

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK



ZESZYT NR 23

Gliwice 2019

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

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

Zeszyt 23

Gliwice 2019

Rada Redakcyjna

**Anna Gancarczyk, Mieczysław Jaroszyński, Katarzyna Maresz,
Adam Rotkegel, Marek Tańczyk**

Redaktor

Andrzej Kołodziej

Sekretarz Redakcji

Agnieszka Gąszczak

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2019

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 5,8

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

SPIS TREŚCI

<i>Ku pamięci Profesora Krzysztofa Warmuzińskiego.....</i>	<i>5</i>
1. Aleksandra Janusz-Cygan, Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Jolanta Jaschik, Artur Wojdyla, Elżbieta Sołtys	
<i>Analiza przydatności materiałów membranowych do procesu zatężania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń.....</i>	<i>7</i>
2. Agnieszka Gąszczak, Grażyna Bartelmus, Mieczysław Jaroszyński, Andrzej Burghardt	
<i>Modelowanie procesu oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych; modele jedno-substratowe</i>	<i>23</i>
3. Katarzyna Sinderka, Mateusz Korpyś, Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej	
<i>Określenie inercyjnej i lepkościowej składowej oporów przepływu przez wypełnienia strukturalne z wykorzystaniem uogólnionego równania Lévêque'a (GLE)</i>	<i>43</i>
4. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski	
<i>Rozdział mieszanin gazowych przy wykorzystaniu ciekłych membran na podłożu ceramicznym impregnowanym cieczą jonową.....</i>	<i>55</i>
5. Elżbieta Szczyrba, Hanna Kolarczyk, Bożena Janus, Agnieszka Gąszczak	
<i>Projektowanie układu kometabolicznego dla procesu transformacji 1,4-dioksanu: studia literaturowe i eksperymenty.....</i>	<i>69</i>

CONTENTS

In Memoriam prof. Krzysztof Warmuziński.....	5
1. Aleksandra Janusz-Cygan, Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Jolanta Jaschik, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys <i>The analysis of the suitability of membrane materials for the enrichment of methane from ventilation air</i>	7
2. Agnieszka Gąszczak, Grażyna Bartelmus, Mieczysław Jaroszyński, Andrzej Burghardt <i>Modelling of the process of air purification from volatile organic compounds; the one-substrate models</i>	23
3. Katarzyna Sinderka, Mateusz Korpyś, Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej <i>Estimation of the viscous and inertial friction components of the flow resistance for structured internals using the generalised <i>l</i>évêque equation (GLE)</i>	43
4. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski <i>Gas mixture separation on ceramic membranes impregnated with ionic liquid</i>	55
5. Elżbieta Szczyrba, Hanna Kolarczyk, Bożena Janus, Agnieszka Gąszczak <i>Designing of cometabolic microbial degradation of 1,4-dioxane: literature studies and experiments</i>	69

KU PAMIĘCI PROFESORA KRZYSZTOFA WARMUZIŃSKIEGO



2 czerwca, krótko przed 72 rocznicą swoich urodzin, zmarł Profesor Krzysztof Warmuziński. Inżynieria chemiczna w Polsce utraciła tym samym wybitnego uczonego.

Krzysztof Warmuziński urodził się 9 czerwca 1947 roku w Gliwicach. W roku 1970 ukończył z wyróżnieniem studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej i podjął pracę w Instytucie (wówczas jeszcze Zakładzie) Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. W roku 1979 uzyskał stopień doktora, a dziesięć lat później stopień doktora habilitowanego. W 1999 roku Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej nadał mu tytuł profesora. Całe życie zawodowe i naukowe Profesor Warmuziński związał z Instytutem Inżynierii Chemicznej PAN. W 2003 roku został powołany przez Prezesa Polskiej Akademii Nauk na stanowisko jego dyrektora.

Dorobek naukowy Profesora Krzysztofa Warmuzińskiego obejmuje ponad 200 publikacji, opracowań monograficznych i referatów konferencyjnych z takich

obszarów badawczych jak wieloskładnikowy ruch masy, zjawiska powierzchniowe związane z transportem masy, reakcje chemiczne oraz separacja mieszanin gazowych metodami adsorpcyjnymi i membranowymi. Wypromował on także 3 doktorów oraz recenzował i opiniował kilkadziesiąt rozpraw doktorskich, prac habilitacyjnych i wniosków o nadanie tytułu profesora.

Profesor Krzysztof Warmuziński mocno angażował się w prace poświęcone ograniczaniu emisji gazów cieplarnianych. Jako ekspert Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) uczestniczył w opracowaniu Raportu Specjalnego na temat wpływu dwutlenku węgla na zmiany klimatyczne.

Profesor Warmuziński aktywnie uczestniczył w pracach Komitetu Inżynierii Chemicznej i Procesowej Polskiej Akademii Nauk oraz wielu innych organizacji naukowych i paneli ekspertów. Był on też wieloletnim członkiem Rady Redakcyjnej czasopisma *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk*. W uznaniu jego zasług Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej uhonorował go Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski.

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

ANALIZA PRZYDATNOŚCI MATERIAŁÓW MEMBRANOWYCH DO PROCESU ZATĘŻANIA METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ

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

Przeprowadzono analizę możliwości wykorzystania istniejących materiałów membranowych na potrzeby separacji metanu zawartego w mieszaninach gazowych. Wytypowano grupę materiałów, które potencjalnie można zastosować do procesów zatężania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Przeprowadzono także obliczenia symulacyjne procesu permeacji dla jednej wytypowanej membrany. Stwierdzono, że w procesie membranowym, wykorzystującym taką membranę, można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu metanu co najmniej 0,5%, które jest wystarczające z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym.

Słowa kluczowe: metan z powietrza wentylacyjnego kopalń (VAM), separacja membranowa, membrany polimerowe, membrany nieorganiczne, membrany MMMs

An analysis of the possibilities of using existing membrane materials for the separation of methane contained gas mixtures was carried out. A group of materials was selected that could potentially be used for the recovery of methane from mine ventilation air. Simulation of the permeation process for the selected membrane were also carried out. It was found that in such a process the enriched stream containing at least 0.5 vol% of methane can be produced, which should ensure the heat recovery when fed to a thermal reverse-flow reactor.

Keywords: ventilation air methane (VAM), membrane separation, polymeric membranes, inorganic membranes, MMMs membranes

1. WPROWADZENIE

Jedną z bardziej istotnych kwestii o znaczeniu ekologicznym i gospodarczym jest zagospodarowanie metanu emitowanego z powietrzem wentylacyjnym, opuszczającym szyby kopalń węgla kamiennego i określanego w literaturze jako VAM (ventilation air methane). Metan wydzielający się z pokładów węgla jest odprowadzany na powierzchnię w procesach przewietrzania i odmetanowania. Usuwanie metanu w kopalniach ma przede wszystkim wyeliminować zagrożenie eksplozji mieszanki powietrzno-metanowej. Z drugiej strony metan to wysokoenergetyczne paliwo, które

może być wykorzystane do produkcji energii elektrycznej i ciepłej. W kopalniach krajowych z pojedynczego szybu odprowadza się od 270 000 do 1 400 000 m³ h⁻¹ mieszaniny powietrzno-metanowej o średnim stężeniu metanu wynoszącym około 0,3% obj. [1,2]. Zasadnicza trudność w wykorzystaniu tego gazu związana jest z faktem, że metan w powietrzu wentylacyjnym kopalń występuje w bardzo małym stężeniu w potężnej masie balastu. W ostatnich latach opracowano wiele urządzeń i technologii pozwalających gospodarczo wykorzystywać w instalacjach ciepłowniczo-energetycznych metan odprowadzany w procesach odmetanowania kopalń węgla kamiennego. Jednak urządzenia te wymagają ustabilizowanego stężenia metanu na poziomie co najmniej 0,5% obj. [1–7]. W 2016 roku prowadzono na świecie 13 projektów dotyczących VAM [8]. Prawie wszystkie te projekty dotyczyły spalania metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń w różnego typu reaktorach czy turbinach gazowych, a tylko jeden projekt dotyczył wzbogacania VAM w metan metodami adsorpcyjnymi [9].

W ICh PAN opracowano technologię utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego w niekatalitycznym, termicznym reaktorze rewersyjnym [2,10]. Wykazano, że reaktor taki może pracować autotermicznie już przy stężeniach metanu wynoszących 0,2% obj., jednak utylizacja wydzielanego ciepła jest możliwa przy stężeniach CH₄ wyższych od 0,4% obj. [2]. Wykorzystanie w tym przypadku energii zawartej w metanie emitowanym z powietrzem wentylacyjnym wiąże się zatem z koniecznością podwyższenia stężenia CH₄ w gazie zasilającym reaktor rewersyjny do poziomu wyższego niż 0,4% obj. Naturalnym sposobem zwiększenia stężenia CH₄ w powietrzu wentylacyjnym wydawać się może mieszanie go z wysokostężonym strumieniem gazu z odmetanowania. Metan z odmetanowania jest jednak już w polskich kopalniach wykorzystywany na szereg sposobów [11]. Alternatywą jest mieszanie powietrza wentylacyjnego z gazem ziemnym bądź zateżanie metanu metodami separacyjnymi. W tym drugim przypadku interesującymi opcjami mogą być albo proces hybrydowy adsorpcyjno-membranowy, opracowany w Instytucie na potrzeby wydzielania CO₂ ze strumieni spalin [12] i przystosowany do zateżania niskostężonych zanieczyszczeń w powietrzu [13] albo sama technologia membranowa.

Na świecie istnieje już wiele przemysłowych instalacji membranowych do separacji gazów. Są to przede wszystkim instalacje do odzyskiwania wodoru po syntezie amoniaku, rozdzielu powietrza, usuwania CO₂ z gazu ziemnego i biogazu czy wychwytu lotnych związków organicznych [14–17]. Procesy membranowe cechują się zwartą zabudową modułów, łatwym powiększaniem skali procesu prowadzonego w sposób ciągły, niskim zużyciem energii (co wynika z braku przejść międzyfazowych) oraz brakiem konieczności stosowania dodatkowych sorbentów, co czyni je niezwykle atrakcyjnym, niskoenergetycznym rozwiązaniem w wielu procesach [16–19]. Jako ograniczenia w upowszechnianiu procesów membranowych do podwyższania stężenia metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń wymienia się zarówno konieczność sprężania ogromnej ilości gazu o niskiej zawartości CH₄

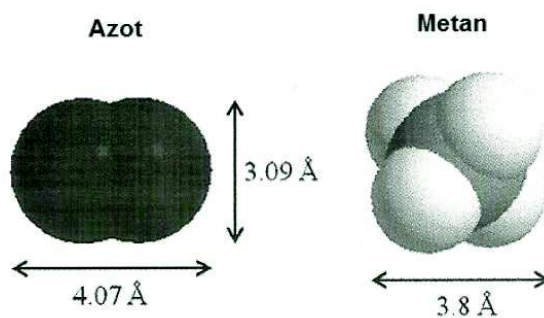
(<0,3% obj.), jak i stosowania membran o bardzo dużych powierzchniach, narażonych przy tym na obecne w powietrzu wentylacyjnym zanieczyszczenia.

Od układów stosowanych do podwyższania stężenia metanu w VAM oczekuje się stabilnego stężenia CH_4 na poziomie 0,5% obj. przy jak najmniejszej energochłonności procesu. Dostępne obecnie komercyjne membrany stosowane do rozdzielania metanu, ze względu na znikomą zawartość metanu w VAM, nie gwarantują uzyskania odpowiedniego stężenia w pojedynczym układzie (procesie), a wielostopniowe układy membranowe mogą być ekonomicznie nieopłacalne. Dlatego większość badań skierowana jest na poszukiwanie nowych materiałów membranowych do separacji metanu, a ich krótki przegląd można znaleźć m.in. w pracach Bakera i Lowa [16], Ninga i Korosa [17], Carreona [18,19] oraz Sanyala i współpracowników [20].

Celem pracy było określenie przydatności tradycyjnych i nowo opracowywanych materiałów membranowych na potrzeby separacji metanu z mieszanin gazowych, a w szczególności wytypowanie grupy materiałów membranowych do zateżniania CH_4 pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń. Dla wytypowanej membrany MMM – Matrimid 5218/CMS (800°C) przeprowadzono obliczenia symulacyjne procesu permeacji.

2. SEPARACJA MEMBRANOWA N_2/CH_4

Separacja N_2/CH_4 jest trudna do przeprowadzenia ze względu na podobną wielkość cząsteczek azotu i metanu, por. rys.1.



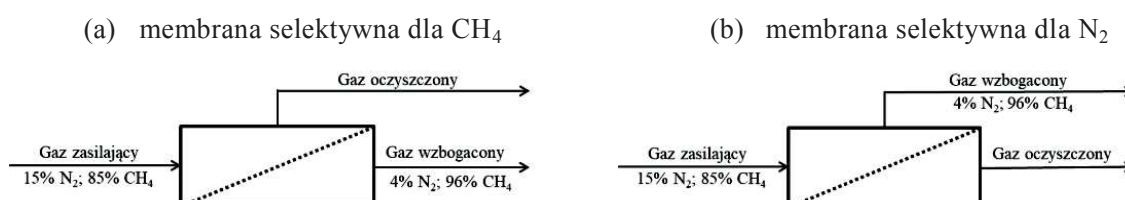
Rys. 1. Rozmiary i kształty cząsteczek N_2 i CH_4 [17]

Fig. 1. Sizes and shapes of N_2 and CH_4 molecule [17]

Membrany stosowane do rozdzielania mieszaniny N_2/CH_4 mogą być selektywne zarówno dla metanu, jak i dla azotu. Na rys. 2 pokazano tego typu membrany.

O przydatności danej membrany w procesach separacji gazów świadczą zarówno wartości współczynników permeacji (determinujące wymaganą powierzchnię membrany), jak i współczynniki separacji, wpływające na czystość produktu. Obie te wielkości powinny być jak najwyższe. Jednak w procesach separacyjnych działających na podstawie selektywności dyfuzyjnej obserwowany jest efekt odwrotnej zależności

między przepuszczalnością i selektywnością, tzn. lepiej przepuszczalne membrany są zwykle mniej selektywne i odwrotnie. W przypadku wielostopniowej separacji membranowej bardziej opłacalne ekonomicznie będą membrany lepiej separujące azot, gdyż w tym przypadku gaz bogaty w CH_4 pozostanie pod podwyższonym ciśnieniem i nie będzie konieczne jego ponowne sprężanie przed kolejnym stopniem.



Rys. 2. Moduł membranowy do separacji mieszaniny N_2/CH_4 ;

(a) membrana selektywna dla metanu; (b) membrana selektywna dla azotu [18]

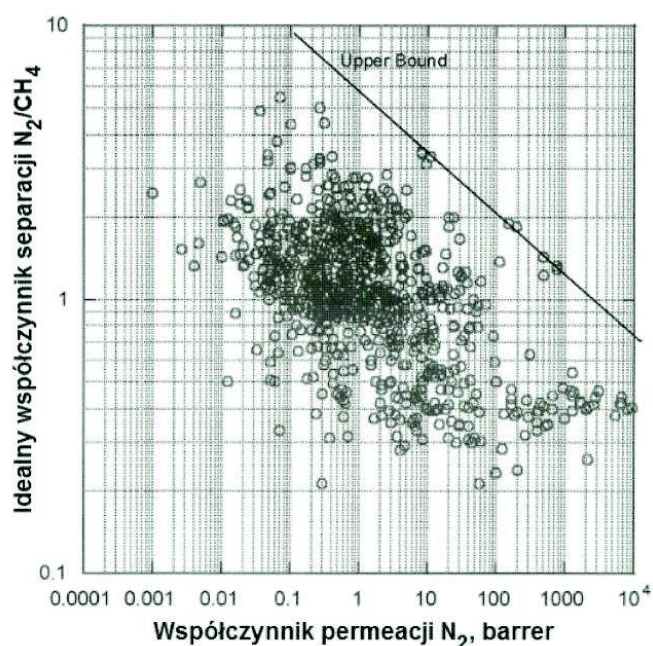
Fig. 2. Membrane module for the separation of N_2/CH_4 ;

(a) CH_4 -selective membrane; (b) N_2 -selective membrane [18]

2.1 MEMBRANY POLIMEROWE

Separacja mieszaniny gazowej w membranach polimerowych opiera się na rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym transporcie masy. Na rys. 3 i w tabeli 1 przedstawiono parametry transportowe wybranych polimerowych materiałów membranowych stosowanych do separacji N_2/CH_4 . Rys. 3 jest wykresem poglądowym. Każdy symbol umieszczony na tym wykresie oznacza inny materiał membranowy, dla którego określono współczynnik separacji N_2/CH_4 w funkcji współczynnika permeacji N_2 w określonej temperaturze.

Jak można zauważyć selektywność membran polimerowych do separacji N_2/CH_4 nie jest wysoka, co stanowi podstawową ich wadę. Maksymalna selektywność N_2/CH_4 wynosi 2,66 przy bardzo niskiej przepuszczalności azotu – tylko 0,048 barrera (membrana PBI). Natomiast maksymalna selektywność CH_4/N_2 wynosi 4,2 przy przepuszczalności metanu równej 20 barrerów (membrana Pebax 2533).



Rys. 3. Wykres Robesona dla wybranych polimerowych materiałów membranowych [21]

Fig. 3. Comparison of membranes presented in Robeson plot for N₂-CH₄ [21]

Tabela 1. Właściwości separacyjne wybranych membran polimerowych [22,23]

Table 1. Separation properties of selected polymer membranes [22,23]

Polimer	Przepuszczalność, barrer		Selektywność	
	Azot	Metan	N ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
Polyimide (6FDA-m-PDA)	3,10	1,34	2,3	–
Polycarbonate	0,37	0,45	–	1,2
Cellulose acetate	0,35	0,43	–	1,2
Polysulfone	0,14	0,23	–	1,7
Natural rubber	17,3	50,1	–	2,9
PDMS	280	760	–	3,3
Poly(siloxylene siloxane)	91	360	–	4,0
Pebax 2533	4,8	20	–	4,2
PBI	0,0048	0,0018	2,66	–
Matrimid	0,280	0,210	1,33	–
Torlon	0,037	0,030	1,23	–
P84	0,050	0,028	1,78	–

Na właściwości transportowe membran litych wpływ mają zarówno budowa chemiczna, jak i struktura tworzących je polimerów. Obecnie trwają badania nad uzyskaniem nowych membran polimerowych wytworzonych z polimerów krystalicznych, kopolimerów blokowych czy materiałów kompozytowych. Odpowiednia synteza mieszaniny polimerowej zmodyfikowanej termicznie w procesie pirolizy, czy obecność wypełniaczy w matrycy polimerowej może wpływać na właściwości transportowe

membran w różny sposób. Podstawowe właściwości transportowe nowych membran polimerowych dla czystych gazów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości transportowe wybranych nowych membran polimerowych
Table 2. Transport properties of selected new polymer membranes

Polimer/Polimer	Przepuszczalność, barrer		Selektyw- ność
	Azot	Metan	N ₂ /CH ₄
PBI/Matrimid (50/50 % wag.) w 600°C [23]	15,71	5,84	2,69
PBI/Matrimid (50/50 % wag.) w 700°C [23]	6,30	1,40	4,50
PBI/Matrimid (50/50 % wag.) w 800°C [23]	1,26	0,278	4,53
PANI/PBI (5/95 % wag.) w 300°C [24]	0,009	0,004	2,25
PANI/PBI (10/90 % wag.) w 300°C [24]	0,012	0,005	2,40
PANI/PBI (20/80 % wag.) w 300°C [24]	0,016	0,007	2,29

W przypadku nowych membran polimerowych osiągnięto maksymalną selektywność N₂/CH₄ równą 4,53 dla membrany składającej się z 50% wag. PBI i 50% wag. Matrimidu. Polimery te zostały poddane procesowi pirolizy w temperaturze 800°C. Obniżając temperaturę pirolizy do 700°C można pięciokrotnie zwiększyć przepuszczalność azotu do wartości 6,30 barrera przy niewielkim spadku selektywności (do wartości 4,50).

Jedyną membraną, która znalazła komercyjne zastosowanie w przemyśle do separacji mieszaniny metan-azot, jest membrana firmy MTR typu NitroSep. Selektywność CH₄/N₂ tej kompozytowej membrany polimerowej wynosi w przybliżeniu 3,0-3,5. System NitroSep znalazł zastosowanie w instalacjach do usuwania azotu z małych strumieni gazu ziemnego (od 20 000 m³ h⁻¹), czyli w sytuacji kiedy ekonomicznie nieopłacalna jest destylacja kriogeniczna, stosowana często w procesie odazotowania gazu ziemnego [18].

2.2 MEMBRANY NIEORGANICZNE

Porowate materiały nieorganiczne, takie jak zeolit, metaloorganiczne struktury szkieletowe i membrany z węglowymi sitami molekularnymi wykazują duży potencjał w procesach separacji gazów. Sztywne i precyzyjnie kontrolowane struktury porów w membranach nieorganicznych mają wyjątkowe zdolności do przesiewania molekularnego i pozwalają na skuteczne prowadzenie procesu rozdzielania, w którym istotne są subtelne różnice w wielkości i kształcie penetrantów gazowych. Poza dobrymi właściwościami transportowymi, membrany nieorganiczne mają również bardzo dobre właściwości chemiczne i termiczne. Jednak dużą wadą membran nieorganicznych jest trudność wytworzenia cienkiej, kilkumikronowej warstwy aktywnej, pozbawionej

defektów [18,27]. W tabeli 3 przedstawiono właściwości transportowe wybranych membran nieorganicznych stosowanych do separacji N_2/CH_4 .

Tabela 3. Właściwości transportowe wybranych membran nieorganicznych

Table 3. Transport properties of selected inorganic membranes

Rodzaj membrany	Przepuszczalność, GPU	Grubość membrany, μm	Selektywność
	Azot		N_2/CH_4
CMS [18]	~0,1	70	7,7
SSZ-13 [18]	66	7,8	13
SAPO-34 [25]	300	2,0-3,0	5-7
SAPO-34 [26]	1728-2591	1,8-2,2	7,4-8,6
SAPO-34 [26]	1160-1801	2,8-3,5	6,2-9,2
AIPO-18 [18]	1356-3076	2,4	3,0-4,6

2.3 MEMBRANY Z MIESZANĄ MATRYCĄ MMMs

Membrany z mieszaną matrycą (MMMs) to porowate materiały nieorganiczne zdyspergowane w ciągłej matrycy polimerowej. MMMs wykorzystują zalety materiałów polimerowych i nieorganicznych. Obecność nieorganicznych wypełniaczy pozwala tym membranom na uzyskanie wyższej selektywności, podczas gdy obecność polimerowej fazy rozwiązuje problem wrodzonej kruchości materiałów nieorganicznych. Transport masy w MMMs opisywany jest modelem rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym [28].

Do wytworzenia membran typu MMMs stosuje się między innymi takie wypełniacze jak zeolity, szkielety metaloorganiczne, nanorurki węglowe, grafen czy węglowe sita molekularne [19]. W tabeli 4 przedstawiono właściwości transportowe wybranych membran MMMs stosowanych w separacji N_2/CH_4 .

Tabela 4. Właściwości transportowe wybranych membran typu MMMs [19]

Table 4. Transport properties of selected MMMs membranes [19]

MMMs	Przepuszczalność, barrer		Selektywność	
	Azot	Metan	N_2/CH_4	CH_4/N_2
Polyimide/13X	1,35	4,87	–	3,61
Polyimide/4A	0,45	4,19	–	9,31
Polyvinylacetate/Cu-BDC	0,09	0,8	–	8,8
Matrimid/ZIF-8	0,44	0,1	4,4	–
Matrimid 5218 /CMS	0,38	0,24	1,58	–
Matrimid 5218/CMS w 800°C [17]	6,78	0,88	7,70	–
Ultem 1000/CMS	0,14	0,08	1,75	–
Pebax 1657/MWNTs-NH ₂	6,0	18,0	–	3,0
Pebax/GO [26]	8,6	2,7	3,19	–

MMMs posiadają ogromny potencjał do oddzielania takich gazów jak ditlenek węgla, azot, metan, wodór, tlen, hel, para wodna, olefiny, parafiny [19]. Obecnie trwają prace związane między innymi z wytwarzaniem cienkich membran tego typu na porowatych nośnikach [17,19].

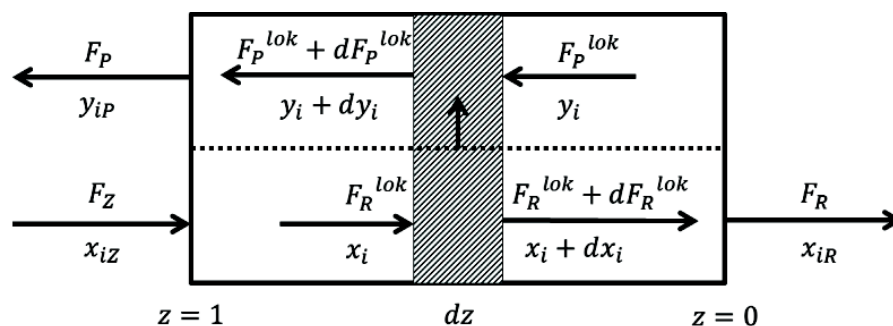
3. OBLICZENIA SYMULACYJNE ZATĘŻANIA METANU ZAWARTEGO W POWIETRZU WENTYLACYJNYM KOPALŃ

W celu sprawdzenia przydatności zaprezentowanych materiałów membranowych do zateżniania metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń, przeprowadzono obliczenia symulacyjne takiego procesu dla membrany MMM – Matrimid 5218/CMS (otrzymanej w temperaturze 800°C). Przy jej wyborze wzięto pod uwagę zarówno wartość współczynnika permeacji (N_2 lub CH_4), jak i selektywność względem tych gazów. Obliczenia przeprowadzono za pomocą modelu matematycznego procesu permeacji trójskładnikowej mieszaniny gazowej opracowanego na podstawie Sengupty i Sirakra [30,31] i zaimplementowanego w programie Mathcad.

Rozpatrywany model matematyczny opiera się na następujących założeniach:

- gaz zasilający składa się z 3 składników;
- permeat składa się z 3 składników;
- nie ma interakcji między permeującymi składnikami, a więc współczynniki permeacji są takie same jak dla czystych składników;
- spadki ciśnienia są pomijalnie małe po obu stronach membrany;
- dyspersja osiowa jest nieistotna;
- proces jest izotermiczny;
- polaryzacja stężeniowa jest znikoma po obu stronach membrany.

Na rys. 4 przedstawiono rozkład strumieni gazowych i stężeń w module membranowym o tłokowym przepływie mieszaniny gazowej po stronie zasilania i przeciwnym przepływie permeatu.



Rys. 4. Strumienie i stężenia w module membranowym o tłokowym przepływie mieszaniny gazowej po stronie zasilania i przeciwnym przepływie permeatu

Fig. 4. Gaseous streams and concentrations in a membrane module with plug flow

on the feed side and countercurrent flow on the permeate side

Skład gazu po stronie zasilania wyznaczany jest z równań (1-3):

$$\frac{dx_1}{dz} = \frac{2 \cdot K \cdot [x_1 \cdot (C_1 - B) - \gamma \cdot (C_1 \cdot y_1 - x_1 \cdot E)]}{F_R^*} \quad (1)$$

$$\frac{dx_2}{dz} = \frac{2 \cdot K \cdot [x_2 \cdot (C_2 - B) - \gamma \cdot (C_2 \cdot y_2 - x_2 \cdot E)]}{F_R^*} \quad (2)$$

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (3)$$

gdzie:

$$K = \left(\sum_{i=1}^3 A \cdot Q_i \right) \cdot \frac{p_Z}{F_Z} \quad (4)$$

$$C_i = \frac{Q_i}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \quad (5)$$

$$B = C_3 + (C_1 - C_3) \cdot x_1 + (C_2 - C_3) \cdot x_2 \quad (6)$$

$$E = C_3 + (C_1 - C_3) \cdot y_1 + (C_2 - C_3) \cdot y_2 \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{p_P}{p_Z} \quad (8)$$

$$F_R^* = \frac{F_R^{lok}}{F_Z} \quad (9)$$

Bezwymiarowy stosunek lokalnego natężenia przepływu retentatu do natężenia przepływu gazu zasilającego na wlocie do modułu membranowego określony jest wzorem (10):

$$\frac{dF_R^*}{dz} = 2 \cdot K \cdot (B - \gamma \cdot E) \quad (10)$$

Udziały molowe składników po stronie permeatu wyrażone są zależnościami (11-13):

$$\frac{dy_1}{dz} = \frac{2 \cdot K \cdot [(C_1 \cdot x_1 - B \cdot y_1) - \gamma \cdot y_1 \cdot (C_1 - E)]}{F_P^*} \quad (11)$$

$$\frac{dy_2}{dz} = \frac{2 \cdot K \cdot [(C_2 \cdot x_2 - B \cdot y_2) - \gamma \cdot y_2 \cdot (C_2 - E)]}{F_P^*} \quad (12)$$

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 \quad (13)$$

gdzie:

$$F_P^* = \frac{F_P^{lok}}{F_Z} \quad (14)$$

Bezwymiarowy stosunek lokalnego natężenia przepływu permeatu do natężenia przepływu gazu zasilającego na wlocie do modułu membranowego określony jest wzorem (15):

$$\frac{dF_P^*}{dz} = 2 \cdot K \cdot (B - \gamma \cdot E) \quad (15)$$

Warunki brzegowe określone są następującymi równaniami:

dla $z = 0$ (wylot retentatu):

$$y_1 = \frac{C_1 \cdot (x_{1R} - \gamma \cdot y_1)}{C_3 \cdot (1 - \gamma) + (C_1 - C_3) \cdot (x_{1R} - \gamma \cdot y_1) + (C_2 - C_3) \cdot (x_{2R} - \gamma \cdot y_2)} \quad (16)$$

$$y_2 = \frac{C_2 \cdot (x_{2R} - \gamma \cdot y_2)}{C_3 \cdot (1 - \gamma) + (C_1 - C_3) \cdot (x_{1R} - \gamma \cdot y_1) + (C_2 - C_3) \cdot (x_{2R} - \gamma \cdot y_2)} \quad (17)$$

$$F_P^* = 0 \quad (18)$$

oraz dla $z = 1$ (wlot gazu zasilającego):

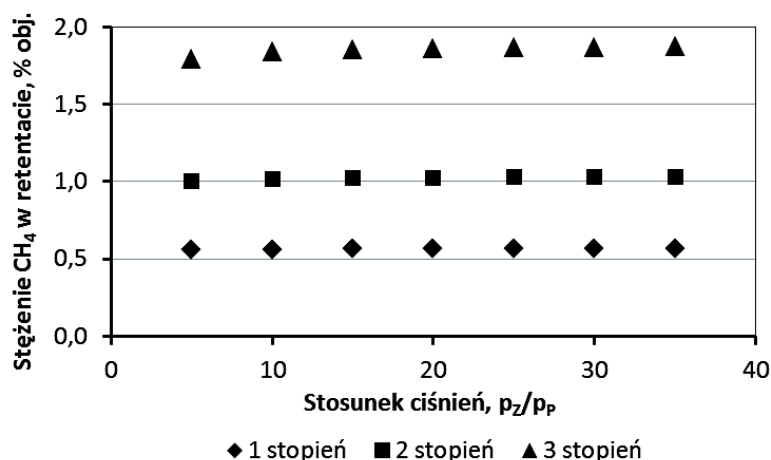
$$x_1 = x_{1Z} \quad (19)$$

$$x_2 = x_{2Z} \quad (20)$$

$$F_R^* = 1 \quad (21)$$

Opracowany model został zaimplementowany w programie Mathcad. W przypadku tego modelu należy rozwiązać układ równań różniczkowych zwyczajnych I rzędu wraz z towarzyszącymi równaniami algebraicznymi oraz warunkami brzegowymi. Całkowanie tego układu po bezwymiarowej długości modułu można przeprowadzić metodą Rungego-Kutty IV rzędu z zadaniem krokiem całkowania dz . Całkowanie należy rozpocząć od wylotu retentatu, a zakończyć na wlocie gazu zasilającego.

