

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**PRACE NAUKOWE
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
Zeszyt 27**

Gliwice 2023

Rada Redakcyjna

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

Redaktor

Andrzej Kołodziej

Sekretarz Redakcji

Agnieszka Gąszczak

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2023

Adres
Ul. Bałtycka 5
44-100 Gliwice

PL ISSN 1509-0760

Druk i oprawa:
Błękitne_Studio
44-100 Gliwice, ul. Chopina 6
telefon: (32) 335 05 70, 507 177 725
e-mail: blekitne@blekitne.com.pl

SPIS TREŚCI

1. Andrzej Kołodziej
Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach. Rys historyczny w 65 rocznicę powstania.....5
2. Stoyan Nedeltchev
Determination of the applicability range of the isotropic turbulence theory in a bubble column.....29
3. Katarzyna Sindera, Marzena Iwaniszyn, Mateusz Korpyś,
Mikołaj Suwak, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej, Anna Gancarczyk
Opory przepływu struktur opływowych.....42
4. Aleksandra Janusz-Cygan, Łukasz Hamryszak, Anna Pawlaczyk-Kurek,
Jolanta Jaschik, Krzysztof Gosiewski, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys,
Marek Tańczyk
Badanie właściwości separacyjnych materiałów membranowych wytworzonych na bazie tlenku polifenylu lub bezwodnika diftalowego i diaminy na potrzeby procesu rozdzielania biogazu.....56
5. Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz Malinowski,
Andrzej Jarzębski, Julita Mrowiec-Białoń
Krystalizacja zeolitu TS-1 w szkielecie hierarchicznych monolitów tytanowo-krzemionkowych.....73
6. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Analiza substratów stosowanych obecnie w gospodarce biogazowej.....86
7. Elżbieta Szczyrba, Agnieszka Gąszczak, Anna Szczotka,
Tetiana Pokynbroda, Nataliia Koretska
Biodegradacja tworzyw sztucznych w obecności szczepów bakteryjnych wyizolowanych z terenów sąsiadujących z zakładami petrochemicznymi.....105

CONTENTS

1. Andrzej Kołodziej	
<i>Institute of Chemical Engineering of the Polish Academy of Sciences in Gliwice. Historical overview of the 65th anniversary.....</i>	<i>5</i>
2. Stoyan Nedeltchev	
<i>Determination of the applicability range of the isotropic turbulence theory in a bubble column.....</i>	<i>29</i>
3. Katarzyna Sinder, Marzena Iwaniszyn, Mateusz Korpyś, Mikołaj Suwak, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej, Anna Gancarczyk	
<i>Flow resistance of streamlined structures.....</i>	<i>42</i>
4. Aleksandra Janusz-Cygan, Łukasz Hamryszak, Anna Pawlaczyk-Kurek, Jolanta Jaschik, Krzysztof Gosiewski, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys, Marek Tańczyk	
<i>Investigation of separation properties of membrane materials based on polyphenylene oxide or diphthalic anhydride and diamine for biogas separation processes.....</i>	<i>56</i>
5. Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz Malinowski, Andrzej Jarzębski, Julita Mrowiec-Białoń	
<i>Crystallization of ts-1 zeolite in skeleton of titania-silica hierarchical monoliths.....</i>	<i>73</i>
6. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski	
<i>Analysis of currently used feedstocks in biogas economy.....</i>	<i>86</i>
7. Elżbieta Szczyrba, Agnieszka Gąszczak, Anna Szczotka, Tetiana Pokynbroda, Nataliia Koretska	
<i>Plastic biodegradation by bacterial strains isolated from areas surrounding petrochemical plants</i>	<i>105</i>

ANDRZEJ KOŁODZIEJ

INSTYTUT INŻYNIERII CHEMICZNEJ POLSKIEJ
AKADEMII NAUK W GLIWICACH
RYS HISTORYCZNY W 65 ROCZNICĘ POWSTANIA

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

1. WPROWADZENIE

W roku bieżącym przypada jubileusz 65-lecia istnienia Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach. Z tej okazji postanowiłem napisać krótki artykuł do instytutowego czasopisma „Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk”, którego mam zaszczyt być redaktorem. Ta historyczno-wspomnieniowa notatka przedstawia zarys historii Instytutu – jego kolejne nazwy, siedziby, tematykę badawczą – lecz moim zdaniem, jednostka naukowa to w pierwszej kolejności ludzie ją tworzący. To oni tworzą naukę w znacznie większym stopniu, niż budynki czy aparatura badawcza – chociaż i one są ważne. W latach władzy „słusznie minionej”, przy odcięciu – mniejszym lub większym – od nauki świata zachodniego i technicznych możliwości badawczych, które tam były dostępne, rola liderów nauki była szczególnie istotna. Tylko dzięki nim - ich wiedzy, zdolności, pasji, zaangażowaniu - możliwe było utrzymanie pewnej łączności nauki polskiej z zachodnią, zrozumienia chociażby tego, czego dotyczą tamtejsze badania i jaki jest ich cel. Młodemu pokoleniu naukowców zapewne trudno zrozumieć, w jakich warunkach prowadzone były badania w latach powojennych, do lat sześćdziesiątych, kiedy uzyskanie paszportu było często nieosiągalne. Lata siedemdziesiąte były z kolei

okresem z lepszym dostępem do aparatury i nieco większymi możliwościami kontaktów; ale w latach osiemdziesiątych kryzys ekonomiczny (oraz stan wojenny) znowu ograniczyły możliwości nauki.

Zaczynałem karierę naukową w latach osiemdziesiątych i wówczas codziennością była nieopisana mizéria finansowa, nawet w zakresie niewymienialnej złotówki, nie mówiąc o dewizach wymienialnych. Nauka polska była wówczas wyjątkowo uboga, w zestawieniu z innymi branżami, naukowcy należeli do pariasów. Nawet w latach dziewięćdziesiątych nakłady na naukę należały do najniższych w Europie, ówczesny kryzys finansowy utrudniał rozwój jednostek naukowych i hamował dopływ młodych, zdolnych absolwentów wyższych uczelni.

To, czego dokonali założyciele Instytutu, a w szczególności profesorowie Tadeusz Hobler i Andrzej Burghardt, w zestawieniu z ówczesnymi warunkami jest imponujące. Dlatego pozwoliłem sobie nazwać ich „ojcami-założycielami” Instytutu. Pod ich kierownictwem rozwinęła się niemal cała kadra naukowa Instytutu, która w nim pracowała w ciągu tych 65 lat.

Tekst ten poświęcam ludziom, których praca przyczyniła się do rozwoju Instytutu.

2. POWSTANIE INSTYTUTU, NAZWA SIEDZIBY

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach został powołany w roku 1958 jako Zakład Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach z inicjatywy członka rzeczywistego PAN profesora Tadeusza Hoblera. Celem działalności Zakładu było prowadzenie badań w dziedzinie inżynierii chemicznej celem rozszerzenia i znacznego rozwinięcia naukowych podstaw projektowania i budowy aparatury chemicznej.

W okresie początkowym, do roku 1964, Zakład w zasadzie nie miał własnej siedziby. Profesor Tadeusz Hobler kierował w tym czasie Katedrą Inżynierii i Konstrukcji Aparatury Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, a prace badawcze Zakładu wykonywane były w suterrenach Katedry, mieszczącej się w budynku tzw. Szarej Chemii w Gliwicach, przy ul. M. Strzody (rys. 1). W roku 1964 Zakład przeniósł się do bardzo skromnych pomieszczeń w budynku przy ul. Górnych Wałów w Gliwicach, jednak większość aparatury

badawczej pozostawała w suterenach Katedry Inżynierii i Konstrukcji Aparatury Chemicznej.



Rys. 1. Pierwsze siedziby Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN w Gliwicach: Szara Chemia (po lewej) i budynek przy ul. Górnych Wałów 26 (po prawej).

W roku 1968 utworzono Centrum Badań Naukowych Polskiej Akademii Nauk w Województwie Katowickim z siedzibą w Zabrzu. Zakład Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN w Gliwicach został wkrótce włączony w strukturę Centrum, podobnie, jak większość placówek PAN na Śląsku. Tym samym pracownicy Zakładu stali się pracownikami Centrum, a samodzielność zakładu została w pewnym stopniu ograniczona. Centrum rozwiązano w 1975 roku, i od tego czasu Zakład działał już samodzielnie.

W roku 1975 Zakład przeniósł się do nowego budynku przy ul. Bałtyckiej 5 w Gliwicach (rys. 2), zaprojektowanego w oparciu o wcześniejsze koncepcje profesora Hoblera. Zakład uzyskał obszerną halę technologiczną, której wyposażenie (obejmujące m.in. kocioł parowy, sprężarki, pompy próżniowe) umożliwiało prowadzenie badań w skali półtechnicznej. W tym czasie znacząco powiększyła się liczba pracowników Zakładu. W roku 1984 Zakład uzyskał status instytutu i przyjął nazwę Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk. Instytut posiadał zarazem prawa doktoryzowania w zakresie inżynierii chemicznej.

Dysponował już wtedy kadrą naukowo-badawczą liczącą 30 pracowników, w tym 8 pracowników samodzielnych.



Rys. 2. Budynek Instytutu przy ul. Bałtyckiej 5 w Gliwicach (po lewej); po prawej fragment hali technologicznej.

3. LUDZIE TWORZĄCY INSTYTUT

Kluczowa dla funkcjonowania i rozwoju Zakładu, a następnie Instytutu, była jego kadra naukowo-badawcza. W pierwszej kolejności wymienić tu należy kolejnych dyrektorów, z których każdy niewątpliwie odcisnął swój ważny ślad na drodze rozwoju naukowego i organizacyjnego Instytutu. Prezentacja sylwetek dyrektorów to zarazem zarys historii Instytutu działającego pod ich kierownictwem: rozwoju kadry naukowej, zakresu badań, bazy materialnej, a także napotykanym problemów. Również samodzielna kadra naukowa miała swój znaczący wkład w rozwój Instytutu. W poniższym tekście ograniczono się do krótkiego przedstawienia tylko tych pracowników, którzy, pracując przez szereg lat w Instytucie, uzyskali tytuł profesora. Większość z nich zapoczątkowała nowe kierunki badawcze i tym samym wywarła znaczący wpływ na dzisiejszy stan Instytutu.

3.1. DYREKTORZY INSTYTUTU



Rys. 3. Poczet dyrektorów Instytutu. Od lewej: prof. dr inż. Tadeusz Hobler, prof. dr hab. inż. Andrzej Burghardt, prof. dr hab. inż. Krzysztof Warmużyński, dr inż. Manfred Jaschik, dr hab. inż. Marek Tańczyk.

Profesor Tadeusz Hobler

Pierwszym dyrektorem Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach został w 1958 roku prof. Tadeusz Hobler. Warto tu przytoczyć kilka szczegółów biografii tego nietuzinkowego człowieka i uczonego, którego losy w szczególny sposób splatają się z losami naszej ojczyzny.

Profesor Tadeusz Hobler urodził się w 1899r. w Samborze. Po zdaniu matury w 1917r. wstąpił do Legionów, gdzie ukończył Szkołę Podchorążych. Znalazł się na froncie włoskim, gdzie wstąpił do tworzącej się tam armii polskiej (Armata Polacca in Italia), z którą następnie przeszedł do Francji. Do Polski wrócił z armią generała Hallera. Walczył z bolszewicką Rosją jako dowódca baterii 1. Pułku Artylerii Polowej. Za okazane męstwo został odznaczony dwoma Krzyżami Walecznych, Odznaką Internowania (legionistów na Węgrzech) oraz Medalem Niepodległości.

Po demobilizacji w 1921r. odbył studia wyższe na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lwowskiej, uzyskując w 1924 r. dyplom inżyniera mechanika. Bezpośrednio po studiach został kierownikiem tworzącego się biura konstrukcyjnego przemysłu azotowego. Do 1931r. pracował nad projektem nowo budowanego zakładu azotowego w Mościcach. W tym okresie prof. Hobler opracował wiele nowych koncepcji i rozwiązań dla przemysłu azotowego, konwersji gazu wodnego oraz produkcji azotanu amonu. Wiele z tych rozwiązań uzyskało patenty krajowe i zagraniczne.

Po wybudowaniu zakładów azotowych w Mościcach w 1931 r. podjął pracę w firmie "Dr Collet - Ingenieur Conseil" w Paryżu, a następnie w firmie „Hydro-Nitro” w Genewie (europejskiej ekspozyturze amerykańskiej firmy "Nitrogen-Engng. Corp."). W tym okresie był autorem wielu projektów instalacji azotowych dla odbiorców europejskich. Opracował oryginalne rozwiązanie procesowe i konstrukcyjne instalacji do produkcji kwasu azotowego pod ciśnieniem, znane do dziś pod nazwą metody HNH (Hydro-Nitro-Hobler). Uzyskał 42 patenty w wielu krajach na całym świecie. Po powrocie do Polski w 1938r. został dyrektorem technicznym Fabryki Związków Azotowych w Mościcach. Prof. Hobler zaliczał się w tym czasie do światowej czołówki wybitnych ekspertów i twórców przemysłu azotowego.

Po wybuchu wojny w latach 1939-1941 przebywał w okupowanym przez Sowieców Lwowie, prowadząc wykłady na Politechnice Lwowskiej. Po wkroczeniu Niemców ukrywał się do końca okupacji. W tym okresie opracował monografię pt.: "Metoda obliczania urządzeń absorpcyjnych". Po wojnie utworzył zakład projektowo-konstrukcyjny "Główne Biuro Inwestycji i Odbudowy". Swoje dawne patenty przekazał do dyspozycji rządu polskiego nieodpłatnie, wyjednávając zarazem zrzeczenie się roszczeń finansowych przez firmę Hydro-Nitro.

We wrześniu 1949r., po uzyskaniu tytułu naukowego profesora nadzwyczajnego, został powołany na stanowisko profesora nadzwyczajnego w Politechnice Śląskiej i objął kierownictwo Katedry Inżynierii Chemicznej na Wydziale Chemicznym, opracowując programy studiów dla nowych specjalizacji „Inżynieria Chemiczna” oraz „Budowa Aparatury i Urządzeń Przemysłu Chemicznego”, w przyszłości kierunku studiów "Inżynieria Chemiczna i Procesowa". Po pewnym czasie katedra została przeniesiona na Wydział Mechaniczny Energetyczny pod nazwą „Katedra Inżynierii i Konstrukcji Aparatury Chemicznej”. Wysiłki prof. Hoblera dla stworzenia silnego zaplecza badawczego zaowocowały utworzeniem w 1958 r. Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN pod Jego kierownictwem. Tematyka prowadzonych w Zakładzie badań w tym okresie obejmowała głównie zagadnienia transportu ciepła, dyfuzyjnego transportu masy oraz konstrukcji aparatury chemicznej. Ukoronowaniem wieloletnich badań prof. Hoblera, obejmujących zagadnienia transportu ciepła i dyfuzyjnego transportu masy, są książki "Ruch ciepła i wymienniki" oraz "Dyfuzyjny ruch masy i absorbery", wielokrotnie wydawane

i tłumaczone na języki angielski, rosyjski i czeski. Dorobek naukowy prof. Hoblera to łącznie 10 monografii i ponad 100 publikacji naukowych. Profesor Tadeusz Hobler był dyrektorem Zakładu do 1969 roku; zmarł w roku 1975.

Profesor Andrzej Burghardt.

W roku 1969 kierownictwo Zakładu objął profesor Andrzej Burghardt. W Zakładzie kontynuowano badania zagadnień związanych z transportem ciepła i masy oraz nowych rozwiązań aparatury chemicznej. Równocześnie profesor Burghardt zapoczątkował intensywne prace z dziedziny inżynierii reaktorów chemicznych, w szczególności opracowywanie modeli reaktorów. W dalszym okresie, już w latach osiemdziesiątych, podjęto prace nad adsorpcyjnymi i membranowymi procesami rozdziału mieszanin, dynamiką procesów oraz prace dotyczące ochrony środowiska, odnawialnych źródeł energii i inżynierii bioprocessowej. Postępujący rozwój kadry naukowej, a zwłaszcza wzrost liczby samodzielnych pracowników naukowych, doprowadziły do uzyskania praw doktoryzowania w zakresie dyscypliny inżynieria chemiczna i zarazem statusu instytutu naukowego PAN pod nazwą Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN w 1984 roku. Pomimo ogromnego kryzysu gospodarczego i finansowego, w tym okresie podjęto pierwsze wysiłki skomputeryzowania Instytutu.

Profesor Andrzej Burghardt urodził się w 1928 roku. Ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w 1954 roku w specjalności inżynieria chemiczna. Obok pracy w Biurze Projektów Przemysłu Koksochemicznego "Koksoprojekt" w Zabrzu, prowadził pracę naukowo-dydaktyczną jako asystent w Katedrze Inżynierii i Konstrukcji Aparatury Politechniki Śląskiej w Gliwicach, gdzie w 1962 roku obronił doktorat pod kierunkiem profesora Tadeusza Hoblera. W 1964r. uzyskał habilitację na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. W roku 1966 profesor Andrzej Burghardt przeniósł się do Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN, gdzie objął funkcję zastępcy kierownika Zakładu ds. naukowych. W roku 1971 profesor Andrzej Burghardt uzyskał tytuł profesora. W okresie swojej pracy naukowej otrzymał tytuł Doktora Honoris Causa Politechniki Śląskiej i Politechniki Wrocławskiej, od roku 1983 był członkiem-korespondentem PAN, a od roku 1991 członkiem rzeczywistym. Był redaktorem, członkiem rad redakcyjnych i recenzentem wielu czasopism naukowych, takich jak Inżynieria

Chemiczna i Procesowa, Chemical Engineering and Procesing, Industrial and Engineering Chemistry Research, Canadian Journal of Chemical Engineering. Był wielokrotnym przewodniczącym Komitetu Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN.

Dorobek naukowy profesora Burghardta obejmuje łącznie 7 monografii oraz 160 publikacji w prestiżowych czasopismach naukowych. Jego prace były wielokrotnie cytowane w czasopismach o zasięgu światowym, a opracowana metodyka obliczeń optymalizacyjnych reaktorów chemicznych przedstawiona została w czterech zagranicznych monografiach. Jego zainteresowania naukowe skupiały się głównie na teorii i modelowaniu reaktorów chemicznych. Jest on niewątpliwie twórcą polskiej szkoły inżynierii reaktorów chemicznych. Główne dzieło profesora Burghardta to, napisana wspólnie z Panią profesor Grażyną Bartelmus, dwutomowa monografia „Inżynieria reaktorów chemicznych”, dzieło wysoko cenione nie tylko pośród polskich, lecz także światowych opracowań dotyczących tematyki reaktorowej.

Profesor Andrzej Burghardt poświęcał wiele uwagi rozwojowi młodej kadry naukowej. Przez szereg lat prowadził wykłady na Politechnice Śląskiej i na Politechnice Wrocławskiej. Wypromował 8 doktorów, z których dwoje uzyskało stopień doktora habilitowanego (Ludgarda Buzek, Waldemar Krajewski), a czworo (Andrzej Gawdzik, Krzysztof Warmużyński, Grażyna Bartelmus, Andrzej Kołodziej) uzyskało tytuł profesora.

Profesor Burghardt pracował w Instytucie do 2019 roku, kiedy, wobec pogarszającego się stanu zdrowia, odszedł na emeryturę. Zmarł w 2020 roku. Obecnie kontynuujemy Jego dzieło, niestety, już bez Niego.

Jako ostatni doktorant Profesora Andrzeja Burghardta, i zarazem ostatni z Jego wychowanków, który uzyskał tytuł profesora, czuję się uprawniony do napisania o Nim kilku osobistych słów. Profesor Burghardt był, przez całe niemal moje „naukowe życie”, najważniejszą postacią polskiej inżynierii chemicznej, niekwestionowanym autorytetem naukowym, zwłaszcza w dziedzinie inżynierii reaktorów chemicznych. Przy swojej wysokiej pozycji naukowej był zarazem człowiekiem dostępnym dla młodych pracowników naukowych. Jako Jego doktorant, zawsze miałem do Niego dostęp; czasami wołał odłożyć na bok sprawy administracyjne Instytutu, a podyskutować ze mną, wówczas młodym asystentem, o problemach naukowych. Po latach mogłem z nim podyskutować o mojej

habilitacji. Żył nauką; każdy, kto tylko naprawdę chciał rozwijać swoją wiedzę, mógł liczyć na Jego przychylność i pomoc. Był dla nas autorytetem naukowym i moralnym. Zarazem był bardzo wesołym człowiekiem, uczestniczył w instytutowych imprezach, opowiadał dowcipy. Prowadził aktywny, sportowy tryb życia do późnego wieku. Był erudytą, można było z Nim dyskutować na niemal każdy temat, z różnorodnych dziedzin nauki, na tematy historyczne i wszelkie inne.

Profesor Krzysztof Warmuziński.

Od roku 2003 funkcję dyrektora Instytutu pełnił wychowanek profesora Burghardta, prof. dr hab. inż. Krzysztof Warmuziński, dotychczasowy zastępca dyrektora do spraw naukowych.

Krzysztof Warmuziński urodził się 9 czerwca 1947 roku w Gliwicach. W roku 1970 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej i podjął pracę w Instytucie. W roku 1979 uzyskał, pod opieką prof. Burghardta, stopień doktora, a dziesięć lat później doktora habilitowanego. W 1999 roku otrzymał tytuł profesora. Całe życie zawodowe i naukowe Profesor Warmuziński związał z Instytutem Inżynierii Chemicznej PAN.

Dorobek naukowy Profesora Krzysztofa Warmuzińskiego obejmuje takie zagadnienia badawcze, jak ruch masy i związane z nim zjawiska powierzchniowe, reakcje chemiczne, separacja mieszanin gazowych metodami adsorpcyjnymi i membranowymi. Zajmował się zagadnieniami ograniczania emisji gazów cieplarnianych. Jako ekspert Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) uczestniczył w opracowaniu Raportu Specjalnego na temat wpływu dwutlenku węgla na zmiany klimatyczne. Wypromował 4 doktorów.

Profesor Warmuziński aktywnie uczestniczył w pracach Komitetu Inżynierii Chemicznej i Procesowej Polskiej Akademii Nauk oraz międzynarodowych organizacji i komitetów naukowych. Był znaną osobistością w międzynarodowym środowisku naukowym, zajmującym się zagadnieniami inżynierii chemicznej i ochrony środowiska. W uznaniu jego zasług Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej uhonorował go Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski.

Profesor Krzysztof Warmuziński zmarł po krótkiej chorobie w 2019 roku. Jego śmierć była dla nas wielkim zaskoczeniem. Inżynieria chemiczna w Polsce utraciła tym samym wybitnego uczonego.

Doktor Manfred Jaschik.

Po niespodziewanej śmierci profesora Warmuzińskiego dyrektorem Instytutu został w 2019 roku dr inż. Manfred Jaschik, wieloletni zastępca dyrektora do spraw technicznych.

Doktor Manfred Jaschik urodził się 30 maja 1962 roku w Gliwicach. Praktycznie cała jego działalność zawodowa związana była z Instytutem Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach, gdzie w 1986 roku rozpoczął pracę po ukończeniu studiów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. W 1994 roku uzyskał z wyróżnieniem stopień doktora nauk technicznych, promotorem Jego pracy doktorskiej był profesor Jerzy Buzek.

W swojej działalności naukowej dr Jaschik zajmował się zagadnieniami związanymi z odsiarczaniem gazów, krystalizacją, procesami separacji i oczyszczania mieszanin gazowych. Jest autorem i współautorem około 90 publikacji. Dużą wagę przykładał do praktycznego zastosowania wyników badań. Jest współautorem 5 patentów, 4 wdrożeń i kilkunastu prac wykonanych na potrzeby przemysłu. W swojej pracy zawodowej działał z ogromnym zaangażowaniem.

W latach 2005-2019 pełnił funkcję zastępcy dyrektora Instytutu ds. technicznych. W tym czasie zdobył znaczne środki finansowe i przeprowadził, trwający kilka lat, kompleksowy remont budynków Instytutu, w zasadzie pierwszy od jego powstania. Budynki zostały ocieplone, wszystkie pomieszczenia całkowicie wyremontowane, wręcz odmienione. Sala konferencyjna i czytelnia, pełniąca między innymi rolę sali posiedzeń Rady Naukowej, otrzymały nowy wystrój. Unowocześnione zostały też laboratoria. Dr Jaschik poświęcił tym remontom kilka lat wytężonej pracy. Doktor Manfred Jaschik potrafił połączyć swoją działalność naukową z absorbującą pracą na stanowisku zastępcy dyrektora Instytutu. Był aktywnym przełożonym, troszczącym się o losy Instytutu i jego pracowników.

Manfred Jaschik był człowiekiem niezwykle odważnym i zdecydowanym. Pomimo ciężkiej choroby, z którą walczył już od dłuższego czasu, kontynuował pracę w Instytucie. Po niespodziewanej śmierci prof. Warmuzińskiego zdecydował się kandydować na stanowisko Dyrektora Instytutu. Sytuacja Instytutu była wtedy trudna tak pod względem finansowym, jak i kadrowym – kilku samodzielnych pracowników naukowych przeszło w tym okresie na emeryturę. Doktor Jaschik

przeprowadził w Instytucie udaną reorganizację i wydawało się już, że największe problemy mamy za sobą.

Doktor Manfred Jaschik zmarł w 2020 roku, przeżywszy zaledwie 58 lat. Odszedł od nas naukowiec, dyrektor, ale przede wszystkim przyjaciel.

Profesor Marek Tańczyk.

Dr hab. inż. Marek Tańczyk urodził się w 1964 roku w Mikołowie. W latach 1984-1989 studiował na Wydziale Mechanicznym Energetycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Od 1990 roku pracuje nieprzerwanie w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. W roku 1997 obronił doktorat pod opieką prof. Krzysztofa Warmuzińskiego, a w 2019 roku uzyskał tytuł doktora habilitowanego. Od tego czasu pracuje w Instytucie na stanowisku profesora Instytutu. Podczas pracy naukowej zajmował się problematyką separacji gazów przy użyciu takich technik, jak adsorpcja zmiennociśnieniowa i separacja membranowa, a także utylizacją metanu kopalnianego, emitowanego z powietrzem wentylacyjnym kopalń do atmosfery.

Po wyborze doktora Manfreda Jaschika na stanowisko Dyrektora Instytutu, profesor Tańczyk objął funkcję zastępcy dyrektora do spraw naukowych. Po śmierci doktora Manfreda Jaschika profesor Marek Tańczyk został dyrektorem Instytutu i pełni tę funkcję do chwili obecnej.

Dyrekcja została znacznie zmniejszona; zmniejszyła się też liczba pracowników, w tym naukowych. Kadra została znacząco odmłodzona, a zespół stał się bardziej zintegrowany. Dotychczasowe podziały na pracownie formalnie nie zniknęły, lecz zmienił się ich charakter, pracownicy nawiązali pomiędzy sobą ściślejszą współpracę, tworzone są nowe, interdyscyplinarne tematy, uzyskiwane nowe projekty badawcze.

3.2. WIELOLETNI ZASTĘPCY DYREKTORA INSTYTUTU

Poniżej przedstawiłem pokrótce sylwetki dwóch zasłużonych dla Instytutu osób, doktorów Antoniego Dubisa i Mieczysława Jaroszyńskiego. Obaj przez wiele lat pełnili funkcje zastępców dyrektora Instytutu, obaj też przyczynili się do jego rozwoju.

Doktor Antoni Dubis.

Doktor Antoni Dubis urodził się w Krośnie w 1939 roku. W 1963 roku ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Energetycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W latach 1963 – 1966 pracował w mieszczącym się w Gliwicach Biurze Konstrukcyjnym Fabryki Kotłów w Raciborzu. Od 1966 roku pracował w Instytucie (wówczas Zakładzie Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN) w Gliwicach. W 1973 roku obronił doktorat, którego promotorem był profesor Tadeusz Hobler. Zajmował się wówczas problematyką wymiany ciepła.

Już podczas budowy nowej siedziby Zakładu przy ulicy Bałtyckiej w Gliwicach dr Antoni Dubis zaangażował się w problemy, związane z tą inwestycją, a także z wyposażeniem i wykończeniem budynku oraz organizacją zaplecza technicznego. Instytut przeniósł się do nowej siedziby w 1975 roku, w tym też okresie doktor Dubis został zastępcą dyrektora do spraw technicznych. Pełnił tę funkcję aż do przejścia na emeryturę w 2004 roku. Przez cały ten czas aktywnie uczestniczył w badaniach naukowych.

Doktor Antoni Dubis zmarł w 2014 roku.

Doktor Dubis był człowiekiem bardzo przyjaznym i życzliwym. Był człowiekiem skromnym, bardzo oszczędnym, dążył do maksymalnego wykorzystania wszystkich materiałów i urządzeń, co było szczególnie istotne podczas kryzysu lat osiemdziesiątych.

Doktor Mieczysław Jaroszyński.

Doktor Mieczysław Jaroszyński urodził się w 1938 roku w Sokalu. Studiował na Wydziale Mechanicznym Energetycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach w latach 1956 – 1962, następnie pracował w Zakładach Aparatury Chemicznej Metalchem w Gliwicach. W 1964 roku przeniósł się do Instytutu (wówczas Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN) w Gliwicach. W 1969 roku obronił pracę doktorską, promotorem której był profesor Tadeusz Hobler. Doktor Jaroszyński przez wiele lat kierował zespołem, zajmującym się problemami ruchu masy. Przez całą swoją karierę naukową prowadził badania dyfuzyjnego ruchu masy i hydrodynamiki kolumn wypełnionych, był w tej tematyce niekwestionowanym autorytetem.

W 2020 roku doktor Mieczysław Jaroszyński, przy pogarszającym się stanie zdrowia, odszedł na emeryturę. Zmarł w 2022 roku.

Był człowiekiem bardzo pracowitym, perfekcjonistą, dążącym do doskonałości. Doktor Jaroszyński zajmował się również zagadnieniami prawnymi, przepisami i regulaminami. Miało to duże znaczenie zwłaszcza podczas transformacji ustrojowej lat 90, kiedy gwałtownie zmieniały się różnorodne przepisy, sposoby finansowania nauki. W tym okresie, w 1993 roku doktor Jaroszyński został zastępcą dyrektora Instytutu do spraw ogólnych, zajmował się zagadnieniami finansowymi, prawnymi i organizacyjnymi, nie zaniedbując pracy naukowej. Brał udział w wielu projektach badawczych, w tym w projekcie europejskim.

3.3. PRZEWODNICZĄCY RADY NAUKOWEJ INSTYTUTU



Rys. 4. Przewodniczący Rady Naukowej Instytutu. Od lewej: profesor Roman Koch, profesor Leon Troniewski, profesor Stanisław Ledakowicz.

Ważną rolę w działalności Instytutu odgrywa Rada Naukowa, a zwłaszcza jej przewodniczący. Do Rady Naukowej należą wszyscy samodzielni pracownicy naukowcy Instytutu, kilku przedstawiciele młodszych pracowników naukowych, a także członkowie Polskiej Akademii Nauk oraz zaproszeni naukowcy z innych jednostek naukowych, zwykle wybitne osobistości świata nauki. Stało się zwyczajem, że Przewodniczący Rady Naukowej jest przedstawicielem innej jednostki, wybitnym naukowcem. Pierwszym Przewodniczącym Rady Naukowej został profesor Roman Koch z Politechniki Wrocławskiej. Pełnił tę funkcję do roku

2003, kiedy zastąpił go profesor Leon Troniewski z Politechniki Opolskiej, związany od lat z Instytutem, doktorant prof. Hoblera. Od roku 2015 do chwili obecnej Przewodniczącym Rady Naukowej jest profesor Stanisław Ledakowicz z Politechniki Łódzkiej.

