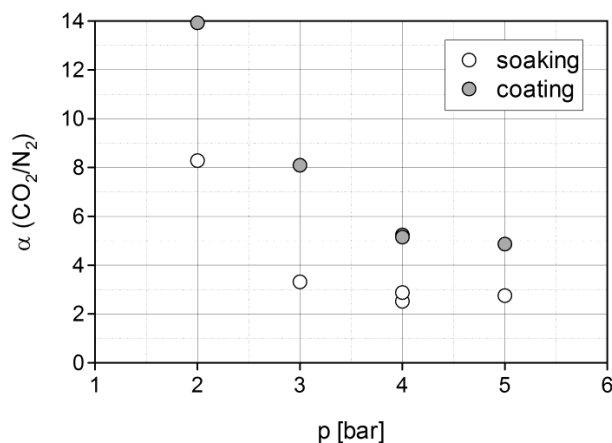
Porównując dane na rysunkach 17 i 18 można zauważyć, że największą selektywnością w obu przypadkach charakteryzowały się membrany o średnicach porów 100 nm. Membrany o średnicach porów 30 i 10 nm wykazywały znacząco słabsze własności separacyjne.

Na rys. 19 i 20 przedstawiono porównanie różnych metod impregnacji materiału ceramicznego A (TiO_2 , 30 nm).



Rys.19. Wpływ metody impregnowania membrany na strumienie masy CO_2 i N_2 dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Tf_2N], temperatura 20°C

Fig.19. Influence of the membrane impregnation method on CO_2 and N_2 mass flows for ceramic material A (TiO_2) with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Tf_2N], temperature 20°C



Rys.20. Wpływ metody impregnowania na selektywności rozdzielu (CO_2/N_2) dla materiału ceramicznego A (TiO_2) o średnicy porów 30 nm impregnowanego [Emim][Tf_2N], temperatura 20°C

Fig 20. Effect of the impregnation method on the separation selectivity (CO_2 / N_2) for ceramic material A (TiO_2) with a pore diameter of 30 nm, impregnated with [Emim] [Tf_2N], temperature 20°C

Wyniki badań wskazują, że metoda impregnacji cieczą jonową wpływa na właściwości badanych membran SILM. Membrany otrzymane metodą pokrywania (coating) charakteryzują się lepszymi własnościami separacyjnymi niż otrzymane metodą zanurzenia (soaking) (rys. 20) oraz mniejszymi oporami przepływu (rys. 19)

6. WNIOSKI

- Sposób nanoszenia (impregnacja) cieczy jonowej na podłoże ceramiczne ma duże znaczenie dla trwałości membrany. Grube powłoki SILM ograniczają przepuszczalność membrany, z kolei zbyt cienkie mogą przyczynić się do niestabilności i krótkiego okresu poprawnego działania membrany.
- Impregnacja membrany metodą wielokrotnego nanoszenia (coating) daje lepsze rezultaty (wyższy stopień rozdziału i większa przepuszczalność membrany) niż w przypadku metody zanurzenia (soaking).
- Wyniki badań wskazują, że badane materiały ceramiczne A (TiO_2), po impregnacji cieczami jonowymi wykazują własności separacyjne przy rozdziale mieszaniny gazów CO_2/N_2 . Selektowność idealna $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ wynosiła dla materiału ceramicznego A (TiO_2) impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, od 1,5 do 30, a dla materiału ceramicznego A (TiO_2) impregnowanego $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, od 1 do 35.
- Otrzymane wyniki wskazują, że membrany wykonane z materiału A (TiO_2) impregnowanego cieczami jonowymi $[\text{Emim}][\text{Ac}]$ oraz $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ wykazują podobne właściwości separacyjne. Wyższe wartości selektowności uzyskano dla membran o średnicy porów 100 nm. Dla membran o mniejszych średnicach porów uzyskano gorsze własności separacyjne
- Zaobserwowano, że wyższe ciśnienie gazu powodowało wydmuchiwanie cieczy jonowej z porów materiału ceramicznego, co prowadziło do zniszczenia membrany.

OZNACZENIA - SYMBOLS

barrer – jednostka przepuszczalności gazu ; $1 \text{ barrer} = 3.35 \times 10^{-16} (\text{mol m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-2})$

non-SI unit of gas permeability; $1 \text{ barrer} = 3.35 \times 10^{-16} (\text{mol m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-2})$

J – gęstość strumienia masy, $\text{kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$

mass flux, $\text{kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$

p – różnica ciśnień po obu stronach membrany, bar

pressure difference on both membrane sides, bar

$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ – selektowność membrany, wyrażona jako $J_{\text{CO}_2}/J_{\text{N}_2}$

ideal membrane selectivity, defined as $J_{\text{CO}_2}/J_{\text{N}_2}$

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Budzianowski W.M., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO_2 capture by absorption: a review, *Int. J. Global Warming*, Vol. 7, No. 2, 184-225.
- [2] Bara, J.E. (2016) Ionic liquids for post combustion CO_2 capture, In: *Absorption based post-combustion capture of carbon dioxide*, Edited by Paul H.M. Feron, Woodhead Publishing, Duxford U.K..
- [3] Luis, P., Neves, L.A., Afonso, C.A.M., Coelho, I.M., Crespo, J.G., Garea, A., Irabien, A. (2009) Facilitated transport of CO_2 and SO_2 through supported ionic liquid membranes (SILMs). *Desalination* 245, 485–493
- [4] Albo J., Tsuru T., 2014. Thin Ionic Liquid Membranes Based on Inorganic Supports with Different Pore Sizes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 8045–8056.
- [5] Zhang Y., Ji X., Xie Y., Lu X., 2016, Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation, *Applied Energy* 162, 1160-1170.
- [6] Santos E., Albo J., Irabien A., 2014. Acetate based supported ionic liquid membranes (SILMs) for CO_2 separation: Influence of the temperature, *J. Membr. Sci.*, 452, 277– 283.
- [7] Albo J., Yoshioka T., Tsuru T., 2014. Porous Al_2O_3/TiO_2 tubes in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid for CO_2/N_2 separation, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 440–448.
- [8] Sánchez Fuentes, C.E., Guzmán-Lucero, D., Torres-Rodríguez, M., Likhonova, N.V., Navarrete Bolanos, J., Olivares-Xometl, O., Lijanova, I.V. (2017) CO_2/N_2 separation using alumina supported membranes based on new functionalized ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 182, 59–68.
- [9] Shiflett, M.B., Yokozeki, A. (2009) Phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] [emim][Tri- fluoroacetate] mixtures. *J.Chem.Eng.Data* 54, 108–114.
- [10] Shiflett, M.B., Drew, D.W., Cantini, R.A. Yokozeki, A. (2010) Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Energy Fuels*, 24, 578-5789.
- [11] Karousos, D.S., Labropoulos, A.I., Sapalidis, A., Kanellopoulos, N.K., Iliev, B., Schubert, T.J.S., Romanos, G.E. (2017) Nanoporous ceramic supported ionic liquid membranes for CO_2 and SO_2 removal from flue gas. *Chemical Engineering Journal* 313, 777–790.
- [12] Pian, Ch., Shen, J., Liu, G., Jin, W. (2016) Ceramic hollow fiber-supported PDMS membranes for oxygen enrichment from air. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* DOI:10.1002/APJ.1972.
- [13] Rena, X. Jia, Y., Lua, X., Shi, T., Ma, S. (2018), Preparation and characterization of PDMS-D2EHPA extraction gel membrane for metal ions extraction and stability enhancement. *J.Membr. Sci.* 559, 159–169.
- [14] Sadrzadeh, M., Shahidi, K., Mohammadi, T. (2010) Synthesis and gas permeation properties of a single layer PDMS membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (1), 33–48.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI,

INVESTIGATION OF CO₂/N₂ SEPARATION EFFICIENCY ON SILMS BASED ON CERAMIC SUPPORT

In conventional methods of CO₂ removal from flue gases generally a reversible amine absorption processes is used. As an alternative gas separation on membranes in combination with ionic liquids (ILs), the so-called supported ionic liquid membranes (SILMs) are extremely attractive due to energy efficiency and compact equipment. The paper presents the experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes with active TiO₂ layer made by Inopor impregnated with different ionic liquids: 1-Ethyl-3-methylimidazolium ([Emim][Ac]) and 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Emim][Tf₂N]). The type of ceramic support used in SILMs membranes, as well as the support structure is very important to the stability of the membrane. Different ceramic tubes of 10 mm outer diameter and 250 mm length made of Al₂O₃ and TiO₂ were used to prepare supported ionic liquid membranes (SILMs). The performance of SILMs depends generally on impregnation method of ceramic support. Thick SILM layer decreases membrane permeability, but too thin SILM layer may reduce the performance and stability of the membrane. Two impregnation methods were used: coating and soaking. The investigations were carried out on the experimental setup shown in Fig.1 in the temperatures 20-60°C and the pressure range 1-7 bar. The measured carbon dioxide and nitrogen mass fluxes and ideal selectivities for the prepared SILMs based on investigated ceramic material were presented in Figs.2-18. The prepared SILM membranes are characterized by small mass fluxes and high ideal selectivities.

Received: 16.11.2020

Accepted: 14.12.2020

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, MAREK TAŃCZYK, JOLANTA JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS

ZASTOSOWANIE SEPARACJI MEMBRANOWEJ DO UZDATNIANIA BIOGAZU

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

Przeprowadzono analizę możliwości zatężania metanu pochodzącego z syntetycznych mieszanin gazowych o składzie zbliżonym do biogazu w komercyjnym module membranowym firmy Air Products. Przeprowadzono doświadczalne badania procesu permeacji czystego metanu i ditlenku węgla oraz badania separacji mieszanin CH_4/CO_2 zawierających 50 lub 60% obj. CH_4 . W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że moduł ten można zastosować do uzdatniania biogazu do biometanu.