W obliczeniach symulacyjnych założono, że rozdzielana będzie mieszanina o natężeniu przepływu równym $0,05 \text{ kmol h}^{-1}$ zawierająca powietrze (78,76% obj. N_2 i 20,94% obj. O_2) i metan (0,3% obj.), a ciśnienie po stronie permeatu będzie wynosiło 1 bar. Obliczenia symulacyjne przeprowadzono bazując na grubości warstwy aktywnej membran komercyjnych, która wynosi 0,1-1,0 μm [16,22]; wybrano grubość 1 μm , a więc najmniej korzystny przypadek. Obliczenia przeprowadzono dla zmiennego ciśnienia zasilania w granicach 5-35 bar(a) przy zachowaniu stosunku podziału strumieni 50:50. W obliczeniach przyjęto, że idealny współczynnik separacji N_2/CH_4 wynosi 7,7, przepuszczalność azotu (współczynnik permeacji N_2) jest równa 6,78 barrera, a przepuszczalność tlenu wynosi 66,1 barrera. Wielkości te zaczerpnięto z publikacji Ninga i Korosa [17]. Dodatkowo przeprowadzono badania możliwości zwiększenia stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym w kaskadzie szeregowo połączonych modułów membranowych. Przyjęto, że retentat z każdego modułu membranowego (stopnia kaskady) stanowi zasilanie modułu następnego. Natężenie przepływu i skład gazu zasilającego każdy stopień odpowiadały wartościom retentatu ze stopnia poprzedniego, zaczynając od stężenia 0,3% obj. metanu w gazie zasilającym pierwszy moduł i natężenia przepływu wynoszącego $0,05 \text{ kmol h}^{-1}$. Wyniki badań symulujących pracę kaskady trzech modułów membranowych przedstawiono na rys. 5.



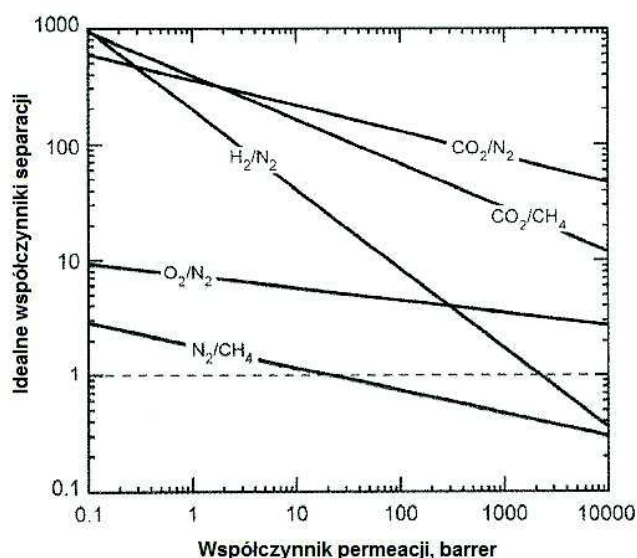
Rys. 5. Zależność stężenia produktu od stosunku ciśnień dla 3 stopni kaskady membranowej
 Fig. 5. Product concentration vs. pressure ratio for 3 steps of the cascade membrane modules

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że możliwe jest uzyskanie stabilnego stężenia metanu w granicach 0,5% obj. już na pierwszym stopniu kaskady membranowej przy ciśnieniu zasilania równym 5 bar(a). Obliczona powierzchnia membrany potrzebnej do przeprowadzenia tego procesu wynosi ok. 5 m^2 . Po trzecim stopniu kaskady membranowej, stężenie metanu wynosi już 1,8% obj., a powierzchnia membran potrzebnych do przeprowadzenia tego procesu to około 10 m^2 . Jednak biorąc pod uwagę przepływ powietrza z jednego szybu wentylacyjnego, który wynosi ok. $720 \text{ tys. m}^3 \text{ h}^{-1}$, w celu zatężenia metanu do 0,5% obj. przy ciśnieniu zasilania równym 5 bar(a) przy każdym szybie wentylacyjnym kopalni

musiałaby powstać instalacja membranowa o powierzchni membrany równej około 3 mln m². Jest to więcej niż w przypadku współczesnych przemysłowych procesów separacji membranowej, w których powierzchnia membran wynosi od 1 000 do 500 000 m² [16].

4. DROGA DO KOMERCJALIZACJI MEMBRAN

Droga od wytworzenia membrany w laboratorium do jej komercyjnego zastosowania jest bardzo długa. Pomimo syntezy i oceny setek, a może i tysięcy nowych materiałów do separacji gazów, ponad 90% obecnych membran komercyjnych jest wytwarzanych z materiałów używanych od dziesięcioleci [16]. Wynika to z faktu, że sprawdzanie nowych materiałów membranowych przeprowadza się dla czystych gazów, przy niskim ciśnieniu i w temperaturze otoczenia. Jednak przed komercjalizacją nowej membrany należy przeprowadzić badania separacji mieszanin gazowych w rzeczywistych warunkach procesowych dla konkretnego zastosowania [16,18]. Bardzo często membrany, które posiadają bardzo dobre parametry transportowe dla czystych gazów, tracą te właściwości w przypadku separacji rzeczywistych mieszanin gazowych. Wpływ obecność innych gazów na właściwości transportowe membrany pokazano na rys. 6.



Rys. 6. Idealny współczynnik separacji wybranych par mieszanin gazowych [16]

Fig. 6. The ideal separation factor of the selected pairs of gas mixtures [16]

Bardzo ważnym problemem, jest także wytwarzanie cienkich membran o stabilnych właściwościach. Często membrany tracą swoje bardzo dobre właściwości transportowe w ciągu kilku dni jej użytkowania. Dlatego badania żywotności każdej membrany, przed wprowadzeniem jej na rynek, powinny być prowadzone przez okres co najmniej 6 miesięcy [16].

WNIOSKI

- Zaletą tradycyjnych materiałów membranowych jest możliwość formowania cienkich warstw aktywnych o stabilnych właściwościach transportowych, jednak w kontekście separacji metanu i azotu ich istotną wadą jest niska selektywność.
- Zaletą nowo opracowywanych materiałów membranowych jest ich ogromny potencjał do rozdzielania mieszanin gazowych, składających się z cząsteczek o zbliżonej wielkości. Wadą tych membran są poważne trudności wytworzenia cienkiej i dużej powierzchni membrany o stabilnych właściwościach.
- W wyniku przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych dla membrany z mieszaną matrycą (Matrimid 5218/CMS) stwierdzono, że możliwe jest uzyskanie stabilnego stężenia metanu w granicach 0,5% obj. już na pierwszym stopniu kaskady membranowej przy ciśnieniu zasilania równym 5 bar(a) i przy stosunku podziału strumieni 50:50. Jest to poziom stężenia metanu, które jest wystarczające z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym.

OZNACZENIA – SYMBOLS

A	– powierzchnia membrany, m^2 membrane area
B	– funkcja, równanie (6) function, Eq. (6)
C	– funkcja, równanie (5) function, Eq. (5)
E	– funkcja, równanie (7) function, Eq. (7)
F	– natężenie przepływu, $kmol\ h^{-1}$ gas flow rate
F_P^*	– stosunek przepływów, równanie (14) flow ratio, Eq. (14)
F_R^*	– stosunek przepływów, równanie (9) flow ratio, Eq. (9)
K	– liczba permeacji, równanie (4) permeation number, Eq. (4)
p	– ciśnienie, bar pressure
Q	– współczynnik permeacji odniesiony do grubości membrany, $kmol\ m^{-2}h^{-1}bar^{-1}$ permeance
x	– udział molowy składnika po stronie zasilania lub retentatu mole fraction on the feed side or retentate side
y	– udział molowy składnika po stronie permeatu mole fraction on the permeate side
γ	– stosunek ciśnień, równanie (8) pressure ratio, Eq. (8)

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

i	– składnik <i>i</i> i-component
lok	– wartość lokalna local value
P	– permeat permeate
R	– retentat retentate
Z	– zasilanie feed
1,2,3	– numer składnika the number of component

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Nawrat S., Gatnar K., 2008. Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna*, 11 (2), 69-83, <https://min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/PE112/08-nawrat-gatnar.pdf>.
- [2] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2011. Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym. *Przem. Chem.*, 90 (10), 1917-1923.
- [3] Nawrat S., Napieraj S., 2018. Stan i perspektywy gospodarczego wykorzystania metanu pokładów węgla w Polsce. III konferencja METAN KOPALNIANY Energia-Ekologia-Ekonomia. 15.2.2018 r. Katowice http://metankopalniane.pl/wp-content/uploads/2018/02/Nawrat-Stanislaw_AGH.pdf, dostęp: 28.10.2019 r.
- [4] Nawrat S., Kuczera Z., Łuczak R., Życzkowski P., Napieraj S., Gatnar K., 2009. Utylizacja metanu z pokładów węgla w polskich kopalniach podziemnych. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków.
- [5] Kucharczyk B., Tylus W., 2010. Usuwanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń przez utlenianie na monolitycznych katalizatorach palladowych. *Przem. Chem.*, 89 (4), 448-452.
- [6] Kowalik S., Gajdowska M., 2010. Utylizacja metanu z kopalń węgla kamiennego redukcja zagrożeń dla środowiska naturalnego. *Górnictwo i Geologia* 5 (2), 105-113.
- [7] Stasińska B., 2014. Katalityczne utlenianie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń. Towarzystwo Wydawnictw Naukowych Libropolis, Lublin.
- [8] https://www.unece.org/fileadmin/DAM/energy/cmm/docs/BPG_2017.pdf, dostęp: 28.10.2019 r.
- [9] https://www.globalmethane.org/documents/partners_cmm_tech_db_2018apr_eng.pdf, dostęp: 28.10.2019 r.
- [10] Gosiewski K., Pawlaczyk A., 2014. Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when? *Chem. Eng. J.*, 238, 78-85, DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.039.
- [11] Gatnar K., 2006. Metan pokładów węgla jako paliwo alternatywne – przykłady rozwiązań w Jastrzębskiej Spółce Węglowej S.A.. *Polityka Energetyczna*, 9 (zeszyt specjalny), 423-437, https://se.min-pan.krakow.pl/pelne_teksty20/k20_gatnar.pdf.
- [12] Warmuziński K., Tańczyk M., Jaschik M., 2015. Experimental study on the capture of CO₂ from flue gas using adsorption combined with membrane separation. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 37, 182-190, DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.009.
- [13] Tańczyk M., Jaschik M., Warmuziński K., Wojdyła A., Piech D., Janusz-Cygan A., Sołtys E., 2015. Zatężanie niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w strumieniu powietrza w doświad-

- czalnej instalacji do adsorpcji zmiennociśnieniowej. *Prace Naukowe IICh PAN*, 19, 49-59, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-19-2015.pdf>.
- [14] Yampolski Y., Freeman B., 2010. *Membrane gas separation*, John Wiley & Sons, Ltd.
- [15] Bernardo P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: a review/state of the art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638-4663.
- [16] Baker R., Low B., 2014. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromolecules*, 47, 6999-7013. DOI: 10.1021/ma501488s.
- [17] Ning X., Koros W., 2014. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid polyimide for nitrogen/methane separation. *Carbon*, 66, 511-522. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.028.
- [18] Carreon M., 2018. Molecular sieve membranes for N₂/CH₄ separation. *J. Mater. Res.*, 33 (1), 32-43. DOI: 10.1557/jmr.2017.297.
- [19] Carreon M., 2018. *Membranes for gas separations*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [20] Sanyal O., Zhang C., Wenz G., Fu S., Bhuwania N., Xu L., Rungta M., Koros W., 2018. Next generation membranes – using tailored carbon. *Carbon*, 127, 688-698. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.11.031.
- [21] Zong Z., Feng X., Huang Y., Song Z., Zhou R., Zhou S., Carreon M., Yu M., Li S., 2016. Highly permeable N₂/CH₄ separation SAPO-34 membranes synthesized by diluted gels and increased crystallization temperature. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 224, 36-42. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.11.014.
- [22] Lokhandwala K., Pinnau I., He Z., Amo K., DaCosta A., Wijmans J., Baker R., 2010. Membrane separation of nitrogen from natural gas: a case study from membrane synthesis to commercial deployment. *J. Membrane Sci.*, 346, 270-279. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.09.046.
- [23] Hosseini S., Chung T., 2009. Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification. *J. Membrane Sci.*, 328, 174-185. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.12.005.
- [24] Giel V., Moravkova Z., Peter J., Trchova M., 2017. Thermally treated polyaniline/polybenzimidazole blend membranes: structural changes and gas transport properties. *J. Membrane Sci.*, 537, 315-322. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.04.062.
- [25] Wu T., Diaz M., Zheng Y., Zhou R., Funke H., Falconer J., Noble R., 2015. Influence of propane on CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ separations in CHA zeolite membranes. *J. Membrane Sci.*, 473, 201-209. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.09.021.
- [26] Zong Z., Carreon M., 2017. Thin SAPO-34 membranes synthesized in stainless steel autoclaves for N₂/CH₄ separation. *J. Membrane Sci.*, 524, 117-123. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.011.
- [27] Chang N., Tang H., Bai L., Zhang Y., Zeng G., 2018. Optimized rapid thermal processing for the template removal of SAPO-34 zeolite membranes. *J. Membrane Sci.*, 552, 13-21. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.01.066.
- [28] Rungta M., Wenz G., Zhang C., Xu L., Qiu W., Adams J., Koros W., 2017. Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships. *Carbon* 115, 237-248. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.015.
- [29] Zhang J., Xin Q., Li X., Yun M., Xu R., Wang S., Li Y., Lin L., Ding X., Ye H., Zhang Y., 2019. Mixed matrix membranes comprising aminosilane-functionalized grapheme oxide for enhanced CO₂ separation. *J. Membrane Sci.*, 570-571, 343-354. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.10.075.
- [30] Sengupta A., Sirkar K.K., 1984. Multicomponent gas separation by an asymmetric permeator containing two different membranes. *J. Membrane Sci.* 21, 73-109.
- [31] Sengupta A., Sirkar K.K., 1987. Ternary gas mixture separation in two-membrane permeators. *AIChE Journal* 33(4), 529-539.

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

THE ANALYSIS OF THE SUITABILITY OF MEMBRANE MATERIALS FOR THE ENRICHMENT OF METHANE FROM VENTILATION AIR

The utilization of ventilation air methane (VAM) is an important ecological and economic issue. In Polish coal mines, from 270,000 to 1,400,000 m³ h⁻¹ of the air-methane mixture with the average methane concentration of about 0.3 vol% is discharged from a single shaft [1,2]. The main difficulty in this case is related to the fact that methane occurs in a very small concentration in a huge amount of ballast. The ICE PAS has developed a technology for oxidizing methane from ventilation air in a non-catalytic, thermal reverse-flow reactor [2,10]. It has been shown that this reactor can work auto-thermally already at methane concentration of 0.2 vol%. However, the utilization of the released heat is possible at concentrations of methane higher than 0.4 vol% [2]. The use in this case of energy contained in methane emitted from the ventilation air is therefore associated with the need to increase the concentration of CH₄ in the feed gas to the thermal reverse-flow reactor to a level higher than 0.4 vol%. Therefore membrane materials for the enrichment of methane in ventilation air were investigated in this study.

The aim of the study was to determine the usefulness of traditional and newly developed membrane materials for the separation of methane from gaseous mixtures, and in particular to select a group of membrane materials for enrichment of CH₄ from ventilation air of mines. In Fig. 3 and Table 1 the transport properties of selected polymeric membrane materials used for N₂/CH₄ separation have been presented. It was found that the advantage of traditional membrane materials is the possibility of forming thin active layers with stable transport properties, however, in the context of methane and nitrogen separation their selectivity is too low. Tables 2-4 show the transport properties of new polymeric membranes, inorganic membranes and mixed matrix membranes that utilize the advantages of polymeric and inorganic materials. The advantage of newly developed membrane materials is their enormous potential for separation of gas mixtures consisting of particles of similar size. The disadvantage of these membranes is a real difficulty to produce a thin and large membrane surface with stable properties.

In order to check the suitability of the presented membrane materials for enrichment of methane contained in the ventilation air of mines, simulations of such a process were carried out for a selected membrane. When selecting a specific membrane, both the permeation coefficient (N₂ or CH₄) and the selectivity to these gases were taken into account. The membrane MMM - Matrimid 5218/CMS (800°C) was selected for calculations. The calculations assumed that the mixture containing air (99.7 vol%) and methane (0.3 vol%) at a flow rate of 0.05 kmol h⁻¹ and permeate pressure of 1 bar will be separated. The calculations assumed that the ideal separation coefficient N₂/CH₄ is 7.7 and the permeability of nitrogen (permeation coefficient N₂) is 6.78 barrer. These values were taken from Ning and Koros publications [17]. For simulation calculations it was assumed that the thickness of the membrane is 1 μm (currently these membranes are 70 μm thick). As a result of the simulation it was found that it is possible to obtain a stable methane concentration within the range of 0.5 vol% already at the first stage of the membrane cascade at the feed pressure equal to 5 bar(a) and at the cut ratio 50:50. This is a level of methane concentration sufficient for the production of useful heat in an thermal reverse-flow reactor.

Received: 5.11.2019

Accepted: 3.12.2019

AGNIESZKA GĄSZCZAK, GRAŻYNA BARTELMUS, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI,
ANDRZEJ BURGHARDT

MODELOWANIE PROCESU OCZYSZCZANIA POWIETRZA Z LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH; MODELE JEDNO- SUBSTRATOWE

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

Badano efektywność procesu oczyszczania powietrza z octanu winylu, prowadzonego w systemie ciągłej pracy przez około 115 dni w pilotowej instalacji bioreaktora strużkowego (TBB). Bazę danych eksperymentalnych, otrzymanych dla szerokiego zakresu zmian parametrów procesowych, wykorzystano do weryfikacji dwóch jedno-substratowych modeli procesu. Oba proponowane modele aproksymowały dane eksperymentalne z zadowalającą dokładnością.

Słowa kluczowe: usuwanie octanu winylu, bioreaktor trójfazowy, modelowanie

The effectiveness of the air bio-purification process from vinyl acetate carried out in a pilot-scale trickle-bed bioreactor (TBB) was investigated in a continuous system for about 115 days. The experimental database, obtained for a wide range of changes in process parameters, was exploited to validate the two one-substrate models. Both proposed models approximated experimental data with a satisfactory accuracy.

Keywords: removal of vinyl acetate, trickle-bed bioreactor, modelling

1. WPROWADZENIE

Octan winylu (ang. Vinyl Acetate, VA) jest przedstawicielem dużej grupy związków, znanych pod wspólną nazwą Lotnych Związków Organicznych (ang. Volatile Organic Compounds, VOCs), które są emitowane przez różnorodne źródła, takie jak: układy wydechowe samochodów, przemysł chemiczny i petrochemiczny oraz liczne produkty używane powszechnie w gospodarstwach domowych (lakier, aerozole, środki czyszczące itp.). Zgodnie z Raportem nr 6/2018 Europejskiej Agencji Ochrony Środowiska (ang. European Environmental Agency, EEA) [1], w krajach UE emisja niemetanowych lotnych związków organicznych (ang. Non-Methane VOCs, NMVOCs) zmniejszyła się w okresie pomiędzy rokiem 1990 a 2016 o 62%, z 17 461 Gg do 6 707 Gg. Niestety, w Polsce w tym okresie emisja NMVOCs wzrosła z 495 do

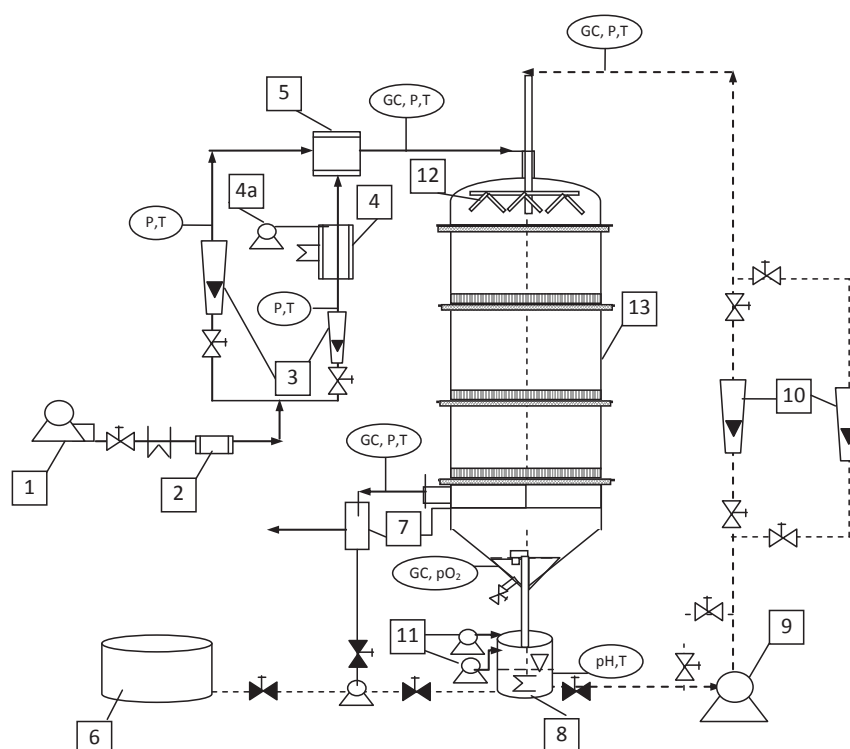
609 Gg, to jest o 23%. W związku z powyższym, wydają się konieczne działania zmierzające do ograniczenia emisji VOCs np. poprzez wprowadzanie korzystnych ekonomicznie i przyjaznych dla środowiska technologii oczyszczania powietrza. W ostatnich latach coraz powszechniej stosowane są w tym celu metody biologiczne, które są szczególnie polecane w sytuacji, gdy konieczne jest oczyszczenie dużych strumieni powietrza ($>1000\text{m}^3\text{h}^{-1}$), zawierających małe ilości zanieczyszczeń ($<5\text{gm}^{-3}$). W Europie pracuje już ponad 600 instalacji biologicznego oczyszczania powietrza, głównie przy dezodoryzacji i usuwaniu różnego typu VOCs [2].

Przedmiotem analizy był w niniejszym opracowaniu proces oczyszczania powietrza z octanu winylu, prowadzony w pilotowej instalacji bioreaktora strużkowego (ang. Trickle-Bed Bioreactor, TBB). O wyborze tego związku jako substancji zanieczyszczającej powietrze zadecydowała z jednej strony duża skala produkcji VA (~4 miliony ton/rok), a co za tym idzie jego emisji do atmosfery (szacowana na ~236 tys. ton/rok) [3], z drugiej zaś brak danych literaturowych odnośnie efektywności biodegradacji VA w TBB. Z powodu negatywnego wpływu na ludzkie zdrowie i środowisko, związek ten umieszczony został przez US EPA-Clean Air Act Amendments (1990) na liście 189 niebezpiecznych i toksycznych zanieczyszczeń atmosfery.

Proces biologicznego oczyszczania powietrza, niezależnie od typu bioreaktora w którym jest prowadzony, jest złożoną sekwencją chemicznych i fizycznych procesów, dla których zrozumienia, a tym samym poprawnego prowadzenia, konieczne jest sformułowanie modelu matematycznego procesu. We wcześniejszym opracowaniu [4] przedstawiono szczegółowy przegląd dostępnych w literaturze modeli matematycznych procesów biologicznego oczyszczania powietrza. W niniejszym opracowaniu uwagę skupiono na jedno-substratowych (jedynie stężenie VA decyduje o szybkości przebiegu procesu) makroskopowych modelach procesu. Jak bowiem wykazały obliczenia wykonane z użyciem modelu dwu-substratowego, uwzględniającego dodatkowo obecność tlenu w układzie i jego wpływ na szybkość procesu, jedynie dla jednego z wyselekcjonowanych zestawów danych pomiarowych zaobserwowano wyczerpywanie się tlenu w biofilmie w górnej strefie TBB[5].

2. STANOWISKO BADAWCZE I METODYKA POMIARÓW

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawia rysunek 1.



Rys.1. Schemat instalacji doświadczalnej

Fig.1. Schematic diagram of the experimental set-up:

- 1- compressor, 2 - air filter, 3 - gas flowmeters, 4 - vaporizer, 4a - VOC's dosing system 5 - gas mixing chamber, 6 - mineral salt solution container, 7- drops separator, 8 - liquid recirculation tank, 9 - liquid pump, 10 - liquid flowmeter, 11- KOH and KH_2PO_4 pumps, 12 - sprinkler, 13 - packed bed reactor, the measurements of : P - pressure, T - temperature, pH, pO_2 , GC - gas chromatography analysis
 - - - - gas phase, — liquid phas.

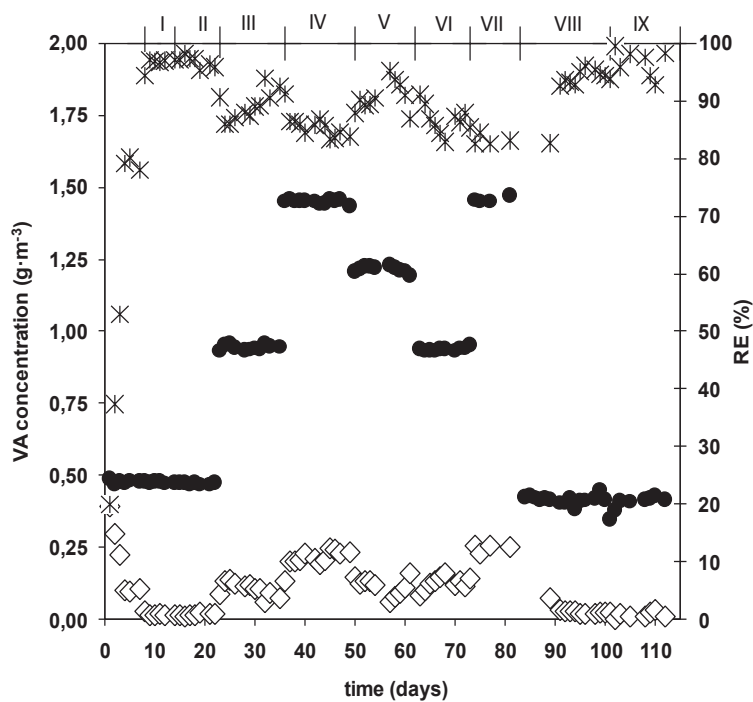
Głównym elementem instalacji była stalowa kolumna o średnicy 1,084m i wysokości 3,51m, wypełniona 1,8m warstwą polipropylenowych pierścieni Ralu o średnicy 50,8mm ($a=110 \text{ m}^{-1}$, $\epsilon=0,95$). Bioreaktor pracował przy współprądowym przepływie w dół zanieczyszczonego powietrza (gaz syntetyczny, sporządzany przez odparowanie OV do strumienia powietrza w ogrzewanym elektrycznie skruberze, wypełnionym szklanymi kulkami) i roztworu soli mineralnych, którego skład przedstawiono w pracy [6]. Na powierzchni wypełnienia unieruchomiono cienką warstwę mikroorganizmów (szczep *Pseudomonas fluorescens* PCM 2123 pochodzący z Polskiej Kolekcji z Wrocławia). Instalacja została zautomatyzowana co umożliwiło także rejestrację następujących parametrów: natężenie przepływu obu faz, temperatury w oznaczonych na schemacie punktach instalacji, pH i stężenie tlenu w fazie ciekłej, spadek ciśnienia gazu w złożu. Raz w ciągu doby oznaczano: stężenia VA w gazie dopływającym i opuszczającym bioreaktor (GC), stężenie mikroorganizmów w cieczy cyrkulującej

w układzie (OD przy $\lambda=550$ nm), stężenie azotu i fosforu (sonda ISEmax CAS40D, testy kolorymetryczne firmy HACH) oraz VA (GC) w cieczy opuszczającej reaktor.

W czasie eksperymentów, prowadzonych w systemie pracy ciągłej przez około 115 dni, natężenie przepływu gazu zmieniano w granicach $100-150 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ (EBRT=38-62 s), cieczy cyrkulującej w układzie w granicach $5-7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, natomiast stężenie VA w gazie dopływającym do reaktora w granicach $0,4-1,5 \text{ g m}^{-3}$. Wszystkie eksperymenty prowadzono w optymalnych dla zastosowanych mikroorganizmów warunkach (pH 7, 30°C). Szczegółowy opis procedury immobilizacji mikroorganizmów oraz usuwania nadmiaru biomasy przedstawiono we wcześniejszym opracowaniu [4]. Na rys. 2 przedstawiono zmiany stężenia VA na wlocie i wylocie z TBB oraz efektywności oczyszczania powietrza (ang. Removal Efficiency, RE), obliczanej z zależności:

$$RE = \frac{C_{vg}^0 - C_{vg}^H}{C_{vg}^0} \quad (1)$$

w trakcie ciągłego cyklu pracy instalacji.



Rys.2. Zmiany wartości zmiennych stanu w czasie ciągłej pracy TBB

Fig.2. Changes in state variables during continuous TBB operation; black circles - inlet concentration, diamonds - outlet concentration, stars - removal efficiency (RE). The numbers of series correspond to those in Table 1

W Tabeli 1 zestawiono ważniejsze parametry operacyjne dziewięciu zestawów danych pomiarowych, które wykorzystane zostały w dalszej części opracowania do weryfikacji wyników obliczeń ; każdy punkt w Tabeli 1 reprezentuje

średnią wartość mierzonego parametru z 8-10 dni stabilnej pracy instalacji.

Tabela 1. Dane eksperymentalne dla procesu usuwania VA

Table 1. Experimental data for VA removal

N^*	$w_g \cdot 10^2$	τ_g	$w_L \cdot 10^3$	$(C_{vg}^0)_{exp}$	$(C_{vg}^H)_{exp}$	$(Y_v^I)_{exp} \cdot 10^2$	$(RE)_{v, exp}$
	ms^{-1}	s	ms^{-1}	gm^{-3}	gm^{-3}		%
1	2,896	62,15	1,5	0,4769	0,0161	3,37	96,63
2	2,937	61,28	2,1	0,4730	0,0130	2,75	97,25
3	2,932	61,40	2,1	0,9400	0,1062	11,30	88,70
4	2,919	61,66	2,1	1,4514	0,2083	14,35	85,65
5	2,900	62,09	2,1	1,2214	0,1072	8,78	91,22
6	4,658	38,64	2,1	0,9375	0,1291	13,77	86,23
7	4,638	38,81	2,1	1,4586	0,2471	16,94	83,06
8	4,641	38,88	2,1	0,41072	0,0289	7,04	92,96
9	4,641	38,78	1,5	0,3875	0,0164	4,22	95,78

*N-number of series

3.MODELE MATEMATYCZNE PROCESU

3.1.MODEL JEDNO-SUBSTRATOWY 1 (ANG. ONE-SUBSTRATE MODEL 1, OSM 1)

Dla sformułowania modelu procesu niezbędne było, w oparciu o dostępne dane literaturowe [7, 8] przyjęcie szeregu założeń, a mianowicie :

- reaktor pracuje w stanie ustalonym,
- przepływ gazu i cieczy opisuje model przepływu tłokowego,
- substrat eliminowany z powietrza jest jedynym źródłem węgla dla mikroorganizmów,
- tlen nie jest substratem limitującym szybkość procesu [5]
- na granicy faz gaz-ciecz ustala się stan równowagi opisany prawem Henry'ego
- stężenie substratu limitującego na powierzchni biofilmu równe jest jego stężeniu w rdzeniu cieczy (opór wnikania masy na granicy ciecz –biofilm jest pomijalnie mały),
- proces biodegradacji zachodzi tylko w biofilmie [9],
- grubość biofilmu jest bardzo mała w porównaniu z rozmiarem wypełnienia, a zatem można go rozpatrywać jako płaską płytę,

- stałe równania kinetycznego procesu biodegradacji VA, wyznaczone w reaktorze zawieszinowym, obowiązują również w układzie z immobilizowanymi mikroorganizmami,

- zakłada się stałą gęstość i aktywność biofilmu wzdłuż reaktora i w trakcie procesu.

