

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

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

Zeszyt 14

Gliwice 2010

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Jerzy Skrzypek,
Grażyna Bartelmus, Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Ryszard Pawelczyk

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2010

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 3,8

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

SPIS TREŚCI

1. Anna Pawlaczyk, Krzysztof Gosiewski
Opis kinetyki niekatalitycznego spalania metanu w wypełnieniu monolitycznym w zakresie niskich i wysokich temperatur.....5
2. Włodzimierz Smolec, Mieczysław Jaroszyński, Bożena Janus
Wpływ właściwości absorbera i szyb na sprawność płaskich kolektorów słonecznych do podgrzewania powietrza21
3. Krystyna Klepacka
Biologiczne oczyszczanie gazów z ksylenu, styrenu oraz ich mieszanin w bioreaktorach strużkowych – aktualny stan wiedzy i kierunki rozwoju.....41
4. Andrzej Kołodziej, Mieczysław Jaroszyński
Biopaliwa: aspekty technologiczne, ekonomiczne i prawne59

CONTENTS

1. Anna Pawlaczyk, Krzysztof Gosiewski
Kinetics of non-catalytic combustion of methane in monolith bed at low and high temperature.....5
2. Włodzimierz Smolec, Mieczysław Jaroszyński, Bożena Janus
Effect of absorber and glazing properties on thermal efficiency of plate-type solar air heaters.....21
3. Krystyna Klepacka
Biological purification of gases from xylene, styrene and its mixture in trickling filters – state of the art and trends41
4. Andrzej Kołodziej, Mieczysław Jaroszyński
Biofuels: economic, technological and legislative aspects.....59

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI

OPIS KINETYKI NIEKATALITYCZNEGO SPALANIA METANU W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM W ZAKRESIE NISKICH I WYSOKICH TEMPERATUR

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

Wyniki symulacji niekatalitycznego reaktora – rewersyjnego (tzw. termicznego, oznaczanego akronimem: TFRR) z zastosowaniem parametrów kinetycznych opisanych w [4,5] wykazały, iż równania te dobrze opisywały kinetykę tylko w niskich temperaturach do około 700°C. W związku z tym zaistniała potrzeba opracowania nowej metody badawczej pozwalającej na wyznaczenie takich parametrów tych równań, które dobrze opisywałyby kinetykę reakcji spalania dla temperatur wyższych do około 900°C. W pracy przedstawiono wyniki badań kinetycznych spalania metanu w zakresie temperatur 660 – 820°C oraz 770 – 900°C. Zaproponowano sposób obliczania szybkości reakcji, wykorzystujący parametry kinetyczne uzyskane dla obu zakresów temperatur.

The kinetic parameters presented in [4,5] were used in simulation of non-catalytic reversal reactor (*Thermal Flow Reversal Reactor* –TFRR). It has been found that those equations describe the kinetics well for only low temperatures up to about 700°C. Thus, it was necessary to find a new experimental method for evaluation of kinetic parameters valid for the higher temperatures up to 900°C. The paper presents results of methane combustion kinetic studies within the temperature range of 660 – 820°C and 770 – 900°C. It was proposed a method of the reaction rate calculation with use of the kinetic parameters obtained in both ranges of temperatures.

1. WPROWADZENIE

W polskim górnictwie węgla kamiennego od wielu lat prowadzone są prace związane z podziemnym odmetanowaniem złóż i gospodarczym wykorzystaniem energetycznym ujętego metanu. Jak podaje [1] w r. 2006 całkowita ilość metanu uwalniana z polskich kopalń wynosiła 871 mln m³ metanu/rok. W przybliżeniu przyjmuje się, że wraz z powietrzem wentylacyjnym uwalnia się ok. 66,7% (581 mln m³/rok) całego metanu pochodzącego ze złóż węgla kamiennego, czyli

ok. 0,415 Mt CH₄/rok dla górnictwa krajowego. Roczna światową emisję metanu tą drogą szacuje się na 15 Mt/rok. Ten metan, będący cennym paliwem gazowym, jest niepotrzebnie tracony, jednocześnie wzmacniając efekt cieplarniany. Nic więc dziwnego, że obecnie zauważa się rosnące zainteresowanie problemem utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla kamiennego w krajach, które nie zamierzają całkowicie zrezygnować z energetyki węglowej (Polska, ale także m. in. USA, Australia, czy Kanada). Z tego względu istnieje zapotrzebowanie na urządzenia, które pozwalałyby stabilnie i efektywnie produkować energię ciepłą lub elektryczną wykorzystując to nisko stężone paliwo. W kopalniach krajowych pojedynczy szyb emituje od 270 000 nawet do 1,4 miliona Nm³/h mieszaniny powietrzno-metanowej. Obniżenie tej emisji ma więc ważne znaczenie z punktu widzenia ekonomii, ochrony środowiska i energetyki. W Polsce powietrze wentylacyjne zawiera CH₄ w stężeniach niższych niż 0,7%obj. (średnio ok. 0,3%obj.). W warunkach kopalń krajowych stężenia to waha się dość silnie i jak podano wyżej w zasadzie nie przekracza 0,7%obj. Spalanie metanu w tak niskich stężeniach możliwe jest tylko w specjalnych urządzeniach wykorzystujących ciepło spalania do podgrzania chłodnego powietrza wentylacyjnego (autotermia), do temperatur powyżej 700 °C. Wprawdzie teoretycznie powietrze wentylacyjne mogłoby zasilać kotły energetyczne dużej mocy, gdzie zawarty w nim metan zostałby spalony w wysokich temperaturach panujących w komorze spalania, rzadko jednak takie rozwiązanie udaje się zastosować w praktyce. Natomiast utylizacja metanu z powietrza wentylacyjnego poprzez bezpośrednie utlenienie w zwykłym procesie spalania bez dodatkowego paliwa nie jest możliwa. Jednak taka mieszanina może być brana pod uwagę jako alternatywne paliwo do produkcji energii, przy pomocy nowoczesnych, np. rewersyjnych technologii spalania, w których ciepło reakcji wykorzystuje się metodą regeneracyjną dla uzyskania autotermii procesu spalania.

2. SPALANIE METANU W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM

Reaktor rewersyjny FRR (*Flow Reversal Reactor*) to obiekt, w którym autotermiczną pracę uzyskuje się poprzez regeneracyjny odzysk ciepła reakcji, uzyskiwany drogą cyklicznej zmiany kierunku przepływu przez jego wypełnienie. Mogą to być reaktory katalityczne CFRR (*Catalytic Flow Reversal Reactor*), względnie podobne, lecz niekatalityczne reaktory, w których zachodzi homogeniczne spalanie termiczne: TFRR (*Thermal Flow Reversal Reactor*). Jak wykazały badania opisane w [4,5], zjawiska zachodzące na powierzchni niekatalitycznego wypełnienia mają prawdopodobnie istotny wpływ na kinetykę reakcji spalania i dlatego raczej będziemy używać określenia spalanie „termiczne” niż „homogeniczne”. Badania i symulacje reaktora CFRR, prowadzone w ramach projektu europejskiego [2], w którym uczestniczył ICh PAN pokazują, iż występować w nich mogą również względnie wysokie temperatury pracy, dochodzące do 800°C. Nawet dla odpornego

termicznie katalizatora np. 0,5%wag. Pd/ γ -Al₂O₃, tak wysoka temperatura może prowadzić do jego dezaktywacji lub nawet zniszczenia. Próby stosowania tańszych katalizatorów tlenkowych, jak np. Cu-Cr-O/ γ -Al₂O₃ wskazywały [2], że temperatury występujące w CFRR znacznie przewyższają ich odporność termiczną. Trudne warunki pracy związane z silnie zapyłonym i wilgotnym gazem mogą dodatkowo mieć negatywny wpływ na żywotność takiego katalizatora. Badania wykonywane w projektach [2,3] wykazały, że nawet w reaktorze katalitycznym panują na tyle wysokie temperatury, że poważny udział w spalaniu ma reakcja homogeniczna w fazie gazowej. Wobec tego stwierdzono, że ciekawą alternatywą mogłoby być całkowicie niekatalityczne spalanie metanu na złożu inertnym w reaktorze TFRR.

Narzędziem służącym do optymalizacji takich urządzeń są zwykle symulacje z zastosowaniem modeli matematycznych. Jeśli symulacje mają być użyteczne dla analizy procesu to niezbędne jest posiadanie wiarygodnego i w miarę prostego opisu kinetyki spalania. Stąd też konieczne było podjęcie badań kinetycznych w celu uzyskania opisu procesu niekatalitycznego spalania nisko stężonych mieszanin metan-powietrze, szczególnie w wypełnieniu monolitycznym przewidzianym do stosowania w takich reaktorach. Znajomość zarówno mechanizmu jak i kinetyki tego spalania ma istotne znaczenie dla symulacji matematycznych i projektowania TFRR.

Reakcja termicznego utleniania metanu niewątpliwie jest reakcją wolnorodnikową składającą się z kilku do nawet kilkuset reakcji elementarnych. Z praktycznego punktu widzenia symulacje kilkuset reakcji stają się nie tylko uciążliwe, ale i wątpliwe z numerycznego punktu widzenia, bowiem nikt nie zajmuje się propagacją błędów numerycznych w przypadkach jednoczesnego rozwiązywania kilkuset silnie nieliniowych równań różniczkowych. Obszerne studia literaturowe wykazały, iż brak jest wytycznych, który z wielu publikowanych, bardzo złożonych, modeli powinien być stosowany w konkretnym przypadku praktycznym. Z tego względu obok tych bardzo złożonych modeli kinetycznych od dawna podejmowano próby opisu spalania homogenicznego przy pomocy jednostopniowego lub co najwyżej kilkustopniowego uproszczonego modelu reakcji.

Celem niniejszej pracy jest:

- wyznaczenie parametrów dla założonych równań kinetycznych, dobrze opisujących kinetykę reakcji spalania metanu dla temperatur do około 900°C,
- opracowanie sposobu obliczania szybkości reakcji w całym zakresie temperatur, jakie występują w rzeczywistym termicznym reaktorze rewersyjnym.

3. OPIS BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Przeprowadzono badania termicznego spalania mieszaniny metan – powietrze o stężeniu metanu odpowiadającym jego zawartości w górniczych gazach wentylacyjnych kopalń węgla kamiennego. Doświadczenia wykonano w reaktorze rurowym symetrycznie umieszczonym w piecu, wypełnionym wkładami

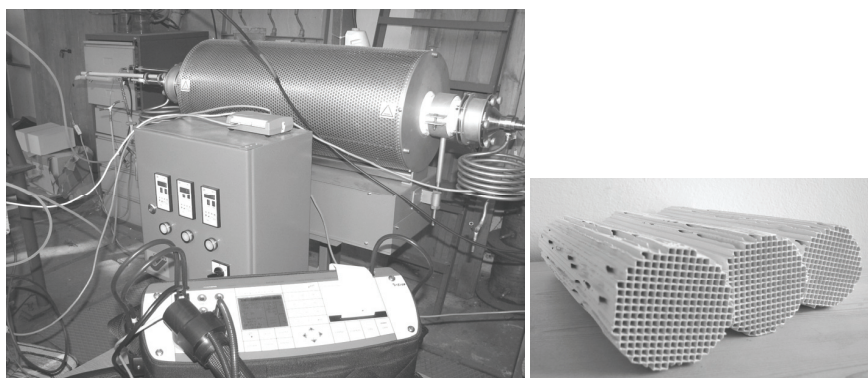
monolitycznymi o łącznej długości 1200mm. Szczegółowe parametry wypełnienia monolitycznego podano w Tabeli 1.

Tabela1. Parametry wypełnienia monolitycznego

Table 1. Parameters of the monolith packing

Ilość	Jednostka	Monolit B
Średnica reaktora	cm	6,5
Długość monolitu ^{*)}	cm	120 (4 × 30)
Szerokość kanału	mm	3
Grubość ścianki	mm	0,7
OFA (Open frontal area)	%	66
GSA (Geometric surface area)	m ² ·m ⁻³	870
CPSI (Channels per square inch)	1·inch ⁻²	~50
*) Całkowita długość monolitu nie oznacza długości strefy spalania, która była określana dla każdego eksperymentu oddzielnie.		

Reaktor umieszczono w piecu ze sterowanymi oddzielnie trzema strefami grzałek. Stanowisko badawcze oraz wycinki monolitu pokazano na rys.1.



Rys.1. Ilustracja stanowiska badawczego do badań spalania w bloku monolitycznym i wycinki monolitu stosowane w badaniach

Fig.1. Experimental installation to study combustion over the monolith packing and specimens of monoliths used in experiments

Badania prowadzono w dwóch wariantach grzania: jedno lub trójstrefowym, czyli tylko z jedną lub z trzema strefami grzewczymi pieca nagrzanymi powyżej temperatury zapłonu reakcji. Parametry procesu zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Parametry procesu dla reaktorów ze złożem monolitycznym

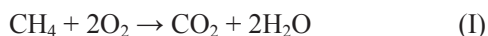
Table 2. Process parameters for reactors with monolith packing

Wariant grzania	Jednostka	System grzewczy	
		Jednostrefowy	Trójstrefowy
Zakres temperatur	°C	770 – 900	660 – 820
Zakres stężeń metanu	% obj.	0,44 – 0,97	0,38 – 1,2
Natężenie przepływu	Nm ³ ·h ⁻¹	0,8	0,8

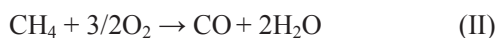
W czasie eksperymentów mierzono temperaturę wewnątrz reaktora oraz stężenia metanu na wlocie do instalacji oraz tlenku i dwutlenku węgla oraz metanu na wylocie z instalacji.

W badaniach przyjęto, że proces globalnie opisują 3 następujące reakcje:

Pełne spalanie metanu do CO₂:



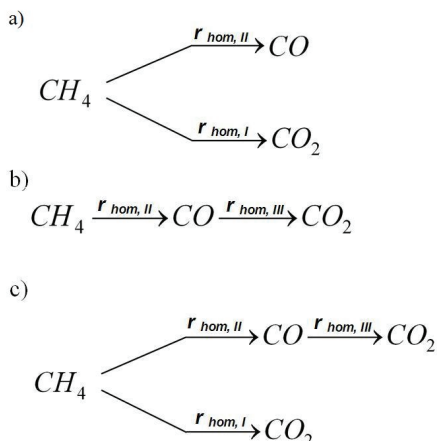
Półspalanie metanu do CO:



Spalanie CO do CO₂:



Z uwagi na fakt, że w produktach reakcji pojawiał się tlenek węgla, założono następujące trzy mechanizmy: równoległy, następczy, następczo- równoległy (rys.2).



Rys.2. Założone teoretycznie mechanizmy termicznego spalania metanu: a) równoległy, b) następczy, c) następczo-równoległy

Fig.2. Reaction mechanisms studied for the thermal combustion of methane: a) parallel, b) consecutive, c) consecutive-parallel

3.1. WYZNACZANIE KINETYKI REAKCJI TERMICZNEGO SPALANIA METANU W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM W ZAKRESIE NISKICH TEMPERATUR

Badania kinetyki termicznego spalania przeprowadzono w dwóch wariantach. Początkowo były to badania z aktywnym trójstrefowym systemem grzewczym. Badania te szczegółowo opisano w [4]. Aby móc odpowiedzieć na pytanie, który z proponowanych prostych mechanizmów najlepiej opisuje proces, przeprowadzono obliczenia kinetyczne dla wymienionych trzech mechanizmów. Ze względu na duży nadmiar tlenu i pomijalnie małą zmianę jego stężenia przyjęto równania kinetyczne w ogólnej postaci:

$$r_{hom,i} = -\frac{dC}{dt} = k_{0,i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \times C^a \quad (1)$$

W zależności od reakcji przyjmuje się: $C=C_{CH_4}$ dla reakcji (I) i (II) lub $C=C_{CO}$ dla reakcji (III). Parametry kinetyczne wyznaczone dla wszystkich założonych mechanizmów reakcji spalania przedstawiono w Tabeli 3.

Przeprowadzona w [4] analiza otrzymanych wyników wykazała, że mechanizm następczo – równoległy najlepiej opisuje kinetykę reakcji spalania metanu w wypełnieniu monolitycznym.

Uzyskane równania i parametry kinetyczne wprowadzono do modelu matematycznego termicznego reaktora rewersyjnego. Model ten, w formie parabolicznych równań cząstkowych, stanowi dynamiczny opis matematyczny

procesów reakcji, wymiany ciepła i masy, jakie zachodzą w całym reaktorze rewersyjnym, wraz ze specyficzną zmianą warunków początkowych i brzegowych, wywołanych każdorazową rewersją przepływu.

Tabela 3. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych (3 strefy grzewcze)

Table 3. The estimated values of the kinetic parameters (3 heating zones)

MONOLIT (zakres temperatur w doświadczeniu)	MECHANIZM REAKCJI		REAKCJA	E_i	$k_{0,i}$	a
				[J mol ⁻¹]	[mol ^(1-a) m ^{-3(1-a)} s ⁻¹]	[-]
3 STREFY GRZEWCZE (660-820°C)	DWUSTOPNIOWY	RÓWNOLEGLY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{r_{hom,II}} 2CO + 4H_2O$	79 904	$2,84 \times 10^2$	1
			$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{r_{hom,I}} CO_2 + 2H_2O$	260 304	$8,71 \times 10^{11}$	1
		NASTĘPCZY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{r_{hom,II}} 2CO + 4H_2O$	112 996	$2,52 \times 10^4$	0,9
			$2CO + O_2 \xrightarrow{r_{hom,III}} 2CO_2$	138 388	$2,95 \times 10^6$	1,1
	TRÓJSTOPNIOWY	NASTĘPCZO- RÓWNOLEGLY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{r_{hom,II}} 2CO + 4H_2O$	127 734	$1,39 \times 10^5$	0,8
			$2CO + O_2 \xrightarrow{r_{hom,III}} 2CO_2$	170 952	$9,84 \times 10^7$	1
			$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{r_{hom,I}} CO_2 + 2H_2O$	306 927	$6,95 \times 10^{13}$	0,7

Pierwsze testy symulacji z użyciem równań kinetycznych wyznaczonych przy trójstrefowym sposobie grzania, nie dawały wyników całkowicie zgodnych z doświadczeniem (patrz Tabela 4). Mianowicie szybkości reakcji, wyliczane dla wysokich temperatur (nawet powyżej 1100°C), były niewielkie, zaś obliczana konwersja metanu nie przekraczała 13%. Natomiast, jak wykazały badania w rzeczywistym reaktorze TFRR, w temperaturach rzędu 1000°C metan spalał się całkowicie.

Tabela 4. Porównanie maksymalnej temperatury i konwersji metanu wyliczanych z zastosowaniem parametrów kinetycznych, wyznaczonych przy długich czasach przebywania mieszaniny metan-powietrze w strefie spalania

Table 4. The comparison of the maximum temperature and the methane conversion, calculated using kinetic parameters determined for long residence time methane-air mixture in the combustion zone

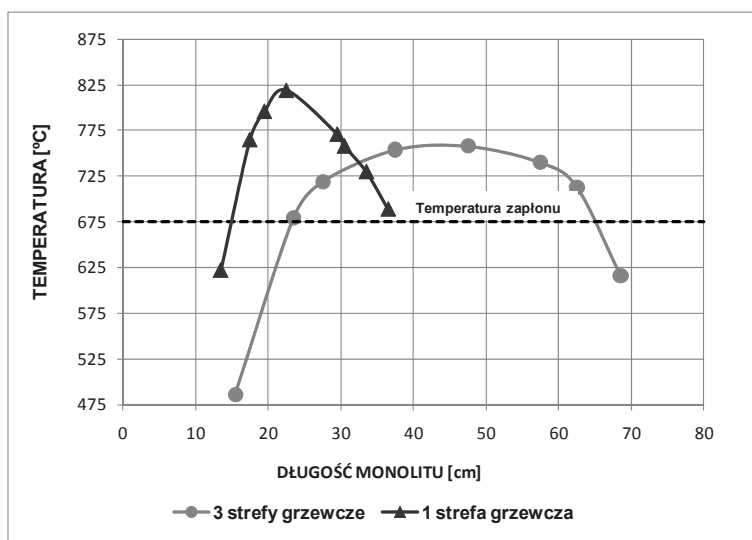
Mechanizm reakcji	T_{max} w złożu [°C]		Konwersja metanu [%]	
	$r_{hom,i} \times 1$	$r_{hom,i} \times 100$	$r_{hom,i} \times 1$	$r_{hom,i} \times 100$
NASTĘPCZY	1115	1137	1,48	98,45
NASTĘPCZO- RÓWNOLEGLY	1120	1128	12,90	98,91

Okazało się, że obliczenia szybkości reakcji wg równania kinetycznego typu (1), z parametrami z Tabeli 3 znacząco zaniżają tę szybkość w wysokich temperaturach. Dopiero 100-krotne zwiększenie szybkości reakcji pozwalało dla takich temperatur uzyskiwać konwersję powyżej 95%. Niemniej, otrzymane parametry wg Tabeli 3 w zakresie niskich temperatur dobrze odwzorowują kinetykę do temperatury około 700°C. W związku z tym zaistniała potrzeba opracowania metody badawczej i wyznaczenia parametrów kinetycznych dobrze opisujących kinetykę spalania dla wyższych temperatur, co najmniej do około 900°C, które jak pokazały eksperymenty na badawczo-demonstracyjnej instalacji TFRR panują na znacznej długości drogi przepływu gazów przez rzeczywisty reaktor.

Problem z pomiarem szybkości reakcji przy grzaniu trójstrefowym polegał na tym, że aby uzyskać wiarygodne wyniki eksperymentalne należało je wykonywać jedynie przy niskich konwersjach. Ze względu na długi czas przebywania, po nastawieniu wyższych temperatur w 3 strefach grzewczych, następował gwałtowny zapłon i konwersja skokowo wzrastała do 100%. Aby uzyskać niewielkie stopnie przemiany, przy temperaturach w strefie reakcji wyższych niż ok. 700°C, należało więc skrócić czas przebywania w tej strefie. Dokonano tego przez znaczne skrócenie długości nagrzonej części wkładu monolitycznego (patrz p. 3.2).

3.2. WYZNACZANIE KINETYKI REAKCJI TERMICZNEGO SPALANIA METANU W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM W ZAKRESIE WYSOKICH TEMPERATUR

W celu wyznaczenia bardziej wiarygodnych parametrów dla zakresu wyższych temperatur, opracowano nową metodykę badań polegającą przede wszystkim na skróceniu czasu przebywania substratów w strefie spalania. Zmniejszenie ilości stref grzewczych reaktora (z 3 na 1) pozwoliło uzyskać w piecu laboratoryjnym nowy, o wiele węższy profil temperatury, niż w przypadku grzania trójstrefowego [4]. Długość strefy spalania również uległa zmniejszeniu z około 40 cm do około 20 cm. Porównanie profili temperatur wzdłuż reaktora dla grzania jedno- i trójstrefowego przedstawiono na rys.3. Zmiana sposobu grzania dała wyższe temperatury w strefie spalania niż przy grzaniu trójstrefowym, przy konwersji metanu nie przekraczającej 25%.

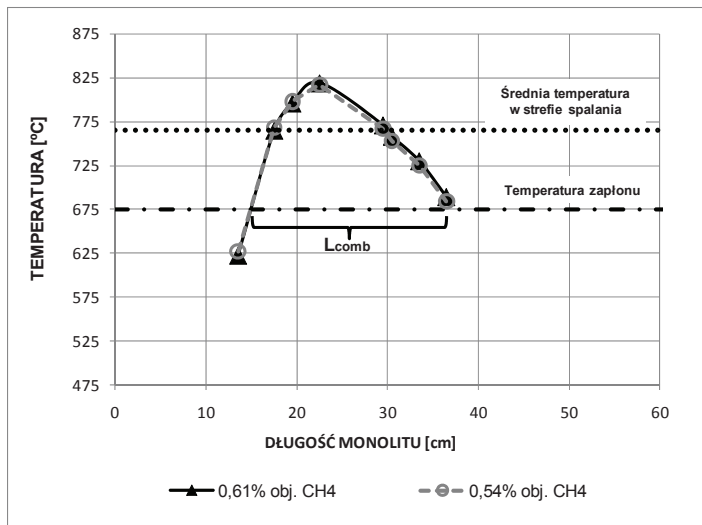


Rys. 3. Porównanie profili temperatur dla różnej długości strefy spalania, przy zastosowaniu dwóch różnych sposobów grzania pieca rurowego

Fig. 3. Comparison temperature profiles for different length of combustion zone with using different method of heating up

Podobnie jak w pracach [4,5,6], do obliczania parametrów kinetycznych reakcji homogenicznego spalania metanu, przyjęto upraszczające założenie izotermiczności w strefie spalania. Za strefę spalania przyjmowano tę część wypełnienia, w której temperatura była wyższa od temperatury zapłonu mieszaniny. Natomiast za temperaturę zapłonu przyjmowano najwyższą temperaturę w wypełnieniu, dla której niezależnie od stężenia wlotowego CH_4 nie pojawiały się jeszcze na wylocie produkty spalania (patrz rys.4 – linia punktowa).