Słowa kluczowe: separacja membranowa, biogaz, biometan

An analysis was carried out of the possibility of concentrating methane from a synthetic biogas in an Air Products membrane module. Experimental investigations concerning the permeation of pure gases and mixture of these gases containing 50 and 60 vol.% of methane and carbon dioxide, were carried out. An important conclusion from the investigation is that this module can be used for the upgrading of biogas to biomethane.

Keywords: membrane separation, biogas, biomethane

1. WPROWADZENIE

Nowoczesne technologie energetyczne stały się w ostatnich latach istotnym przedmiotem badań i innowacji. Wśród nich, uzdatnianie surowego biogazu do biometanu wydaje się być przyszłościowe i obiecujące, w szczególności biorąc pod uwagę możliwość zatłaczania wzbogaconego biogazu do sieci przesyłowej lub zastosowanie go w sektorze transportowym.

W Unii Europejskiej odnotowano w ostatnim dziesięcioleciu istotny wzrost udziału energii elektrycznej wytworzonej ze źródeł odnawialnych. Udział odnawialnych źródeł energii (OZE) w końcowym zużyciu energii brutto wyniósł w Polsce w 2018 r. ok. 11%, przy czym cel krajowy na 2020 r. wynosi 15% [1]. W przekazanym do Komisji Europejskiej „Krajowym planie na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030” Polska zobowiązała się między innymi do osiągnięcia 21-23% udziału OZE w finalnym zużyciu energii brutto w 2030 roku, uwzględniając w tym 14% udział OZE w transporcie [1].

Możliwość dotrzymania tych zobowiązań uzależniona jest od rozwoju energetyki rozproszonej.

Wytwarzanie energii ze słońca czy wiatru podlega ciągłym wahaniom wynikającym z nagłych zmian pogody czy pór dnia. Przy zwiększającej się ilości energii ze źródeł odnawialnych coraz bardziej istotna staje się elastyczność pozostałych elementów systemu energetycznego, które muszą szybko reagować na wahania podaży i popytu, utrzymując stabilność sieci. Nie jest to możliwe w elektrowniach węglowych, których nie można szybko włączać i wyłączać, ale taką możliwość daje, m.in., energetyka rozproszona oparta na biogazie. Energia z biogazu jest szczególnie użyteczna w skojarzonym wytwarzaniu energii elektrycznej i ciepła, gdyż biogaz należy do tzw. sterowalnych OZE. Dodatkowym atutem przemawiającym za biogazem jest możliwość magazynowania energii w biogazie lub w biometanie.

Aktualnie większość produkowanego w Europie biogazu spalana jest w agregatach kogeneracyjnych w celu produkcji energii elektrycznej i ciepła. Ze względu na to, że biogazownie budowane są w znacznej odległości od terenów zabudowanych, poziom wykorzystania wytworzonego ciepła jest niezadowalający. Alternatywą jest wzbogacanie biogazu do biometanu, jako nośnika energii. Technologie wzbogacania biogazu w dużej skali znalazły już praktyczne zastosowanie. Są to jednak duże instalacje, o wydajności kilkaset $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ biogazu i pracujące pod ciśnieniem wyższym niż 1 MPa [2,3]. W Polsce nie ma ani jednej instalacji produkującej biometan, chociaż potencjał energetyczny naszego sektora rolno-spożywczego w zakresie wytwarzania biogazu szacuje się na ponad 7,8 mld m^3 rocznie [1]. W Polsce przeważają małe gospodarstwa rolne, przydatna byłaby zatem technologia produkcji biometanu o wydajności kilku $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ biogazu. Powstanie rodzimej technologii uzdatniania surowego biogazu i produkcji biometanu przyczyniłoby się do rozwoju energetyki rozproszonej, a jednocześnie stanowiłoby dopełnienie ekologicznego cyklu, który łączy gospodarkę odpadami z produkcją czystej energii i biopaliwami transportowymi.

W niniejszej pracy omówiono niektóre z problemów towarzyszących wzbogacaniu biogazu do biometanu oraz dokonano wstępnej oceny przydatności modułu PRISM PA1020 firmy Air Products z membraną polisulfonową do realizacji takiego procesu. Przeprowadzono w związku z tym doświadczalne badania permeacji czystych gazów wchodzących w skład biogazu, a więc metanu i ditlenku węgla. Otrzymany współczynnik permeacji ditlenku węgla porównano z wartością tego współczynnika uzyskaną w latach wcześniejszych. Pozwoliło to na ocenę stopnia starzenia się posiadanej membrany polimerowej. Przeprowadzono także badania separacji dwuskładnikowych mieszanin gazowych (CH_4 i CO_2) w celu określenia wpływu ciśnienia i składu mieszaniny wejściowej na proces wzbogacania biogazu w metan.

2. OD BIOGAZU DO BIOMETANU

Biogaz jest produktem ubocznym biologicznego rozkładu substancji organicznych w warunkach beztlenowych. Źródłem biogazu są składowiska odpadów, oczyszczalnie

ścieków oraz biogazownie, które przetwarzają odpady rolnicze lub odpady pochodzące z przemysłu spożywczego. Istotny wpływ na ilość i jakość wytwarzanego biogazu mają zarówno ilość i jakość substancji poddawanych procesowi fermentacji, jak i warunki procesowe. Różnice w składzie i wartościach kalorycznych biogazu pochodzącego z różnych źródeł przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład i wartość kaloryczna biogazu [4]
Table 1. Composition and calorific value of biogas [4]

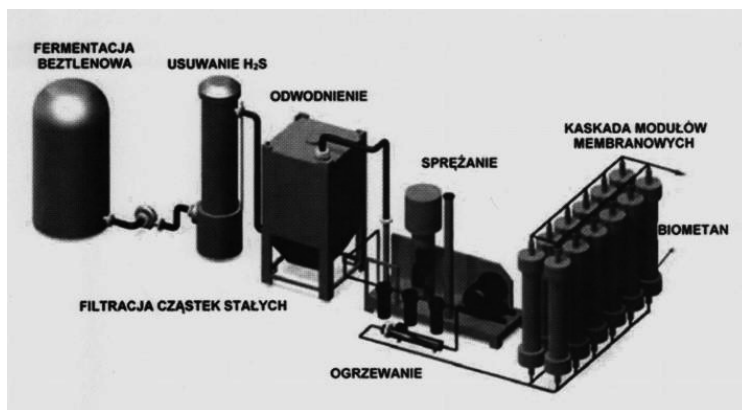
Składnik biogazu	Jednostka	Składowiska odpadów	Oczyszczalnie ścieków	Biogazownie rolnicze
Metan	%	45 ÷ 65	57 ÷ 65	53 ÷ 85
Ditlenek węgla	%	25 ÷ 35	32 ÷ 37	14 ÷ 48
Tlen	%	< 3	< 1	< 1
Azot	%	10 ÷ 20	0,2 ÷ 0,4	0,5 ÷ 7,5
Siarkowodór	ppm	15 ÷ 428	24 ÷ 8 000	10 ÷ 30 000
Benzen	mg m ⁻³	0,1 ÷ 36	0,1 ÷ 5,0	< 300
Toluen	mg m ⁻³	10 ÷ 287	0,1 ÷ 5,0	< 300
Wartość opałowa	MJ m ⁻³	16 ÷ 23,5	20,5 ÷ 23,5	18,7 ÷ 30,6

Głównymi składnikami biogazu są metan i ditlenek węgla, a w przypadku gazu wysypiskowego także azot. Podobieństwo chemiczno-fizyczne biogazu do gazu ziemnego pozwala na jego wykorzystanie jako zamiennika tego gazu. Warunkiem takiego zastosowania jest standaryzacja biogazu, tj. uzyskanie biometanu o stałej wartości opałowej, zbliżonej do kaloryczności gazu ziemnego, poprzez obniżenie stężenia CO₂ i innych śladowych zanieczyszczeń. W Polsce jakość gazu ziemnego dostarczanego do odbiorcy reguluje Rozporządzenie Ministra Gospodarki [5]. W tabeli 2 przedstawiono skład i wartość kaloryczną przesyłanego w Polsce gazu ziemnego.

Tabela 2. Skład i wartość kaloryczna gazu ziemnego w Polsce [6]
Table 2. Composition and calorific value of natural gas in Poland [6]

Składnik	Jednostka	Typ gazu ziemnego		
		Ls	Lw	E
Metan	%	71	79	97,8
Ditlenek węgla	%	1	0,5	0,2
Azot	%	27	19,5	1
Etan, propan, butan	%	1	1	1
Wartość opałowa	MJ m ⁻³	≥ 24,0	≥ 27,0	≥ 31,0

Największym problemem jest obecność w biogazie śladowych ilości siarkowodoru, gdyż zawarta w biogazie para wodna tworzy z H_2S związki o charakterze korozyjnym. Nieprzestrzeganie wymagań jakościowych biometanu może prowadzić do wzrostu kosztów eksploatacyjnych, przyspieszonego zużycia urządzeń, wzmożonej ich korozji, a z czasem awarii. Dopuszczalna ilość zanieczyszczeń w biometanie zależy od jego przeznaczenia: biometan stosowany w silnikach samochodowych może zawierać zwykle od 50 do 100 ppm H_2S [7], natomiast załączany do sieci gazu ziemnego – tylko do 5 ppm H_2S [7-9]. Na rys. 1 przedstawiono kolejne etapy przygotowania biogazu do membranowego procesu wzbogacania go w metan.