Zgodnie z powyższymi założeniami, bilanse masowe składnika « j » biodegradowanego przez mikroorganizmy w reaktorze strużkowym, mają postać :

faza gazowa:

$$w_g \frac{dC_{jg}}{dh} = -K_{j,ov} \left(C_{jg} - m_j C_{jL} \right) a_s \quad (2)$$

faza ciekła:

$$w_L \frac{dC_{jL}}{dh} = K_{j,ov} \left(C_{jg} - m_j C_{jL} \right) a_s + D_{j,ef} a_s \left(\frac{dS_j}{dx} \right)_{x=0} \quad (3)$$

biofilm:

$$D_{j,ef} \frac{d^2 S_j}{dx^2} = \frac{X_b}{Y_{bj}} \mu(S_j) \quad (4)$$

z przypisanymi im warunkami granicznymi:

$$\text{dla } h = 0 \quad C_{jg} = C_{jg}^0 ; \quad (5)$$

$$C_{jL}(h=0) = C_{jL}(h=H) \text{ recyrkulacja} \quad (6)$$

$$\text{dla } x = 0 \quad S_{ji} = C_{jL} ; \quad (7)$$

$$\text{dla } x = \delta \quad \frac{dS_j}{dx} = 0 \quad (8)$$

Dodatkowo, w obliczeniach numerycznych zakładano, że dla $x = \delta$ bezwymiarowe stężenie VA powinno być równe:

$$S_j(x = \delta) \leq \alpha^* C_{jL}(x = 0) \quad (9)$$

co zapewnia bliską zeru szybkość reakcji. W zależności (9) α^* jest współczynnikiem poprawkowym, którego wartość - w wyniku szeregu obliczeń symulacyjnych - przyjęto jako równą 0,001 [4].

Po wprowadzeniu następujących zmiennych bezwymiarowych:

$$Y = \frac{C_{jg}}{C_{jg}^0}; X = \frac{m_j C_{jL}}{C_{jg}^0}; \bar{S}_j = \frac{S_j}{K_{jM}}; z = \frac{h}{H}; \Theta = \frac{x}{\delta}$$

i bezwymiarowych modułów:

$$N_{j,ov} = \frac{K_{j,ov} H a_s}{w_g}; E_j = \frac{m_j w_g}{w_L}; \eta_j = \frac{D_{j,ef} a_s K_{jM} m_j H}{w_L C_{jg}^0 \delta}; \Phi_j^2 = \frac{X_b \delta^2 \mu_m}{Y_{bi} D_{j,ef} K_{jM}}$$

$$\alpha_j = \frac{C_{jg}^0}{m_j K_{jM}}; \psi = \frac{K_{VM}}{K_{VI}}$$

układ równań bilansowych (2-4) przyjmuje postać:

faza gazowa:

$$\frac{dY}{dz} + N_{j,ov}(Y - X) = 0 \quad (10)$$

faza ciekła:

$$\frac{dX}{dz} - N_{j,ov} E_j (Y - X) - \eta_j \left[\frac{d\bar{S}_j}{d\Theta} \right]_{\Theta=0} = 0 \quad (11)$$

biofilm:

$$\frac{d^2 \bar{S}_i}{d\Theta^2} = \Phi_i^2 \mu(\bar{S}_i) \quad (12)$$

dla VA:

$$\mu(\bar{S}_i) = \frac{\bar{S}_v}{1 + \bar{S}_v + \psi \bar{S}_v^2} \quad (13)$$

Bezwymiarowe warunki graniczne mają postać:

$$\text{dla } z = 0 \quad Y = 1 \quad (14)$$

$$X(z = 0) = X(z = 1) \quad (15)$$

$$\text{dla } \Theta = 0 \quad \bar{S}_j = \alpha_j X \quad (16)$$

$$\text{dla } \Theta = 1 \quad \frac{d\bar{S}_j}{d\Theta} = 0 \quad (17)$$

i dodatkowo:

$$\bar{S}_j(\Theta = 1) = 0.001 \bar{S}_j(\Theta = 0) \quad (18)$$

Dla wyestymowania profili koncentracji VA w obu fazach płynących wzdłuż złoża konieczne jest rozwiązanie układu równań różniczkowych (10-11), wraz z przypisanymi im warunkami granicznymi (14-15). Traktując układ równań bilansowych jak zagadnienie początkowe układu zwyczajnych równań różniczkowych, zostały one rozwiązane metodą kolejnych przybliżeń; brakujący parametr początkowy ($X_{z=0}$) został znaleziony iteracyjnie przy założeniu, że jego wartość na końcu przedziału całkowania powinna być równa wartości danej przez warunek brzegowy (w tym przypadku: $X_{z=0} = X_{z=1}$).

Układ równań bilansowych (10-11) został rozwiązany metodą Dormand-Prince pakietu obliczeniowego MATLAB. Dla scałkowania układu równań bilansowych, niezbędna jest znajomość wartości pochodnej $d\bar{S}_j/d\Theta$ dla $\Theta = 0$. Zatem, na każdym kroku całkowania równań (10-11), rozwiązywane było równanie różniczkowe (12) z warunkami granicznymi (16-17) i dodatkowym warunkiem (18). Obliczenia wykonano stosując metodę Lobatto IIIA pakietu MATLAB (rodzina metod kolokacyjnych).

3.2. PARAMETRY MODELU

W bioreaktorach typu TBB, powierzchnię kontaktu gazu i cieczy kreuje nie tylko powierzchnia elementów wypełnienia ale również pokryte biofilmem elementy strukturalne kolumny (ruszty, ściany itp.). W związku z tym trudno jest określić rzeczywistą wartość powierzchni kontaktu faz, ale niewątpliwie jest ona większa od

geometrycznej powierzchni wypełnienia. W związku z tym w modelach TBB właściwa powierzchnia wypełnienia (a_p) mnożona jest przez współczynnik korekcyjny (ξ^*), dając najbardziej prawdopodobną wartość powierzchni kontaktu faz (a_s); jego wartość jest estymowana w obliczeniach poprzez „dopasowanie” obliczeniowych i eksperymentalnych wartości stężenia VA w powietrzu opuszczającym TBB [8,10, 11,12]. Stąd ten jedyny parametr modelu nazwano parametrem dopasowującym (*ang. fitting parameter*).

Obliczenia przeprowadzono dla dwóch wartości gęstości biofilmu : $X_b = 75 \text{ kgm}^{-3}$, a więc wartości zaczerpniętej z prac Diksa i Ottengrafa [10-11] i Mpanisa i Baltzisa [8] oraz $X_b = 100 \text{ kgm}^{-3}$; taką wartość gęstości biofilmu znaleźć można w pracach Shareefdeena i Bltzisa [7] czy Liao i wsp. [13,14].

W tabelach 2 i 3 zestawiono wartości parametrów modelu użyte w obliczeniach.

Tabela 2. Parametry kinetyczne reakcji biodegradacji VA [15]

Table 2. Kinetic parameters of VA biodegradation [15]

Parametr	Jednostka	Wartość
$\mu_{\max}$	s^{-1}	$3,34 \cdot 10^{-5}$
K_{vM}	gm^{-3}	17,195
Y_{bv}	$g_b g_v^{-1}$	0,37
K_{vI}	gm^{-3}	166,88

Tabela 3. Parametry modelu użyte w obliczeniach

Table 3 Model parameters used in the calculations

Parametr	Jednostka	Wartość	Literatura
m_v	(-)	0,0252	
D_{vg}	$m^2 s^{-1}$	$8,712 \cdot 10^{-6}$	
D_{vL}	$m^2 s^{-1}$	$10,54 \cdot 10^{-10}$	
$D_{vef} = 0.25 D_{vL}$	$m^2 s^{-1}$	$2,6347 \cdot 10^{-10}$	[16]
$K_{v,ov}$	$m s^{-1}$	$8,52 \div 10,8 \cdot 10^{-4}$	[17,18]
X_b	$g dm^{-3}$	75 ; 100	

3.3. JEDNO-SUBSTRATOWY MODEL PROCESU ZE WSPÓŁCZYNNIKIEM EFEKTYWNOŚCI BIOFILMU (OSM 2)

W modelu tym wpływ oporów dyfuzyjnych w biofilmie na przebieg reakcji biodegradacji VA ujęty został za pomocą współczynnika efektywności η (*ang. effectiveness factor*). Przy tym założeniu równania bilansów masowych VA w płynących przez bioreaktor fazach przyjmują postać ($j=VA$):

faza gazowa:

$$w_g \frac{dC_{jg}}{dh} + K_{j,av} \left(C_{jg} - m_j C_{jL} \right) a_s = 0 \quad (19)$$

faza ciekła:

$$w_L \frac{dC_{jL}}{dh} - K_{j,av} \left(C_{jg} - m_j C_{jL} \right) a_s + \eta r_j a_s \delta = 0 \quad (20)$$

a przypisane im warunki graniczne:

$$\text{dla } h = 0 \quad C_{jg} = C_{jg}^0 \quad (21)$$

$$C_{jL}(h=0) = C_{jL}(h=H) \text{ recyrkulacja} \quad (22)$$

Dla rozwiązania równań modelu konieczne jest znalezienie zależności umożliwiającej obliczenie wartości współczynnika efektywności η dla reakcji biochemicznej o nieliniowej kinetyce. Posłużono się w tym celu zależnościami wyprowadzonymi dla porowatej cząstki katalizatora o dowolnym kształcie i reakcji chemicznej o dowolnej kinetyce [19,20]. Po wprowadzeniu bezwymiarowych zmiennych:

- bezwymiarowego stężenia VA w cząstce katalizatora:

$$u = \frac{S_j}{S_j^I} \quad (23)$$

gdzie $S_j^I = C_{jL}$ jest stężeniem VA przy powierzchni międzyfazowej ciecz-katalizator.

- bezwymiarowej współrzędnej w cząstce katalizatora:

$$\varsigma = \frac{x}{L} \quad (24)$$

proces dyfuzji i reakcji o nieliniowej kinetyce zachodzący w cząstce katalizatora o dowolnym kształcie opisuje równanie [20]:

$$\frac{1}{\zeta h^8} \frac{d}{d\zeta} \left(\zeta h^* \frac{du}{d\zeta} \right) = \phi^2 R(u) \quad (25)$$

z warunkami granicznymi:

$$\text{dla } \zeta = 1 \quad u = 1 \quad (26)$$

$$\text{dla } \zeta = 0 \quad \left(\frac{du}{d\zeta} \right) = 0 \quad (27)$$

gdzie: h^* jest współczynnikiem kształtu cząstki katalizatora; $h^* = 0$ dla płyty, 1 dla nieskończonego walca oraz 2 dla kuli. Biofilm unieruchomiony na wypełnieniu można rozpatrywać jako płaską płytę, a więc przyjąć: $h^* = 0$.

W zależności (25) $R(u)$ jest bezwymiarową szybkością reakcji:

$$R(u) = \frac{(-r_j(u))}{(-r_j^I)} \quad (28)$$

gdzie r_j^I jest szybkością reakcji w warunkach panujących na powierzchni katalizatora.

Moduł Thielego dla reakcji o nieliniowej kinetyce definiuje zależność:

$$\Phi = \sqrt{\frac{(-r_j^I)}{S_j^I D_{j,ef}}} \quad (29)$$

Haynes [19] zaproponował uogólnioną formę modułu Thielego, umożliwiającą obliczenie wartości η z dobrą dokładnością dla szerokiego zakresu zmian wartości tego modułu [20]. Ma ona postać:

$$\Theta^* = \Phi_2 \sqrt{\frac{1 + h^* + 0,7\Phi_1^2}{1 + h^* + 0,7\Phi_2^2}} \quad (30)$$

Dla nieodwracalnej reakcji:

$$\Phi_1 = \frac{(1+h^*)\Phi}{\left[2\int_0^1 R(u)du\right]^{1/2}} \quad (31)$$

$$\Phi_2 = (1+h^*)\Phi \left[R(1)'\right]^{1/2} \quad (32)$$

Ostatecznie, stosując uogólnioną formę modułu Thielego, współczynnik efektywności wyrazić można zależnością:

$$\eta = \frac{\tanh \Theta^*}{\Theta^*} \quad (33)$$

Szybkość reakcji biodegradacji VA opisana jest równaniem Haldane [15], które przekształcono do postaci:

$$r_v = \frac{k^* C_{vL}}{K_{vM} + C_{vL} + \frac{C_{vL}^2}{K_{vI}}} = \frac{k^*}{c + b + a} \quad (34)$$

gdzie : $k^* = \frac{\mu_m X_b}{Y_{bv}}$, $a = \frac{C_{vL}}{K_{vI}}$, $b = 1$, $c = \frac{K_{vM}}{C_{vL}}$, $\Delta = 4ac - b^2$

Bezwymiarowa szybkość reakcji przyjmuje więc postać:

$$R(u) = \frac{u(c + b + a)}{c + bu + au^2} \quad (35)$$

a moduł Thielego, dla $L=\delta$ i $h^*=0$, zależność:

$$\Phi = \delta \sqrt{\frac{k^*}{c + b + a} \frac{1}{C_{vL} D_{v,ef}}} \quad (36)$$

Moduły Φ_1 i Φ_2 , niezbędne dla obliczenia wartości uogólnionej formy modułu Thielego, przyjmują postać:

$$\Phi_1 = \frac{\Phi}{\left[\frac{a+b+c}{a} \left\{ \ln \frac{a+b+c}{c} - \frac{b}{\sqrt{-\Delta}} \ln \left| \frac{2a+b-\sqrt{-\Delta}}{2a+b+\sqrt{-\Delta}} \cdot \frac{b+\sqrt{-\Delta}}{b-\sqrt{-\Delta}} \right| \right\} \right]^{1/2}} \quad (37)$$

$$\Phi_2 = \Phi \left[\frac{c-a}{a+b+c} \right]^{1/2} \quad (38)$$

Układ równań bilansowych (19-20), z warunkami granicznymi (21-22), rozwiązano metodą Runge-Kutty czwartego rzędu (pakiet obliczeniowy MATLAB). Aby móc porównać wyniki obliczeń obu testowanych modeli jedno-substratowych w modelu OSM 2 przyjęto w obliczeniach wartości ξ_{av}^* równą wyestymowanej w obliczeniach przeprowadzonych z użyciem modelu OSM1. Wartość $\delta = 2 \times 10^{-4}$ przejęto w wyniku serii symulacji, które wykazały, że dla $\delta > 1 \times 10^{-4}$ m zmiana wartości tego parametru nie zmienia uzyskiwanej w wyniku obliczeń wartości stężenia VA w powietrzu opuszczającym złożę.

3. WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

W pierwszej serii obliczeń prowadzonych z użyciem pełnego modelu procesu dla każdego zestawu danych pomiarowych szukano takiej wartości ξ^* , dla której obliczone stężenie VA w powietrzu opuszczającym bioreaktor (Y_{obl}^1) równe jest jego wartości uzyskanej w eksperymentach (Y_{exp}^1); uzyskane w ten sposób wartości parametru dopasowującego oznaczono jako (ξ_{opt}^*). Następnie wyznaczano średnią wartość współczynnika wzmocnienia dla całej serii pomiarowej jako średnią arytmetyczną wyestymowanych wartości (ξ_{opt}^*); oznaczono ją jako (ξ_{av}^*) i taka wartość stosowana była w dalszych symulacjach.

Ilościowym kryterium, umożliwiającym porównanie obliczonych (index *cal*) i otrzymanych eksperymentalnie (index *exp*) wartości zmiennych stanu (*RE* lub Y_j^1) był względny błąd procentowy, obliczany z zależności:

$$e_z = \left| \frac{Z_{exp} - Z_{cal}}{Z_{exp}} \right| 100\%, \quad \text{gdzie } Z = RE \text{ lub } Y_j^1 \quad (39)$$

dla każdego zestawu danych eksperymentalnych, a następnie określano jego średnią wartość (średnia arytmetyczna) dla całej serii.

Tabela 4. Porównanie wyników obliczeń uzyskanych z rozwiązania równań modeli dwu-substratowego i modeli OSM1 i OSM2.

$$X_b = 75 \text{ kg m}^{-3}; D_{v,ef} = 0,25 D_{v,aq}; D_{o,ef} = 0,4 D_{o,aq}$$

Table 4. Comparison of calculation results obtained from the solution of two-substrate, OSM1 and OSM2 models equations.

$$X_b = 75 \text{ kg m}^{-3}; D_{v,ef} = 0,25 D_{v,aq}; D_{o,ef} = 0,4 D_{o,aq}$$

N	Model dwu-substratowy					Model OSM1				Model OSM2		
	ζ^*_{opt}	$\zeta^*_{av} = 2,8174$				$\zeta^*_{av} = 2,8174$				$\zeta^*_{av} = 2,8174; \delta \cdot 10^4 = 2,0 \text{ m}$		
		$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$\delta_{cal} \cdot 10^4$	RE _{cal}	e _{RE}	$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$\delta_{cal} \cdot 10^4$	RE _{cal}	e _{RE}	$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	RE _{cal}	e _{RE}
			m	%	%		m	%	%		%	%
1	3,108	4,357	2,0154	95,64	1,02	4,19	1,978	95,81	0,85	4,18	95,82	0,83
2	3,768	5,524	2,0151	94,48	2,85	5,34	1,978	94,66	2,66	5,325	94,675	2,65
3	2,015	5,991	2,034	94,01	5,98	5,775	1,991	94,225	6,23	5,735	94,265	6,27
4	1,825	6,506	2,0597	93,49	9,15	6,25	2,005	93,75	9,45	6,16	93,84	9,56
5	2,372	6,192	2,0468	93,80	2,83	5,96	1,999	94,04	3,09	5,90	94,10	3,16
6	2,561	11,617	2,0563	88,38	2,49	11,24	2,004	88,76	2,93	11,11	88,89	3,08
7	2,397	12,899	2,1192	87,10	4,86	12,39	2,028	87,61	5,47	12,08	87,92	5,81
8	3,418	10,313	2,0205	89,68	3,52	10,02	1,9821	89,98	3,21	9,99	90,01	3,17
9	3,892	9,109	2,0196	90,89	5,10	8,83	1,9814	91,17	4,81	8,80	91,20	4,78
av	2,8173		2,04295		4,20		1,993		4,3			4,37

Tabela 5. Porównanie wyników obliczeń uzyskanych z rozwiązania równań modelu dwu-substratowego oraz modeli OSM1 i OSM2.

$$X_b = 100 \text{ kg m}^{-3}; D_{v,ef} = 0,25 D_{v,aq}; D_{o,ef} = 0,4 D_{o,aq}$$

Table 5. Comparison of calculation results obtained from the solution of two-substrate, OSM1 and OSM2 models equations.

$$X_b = 100 \text{ kg m}^{-3}; D_{v,ef} = 0,25 D_{v,aq}; D_{o,ef} = 0,4 D_{o,aq}$$

N	Model dwu-substratowy					Model OSM1				Model OSM2		
	ζ^*_{opt}	$\zeta^*_{av} = 2,4812$				$\zeta^*_{av} = 2,4812$				$\zeta^*_{av} = 2,4812; \delta \cdot 10^4 = 2,0 \text{ m}$		
		$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$\delta_{cal} \cdot 10^4$	RE_{cal}	e_{RE}	$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	$\delta_{cal} \cdot 10^4$	RE_{cal}	e_{RE}	$Y^1_{cal} \cdot 10^2$	RE_{cal}	e_{RE}
			m	%	%		m	%	%		%	%
1	2,741	4,379	1,745	95,62	1,045	4,22	1,713	95,78	0,88	4,20	95,8	0,853
2	3,307	5,499	1,745	94,50	2,82	5,32	1,713	94,68	2,64	5,31	94,69	2,63
3	1,773	5,955	1,761	94,045	6,025	5,745	1,724	94,225	6,23	5,71	94,29	6,75
4	1,605	6,457	1,784	93,54	9,21	6,20	1,736	93,80	9,51	6,12	93,88	9,61
5	2,084	6,149	1,772	93,85	2,88	5,92	1,730	94,08	3,14	5,80	94,14	3,16
6	2,256	11,612	1,781	88,39	2,50	11,24	1,735	88,76	2,93	11,12	88,88	3,07
7	2,109	12,865	1,836	87,135	4,90	12,36	1,755	87,64	5,51	12,07	87,93	5,81
8	3,013	10,343	1,75	89,66	3,55	10,06	1,716	89,94	3,25	10,03	89,97	3,22
9	3,443	9,221	1,749	90,78	5,22	8,95	1,7157	91,05	4,94	8,92	91,08	4,91
av	2,4812		1,7692		4,23		1,7		4,33			4,446

W tabelach 4 i 5 zestawiono wyniki przeprowadzonych obliczeń; w pierwszych kolumnach obu tabel - dla porównania - pokazano wyniki obliczeń uzyskane w pracy Gąszczak i wsp.[5] przy użyciu pełnego, dwu-substratowego modelu procesu biooczyszczania powietrza z VA (a więc uwzględniającego wpływ tlenu na przebieg procesu). Jak widać z przedstawionego porównania, dla zdecydowanej większości serii pomiarowych uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników obliczeń; średni błąd względny oszacowania wartości stężenia VA w powietrzu opuszczającym TBB nie przekraczał 4,2-4,23% w przypadku pełnego modelu procesu, 4,3-4,33% w przypadku modelu OSM1 i 4,37-4,446 % w przypadku OSM2. Oznacza to, że modele jedno-substratowe pozwalają na oszacowanie efektywności oczyszczania powietrza z VA z dokładnością porównywalną z uzyskaną z użyciem pełnego modelu procesu. Biorąc pod uwagę, iż czas obliczeń przy użyciu OSM2 jest o dwa rzędy wielkości mniejszy od czasu niezbędnego dla rozwiązania równań pełnego, dwu-substratowego modelu procesu i znacznie niższy w porównaniu z czasem koniecznym dla rozwiązania równań OSM1, można polecić OSM2 jako praktyczne narzędzie do projektowania i sterowania pracą przemysłowych TBB.

WNIOSKI

- Wyniki eksperymentów, przeprowadzonych w pilotowej instalacji bioreaktora strużkowego (TBB), wykazały wysoką wydajność procesu biooczyszczania powietrza z octanu winylu (VA). W zależności od parametrów operacyjnych procesu, jego wydajność (RE) wahała się w granicach 89-96%.
- Zaproponowano dwa jedno-substratowe modele procesu; przeprowadzone obliczenia wykazały satysfakcjonującą zgodność wartości zmiennych stanu (RE lub Y1) otrzymanych eksperymentalnie i obliczonych z testowanych modeli.
- Z uwagi na czas obliczeń oraz prostotę procedury numerycznej rozwiązywania równań modelu, OSM2 został zarekomendowany jako praktyczne narzędzie do projektowania i symulacji pracą przemysłowych TBB.

OZNACZENIA – SYMBOLS

- a_p – powierzchnia właściwa wypełnienia, m^{-1}
specific surface area of packing,
- $a_s = \xi \cdot a_p$ – powierzchnia biomasy, m^{-1}
biomass surface area,
- C_{jk} – stężenie składnika j w k-fazie, gm^{-3}
concentration of j-component in k-phase,
- $D_{j,ef}$ – efektywny współczynnik dyfuzji składnika j, (m^2s^{-1})
effective diffusion coefficient of j-component,

- D_{jk} – współczynnik dyfuzji składnika j w k fazie, m^2s^{-1}
 diffusivity of j -component in k - phase,
 e_z – względny błąd procentowy, (%)
 relative percentage error,
 H – wysokość złoża, m
 height of the bed,
 h – współrzędna wzdłuż złoża, m
 coordinate along the bed,
 $K_{j,ov}$ – ogólny współczynnik transport masy j -składnika, ms^{-1}
 overall mass transfer coefficient of j -component,
 K_{jM} – stała Monoda, gm^{-3}
 Monod constant,
 K_{jI} – stała inhibicji, gm^{-3}
 inhibition constant,
 m_j – współczynnik podziału, (-)
 partition coefficient,
 OSM –model jedno-substratowy
 one-substrate model,
 RE – efektywność usuwania zanieczyszczenia, %
 removal efficiency,
 r_j – szybkość produkcji składnika j , $\text{g m}^{-3}\text{s}^{-1}$
 rate of production of j -component removal efficiency,
 S_j – stężenie w biofilmie, g m^{-3}
 concentration in biofilm,
 TSM –model dwu-substratowy
 two-substrate model,
 Z – zmienna stanu, RE or Y_j^1
 state variable,
 w_k – prędkość na pustym aparacie, m s^{-1}
 superficial velocity,
 X_b – gęstość biomasy, kg m^{-3}
 biomass density,
 x – współrzędna w biofilmie, m
 coordinate into biolayer,
 Y_{bi} – współczynnik wydajności biomasy, $\text{g}_b\text{g}_i^{-1}$
 yield coefficient,

GRECKIE LITERY–GREEK LETTERS:

- α^* – współczynnik korekcyjny,

- correction factor,
 δ – efektywna grubość biofilmu,
 effective thickness of biofilm, m
 ζ^* – parameter dopasowujący,
 fitting parameter,
 η – współczynnik efektywności,
 effectiveness factor,
 Φ^* – uogólniony moduł Thielego,
 generalized Thiele modulus,
 $\mu(S_j)$ – właściwa szybkość wzrostu mikroorganizmów, s^{-1}
 specific growth rate of microorganisms,
 μ_m – parametr równania kinetycznego, s^{-1}
 parameter in kinetic equation,
 τ_g – czas przebywania, s
 empty bed residence time.

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

- av – wartość średnia, denotes average values
 b – biomasa, denotes biomass
 ef – wartość efektywna, denotes effective values
 g – gaz, denotes gas
 j – składnik j , denotes component j
 k – odnosi się do k -fazy, denotes k -th phase ($k=g,L$)
 L – ciecz, denotes liquid
 v – odnosi się do octanu winylu, denotes vinyl acetate
 Y – odnosi się do bezwymiarowego stężenia, denotes dimensionless concentration
 0 – wartość na wlocie/początkowa, denotes inlet/initial
 H, I – wartość na wylocie, denotes outlet

ZMIENNE BEZWYMIAROWE – DIMENSIONLESS VARIABLES:

$$\bar{S}_j = \frac{S_j}{K_{jM}} - \text{bezwymiarowe stężenie składnika } j \text{ w biofilmie,}$$

dimensionless concentration of j -component in the biofilm

$$X = \frac{m_j C_{jL}}{C_{jg}^0} - \text{bezwymiarowe stężenie } j \text{ w cieczy,}$$

dimensionless concentration of j in the liquid phase

$$Y = \frac{C_{jg}}{C_{jg}^0} - \text{bezwymiarowe stężenie } j \text{ w gazie,}$$

dimensionless concentration of j in the gas phase

- $z = \frac{h}{H}$ –bezwymiarowa wysokość wypełnienia,
dimensionless height of the packing
- $\Theta = \frac{x}{\delta}$ – bezwymiarowa współrzędna w biofilmie/ cząstce katalizatora,
dimensionless coordinate into biofilm/particle of catalyst

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] EEA: European Union emission inventory report 1990-2016, under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP), EEA Report No. 6/2018. European Environment Agency. doi:10.2800/571876.
- [2] Mudliar, S., Giri, B., Padoley, K., Satpute, D., Dixit, R., Bhatt, P., Pandey, R., Juwarkar, A., & Vaidya, A. (2010). Bioreactors for treatment of VOCs and odours - a review. *Journal of Environmental Management*, 91(5), 1039–1054. doi:10.1016/j.jenvman.2010.01.006.
- [3] Ryu, H. W., Kim, J., Cho, K. S., Jung, D. J., & Lee, T. H. (2004). Biological treatment of air contaminated with styrene. In: *Proceedings of Better Air Quality (BAQ)*, Agra, India, 6–8 December 2004. Retrieved from <http://www.clearairnet.org/baq2004/1527/article-59320.html>.
- [4] Gąszczak, A., Bartelmus, G., Burghardt, A., Rotkegel, A., & Sarzyński, R. (2018). Experiments and modelling of a biotrickling filter (BTF) for removal of styrene from airstreams. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(9), 2659–2670. doi:10.1002/jctb.5620.
- [5] Gąszczak, A., Bartelmus, G., Burghardt, A., Rotkegel, A. (2019) Experiments and modelling of biodegradation process in trickle-bed bioreactor (TBB): analysis of two-substrate model (TSM) parametric sensitivity (w druku).
- [6] Greń, I., Gąszczak, A., Szczyrba, E., & Łabużek, S. (2009). Enrichment, isolation and susceptibility profile of the growth substrate of bacterial strains able to degrade vinyl acetate. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(3), 383–390.
- [7] Shareefdeen Z, & Baltzis B. C., (1994). Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions: Theory and experimental results. *Chemical Engineering Science*, 49(24), 4347–4360. doi:10.1016/S0009-2509(05)80026-0.
- [8] Mpanias, C. J., & Baltzis, B. C. (1998). An experimental and modeling study on the removal of monochlorobenzene vapor in biotrickling filters. *Biotechnology and Bioengineering*, 59(3), 328–343. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19980805)59:3<328::AID-BIT9>3.0.CO;2-D.
- [9] Hekmat, D., & Vortmeyer, D. (1994). Modelling of biodegradation processes in trickle-bed bioreactors. *Chemical Engineering Science*, 49(24), 4327–4345. doi:10.1016/S0009-2509(05)80025-9.
- [10] Diks, R. M. M., & Ottengraf, S. P. P. (1991). Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter. (part I). *Bioprocess Engineering*, 6(3), 93–99. doi:10.1007/BF00369061.
- [11] Diks, R. M. M., & Ottengraf, S. P. P. (1991). Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter. (part II). *Bioprocess Engineering*, 6(4), 131–140. doi:10.1007/BF00369249.
- [12] Baltzis, B. C., Mpanias, C.J., & Bhattacharya, S. (2001). Modeling the removal of VOC mixtures in biotrickling filters. *Biotechnology and Bioengineering*, 72, 389–401. doi:10.1002/1097-0290(20000220)72:4<389::AID-BIT1001>3.0.CO;2-#.
- [13] Liao, Q., Tian, X., Chen, R., & Zhu, X. (2008). Mathematical model for gas-liquid two-phase flow and biodegradation of a low concentration volatile organic compound (VOC) in a trickling biofilter. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(7-8), 1780–1792. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.07.007.

- [14] Liao, Q., Tian, X., Zhu, X., Chen, R., & Wang, Y. Z. (2008). Measurements and modeling of heat generation in a trickling biofilter for biodegradation of a low concentration volatile organic compound (VOC). *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 221–234. doi:10.1016/j.cej.2007.09.043.
- [15] Gąszczak, A., Bartelmus, G., Greń, I., & Janecki, D. (2018). Kinetics of vinyl acetate biodegradation by *Pseudomonas fluorescens* PCM 2123. *Society of Ecological Chemistry and Engineering*, 25(3), 487–502. doi:https://doi.org/10.1515/eces-2018-33.
- [16] Fan, L.-S., Leyva-Ramos, R., Wisecarver, K. D., & Zehner, B. J. (1990). Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized-bed bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 35(3), 279–286. doi:10.1002/bit.260350309
- [17] Bartelmus, G., Kasperczyk, D., Jaroszyński M. (2009). Investigation of mass transfer in the liquid and gas phase for polypropylene Ralu rings. *Scientific Papers of the Institute of Polish Academy of Sciences* 13, 43-56.
- [18] Maćkowiak, J. (2011). Model for the prediction of liquid phase mass transfer of random packed columns for gas-liquid systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(8), 1308–1320. doi:10.1016/j.cherd.2011.01.021.
- [19] Haynes HW. Jr. (1986) An explicit approximation for the effectiveness factor in porous heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Science*, 41, 412-415.
- [20] Burghardt A., Kubaczka A. (1996) Generalization of the effectiveness factor for any shape of a catalyst pellet. *Chemical and Process Engineering*, 35, 65-74.

AGNIESZKA GĄSZCZAK, GRAŻYNA BARTELMUS, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI, ANDRZEJ BURGHARDT

MODELLING OF THE PROCESS OF AIR PURIFICATION FROM VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS; THE ONE-SUBSTRATE MODELS

The effectiveness of the air bio-purification process from vinyl acetate carried out in a pilot-scale trickle-bed bioreactor (TBB) was investigated. The bioreactor operated with co-current downward flow of contaminated air and mineral salt medium through the packing covered with a thin layer of microorganisms (*Pseudomonas fluorescens* PBM 2123 strain from the Polish Collection, Wrocław). The experimental installation operated in a continuous system for about 115 days (operational parameters: $V_g^* = 100\text{--}150\text{ m}^3\text{h}^{-1}$; $V_L^* = 5\text{--}7\text{ m}^3\text{h}^{-1}$; $C_v^0 = 0.39\text{--}1.46\text{ gm}^{-3}$; EBRT = 38.64–62.15 s). The results of experiments confirmed high efficiency of the process (RE = 83–97 %).

The experimental database, created for a wide range of changes in process parameters, was then exploited to validate the two mathematical one-substrate models of the investigated process, marked as OSM1 and OSM2. Both proposed models approximate experimental data with satisfactory accuracy, however, taking into account the computation time and simple computation procedure, the model marked as OSM 2 was recommended as a practical tool for design and operation of industrial TBB.