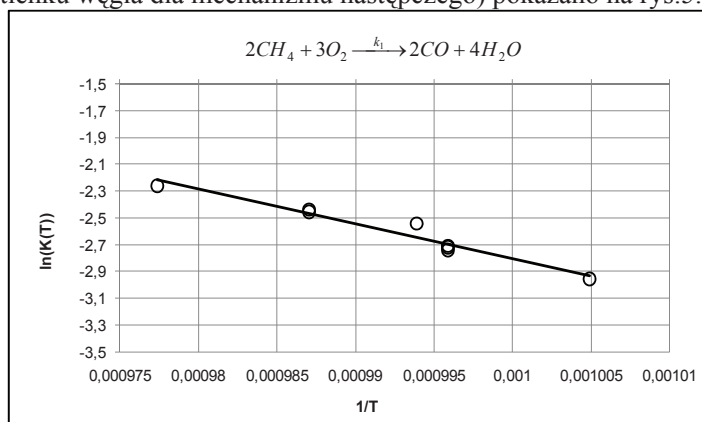
W czasie eksperymentów dla każdej zadanej temperatury pieca i stężenia wlotowego metanu mierzono temperaturę wzdłuż monolitu uzyskując w ten sposób rzeczywiste profile temperatur. Jak pokazano na rys.4, profile te praktycznie nie zależą od wartości stężenia wlotowego metanu. Znajomość rzeczywistych temperatur wzdłuż drogi przepływu gazów przez reaktor oraz temperatury zapłonu pozwoliła wyznaczyć tzw. długość strefy spalania w monolicie L_{comb} , a tym samym tę część monolitu, w której zachodziło spalanie.



Rys.4. Przykładowy profil temperatur wzdłuż monolitu przy stałej wartości zadanej temperatury pieca i zmiennym stężeniu wlotowym metanu [% obj.]

Fig.4. An example of the temperature profiles along the monolith for the constant preset temperature of the oven and various inlet methane concentrations [vol. %] during kinetic experiments

Jako temperaturę spalania metanu w omawianej strefie przyjmowano wartość równą średniej z temperatur występujących w tej strefie (patrz rys.4 – linia wielopunktowa), która w dalszej kolejności posłużyła do wyznaczania kolejnych punktów na wykresach Arrheniusa. Przykład takiego wykresu (dla reakcji spalania metanu do tlenku węgla dla mechanizmu następczego) pokazano na rys.5.



Rys.5. Wykres Arrheniusa dla reakcji (II) i mechanizmu następczego – konwersja metanu do tlenku węgla

Fig.5. The Arrhenius plot for reaction (II) and the consecutive scheme – conversion of methane to carbon monoxide

Na podstawie danych eksperymentalnych opracowano parametry równania kinetycznego (1) dla mechanizmu reakcji następczych (Tabela 5 – dane dla 1 strefy grzewczej). Po skróceniu strefy nagrzanej, był to jedyny mechanizm spośród trzech tj. równoległego, następczego i następczo-równoległego, dla którego wyznaczenie parametrów E_i , $k_{0,i}$, a było możliwe. Próby wyznaczenia tych parametrów dla pozostałych mechanizmów dawały wyniki całkowicie niewiarygodne.

Tabela 5. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych dla mechanizmu następczego (1 strefa grzewcza)

Table 5. The estimated values of the kinetic parameters for consecutive mechanism (1 heating zone)

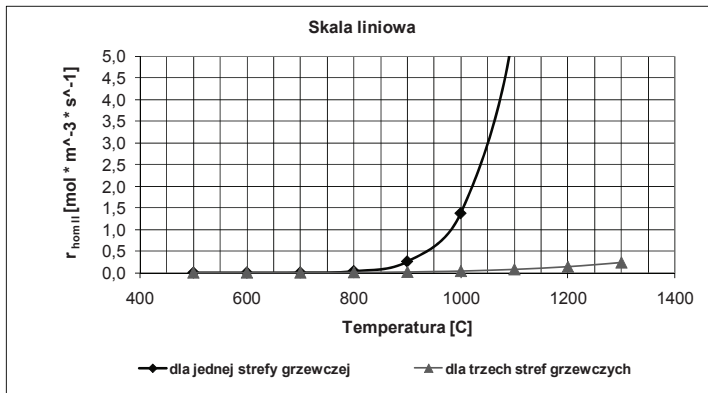
MONOLIT (zakres temperatur w doświadczeniu)	MECHANIZM REAKCJI	REAKCJA	E_i	$k_{0,i}$	a	Błąd ^{*)}
			[J mol ⁻¹]	[mol ^(1-a) m ^{-3(1-a)} s ⁻¹]	[-]	[%]
1 STREFA GRZEWCZA (770-900°C)	NASTĘPCZY	$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{\tau_{hom,II}} 2CO + 4H_2$	215 836	$1,14 \times 10^{10}$	0,8	3,65
		$2CO + O_2 \xrightarrow{\tau_{hom,III}} 2CO_2$	291 361	$2,91 \times 10^{13}$	0,3	16,60
*) Średni błąd względny modułowy wyliczany z zależności (2)						

Średni błąd szybkości reakcji wg przyjętego równania kinetycznego (1) obliczano z zależności

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|r_i^{meas} - r_{hom,i}^{calc}|}{r_i^{meas}} \times 100\% \quad (2)$$

Według wniosków zamieszczonych w [4,5], najlepszym mechanizmem opisującym spalanie metanu w zakresie niskich temperatur jest mechanizm następczo-równoległy. Ponieważ jednak w zakresie wysokich temperatur możliwe było wyznaczenie wiarygodnych parametrów równania kinetycznego tylko dla mechanizmu następczego, to do wyliczania szybkości reakcji w modelu matematycznym TFRR, wykorzystano mechanizm reakcji następczych, zarówno dla wyników z grzania jedno- jak i trój-strefowego.

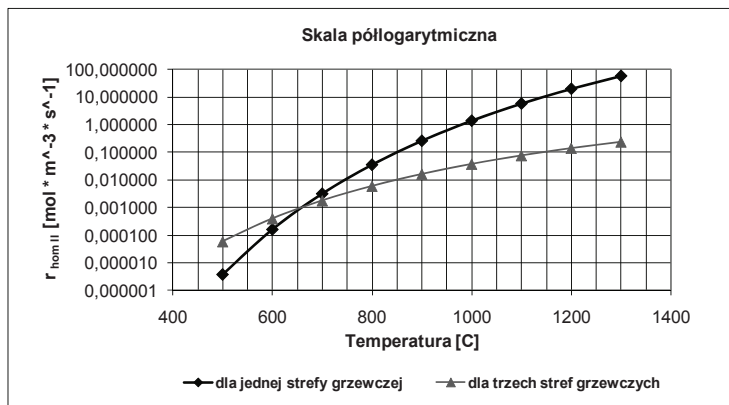
Na rys. 6 porównano obliczone szybkości reakcji ($\tau_{hom,II}$) utleniania metanu do tlenku węgla dla stężenia metanu 1%obj. na podstawie równania kinetycznego (1) z parametrami wyznaczonymi dla zakresu niskich (3 strefy grzewcze) i wysokich temperatur (1 strefa grzewcza).



Rys. 6. Porównanie szybkości reakcji w zależności od temperatury dla mechanizmów reakcji następczych wyznaczonych przy długiej (3 strefy grzewcze) oraz krótkiej (1 strefa grzewcza) strefie spalania w skali liniowej

Fig. 6. Comparison reaction rate depending on temperature for consecutive scheme obtained for long (3 heating zones) and short (1 heating zone) combustion zone in the linear scale

W temperaturach powyżej 850°C, obserwuje się gwałtowny wzrost wyliczanej szybkości reakcji przy zastosowaniu parametrów kinetycznych otrzymanych w doświadczeniach z jedną strefą grzewczą, co dobrze widać na rys.6 w skali liniowej.



Rys.7. Porównanie szybkości reakcji w zależności od temperatury dla mechanizmów reakcji następczych wyznaczonych przy długiej (3 strefy grzewcze) oraz krótkiej (1 strefa grzewcza) w skali półlogarytmicznej

Fig. 7. Comparison reaction rate depending on temperature for consecutive scheme obtained for long (3 heating zones) and short (1 heating zone) combustion zone in the semi-logarithmic scale

Natomiast różnica wartości wyliczanych szybkości reakcji $r_{hom,II}$ w zależności od temperatury, dla równania reakcji (CH_4 do CO) w zakresie niskich temperatur jest

lepiej widoczna na takim samym wykresie, jednak przedstawionym w skali półlogarytmicznej (rys.7).

Ostatecznie w modelu matematycznym TFRR zastosowano kinetykę opartą na mechanizmie reakcji następczych będącą złożeniem parametrów kinetycznych wyznaczonych w reaktorze z grzaniem trój- i jednostrefowym. Zastosowanie w modelu tylko i wyłącznie kinetyki wyznaczonej przy grzaniu jednostrefowym nie było celowe ze względu na to, iż parametry kinetyczne równania (1) wyznaczano w zakresie temperatur 770-900°C, tj. w temperaturach o wiele wyższych niż temperatura zapłonu. W zakresie niskich temperatur (do około 700°C) pomimo, iż w rzeczywistym reaktorze TFRR wyraźnie zachodziła już reakcja spalania, wyliczana szybkość reakcji (z uwzględnieniem parametrów kinetycznych uzyskanych dla wysokich temperatur), była zbyt niska. Widać to na rys.7, gdzie szybkość reakcji utleniania CH₄ do CO ($r_{\text{hom,II}}$) dla mechanizmu następczego wyznaczona dla 3 stref grzewczych w [4] jest wyraźnie większa w zakresie temperatur do około 700°C niż szybkość obliczana z zastosowaniem parametrów kinetycznych wyznaczonych dla jednej strefy grzewczej. Wstawienie do modelu w tym zakresie parametrów kinetycznych wyznaczanych w wysokich temperaturach powodowało, że reakcja „nie startowała” przy temperaturach, przy których w rzeczywistości następował już jej wyraźny zapłon. Stąd też całkowity obszar temperatur występujących w reaktorze, podzielono na dwie strefy: niskich i wysokich temperatur, w których stosowano różne parametry równań kinetycznych. Do rozgraniczenia tych stref wprowadzono w modelu przełączenie (tzw. „*switch point*”). Jest to temperatura, w której wykresy zależności szybkości reakcji spalania CH₄ do CO ($r_{\text{hom,II}}$) (rys.7) od temperatury przecinają się. Model matematyczny TFRR wykorzystuje obie kinetyki, między którymi następuje przełączenie, gdy spełniony zostaje warunek:

$$r_{\text{hom,II}}^{HT} \geq r_{\text{hom,II}}^{LT} \quad (3)$$

gdzie: $r_{\text{hom,II}}^{HT}$ - wyznaczane przy jednej strefie grzewczej

$r_{\text{hom,II}}^{LT}$ - wyznaczane przez 3 strefach grzewczych.

Zmiana parametrów opisujących model kinetyczny (1) w poszczególnych strefach temperatur na granicy „*switch point*’u” dokonywana jest na zasadzie porównania wartości szybkości reakcji $r_{\text{hom,II}}$ wyznaczonej zarówno z parametrów dla niskich jak i wysokich temperatur. Do kolejnych obliczeń stosuje się te parametry równania typu (1) dla których wartość $r_{\text{hom,II}}$ w danej temperaturze była większa. Do momentu przełączenia określonego zależnością (3) liczone są obie szybkości reakcji tzn. $r_{\text{hom,II}}$ oraz $r_{\text{hom,III}}$ z modelu kinetyki dla niższych temperatur (parametry zamieszczone w Tabeli 3), a następnie z modelu dla temperatur wyższych (patrz Tabela 5).

Przeprowadzono również identyfikację modelu matematycznego termicznego reaktora rewersyjnego w oparciu o dane uzyskane z rzeczywistego obiektu

doświadczalnego. Identyfikacja ta wykazała, że wyniki symulacji matematycznych reaktora z zastosowaniem tak obliczanych szybkości reakcji dobrze odzwierciedlają wyniki uzyskane z eksperymentów spalania w reaktorze badawczym w stosunkowo dużej skali wymiarów. Tym samym można przyjąć, że obliczenia reaktora demonstracyjnego w skali technicznej można będzie opierać o tak wyznaczone zależności kinetyczne.

4. WNIOSKI

- a) Prosty opis kinetyki niekatalitycznego spalania metanu ma istotne znaczenie dla symulacji matematycznych i projektowania TFRR.
- b) Nowo opracowana metodyka badań kinetycznych polegająca przede wszystkim na skróceniu czasu przebywania substratów w strefie spalania poprzez zmniejszenie ilości stref grzewczych (z 3 na 1), pozwoliła uzyskać w badaniach kinetycznych wyższe temperatury w strefie spalania przy konwersji metanu umożliwiającej wyznaczenie parametrów równań kinetycznych w szerszym niż w [4] zakresie temperatur.
- c) Zastosowanie w modelu matematycznym reaktora TFRR kinetyki bazującej na mechanizmie reakcji następczych będącej złożeniem równań kinetycznych wyznaczonych w reaktorze z grzaniem trój- i jednostrefowym dość dobrze odzwierciedla wyniki uzyskane z eksperymentów spalania na rzeczywistym obiekcie w stosunkowo dużej skali wymiarów w całym zakresie temperatur.

Praca była częściowo finansowana przez MNiSW (Projekt Badawczy Rozwojowy Nr R 14 020 02 a także w ramach Projektu Promotorskiego Nr N N209 436439).

OZNACZENIA - SYMBOLS

a	- wykładniki potęgowe dla stężenia metanu w równaniu kinetycznym exponents at methane concentration in the kinetic equation
C	- stężenie składnika i , $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ concentration of component i
E_i	- energia aktywacji w i -tym równaniu kinetycznym, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ activation energy in the i -th kinetic equation
k_{0i}	- stała szybkości reakcji w i -tym równaniu kinetycznym, $\text{mol}^{(1-a)}\cdot\text{m}^{-3(1-a)}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate constant in the i -th kinetic equation
L_{comb}	- długość strefy spalania, cm length of the combustion zone
n	- ilość punktów eksperymentalnych uwzględnianych w obliczeniach kinetyki number of experimental points used in the estimation of kinetics
R	- stała gazowa, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

	gas constant
r_i^{meas}	- szybkość reakcji mierzona eksperymentalnie, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate measured experimentally
$r_{\text{hom}, i}^{calc}$	- szybkość reakcji wyliczana z równania kinetycznego, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate calculated from kinetic equation
$r_{\text{hom}, i}$	
t	- czas, s time
T	- temperatura, K lub $^{\circ}\text{C}$ temperature
Δ	- średni błąd modułowy szybkości reakcji, % average relative error for the reaction rate

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] NAWRAT S., GATNAR K., *Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego*. Polityka energetyczna., 2008, 11, 69-84.
- [2] EUROPEAN UNION PROJECT (CONTRACT NO. ICA2-CT-2000-10035): *Recovery of methane from vent gases of coal mines and its efficient utilization as a high temperature heat source* – Final Report 2003.
- [3] PROJEKT BADAWCZY KBN NR 3 TO9C 042 18: *Katalityczne usuwanie metanu z górniczych gazów wentylacyjnych w reaktorach niestacjonarnych ze wstępnym wzbogacaniem mieszaniny gazowej metodą adsorpcji zmienności ciśnieniowej*. (2001-2003)
- [4] PAWLACZYK A., GOSIEWSKI K., WARMUZINSKI K., JASCHIK M., *Uprozczone mechanizmy i parametry kinetyczne homogenicznego spalania nisko stężonych mieszanin metan - powietrze*. Prace Naukowe IICh PAN, 2008, 11, 87-103.
- [5] GOSIEWSKI K., PAWLACZYK A., WARMUZINSKI K., JASCHIK M., *A study on thermal combustion of lean methane - air mixtures: simplified reaction mechanism and kinetic equations*. Chemical Engineering Journal, 2009, 154, 9-16.
- [6] GOSIEWSKI K., MATROS YU. SH., WARMUZINSKI K., JASCHIK M., et al., *Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactors*. Chemical Engineering Science, 2008, 63, 5010-5019.

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI

KINETICS OF NON-CATALYTIC COMBUSTION OF METHANE IN MONOLITH BED AT LOW AND HIGH TEMPERATURE

As statistics shows total amount of the coal mine methane in Poland is about 851 mln m^3/year [1]. 30% of that is caught by special underground draining systems. The rest of methane is diluted with air to permissible concentration of methane and discharged into atmosphere. This lean mixture of methane

and air is the so-called VAM (Ventilation Air Methane). The concentration of methane in VAM is not very high. The real amount of methane in VAM varies in the range of 0.2-0.6 vol.%, thus, utilization of this methane via conventional combustion processes without supplemental fuel is impossible. This lean mixture can be considered as an alternative fuel for energy production by mean of modern combustion technologies, however. The flowrates of this air from a single ventilation shaft usually exceed 500 000 m³/h. Due to the very low CH₄ concentration one of the most reasonable options seems to be the combustion of CH₄ in reverse-flow reactors with the simultaneous heat recovery. Both catalytic (CFRR) and non-catalytic (thermal) flow-reversal reactors (TFRR) are intensively studied. In both types of reactors homogeneous combustion occurs partially (in CFRR) or totally (in TFRR) in the gas phase. Therefore, the knowledge of the mechanism and kinetics of the combustion is crucial in the design and simulation studies. The modelling and design of such reactor requires a reliable and relatively simple kinetic model of the combustion. Although a number of detailed descriptions of the kinetics of homogeneous combustion are available in the literature (including those which take into account complex free-radical reactions), their practical usefulness is doubtful. In the present study a simple model is proposed which directly describes global kinetics and neglects intermediates and radicals. Special attention is paid to the mechanism of the possible formation of carbon monoxide.

Kinetic experiments were carried out in the two modes: in longer combustion zone (previously published in [4]) for the lower temperatures and in a shorter combustion zone for the higher temperatures. Reaction rates were investigated for three different reaction mechanisms, based on the arbitrarily assumed forms of kinetic equations.

Kinetic studies were carried out on the bench-scale set-up, where oven with 3 heating zones was used to heat up a tube filled with the ceramic monolith cylindrical specimens. As the first approach the kinetic parameters were investigated in the oven with its 3 heating zones switched on. That way, the combustion zone was relatively long (~40 cm). Experiments carried out that way revealed that in such circumstances the kinetic parameters could have been investigated in the temperature range of 660 – 820 °C. It was found later, when the mathematical model simulations were compared with experimental results obtained from the demonstration plant that these parameters considerably underestimate the reaction rates in higher temperatures. Thus, the next experiments were carried out with only 1 heating zone active, so with shorter combustion zone (~ 20 cm). That way the residence time was lowered which is what enabled kinetic experiments in higher temperature up to 900 °C.

In the TFRR model the consecutive mechanism was finally applied and the current value of the reaction rate $r_{\text{hom},II}$ was calculated using a “switch” between the two values of $r_{\text{hom},II}^{LT}$ (the value of reaction II rate, obtained in lower temperatures) and $r_{\text{hom},II}^{HT}$ (the value of reaction II rate, obtained in higher temperatures).

The switch is done when:

$$r_{\text{hom},II}^{HT} \geq r_{\text{hom},II}^{LT}$$

then both values of reaction rates $r_{\text{hom},II}$ and $r_{\text{hom},III}$ for the consecutive mechanism were calculated using parameters obtained in the one heating zone experiments. This algorithm assured good agreement with real plant, when the model was validated by the TFRR model simulations.

WŁODZIMIERZ SMOLEC, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI, BOŻENA JANUS

WPLYW WŁAŚCIWOŚCI ABSORBERA I SZYB NA SPRAWNOŚĆ PŁASKICH KOLEKTORÓW SŁONECZNYCH DO PODGRZEWANIA POWIETRZA

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

Przedstawiono wyniki teoretycznej analizy wpływu właściwości optycznych i radiacyjnych absorberów płaskich i szyb na sprawność trzech typów kolektorów do podgrzewania powietrza. Analizę przeprowadzono przy wykorzystaniu modeli opisujących działanie kolektorów w stanie ustalonym. Do walidacji modeli wykorzystano dane doświadczalne dostępne w literaturze.

Effects of optical and radiative properties of absorber plate and glazing on thermal efficiency of three plate-type solar air heaters were theoretically investigated with steady state models. Validation of the theoretical models was performed by using available experimental data from the literature.

1. WPROWADZENIE

Największe straty ciepła z kolektorów słonecznych zachodzą z powierzchni osłony przezroczystej, ponieważ boki i tył kolektora mogą być zaopatrzone w odpowiednią izolację cieplną, podczas gdy promieniowanie słoneczne musi dobrze przenikać przez osłonę przezroczystą mającą bezpośredni kontakt z otaczającym powietrzem. Sprawność najprostszych kolektorów powietrznych jest stosunkowo niska z uwagi na mały współczynnik wnikania ciepła z absorbera do podgrzewanego powietrza, co prowadzi do wysokiej temperatury absorbera i dużych strat ciepła do otoczenia. Inną wadą kolektorów powietrznych jest mała pojemność cieplna powietrza. W celu zwiększenia sprawności kolektorów powietrznych stosuje się kolektory z absorberami o zwiększonej w różny sposób powierzchni kontaktu z podgrzewanym powietrzem oraz kolektory, w których w różny sposób uzyskuje się zwiększenie współczynników wnikania ciepła.

Zwiększenie powierzchni wymiany ciepła z podgrzewanym powietrzem osiąga się w kolektorach z absorberami płaskimi w wyniku wyposażenia ich we wzdlużne żebra. Stosowane są również tzw. absorbery skrzynkowe, będące rozwinięciem płaskiego absorbera ożebrowanego, oraz absorbery o powierzchni

rozwiniętej [1,2]. Osłona przezroczysta takiego absorbera to z reguły pojedyncza szyba. Wydatne zwiększenie powierzchni wymiany ciepła osiągnąć można również w wyniku doprowadzenia do przepływu powietrza równocześnie pod i nad absorberem. W takim przypadku jako osłonę przezroczystą stosuje się jedną lub dwie szyby [3,4].

Znaczna wartość oporu cieplnego przy wnikaniu ciepła z absorbera do podgrzewanego powietrza spowodowana jest przez warstwę przyścienną tworzącą się na powierzchni absorbera oddającej ciepło. Wysiłki zmierzające do zwiększenia współczynnika wnikania ciepła koncentrują się na zaburzaniu lub zniszczeniu warstwy przyściennej. Służą do tego celowo wykonane nierówności na powierzchni wymiany ciepła mające postać krótkich drutów, jak również nierówności innych kształtów [5,6]. Zwiększenie współczynnika wnikania ciepła osiągane jest również przez zastosowanie absorberów zaopatrzonych w kanały, w których przepływające powietrze podlega częstym nagłym zmianom kierunku przepływu [7,8].

W kolektorach służących do podgrzewania powietrza stosowane są również absorbery porowate. Podgrzewane powietrze nie omywa wtedy absorbera, jak w omówionych powyżej kolektorach, ale przepływa przez absorber. Porowaty absorber pochłania promieniowanie słoneczne "w głębi", z tego względu temperatura jego górnej warstwy jest relatywnie mniejsza i straty ciepła z absorbera do otoczenia są mniejsze niż w kolektorach z absorberami litymi. Dalszą redukcję strat ciepła z powierzchni czołowej osiągnąć można stosując jako osłonę przezroczystą dwie szyby zamiast jednej [9]. Ogrzewane powietrze kierowane jest do kanału utworzonego przez te szyby (w celu wstępnego podgrzania), a dopiero później przepływa ono przez porowaty absorber. Kolektory z absorberami porowatymi cechują się większą sprawnością dzięki dużej powierzchni wymiany ciepła, jak również z powodu dużej burzliwości przepływu, wynikającej z budowy absorbera. Zastosowanie porowatego absorbera wiąże się jednak z dużymi oporami przepływu, stąd zużycie energii na wymuszenie przepływu przez taki kolektor może być duże. Należy jeszcze dodać, że budowa kolektora z absorberem porowatym umożliwia użycie absorberów charakteryzujących się dużą pojemnością cieplną, co zwiększa możliwości wykorzystania kolektorów do podgrzewania powietrza [10].

2. OPIS KOLEKTORÓW I MODELI ICH FUNKCJONOWANIA

Rozpatrzono trzy typy kolektorów słonecznych do podgrzewania powietrza wyposażonych w absorbery płaskie, mianowicie: kolektor z powietrzem przepływającym pod absorberem, kolektor z powietrzem przepływającym równocześnie pod i nad absorberem i wyposażony w osłonę przezroczystą utworzoną przez pojedynczą szybę oraz kolektor z powietrzem przepływającym pod i nad absorberem wyposażony w osłonę przezroczystą złożoną z dwóch szyb.

2.1. KOLEKTOR Z POWIETRZEM PRZEPLYWAJĄCYM POD ABSORBEREM

Przedstawiony schematycznie na rys.1 kolektor z powietrzem przepływającym pod absorberem oznaczany będzie dalej jako kolektor typu *I*. W kolektorze tym podgrzewane powietrze przepływa między absorberem a tylną ścianą. Szyba i absorber tworzą szczelinę powietrzną stanowiącą, obok samej szyby, dodatkową izolację cieplną od strony powierzchni czołowej kolektora.