Rys. 1. Schemat wzbogacania biogazu w metan [10]

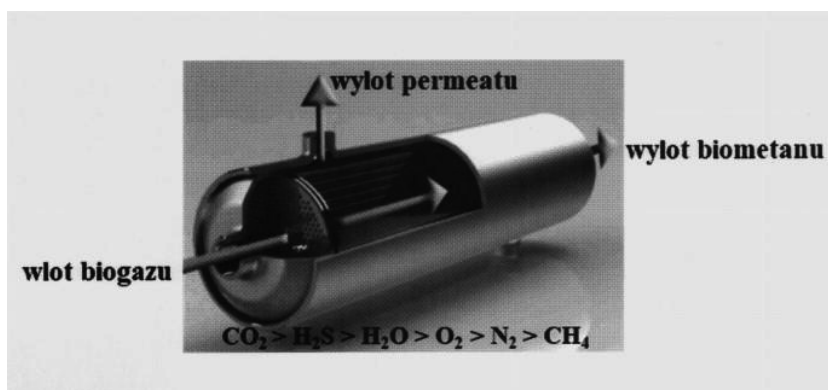
Fig. 1. Scheme of biogas upgrading to biomethane [10]

Uzdatnianie biogazu do biometanu poprzez usunięcie ditlenku węgla prowadzi się z reguły na drodze absorpcji, adsorpcji, separacji kriogenicznej lub membranowej. Obecnie priorytetem dla przemysłu stały się działania zmierzające do radykalnego zmniejszenia energochłonności procesów technologicznych i ograniczenia ich szkodliwego wpływu na środowisko. Bezodpadowe oczyszczanie strumieni gazowych, recykling surowców i ograniczenie zużycia energii jest możliwe między innymi dzięki zastosowaniu technik membranowych. W przeciwieństwie do klasycznych metod, procesy membranowe cechują się zwartą zabudową modułów, łatwym powiększaniem skali procesu prowadzonego w sposób ciągły, niskim zużyciem energii (co wynika z braku przejść międzyfazowych) oraz brakiem konieczności stosowania dodatkowych sorbentów [2,3,11-15]. Jako ograniczenia w upowszechnianiu procesów membranowych do uzdatniania biogazu wymienia się zarówno konieczność sprężania gazu do ciśnień 10-20 bar [2,3], jak i wstępnego przygotowania biogazu [1,3,10]. Innym ważnym problemem jest brak w Polsce uregulowań prawnych dotyczących biometanu jako paliwa transportowego. Tymczasem to właśnie produkcję biometanu wyraźnie promuje kluczowa dla branży OZE Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z 11 grudnia 2018 r. [16]. Podstawową korzyścią wynikającą z zastosowania

biometanu, jako paliwa do napędu silników spalinowych, jest ochrona środowiska. Pojazdy napędzane biometanem lub sprężonym gazem ziemnym emitują o wiele mniej spalin, pyłów i innych toksycznych zanieczyszczeń. Dlatego wykorzystanie biometanu, jako nośnika energii dla środków transportu, może być zarówno jednym z elementów ograniczenia negatywnego wpływu transportu na środowisko, jak i walki ze smogiem.

3. WZBOGACANIE BIOGAZU W METAN W MODULE PRISM PA1020 FIRMY AIR PRODUCTS

Do uzdatniania biogazu w metan metodami membranowymi stosuje się najczęściej membrany polimerowe wykonane z octanu celulozy, poliimidu, polisulfonu lub poliwęglanu [2,3,11,14]. Na rys. 2 pokazano rozdział strumieni oraz względną przenikalność składników biogazu w modułach polimerowych.

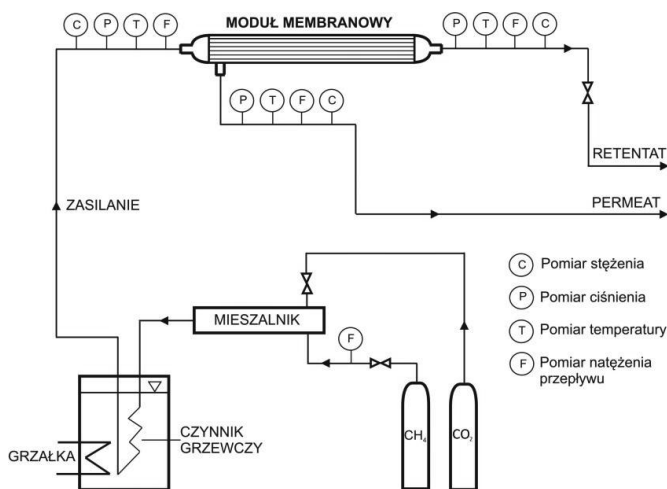


Rys. 2. Rozdział składników biogazu w module membranowym [10]
Fig. 2. Separation of biogas components in the membrane module [10]

Można zauważyć, że biometan pozostaje po stronie wysokiego ciśnienia, co jest ogromną zaletą w przypadku stosowania separacji wielostopniowej.

3.1 APARATURA BADAWCZA

Badania permeacji czystych gazów oraz separacji mieszanin gazowych przeprowadzono w instalacji badawczej, której schemat przedstawiono na rys. 3. Szczegółowy opis instalacji przedstawiono w pracy [17]. W badaniach wykorzystano polimerowy moduł membranowy z włóknami pustymi typu PRISM PA1020 firmy Air Products. Warstwę aktywną membrany stanowi modyfikowany polisulfon.



Rys. 3. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej

Fig. 3. Experimental setup

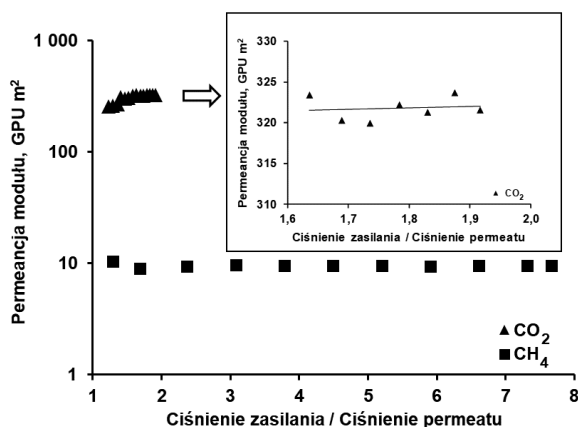
3.2 METODYKA I ZAKRES BADAŃ

W czasie badań permeacji czystych gazów mierzono i kontrolowano natężenie przepływu, ciśnienie i temperaturę w strumieniu zasilającym, retentacie i permeacie. Dla każdego czystego składnika wyznaczono iloczyn współczynnika permeacji i powierzchni modułu, który nazwano permeancją modułu. W przypadku badań separacji mieszanin gazowych, technicznie czyste gazy (CH_4 i CO_2) pobierano z butli ciśnieniowych poprzez zawory regulacyjne i kierowano, w odpowiednich proporcjach, do mieszalnika. Strumień gazu, poprzez mieszalnik i termostat, wprowadzano do wnętrza włókien modułu membranowego. Część gazu przechodziła przez materiał membrany do przestrzeni międzywłóknowej, skąd była odbierana jako permeat. Reszta gazu odprowadzana była z modułu jako retentat. W badaniach separacji mieszanin gazowych mierzono i kontrolowano te same parametry co w przypadku badań permeacji czystych gazów, a dodatkowo mierzono skład ilościowy gazu w każdym strumieniu za pomocą mikrochromatografu gazowego firmy Varian. Badania przeprowadzono dla mieszanin CH_4/CO_2 zawierających 50 lub 60% obj. CH_4 , a natężenie przepływu gazu zasilającego wynosiło $0,04 \text{ kmol h}^{-1}$. Przy zadanej temperaturze zmieniano ciśnienie zasilania w zakresie 1,15–7,5 bar (abs) za pomocą reduktora gazowego. Ciśnienie po stronie permeatu wynosiło ok. 1 bar (abs). Górna granica ciśnienia gazu zasilającego uwarunkowana była ograniczeniami zastosowanej aparatury kontrolno-pomiarowej.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1 CZYSTE GAZY

Na rys. 4 przedstawiono w postaci graficznej wyniki permeancji modułu dla czystych gazów (CO_2 , CH_4), dla natężenia przepływu równego $0,04 \text{ kmol h}^{-1}$ i w temperaturze 295 K.



Rys. 4. Zależność permeancji modułu od stosunku ciśnień
Fig.4. Module permeance vs. the feed to permeate pressure ratio

Z przedstawionego wykresu wynika, że lepiej permeującym gazem był ditlenek węgla. Można zauważyć, że w przypadku CO_2 permeancja modułu stopniowo rosła wraz ze wzrostem stosunku ciśnień, by ustabilizować się ostatecznie na stałym poziomie równym $322 \pm 1,4 \text{ GPU m}^2$. Powyżej stosunku ciśnień równego 1,8 punkty eksperymentalne bardzo dobrze układają się wzdłuż linii prostych równoległych do osi odciętych. Oznacza to, że permeancje modułu były stałe w danej temperaturze i niezależne od ciśnienia. W przypadku CO_2 już przy stosunku ciśnień równym 1,92, cały gaz przeszedł na stronę permeatu. Można zatem powiedzieć, że testowany moduł w przypadku separacji ditlenku węgla będzie pracował w zakresie niskich ciśnień gazu zasilającego. Dla metanu również można zauważyć niewielkie odchylenia permeancji dla najniższych stosunków ciśnień. Jednak już przy stosunku ciśnień około 2,3 uzyskano stałą wartość permeancji CH_4 równą $9,47 \pm 0,06 \text{ GPU m}^2$. Idealny współczynnik separacji CO_2/CH_4 wynosi zatem 34,0.