Received: 12.11.2019

Accepted: 3.12.2019

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

OKREŚLENIE INERCYJNEJ I LEPKOŚCIOWEJ SKŁADOWEJ OPORÓW PRZEPŁYWU PRZEZ WYPEŁNIENIA STRUKTURALNE Z WYKORZYSTANIEM UOGÓLNIONEGO RÓWNANIA LÉVÊQUE'A (GLE)

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

W pracy przedstawiono wyniki estymacji składowej lepkościowej i inercyjnej oporów przepływu dla strukturalnych nośników katalizatorów takich jak: krótkokanałowa struktura sinusoidalna, siatka dziana, wypełnienie rozetkowo-pierścieniowe. Obliczeń dokonano w oparciu o doświadczalnie zmierzone opory przepływu i liczby Nusselta, wykorzystując Uogólnione Równanie Lévêque'a (Generalised Lévêque Equation, GLE).

Słowa kluczowe: lepkościowa składowa oporów przepływu, inercyjna składowa oporów przepływu, Uogólnione Równanie Lévêque'a

The paper presents estimation of the viscous and inertial friction components for structured catalyst carriers such as: sinusoidal short-channel structure, knitted wire gauze, ring-rosette structure. Calculations based on the experimental results of pressure drop and Nusselt numbers applying the Generalised Lévêque Equation (GLE).

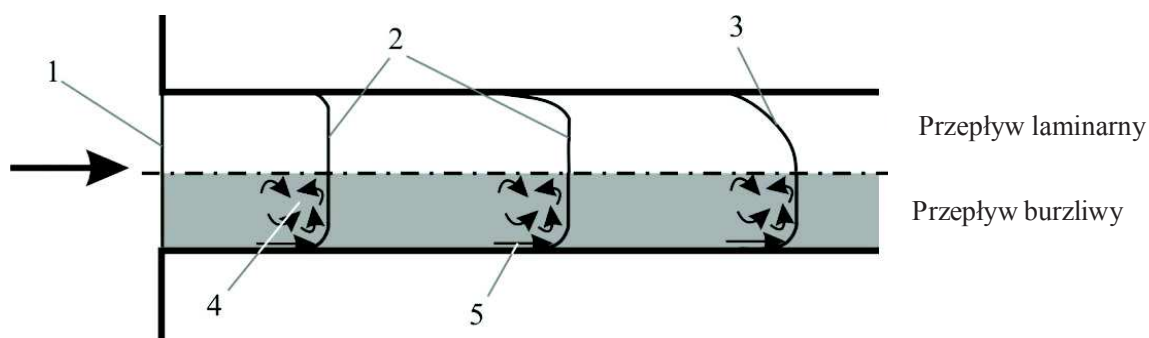
Keywords: viscous friction component, inertial friction component, Generalised Lévêque Equation

1. WPROWADZENIE

Każdego roku kilka milionów ludzi umiera na całym świecie z powodu różnorodnych zanieczyszczeń powietrza, generowanych przez naszą cywilizację [1]. W Polsce liczba ta szacowana jest na około 40 000 osób. Do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń należą tlenki siarki, azotu, tlenek węgla oraz pyły zawieszone PM₁₀ i PM_{2,5} wchodzące w skład smogu. Efektywnym sposobem eliminacji wielu groźnych emisji jest dopalanie katalityczne [2]. Wprowadzenie w XX wieku reaktorów monolitycznych przyniosło ogromny postęp w rozwoju technologii katalitycznych oraz w unieszkodliwianiu emisji. Istotnym problemem w przypadku wielu procesów katalitycznych, zwłaszcza biegnących w fazie gazowej, jest właściwa aranżacja katalizatora, czyli zastosowanie właściwego nośnika katalitycznego. Powinien on zapewnić możliwie

małe opory przepływu gazów przez reaktor (problem energii tłoczenia płynu), lecz nade wszystko dobry kontakt gazów (reagentów, czyli usuwanych zanieczyszczeń) z katalizatorem. Oznacza to dużą intensywność procesów transportu ciepła i masy. Każdy akt reakcji katalitycznej wymaga osiągnięcia powierzchni katalizatora (centrum aktywnego) przez cząsteczki substratów w wyniku dyfuzji do powierzchni katalizatora (wnikania masy). Mieszanina reagentów musi zostać przetłoczona przez reaktor, co wymaga nakładu energii – proporcjonalnego do oporów przepływu.

Wyróżniamy dwa rodzaje oporów przepływu: lepkościowe i inercyjne. Pierwszy rodzaj wynika z działania sił tarcia lepkiego pomiędzy cząsteczkami płynu oraz materiału, z którego wykonany jest kanał (lub wypełnienie strukturalne reaktora). W momencie wlotu płynu do kanału profile prędkości, temperatury i stężeń reagentów są płaskie (zob. pkt. 1 na rys. 1). Cząsteczki znajdujące się przy ściankach poruszają się wolniej, niż te w rdzeniu kanału, co prowadzi do uformowania się profili prędkości o kształcie paraboli (przepływ laminarny) lub spłaszczonej paraboli (przepływ burzliwy). Podobnie kształtują się profile temperatury i stężeń. W przepływie laminarnym opory lepkie są proporcjonalne do iloczynu prędkości w i lepkości płynu η .



Rys. 1. Różnica pomiędzy formowaniem się laminarnego i burzliwego przepływu: 1 - wlot do kanału, 2 - rozwijanie się przepływu laminarnego, 3 - rozwinięty przepływ laminarny, 4 - zawirowania w przepływie burzliwym, 5 - przyścienna warstwa laminarna w przepływie burzliwym

Fig. 1. Differences between laminar and turbulent flow formation: 1 - channel inlet, 2 - developing laminar flow, 3 - developed laminar flow, 4 - eddies in turbulent flow, 5 - laminar sublayer in turbulent flow

Opory inercyjne powstają w przypadku miejscowego kontaktu płynu z przeszkodami zmieniającymi tor ruchu cząsteczek płynu. Ich wartość jest proporcjonalna do iloczynu $(\rho \cdot w^2)$ [3].

Opory przepływu i współczynniki transportu są powiązane ze sobą analogią przenoszenia pędu, ciepła i masy. Dlatego reaktory o intensywnym transporcie ciepła i masy posiadają zwykle znaczne opory przepływu. Analogie pozwalają lepiej zrozumieć, w sensie jakościowym, wzajemne powiązanie zjawisk transportu pędu, ciepła i masy, czyli relację pomiędzy oporami przepływu a intensywnością zjawisk transportowych. W szczególności oznacza to powiązanie liczb Nusselta, Nu (Sherwooda, Sh) ze współczynnikami oporu hydrodynamicznego Fanninga f . Należy jednak podkreślić, że liczby Nu (Sh) są powiązane wyłącznie ze współczynnikiem Fanninga f , opisującym lepkościową składową oporów przepływu, czyli z częścią oporów przepływu, efektywnie wpływającą na transport ciepła lub masy. Fakt ten nie zawsze jest właści-

wie interpretowany, co może prowadzić do niewłaściwego stosowania analogii, w szczególności przy rozpatrywaniu przepływu i transportu w złożonych wypełnieniach strukturalnych. W złożonych strukturach składowa inercyjna ma znaczny udział w oporach przepływu, co znacznie ogranicza możliwość wykorzystania eksperymentalnych danych z pomiarów oporów przepływu do określenia liczby Nusselta.

W 1928 roku André L  v  que sformu  wa   dla przepływu laminarnego zale  no   w postaci [4]:

$$Nu = 1,615 \cdot (Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{L})^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Równanie to opisuje średnią warto   liczb   Nusselta w kana  ch (w zakresie od 0 do L) dla warunku brzegowego stałej temperatury na ściance oraz rozwiniętego hydrodynamicznie przepływu laminarnego (paraboliczny profil prędkości) i rozwijającego się termicznie przepływu w kanale o okrągłym przekroju poprzecznym (formujący się profil temperatury, por. rys. 1). W przypadku przepływu rozwijającego się hydrodynamicznie wsp  czynniki oporów przepływu jest funkcj   liczb   Re i długości kanał, L . Równanie (1) dla przepływu rozwijającego się hydrodynamicznie i termicznie zostało zmodyfikowane przez Schl  ndera [5, 6], a następnie zakres jego zastosowa   zosta   rozszerzony przez Martina [7]. Obecnie używana forma, tzw. Uogólnione Równanie L  v  que'a (Generalized L  v  que Equation, GLE) ma postać:

$$Nu = 0,404 \cdot (4x_f \cdot f \cdot Re^2 \cdot Pr \cdot \frac{d}{L})^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

gdzie f jest wsp  czynnikiem oporów przepływu Fanninga, x_f - udziałem oporów lepkich. W literaturze dostępne są prace prezentujące satysfakcjonujące zastosowanie GLE dla obliczenia wsp  czynn  k  w transportu ciepła dla płytowych wymienników ciepła [7, 8] oraz dla wypełnień katalitycznych takich jak np: z   a usypane [9, 10], struktury krótkokanałowe, siatki dziane lub tkane [9, 11].

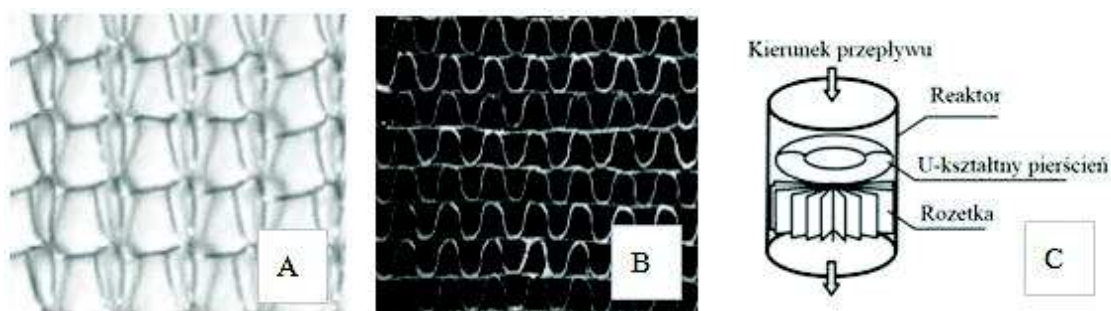
W niniejszej pracy określono udział składowej inercyjnej i lepkościowej w oparciu o do  wiadcza  lnie wyznaczoną liczb   Nusselta oraz opory przepływu z wykorzystaniem GLE.

2. METODYKA POMIAROWA

2.1. TESTOWANE STRUKTURY

Zbadano trzy typy no  s  nik  w katalitycznych: siatk   dzian  , struktur   kr  tkokana  ow   (monolit o znacznie skr  conych kana  ch, w tym przypadku posiadających przekrój poprzeczny o ksza  cie sinusoidalnym) oraz struktur   pierścieniowo-rozetkow  , która jest wypełnieniem składającym się z rozetki i u-ksza  tnej pierścienia, opisaną w pracy [12] pod numerem 7B. Więcej informacji o w  lno  ciach wspomnianych

struktur można znaleźć w publikacjach [12-14]. Badane struktury przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Badane struktury: A - siatka dziana, B - struktura krótkokanałowa sinusoidalna, C - struktura pierścieniowo-rozetkowa

Fig. 2. Structures studied: A - knitted wire gauze, B - short-channel sine structure, C - ring-rosette structure

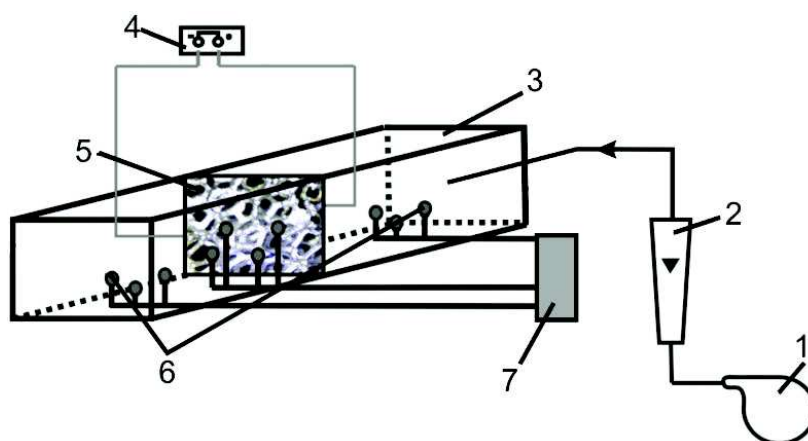
Wymiary struktur zostały przedstawione w Tabeli 1. L jest tu charakterystycznym wymiarem podłużnym badanej struktury, d jej charakterystycznym wymiarem poprzecznym.

Tabela 1. Wymiary charakterystyczne badanych struktur
Table 1. Characteristic dimensions of structures studied

Struktura	d , mm	L , mm	ε	S_v , $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
Siatka dziana	2,85	0,66	0,97	1355
Krótkokanałowa sinusoidalna	1,52	5	0,90	2383
Pierścieniowo-rozetkowa	26	10	0,96	918

2.2. APARATURA POMIAROWA

Schemat aparatury pomiarowej zastosowanej w badaniach siatki dzianej i struktury krótkokanałowej sinusoidalnej został przedstawiony na rys. 3. Badane struktury (siatka dziana i struktura krótkokanałowa sinusoidalna) umieszczone zostały prostopadle do strumienia przepływającego gazu (powietrza). Ogrzewano je, wykorzystując efekt Joule'a, z użyciem prądu elektrycznego o natężeniu maksymalnym $I_{\text{max}} \approx 150$ A. Temperaturę mierzono za pomocą termopar: w przypadku powietrza przed i po kontakcie z badaną strukturą, w przypadku struktury - po jej wlotowej i wylotowej stronie. Prędkość powietrza zmieniana była w zakresie $\sim 0,2 - 11 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Więcej szczegółów na temat instalacji opisano w [15, 16].



Rys. 3. Aparatura pomiarowa: 1 - sprężarka, 2 - rotametr, 3 - reaktor testowy, 4 - układ wytwarzający i kontrolujący przepływ prądu elektrycznego, 5 - badana struktura, 6 - termopary, 7 - układ przetwarzania i gromadzenia danych

Fig. 3. Experimental setup: 1 – blower, 2 – rotameter, 3 – reactor, 4 – electric power generation and control system, 5 – specimen, 6 – thermocouple, 7 – data acquisition system

Struktura pierścieniowo-rozetkowa była badana w aparaturze, której głównym elementem była rura o średnicy 26 mm, ogrzewana z zewnątrz elektrycznie i wypełniona badaną strukturą. Mierzona była temperatura powierzchni wewnętrznej rury oraz przepływającego powietrza. Wyznaczono współczynniki wnikania ciepła do powierzchni wewnętrznej rury oraz liczby Nusselta, a także opory przepływu powietrza (współczynniki Fanninga) w funkcji liczby Reynoldsa. Charakterystycznym wymiarem poprzecznym była tu średnica wewnętrzna rury. Szczegóły przedstawiono w pracy [12].

2.3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Liczbę Nusselta zdefiniowano jako:

$$Nu = \frac{h \cdot d}{\lambda} \quad (3)$$

gdzie: h - współczynnik wnikania ciepła, λ - współczynnik przewodzenia ciepła. Eksperymentalnie wyznaczone opory przepływu charakteryzowane były w oparciu o równanie Darcy-Weisbacha:

$$\frac{\Delta P}{L} = 2f \cdot \frac{\rho \cdot w_0^2}{\varepsilon^2 \cdot d} \quad (4)$$

które obejmuje łącznie opory lepkie i inercyjne. Udział lepki, x_f , wyznaczano równ. (2). Dla porównania obliczano lepkie opory przepływu przez kanał, stosując równania Hawthorna [17]:

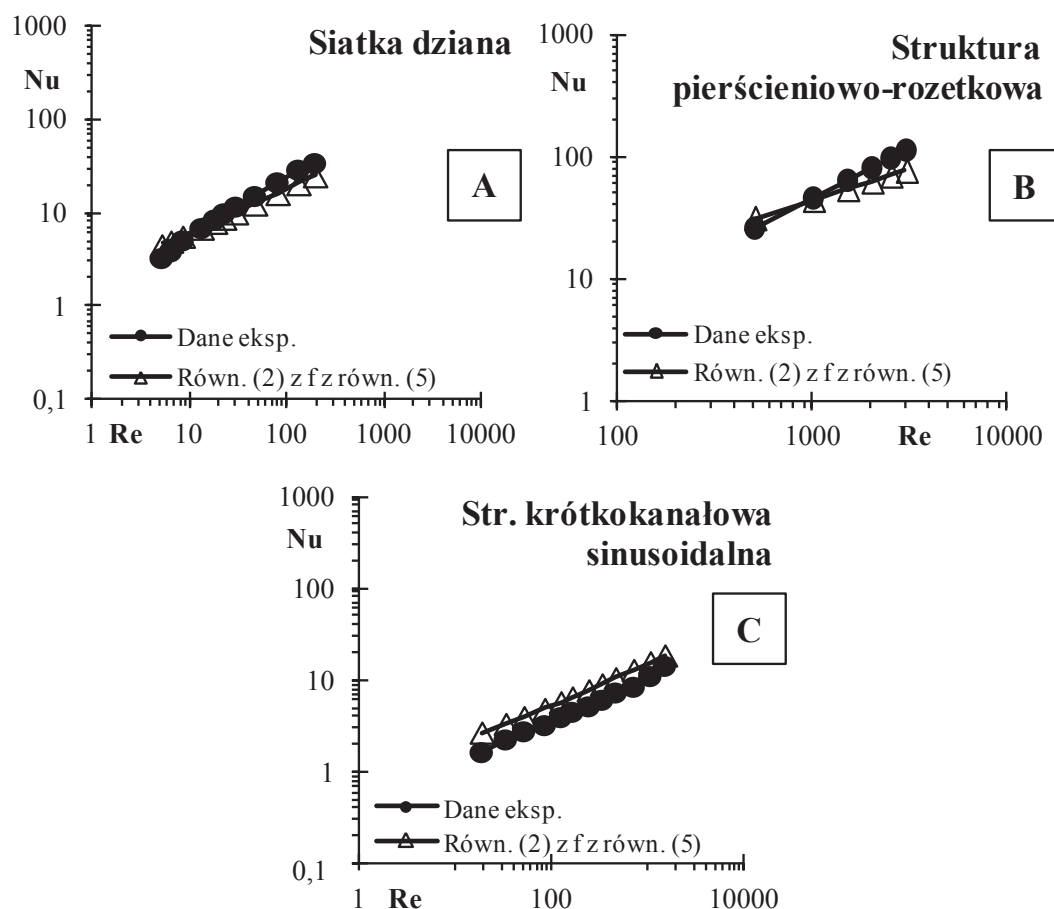
$$(x_f \cdot f) \cdot Re = (f_{fd} \cdot Re) \cdot \left(1 + \frac{0,045}{L^+}\right)^{0,5} \quad (5)$$

$$L^+ = \frac{L}{Re \cdot d} \quad (6)$$

gdzie: L^+ - bezwymiarowa długość przepływu.

3. WYNIKI

Do właściwego przeprowadzenia obliczeń z użyciem GLE potrzebna jest znajomość lepkich oporów przepływu. Uzyskana eksperymentalnie wartość współczynnika oporów przepływu Fanninga f stanowi sumę oporów lepkich i inercyjnych.



Rys. 4. Porównanie zależności liczb Nu od Re zmierzonych doświadczalnie (czarne punkty) oraz obliczonych z zastosowaniem GLE (białe trójkąty) dla: A - siatki dzianej, B - struktury pierścieniowo-rozetkowej, C- struktury krótkokanałowej sinusoidalnej

Fig. 4. Comparison of experimentally derived Nu vs Re relationships (solid dots) with those calculated using GLE (white triangles) for: A - knitted wire gauze, B - ring-rosette structure, C - short-channel sine structure

W celu obliczenia jedynie oporów lepkich możliwe jest zastosowanie równania Hawthorna, które zakłada rozwijający się hydrodynamicznie przepływ w kanale o przekroju kołowym. Na rys. 4 przedstawiono porównanie wyznaczonych doświadczalnie zależności liczby Nusselta Nu od liczby Reynoldsa Re z wartościami liczb Nusselta obliczonych z użyciem GLE (równ. (2)) z zastosowaniem współczynnika Fanninga f wyznaczonego z równania Hawthorna (równ. (5)).

Udział oporów lepkich, x_f , zmienia się w zależności od liczby Reynoldsa, co przedstawiono na rys. 5, pozostałą część oporów stanowią opory inercyjne. Zależność ta jest odmienna dla różnych struktur. Udział oporów lepkich zwiększa się z liczbą Reynoldsa dla siatki dzianej oraz struktury pierścieniowo-rozetkowej. W przypadku siatki udział ten osiąga prawie 100% przy $Re \approx 100$. Dla struktury krótkokanałowej wartość x_f ze wzrostem Re utrzymuje się na podobnym poziomie około 20 - 30 %. Udział oporów lepkich dla struktury pierścieniowo-rozetkowej jest niewielki, w granicach 1 - 5%, z uwagi na znaczne opory inercyjne (czołowe) pierścienia i centralnej części rozetki.



Rys. 5. Zależność udziału oporów lepkich x_f od liczby Reynoldsa Re dla badanych struktur

Fig. 5. Share of the viscous fraction x_f vs Reynolds number Re for the structures tested

Rys. 6 przedstawia, jak zmienia się składowa lepka oporów przepływu, wyrażona za pomocą iloczynu ($f \cdot x_f$), dla badanych struktur w zależności od liczby Reynoldsa. Każda ze struktur posiada w tym wypadku właściwości indywidualne, znacząco różne od pozostałych. Iloczyn ten może zwiększać się wraz z liczbą Reynoldsa (dla struktury pierścieniowo-rozetkowej), maleć (dla str. krótkokanałowej), lub pozostawać na podobnym poziomie (w przypadku siatki). Oznacza to, że lepkościowa składowa oporów przepływu istotnie zależy od kształtu badanej struktury.

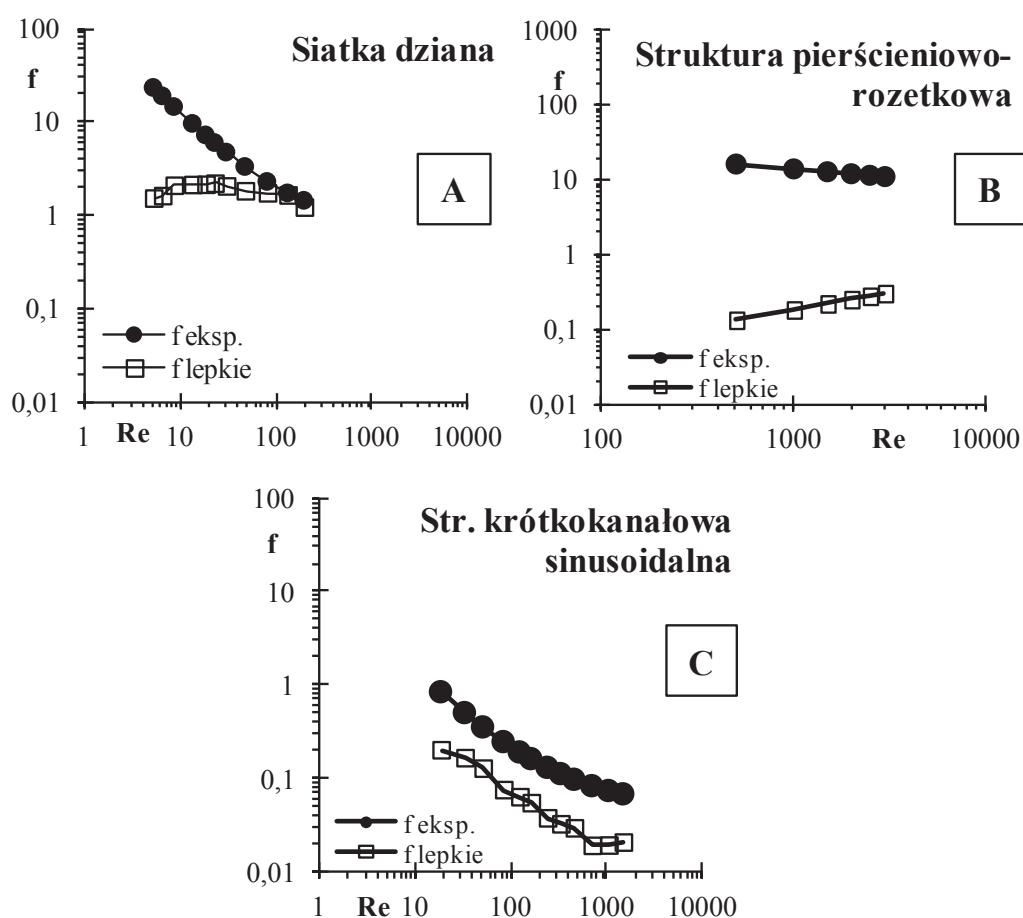


Rys. 6. Składowa lepka oporów przepływu ($f \cdot x_f$) w funkcji Re dla badanych struktur

Fig. 6. Viscous friction component ($f \cdot x_f$) vs. Re for tested structures

Wpływ prędkości gazu (liczby Reynoldsa) na lepkościową składową oporów przepływu ($f \cdot x_f$) nie jest do końca jasny. Być może potrzebne są kolejne badania uwzględniające bardziej szczegółowe różnice w budowie morfologicznej struktur.

Rys. 7 przedstawia porównanie pomiędzy oporami lepкими oraz doświadczalnie zmierzonymi oporami całkowitymi w zależności od liczby Reynoldsa. Podobnie jak w przypadku pozostałych porównań, rys. 7 podkreśla indywidualne zachowanie się każdej ze struktur i brak ogólnych reguł. W przypadku siatki dzianej opory lepkie uzyskują podobne wartości w zakresie testowym i mogą stanowić niemalże 100% oporów całkowitych. Dla struktury pierścieniowo-rozetkowej udział oporów lepkih zwiększa się wraz z liczbą Reynoldsa i jest znacząco mniejszy w porównaniu z pozostałymi wypełnieniami. Jest to spowodowane faktem, że tego typu wypełnienia generują znaczne opory czołowe. Struktury krótkokanałowe posiadają udział oporów lepkih na poziomie 30 - 40 %, co potwierdza wyniki wcześniejszych prac [18], wskazujące na znaczny udział inercyjnych oporów czołowych w takich strukturach.



Rys. 7. f vs. Re dla zbadanych struktur: A - siatki dzianej, B - pierścieniowo-rozetkowej, C - krótkokanałowej sinusoidalnej

Fig. 7. f vs. Re for tested structures: A - knitted wire gauze, B - ring-rosette, C - short-channel sine

WNIOSKI

- Przy pomocy GLE można z zadowalającą dokładnością przewidzieć wartości współczynników transportu dla różnych struktur. Najważniejszym wymiarem jest długość kanału modelowego, na której rozwija się przepływ laminarny.

- Lepkościowa składowa oporów przepływu istotnie zależy od kształtu badanej struktury.

- Dla siatki dzianej udział oporów lepkich w stosunku do oporów całkowitych jest znaczny, osiągając niemal 100% dla $Re \approx 100$.

- Dla struktury pierścieniowo-rozetkowej udział ten jest znacznie mniejszy, w granicach kilku procent. Jest to spowodowane znacznym oporem czołowym pierścienia; opór ten ma charakter inercyjny.

- Dla struktury sinusoidalnej udział oporów lepkich wynosi około 30 - 40 % jest spowodowany oporem czołowym ścianek kanałów, dość znacznym dla tego typu struktur, o czym świadczą wcześniejsze prace [18]

OZNACZENIA - SYMBOLS

d	- średnica kanału, m channel diameter
f	- współczynnik oporów Fanninga Fanning friction factor
h	- współczynnik wnikania ciepła, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ heat transfer coefficient
L	- długość kanału, m channel length
Nu	- liczba Nusselta, $=h \cdot d \cdot \lambda^{-1}$ Nusselt number
Pr	- liczba Prandtla, $=c_p \cdot \eta \cdot \lambda^{-1}$ Prandtl number
Re	- liczba Reynoldsa, $=w \cdot d \cdot \rho \cdot \eta^{-1}$ Reynolds number
S_v	- powierzchnia właściwa, $m^2 \cdot m^{-3}$ specific surface area
w	- prędkość średnia płynu (liczona na przekrój pustego aparatu), $m \cdot s^{-1}$ superficial fluid velocity
x_f	- udział oporów lepkich wall or skin friction
ε	- porowatość, porsity
η	- lepkość, Pa·s viscosity
λ	- współczynnik przewodzenia ciepła, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ thermal conductivity
ρ	- gęstość, $kg \cdot m^{-3}$ density

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] *Ambient air pollution: a global assesment of exposure and burden of disease*. 2016, WHO.
- [2] DUMESIC, J., G. HUBER, BOUDART M., *Principles of heterogeneous catalysis*, in *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2008, WILEY- VCH verlag gmbh & co. Kga.
- [3] KOCH, R., NOWORYTA A., *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. Inżynieria chemiczna. 1992, Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [4] LÉVÊQUE, A., *Les lois de la transmission de chaleur par convection*. Ann. Mines., 1928. 13: p. 201-299, 305-362, 381-415.
- [5] SCHLÜNDER E. U., *Scientific theory of heat transfer - (historical development and present state)*. Chemie ingenieur technik, 1970. 42(14): p. 905-910.
- [6] SCHLÜNDER, E. U., *Analogy between heat and momentum transfer*. Chemical engineering and processing-process intensification, 1998. 37(1): p. 103-107.
- [7] MARTIN, H., *A theoretical approach to predict the performance of chevron-type plate heat exchangers*. Chemical engineering and processing-process intensification, 1996. 35(4): p. 301-310.

- [8] ABU-KHADER, M. M., *Better thermal calculations using modified generalized Leveque equations for chevron plate heat exchangers*. International journal of green energy, 2007. 4(4): p. 351-366.
- [9] GANCARCZYK, A., et al., *Heat and momentum transfer analogies in laminar flow*. Journal of heat transfer-transactions of the asme, 2019. 141(2): p. 5.
- [10] MARTIN, H. *The generalized lévêque equation and its use to predict heat or mass transfer from fluid friction*. In 20th National heat transfer conference. 2002. Maratea, Italy.
- [11] NANDA, P., DAS S.K., MARTIN H., *Application of a new analogy for predicting heat transfer to cross rod bundle heat exchanger surfaces*. Heat transfer engineering, 2001. 22(3): p. 17-25.
- [12] KO  DZIEJ, A., KRAJEWSKI W., DUBIS A., *Alternative solution for strongly exothermal catalytic reactions: a new metal-structured catalyst carrier*. Catalysis today, 2001. 69(1-4): p. 115-120.
- [13] KO  DZIEJ, A., et al., *Mass transfer and flow resistance for sinusoidal short-channel catalytic internals*. Przemysl chemiczny, 2012. 91(10): p. 2074-2078.
- [14] KO  DZIEJ, A.   JEWSKA J., *Mass transfer for woven and knitted wire gauze substrates: experiments and modelling*. Catalysis today, 2009. 147: p. S120-S124.
- [15] KO  DZIEJ, A., et al., *Short-channel structured reactor: experiments versus previous theoretical design*. Chemical engineering and processing, 2011. 50(8): p. 869-876.
- [16] GANCARCZYK, A., et al., *Interfacial heat and momentum transfer relation for porous media*. International journal of thermal sciences, 2018. 132: p. 42-51.
- [17] HAWTHORN, R.D., *Afterburner catalysis-effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface*, in aiche symp. Ser. 1974. P. 428-438.
- [18] IWANISZYN, M., et al., *Short-channel structured reactor as a catalytic afterburner*. Topics in catalysis, 2013. 56(1-8): p. 273-278.

K. SINDERA, M. KORPY  , A. GANCARCZYK, M. IWANISZYN, T. KLESZCZ, A. KO  DZIEJ

ESTIMATION OF THE VISCOUS AND INERTIAL FRICTION COMPONENTS OF THE FLOW RESISTANCE FOR STRUCTURED INTERNALS USING THE GENERALISED LÉVÊQUE EQUATION

The vast majority of chemical reactions are catalytic processes playing important role in chemical industry and in related fields such as pharmacy, environmental protection, energy and transport. Catalysts provide lower activation energy of the chemical transformation resulted in increased the rate of chemical reaction. In gas-phase reactions, the catalyst is most often deposited on a solid support (carrier) filling the reactor. The catalyst carrier can be, for example, packed bed or ceramic monolith (e.g. automotive catalytic converters). The choice of catalyst support for the chemical reaction is not accidental and should be preceded by both technological and economic analysis. The technological analysis consists in determining the heat and mass transport coefficients to the catalyst surface as well as the flow resistance. Pumping energy, consequence of the flow resistance, is in turn an important part of the economic analysis. In addition, an important element of the economic balance is the cost of cooling or heating the gas streams.