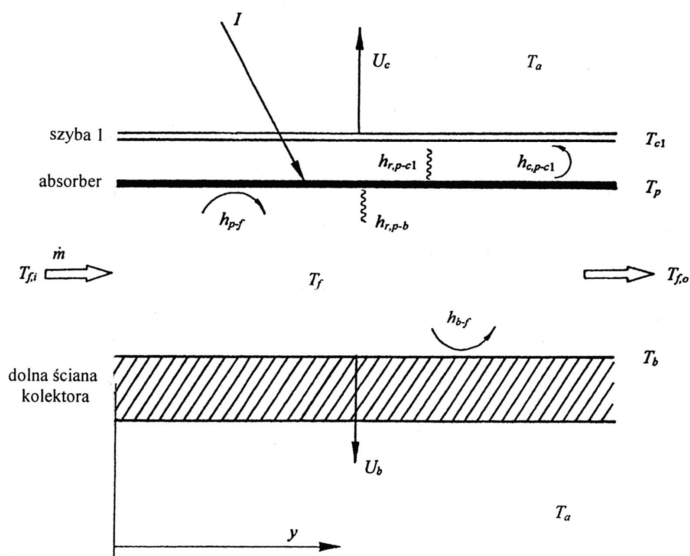
W stanie ustalonym kolektora równania bilansu energii zasadniczych części składowych, tj. szyby, absorbera, ściany dolnej oraz strumienia powietrza są następujące:

równanie bilansu energii szyby:

$$\alpha_c I + (h_{r,p-c1} + h_{c,p-c1}) (T_p - T_{c1}) = U_c (T_{c1} - T_a), \quad (1)$$

równanie bilansu energii absorbera:

$$\tau_{c1} \alpha_p I = (h_{r,p-c1} + h_{c,p-c1}) (T_p - T_{c1}) + h_{r,p-b} (T_p - T_b) + h_{p-f} (T_p - \bar{T}_f), \quad (2)$$



Rys. 1. Schemat kolektora typu *I* i zachodzący w nim przepływ ciepła
 Fig. 1. Scheme and energy flow diagram in the type *I* solar air heater

równanie bilansu energii dolnej ściany:

$$h_{r,p-b}(T_p - T_b) = h_{b-f}(T_b - \bar{T}_f) + U_b(T_b - T_a), \quad (3)$$

równanie bilansu energii strumienia powietrza:

$$\frac{\dot{m}c_p}{W} \frac{dT_f}{dy} = h_{p-f}(T_p - T_f) + h_{b-f}(T_b - T_f). \quad (4)$$

Temperatura \bar{T}_f oznacza średnią temperaturę powietrza w kanale kolektora:

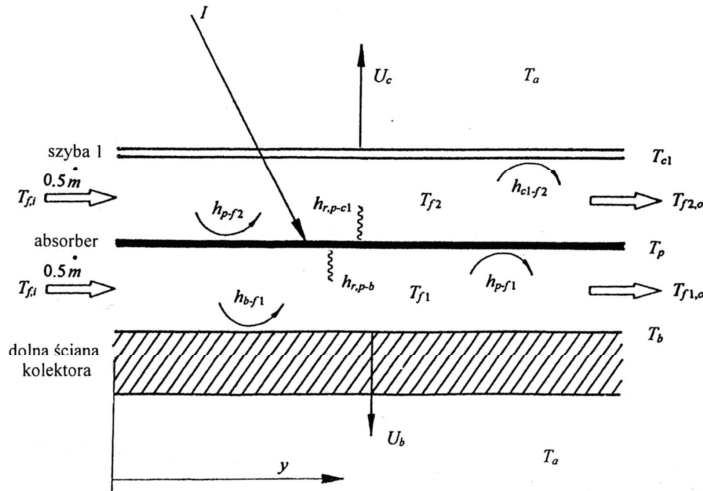
$$\bar{T}_f = \frac{T_a + T_{f,o}}{2}. \quad (5)$$

Równanie (4) rozwiązywane jest przy warunku brzegowym:

$$T_{f1}(y=0) = T_a. \quad (6)$$

2.2. KOLEKTOR Z POWIETRZEM PRZEPLYWAJĄCYM PO OBU STRONACH ABSORBERA OSŁONIĘTEGO POJEDYNCZĄ SZYBĄ

Przedstawiony na rys.2 kolektor z powietrzem przepływającym po obu stronach absorbera osłoniętego przez pojedynczą szybę oznaczany jest dalej jako kolektor typu II. Powietrze przepływające nad absorberem jest w kontakcie z szybą.



Rys. 2. Schemat kolektora typu II i zachodzącego w nim przepływu ciepła.

Fig. 2. Scheme and energy flow diagram in the type II solar air heater.

W stanie ustalonym układ równań bilansowych opisujących kolektor *II* jest następujący:

równanie bilansu energii szyby:

$$\alpha_c I + h_{r,p-c1}(T_p - T_{c1}) + h_{c1-f}(\bar{T}_{f2} - T_{c1}) = U_c(T_{c1} - T_a), \quad (7)$$

równanie bilansu energii absorbera:

$$\tau_{c1} \alpha_p I = h_{r,p-b}(T_p - T_b) + h_{p-f1}(T_p - \bar{T}_{f1}) + h_{r,p-c1}(T_p - T_{c1}) + h_{p-f2}(T_p - \bar{T}_{f2}), \quad (8)$$

równanie bilansu energii dolnej ściany kolektora:

$$h_{r,p-b}(T_p - T_b) = h_{b-f1}(T_b - \bar{T}_{f1}) + U_b(T_b - T_a), \quad (9)$$

równanie bilansu energii strumienia powietrza nad absorberem:

$$0.5 \frac{\dot{m}c_p}{W} \frac{dT_{f2}}{dy} = h_{p-f2}(T_p - T_{f2}) + h_{c1-f2}(T_{c1} - T_{f2}), \quad (10)$$

równanie bilansu energii strumienia powietrza pod absorberem:

$$0.5 \frac{\dot{m}c_p}{W} \frac{dT_{f1}}{dy} = h_{p-f1}(T_p - T_{f1}) + h_{b-f1}(T_b - T_{f1}). \quad (11)$$

Równania (10) i (11) rozwiązywano przy następujących warunkach brzegowych:

$$T_{f1}(y=0) = T_{f2}(y=0) = T_a. \quad (12)$$

2.3. KOLEKTOR Z POWIETRZEM PRZEPLYWAJĄCYM PO OBU STRONACH ABSORBERA OSŁONIĘTEGO DWIEMA SZYBAMI

Przedstawiony na rys.3 kolektor z powietrzem przepływającym po obu stronach absorbera i wyposażony w osłonę złożoną z dwóch szyb to kolektor typu *III*. Złożona z dwóch szyb osłona przezroczysta tworzy szczelinę powietrzną. Ta dodatkowa izolacja cieplna, w porównaniu do kolektora typu *II*, redukuje straty ciepła do otoczenia, jednakże równocześnie druga szyba powoduje dalsze straty promieniowania słonecznego z powodu jego odbicia i pochłaniania. Układ równań bilansowych opisujących kolektor *II* jest następujący:

równanie bilansu energii zewnętrznej szyby:

$$\alpha_c I + (h_{r,c1-c2} + h_{c,c1-c2})(T_{c1} - T_{c2}) = U_c(T_{c2} - T_a), \quad (13)$$

równanie bilansu energii wewnętrznej szyby:

$$\tau_{c1} \alpha_e I + h_{c1-f2} (\bar{T}_{f2} - T_{c1}) + h_{r,p-c1} (T_p - T_{c1}) = (h_{r,c1-c2} + h_{c,c1-c2}) (T_{c1} - T_{c2}), \quad (14)$$

równanie bilansu energii absorbera:

$$\tau_{c1,2} \alpha_p I = h_{r,p-b} (T_p - T_b) + h_{p-f1} (T_p - \bar{T}_{f1}) + h_{r,p-c1} (T_p - T_{c1}) + h_{p-f2} (T_p - \bar{T}_{f2}), \quad (15)$$

równanie bilansu energii dolnej ściany kolektora:

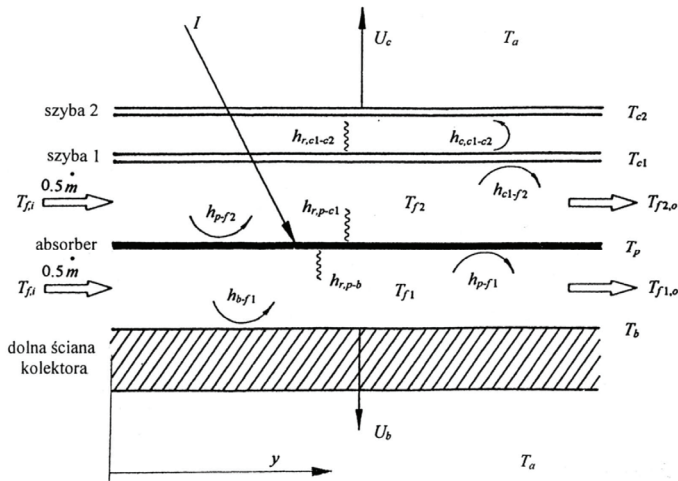
$$h_{r,p-b} (T_p - T_b) = h_{b-f1} (T_b - \bar{T}_{f1}) + U_b (T_b - T_a), \quad (16)$$

równanie bilansu energii strumienia powietrza nad absorberem:

$$0.5 \frac{\dot{m} c_p}{W} \frac{dT_{f2}}{dy} = h_{p-f2} (T_p - T_{f2}) + h_{c1-f2} (T_{c1} - T_{f2}), \quad (17)$$

równanie bilansu energii strumienia powietrza pod absorberem:

$$0.5 \frac{\dot{m} c_p}{W} \frac{dT_{f1}}{dy} = h_{p-f1} (T_p - T_{f1}) + h_{b-f1} (T_b - T_{f1}). \quad (18)$$



Rys. 3. Schemat kolektora typu III i zachodzącego w nim przepływu ciepła
Fig. 3. Scheme and energy flow diagram in the type III solar air heater

Równania (17) and (18) rozwiązywano przy następujących warunkach brzegowych:

$$T_{f1}(y=0) = T_{f2}(y=0) = T_a. \quad (19)$$

2.4. WSPÓŁCZYNNIKI WYMIANY CIEPŁA

Współczynniki wnikania ciepła z absorbera do podgrzewanego powietrza są funkcją liczby Reynoldsa. Ogólne wyrażenie na współczynnik wnikania ciepła jest następujące:

$$h_{p-f} = \frac{Nu\lambda_a}{D}, \quad (20)$$

gdzie

$$Nu = Nu_0 + \gamma \frac{H}{L}, \quad (21)$$

W obliczeniach wykorzystano zależność liczby Nusselta od liczby Reynoldsa podaną przez Hollandsa i Shewana [11]:

dla $Re < 2550$ (zakres laminarny)

$$Nu_0 = 5,385, \quad (22)$$

$$\gamma = 0,148Re, \quad (23)$$

dla $2550 \leq Re \leq 10^4$ (zakres przejściowy)

$$Nu_0 = 4,4 \cdot 10^{-4} Re^{1,2}, \quad (24)$$

$$\gamma = 9,37Re^{0,471}, \quad (25)$$

dla $10^4 < Re < 10^5$ (zakres turbulentny)

$$Nu_0 = 0,03Re^{0,74}, \quad (26)$$

$$\gamma = 0,788Re^{0,74}. \quad (27)$$

gdzie

$$Re = \frac{\rho w D}{\mu} \quad (28)$$

Średnica hydrauliczna D kanału kolektora, przez który przepływa powietrze obliczana była oddzielnie dla kolektora I i oddzielnie dla kolektorów II i III . W przypadku kolektora I :

$$D_{sf} = \frac{4WH}{2(W+H)}, \quad (29)$$

w przypadku kolektorów II i III :

$$D_{df} = \frac{4WH}{2(2W+H)}. \quad (30)$$

Współczynnik wnikania ciepła z powierzchni osłony przezroczystej do otaczającego powietrza zależy od prędkości wiatru [12]:

$$h_w = 2,8 + 3,0V \quad (31)$$

Współczynnik przenikania ciepła przez płaską szczelinę powietrzną o wysokości l_{p-cl} wyznaczany jest z zależności

$$h_{c,p-cl} = \frac{Nu_s \lambda_a}{l_{p-cl}}, \quad (32)$$

Liczba Nusselta Nu_s jest funkcją iloczynu liczby Rayleigha i cosinusa kąta pochylenia kolektora do poziomu. Liczbę Nusselta Nu_s wyznaczano z zależności danej przez Buchberga *i in.* [13]

$$Nu_s = 1 + 1,446 \left(1 - \frac{1708}{Ra \cos \beta} \right), \quad \text{dla } 1708 < Ra \cos \beta < 5900, \quad (33)$$

$$Nu_s = 0,229 (Ra \cos \beta)^{0,252}, \quad \text{dla } 5900 < Ra \cos \beta < 9,23 \cdot 10^4, \quad (34)$$

$$Nu_s = 0,157 (Ra \cos \beta)^{0,285}, \quad \text{dla } 9,23 \cdot 10^4 < Ra \cos \beta < 10^6. \quad (35)$$

Liczba Rayleigha Ra zdefiniowana jest następująco:

$$Ra = \frac{g \beta' (T_p - T_c) l_{p-cl}^3 c_p \rho_a^2}{\lambda_a \mu_a}. \quad (36)$$

Współczynnik wymiany ciepła przez promieniowanie między absorberem a szybą opisany jest wzorem

$$h_{r,p-cl} = \frac{\sigma(T_{cl}^2 + T_p^2)(T_{cl} + T_p)}{(1/\varepsilon_g) + (1/\varepsilon_p) - 1}. \quad (37)$$

Współczynnik wymiany ciepła przez promieniowanie między zewnętrzną szybą a nieboskłonem opisany jest wzorem

$$h_{r,c-a} = \frac{\sigma\varepsilon_g(T_c + T_s)(T_c^2 + T_s^2)(T_c - T_s)}{(T_c - T_a)}, \quad (38)$$

gdzie temperaturę zastępczą nieboskłonu [14] przyjęto

$$T_s = 0,0552T_a^{1,5}. \quad (39)$$

Współczynnik strat ciepła z szyby zewnętrznej do otoczenia opisany jest wzorem

$$U_c = \left(\frac{1}{h_w + h_{r,c-a}} + \frac{\delta_g}{\lambda_g} \right)^{-1}. \quad (40)$$

Współczynnik strat ciepła przez ścianę dolną kolektora opisany jest wzorem

$$U_b = \left(\frac{1}{h_{b-f}} + \frac{\delta_b}{\lambda_b} \right)^{-1}. \quad (41)$$

3. SPRAWNOŚĆ KOLEKTORÓW

3.1. PARAMETRY KOLEKTORA I WARUNKI POGODOWE

W obliczeniach sprawności kolektorów przyjęto, że ich długość wynosiła 2 m, a szerokość 0,85 m. Odległość między absorberem a dolną ścianą kolektora przyjęto 0,04 m, a odległość między absorberem i szybą przyjęto 0,02 m (kolektor typu I). W kolektorze typu II odległości między absorberem a szybą oraz pomiędzy absorberem a ścianą dolną kolektora były takie same i wynosiły 0,02 m. Odległość między szybami w kolektorze typu III wynosiła 0,02 m, takie same były odległości między wewnętrzną szybą a absorberem oraz między absorberem a dolną ścianą kolektora. Długofalowa emisyjność górnej powierzchni absorbera wynosiła

opcjonalnie, w przypadku absorbera nieselektywnego 0,9, oraz w przypadku selektywnego 0,15. Absorpcyjność absorbera dla promieniowania słonecznego przyjęto równą 0,9. Emisyjności dolnej powierzchni absorbera oraz dolnej ściany kolektora przyjęto równe 0,8.

Szkło jest częściowo przezroczyste dla promieniowania słonecznego w zakresie od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni (ok. $0,3\div 3\mu\text{m}$). Transmisyjność szyb zależy głównie od zawartości tlenków żelaza i jest funkcją długości fali promieniowania. W energetyce słonecznej stosowano początkowo zwykle szkło okienne o dużej zawartości tlenków żelaza ($0,1\div 0,15\%$) i wynikającej z tego stosunkowo mniejszej transmisyjności. Krawędź takiej szyby ma kolor niebieskawy. Obecnie coraz częściej stosowane są szyby o dużej transmisyjności, tj. o małej zawartości tlenków żelaza (ok. 0,01%) [15]. Krawędź takiej szyby jest biała. Współczynnik absorpcji szkła o dużej transmisyjności wynosi ok. 4 m^{-1} , a typowego szkła o mniejszej transmisyjności ok. 34 m^{-1} . W obliczeniach przyjęto, że współczynnik absorpcji wynosił 6 m^{-1} , dla szyb ze szkła o dużej transmisyjności oraz 28 m^{-1} , dla szkła o mniejszej transmisyjności. Współczynnik załamania światła szkła przyjęto 1,526 [16]. Grubość pojedynczej szyby przyjęto równą 4mm. Transmisyjność pojedynczej szyby wykonanej ze szkła o dużej zawartości żelaza wynosiła 0,82, w przypadku szyby wykonanej ze szkła o małej zawartości żelaza 0,89. Transmisyjność podwójnej szyby wykonanej ze szkła o dużej zawartości żelaza wynosiła 0,68, a dla szkła o małej zawartości żelaza 0,81. W obu przypadkach emisyjność szkła przyjęto wynoszącą 0,837.

Warunki eksperymentalne przyjęte w analizie były następujące: natężenie promieniowania słonecznego wynosiło 900 W/m^2 , temperatura otaczającego powietrza wynosiła 14°C , prędkość wiatru $2,4\text{ m/s}$, a kąt pochylenia kolektora do poziomu 50°C .

Równania (1)-(6), (7)-(12) oraz (13)-(19) rozwiązywano dla strumienia masy powietrza wynoszącego od 0,01 do $0,06\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$, w przeliczeniu na jednostkę powierzchni apertury kolektora. Z powodu różnic w budowie kolektorów średnica hydrauliczna kolektora *I* była w przybliżeniu dwukrotnie większa w porównaniu do średnicy hydraulicznej kolektorów *II* i *III*. Zależne od typu kolektora wartości średnicy hydraulicznej powodowały, że liczba Reynoldsa dla kolektora *I* mieściła się w zakresie $2000\leq\text{Re}\leq 17000$, podczas gdy dla kolektorów *II* i *III* liczba Reynoldsa mieściła się w zakresie $1000\leq\text{Re}\leq 8500$, dla tego samego zakresu prędkości przepływu powietrza.

3.2. WYNIKI OBLICZEŃ

Przyrosty temperatury powietrza, po przejściu przez kolektory *I*, *II* oraz *III*, wyposażone w absorbery nieselektywne i szyby o mniejszej transmisyjności, ponad temperaturę otaczającego powietrza i przy strumieniu masy powietrza na jednostkę powierzchni wynoszącym $0,06\text{ kg/m}^2\text{ s}$, wynosiły odpowiednio 9,4; 9,9 oraz 9,6 °C. W przypadku strumienia masy powietrza równego $0,01\text{ kg/m}^2\text{ s}$ przyrosty temperatury powietrza po przejściu przez kolektory wynosiły odpowiednio 30,4; 33,4 oraz 37,7 °C.

Przyrosty temperatury powietrza podgrzewanego w kolektorach wyposażonych w absorbery selektywne i szyby o dużej transmisyjności dla strumienia masy powietrza $0,06 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ wynosiły odpowiednio 11,8; 10,8 oraz 10,5 °C. Dla strumienia masy powietrza wynoszącego $0,01 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ przyrosty temperatury powietrza ponad temperaturę otaczającego powietrza wynosiły odpowiednio 50,1; 43,8 oraz 43,3 °C.

Użyteczną energię uzyskiwaną z kolektora *I* obliczano ze wzoru

$$Q_I = mc_p (T_{f,o} - T_a). \quad (42)$$

Użyteczna energia wytwarzana w kolektorach *II* i *III* jest sumą energii wytwarzanej w kanałach górnym i dolnym kolektora:

$$Q_{II} = 0.5mc_p (T_{f1,o} - T_a) + 0.5mc_p (T_{f2,o} - T_a). \quad (43)$$

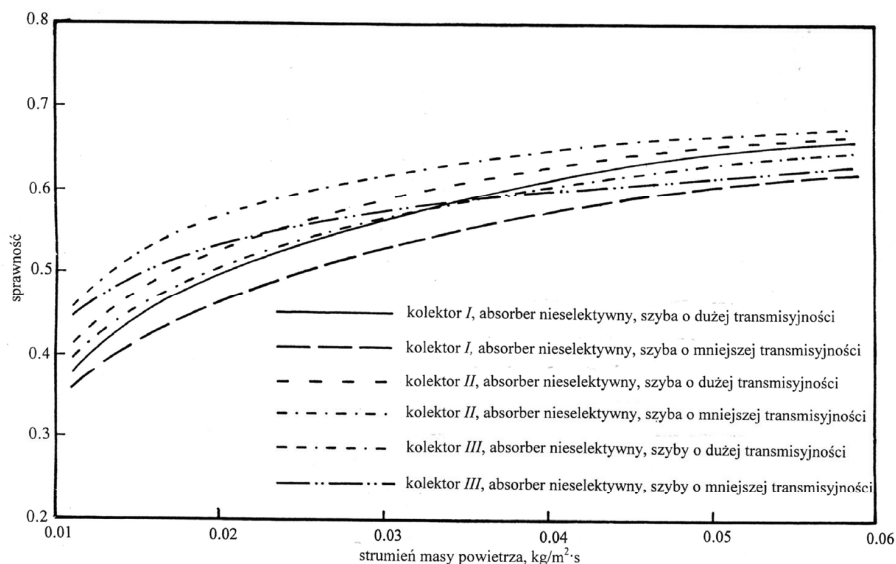
Sprawność kolektorów dana jest wzorem:

$$\eta = \frac{Q_{I(II)}}{IA}. \quad (44)$$

Na rys.4 i 5 pokazano zależność sprawności rozpatrywanych kolektorów od strumienia masy powietrza na jednostkę powierzchni apertury. Z wykresów tych widać, że prawie wszystkie krzywe sprawności kolektorów z absorberami selektywnymi leżą powyżej krzywych sprawności otrzymanych w przypadku kolektorów z absorberami nieselektywnymi. Relacje pomiędzy krzywymi sprawności otrzymanymi dla kolektorów z absorberami selektywnymi nie pokrywają się przy tym z relacjami wyznaczonymi dla kolektorów z absorberami nieselektywnymi.

Na rys.4 przedstawiono zależność sprawności kolektorów z absorberami nieselektywnymi i z szybami wykonanymi ze szkła o dużej i mniejszej transmisyjności. Z wykresu widać, że w przypadku szyb o dużej transmisyjności kolektory typów *II* i *III* cechują się lepszą sprawnością niż kolektor typu *I*. Kolektor *I* z absorberem nieselektywnym i z szybą o mniejszej transmisyjności cechuje się najniższą sprawnością spośród wszystkich rozpatrzonych kolektorów. W przypadku kolektorów z szybami o dużej transmisyjności i wyposażonych w absorbery nieselektywne obliczenia wykazują, że kolektor typu *III* cechuje się najlepszą sprawnością.

Kolektory typu *I* i *III* analizowane były doświadczalnie i teoretycznie przez Yeha *i in.* [4]. Były one wyposażone w nieselektywny absorber, którego emisyjność wynosiła 0,8, a absorpcyjność 0,96. Transmisyjność pojedynczej szyby wynosiła 0,875. Wysokość kanału w kolektorze typu *I* wynosiła 0,055 m, a wysokość kanałów w kolektorze *III* wynosiła 0,022m. Stwierdzono, że kolektor z powietrzem przepływającym nad i pod absorberem i wyposażony w dwie szyby cechuje się większą sprawnością niż kolektor z powietrzem przepływającym pod absorberem.



Rys. 4. Sprawność kolektorów słonecznych do podgrzewania powietrza z nieselektywnymi absorberami w zależności od strumienia masy powietrza

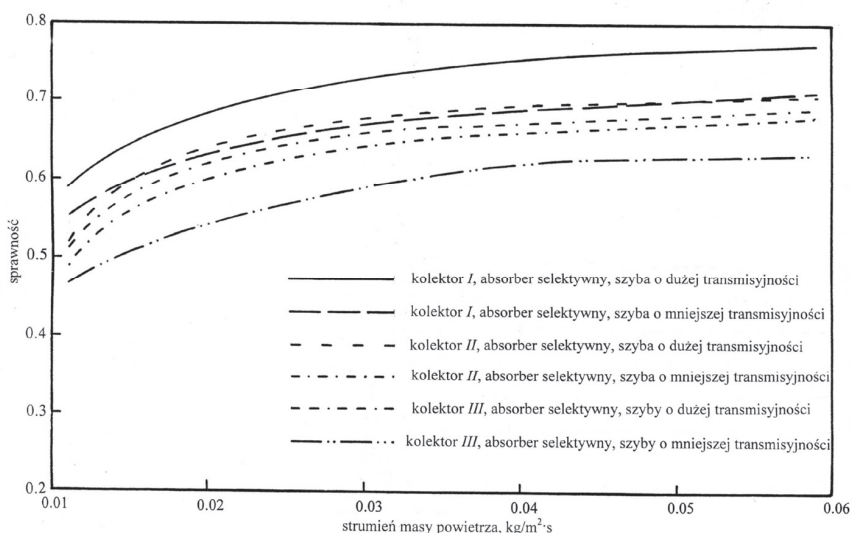
Fig. 4. Thermal efficiency of solar air heaters with nonselective absorber plate as a function of air mass flow rate

Konkluzja ta pozostaje w zgodzie z przebiegiem odpowiednich krzywych na rys. 4. Norton [3] rozpatrywał sprawność kolektorów powietrznych w zależności od drogi przepływu powietrza względem płaskiego absorbera. W przypadku kolektora, który jest odpowiednikiem kolektora typu II stwierdzono, że kolektor z powietrzem przepływającym po obu stronach absorbera i wyposażony w pojedynczą szybę cechuje się większą sprawnością w porównaniu do kolektora z powietrzem przepływającym pod absorberem. Ten wniosek pozostaje również w zgodzie z odpowiednimi wynikami obliczeń przedstawionymi na rys.4.