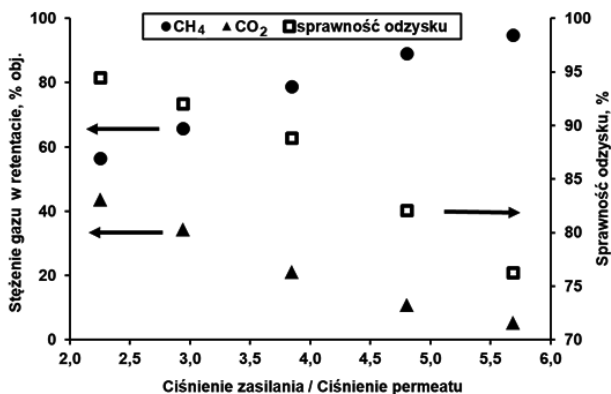
Właściwości separacyjne membran polimerowych mogą się zmieniać pod wpływem takich czynników jak ilość i rodzaj permeujących składników, rzeczywisty czas pracy membrany, ciśnienie zasilania, lub po prostu z upływem czasu. Przyjmuje się, że żywotność membran dostępnych na rynku wynosi 3–5 lat [11,18,19], a przepuszczalność może spaść o co najmniej 30% w pierwszych 3–4 latach życia membrany [11]. Moduł

PRISM PA1020 był wykorzystywany przez 8 lat w różnych procesach separacji. Stwierdzono, że w tym czasie współczynnik permeancji modułu dla CO_2 zmniejszył się o 8,8%. W związku z tym można powiedzieć, że właściwości separacyjne badanej membrany uległy umiarkowanym zmianom.

Ditlenek węgla jest gazem, który może zwiększyć elastyczność łańcucha polimeru i doprowadzić do plastyfikacji membrany. Takie uplastycznienie zwykle pogarsza selektywność membrany [20-23]. Jeśli to zjawisko ma miejsce, obserwuje się paraboliczną zależność przepuszczalności CO_2 od ciśnienia, co wykazali Adewole i in. [23] dla membrany polisulfonowej. W naszym laboratorium nie zaobserwowano plastyfikacji membrany wywołanej ditlenkiem węgla (rys. 4).

4.2 MIESZANINY GAZOWE

Wyniki badań separacji mieszanin gazowych dla mieszanin zawierających 50% i 60% obj. CH_4 w CO_2 , dla natężenia przepływu gazu zasilającego równego $0,04 \text{ kmol h}^{-1}$ przedstawiono w postaci graficznej na rys. 5 i 6.

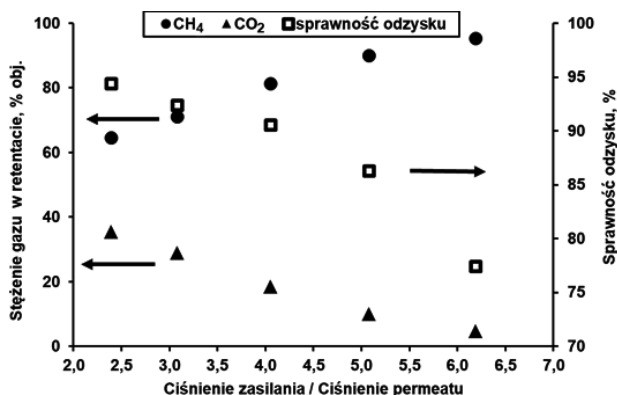


Rys. 5. Efektywność procesu separacji dla mieszaniny zawierającej 50% CH_4

Fig. 5. The efficiency of the separation process for the mixture containing 50% CH_4

Z przedstawionych wykresów wynika, że wraz ze wzrostem stosunku ciśnień rośnie stężenie metanu w produkcie, ale jednocześnie spada sprawność jego odzysku. Stwierdzono, że dla stosunku ciśnień równego 5,7 możliwe jest zwiększenie stężenia metanu z 50% obj. do prawie 95% obj. przy 76% sprawności odzysku. Dla mieszaniny zasilającej zawierającej 60% obj. CH_4 można uzyskać produkt zawierający ponad 95% obj. CH_4 przy 77% sprawności odzysku, ale dla stosunku ciśnień równego 6,2. Tak więc zmiana składu mieszaniny zasilającej z 50% na 60% obj. CH_4 spowodowała wzrost stosunku ciśnień o 8,8%, na potrzeby uzyskania produktu o podobnych parametrach. W module firmy Air Products możliwe jest osiągnięcie wysokich stężeń metanu w produkcie (95% obj.) przy umiarkowanym, jak na wzbogacanie biogazu, stosunku ciśnień.

Jednak w produkcji pozostaje około 5% CO₂. W związku z tym otrzymany biometan nie może zastąpić gazu ziemnego (zob. tabela 2). W celu dalszego usuwania ditlenku węgla z biometanu należałoby zastosować separację wielostopniową. Teoretyczna analiza wielostopniowych układów do separacji CO₂/CH₄, jak również usuwanie siarkowodoru z biogazu, jest przedmiotem dalszych badań.



Rys. 6. Efektywność procesu separacji dla mieszaniny zawierającej 60% CH₄

Fig. 6. The efficiency of the separation process for the mixture containing 60% CH₄

WNIOSKI

- W celu oceny właściwości transportowych modułu membranowego PRISM PA1020, przeprowadzono badania współczynników permeacji czystych gazów wchodzących w skład biogazu, czyli metanu i ditlenku węgla. Stwierdzono, że lepiej permeującym składnikiem jest CO₂, a więc CH₄ pozostaje pod wysokim ciśnieniem.
- Na podstawie przeprowadzonych badań separacji syntetycznych mieszanin gazowych o składzie zbliżonym do biogazu stwierdzono, że możliwe jest zwiększenie stężenia metanu w produkcie z 50% obj. do prawie 95% obj. dla natężenia przepływu gazu zasilającego równego 0,04 kmol h⁻¹ i stosunku ciśnień równym 5,7. Jednak w produkcji dalej pozostaje około 5% CO₂, co powoduje, że otrzymany biometan wymaga dalszego uzdatniania.
- Zauważono, że skład gazu zasilającego nie wpływa znacząco na skład produktu. Oznacza to, że pewne wahania składu biogazu z rzeczywistych biogazowni nie będą wpływały na skład otrzymywanego biometanu.

- Określenie potencjalnych możliwości zastosowania komercyjnego modułu PRISM PA1020 firmy Air Products, jako jednego ze stopnia kaskady membranowej, jest pierwszym krokiem w opracowaniu małoskalowej i ekonomicznie opłacalnej technologii uzdatniania surowego biogazu do biometanu.

OZNACZENIA – SYMBOLS

<i>E</i>	– gaz ziemny wysokometanowy typu E (dawniej GZ-50) E-type high-methane natural gas (formerly GZ-50)
<i>Ls</i>	– gaz ziemny zaazotowany typu Ls (dawniej GZ-35) Ls nitrogen-rich natural gas (formerly GZ-35)
<i>Lw</i>	– gaz ziemny zaazotowany typu Lw (dawniej GZ-41,5) Lw nitrogen-rich natural gas (formerly GZ-41.5)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] <https://www.gov.pl/web/aktywa-panstwowe/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu-na-lata-2021-2030-przekazany-do-ke>, dostęp: 04.11.2020.
- [2] Angelidaki I., Treu L., Tsapekos P., Luo G., Campanaro S., Wenzel H., Kougias P., 2018. Biogas upgrading and utilization: current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, 36, 452-466. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.
- [3] Kárászová M., Sedláková Z., Izák P., 2015. Gas permeation processes in biogas upgrading: a short review. *Chemical Papers*, 69 (10), 1277-1283. DOI: 10.1515/chempap-2015-0141.
- [4] Holewa J., Kukulska-Zajac E., 2012. Analiza możliwości wprowadzenia biogazu do sieci przesyłowej. *Nafta-Gaz*, 8, 523-529.
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. Dz. U. nr 133 poz. 891.
- [6] <http://pgnig.pl/dla-domu/poradnik/czym-jest-gaz-ziemny>, dostęp: 05.11.2020.
- [7] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Ziemiński K., Wolf W., 2015. Praktyczne metody usuwania siarkowodoru. Cz. II. Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych. *Acta Innovations*, 15, 57-71.
- [8] Ahmad M., Peters T., Konnertz N., Visser T., Téllez C., Coronas J., Fila V., de Vos W., Benes N., 2020. High-pressure CO₂/CH₄ separation of Zr-MOFs based mixed matrix membranes. *Sep. Purif. Technol.*, 230, 115858. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115858.
- [9] Harrigan D., Lawrence III J., Reid H., Rivers J., O'Brien J., Sharber S., Sundell B., 2020. Tunable sour gas separations: Simultaneous H₂S and CO₂ removal from natural gas via crosslinked telechelic poly(ethylene glycol) membranes. *J. Membr. Sci.*, 602, 117947. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117947.
- [10] <http://www.airproducts.com.pl/~media/Files/PDF/microsites/biogas/en-pb-sales-brochure.pdf?la=pl-PL>, dostęp: 05.11.2020
- [11] Baker R., Low B., 2014. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromol.*, 47, 6999-7013. DOI: 10.1021/ma501488s.
- [12] Ning X., Koros W., 2014. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid polyimide for nitrogen/methane separation. *Carbon*, 66, 511-522. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.028.
- [13] Carreon M., 2018. Molecular sieve membranes for N₂/CH₄ separation. *J. Mater. Res.*, 33 (1), 32-43. DOI: 10.1557/jmr.2017.297.
- [14] Chmielewski A., Urbaniak A., Palige J., Roubinek O., Wawryniuk K., Dobrowolski A., 2019. Membrane installation for biogas enrichment – field tests and system simulation. *Chem. Proc. Eng.*, 40 (2), 235-260. DOI: 10.24425/cpe.2019.126116.