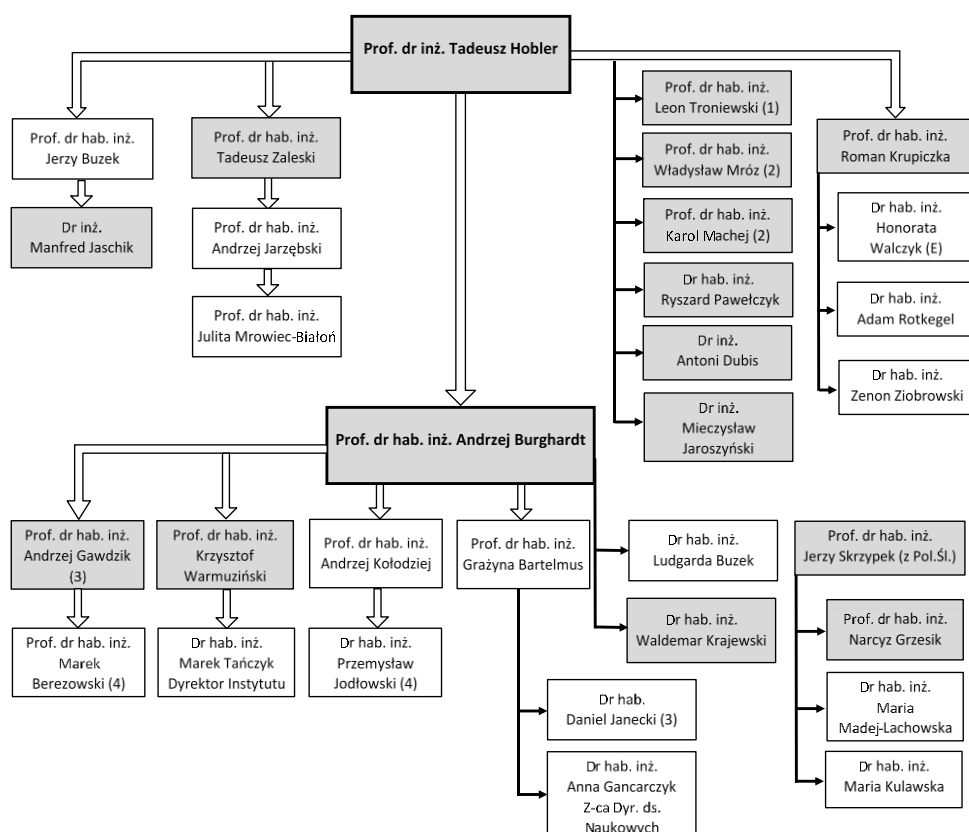
3.4. PROFESOROWIE

Spośród grona samodzielnych pracowników naukowych Instytutu szczególnie wyróżnić trzeba grupę profesorów tytularnych. Są to wybitni naukowcy, związani z Instytutem przez wiele lat, najczęściej przez cały, lub niemal cały, okres pracy zawodowej. Niemal wszyscy w okresie swojej pracy naukowej kierowali zespołami badawczymi. Wywarli oni zdecydowanie duży wpływ na rozwój Instytutu, jego dorobek publikacyjny i pozycję w nauce polskiej. Zapoczątkowali oni tematy badawcze, które przez wiele lat były prowadzone w Instytucie lub są nadal kontynuowane. W poniższym opisie podkreślono pewną kontynuację pokoleniową: najczęściej zasłużeni dla Instytutu profesorowie byli wychowankami „poprzednich pokoleń” naukowców, którzy stworzyli i następnie rozwijali Zakład Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN, przekształcony później w Instytut Inżynierii Chemicznej PAN.

Na rys. 5 przedstawiono swego rodzaju „drzewo genealogiczne” Instytutu. Ujęto tu przede wszystkim zależność promotor-doktorant, oznaczoną strzałkami. Jest to rysunek niekompletny, nie podano wszystkich doktorantów, a jedynie tych, którzy przez wiele lat byli związani z Instytutem lub uzyskali wyższe stopnie naukowe, a także pełnili funkcje dyrektorów (co zaznaczono przy ich nazwiskach). Wiele z tych osób już nie żyje, pola z ich nazwiskami są wycieniowane. Oznaczono odpowiednimi numerami tych, którzy przez znaczną część kariery pracowali, lub też pracują obecnie, w innych jednostkach. Podkreślić należy, że niektórzy doktoranci, pracując w innych jednostkach, utrzymują nadal żywy kontakt z Instytutem, jak np. dr hab. inż. Przemysław Jodłowski (Politechnika Krakowska) czy dr hab. Daniel Janecki (Uniwersytet Opolski).

Z rysunku wynika jednoznacznie ogromna rola odegrana przez „ojców-założycieli” Instytutu, profesorów Hoblera i Burghardta. To ich wychowankowie przez wiele lat kierowali Instytutem i obecnie stanowią w zasadzie całą jego samodzielną kadrę, choć często w którymś z rzędu „pokoleniu naukowym”. Na

rysunku widoczne są grupy utworzone przez kolejne pokolenia wychowanków; takie grupy zapoczątkowali m.in. profesor Tadeusz Zaleski (profesor Andrzej Jarzębski i profesor Julita Mrowiec-Białoń) czy profesor Roman Krupiczka (dr hab. Honorata Walczyk, dr hab. Adam Rotkegel i dr hab. Zenon Ziobrowski). Profesor Jerzy Skrzypek obronił doktorat poza Instytutem, na Politechnice Śląskiej, jednak i on pozostawił po sobie w Instytucie wychowanków.



Rys. 5. „Drzewo genealogiczne” Instytutu. Oznaczenia - cyfra w nawiasie oznacza, że pracuje, lub przez większą część kariery pracował, na: (1) – Politechnice Opolskiej; (2) – Politechnice Śląskiej; (3) – Uniwersytecie Opolskim; (4) – Politechnice Krakowskiej. Zacienionymi polami oznaczono osoby zmarłe.

Poniżej przedstawiono sylwetki wybranych profesorów, którzy wywarli znaczny wpływ na działalność Instytutu.

Profesor Tadeusz Zaleski.

Profesor Tadeusz Zaleski urodził się we Lwowie w roku 1921, a egzamin dojrzałości zdał w Przemyślu w 1939 roku, w przededniu wojny. Po klęsce wrześniowej przedostał się do Francji i wstąpił do Wojska Polskiego. Po klęsce Francji został internowany w Szwajcarii. Rozpoczął studia na uniwersytecie w Winterthur, lecz wkrótce podjął - nieudaną niestety - próbę przedostania się do Anglii. Pozostał we Francji, pracował jako robotnik i podjął walkę we francuskim ruchu oporu.

Po powrocie do Polski podjął studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, kończąc je w 1955 roku. Podczas studiów został zaangażowany jako asystent, prowadził zajęcia z matematyki, związał się wtedy (do 1960 roku) z Katedrą matematyki na Wydziale Mechanicznym, kierowaną przez prof. Mochnackiego. Od roku 1960 został adiunktem na Wydziale Chemicznym, a w 1965 roku przeszedł do Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN. W roku 1965 obronił pracę doktorską, której promotorem był prof. Tadeusz Hobler. W 1970 roku otrzymał stopień doktora habilitowanego, a w 1979 roku tytuł profesora.

Profesor Tadeusz Zaleski interesował się głównie wymianą ciepła, w tym konstrukcjami i modelowaniem wymienników zwartych. Pod Jego kierownictwem powstała pracownia zastosowań matematyki w inżynierii chemicznej, w której zapoczątkowano numeryczne rozwiązywanie zaawansowanych modeli matematycznych wymienników ciepła.

Profesor Zaleski zapamiętany został jako człowiek bardzo ciepły, życzliwy zwłaszcza w stosunku do młodszych pracowników, którym często służył swoją ogromną wiedzą matematyczną. Wesoły, dowcipny, słynął z nieco staroświeckiej galanterii wobec pań. Profesor Zaleski odszedł na emeryturę z początkiem lat dziewięćdziesiątych, zmarł w 1992 roku po ciężkiej chorobie. Jego badania kontynuował profesor Andrzej Jarzębski.

Profesor Andrzej Jarzębski.

Profesor Andrzej Jarzębski urodził się w 1947 roku. Studiował na Akademii Górniczo – Hutniczej w latach 1965-1971. W 1971 roku rozpoczął pracę w Instytucie na stanowisku asystenta, pod kierunkiem prof. Zaleskiego. Doktorat, którego promotorem był prof. Tadeusz Zaleski, obronił na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w 1974 roku. Tam też uzyskał habilitację w 1979 roku. W tym okresie swojej kariery naukowej profesor Jarzębski zajmował się modelowaniem wymienników ciepła oraz przepływami płynów nienewtonowskich. Przebywał w tym czasie na dłuższym stażu naukowym w Wielkiej Brytanii.

W roku 1992 profesor Jarzębski otrzymał tytuł profesora. W latach 80. zaczął się interesować procesami biotechnologicznymi. W latach 90. zajął się zagadnieniami nanotechnologicznymi, w tym nanomateriałami porowatymi i nanocząstkami w zastosowaniach katalitycznych. Od 1997 roku był zatrudniony, równolegle z zatrudnieniem w Instytucie, na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, gdzie pełnił szereg funkcji: kierownika Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej, prodziekana do spraw naukowych, wreszcie dziekana Wydziału. Jest wychowawcą wielu młodych pracowników naukowych, promotorem doktoratów. W kierowanych przez niego zespołach kilku pracowników uzyskało kilka habilitacje, a także tytuły profesorskie. Człowiek o wielkiej wiedzy, szerokich horyzontach, erudyta, zawsze chętnie służył, i nadal służy w Instytucie pomocą młodszymi współpracownikom.

Profesor Julita Mrowiec-Białoń

Profesor Julita Mrowiec-Białoń ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej, gdzie w latach 1979 – 1994 pracowała na stanowisku specjalisty. W roku 1995 podjęła pracę w Instytucie w zespole profesora Andrzeja Jarzębskiego. W 1998 roku pod jego kierunkiem obroniła na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej doktorat, a w 2008 roku uzyskała tamże stopień doktora habilitowanego. W 2021 roku otrzymała tytuł profesora. Równocześnie, w latach 2009 - 2022 pracowała na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Obecnie pracuje nadal w Instytucie, gdzie - obok pracy naukowej - angażuje się również w działalność organizacyjną. Od lat pełni funkcję zastępcy Przewodniczącego Rady Naukowej Instytutu. W latach 2015 – 2019 pełniła funkcję zastępcy dyrektora Instytutu do

spraw naukowych. Po śmierci profesora Krzysztofa Warmuzińskiego przez okres kilku miesięcy pełniła obowiązki dyrektora Instytutu.

Profesor Julita Mrowiec-Białoń zajmuje się inżynierią otrzymywania porowatych nanomateriałów do zastosowań w procesach sorpcyjnych i katalitycznych. W ostatnich latach obiektem jej badań są przepływowe, monolityczne mikroreaktory. Jest współautorką wielu prac naukowych. Była promotorem dwóch doktoratów.

Profesor Roman Krupiczka

Profesor Roman Krupiczka urodził się w 1930 roku w Warszawie. Studia ukończył w 1955 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W latach 1955 – 64 pracował jako projektant w Biurze Projektów „Prosynchem” w Gliwicach, gdzie był głównym projektantem wielu instalacji przemysłowych, jak np. odzysku metanolu w wytwórni „Terylen”, redestylacji olejów ciężkich czy destylacji frakcji benzen-toluen-ksylen.

Równocześnie pogłębiał swoją wiedzę teoretyczną. Pod kierunkiem Profesora Tadeusza Hoblera uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Mechanicznym Energetycznym Politechniki Śląskiej.

W 1966 roku podjął pracę w Zakładzie Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN w Gliwicach na stanowisku adiunkta, wiążąc z nim całą swoją dalszą karierę zawodową i naukową.

W roku 1970 uzyskał stopień doktora habilitowanego, a w kolejnym roku został kierownikiem zespołu badawczego oraz objął stanowisko zastępcy dyrektora Instytutu ds. naukowych, które pełnił do 1990 roku. W 1984 roku uzyskał tytuł profesora.

W swej pracy naukowej profesor Roman Krupiczka zajmował się takimi zagadnieniami, jak transport ciepła i masy (szczególnie w układach wieloskładnikowych, we współpracy z prof. A. Burghardtem), intensyfikacja procesów wymiany ciepła, separacja mieszanin ciekłych i gazowych metodami membranowymi. Prowadził również szereg prac o charakterze aplikacyjnym, np. badania rur ożebrowanych, opracowanie nowej konstrukcji reaktora katalitycznego, opracowanie kondensatora do desublimacji bezwodnika ftalowego. Był autorem ponad 100 publikacji w renomowanych czasopismach polskich i zagranicznych oraz 7 patentów. Był promotorem 7 obronionych prac doktorskich.

W roku 2018 Profesor Krupiczka zakończył pracę zawodową w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN. Jego praca naukowa została uhonorowana szeregiem odznaczeń państwowych i nagród zespołowych.

Profesor Roman Krupiczka zmarł w roku 2019.

Był miłośnikiem turystyki górskiej i narciarstwa, któremu oddawał się do późnych lat życia. Czynnie uprawiał pływanie. Zawsze uśmiechnięty, chętnie dzielił się swoim doświadczeniem naukowym z młodszymi pracownikami.

Profesor Jerzy Buzek

Profesor Jerzy Buzek urodził się w 1940 roku. Maturę uzyskał w Chorzowie w 1957 roku, a w 1963 roku ukończył Wydział Mechaniczny Energetyczny Politechniki Śląskiej. W 1963 roku rozpoczął pracę w Zakładzie Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN w Gliwicach. W 1969 roku obronił, pod opieką naukową profesora Tadeusza Hoblera, pracę doktorską z zagadnień dyfuzyjnego ruchu masy. W tym początkowym okresie kariery naukowej zajmował się problematyką ruchu masy, w tym także rektyfikacją oraz absorpcją z reakcją chemiczną. W 1980 roku otrzymał stopień doktora habilitowanego za badania konwekcji komórkowej podczas absorpcji z reakcją chemiczną. W latach siedemdziesiątych prowadził zajęcia dydaktyczne na Politechnice Śląskiej. W latach osiemdziesiątych zajął się aktualną wówczas problematyką odsiarczania spalin, pochodzących z elektrowni węglowych, i opracował zmodyfikowaną metodę prowadzenia takiego procesu. Metoda ta została opatentowana i wdrożona w Elektrowni Rybnik.

W roku 1996 został zastępcą dyrektora instytutu do spraw naukowych i pełnił tę funkcję do 1997 roku, kiedy został desygnowany na stanowisko Prezesa Rady Ministrów.

Profesor Jerzy Buzek angażował się w działalność społeczną i polityczną. W okresie tak zwanej „Pierwszej Solidarności” w latach 1980-1981 organizował i był pierwszym przewodniczącym komórki NSZZ Solidarność w Instytucie, należał do władz krajowych NSZZ Solidarność i przewodniczył pierwszemu zjazdowi Związku w 1981 roku. W 1997 roku został premierem z ramienia Akcji Wyborczej Solidarność. Od tego czasu jego kontakty z Instytutem, chociaż oczywiście z konieczności ograniczone, trwały nadal przy różnych okazjach.

Człowiek wielkiej pracowitości i pasji, którą potrafił zarazić innych, pełen szacunku i życzliwości do drugiego człowieka. Koledzy, współpracownicy, podwładni mogli zawsze liczyć na Jego pomoc. Dobry duch Instytutu, łagodził spory, zażegnywał konflikty, a zarazem doskonały kompan na wszelkich imprezach instytutowych.

Profesor Grażyna Bartelmus

Profesor Grażyna Bartelmus jest wychowanką i wieloletnią współpracownicą profesora Andrzeja Burghardta, pod jego przewodnictwem uzyskała doktorat. Była też w obszarze inżynierii reaktorów chemicznych, w szczególności bioreaktorów, kontynuatorką prac profesora Burghardta.

Profesor Grażyna Bartelmus ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach ze specjalnością inżynieria chemiczna. Od 1969 roku podjęła pracę w zakładzie Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN w Gliwicach. W 1977 roku obroniła doktorat pod kierunkiem profesora Andrzeja Burghardta. W 1992 roku uzyskała stopień doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. W 2004 roku otrzymała tytuł profesora.

W roku 2003 została zastępcą dyrektora Instytutu do spraw naukowych, którą to funkcję pełniła do roku 2015. Od momentu uzyskania habilitacji w 1992 roku kierowała własnym zespołem badawczym. Profesor Grażyna Bartelmus przez wiele lat prowadziła również zajęcia dydaktyczne oraz badania naukowe na wyższych uczelniach, w tym na Politechnice Śląskiej i Politechnice Wrocławskiej. Jednak najdłużej była związana z Uniwersytetem Opolskim, gdzie przez wiele lat prowadziła wykłady z inżynierii reaktorów chemicznych i bioreaktorów na Wydziale Przyrodniczo-Technicznym.

Podczas pierwszego etapu swojej kariery naukowej prof. Grażyna Bartelmus zajmowała się zagadnieniami transportu masy i hydrodynamiki w reaktorach chemicznych, w szczególności we współprądowych reaktorach trójfazowych ze złożem stałym, co było przedmiotem Jej rozprawy habilitacyjnej. W późniejszym okresie zainteresowała się bioreaktorami, ze szczególnym akcentem na zagadnienia ochrony środowiska, w tym usuwania lotnych zanieczyszczeń organicznych z powietrza. Opracowane w tym celu rozwiązanie zostało opatentowane i uzyskało liczne nagrody i wyróżnienia.

Pani profesor Bartelmus była promotorem czterech obronionych doktoratów. Przez szereg lat była redaktorem naczelnym czasopisma „Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach”. Pani profesor Grażyna Bartelmus zakończyła pracę w Instytucie w 2019 roku i przeszła na emeryturę.

Została zapamiętana jako osoba dbająca o rzetelność naukową, wymagająca wobec siebie i współpracowników, ale równocześnie życzliwa i zainteresowana drugim człowiekiem. Jej wciąż żywe kontakty z byłymi współpracownikami potwierdzają trwałość nawiązanych więzi.

Profesor Andrzej Kołodziej

Profesor Andrzej Kołodziej urodził się w 1957 roku w Chorzowie, tam też zdał w 1976 roku maturę. W latach 1976-1981 studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. W 1981 roku rozpoczął pracę w Biurze Projektów i Dostaw Inwestycyjnych „Metalchem” w Gliwicach, gdzie ściśle współpracował z profesorem Andrzejem Jarzębskim nad problematyką produkcji karbidu; był to wspólny projekt Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN oraz BPiDI „Metalchem”. W 1983 roku przeniósł się do Zakładu Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN, gdzie podjął pracę w grupie problemowej zjawisk dyfuzyjnych, kierowanej przez doktora Mieczysława Jaroszyńskiego. Realizował badania dynamiki trójfazowych reaktorów przepływowych i z tego zagadnienia obronił w 1989 roku pracę doktorską, której promotorem był profesor Andrzej Burghardt. W latach dziewięćdziesiątych zajmował się badaniami energii słonecznej i kolumn wypełnionych, w tym tak zwanych wypełnień katalitycznych, stosowanych w destylacji reaktywnej. Pod koniec lat 90. rozpoczął badania strukturalnych reaktorów katalitycznych; z tej tematyki uzyskał w 2010 roku habilitację na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Opublikował ponad 100 publikacji naukowych i dwie monografie, wypromował trzech doktorów. W 2020 roku otrzymał tytuł profesora nauk inżynieryjno-technicznych. Od 2010 roku pracuje także na Wydziale Budownictwa Politechniki Opolskiej, prowadząc zajęcia z inżynierii materiałowej.

W latach 2012-2020 profesor Andrzej Kołodziej kierował w Instytucie zespołem, badającym różnorodne warianty katalitycznych reaktorów strukturalnych. W tym zespole obroniono w tym okresie dwie prace doktorskie

(plus jedną – interdyscyplinarną – na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie), a także jedną pracę habilitacyjną (dr hab. inż. Anna Gancarczyk, która obecnie kieruje zespołem).

Profesor Jerzy Skrzypek

Profesor Jerzy Skrzypek urodził się w 1942 roku. W 1964 r. ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W latach 1964-1970 był zatrudniony na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej jako asystent w Katedrze Ciężkiej Syntezy Organicznej, kierowanej przez doc. dr hab. inż. Alfreda Hopfingera. Po wydarzeniach marcowych w 1968 roku doc. Hopfinger został zwolniony i opuścił Polskę. W tej sytuacji profesor Skrzypek obronił w roku 1970 pracę doktorską pod kierunkiem doc. dr inż. Dionizego Gasztycha.

Od 1970 roku był zatrudniony w Zakładzie Inżynierii Chemicznej i Konstrukcji Aparatury PAN w Gliwicach na stanowisku adiunkta. Stopień doktora habilitowanego uzyskał w 1974 roku, a profesorem nauk technicznych został w roku 1988. Podczas pracy w Instytucie kierował zespołem zajmującym się kinetyką, termodynamiką i modelowaniem katalitycznych procesów chemicznych, w szczególności syntezą metanolu, wyższych alkoholi oraz estryfikacją. W latach 1990 – 1999 kilkakrotnie pełnił funkcję zastępcy dyrektora Instytutu do spraw naukowych.

Dorobek naukowy profesora Skrzypka to ponad 100 publikacji naukowych. Był współautorem kilku książek, spośród których wyróżnić należy monografię „Methanol Synthesis”. Był promotorem i recenzentem wielu doktoratów.

Profesor Jerzy Skrzypek zmarł po ciężkiej chorobie w 2012 roku.

Był żywo zainteresowany pracą każdego członka liczного zespołu, w codziennym kontakcie. Był osobą życzliwą i serdeczną, przy jednoczesnym zachowaniu dystansu właściwego przełożonemu.

Profesor Narcyz Mirosław Grzesik

Profesor Narcyz Mirosław Grzesik urodził się w 1953 roku w Krakowie, tam też zdał w 1973 roku egzamin dojrzałości. W 1978 roku ukończył chemię na Politechnice Krakowskiej. Pod kierunkiem prof. Skrzypka w roku 1980 obronił doktorat na Politechnice Krakowskiej, a w 1990 roku uzyskał habilitację na

Politechnice Śląskiej. Przebywał na kilkuletnim stażu naukowym w Japonii. W 1990 roku otrzymał tytuł profesora nauk technicznych.

W Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN zatrudniony został w 1991 roku, chociaż już wcześniej współpracował z Instytutem, w szczególności z profesorem Skrzypkiem. W Instytucie zajmował się głównie zagadnieniami kinetyki reakcji katalitycznych. Równocześnie pracował w Krakowie na Wydziale Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego, gdzie jego zainteresowania naukowe koncentrowały się na reologii produktów spożywczych.

Był promotorem kilku prac doktorskich w Instytucie i na Uniwersytecie Rolniczym. Kilku Jego doktorantów uzyskało stopień doktora habilitowanego. W 2019 roku przeszedł na emeryturę wobec pogarszającego się stanu zdrowia. Jako emeryt, jeszcze w 2021 roku był promotorem doktoratu, obronionego w Instytucie. Zmarł po długiej chorobie w 2023 roku. Zapamiętamy go jako człowieka niezwykle skromnego, uśmiechniętego, a przy tym wybitnie uzdolnionego naukowca.

4. ZAKOŃCZENIE

Oczywiście, przedstawiona powyżej kadra naukowa jest niekompletna. Obejmuje ona – takie bowiem założenie poczyniłem – tylko dyrektorów Instytutu oraz profesorów tytularnych, którzy uzyskali tytuł podczas wieloletniej pracy w Instytucie. Brakuje tu wielu profesorów oraz doktorów habilitowanych, którzy przeszli do innych jednostek. Większość z nich jest jednak wymieniona na rys. 5.

Dane dotyczące kariery naukowej oraz życiorysu przedstawionych tu profesorów zaczerpnąłem z akt osobowych, przechowywanych w archiwum Instytutu, a także z notatek wspomnieniowych, opublikowanych na stronie internetowej Instytutu oraz w czasopiśmie „Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN”. Chciałem tu przedstawić nie tylko oficjalny, suchy opis kariery, dokonań i zainteresowań naukowych, lecz także kilka cech osobistych, nadać „pomnikowym” postaciom wielkich profesorów bardziej ludzki charakter. Nie zawsze było to możliwe, o starszych profesorach często nikt już nie pamięta, na przykład zabrakło takich osobistych wspomnień o profesorze Tadeuszu Hoblerze. Pomogło mi wielu obecnych pracowników Instytutu, a także wielu emerytowanych, za co im serdecznie dziękuję. W kilku miejscach posłużyłem się własnymi wspomnieniami. Cóż, zupełnie niedawno byłem najmłodszym

pracownikiem naukowym, potem najmłodszym doktorem, doktorem habilitowanym, wreszcie najmłodszym profesorem, lecz teraz jestem jednym z trzech pracowników o najdłuższym w Instytucie stażu pracy. Nie napisałem takich osobistych uwag o sobie i o innych, wciąż jeszcze pracujących profesorach. Mam nadzieję, że napisze je już ktoś inny, może w artykule z okazji siedemdziesiątej rocznicy powstania Instytutu.

STOYAN NEDELTCHEV

DETERMINATION OF THE APPLICABILITY RANGE OF THE ISOTROPIC TURBULENCE THEORY IN A BUBBLE COLUMN

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

A new parameter called novel hybrid index (NHI) has been used in order to identify the U_g and Reynolds ranges of applicability of the concept for the stable equilibrium bubble diameter in a bubble column (BC). Both parameters were correlated. The stable equilibrium bubble diameter was defined on the basis of the local isotropic turbulence theory. In the case of BC operation with two aqueous solutions of 2-pentanol (0.5 and 1.0 vol. %) was found that this theory is applicable in the U_g range from 0.060 to 0.07 m/s. These conditions belong to the heterogeneous flow regime of the BC operation.

Keywords: bubble column, gauge pressure fluctuations, isotropic turbulence theory, stable equilibrium bubble diameter, new hybrid index

1. INTRODUCTION

Bubble columns (BCs) are widely used in chemical, petrochemical and biochemical industries (in the case of absorptions, oxidations, hydrogenations, chlorinations or alkylations) as well as wastewater treatment. The dispersion of gas as bubbles in a liquid is achieved by passing the gas through multiple orifices into the liquid. These gas-liquid contactors find broad applications in industry not only due to their excellent mass and heat transfer characteristics but also due to their salient advantages i.e. no moving parts (simple design), low operational cost and

ease of maintenance. BCs are characterized by complicated hydrodynamics and many factors have impact on bubbly bed behavior, including operating conditions (temperature and pressure), properties of gas and liquid, column and gas distributor shape and dimensions.

BCs operate in different hydrodynamic flow regimes (FR) which depends mostly on superficial gas velocity U_g . Another significant factor is the gas distributor type, especially in the homogeneous FR [1]. In ambient conditions three main FRs can be distinguished: (i) homogeneous (bubbly), (ii) transition and (iii) heterogeneous (churn-turbulent) [2]. All of them are characterized with different flow patterns. The FR has an influence on the interfacial area between the phases and mass and heat transfer, thus on the effectiveness of BC performance. Therefore, the FR transitions are very important for the successful BC design [3].

Since in this work the behavior of a new parameter in the heterogeneous (churn-turbulent) FR will be studied, it will be briefly characterized. In the heterogeneous FR a wide bubble size distribution, parabolic gas holdup profile and occurrence of bubble coalescence and break-up is observed. Also liquid circulation (recirculation loops) and unstable vortices might be observed. This means that the liquid is rising in the core of the column and moving down in the vicinity of walls [4]. In the churn-turbulent FR ellipsoidal (in the annulus) or spherical-cap (in the core) shapes of the bubbles are also observed and bubble rise velocity is higher. Furthermore in the homogeneous FR only “small” bubbles exist, while in the heterogeneous FR two bubble classes: “small” and “large”, co-exist in the bubbly bed [5]. Bubbles shape and size are essential for the stability of the hydrodynamic FR [6]. Occurrence of both small and large bubbles leads to a division in gas holdup, to be precise “dense” and “dilute” phase gas holdups for small and large bubbles are defined, respectively [7].

In BCs the bubble shape and the bubble size distribution can vary with time and location, which renders their hydrodynamics very complicated [8]. The unstable oscillations of the flow rate usually generate irregular flow patterns. It is very important to understand better the behavior of the gas-liquid dispersion and the impact that it has on the flow instabilities. The instabilities and irregularities in the signal are more pronounced in the heterogeneous FR. The increased U_g values promote more intensive bubble-bubble hydrodynamic interactions.

Bubble shape, motion and any rippling or deformation of the bubble interface affects the mass transfer. That is why, the correct bubble size estimation is very important for the BC operation. Most of the mixing and mass transfer calculations are based on the stable equilibrium bubble diameter d_{bE} , which is established above the equilibrium zone (usually equal to one column diameter).

The turbulence in the bubble bed controls the equilibrium bubble diameter. The local isotropic turbulence theory [9] postulates that the turbulent flow generates primary eddies, which have a wavelength or scale similar of similar magnitude to the dimensions of the main flow stream. These large primary eddies are unstable and disintegrate into smaller eddies until all their energy is dissipated by viscous flow. When the Reynolds number of the main flow flow is high, most of the kinetic energy is contained in the large eddies but nearly all of the dissipation occurs in the smallest eddies. The large eddies transfer energy to smaller eddies in all directions and the directional nature of the primary eddies is gradually lost. All eddies that are much smaller than the primary eddies are statistically independent of them and the properties of these small eddies are determined by the local energy dissipation rate per unit mass of fluid [9]. It is noteworthy that the turbulent motion of the larger eddies might be far from isotropic. The local isotropic turbulence condition exists when the fluctuating components of the velocity are equal. As mentioned above, according to this theory the smallest eddies are responsible for most of the energy dissipation. The local isotropic turbulence theory is also used in the penetration theory. In this model there is a continuous attachment and detachment of small liquid eddies (so-called micro eddies) to the gas-liquid interface. Most of the bubbles have diameters between 1.4×10^{-3} m and 6.0×10^{-3} m. In this size range the bubbles are no longer spherical and they follow a helical upward path. Viscous drag is enhanced by the vortex formation in the wake and the rise velocity remains constant within this bubble size range [10]. When the mean bubble diameter exceeds 6.0×10^{-3} m the bubbles assume a spherical-cap shape and the terminal bubble rise velocity tends to increase gradually with bubble size [10].

According to Hinze [9] and Calderbank [11] a stable equilibrium bubble diameter d_{bE} is obtained when turbulent fluctuations and surface tension forces are in balance. Viscous forces do not play a role unless the dynamic pressure fluctuations are too strong. The stable equilibrium bubble diameter is defined as follows:

$$d_{bE} = 3.48 C_D^{-0.6} \left(\frac{\sigma_L^{0.6}}{\epsilon^{0.4} \rho_L^{0.2}} \right) \quad (1)$$

Miller [10] recommends that C_D should be set equal to 8/3 since the attainment of the stable equilibrium bubble diameter requires high turbulence in the immediate vicinity of the bubble. The energy dissipation rate ϵ is expressed usually as $gU_g\rho_L$. So, when the expressions for C_D and ϵ are substituted in Eq. (1), the following final correlation for d_{bE} is obtained:

$$d_{bE} = 1.932 \left(\frac{\sigma_L^{0.6}}{(gU_g)^{0.4} \rho_L^{0.6}} \right) \quad (2)$$

In the heterogeneous FR the mean bubble diameter is independent of the orifice diameter and primarily is affected by the energy content of the liquid phase. Eq. (2) shows that due to the increasing liquid turbulence in the bubble bed, the bubble diameter decreases. In the heterogeneous FR as characteristic velocity should be used the gas velocity through the dilute phase ($U_g - U_{trans}$) [12].

The main objective of this work is to demonstrate that a new parameter (called novel hybrid index) can be correlated to the stable equilibrium bubble diameter defined in terms of the energy dissipation rate, i.e. based on the local isotropic turbulence theory [10]. In such a way the operating conditions for the applicability of this important turbulence theory in the heterogeneous FR will be identified.