Zgodność relacji pomiędzy krzywymi sprawności otrzymanymi w wyniku obliczeń przeprowadzonych dla kolektorów z absorberami nieselektywnymi pozwala na stwierdzenie, że przyjęte modele zadowalająco opisują funkcjonowanie rozpatrywanych typów kolektorów. Modele te następnie wykorzystano do wyznaczenia krzywych sprawności kolektorów z absorberami selektywnymi i z szybami o dużej i mniejszej transmisyjności, których nie rozpatrzono w pracach [3,4]. Krzywe te są również przedstawione na rys.4.

W dalszej kolejności wyznaczono krzywe sprawności dla kolektorów I, II i III, w których przyjęto absorbery selektywne oraz szyby wykonane ze szkła o dużej lub

mniejszej transmisyjności. Krzywe te przedstawione są na rys.5. Z porównania krzywych wynika, że największą sprawnością cechuje się kolektor typu *I* wyposażony w szybę wykonaną ze szkła o dużej transmisyjności. Wszystkie krzywe sprawności otrzymane dla kolektorów z absorberami selektywnymi, poza jedną otrzymaną dla kolektora typu *III*, z szybami o mniejszej transmisyjności, leżą powyżej krzywych sprawności otrzymanych dla absorbera nieselektywnego. Straty promieniowania słonecznego z powodu absorpcji i odbicia w podwójnej szybie powodują, że sprawność takiego kolektora jest mniejsza od sprawności kolektorów *I* i *II*. Obecność szczeliny powietrznej pomiędzy szybami, stanowiącej izolację termiczną od strony czołowej, nie kompensuje więc strat energii promieniowania słonecznego w dwóch szybách wykonanych ze szkła o mniejszej transmisyjności.



Rys. 5. Sprawność kolektorów słonecznych do podgrzewania powietrza z selektywnymi absorberami w zależności od prędkości przepływu powietrza

Fig. 5. Thermal efficiency of solar air heaters with selective absorber plate as a function of air mass flow rate

W celu przeprowadzenia oceny wpływu selektywności absorbera na relacje między krzywymi sprawności wyznaczono te krzywe przyjmując emisyjność i absorpcyjność absorbera różniące się od przyjętych w punkcie 3.1. W przypadku absorbera nieselektywnego przyjęto, że jego emisyjność i absorpcyjność są sobie równe i wynoszą 0,96. Transmisyjność i absorpcyjność szyb przyjęto takie jak w punkcie 3.1. Położenie krzywych i relacje między nimi okazały się zbliżone do przedstawionych na rys.4. Największą sprawność wykazał kolektor *III*. Przy prędkości przepływu powietrza $0,01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, sprawność wynosiła 0,45, a 0,68 przy prędkości $0,06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (w obu przypadkach przyjęto szyby ze szkła o dużej transmisyjności).

Krzywe sprawności obliczono również w przypadku kolektorów z absorberami selektywnymi, o większej selektywności niż w części 3.1. Przyjęto, mianowicie, emisyjność równą 0,05 oraz absorpcyjność 0,96. Największą sprawność wynoszącą 0,69 wykazywał kolektor I, przy prędkości przepływu powietrza wynoszącej $0,01\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, oraz 0,8, przy prędkości przepływu powietrza $0,06\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Dodatkowe obliczenia przeprowadzono dla kolektora z absorberem o mniejszej selektywności, dla którego emisyjność przyjęto 0,15 oraz absorpcyjność 0,8. We wszystkich przypadkach relacje między obliczonymi krzywymi sprawności były analogiczne do relacji zachodzących między odpowiednimi krzywymi przedstawionymi na rys. 4 i 5.

Straty ciepła z kolektorów zależą m.in., od temperatury otaczającego powietrza. W celu oceny wielkości wpływu tego czynnika przeprowadzono obliczenia krzywych sprawności przy założeniu temperatury otaczającego powietrza wynoszącej 24°C . W obliczeniach przyjęto absorbery selektywny lub nieselektywny. Relacje pomiędzy krzywymi sprawności otrzymanymi dla absorbera nieselektywnego były zbliżone do relacji między krzywymi przedstawionymi na rys.4. Analogicznie, krzywe otrzymane w przypadku absorbera selektywnego były bardzo zbliżone do krzywych przedstawionych na rys. 5.

Współczynniki wnikania ciepła w kolektorach powietrznych obliczane są nie tylko przy użyciu wzorów podanych przez Hollandsa i Shewana [11], ale obliczane są również przy użyciu wzorów Tana i Chartersa [18]. Są to następujące zależności:

$$Nu_1 = Nu_0(1 + MD/L), \quad (45)$$

gdzie:

$$Nu_0 = 0,0182 Re^{0,8} Pr^{0,4}, \quad (46)$$

$$M = 14,3 \log N - 7,9, \quad (47)$$

oraz:

$$N = L/D \text{ jeśli } 0 < L/D \leq 60, \text{ lub } N=60, \text{ jeśli } L/D > 60.$$

Powyższe zależności odnoszą się do przepływu turbulentnego i uwzględniają obecność odcinka wejściowego w kanale kolektora. Równanie (45) wykorzystano do obliczania współczynnika wnikania ciepła z absorbera do podgrzewanego powietrza w obliczeniach krzywych sprawności. Zależność współczynnika wnikania ciepła od prędkości przepływu powietrza zdefiniowana równ. (21)-(27) różni się od zależności opisaną równ.(45). Dla małych prędkości przepływu ($Re < 2500$) współczynnik wnikania ciepła określony równ. (45) jest mniejszy o ok. 10% od określonego

wzorami (21)-(27). Dla większych prędkości przepływu ($Re > 6500$) współczynnik wnikania ciepła obliczony z wzoru (45) jest natomiast o ok. 10% większy od obliczonego z równań (21)-(28). Mimo różnic w wartościach współczynnika wnikania ciepła relacje między otrzymanymi krzywymi sprawności pozostają w zgodności z krzywymi przedstawionymi na rys.4 i 5.

4. WNIOSKI

Obliczenia wykazały, że sprawność rozpatrywanych kolektorów powietrznych zależy głównie od selektywności absorberów. Duże znaczenie ma również budowa kolektorów, natomiast wpływ strat promieniowania w osłonach przezroczystych ma mniejsze znaczenie. Kolektor *I* wyposażony w absorber selektywny i szybę o dużej transmisyjności cechuje się największą sprawnością spośród wszystkich rozpatrywanych. Kiedy absorber w takim kolektorze zastąpiony jest przez nieselektywny, a zastosowana szyba wykonana jest ze szkła o mniejszej transmisyjności wówczas taki kolektor cechuje się najniższą sprawnością spośród wszystkich rozpatrywanych kolektorów. Spośród kolektorów z absorberami nieselektywnymi, w których zastosowano szyby ze szkła o mniejszej transmisyjności najwyższą sprawnością cechują się kolektory typu *II* lub *III*, zależnie od strumienia masy powietrza. Analiza wykazała, że w niektórych przypadkach kolektory o zróżnicowanej budowie mogą cechować się zbliżoną sprawnością, w przypadku odpowiedniego doboru właściwości absorberów i osłony przezroczystej. W takich przypadkach, jeśli wysoka sprawność kolektora nie jest konieczna, koszty produkcji, jako dodatkowe kryterium wyboru rozwiązania mogą być wzięte pod uwagę.

OZNACZENIA - SYMBOLS

A	-powierzchnia absorbera ($A = LW$), m^2 absorber area
c_p	-ciepło właściwe, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ specific heat of air
D	-średnica hydrauliczna kanału kolektora, m equivalent diameter of flow channel
g	-przyspieszenie ziemskie, $m \cdot s^{-2}$ acceleration due to gravity
H	-wysokość kanału, m channel height
h	-współczynnik wnikania ciepła, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ convective heat transfer coefficient
h_c	-współczynnik przenikania ciepła, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ natural convection heat transfer coefficient
h_r	-radiacyjny współczynnik przenikania ciepła, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ radiative heat transfer coefficient
I	-całkowite natężenie promieniowania słonecznego, $W \cdot m^{-2}$ global incident solar radiation

L	-długość absorbera, m length of absorber
l	-wysokość szczeliny powietrznej, m air gap spacing
\dot{m}	-strumień masy powietrza, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ mass flow rate of air
Nu	-liczba Nusselta Nusselt number
n	-współczynnik załamania światła index of refraction
Pr	-liczba Prandtla Prandtl number
Q	-moc użyteczna, W useful energy gain
Ra	-liczba Rayleigha Rayleigh number
Re	-liczba Renoldsa Reynolds number
T	-temperatura, K (jeśli nie zdefiniowano inaczej) temperature
U	-współczynnik strat ciepła, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ heat loss coefficient
V	-prędkość wiatru, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ wind speed
W	-szerokość absorbera, m width of absorber
w	-prędkość przepływu powietrza przez kolektor, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ velocity of air in solar air heater
y	-oś współrzędnych zgodna z kierunkiem przepływu powietrza przez kolektor axial coordinate along the flow direction
α	-absorpcyjność powierzchni absorbera solar absorptance
β	-kąt pochylenia kolektora do poziomu, stopień solar air heater angle of tilt ($^{\circ}$)
β'	-objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej, 1/stopień volumetric coefficient of expansion of air (per degree)
γ	-stała constant
δ	-grubość, m thickness
ε	-emisyjność długofalowa long-wave emittance
η	-sprawność kolektora słonecznego thermal efficiency of solar air heater
λ	-współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}$ thermal conductivity,
μ	-lepkość powietrza, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ air viscosity
ρ	-gęstość powietrza, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ air density
σ	-stała Stefana-Boltzmana, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ Stefan-Boltzmann constant

τ -transmisyjność
transmittance

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

1 -dotyczy szyby zewnętrznej, lub strumienia powietrza w górnym kanale kolektora
first glass cover or airstream in upper channel

2 -dotyczy szyby wewnętrznej lub strumienia powietrza w dolnym kanale kolektora
second glass cover or airstream in lower channel

a -dotyczy otaczającego powietrza
ambient air

b -dotyczy dolnej ściany kolektora
bottom plate

c -dotyczy szyby lub konwekcji
glass cover, convection

df -dotyczy równoczesnego przepływu powietrza pod i pod absorberem
double flow

f -dotyczy podgrzewanego powietrza
heated air

g -dotyczy szkła
glass

i -dotyczy wlotu powietrza do kolektora
inlet

o -dotyczy wylotu powietrza z kolektora
outlet

p -dotyczy absorbera, górnej powierzchni absorbera
absorber plate, upperside of absorber plate

pd -dotyczy dolnej powierzchni absorbera
underside of absorber plate

r -dotyczy wymiany ciepła przez promieniowanie
radiation

sf -dotyczy przepływu powietrza pod absorberem
single flow

w -dotyczy wiatru
wind

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] MATRAWY K.K, *Theoretical analysis for an air heater with a box-type absorber.*, Solar Energy, 1998, 63, 191.
- [2] PARKER B.F., LINDLEY M.R., COLLIVER D.G., MURPHY W.E., *Thermal performance of three solar air heaters*, Solar Energy, 1993, 51, 467.

- [3] NORTON B., *Solar energy thermal technology*, Springer-Verlag Ltd, London, 1992.
- [4] YEH H.-M., HO CH.-D., HOU J.-Z., *The improvement of collector efficiency in solar air heaters by simultaneously air flow over and under the absorbing plate*, Energy, 1999, 24, 857.
- [5] VERMA S.K., PRASAD B.N., *Investigation for the optimal thermohydraulic performance of artificially roughened solar air heaters*, Renewable Energy, 2000, 20, 19.
- [6] SAHU M.M., BHAGORIA J.L., *Augmentation of heat transfer coefficient by using 90° broken transverse ribs on absorber plate of solar air heater*, Renewable Energy, 2005, 30, 2057.
- [7] METWALLY M.N., ABOU-ZIYAN, H.Z., EL-LEATHY A.M., *Performance of advanced corrugated-duct solar air collector with five conventional designs*, Renewable Energy, 1997, 10, 519.
- [8] PIAO Y., HAUPTMANN E.G. AND IQUBAL M., *Forced convective heat transfer in cross corrugated solar air heaters*, Trans. ASME, J. Sol. Energy Engng, 1994, 116, 212.
- [9] MOHAMAD A.A., *High efficiency solar air heater*, Solar Energy, 1997, 60, 71.
- [10] ITAYA Y., ADACHI K., MIZUNO M., HASATANI M. *Heat transfer and heat storage characteristics of optically semitransparent-material packed-bed solar air heater*, J. Chem. Engng Japan, 1989, 22, 11.
- [11] HOLLANDS K.G.T., SHEWAN E.C., *Optimization of flow passage geometry for air-heating, plate-type solar collectors*, Trans. ASME, J. Sol. Energy Engng, 1981, 103, 323.
- [12] WATMUFF J.H., CHARTERS W.W.S., PROCTOR D., *Solar and wind induced external coefficients for solar collectors*, COMPLES, 1977, 2, 56.
- [13] BUCHBERG H., CATTON I., EDWARDS D.K., *Natural convection in enclosed spaces - A review of application to solar energy collection*, Trans. ASME, J. Heat Transfer, 1976, 98, 182.
- [14] SWINBANK W.C., *Radiation convection and conduction coefficients in solar collectors*, Quarterly J. Royal Meteor. Soc., 1963, 89, 339.
- [15] SMOLEC W., *Fototermiczna konwersja energii słonecznej*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2000
- [16] RUBIN M., *Optical properties of soda lime silica glasses*, Sol. Energy Mater., 1985, 12, 275.
- [16] DUFFIE J.A., BECKMAN W.A., *Solar engineering of thermal processes*, Wiley, New York, 1991.
- [18] TAN H.M., CHARTERS W.W.S., *Effect of thermal entrance region on turbulent forced convective heat transfer for an asymmetrically heated rectangular duct with uniform heat flux*, Sol. Energy, 1969, 12, 513.

WŁODZIMIERZ SMOLEC, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI, BOŻENA JANUS

EFFECT OF ABSORBER AND GLAZING PROPERTIES ON THERMAL EFFICIENCY OF PLATE-TYPE SOLAR AIR HEATERS

Effects of properties of absorber plate and glazing on thermal efficiency of three plate-type solar air heaters were theoretically investigated with steady state models. The considered solar air heaters were as follows: back pass covered single flow air heater, suspended plate double flow air heater covered with a single glazing and suspended plate double flow air heater covered with double glazing. The models were initially applied to solar air heaters with nonselective absorbers to calculate thermal efficiency vs. air mass flow rate. The models were validated by comparing relationships between obtained thermal efficiency curves with data reported in the literature. Application of the models was then broadened by including into consideration solar air heaters with selective absorber plates. The efficiency curves for air heaters with nonselective or selective absorber plates as well as high or lower transmittance glazing, taking into account all possible combinations, were calculated and analysed.

Relationships between the efficiency curves inform about effects of the properties of the absorber plate and of the glazing on the thermal efficiency of the investigated solar air heaters. It was

found that the efficiency of the solar air heaters was mostly determined by the selectivity of employed absorber plates and by the construction of the air heaters. The effect of solar radiation losses in the glazing due to absorption and reflection on the efficiency was less important. Back pass air flow heater with selective absorber and high transmittance glazing is the most effective of all considered air heaters. If the selective absorber is replaced by nonselective one and high transmittance glazing is replaced by low transmittance one, the obtained efficiency is the worst of all considered cases. The double pass double glazing solar air heater with nonselective absorber operates at the best efficiency of all solar air heaters equipped with nonselective absorbers provided that high transmittance glazing is used. The most effective solar air heaters with nonselective absorber plates and lower transmittance glazing are types *II* and *III* air heaters, depending on the air mass flow rate.

The analysis revealed that in some cases similar efficiency of the solar air heaters of different construction can be obtained by using absorber plate and glazing with properly chosen optical and radiative properties. For these cases, if the best efficiency is not needed, the cost of production as an additional factor can be taken into account in order to choose most suitable type of the air heater.

In frames of the error analysis an influence of several most important factors on the efficiency curves was investigated. The factors were as follows: selectivity of the absorber plates, convection heat transfer coefficient and ambient air temperature. The error analysis revealed that assumption of the values of the aforementioned variables from broad ranges does not change relationships between the obtained efficiency curves nor resulting conclusions.

KRYSTYNA KLEPACKA

BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE GAZÓW Z KSYLENU, STYRENU ORAZ ICH MIESZANIN W BIOREAKTORACH STRUŻKOWYCH– AKTUALNY STAN WIEDZY I KIERUNKI ROZWOJU

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

Przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący zastosowania bioreaktorów strużkowych z różnymi wypełnieniami, w biooczyszczaniu powietrza ze styrenu, ksylenu i ich mieszanin. Mikroorganizmy zdolne do biodegradacji tych zanieczyszczeń zestawiono w tabeli 1. Podano źródła emisji styrenu i ksylenu. Podano kierunki rozwoju i zastosowanie bioreaktorów strużkowych w biologicznym oczyszczaniu gazów odlotowych ze styrenu i ksylenu.

The review of the experiments referred to the biopurification of the air containing styrene, xylene and its mixture, in the trickle-bed bioreactors with different packings, is presented. The microorganisms able to degrade these impurities are shown in Table 1. The sources of the emission of styrene and xylene are given. The trends and applications of the trickling filter bioreactors in the biological purification of the exhaust gases from styrene and xylene are presented.

1. WPROWADZENIE

Źródłem związków aromatycznych, do których należą ksyleny (*o*-,*m*- i *p*-ksylen) jest węgiel i ropa naftowa. Związki te wydzielają się ze smoły pogazowej będącej jednym z produktów suchej destylacji węgla lub syntetyzują z alkanów w procesie reformingu katalitycznego ropy naftowej. Główna produkcja ksylenu (98%) zlokalizowana jest w kompleksach rafineryjnych lub petrochemicznych, gdyż jest z nimi technologicznie i surowcowo powiązana. Ksyleny powstają jako produkty uboczne pirolizy cięższych frakcji benzyny. Podczas pirolizy benzyny uwalnia się również styren w frakcji C₈. Na skalę przemysłową styren otrzymuje się w wyniku katalitycznego odwodornienia etylobenzenu lub w wyniku termicznej depolimeryzacji polistyrenu. Najwięcej produkowanego ksylenu zużywa się do wzbogacania paliw

(10÷22%). Mieszaniny izomerów ksylenu stosowane są jako rozpuszczalniki farb, lakierów, klejów, powłok, żywic alkilowych, środków ochrony roślin oraz jako środki czyszczące i odtłuszczające. *P*-ksylen stosuje się do wytwarzania politereftalanu etylenu (PET), z którego produkuje się butelki plastikowe, folie, opakowania jednorazowe. W wyniku utleniania *p*-ksylenu tlenem z powietrza otrzymujemy kwas tereftalowy stosowany do produkcji włókien poliestrowych oraz włókien poliamidowych o dużej wytrzymałości na zrywanie. *O*-ksylen jest surowcem do produkcji bezwodnika ftalowego (który jest zmiękczaczem tworzyw sztucznych), natomiast *m*-ksylen wykorzystuje się do otrzymywania tworzyw syntetycznych i barwników.

W instalacjach produkcji aromatów lotne związki organiczne mogą uwalniać się do powietrza jedynie podczas przecieku na instalacjach, w czasie odpowietrzania instalacji i okresowych przeglądów, podczas przetłaczania surowców, produktów pośrednich i końcowych. Emisja *p*-ksylenu może występować w wyniku nieszczelności instalacji chłodniczej węzła krystalizacji *p*-ksylenu. Charakter i skala emisji lotnych związków organicznych, w tym ksylenów i styrenu, zależy od wieku instalacji, składu surowców i produktów, warunków prowadzenia procesu, stosowanej metody zapobiegania emisji, przyjętego schematu procesu. W instalacjach produkcji bezwodnika ftalowego emisja *o*-ksylenu do powietrza występuje, w śladowych ilościach, przy zbiornikach stokażowych *o*-ksylenu. Zatrucia ksylenem występują przede wszystkim tam, gdzie związek ten jest stosowany jako rozpuszczalnik (poligrafia, produkcja środków ochrony roślin, przemysł meblarski, drzewny, poligraficzny, budownictwo, lakiernictwo i inne), przy produkcji farb i lakierów, środków czyszczących i odtłuszczających, w czasie syntezy barwników organicznych, w koksochemii (jako produkt suchej destylacji węgla). Zatrucia te w warunkach przemysłowych powstają głównie przez wchłanianie par ksylenu. U ludzi narażonych na ksylen o stężeniu $435 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ obserwowano zmiany w funkcjach narządu słuchu i ośrodkowego układu nerwowego, w tym działania narkotyczne, nudności, wymioty, drętwienie rąk i nóg, zawroty głowy. Najwyższe dopuszczalne stężenie ksylenów (mieszanina izomerów) określane poprzez wartość NDS wynosi $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ natomiast dopuszczalne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego nie powinno przekroczyć $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ przy emisji 30-minutowej, 50 podczas doby oraz $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ przy emisji całorocznej.

Drugie z omawianych zanieczyszczeń to styren, otrzymywany na skalę przemysłową podczas katalitycznego odwodornienia etylobenzenu, względnie w wyniku termicznej depolimeryzacji polistyrenu. Podczas pirolizy polistyrenu uwalnia się 6 mg styrenu na każde 100 mg rozłożonego polistyrenu [1]. Styren jest wykorzystywany w produkcji tworzyw sztucznych (kauczuku styrenowo-butadienowego), nienasyconych żywic butadienowo-styrenowych, w produkcji polistyrenu ogólnego przeznaczenia oraz polistyrenu spienialnego, stosowanego w produkcji styropianu. Występuje również jako zanieczyszczenie podczas produkcji włókna szklanego [2] i przy produkcji laminatów poliestrowych [3]. Opary styrenu nawet w małych stężeniach mogą wywołać uszkodzenia narządu słuchu, łzawienie

oczu i metaliczny smak w ustach, a w stężeniach ok. $800 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ – ból i zaczerwienienie spojówek, kaszel, zawroty głowy, zaburzenia równowagi, osłabienie, bóle głowy, zmęczenie, nerwowość, a także porażenie górnych dróg oddechowych i zaburzenia widzenia. Najwyższe dopuszczalne stężenie styrenu określane poprzez wartość NDS wynosi $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Styren został sklasyfikowany przez Międzynarodową Agencję Do Walki z Rakiem, jako substancja potencjalnie rakotwórcza (klasa rakotwórczości B2). Ksyleny i styren umieszczone zostały przez EPA na liście 189 substancji najbardziej uciążliwych dla środowiska.

Mieszanina par izomerów ksylenu i styrenu występuje między innymi:

- w procesie pirolizy benzyny, we frakcji C_8 ,
- w procesie pirolizy etanu jako produkt uboczny (mieszanina benzen, toluen, ksyleny, styren, dicyklopentadien, naftalen),
- podczas prowadzenia procesu kopolimeryzacji styrenu z bezwodnikiem maleinowym w środowisku ksylenu, w obecności inicjatora polimeryzacji (nadtlenek benzoilu); otrzymany polimer styrenowo-maleinowy w ksylenie odwirowywuje się i suszy, natomiast ksylen jest zawracany do procesu,
- podczas produkcji farb i lakierów z zawartością takich rozcieńczalników jak ksylen i styren (np. lakier Lastyr z zawartością wagową ksylenu 30% i styrenu 8%, Styrolak), lepeków, żywic, klejów i materiałów impregacyjnych,
- podczas produkcji nienasyconych żywic poliestrowych (ksylen jest czynnikiem azeotropującym, styren - monomerem sieciowym),
- w przemyśle meblarskim, drzewnym, poligraficznym, chemicznym, samochodowym i budownictwie podczas stosowania farb, lakierów, żywic, impregnatów zawierających takie rozpuszczalniki jak ksylen i styren.

W trosce o jakość powietrza atmosferycznego dużą uwagę skupia się obecnie na emisji lotnych związków organicznych, które są szkodliwe nawet jeśli występują w niewielkich stężeniach. Do takich związków należą ksyleny i styren występujące w gazach odlotowych. Przy oczyszczaniu gazów odlotowych z tych związków chemicznych coraz częściej stosowane są metody biologicznego oczyszczania, które okazały się skuteczne, wydajne i tańsze od sposobów fizyko-chemicznych takich jak adsorpcja, absorpcja, kondensacja czy katalityczne i termiczne spalanie. Ponadto zaletą metod biologicznych jest (w odpowiednio dobranych warunkach) całkowita biodegradacja zanieczyszczeń, przy stosunkowo niskich kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych instalacji. Procesy biodegradacji nie generują kolejnych zanieczyszczeń, nie przesuwają też zanieczyszczenia do innej fazy (z gazu do cieczy lub ciała stałego). Szacuje się, że ok. 10% wszystkich emisji gazowych nadaje się do oczyszczania metodami biologicznymi, w tym większość gazów zawierających lotne związki organiczne. Biologiczne metody oczyszczania gazów stosowane są w technologiach, w których powstają duże strumienie gazów odlotowych zawierające toksyczne związki organiczne o stosunkowo małym stężeniu, nie oddziaływującym

toksycznie na mikroorganizmy. Z technologii biologicznego oczyszczania gazów odlotowych najczęściej procesy te są prowadzone w biofiltrach i bioskruberach. Dopiero w ostatnich dziesięcioleciach wykorzystano w biologicznym oczyszczaniu gazów bioreaktory trójfazowe zwane też bioreaktorami strużkowymi. W biofiltrach nośnikiem jest materiał biologiczny (kora, torf, kompost) zawierający mikroorganizmy i składniki odżywcze, w bioskruberach mikroorganizmy są rozproszone w fazie ciekłej, natomiast w bioreaktorach trójfazowych wybrane bakterie są immobilizowane na nośnikach obojętnych (szkło, ceramika, plastik, w formie pierścieni, kulek i innych kształtów). Z uwagi na dużą efektywność bioreaktorów strużkowych, możliwość ich pracy przez wiele miesięcy przy zmiennym obciążeniu zanieczyszczeniem oraz łatwość kontroli i regulacji optymalnych warunków prowadzenia procesu – ten sposób biologicznego oczyszczania gazów jest szczególnie polecany. Jedynym utrudnieniem w powszechnym stosowaniu tego typu bioreaktorów jest konieczność wcześniejszego przeprowadzenia badań eksperymentalnych dla wybranych zanieczyszczeń lub ich mieszanin, jak również dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu.