- [15] Khan I., Othman M., Hashim H., Matsuura T., Ismail A., Rezaei-DashtArzhandi M., Azelee I., 2017. Biogas as a renewable energy fuel – a review of biogas upgrading, utilization and storage. *Energy Conv. Manag.*, 150, 277–294. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.08.035.
- [16] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001>, dostęp: 05.11.2020.
- [17] Warmużński K., Jaschik M., Tańczyk M., Wojdyła A., Janusz-Cygan A., Soltys E., 2016. Badania procesu rozdziału mieszaniny metan - azot w komercyjnych modułach membranowych. *Prace Naukowe IICh PAN*, 20, 117–125. <http://www.iich.gliwice.pl/index.php/pl/zeszyt-20-2016>.
- [18] White L., Wei X., Pande S., Wu T., Merkel T., 2015. Extended flue gas trials with a membrane-based pilot plant at a one-ton-per-day carbon capture rate. *J. Membr. Sci.*, 496, 48–57. DOI:10.1016/j.memsci.2015.08.003.
- [19] Kusuma V.A., Li Z., Hopkinson D., Luebke D.R., Chen S., 2016. Evaluating the energy performance of a hybrid membrane-solvent process for flue gas carbon dioxide capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 11329–11337, DOI:10.1021/acs.iecr.6b01656.
- [20] Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman B.D., Pinnau, I., 2006. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, pp. 1–47.
- [21] Duthie X., Kentish S.E., Powell C., Nagai K., Qiao G., Stevens G., 2007. Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes. *J. Membr. Sci.*, 294, 40–49, DOI:10.1016/j.memsci.2007.02.004.
- [22] Scholes C.A., Chen G.Q., Stevens G.W., Kentish S.E., 2010. Plasticization of ultra-thin polysulfone membranes by carbon dioxide. *J. Membr. Sci.*, 346, 208–214, DOI:10.1016/j.memsci.2009.09.036.
- [23] Adewole J., Ahmad A., Ismail S., Leo C., 2013. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 17, 46–65, DOI:10.1016/j.ijggc.2013.04.012.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, MAREK TAŃCZYK, JOLANTA JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOLTYS

THE BIOGAS UPGRADING BY MEMBRANE SEPARATION

Modern energy technologies have become an important subject of research and innovation in recent years. Among them, the treatment of raw biogas into biomethane seems to be future-oriented and promising, particularly given the possibility of injecting enriched biogas into the natural gas transportation network or using it in the transport sector. Distributed energy sources based on biogas are particularly useful in the cogeneration of electricity and heat, as biogas belongs to the so-called Controlled Renewable Energy Sources (RES). An additional advantage related to biogas is the possibility to store energy in biogas or biomethane.

This paper discusses some of the problems associated with biogas upgrading to biomethane and makes an initial assessment of the applicability of Air Products' PRISM PA1020 module with a polysulphon membrane for this process. Therefore, experimental studies were carried out on the permeation of the pure gases that are main component of biogas, i.e. methane and carbon dioxide, and on the separation of its mixtures with a composition similar to biogas. These experimental studies were carried out in a laboratory installation, presented in Fig. 3. A detailed description of the installation is presented in the paper [17]. For each pure component the product of permeance and module surface area was determined, which was called the module permeance. The results of the research are presented in Fig. 4. It was found that in the case of CO₂,

the module permeance gradually increased with the increase in pressure ratio to finally stabilize at a constant level of 322 ± 1.4 GPU m^2 . For methane, a constant module permeance of 9.47 ± 0.06 GPU m^2 was obtained. The ideal separation coefficient for CO_2/CH_4 is therefore 34.0. The obtained module permeance of carbon dioxide was compared with the value of this coefficient obtained in previous years. It was found that during 8 years the module permeance coefficient for CO_2 decreased by 8.8%. Therefore, it can be said that the separation properties of the tested membrane have changed moderately.

Studies on the enrichment of methane in biogas were carried out for synthetic binary mixtures containing 50 and 60 vol.% CH_4 and CO_2 . At a given temperature, the feed gas pressure was varied in the range of 1.15-7.5 bar (abs). The pressure on the permeate side was about 1 bar (abs). The results of the research are presented in graphical form in Fig. 5 and 6. It was found that it is possible to increase the concentration of methane in the product from 50 vol.% to almost 95 vol.% for the flow rate of the feed gas equal to 0.04 kmol h^{-1} and the pressure ratio equal to 5.7. However, about 5 vol.% CO_2 remains in the product, thus the obtained biomethane require further treatment. It has been noted that the composition of the feed gas does not significantly affect the composition of the product. This means that certain fluctuations in the composition of biogas from actual biogas plants will not affect the composition of the biomethane obtained.

The verification of the prospective applicability of Air Products' commercial PRISM PA1020 module as one of the steps in the membrane cascade, is the first step in the development of a small-scale and economically viable technology for upgrading raw biogas to biomethane.

Received: 16.11.2020

Accepted: 4.12.2020

ELŻBIETA SZCZYRBA, AGNIESZKA GĄSZCZAK, ANNA SZCZOTKA, HANNA KOLARCZYK, BOŻENA JANUS

WPLYW NIKLU NA WZROST SZCZEPU *STENOTROPHOMONAS MALTOLPHILIA* KB2 W OBECNOŚCI FENOLU

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

Wykonano eksperymenty mające na celu zbadanie wzrostu komórek szczepu KB2 w obecności niklu, przy zastosowaniu fenolu jako źródła węgla i energii. Przeprowadzane badania potwierdziły hamujący wpływ niklu na wzrost badanego szczepu nawet dla niskich stężeń tego metalu.

Słowa kluczowe: nikiel, wzrost bakterii, fenol

The influence of nickel on the growth of KB2 strain was tested for different concentrations of metal in the presence of phenol as the sole carbon and energy source. The inhibition effect of nickel on bacterial growth was confirmed even for low concentration of tested metal.

Keywords: nickel, bacterial growth, phenol

1. WPROWADZENIE

Metale ciężkie to pierwiastki w większości występujące naturalnie w środowisku. Niestety, ich ilość wraz z rozwojem przemysłu, wzrasta w sposób niekontrolowany. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) podaje, że w Stanach Zjednoczonych 40% składowisk odpadów niebezpiecznych jest zanieczyszczonych jednocześnie związkami organicznymi i metalami ciężkimi co znacznie utrudnia usuwanie tych zanieczyszczeń metodami biologicznymi [1]. Do metali ciężkich zalicza się: miedź, kobalt, chrom, żelazo, cynk, ołów, selen, rtęć, mangan, nikiel, molibden, wanad i wolfram. Są to pierwiastki charakteryzujące się masą właściwą większą od $4,5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a ich liczba atomowa znajduje się pomiędzy 22 i 34, oraz 40 a 52. Cechuje je wysoka temperatura wrzenia i topnienia oraz dobra przewodność cieplna i elektryczna oraz wykazują właściwości redukujące [2,3].

Metale można podzielić na dwie grupy: takie, które odgrywają ważną rolę w procesach życiowych bakterii oraz takie, które są dla nich nieistotne. Niektóre z nich (między innymi chrom, nikiel, magnez, cynk) są niezbędne mikroorganizmom do życia. Metale te są wykorzystywane przez mikroorganizmy do procesów redoks i sta-

bilizowania cząsteczek poprzez interakcje elektrostatyczne. Stanowią one składniki różnych enzymów oraz biorą udział w regulacji ciśnienia osmotycznego. Do grupy metali, które nie mają biologicznego znaczenia dla mikroorganizmów, a często są dla nich toksyczne, zaliczamy między innymi srebro, aluminium, miedź i ołów [1].

Obecność metali w otoczeniu w znaczący sposób wpływa na wiele procesów mikrobiologicznych takich jak: metabolizm metanu, wzrost, przemiany azotu i siarki, dehalogenację i procesy redukujące. Toksyczność metali najczęściej przypisywana jest wiązaniu jonów metali ciężkich do grup sulfhydrylowych w kluczowych enzymach, co przyczynia się do zmniejszenia biodegradacji związków organicznych [4].

Jednym z najczęściej występujących metali ciężkich jest nikiel. Pierwiastek ten jest uwalniany do środowiska przez różne gałęzie przemysłu takie jak: przemysł galwanizerski, papierniczy, stalownie, fabryki nawozów sztucznych i rafinerie. Wykorzystuje się go do produkcji powłok galwanicznych, sprzętu laboratoryjnego, elektrod, baterii, stali stopowych itp. Do atmosfery nikiel jest emitowany w procesie spalania węgla i paliw płynnych. Duże stężenie niklu może być szkodliwe dla zdrowia i może powodować inhibicję enzymów oksydacyjnych, włóknienie płuc, obrzęk nerek, nudności, wymioty, biegunkę, zapalenie skóry oraz bóle w klatce piersiowej. Udowodniono również rakotwórcze działanie tego metalu oraz wywoływanie alergii kontaktowych [2, 3, 5].

Nikiel zaliczany jest do pierwiastków niezbędnych do wzrostu mikroorganizmów, jednak w nadmiarze staje się dla nich toksyczny, co w efekcie prowadzi zarówno do zahamowania wzrostu mikroorganizmów, jak i inhibicji procesu biodegradacji [6]. Dane literaturowe wskazują, że obecność niklu w środowisku najczęściej wpływa hamująco na wzrost mikroorganizmów, przykładem mogą być szczepy *Vibrio fluvialis* i *Pseudomonas fluorescens* wyizolowane przez Asitok i współpracowników oraz *Ochrobacterium* sp. P1 i *Bacillus* sp. P19 opisane przez Zhong i współpracowników [6, 7]. W wyniku coraz powszechniejszego występowania metali ciężkich w środowisku, niektóre szczepy zaadaptowały się do nowych warunków wytwarzając mechanizmy odporności na wysokie stężenia metali ciężkich [1]. Sposobem mikroorganizmów na zmniejszenie toksyczności metali ciężkich jest wytwarzanie przez komórki biosurfaktantów, substancji powierzchniowo czynnych zmniejszających napięcie powierzchniowe pomiędzy wodą i powietrzem, niemieszalnymi cieczami oraz cieczami i ciałami stałymi. Zarówno szczep P1 jak i P19 miały zdolność do wytwarzania biosurfaktantów, co wspomagało biodegradację toluenu dzięki obniżeniu toksyczności metali ciężkich [1, 7, 8].