2. DESCRIPTION OF THE NEW HYBRID INDEX

This dimensionless parameter has been applied to gauge pressure fluctuations. The time series (10000 points) were divided into 10 different periods consisting of 1000 points. Then, the average absolute deviation (AAD) in each period was estimated. AAD is a robust statistical estimator of the data width around the mean. It is a sum of all absolute differences $|x_j - x_{mean}|$ divided by the total number of points in the time series.

Further, the probability P_i for having such a data sequence yielding a particular AAD in each period was calculated as a ratio of the AAD in that period divided by the sum of all AAD values:

$$P_i = AAD_i / \sum_{i=1}^N AAD_i \quad (3)$$

The information amount IA_i in each period was calculated as follows:

$$IA_i = -\log(P_i) \quad (4)$$

The new hybrid index represents the following ratio:

$$NHI = |\sum_{i=1}^N IA_i - \sum_{i=1}^N AAD_i| / \sum_{i=1}^N AAD_i \quad (5)$$

At low U_g values the NHI is much higher than 1. However, at U_g values beyond 0.025 m/s it varies between 0 and 1. The NHI value characterizes the statistical non-uniformity in the measured signal. The NHI algorithm is well explained in [13].

3. EXPERIMENTAL SETUP

The measurements have been performed in a facility consisting of an air compressor, air dryer, air filter, mass flowmeter (Omega Inc., USA) and a BC facility (0.1 m in ID). Two different mixtures of deionized water (DW) and 2-pentanol (0.5 and 1.0 vol. %) were used. The column was equipped with a perforated plate gas distributor – it was equipped with 96 orifices with an ID of 1 mm. The open area was 0.96 %. The initial (clear) liquid height was set at 1.1 m.

Before every measurement the gas flow rate was pre-adjusted and then after 120 s (waiting time for flow stabilization) the signal recording started. Gauge pressure fluctuations (see Fig. 1) were recorded with a sampling interval of 33 ms (pressure transmitter PR-33X, range: 0-1 bar, Keller AG, Switzerland). The gauge pressure sensor was installed at an axial height of 0.65 m above the gas distributor. U_g values in the range of 0.055 – 0.071 m/s were studied. The aerated bed heights were measured visually by means of a ruler glued to the column's wall in order to calculate the overall gas holdups.

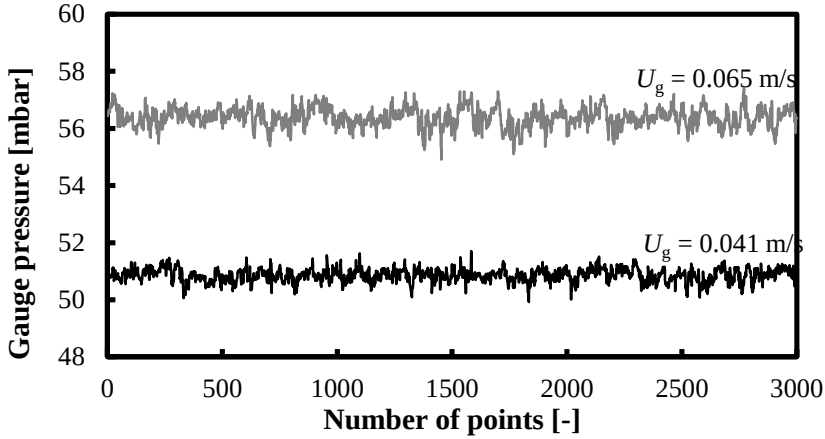


Fig. 1. Gauge pressure fluctuations in an aqueous solution of 2-pentanol (0.5 vol. %) at two U_g values

Rys. 1. Wahania ciśnienia manometrycznego w wodnym roztworze 2-pentanolu (0,5% obj.) przy dwóch wartościach U_g

4. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows that in the case of a mixture of DW and 2-pentanol (1.0 vol. %) the NHI parameter is inversely proportional to the gas velocity through the dilute phase ($U_g - U_{trans}$). This characteristic gas velocity should be used in the heterogeneous FR where large bubbles are formed [12]. The transition gas velocity U_{trans} was calculated as 0.044 m/s based on the correlation of Im et al. [14]. The exponent implies that there is a relationship between the NHI parameter and the mean (equilibrium) bubble diameter d_{bE} expressed (see Eq. 2) in terms of the Hinze's isotropic turbulence theory. It seems that NHI is proportional to the square root of d_{bE} , which means that the requirements of the isotropic turbulence theory in the ($U_g - U_{trans}$) range are met. The results in Fig. 2 imply that the Hinze's isotropic turbulence theory is applicable in the U_g range from 0.060 to 0.071 m/s. This corresponds to Reynolds numbers from 6877 to 8084. The relationship between NHI and d_{bE} means that NHI is proportional to the rise velocity V_b of the equilibrium bubble. According to Krishna et al. [14] V_b is equal to $0.71(gd_{bE})^{0.5}$.

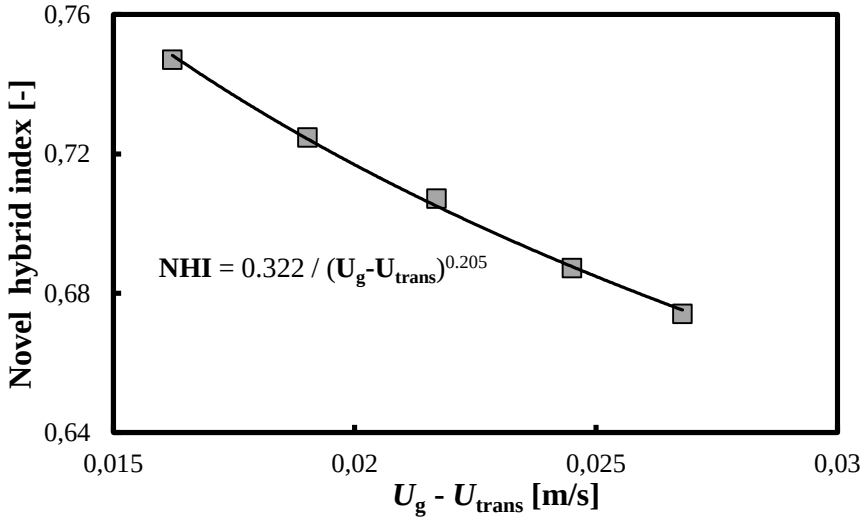


Fig. 2. Relationship between NHI and the gas velocity through dilute phase in a narrow BC operated with a mixture of DW and 2-pentanol (1.0 vol.%)

Rys. 2. Zależność indeksu NHI od prędkości gazu w fazie rozcieńczony w kolumnie barbotażowej o małej średnicy (100 mm) z mieszaniną dejonizowanej wody i 2-pentanolu (1,0% obj.)

Fig. 3 shows that the same trend between NHI and the gas velocity through the dilute phase ($U_g - U_{trans}$) is observable in the case of a lower concentration of 2-pentanol (0.5 vol. %) in DW. Again NHI is inversely proportional to $(U_g - U_{trans})$ raised to the power of 0.187, which is very close to 0.2. So, again it could be concluded that NHI is proportional to the square root of d_{bE} . The results in Fig. 3 imply that the Hinze's isotropic turbulence theory is applicable in the U_g range from 0.057 to 0.070 m/s. This corresponds to Reynolds numbers from 6603 to 8162. Similar applicability U_g range has been reported by Nedeltchev [15] based on fitting of some parameters to the length scale of micro eddies. The transition gas velocity U_{trans} was calculated as 0.046 m/s based on the correlation of Im et al. [13].

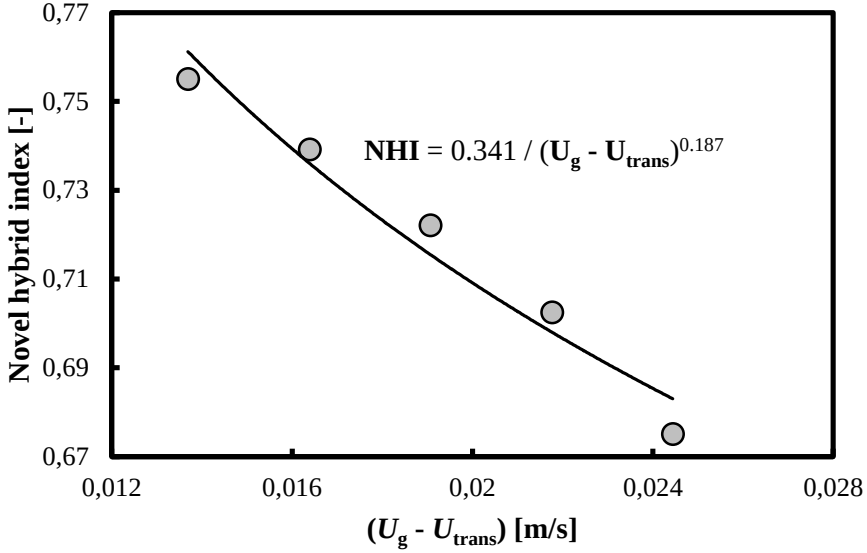


Fig. 3. Relationship between NHI and the gas velocity through dilute phase in a narrow BC operated with a mixture of DW and 2-pentanol (0.5 vol.%)
 Rys. 3. Zależność indeksu NHI od prędkości gazu w fazie rozcieńczonej w kolumnie barbotażowej o małej średnicy (100 mm) z mieszaniną dejonizowanej wody i 2-pentanolu (1,0% obj.)

Since $1/C_D$ is equal to 0.375, eventually the relationship between NHI and $(U_g - U_{trans})$ can be represented as follows:

$$NHI = \frac{1}{c_D^{1.15} (U_g - U_{trans})^{0.2}} \quad (6)$$

Eq. (2) can be rearranged as follows:

$$(U_g - U_{trans})^{0.2} = \frac{1.182 c_D^{-0.3} \sigma_L^{0.3}}{d_{bE}^{0.5} \rho_L^{0.3}} \quad (7)$$

The substitution of Eq. (7) into Eq. (6) yields:

$$NHI = \frac{0.846 d_{bE}^{0.5} \rho_L^{0.3}}{C_D^{0.85} \sigma_L^{0.3}} \quad (8)$$

So, the general conclusion of this work is that the new parameter NHI can be correlated with the stable equilibrium bubble diameter, which in turn depends on the energy dissipation rate. The latter is a sign for the applicability of the local isotropic turbulence theory. Figs. 2-3 define the (U_g - U_{trans}) ranges of applicability of that theory. The U_g and Re ranges are mentioned in the text related to each of these figures. Fig. 4 illustrates that the fit of the NHI data is quite good. All predictions fall within the $\pm 3\%$ limits.

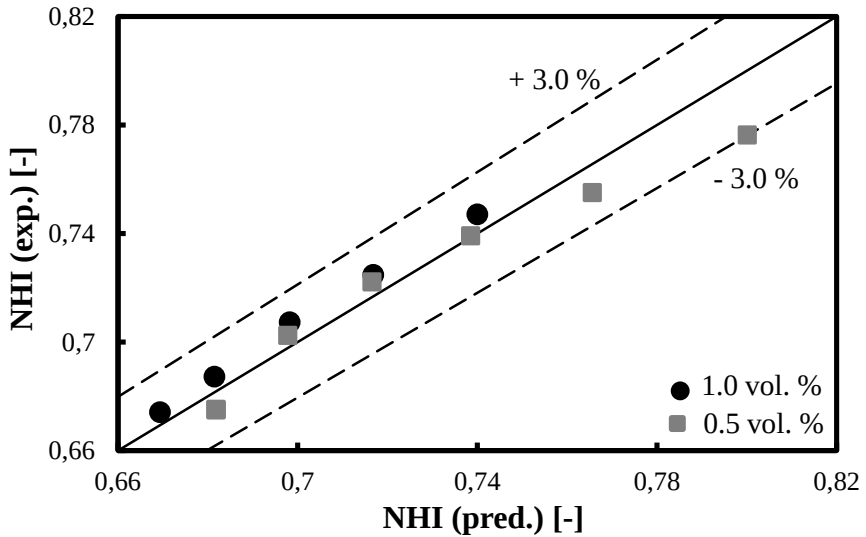


Fig. 4. Parity plot of NHI values in two different aqueous solutions of 2-pentanol
 Rys. 4. Porównanie indeksu NHI dla dwóch różnych wodnych roztworów 2-pentanolu

CONCLUSIONS

A new parameter called novel hybrid index (NHI) has been used in order to identify the U_g and Reynolds ranges of applicability of the concept for the stable equilibrium bubble diameter in a bubble column (BC). Both parameters were correlated. The stable equilibrium bubble diameter was defined on the basis of the Hinze's local isotropic turbulence theory. In the case of a BC operated with two aqueous solutions of 2-pentanol (0.5 and 1.0 vol. %) was found that this theory is applicable in the U_g range from 0.060 to 0.07 m/s. These conditions belong to the heterogeneous FR of BC operation.

SYMBOLS – OZNACZENIA

AAD	– average absolute deviation, mbars or – średnie odchylenie bezwzględne
C_D	– drag coefficient, – współczynnik oporu
d_{bE}	– stable equilibrium bubble diameter, m stabilna średnica pęcherzyka równowagi, m
g	– acceleration due to gravity, m/s^2 przyspieszenie grawitacyjne, m/s^2
IA	– information amount, bits ilość informacji, bity
N	– total number of points in time series, – łączna liczba punktów w szeregach czasowych, -
NHI	– new hybrid index, – nowy indeks hybrydowy, -
P	– probability for repetition of certain value or maximum visits in a region, – prawdopodobieństwo powtórzenia określonej wartości lub maksymalnej liczby pobytów w regionie
U_g	– superficial gas velocity, m/s prędkość gazu na całą kolumnę, m/s
U_{trans}	– transitional gas velocity, m/s przejściowa prędkość gazu, m/s
x	– point in the time series, – punkt w szeregu czasowym
x_{mean}	– mean of all points in the time series, – średnia wszystkich punktów w szeregach czasowych
V_b	– rise velocity of the equilibrium bubble, m/s

	prędkość wzrostu pęcherzyka równowagowego. m/s
z	– axial position, m położenie osiowe, m
ρ_L	– liquid density, kg/m ³ gęstość cieczy
σ_L	– liquid surface tension, N/m napężenie powierzchniowe cieczy
ϵ	energy dissipation rate, m ² /s ³ szybkość rozpraszania energii

ABBREVIATIONS – SKRÓTY

BC	– bubble column kolumna barbotażowa
DW	deionized water dejonizowana woda
FR	– flow regime reżim przepływu
ID	– inner diameter średnica wewnętrzna
PP	– perforated plate płyta perforowana

REFERENCES – PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Vial, C., Poncin, S., Wild, G., Midoux, N., 2001. A simple method for regime identification and flow characterisation in bubble columns and airlift reactors. *Chem. Eng. Process.*, 40(2), 135–151, 2001, DOI: 10.1016/S0255-2701(00)00133-1.
- [2] Nedeltchev, S., Hampel, U., Schubert, M., 2016. Investigation of the radial effect on the transition velocities in a bubble column based on the modified shannon entropy. *Chem. Eng. Res. Des.*, 115, 303–309. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.08.011.
- [3] Lucas D., Ziegenhein, T., 2019. Influence of the bubble size distribution on the bubble column flow regime. *Int. J. Multiph. Flow*, 120, 103092, DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2019.103092.
- [4] Leonard, C., Ferrasse, J.-H., Boutin, O., Lefevre, S., Viand, A., 2015. Bubble column reactors for high pressures and high temperatures operation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 100, 391–421, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.013>.
- [5] De Swart, J. W. A., Van Vliet, R. E., Krishna, R., 1996. Size, structure and dynamics of ‘large’ bubbles in a two-dimensional slurry bubble column. *Chem. Eng. Sci.*, 51 (20), 4619–4629,

DOI: 10.1016/0009-2509(96)00265-5.

- [6] Bhole, M. R., Joshi, J. B., 2005. Stability analysis of bubble columns: predictions for regime transition. *Chem. Eng. Sci.*, 60 (16), 4493–4507, DOI: 10.1016/j.ces.2005.01.004.
- [7] Krishna, R., 2000. A scale-up strategy for a commercial scale bubble column slurry reactor for fischer-tropsch synthesis. *Oil Gas Sci. Technol.*, 55 (4), 359–393, DOI: 10.2516/ogst:2000026.
- [8] Gan, Z. W., Yu, S. C. M., Law, A. W. K., 2011. Hydrodynamic stability of a bubble column with a bottom-mounted point air source. *Chem. Eng. Sci.*, 66, 5338–5356, DOI: 10.1016/j.ces.2011.07.032.
- [9] Hinze, J. O., 1955. Fundamentals of the hydrodynamic mechanism splitting in dispersion processes. *AIChE J.*, 1, 289.
- [10] Miller, 1974. Scale-Up of agitated vessels gas-liquid mass transfer. *AIChE J.*, 20, 445–453.
- [11] Calderbank, P. H., 1959. Physical rate processes in industrial fermentation, part II: mass transfer coefficients in gas-liquid contacting with and without mechanical agitation. *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, 38, 173.
- [12] Krishna, R., Urseanu, M. I., Van Baten, J. M., Ellenberger, J., 1999. Influence of scale on the hydrodynamics of bubble columns operating in the churn-turbulent regime: experiments vs. Eulerian simulations. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4903–4911.
- [13] Nedeltchev, S., Katerla, J., Basiak, E., 2022. Novel hybrid methods for identifying the main transition velocities in various bubble columns. *J. Chem. Eng. Japan*, 55, 201–206, DOI: 10.1252/jcej.2we082.
- [14] Im, H., Park, J., Lee, J. W., 2019. Prediction of main regime transition with variations of gas and liquid phases in a bubble column. *ACS Omega*, 4, 1329–1343, DOI: 10.1021/acsomega.8b02657.
- [15] Nedeltchev, S., 2023. Identification of local isotropic turbulence conditions in various bubble columns based on several reliable parameters. *Fluids*, 8, 314, <https://doi.org/10.3390/fluids8120314>.

STOYAN NEDELTCHEV

OKREŚLENIE ZAKRESU STOSOWANIA TEORII IZOTROPOWYCH TURBULENCJI W KOLUMNIE BARBOTAŻOWEJ

W celu określenia zakresów stosowalności prędkości gazu U_g i liczby Reynoldsa w koncepcji stabilnej równowagi średnicy pęcherzyków w kolumnie barbotażowej

(BC) wykorzystano nowy parametr zwany nowatorskim indeksem hybrydowym (NHI). Obydwa parametry były ze sobą skorelowane. Średnicę pęcherzyka równowagi stabilnej zdefiniowano w oparciu o teorię lokalnych turbulencji izotropowych Hinze'a. W przypadku kolumny pracującej z dwoma wodnymi roztworami 2-pentanolu (0,5 i 1,0 % obj.) stwierdzono, że teoria ta ma zastosowanie w zakresie U_g od 0,060 do 0,07 m/s. Warunki te należą do heterogenicznego reżimu przepływu w kolumnie barbotażowej.

Słowa kluczowe: kolumna barbotażowa, wahania ciśnienia manometrycznego, teoria turbulencji izotropowych, średnica pęcherzyka w równowadze stabilnej, nowy indeks hybrydowy

Received: 1.12.2023

Accepted: 15.12.2023

KATARZYNA SINDERA^{1*}, MARZENA IWANISZYN¹, MATEUSZ KORPYŚ¹,
MIKOŁAJ SUWAK¹, TADEUSZ KLESZCZ¹, ANDRZEJ KOŁODZIEJ^{1,2},
ANNA GANCARCZYK¹

OPORY PRZEPŁYWU STRUKTUR OPŁYWOWYCH

¹Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Politechnika Opolska, Wydz. Budownictwa i Architektury, ul. Katowicka 48, 45-061 Opole

W pracy przedstawiono wyniki badań oporów przepływu dla nowego rodzaju nośników katalitycznych - struktur opływowych. Wypełnienia te są strukturami krótkokanałowymi (krótkimi monolitami) o różnych kształtach przekroju poprzecznego kanałów. Innowacyjność projektu polega na uformowaniu przekroju ścianek kanałów struktur na podobieństwo profilu skrzydła samolotu. Przedstawiono wpływ długości struktury i kształtu przekroju poprzecznego jej kanałów na opory przepływu oraz porównano wyniki badań z wartościami dla monolitu i złoża usypanego.

Słowa kluczowe: struktury opływowe, struktury krótkokanałowe, opory przepływu

The paper presents flow resistance of a new type of catalytic carriers - streamlined structures. They are short-channel structures (short monoliths) of various channel cross-sectional shape. The innovation of the design is channel wall similar to the airfoil profile. The influence of the structure length and the channel cross-sectional shape on flow resistance is presented. The results are also compared with the values for monolith and packed bed.

Keywords: streamlined structures, short-channel structures, flow resistance

1. WPROWADZENIE

Reaktory z wypełnieniem monolitycznym są najczęściej stosowanymi urządzeniami w procesach związanych z ochroną powietrza atmosferycznego [1]. Podobne aparaty instalowane są w samochodach w celu oczyszczania spalin

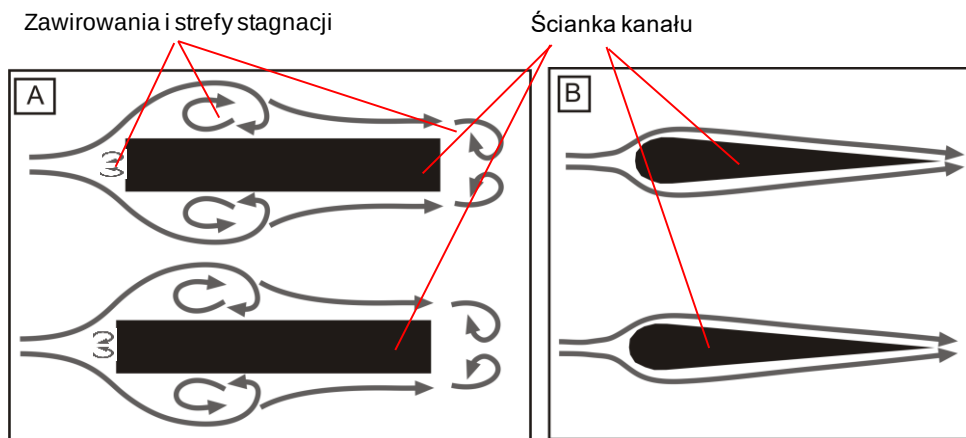
z cząstek pyłów, tlenków azotu i CO [2]. Monolity składają się z wielu długich, równoległych kanałów o różnym kształcie przekroju poprzecznego (np. kwadratowym, okrągłym lub sinusoidalnym). Na powierzchni kanałów naniesione są katalizatory reakcji chemicznych. Pożądaną cechą wypełnienia katalitycznego jest duża powierzchnia właściwa, S_v , umożliwiająca osadzenie dużej ilości fazy aktywnej; dla monolitów osiąga ona $4000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ [3]. Pozytywną cechą tych struktur są niewielkie opory przepływu; ich wadą jest niewielka intensywność wymiany ciepła i masy pomiędzy powierzchnią nośnika a przepływającym płynem.

Jedną z możliwości udoskonalenia monolitycznych wypełnień katalitycznych wynika z teorii rozwijającego się przepływu laminarnego [4]. Na wlocie do kanału monolitu profile prędkości, temperatury i stężenia są płaskie. Transport ciepła i pędu zachodzi w tym rejonie przez cienką warstwę przyścienną i jest stosunkowo intensywny. Jest to tzw. przepływ laminarny rozwijający się. Siły tarcia lepkiego powodują w głębi kanału formowanie się parabolicznych profili prędkości płynu: największą prędkość płyn osiąga w osi kanału, na jego ściankach prędkość jest równa zero. Podobnie kształtują się profile temperatury i stężenia reagentów w wyniku przewodzenia ciepła i dyfuzji molekuł reagentów. Taki przepływ nosi nazwę rozwiniętego przepływu laminarnego; intensywność transportu ciepła i masy zmniejsza się w wyniku zwiększenia grubości warstwy przyściennej w porównaniu do przepływu rozwijającego się. Wypełnienie monolityczne cechuje się małymi wartościami współczynników transportu ciepła i masy ze względu na fakt, że rozwinięty przepływ laminarny występuje na przeważającej długości kanału. Znaczne skrócenie długości kanałów, L , zwiększające udział rozwijającego się przepływu laminarnego w wypełnieniu katalitycznym, prowadzi do wzrostu wartości liczb Nu/Sh struktury. Idea ta została opracowana przez Kołodzieja i wsp. [5–6]. Nowy rodzaj geometrii został określony jako struktura krótkokanałowa. Skróceniu długości kanałów towarzyszy wzrost jednostkowych oporów przepływu wypełnienia $\Delta P/L$, jest on jednak akceptowalny, biorąc pod uwagę pozostałe korzyści. Zwiększone wartości współczynników transportu ciepła i masy struktur krótkokanałowych, w porównaniu do długich monolitów, zostały potwierdzone za pomocą badań eksperymentalnych opisanych w pracach [7–12].

W przytoczonych powyżej pracach opisano również wpływ kształtu przekroju poprzecznego kanałów na opory przepływu i właściwości transportowe struktur krótkokanałowych. Zgodnie z rozważaniami przedstawionymi w pracy [12],

najbardziej korzystnymi oporami przepływu oraz wartościami współczynników transportu ciepła cechuje się nośnik o sześciokątnym, a następnie kwadratowym i trójkątnym kształcie przekroju poprzecznego kanałów.

Kolejna możliwość modyfikacji kształtu nośnika jest związana ze zmniejszeniem inercyjnych oporów przepływu. Występowanie oporów lepkich wynika z działania wspomnianych już sił tarcia lepkiego. Opory inercyjne powstają, gdy cząsteczki płynu napotykają na swojej drodze przeszkodę, która spowoduje zmianę toru ich ruchu. Przykładowo, zawirowania i strefy stagnacji tworzą się podczas przepływu przez kanał monolitów oraz struktur krótkokanałowych, których ścianki charakteryzują się prostokątnym kształtem przekroju poprzecznego. Przepływ ten przedstawiono na Rys. 1A. Zmniejszeniu zawirowań sprzyja wprowadzenie do geometrii elementów o opływowym kształcie, np. wzorowanym na profilu skrzydła samolotu [13]. Nadanie przekrojowi poprzecznemu ścianek kanałów kształtu zbliżonego do profilu skrzydła samolotu powinno wpłynąć na zmniejszenie inercyjnych oporów przepływu, w porównaniu do struktury o prostych krawędziach (zob. Rys. 1B).



Rys. 1. Przepływ przez kanał struktury krótkokanałowej o: A - prostych, B - opływowych krawędziach [13]

Fig. 1. Flow through the channel of a short-channel structure with: A - sharp, B - streamlined edges [13]

W niniejszej pracy opisano badania oporów przepływu struktur krótkokanałowych o opływowym kształcie przekroju poprzecznego ścianek kanałów, o różnych kształtach przekrojów poprzecznych kanałów. Geometrie te w dalszej części pracy będą określane jako "struktury opływowe".

2. METODYKA POMIAROWA

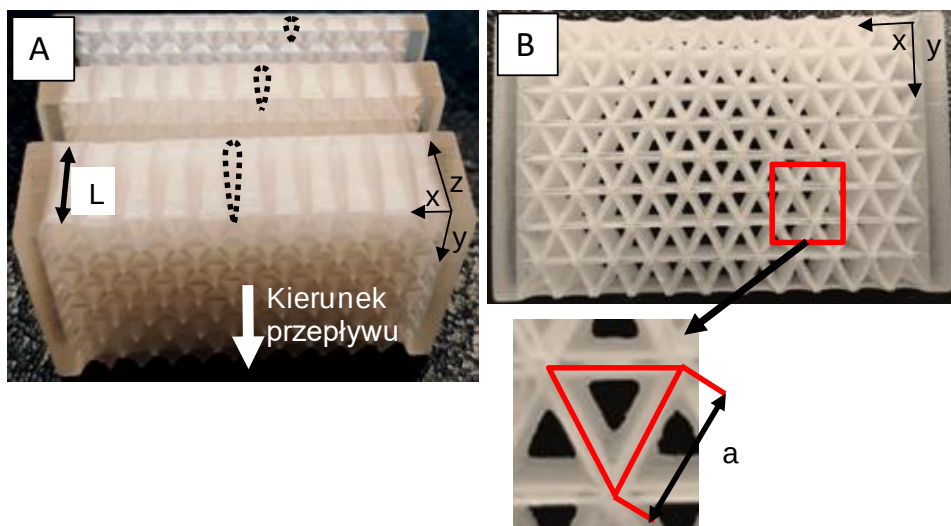
2.1. TESTOWANE STRUKTURY

Badaniom eksperymentalnym poddano struktury opływowe o kwadratowym, sześciokątnym i trójkątnym przekroju poprzecznym kanałów, o długościach, L , 3, 6 i 12 mm. Nośniki scharakteryzowano w Tabeli 1.

Tabela 1. Badane struktury - rodzaje i wymiary charakterystyczne

Table 1. Structures studied - types and characteristic dimensions

Struktura	Kształt przekroju poprzecznego kanałów	L , mm	ε	S_v , $m^2 \cdot m^{-3}$
SKw3	kwadrat	3	0,708	924,81
SKw6		6	0,708	867,47
SKw12		12	0,708	847,74
SHex3	sześciokąt foremny	3	0,708	925,29
SHex6		6	0,708	867,61
SHex12		12	0,708	848,36
STri3	trójkąt równoboczny	3	0,533	1387,01
STri6		6	0,533	1294,71
STri12		12	0,533	1262,74



Rys. 2. Zdjęcia przykładowych testowanych struktur: A - widok od góry, B - widok od tyłu

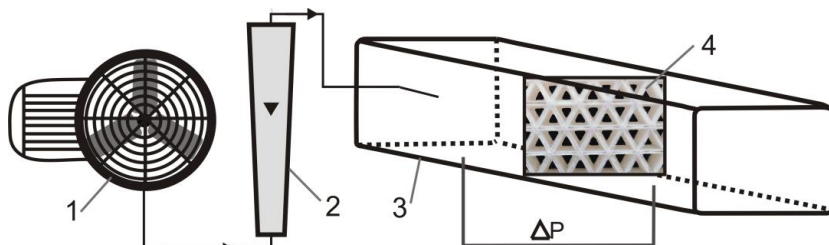
Fig. 2. Examples of tested structures: A - top view, B - back view

Zdjęcia przykładowych struktur zaprezentowano na Rys. 2, linią przerywaną zaznaczono na fotografii opływowy kształt przekroju poprzecznego ścianek kanałów. Symbolem a na Rys. 2, oznaczono długość boku kanału struktury (mierzonego wzdłuż osi ścianki kanału). Niezależnie od kształtu przekroju poprzecznego kanałów, dla wszystkich struktur $a = 4$ mm. Nośniki wytworzono w Katedrze Technologii Laserowych, Automatyzacji i Organizacji Produkcji Politechniki Wrocławskiej, metodą "polyjet" na urządzeniu Eden 350 (Objet) z tworzywa sztucznego FullCure.

2.2. APARATURA POMIAROWA

Badania oporów przepływu przeprowadzono dla każdej ze struktur oddzielnie, za pomocą aparatury pomiarowej, której schemat przedstawiono na Rys. 3. W czasie eksperymentów prędkość powietrza w_0 regulowana była w zakresie $\sim 0,7 - 11 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Zastosowano reaktor o prostokątnym kształcie przekroju poprzecznego, o wymiarach części testowej 45×30 mm. Badane struktury umieszczano prostopadle do kierunku przepływu powietrza. Opory przepływu mierzono za

pomocą elektronicznego przetwornika różnicy ciśnień oraz mikromanometru Recknagla.