In chemical engineering, momentum, heat and mass transport analogy is the state of the art. However, this approach has serious limitations, because only the viscous friction component of the flow resistance should be used to calculate the transport coefficients. This paper focuses on the heat transport calculations

based on the flow resistance. Three types of catalytic supports were analyzed: the knitted wire gauze, the sinusoidal short-channel structure and the ring-rosette structure (Fig. 2). The calculations presented are limited to the laminar flow simultaneously developing thermally and hydrodynamically. The results presented in the work were obtained based on the GLE (Generalized Lévêque Equation) (2). The GLE equation applies to hydrodynamically and thermally developing flow in a channel with a circular cross-section and a constant temperature at the wall. The essence of the presented results is the assumption that the flow through the gauze, rosette and u-shaped ring or sinusoidal channel can be approximated by flow through a capillary with hydraulic diameter is calculated based on the dimensions of investigated carriers. In the developing laminar flow, length of the channel is the key parameter. In the case of ring-rosette structure, the channel length is the high of ring and rosette, in other cases it is the length of the structure. The experimental values of the Nusselt number were used to determine the value of the viscous component of the Fanning friction factor using the transformed GLE equation (2). Obtained values of the friction factor agree very well with the data obtained from the Hawthorn equation (5) (cf. Fig. 4). Hawthorn equation is a semiempirical equation describing the average value of the Fanning friction factor as a function of the Reynolds number and dimensionless channel length, L^+ (6). These results confirm that the simplifying assumptions used for the Nusselt number calculations are valid for the studied structures.

In the next step, the percentage share of the viscous flow resistance was determined using experimental values of the friction factor and Nusselt number as well as the GLE equation (2). The results show that, in the case of wire gauze, viscous resistance constitute above 90%. However, for ring-rosette structure it is just a few percent, and for the sinusoidal structure approximately 30-40%.

The obtained results indicate that among analyzed catalyst supports, knitted wire gauze is the best choice in the case of gas phase reactions, because it allows obtaining high values of transport coefficients simultaneously minimizing inertial resistances.

Received: 8.11.2019

Accepted: 3.12.2019

ADAM ROTKEGEL^{1,2}, ZENON ZIOBROWSKI¹

ROZDZIAŁ MIESZANIN GAZOWYCH PRZY WYKORZYSTANIU CIEKŁYCH MEMBRAN NA PODŁOŻU CERAMICZNYM IMPREGNOWANYM CIECZĄ JONOWĄ

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

²Politechnika Opolska, Wydział Inżynierii Produkcji i Logistyki, ul. Gen. Sosnkowskiego 31, 45-272 Opole

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

Słowa kluczowe: absorpcja, ditlenek węgla, ciecze jonowe

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

Keywords: absorption, carbon dioxide, ionic liquids

1. WPROWADZENIE

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

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

z gazów spalinowych to procesy pochłaniania ditlenku węgla w kolumnach zraszanych aminami. [2,3].

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

Santos [6] otrzymał SILMs do rozdziału ditlenku węgla i azotu poprzez impregnację membrany polimerowej cieczami jonowymi [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy). Przepuszczalność CO₂ była w zakresie od 852 do 2114 barrer, a idealna selektywność CO₂/N₂, α (CO₂/N₂) w zakresie od 26,4 do 39.

W pracy [7] Albo et al. badali membrany ceramiczne Al₂O₃/TiO₂ w połączeniu z [Emim][Ac], co pozwoliło na osiągnięcie dużych przepuszczalności CO₂ równej 780 barrer oraz idealnej selektywności CO₂/N₂ równej 35,4, znacznie przewyższających wartości zmierzone dla procesów separacji przy wykorzystaniu materiałów polimerowych.

Sánchez Fuentes [8] dla ceramicznych SILMs sfunkcjonalizowanych grupą Aminową NH₂ otrzymali duże wartości przepuszczalności dla ditlenku węgla rzędu 3000 barrer oraz idealną selektywność CO₂/N₂ równej 70.

Poprzez impregnację ciecz jonową można umieścić zarówno w materiale polimerowym jak i ceramicznym. Ciecze jonowe zawierające kation imidazolowy i anion octanowy mogą znacznie zwiększyć rozpuszczalność ditlenku węgla i rozdział CO₂/N₂. Shiflett i Yokozeki [9,10] wykazali to badając rozpuszczalność CO₂ w [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) i [Bmim][Ac] (octan 1-butylo-3-metyloimidazolowy) w zakresie temperatur 283 to 348 K i ciśnień do 2 MPa.

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

Do rozdziału gazów często wykorzystuje się membrany polimerowe wykonane z polydimethylsiloxanu (PDMS) [12,13]. Membrany te charakteryzują się dużymi strumieniami permeatu rzędu 4000 barrer oraz niską selektywnością rozdziału równą 2,6 [14]. Modyfikacja tych membran poprzez impregnację cieczą jonową może pozwolić na uzyskanie membran SILM o większej selektywności i przepuszczalności oraz opracowanie oszczędnych i bardziej efektywnych technologii rozdziału.

W pracy przedstawiono wyniki badań rozdziału CO₂/N₂ w SILMs otrzymanych poprzez impregnację podłoża membrany ceramicznej Pervatech BV cieczą jonową [Emim][Ac].

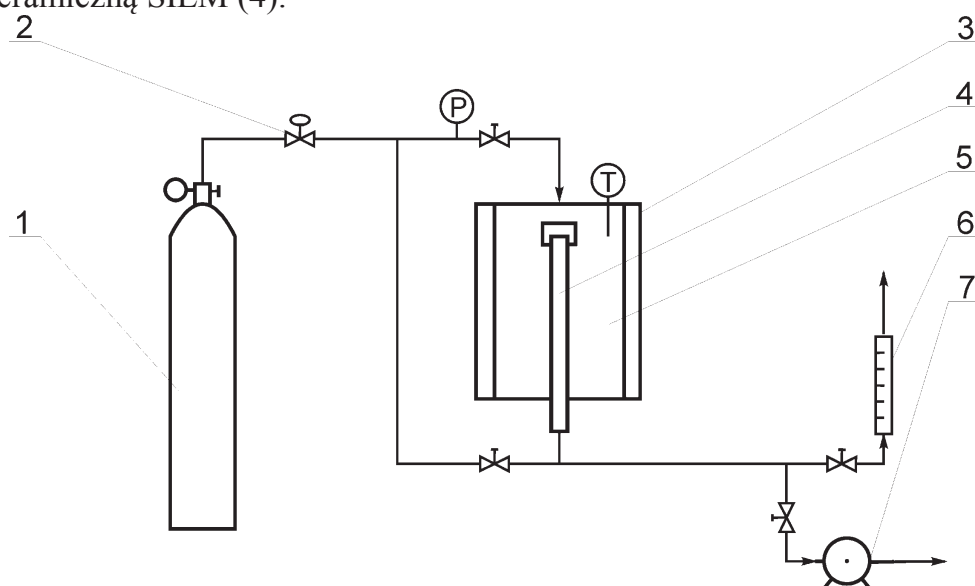
Podłoże ceramicznej membrany Pervatech BV z naniesioną warstwą PDMS zostało wykonane z α - Al_2O_3 o średnim rozmiarze porów 100 nm. Badane membrany miały postać rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3mm, długości 250 mm. Badano dwie metody impregnacji ceramicznego podłoża: powlekanie i zanurzanie.

Do badań wybrano ciecz jonową [Emim][Ac] ze wzgl. na chemiczny charakter absorpcji określoną dużą pojemność sorpcji, znane własności i metody otrzymywania. Zastosowanie ILs charakteryzujących się dominującym fizycznym mechanizmem absorpcji prowadzi do zdecydowanie mniejszej pojemności sorpcyjnej w porównaniu do amin.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

2.1. STANOWISKO BADAWCZE

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



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

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

Gaz z butli (1) poprzez zawór redukcyjny (2) podawany jest do termostatowanego modułu membranowego (5) o średnicy 50 mm i długości 200 mm, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w płaszcz grzewczy (3). W module (5) zamocowana jest membrana SILM (4), w postaci rurki o średnicy zewnętrznej 10 mm i długości 250 mm wykonanej z Al_2O_3 . Ciśnienie w komorze badawczej utrzymywano na stałym poziomie w zakresie od 1 do 7 atm. nadciśnienia regulowanym zaworem (2).

Spadek ciśnienia na membranie określano jako różnicę między zadaniem ciśnieniem a ciśnieniem atmosferycznym. Gaz przenika przez membranę i poprzez przepływomierz (6) wyprowadzany jest do otoczenia. W czasie badań eksperymentalnych utrzymywano w module membranowym stałą temperaturę 20-60°C. Przed badaniami właściwymi aparaturę opróżniano z gazów pompą próżniową (7), a następnie wypełniano czystym gazem z butli (1). Ciśnienie w komorze badawczej mierzono manometrem o dokładności 0,05 bar, a przepływ gazu przez membranę przepływomierzem pęcherzykowym (bubble flowmeter)

W badaniach stosowano sprężone gazy: dwutlenek węgla i azot o czystości 99,99% dostarczone przez Air Product.

2.2. WYBÓR NOŚNIKA SILM

Do badań wybrano komercyjne membrany ceramiczne firmy Pervatech BV z naniesioną warstwą PDMS, w postaci rurek o średnicach zewnętrznych 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm wykonanych z Al_2O_3 . Materiały charakteryzują się wysoką termiczną i mechaniczną wytrzymałością.

2.3 SPOSÓB PRZYGOTOWANIA MEMBRAN SILM

Proces impregnacji materiału nośnika w IL może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym poprzez ręczne nanoszenie IL przy pomocy pędzla lub gazy zwilżonej cieczą jonową a następnie usunięcie nadmiaru IL z powierzchni membrany za pomocą bibuły [15]. Inną, często stosowaną, metodą tworzenia SILM jest zamoczenie porowatego nośnika w cieczy jonowej na czas zazwyczaj kilku do kilkunastu godzin. [7]. Z uwagi na wysoką lepkość cieczy jonowych, a także niską prężność par operację tę często przeprowadza się w warunkach próżniowych, lub ciśnieniowych, aby zminimalizować prawdopodobieństwo występowania pęcherzyków powietrza w membranie.

W badaniach materiał ceramiczny impregnowano cieczą jonową metodą pokrywania i zanurzania. Metoda pokrywania (coating) polegała na nanoszeniu na czystą i odtłuszczonej powierzchni ceramiczną cieczy jonowej za pomocą pędzla. Nadmiar cieczy jonowej zbierano z powierzchni rurki za pomocą bibuły, a następnie rurkę ceramiczną zostawiano do wyschnięcia (od 30 do 120 min). Proces nanoszenia powtarzano od 1 do 3 razy. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontrolowano metodą wagową. Metoda zanurzania (soaking) polegała na zanurzeniu czystej i odtłuszczonej rurki ceramicznej w cieczy jonowej na czas od 8 do 24 h. Po tym czasie rurkę wyciągano z cieczy jonowej, a nadmiar cieczy usuwano bibułą. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontrolowano metodą wagową.

Do pokrywania membran ceramicznych wykorzystano ciecz jonową [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy) o czystości 96% produkcji BASF (Sigma Aldrich). Przed pokrywaniem membran ceramicznych ciecz jonową kondycjonowano poprzez ogrzewanie w temperaturze 95°C pod próżnią przez 24 godziny.

3 WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Badania doświadczalne prowadzono na stanowisku badawczym przedstawionym na rys.1. W badaniach wykorzystano membrany ceramiczne firmy Pervatech BV z naniesioną warstwą PDMS, w postaci rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm z Al_2O_3 .

Powyższe membrany ceramiczne służyły do przygotowania ciekłych membran SILM poprzez impregnację ceramicznego nośnika membrany octanem 1-etylo-3-metyloimidazolu ([Emim][Ac]).

Membrany ceramiczne firmy Pervatech BV z naniesioną warstwą PDMS (bez impregnacji cieczą jonową) przed pomiarami ważono. Po zamontowaniu membrany w aparaturze badawczej mierzono masowe strumienie CO_2 i N_2 przechodzące przez membranę przed impregnacją cieczą jonową.

Następnie membrany impregnowano cieczą jonową. Membrany po osuszeniu ważono przed oraz po pomiarze. W ten sposób określano ilość cieczy jonowej wchłoniętej po impregnacji oraz utratę cieczy jonowej w trakcie pomiaru, co stanowiło o stabilności membrany przy danym ciśnieniu. W zależności od rodzaju materiału, rozkładu porów, lepkości cieczy jonowej przy wyższych ciśnieniach część cieczy jonowej jest wypychana z porów materiału ceramicznego, co powoduje pogorszenie działania membrany lub jej zniszczenie.

W trakcie pomiarów mierzono molowe gęstości strumienia gazów (j , $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) przechodzących przez otrzymaną membranę SILM oraz obliczano idealną selektywność α , dla czystych gazów CO_2 i N_2 . Wyniki badań doświadczalnych dla wybranych materiałów ceramicznych w temperaturze 20-60°C, przed i po impregnacji, przedstawiono poniżej. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zależności przepuszczalności (permeability) CO_2 i N_2 płynących przez membranę oraz selektywności rozdziału CO_2/N_2 od temperatury i różnicy ciśnień. Przepuszczalność zdefiniowano jako:

$$P_i = \frac{j_i \delta}{A \Delta p_i} \quad (1)$$

natomiast selektywność ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$) zdefiniowano:

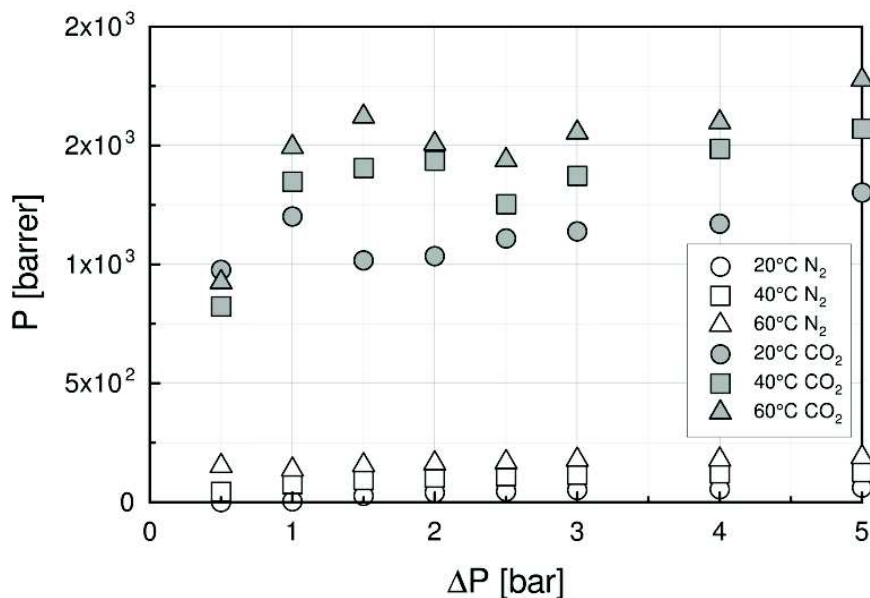
$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (2)$$

przy założeniu, że selektywność odnosimy do tej samej membrany równanie (2) upraszcza się:

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{\frac{j_{\text{CO}_2} \delta}{A \Delta p_{\text{CO}_2}}}{\frac{j_{\text{N}_2} \delta}{A \Delta p_{\text{N}_2}}} = \frac{j_{\text{CO}_2}}{j_{\text{N}_2}} \frac{\Delta p_{\text{N}_2}}{\Delta p_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

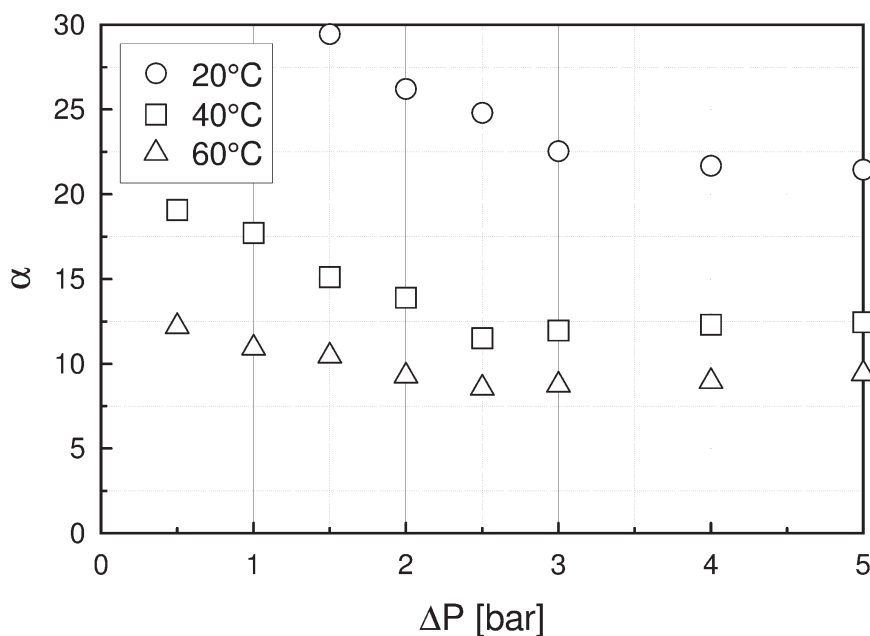
dotatkowo, jeżeli selektywność określamy dla tych samych ciśnień transmembranych, a gazy traktujemy jako doskonałe, to otrzymujemy:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{j_{CO_2}}{j_{N_2}} \approx \frac{V_{CO_2}}{V_{N_2}} \quad (4)$$



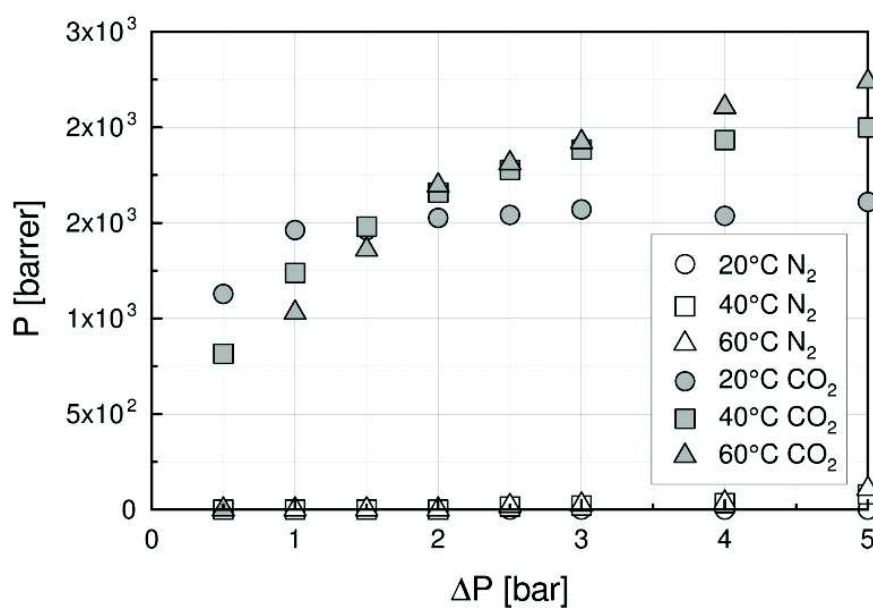
Rys. 2. Porównanie przepuszczalności CO₂ i N₂ przez membranę Pervatech BV bez impregnacji, temperatura 20, 40 i 60°C

Fig. 2. Comparison of CO₂ and N₂ permeability for Pervatech BV membrane without impregnation, temperature 20, 40 and 60°C



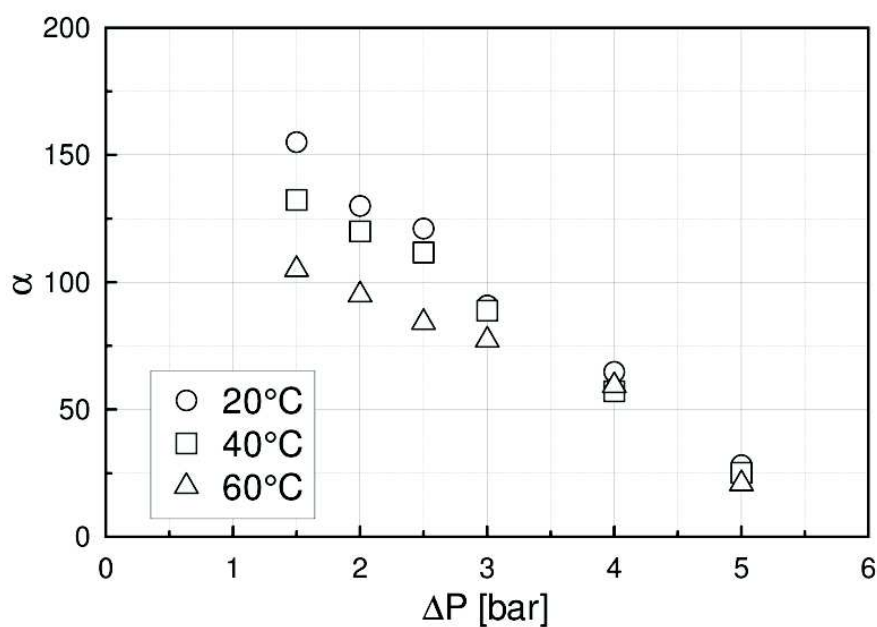
Rys. 3. Selektywność $\alpha(CO_2/N_2)$ dla membrany Pervatech BV bez impregnacji, temperatura 20, 40 i 60°C

Fig. 3. Selectivity $\alpha(CO_2/N_2)$ for Pervatech BV membrane, without impregnation, temperature 20, 40 and 60°C



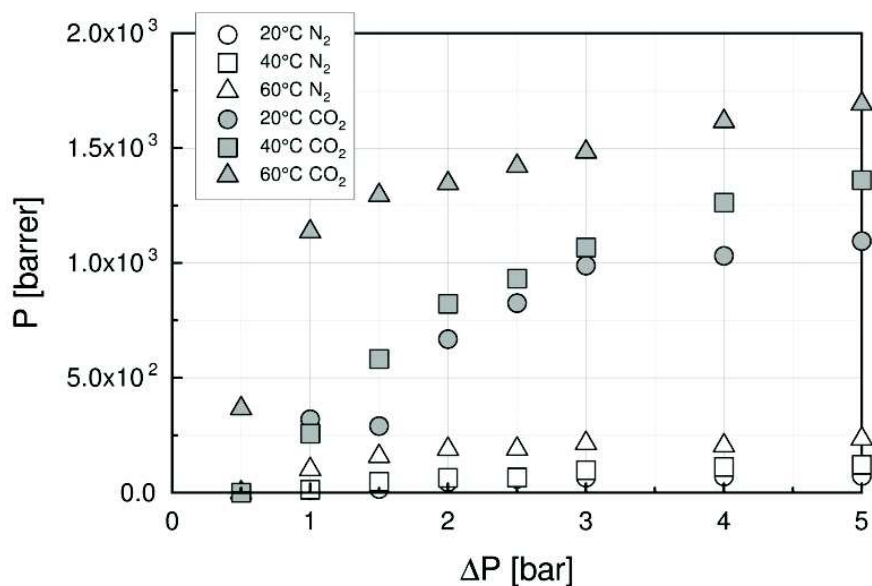
Rys. 4. Porównanie przepuszczalności CO₂ i N₂ przez membranę Pervatech BV impregnowanej przez 3-krotne pokrywanie [Emim][Ac], temperatura 20, 40 i 60°C

Fig. 4. Comparison of CO₂ and N₂ permeability for Pervatech BV membrane impregnated by 3-time coating of [Emim][Ac], temperature 20, 40 and 60°C



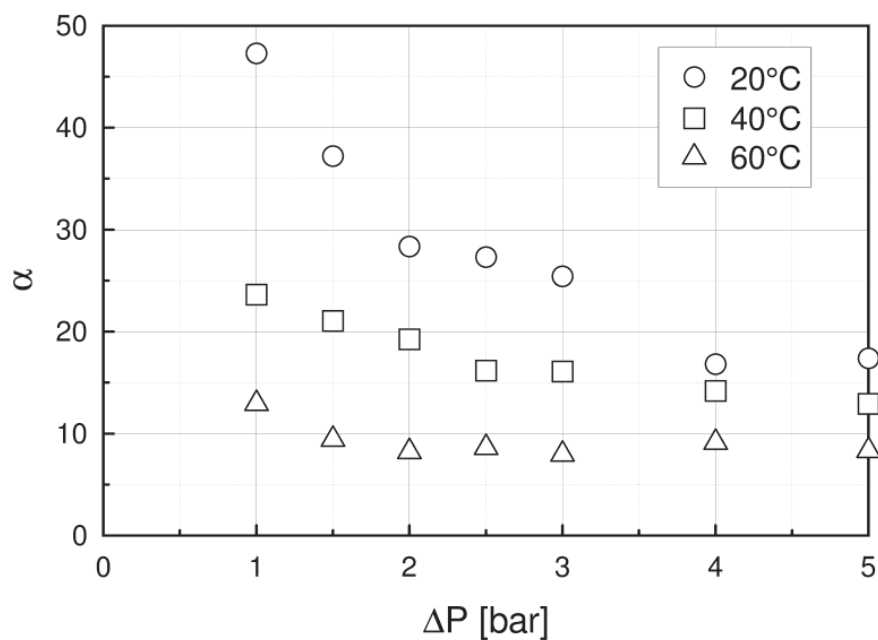
Rys. 5. Selektywność $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ membrany Pervatech BV impregnowanej przez 3-krotne pokrywanie [Emim][Ac], temperatura 20, 40 i 60°C

Fig 5. Selectivity $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ for Pervatech BV membrane, impregnated by 3-time coating of [Emim][Ac], temperature 20, 40 and 60°C



Rys. 6. Porównanie przepuszczalności CO₂ i N₂ dla membrany Pervatech BV impregnowanej przez zanurzenie w [Emim][Ac], temperatura 20, 40 i 60°C

Fig. 6. Comparison of CO₂ and N₂ permeability for Pervatech BV membrane impregnated by soaking of [Emim][Ac], temperature 20, 40 and 60°C



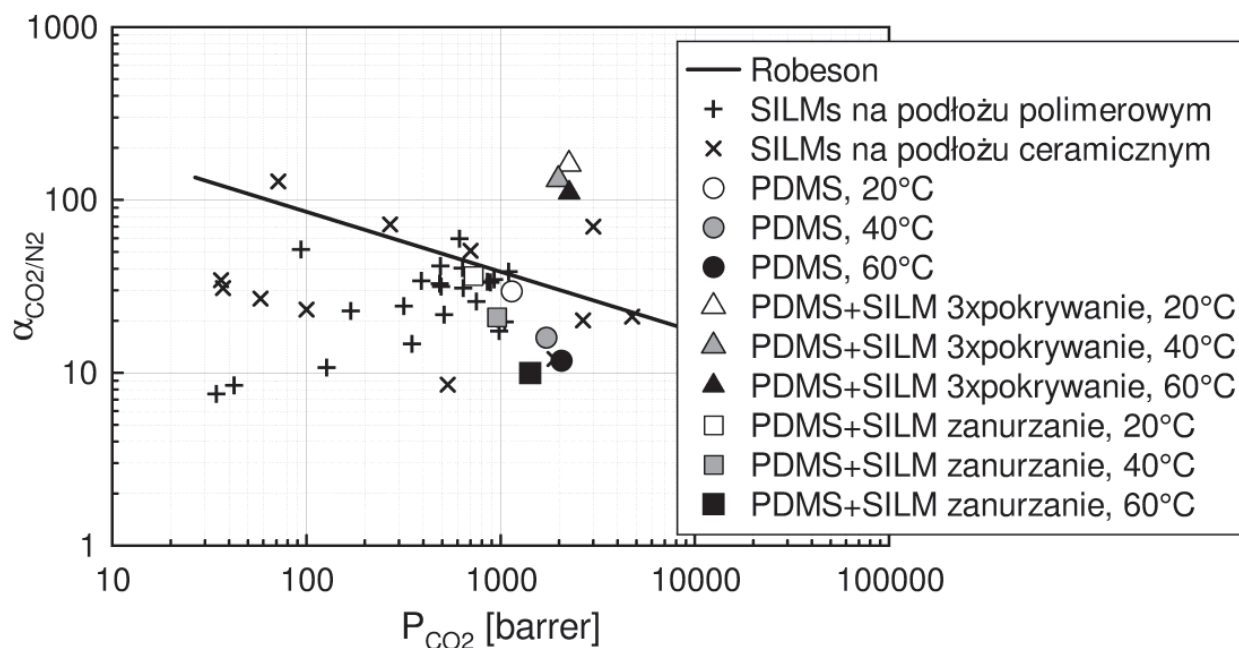
Rys. 7. Selektowność $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ membrany Pervatech BV impregnowanej przez zanurzenie w [Emim][Ac], temperatura 20, 40 i 60°C

fig. 7. Selectivity $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ for Pervatech BV membrane impregnated by soaking of [Emim][Ac], temperature 20, 40 and 60°C

Porównując wyniki przedstawione na rysunkach (rys. 2 – 7) można stwierdzić, że impregnacja membrany PDMS cieczą jonową pozwala na znaczną poprawę selektywności rozdziału CO_2/N_2 w stosunku do membrany PDMS przed impregnacją. Największe wartości selektywności otrzymano dla membrany SILM+PDMS (powyżej 150 dla niskiego ciśnienia transmembranowego i w temperaturze 20°C), podczas gdy dla membrany PDMS przed impregnacją cieczą jonową selektywność nie przekraczała 30 (w tych samych warunkach). Wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia transmembranowego selektywność maleje, a strumień mierzonego permeatu rośnie.

Wyniki badań wskazują, że metoda impregnacji cieczą jonową ma istotne znaczenie na właściwości badanych membran SILM. Membrany otrzymane metodą pokrywania charakteryzują się lepszymi własnościami separacyjnymi niż otrzymane metodą zanurzenia (rys. 5 i 7) oraz mniejszymi oporami przepływu (rys. 4 i rys. 6)

Na rysunku 8 przedstawiono porównanie własności separacyjnych zbadanych membran PDMS impregnowanych cieczą jonową z wynikami literaturowymi dla membran SILMs na podłożu polimerowym i ceramicznym. Dodatkowo na rysunku naniesiono korelację Robesona dla membran polimerowych [16] (Robeson upper bound limit).



Rys. 8. Porównanie badanych membran SILM, otrzymanych przez impregnację podłoża ceramicznego membrany Pervatech BV cieczą jonową, z danymi literaturowymi. $\Delta p=1,5$ bar

Fig. 8. The separation performance comparison of developed SILMs, obtained by impregnating with an ionic liquid the ceramic support of the Pervatech BV membrane, with literature data.

$\Delta p=1.5$ bar

Jak można zauważyć otrzymane wyniki dla membran SILM+PDMS uzyskanych metodą pokrywania znajdują się powyżej korelacji Robesona, co oznacza dobre własności separacyjne tych membran.

W tabeli 1. przedstawiono masy cieczy jonowej naniesionej na podłoże ceramiczne oraz masę cieczy jonowej utraconej w trakcie pomiaru.

Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że membrany PDMS impregnowane cieczą jonową charakteryzują się niską utratą cieczy jonowej podczas pracy (0,8% dla membran wykonanych metodą nanoszenia i 1,8% metodą zanurzania). Niska strata cieczy jonowej w czasie pracy, a co za tym idzie ich dobra stabilność, może wynikać z obecności warstwy polimerowej (PDMS) blokującej wypływ cieczy jonowej z porów podłoża ceramicznego.