Nikiel jest pierwiastkiem bardzo często spotykanym w odpadach powstałych w wyniku działalności zakładów chemicznych. Składowanie odpadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi bez żadnych zabezpieczeń prowadzi do skażenia wód gruntowych i powierzchniowych. Przykładem może być staw Kalina w Świętochłowicach całkowicie zanieczyszczony odciekami z hałdy utworzonej przez odpady powstałe w wyniku działalności Zakładów Chemicznych „Hajduki”. Działalność tych zakładów opierała się na destylacji smoły węglowej, produkcji węglopochodnych w tym fenolu,

naftalenu, benzenu, produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych oraz produkcji farb i lakierów. Odpady poprodukcyjne w postaci zafenolowanych szlamów wapiennych, odpadów po produktach smolistych, osadów z oczyszczalni ścieków, żużli z zakładowej kotłowni oraz inne niebezpieczne produkty uboczne utworzyły ogromną hałdę, która spowodowała skażenie otaczającego ją środowiska. Badania wód w okolicy hałdy pozwoliły stwierdzić, że przekroczone są tam dopuszczalne normy pH, przewodności elektrolitycznej, ogólnego węgla organicznego, jonu amonowego, fenoli, węglowodorów aromatycznych, arsenu, chromu, cynku i niklu. Wielokrotnie podejmowano próby rekultywacji zanieczyszczonego terenu, jednak mimo poniesionych ogromnych nakładów finansowych prace nie zakończyły się sukcesem. Staw Kalina nadal jest silnie zanieczyszczony, a normy stężenia fenoli są przekroczone 30 tysięcy razy. Przekroczone normy niklu stwierdzono również w rzece Stole przepływającej w pobliżu Zakładów Chemicznych Tarnowskie Góry, a śródroczne stężenia niklu przekraczały środowiskowe normy również w zlewniach Przemszy, Gostyni (dorzecze Wisły), Kłodnicy, Małej Panwi i Olzy (dorzecze Odry). Natomiast ponad normatywne stężenia fenolu stwierdzono między innymi w rejonie zakładów „Organika Jaworzno” w potoku Wąwolnica, przed ujściem do Białej Przemszy [9, 10, 11].

Biodegradacja fenolu jest uznawana za wydajną, przyjazną dla środowiska metodę usuwania fenolu, dodatkowo korzystną ze względów ekonomicznych. Jak przedstawiono we wcześniejszych pracach. Szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 skutecznie degradował fenol oraz 4-chlorofenol w układzie kometabolicznym z fenolem jako substratem wzrostowym [12, 13, 14]. W prezentowanej pracy sprawdzono wpływ obecności niklu na wzrost komórek szczepu KB2, co jest pierwszym etapem badań mającym określić wpływ metali ciężkich na biodegradację fenolu.

2. MATERIAŁY I METODY

W czasie badań zastosowano szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, przechowywany pod numerem E-113197 w kolekcji VTT w Finlandii, a pozyskano go z kolekcji Zespołu Biochemii i Genetyki Mikroorganizmów Instytutu Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

W eksperymentach wykorzystano komórki przystosowane wcześniej do wzrostu z fenolem jako źródłem węgla i energii. Materiał biologiczny namnażano w kolbach Erlenmayera w wytrząsarce inkubacyjnej Innova (New Brunswick) w temperaturze 30°C i wytrząsaniem 300 rpm. Skład wykorzystanej pożywki mineralnej oraz roztworu pierwiastków śladowych TMS (ang. *Trace Mineral Solution*) opisano we wcześniejszej pracy [12]. Aby zapewnić komórkom niezbędną do procesów życiowych ilość węgla codziennie dodawano nową dawkę fenolu. Po 5 dniach hodowli materiał biologiczny zwirowywano i przechowywano w 4°C.

Przed przystąpieniem do testów sporządzano zawiesinę bakterii w pożywce mineralnej, o absorbancji początkowej wynoszącej 0,2. Stosowano tę samą pożywkę i TMS co w trakcie namnażania materiału biologicznego. Hodowle prowadzono w kolbach

Erlenmayera w wytrząsarce inkubacyjnej Innova. Przez czas trwania eksperymentów utrzymywano stałą temperaturę i szybkość wytrząsania wynoszące odpowiednio 30°C i 300 rpm. Objętość zawiesiny w kolbach wynosiła 300 ml. Do każdej kolby dodawano fenol jako substrat wzrostowy, uzyskując stężenie początkowe fenolu 50 lub 100 g·m⁻³.

Nikiel dodawano w postaci wodnego roztworu soli NiSO₄·7H₂O. W 100 µl tego roztworu było zawarte 10 mg niklu.

Zmiany ilości komórek mikroorganizmów oznaczano metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr HACH 3900), poprzez pomiar absorbancji zawiesiny (długość fali λ=550 nm).

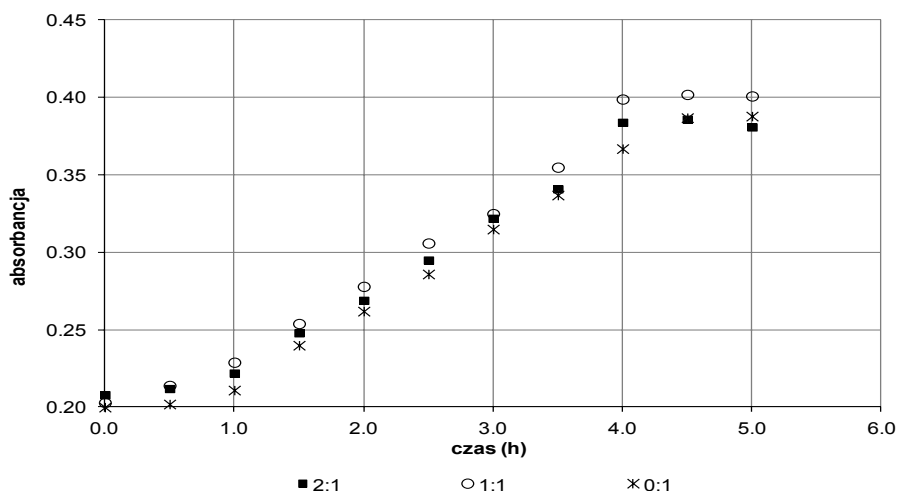
Pomiar absorbancji wykonywano co 30 min, natomiast na koniec badań potwierdzano całkowitą degradację fenolu poprzez zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Próbkę po pobraniu z kolb wirowano, a następnie supernatnat przefiltrowywano przy użyciu filtra strzykawkowego (0,2 µm) i rozcieńczano wodą w stosunku 1:1. Przygotowane w ten sposób próbki poddawano analizie chromatograficznej. Wykorzystano w tym celu chromatograf firmy Waters, wyposażony w pompę gradientową Waters 1525, dwufalowy detektor UV-VIS Waters M2487, oraz kolumnę z odwróconym układem faz (Spherisorb ODS 2, 5µm, 150×4,6 mm). Eluentami był metanol oraz 1% wodny roztwór kwasu octowego (40:60 (v:v)). Szybkość przepływu cieczy wynosiła 1 ml·min⁻¹. Pomiar wykonywano przy długości fali λ=272 nm.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W niniejszym opracowaniu opisano rezultaty badań dotyczących wpływu obecności niklu na wzrost komórek szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 z wykorzystaniem fenolu jako źródła węgla. We wcześniejszych pracach dowiedziono, że komórki KB2 efektywnie degradują fenol wykorzystując go jako źródło węgla i energii [12, 13, 14]. Ponieważ dane literaturowe wskazywały, że obecność metali ciężkich w środowisku ma duży wpływ na procesy życiowe mikroorganizmów oraz biodegradację substancji organicznych sprawdzono, czy obecność niklu oddziałuje na wzrost szczepu KB2.

W tracie prac wstępnych stwierdzono, że nikiel powodował wytrącanie się soli fosforanowych, a powstający osad zaburzał pomiar absorbancji, co uniemożliwiało na określenie wpływu niklu na wzrost ilości komórek KB2. Rutynowo stosowana w hodowli *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 pożywka zawierała 3,78 g·dm⁻³ Na₂HPO₄ × 12H₂O oraz 0,5 g·dm⁻³ KH₂PO₄. W czasie badani wpływu metali ciężkich na biodegradację fenolu Nakamura i Sawada stosowali pożywkę zawierającą fosforany w postaci 0,5 g·dm⁻³ KH₂PO₄, a Kotresha i Vidyasagar dodawali 6,3 g·dm⁻³ K₂HPO₄ oraz 1,82 g·dm⁻³ KH₂PO₄ [15, 16]. Duże dysproporcje stężeń fosforanów w stosowanych przez badaczy pożywkach sugerowały, że aby uniknąć wytrącania się osadu w trakcie badań, można przeprowadzić eksperymenty z zastosowaniem pożywki mineralnej o obniżonej zawartości fosforanów. W celu zmniejszenia zawartości fosforanów przy-

gotowano stosowaną standardowo pożywkę oraz pożywkę bez soli fosforanowych, a następnie zmieszano je w różnych proporcjach (pożywka bez PO_4^{3-} : pożywka stosowana standardowo): 0:1, 1:1, 2:1. Przeprowadzenie serii eksperymentów z wykorzystaniem tak przygotowanych pożywek pozwoliło stwierdzić, że obniżenie stężenia soli fosforanowych w pożywce, poprzez rozcieńczenie jej pożywką bez fosforanów w stosunku 1:2, nie wpływa na wzrost bakterii i dodatkowo eliminuje wytracanie soli fosforanowych (rys.1). Sandrin i Maier w swojej pracy podkreślają, że istotnym czynnikiem wpływającym na biodegradację jest biodostępność metali w pożywce. Obecność soli fosforanowych jak i soli siarczanowych powodowało redukcję stężenia metali w pożywce, w efekcie zmniejszała się ilość jonów metali ciężkich dostępnych dla bakterii [4]. Dlatego też, redukcja zawartości fosforanów w pożywce w trakcie eksperymentów mających na celu określenie wpływu niklu na wzrost szczepu KB2, pozwoliła na zwiększenie biodostępności niklu dla badanych komórek. Jednocześnie, w mieszaniu reakcyjnej, znajdowała się ilość jonów PO_4^{3-} niezbędna komórkom KB2 do przeprowadzania procesów życiowych.