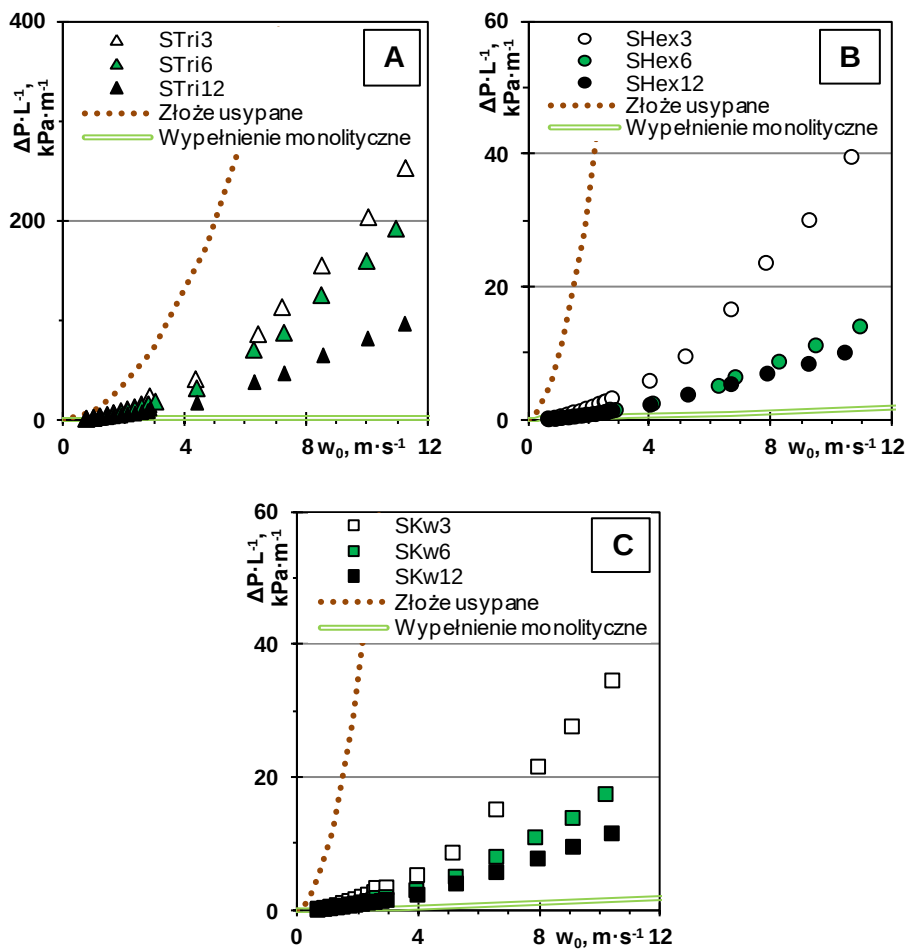


Rys. 3. Aparatura pomiarowa: 1 - sprężarka, 2 - rotametr, 3 - reaktor, 4 - testowana struktura

Fig. 3. Experimental setup: 1 - blower, 2 - rorameter, 3 - reactor, 4 - tested structure

3. WYNIKI

Wielkość oporów przepływu struktur krótkokanałowych zależy od długości nośników oraz kształtu przekroju poprzecznego ich kanałów [7,14]. Czynniki te wpływają również na spadki ciśnień struktur opływowych, co przedstawiono na Rys. 4. Jednostkowe opory przepływu testowanych struktur zazwyczaj maleją ze wzrostem długości wypełnień. Wyjątek stanowią struktury o sześciokątnym kształcie przekroju poprzecznego kanałów o długości 6 i 12 mm, o zbliżonych do siebie oporach przepływu (Rys. 4). Wpływ kształtu przekroju poprzecznego kanału jest najbardziej widoczny dla struktur o kształcie trójkątnym. W przypadku struktur o tej samej długości spadki ciśnienia dla wypełnień o trójkątnym kształcie przekroju poprzecznego kanałów są znacznie większe, niż dla pozostałych testowanych struktur. Różnice te rosną ze wzrostem prędkości pomiarowej, w_0 , i wynikają prawdopodobnie ze znacząco mniejszej porowatości (wolnej objętości) struktur o kształcie trójkątnym w porównaniu do pozostałych wypełnień (Tabela 1). Spadki ciśnienia dla struktur o sześciokątnym i kwadratowym kształcie przekroju są porównywalne w całym zakresie prędkości przepływu.



Rys. 4. Wpływ długości struktury na opory przepływu dla struktur o przekroju poprzecznym:

A - trójkątnym, B - sześciokątnym, C - kwadratowym

Fig. 4. The influence of structure length on flow resistance for structures of: A - triangular, B - hexagonal, C - square cross-sectional shape

Otrzymane wyniki porównano z wartościami dla konwencjonalnych wypełnień: złoża usypanego oraz monolitu. Dla złoża usypanego zastosowano korelację Erguna [15] (równanie 1), a dla wypełnienia monolitycznego równanie Hawthorna [16] (równanie 2) oraz Darcy-Weisbacha (równanie 3):

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{\eta \cdot w_0 \cdot (1 - \varepsilon)^2}{D_p^2 \cdot \varepsilon^3} + 1,75 \cdot \frac{\rho \cdot w_0^2 \cdot (1 - \varepsilon)}{D_p \cdot \varepsilon^3} \quad (1)$$

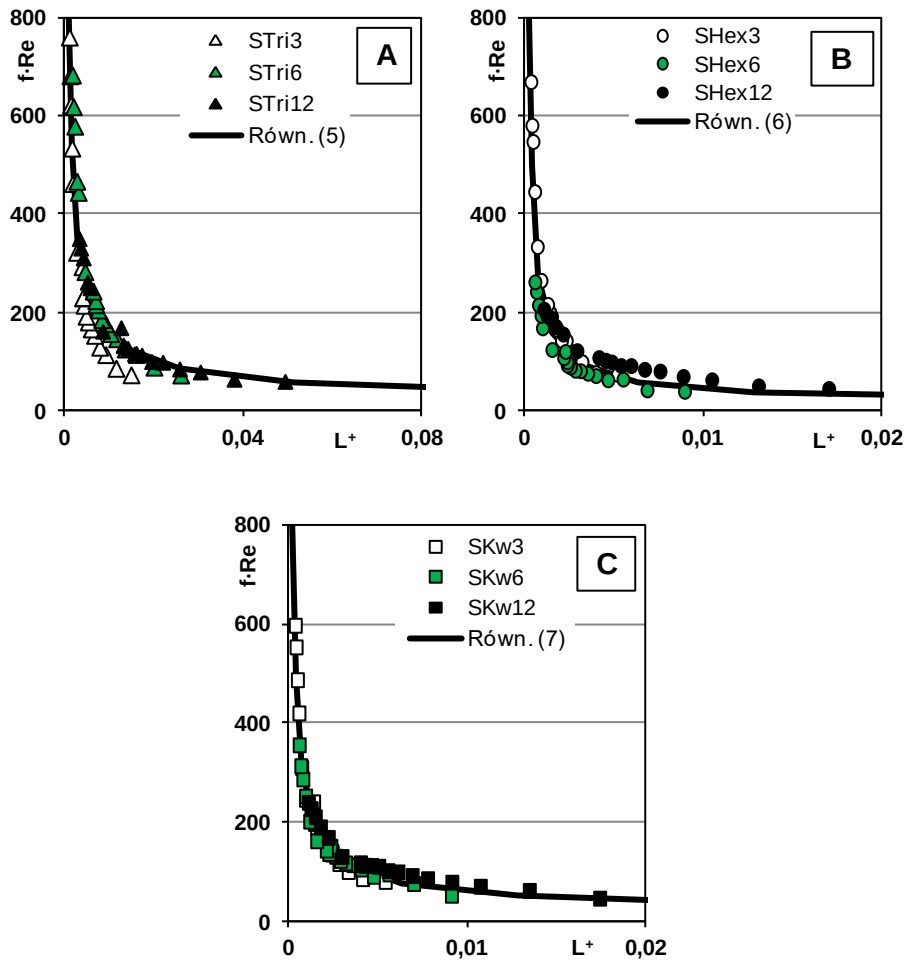
$$(f \cdot Re) = (f \cdot Re)_{fd} \left(1 + \frac{0,045}{L^+}\right)^{0,5} \quad (2)$$

$$\frac{\Delta P}{L} = 2f \frac{\rho w_0^2}{\varepsilon^2 d} \quad (3)$$

Zastosowano wypełnienia konwencjonalne o powierzchni właściwej zbliżonej do testowanych struktur opływowych: monolit 50 cpsi ($S_v = 917 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, $\varepsilon = 0,68$ [17]) o kanałach o kwadratowym kształcie przekroju poprzecznego, $L = 0,2 \text{ m}$, oraz złożę usypane o średnicy ziaren 3 mm ($S_v = 1220 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, $\varepsilon = 0,39$ [18]). W całym testowanym zakresie pomiarowym prędkości w_0 opory przepływu dla struktur opływowych są mniejsze niż dla złoża usypanego. Dla $w_0 < 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ spadki ciśnień struktur opływowych są zbliżone do monolitu, dla większych prędkości gazu testowane struktury cechują się większymi oporami przepływu. Równania literaturowe dla wypełnień monolitycznych i krótkokanałowych, często przedstawiają opory przepływu jako iloczyn współczynnika oporu hydrodynamicznego Fanninga i liczby Reynoldsa ($f \cdot Re$) w funkcji L^+ :

$$f \cdot Re = (f \cdot Re)_{fd} + b \cdot (L^+)^c \quad (4)$$

Wyniki eksperymentalne skorelowano stosując tą samą zależność. Wartości dla struktur o tym samym kształcie przekroju poprzecznego kanałów nakładają się na siebie (Rys. 5). Skorelowano je więc za pomocą wspólnego równania. Wartości współczynników b i c oraz $(f \cdot Re)_{fd}$ przedstawiono w Tabeli 2. Równania te dobrze opisują wyniki eksperymentalne, średni błąd względny nie przekracza 19 %.



Rys. 5. ($f \cdot Re$) vs. L^+ dla struktur opływowych o: A - trójkątnym B - sześciokątnym,

C - kwadratowym kształcie przekroju poprzecznego kanałów

Fig. 5. ($f \cdot Re$) vs. L^+ for streamlined structures of: A - triangular, B - hexagonal,

C - square channel cross-sectional shape

Tabela 2. Stałe $(f \cdot Re)_{fd}$, b i c w równaniu (4) oraz wartości średnich błędów względnych
 Table 2. Constants $(f \cdot Re)_{fd}$, b i c in equation (4) and average relative errors

Kształt przekroju poprzecznego struktury opływowej	$(f \cdot Re)_{fd}$	b	c	Średni błąd względny, e_y
trójkąt	13,333	5,1845	-0,7176	14%
sześciokąt	15,054	0,5140	-0,8748	19 %
kwadrat	14,227	1,4207	-0,7439	10 %

WNIOSKI

- Nowy rodzaj nośników katalitycznych - tzw. struktury opływowe charakteryzują się znacznie mniejszymi oporami przepływu w porównaniu do złoża usypanego oraz zbliżonymi lub nieco większymi spadkami ciśnień do wypełnienia monolitycznego.
- Na opory przepływu struktur opływowych wpływa długość struktury oraz kształt przekroju poprzecznego jej kanałów. Jednostkowe spadki ciśnień tego rodzaju struktur zazwyczaj maleją ze wzrostem długości struktury. Widoczny jest również wpływ kształtu przekroju poprzecznego kanałów: struktury o trójkątnym kształcie cechują się większymi oporami przepływu niż struktury o kształcie sześciokątnym i kwadratowym, które wykazują podobne wartości $\Delta P/L$ w całym zakresie prędkości w_0 .

OZNACZENIA – SYMBOLS

d	- średnica hydrauliczna kanału, m, $= 4\epsilon \cdot S_v^{-1}$ hydraulic channel diameter
D_p	- średnica ziarna, m grain diameter
e_y	- błąd względny $= \frac{ y_{exp} - y_{kor} \cdot 100\%}{y_{exp}}$ relative error
f	- współczynnik oporów Fanninga Fanning friction factor
L	- długość kanału, m channel length

L^+	- bezwymiarowa długość kanału dla przepływu rozwijającego się hydrodynamicznie, = $L \cdot Re^{-1} \cdot d^{-1}$ dimensionless length for the hydrodynamic entrance region
ΔP	- spadek ciśnienia, Pa pressure loss
Re	- liczba Reynoldsa, = $w_0 \cdot d \cdot \rho \cdot \eta^{-1} \cdot \varepsilon^{-1}$ Reynolds number
S_v	- powierzchnia właściwa, $m^2 \cdot m^{-3}$ specific surface area
w_0	- prędkość średnia płynu (liczona na przekrój pustego aparatu), $m \cdot s^{-1}$ superficial fluid velocity
ε	- porowatość porosity
η	- dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s dynamic viscosity
ρ	- gęstość, $kg \cdot m^{-3}$ density

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

exp	- wartość eksperymentalna experimental value
fd	- wartość dla przepływu laminarnego rozwiniętego value for developed laminar flow
kor	- wartość obliczona na bazie równania korelacyjnego value calculated based on the correlation equation

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Avila P., Montes M., Miro E. E., 2005. Monolithic reactors for environmental applications - A review on preparation technologies. Chem. Eng. J., 109(1-3). DOI: 10.1016/j.cej.2005.02.025.
- [2] Heck R.M., Farrauto R.J., 2001. Automobile exhaust catalysts. Appl. Catal., A, 221(1-2), 443-457. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00818-3.
- [3] Kołodziej A., Łojewska J., 2005. Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion. Catal. Today., 105(3-4), 378-384. DOI:10.1016/j.cattod.2005.06.029.
- [4] Shah R.K., London A.L., 1978. Laminar flow forced convection in ducts, Academic Press, New York. DOI:10.1016/B978-0-12-020051-1.50015-2.
- [5] Kołodziej A., Łojewska J., 2007. Short-channel structured reactor for catalytic combustion: Design and evaluation. Chem Eng Process., 46(7), 637-648. DOI:10.1016/j.cep.2006.08.009.

-
- [6] Kołodziej A., Łojewska J., Ochońska J., Łojewski T., 2011. Short-channel structured reactor: Experiments versus previous theoretical design. *Chem Eng Process.*, 50(8), 869-876. DOI:10.1016/j.cep.2011.05.003.
- [7] Iwaniszyn M., Ochońska J., Gancarczyk A., Jodłowski P. J., Knapik A., Łojewska J., Janowska-Renkas E., Kołodziej A., 2013. Short-Channel Structured Reactor as a Catalytic Afterburner, *Top. Catal.*, 56(1-8), 273-278. DOI:10.1007/s11244-013-9966-8.
- [8] Iwaniszyn M., Ochońska J., Jodłowski P. J., Łojewska J., Kołodziej A., 2012. Very short monoliths of triangular cross-sectional channel shape for fast catalytic reactions, *Przemysł Chemiczny* 91(7), 1435-1438.
- [9] Kołodziej A., Łojewska J., Iwaniszyn M., Jodłowski P. J., Ochońska J., Rogulska A., Gancarczyk A., Matuszek-Chmuruwska A., 2012. Mass transfer and flow resistance for sinusoidal short-channel catalytic internals, *Przemysł Chemiczny*, 91(10), 2074-2078.
- [10] Sindera K., Iwaniszyn M., Jodłowski P. J., 2021. Momentum Transfer in Short-Channel Structures of Hexagonal Channel Cross-Section Shape: Experiments vs. CFD, *Catalysts*, 11(9). DOI:10.3390/catal11091036.
- [11] Kołodziej A., Łojewska J., Łojewski T., Iwaniszyn M., 2011. Short-channel structures of triangular cross-section, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 54(15-16), 3291-3295. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.03.058.
- [12] Iwaniszyn M., Jodłowski P. J., Sindera K., Gancarczyk A., Korpyś M., Jedrzejczyk R.J., Kołodziej A., 2021. Entrance effects on forced convective heat transfer in laminar flow through short hexagonal channels: Experimental and CFD study. *Chem. Eng. J.*, 405, 18. DOI:10.1016/j.cej.2020.126635.
- [13] Schlichting H., 1979. *Boundary-Layer Theory*, 7th edition, New York, McGraw-Hill
- [14] Iwaniszyn M., Piątek M., Gancarczyk A., Jodłowski P. J., Łojewska J., Kołodziej A., 2017. Flow resistance and heat transfer in short channels of metallic monoliths: Experiments versus CFD. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 109, 778-785. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.02.019.
- [15] Ergun, S. 1952. Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* 48(2), 89-94.
- [16] Hawthorn R.D., 1974. Afterburner catalysis-effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface, *AIChE Symp. Ser.*, 428-438.
- [17] Williams J.L., 2001. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal. Today.*, 69(1-4), 3-9. DOI:10.1016/s0920-5861(01)00348-0.
- [18] Saroha A.K., Nigam K.D.P., 1996. Trickle bed reactors, *Rev. Chem. Eng.*, 12(3-4), 207-347. DOI:10.1515/revce.1996.12.3-4.207.

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

FLOW RESISTANCE OF STREAMLINED STRUCTURES

Monolithic reactors are the most frequently used atmospheric air protection devices, e.g. in cars as catalytic car converters. Monolithic carriers have many advantages, such as low flow resistance and large specific surface area. However, their heat/mass transport coefficients (Nusselt/Sherwood numbers) are low compared to other catalytic carriers, e.g. packed bed. This is the reason why research is being carried out on improving the transport properties of monoliths (increasing their Nu/Sh numbers) by modifying their geometry. One of the possibilities of such modifications is to significantly shorten the length of the channels. Monoliths are characterized by low values of heat and mass transport coefficients because the majority of the length of the channels has developed laminar flow. Significantly shortening the length of the channels increases the share of developing laminar flow. In this flow, heat/mass exchange occurs more efficiently because energy/mass is exchanged through a thinner boundary layer than in the case of developed flow. Significantly shortened monoliths are called short-channel structures. Another possibility of modifying the short-channel structure geometry is to change the shape of the cross-section of the channels. The most favorable flow resistance and heat transport coefficient values are characterized by a carrier with a hexagonal, then square and triangular shape of the channel cross-section. Geometry modifications may also focus on increasing the share of viscous flow resistances compared to inertial ones. When the fluid flows through the reactor, two types of resistance are generated: viscous (related to the action of viscous friction forces) and inertial (related to the occurrence of vortices and stagnation zones). In the case of short-channel structures, vortices and stagnation zones are observed both in the inlet and outlet parts of the carrier channel. The introduction of streamlined elements into the carrier geometry should positively reduce inertial flow resistance. Therefore, in the research described in this paper, carriers, short-channel structures with walls having a streamlined shape modeled on the profile of an aircraft wing, were examined. Structures manufactured in three length variants: 3, 6 and 12 mm, with three different channel cross-section shapes: square, hexagonal and triangular. The tests were carried out in the range of

interstitial gas velocity $w_0 \sim 0,7 - 11 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. The influence of the structure length and cross-sectional shape on pressure drops was investigated. Additionally, the experimental results were compared with the values for conventional catalytic carriers: monolith and packed bed. The flow resistance of wing structures usually decreases as the length of the structure increases. The exception are structures with a hexagonal cross-section of channels with a length of 6 and 12 mm, in which the generated flow resistances are similar to each other. The influence of the shape of the channel cross-section is most visible for triangular structures. For structures of the same length, the pressure drops for structures with a triangular cross-sectional shape of the channels are higher than for the other structures. These differences increase with increasing flow velocity. Pressure drops for structures with hexagonal and square cross-section shapes are comparable over the entire w_0 range. In the entire tested velocity range, the flow resistance for streamlined structures is lower compared to the packed bed. For $w_0 < 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, the flow resistance of the streamlined structures is close to the monolith, for higher gas velocities the tested structures are characterized by higher pressure drop.

Received: 26.10.2023

Accepted: 1.12.2023

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN*, ŁUKASZ HAMRYSZAK,
ANNA PAWLACZYK-KUREK, JOLANTA JASCHIK,
KRZYSZTOF GOSIEWSKI, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS,
MAREK TAŃCZYK

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI SEPARACYJNYCH MATERIAŁÓW MEMBRANOWYCH WYTWORZONYCH NA BAZIE TLENKU POLIFENYLU ORAZ BEZWODNIKA DIFTALOWEGO I DIAMINY NA POTRZEBY PROCESU ROZDZIELANIA BIOGAZU

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

Wyznaczono współczynniki przepuszczalności składników biogazu (CH_4 i CO_2) dla dwóch membran, wykonanych odpowiednio z tlenku polifenylu (PPO 70) oraz bezwodnika diftalowego i diaminy AE 55). Badania prowadzono dla czystych gazów i ich mieszanin w płaskich membranach polimerowych. Stwierdzono, że dla obu membran lepiej permeującym gazem jest CO_2 . Współczynnik permeacji tego gazu wyniósł 150 barrerów dla PPO 70 oraz 162,6 barrera dla AE 55, a idealny współczynnik rozdziału ($\alpha^*_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$), odpowiednio 2,46 i 6,3.

Słowa kluczowe: separacja membranowa, biogaz, biometan

1. WPROWADZENIE

Plany dekarbonizacji Europy, minimalizowania emisji gazów cieplarnianych oraz rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym wraz z trendem waste-to-energy prowadzą do zwiększenia zapotrzebowania na gaz i zieloną energię. Biorąc pod uwagę obecną trudną sytuację geopolityczną na świecie, Europejski Zielony Ład i związaną z nim Strategię Ograniczenia Emisji Metanu, wydaje się, że biogazownie i biometanownie powinny odegrać istotną rolę w transformacji energetycznej Unii

* ✉ ajcygan@iich.gliwice.pl

Europejskiej. Według Europejskiego Stowarzyszenia Biogazu, biometan może pokryć do 2050 r. 30-40% zapotrzebowania UE na gaz. W Europie obserwuje się ciągły wzrost liczby instalacji produkujących biometan – pod koniec 2022 r. było ich 1067 [1]. Potencjał energetyczny polskiego sektora rolno-spożywczego w zakresie wytwarzania biogazu szacuje się na ponad 7,8 mld m³ rocznie [2]. Jednak rynek biometanu w Polsce dopiero zaczyna się rozwijać. Wynika to zarówno z braku odpowiednich regulacji prawnych, jak i dostępności gotowych, rodzimych rozwiązań układów do uszlachetniania biogazu do biometanu, dostosowanych do polskich warunków (rodzaju substratów użytych do produkcji biogazu czy wielkości instalacji). Sektor biometanowy powinien stać się, jak najszybciej, zauważalnym elementem w całokształcie zmian w zakresie pozyskiwania energii w naszym kraju. Wypracowanie własnych rozwiązań krajowych może stanowić istotny impuls dla zrównoważonego rozwoju gospodarczego, a rodzima mikroinstalacja do produkcji biometanu z biogazu wytworzonego na bazie odpadów rolniczych lub komunalnych byłaby innowacyjnym produktem, który wpisuje się w Krajowe Inteligentne Specjalizacje.

Procesy membranowe w kontekście uszlachetniania biogazu są intensywnie badane od dekady i znalazły już praktyczne zastosowanie w dużych instalacjach o wydajności liczonej w setkach bądź nawet tysiącach m³/h biogazu, pracujących pod ciśnieniem wyższym niż 1 MPa [3–5]. W przypadku mniejszej skali, charakterystycznej dla warunków polskich, efektywność energetyczna i ogólna opłacalność inwestycji może być trudniejsza do osiągnięcia.

Właściwe zaprojektowanie procesu separacji membranowej powinno opierać się na dokładnej znajomości charakterystyki membrany, czyli uzyskiwanych na niej współczynników przepuszczalności i selektywności [6]. Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było określenie właściwości separacyjnych materiałów membranowych pozyskanych z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze w kontekście prac nad rodzimą technologią uzdatniania biogazu do biometanu. Dostępne dane literaturowe dotyczące transportu składników mieszaniny CO₂/CH₄ wskazują na znaczne rozbieżności między współczynnikami przepuszczalności czystych gazów i tych samych gazów występujących w mieszaninie [6–10]. W związku z tym wyznaczono eksperymentalnie współczynniki przepuszczalności czystego metanu i ditlenku węgla oraz przeprowadzono badania separacji mieszanin gazowych CO₂/CH₄ dla

różnych stężeń CH_4 (40-60% obj.) i dla różnych natężeń przepływu (60-130 ml/min). Badania przeprowadzone zostały w instalacji membranowej z płaską membraną filtracyjną według ogólnej metodologii stosowanej w przypadku komercyjnych modułów membranowych.

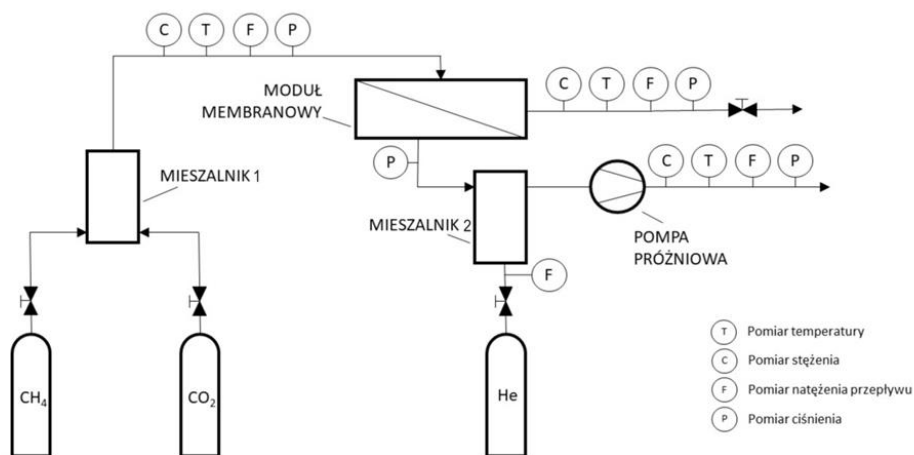
2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Badania permeacyjne przeprowadzono w instalacji badawczej, której schemat przedstawiono na rys. 1.

Moduł membranowy zasilano z butli gazami czystymi (CH_4 , CO_2). Gazy z butli pobierano przez zawory regulacyjne i następnie poprzez mieszalnik 1 wprowadzano do modułu membranowego. Mieszalnik 1 stanowiła metalowa kolumna o średnicy 2 cm i wysokości 50 cm. Po stronie permeatu zastosowano pompę próżniową oraz dodatkowo wprowadzono hel, jako gaz nośny permeatu. W tym celu do mieszalnika 2, o średnicy 2 cm i wysokości 19 cm, wprowadzana była znana ilość helu oraz permeat. Obydwa mieszalniki były wypełnione szklanymi kulkami o średnicy 5 mm. W badaniach uzyskiwano próżnię rzędu 20 mbar (abs).

W czasie badań transportowych mierzono i kontrolowano natężenie przepływu, ciśnienie i temperaturę w strumieniu zasilającym, retentacie i permeacie, oraz natężenie przepływu helu zastosowanego jako gaz nośny permeatu. Stężenia składników gazu zasilającego, retentatu i permeatu w badaniach separacji mieszanin mierzono przy wykorzystaniu chromatografu gazowego firmy Varian. Badania transportowe czystych gazów prowadzono przy natężeniu przepływu gazu zasilającego równym ok. 40 ml/min, transmembranowej różnicy ciśnień z zakresu 1,7-7,5 bar (abs) i temperaturze gazu w granicach 19-21°C. Natomiast badania procesu separacji mieszanin CO_2/CH_4 prowadzono dla natężeń przepływu gazu zasilającego wynoszących 60, 100 i 130 ml/min, przy stałej transmembranowej różnicy ciśnień równej ok. 7 bar (abs), temperaturze gazu wynoszącej 20-22°C i stężeniu metanu równym 40, 50 i 60% obj. W ditlenku węgla. Po każdym cyklu pomiarowym instalacja była przepłukiwana czystym azotem. Do modułu membranowego doprowadzano wtedy 50 ml/min azotu pod ciśnieniem ok. 2 bar (abs). Płukanie prowadzono przez 20-30 minut. Miało ono na celu zabezpieczenie membrany przed wystąpieniem ewentualnych niepożądanych

procesów prowadzących do zmiany właściwości badanego materiału, takich jak spęcznienie czy plastyfikacja.

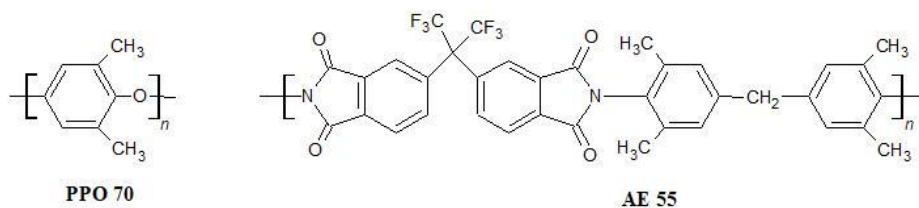


Rys. 1. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej

Fig. 1. Experimental set-up

Do pomiaru natężenia przepływu gazu zasilającego, retentatu, permeatu i helu (jako gazu nośnego) użyto przepływomierzy DFM27 (0–200 ml/min; 0–50 ml/min i 0–20 ml/min) firmy Aalborg o dokładności $\pm 1\%$ zakresu pomiarowego. Ciśnienie mierzono za pomocą przetworników ciśnienia (Cole-Parmer seria P) z dokładnością do 0,1 psi, a do pomiaru temperatury użyto przetwornika Cole-Parmer Digi-Sense, który zapewniał dokładność 0,1°C.

W badaniach wykorzystano płaskie membrany polimerowe, które zostały zsyntezowane w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Jedna z membran oznaczona jako PPO 70 wykonana jest z dostępnego na rynku tlenku polifenylenu: [poly(2,6-dimetylo-1,4-tlenek fenylenu)], a druga membrana AE 55 wytworzona została na bazie dibenzodnia 4,4'-(heksafluoroizopropylideno) diftalowego (6FDA) oraz diaminy: 4,4'-metylobis(2,6-dimetyloanilina). Wzory półstrukturalne polimerów użytych do wytworzenia badanych membran przedstawiono na rys. 2. Obie membrany miały powierzchnię czynną równą 58 cm² oraz grubość 85 μm.



Rys. 2. Wzory półstrukturalne polimerów wykorzystywanych w badaniach doświadczalnych

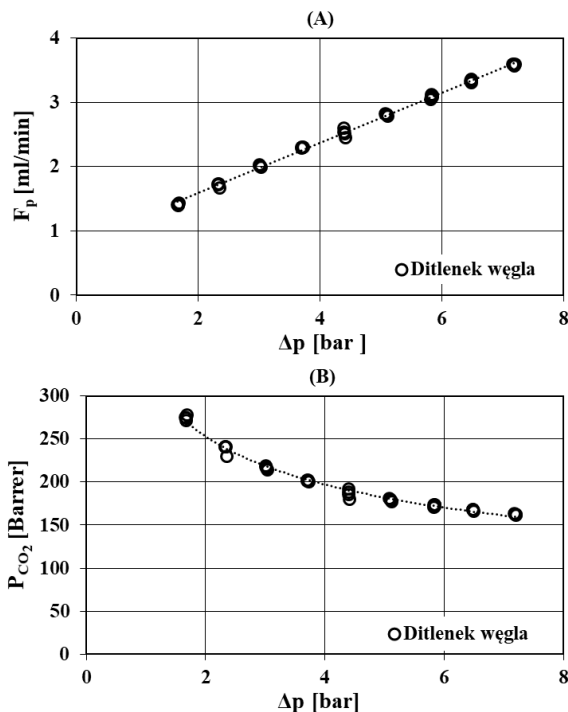
Fig. 2. Semi-structural formulas of polymers used in experimental research

3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

3.1. CZYSTE GAZY

Uzyskane dane pomiarowe pozwoliły na wyznaczenie współczynników przepuszczalności. Na rys. 3–4 przedstawiono przykładowe wyniki uzyskane dla membrany AE 55, dla natężenia przepływu gazu zasilającego równego 40 ml/min i temperatury 20,3–20,6°C. Każdy punkt pomiarowy był powtórzony czterokrotnie i wszystkie punkty zostały umieszczone na wykresach.