W niniejszym artykule przeprowadzono analizę literaturową biodegradacji ksylenu i styrenu przez mikroorganizmy oraz przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący procesów biologicznego oczyszczania gazów z par ksylenu, styrenu i mieszanin obu tych związków w trójfazowych bioreaktorach strużkowych.

2. BIODEGRADACJA KSYLENÓW I STYRENU – DOBÓR MIKROORGANIZMÓW

W proces biodegradacji węglowodorów aromatycznych włącza się wiele grup mikroorganizmów, tak tlenowych jak i beztlenowych. Tlenowa degradacja związków aromatycznych polega na utlenieniu bocznego łańcucha, a następnie na rozszczepieniu pierścienia z podstawnikami. Główną rolę w utlenianiu węglowodorów aromatycznych odgrywają oksygenazy uczestniczące w reakcjach hydroksylacji i rozerwania pierścienia. Podstawowymi produktami hydroksylacji pierścienia i dalszego utleniania z udziałem dehydrogenaz są katechol i kwas protokatechowy, stanowiące punkt wyjścia dla enzymatycznego rozerwania pierścienia. Do tlenowej biodegradacji węglowodorów aromatycznych szczególnie predestynowane są szczepy *Pseudomonas*. W biodegradacji beztlenowej związków aromatycznych stosuje się beztlenowe bakterie fototroficzne, które otrzymują energię do procesów metabolicznych drogą oddychania beztlenowego (azotanowego lub siarczanowego). Do takich bakterii należą między innymi *Pseudomonas stutzeri* czy też *Desulfobacteriaceae sp.* stosowane w biodegradacji *o*-ksylenu.

Mikroorganizmy zdolne do biodegradacji wybranych zanieczyszczeń pozyskuje się najczęściej metodą skriningu tych bakterii ze środowisk naturalnych. Próbkę pobierane są z gleby w bezpośrednim sąsiedztwie zakładów przemysłowych, w których dane zanieczyszczenie (związek chemiczny) występuje. Izolację szczepów prowadzi się techniką wzbogacania kultur, polegającą na kontrolowaniu środowiska

wzrostu mieszanej populacji w taki sposób, aby w określonych warunkach nastąpił intensywny rozwój tylko tej części populacji, która jest zdolna do efektywnego rozkładu wybranych zanieczyszczeń. Wyizolowane mikroorganizmy poddaje się testom identyfikacyjnym (test Grama, testy biochemiczne i fizjologiczne, badania profilu komórkowego kwasów tłuszczowych, obserwacje mikroskopowe), co pozwala zakwalifikować je do określonych rodzajów i grup.

Badania biodegradacji styrenu, ksylenów oraz ich mieszanin pozwoliły wytypować mikroorganizmy degradujące te zanieczyszczenia, a także opisać szlak ich metabolicznego rozkładu. Dobrane eksperymentalnie mikroorganizmy wykorzystywane są w procesach biologicznego oczyszczania gazów odlotowych. Styren degradowany jest głównie przez bakterie tlenowe należące do *Pseudomonas sp.* [4-11], choć i inne szczepy wykazywały też zdolność biodegradacji tego związku (*Brevibacillus* [12], *Rhodococcus* [5,6,9,13], *Xantobacter* [9]). Natomiast dla ksylenu, który występuje w postaci trzech izomerów (*o*-, *m*- i *p*-ksylen) trudno jest wytypować mikroorganizmy degradujące, w sposób zadowalający, jednocześnie wszystkie trzy izomery ksylenu. Spośród izomerów ksylenu najbardziej oporny na biodegradację jest *o*-ksylen. Na ogół mikroorganizmy degradujące *p*- i *m*-ksylen nie degradują *o*-ksylenu. Na uwagę zatem zasługuje praca [14] w której opisano metodykę doboru mikroorganizmów zdolnych do degradacji wszystkich izomerów ksylenu (choć w różnych szlakach metabolicznych), przez odpowiednio wyizolowane i zmutowane mikroorganizmy *Pseudomonas stutzeri OXI* oraz praca [15] dotycząca beztlenowej biodegradacji *o*-, *m*- i *p*-ksylenu. Badania szybkości biodegradacji trzech izomerów ksylenu oraz styrenu przeprowadzone zostały też przez Jeonga, Hirai i Shoda [16,17]. Mikroorganizmy wyizolowane z osadu czynnego w oczyszczalni ścieków, zidentyfikowane jako należące do grupy *Pseudomonas sp.* i oznaczone przez autorów jako *Pseudomonas sp. NBM21*, degradują dobrze *p*- i *m*-ksylen, natomiast nie degradują *o*-ksylenu i styrenu. *O*-ksylen jest natomiast bardzo dobrze degradowany przez bakterie *Rhodococcus sp. BTO62* wyizolowane z tego samego osadu czynnego w oczyszczalni ścieków. Autorzy pracy [17] wykazali, że bakterie *Rhodococcus sp. BTO62* są również zdolne do biodegradacji *p*- i *m*-ksylenu oraz styrenu, choć w mniejszym stopniu i w znacznie dłuższym czasie. Podali również szybkości właściwe biodegradacji *o*-ksylenu, przez bakterie *Rhodococcus BTO62*, w mieszaninie z *m*- i *p*-ksylenem, benzenem, toluenem, etylobenzenem i styrenem, przy czym badania wykonane były dla *o*-ksylenu w kombinacji z każdym związkiem osobno i w mieszaninie wszystkich tych związków. Natomiast autorzy pracy [14,18,19] wytypowali do degradacji ksylenów - bakterie z grupy *Pseudomonas stutzeri*, a autorzy pracy [19] – czysty szczep *Bacillus firmus*. W wydanej w 2010 r. pracy zbiorowej [10] zaproponowano mikroorganizmy zdolne do degradacji ksylenów i styrenu (*Pseudomonas sp.* i *Nocardia* degradujące *m*- i *p*-ksylen; *Pseudomonas stutzeri* i *Corynebacterium sp. C125* degradujące *o*-ksylen; *Xanthobacter sp. 124X*, *Pseudomonas putida*- degradujące styren).

Tabela 1. Mikroorganizmy degradujące styren, ksyleny oraz ich mieszaniny
 Table 1. Microorganisms degrading styrene, xylene and its mixture

Nr	Rodzaj zanieczyszczenia	Typ bakterii	Miejsce poboru próbek	Autorzy badań
1.	styren	<i>Brevibacillus sp.</i> SP1	czysta kultura	Jae Woong Hwang, [12], 2008
2.	styren	<i>Pseudomonas putida</i>	czysta kultura z kolekcji	Chhaya Das i inni [4], 2008
3.	styren	<i>Pseudomonas putida</i> CA-3	pobrane z bioreaktora okresowego po okresie adaptacji do styrenu	O'Connor i inni [11], 1995
4.	styren	<i>Rhodococcus strain NCIMB 13259</i> , <i>Pseudomonas putida</i>	wyzolowano z odpadów przemysłowych na terenie fabryki chemicznej	Warhurst [5,6] 1994
5.	styren	<i>Pseudomonas fluorescens</i> ST		Bestetti, Di Gennaro i inni [7], 2004
6.	styren	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	wyzolowane z osadu czynnego przy oczyszczalni ścieków	Baggi, Boga [8], 1983
7.	styren	<i>Pseudomonas putida</i> CA-3, <i>Pseudomonas putida</i> RI, <i>Pseudomonas</i> E-93486, <i>Xantobacter</i> 124X, <i>Rhodococcus</i> ,	wyzolowane ze środowiska naturalnego oraz z pracujących biofiltrów w instalacjach chemicznych	Przybulewska, Wieczorek [9], 2006
8.	styren	<i>Rhodococcus pyridinovorans</i> PYJ-1	wyzolowane z biofiltru usuwającego VOCs w tym styren	In-Gyung Jung, [13], 2005
9.	styren	<i>Pseudomonas sp.</i> E-93486	wyzolowane z mikroflory biofiltru kompostowego w instalacji degradacji styrenu	Arnold, Reittu [36], 1997
10.	o-ksylen	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	wyzolowane z gleby	Baggi, Barbieri [18], 1987
11.	m-ksylen, p-ksylen	Zmutowane bakterie <i>Pseudomonas stutzeri</i> OX1 (po procesie utlenienia m- i p-ksylenu do alkoholi i kwasów)	wyzolowane z osadu czynnego przy oczyszczalni ścieków	Barbieri, Palladino [14], [1993
12.	o-ksylen	<i>Pseudomonas stutzeri</i> OX1, <i>Nocardia</i> , <i>Corynebacterium</i> <i>Nocardia</i>	wyzolowane z osadu czynnego przy oczyszczalni ścieków	Barbieri, Palladino [14], 1993

Tabela 1. kontynuacja
Table 1. continued

Nr	Rodzaj zanieczyszczenia	Typ bakterii	Miejsce poboru próbek	Autorzy badań
13..	<i>p</i> -ksylen	<i>mieszane kultury bakterii, nie identyfikowane</i>	wyizolowane ze środowiska zanieczyszcz. paliwami, w Szwajcarii	Häner, Höhener [23], 1995
14.	<i>m</i> -ksylen <i>p</i> -ksylen	<i>Pseudomonas sp. NBM21</i> <i>Pseudomonas sp. NBM21</i>	wyizolowane z osadu czynnego ścieków	Jeong, Hirai [16], 2006
15.	<i>o</i> -ksylen, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ksylen	<i>Rhodococcus sp. BTO62</i> <i>Rhodococcus sp. BTO62</i>	wyizolowane z osadu czynnego ścieków	Jeong, Hirai [17] 2008
16.	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ksylen	<i>Bacillus firmus</i>	czysty szczep	Liu Qiang [27,19], 2006, 2007
17.	<i>m</i> -i <i>p</i> -ksylen <i>o</i> -ksylen styren	<i>Pseudomonas sp. Nocardia, Pseudomonas stutzeri Corynebacterium sp. C125 Xanthobacter sp.124X Pseudomonas putida</i>	wyizolowane z osadu czynnego ścieków	Praca zbiorowa [10], 2010
18.	styren + <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ksylen	<i>Rhodococcus sp. BTO62</i>	wyizolowane z osadu czynnego ścieków	Jeong, Hirai [17], 2008
19.	BTXS (benzen, toluen, <i>o</i> -, <i>p</i> -, <i>m</i> -ksylen, styren)	<i>Pseudomonas syringae, Pseudomonas sp, Rhodococcus sp Rhodococcus globerulus Rhodococcus marinoascens Alcaligenes sp. Microbacterium laevaniformans</i>	gleba przy instalacji pirolizy etanu, Alberta, Kanada	E.A. Greene, J. G.Kay i inni [20,22], 2000
20.	BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, <i>o</i> -, <i>p</i> -, <i>m</i> -ksylen,)	<i>Pseudomonas putida, Pseudomonas fluorescens</i>	z kolekcji Munox bacteria™ 112, Osprey Biotechnics, Sarasota FL)	H.Shim, B.Hwang [21], 2005
21.	BTEX	<i>Azoarcus Thauera sp. Desulfobacteriaceae sp.</i>	wyizolowane ze środowiska w pobliżu zanieczyszczeń paliwami i toluenem	Chakraborty, Coates [15], 2004

W gazach odlotowych występuje często mieszanina kilku węglowodorów aromatycznych. Dotyczy to głównie ksylenów, które najczęściej występują razem z benzenem i toluenem (BTX), a także z etylobenzenem (BTEX) i styrenem (BTXS,BTEXS). Dlatego wiele artykułów poświęconych jest biodegradacji tych mieszanin [15,17,20,21,22]. Greene i wsp.[20,22] wyizolowali z gleby w pobliżu instalacji pirolizy etanu, szereg szczepów tlenowych bakterii z grupy *Pseudomonas sp.* i *Rhodococcus sp.*, które degradują benzen, toluen, *m*-ksylen, styren i naftalen. Autorzy stwierdzili ponadto, że szybkość reakcji biodegradacji przez kultury wyizolowane z gleby dla poszczególnych czystych związków była wyższa niż dla mieszaniny tych związków (z wyjątkiem *m*-ksylenu, gdzie różnica ta była nieznaczna). Przy stosowaniu mieszaniny mikroorganizmów często uzyskuje się wyższą efektywność biodegradacji niż w przypadku stosowania jednego szczepu bakterii.

W niniejszej pracy omówiono jedynie wybrane, spośród wielu, prace traktujące o biodegradacji ksylenów i styrenu. Stale prowadzone są też badania i izolowane nowe mikroorganizmy degradujące wspomniane związki, choć w większości należące do wyszczególnionych w niniejszej pracy szczepów. W tabeli 1 zestawiono miejsce poboru i typ wyizolowanych i zidentyfikowanych bakterii degradujących ksyleny i styren. Podano również odnośniki literaturowe.

Dobór właściwego szczepu mikroorganizmów (lub mieszaniny kilku szczepów) rozkładających ksyleny i styren, a także i ich mieszaniny jest kluczowy w projektowaniu procesów biooczyszczania gazów z tych zanieczyszczeń, w bioskruberach i trójfazowych bioreaktorach strużkowych. Te ostatnie jako najbardziej polecane są przedmiotem rozważań w niniejszej pracy.

3. BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE GAZÓW W BIOREAKTORACH STRUŻKOWYCH

W trójfazowych bioreaktorach strużkowych (z jęz. ang. *trickling filters, trickle-bed biofilters*), wybrane mikroorganizmy, w postaci czystych szczepów lub wyizolowanych ze środowiska w pobliżu występowania degradowanych zanieczyszczeń, osadzone są na wypełnieniu pochodzenia naturalnego (kawałki lawy, węgiel aktywny) lub syntetycznego (kulki szklane, ceramiczne, polipropylenowe pierścienie Raschiga, Palla, kawałki pianki poliuretanowej). Fazą ciekłą jest 1% roztwór wodny soli mineralnych (niezbędnych do wzrostu mikroorganizmów), który spływa cienkim filmem w dół po wypełnieniu, zwilżając warstwę biologiczną. Zanieczyszczony gaz przepływa współ- lub przeciwpładowo względem cieczy. Zanieczyszczenia (degradowane związki chemiczne) absorbowane są w cieczy, a następnie dyfundują do warstwy biologicznej (biofilmu na powierzchni wypełnienia), gdzie dzięki mikroorganizmom ulegają utlenieniu do CO₂ i H₂O. Zdarza się, że bardziej odporne zanieczyszczenia nie ulegają całkowitej biodegradacji i tworzą często nowe związki, powstałe z częściowego utlenienia. Substancje te nie akumulują się w bioreaktorze, lecz są wymywane z fazą ciekłą i muszą być oczyszczane

oddzielnie. Odpowiednia kontrola warunków prowadzenia procesu może zmniejszyć powstawanie tych niepożądanych związków. Bioreaktory strużkowe pracują w sposób ciągły, oczyszczając duże strumienie gazów odlotowych ze szkodliwych zanieczyszczeń występujących w niewielkim stężeniu. Obok niepodważalnych zalet bioreaktorów strużkowych (umiarkowana temperatura prowadzenia procesu, ciśnienie atmosferyczne, niskie koszty eksploatacji, całkowita eliminacja zanieczyszczeń, łatwość utrzymywania stałych warunków prowadzenia procesu i ich kontroli, niewielkie wymiary aparatu), występują też pewne wady – jak tendencja do zarastania reaktora biomasą czy też mutacja mikroorganizmów wyjściowych. Pomimo jednak tych wad, ze względu na wysoką zdolność biodegradacji i łatwość prowadzenia procesu, bioreaktory strużkowe łączące w sobie cechy biofiltrów i bioskruberów, są coraz częściej stosowane i stanowią nadal przedmiot wielu badań eksperymentalnych, które realizowane są w kilku etapach i obejmują:

- wybór mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji określonych zanieczyszczeń,
- wybór nośnika i immobilizacja bakterii na nośniku,
- obserwacja tworzącego się biofilmu oraz pomiary optycznej gęstości komórek, określenie czasu immobilizacji,
- badania biodegradacji zanieczyszczeń dla różnych kultur bakterii, nośników i różnych parametrów prowadzenia procesu (natężenia przepływu gazu i cieczy, szybkości przestrzennej, składu gazu wlotowego, obciążenia zanieczyszczeniem),
- badanie wpływu ilości rozpuszczonego w fazie ciekłej tlenu na szybkość reakcji biodegradacji,
- badania hydrodynamiki bioreaktora.

Większość badań dotyczących biooczyszczania powietrza prowadzi się z odpowiednio przygotowanymi gazami modelowymi, poprzez dozowanie do powietrza odpowiednich ilości wybranych zanieczyszczeń (iniekcja) lub nasycanie powietrza danym zanieczyszczeniem (barbotaż). O ile w literaturze można znaleźć wiele prac dotyczących biologicznego oczyszczania gazów ze styrenu i ksylenu w biofiltrach, w których stosowane są jako wypełnienie naturalne materiały organiczne, zawierające wiele szczepów różnych mikroorganizmów, nie zawsze zidentyfikowanych, o tyle doniesienia na temat biooczyszczania tych gazów w bioreaktorach strużkowych z wypełnieniem syntetycznym są znacznie bardziej skąpe. Tym bardziej na uwagę zasługują prace cytowane w tabeli 2. W większości omawianych badań uzyskiwano wartości szybkości eliminacji zanieczyszczeń i wydajności procesu w zależności od czasu pracy bioreaktora i obciążenia zanieczyszczeniem [1,2,11,19,24-29], w aspekcie doboru optymalnych parametrów procesu takich jak natężenie przepływu fazy gazowej i ciekłej.

Badania hydrodynamiki bioreaktora strużkowego w procesie biodegradacji ksylenów przeprowadzili autorzy pracy [28]. Określili wpływ natężenia przepływu

Tabela 2. Zestawienie prac z biooczyszczania gazów ze styrenu i ksylenów w trójfazowym bioreaktorze strużkowym
 Table 2. Comparison of the experiments of the exhausted gas biopurification in three-phase trickle-bed bioreactor

Zanieczyszczenia (stężenie w gazie na wlocie)	Typ bakterii	Przedmiot badań	Nośnik	Typ Przepływu	Autorzy badań Rok publikacji
Styren (12 - 205 ppm)	wyzolowane z gleby i osadu czynnego z oczyszczalni ścieków, zidentyfikowane jako <i>Actinomyces</i>	Biooczyszczanie powietrza przy różnych stężeniach początkowych styrenu w powietrzu, dobór bakterii i ich adaptacja do styrenu	kawalki ławy 8-16mm	Przeciwprąd	A. Pol, F.J.J. van Haren i inni [25], 1998
Styren (50-160 ppmv)	zdekantowane po przemyciu wypełnienia. po procesie biooczyszczania toluenu	Biooczyszczanie powietrza przy różnych stężeniach początkowych styrenu w powietrzu, dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu i procedury usuwania nadmiernej ilości biomasy	ceramiczne pastylki 6mm średnicy Celite®R-635	Współprąd	Sorial, Smith i inni [1], 1998
Styren (do 190 ppm)	mieszane kultury bakterii z przewagą <i>Pseudom.sp.</i> z wyizolowane w urządzeniu flotacyjnego z oczyszczalni ścieków,	Biooczyszczanie powietrza i dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu biodegradacji, omówienie problemów występujących podczas procesu oraz sposobów ich zapobieganiu	kulki plastikowe Jaeger TriPack® o średnicy 8,9cm	Współprąd	Webster, Cox, Deshusses [2], 1999
Styren (150 – 600ppmv)	z osadu czynnego z oczyszczalni ścieków	Biooczyszczanie powietrza ze styrenu dla różnych natężeń przepływu i steżeń początkowych styrenu w powietrzu	cząstki węgla o średnicy ekwiwal. 2,1 cm	Współprąd	C.Lu i inni [26], 2001
Styren (24 ppm)	mieszane kultury bakterii wyizolowane z biofiltra degradującego styren przez 2 lata	Biooczyszczanie powietrza ze styrenu, badanie wpływu średniego czasu przebywania na zdolność eliminacji styrenu	pierszenie polipropyleno we Palla	Przeciwprąd	Novak, Paca i inni [24], 2008

Tabela 2. Kontynuacja
Table 2. *Continued*

Zanieczyszczenia (stężenie w gazie na wlocie)	Typ bakterii	Przedmiot badań	Nośnik	Typ Przepływu	Autorzy badań Rok publikacji
Styren (250 ppm)	wyizol. 4 główne szczypty ze ściętek komunalnych <i>Pseudomonas putida</i> C1 <i>Achromobacter</i> sp. C2 <i>Achromobacter</i> sp. C3 <i>Pseud. aeruginosa</i> C4	Biodegradacja styrenu w TBB, dodawanie oleju silikonowego Rhodia Lyon 47V20) do r-ru w którym rozpuszczano styren, po długiej adaptacji- biodegradacja bez oleju silikonowego	kawałki ławy	Przeciwprąd	Djerbi, Dezenclos i inni [32], 2005
Styren (50-200 ppm)	<i>Brevibacillus</i> sp.	Biooczyszczanie powietrza ze styrenu z okresowo włączanym systemem mieszającym złoża zapobiegającym nadmiernej ilości biomasy, mieszanie złoża przy pomocy prętów osadzonych w złożu na 3 wysokościach w osi pionowej bioreaktora	pianka poliuretanowa 20x20x20mm, 4 pory/cm ²	Przeciwprąd	Jae Woong Hwang, Cha Yong Chot [12], 2008
Styren	<i>Pseudomonas putida</i> E-93486	Badania efektywności procesu biooczyszczania powietrza, przy różnych przepływach gazu i cieczy i dla różnych stężeń styrenu w gazie wlotowym.	polipropylene we pierścienie Ralu śr.15mm	Współprąd	Praca zbiorowa [34], 2010
Styren (50-200 ppm)	<i>Pseudomonas putida</i> SNI.	Badania efektywności procesu biooczyszczania powietrza, przy różnych przepływach gazu i cieczy i dla różnych stężeń styrenu w gazie wlotowym, pomiary porowatości i powierzchni właściwej złoża	pianka poliuretanowa	Współprąd Przeciwprąd	Moon, Lee [29], 2010

Tabela 2. Kontynuacja
Table 2. *Continued*

Zanieczyszczenia (stężenie w gazie na wlocie)	Typ bakterii	Przedmiot badań	Nośnik	Typ Przepływu	Autorzy badań Rok publikacji
Ksylene (195-716 ppm)	czysty szczep <i>Bacillus firmus</i> wyzolowany z osadu czynnego przy oczyszczalni ścieków	Bioocyszczanie powietrza z ksyleno przy różnych stężeniach początkowych oraz dla natężeń przepływu fazy gazowej i fazy ciekłej, badanie wpływu rodzaju wypełnienia na efektywność biodegradacji	wypeł. cerami., okrągłe, o średni. 6-8mm oraz nieregularne o śred. ekw. 3,5mm	Przeciwprąd Współprąd	Liu, Babjide [27], 2006
Ksylene (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)	bakterie z oczyszczalni ścieków zaadaptowane w I stadium do biodegradacji toluenu	Kinetyka w hodowli okresowej, badania szybkości biodegradacji w bioreaktorze, biodegradacja ksyleno poprzedzona biodegradacją toluenu	kawałki wypełnienia z PCV, sferyczne	Przeciwprąd	Maliyekkal [33] 2004
Ksylene (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)	mikroorganizmy i grzyby otrzymane z biofiltra przemysłowego pracującego z oparami benzyny	Hydrodynamika bioreaktora struzkowego w procesie bioocyszczania powietrza (wyznaczano spadek ciśnienia, zawieszenie cieczowe, str. czas przebywania, efektywność zwilżania) oraz zdolność eliminacji ksylenów z powietrza, wydajność, ilość wydzielanego CO ₂ w czasie procesu)	pierszczenie polipropyleno we Palla	Współprąd	Trejo-Aguilar, Revah [28], 2005
Ksylene (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)	bakterie (z przewagą <i>Paenibacillus sp</i>) i grzyby (<i>Aspergillus candidans</i> , <i>Penicillium frequentans</i>) wyizolowane z gleby z otoczenia rafinerii	Bioocyszczanie gazu z ksyleno w dwusekcyjnym bioreaktorze (skruber – zawieszina bakterii, bioreaktor struzkowy – immobilizowane grzyby), badanie wpływu natężeń przepływu fazy ciekłej i gazowej na biodegradację	kawałki pianki (w sekcji z immobilizowanymi grzybami)	Współprąd	Li, Liu [30], 2006

cieczy zraszającej i porowatości złoża na spadek ciśnienia w bioreaktorze, dynamiczne i całkowite zawieszenie cieczowe, średni czas przebywania i efektywność zwilżania biofilmu. Czynnione są również próby zoptymalizowania procesu biooczyszczania gazów poprzez zastosowanie innowacji konstrukcyjnych bioreaktora (dodatkowe mieszanie złoża czy dwu- lub wielostopniowa instalacja, obejmująca bioreaktory połączone szeregowo [12]). W literaturze spotyka się też propozycje stosowania różnych mikroorganizmów w poszczególnych sekcjach instalacji wielostopniowej (np. bakterie i grzyby [30]), różnych wypełnień lub instalacji w których jedna sekcja pracuje jak skrubler a druga jak bioreaktor strużkowy [30]. Pewną trudność w biodegradacji styrenu i ksylenów stanowi ich mała rozpuszczalność w wodzie. Aby to przezwyciężyć autorzy prac [31,32] zaproponowali dwufazowy układ cieczy (wodny roztwór soli – olej silikonowy). W takim układzie trudno rozpuszczalne w wodzie zanieczyszczenia są rozpuszczane w fazie organicznej, a następnie dyfundują do fazy wodnej, gdzie na powierzchni biofilmu są degradowane przez bakterie. Natomiast autorzy pracy [33] degradację ksylenu w bioreaktorze strużkowym poprzedzili łatwiejszą degradacją toluenu w tym reaktorze, przy zastosowaniu bakterii wyizolowanych z oczyszczalni ścieków, zaadaptowanych w I stadium do biodegradacji toluenu. Kompleksowe eksperymenty dotyczące biologicznego oczyszczania powietrza ze styrenu we współprądowym bioreaktorze strużkowym z wypełnieniem syntetycznym (polipropylenowe pierścienie Ralu) przeprowadzono w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach [34]. Wiele opublikowanych prac dotyczy biooczyszczania powietrza z ksylenu w mieszaninie z benzenem, toluenem i etylobenzenem (BTEX). Nie znaleziono natomiast prac opisujących proces biooczyszczania powietrza, w bioreaktorze strużkowym z mieszaniny par ksylenu i styrenu.