Tabela 1. Masy cieczy jonowej naniesione na powierzchnię SILM

Membrana PDMS	Masa IL [g]		
	przed pomiarem	po pomiarze	utracona w trakcie pomiaru
Nanoszenie 3x	1,360	1,349	0,011 (0.81%)
Zanurzona na 24h	2,281	2,239	0,042 (1.8%)

4. WNIOSKI

- Otrzymano ciekłe membrany SILMs poprzez impregnację ceramicznego podłoża komercyjnej membrany Pervatech BV cieczą jonową [Emim][Ac].
- Zastosowano dwie metody impregnacji ceramicznego podłoża cieczą jonową: powlekanie i zanurzanie. Najlepsze wyniki uzyskano przez powlekanie ceramicznego podłoża cieczą jonową [Emim][Ac], (Rys.4-5). Otrzymane SILMs charakteryzują się dobrą trwałością i wysokimi wartościami selektywności idealnej $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ do 152, w porównaniu do 30 dla membrany Pervatech BV bez cieczy jonowej.
- Lepsze wyniki otrzymane w przypadku powlekania niż zanurzania wskazują, że sposób impregnacji ma duże znaczenie dla trwałości membrany oraz jej efektywności. Grube powłoki SILM ograniczają przepuszczalność membrany, z kolei zbyt cienkie mogą przyczynić się do niestabilności i krótkiego okresu poprawnego działania membrany.
- Mierzone strumienie masowe CO_2 , N_2 dla otrzymanych membran SILMs rosną z temperaturą i ciśnieniem (rys. 4, 6). Wynika to ze wzrostu ciśnienia cząstkowego, szybkości absorpcji oraz współczynnika dyfuzji wraz z temperaturą i ciśnieniem. Permeacja N_2 jest kontrolowana przez dyfuzję podczas gdy permeacja CO_2 jest kontrolowana przez rozpuszczalność CO_2 w [Emim][Ac].

Dlatego mierzone strumienie masowe N_2 są dużo mniejsze w porównaniu ze strumieniami masowymi CO_2 .

- Mierzone idealne selektywności $\alpha(CO_2/N_2)$ maleją ze wzrostem temperatury i ciśnienia (rys. 5, 7).
- Dla SILM's otrzymanych przez zanurzenie badanej membrany w [Emim][Ac], zmierzone idealne selektywności $\alpha(CO_2/N_2)$ mieściły się w zakresie 9 do 47 i były nieznacznie wyższe niż zmierzone dla membrany Pervatech BV przed impregnacją.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- A – powierzchnia membrany, m^2
membrane area, m^2
- D – współczynnik dyfuzji membrany, m^2s^{-1}
membrane diffusion coefficient, m^2s^{-1}
- j – gęstość strumienia masy, $kmol\ m^{-2}s^{-1}$
mass flux, $kmol\ m^{-2}s^{-1}$
- P – przepuszczalność, barrer
permeability, barrer
- Δp – różnica ciśnień po obu stronach membrany, Pa
pressure difference on both membrane sides, Pa
- s – współczynnik równowagi sorpcyjnej
sorption equilibrium coefficient
- V – objętościowe natężenie przepływu, m^3s^{-1}
volumetric flow rate, m^3s^{-1}
- α_{CO_2/N_2} – selektywność membrany
ideal membrane selectivity
- δ – grubość membrany, m
membrane thickness, m

SUBSCRIPTS

- CO_2 – carbon dioxide
i – CO_2 , N_2
 N_2 – nitrogen

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Budzianowski W.M., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO_2 capture by absorption: a review, Int. J. Global Warming, Vol. 7, No. 2, 184-225.

- [2] Bara J.E., 2016. Ionic liquids for post combustion CO₂ capture, In: Absorption based post-combustion capture of carbon dioxide, Edited by Paul H.M. Feron, Woodhead Publishing, Duxford U.K..
- [3] Luis P., Neves L.A., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., Garea A., Irabien A., 2009. Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through supported ionic liquid membranes (SILMs), *Desalination* 245, 485–493.
- [4] Albo J., Tsuru T., 2014. Thin Ionic Liquid Membranes Based on Inorganic Supports with Different Pore Sizes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 8045–8056.
- [5] Zhang Y., Ji X., Xie Y., Lu X., 2016. Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation, *Applied Energy* 162, 1160–1170.
- [6] Santos E., Albo J., Irabien A., 2014. Acetate based supported ionic liquid membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature, *J. Membr. Sci.* 452, 277–283.
- [7] Albo J., Yoshioka T., Tsuru T., 2014. Porous Al₂O₃/TiO₂ tubes in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid for CO₂/N₂ separation, *Sep. Purif. Technol.* 122, 440–448.
- [8] Sánchez Fuentes C.E., Guzmán-Lucero D., Torres-Rodriguez M., Likhanova, N.V., Navarrete Bolanos J., Olivares-Xometl, O., Lijanova, I.V., 2017. CO₂/N₂ separation using alumina supported membranes based on new functionalized ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 182, 59–68.
- [9] Shiflett M.B., Yokozeki A., 2009. Phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] [emim][Tri-fluoroacetate] mixtures, *J.Chem.Eng.Data* 54, 108–114.
- [10] Shiflett M.B., Drew D.W., Cantini R.A. Yokozeki A., 2010. Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate, *Energy Fuels* 24, 578–5789.
- [11] Karousos D.S., Labropoulos A.I., Sapalidis A., Kanellopoulos N.K., Iliev B., Schubert T.J.S., Romanos G.E., 2017. Nanoporous ceramic supported ionic liquid membranes for CO₂ and SO₂ removal from flue gas, *Chemical Engineering Journal* 313, 777–790.
- [12] Pian Ch., Shen J., Liu G., Jin W., 2016. Ceramic hollow fiber-supported PDMS membranes for oxygen enrichment from air, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 11, 460–466, DOI:10.1002/APJ.1972.
- [13] Rena X., Jia Y., Lua X., Shi T., Ma S., 2018. Preparation and characterization of PDMS-D2EHPA extraction gel membrane for metal ions extraction and stability enhancement. *J.Membr. Sci.* 559, 159–169.
- [14] Sadrzadeh M., Shahidi K., Mohammadi T., 2010. Synthesis and gas permeation properties of a single layer PDMS membrane, *Journal of Applied Polymer Science* 117(1), 33–48.
- [15] Bernard P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: A review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638–4663.
- [16] Robeson L.M., 2008. The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.* 320, 390–400.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI,

GAS MIXTURE SEPARATION ON CERAMIC MEMBRANES IMPREGNATED WITH IONIC LIQUID

In conventional methods of CO₂ removal from flue gases generally a reversible amine absorption processes is used. As an alternative gas separation on membranes in combination with ionic liquids (ILs), the so-called supported ionic liquid membranes (SILMs) are extremely attractive due to energy efficiency and compact equipment. The paper presents the experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes impregnated with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ([Emim][Ac]). The commercial Pervatech BV membrane on ceramic support was used to develop SILMs. The performance of SILMs depends generally on impregnation method of ceramic support. Thick SILM layer decreases membrane permeability, but too thin SILM layer may reduce the performance and stability of the membrane. Two impregnation methods were used: coating and soaking. The investigations were carried out in the temperature range 20-60°C and the pressure range 1-7 bar on the experimental setup shown in Figs.1. The measured carbon dioxide and nitrogen mass fluxes and ideal selectivities for the prepared SILMs were presented in Figs.4-8. The better results were obtained for coating method. The SILMs prepared by coating of ionic liquid show good stability and very high $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ selectivities in comparison with Pervatech BV membrane without ionic liquid.

Received: 8.11.2019

Accepted: 3.12.2019

ELŻBIETA SZCZYRBA, HANNA KOLARCZYK, BOŻENA JANUS, AGNIESZKA GĄSZCZAK

PROJEKTOWANIE UKŁADU KOMETABOLICZNEGO DLA PROCESU TRANSFORMACJI 1,4-DIOKSANU: STUDIA LITERATUROWE I EKSPERYMENTY

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

W pracy przeprowadzono analizę danych literaturowych dotyczących biodegradacji 1,4-dioksanu. Wykonane zostały testy wzrostu mikroorganizmów, dla których 1,4-dioksan był jedynym źródłem węgla i energii, oraz w układzie kometabolicznym z fenolem jako substratem wzrostowym. Przeprowadzono również eksperymenty mające na celu wyindukowanie głównego enzymu szlaku rozkładu 1,4-dioksanu.

Słowa kluczowe: 1,4-dioksan, monooksygenaza, kometabolizm

Major methods of 1,4-dioxane degradation were described and different bacterial strains using that xenobiotic as a source of carbon and energy were presented. Microbial growth tests during 1,4-dioxane degradation in metabolic and cometabolic processes were conducted. The tests of the inducibility of monooxygenase, the main enzyme of 1,4-dioxane biodegradation pathway, were also provided.

Keywords: 1,4-dioxane, monooxygenase, cometabolic biodegradation

1. WPROWADZENIE

Rozwój przemysłu doprowadził do poprawy warunków życia ludzi, jednocześnie powodując powstanie nowych zagrożeń dla środowiska naturalnego. W wyniku działalności człowieka powstało wiele nowych związków chemicznych, które wcześniej nie były spotykane w naturze i ich usunięcie z wody, powietrza i gleby stało się ważnym zagadnieniem wielu prac naukowych.

Jednym ze związków, który budzi szczególne zainteresowanie, jest 1,4-dioksan. Występuje on w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu. Jego charakterystyczną cechą jest duża rozpuszczalność w wodzie i niski współczynnik podziału oktanol/woda, a także niska stała Henry'ego. Wszystkie te właściwości 1,4-dioksanu powodują, że jest bardzo mobilny w wodzie, dlatego też jest on wykrywany na całym świecie w wodach powierzchniowych i podziemnych. Obecność tego związku została potwierdzona również w źródłach wody pitnej, a nawet w arktycznych wodach podziemnych [14, 38]. Związek ten został sklasyfikowany przez US EPA jako

związek potencjalnie kancerogeny i na tej podstawie niektóre stany USA wprowadziły ograniczenie stężenia dioksanu w wodzie pitnej $\leq 0,35 \mu\text{g/l}$ [12].

W przeszłości (do roku 1996) 1,4-dioksan był powszechnie stosowany jako stabilizator kwasu trichlorooctowego (TCA) i do środowiska został uwolniony w czasie produkcji, składowania i usuwania TCA. Obecnie produkcja trichlorooctanu jest zakazana, pomimo to wskazuje się jako jedną z przyczyn skażenia środowiska naturalnego przez 1,4-dioksan. Ten cykliczny eter ma szerokie zastosowanie w procesie produkcji farb, smarów, lakierów, detergentów i produktów farmaceutycznych. Wykorzystuje się go jako stabilizator dla chlorowanych rozpuszczalników i jest produktem pośrednim w procesie wytwarzania plastiku z tereftalanu polietylenu (PET) [1, 12, 19, 24, 34, 37].

Obecność 1,4-dioksanu stwierdzono również w kosmetykach takich jak szampony, pasty do zębów czy płyny do płukania ust. Związek ten łagodzi działanie drażniących składników szamponów np. siarczanu sodowo-laurylowego i wzmacnia właściwości spieniające produktu. Jednocześnie należy podkreślić, że 1,4-dioksan nie jest składnikiem dodawanym do kosmetyków celowo, lecz powstaje jako produkt uboczny podczas syntezy surfaktantów, takich jak tlenek polietylenu, polietylen czy glikol polietylenowy i jako taki dostaje się do produktów końcowych. Do tej pory nie wprowadzono norm, które określałyby dozwoloną ilość 1,4-dioksanu w produktach kosmetycznych, lecz jest to na tyle ważne zagadnienie, że wzbudziło zainteresowanie ICCR (International Cooperation on Cosmetics Regulation) [3, 7, 18, 32].

Problem ze skażeniem środowiska 1,4-dioksanem dostrzeżono na całym świecie, a szczególną uwagę zwrócił w Unii Europejskiej, Stanach Zjednoczonych, Kanadzie, Japonii i Korei Południowej, gdzie powstaje wiele raportów, opracowań i prac naukowych obejmujących zarówno zanieczyszczenie środowiska 1,4-dioksanem, jak i różne metody utylizacji tego związku.

Do usuwania 1,4-dioksanu z zanieczyszczonego środowiska stosuje się różne metody: zaawansowane procesy utleniania, degradację fotokatalityczną, fitoremediację, bioaugmentację, i biostymulację. Zaawansowane procesy oksydacyjne (ozonowanie, światło ultrafioletowe, nadtlenek wodoru) są bardzo skuteczną techniką usuwania 1,4-dioksanu, niemniej technologie te wymagają dużej ilości związków chemicznych i nakładów energii, co skutkuje wysokimi kosztami operacyjnymi. Dlatego też konieczne jest znalezienie metod mniej kosztownych i wymagających mniejszej ilości energii. Biodegradacja wyróżnia się pod tym względem, ponieważ wydaje się być najbardziej ekonomiczna i przyjazna dla środowiska. Metoda ta prowadzi do skutecznego rozkładu związku, jednocześnie zapobiegając akumulacji toksycznych produktów pośrednich [12, 14, 17]. Początkowo 1,4-dioksan był uważany za niebiodegradowalne syntetyczne zanieczyszczenie przemysłowe, jednak w ostatnich dekadach ukazały się prace wskazujące na możliwość usuwania 1,4-dioksanu z wykorzystaniem metod biologicznych (tab. 1).

Tabela 1. Porównanie sposobów degradacji 1,4-dioksanu
 Table 1. Comparisons of metabolic i cometabolic degradation of 1,4-dioxane

Szczep	Metabolizm	Kometabolizm	Indukcja	Lit.
Konsorcjum	tak	THF		[2]
<i>Azoarcus</i> sp. DD4	nie	Tak z 1,1-DCE	propan	[6]
<i>Mycobacterium vaccae</i> JOB5 <i>Rhodococcus jostii</i> RHA1	tak	TCE	propan	[10]
<i>Mycobacterium aphagni</i> ENV482		etan		[11]
<i>Acinetobacter baumannii</i> DD1	Tak	nie		[14]
<i>Pseudonocaria acaciae</i> JCM 16707 <i>Pseudonocaria asaccharolytica</i> JCM 10410 <i>Pseudonocaria dioxanivorans</i> JCM 13855 <i>Pseudonocaria aetherivorans</i> JCM 14343	Tak	THF THF THF THF		[15]
<i>Rhodococcus aetherivorans</i> JCM 14343	Tak		1,4-dioksan, THF, 1,4-budanediool	[16]
<i>Pseudonocardia</i> sp. D17	tak			[17]
<i>Mycobacterium</i> sp. PH-06	Tak			[20]
<i>Pseudonocardia</i> sp. K1		THF		[21]
Konsorcjum	Tak			[22]
<i>Pseudonocardia dioxanivorans</i> CB1190 <i>Pseudonocardia benzenivorans</i> B5 <i>Bulkholderia cepacia</i> G4 <i>Ralstonia pockettii</i> PKO1 <i>Pseudomonas mendocina</i> KR1 <i>Methylosinus thichosporium</i> OB3b <i>Mycobacterium vaccae</i> JOB5 <i>Rhodococcus</i> RR1 <i>Escherichia coli</i> TG1	Tak Tak Nie Nie Nie Nie Nie Nie	 Toluen toluen toluen metan propan toulén LB	 rozpuszczony metan propan toluen	[23]
<i>Pseudonocardia dioxanivirans</i> CB1190 <i>Pseudomonas mendocina</i> KR1	tak	Tak		[24]
<i>Pseudonocardia carboxydivorans</i> RM-31	Tak			[26]
<i>Pseudonocardia</i> CB1190	Tak			[27]
<i>Afipia</i> sp D1 <i>Mycobacterium</i> sp. D6 <i>Mycobacterium</i> sp. D11 <i>Pseudonocardia</i> sp. D17	Tak Tak Tak Tak		D1 i D2	[28]
<i>Rhodococcus ruber</i> T1 <i>Rhodococcus ruber</i> T5		THF THF		[29]
<i>Flavobacterium</i>	Nie	THF		[30]
<i>Pseudonocaria</i> sp. ENV478	Tak		THF	[33]
<i>Pseudonocardia</i> sp. N23	Tak			[35]
Konsorcjum	Nie	Tak		[36]

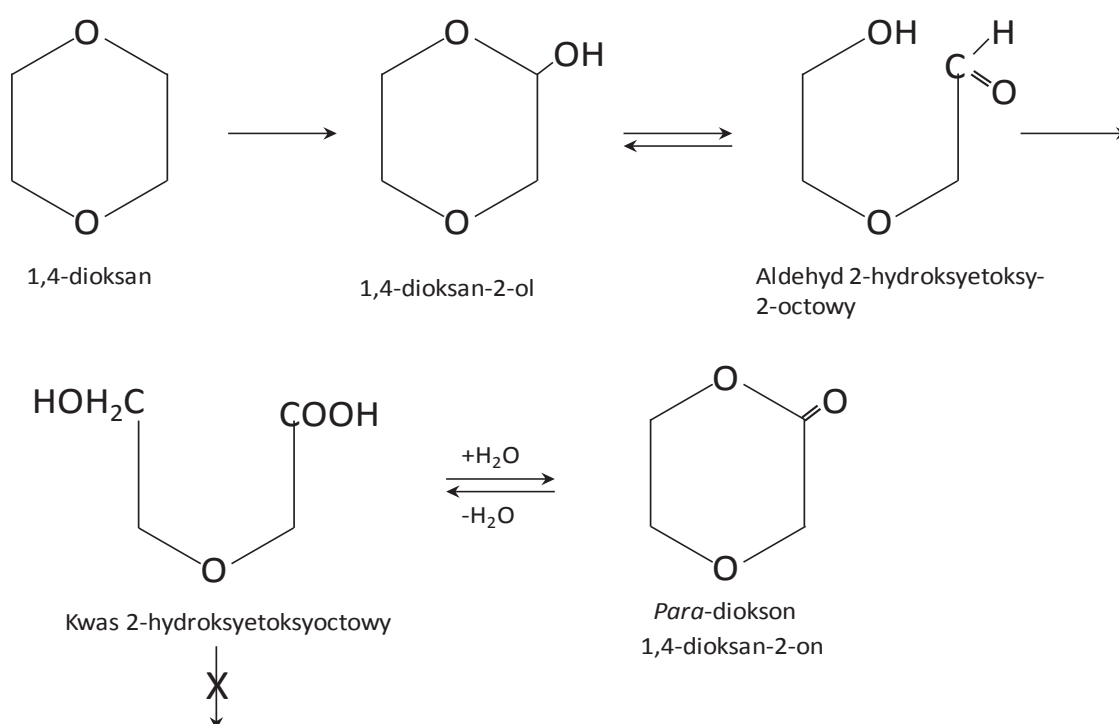
Niestety, pomimo tego, że 1,4-dioksan występuje w środowisku dość powszechnie, znalezienie szczepu bakterii, który usuwałby ten związek szybko i wydajnie jest bardzo trudne. W zależności od roli, jaką pełni 1,4-dioksan we wzroście komórek, organizmy zostały podzielone na metabolizujące lub kometabolizujące ten związek.

Metabolizm to proces w którym mikroorganizmy wykorzystują zanieczyszczenie organiczne jako źródło węgla i energii, co umożliwia wzrost biomasy. Parales i współpracownicy [27] izolowali ze ścieków przemysłowych komórki szczepu *Actinomyces* CB1190, które były zdolne do wzrostu z wykorzystaniem 1,4-dioksanu jako źródła węgla i energii. Szczep CB1190 degradował 1,4-dioksan z szybkością $0,33 \text{ mg dioksanu} \cdot \text{mg białka}^{-1}$, a 59,5% związku ulegało mineralizacji do CO_2 . Szczep ten w późniejszych pracach został zaklasyfikowany jako *Pseudonocardia dioxanivorans* CB1190. Szczegółowe badania pozwoliły na wyznaczenie następujących parametrów kinetycznych: $k_{\max}=1,1 \text{ mg dioksanu} \cdot \text{mg białka}^{-1}$, $K_s=160 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, współczynnik wydajności $Y=0,9 \text{ mg białka} \cdot \text{mg dioksanu}^{-1}$. W tej samej pracy opisano drugi szczep – *Pseudonocardia benzenivorans*, dla którego wyznaczono parametry: $k_{\max}=0,1 \text{ mg dioksanu} \cdot \text{mg białka}^{-1}$, $K_s=330 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ oraz współczynnik wydajności $Y=0,03 \text{ mg białka} \cdot \text{mg dioksanu}^{-1}$. Krótka ekspozycja tych szczepów na gaz acetylenowy, powodowała zanik zdolności do degradacji 1,4-dioksanu przez testowane komórki. Wskazuje to na udział enzymów z grupy monooksygenaz w szlaku rozkładu 1,4-dioksanu, ponieważ acetylen jest znanym inhibitorem tej grupy enzymów.

Innym szczepem wykorzystującym 1,4-dioksan jako źródło węgla i energii był *Mycobacterium* sp. PH-06 [20], który w ciągu 15 dni zmniejszył stężenie 1,4-dioksanu z początkowego $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ do $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Obserwowano również zależność pomiędzy degradacją związku w hodowli a przyrostem biomasy, ponieważ wraz ze spadkiem stężenia związku następował przyrost komórek. Huang i współpracownicy [14] wyizolowali *Acinetobacter baumannii* DD1, który degradował $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 1,4-dioksanu w 42 h, a współczynnik wydajności wynosił $0,144 \text{ mg białka} \cdot \text{mg dioksanu}^{-1}$. W czasie badań stwierdzono obecność monooksygenazy w komórkach szczepu, wskazując jednocześnie, że enzym ten wymaga indukcji poprzez wcześniejszą inkubację hodowli w obecności 1,4-dioksanu. Parametry kinetyczne, które są najczęściej używane do oceny degradacji 1,4-dioksanu zostały określone dla czterech szczepów: D1, D6, D11 i D17 przez Sei i współpracowników [28]. Współczynnik wydajności mieścił się w zakresie $0,179 - 0,223 \text{ mg białka} \cdot \text{mg dioksanu}^{-1}$, właściwa szybkość degradacji $0,052 - 0,263 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 1,4-dioksanu $\cdot \text{mg białka}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, a $K_s - 20,6 - 69,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. O ile w dotychczas opisywanych pracach model kinetyczny Monoda najlepiej opisywał proces degradacji 1,4 dioksanu, tak Chen i współpracownicy [4] zastosowali model Haldane'a dla szczepu *Xanthobacter flavus* DT8. Związane jest to występowaniem zjawiska inhibicji substratowej u testowanego szczepu, którego równanie kinetyczne Monoda nie uwzględnia. Stwierdzono wzrost właściwej szybkości wzrostu wraz ze wzrostem stężenia początkowego substratu od 10 do $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, a przyczynę tego zjawiska upatrywano w zwiększonej dostępności substratu. Dalszy wzrost stężenia 1,4-dioksanu skutkował obniżeniem właściwej szybkości reakcji, co z kolei dowodziło istnienia zjawiska inhibicji substra-

towej. Określono następujące parametry: $\mu_{max} = 0,15 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 17,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ i $K_i = 166,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Maksymalna właściwa szybkość wzrostu *X. flavus* DT8 była jedną z najwyższych opisanych do tej pory.

Kometabolizm opisywany jest jako proces przemian substratu niewzrostowego, zachodzących w obecności substratu wzrostowego. Substrat wzrostowy jest donorem elektronów i dzięki temu zapewnia zdolność redukcyjną i energię umożliwiającą podtrzymanie funkcji życiowych mikroorganizmów i ich wzrost [5, 13]. W tym układzie substrat niewzrostowy (kometabolit) nie dostarcza węgla i energii do wzrostu komórek, a jego transformacja jest możliwa dzięki szerokiej specyficzności substratowej enzymów biorących udział w przemianach substratów wzrostowych oraz występowaniu kofaktorów takich jak NAD(P)H i FADH_2 , które są donorami elektronów. Podobieństwo strukturalne substratów wzrostowych i kometabolitów oraz niespecyficzna aktywność enzymatyczna umożliwia transformację substratów niewzrostowych przy udziale enzymów biorących udział w szlaku rozkładu substratów wzrostowych. Enzymy katalizujące reakcje mogą ulegać inhibicji kompetycyjnej, co jest spowodowane rywalizacją substratów wzrostowych i nie wzrostowych o miejsce aktywne enzymu, w wyniku czego obniżeniu ulega szybkość transformacji każdego z nich.



Rys. 1. Szlak rozkładu 1,4-dioksanu przez szczep ENV478
Fig. 1. 1,4-dioxane biodegradation pathway by strain ENV478

Vainberg i współpracownicy [33] przedstawili w swojej pracy szczep *Pseudonocardia* sp. ENV478 zdolny do degradacji 1,4-dioksanu w układzie kometabolicznym z tetrahydrofuranem z szybkością początkową szacowaną na $21 \text{ mg dioksanu} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g TSS}^{-1}$. Na podstawie zidentyfikowanych w czasie badań produktów pośrednich zapro-

ponowali szlak rozkładu 1,4-dioksanu przez komórki ENV478. Podobnie jak we wcześniejszych pracach kluczową rolę w tym procesie odgrywała monooksygenaza, która umożliwiała wprowadzenie grupy hydroksylowej do pierścienia węglowego, w wyniku czego powstawał 1,4-dioksan-2-ol (rys.1).

W celu degradacji 1,4-dioksanu stosowano nie tylko pojedyncze szczepy, lecz także konsorcja wyizolowane z rejonów zanieczyszczonych tym związkiem. Zenker i współpracownicy [36] opisali konsorcjum złożone z kilku szczepów, które degradowały 1,4-dioksan w układzie kometabolicznym z tetrahydrofuranem (THF). W czasie prób selekcji pojedynczych szczepów, stwierdzono utratę zdolności wzrostu z THF jako źródłem węgla. Autorzy nie obserwowali wzrostu komórek, gdy jedynym dostępnym substratem w układzie był 1,4-dioksan, natomiast wzrost mikroorganizmów pojawił się w obecności THF i 1,4-dioksanu. W momencie, gdy ilość substratu wzrostowego w hodowli obniżała się znacząco, następowała degradacja 1,4-dioksanu. W przeprowadzonych testach próbowano określić wpływ obecności 1,4-dioksanu na wzrost komórek. Dla stężenia początkowego $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ dla obu związków obliczono współczynnik wydajności wynoszący $0,750 \text{ mg TSS} \cdot \text{mgC}^{-1}$ podczas gdy dla THF jedynego źródła węgla współczynnik wydajności wyniósł $0,668 \text{ mg TSS} \cdot \text{mgC}^{-1}$, czyli jedynie o 12% mniej, niż gdy oba związki były w układzie, a wynik ten nie ma znaczenia statystycznego. Na tej podstawie zasugerowano, iż zgodnie z definicją kometabolizmu, transformacja substratu niewzrostowego nie przynosi korzyści odżywczych dla mikroorganizmów. Nie stwierdzono toksyczności produktów powstających w wyniku przemian kometabolicznych w przypadku testowanego konsorcjum, co jest poważnym problemem pojawiającym się w układach kometabolicznych. Zaobserwowano natomiast pojawienie się zjawiska inhibicji kompetycyjnej, co jest charakterystyczne dla układów kometabolicznych. Opisane powyżej zjawisko jest efektem współzawodnictwa pomiędzy substratem wzrostowym i niewzrostowym o miejsce w centrum aktywnym tego samego enzymu. W efekcie degradacja 1,4-dioksanu następowała dopiero, gdy stężenie THF było relatywnie niskie. Zjawisko inhibicji kompetycyjnej zaobserwowano również u szczepów badanych przez Sei i współpracowników [29]. Przetestowano pięć szczepów, z których dwa (T1 i T5) wykazywały zdolność degradacji 1,4-dioksanu w obecności THF. W dalszych testach szczepy te zidentyfikowano jako *Rhodococcus ruber* DSM43338T i *Rhodococcus ruber* M2. Kiedy do kultury bakterii dodawano 1,4-dioksan nie obserwowano wzrostu komórek oraz degradacji substratu, natomiast w obecności THF, 1,4-dioksan był degradowany po wyczerpaniu się THF w hodowli, co dowodzi istnienia inhibicji kompetycyjnej pomiędzy tymi substratami. W celu zmaksymalizowania kometabolicznej degradacji 1,4-dioksanu przy minimalnej inhibicji kompetycyjnej zastosowano odpowiednie dawki substratów: dla szczepu T1: $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ THF i $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 1,4-dioksanu, a dla szczepu T5: $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ THF i $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 1,4-dioksanu, z czego wywnioskowano, że dla obu szczepów optymalnym stosunkiem THF/1,4-dioksan jest 2 do 4. Stwierdzono również, że limitująco na proces degradacji 1,4 dioksanu w układzie kometabo-

licznym wpływała akumulacja produktów pośrednich w tym toksycznego 2-HEAA (kwas 2-hydroksyetoksyoctowy).

Wykorzystywanie mikroorganizmów umożliwia wyeliminowanie szkodliwych substancji ze środowiska. Aby zoptymalizować proces biologicznego usuwania zanieczyszczeń chemicznych z wykorzystaniem mikroorganizmów, konieczne jest jak najlepsze poznanie procesów biochemicznych zachodzących w komórkach. Prace naukowe dotyczące biodegradacji 1,4-dioksanu opisują dwa podstawowe szlaki rozkładu 1,4-dioksanu przez mikroorganizmy, w których kluczową rolę odgrywa monooksygenaza. Enzym ten może występować w komórkach konstytutywnie lub wymagać indukcji samym 1,4-dioksanem lub innym związkiem (tab.1). Najczęściej wymienianymi związkami, mającymi zdolność pobudzenia komórek do wytworzenia monooksygenazy biorącej udział w degradacji 1,4-dioksanu, poza samym dioksanem są tetrahydrofuran, toluen, metan, propan i 1-butanol. Sei i współpracownicy [28] przebadali na obecność monooksygenazy lub możliwość jej wyindukowania 4 szczepy wyizolowane z obszaru, na którym znajdowały się zakłady chemiczne. Zawiesinę bakterii każdego szczepu pre-inkubowano w płynnej pożywce CGY (w skład której wchodziły: hydrolizat kazeiny, gliceryna, ekstrakt drożdżowy) lub w pożywce BMM (podstawowa pożywka minimalna) z 1,4-dioksanem. Na podstawie tych badań stwierdzono, że szczepy D1 i D6 wytwarzają monooksygenazę po pre-inkubacji 1,4-dioksanem, natomiast enzym ten jest obecny konstytutywnie w komórkach szczepów D11 i D17.

Badacze najczęściej proponują jedną z dwóch ścieżek rozkładu 1,4 dioksanu dla różnych szczepów. Głównym produktem pierwszej z nich jest kwas 2-hydroksyetoksyoctowy (rys. 1), a przykładowymi mikroorganizmami są w tym przypadku: *Pseudonocardia dioxanivorans* CB1190, *Pseudonocardia benzenivorans* B5, *Rodococcus ruber* T1, *Rodococcus ruber* T5 i *Pseudonocardia* sp. ENV478 [23, 29, 33]. Natomiast produktami alternatywnego szlaku są 1,4-dioksan-2-ol i glikol etylenowy. Do grupy szczepów degradujących 1,4-dioksan tą ścieżką należą między innymi: *Mycobacterium* sp. PH-06, *Acinetobacter baumannii* DD1, *Xanthobacter flavus* DT8 [4, 14, 20].

W niniejszym opracowaniu uwagę skupiono na analizie danych literaturowych dotyczących biodegradacji 1,4-dioksanu jako źródła węgla i energii oraz doborze szczepu, zdolnego do rozkładu 1,4-dioksanu.

2. MATERIAŁY I METODY

W badaniach wykorzystano szczepy, u których we wcześniejszych testach stwierdzono obecność głównego enzymu szlaku rozkładu 1,4-dioksanu – monooksygenazy.

Do testów wybrano następujące szczepy *Pseudomonas* sp. E-93486, *Pseudomonas putida* mt-2, *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 oraz *Rhodococcus erythropolis* KB4.

Szczep *Pseudomonas* sp. E-93486, posiadający zdolność degradacji styrenu oraz szczep *Pseudomonas putida* mt-2, degradujący *p*-ksylen zakupiono w kolekcji VTT

Culture Collection, Technical Reserach Centre of Finland. Obydwa szczepy hodowano na płynnej pożywce mineralnej o składzie opisanym przez Greń i współpracowników [8].

Szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 oraz *Rhodococcus erythropolis* KB4 pozyskano z kolekcji Katedry Biochemii Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Szczep KB2 jest przechowywany pod numerem E-113197 w kolekcji VTT w Finlandii. Skład pożywki hodowlanej przedstawiono we wcześniejszych pracach [9].