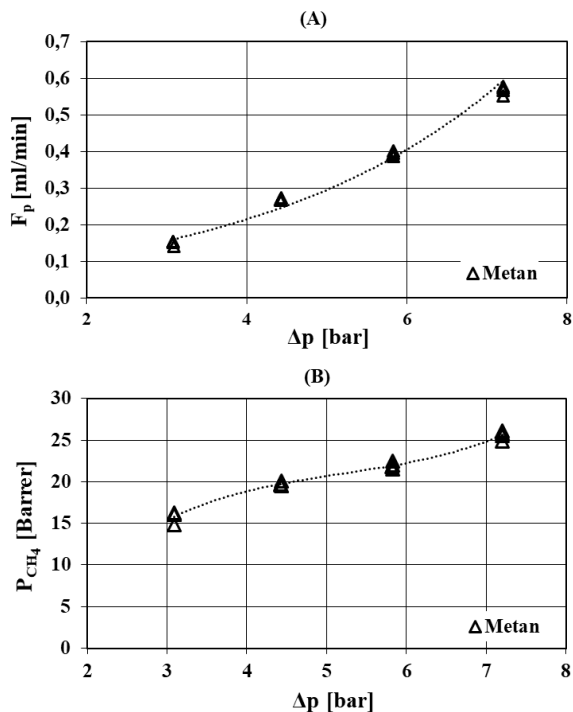
Można zauważyć (rys. 3A i 4A), że natężenie przepływu permeatu rośnie wraz ze wzrostem transmembranowej różnicy ciśnień. Bazując na danych eksperymentalnych, prognozowane wartości przepływu permeatu, obarczone są błędami, które wynikają z dokładności pomiaru natężeń przepływu gazu dla posiadanych mierników przepływu. Pomimo zastosowania pompy próżniowej oraz helu jako gazu nośnego permeatu, w celu zwiększenia objętości gazu przepływającego przez urządzenie pomiarowe, nie osiągnięto lepszego poziomu dokładności pomiarów.



Rys. 3. Zależność natężenia przepływu permeatu (A) i współczynnika przepuszczalności ditlenku węgla (B) od transmembranowej różnicy ciśnień dla membrany AE 55

Fig. 3. Flow rate of permeate (A) and carbon dioxide permeability coefficient (B) vs. transmembrane pressure drop for the AE 55 membrane

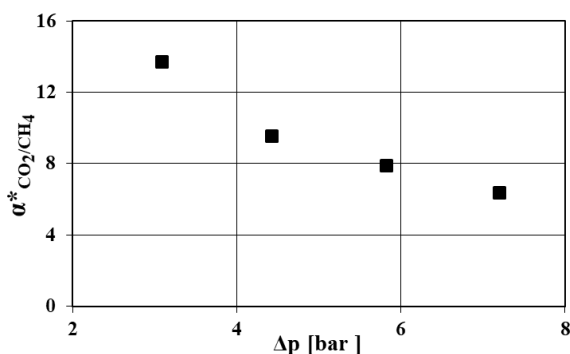
Ponadto obserwuje się, że współczynniki przepuszczalności badanych gazów zależą od ciśnienia (rys. 3B i 4B). Dowodzi to, że istnieją wzajemne oddziaływania pomiędzy polimerem a dyfundującym składnikiem. Spadek współczynnika przepuszczalności ditlenku węgla wraz ze wzrostem ciśnienia jest typowy dla dobrze rozpuszczalnych gazów, takich jak CO_2 , w polimerach szklistych [11]. W przypadku metanu natomiast obserwowany jest prawie liniowy wzrost przepuszczalności ze wzrostem ciśnienia (rys. 4B). Taka sytuacja często występuje podczas przenikania związków organicznych przez elastomery [11].



Rys. 4. Zależność natężenia przepływu permeatu (A) i współczynnika przepuszczalności metanu (B) od transmembranowej różnicy ciśnień dla membrany AE 55

Fig. 4. Flow rate of permeate (A) and methane permeability coefficient (B) vs. transmembrane pressure drop for the AE 55 membrane

Na rys. 5 pokazano zmianę idealnego współczynnika separacji CO_2/CH_4 , tj. stosunku współczynnika przepuszczalności CO_2 do współczynnika przepuszczalności CH_4 .



Rys. 5. Zależność idealnego współczynnika separacji od transmembranowej różnicy ciśnień dla membrany AE 55

Fig. 5. Dependence of the ideal separation factor vs. transmembrane pressure drop for the AE 55 membrane

Jak można zaobserwować, idealny współczynnik separacji ($\alpha^*_{CO_2/CH_4}$) maleje ze wzrostem Δp . Przykładowo, dla transmembranowej różnicy ciśnień równej 3 bary, idealny współczynnik separacji CO_2/CH_4 wynosi około 14, a wzrost Δp do 7,2 bar powoduje ponad dwukrotny spadek jego wartości.

Współczynniki przepuszczalności uzyskane w badaniach prezentowanych w tej pracy zestawiono z wynikami badań przeprowadzonymi w CMPiW PAN w Zabrzu (Tabela 1).

Tabela 1. Współczynniki przepuszczalności dla płaskich membran polimerowych

Table 1. Permeability coefficients for flat polymer membranes

Rodzaj membrany	P_i [barrer]			
	CO_2^*	CH_4^*	CO_2^{**}	N_2^{**}
PPO 70	150,0	61,0	91,4	3,28
AE 55	162,6	25,8	72,1	3,84

* Badania własne dla $t = 19-21^\circ C$, $p = 7,2$ bar

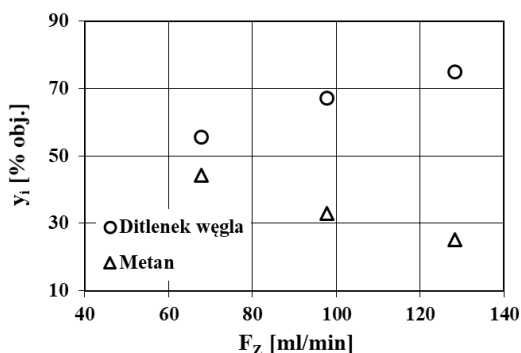
** Badania CMPiW PAN w Zabrzu; $t = 30^\circ C$, $p = 6$ bar

Jak można zaobserwować, w przypadku obydwu membran lepiej permeującym gazem jest ditlenek węgla. W badaniach przedstawionych w tej pracy współczynnik przepuszczalności CO₂ wynosi 150 barrerów w przypadku membrany PPO 70 oraz 162,6 barrera w przypadku membrany AE 55, przy transmembranowej różnicy ciśnień równej 7 bar. Idealny współczynnik separacji CO₂/CH₄ wynosi w tych warunkach, odpowiednio, 2,46 i 6,3. Otrzymane wartości współczynników przepuszczalności CO₂ są około dwóch razy większe od współczynników wyznaczonych w CMPiW PAN w Zabrze przy podobnej transmembranowej różnicy ciśnień, jednak w różnych temperaturach oraz dla materiałów syntezowanych w odrębnych seriach.

Z powodu rozbieżności otrzymanych wyników, podjęto próbę porównania otrzymanych współczynników przepuszczalności z danymi dostępnymi w literaturze przedmiotu dla membran wykonanych z tlenku polifenyleny lub poliimidów szklitych zawierających bezwodnik 6FDA [12–16]. Jednak próba ta nie przyniosła oczekiwanych rezultatów, gdyż na własności transportowe membran ogromny wpływ mają nawet niewielkie zmiany parametrów procesu polimeryzacji, stosowanie do matrycy polimerowej dodatków o różnym składzie ilościowym i jakościowym oraz, przede wszystkim, grubość warstwy aktywnej. W samej pracy zespołu Jankowskiego [12] można znaleźć współczynnik przepuszczalności CO₂ dla różnych poliimidów, który przyjmuje wartości od 0,56 do 515 barrerów. Na podstawie przeprowadzonej analizy literaturowej można jedynie stwierdzić, że najszybciej przez membrany poliimidowe permeuje ditlenek węgla, a najwolniej azot. Natomiast metan powinien mieć niewiele wyższy współczynnik przepuszczalności niż N₂. W badaniach prezentowanych w niniejszej pracy współczynnik permeacji CH₄ jest zdecydowanie wyższy niż współczynnik permeacji N₂. Jego wartość będzie zatem zweryfikowana w kolejnym cyklu badań. Mierzony strumień permeującego metanu, który jest podstawą do wyznaczenia współczynnika permeacji, okazał się być bardzo mały (0,1–0,4 ml/min) w odniesieniu do zakresu (0–20 ml/min) i dokładności pomiarowej zastosowanego przepływomierza Aalborg.

Przy założeniu, że w potencjalnym komercyjnym zastosowaniu grubość warstwy aktywnej membran PPO 70 i AE 55 wynosiłaby 1 µm, permeancja CO₂ byłaby równa odpowiednio 150 i 162,6 GPU. Są to wartości porównywalne z tymi, które wyznaczono w przypadku komercyjnego modułu Air Products PRISM PA1020 z membraną polisulfonową (152,8 GPU w temperaturze 20°C) oraz niższe niż dla modułu UBE UMS-A5 z membraną poliimidową (1120 GPU w temperaturze 20°C)

[17,18]. Dokonanie pełnej oceny właściwości separacyjnych badanych w niniejszej pracy materiałów, w odniesieniu do wspomnianych modułów komercyjnych, będzie możliwe po weryfikacji współczynników permeacji metanu. Jak już wspomniano wyżej, wydają się one być mocno zawyżone, czego konsekwencją są niskie wartości idealnego współczynnika rozdziału.



Rys. 6. Zależność stężenia gazu w permeacie (CO_2 i CH_4) od natężenia przepływu gazu zasilającego, dla stężenia metanu w strumieniu zasilającym równym 50% obj.

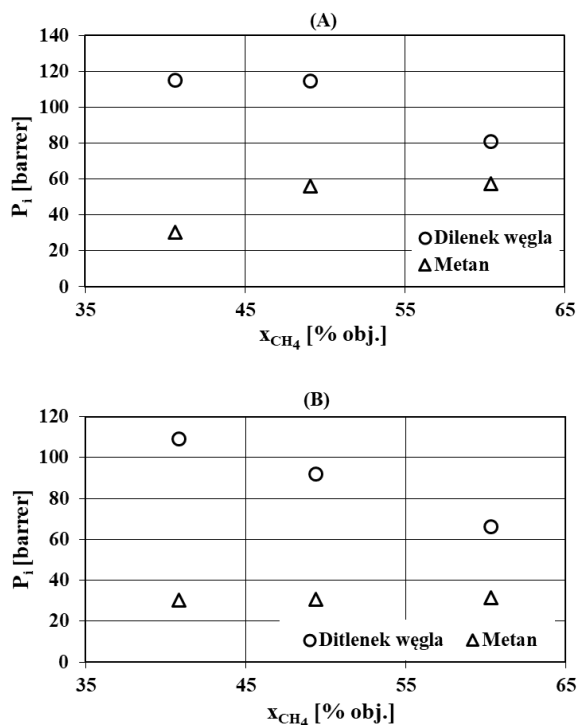
Fig. 6. Dependence of gas concentration in the permeate (CO_2 and CH_4) on feed gas flow rate, for a methane concentration in the feed stream of 50 vol. %

3.2. MIESZANINY GAZOWE

Na rysunku 6 przedstawiono skład gazu po stronie permeatu w zależności od natężenia przepływu gazu zasilającego dla przypadku separacji mieszaniny zawierającej 50% obj. CH_4 w CO_2 dla membrany PPO 70. Można na nim zaobserwować praktycznie liniowy wzrost stężenia ditlenku węgla w permeacie, które sięga 75% obj. dla przepływu 130 ml/min. Z kolei na rysunku 7 przedstawiono zależność współczynników permeacji obu gazów w membranie PPO 70 od stężenia CH_4 w gazie zasilającym, które zostały wyznaczone na bazie cząstkowych strumieni obu składników permeujących przez membranę. We wszystkich przypadkach transmembranowa różnica ciśnień wynosiła 7 bar.

Jak można zaobserwować na rysunku 7 wzrost udziału metanu w mieszaninie prowadzi do znaczącego spadku przepuszczalności membrany dla CO_2 , przy nieziennej (Rys.7B) lub lekko rosnącej jej przepuszczalności dla metanu (Rys.7A). W ogólnym przypadku współczynnik permeacji ditlenku węgla spada z około 115 do 66,3 barrerów, a metanu rośnie od 30 do około 60 barrerów w zakresie stężeń CH_4 w gazie zasilającym wynoszącym 40-60% obj.

Współczynniki permeacji CO_2 i CH_4 w mieszaninie są też niższe niż dla czystych gazów. W przypadku polimerów szklistych fakt ten jest tłumaczony konkurencyjną adsorpcją składników mieszaniny w pustych przestrzeniach szklistego polimeru [17,19]. Skutkiem równoległej adsorpcji kilku składników jest ogólny spadek ich stężenia (a zatem i rozpuszczalności) w fazie zaadsorbowanej w odniesieniu do adsorpcji czystych gazów w podobnych warunkach. W konsekwencji następuje też spadek współczynników permeacji wszystkich składników mieszaniny, które w rozpuszczalno-dyfuzyjnościowym ujęciu transportu masy przez membranę są iloczynem rozpuszczalności i współczynnika dyfuzji. Również zależność współczynnika permeacji danego składnika od jego stężenia w mieszaninie można wytłumaczyć konkurencyjną adsorpcją (Rys. 7A). Wzrost, na przykład, stężenia metanu w gazie zasilającym, kosztem ditlenku węgla, będzie prowadził do wzrostu rozpuszczalności, a zarazem i współczynnika permeacji pierwszego z nich oraz spadku obu tych wielkości (rozpuszczalności i współczynnika permeacji) w przypadku drugiego składnika, czyli CO_2 .



Rys. 7. Zależność współczynników permeacji (CO_2 i CH_4) od stężenia CH_4 w gazie zasilającym, dla natężeń przepływu gazu zasilającego: 100 ml/min (A) oraz 130 ml/min (B)

Fig. 7. Dependence of permeability coefficients (CO_2 and CH_4) on CH_4 concentration in feed gas, for feed gas flow rates: 100 ml/min (A) and 130 ml/min (B)

WNIOSKI

- Przeprowadzono badania właściwości separacyjnych płaskich membran polimerowych PPO 70 i AE 55, pozyskanych z CMPiW PAN w Zabrze, pod kątem rozdziału mieszaniny CO_2/CH_4 . Stwierdzono, że obie membrany charakteryzują się podobną przepuszczalnością dla ditlenku węgla (odpowiednio, 150 i 162,6 barrera przy różnicy ciśnień 7 bar), porównywalną z komercyjnym modulem Air Products PRISM PA1020 z membraną polisulfonową. Stwierdzono ponadto, że dokonanie pełnej

oceny właściwości separacyjnych membran PPO 70 i AE 55 będzie możliwe po weryfikacji przedstawionych w tej pracy współczynników permeacji metanu, które wydają się być mocno zawyżone, czego konsekwencją są niskie wartości idealnego współczynnika rozdziału.

- Stwierdzono, że współczynniki permeacji CO₂ i CH₄ w mieszaninie są niższe niż dla czystych gazów, co jest charakterystyczne dla polimerów szklistych i spowodowane najprawdopodobniej konkurencyjną adsorpcją składników mieszaniny w pustych przestrzeniach polimeru.

OZNACZENIA – SYMBOLS

F	– natężenie przepływu gazu, ml/min gas flow rate
P	– eksperymentalny współczynnik przepuszczalności, barrer experimental permeability coefficient
p	– ciśnienie, bar pressure
t	– temperatura, °C temperature
x	– stężenie po stronie gazu zasilającego, % obj. feed gas concentration
y	– stężenie w permeacie, % obj. permeate gas concentration
α^*_{ij}	– idealny współczynnik separacji ($=P_i/P_j$) ideal separation factor
Δp	– transmembranowa różnica ciśnień, bar transmembrane pressure drop

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i	– składnik $i = \text{CO}_2$ lub CH_4 component $i = \text{CO}_2$ or CH_4
p	– permeat permeate
z	– gaz zasilający feed gas

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] https://www.europeanbiogas.eu/wp-content/uploads/2022/12/Statistical-Report-2022-Presentation_FINAL.pdf
- [2] Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030 przekazany do KE - Ministerstwo Aktywów Państwowych - Portal Gov.pl. Ministerstwo Aktywów Państwowych. <https://www.gov.pl/web/aktywa-panstwowe/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu-na-lata-2021-2030-przekazany-do-ke> (dostęp: 03.01.2022).
- [3] I. Angelidaki, L. Treu., P. Tsapekos., G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, P.G. Kougias, Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives, *Biotechnol. Adv.* 36 (2018), 452–66. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.
- [4] M. Kárászová, Z. Sedláková, P. Izák, Gas permeation processes in biogas upgrading: A short review, *Chem. Papers* 69 (2015), 1277-1283. DOI: 10.1515/chempap-2015-0141.
- [5] Air Products <https://www.airproducts.com/supply-modes/prism-membranes/biogas-upgrading>, (dostęp: 05.10.2021).
- [6] M. Minelli, G.C. Sarti, 110th Anniversary: Gas and Vapor Sorption in Glassy Polymeric Membranes—Critical Review of Different Physical and Mathematical Models, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020), 341–365. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b05453.
- [7] O. Vopička, M.G. De Angelis, N. Du, N. Li, M.D. Guiver, G.C. Sarti, Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: II. CO₂/CH₄ mixtures in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1), *J. Membrane Sci.* 459 (2014), 264–276. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.02.003.
- [8] M. Minelli, S. Campagnoli, M.G. De Angelis, F. Doghieri, G.C. Sarti, Predictive Model for the Solubility of Fluid Mixtures in Glassy Polymers, *Macromol.* 44 (2011), 4852–4862. DOI: 10.1021/ma200602d.
- [9] M. Hasani, H. Soltani Panah, M. Abdollahi, New Insight into Solubility Prediction of Carbon Dioxide and Methane in Different Glassy Homopolymers and Their Polymer Blends Using the NET-GP Model through an Explicit Solution for Swelling Coefficient, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021), 14884–14902. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01854.
- [10] E. Ricci, M.G. De Angelis, Modelling Mixed-Gas Sorption in Glassy Polymers for CO₂ Removal: A Sensitivity Analysis of the Dual Mode Sorption Model, *Membranes* 9 (2019), 8-34. DOI: 10.3390/membranes9010008.
- [11] N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W. Ho, T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology and Applications*, Wiley, 2008.

- [12] A. Jankowski, E. Grabiec, K. Nocoń-Szmajda, A. Marcinkowski, H. Janeczek, A. Wolińska-Grabczyk, Polyimide-Based Membrane Materials for CO₂ Separation: A Comparison of Segmented and Aromatic (Co)polyimides, *Membranes* 11 (2021), 274-290. DOI: 10.3390/membranes11040274.
- [13] A.Y. Alentiev, I.S. Levin, N.A. Belov, R.Y. Nikiforov, S.V. Chirkov, D.A. Bezgin, Features of the Gas-Permeable Crystalline Phase of Poly-2,6-dimethylphenylene Oxide, *Polym.* 14 (2022), 120-138. DOI: 10.3390/polym14010120.
- [14] G. Bissadi, T. Melo Santos, B. Kruczek, Synthesis and Gas Transport Properties of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)–Silica Nanocomposite Membranes. *Membranes* 8 (2018), 125-143. DOI: 10.3390/membranes8040125.
- [15] M.U. Khan, J.T.E. Lee, M.A. Bashir, P.D. Dissanayake, Y.S. Ok, Y.W. Tong, Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 149 (2021), 111343-111363. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111343.
- [16] M.Z. Ahmad, M. Navarro, M. Lhotka, B. Zornoza, C. Téllez, W.M. de Vos, Enhanced gas separation performance of 6FDA-DAM based mixed matrix membranes by incorporating MOF UiO-66 and its derivatives. *J. Membrane Sci.* 558 (2018), 64–77. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.04.040.
- [17] A. Janusz-Cygan, J. Jaschik, M. Tańczyk: Upgrading Biogas from Small Agricultural Sources into Biomethane by Membrane Separation. *Membranes*, 11, (2021), 938. DOI: 10.3390/membranes11120938.
- [18] G. Wiciak, A. Janusz-Cygan, K. Janusz-Szymańska, M. Tańczyk: Determination of the effectiveness of commercial polymeric membranes for carbon dioxide separation. *Desalination and Water Treatment* 243 (2021), 107-115. DOI: 10.5004/dwt.2021.27874.
- [19] E.S. Miandoab, S.E. Kentish, C.A. Scholes: Modelling Competitive Sorption and Plasticization of Glassy Polymeric Membranes Used in Biogas Upgrading. *J. Membr. Sci.* 617 (2021), 118643. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118643.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, ŁUKASZ HAMRYSZAK,
ANNA PAWLACZYK-KUREK, JOLANTA JASCHIK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI,
ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS, MAREK TAŃCZYK

INVESTIGATION OF SEPARATION PROPERTIES OF MEMBRANE MATERIALS BASED ON POLYPHENYLENE OXIDE OR DIPHTHALIC ANHYDRIDE AND DIAMINE FOR BIOGAS SEPARATION PROCESSES

Decarbonization, minimizing greenhouse gas emissions, circular economy and the waste-to-energy trend lead to increased demand for gas and green energy. The European Biogas Association shows that biomethane gas can cover 30-40% of EU gas demand by 2050. There is a steady increase in the number of biomethane installations in Europe. The application of membrane processes to biogas upgrading has been intensively researched. It is practically used in large installations with several hundred m³/h of biogas, operating at pressures higher than 1 MPa [3-5]. The problem arises when dealing with small farms, such as in Poland. Despite the estimated energy potential of the Polish agro-food sector for biogas production being over 7.8 bcm per year, there is a lack of small-scale biogas upgrading technologies suitable to Polish conditions. A good energy efficiency and overall profitability of the investment may be more difficult to achieve in this case. The proper design of a membrane separation process should be based on a thorough knowledge of the membrane characteristics, i.e. the permeability coefficients and selectivity on it, under conditions as close as possible to the actual operating conditions of the plant [6]. The aim of the work was to develop a methodology leading to a non-invasive estimation of the actual values of the permeability coefficients of the main biogas components CH₄ and CO₂. The laboratory tests were carried out on two kinds of flat polymer membranes (PPO 70 and AE 55) prepared by the Center for Polymer and Carbon Materials of the Polish Academy of Sciences in Zabrze. Both membranes had an active surface of 58 cm² and a thickness of 85 μm. The pure gases CH₄, CO₂ and mixtures CO₂/CH₄ were examined separately. Permeation studies of pure gases were carried out at a feed gas flow rate of approximately 40 ml/min, a transmembrane pressure drop in the range of 1.7-7.5 bar (abs) at temperatures 19-21°C. However, the tests on the separation process of CO₂/CH₄ mixtures were carried out for feed gas flow rates of 60, 100, and 130

ml/min, with a constant transmembrane pressure drop of approximately 7 bar (abs), at a temperature of 20-22°C where methane concentration in carbon dioxide was 40, 50 and 60 vol.%. It was found that carbon dioxide was a component that permeated more quickly through both of the membranes. Moreover, it was observed that in each case the permeability coefficients are not constant, but change with the change in the feed gas pressure. The data from experimental research allowed to determine permeability coefficients and ideal CO₂/CH₄ separation factors which were respectively: $P_{\text{CO}_2} = 150$ barrer $P_{\text{CH}_4} = 61$ barrer, $\alpha^*_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 2.46$ for the PPO 70 membrane, and $P_{\text{CO}_2} = 162.6$ barrer, $P_{\text{CH}_4} = 25.8$ barrer and $\alpha^*_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 6.3$ in case of the AE 55 membrane.

Keywords: membrane separation, biogas, biomethane

Received: 7.12.2023

Accepted: 28.12.2023

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ,
JANUSZ MALINOWSKI, ANDRZEJ JARZĘBSKI,
JULITA MROWIEC-BIAŁON*

KRYSTALIZACJA ZEOLITU TS-1 W SZKIELECIE HIERARCHICZNYCH MONOLITÓW TYTANOWO- KRZEMIONKOWYCH

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

Przeprowadzono badania nad otrzymaniem porowatych, monolitycznych materiałów zbudowanych z szkieletu zawierającego zeolit TS-1. Materiały wytwarzano w procesie krystalizacji amorficznej fazy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ monolitów o hierarchicznej mikro- i makrostrukturze porów. Krystalizację prowadzono w roztworze wodorotlenku tetrapropyloamoniowego w temperaturze 175°C . Stwierdzono silny wpływ stężenia zasady organicznej oraz czasu krystalizacji na postać makroskopową otrzymanych materiałów oraz stopień krystalizacji amorficznego szkieletu.

Słowa kluczowe: zeolit TS-1, krystalizacja amorficznych tytanosilikatów, hierarchiczna struktura

1. WPROWADZENIE

Katalizator TS-1 został otrzymany w 1983 roku przez badaczy firmy Enichem [1]. Materiał ten jest zeolitem krzemionkowym, z jonami tytanu wbudowanymi w krystaliczną strukturę szkieletu, o strukturze MFI, charakteryzującej się liniowo-zygzakowatym układem kanałów o rozmiarach $0,53 \times 0,56 \text{ nm}$. Synteza tego zeolitu była jednym z ważniejszych osiągnięć w katalizie. Zeolit TS-1 po raz pierwszy został wykorzystany komercyjnie jako katalizator w 1986 roku przez firmę Enichem

* ✉ j.bialon@iich.gliwice.pl

www.iich.gliwice.pl

w reakcji hydroksylacji fenolu [2]. Dzięki wyjątkowym właściwościom tego materiału, otworzona została droga do prowadzenia wielu reakcji utleniania, epoksydacji oraz hydroksylowania związków organicznych w fazie ciekłej za pomocą H_2O_2 w łagodnych warunkach procesowych [3]. W reakcjach tych zeolit TS-1 charakteryzuje się dużą aktywnością i selektywnością. Jedną z unikalnych cech tego materiału jest wysoka hydrofobowość [4]. Ponadto, materiały te mają dużą powierzchnię właściwą i dużą wydajność adsorpcyjną.

W oryginalnej metodzie otrzymywania zeolitu TS-1 [1] w pierwszym etapie w wyniku kontrolowanej hydrolizy tetraetoksylanu (TEOS) i tetraetoksytytanu (TEOT) w wodnym roztworze wodorotlenku tetrapropylamonowego (TPAOH), pełniącego rolę szablonu molekularnego, powstaje hydrożel. W następnym etapie poddawany jest on procesowi krystalizacji (10 dni) w temperaturze poniżej $200^\circ C$. Struktura MFI zeolitu powstaje przy stosunku molowym $[Ti]/([Ti]+[Si])$ mniejszym od 0,025. W następnych latach zaproponowano wiele modyfikacji procesu otrzymywania zeolitu, polegających na I) zmianie składu mieszaniny reakcyjnej, np. zastosowaniu innych prekursorów krzemionki i tytanu (koloidalnej krzemionki, pirogeniczej krzemionki, amorficznych tlenków TiO_2-SiO_2 , chlorku tytanu, tetraizopropoksy tytanu, tlenku tytanu), II) zastosowaniu innych szablonów molekularnych (TEACl, di-PEH, TBAOH, TEOH)), III) użyciu związków mineralizujących (NH_3 , CH_3NH_2 , $(NH_4)_2CO_2$) oraz IV) zmianie warunków syntezy [5]. Wszystkie te czynniki mają istotny wpływ na wielkość kryształów, strukturę krystaliczną oraz efektywność wbudowania jonów tytanu do szkieletu krzemionkowego i ich lokalizację

Najistotniejszym czynnikiem ograniczającym zastosowanie zeolitu TS-1 w procesach chemicznych jest wielkość kanałów, która nie tylko utrudnia udział w reakcji cząsteczek o średnicach hydrodynamicznych większych od ich rozmiarów, ale także bardzo silnie wpływa na szybkość dyfuzji substratów i produktów oraz dostępność do centrów aktywnych. Jednym z sposobów ograniczenia wpływu dyfuzji na szybkość procesu jest skrócenie drogi substratów do centrów poprzez wygenerowanie hierarchicznej porowatości w ziarnach zeolitu. Do wytworzenia mezoporów zastosowano twarde lub miękkie szablony, np. nanocząstki węgla, nanorurki węglowe, micelle związków powierzchniowo czynnych, polimery, które dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w procesie syntezy zeolitu [6-8].

Mezoporowaty zeolit otrzymano również w wyniku krystalizacji amorficznych kserożeli tytanowo-krzemionkowych [9].

W pracy zaproponowano otrzymanie monolitycznych materiałów o hierarchicznej porowatości, z wbudowanymi kryształami zeolitu TS-1, w procesie krystalizacji amorficznych materiałów tlenkowych $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, charakteryzujących się obecnością mikro- i makroporów. Przeprowadzono badania wstępne z wykorzystaniem wodorotlenku tetrapropyloamoniowego, który pełnił podwójną rolę, jako szablon molekularny oraz związek o silnie zasadowych właściwościach. Zbadano wpływ stężenia zasady organicznej oraz czasu krystalizacji na właściwości otrzymanych materiałów.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiały $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, o hierarchicznej strukturze porów, zostały otrzymane metodą jednostopniową według procedury opisanej w pracy [10]. Stężenie tytanu w próbkach wynosiło 2 % mas. Monolity, w kształcie cylindrów o wymiarach 40x3,5 mm, poddano procesowi krystalizacji w autoklawie (Bergson), w roztworze wodorotlenku tetrapropyloamoniowego (TPAOH) w temperaturze 175°C (Tabela 1).

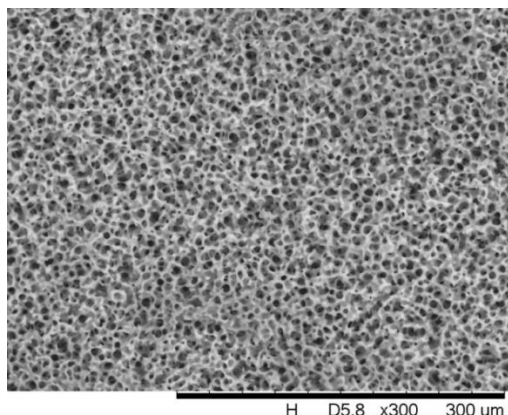
Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą następujących metod: niskotemperaturowej adsorpcji azotu, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji promieniowania X. Izotermy adsorpcji azotu wykonano w aparacie ASAP 2010 (Micromeritics) w temperaturze -197°C, a próbki przed adsorpcją były odgazowywane pod próżnią przez 24 h w temperaturze 200°C. Na podstawie izoterm adsorpcji obliczono powierzchnię właściwą metodami BET i Dubinina-Astakhova, objętość mikroporów oraz ich rozmiar metodą Horvath-Kawazoe. Obrazy materiałów otrzymywano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w aparacie PhenomPure, ThermoFisher Scientific. Do uzyskania obrazów SEM zastosowano detektor elektronów wstecznie rozproszonych i napięcie przyspieszające 5 kV. Pomiary dyfrakcji promieniowania X wykonano w aparacie XRD, D8 ADVANCE Theta/Theta, Bruker, Billerica, MA przy użyciu generatora Cu w zakresie kątów 2θ od 5 do 80°.