WNIOSKI

Przeprowadzone studia literaturowe dotyczące biodegradacji ksylenu, styrenu i ich mieszanin oraz usuwania tych zanieczyszczeń w bioreaktorach strużkowych, pozwoliły wysunąć następujące wnioski:

- właściwy dobór i adaptacja mikroorganizmów do degradacji trzech izomerów ksylenu (*o*-, *m*- i *p*-ksylen) i styrenu jest kluczowym elementem w projektowaniu procesu biooczyszczania powietrza,
- najbardziej skuteczne w biodegradacji tych zanieczyszczeń są mikroorganizmy wyizolowane ze środowisk naturalnych w pobliżu występowania tych związków (oczyszczalnie ścieków, zakłady przemysłowe),
- mikroorganizmy zdolne do degradacji *p*- i *m*- ksylenu nie zawsze degradują *o*-ksylen,

- do tlenowej biodegradacji *m*- i *p*-ksylenu predestynowane są szczepy *Pseudomonas sp.* wyizolowane ze środowisk naturalnych w pobliżu występowania tych zanieczyszczeń (np. *Pseudomonas sp. NBM21* [16]),

- *m*- i *p*-ksylen degradowany też jest przez *Nocardia sp* [10] oraz *Rhodococcus sp. BTO62*[17] choć w mniejszym stopniu niż przez mikroorganizmy szczepów *Pseudomonas sp.*,

- *o*-ksylen jest bardzo dobrze degradowany przez bakterie *Rhodococcus sp. BTO62* [18], *Pseudomonas stutzeri OXI* [14,18] oraz *Corynebacterium sp.125* [10], wyizolowane ze środowisk naturalnych,

- styren degradowany jest przez mikroorganizmy *Pseudomonas sp. (Pseudomonas putida* [4,9,11], *Pseudomonas sp. E-93486* [11], *Pseudomonas fluorescens* [7,8]),

- do degradacji mieszaniny *o*-, *m*-, *p*-ksylenu oraz styrenu dobrano szczep *Rhodococcus sp. BTO62* wyizolowany z osadu czynnego ścieków [17],

- do degradacji *o*-,*m*- i *p*-ksylenu proponowany jest też szczep *Bacillus firmus*[19,27],

- adaptacja mikroorganizmów do degradacji ksylenu może być poprzedzona adaptacją do pokrewnego związku mniej toksycznego (np.toluenu), a po osiągnięciu dobrej wydajności dla tego związku – zastosowanie tych mikroorganizmów do bardziej toksycznego ksylenu [33],

- z uwagi na niską rozpuszczalność ksylenu i styrenu w wodzie czynione są próby zastosowania w bioreaktorze strużkowym - dwufazowego układu ciekłego (wodny roztwór soli mineralnych – olej silikonowy lub inny rozpuszczalnik organiczny) [32] w celu polepszenia biodegradacji,

- przeprowadzono i opisano wiele eksperymentów dotyczących biooczyszczania powietrza ze styrenu [1,2,12,24-26,32,34] oraz ksylenów [19,27,28,30,33], wprowadzanych do instalacji jako gazy modelowe (powietrze + styren lub powietrze + ksylen),

- nie znaleziono opublikowanych prac dotyczących biooczyszczania powietrza w bioreaktorach strużkowych z mieszaniny styrenu i ksylenu (względnie pojedynczego izomeru ksylenu i styrenu),

- w większości procesów przemysłowych występują mieszaniny benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenu, styrenu (oznaczane jako BTEX, BTX względnie BTEXS),

- ksylen ulatnia się podczas procesu suchej destylacji węgla, przy produkcji farb i lakierów, w czasie syntezy barwników organicznych,

- emisja ksylenu i styrenu podczas ich produkcji w zakładach petrochemicznych jest nieznaczna i występuje jedynie podczas awarii na instalacjach, w czasie okresowych przeglądów, przy przetłaczaniu surowców,

- produkcja styrenu w procesie katalicznego odwodornienia etylobenzenu pracuje w podciśnieniu i praktycznie nie ma możliwości uwalniania do atmosfery styrenu i węglowodorów,

- styren i ksylen mogą uwalniać się w instalacjach, gdzie związki te są surowcami i półproduktami (wytwarzanie polimerów i kopolimerów z innymi olefinami np. butadieniem, akrylonitrylem, produkcja laminatów),
- największa emisja ksylenu i styrenu do otoczenia występuje podczas stosowania rozpuszczalników, farb, lakierów, materiałów impregnacyjnych, klejów i lepików zawierających ksylen i/lub styren - dotyczy to wielu gałęzi przemysłu (meblarski, lakierniczy, poligraficzny, chemiczny, samochodowy) oraz budownictwa,
- ksylen i styren emitowane są do otoczenia podczas produkcji lakierów syntetycznych, żywic poliuretanowych i metakrylowych,
- styren emitowany jest podczas produkcji tworzyw sztucznych, gumy syntetycznej, polistyrenu, w czasie produkcji nienasyconych żywic poliestrowych (jako monomer sieciujący) stosowanych w produkcji laminatów, lakierów, tłoczyw, przy wylewaniu powłok na betonie oraz przy produkcji kitów i szpachlówek,
- główny nacisk należy zatem położyć na biooczyszczanie gazów odlotowych wydostających się z hal produkcyjnych, w których stosowane są produkty końcowe wytworzone na bazie ksylenu i styrenu (rozpuszczalniki, farby, lakiery, kleje, materiały impregnacyjne),
- istotnym elementem procesu technologicznego jest magazynowanie i przetwarzanie toksycznych lotnych związków organicznych oraz kontrola ich emisji przy wielu syntezach chemicznych, w których ilości rozpuszczalników znacznie przekraczają ilości reagentów,
- badania procesu biologicznego oczyszczania powietrza ze styrenu i ksylenu, w bioreaktorach strużkowych, powinny być prowadzone w kierunku dalszej optymalizacji tego procesu (dobór warunków prowadzenia procesu - natężen przepływu fazy gazowej i cieklej, średniego czasu przebywania, dyspersji gazu, rozwiązania problemu nadmiernego przyrostu biomasy, opracowania kinetyki wzrostu bakterii, minimalizacja spadku ciśnienia w bioreaktorze) [35],
- proponuje się wprowadzenie bioreaktorów wielostopniowych, w których zastosowane mogą być różne mikroorganizmy najlepiej degradujące kolejne zanieczyszczenia w poszczególnych, połączonych ze sobą szeregowo bioreaktorach [35].

PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] SORIAL G.A., SMITH F.L., SUDAN M.T. I INNI., *Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for styrene removal*, Wat.Res., 1998, 32, 5, 1593.
- [2] WEBSTER T.S., COX HUB H.J., DESHUSSES M.A., *Resolving operation and performance Problems Encountered In the Use of a Pilot/Full-Scale Biotrickling Filter Reactor*, Environm.Progress, 1999, 18, 3, 162.
- [3] WIECZOREK A., *Biofiltracja zanieczyszczonych styrenem gazów odlotowych z wytwórni laminatów poliestrowych*, Przemysł Chemiczny, 2007, 86/2, 118.

- [4] CHHAYA DAS, RANJANA CHOWDHURY, PINAKI BHATTACHARYA., *Three phase biofilter model for the removal of styrene through the microbial route*, Int. Journal of Chemical Reactor Eng. 2008, 6, Article A6.
- [5] WARHURST A.M., CLARKE K.F. I INNI., *Metabolism of styrene by Rhodococcus rhodochrous NCIMB 13259*, Applied and Environmental Microbiology, 1994,1137.
- [6] WARHURST A.M., FEWSON C.A., *Microbial metabolism and biotransformations of styrene*, Journal of Applied Bacteriology, 1994, 77, 597.
- [7] BESTETTI G; GENNARO P., COLMENFGA A.I INNI., *Characterization of styrene catabolic pathway in Pseudomonas fluorescens ST*, International Biodeterioration& Biodegradation 2004, 54,183.
- [8] BAGGI G., BOGGA M.M.I INNI, *Styrene catabolism by a strain of Pseudomonas fluorescens*, System.Appl.Microbiol. 1983, 4,141.
- [9] PRZYBULEWSKA K., WIECZOREK A., NOWAK A., *Isolation of microorganisms capable of styrene degradation*, Polish J. of Environ.Stud. 2006,15, 5, 777.
- [10] Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Bioprocess, Bioseparation and Cell Technology, Praca zbiorowa ed. M.Flickinger, Willey&Sons, USA, 2010.
- [11] O'CONNOR K., BUCJKLEY C.M., HARTMANN S., A.D.DOBSON, *Possible regulatory role for nonaromatic carbon sources in styrene degradation by Pseudomonas putida CA-3*, Appl.Environment. Microbiol., 1995, 544.
- [12] JAE WOONG HWANG, CHA YONG CHOI, SANGHOON PARK, EUN YEOL LEE, *Biodegradation of gaseous styrene by Brevicillus sp. Using a novel agitating biotrickling filter*, Biotechnol. Lett., 2008, 30, 1207.
- [13] IN-GYUNG JUNG, CHANG-HO PARK., *Characteristics of styrene degradation by Rhodococcus pyridinovorans isolated from a biofilter*, Chemosphere, 2005, 61, 451.
- [14] BARBIERI P., PALLADINO L.I INNI., *Alternative pathways for o-xylene or m-xylene and p-xylene degradation in a Pseudomonas stutzeri strain*, Biodegradation, 1993,4, 71.
- [15] CHAKRABORTY R., COATES J.D., *Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons*, Appl.Microbial Biotechnol, 2004, 64, 437.
- [16] JEONG E., HIRAI M., SHODA M. , *Removal of p-Xylene with Pseudomonas sp.NBM21 in Biofilter*, Journal of Bioscience and Bioeng., 2006, 102, 4, 281.
- [17] JEONG E., HIRAI M., SHODA M., *Removal of o-xylene using biofilter inoculated with Rhodococcus sp.BT062*, Journal of Hazardous Materials, 2008, 152, 140.
- [18] BAGGI G., BARBIERI P., GALLI E., TOLLAR S., *Isolation of Pseudomonas stutzeri strain that degrades o-xylene*, Appl.Environment.Microbiol, 1987, 53, 9, 2129.
- [19] LIU QIANG, LIU XUE-JIN I INNI, *Comparison of air-borne xylene biodegradation between immobilized cell biofilter and biofilm attached biofilter*, Journal of Shanghai University, 2007,11(5),514.
- [20] GREENE E.A. KAY J. G., STEHMEIER LES G., VOORDOUW G., *Microbial community at an ethane pyrolysis plant site at different hydrocarbon inputs*, FEMS Microbiology Ecology, 2002, 40, 233.

- [21] SHIM H., HWANG B. INNI., *Kinetics of BTEX biodegradation by a coculture of Pseudomonas putida and Pseudomonas fluorescens under hypoxic conditions*, Biodegradation, 2005, 16, 319.
- [22] GREENE E.A., J.G.KAY, K.JABER, J.G., STEHMEIER L G., VOORDOUW G., *Composition of soil microbial communities enriched on a mixture of aromatic hydrocarbons*, Appl. Environm. Microbiology, 2000,66,12,5282.
- [23] HÄNER A., HÖHENER P., ZEYER J., *Degradation of p-Xylene by a Nitrifying Enrichment Culture*, Appl Environm. Microbiol., 1995, 61, 8, 3185.
- [24] NOVAK V., PACA J., HALECKY M., SOCCOL C.R., *Styrene biofiltration in a trickle-bed reactor*, Brazilian Archives Biology and Technology, 2008, 51, 2, 385.
- [25] POL A., VAN HAREN F.J.J., OP DEN CAMP H.J.M., VAN DER DRIFT C., *Styrene removal from waste gas with a bacterial biotrickling filter*, Biotechnology Letters, 1998, 20, 4, 407.
- [26] CHUNGSYING LU, MIN-RAY LIN, JINGCHUNG LIN., *Removal of styrene vapor from waste gases by a trickle-bed air biofilter*, Journal of Hazardous Materials B82, 2001, 233.
- [27] QIANG LIU, AROVOLO E.BABAJIDE I INNI., *Removal of Xylene from waste Gases using Biotrickling filters*, Chem.Eng.Technol.,2006, 29, 3, 320.
- [28] TREJO-AGUILAR G., REVAH S., LOBO-OEHMICHEN R., *Hydrodynamic characterization of a trickle bed air biofilter*, Chem. Eng.Journal, 2005, 113,145.
- [29] CHEULHYUN MOON, EUN YEOL LEE, SUNGHOON PARK, *Biodegradation of gas-phase styrene in a high-performance biotrickling filter using porous polyurethane foam as a packing medium*, Biotechnology Bioprocess Eng., 2010, 15,512.
- [30] L.LI,J.X.LIU, *Removal of xylene from off-gas using a bioreactor containing bacteria and fungi*, International Biodeterioration&Biodegradation, 2006,58,60.
- [31] GARDIN H.,LEBEAULT J.M., PAUSS A., *Biodegradation of xylene and butyl acetate using an aqueous-silicon oil two-phase system*, Biodegradation, 1999,193.
- [32] DJERIBI R., DEZENCLOS T.I INNI., *Removal of styrene from waste gas using a Biological trickling filter*,Eng. Life Sci.,2005, 5, 5, 450.
- [33] MALIYEKKAL S.M., RENE E.R., LIGY PHILIP, SWAMINATHAN T., *Performance of BTX degraders under substrate versatility conditions*, Journal of Hazardous Materials, 2004, 201.
- [34] Projekt zamawiany nr PBZ-MEiN-3/2/2006 „Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i ciepłarnianych”, 2007-2010.
- [35] SANDEEP MUDLIAR, BALENDU GIRI I INNI., *Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review*, Journal of Environmental Management, 2010, 91, 1039.
- [36] ARNOLD M., REITTU A., *Bacterial degradation of styrene in waste gases using a peat filter*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 1997, 48, 738

KRYSZYNA KLEPACKA

BIOLOGICAL PURIFICATION OF GASES FROM XYLENE, STYRENE AND ITS MIXTURE IN TRICKLING FILTERS – STATE OF THE ART AND TRENDS

The current state of the research of the biological purification of the air containing styrene and xylene is presented. The microorganisms able to degrade styrene, xylene (*ortho*-, *meta* and *para*-xylene) as well as its mixture are presented in Table 1. The sources of emission of those impurities are given. A biotrickling filter, named also the trickle-bed bioreactors, using different packing materials (as glass balls, ceramic or polypropylene Raschig and Pall rings, porous pieces of the polyurethane foam) are taken into account. The experiments are presented in Table 2. They referred to styrene and xylene as single impurities only. It was not found the experiment where styrene and xylene mixture would be purified in the trickling filter. The conclusions are following:

- the most effective microorganisms for degrading styrene and xylene derive from environment near the plants where these impurities are emitted,
- microorganisms degrading *p*- and *m*-xylene are not effective for degrading *o*-xylene,
- *Pseudomonas sp.* isolated from environment are the best for degrading *m*- and *p*- xylene,
- *Rhodococcus sp.*, *Pseudomonas stutzeri* and *Corynebacterium* isolated from environment are the most effective in degrading *o*-xylene,
- *Rhodococcus sp.* BTO62 isolated from wastewater treatment can be used in degrading *o*-, *m*-, *p*-xylene and styrene,
- *Bacillus firmus* are recommended for xylene biodegradation,
- the greatest emission of styrene and xylene is in plants where these compounds are the raw materials and half-finished products (e.g. factories of paints, varnishes, solvents, styrene resins, synthetic rubber, polystyrene and laminate production),
- the emission of styrene and xylene exists in all branches of industry where the paints, varnishes, unsaturated resins and solvents containing xylene and styrene are used,
- using of biotrickling filters are still develop,
- further developments of innovative combined bioreactor designs remain a high priority because a single bioreactor never provide a universal solution for the most effective biodegradation of styrene and all xylene isomers.

ANDRZEJ KOŁODZIEJ, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI

BIOPALIWA: ASPEKTY TECHNOLOGICZNE, EKONOMICZNE I PRAWNE

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

W pracy omówiono zasadnicze powody stosowania biopaliw silnikowych i omówiono światowy scenariusz biopaliwowy. Przedstawiono analizę ekonomiczną oraz zagadnienie zysku energetycznego związanego z biopaliwami, także w odniesieniu do specyfiki polskiej. Omówiono surowce do produkcji biodiesla i możliwości jego stosowania. Przedstawiono i poddano analizie technologie produkcji biodiesla, w szczególności produkcji estrów wyższych kwasów tłuszczowych.

The essential reasons of the engine biofuels introduction are presented together with the worldwide biofuel scenario. The economics of biofuels is analyzed together with the issue of energetic gain, especially for Polish conditions. The raw materials are discussed for possible biodiesel use. The biodiesel technologies are critically discussed, especially that concerning methyl esters of fatty acids.

1. ŚWIATOWY SCENARIUSZ BIOPALIWOWY

W ostatnich latach produkcja i wykorzystanie paliw odnawialnych, w szczególności biopaliw, cieszy się coraz większym zainteresowaniem. Niewątpliwie przyczyną są rosnące ceny ropy naftowej i gazu ziemnego. Nie jest to powód jedyny. Akceptowana jest już powszechnie konieczność ograniczania emisji CO₂ wobec postępującego globalnego ocieplenia. Protokół z Kioto ustalił maksymalne poziomy emisji (obliczane jako ekwiwalent CO₂) na lata 2008-2012 oraz zdefiniował koszyk sześciu gazów cieplarnianych: CO₂, CH₄, N₂O, HFCs (fluorowcopochodne węglowodorów), PFCs (perfluorowcowęglowodory) oraz SF₆. Sygnatariusze protokołu z Kioto nie mogą przekroczyć maksymalnych wartości emisji obliczanych jako ekwiwalent CO₂. Wymusiło to regulacje prawne zmierzające m.in. do zwiększenia udziału paliw odnawialnych w bilansie energetycznym państw, regionów, a w konsekwencji całej planety.

Szczególnie trudne jest zastosowanie paliw odnawialnych w transporcie. Dziedzina ta zużywa do 25% paliw kopalnych, w szczególności pochodnych ropy naftowej [1]. Jednak nowoczesne silniki samochodowe, zapewniające wysokie osiągi pojazdów przy ograniczonym zużyciu paliwa, wymagają paliw wysokiej jakości, spełniających szereg norm jakościowych. Obecne akty prawne i uzgodnienia przewidują raczej dostosowanie paliw do wymagań silników samochodowych, niż odwrotnie. Jest to zapewne rezultat działań niezwykle silnego lobby, jakie stanowią z jednej strony koncerny samochodowe, zainteresowane w sprzedaży samochodów wyposażonych w klasyczne silniki spalinowe, z drugiej natomiast - koncerny petrochemiczne, dla których wysokie ceny ropy naftowej i paliw silnikowych stanowią źródło dodatkowych zysków. Istnieje zaledwie kilka przykładów konstrukcji silników opracowanych pod kątem biopaliw [2]. Tymczasem nie jest możliwe stosowanie jako paliwa (względnie dodatków do paliw w znacznych ilościach) substancji pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego w standardowych silnikach bez zasadniczego ograniczenia ich osiągnięć i żywotności [2,3]. Konieczne jest zatem przerabianie surowców pochodzenia rolniczego na związki chemiczne "akceptowane" przez silniki samochodowe. Dla silników typu Otto (z zapłonem iskrowym) potencjalnym biopaliwem jest etanol produkowany z surowców roślinnych, czyli bioetanol [2,4]. Dla silników dieslowskich (wysokoprężnych, z zapłonem samoczynnym) są to oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce, a zwłaszcza ich pochodne – estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME – Fatty Acids Methyl Esters) [2,3,4,5].

Jednak benzyna na rynku paliw nie jest pozycją najpoważniejszą. W Polsce np. w 2006r. stanowiła ona zaledwie 30% sprzedanych paliw silnikowych. Zdecydowanie zatem większe znaczenie ma problem oleju napędowego, czyli tzw. diesla, a w szczególności biodiesla - dodatku do oleju napędowego uzyskiwanego z olejów roślinnych. Należy wstępnie zaznaczyć, że większość pozycji literaturowych neguje możliwość bezpośredniego dodatku olejów roślinnych do paliwa dieslowskiego. Najbardziej rozpowszechnione jest dodawanie estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych otrzymanych przez metanolizę (transestryfikację metanolem) olejów roślinnych (rzadziej tłuszczów zwierzęcych). Estry te są powszechnie nazywane biodieslem.

Dodatek biodiesla do standardowego oleju napędowego produkowanego z ropy naftowej może wynosić do 20%. Standardy europejskie dopuszczają pięcioprocentowy dodatek zarówno biodiesla, jak i bioetanolu do benzyn [6]. Podobne mieszanki są coraz powszechniej stosowane na świecie, na ogół w ilościach rzędu kilku procent, czasami w postaci tzw. B20 (20% biodiesla), a nawet B100 (czysty biodiesel). Produkcja biodiesla w Europie wyniosła 3,18 mln ton w 2005r., co stanowi ok. 2% całości oleju napędowego zużywanego w krajach Unii Europejskiej [7]. Perspektywy najbliższych lat określają jednak dyrektywy unijne zobowiązujące osiągnięcie przez kraje członkowskie 5,75% w 2010r. Można szacować, że wówczas zapotrzebowanie na biodiesel osiągnie około 13,5 mln ton rocznie. Do 2020r.

biopaliwa powinny stanowić 20% paliw zużywanych w Europie. Chociaż obecna produkcja biopaliw w USA jest zdecydowanie niższa od europejskiej, do 2030r. powinna stanowić aż 30% zapotrzebowania na paliwo.

W literaturze wymienianych jest pięć powodów, dla których warto stosować biodiesel [5]:

1. Biopaliwa tworzą dodatkowy rynek dla nadmiernej produkcji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych.
2. Ograniczają zależność państw od importu ropy naftowej.
3. Biodiesel jest paliwem odnawialnym, w wyniku zamkniętego cyklu węglowego nie wpływa na globalne ocieplenie (emisja CO₂ jest obniżona o 78% w porównaniu z klasycznym olejem napędowym produkowanym z ropy naftowej).
4. Zawartość w spalinach toksycznych składników: CO, niespalonych węglowodorów (HC), cząstek stałych (PM) w postaci czarnego dymu jest znacznie zredukowana nawet niewielką domieszką biopaliwa. Niestety, zawartość tlenków azotu (NO_x) w spalinach nieco rośnie.
5. Biopaliwa nie zawierają siarki i polepszają własności smarujące oleju napędowego.

Nie wszyscy jednak autorzy są zwolennikami biopaliw. Stosowanie bioetanolu, nawet bezwodnego, jako kilkuprocentowego dodatku do benzyn jest trudne [8]. Zgodnie z obowiązującymi przepisami mieszaniny benzyny z alkoholem nie można np. transportować rurociągami. Frączek [8] jest raczej ostrożny w kwestii dodawania alkoholu do benzyn postulując jego eteryfikację do ETBE lub TAAE. Trudności techniczne są mniejsze dla biodiesla niż bioetanolu, jednak pozostają fundamentalne problemy ekonomiczne.