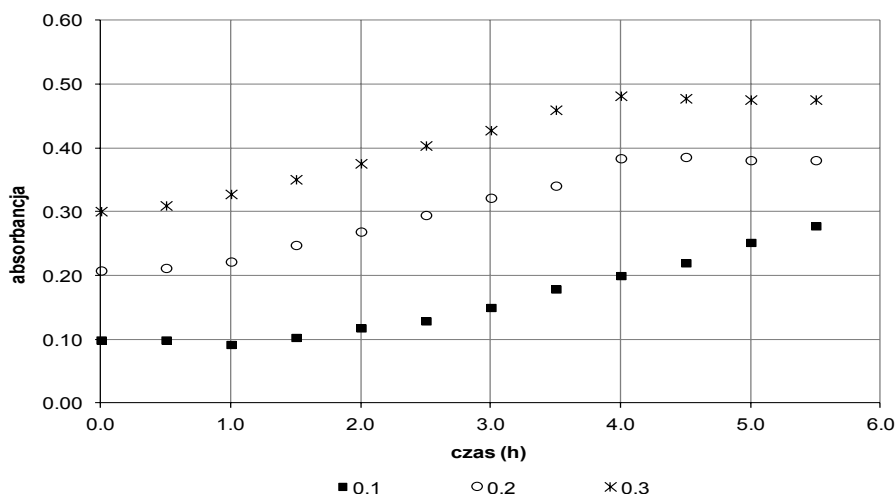
Rys. 1. Wpływ zawartości fosforanów w pożywce na wzrost komórek szczepu KB2 po zmieszaniu pożywki bez PO_4^{3-} i standardowej pożywki w stosunku 2:1, 1:1 i 0:1

Fig. 1. Influence of phosphates on KB2 strain growth after mixing medium without PO_4^{3-} with standart medium in proportion 2:1, 1:1 i 0:1

Innym czynnikiem wymienianym w literaturze wpływającym na biodostępność niklu było pH, którego zmiany są często prezentowanym sposobem obniżenia toksyczności metali ciężkich. Sandrin i współpracownicy opisali, że nawet niewielkie zmiany pH pożywek, zawierających w swoim składzie fosforany, powodują spadek rozpuszczalności metalu obniżając tym samym jego stężenie w roztworze. Jednak w przypadku szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 optymalny odczyn pH mieścił się

w zakresie od 6 do 7. Podwyższenie lub obniżenie pH powoduje znaczący spadek zarówno szybkości wzrostu komórek KB2 jak i biodegradacji fenolu [14].

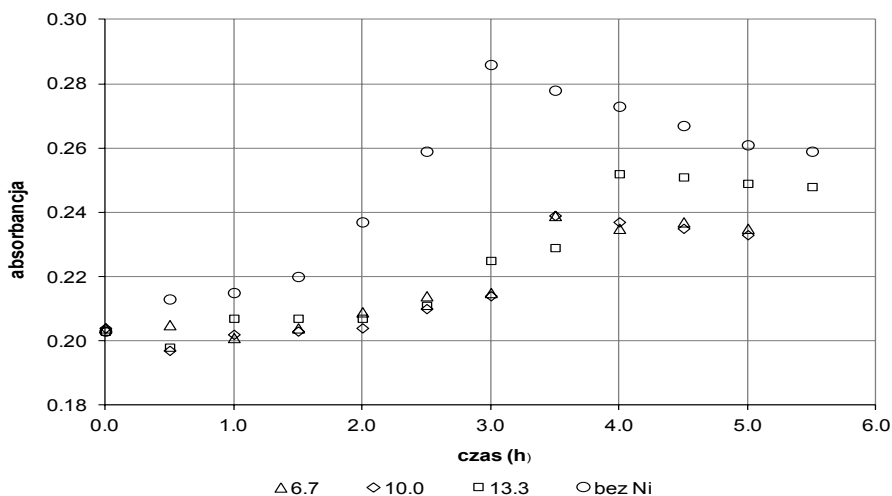
W toku eksperymentów dobrano początkowe stężenie komórek w zawiesinie, przeprowadzając testy dla trzech absorbancji początkowych wynoszących 0,1, 0,2 oraz 0,3. Na podstawie uzyskanych wyników badań, stwierdzono, że optymalną absorbancją początkową była Abs_0 wynosząca 0,2. W przypadku, gdy absorbancja początkowa wynosiła 0,1 obserwowano znaczne wydłużenie czasu niezbędnego do osiągnięcia maksymalnego wzrostu liczby bakterii i całkowitej degradacji fenolu. Natomiast zwiększenie Abs_0 do 0,3 nie skróciło czasu trwania wzrostu, ani nie zwiększyło tempa biodegradacji fenolu, a jednocześnie wymagało użycia większej ilości materiału biologicznego. Dla Abs_0 wynoszącej 0,2 ilość biomasy w mieszaninie reakcyjnej była optymalna dla przeprowadzanych eksperymentów (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ absorbancji początkowej na wzrost komórek szczepu KB2

Fig. 2. Influence of initial absorbance on the growth of KB2 strain.

Przeprowadzono serię badań dla początkowego stężenia fenolu wynoszącego $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ oraz różnych stężeń niklu: 6,7, 10 i $13,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Otrzymane w toku eksperymentów wyniki nie pozwoliły na zaobserwowanie wyraźnej zależności pomiędzy wzrostem komórek KB2, a zastosowanym stężeniem niklu (rys. 3). W kolejnych badaniach stężenie początkowe fenolu zwiększono do $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, przy którym zmiany zawartości niklu w mieszaninie reakcyjnej wyraźnie wpływały na wzrost badanego szczepu.



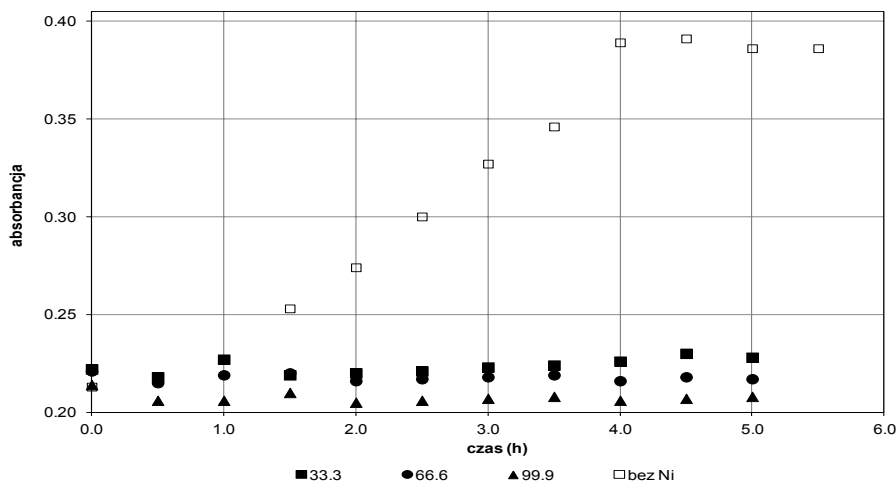
Rys. 3. Wpływ różnych stężeń niklu na (6,7; 10; 13,3 g·m⁻³) wzrost szczepu KB2 dla początkowego stężenia fenolu wynoszącego 50 g·m⁻³

Fig. 3. Effect of different concentration of nickel (6,7; 10; 13,3 g·m⁻³) on the growth of KB2 strain. Initial phenol concentration was 50 g·m⁻³

Zasadniczą część badań prowadzono przy stężeniu fenolu 100 g·m⁻³ oraz przy różnych stężeniach niklu. Do mieszaniny hodowlanej wprowadzano takie ilości wodnego roztworu soli NiSO₄·7H₂O, aby otrzymać stężenia niklu w zakresie od 6,7 do 99,9 g·m⁻³. Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono wzrost absorbancji w czasie, co obrazuje przyrost liczby komórek, po dodaniu różnych objętości roztworu niklu w obecności fenolu jako źródła węgla. Na podstawie wykresów zależności absorbancji od czasu trwania reakcji można było zaobserwować, że nikiel miał duży wpływ na wzrost komórek KB2. Badany szczep wykazywał dużą wrażliwość na obecność niklu, który nawet w niewielkim stężeniu, w znaczący sposób powodował zmniejszenie przyrostu liczby komórek. W eksperymentach, w których stężenie niklu w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 30 g·m⁻³ obserwowano silną inhibicję wzrostu komórek KB2. Po zakończeniu każdego z eksperymentów przeprowadzano analizę chromatograficzną próbek na zawartość fenolu i na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że fenol w obecności niklu jest całkowicie degradowany przez testowany szczep. Hamujący wpływ niklu na wzrost komórek udowodnili wcześniej Zhong i współpracownicy. W swojej pracy opisali dwa szczepy (P1 i P19), wyizolowane z próbek wody pobranej z delty Żółtej Rzeki. Badania miały na celu określenie zdolności do biodegradacji węglowodorów w obecności niklu i ołowiu. Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić, że zarówno nikiel jak i ołów powodują inhibicję wzrostu szczepu P1, a wraz ze wzrostem stężenia metali ciężkich obserwowano słabszy wzrost badanych mikroorganizmów. Badacze stwierdzili, że już stężenie niklu wynoszące 0,1 mM powodowało

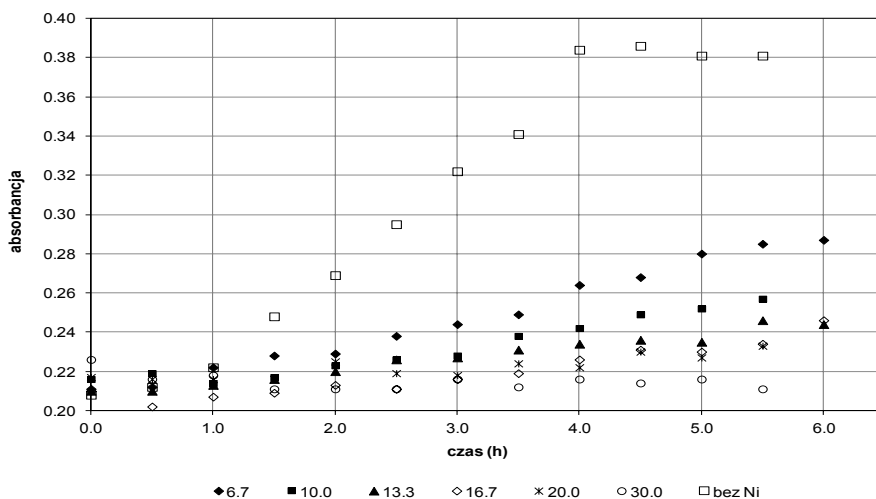
inhibicję wzrostu, lecz jednocześnie przyspieszało degradację toluenu, co pozwalało sądzić, że pewne enzymy produkowane przez komórki P1, są aktywowane przez nikiel i zwiększały tempo degradacji toluenu. Niewielkie dawki niklu powodowały natomiast przyspieszenie tempa wzrostu szczepu P19, co sugerowało, że metale ciężkie były kluczowymi składnikami niektórych białek w tym enzymów. Natomiast po przekroczeniu granicznego stężenia niklu powyżej wartości dobrze tolerowanej przez komórki, metal ten hamował wzrost komórek P19 [7].