Tabela 1. Warunki procesu krystalizacji monolitów $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
 Table 1. Crystallization process conditions of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ monoliths

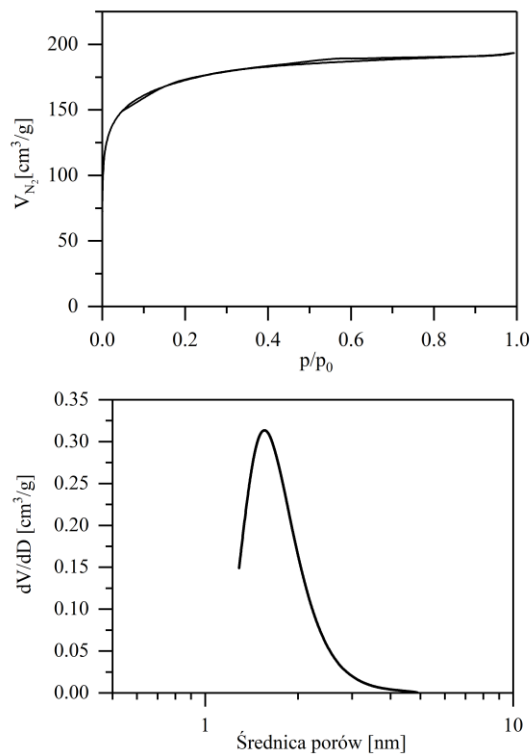
Próbka	Stężenie TPAOH [%]	ml roztworu/g SiO_2	Czas krystalizacji [h]
1	16	11	60
2	16	15	60
3	8	15	24
4	8	11	24
5	16	12	24
6	16	15	6

3. WYNIKI BADAŃ

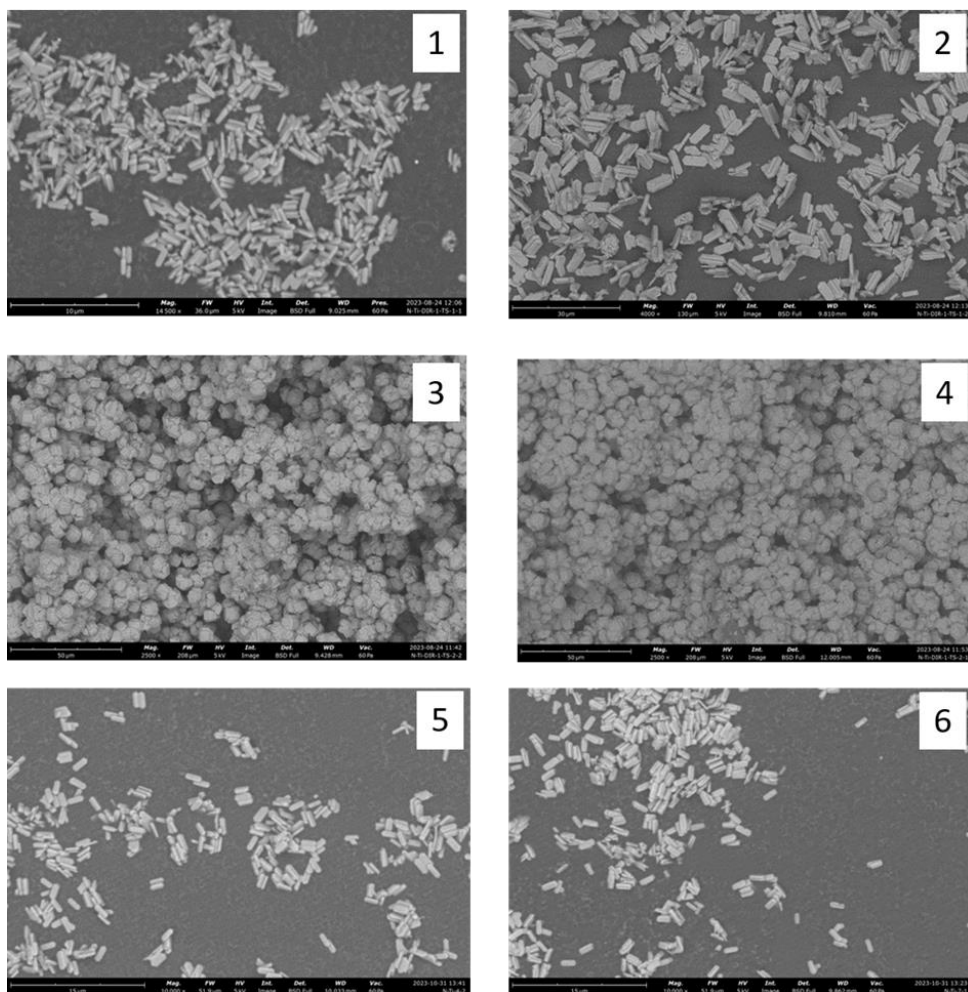
W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań nad otrzymywaniem porowatych, monolitycznych materiałów z wbudowanymi w szkielet zeolitami typu TS-1. Materiały te powstawały w wyniku krystalizacji monolitów $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ w warunkach podobnych do tych, które stosuje się w procesie otrzymywania zeolitów TS-1. Poddawane krystalizacji monolity charakteryzowały się hierarchiczną strukturą porów, którą tworzyły przepływowe makropory (Rys. 1), o średnicach w zakresie 8 do 10 μm , oraz obecne w szkielecie mikropory o średnicy ok. 1,5 nm (Rys. 2, Tabela 2). Szkielet materiałów zbudowany był z amorficznej fazy krzemionkowej z wbudowanymi jonami Ti^{4+} [10].

Rys. 1. Obraz monolitu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ otrzymany metodą SEMFig. 1. SEM image of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ monolith

Na Rys. 3 przedstawiono obrazy SEM sześciu próbek otrzymanych w wyniku krystalizacji w warunkach opisanych w Tabeli 1. Obrazy te pokazują silny wpływ warunków krystalizacji (stężenia TPAOH i krzemionki w roztworze oraz czasu krystalizacji) na makroskopową postać materiałów. W przypadku próbek 1, 5 i 6 nastąpiła degradacja monolitów i otrzymano materiały w postaci cylindrycznych mikrokryształów o rozmiarach odpowiednio: $1,5 \times 0,3$; $2,2 \times 0,5$; $2 \times 0,5$ μm . W przypadku próbki 2 zaszła również degradacja monolitu, a powstałe mikrokryształy miały większe rozmiary (długość ok. 5 μm) i zdecydowanie mniej regularny kształt. Wszystkie cztery próbki były otrzymane przy stężeniu TPAOH 16%, ale różnym czasie krystalizacji, od 6 do 60 godz. i różnym stężeniu krzemionki w roztworze. Zastosowanie mniejszego stężenia TPAOH (próbki 3 i 4) skutkowało zachowaniem monolitycznej postaci materiałów. Jednakże obserwowano częściowe rozpuszczenie próbek, a średnice cylindrycznych monolitów zmniejszyły się o ok. 40 %. Na obrazie SEM próbki 3 widać większe makropory niż w próbce 4. W syntezie tego materiału zastosowano większe stężenie SiO_2 w roztworze, przy takim samym stężeniu TPAOH i takim samym czasie krystalizacji. W obu materiałach szkielet tworzą mikrokryształy o kształcie zbliżonym do kulistego i rozmiarach ok. $5,8$ μm .



Rys. 2. Izoterma adsorpcji azotu oraz rozkład wielkości porów w monolicie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
Fig. 2. Nitrogen adsorption isotherm and pore size distribution of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ monolith

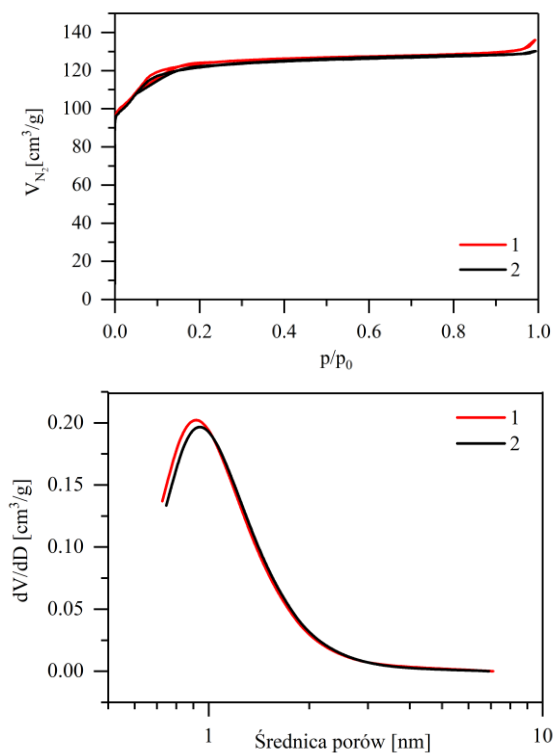


Rys. 3. Obrazy próbek zeolitów TS-1 otrzymane metodą SEM

Fig. 3. SEM image of TS-1 zeolites

Izotermy adsorpcji próbek 1 i 2 potwierdzają mikroporową strukturę szkieletu, a rozkłady wielkości porów wskazują na przebudowę szkieletu amorficznego materiału tlenkowego (Rys. 4), gdyż średnica porów i ich objętość

uległy znaczącemu zmniejszeniu, odpowiednio z 1,5 nm do 0,94 nm oraz z 0,27 cm³/g do 0,17 cm³/g. Również powierzchnia S_{BET} zmniejszyła się o ok. 40% (Tabela 2).



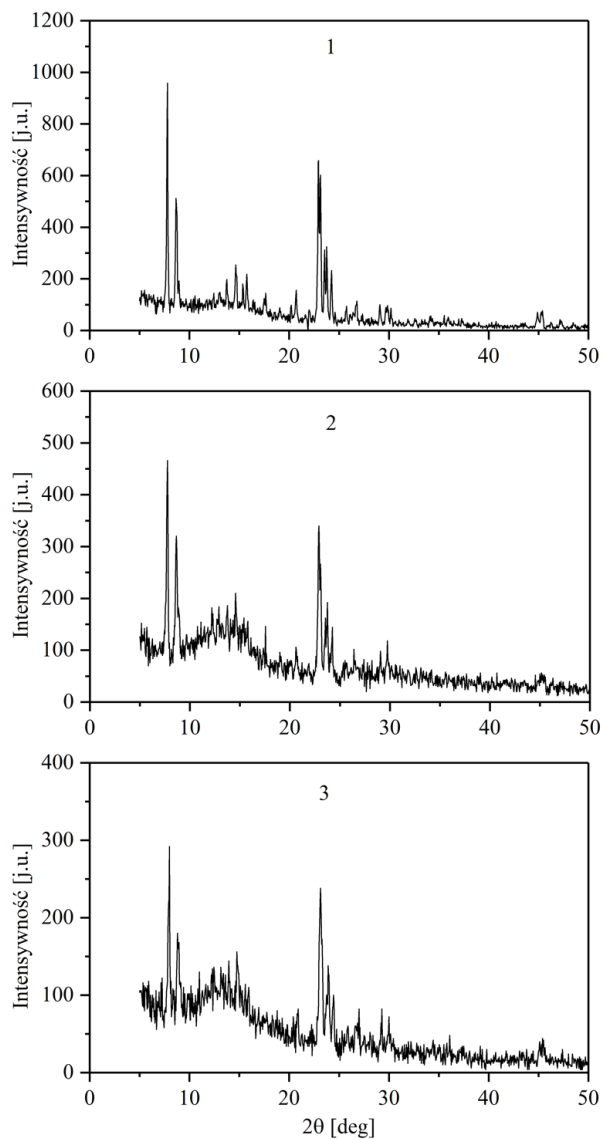
Rys. 4. Izotermy adsorpcji azotu oraz rozkłady wielkości porów w próbkach 1 i 2
Fig. 4. Nitrogen adsorption isotherms and pore size distributions of sample 1 and 2

Tabela 2. Parametry strukturalne materiałów

Table 2. Structural parameters of materials

Próbka	S_{D-A} [m^2/g]	V_{mikr} [cm^3/g]	d_{mikr} [nm]	S_{BET} [m^2/g]
TiO ₂ -SiO ₂	617	0,271	1,51	567
1	628	0,177	0,94	402
2	610	0,176	0,94	398

Dyfraktogramy XRD (Rys. 5) jednoznacznie wskazują na powstanie fazy krystalicznej, charakterystycznej dla materiałów zeolitowych typu TS-1 (struktura krystaliczna typu MFI) [11]. Próbka 1 charakteryzuje się znacząco lepiej wykształconą fazą, niż próbki 2 i 3, gdyż na jej dyfraktogramie obserwuje się większą intensywność pików w zakresie kątów 2θ równych $8-10^\circ$ i $22-25^\circ$ oraz mniejszą ich połówkową szerokość. W próbkach 2 i 3 obecna jest również faza amorficzna, świadczy o tym szerokie, ale mało intensywne pasmo w zakresie kątów 2θ od 10° do 20° .



Rys. 5. Dyfraktogramy XRD próbek 1, 2 i 3

Fig. 5. XRD patterns of samples 1, 2 and 3

WNIOSKI

- Przemiana amorficznej struktury monolitów $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ do krystalicznej fazy MFI typowej dla zeolitu TS-1 silnie zależy od stężenia TPAOH, ilości krzemionki w roztworze oraz czasu krystalizacji.
- Skrócenie czasu krystalizacji z 60 godz. do 24 godz. oraz zmniejszenie stężenia TPAOH z 16% do 8% mas. sprzyja zachowaniu pierwotnej, makroskopowej postaci materiałów oraz przepływowej struktury makroporów, przy jednoczesnym zmniejszeniu krystalicznego uporządkowania ziaren zeolitu TS-1 i obecności amorficznej fazy.

OZNACZENIA – SYMBOLS

S_{BET}	– powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET, m^2/g specific surface area from BET method
$S_{\text{D-A}}$	– powierzchnia właściwa wyznaczona metodą Dubinina-Astakhova, m^2/g specific surface area from Dubin-Astakhov method
V_{mikr}	– objętość mikroporów, cm^3/g micropore volume
d_{mikr}	– średnica mikroporów, nm micropore diameter
p/p_0	– ciśnienie względne relative pressure
V_{N_2}	– objętość zaadsorbowanego azotu, cm^3/g volume of nitrogen adsorbed

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4 410 501, (1983).
- [2] F. Buonomo, G. Bellussi, B. Notari, US Patent 4 578 161 (1986).
- [3] R. A. Sheldon, J. Dakka, Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals, *Catal. Today*, 19 (1994), 215-245. DOI: 10.1016/0920-5861(94)80186-X.
- [4] A. Corma, State of the art and future of zeolites as catalysts, 216 (2003), 298-312. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00132-X.

-
- [5] G. Bellussi, R. Millini, Background and recent advances in Ti-containing zeolite materials, *Struct. Bond* 178 (2018), 1-52. DOI: 10.1007/430_2017_15.
- [6] J. Perez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Chem. Soc. Rev. 37 (2008), 2530-2542 DOI: 10.1039/B809030K.
- [7] R. Chal, C. Gerardin, M. Bulut, S. van Donk, Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores, *ChemCatChem*. 3 (2011), 67-81. DOI: 10.1002/cctc.201000158.
- [8] G. Bellussi, A. Carati, C. Rizzo, R. Millini, New trends in the synthesis of crystalline microporous materials. *Cat. Sci. Technol.* 3 (2013) 833-857. DOI: 10.1039/C2CY20510F.
- [9] J. Garcia-Martinez, K. Li (eds) *Mesoporous zeolites*, Wiley-VCH, Weinheim 2015.
- [10] A. Koreniuk, K. Maresz, K. Odrozek, J. Mrowiec-Białoń, Titania –silica monolithic multichannel microreactors. Proof of concept and fabrication/structure/catalytic properties in the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol, *Microporous Mesoporous Mater.* 229 (2016) 98-105. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.04.029.
- [11] G. Perego, R. Millini, G. Bellussi, Synthesis and characterization of molecular sieves containing transition metals in the framework in molecular sieves, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1998.

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ MALINOWSKI,
ANDRZEJ JARZĘBSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

CRYSTALLIZATION OF TS-1 ZEOLITE IN SKELETON OF TITANIA-SILICA HIERARCHICAL MONOLITHS

The paper shows the results of preliminary research on transformation of an amorphous phase of titania-silica skeleton of porous monolithic materials into crystalline structure of the TS-1 zeolite. The materials subject to transformation were characterized by hierarchical micro- and macro-pore structure and high dispersion of titanium atoms in the silica skeleton. The concentration of Ti in all materials was 2 wt.%. The crystallization process was carried out in aqueous solution of tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) at 175 °C in autoclave. The impact of TPAOH and silica concentration and crystallization time on the final

crystal structure of the materials was investigated. Low temperature adsorption of nitrogen, scanning electron microscopy (SEM) and diffraction of X-ray were employed to study properties of the materials. The original form of the cylindrical monoliths has only been partially preserved when low concentration of TPAOH (8 wt.%) and short time of crystallization (24 h) were used. Under higher concentration (16 wt.%) and for longer time (60 h) fine cylindrical microcrystals were obtained, and presence of TS-1 zeolite was confirmed by XRD analysis. The monolithic materials contained two phases, i.e. the crystalline structure characteristic for TS-1 zeolite and an amorphous one. SEM images showed quite well-developed spherical microcrystals with diameter ca. 5.8 nm in the skeleton and well-preserved macroporous structure. The changes in structural parameters of transformed materials were observed. The size of micropores present in silica skeleton of the pristine material decreased from 1.5 nm to 0.94 nm. A reduction of the specific surface area (S_{BET}) was also detected.

Keywords: Zeolite TS-1, crystallization of amorphous titania-silica, hierarchical monoliths

Received: 7.12.2023

Accepted: 27.12.2023

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI*

ANALIZA SUBSTRATÓW ORGANICZNYCH STOSOWANYCH W GOSPODARCE BIOGAZOWEJ

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

Malejąca ilość paliw kopalnych i rosnąca emisja gazów cieplarnianych powodują, że poszukiwane są alternatywne źródła energii. W ostatnich latach można zauważyć szybki wzrost produkcji biogazu. Biogaz jest niekonwencjonalnym paliwem wytwarzanym z materii organicznej w warunkach beztlenowych w procesie fermentacji metanowej, którego głównym składnikiem jest metan. Dobór substratów tworzących mieszaninę fermentacyjną wymaga szczegółowej wiedzy o stosowanych substratach, ich składzie, wydajności i wzajemnym oddziaływaniu. W pracy przedstawiono porównanie i analizę wykorzystywanych obecnie substratów w gospodarce biogazowej.

Słowa kluczowe: biogaz, biometan, odpady organiczne

1. WPROWADZENIE

W związku z dążeniem do intensywniejszego wykorzystania odnawialnych źródeł energii oraz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i zmniejszenia zużycia kopalnych surowców energetycznych, coraz większe znaczenie ma produkcja i wykorzystywanie biogazu z substratów bogatych w substancje biogenne. Z punktu widzenia polityki energetycznej i proekologicznej wytwarzanie biogazu staje się coraz bardziej uzasadnione i opłacalne.

Obserwowany wzrost produkcji energii pochodzącej z biogazu należy tłumaczyć zmienionymi regulacjami administracyjnymi oraz rosnącym zapotrzebowaniem rynków energetycznych na odnawialną i czystą energię.

* ✉ zenz@iich.gliwice.pl

www.iich.gliwice.pl

Biogaz to niekonwencjonalne paliwo produkowane z materii organicznej w warunkach beztlenowych w procesie fermentacji metanowej, którego głównym składnikiem jest metan [1–3]. W pierwszym etapie, (hydroliza) następuje rozkład złożonych związków organicznych (węglowodany, białka, tłuszcze) na proste związki organiczne (aminokwasy, cukier, kwasy tłuszczowe). Uczestniczące w tym procesie bakterie uwalniają enzymy, które rozkładają materiał na drodze reakcji biochemicznych. Powstające produkty pośrednie rozkładają się (zakwaszanie) na kwasy tłuszczowe, które zamieniają się w kwas octowy, wodór i dwutlenek węgla (acetogeneza). W ostatnim etapie (metanogeneza) z produktów acetogenezy powstaje metan [4].

Rozróżniamy mokrą (częściej stosowaną) i suchą metodę fermentacji. Jednoznaczny podział metod na fermentację mokrą i suchą z biologicznego punktu widzenia jest właściwie mylny, ponieważ bakterie biorące udział w procesie fermentacji zawsze potrzebują płynnego środowiska do przeżycia. W praktyce o fermentacji mokrej mówimy wtedy, gdy zawartość masy suchej w fermentorze wynosi od 12 do 15% i przy tej zawartości wody możliwe jest pompowanie materiału. Jeśli zawartość masy suchej wzrośnie powyżej 16%, to w sad fermentacyjny przeważnie traci zdolność do transportu za pomocą pomp i mówimy wtedy o fermentacji suchej.

Tabela 1. Średni skład biogazu wg. [2]

Table 1. Average biogas composition

Element składowy	Stężenie
Metan (CH_4)	50 – 75% obj.
Dytlenek węgla (CO_2)	25 – 45% obj.
Woda (H_2O)	2 – 7% obj.
Siarkowodór (H_2S)	20 – 20000 ppm
Azot (N_2)	<2% obj.
Tlen (O_2)	<2% obj.
Wodór (H_2)	<1% obj.

Metan to związek chemiczny wykorzystywany jako gaz opałowy w przemyśle energetycznym, silnikach samochodowych oraz gospodarstwach domowych.

Biogaz w swym składzie zawiera 40 – 85% metanu, podczas gdy konwencjonalny gaz ziemny zawiera 90 – 91% metanu. Wartość opałowa metanu wynosi 39,7 MJ/m³, natomiast wartość opałowa biogazu z rozkładu biomasy zależy od jego składu i wynosi od 20 do 30 MJ/m³

Powstający w procesie fermentacji metanowej biogaz oprócz metanu i ditlenku węgla zawiera niewielkie ilości pary wodnej, siarkowodoru i innych związków.

Przed technicznym wykorzystaniem biogazu należy go odpowiednio oczyścić z pary wodnej i siarkowodoru, które działają korozyjnie [2]. Uzdadniony biogaz (biometan) zawiera 98 – 99% metanu i może być wykorzystywany w sieci gazowej lub po sprężeniu wykorzystywany jako paliwo do samochodów. Biogaz można wykorzystać też bezpośrednio do produkcji energii elektrycznej, energii cieplnej, napędów silników trakcyjnych i samochodowych oraz w różnych procesach technologicznych.

Wydajność procesu otrzymywania metanu zależy od zawartość wody w podłożu fermentacyjnym, temperatury fermentowania, sposobu przygotowania i składu podłoża, stopienia rozkładu podłoża [2], a w szczególności od zawartości tłuszczów, białek i węglowodanów [5].

2. SUBSTRATY DO PRODUKCJI BIOGAZU

W procesie otrzymywania metanu substratem jest nazywany dowolny materiał organiczny nadający się do strawienia przez bakterie. Monosubstrat, to substancja, która może być fermentowana samodzielnie. Kosubstrat to substancja, która nie fermentuje samodzielnie, wymaga inokulacji i dodawana jest w odpowiedniej proporcji do mieszaniny fermentacyjnej.

Dobór substratów tworzących mieszaninę fermentacyjną wymaga szczegółowej wiedzy o stosowanych substratach, ich składzie i wzajemnym oddziaływaniu. Mieszanina fermentacyjna musi mieć określone podstawowe parametry takie jak zawartość suchej masy odpowiednio 12-15% przy fermentacji mokrej oraz 16-40% przy fermentacja suchej, temperaturę 35 do 40°C, odczyn pH 6,8 – 7,5, proporcje składników pokarmowych C:N:P:S 600:15:5:1, a także skład, który nie powoduje powstawania i kumulacji inhibitorów fermentacji. Zalecane obciążenie komory fermentacyjnej wynosi około 3 do 5 kg s.m./m³ na dobę [6].

2.1. CHARAKTERYSTYKA SUBSTRATÓW

Analizując skład mieszaniny fermentacyjnej należy wyznaczyć najważniejsze jej właściwości takie jak sucha masa (s.m.), sucha masa organiczna (s.m.o.), składniki odżywcze (N, P, K), proporcję C/N oraz występujące substancje szkodliwe. Ponadto należy podać szacunkowe dane dotyczące ilości i jakości gazu otrzymywanego z danego substratu. Należy zauważyć że podawane dane nie są wartościami bezwzględnymi, ponieważ dostępne substraty mogą ulegać okresowym wahaniom jakościowym.

Dla właściwego wzrostu mikroorganizmów ważne jest zapewnienie odpowiedniego stężenia makro i mikroelementów, substancji niezbędnych do ich wzrostu (np. witaminy A, B, C, D, E i K stymulują wzrost metanogenów) oraz modyfikatorów w postaci kaolinitu, tlenków i hydroksytlenków. Mikroorganizmy wykazują dużą wrażliwość na obecność substancji toksycznych, co należy uwzględnić przy doborze kosubstratów. Dla celów projektowych istotne znaczenie ma szybkość biodegradacji, która zależy od ich składu chemicznego.

2.2. SKŁAD CHEMICZNY WYBRANYCH SUBSTRATÓW

Do produkcji biogazu pochodzenia rolnego wykorzystuje się najczęściej odpady z hodowli i chowu zwierząt (obornik, gnojowica), biomasę z celowych upraw polowych w postaci kiszonek, odpady i produkty uboczne z rolnictwa (słoma, nieużyteczne liście lub korzenie warzyw i inne), odpady czy produkty uboczne z przetwórstwa rolno-spożywczego (wysłodki buraczane, drożdże odpadowe z gorzelni, młóto z browarów, wytloki z przetwórni owoców, chłodni, wytwórni soków itp., makuchy oraz śruty poekstrakcyjne z wytwórni olejów, odpady z rzeźni). Zawartość wody w biomacie roślinnej waha się od 10% (słoma owsiana) do ponad 80% w przypadku zielonki buraka cukrowego [7].

Dla wywaru gorzelnianego sucha masa wynosi 110–190 g/dm³ [8]. Udział substancji organicznych liczonych na jednostkę suchej masy powinien mieścić się w przedziale od 70 do 95% w zależności od rodzaju substratu. Substraty, dla których stężenie suchej masy organicznej jest mniejsze niż 60%, są mało przydatne do produkcji biogazu.

Podstawowymi składnikami biomasy są węglowodany, białka i tłuszcze, których udział jest zmienny. Ponadto, występuje lignina, co wynika z obecności materiałów włóknistych, zwłaszcza w masie roślinnej. Podatność na biodegradację maleje w szeregu: cukry, białka, tłuszcze, hemicelulozy, lignina. W warunkach beztlenowych, węglowodany i białka są szybko degradowane. Utlenianie tłuszczów zachodzi wolniej z uwagi na ich niską biodostępność [9]. Materiały włókniste: celuloza, hemiceluloza oraz lignina charakteryzują się zdecydowanie mniejszą podatnością na rozkład biologiczny z powodu złożonej struktury chemicznej [10]. Lignina ulega rozkładowi w niewielkim stopniu [11]. Z powodu małej szybkości hydrolizy materiałów włóknistych konieczny jest długi czas zatrzymania substratu wynoszący powyżej 20 dni [12].

2.3. NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANE SUBSTRATY DO PRODUKCJI BIOGAZU

Substraty do otrzymywania biogazu można podzielić według cech funkcjonalnych na substraty rozcieńczające, zagęszczające, zwiększające wydajność, stabilizujące i utylizacyjne.

Przy podziale według cech technologicznych można wyróżnić substraty inokulujące, adhezyjne, łatwe i trudne do fermentacji oraz niebezpieczne (inhibicyjne).

Najczęściej stosowany podział dotyczy pochodzenia danego substratu. W tym wypadku można podzielić substraty na rolnicze (odpady hodowlane i rośliny energetyczne), odpady z przemysłu spożywczego, osady ściekowe i odpady komunalne.

2.3.1. Odpady hodowlane

Podstawowym substratem do produkcji biogazu w rolnictwie jest gnojowica i obornik [13]. Gnojowicę stanowi mieszanina odchodów zwierzęcych oraz wody, natomiast obornik to ściółka zmieszana z odchodami zwierzęcymi. Stężenie substancji organicznych zawartych w gnojowicy i oborniku jest zmienne w zależności od sposobu karmienia oraz ilości zużywanej ściółki i wody.

Substancje organiczne różnią się szybkością rozkładu i ilością biogazu powstałego w wyniku rozkładu biomasy.

Ilość otrzymanego biogazu z gnojowicy bydła jest mniejsza niż w przypadku gnojowicy świń. W przypadku bydła niestrawione resztki pokarmu ulegają wstępnej fermentacji już w żołądku co powoduje, że gnojowica bydlęca jest uboższa w metan. W związku z tym fermentacja samej gnojowicy jest nieefektywna.

Tabela 2. Produktywność biogazu z odchodów zwierzęcych (s.m. - sucha masa, s.m.o. - sucha masa organiczna, DJP - duże jednostki przeliczeniowe inwentarza, odpowiada krowie o masie 500kg [14].

Table 2. Biogas productivity from animal excrement (DM - dry matter, DM - dry organic matter, DJP - large livestock conversion units, corresponds to a cow weighing 500 kg.

Parametr	Jednostka	Bydło		Trzoda chlewna		Drób	
		Obornik	Gnojowica	Obornik	Gnojowica	Obornik	Gnojowica
s.m.	t s.m./t odpadów	0,237	0,095	0,238	0,066	0,303	0,15
s.m.o.	t s.m.o./t s.m.	0,764	0,774	0,799	0,761	0,727	0,756
s.m.o./DJP	kg s.m.o. / DJP/d	3 - 5,4 Średnio: 3,3		2,5 - 4 Średnio: 4,2		5,5 - 10 Średnio: 7,78	
Produkcja biogazu	m ³ /t s.m.o.	249,4	225,5	228,0	301,0	230,0	320,0
Produkcja biogazu	m ³ /DJP/d	1,5-2,9 Średnio: 2,9		0,56 - 1,5 Średnio: 1,03		0,6 - 1,25 Średnio: 0,93	

Cennym składnikiem powstałym w wyniku fermentacji metanowej jest poferment [15,16]. Jest to pozostałość po produkcji biogazu z różnych surowców lub odpadów organicznych. Przeważnie są to: biomasa roślinna (kiszonka kukurydzy, zbóż), odpady z przemysłu rolno-spożywczego, nawozy naturalne (gnojowica, pomiot, obornik).

Pozostałości po fermentacji cechują się dobrą wartością nawozową, zbliżoną do nawozów naturalnych. Poferment ma porównywalną do gnojowicy zawartość suchej masy - ok. 4 g/kg świeżej masy (gnojowica 5-9,5). Zależnie od rodzaju substratów zawiera on - w porównaniu z gnojowicą - większą ilość azotu (3-5 g·N/kg świeżej masy, gnojowica - średnio 3,1) i potasu (3,5-5,5 g K₂O/kg świeżej masy, a gnojowica - średnio 2,4). Zawartość fosforu jest porównywalna do średniej wartości tego pierwiastka (1-1,5 g P₂O₅/kg świeżej masy, w gnojowicy średnio 1,4), jaką spotkamy w gnojowicy. Produkty te różni natomiast natężenie emisji odorów, które dla pofermentu jest mniejsze nawet o 80% przy właściwie przeprowadzonej fermentacji.

W wyniku procesu fermentacji zniszczeniu ulegają nasiona chwastów, które dostały się do komory fermentacyjnej wraz z substratami roślinnymi, co w przypadku użycia pofermentu jako nawozu zapobiega rozsiewaniu się chwastów, a co za tym idzie zmniejsza ilości zużywanych środków ochrony roślin.

2.3.2. Rośliny energetyczne

W ostatnich latach rośnie tendencja do zwiększania się powierzchni upraw roślin przeznaczonych do fermentacji [17].

Do produkcji kiszonek, oprócz powszechnie stosowanej kukurydzy, stosuje się również słonecznik, trawy oraz sorgo. Najczęściej stosowaną rośliną energetyczną jest kukurydza (90% udziału w rynku niemieckim). Wynika to głównie z wysokiej wydajności produkcji biogazu z kukurydzy w porównaniu z innymi roślinami, mniejszych kosztów produkcji rolnej w porównaniu z innymi uprawami, względnie prostej technologii uprawy i zbioru oraz łatwego długookresowego magazynowania.

Z przedstawionych danych wynika, że produkcja metanu z biomasy jest zróżnicowana. Najwyższą stwierdzono dla słomy kukurydzy (650 m³ CH₄/t s.m.), zaś najniższy dla lucerny siewnej (400 m³ CH₄ /t s.m.).