2. EKONOMIA

Ekonomia stanowi paradoksalnie podstawowy hamulec i zarazem bodziec rozwoju produkcji biopaliw. Paliwa silnikowe są produktem specyficznym w skali światowej. Jest to jedyny chyba produkt rynkowy, w którego cenie największą składową stanowią różnego rodzaju podatki. W zależności od państwa, sytuacji ekonomicznej i politycznej, opłaty fiskalne wynoszą od 40% do 70% ceny detalicznej produktu finalnego - benzyn i olejów napędowych. Stwarza to rządowi możliwość preferencyjnego obniżania podatków i akcyz w stosunku do biopaliw i wyrównywania ich wyższych cen do poziomu produktów petrochemicznych.

Pomimo wysokich cen ropy naftowej, produkowane z niej paliwa tradycyjne są znacznie tańsze od biopaliw. Poszczególni autorzy podają dość istotnie różniące się ceny tak paliw naftowych, jak biopaliw. Wpływają na to zapewne znaczne, i znane powszechnie, wahania cen tak nafty, jak płodów rolnych. Nie bez wpływu jest różny sposób uwzględniania podatków i akcyz, którymi obciążone są ceny paliwa w różnych krajach. Tym niemniej, relacje pozostają podobne.

Agarwal [2] podaje w Europie średnią cenę produkcji biodiesla (bez podatków) na poziomie 0,50 Euro/l, a diesla (klasycznego, produkowanego z ropy naftowej) – 0,20-0,25 Euro/l. W USA odpowiednio 1,5-2,0 \$/galon i 0,50 \$/galon. Wiele prac zajmujących się tą problematyką podaje zbliżone wartości. Wszyscy autorzy są na ogół zgodni, że produkcja biodiesla jest około dwukrotnie droższa od klasycznego paliwa dieslowskiego.

Bardzo kompetentną analizę kosztów biopaliw podają dla warunków USA Pimentel i Patzek [9]. Dokładna analiza wskazuje, że bioetanol jest zdecydowanie droższy od benzyny. Dla zastąpienia 1l benzyny pod względem energetycznym potrzeba 1,6l etanolu o wartości (przy doliczeniu wszelkich subsydiów) 1,88\$ przy koszcie produkcji 1l benzyny równym 0,33\$. Biodiesel produkowany z soi kosztuje 0,84\$/l (wliczając wartość produktu ubocznego - mączki sojowej) wobec kosztu produkcji diesla 0,33\$/l. Koszt biodiesla z oleju słonecznikowego jest wyższy – 1,53\$/l. Z analizy tej wynika, że w obecnych warunkach ekonomicznych niemożliwe jest nawet częściowe zastąpienie ropy naftowej biopaliwami bez bardzo silnego subsydiowania przez rząd.

W pracy [9] poruszono jeszcze inne istotne aspekty biopaliw. Pierwszym z nich jest bilans energetyczny. Autorzy obliczyli dokładne wydatki energetyczne na produkcję rolną nasion oleistych (np. soi), tłoczenie oleju oraz produkcję biodiesla. Stwierdzają, że produkcja biodiesla wymaga większego wkładu energii pierwotnej (gaz, węgiel, ropa naftowa), niż można jej uzyskać z wyprodukowanego biopaliwa. Taka relacja dotyczy wszystkich biopaliw omawianych w cytowanej pracy [9], czyli bioetanolu produkowanego ze zboża i drewna oraz biodiesla z soi i słonecznika. Należy jednak podkreślić, że metodyka zastosowana w pracy [9] może budzić pewne wątpliwości choćby wobec istotnych różnic z pracą Shapouri i wsp. [10] postulującą istotny zysk energetyczny z biopaliw. Podane w formie tabelarycznej dane, dotyczące zużycia energii w różnych etapach produkcji biodiesla, są bardzo rozbieżne, być może w wyniku błędów w druku lub w obliczeniach. Trudno zatem zakładać a priori na podstawie tylko tej jednej pracy całkowitą nieopłacalność energetyczną biopaliw. Zużycie większej ilości energii pierwotnej (ze źródeł kopalnych) niż zysk z zastosowania biopaliw oznacza przede wszystkim zwiększoną per saldo emisję CO₂, co stawia całe zagadnienie pod wielkim znakiem zapytania. Z drugiej strony, inni autorzy [5] postulują znaczny zysk energetyczny.

Drugim zagadnieniem jest kwestia stosowania płodów rolnych - potencjalnej żywności - w charakterze paliw. Autorzy [9] stwierdzają, że 3,7mld ludzi spośród 6,5mld żyjących na ziemi jest niedożywionych. To zagadnienie nie tylko moralne - choć trudno nie doceniać tego aspektu. Przeznaczenie dużych obszarów ziem uprawnych na produkcję biopaliw spowoduje wzrost światowego niedoboru żywności i w konsekwencji znaczący wzrost cen płodów rolnych. Cała aktualna produkcja tłuszczów roślinnych i zwierzęcych USA może zaspokoić zaledwie 14% zapotrzebowania tego kraju na biodiesel [5]. Istotny wzrost produkcji biopaliw spowoduje zapewne spadek cen ropy naftowej czyniąc produkcję biopaliw jeszcze mniej opłacalną.

Najpoważniejszym składnikiem kosztów produkcji biopaliw jest surowiec. Dotyczy to w podobnym stopniu zboża czy drewna (celulozy) w produkcji bioetanolu, co olejów roślinnych dla biodiesla. Dla poprawy opłacalności najkorzystniejszą jest zapewne stosować odpady. Ich neutralizacja wymaga często znacznych nakładów finansowych, a koszt jest znikomy. Dla bioetanolu potencjalnym źródłem surowcowym są wszelkie odpady organiczne poddające się fermentacji. Dla biodiesla są to oleje roślinne niespożywcze, tłuszcze zwierzęce (zazwyczaj odpad w produkcji mięsa) i zużyte oleje roślinne (posmażalnicy). Obok niskich cen surowców uzyskany jest dodatkowy efekt w postaci neutralizacji odpadów. Po stronie kosztów wymienić należy zbiorę i transport (np. źródła olejów posmażalnicy są ekstremalnie rozproszone) oraz problemy technologiczne związane z chemizmem wymienionych tu tłuszczów, co zostanie omówione w dalszej części pracy.

3. BIOPALIWA W POLSCE

Polska wpisuje się w ogólnoswiatowy scenariusz biopaliwowy przede wszystkim jako członek Unii Europejskiej. Jesteśmy zobligowani do zrealizowania unijnych dyrektyw, w najbliższej przyszłości do doprowadzenia zużycia biopaliw do poziomu 5,75% w 2010r.

Podobnie, jak w opisanym wyżej zagadnieniu bioetanolu, bezpośredni dodatek oleju roślinnego do paliwa uznać należy za niedopuszczalną trywializację problemu. Skład, lepkość, wartość opałowa prowadzić mogą do uszkodzeń silników wysokoprężnych, zwłaszcza nowoczesnych. Medialne doniesienia o bezpośrednim stosowaniu olejów spożywczych, a nawet zużytych olejów ze smażalni, traktować można jedynie jako pojedyncze incydenty.

Standardem jest wzmiankowana już transestryfikacja olejów do estrów metylowych (FAME) prowadzona przy ok. dwukrotnym nadmiarze metanolu z zasadą sodową lub potasową jako katalizatorem. Proces ten jednak nie jest łatwy w realizacji. Nieprzereagowany metanol przechodzi do frakcji glicerynowej wytrącającej się podczas procesu i zawierającej znaczne ilości zmydlonych kwasów tłuszczowych. Frakcja ta jest zasadniczym mankamentem procesu. Oddzielenie jej jest trudne, jest ona toksycznym ściekiem (m.in. zawiera metanol) powstającym w ilościach dochodzących do 20% użytego oleju, a znacznie więcej, jeżeli stosowane jest przemysłowe FAME wodą. Koszt oczyszczania gliceryny do poziomu czystości technicznej czyni całą operację finansowo nieopłacalną [1]. Ogromna nadprodukcja gliceryny przyczyniła się do dramatycznego spadku jej cen. Koszty usunięcia frakcji glicerynowej traktowanej jako ścieki są wysokie. Kolejnym problemem jest konieczność osiągnięcia wysokich stopni konwersji (wymagana jest bardzo mała zawartość gliceryny w biodieslu).

W świetle powyższych uwag stosowanie metanolizy kwasów tłuszczowych na skalę „garażową” należy uznać za niedopuszczalne. Szereg firm propaguje jednak

takie rozwiązania oferując zarazem niewielkie instalacje [11]. Prezentowane w ofertach handlowych kalkulacje podkreślają potencjalne korzyści finansowe, wynikające z niższej ceny biodiesla w stosunku do cen oleju napędowego na stacjach paliwowych. Pomija się jednak starannie konieczność opłacenia akcyzy i podatku VAT. Frakcję glicerynową traktuje się jako produkt handlowy o znacznej wartości pomijając całkowicie koszt oczyszczania gliceryny oraz neutralizacji ścieków. W rzeczywistości koszt produkcji biodiesla jest znacznie wyższy od ceny oleju napędowego.

4. SUROWCE

W naszej strefie klimatycznej najbardziej obiecującym surowcem wydaje się olej rzepakowy. Rzepak jako roślina motylkowa wymaga ograniczonego nawożenia, zwłaszcza azotowego. Jego uprawa jest jednak dość wymagająca. Pewne nadzieje można wiązać z modyfikacją genetyczną "energetycznego" rzepaku w celu zwiększenia produkcji oleju z hektara [12]. Nie należy jednak zapominać o nader istotnym aspekcie ekologicznym upraw rzepaku, które emitują do atmosfery znaczne ilości N_2O . Zjawisko to jest związane ze specyfiką roślin motylkowych, w których korzeniach występują bakterie przyswajające azot i utleniające go do tlenków, w tym również N_2O . Podtlenek azotu jest bodaj najgroźniejszym gazem szklarniowym, jego równoważnik (GWP - *Global Warming Potential*) w stosunku do CO_2 wynosi 310. Ograniczenie emisji ditlenku węgla wskutek stosowania biodiesla może zostać zniwelowane wzrostem emisji podtlenku azotu.

Na świecie uprawiane są liczne rośliny oleiste, stanowiące potencjalny surowiec do produkcji biodiesla. Wymienić tu można soję, słonecznik, palmę oleistą czy kokosową. Możliwe jest, choć znacznie trudniejsze, stosowanie odpadowych tłuszczów zwierzęcych (np. łój wołowy) oraz zużytych olejów roślinnych, tzw. tłuszczów posmażalniczych. Zwłaszcza w tym ostatnim przypadku równocześnie z produkcją biopaliwa usuwany jest niebezpieczny dla środowiska odpad. Istnieje ponadto potencjalna możliwość zastosowania szeregu roślinnych olejów niespożywczych, stanowiących zwykle produkt uboczny. Można tu wymienić krokosz, len, bawełnę, konopie, gorczycę [4].

5. BIODIESEL A SILNIKI

Dla oceny wartości biodiesla i wymagań, które powinien spełniać wobec silników samochodowych, rozpatrzeć należy następujące zagadnienia:

1. Lepkość biodiesla. Diesel pochodzenia naftowego ma lepkość rzędu 4cSt ($10^{\circ}C$) wobec lepkości olejów roślinnych dochodzącej do 100cSt, a mieszanki 50/50% -

- 19cSt. Rezultatem jest niewłaściwa emulsja paliwowo-powietrzna (zbyt duże krople), w rezultacie niepełne spalanie. Biodiesel rozumiany jako estry metylowe kwasów tłuszczowych ma lepkość zbliżoną do paliwa pochodzenia naftowego, pod tym względem nie ma problemów w użytkowaniu. Zastosowanie oleju jako składnika mieszanki wymusza zmiany w konstrukcji silnika - np. podgrzewanie układu zasilania.
2. Skład emitowanych spalin. Niewątpliwie zastosowanie biodiesla prowadzi do zmniejszenia emisji CO_2 netto (tzn. po odliczeniu części paliwa pochodzenia organicznego). Dochodzi do tego znaczące zmniejszenie emisji niespalonego oleju (węglowodorów) i cząstek stałych (dym). Maleje emisja CO. Jest to rezultat składu biodiesla zawierającego oksygenaty (cząsteczki estrów) poprawiające spalanie. Niestety, nieco rośnie emisja NO_x . Biodiesel praktycznie nie zawiera siarki, stąd zarówno obniżona emisja SO_2 , jak i uniknięcie zatrucia siarką katalizatorów.
 3. Zimny start. Właściwości paliwa w niskich temperaturach charakteryzują: *cloud point* - punkt zmętnienia - w którym paliwo gęstnieje i zaczyna mętnieć, *pour point* - punkt rozlania - w którym gęstość paliwa uniemożliwia jego rozlewanie się, wreszcie punkt zatykania filtrów. Dla estrów metylowych oleju rzepakowego *cloud point* wynosi -4°C , *pour point* -11°C . Estry wyższych alkoholi mają lepsze parametry: etylowe odpowiednio -7 i -7°C (? - być może błąd w tekście artykułu, w pozostałych przypadkach różnica zawsze wynosi $4-7^\circ\text{C}$), butylowe -10 i -14°C [13]. Estry metylowe mają obie wartości $15-25^\circ\text{C}$ wyższe od diesla mineralnego. Jednak w mieszance zawierającej do 20% biodiesla trudności rozruchu nie są zauważalne.
 4. Wartość energetyczna. Ciepło spalania biodiesla stanowi około 90% wartości dla mineralnego oleju napędowego, stąd spalanie wzrasta do 10% (w przeliczeniu na czysty biodiesel, a więc zależnie od składu mieszanki). Jednak szereg wymienionych tu korzystnych cech powoduje, że w rzeczywistości spalanie (w przeliczeniu na czysty biodiesel) rośnie o ok. 5% [6], jego wzrost jest więc dla mieszanek do B20 niezauważalny.
 5. Liczba cetanowa. Jest ona nieco wyższa i wynosi od 45 do 62, średnio powyżej 50, [3] wobec 40-51 dla diesla naftowego. Polska norma przewiduje liczbę cetanową nie niższą niż 49, norma europejska 51, USA – 47.
 6. Depozyty koksowe w komorze spalania. Są one zdecydowanie mniejsze przy stosowaniu biodiesla w stosunku do diesla mineralnego.
 7. Polimeryzacja (tworzenie „gumy”). Występuje głównie dla olejów roślinnych zawierających znaczne ilości nienasyconych kwasów tłuszczowych. Stanowi istotny problem dla olejów nieprzerobionych [3], zdecydowanie w mniejszym stopniu dotyczy FAME.
 8. Właściwości smarne. Biodiesel polepsza własności smarne, znacznie zmniejsza zużycie części mechanicznych, korzystnie wpływa na stan i żywotność oleju silnikowego [2].

Jak wynika z powyższego omówienia, stosowanie biodiesla w postaci FAME jest korzystne dla silników, zużycia paliwa i środowiska (skład spalin).

6. TECHNOLOGIE

W technologiach wykorzystujących oleje i tłuszcze jako biodiesel paliwo musi być dostosowane do podstawowych wymagań silników wysokoprężnych. Podstawowym problemem jest znaczne obniżenie lepkości olejów roślinnych, a zwłaszcza tłuszczów zwierzęcych, nadanie paliwu wymaganych parametrów „zimnego startu”, zapewnienie trwałości paliwa (niezmiennych parametrów) przez długi czas. Można tu wyróżnić cztery zasadnicze technologie:

6.1. BEZPOŚREDNIE UŻYCIĘ JAKO SKŁADNIKA MIESZANEK PALIWOWYCH.

Oleje roślinne były już stosowane jako paliwo dieslowskie, w postaci czystej lub jako mieszanki, w sytuacjach szczególnego niedoboru ropy naftowej: podczas II wojny światowej, w RPA w okresie embarga [3]. Jest to w pełni możliwe pod warunkiem pewnych przeróbek układu paliwowego (m.in. podgrzewanie przewodów i wtryskiwaczy). Łatwiej jest oczywiście stosować oleje w krajach o gorącym klimacie. Konstrukcja wtryskiwaczy musi uwzględniać większą o rząd wielkości lepkość olejów w stosunku do mineralnego diesla. Dodatkowym problemem okazały się depozyty węglowe powstające w komorze silnika i polimeryzacja olejów [2].

6.2. MIKROEMULSJE

Dla obniżenia lepkości olejów stosowane być mogą tzw. mikroemulsje. Są to koloidalne równowagowe dyspersje optycznie izotropowych mikrostruktur płynów o wymiarach 1-150 nm. Tworzą się spontanicznie z dodatkiem substancji amfifilowych z dwu normalnie nierozpuszczalnych cieczy [3]. W przypadku biodiesla mogą to być np. roztwory oleju, etanolu i butanolu. Mikroemulsje są obiecującym rozwiązaniem z punktu widzenia funkcjonowania silników wysokoprężnych [2,3].

6.3. GAZYFIKACJA I SYNTEZA FISCHERA-TROPSCHA

Działanie parą wodną lub mieszaną parowo-powietrzną w wysokiej temperaturze na większość substancji organicznych prowadzi do ich gazyfikacji (reformingu) [2,3]. W rezultacie uzyskuje się gaz syntezowy – mieszanek tlenku węgla i wodoru. Prowadząc reakcję dalej z udziałem katalizatorów można przeprowadzić tzw. *water gas shift* – reakcję wody z tlenkiem węgla do wodoru i ditlenku węgla. Z gazu syntezowego można otrzymać metanol oraz węglowodory alifatyczne stosując syntezę Fischera-Tropscha. W ten sposób możliwa jest przeróbka chemiczna dowolnych w zasadzie substancji pochodzenia roślinnego czy zwierzęcego. Niektórzy autorzy, np. Ma i Hanna [3], twierdzą, że jest to najbardziej obiecująca i przyszłościowa metoda produkcji biopaliw – surowcem może być dowolna substancja roślinna, zwłaszcza

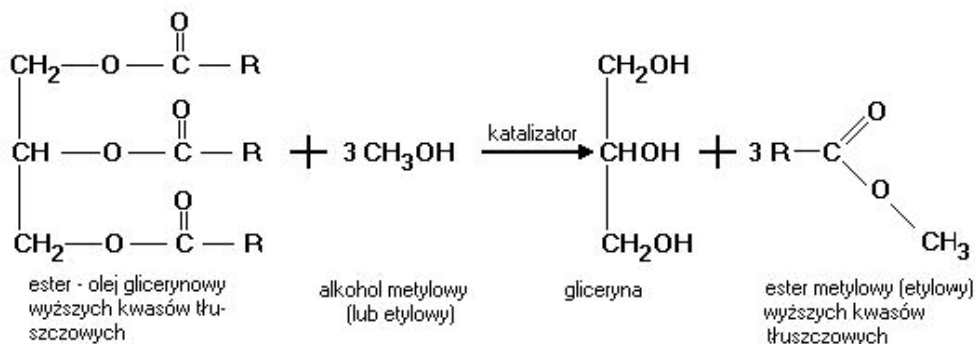
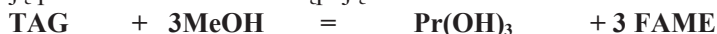
odpadowa, a produkt końcowy może być zdefiniowany niemal dowolnie. Jednak koszt tej metody jest dość wysoki. Obecnie gaz syntezowy jest produkowany raczej z paliw kopalnych (gaz ziemny, węgiel).

6.4. TRANSESTRYFIKACJA

To obecnie najpowszechniejsza droga produkcji biodiesla. Z nazwą „biodiesel” wręcz utożsamia się mieszaninę estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymywaną poprzez metanolizę olejów i tłuszczów. Najważniejsze warianty tej metody opisane są w kolejnym rozdziale.

7. TECHNOLOGIE TRANSESTRYFIKACJI

Obecnie standardowym biodieslem są estry metylowe (rzadziej etylowe) wyższych kwasów tłuszczowych (FAME – Fatty Acids Methyl Esters). Są one otrzymywane w procesie tzw. metanolizy, czyli transestryfikacji olejów metanolem [2,3,4,5,14]. Głównym składnikiem olejów, np. oleju rzepakowego, są triglicerydy - estry gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych, zwłaszcza nienasyconych kwasów C16-C18. Metanoliza polega na transestryfikacji triglicerydów metanolem z zastosowaniem ok. dwukrotnego jego nadmiaru i jest zazwyczaj katalizowana zasadami względnie kwasami. Reakcję przedstawić można następująco:



gdzie: Me - rodnik metylowy, MeOH-metanol, TAG- tłuszcze (TriAcylGlicerole), Pr(OH)₃ - gliceryna, FAME - estry metylowe, biodiesel (Fatty Acids Methyl Esters).

Można wyróżnić kilka wariantów reakcji transestryfikacji. Podstawową różnicą jest stosowany katalizator, warunki prowadzenia procesu (temperatura, ciśnienie), skład mieszaniny reakcyjnej.

7.1. TRANSESTRYFIKACJA ZASADOWA

Jest to najpowszechniej stosowana metoda transestryfikacji, w zasadzie jedyna stosowana obecnie na skalę przemysłową. Katalizatorem reakcji jest silna zasada, na ogół NaOH lub KOH. Czasami stosowany bywa alkohol (np. metanol) sodu lub potasu. Przy stosowaniu wodorotlenków, znaczna jego część może przereagować do alkoholu w obecności znacznego nadmiaru alkoholu, przy czym wydziela się niewielka ilość wody [2,3]. Z tego powodu alkohole są nieco efektywniejsze. Stężenie wodorotlenku podawane w różnych pracach wynosi od 0,3 do 1,0% masowych. Prowadzone są prace nad zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych. W pracy [15] zastosowano z dobrym skutkiem anionowe żywice jonowymiennne. W pracy [16] zaproponowano mieszany tlenek cynkowo-glinowy. Katalizatory heterogeniczne nie wymagają oddzielania lub zobojętniania, nie zużywają się, mogą być stosowane np. w destylacji reaktywnej [17]. Z drugiej strony cena zasady jest bardzo niska.

Reakcja przebiega przy ok. dwukrotnym nadmiarze metanolu w stosunku do stechiometrii reakcji, tzn. około 6 mol alkoholu na 1 mol TAG. Nadmiar ten stosuje się w celu przesunięcia równowagi reakcji w kierunku tworzenia estrów metylowych. W literaturze podawane są zazwyczaj nadmiary od 1,6 do 2,0 (4,8 do 6,0 mol MeOH na 1 mol TAG), ale prowadzi się też badania w zakresie od 3,3 do 30 mol MeOH na 1 mol TAG. W większości prac stwierdza się, że wzrost stężenia metanolu powyżej 9 mol/mol TAG nie daje już opłacalnego przesunięcia równowagi reakcji, natomiast nadmiar metanolu utrudnia rozdział faz glicerynowej i estrowej. Reakcja zachodzi już w temperaturze pokojowej, lecz zwykle jest prowadzona w pobliżu temperatury wrzenia alkoholu (60-70°C). Zależnie od temperatury, stosowanego oleju i stężenia katalizatora czas reakcji do osiągnięcia zadowalającej konwersji (ok. 97% w stosunku do TAG) oceniany jest na 6-60min. [3].

Bardzo istotna dla wydajności procesu jest jakość stosowanego oleju względnie tłuszczu [3]. Triglicerydy i alkohol powinny być bezwodne i nie zawierać wolnych kwasów tłuszczowych (Free Fatty Acids - FFA). Obecność wody powoduje częściowo reakcję zmydlenia (saponifikacja), co obniża wydajność estrów metylowych, zużywa pewną ilość zasady i utrudnia separację faz. Dla metanolizy łożu wołowego zawartość wody powinna być niższa niż 0,06% masowych [3]. Zazwyczaj przyjmuje się, że zawartość FFA powinna być poniżej 0,5% masowych, względnie liczba kwasowa powinna być nie wyższa niż 1 (1 mg KOH do zobojętnienia 1g TAG). W przeciwnym wypadku następuje reakcja FFA z zasadą do mydeł, powodując wspomniane powyżej (dla przypadku wody) obniżenie wydajności i tworzenie mydeł utrudniających rozdział faz. Zawartość wody jest w większym stopniu niekorzystna, niż zawartość FFA, niektóre prace postulują inhibitowanie reakcji transestryfikacji przez wodę.

Wysoka zawartość FFA występuje w oleju palmowym, w tłuszczach zwierzęcych i w olejach posmażalniczych [18,19,20]. Utrudnia to ich przeróbkę na biodiesel z zastosowaniem reakcji katalizowanej zasadą. Możliwe jest oczyszczenie oleju z FFA np. poprzez destylację. Najbardziej jednak korzystnym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie w pierwszym etapie reakcji katalizowanej silnym kwasem

protonowym [3,5,18]. Wolne kwasy szybko ulegają estryfikacji do estru, np. metylowego (biodiesla). Następnie kwas zostaje zobojętniony i stosowany jest proces zasadowy.

Nieprzereagowany metanol przechodzi do frakcji glicerynowej, wytrącającej się podczas procesu i zawierającej znaczne ilości zmydlonych kwasów tłuszczowych. Nadmiar metanolu powoduje zwiększenie trudności przy rozdzieleniu obu faz [5]. Większa część zasady stosowanej jako katalizator ulega reakcji zmydlenia tłuszczów, co jest korzystne z punktu widzenia oczyszczenia produktu (biodiesla). Resztę zobojętnia się dowolnym kwasem, zwykle HCl. Nadmiar metanolu jest oddestylowywany i zwracany do obiegu. Węzeł destylacji alkoholu jest jednym z najbardziej energochłonnych etapów procesu.