Literatura podaje, że na zdolność szczepów do degradacji związków organicznych wpływa substrat, z którym były pre-inkubowane. W związku z powyższym zastosowano różne substraty na początkowym etapie hodowli komórek. W celu przygotowania mikroorganizmów do badań komórki bakteryjne przenoszono ze skosów agarowych do probówek zawierających bulion lub pożywkę z glukozą lub pożywkę z 1,4-dioksanem. Po 24 godzinach od zaszczepienia hodowle przelewano do probówek z odpowiednią pożywką mineralną i dodawano 1,4-dioksan, fenol lub toluen. Jak podaje literatura, niektóre szczepy degradujące toluen mają enzymy umożliwiające rozkład 1,4-dioksanu jako jedyne źródła węgla lub jako kosubstratu z toluenem [12, 23]. Z tej przyczyny podjęto próbę sprawdzenia, czy testowane szczepy można przystosować do wzrostu z toluenem jako źródłem węgla. Następnie szczep KB2 przenoszono do kolb, a pozostałe szczepy do butelek i uzupełniano odpowiednią pożywką mineralną aby uzyskać hodowlę o objętości 100 ml. Do hodowli dodawano odpowiedni związek jako źródło węgla, regulując dawkę w zależności od zapotrzebowania. Co 24h wykonywano pomiary absorbancji przy użyciu spektrofotometru HACH 2900 (długość fali $\lambda=550$) pozwalającej stwierdzić wzrost komórek. Hodowle prowadzono w wytrząsarkach inkubacyjnych w temperaturze 30°C.

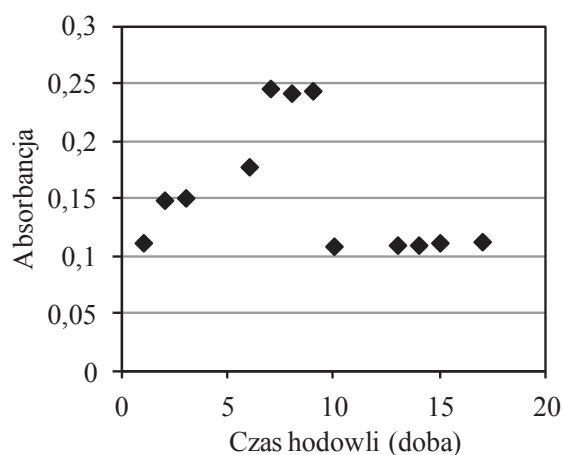
Pomiar stężenia 1,4-dioksanu mierzono metodą chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu Varian 3800 wyposażonego w detektor FID i kolumnę kapilarną. Zastosowano metodę temperaturową: temperaturą wyjściową było 70°C utrzymane przez 3 minuty, potem następował wzrost temperatury o 30°C/min do temperatury 210°C. Temperatura injectorów i detektora wynosiła 250°C. Gazem nośnym był hel.

Następnym etapem badań miało być sprawdzenie czy bakterie hodowane w obecności toluenu będą w stanie degradować 1,4-dioksan jako jedyne źródło węgla lub w układzie kometabolicznym z toluenem.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W pracy testowano szczepy do wzrostu w obecności 1,4-dioksanu jako jedyne źródła, oraz w obecności innego związku jako substratu wzrostowego. W celu doboru szczepu zdolnego do degradacji 1,4-dioksanu przeprowadzono testy z wykorzystaniem *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, *Rhodococcus erythropolis* KB4, *Pseudomonas* sp. E-93486 oraz *Pseudomonas putida* mt-2. Szczepy te wybrano na podstawie wcze-

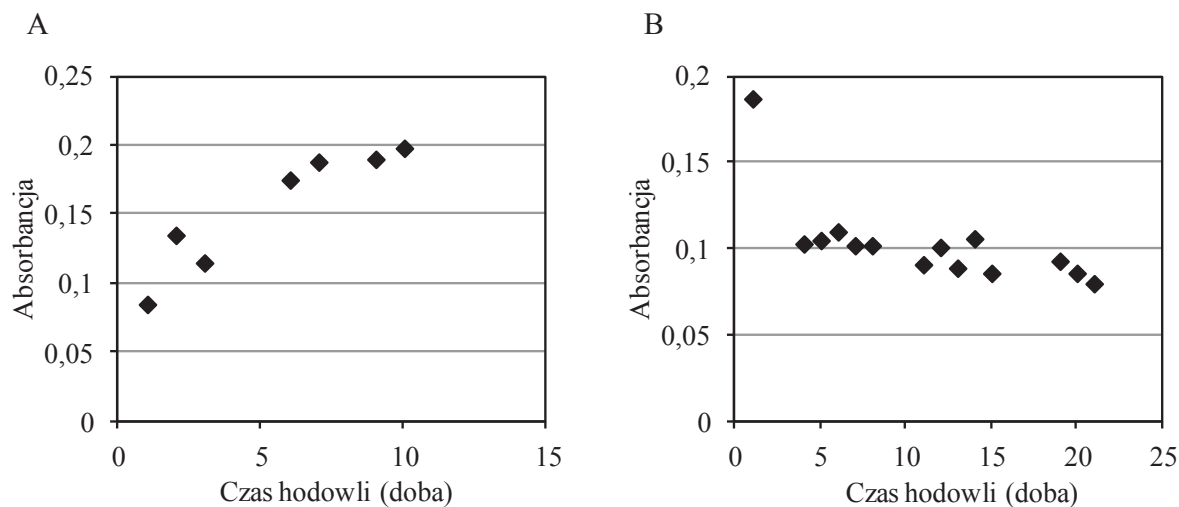
śniejszych badań, które dowiodły obecności monooksygenazy w ich komórkach. Sprawdzono, czy szczepy mają zdolność do biodegradacji 1,4-dioksanu jako jedyne źródła węgla i energii lub jako substratu niewzrostowego w układzie kometabolicznym z innym związkiem jako substratem wzrostowym. Przeprowadzono również eksperymenty mające wykazać, czy możliwe jest wyindukowanie w komórkach bakteryjnych układu enzymatycznego niezbędnego do degradacji 1,4-dioksanu poprzez dodanie toluenu, jednego z najczęściej wymienianych w literaturze związku pobudzającego produkcję monooksygenazy u bakterii.



Rys. 2. Wzrost komórek szczepu mt-2 w kolbach w obecności 1,4-dioksanu jako źródła węgla
Fig.2. The growth of mt-2 cells with 1,4-dioxane as the only carbon source

Hodowlę szczepu *Pseudomonas putida* mt-2 z probówek z bulionem przeniesiono do butelek hodowlanych o objętości 500 ml i po uzupełnieniu pożywką do 100 ml dodawano 1,4-dioksan. Hodowlę prowadzono 17 dni i nie stwierdzono przyrostu biomasy (rys. 2), co jest dowodem na brak w komórkach tego szczepu enzymów umożliwiających degradację 1,4-dioksanu jako jedyne źródła węgla, oraz brak możliwości wyindukowania tego enzymu przez toluen u badanych komórek, dlatego zaprzestano dalszej hodowli.

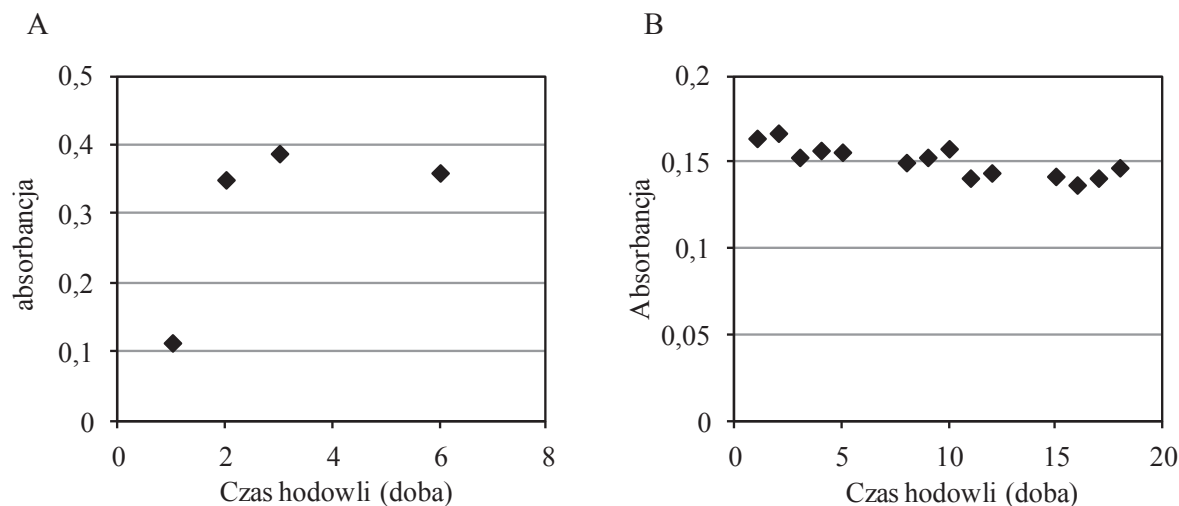
W przypadku szczepu *Pseudomonas* sp. E-93486, po przeniesieniu hodowli z probówek do butelek, początkowo stwierdzono wzrost absorbancji. Po pierwszym pasażu (przeniesieniu hodowli do nowych, sterylnych butelek o objętości 500 ml i uzupełnieniu pożywką mineralną do 100 ml) gęstość optyczna zawiesiny komórek w butelce zaczęła spadać (rys. 3). Przyczyną początkowego wzrostu mogły być pozostałości substratów odżywczych z bulionu, które w kolejnym pasażu uległy wyczerpaniu, a ich brak spowodował zatrzymanie dalszego wzrostu. Na tej podstawie można wywnioskować, że w komórkach E-93486 prawdopodobnie brakowało enzymów niezbędnych do degradacji 1,4-dioksanu i nie można było też pobudzić ich produkcji.



Rys. 3. Wzrost komórek szczepu E-93486 w kolbach w obecności 1,4-dioksanu jako źródła węgla (A) i po pierwszym pasażu (B)

Fig. 3. The growth of E-93486 cells with 1,4-dioxane as the only carbon source (A) and after the first passage (B)

Rhodococcus erythropolis KB4, podobnie jak szczep E-93486, bezpośrednio po przeniesieniu z probówek do butelek obserwowano wzrost komórek, natomiast po pasażu nastąpiło zahamowanie wzrostu, co pozwoliło wyciągnąć podobne wnioski jak w przypadku szczepu E-93486 (rys. 4).

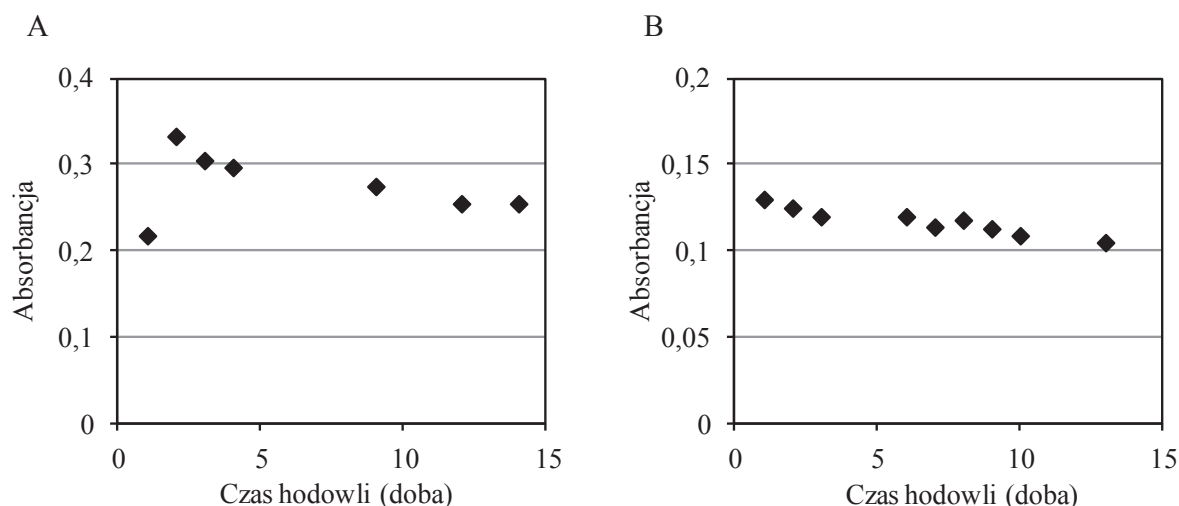


Rys. 4 Wzrost komórek szczepu KB4 w obecności 1,4-dioksanu jako źródła węgla(A) i po pierwszym pasażu (B)

Fig.4. The growth of KB4 cells with 1,4-dioxane as the only carbon source (A) and after the first passage (B)

Wykresy opisujące wzrost komórek szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w obecności 1,4-dioksanu jako źródła węgla przedstawiają rysunki 5 A i 5 B. Nie stwierdzono wzrostu badanego szczepu w obecności 1,4-dioksanu. Wykonanie pasażu było możliwe dzięki dość wysokiej liczbie komórek uzyskanej po etapie hodowli

w probówkach. Otrzymane wyniki sugerują, że szczep KB2 nie posiada układu enzymatycznego, który umożliwiłby mu wykorzystanie 1,4-dioksanu jako źródła węgla i energii.



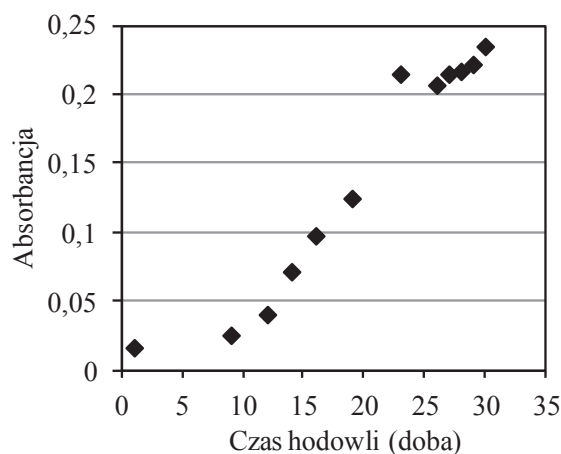
Rys. 5. Wzrost komórek szczepu KB2 w obecności 1,4-dioksanu jako źródła węgla (A) i po pierwszym pasażu (B)

Fig.5. The growth of KB2 cells with 1,4-dioxane as the only carbon source (A) and after the first passage (B)

Zgodnie z literaturą zdolność rozkładu 1,4-dioksanu można wyindukować przy pomocy toluenu (Mahendra i Alvarez-Cohen, 2006) [23]. Ponieważ we wcześniejszych badaniach stwierdzono, że *Pseudomonas* sp. E-93486 oraz *Pseudomonas putida* mt-2 nie potrafią wykorzystywać toluenu jako źródła węgla, dodano toluen tylko do hodowli szczepu KB2.

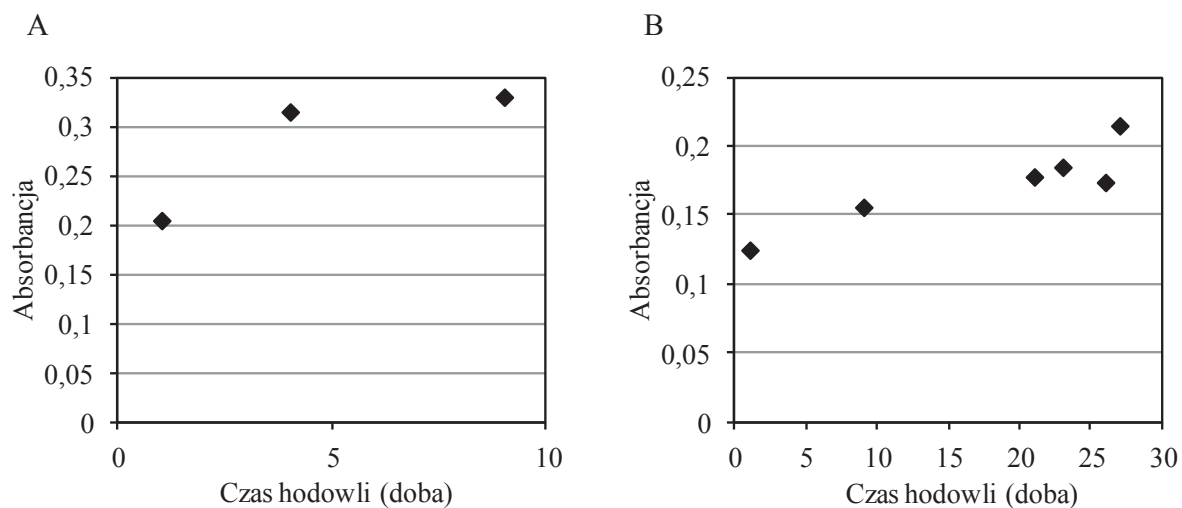
Posiew szczepu KB2 ze skosu wykonano w probówkach zawierających bulion odżywczy, pożywkę mineralną z glukozą lub pożywkę mineralną z toluenem. Hodowlę na bulionie odżywczym po 24 h przeniesiono do probówki z pożywką mineralną i dodano toluen. Podobne postępowanie zastosowano w przypadku komórek hodowanych z glukozą jako substratem odżywczym. Dodanie bulionu i glukozy miało umożliwić namnożenie komórek szczepu KB2, a dodatkowo wykazać czy rodzaj substratu odżywczego może wpłynąć na potencjalną degradację toluenu. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że toluen nie może być substratem odżywczym dla komórek KB2, ponieważ szczep ten nie wykazuje wzrostu, jeśli toluen zostanie dodany jako jedyne źródło węgla (rys. 6 i 7). Najślabszy wzrost uzyskano dla zawiesiny bakterii pierwotnie hodowanej w probówkach z bulionem. Po przelaniu kultury do probówek z pożywką mineralną i dodaniu toluenu początkowo obserwowano wzrost biomasy. Natomiast trzeciej dawki toluenu komórki KB2 nie potrafiły zdemini- zować przez 11 dni. Szczep KB2 przeniesiony ze skosu do pożywki mineralnej, do której dodano toluen wykazały pewien wzrost, niestety był on słaby i bardzo wolny (rys.7A). Na podstawie uzyskanych wyników, można stwierdzić, że komórki szczepu

KB2 nie rosną w obecności toluenu na tyle efektywnie, aby możliwe było ich wykorzystanie w dalszych badaniach.



Rys. 6. Wzrost komórek szczepu KB2 w obecności toluenu jako źródła węgla. Bakterie ze skosu zostały przeniesione do próbówki z pożywką mineralną i dodano toluen

Fig. 6. The growth of KB2 cells with toluene as the only carbon source. The cells from agar plates were moved to the mineral medium and toluene was added

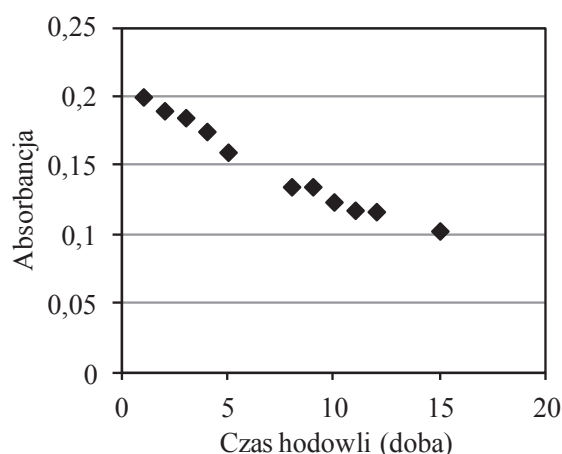


Rys. 7. Wzrost komórek szczepu KB2 w obecności toluenu jako źródła węgla. Bakterie ze skosu zostały przeniesione do próbówki z bulionem odżywczym (A) lub do próbówki z pożywką mineralną z glukozą (B). Po 24 h hodowle przeniesiono do nowej próbówki z pożywką mineralną i dodano toluen

Fig. 7. The growth of KB2 cells with toluene as the only carbon source. The cells from agar plates were transferred to the nutritional broth (A) or to the mineral medium with glucose (B). After 24 h the culture was transferred to the mineral medium and 1,4-dioksan was added every 24 h

Kolejnym etapem prac było sprawdzenie, czy szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 przystosowany wcześniej do degradacji fenolu, posiada zdolność rozkładu 1,4-dioksanu. Kluczowym enzymem szlaku rozkładu fenolu, podobnie jak w przypad-

ku 1,4-dioksanu jest monooksygenaza, dlatego podjęto prace pozwalające stwierdzić, czy możliwe jest wykorzystanie komórek degradujących fenol do rozkładu 1,4-dioksanu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wcześniejsze przystosowanie komórek szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 do degradacji fenolu, nie umożliwia tym komórkom wzrostu z wykorzystaniem 1,4-dioksanu jako jedyne źródła węgla (rys. 8).

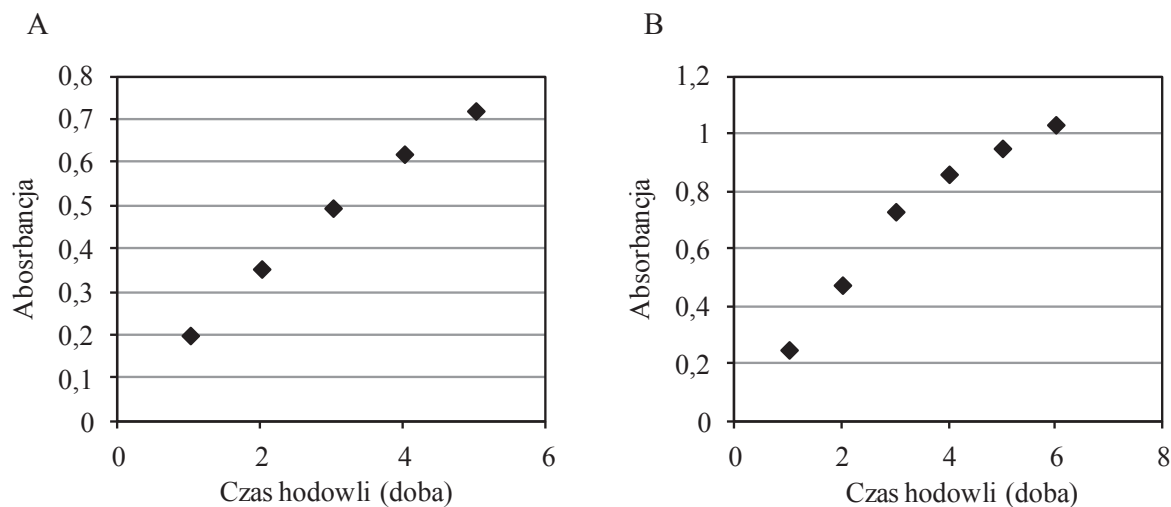


Rys. 8. Wzrost komórek szczepu KB2 pre-inkubowanego z fenolem. W obecności 1,4-dioksanu jako jedyne źródła węgla

Fig. 8. The growth of KB2 cells pre-incubated with phenol. 1,4-dioxane was a the only carbon source

Powstało wiele prac dotyczących rozkładu 1,4-dioksanu (tab. 1), które dowodzą, że związek ten może być rozkładany przez bakterie albo jako samodzielny substrat, albo w układzie kometabolicznym z innymi związkami, dlatego też gdy wcześniejsze badania wykazały, że *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, nie ma zdolności do wykorzystania 1,4-dioksanu jako źródła węgla, przeprowadzono próby kometabolicznego rozkładu testowanego związku w obecności fenolu.

Testy przeprowadzone w kolbach wykazały wzrost absorbancji, a co za tym idzie liczby komórek KB2, gdy do hodowli dodawany był zarówno fenol jak i 1,4-dioksan. Po pierwszym tygodniu hodowli (rys. 9A) znacząco zwiększono dawkę fenolu (rys. 9B) do ilości dodawanej standartowo w czasie hodowli badanego szczepu z fenolem jako jedynym źródłem węgla (z 500 μ l do 2500 μ l fenolu). Jednocześnie analizy chromatograficzne pozwoliły stwierdzić, że o ile fenol był degradowany zupełnie po każdej kolejnej dawce, o tyle 1,4-dioksan pozostawał w hodowli, a jego stężenie wzrastało wraz z kolejno wprowadzanymi dawkami.



Rys. 9. Wzrost komórek szczepu KB2 pre-inkubowanego z fenolem. Fenol i 1,4-dioksan stanowiły źródło węgla (A) i po pierwszym pasażu (B).

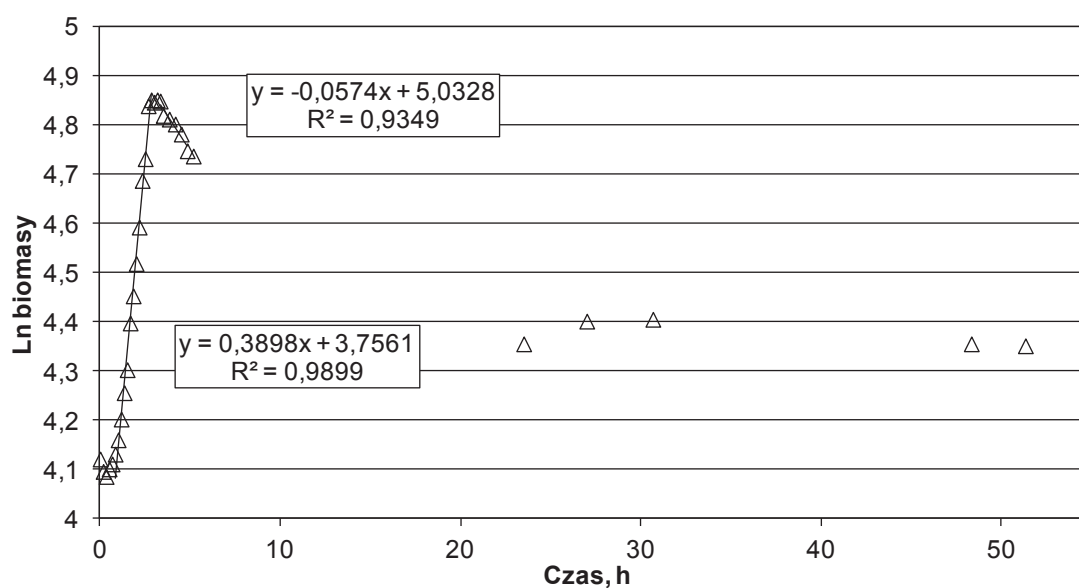
Fig. 9. The growth of KB2 cells pre-incubated with phenol. 1,4-dioxane and phenol was added every 24 h to the culture (A) and after first passage (B).

Przeprowadzono wstępne badania wpływu 1,4-dioksanu na rozkład fenolu w reaktorze okresowym przez różne szczepy bakterii. Badania przeprowadzono dla różnych stężeń początkowych fenolu i 1,4-dioksanu. Dla każdego eksperymentu, na podstawie krzywej wzrostu biomasy, wyznaczono właściwą szybkość wzrostu z nachylenia prostej na półlogarytmicznym wykresie zależności stężenia biomasy od czasu hodowli. Analizowana była faza wzrostu wykładniczego, podczas której właściwa szybkość wzrostu mikroorganizmów jest stała (rys. 10, 12, 14, 16).

Stwierdzono, że w momencie całkowitego wyczerpania fenolu w reaktorze kończyła się również faza wzrostu. Podobne zjawisko można było zaobserwować w przypadku, gdy fenol był jedynym źródłem węgla w hodowli. Po wyczerpaniu się fenolu obserwowano pojawienie się fazy zamierania, czyli takiego okresu w hodowli, kiedy część populacji staje się pokarmem dla innych komórek. Dla przeprowadzanych pomiarów wyznaczono współczynnik zamierania komórek (k_d) (rys. 10, 12, 14, 16) opisanego zależnością:

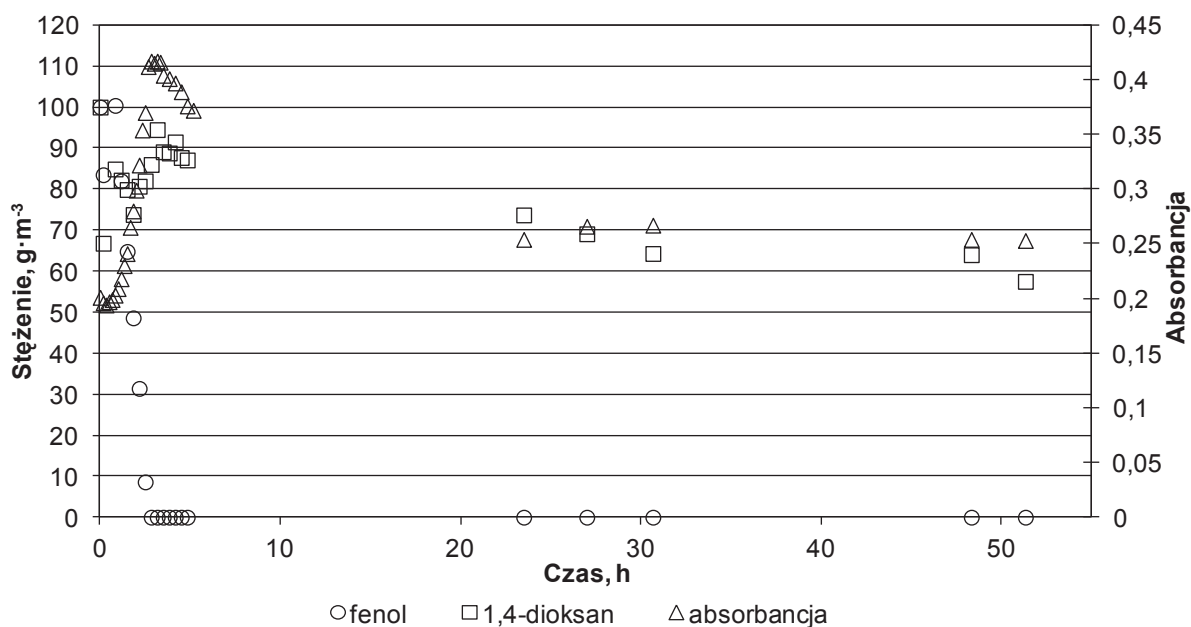
$$\frac{dX}{dt} = -k_d X$$

Na rysunkach 11, 13, 15 i 17 przedstawiono zmiany stężeń substratów oraz biomasy w czasie trwania eksperymentów. We wszystkich przeprowadzanych eksperymentach fenol ulegał całkowitej degradacji, podczas gdy 1,4-dioksan pozostawał w mieszaninie reakcyjnej.