Wpływ niklu na wzrost szczepów *Pseudomonas fluorescens* i *Vibrio fluvialis* przedstawili w swojej pracy Asitok i współpracownicy. Stwierdzili, że stężenie niklu wynoszące 1,17 mM gwałtownie obniżało właściwą szybkość wzrostu komórek *Pseudomonas fluorescens* z 0,447 h⁻¹ do 0,186 h⁻¹ i *Vibrio fluvialis* z 0,443 h⁻¹ do 0,185 h⁻¹. Wzrost komórek obu szczepów przy stężeniu 2,34 mM był całkowicie zahamowany [6]. Na podstawie danych literaturowych oraz wyników uzyskanych podczas przeprowadzonych testów, można stwierdzić, że nikiel wykazywał silne właściwości inhibujące wzrost szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 oraz wielu innych gatunków mikroorganizmów.



Rys. 4. Wpływ różnych stężeń niklu (33,3; 66,6; 99,9 g·m⁻³) na wzrost szczepu KB2.

Fig. 4. Effect of different concentrations (33,3; 66,6; 99,9 g·m⁻³) of nickel on the growth of KB2 strain



Rys. 5. Wpływ różnych stężeń niklu (6,7; 10; 13,3; 16,7; 20; 30 g·m⁻³) na wzrost szczepu KB2 dla początkowego stężenia fenolu wynoszącego 100 g·m⁻³

Fig. 5. Effect of different concentration of nickel (6,7; 10; 13,3; 16,7; 20; 30 g·m⁻³) on the growth of KB2 strain. Initial phenol concentration was 100 g·m⁻³

WNIOSKI

- Szczep KB2 degradowuje fenol gdy w pożywce obecny jest nikiel
- Nawet niewielkie ilości niklu w mieszaninie reakcyjnej zmniejszają wzrost liczby komórek badanego szczepu z fenolem jako źródłem węgla
- Wzrost KB2 jest uzależniony od stężenia niklu w mieszaninie reakcyjnej. Im stężenie niklu jest większe, tym wzrost liczby komórek KB2 jest mniejszy.
- Stężenia niklu powyżej 30 g·m⁻³ całkowicie hamują wzrost *Stenotrophomonas maltophilia* KB2.
- Określenie parametrów równania kinetycznego dla wzrostu bakterii w obecności różnych stężeń niklu wymaga przeprowadzenia badań w reaktorze okresowym. Pozwoli to również na określenie wpływu niklu na biodegradację fenolu przez szczep KB2.

OZNACZENIA – SYMBOLS

A_{550}

– absorbancja mierzona przy długości fali 550 nm

	absorbance by wave length 550 nm
S	– stężenie substratu, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
	substrate concentration
S_0	– stężenie początkowe substratu, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
	initial substrate concentration
t	– czas, h
	time
λ	– długość fali
	wave length

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Asitok A.D., Antai S.P., Eyong U.E., Ekpenyong M.G., 2019. Growth dynamics of *Pseudomonas fluorescens* and *Vibrio fluvialis* exposed to various concentration of nickiel. Int J Innov Res Sci Eng Technol 4;9:471-479.
- [2] Bucko-Serafin A., 2017. Stan środowiska w województwie śląskim w 2017 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska 2018 Katowice.
- [3] Gawdzik J., 2013. Mobilność wybranych meatli ciężkich w osadach ściekowych. Monografie, Studia, Rozprawy Politechnika Świętokrzyska nr M44, 1-143.
- [4] Koc-Jurczyk, 2013. Mikrobiologiczne usuwanie metali ciężkich ze ścieków. Inż. Ekologiczna, 34, 166-172.
- [5] Kotresha D., Vidyasagar G.M., 2008. Isolation and characterization of phenol-degrading *Pseudomonas aeruginosa* MTCC4996. World J. Microbiol Biotechnol 24, 541-547 DOI:10.1007/s11274-007-9508-2.
- [6] Nakamura Y., Sawada D., 2000. Biodegradation of phenol in the presence of heavy metals. J. Chem Technol Biotechnol 75, 137-142. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(200002)75:2<137::AID-JCTB194>3.0.CO;2-0.
- [7] Olaniran A.O., Balgobind A., Pillay B., 2013. Bioavailability of Heavy Metals in Soil: Impact on Microbial Biodegradation of Organic Compounds and Possible Improvement Strategies. Int. J. Mol. Sci. 14, 10197-10228. DOI: 10.3390/ijms140510197.
- [8] Raval N.P., Shah P.U., Shah N.K., 2016. Adsorptive removal of nickiel (II) ions from aqueous environment: A review. J. Environ Manage 179, 1-20. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.04.045.
- [9] Rial D., Vazquez J.A., Murado M.A., 2011. Effects of three heavy metals on the bacteria growth kinetics: a bivariate model for toxicological assessment. Appl. Microbiol. Biotechnol., 90, 1095–1109. DOI: 10.1007/s00253-011-3138-1.
- [10] Sandrin T.R., Maier R.M., 2003. Impact of metals on the biodegradation of organic pollutants. Environ Health Perspect., 111 (8), 1093-1101. DOI: 10.1289/ehp.5840.
- [11] Szczyrba E., Kaleta J., Szczotka A., Bartelmus G., 2015. Kinetyka biodegradacji fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w reaktorze okresowym. Prace Naukowe IICh PAN, 19, 5-19.
- [12] Szczyrba E., Szczotka A., Bartelmus G., Gąszczak A., Greń I., Kolarczyk H., 2016. Kometaboliczna biodegradacja 4-chlorofenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2. Prace Naukowe IICh PAN, 20.
- [13] Szczyrba E., Szczotka A., Bartelmus G., 2016. Modelling of aerobic biodegradation of phenol by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2. Proceedings of ECOpole 10 (2), 533-543. DOI: 10.2429/proc.2016.10(1)057.
- [14] Wrześniak A., Kopyczok J. 2012. Ocena stanu środowiska w rejonie obiektów objętych monitoringiem lokalnym, na terenie województwa śląskiego. Biblioteka Monitoringu Środowiska

- [15] Zhong C., Zhao J., Chen W., Wu D., Cao G., 2020. Biodegradation of hydrocarbons by microbial strains in the presence of Ni and Pb. 3 Biotech 10:18. DOI: 10.1007/s13205-019-2011-2.
- [16] https://pl.wikipedia.org/wiki/Staw_Kalina.

ELŻBIETA SZCZYRBA, AGNIESZKA GĄSZCZAK, ANNA SZCZOTKA, HANNA KOLARCZYK, BOŻENA JANUS

IMPACT OF NICKEL ON GROWTH OF *STENOTROPHOMONAS MALTOLPHILA* KB2 IN THE PRESENCE OF PHENOL

Heavy metals affect a broad range of microbial processes like growth, biodegradation of organic compounds, and others. The chemical elements could be divided into two groups: essential for microorganisms like Fe, Ni, Zn, and non-essential: Ag, Pb, and Cu. The essential heavy metals play a significant role in different microbial processes, and the non-essential group has no biological role. The impact of metals on microorganisms is connected with their interactions with enzymes involved in bacterial metabolism and high concentrations of the elements in the environment seem to be toxic for microorganisms.

The effect of nickel on the growth of different bacterial strains was described previously. It belongs to the group of essential heavy metals and it is widely spread in the environment because of its application in various industries. In the presented study, the influence of nickel on *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 growth was tested. The ability of KB2 strain to use phenol as the carbon and energy source was previously confirmed and it was connected with the presence of special enzymes in the cells.

The experiments were conducted in Erlenmeyer flasks for different concentrations of nickel ($6,7$ do $99,9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$). The initial absorbance was $0,2$ ($\lambda = 550 \text{ nm}$) and phenol concentration was $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Every test was carried out in an incubator shaker at 30°C , 300 rpm . The concentration of phosphorus in the medium was adjusted to the optimal level, as well as initial absorbance and phenol concentration. The reaction of phosphates and metal oxide had a great impact on solution - phase metal concentration and the bioavailability of nickel for bacteria. Because of that the amount of phosphates in the medium was limited to the necessary concentration. During the experiments, the absorbance was measured using a spectrophotometer at regular intervals. The complete degradation of phenol was confirmed for each flask using the HPLC method at the end of tests. Results of the experiments showed that nickel had a great effect on *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 growth even for a low concentration of nickel. The tested strain was very sensitive to nickel, and the concentration of that metal above $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ inhibits the growth of KB2 completely. The next step of the work would be the assessment of the impact of nickel on the biodegradation of phenol in a batch reactor.

Received: 16.11.2020

Accepted: 11.12.2020