7.2. FRAKCJA GLICERYNOWA

Frakcja glicerynowa jest zasadniczym mankamentem procesu. Po pierwsze, oddzielenie jej jest trudne; na skalę przemysłową stosuje się zazwyczaj ultrawirówki o działaniu ciągłym. Sedymentacja wymagałaby bardzo długiego czasu. Ponadto, frakcja glicerynowa jest toksycznym ściekiem (m.in. zawartość metanolu) powstającym w ilościach dochodzących do 20% użytego oleju, a znacznie więcej, jeżeli stosowane jest przemywanie wodą frakcji estru metylowego. Koszt oczyszczania gliceryny do poziomu czystości technicznej, a zwłaszcza kosmetycznej, czyni całą operację finansowo nieopłacalną [1]. Koszty usunięcia frakcji glicerynowej traktowanej jako ścieki są wysokie i stanowią poważną pozycję w kosztach produkcji biodiesla. Kolejnym problemem jest konieczność osiągnięcia wysokich stopni konwersji. Reakcja transestryfikacji jest reakcją równowagową, a zawartość gliceryny związanej w biopaliwie nie może przekraczać 0,25%. Wymaga to zwykle stosowania drugiego stopnia reakcyjnego.

Abstrahując od kosztów oczyszczania, gliceryna jako produkt uboczny metanolizy stanowi poważny problem. Ogromna nadprodukcja gliceryny przyczyniła się do dramatycznego spadku jej cen. Trudno zagospodarować coraz większe ilości gliceryny w jej dotychczas tradycyjnych obszarach, jak farmacja czy przemysł kosmetyczny. Czynnione są próby wykorzystania jej jako dodatku do pasz, poddania procesom biotechnologicznym, jednak najbardziej perspektywiczna wydaje się przeróbka chemiczna. W literaturze znaleźć można doniesienia o możliwościach wykorzystania gliceryny do produkcji epichlorohydryny, glikolu propylenowego, propanodiolu, dihydroksyacetonu, akroleiny [1]. Można reformować glicerynę parą wodną do gazu syntezowego [21] i np. otrzymać z niej metanol. Najbardziej jednak obiecującą drogą wydaje się przeróbka gliceryny na estry lub etery będące znakomitymi dodatkami antystukowymi do benzyn, idealnymi substytutami MTBE. Ten kierunek jest tym bardziej logiczny, że łączy produkcję różnych komponentów paliwowych – biodiesla i komponentu antystukowego benzyny. Całość procesu przebiegać może w jednej rafinerii, która z kolei wykorzystuje wszystkie produkty na miejscu, do produkcji różnych paliw silnikowych.

Interesującym procesem jest eteryfikacja gliceryny frakcją izobutenową pochodzącą z instalacji krakingu katalitycznego i zawierającą izobutan, 1-buten i izobuten jako główny składnik [22]. Reakcja przebiega w obecności katalizatorów protonowych (Nafion, Amberlyst), w temperaturze ok. 100°C. Możliwa do osiągnięcia konwersja gliceryny, w obecności w środowisku reakcji FAME, przekracza 60% [22]. Produktami eteryfikacji są etery tert-butyłowe glicerolu będące dobrym zamiennikiem MTBE. Pozostaje problem oddestylowania eterów dla zastosowania ich w charakterze dodatku antystukowego do benzyn. W pracy [22] postulowano pozostawienie eterów jako składnika biodiesla, przy czym stwierdzono poprawę niektórych parametrów paliwa, zwłaszcza obniżenie lepkości. Brak jednak informacji o możliwości zastosowania dość lotnego eteru jako składnika paliwa dla silników wysokoprężnych.

7.3. TRANSESTRYFIKACJA KATALIZOWANA KWASEM

Zasadniczą wadą procesu kwasowego jest zdecydowanie wolniejsza reakcja. O ile w procesie zasadowym czas reakcji wystarczający do niemal całkowitego przereagowania triglicerydów jest nie dłuższy niż godzina, to przy stosowaniu kwasów wymagany jest czas rzędu nawet kilkunastu godzin. W pracy [18] stosowano katalizę kwasową przy stosunku reagentów 50 moli metanolu na 1 mol triglicerydów i wymagany był czas ok. 4 godzin dla osiągnięcia konwersji 97% w temp. 80°C. Z drugiej strony, kataliza kwasowa ma zdecydowaną przewagę nad zasadową w przypadku dużej zawartości FFA (estryfikacja FFA to czas rzędu kilku minut). W katalizie kwasowej nie tworzą się mydła, proces jest mniej czuły na zawartość wody i zupełnie nie wpływa na zawartość FFA. Łatwiejsze jest oddzielenie frakcji glicerynowej. Aparatura musi być wykonana z droższych materiałów wobec większego zagrożenia korozją. Kwas zawarty w biodieslu musi być zneutralizowany. Ponieważ najczęściej stosowane są kwasy zawierające siarkę (siarkowy, dodecylosulfonowy), konieczne jest oddzielenie katalizatora (zwykle kłopotliwe) dla zachowania norm zawartości siarki w paliwie.

Przeprowadzono badania procesu transestryfikacji TAG katalizowanego stałymi katalizatorami kwasowymi. W pracy [17] stosowano np. sole cezowe heteropolikwasu fosforowo-wolframowego, kwasowe żywice jonowymienne Amberlyst i Nafion, sulfonowane tlenki cyrkonu, cyny i tytanu; największą aktywność w stosowanej reakcji modelowej wykazały Amberlyst i sulfonowany tlenek tytanu. Sulfonowane tlenki cyrkonu i tytanu badano w pracy [12]. Zaletą katalizy heterogenicznej jest uniknięcie konieczności zobojętniania i usuwania kwasu i znaczne ograniczenie korozji aparatury; wadą - mniejsza szybkość reakcji niż w katalizie homogenicznej i wyższy na ogół koszt katalizatora.

7.4. INNE TYPY TRANSESTRYFIKACJI

W szeregu prac stosowano katalizę enzymatyczną. W pracy [5] opisano wady i zalety tego procesu. Enzymy są odporne na zawartość FFA, lecz są drogie. W jednym stopniu reakcyjnym można osiągnąć stosunkowo niską konwersję. W badaniach opisanych w pracy [20] dla tłuszczów zwierzęcych uzyskano zaledwie

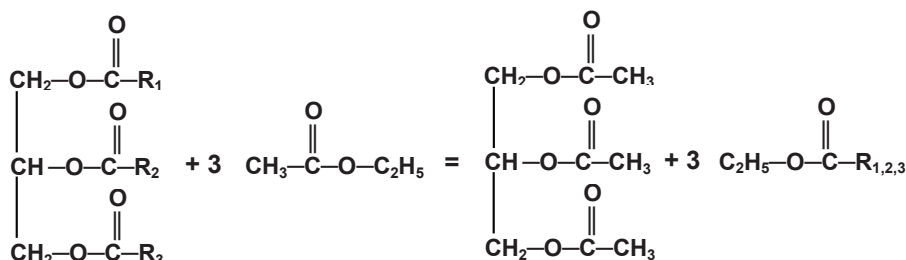
25% konwersji. Stosowano tu immobilizowaną lipazę L-2 produkowaną przez bakterie *Candida antarctica*. Proces przebiegał w temperaturze 30°C, co jest niewątpliwą zaletą. Problemem podczas stosowania enzymów jest konieczność pracy przy bardzo małym nadmiarze metanolu, który inhibituje silnie reakcję metanolizy. Metanol musi być dodawany porcjami w miarę postępu reakcji. Reakcję znacząco przyspiesza dodatek krzemionki, zapewne wiążącej nadmiar metanolu. Tym niemniej, stosując enzymy nie uzyskano konwersji powyżej 60%. Ten fakt bardzo ogranicza stosowanie katalizy enzymatycznej dla produkcji biodiesla.

W przypadku procesu katalizowanego zasadą jedną z barier jest ograniczona rozpuszczalność oleju z metanolem. Spowalnia to znacząco reakcję. W pracy [5] opisano możliwość zastosowania współrozpuszczalnika (*cosolvent*) dla utworzenia fazy homogenicznej i znaczącego przyspieszenia reakcji. Zrealizowano ten proces w pracy [20] dla tłuszczów zwierzęcych stosując tetrahydrofuran i katalizator zasadowy (NaOH). Przy dwukrotnym nadmiarze metanolu uzyskano po 10 minutach konwersję rzędu 95% (bez tetrahydrofuranu ok. 82%).

Ciekawym rozwiązaniem jest proces prowadzony bez katalizatora w warunkach nadkrytycznych w stosunku do alkoholu. W pracy [13] zrealizowano ten proces w temperaturach 300-350°C, pod ciśnieniami rzędu 10-40MPa, stosując 42 mole alkoholu na 1 mol TAG. Osiągano niemal 100% konwersji w temp. 350°C po 1-14 min. zależnie od stosowanego alkoholu (najszybciej reakcja biegła dla metanolu, najwolniej dla oktanolu). Alternatywne podejście w pracy [23] polega na wstępnej hydrolizie oleju podkrytyczną wodą (225-350°C) do kwasów tłuszczowych (FFA). W czasie rzędu 20 min. osiagano konwersję powyżej 90%. Drugim etapem była estryfikacja FFA prowadzona w warunkach nadkrytycznych metanolem (17MPa, 270°C), trwająca ok. 20 min. do osiągnięcia pełnej konwersji FFA. Technologia nadkrytyczna zapewnia szybki przebieg reakcji bez użycia katalizatora, wymaga jednak ekstremalnych warunków prowadzenia procesu, a zatem powoduje wysokie koszty energetyczne i aparaturowe.

7.6. TRANSESTRYFIKACJA KRZYŻOWA

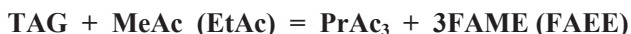
Alternatywą opisanych powyżej procesów jest transestryfikacja krzyżowa. Jest to reakcja triglicerydów (TAG) z estrami prostych kwasów organicznych i alkoholi, np. octanami metylu, etylu itp. przebiegająca według schematu:



Można jej poddawać nie tylko olej rzepakowy, lecz także palmowy, a nawet tłuszcze zwierzęce. W pracy [24] zaproponowano krzyżową transestryfikację TAG

z octanem metylu (MeAc) lub etylu (EtAc) odpowiednio do FAME i FAEE (*Fatty Acids Methyl Ester, Fatty acids Ethyl Esters*). Każdorazowo produktem reakcji były estry glicerolu i kwasu octowego, głównie trioctan gliceriny. Reakcje prowadzono w obecności kwasu toluenosulfonowego jako katalizatora homogenicznego, uzyskując konwersję gliceriny powyżej 90%, przy stosowaniu dość ekstremalnych warunków prowadzenia procesu. Czas reakcji wynosił 3 godziny, stężenie katalizatora 10% mol., stosowano czterokrotny nadmiar octanu etylu (metylu) w stosunku do składu stechiometrycznego. Otrzymano biopaliwo Gliperol[®], w którym pozostawiono cały wytworzony trioctan gliceriny, z analogicznymi konsekwencjami, jak w opisanym powyżej przypadku eterów tert-butylovych. Dodatkowo, homogeniczny katalizator (silny kwas w dość znacznym stężeniu) pozostaje w paliwie i musi być potem usunięty. Wykorzystanie trioctanu gliceriny jako dodatku antystukowego do benzyn jest niewątpliwie znacznie bardziej opłacalne (cena MTBE jest dość wysoka, wyższa od ceny biodiesla), niezbędne jest jednak jego oddestylowanie.

W pracy [25] przedstawiono podobną reakcję transestryfikacji krzyżowej TAG przy pomocy EtAc w obecności kwasu dodecylobenzenosulfonowego (0,1%) w temperaturze rzędu 200°C. Reakcję zapisać można następująco:



gdzie MeAc - octan metylu, EtAc - octan etylu, PrAc₃ - trioctan glicerolu, FAEE - estry octowe kwasów tłuszczowych (*Fatty Acids Ethyl Esters*).

Przez reaktor rurowy przepuszczano strumień gazu inertnego (azotu). W ten sposób w reaktorze zrealizowano proces odpędzania reaktywnego (*reactive stripping*). W oddestylowanych produktach dominowały, obok nadmiaru EtAc, estry etylowe kwasów tłuszczowych (FAEE) oraz octany gliceriny. Przeważały tu produkty pośrednie (mono-octany), a w stosunkowo niedużej ilości występował trioctan, co było rezultatem krótkich czasów przebywania w reaktorze. W wyniku oddestylowania produktów reakcji następowało korzystne przesunięcie równowagi chemicznej, czego wynikiem była niemal stuprocentowa konwersja TAG. Taki sposób prowadzenia procesu jest bardziej obiecujący wobec jego ciągłości i wysokiej konwersji przy minimalnej ilości katalizatora.

7.5. REALIZACJE PROCESOWE

Większość zarówno procesów przemysłowych, jak i prac badawczych jest realizowana obecnie w reaktorach zbiornikowych. Powodem jest wolny przebieg reakcji. Nawet w najszybszym procesie zasadowym czas reakcji jest rzędu godziny. Dodatkowo dochodzi czas niezbędny dla estryfikacji FFA na katalizatorze kwasowym, zobojętnienie katalizatorów, przemywanie estrów wodą itd. Wymagałoby to często, w przypadku stosowania reaktorów rurowych, stosowania nadmiernie rozbudowanych aparatów.

Tym niemniej, w wielu pracach są informacje o prowadzeniu badań z użyciem reaktorów rurowych. Jest to zwłaszcza użyteczne przy stosowaniu katalizatora stałego

w formie usypanego złoża. Badania takie przedstawiono w pracach [15,16]. Natomiast w pracy Kissa i wsp. [17] zaproponowano zastosowanie kolumny destylacji katalitycznej.

W pracy Zhanga i wsp. [18] przedstawiono cztery warianty schematów technologicznych wykorzystujące reaktory zbiornikowe. Zaprojektowano je dla następujących warunków: I – proces alkaliczny stosujący świeży olej roślinny; II – proces alkaliczny stosujący olej posmażalniczy; III – proces kwasowy stosujący olej posmażalniczy; IV – alternatywny proces kwasowy stosujący olej posmażalniczy z ekstrakcją heksanem. Autorzy nie wskazują najkorzystniejszego z rozwiązań, ponieważ każde wykazuje wady i zalety. Proces I wymaga najprostszej aparatury, lecz stosuje się drogi surowiec. Tani surowiec (olej posmażalniczy) w procesie II jest okupiony złożoną aparaturą, w procesie III dużym reaktorem i rozbudowanym węzłem odzysku (destylacji) metanolu; w procesie IV wreszcie większą liczbą aparatów i koniecznością stosowania ekstrahenta.

Koncepcja odpędzania reaktywnego zrealizowana w pracy [25] jest stosunkowo nowatorska. Powoduje ono szybki przebieg reakcji wskutek usuwania *in situ* produktów i korzystnego przesunięcia równowagi reakcji. Reaktor typu rurowego jest niewielki, a konwersja osiąga 100% przy niewielkim nadmiarze octanu etylu i znikomej ilości katalizatora.

8. WNIOSKI

Celowym wydaje się opracowanie technologii krzyżowej transestryfikacji TAG octanem etylu (lub metylu) metodą odpędzania reaktywnego (*reactive stripping*). Jest to technika pokrewna destylacji reaktywnej, stosowana w przypadku, gdy jeden z reagentów, w szczególności produkt reakcji, jest znacznie lotniejszy od pozostałych. Przez reaktor przepuszcza się wówczas strumień gazu inertnego, np. azotu, do którego odparowują lotne produkty. Równowaga reakcji chemicznej ulega korzystnemu przesunięciu umożliwiając uzyskanie wysokich stopni konwersji. Zarazem technologia ta jest *par excellence* bezodpadowa. Jedyne bowiem produktami są estry etylowe (lub metylowe) wyższych kwasów tłuszczowych - czyli tzw. biodiesel - oraz trioctan gliceryny. Ten ostatni produkt jest cennym dodatkiem antystukowym do benzyn, jego wartość jest zapewne porównywalna z wartością biodiesla, i trudno traktować go jako odpad produkcyjny - raczej jako równoległy i równowartościowy produkt. Dodatkowym atutem jest możliwość otrzymywania octanu etylu z bioetanolu, a więc stosowania procesu w pełni opartego o surowce odnawialne pochodzenia rolniczego.

Przedstawiona koncepcja oparta jest na wynikach badań prezentowanych w pracy [25]. Wymaga jednak - w porównaniu z cytowaną pracą - szeregu badań dla umożliwienia właściwego przebiegu procesu. Problemy wymagające nadal rozwiązania wyszczególniono w punktach poniżej.

1. Katalizator heterogeniczny. Zdecydowana większość reakcji równowagowych typu eteryfikacji, estryfikacji, transestryfikacji czy transestryfikacji krzyżowej katalizowana jest silnymi kwasami protonowymi. O ile protonowe katalizatory homogeniczne są dość powszechnie dostępne i tanie - np. kwas siarkowy - o tyle heterogeniczne (stałe) katalizatory protonowe stanowią poważny problem. Zastosowanie katalizatora homogenicznego (kwasu) stwarza konieczność jego separacji z mieszaniny produktów, ponieważ nawet niewielka zawartość silnego kwasu może zniszczyć silnik. Konieczne jest zatem zastosowanie katalizatora heterogenicznego. Jako kwasowe katalizatory heterogeniczne powszechnie używane są jonity - kwasowe żywice jonowymiennie (sulfonowany polistyren) znane pod handlowymi nazwami Amberlyst lub Lewatit. Niestety, polistyrenowa matryca, na której zakotwiczone są grupy sulfonowe $-SO_3H$, ogranicza temperaturę stosowania do $120^\circ C$. Nafion oparty na matrycy teflonowej umożliwia stosowanie temperatur do 180 (200) $^\circ C$, co również nie jest temperaturą zbyt wysoką dla przerobu oleju rzepakowego. W dodatku cena Nafionu jest wysoka. Niezbędne wydaje się zatem opracowanie heterogenicznego, protonowego katalizatora transestryfikacji.
2. Optymalizacja sposobu prowadzenia procesu. Do osiągnięcia są tu równocześnie dwa cele optymalizacji. Pierwszym jest odpowiednio wysoka konwersja TAG do FAME/FAEE oraz zapewnienie wymaganej jakości biodiesla. Celem drugim jest uzyskanie na tyle wysokiego stopnia konwersji do trioctanu glicerolu, aby stanowił on gotowy komponent do blendingu benzyn. Może się okazać konieczne wprowadzenie dodatkowego stopnia reakcyjnego dla przereagowania mono- i dioctanów glicerolu do trioctanu.
3. Opracowanie schematu technologicznego oraz modelowanie procesu dla określenia jego optymalnych parametrów. Wymienić tu można właściwy czas przebywania reagentów w reaktorze, strumień gazu inertnego w stosunku do ilości substratów, opracowanie sposobu rozdziału składników lekkich unoszonych w strumieniu gazu inertnego. Rozdział ten może być przeprowadzony w kilku szeregowo połączonych kondensatorach lub też w kolumnie destylacyjnej. Celowym byłoby również rozważenie możliwości przeprowadzenia całości procesu w jednej kolumnie destylacji reaktywnej.

Wydaje się, że proponowana technologia, po rozwiązaniu wzmiankowanych problemów, może być interesującą alternatywą dla produkcji biodiesla oraz dodatku antystukowego pochodzenia biologicznego. W razie zastosowania katalizatorów stałych oraz pojedynczej kolumny destylacji reaktywnej produkcja ma szansę być opłacalną wobec praktycznego braku odpadów, ograniczonych kosztów aparaturowych i inwestycyjnych oraz stosunkowo drogiego produktu ubocznego - dodatku antystukowego (trioctan gliceryny).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] J.KIJEŃSKI, Z.KRAWCZYK: *Perspektywy rynku gliceryny*, Przem. Chem. 2007, 86, 273.
- [2] A.K.AGARWAL: *Biofuels (alkohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*, Progr. Energy Comb. Sci. 2007, 33, 233.
- [3] F.MA, M.A.HANNA: *Biodiesel production: a review*, Bioresource Technol. 1999, 70, 1.
- [4] A.DEMIRBAS: *Progress and recent trends in biofuels*, Progr. Energy Comb. Sci. 2007, 33, 1.
- [5] J.VAN GERPEN: *Biodiesel processing and production*, Fuel Proc. Technol. 2005, 86, 1097.
- [6] C.BOMB, K.MCCORMICK, E.DEURWAARDER, T.KABERGER: *Biofuels for transport in Europe: Lessons from Germany and the UK*, Energy Policy 2007, 35, 2256.
- [7] J.RUWWE, M.MARKOLWITZ, Przem. Chem. 2006, 85, 1546.
- [8] K.FRĄCZEK, Przem. Chem. 2003, 82, 516.
- [9] D.PIMENTEL, T.W.PATZEK: *Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower*, Natural Resources Research 2005, 14, 65.
- [10] H.SHAPOURI, J.DUFFIELD, A.CALON, M.WANG: *The 2001 net energy balance of corn-ethanol (preliminary)*: US Dept. Agriculture, Washington, DC (2004).
- [11] Informacja handlowa IMIX, Internet: www.biopaliwaon.com.pl
- [12] H.CHEN, B.PENG, D.WANG, J.WANG: *Biodiesel production by transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts*, Front. Chem. Eng. China 2007, 1, 11.
- [13] Y.WARABI, D.KUSIDIANA, S.SAKA: *Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols*, Appl. Biochem. Biotechnol. 2004, 113-116, 793.
- [14] B.GUTSCHE, Fett/Lipid 1997, 99, 418.
- [15] N.SHIBASAKI-KITAKAWA, H.HONDA, H.KURIBAYASHI, T.TODA, T.FUKUMURA, T.YONEMOTO: *Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst*, Bioresource Technol. 2007, 98, 416.
- [16] L.BOURNAY, D.CASANAVE, B.DELFORT, G.HILLION, J.A. CHODORGE: *New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*, Catal. Today 2005, 106, 190.
- [17] A.A.KISS, F.OMOTA, A.C.DIMIAN, G.ROTHENBERG: *The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation*, Topics in Catal. 2006, 40, 141.
- [18] Y.ZHANG, M.A.DUBE, D.D.MCLEAN, M.KATES: *Biodiesel production from waste cooking oil: I. Process design and technological assessment*, Bioresource Technol. 2003, 89, 1.
- [19] P.FELIZARDO, M.J.N.CORREIA, I.RAPOSO, J.F.MENDES, R.BERKEMEIER, J.M.BORDADO: *Production of biodiesel from waste frying oils*, Waste Management 2006, 26, 487.
- [20] K.T.LEE, T.A.FOGLIA, K.S.CHANG: *Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease*, JAOCS 2002, 79, 191.
- [21] N.PACHAURI, B.HE, 2006 ASABE Annual Internat. Meeting, Portland, June 2006, Paper No. 066223.
- [22] J.KIJEŃSKI, M.E.JAMRÓZ, W.ŁĘCZA: *Badania nad wykorzystaniem glicerolu w syntezie organicznej. Cz. II. Konwersja glicerolu do jego tert-butyłowych eterów*, Przem. Chem. 2007, 86, 282.
- [23] D.KUSIDIANA, S.SAKA: *Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production*, Appl. Biochem. Biotechnol. 2004, 113-116, 781.

- [24] J.KIJEŃSKI, K.RÓŻYCKI, A.W.LIPKOWSKI, W.WALISIEWICZ-NIEDBALSKA, *Przem. Chem.* 2007, 86, 269.
- [25] I.MIESIĄC, K.ALEJSKI, A.KACZOR: *Transestryfikacja oleju rzepakowego w reaktorze z oddestylowaniem produktów*, *Przem. Chem.* 2006, 85, 627.

ANDRZEJ KOŁODZIEJ, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI

BIOFUELS: ECONOMIC, TECHNOLOGICAL AND LEGISLATIVE ASPECTS

The study is the literature overview of the biofuel problem, with special attention to the biodiesel problem. The essential reasons of the engine biofuels introduction are presented: expensive petroleum products and intended decrease of emission of the greenhouse gases. The worldwide biofuel scenario is introduced. The economics of biofuel production is analyzed together with the issue of energetic gain. The unavoidable conclusion is that biofuels are significantly more expensive compared to the petroleum fuels and the net energetic balance is negative. However, various taxes cover upto 70% of the fuel price and, for macroeconomic and political reasons, the governments could significantly decrease the biofuel cost. The biofuel state for Polish conditions is presented. The raw materials - plant oils - are discussed for possible biodiesel use. The main raw materials in Europe seem rape and sunflower oil, although other plants can also be used, like flax, soya, cotton. The basic technical parameters of plant oils and diesel fuels are compared. The biodiesel technologies are critically discussed, namely: the direct use of plant oils; the microemulsions; gasification and the Fischer-Tropsch synthesis; finally, the transesterification. The transesterification technologies are described for the fatty acids methyl esters (FAME) production. The processes use alkaline and acidic catalysts, ion exchanging resins [15] or AlZnOx [16]. Water and free fatty acids content in the oil lead to the soap formation. The glycerol fraction that appears during the process seems the most disadvantageous problem. The fraction contains the excess of methanol, soaps and free fatty acids and the glycerol purification is unprofitable. An interesting alternative for the classic transesterification process seems the crosswise transesterification, the exchange reaction between oil (fatty acids glycerol esters) and esters like e.g. ethyl acetate. The products are FAEE (fatty acids ethyl esters) and glycerol triacetate. Strong acids are used as catalysts. The glycerol problem disappears as glycerol triacetate is good antiknock additive to gasoline. The process performed using reactive stripping [25] is rated as the best prospective technology for biodiesel production.