Do produkcji biogazu wykorzystuje się w postaci upraw celowych lub odpadów także inne rośliny takie jak żyto, pszenicę, owies, jęczmień, rzepak, dynię, ziemniaki, bób, groch, kalarepę, buraki pastewne, buraki cukrowe, cebulę, gorczycę, kapustę, kalafior czy koniczynę. Stosuje się także osobno lub w całości: owoce, bulwy, liście, nasiona, słomę, kisonki. Ze względów ekonomicznych do

fermentacji metanowej wykorzystuje się w pierwszej kolejności odpowiednie odpady organiczne, a dopiero w następnej kolejności uprawy celowe.

Tabela 3. Uzyski metanu z biomasy w przeliczeniu na suchą masę [17].
Table 3. Methane yields from biomass per dry mass.

Nazwa substratu	Produkcja CH ₄ m ³ /t s.m.
Kukurydza	410
Burak cukrowy korzenie	425
Burak cukrowy liście	450
Ziemniak bulwy	418
Ziemniak łęty	550
Słoma żytnia	450
Słoma kukurydzy	650
Lucerna	400
Trawa łąkowa	600

2.3.3. Odpady przemysłu spożywczego

Do produkcji biogazu można wykorzystać wiele produktów ubocznych i odpadów z przemysłu spożywczego.

Można tu wymienić takie produkty jak: wywar gorzelniany, wysłodki i melasę buraczną, pulpę ziemniaczaną, obierki ziemniaczane i odpady ziemniaków, wyluki z owoców, pestki, otręby, odpady z młyna, śruty poekstrakcyjne, odpady owoców, warzyw, kawy, herbaty i tytoniu. Ponadto bardzo cenne są: maślanka, serwatka, gliceryna powstająca przy produkcji estrów metylowych z olejów roślinnych, tłuszcze posmażalnicze, tłuszcze odpadowe, odpady z rzeźni czy pozostałości z zakładów zbiorowego żywienia [18].

Bardzo korzystne i racjonalne jest łączenie biogazowni oraz browarów i gorzelnii. Z jednej strony browar lub gorzelnia jest dostawcą podstawowego

kosubstratu do produkcji biogazu, a z drugiej strony odbiorcą ciepła z biogazowni, co zwiększa efektywność inwestycji.

Podczas przetwarzania w zakładach mleczarskich surowców pochodzenia rolniczego, jako odpad, powstaje serwatka. Jest to złożona mieszanina wielu wartościowych składników: węglowodanów (zwłaszcza laktozy), białek, tłuszczu, kwasów organicznych, witamin i soli mineralnych. Aż 80-90% mleka wykorzystywanego do produkcji opuszcza ten proces jako serwatka, która jest wartościowym substratem fermentacyjnym. Szacuje się, że w Polsce powstaje blisko 2 mln m³ serwatki rocznie, z której w procesie fermentacji metanowej można uzyskać około 198-560 GWh/rok.

Ogólnie w sektorze rolno-spożywczym w Polsce powstaje rocznie około 590 tysięcy ton odpadów z przetwórstwa mięsa oraz ponad 377 tysięcy ton z przetwórstwa owoców i warzyw. Po przeliczeniu na suchą masę organiczną oraz uwzględniając ich produktywność w wytwarzaniu biogazu rocznie można uzyskać ok. 60 mln m³ biogazu.

2.3.4. Osady ściekowe

W procesie oczyszczania ścieków jednym z produktów są osady ściekowe, które mogą różnić się znacznie składem chemicznym w zależności od właściwości, pochodzenia ścieków i technologii ich oczyszczania. Skład osadów zależy także od struktury społecznej ludności oraz charakteru geograficznego danego obszaru czy miejscowości.

Tabela 4. Odpady przemysłu spożywczego jako substrat do biogazowni [18].

Table 4. Food industry waste as a substrate for biogas plants.

Nazwa substratu	Zawartość suchej masy w 1 t substratu	Zawartość suchej masy organicznej w zawartości suchej masy	Produkcja metanu z 1 t s.m.o.
	% wsadu	% s.m.o.	m ³ /t s.m.o.
<i>Osady po flotacyjnych z rzeźni</i>	14,6	90,6	680,0
<i>Zawartość żołądków</i>	15,0	84,0	264,0
<i>Odseparowana tkanka tłuszczowa</i>	34,3	49,1	700,0
<i>Odpady i resztki owoców</i>	45,0	61,5	400,0
<i>Odpady i pozostałości warzyw</i>	13,6	80,2	370,0
<i>Melasa</i>	81,7	92,5	301,6
<i>Wysłodziny browarnicze</i>	20,5	81,2	545,1
<i>Wywar pogorzelniany ziemniaczany</i>	13,6	89,5	387,7
<i>Gliceryna</i>	84,0	91,5	1196,0
<i>Odpady z produkcji oleju</i>	78,8	97,0	600,0
<i>Serwatka</i>	5,4	86,0	383,3
<i>Odpady z produkcji serów</i>	79,3	94,0	610,2
<i>Odpady piekarnicze</i>	87,7	97,1	403,4

RLM aglomeracji to parametr określający ładunek zanieczyszczeń odprowadzanych we wszystkich rodzajach ścieków powstających na terenie aglomeracji; RLM aglomeracji uwzględnia ścieki pochodzące od stałych

mieszkańców aglomeracji (w przeliczeniu: 1 RLM aglomeracji = 1 stały mieszkaniec aglomeracji)

Tabela 5. Prognoza produkcji biogazu w oczyszczalniach ścieków [19].

Table 5. Forecast of biogas production in sewage treatment plants.

Wielkość aglomeracji	Liczba oczyszczalni ścieków (prognoza na rok 2015)	RLM obsługiwanych siecią kanalizacyjną (prognoza na rok 2015) w:		Ilość oczyszczonych ścieków	Ilość powstającego biogazu	Średnia ilość biogazu powstającego na jednej oczyszczalni	
		[RLM]	[%]			[m ³ /rok]	[m ³ /h]
≥ 100 000	136	21 274 754	56	1 553,1	232 958 556	1 712 931	196
15000+100000	402	12 164 969	32	888,0	133 206 411	331 359	38
2000+15 000	991	4 574 718	12	250,5	37 569 872	37 911	4
Łącznie	1 529	38 014 441	100	2691,6	403 734 838	-	-

Początkowo osad poddaje się fermentacji z udziałem tlenu [19], aby unieszkodliwić niebezpieczne mikroorganizmy oraz substancje organiczne. Następnie fermentację prowadzi się w warunkach beztlenowych. Po fermentacji zawartość substancji organicznych zmniejsza się mniej więcej o 30%. Zmniejsza się również zawartość wody w osadzie, co powodując wzrost masy substancji stałej w osadzie do 6÷7%. Zawartości siarczków i substancji ziemistych humusowych nadaje osadom ściekowym czarną barwę. Produktem ubocznym w procesie fermentacji beztlenowej jest powstający biogazu. Powstawanie biogazu powoduje zmniejszenie ilości substancji organicznych w osadzie oraz obniżenie wartości opałowej osadu.

Oczyszczalnie biologiczne, które stosowane są w oczyszczalniach ścieków komunalnych i częściowo w oczyszczalniach przemysłowych, są praktycznie najlepiej dostosowane do bezpośredniej produkcji biogazu. W wielu średnich i dużych oczyszczalniach ścieków fermentacja w komorach fermentacyjnych wykorzystywana jest w celu zagospodarowywania osadów ściekowych.

Wielkość oczyszczalni ścieków oraz liczba mieszkańców jaką obsługuje oczyszczalnia decyduje o potencjale oraz sposobie wykorzystania biogazu

w oczyszczalniach. Ma to bezpośredni wpływ na ilość, skład wytwarzanego biogazu oraz na ilość odbieranej energii cieplnej i elektrycznej.

2.3.5. Odpady komunalne

Segregowane odpady takie jak resztki żywności, odpady z restauracji i zakładów zbiorowego żywienia czy odpady zielone mogą być użyte do produkcji biogazu [20].

W krajach europejskich wykorzystywanie organicznych odpadów komunalnych do produkcji biogazu jest szeroko stosowane. Doświadczenia takich krajów jak Niemcy i Francja wskazują, że jest to właściwy kierunek dla gmin o charakterze miejskim, które prowadzą gospodarkę odpadami komunalnymi. Wyprodukowany biogaz można wykorzystać do produkcji energii lub oczyszczony wykorzystać do produkcji paliwa (biometanu) do transportu miejskiego.

Tabela 6. Charakterystyka surowców pochodzących z odpadów komunalnych [20].

Table 6. Characteristics of raw materials derived from municipal waste.

Nazwa substratu	Zawartość suchej masy w 1 t substratu [% wsadu]	Zawartość suchej masy organicznej w zawartości suchej masy [% s.m.o.]	Produkcja metanu z 1 t s.m.o. [m ³ /t s.m.o.]
Odpady organiczne komunalne	60,3	55,0	396,8
Odpady kuchenne i przeterminowane artykuły żywnościowe	18,9	71,9	530,0
Zieleń miejska	23,2	88,2	489,7

2.4. INHIBITORY FERMENTACJI

Są to substancje dostające się do fermentatora z dodanym podłożem lub powstające jako produkty pośrednie, które już w niewielkich ilościach działają toksycznie na bakterie i zakłócają proces rozkładu. Najczęściej występujące inhibitory fermentacji to antybiotyki, środki dezynfekujące lub rozpuszczalniki, środki chwastobójcze, sole lub metale ciężkie (w wysokich stężeniach), siarkowodór. Amoniak (NH_3) (nawet w niewielkich stężeniach) działa szkodliwie na bakterie, reaguje przy tym z wodą tworząc jon amonowy i jon OH^- . Oznacza to, że przy zwiększonym odczynie zasadowym pH, a więc przy podniesionym stężeniu jonów OH^- równowaga się przesuwa i wzrasta stężenie amoniaku. Podczas gdy amoniak służy większości bakteriom jako źródło azotu, to już w niewielkich stężeniach (od 0,15 g/l) działa hamująco na rozwój mikroorganizmów [6]. Ponadto wysokie stężenie łączne NH_3 i NH_4^+ od 3000 mg/l może prowadzić do zahamowania procesu produkcji biogazu [21].

Tabela 7. Inhibitory fermentacji.

Table 7. Fermentation inhibitors.

inhibitor	stężenie
sód	między 6 a 30 g/l (w przystosowanych kulturach do 60 g/l)
potas	od 3 g/l
wapń	od 2,8 g/l CaCl_2
magnez	od 2,4 g/l MgCl_2
jon amonowy	2,7 – 10 g/l
amoniak	od 0,15 g/l
siarka	od 50 mg/l H_2S , 100 mg/l S^{2-} , 160 mg/l Na_2S (w przystosowanych kulturach do 600 mg/l Na_2S i 1000 mg/l H_2S)
metale ciężkie	<u>jako wolne jony:</u> od 10mg/l Ni, od 40 mg/l Cu, od 130 mg/l Cr, od 340 mg/l Pb, od 400 mg/l Zn <u>w formie węglanowej:</u> od 160 mg/l Zn, od 170 mg/l Cu, od 180 mg/l Cd, od 530 mg/l Cr^{3+} , od 1750 mg/l Fe <i>metale ciężkie mogą być wyłapywane i neutralizowane przez siarczki</i>
rozgałęzione kwasy tłuszczowe	kwas izomasłowy: działa hamująco już od 50 mg/l

3. UZYSK METANU

Ilość biogazu, jaką możemy uzyskać w procesie fermentacji zależy od składu substratów. Do poszczególnych grup substancji możemy przyporządkować charakterystyczne uzyski gazu oraz zawartości metanu, wynikające z różnych względnych zawartości węgla.

Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta również szybkość procesów rozkładu. Jest to możliwe tylko w ograniczonej mierze, ponieważ po przekroczeniu maksymalnej temperatury bakterie ulegają degradacji. Zawartość substancji suchej w fermentatorze (zawartość s.m.) może wpływać na uzysk gazu ze względu na dwie rzeczy. Po pierwsze bakterie przy wysokich zawartościach s.m. mogą mieć problemy z dotarciem do części podłoża lub mogą powodować tylko częściowy rozkład. Przy bardzo wysokich zawartościach suchej masy wynoszącej od 40% i więcej, może nawet dojść do całkowitego przerwania procesu fermentacji z powodu braku wody potrzebnej do wzrostu komórek.

Tabela 8. Uzysk biogazu i zawartość metanu w zależności od fermentujących składników.

Table 8. Biogas yield and methane content depending on the fermenting ingredients

	uzysk biogazu [l/kg s.m.o.]	zawartość metanu [% obj.]
przyswajalne białko (RP)	600 – 700	70 – 75
przyswajalny tłuszcz (RL)	1.000 – 1.250	68 – 73
przyswajalne węglowodany (RF + NfE)	700 - 800	50 – 55

WNIOSKI

Wykorzystanie odpadów oraz odnawialnych źródeł energii do produkcji biogazu jest korzystne z punktu widzenia gospodarki odpadami oraz pozwala na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, a w szczególności pozwala na:

- zmniejszenie zużycia kopalnych surowców energetycznych;

- zmniejszenie emisji związków powstających podczas spalania nieodnawialnych surowców energetycznych;
- poprawę warunków nawożenia pól uprawnych odpadami pochodzącymi z biogazowni w porównaniu z nie przefermentowaną gnojowicą;
- zniszczenie nasion chwastów, a co za tym idzie zmniejszenie ilości zużywanych środków ochrony roślin;
- eliminację patogenów dzięki procesowi higienizacji;
- redukcję odorów w pofermentacji o ponad 80%;
- zmniejszenie zanieczyszczania wód gruntowych i powierzchniowych;
- redukcję emisji gazów cieplarnianych powstałych w wyniku niekontrolowanej fermentacji biomasy (podtlenku azotu oraz metanu).

Ostateczna ilość metanu dająca się uzyskać z poszczególnych substratów jest określona poprzez zawartość białek, tłuszczu i węglowodanów. O stabilnym przebiegu procesu decyduje stosunek zawartości węgla i azotu (C/N) w stosowanej mieszance fermentacyjnej. Jeśli ten stosunek jest za wysoki (dużo C i mało N), nie może dojść do całkowitej przemiany węgla, a tym samym nie można uzyskać optymalnej ilości metanu. W odwrotnym przypadku, przy nadmiarze azotu może dojść do powstania amoniaku (NH_3), który już w niewielkich stężeniach hamuje wzrost bakterii i może doprowadzić nawet do zniszczenia całej populacji. Do prawidłowego przebiegu procesu stosunek C/N musi pozostawać w zakresie 10 – 30, aby bakterie otrzymywały dostateczną porcję substancji pokarmowych. Optymalny stosunek zawartości węgla, azotu, fosforu i siarki (C:N:P:S) powinien wynosić 600:15:5:1.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] C. Bumharter, D. Bolonio, I. Amez, M.J. García Martínez, M.F. Ortega, New opportunities for the European Biogas industry: A review on current installation development, production potentials and yield improvements for manure and agricultural waste mixtures, *Journal of Cleaner Production*. 388 (2023) 135867. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135867>.
- [2] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, eds., *Energie aus Biomasse*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85095-3>.

-
- [3] S. Schattner, A. Gronauer, Methangärung verschiedener Substrate – Kenntnisstand und offene Fragen, in: *Energetische Nutzung von Biogas: Stand Der Technik Und Optimierungspotenzial*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Weimar, 2000: pp. 28–38. <https://mediathek.fnr.de/tagungsbeiträge/bioenergie/band-15-energetische-nutzung-von-biogas-stand-der-technik-und-optimierungspotenzial.html>.
- [4] E. Leca, B. Zennaro, J. Hamelin, H. Carrère, C. Sambusiti, Use of additives to improve collective biogas plant performances: A comprehensive review, *Biotechnology Advances*. 65 (2023) 108129. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108129>.
- [5] DWA, Merkblatt DWA-M 363 Herkunft und Verwertung von Biogas, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, 2022. <https://www.lehmanns.de/shop/naturwissenschaften/58762550-9783968621630-merkblatt-dwa-m-363-herkunft-und-verwertung-von-biogas> (accessed November 9, 2023).
- [6] R. Braun, *Biogas — Methangärung organischer Abfallstoffe*, Springer, Vienna, 1982. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8675-6>.
- [7] A. Lehtomäki, S. Huttunen, T.M. Lehtinen, J.A. Rintala, Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production, *Bioresour Technol.* 99 (2008) 3267–3278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.072>.
- [8] S. Mohana, B.K. Acharya, D. Madamwar, Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications, *Journal of Hazardous Materials*. 163 (2009) 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.079>.
- [9] R. Steffen, O. Szolar, R. Braun, Feedstocks for anaerobic digestion, Institute of Agrobiotechnology Tulin, University of Agricultural Sciences, Vienna. (1998). <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=bd8871a108e5c24a870c54317f9397e520d2c721> (accessed November 13, 2023).
- [10] M. Myint, N. Nirmalakhandan, R.E. Speece, Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis, *Water Research*. 41 (2007) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.026>.
- [11] J.-J. Ko, Y. Shimizu, K. Ikeda, S.-K. Kim, C.-H. Park, S. Matsui, Biodegradation of high molecular weight lignin under sulfate reducing conditions: Lignin degradability and degradation by-products, *Bioresource Technology*. 100 (2009) 1622–1627. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.029>.
- [12] D. Deublein, A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.Kg, Weinheim, 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527632794>.

- [13] Substraty do produkcji biogazu - odpady hodowlane (część 3/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/111,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-hodowlane-czesc-35> (accessed November 3, 2023).
- [14] B. Eder, A. Krieg, Biogas-Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit, Umwelt, Staufen bei Freiburg, 2012.
- [15] M. Tysza, Poferment - nawóz czy odpad? - Nawożenie, www.farmer.pl. (2015). <https://www.farmer.pl/produkcja-roslinna/nawozy/poferment-nawoz-czy-odpad,57951.html> (accessed November 3, 2023).
- [16] P. Ochal, Poferment z biogazowni rolniczej jako nawóz, Nawozy.Eu. (n.d.). <https://nawozy.eu> (accessed November 3, 2023).
- [17] Substraty do produkcji biogazu - rośliny energetyczne (część 5/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/120,substraty-do-produkcji-biogazu-rosliny-energetyczne-czesc-55> (accessed November 3, 2023).
- [18] Substraty do produkcji biogazu - odpady przemysłu spożywczego (część 1/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/106,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-przemyslu-spozywczego-czesc-15> (accessed November 3, 2023).
- [19] Substraty do produkcji biogazu - osady ściekowe (część 2/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/110,substraty-do-produkcji-biogazu-osady-sciekowe-czesc-25> (accessed November 3, 2023).
- [20] Substraty do produkcji biogazu - odpady komunalne (część 4/5), OZE Odnawialne Źródła Energii. (n.d.). <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/117,substraty-do-produkcji-biogazu-odpady-komunalne-czesc-45> (accessed November 3, 2023).
- [21] A. Wellinger, U. Baserga, W. Edelmann, K. Egger, B. Seiler, Biogas-Handbuch. Grundlagen, Planung, Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen, Wirtz, Aarau, 1991.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

ANALYSIS OF CURRENTLY USED FEEDSTOCKS IN BIOGAS ECONOMY

The increasing energy demands together with flue gas emissions resulting from conventional energy sources accelerates the research for renewable energy and technologies such as anaerobic digestion (AD) to limit the environmental damage [1].

Anaerobic digestion process depends on a four biological steps (hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis, and methanogenesis). involving different microbial species such as bacteria and archaea [4].

The stability of the AD process as well as the biogas yields depends on the characteristics of the available feedstocks, C/N ratio, biodegradability, nutrient content or buffering capacity. Generally this process depends on several relevant parameters: feedstock type and its composition, organic loading rate, fermentation temperature, pH, hydraulic retention time and carbon to nitrogen ratio. Methane yields and process stability can be impacted by different shortcomings such as low biodegradation, lag-phase, foam formation, over-acidification and high apparent viscosity or inhibitory elements. In this work the main feedstocks were compared and analyzed.

Traditionally agricultural and animal waste (manure, slurry) are used as the main type of feedstock. The mono-substrates or co-substrates may be used in biogas production. The co-substrates digestion is applied when two or more substrates are used depending on the local wastes, nutritional imbalance or other important parameters depending on the variability among feedstocks such as slaughter waste, blood waste, seafood by-products, mix of bio-waste, sewages, municipal wastes and industry wastes. The following tables (Table 2-6) summarize the main characteristics of different feedstocks used and their biogas yields. Because of the variability among feedstocks used, different troubleshooting may occur and need to be watched by the operators of biogas plants. These overall issues are summarized below in table.

The analysis shows that carbon-nitrogen ratio (C/N) is the most important factor to produce a biomethane. The (C/N) ratio is also important in the quantity of biogas production, even low deviances may cause pH changes to either volatile fatty acid

or dangerous ammonia accumulation. It was found that systems containing less than 50% manure show different pH correlations and reduced C/N ratio. Any changes in pH may cause inhibition in biogas production as microbial performance reduces. The low C/N ratio of 15–25 is vital for good performance, whilst especially manure-heavy digestions perform better under higher pH conditions.

The existing potential of converting waste streams into biogas production is not sufficiently exploited.

Keywords: biogas, biomethan, feedstock

Received: 21.11.2023

Accepted: 7.12.2023

ELŻBIETA SZCZYRBA^{1*}, AGNIESZKA GĄSZCZAK¹,
ANNA SZCZOTKA¹, TETIANA POKYNBRODA²,
NATALIIA KORETSKA²

BIODEGRADACJA TWORZYW SZTUCZNYCH W OBECNOŚCI SZCZEPÓW BAKTERYJNYCH WYIZOLOWANYCH Z TERENÓW SĄSIADUJĄCYCH Z ZAKŁADAMI PETROCHEMICZNYMI

¹Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, Naukova str, 79060, Lviv, Ukraine

W pracy opisano biodegradację folii LDPE w obecności nowych szczepów bakteryjnych wyizolowanych z terenów zanieczyszczonych przez przemysł petrochemii czny. Proces degradacji polimerów przez mikroorganizmy został potwierdzony poprzez zastosowanie różnych technik badań m.in.: określenie zmiany masy polimeru, spektroskopię podczerwieni FTIR i pomiar kąta zwilżania.

Słowa kluczowe: LDPE, biodegradacja, mikroorganizmy

1. WPROWADZENIE

Zanieczyszczenie plastikiem to jedno z największych wyzwań naszych czasów, a zarazem jeden z najpilniejszych problemów dotyczących środowiska.. Wynalezione w latach pięćdziesiątych XIX wieku tworzywa sztuczne stopniowo zastąpiły powszechnie używane materiały, takie jak szkło, metal czy drewno. Ich właściwości fizykochemiczne, wysoka wytrzymałość, trwałość i niskie koszty wytworzenia sprawiły, iż polichlorek winylu, polipropylen, nylon, polistyren, politereftalan etylenu i inne polimery stały się podstawą nowoczesnej gospodarki,

* ✉ eszczyrba@iich.gliwice.pl

z niezliczoną ilością zastosowań przemysłowych i konsumenckich. Prawie 30% ogólnej produkcji polimerów stanowi polietylen. Butelki, zabawki czy drobny sprzęt AGD produkowane są z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE), natomiast polietylen o niskiej gęstości (LDPE) głównie stosowany jest w wytwórstwie opakowań i rolnictwie.

Coraz szersze wykorzystywanie tych tworzyw skutkuje generowaniem ogromnych ilości odpadów polimerowych, które ze względu na swoją odporność fizykochemiczną i stabilność, stanowią zagrożenie dla wszystkich ekosystemów, nawet przez setki lat. Z tego powodu warto rozwijać technologie umożliwiające zagospodarowanie bądź utylizację tychże odpadów. Obecnie funkcjonują cztery główne strategie postępowania z odpadami z tworzyw sztucznych: składowanie, spalanie, segregacja i recykling, przetwarzanie chemiczne. Spalanie tworzyw prowadzi do zmiany ich postaci na toksyczne gazy i zawierające metale ciężkie pyły, które finalnie przedostają się do gleby, roślin i zwierząt. Przetwarzanie chemiczne, umożliwia przekształcenie plastiku w paliwo, jednak proces ten wymaga zastosowania temperatury powyżej 300°C, co czyni go nieefektywnym i nieekonomicznym. Recykling umożliwia przetworzenie odpadów z najbardziej powszechnych rodzajów plastiku, czyli: PET, PE, PP, PS oraz PVC do postaci surowca, z którego powstały. Mimo, iż recykling to doskonały sposób na włączenie ich do gospodarki cyrkularnej, szacuje się, że tylko 10% tworzyw sztucznych poddawane jest recyklingowi. Natomiast aż 76% odpadów polimerowych trafia na składowiska lub do środowiska naturalnego. Bez wprowadzenia zmian w gospodarce odpadami i w połączeniu z przewidywanym wzrostem produkcji polimerów, do 2040 r. do środowiska prawdopodobnie trafi łącznie 710 mln ton plastikowych śmieci.

Od kilku lat wzrasta zainteresowanie implementacją naturalnych procesów zachodzących pod wpływem mikroorganizmów mających zdolność do wykorzystania polimerów jako źródła węgla i energii. Pierwszym etapem biodegradacji jest biodeterioracja, podczas której następuje modyfikacja polimerów przez mikroorganizmy i czynniki abiotyczne takie jak promieniowanie UV. Na tym etapie powierzchnia tworzyw sztucznych ulega uszkodzeniu pod wpływem metabolitów i enzymów zewnątrzkomórkowych wytwarzanych przez mikroorganizmy. Następnie polimery są rozkładane przez depolimerazy do oligomerów, dimerów i monomerów, które są łatwiej przetwarzane przez mikroorganizmy. Związki te mogą przenikać przez błony cytoplazmatyczne do

wnętrza komórki, gdzie są dalej metabolizowane [2, 3, 4, 5]. Biodegradacja charakteryzuje się niskimi kosztami, dużą funkcjonalnością i niskim ryzykiem uwolnienia szkodliwych substancji do środowiska.

Biodegradowalność tworzyw sztucznych zależy od ich hydrofobowości, masy cząsteczkowej oraz właściwości chemicznych i fizycznych m.in. gęstości, struktury i składu oraz kształtu produktu (folia, granulata, proszek lub włókno) [1, 3, 6, 7]. Podatniejsze na rozkład mikrobiologiczny są polimery o niższej masie cząsteczkowej i mniejszym udziale fazy krystalicznej oraz zawierające w swej strukturze grupy estrowe, eterowe czy amidowe [8, 9].

Doniesienia literaturowe wskazują, że drobnoustroje wykazujące zdolność do degradacji LDPE mogą pochodzić z różnych źródeł, takich jak polietylen zakopany w glebie, woda morska, składowiska tworzyw sztucznych i gleba ryzosferowa namorzynów i innych. Wśród opisanych i scharakteryzowanych szczepów są: *Acinetobacter* sp. LW-1, *Serratia* sp., *Stenotrophomonas* sp., *Pseudomonas* sp., *Pseudomonas aeruginosa* (PAO1) i *Lysinibacillus fusiformis* TPB [10, 11, 12, 13]. Wysuwana jest także hipoteza, że bakterie degradujące węglowodory, ze względu na ich zmodyfikowane szlaki metaboliczne, są zdolne do formowania biofilmu na powierzchni polimerów wytworzonych na bazie ropy naftowej [14].

2. METODY

2.1 IZOLACJA BAKTERII

Materiał biologiczny stanowiły szczepy bakterii wyizolowane z próbek gleby pobranych z terenów zlokalizowanych w pobliżu zakładów petrochemicznych, co zwiększało prawdopodobieństwo pozyskania bakterii rozkładających węglowodory. Około 10g gleby pobrano z 10 różnych punktów, z głębokości od 1 do 5 cm. Pobrane próbki w sterylnych pojemnikach zostały przetransportowane do laboratorium, gdzie w ciągu 24 godzin od pobrania rozpoczęto eksperymenty. Wszystkie próbki gleby zostały wymieszane, po czym glebę zawieszono w 90 ml sterylnej wody. Izolację bakterii przeprowadzono metodą seryjnych rozcieńczeń i posiewów na płytkach agarowych. Po inokulacji płytki inkubowano w temperaturze 30°C do momentu zaobserwowania wzrostu bakterii. Wszystkie morfologicznie odrębne

kolonie zostały oddzielone w celu uzyskania czystych izolatów. Komórki przechowywano w glicerolu w temperaturze -80°C .

Po rozmrożeniu próbek, pozyskane szczepy zostały przetestowane pod kątem właściwości fizjologicznych i biochemicznych. Badania zainicjowano po 24-godzinnej inkubacji kultur na płytkach agarowych w temperaturze 30°C . Przeprowadzono wybrane testy biochemiczne, takie jak: test katalazy, test oksydazy, test ruchliwości, test hydrolizy kazeiny, test hydrolizy skrobi, test lecytynazy i test patogeniczności ziemniaka. Ponadto opisano cechy morfologiczne kolonii (kolor, kształt i wielkość) oraz przeprowadzono barwienie metodą Grama.

Wyizolowane szczepy ponownie zbadano pod kątem ich zdolności do wykorzystania węglowodorów, takich jak styren i benzen, jako źródła węgla i energii. Eksperymenty wykonano w kolbach Erlenmayera o pojemności 500 ml zawierających 100 ml podłoża mineralnego o składzie: $0,067\text{g CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, $0,2\text{g EDTA}-\text{Na}$, $0,58\text{g MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, $1\text{g (NH}_4)_2\text{SO}_4$, $3,4\text{g KH}_2\text{PO}_4$, $4,5\text{g Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ z dodatkiem 1ml roztworu pierwiastków śladowych ($\text{EDTA}-\text{Na}$ 8g, $\text{MnCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ 0,1g, $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,04g, CuSO_4 0,01g, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,03g, ZnCl_2 0,02g, LiCl 0,005g, $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,005g, H_3BO_3 0,01g, KBr 0,02g, KJ 0,02g, $\text{BaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,005g, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$ 0,002g, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 0,02 w 1 litrze wody destylowanej). Podłoże mineralne sterylizowano w autoklawie w 121°C przez 20 minut. Hodowle prowadzono w wytrząsarkach inkubacyjnych z wytrząsaniem 130 rpm w temperaturze 30°C .

2.2 BADANIE BIODegradacji LDPE

Folia LDPE została zakupiona w sklepie detalicznym w Gliwicach. Gęstość i masa powierzchniowa folii wynosiły odpowiednio $921\text{--}926 \text{ kg/m}^3$ i $36,8 \pm 7,0 \text{ g/m}^2$. Folię LDPE pocięto na kawałki o wymiarach $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, które na 30 minut zanurzono w 70% etanolu, a następnie trzykrotnie przepłukano sterylną wodą destylowaną. Tak przygotowane próbki LDPE suszono w temperaturze 60°C przez 15 godzin.

Podstawowa pożywka mineralna zastosowana w badaniach biodegradacji LDPE, w 1 litrze wody destylowanej zawierała: $0,7 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$, $0,7 \text{ g K}_2\text{HPO}_4$, $0,7 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $1,0 \text{ g NH}_4\text{NO}_3$, $0,005 \text{ g NaCl}$, $0,002 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,002 \text{ g}$

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 0,001 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pożywkę autoklawowano w temperaturze 121°C przez 20 minut.

W kolbach Erlenmayera o pojemności 500 ml, zawierających 200 ml podstawowego podłoża mineralnego umieszczano 8, uprzednio zważonych, kawałków folii LDPE. Tak przygotowane układy zaszczipiano jednym z wybranych szczepów: OR13, OR23.1 lub OR23.2 (OD początkowe wynosiło 0,2 dla $\lambda=550\text{nm}$). Hodowle inkubowano przez 60 dni, w temperaturze 30°C na wytrząsarce obrotowej z prędkością 130 obr./min.