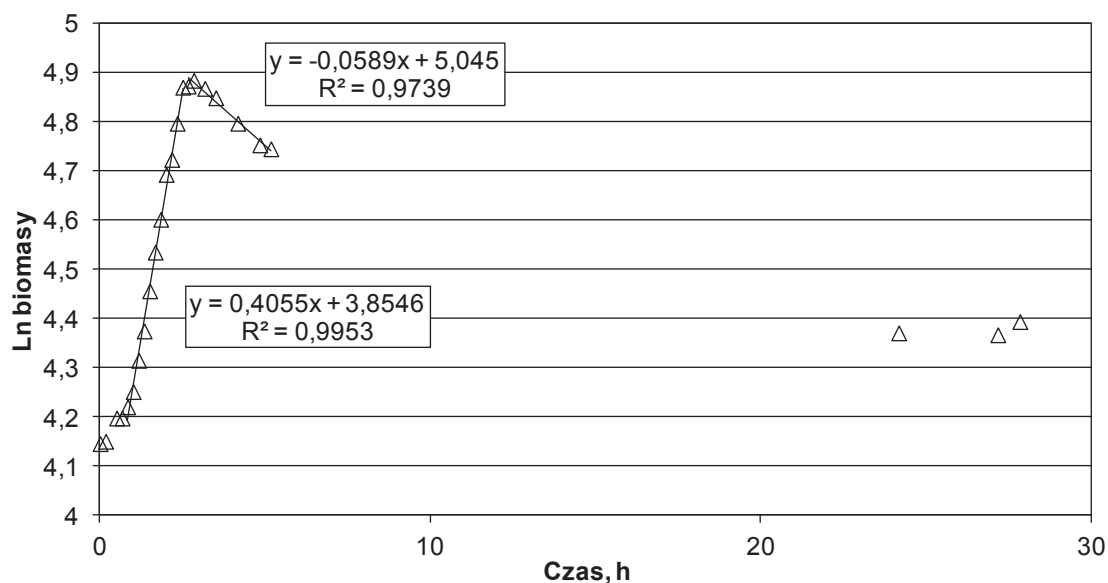
Rys. 10. Wyznaczenie właściwej szybkości wzrostu z półlogarytmicznego wykresu zależności stężenia biomasy od czasu (stężenia początkowe: fenol - $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 1,4-dioksan - $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) oraz współczynnika zamierania

Fig. 10. Estimation of specific growth rate from the semi-logarithmic plot of biomass concentration versus time (for phenol $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 1,4-dioxane $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$). Evaluation of decay coefficient



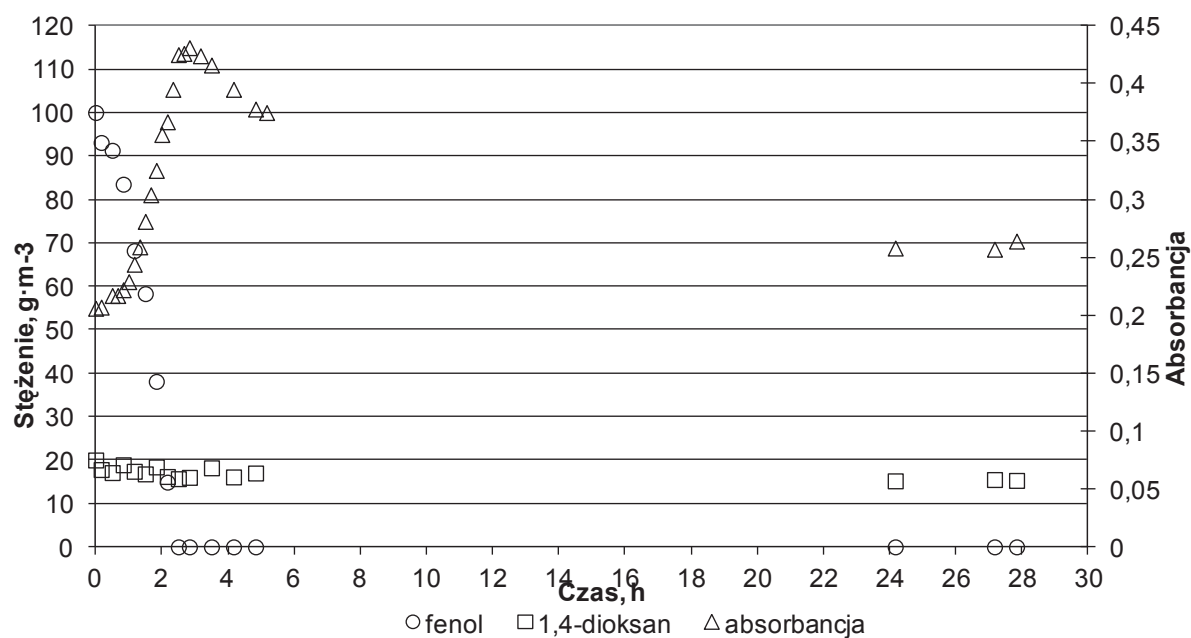
Rys. 11. Zmiany stężeń fenolu i 1,4-dioksanu. Stężenia początkowe: fenol- $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ i 1,4-dioksan - $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 11. The variation of biomass, phenol and 1,4-dioxane concentration versus time



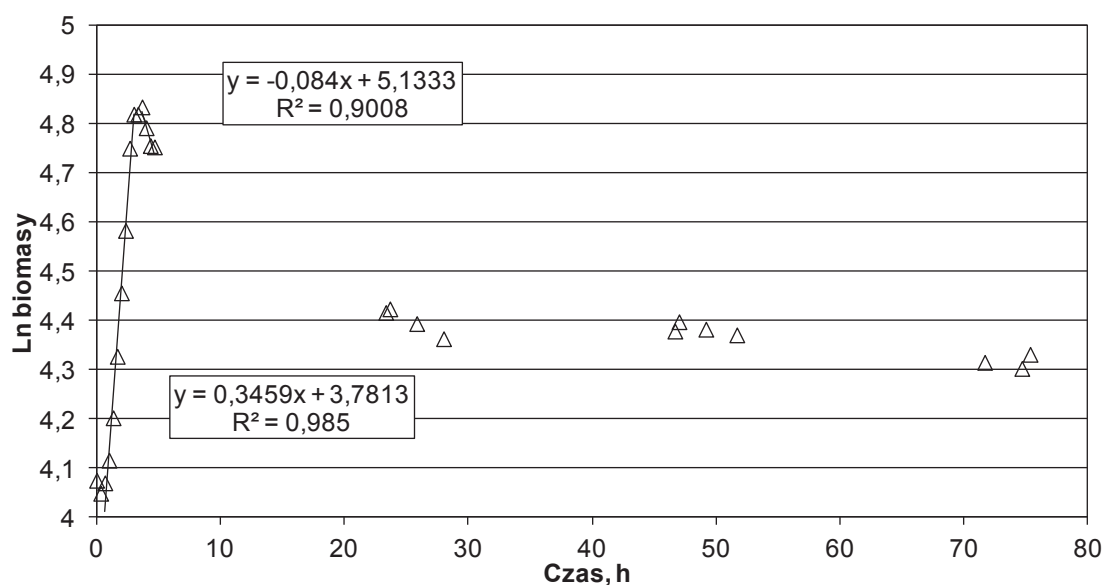
Rys. 12. Wyznaczenie właściwej szybkości wzrostu z półlogarytmicznego wykresu zależności stężenia biomasy od czasu (stężenia początkowe: fenol - $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 1,4-dioksan - $S_0 = 20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) oraz współczynnika zamierania

Fig. 12. Estimation of specific growth rate from the semi-logarithmic plot of biomass concentration versus time (for phenol $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 1,4-dioxane $S_0 = 20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$). Evaluation of decay coefficient



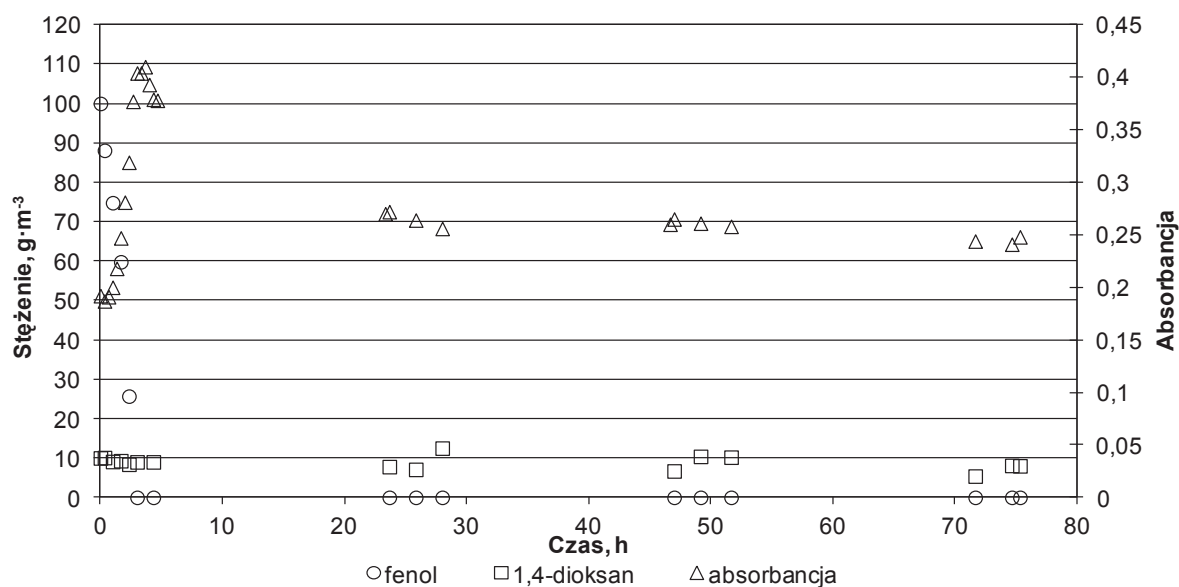
Rys. 13. Zmiany stężeń fenolu i 1,4-dioksanu. Stężenia początkowe: fenol - $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ i 1,4-dioksan - $S_0 = 20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 13. The variation of biomass, phenol and 1,4-dioxane concentration versus time



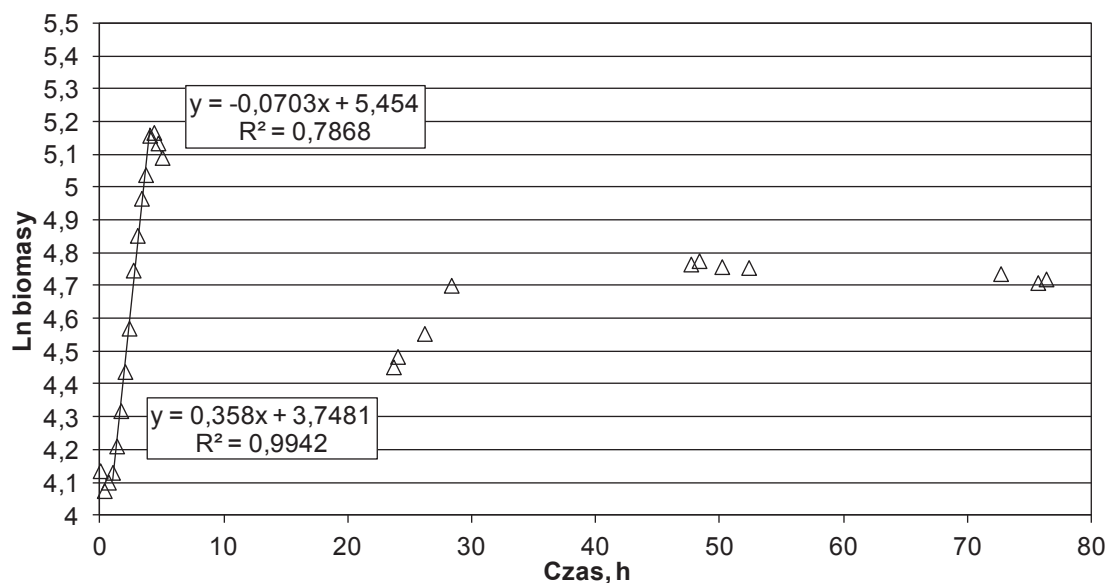
Rys. 14. Wyznaczenie właściwej szybkości wzrostu z półlogarytmicznego wykresu zależności stężenia biomasy od czasu (stężenia początkowe: fenol - $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 1,4-dioksan - $S_0 = 10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) oraz współczynnika zamierania

Fig. 14. Estimation of specific growth rate from the semi-logarithmic plot of biomass concentration versus time (for phenol $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 1,4-dioxane $S_0 = 10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$). Evaluation of decay coefficient



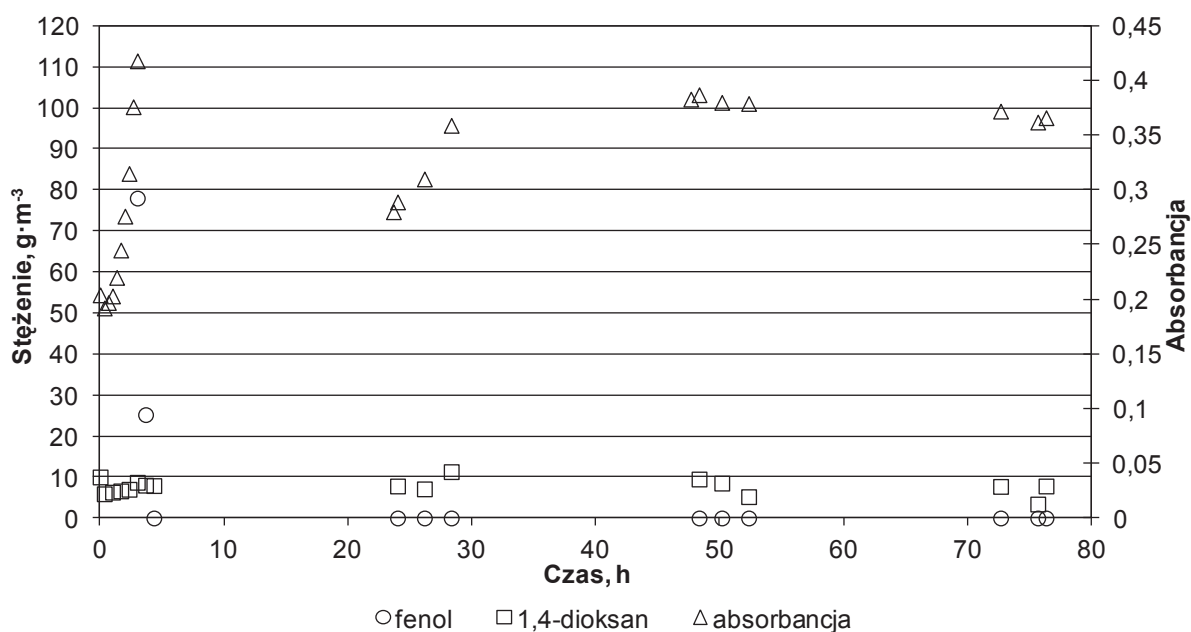
Rys. 15. Zmiany stężeń fenolu i 1,4-dioksanu. Stężenia początkowe: fenol - $S_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ i 1,4-dioksan - $S_0 = 10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 15. The variation of biomass, phenol and 1,4-dioxane concentration versus time



Rys. 16. Wyznaczenie właściwej szybkości wzrostu z półlogarytmicznego wykresu zależności stężenia biomasy od czasu (stężenia początkowe: fenol - $S_0 = 200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 1,4-dioksan - $S_0 = 10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) oraz współczynnika zamierania

Fig. 16. Estimation of specific growth rate from the semi-logarithmic plot of biomass concentration versus time (for phenol $S_0 = 200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 1,4-dioxane $S_0 = 10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$). Evaluation of decay coefficient



Rys. 17. Zmiany stężeń fenolu i 1,4-dioksanu. Stężenia początkowe: fenol - $S_0 = 200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ i 1,4-dioksan - $S_0 = 10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 17. The variation of biomass, phenol and 1,4-dioxane concentration versus time

Jak można zaobserwować na podstawie wstępnych badań, właściwa szybkość wzrostu i współczynnik zamierania nie są zależne ani od początkowego stężenia fenolu ani 1,4-dioksanu (tab. 2). Wyniki te wymagają dalszej weryfikacji.

Tabela 2. Właściwa szybkość reakcji dla różnych początkowych stężeń substratów.

Table 2. Specific growth rates for different initial concentrations of substrates.

Fenol S_0 , g·m ⁻³	1,4-dioksan S_0 , g·m ⁻³	μ_m , h ⁻¹	k_d , h ⁻¹
100	100	0,39	-0,0574
100	20	0,41	-0,0589
100	10	0,35	-0,084
200	10	0,358	-0,0703

Właściwa szybkość wzrostu mikroorganizmów w obecności fenolu i 1,4-dioksanu była niższa, niż gdy w hodowli bakteryjnej występował tylko fenol, dla którego μ_m wynosiło 0,5177 h⁻¹ ($S_{0\text{fenolu}}=100$ g·m⁻³). Natomiast współczynnik zamierania był nieznacznie większy dla komórek hodowanych w obecności fenolu jako jedyne źródła węgla i wynosił -0,514 h⁻¹ [31].

Przyczyn braku wzrostu bakterii w obecności 1,4-dioksanu może być wiele. Najczęściej wymienianymi w literaturze były brak odpowiednich enzymów szlaku rozkładu 1,4-dioksanu lub brak zdolności efektywnego przetwarzania metabolitów powstających w wyniku degradacji 1,4-dioksanu. Jako najbardziej toksyczny produkt pośredni wymieniany był kwas 2-hydroksyetyloksyowy (2-HEAA), który akumulował się w komórkach uniemożliwiając ich wzrost [25, 33]. Vainberg i współpracownicy [33] opisali szczep *Pseudonocardia* sp. ENV478 zdolny do degradacji 1,4-dioksanu z szybkością początkową szacowaną na 21 mg dioksanu·h⁻¹·g TSS⁻¹. Okazało się jednak, że szczep ten nie miał zdolności wzrostu w obecności 1,4-dioksanu, co spowodowane było najprawdopodobniej pojawieniem się w komórkach toksycznego 2-HEAA, który nie był transformowany w kolejne produkty pośrednie.

Jednym z opisywanych w literaturze szczepów degradujących 1,4-dioksan był *Pseudonocardia dioxanovirans* CB1190, u którego potwierdzono obecność monooksygenazy. Maksymalna właściwa szybkość wzrostu, w zależności od autora pracy, wynosiła 2,4 (dzień⁻¹) lub 0,8 (dzień⁻¹). Wśród produktów rozkładu 1,4-dioksanu potwierdzono obecność 2-HEAA, jednak był on przekształcany w następne produkty pośrednie i nie akumulował się w komórkach [23, 25, 27].

Przeprowadzone testy, mające na celu dobranie mikroorganizmów efektywnie degradujących 1,4-dioksan, pozwoliły stwierdzić, że badane do tej pory szczepy nie mają zdolności wzrostu z 1,4-dioksanem jako źródłem węgla, co jest warunkiem niezbędnym do stworzenia modelu kinetycznego reakcji. Obecnie prowadzone są eksperymenty, które pozwolą określić, czy szczepy *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 i *Pseudomonas* sp. E-93486 są zdolne do wykorzystania tetrahydrofuranu (THF) jako źródła węgla i czy możliwy będzie rozkład 1,4-dioksanu w układzie kometabolicznym z tetrahydrofuranem jako substratem wzrostowym.

WNIOSKI

- Analiza danych literaturowych wykazała występowanie szczepów zdolnych do transformacji 1,4-dioksanu jako jedyne go źródła węgla lub w układzie kometa-bolicznym.
- Istnieją dwa podstawowe szlaki rozkładu 1,4-dioksanu – w jednym głównym produktem jest kwas 2-hydroksyetoksyoctowy, w drugim 1,4-dioksan-2-ol i gli-kol etylenowy.
- Obecność głównego enzymu szlaku przemian 1,4-dioksanu w komórkach bakte-ryjnych – monooksygenazy – może być konstytutywna lub wymagać indukcji.
- Przebadane w niniejszym opracowaniu szczepy: *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, *Rhodococcus erythropolis* KB4, *Pseudomonas* sp. E-93486 oraz *Pseudo-monas putida* mt-2 nie mają zdolności wykorzystania 1,4-dioksanu jako źródła węgla i energii.
- Żaden z badanych substratów (1,4-dioksan, toluen, fenol) nie jest induktorem monooksygenazy, która umożliwiłaby transformację 1,4-dioksanu.
- Szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 nie degradowe 1,4-dioksanu w ukła-dzie kometabolicznym z fenolem jako substratem wzrostowym.
- Obecność 1,4-dioksanu w hodowli bakteryjnej powoduje obniżenie właściwej szybkości wzrostu dla stężenia początkowego fenolu wynoszącego $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

OZNACZENIA – SYMBOLS

S_0	– stężenie początkowe substratu, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ growth substrate concentration
k_d	– współczynnik zamierania, h^{-1} decay coefficient
K_i	– stała inhibicji, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ inhibition constant
K_s	– stała półnasycenia, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ half saturation constant
R^2	– współczynnik korelacji correlation rate
S	– stężenie substratu, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ substrate concentration
S_0	– stężenie początkowe substratu, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ initial substrate concentration
t	– czas, h time
TSS	– całkowita masa cząsteczek zawieszonych total suspended solids
X	– stężenie biomasy, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ biomas concentration
X_0	– początkowe stężenie biomasy, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ initial biomas concentration

Y	– współczynnik wydajności growth rate
λ	– długość fali wave length
μ_m	– parametr w modelu wzrostu, h^{-1} parameter in growth model

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Abe A., 1999. Distribution of 1,4-dioxane in relation to possible sources in the water environment. *Sci. Total Environ.*, 227, 41-47.
- [2] Arulazhagan P., Yeom I.T., Sivaraman C., Srikanth M., Rajesh Banu J., 2013. Role of nutrients on biodegradation of 1,4 dioxane by a bacterial consortium enriched from industrial sludge. *Adv. Environ. Biol.*, 7(9), 2081-2090.
- [3] Black R.E., Hurley F.J., Havery D.C., 2001. Occurrence of 1,4-dioxane in cosmetic raw materials and finished cosmetic products. *J. AOAC Int.*, 84(3), 666-670.
- [4] Chen D.Z., Jin X.J., Chen J., Ye J.X., Jiang N.X., Chen J.M., 2016. Intermediates and substrate interaction of 1,4-dioxane degradation by the effective metabolizer *Xanthobacter flavus* DT8. *Int. Biodeterior. Bioder.*, 106, 133-140. doi: 10.1016/j.ibiod.2015.09.018.
- [5] Criddle C.S., 1993. The kinetics of cometabolism. *Biotechnol. Bioeng.* 41, 1048-1056.
- [6] Deng D., Li F., Wu C., Li M., 2018. Synchronic biotransformation of 1,4-dioxane and 1,1-dichloroethylene by a gram-negative propanotroph *Azoarcus* sp. DD4. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 5, 526-532. doi: 10.1021/acs.estlett.8b00312.
- [7] Fuh C.B., Lai M., Tsai H.Y., Chang C.M., 2005. Impurity analysis of 1,4-dioxane in nonionic surfactants and cosmetics using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 1071(1-2), 141-145. doi: 10.1016/j.chroma.2004.09.012.
- [8] Greń I., Gąszczak A., Szczyrba E., Łabużek S (2009) Enrichment, isolation and susceptibility profile to the growth substrate of bacterial strains able to degrade vinyl acetate. *Pol J Environ Stud* 18:383-390 .
- [9] Greń I., Wojcieszńska D., Guzik U., Perkosz M., Hupert-Kocurek K. *World J Microbiol Biotechnol.* 2010;26:289-295. DOI: 10.1007/s11274-009-0172-6.
- [10] Hand S., Wang B., Chu K.H., 2015. Biodegradation of 1,4-dioxane: Effects of enzyme inducers and trichloroethylene. *Sci. Total Environ.*, 520, 154-159. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.031.
- [11] Hatzinger P.B., Banerjee R., Rezes R., Streger S.H., McClay K., Schaefer C.E., 2017. Potential for cometabolic biodegradation of 1,4-dioxane in aquifers with methane or ethane as primary substrates. *Biodegradation*, 28(5-6), 453-468. doi: 10.1007/s10532-017-9808-7.
- [12] He Y., Mathieu J., da Silva M.L.B., Li M., Alvarez P.J.J., 2018. 1,4-Dioxane-degrading consortia can be enriched from uncontaminated soils: prevalence of *Mycobacterium* and soluble di-iron monooxygenase genes. *Microb. Biotechnol.*, 11(1), 189-198. doi: 10.1111/1751-7915.12850.
- [13] Horvath R.S., 1972. Microbial co-metabolism and the degradation of organic compounds in nature. *Bacteriol. Rev.*, 36(2), 146-155.
- [14] Huang H., Shen D., Li N., Shan D., Shentu J., Zhou Y.Y., 2014. Biodegradation of 1,4-dioxane by a novel strain and its biodegradation pathway. *Water Air Soil Pollut.*, 225(9), 2135-2146. doi: 10.1007/s11270-014-2135-2.
- [15] Inoue D., Tsunoda T., Sawada K., Yamamoto N., Saito Y., Sei K., Ike M., 2016. 1,4-Dioxane degradation potential of members of the genera *Pseudonocardia* and *Rhodococcus*. *Biodegradation*, 27, 277-286. doi: 10.1007/s10532-016-9772-7.

- [16] Inoue D., Tsunoda T., Yamamoto N., Ike M., Sei K., 2018. 1,4-Dioxane degradation characteristics of *Rhodococcus aetherivorans* JCM 14343. *Biodegradation*, 29(3), 301-310. doi: 10.1007/s10532-018-9832-2.
- [17] Isaka K., Udagawa M., Kimura Y., Sei K., Ike M., 2016. Biological 1,4-dioxane wastewater treatment by immobilized *Pseudonocardia* sp. D17 on lower 1,4-dioxane concentration. *J. Water Environ. Technol.*, 14(4), 289-301. doi: 10.2965/jwet.15-084.
- [18] Juhász M.L.W., Marmur E.S., 2014. A review of selected chemical additives in cosmetic products. *Dermatol. Ther.*, 27(6), 317-322. doi: 10.1111/dth.12146.
- [19] Karges U., Backer J., Püttmann W., 2018. 1,4-Dioxane pollution at contaminated groundwater sites in western Germany and its distribution within a TCE plume. *Sci. Total Environ.*, 619-620, 712-720. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.043.
- [20] Kim Y.M., Jeon J.R., Murugesan K., Kim E.J., Chang Y.S., 2009. Biodegradation of 1,4-dioxane and transformation of related cyclic compounds by a newly isolated *Mycobacterium* sp. PH-06. *Biodegradation*, 20(4), 511-519. doi: 10.1007/s10532-008-9240-0.
- [21] Kohlweyer U., Thieme B., Schröder T., Andreesen J.R., 2000. Tetrahydrofuran degradation by a newly isolated culture of *Pseudonocardia* sp. strain K1. *FEMS Microbiol. Lett.*, 186(2), 301-306. doi: 10.1111/j.1574-6968.2000.tb09121.x.
- [22] Lee K.H., Park D.R., Lee Y.J., Jun M.H., Yeom I.T., 2015. A study on biodegradation of 1,4-dioxane using mixed consortium of bacteria. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Technol.*, (IJASEAT), 3, 18-19.
- [23] Mahendra S., Alvarez-Cohen L., 2006. Kinetics of 1,4-dioxane biodegradation by monooxygenase-expressing bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, 40(17), 5435-5442. doi: 10.1021/es060714v.
- [24] Mahendra S., Grostern A., Alvarez-Cohen L., 2013. The impact of chlorinated solvent co-contaminants on the biodegradation kinetics of 1,4-dioxane. *Chemosphere*, 91(1), 88-92. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.10.104.
- [25] Mahendra S., Petzold C.J., Baidoo E.E., Keasling J.D., Alvarez-Cohen L., 2007. Identification of the intermediates of in vivo oxidation of 1,4-dioxane by monooxygenase-containing bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, 41(21), 7330-7336. doi: 10.1021/es0705745.
- [26] Matsui R., Takagi K., Sakakibara F., Abe T., Shiiba K., 2016. Identification and characterization of 1,4-dioxane-degrading microbe separated from surface seawater by the seawater-charcoal perfusion apparatus. *Biodegradation*, 27(2-3), 155-163. doi: 10.1007/s10532-016-9763-8.
- [27] Parales R.E., Adamus J.E., White N., May H.D., 1994. Degradation of 1,4-dioxane by an actinomycete in pure culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 60(12), 4527-4530.
- [28] Sei K., Miyagaki K., Kakinoki T., Fukugasako K., Inoue D., Ike M., 2013. Isolation and characterization of bacterial strains that have high ability to degrade 1,4-dioxane as a sole carbon and energy source. *Biodegradation*, 24(5), 665-674. doi: 10.1007/s10532-012-9614-1.
- [29] Sei K., Oyama M., Kakinoki T., Inoue D., Ike M., 2013. Isolation and characterization of tetrahydrofuran-degrading bacteria for 1,4-dioxane-containing wastewater treatment by co-metabolic degradation. *J. Water Environ. Technol.*, 11(1), 11-19. doi: 10.2965/jwet.2013.11.
- [30] Sun B., Ko K., Ramsay J.A., 2011. Biodegradation of 1,4-dioxane by a *Flavobacterium*. *Biodegradation*, 22(3), 651-659. doi: 10.1007/s10532-010-9438-9.
- [31] Szczyrba E., Kaleta A., Szczotka A., Bartelmus G., 2015. Kinytyka biodegradacji fenolu przez szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 w reaktorze okresowym. *Prace naukowe ICh PAN*, 19, 5-19.
- [32] Tahara M., Obama T., Ikarashi Y., 2013. Development of analytical method for determination of 1,4-dioxane in cleansing products. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 35(6), 575-580. doi: 10.1111/ics.12079.
- [33] Vainberg S., McClay K., Masuda H., Root D., Condee C., Zylstra G.J., Steffan R.J., 2006. Biodegradation of ether pollutants by *Pseudonocardia* sp. strain ENV478. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72(8), 5218-5224. doi: 10.1128/AEM.00160-06.

- [34] Water Research Foundation (2014). 1,4-dioxane white paper. Denver, Colorado.
- [35] Yamamoto N., Saito Y., Inoue D., Sei K., Ike M., 2018. Characterization of newly isolated *Pseudonocardia* sp. N23 with high 1,4-dioxane-degrading ability. J. Biosci. Bioeng., 125(5), 552-558. doi: 10.1016/j.jbiosc.2017.12.005.
- [36] Zenker M.J., Borden R.C., Barlaz M.A., 2000. Mineralization of 1,4-dioxane in the presence of a structural analog. Biodegradation, 11(4), 239-246. doi: 10.1023/A:1011156924700.
- [37] Zhang S., Gedalanga P.B., Mahendra S., 2017. Advances in bioremediation of 1,4-dioxane-contaminated waters. J. Environ. Manage., 204, 765-774. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.05.033.
- [38] Zhou Y.Y., Huang H., Shen D., 2016. Multi-substrate biodegradation interaction of 1,4-dioxane and BTEX mixtures by *Acinetobacter baumannii* DD1. Biodegradation, 27(1), 37-46. doi: 10.1007/s10532-015-9753-2.
- [39] <http://eawag-bbd.ethz.ch/servlets/pageservlet?ptype=r&reacID=r0696>.

ELŻBIETA SZCZYRBA, HANNA KOLARCZYK, AGNIESZKA GĄSZCZAK, GRAŻYNA BARTELMUS

DESIGNING OF COMETABOLIC MICROBIAL DEGRADATION OF 1,4-DIOXANE

1,4-dioxane is an organic compound widely used in various industrial processes. It is a known solvent stabilizer especially for chlorinated solvents. This compound is also an undesired by-product of many industrial processes, like manufacturing of polyester for example. 1,4-dioxane is a colorless, cyclic ether which was classified by the US Environmental Protection Agency and International Agency for Research on Cancer as a probable human carcinogen. Because of its chemical properties, 1,4-dioxane is highly water miscible and low volatile xenobiotic, that's why ones released to the environment remain there for a long time. Different remediation strategies were used to remediate 1,4-dioxane contamination, but the biological methods seem to be most appropriate because of their economic and environmental advantages. 1,4-dioxane seems to be a very interesting subject for researchers. Different bacterial strains were tested to check their ability of this compound degradation. Major strategies of 1,4-dioxane's degradation by microorganisms could be divided into two main groups: metabolism and cometabolism. Metabolism is connected with using carbon from degraded contaminant as a carbon and energy source. To this group of microorganisms belong: *Pseudonocardia dioxanivorans* CB1190, *Mycobacterium* sp. PH-06, *Acinetobacter baumannii* DD1 and *Xanthobacter flavus* DT8. Cometabolism is a transformation process of a non-growth substrate in the presence of another source of carbon and energy (growth substrate). The carbon from co-substrate transformation cannot be incorporated into cells structures and also energy from this process is not used for growth or cells maintain. The cometabolism is possible thanks to non-specificity of enzymes of growth substrates, which can transform a wide range of compounds not only this one, for which it was synthesized. Therefore, competitive inhibition could be observed between growth and non growth substrates. The bacterial strains described previously which can degraded 1,4-dioxane by cometabolism were: *Pseudonocardia* sp. ENV478, *Rhodococcus ruber* T1, *Rhodococcus ruber* T5 and mixed cultures.

The most important enzyme taking part in 1,4-dioxane degradation was monooxygenase. This enzyme could exist in cells constitutively or require induction by chemical compounds. Common inducers of 1,4-dioxane monooxygenase except 1,4-dioxane itself were: THF, toluene, methane and propane.

The authors of previous works suggest that there were two main degradation pathway of 1,4-dioxane. The major product of this compound decomposition were identified in the first degradation pathway as 2-hydroxyethoxyacetic acid and in the second one: 1,4-dioxane-2-ol and ethylene glycol.

The subject of the analysis presented in this study was to test different bacterial strains if they have the ability of 1,4-dioxane degradation. *Stenotrophomonas maltophilia* KB2, *Rhodococcus erythropolis*

KB4, *Pseudomonas* sp. E-93486 and *Pseudomonas putida* mt-2 were the examined for their 1,4-dioxane degradation ability. That strains were proven in previous works, that they use monooxygenase to degrade some organic compounds. Because none of examined strains show 1,4-dioxane degradation ability, the inducibility of monooxygenase by toluene was tested but experiments reveal that 1,4-dioxane monooxygenase cannot be induced by toluene in that microorganisms. Also, cometabolic degradation of 1,4-dioxane by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 was tested with the phenol as the growth substrate. Unfortunately, the results show that strain KB2 did not transform 1,4-dioxane in cometabolic process with phenol as the source of carbon and energy. The effect of 1,4-dioxane on phenol degradation was observed. The presence of 1,4-dioxane in the reaction mixture causes a slight decrease of the specific growth rate of bacteria compared to the obtained results when phenol was added alone. The biodegradation tests of 1,4-dioxane require continuation with other bacterial strains.

Received: 8.11.2019

Accepted: 3.12.2019