2.3 UBYTEK MASY/STOPIEŃ BIODEGRADACJI

Po 2 miesiącach kawałki LDPE zostały wyciągnięte z hodowli. Folie przemyto 3 razy 75% etanolem, następnie sterylną wodą, po czym zanurzono w 30 ml 10% roztworu SDS na 24 godziny. Próbkę ważono (wagosuszarka MAX 50/1/NH (Radwag)) po 24 godzinach suszenia w temperaturze 65°C. Ubytek masy obliczono według wzoru:

$$\text{ubytek masy [\%]} = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

gdzie W_0 i W są odpowiednio początkową i końcową masą polimeru.

2.4 KĄT ZWILŻANIA

Kątem zwilżania nazywany jest kąt jaki tworzy styczna do powierzchni kropli osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej. Pomiar kąta zwilżania umożliwia ocenę hydrofobowości/hydrofilowości danej powierzchni. Wzrost hydrofilowości próbki może być spowodowany jej biodegradacją. Uważa się, że kąt zwilżania materiałów hydrofilowych jest mniejszy niż 90°, a materiały hydrofobowe mają kąt zwilżania większy niż 90°. Kąty zwilżania LDPE mierzono przed i po inkubacji z wyizolowanymi szczepami. W prezentowanych testach do pomiaru kąta zwilżania użyto wody dejonizowanej,

a badanie wykonano za pomocą kamery wideo (JVC™ GZ-EX355 Everio). Kąt zwilżania mierzono w temperaturze pokojowej. Podano średnią z trzech ocen.

2.5 SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI Z TRANSFORMACJĄ FOURIERA

Metodą umożliwiającą analizę składu i budowy materiałów polimerowych zarówno w objętości, jak i warstwach powierzchniowych jest spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Zastosowanie tej metody umożliwia opisanie zmian w budowie polimerów na skutek działania czynników zewnętrznych, np. mikroorganizmów.

Badania spektroskopowe w podczerwieni folii LDPE, po ekspozycji na działanie wyizolowanych szczepów bakteryjnych, przeprowadzono w zakresie liczby falowej $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ w równych odstępach czasu (Nicolet 6700, Thermo Scientific). Zastosowano metodę tłumionego całkowitego odbicia ATR (ang. Attenuated Total Reflectance), która jest szeroko wykorzystywana w badaniu struktury warstw wierzchnich. Głębokość analizowanej warstwy wynosi od 1 do $5 \text{ }\mu\text{m}$.

Stopień degradacji polietylenu można przedstawić także poprzez indeks karbonylowy, który jest wskaźnikiem obrazującym chemiczne utlenianie polietylenu. Indeks karbonylowy obliczono zgodnie ze wzorem:

$$CI = \frac{\text{absorpcja w zakresie } 1650-1780 \text{ cm}^{-1}}{\text{absorbpcja w zakresie } 1440-1485 \text{ cm}^{-1}} \quad (2)$$

gdzie zakres $1650-1780 \text{ cm}^{-1}$ odpowiada grupie karboksylowej, a $1440-1485 \text{ cm}^{-1}$ odpowiada grupie metylowej.

2.6 TOKSYCZNOŚĆ PRODUKTÓW BIODegradacji

Fitotoksyczność bezkomórkowego supernatantu otrzymanego po zwirowaniu zawiesiny pobranej z hodowli badanych szczepów oceniano na etapie kiełkowania nasion. Wykorzystywane w testach statycznych nasiona pszenicy *Triticum aestivum* L zakupiono od lokalnej firmy. Ich potencjał kiełkowania badano w temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$ w ciemności. Przed testami wykonano również kontrolę żywotności nasion (gwarantowana w 90%). Test statyczny opierał się na badaniu wydłużenia korzeni i kiełkowania nasion pszenicy *Triticum aestivum* L. Na każdej płytce umieszczono

10 nasion na bibule filtracyjnej i dodano 4 ml bezkomórkowego supernatantu lub wody (próba kontrolna). Kielkowanie nasion i wydłużenie korzeni (≥ 5 mm) określono po 5 dniach inkubacji w ciemności. Następnie określono względne kiełkowanie nasion, względną długość korzeni i indeks kiełkowania, jak pokazano poniżej:

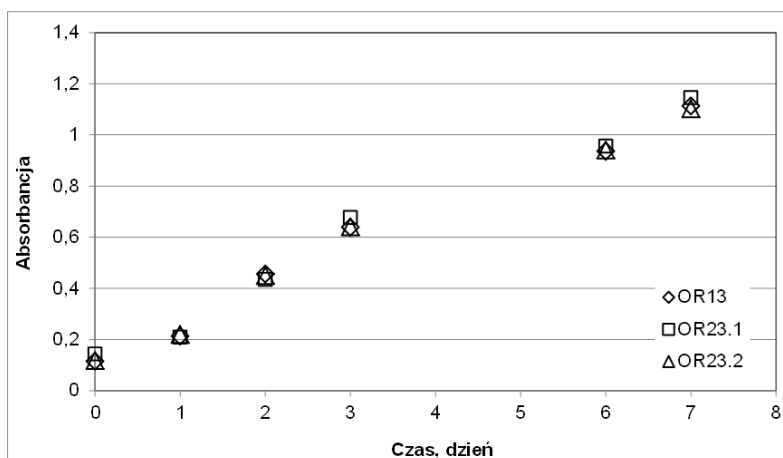
$$\text{Względne kiełkowanie nasion} = \frac{(\text{liczba nasion wykiełkowanych w supernatancie})}{(\text{liczba nasion wykiełkowanych w kontroli})} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$\text{Względna długość korzenia} = \frac{(\text{średnia długość korzenia w supernatancie})}{(\text{średnia długość korzenia w kontroli})} \cdot 100\% \quad (4)$$

3. WYNIKI

Z próbek gleby pobranych w pobliżu zakładów przemysłowych, wyizolowano bakterie degradujące węglowodory aromatyczne takie jak benzen i styren. Na podstawie różnic morfologicznych między koloniami wyodrębniono 25 izolatów, które przechowywano w glicerolu w temperaturze -80°C . Po rozmrożeniu ponownie sprawdzono zdolność bakterii do wzrostu w hodowlach, w których jedynym źródłem węgla był styren lub benzen.

Badania degradacji styrenu prowadzono przez 7 dni sukcesywnie dodając kolejne porcje tego związku do hodowli poszczególnych szczepów. Do dalszych badań wybrano szczepy wykazujące i najintensywniejszy przyrost biomasy w obecności styrenu jako źródła węgla: OR13, OR23.1 i OR23.2. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany absorbancji zachodzące w kulturach bakteryjnych podczas prowadzenia eksperymentu. Badane szczepy OR13, OR23.1 i OR23.2 wykazały podobną dynamikę przyrostu biomasy, kiedy wprowadzano tą samą ilość związku organicznego. Po przechowywaniu w temperaturze -80°C , żaden z izolatów nie był zdolny do degradacji benzenu.



Rys.1. Zmiana gęstości optycznej w hodowlach szczepów OR13, OR23.1 i OR23.2

Fig. 1. Changes in biomass concentration in OR13, OR23.1, and OR23.2 cultures

Po uzyskaniu czystych kultur bakteryjnych dokonano charakterystyki morfologicznej kolonii pod względem rozmiaru, kształtu krawędzi, koloru i powierzchni. Wyizolowane szczepy wykazały się różnorodnością pod względem morfologicznym, co zostało opisane w tabeli 1. Kolonie szczepu OR23.1, na tle pozostałych testowanych bakterii, wyróżniały się nieregularnym kształtem, były płaskie i zdecydowanie większe.

Trzy szczepy OR13, OR23.1 i OR23.2 wyselekcjonowane na podstawie badań degradacji styrenu, zostały scharakteryzowane pod względem biochemicznym oraz wybarwione metodą Grama. Bakterie wykazały duże podobieństwo: wszystkie charakteryzowały się obecnością oksydazy i amylazy, a żaden z nich nie wytwarzał lecytynaz, lipaz czy katalaz oraz nie potrafił hydrolizować kazeiny. Jedynie szczep OR23.1 różnił się od pozostałych zdolnością do hydrolizy żelatyny. Podczas barwienia Grama stwierdzono przynależność szczepów OR13 i OR23.2 do grupy bakterii gramujemnych, podczas gdy szczep OR23.1 zaliczono do bakterii gramododatnich.

Tabela 1. Porównanie właściwości biochemicznych wybranych szczepów.

Table 1. Comparison of biochemical properties of selected strains

Szczep bakteryjny	Morfologia	Kolor	Średnica kolonii, mm
OR13	Kolonie okrągłe o regularnym kształcie, wypukłe, nieprzezroczyste, błyszczące	żółty	1-2
OR23.1	Kolonie o nieregularnym kształcie, płaskie, nieprzezroczyste, matowe	kremowy	6
OR23.2	Kolonie o regularnym kształcie, okrągłe, wypukłe, nieprzezroczyste, błyszczące	kremowo-różowe	1

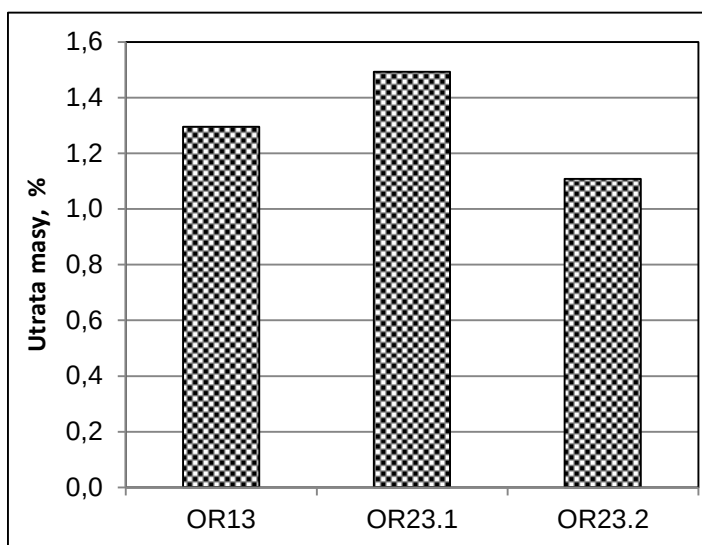
Tabela 2. Porównanie właściwości biochemicznych wybranych szczepów.

Table 2. Comparison of biochemical properties of selected strains

Test	Wyizolowane bakterie		
	OR13	OR23.1	OR23.2
Barwienie Grama	-	+	-
Katalazy	-	-	-
Oksydazy	+	+	+
Hydroliza kazeiny	-	-	-
Hydroliza żelatyny	+	-	+
Amylazy (hydrolizy skrobi)	+	+	+
Lecytynaza	-	-	-
fitopatogeniczność	-	-	-
Lipaza	-	-	-

Biodegradacja LDPE przez wyselekcjonowane szczepy OR13, OR23.1 i OR23.2, została oszacowana na podstawie oceny zmian masy folii po obróbce biologicznej. Po 60 dniach prowadzenia eksperymentów kawałki folii wyciągnięto z hodowli, zważono i obliczono ubytek masy LDPE. Najbardziej efektywną biodegradację LDPE zaobserwowano w przypadku szczepu OR23.1 (1,49%) (Rys.2). Wydajność rozkładu folii polietylenowych w przypadku szczepów OR13 i OR23.2 wyniosła odpowiednio 1,29% i 1,11%. W próbie kontrolnej nie

stwierdzono spadku biomasy. Otrzymane wyniki badań korespondują z wynikami otrzymanymi przez Khandare i wsp., którzy obserwowali utratę masy w zakresie 1,72 – 0,97% dla czterech szczepów wyizolowanych z wód morskich zanieczyszczonych LDPE [15]. Podobne rezultaty (od 0.79 do 15.40%) osiągnięto podczas biodegradacji toreb plastikowych przez szczepy wyizolowane przez Ojiego i wsp. [16]. W badaniach tych wyróżniającą się wydajnością utylizacji LDPE cechował się izolat *Proteus* sp. A4. Szczep ten w znaczący sposób zdegradował próbki plastikowych toreb, czego skutkiem był spadek masy LDPE o 15,40%.



Rys.2 Ubytek masy LDPE pod wpływem działania szczepów OR13, OR23.1 i OR23.2

Fig. 2. Weight loss of LDPE after bacterial treatment with OR 13, OR 23.1, and OR23.2 strains

Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły stwierdzić, że szczepy OR13, OR23.1 i OR23.2 są zdolne do degradacji LDPE. Otrzymane wyniki były zgodne z wysuwanymi wcześniejszej hipotezami zakładającymi, że bakterie rozkładające węglowodory mają potencjał do wykorzystania tworzyw sztucznych jako źródła

węgla i energii [14, 17]. Również Zadjelovic i wsp. potwierdzili, że bakterie rozkładające węglowodory mogą odgrywać istotną rolę w degradacji PE [18]. Autorzy zaprezentowali wyniki testów, w których wykorzystali szczep *Alcanivorax* sp. 24 do rozkładu polietylenu. Szczep ten był w stanie zmniejszyć masę folii LDPE o 0,9% po 34 dniach inkubacji. Badacze potwierdzili również potencjał metaboliczny testowanego szczepu bakteryjnego do katalizy złożonej mieszaniny substratów alifatycznych wytwarzanych z PE. Sądzi się, że biodegradacja LDPE przez *Alcanivorax* sp. 24 jest możliwa poprzez wytwarzanie zewnątrzkomórkowych reaktywnych form tlenu, co potwierdzają zaobserwowane zmiany powierzchni materiału (utlenienie), jak i obecność ponadtlenu w hodowli z LDPE.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono testy toksyczności produktów biodegradacji tworzyw sztucznych przez bakterie OR13, OR23.1 i OR23.2 oraz określono wpływ bezkomórkowego płynu pohodowlanego na względną długość korzeni i względne kiełkowanie nasion pszenicy (*Triticum aestivum* L.). W tym celu hodowano bakterie w obecności LDPE przez 60 dni, w następujących warunkach: początkowe OD=0,2, temperatura 30°C, wytrząsanie 130 obr./min. Następnie z zawiesiny usunięto komórki, poprzez odwirowanie i przesączenie supernatantu, po czym zbadano toksyczność płynu pohodowlanego (tab.3.). Ustalono, że produkty biodegradacji polietylenu były bezpieczne dla pszenicy, ponieważ stopień ich toksyczności nie przekroczył 20% dla wszystkich testowanych szczepów.

Tabela 3. Fitotoksyczność bezkomórkowego płynu pohodowlanego po biodegradacji LDPE.

Table 3. Phytotoxicity and toxicity of cell-free culture supernatant after biodegradation of polyethylene.

			Próba abiotyczna	OR13	OR23.1	OR23.2
Fitotoksyczność	Pszenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Względna długość korzenia, [%]	65	85	87	79
		Względne kiełkowanie nasion, [%]	84,6	90	100	92,5

Mikrobiologiczny rozkład tworzyw sztucznych jest ściśle związany z rozwojem biofilmu na ich powierzchni. Warstwa biofilmu, wytworzona przez mikroorganizmy przylegające do powierzchni polimeru, zmienia właściwości materiału i wpływa na dalszą kolonizację plastiku przez bakterie. Wytwarzane przez mikroorganizmy zewnątrzkomórkowe substancje polimerowe (ang. EPS), ułatwiają adhezję komórek do powierzchni tworzywa, zapewniają fizyczną i mechaniczną stabilność struktury biofilmu i umożliwiają wiązanie innych związków organicznych ze środowiska, [19, 20]. Kluczowe znaczenie dla rozwoju biofilmu ma hydrofobowość zasiedlanej powierzchni, którą określić można poprzez pomiar kąta zwilżania. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że testowane szczepy mają wpływ na zmianę hydrofobowości LDPE, co zwiększa jego podatność na biodegradację. Największy spadek kąta zwilżania zaobserwowano w przypadku folii pobranych z układów LDPE/OR13. Wzrost właściwości hydrofilowych polietylenu opisano również w publikacjach dotyczących utylizacji tego tworzywa przez szczepy *Bacillus tropicus* (MK318648), *Arthrobacter* sp. i *Streptomyces* sp. [21, 22].

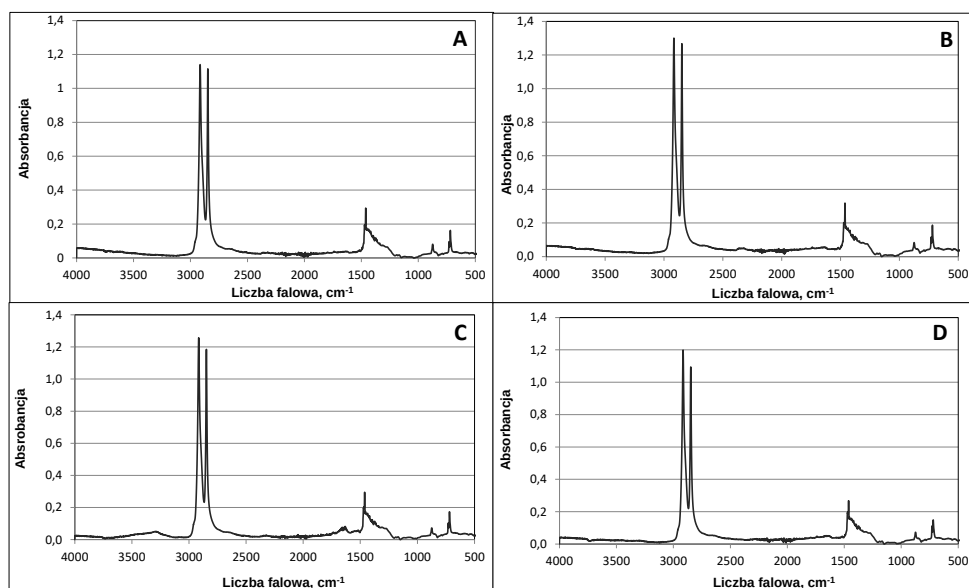
Tabela 4. Hydrofobowość i indeks karbonylowy polimeru po obróbce bakteryjnej.
Table 4. Hydrophilicity of the polymer surface and Carbonyl Index of the polymer after bacterial treatment

	Kontrola	OR13	OR23.1	OR23.2
Kąt zwilżania, °	90	64	76	81
CI	0.130	0.177	0.150	0.178

W celu zobrazowania pojawienia się nowych lub zanikania wcześniej istniejących na powierzchni folii grup funkcyjnych, zastosowano analizę ATR-FTIR. Widma IR polietylenu, uzyskane przed i po 60 dniach obróbki biologicznej folii, przedstawiono na rysunku 3. Na widmach widoczne są charakterystyczne dla polietylenu pasma 2915 cm^{-1} i 2848 cm^{-1} , a pojawienie się piku przy liczbie falowej 718 cm^{-1} potwierdza istnienie wiązania $=\text{C}-\text{H}$. Ponadto zaobserwowano charakterystyczne dla wiązań $\text{C}=\text{C}$ pasmo absorpcji, którego pik odpowiada liczbie falowej 1465 cm^{-1} . Po obróbce mikrobiologicznej polietylenu zaobserwowano znaczne zmniejszenie intensywności zarówno pasma 718 cm^{-1} jak i 1465 cm^{-1} , co

jest potwierdzeniem powstania zmian chemicznych wywołanych działaniem enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy [6, 21, 23].

Na podstawie widm otrzymanych techniką FTIR obliczono indeks karbonylowy (CI). Testowane szczepy OR13, OR23.1 i OR23.2 spowodowały wzrost CI folii poddanej biodegradacji (tabela 4). We wcześniejszych badaniach udowodniono, że wzrost indeksu karbonylowego jest skutkiem biologicznej aktywności mikroorganizmów, prowadzącej do powstawania nowych grup ketonowych lub aldehydowych C=O. Wynik ten wskazuje na większy stopień utlenienia polimeru oraz pogorszenie właściwości mechanicznych materiału polimerowego [23, 24].



Rys. 3. Widma polietylenu uzyskane podczas badania fragmentu folii pobranych po inkubacji różnych szczepów bakterii: (A) kontrola, (B) OR13, (C) OR23.1, (D) OR23.2.

Fig. 3. FTIR spectra for control and bacterial-treated LDPE: (A) control, (B) OR13, (C) OR23.1, (D) OR23.2.

WNIOSKI

- Przeprowadzone badania potwierdziły zdolność szczepów OR13, OR23.1 i OR23.2 do wykorzystywania LDPE jako źródła węgla i energii.
- Biodegradację LDPE przez szczepy OR13, OR23.1 i OR23.2 oceniano porównując masę folii przed i po inkubacji w kulturach bakteryjnych. Szczep OR23.1 wykazał najwyższą skuteczność biodegradacji LDPE na poziomie 1,49%. Folie polietylenowe były biodegradowane również przez szczepy OR13 i OR23.2, a ich skuteczność wyniosła odpowiednio 1,29% i 1,11%.
- Stwierdzono, że produkty biodegradacji polietylenu nie są toksyczne dla pszenicy, gdyż poziom toksyczności nie przekroczył 20%.
- Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że testowane szczepy powodują zmianę hydrofobowości LDPE, co ułatwia rozwój biofilmu i zwiększa podatność polietylenu na dalszą biodegradację.
- Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FTIR) potwierdziła pojawienie się modyfikacji chemicznych na powierzchni folii po obróbce biologicznej.
- Aktywność biologiczna mikroorganizmów spowodowała wzrost indeksu karbonylowego folii poddanej biodegradacji, co wiąże się z powstaniem nowych grup ketonowych lub aldehydowych C=O i wskazuje na wyższy stopień utlenienia polimeru.

OZNACZENIA – SYMBOLS

<i>CI</i>	– indeks karbonylowy [-] carbonyl index [-]
<i>FTIR</i>	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera Fourier-transform infrared spectroscopy
<i>LDPE</i>	– polietylen o niskiej gęstości low-density polyethylene
<i>W</i>	– masa końcowa polimeru [g] residual weight of the polymer [g]
<i>W₀</i>	– masa początkowa polimeru [g] initial weight of the polymer [g]

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Z. Yao, H.J. Seong, Y.S. Jang, Degradation of low density polyethylene by *Bacillus* species, *Appl. Biol. Chem.* 65 (2022), 84. DOI: 10.1186/s13765-022-00753-3
- [2] S.S. Ali, T. Elsamahy, R. Al-Tohamy, D. Zhu, Y.A. Mahmoud, E. Koutra, M.A. Metwally, M. Kornaros, J. Sun, Plastic wastes biodegradation: Mechanisms, challenges and future prospects, *Sci Total Environ.* 780 (2021), 146590. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146590.
- [3] J. Arutchelvi, M. Sudhakar, A. Arkatkar, M. Doble, S. Bhaduri, P. Uppara, Biodegradation of polyethylene and polypropylene, *Indian Journal of Biotechnology.* 7 (2008), 9-22.
- [4] S.K. Sen, S. Raut, Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 3 (2015), 1: 462-473. DOI: 10.1016/j.jece.2015.01.003
- [5] Z. Li, R. Wei, M. Gao, Y. Ren, B. Yu, K. Nie, H. Xu, L. Liu, Biodegradation of low-density polyethylene by *Microbulbifer hydrolyticus* IRE-31, *J. Environ. Manage.*, 263 (2020), 110402. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110402.
- [6] R. Rani, J. Rathee, P. Kumari, N.P. Singh, A.R. Santal, Biodegradation and detoxification of low-density polyethylene by an indigenous strain *Bacillus licheniformis*, *J Appl Biol Biotech.* 10(01) (2022), 9–21. DOI: 10.7324/JABB.2021.100102.
- [7] B.L. Fibriarti, Feliatra, B. Amin, Darwis, Biodegradation of LDPE plastic by local strain of *Bacillus* sp. isolated from Dump Soil Pekanbaru, Indonesia. *Biodiversitas* (2021) 22: 5484-5490. DOI: 10.13057/biodiv/d221232.
- [8] T. Matjašič, T. Simčič, N. Medvešček, O. Bajt, T. Dreo, N. Mori, Critical evaluation of biodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literature review, *Sci. Total Environ.*, 752 (2021), 141959. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141959.
- [9] Kopecká, R. Kubínová, I., K. Sovová, L. Mravcová, T. Vítěz, M. Vítězová1, Microbial degradation of virgin polyethylene by bacteria isolated from a landfill site. *SN Appl. Sci.* 4 (2022), 302. DOI: 10.1007/s42452-022-05182-x.
- [10] H. Nadeem, K.B Alia, F. Muneer, I. Rasul, M.H. Siddique, F. Azeem, M. Zubair, Isolation and identification of low-density polyethylene degrading novel bacterial strains, *Arch Microbiol.* 203 (2021), 5417–5423. DOI: 10.1007/s00203-021-02521-1.
- [11] B.M. Kyaw, R. Champakalakshmi, M.K. Sakharkar, C.S. Lim, K.R. Sakharkar, Biodegradation of Low Density Polythene (LDPE) by *Pseudomonas* Species, *Indian J. Microbiol.* 52 (2012), 411–419. DOI: 10.1007/s12088-012-0250-6.
- [12] H. Zhang, Y. Lu, H. Wu, Q. Liu, W. Sun, Effect of an *Acinetobacter pittobacter* on low-density polyethylene. *Environ Sci Pollut Res.* (2022). DOI: 10.1007/s11356-022-22658-w.

- [13] A. Kalia, M. S, Dhanya, Effect of Used Engine Oil and UV-Thermal Pretreatments on Biodegradation of Low-Density Polyethylene by *Lysinibacillus fusiformis* TPB, Journal of Scientific & Industrial Research. 81 (2022), 606-612.
- [14] R. Denaro, F. Aulenta, F. Crisafi, F. Di Pippo, C. Cruz Viggi, B. Matturro, P. Tomei, F. Smedile, A. Martinelli, V. Di Lisio, C. Venezia, S. Rossetti, Marine hydrocarbon-degrading bacteria breakdown poly(ethylene terephthalate) (PET), Sci. Total Environ., 749 (2020) 141608, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141608.
- [15] S.D. Khandare, D.R Chaudhary, B. Jha, Marine bacterial biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) plastic. Biodegradation. 32 (2021), 127–143. DOI: 10.1007/s10532-021-09927-0.
- [16] B.O. Ojiego; O.P. Ilo; F. Dantanko; S.A. Abdullahi; I.M.K. Gadzama; P. Bolorunduro; E. Ella; G.I. Ogu, Biodegradation of plastic materials obtained from solid waste dumpsites in Nigeria, using native bacterial strains. Novel Research in Microbiology Journal 6 (2022), 5, 1713-1724. DOI: 10.21608/nrmj.2022.260288.
- [17] A. Delacuvellerie, V. Cyriaque, S. Gobert, S. Benali, R. Wattiez, The plastisphere in marine ecosystem hosts potential specific microbial degraders including *Alcanivorax borkumensis* as a key player for the low-density polyethylene degradation, J. Hazard. Mater. 380 (2019) , 120899, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120899.
- [18] V. Zadjelovic, G. Erni-Cassola, T. Obrador-Viel, D. Lester, Y. Eley, M. I. Gibson, C. Dorador, P.N. Golyshin, S.Black, E.M.H. Wellington, J. A. Christie-Oleza, A mechanistic understanding of polyethylene biodegradation by the marine bacterium *Alcanivorax*, J. Hazard. Mater., 436 (2022) 129278. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129278.
- [19] N. F. Afianti, A. Rachman, A. Hatmanti, D. Yogaswara, M. Anggiani, N. Fitriya, Y. Darmayati, Microbial Biofilm of Plastic in Tropical Marine Environment and their Potential for Bioremediation of Plastic Waste. Journal of Ecological Engineering 23(4), (2022), 261-275. DOI: 10.12911/22998993/145463.
- [20] C. Shen, L. Huang, G. Xie, Y. Wang, Z. Ma, Y. Yao, H. Yang, Effects of Plastic Debris on the Biofilm Bacterial Communities in LakeWater. Water 13 (2021), 1465. DOI: 10.3390/w13111465.
- [21] S. Samanta, D. Datta, G. Halder, Biodegradation efficacy of soil inherent novel sp. *Bacillus tropicus* (MK318648) onto low density polyethylene matrix. J Polym Res. 27 (2020), 324. DOI: 10.1007/s10965-020-02296-x.
- [22] Y.N. Han, M. Wei, F. Han, C. Fang, D. Wang, Y.J. Zhong, C.L. Guo, X.Y. Shi, Z.K. Xie, F.M. Li, Greater Biofilm Formation and Increased Biodegradation of Polyethylene Film by a Microbial

- Consortium of *Arthrobacter* sp. and *Streptomyces* sp., Microorganisms. 8 (2020), 1979. DOI:10.3390/microorganisms8121979.
- [23] E. J. G. Cada, M. L. C. Muyot, J. M. C. Sison, R. Q. Baculi, Enhanced in vitro biodegradation of low-density polyethylene using alkaliphilic bacterial consortium supplemented with iron oxide nanoparticles. Philipp. Sci. Lett. (2019), 12, 55-69.
- [24] A. Esmaili, A.A. Pourbabae, H.A. Alikhani, F. Shabani, E. Esmaili, Biodegradation of Low-Density Polyethylene (LDPE) by Mixed Culture of *Lysinibacillus xylanilyticus* and *Aspergillus niger* in Soil. PLoS ONE 8(9) (2013) e71720. DOI: 10.1371/journal.pone.0071720.

ELŻBIETA SZCZYRBA, AGNIESZKA GĄSZCZAK, ANNA SZCZOTKA,
TETYANA POKYNBRODA, NATALIJA KORETSKA

PLASTIC BIODEGRADATION BY BACTERIAL STRAINS ISOLATED FROM AREAS SURROUNDING PETROCHEMICAL PLANTS

Nowadays, plastics are widely used in all aspects of life. This is related to their physicochemical properties, high strength, durability, and low production costs. An alternative to conventional plastic waste management methods is environmentally friendly biodegradation. The importance of microorganisms in the biodegradation of plastics cannot be overstated. Bacteria, the most common organisms on Earth, are capable of surviving in various, even extreme, natural conditions. Hydrocarbon-degrading bacteria are believed to be an important factor in the formation of biofilm on the surface of petroleum-based polymers. The degradation of plastics occurs due to the metabolism of these bacteria, which can utilize hydrophobic hydrocarbons as a source of carbon and energy.

Bacteria capable of breaking down aromatic hydrocarbons, such as benzene and styrene, have been isolated from soil samples taken near industrial plants. For further research, we selected strains OR13, OR23.1, and OR23.2, which exhibited the fastest styrene decomposition and the most intense biomass growth. The isolated strains showed morphological and biochemical diversity.

The biodegradation of LDPE by strains OR13, OR23.1, and OR23.2 was assessed by measuring changes in film mass after incubation in bacterial cultures. The OR23.1 strain exhibited the highest biodegradation efficiency of LDPE at

1.49%. The biodegradation of LDPE by strains OR13, OR23.1, and OR23.2 was assessed by measuring changes in film mass after incubation in bacterial cultures. The OR23.1 strain exhibited the highest biodegradation efficiency of LDPE at 1.49%. The polyethylene films for strains OR13 and OR23.2 exhibited 1.29%, and 1.11% degradation efficiencies, respectively. The control sample did not experience a decrease in biomass. It has been established that the products of polyethylene biodegradation are safe for wheat, as their toxicity level did not exceed 20% for the tested strains. The experiments demonstrated that the tested strains affect the hydrophobicity of LDPE, increasing its sensitivity to biodegradation. The OR13 strain had the greatest impact, resulting in the largest decrease in contact angle when interacting with the polyethylene foil. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) showed changes in peak size and functional groups, confirming the modification of the polymer surface after biological treatment. The strains OR13, OR23.1, and OR23.2 were found to increase the carbonyl index of the biodegraded film. This is probably due to the biological activity of the microorganisms, which leads to the formation of new ketone or aldehyde C=O groups and indicates a higher degree of polymer oxidation.

Keywords: plastics, biodegradation, microorganisms

Received: 7.12.2023

Accepted: 28.12.2023